

УДК 669.017:621.352

ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ ПОД ПРОКЛАДЫВАНИЕ ХОЛОДНЫХ ЮВЕЛИРНЫХ ЭМАЛЕЙ

Галанин С.И., Смирнов А.О.

(Костромской государственной технологической академии)

Рассмотрены процессы химической подготовки поверхности меди под прокладывание холодных ювелирных эмалей. Предложены режимы обработки, обеспечивающие лучший декоративный эффект и сцепляемость эмалей.

Ключевые слова: химическая подготовка поверхности; холодные ювелирные эмали.

Современный дизайн ювелирно-художественных изделий часто основывается на использовании сложнофактурированных поверхностей. Кроме того, в последние годы широкое распространение для декорирования металлов получили ювелирные эмали холодного отверждения. Нанесение таких эмалей необходимо проводить на заранее подготовленную поверхность. Причём предварительное фактурирование основы значительно увеличивает сцепляемость эмали с поверхностью и её долговечность.

Работа посвящена исследованию процесса химического фактурного травления поверхности меди с целью выбора оптимальных режимов обработки на постоянном и импульсном токе и состава электролита для получения однородной мелкокристаллической структуры поверхности металла, предназначенной для декорирования ювелирно-художественных изделий и последующего нанесения холодных ювелирных эмалей.

**Химическое травление поверхности меди
для последующей прокладки холодной эмали**

Методика проведения эксперимента. Травление меди проводилось в стационарной ванне из полипропилена в четырёх электролитах следующих составов:

1 – HCl – 25 мл; HNO_3 – 50 мл;

2 – HCl – 5 мл, HNO_3 – 25 мл, H_2SO_4 – 25 мл;

3 – HNO_3 – 25 мл, H_2SO_4 – 15 мл, спирт этиловый – 10 мл, H_2O – 50 мл;

4 – HNO_3 – 37,5 мл, H_2SO_4 – 25 мл, $NaCl$ – 0,25 г, H_2O – 25 мл.

Составы электролитов заимствованы из литературы [1–19]. Продолжительность обработки и температура электролитов определялась экспериментально, но, кроме случаев, оговоренных особо, поддерживалась комнатная температура. Для приготовления электролитов использовались концентрированные кислоты марки ХЧ и Ч, химические реактивы марки ХЧ и Ч, дистиллированная вода.

Электролит 1. В соляную кислоту при постоянном перемешивании кварцевым стержнем тонкой струёй вливается азотная кислота.

Электролит 2. В соляную кислоту при постоянном перемешивании кварцевым стержнем тонкой струёй вливается азотная, затем серная кислота. В результате химической реакции электролит нагревается, что сопровождается газовыделением. Готовый электролит выдерживается 30 часов.

Электролит 3. В воду при постоянном перемешивании кварцевым стержнем тонкой струёй вливается соляная, затем серная кислота, последним этиловый спирт. Электролит вследствие химической реакции через 2–3 минуты нагревается с выделением газа сначала белого, затем рыжего цвета. Готовый электролит охлаждается до 40–50°C.

Электролит 4. В воду при постоянном перемешивании кварцевым стержнем тонкой струёй вливается азотная, затем серная кислота. Последним засыпается хлорид натрия. Готовый электролит выдерживается в течение 12 часов.

Прокатанные и подвергнутые рекристаллизационному отжигу образцы размером $10 \times 40 \times 2$ мм перед травлением обрабатывались связанными абразивами (шкурка №320, резиновый круг, войлочный круг). Однако, в результате дальнейших экспериментов было определено, что предварительная обработка поверхности не влияет на конечный результат. Непосредственно перед травлением образцы протирались ацетоном.

Поверхность образцов фотографировалась на микроскопе МЕТАМ-32 с увеличением $\times 200$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Обработка в электролите 1. Поверхность образцов в экспериментах 1–4 предварительно обрабатывалась шкуркой №320.

1. Продолжительность обработки $\tau = 1$ мин. Вид исходной и обработанной поверхности представлен на рис. 1.

В результате обработки сгладились микронеровности поверхности, появился небольшой блеск (поверхность полублестящая), царапины после шлифовки остались. Съём металла составил 0,035 мм по толщине слоя. Для улучшения качества поверхности необходимо увеличивать продолжительность обработки.

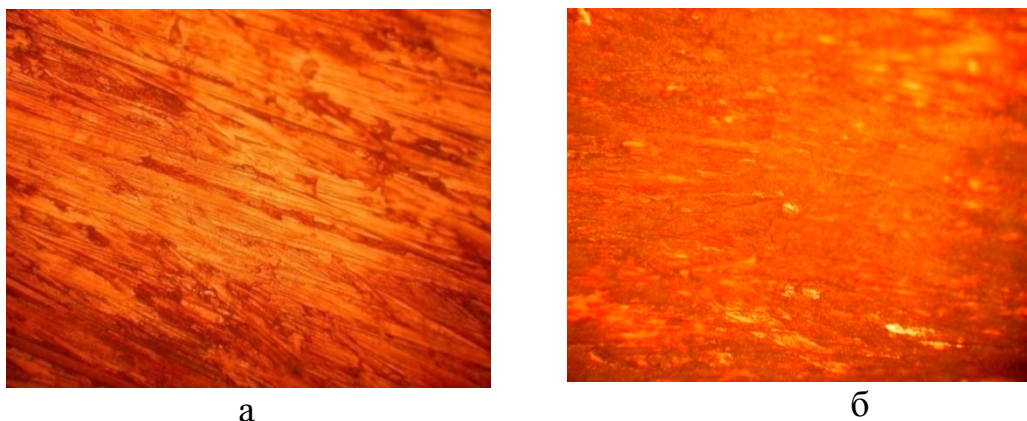


Рис. 1. Поверхность до (а) и после обработки (б): электролит 1, $\tau = 1$ мин

2. $\tau = 2$ мин. Вид обработанной поверхности представлен на рис. 2.

В результате обработки произошло дальнейшее сглаживание микронеровностей поверхности, поверхность полублестящая, глубина царапин

уменьшилась. Съём металла составил 0,055 мм по толщине слоя. Для улучшения качества поверхности необходимо дальнейшее увеличение продолжительности обработки.



Рис. 2. Поверхность после обработки:
электролит 1, $\tau = 2$ мин

3. $\tau = 3$ мин. Вид обработанной поверхности представлен на рис. 3.

В результате обработки произошло дальнейшее сглаживание микронеровностей поверхности, поверхность равномерная, ровная, блестящая, царапин не видно. Съём металла составил 0,09 мм по толщине слоя.



Рис. 3. Поверхность после обработки:
электролит 1, $\tau = 3$ мин

4. $\tau = 5$ мин. Вид обработанной поверхности представлен на рис. 4.

В результате обработки произошло значительное сглаживание микронеровностей поверхности, поверхность равномерная, ровная, блестящая, царапин не видно. Съём металла составил 0,12 мм по толщине слоя.

5. Предварительно поверхность образца обрабатывалась резиновым кругом. $\tau = 2$ мин. Вид обработанной поверхности представлен на рис. 5.



Рис. 4. Поверхность после обработки:
электролит 1, $\tau = 5$ мин

В результате обработки микронеровности поверхности значительно сгладились, поверхность равномерная, ровная, блестящая. Съём металла по толщине слоя 0,08 мм.

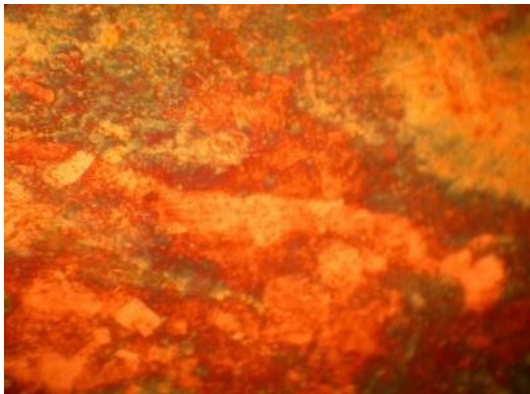


Рис. 5. Поверхность после обработки:
электролит 1, $\tau = 2$ мин

6. Предварительно поверхность образца обрабатывалась фетровым кругом. $\tau = 3$ мин. Вид обработанной поверхности представлен на рис. 6.

В результате обработки произошло значительное сглаживание микронеровностей поверхности, поверхность равномерная, ровная, блестящая. Съём металла по толщине слоя составил 0,085 мм.

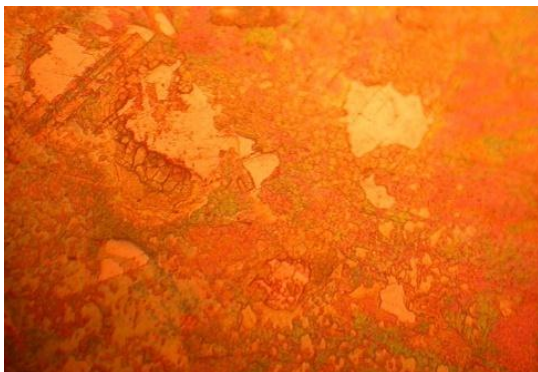


Рис. 6. Поверхность после
обработки: электролит 1, $\tau = 3$ мин

Вывод. В электролите 1 возможно получение мелкозернистой, полублестящей, ровной, гладкой поверхности. Изменения поверхности заметны после 1 мин обработки. Высота микронеровностей заготовки $R_z = 0,01307 \text{ мкм}$. Шероховатость поверхности соизмерима с полированной, что плохо скажется на адгезии к ней холодной двухкомпонентной эмали.

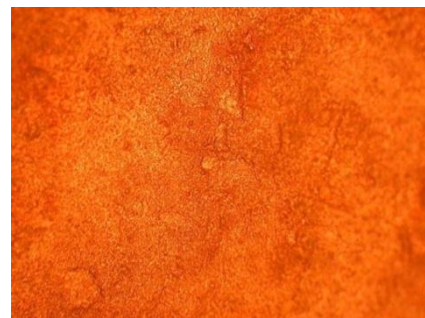
Обработка в электролите 2. Предварительно поверхность образцов обрабатывалась шкуркой №320.

7. $\tau = 5$ мин. Вид обработанной поверхности на рис. 7.

В результате обработки произошло значительное сглаживание микронеровностей поверхности, поверхность равномерная, ровная, блестящая, царапин не видно. Съём металла по толщине слоя составил 0,07 мм.



а



б

Рис. 7. Поверхность после обработки: электролит 2, $\tau=5$ мин, а— $\times 7$, б— $\times 200$

8. $\tau = 7$ мин. Вид обработанной поверхности представлен на рис. 8.

В результате обработки произошло значительное сглаживание микронеровностей поверхности, поверхность равномерная, ровная, блестящая, царапин не видно. Съём металла по толщине слоя 0,09 мм.

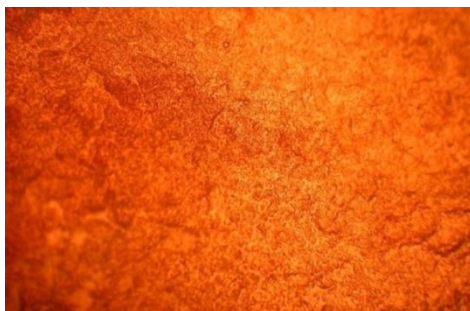


Рис. 8. Поверхность после обработки:
электролит 2, $\tau = 7$ мин

Вывод. В электролите 2 получена мелкозернистая, блестящая, ровная, гладкая поверхность подходящей фактуры, возможно её использовать под дальнейшее прокладывание холодной двухкомпонентной эмали. Высота микронеровностей $R_z = 0,02705 \text{ мкм}$.

Обработка в электролите 3. Предварительно поверхность образцов обрабатывалась шкуркой №320.

9. $\tau = 1 \text{ мин}$. Температура электролита $t = 40\text{--}50^\circ\text{C}$. Вид обработанной поверхности представлен на рис. 9.

В результате обработки произошло значительное сглаживание микронеровностей ($R_z = 0,0528 \text{ мкм}$), поверхность равномерная, ровная, блестящая, царапин не видно. Съём металла по толщине слоя $0,045 \text{ мм}$.



Рис. 9. Поверхность после обработки: электролит 3, $\tau = 1 \text{ мин}$, $t = 40\text{--}50^\circ\text{C}$

10. $\tau = 10 \text{ мин}$, $t = 40\text{--}50^\circ\text{C}$. Вид обработанной поверхности представлен на рис. 10.

В результате обработки значительно сгладились микронеровности поверхности ($R_z = 0,0627 \text{ мкм}$), поверхность равномерная, ровная, блестящая, царапин не видно. Съём металла по толщине слоя составил $0,125 \text{ мм}$.

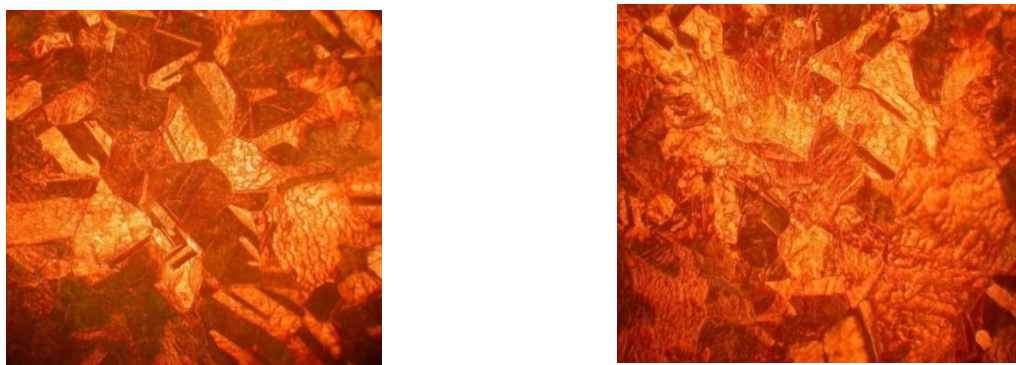


Рис. 2.10. Поверхность после обр-ки: электролит 3, $\tau=10$ мин, $t=40-50^{\circ}\text{C}$

Вывод. Визуальная оценка показывает, что в электролите 3 получена крупнозернистая, блестящая, равномерная поверхность. Невооруженным взглядом видны переливы отражённого света на поверхности заготовки. С декоративной точки зрения это наилучшая фактура. Высота микронеровностей больше, чем у других заготовок, поэтому целесообразно использовать её под прокладывание холодной двухкомпонентной эмали.

Обработка в электролите 4. Предварительно поверхность образцов обрабатывалась шкуркой №320.

11. $\tau=30$ мин. Вид обработанной поверхности представлен на рис. 11.

В результате обработки микронеровности поверхности сгладились ($R_z = 0,0228$ мкм), поверхность равномерная, ровная, матовая, царапины видны невооруженным глазом. Съём металла по толщине слоя 0,025 мм.

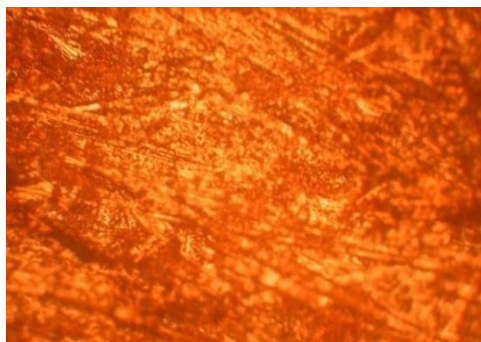


Рис. 11. Поверхность после обработки:
электролит 2, $\tau = 30$ мин

12. $\tau=40$ мин. Вид обработанной поверхности представлен на рис. 12.

В результате обработки микронеровности поверхности сгладились ($R_z = 0,0208$ мкм), поверхность равномерная, ровная, матовая, царапины видны невооруженным взглядом. Съём металла по толщине слоя 0,035 мм.



Рис. 12. Поверхность после обработки:
электролит 2, $\tau = 40$ мин

Вывод. В электролите 4 получена мелкозернистая, матовая, равномерная поверхность. Процесс травления идет очень медленно, внедрять в производство не целесообразно. Поверхность не отвечает заданным требованиям (обладает относительно высокой шероховатостью и неудовлетворительным декоративным блеском), её не целесообразно использовать для прокладывания холодной двухкомпонентной эмали.

Нанесение холодной двухкомпонентной эмали на обработанные различными способами поверхности

Исследования проводились с двухкомпонентными эмалями, поставляемыми на российский рынок фирмой «Лассо».

Рекомендации по нанесению эмали

При использовании холодной эпоксидной эмали для декорирования поверхности изделий необходимо привести эмалируемую поверхность в строго горизонтальное положение. В случае неровных поверхностей рекомендуется использовать тиксотропную добавку, предотвращающую стекание эмали с наклонной поверхности. Необходимо учитывать, что тиксотропная добавка слегка заглушает эмаль, поэтому её использование с прозрачными эмалями не рекомендуется.

Наносить эмали можно простым выдавливанием из пластиковой бутылки или одноразовым шприцом со специальной иглой, но наиболее

надежный, производительный и качественный способ – с помощью дозатора (диспенсера). Для нанесения эмали на ободок тела вращения (например, кольца), изделие необходимо вращать до застывания эмали. Предварительно смешанная с отвердителем прозрачная или окрашенная холодная эмаль заливается в шприц дозатора, который затем подсоединяется к машине. При нажатии на педаль заданное количество эмали выдавливается через иглу шприца на эмалируемую поверхность. Количество смешанной смолы, выдавливаемой дозатором за один цикл, контролируется размерами иглы (большие иглы для высокой производительности, меньшие – для более детальной проработки), давлением воздуха и временем его подачи в шприц. Электронный таймер точно и аккуратно дозирует каждую порцию эмали. Для предотвращения образования капель эмали на игле шприца на некоторых моделях шприцов предусмотрена подача слабого вакуума в промежуток между циклами.

После смешивания основной прозрачной эмали с пигментом и наполнителем (если это требуется) в основу добавляется отвердитель. Следует очень тщательно соблюдать инструкции производителя эмали по дозировке компонентов. Эмали «*Bright*» следует смешивать с отвердителем в весовом соотношении 2:1 (на две весовые части смолы – одна весовая часть отвердителя). При взаимодействии смолы с отвердителем, происходит некоторое разогревание смеси из-за экзотермической реакции. Первичное затвердевание смеси происходит при температуре не ниже 18°C за 16 часов. Однако, нагрев при температурах 30–50°C существенно сокращает время отверждения, что увеличивает производительность и уменьшает вероятность попадания пыли на эмалированную поверхность изделия. В случае попадания в эмаль воздушного пузырька рекомендуется поводить над ним пламенем горелки – пузырёк лопнет от горячего воздуха.

Поверхность образцов перед нанесением эмали обезжиривается ацетоном. Эмаль равномерно распределяется по образцу и сушится в течение 30 часов на воздухе.

Испытание нанесённой эмали «на изгиб». Испытания производятся в соответствии с ГОСТ 6806–73. Испытуемая заготовка с нанесённым наружу покрытием оборачивается мягкой тканью (чтобы избежать повреждения слоя эмали) и закрепляется в тиски. Затем заготовка по стержню диаметром 2 мм изгибается на 180° . Поверхность плёнки осматривается с помощью лупы. Если дефектов не обнаружено, заготовка вынимается из тисков, и производится изгиб на 180° в противоположную сторону. Результат испытания фиксируется на фотографии при 7-ми кратном увеличении.

Испытание нанесённой эмали путём вырезания квадрата 1×1 мм

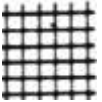
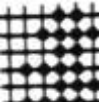
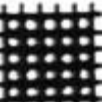
Испытания производятся в соответствии с ГОСТ 15140–78. Прорезание лакокрасочного покрытия производится в виде решётки до основы режущим металлическим предметом (штихелем). Расстояние между соседними прорезаемыми решётками должно быть не менее 20 мм. Размер единичного квадрата решётки должен быть указан в нормативно-технической документации на испытуемый лакокрасочный материал. При отсутствии таких указаний на покрытия толщиной менее 60 мкм наносят решётку с единичным квадратом размером 1×1 мм, на покрытия толщиной от 60 до 120 мкм – 2×2 мм, на покрытия толщиной от 120 до 200 мкм – 3×3 мм.

Контроль прорезания покрытия до металла осуществляется при помощи лупы по бальной системе (Таблица 1)

Таблица 1

Бальная система контроля качества покрытия

Балл	Описание поверхности лакокрасочного покрытия после нанесения надрезов в виде решётки	Внешний вид покрытия
------	--	----------------------

1	Края надрезов полностью гладкие, нет признаков отслаивания ни в одном квадрате решётки	
2	Незначительное отслаивание покрытия в виде мелких чешуек в местах пересечения линий решётки. Нарушение наблюдается не более, чем на 5 % поверхности решётки	
3	Частичное или полное отслаивание покрытия вдоль линий надрезов решётки или в местах их пересечения. Нарушение наблюдается не менее, чем на 5 % и не более, чем на 35 % поверхности решётки	
4	Полное отслаивание покрытия или частичное, превышающее 35 % поверхности решётки	

В большинстве случаев толщина наносимого на изделия эмалевого покрытия составляет 0,7 мм, поэтому на исследуемые образцы наносился соответствующий слой эмали. Выбран размер единичного квадрата 1×1 мм, так как при большем квадрате не будет заметно расхождение значений адгезии. В отличие от лакокрасочных материалов толщина испытуемого эмалевого покрытия значительно больше, в связи с этим производится вырез одного квадрата вместо решётки. Под 7-ми кратным увеличением на фотографии оценивается процент сколов, отслаиваний и других дефектов покрытия. Если на эмалевом покрытии после испытания не обнаружено дефектов, проводится повторный эксперимент.

Результаты проведённых испытаний представлены в Таблице 2.

Вывод

Лучше всего эмаль удерживается на поверхности, обработанной в электролите №3.

На поверхности, обработанной шкуркой №320, эмаль удерживается удовлетворительно, но данная поверхность по декоративным свойствам уступает остальным.

В электролите №2 формируется равномерная, блестящая, мелкозернистая поверхность, визуально по качеству превосходящая обработанную шкуркой. Но нанесение на неё холодной эмали чревато возможным браком при последующем глянцеваании или повреждении изделия.

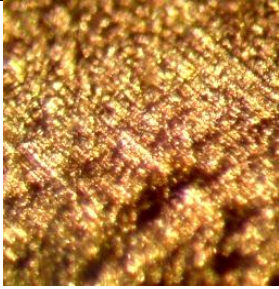
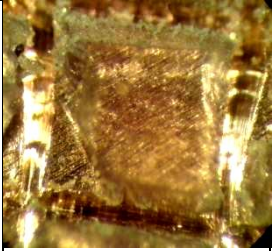
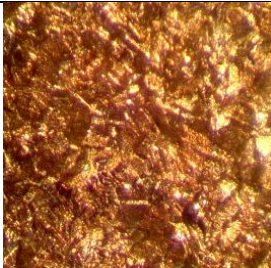
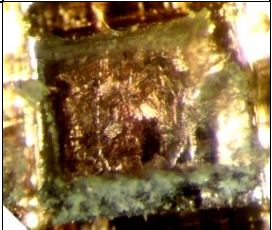
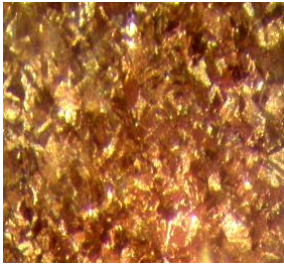
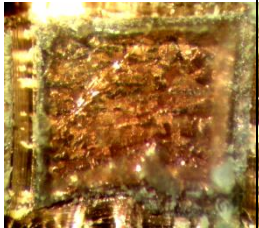
Общие выводы и рекомендации

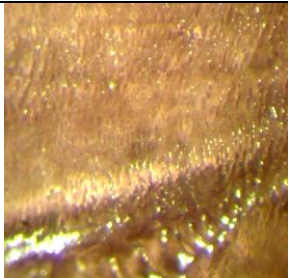
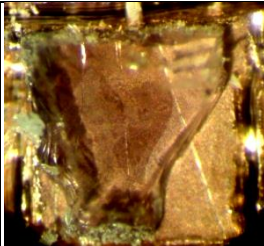
Под последующее нанесение холодных двухкомпонентных ювелирных эмалей поверхность меди необходимо обрабатывать в электролите следующего состава: HNO_3 (конц.) – 25 мл, H_2SO_4 (конц.) – 15 мл, спирт этиловый – 10 мл, H_2O – 50 мл. Продолжительность обработки 1 мин, температура электролита 40–50°C. Формируется крупнозернистая, блестящая, равномерная поверхность. Невооруженным взглядом видны переливы отражённого света на поверхности заготовки. С декоративной точки зрения это наилучшая фактура, особенно при прокладывании прозрачных эмалей. Высота микронеровностей больше, чем формируемая в других исследованных электролитах. На этой поверхности эмаль удерживается лучше всего.

Таблица 2

Результаты испытания адгезии эмали к поверхности меди

№ образца	Вид обработки поверхности	Изгиб на 180°	Вырез квадрата 1×1 мм	Фотографии поверхности, ×7	
				При изгибе	При вырезке

1	Шкурка №320	Эмаль не потреска- лась, плотно прилегает к поверх- ности	Эмаль держится на по- верхно- сти, но произо- шёл скол угла квад- рата (от- кололось 12,5% эмали)		
2, 5	Электролит №3, $\tau = 10$ мин	Эмаль не потреска- лась, плотно прилегает к поверх- ности	Эмаль плотно прилегает к поверх- ности, сколов нет		
3, 8	Электролит №3, $\tau = 1$ мин	Эмаль не потреска- лась, плотно прилегает к поверх- ности	Эмаль плотно прилегает к поверх- ности, сколов нет		

4, 6	Электролит №2, $\tau = 5$ мин	На поверхности эмали обнаружены дефекты	Эмаль отслаивается от поверхности, откололось 27% эмали		
------	-------------------------------------	---	---	--	---

Библиографический список

1. Галанин С.И. Дизайн ювелирно-художественных изделий с использованием электрохимической отделки поверхности металлов импульсными токами: монография/ С.И. Галанин. – Кострома: Изд-во КГТУ, 2008. – 173 с.

2. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов / С.Я. Грилихес. – Под ред. Вячеславова П.М. – Изд.5-е, провер. и доп. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1983. – 101 с.

3. Лайнер В.И. Электролитическая полировка и травление металлов. – М.: Машгиз, 1947. – 248 с.

4. Основы теории и практики электрохимической обработки металлов и сплавов /М.В.Щербак, М.А.Толстая, А.П.Анисимов, В.Х. Постановов. - М.: Машиностроение, 1981. – 263 с.

5. Современные технологии авиастроения / Коллектив авторов; Под ред. А.Г. Братухина, Ю.Л.Иванова. – М.: Машиностроение, 1999. – 832 с.

6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://library.krasu.ru/>.

7. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://tlp.of.by/109-chara/teorija/spez-vidi-litja/170-tekhnologii-litya-metallov.html>.

8. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.coolreferat.com>.

9. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://studentbank.ru/>.
10. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://techno.x51.ru/>.
11. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://student.km.ru/>.
12. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://modern-machines.com/speczialnye/elektrofizicheskie/elektroimpulsnaya-obrabotka/90>.
13. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://modern-machines.com/speczialnye/elektrofizicheskie/elektrokontaktnaya-obrabotka/91>.
14. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://lazeropt.ru/>.
15. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://hammering.su/travlenie-metalla>.
16. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/>.
17. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.jeweler2.ru/index.php>.
18. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://j-master.ru/>.
19. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.slav-med.ru/>.