

УДК 669.226.9

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕКОРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА

Галанин Сергей Ильич¹,

sgalanin@mail.ru

Висковатый Иван Сергеевич¹,

fenikus19@rambler.ru

¹ Костромский государственный технологический университет,
Россия, 156005, г. Кострома, ул. Дзержинского, 17а.

Актуальность работы обусловлена необходимостью усовершенствования методов декоративной обработки серебра и его сплавов. Подавляющее большинство анодных электрохимических процессов, проводимых с целью модификации свойств металлических поверхностей, проходят при образовании новых фаз на поверхности анода (обрабатываемого изделия). Использование коротких импульсов тока (миллисекундного диапазона длительностей) прямоугольной формы для анодных процессов позволяет гибко воздействовать на протекание явлений на границе раздела «металл–электролит».

Цель работы: формирование декоративных фактур и плёнок на поверхности серебра 925 пробы в тиосульфатном электролите с использованием импульсных токов. Исследование процессов, проходящих на границе раздела «металл–электролит» при процессе анодного электрохимического декорирования стерлингового серебра.

Методы исследования: моделирование процесса импульсной электрохимической обработки; фотофиксация микрогеометрических параметров на микроскопах МИС-11 и МИИ-4; регистрация амплитудно-временных параметров импульсов на осциллографе GRS-6052A; рентгеноструктурное определение размеров кристаллитов (зёрен) плёнки на дифрактометре ДРОН УМ-1; фотокolorиметрия с использованием программных пакетов ColorPicker Eyedropper, ColorHexa – Color Information and Conversion.

Результаты. Исследованы особенности процессов анодного электрохимического декорирования в тиосульфатном электролите с использованием униполярного и биполярного импульсных токов. Выявлено, что электрохимическое фактурирование, как и электрохимическое полирование, проходит при параллельных процессах пассивации и активации поверхности. Выявлена зависимость результата обработки от состава и микроструктуры сплава. Исследован состав и структура формируемой анодной плёнки. Предложены методы формирования мелко-, средне- и крупноразмерных декоративных фактур поверхности и цветных оксидных плёнок, обладающих высокими декоративными свойствами, на поверхности стерлингового серебра.

Ключевые слова:

Электрохимическая импульсная обработка, анодная электрохимическая обработка, пассивность, фактурирование поверхности, оксидные плёнки.

Введение

Дизайн – это деятельность, синтез проектного мышления и творчества, целью которой является определение формальных качеств промышленных изделий (промышленный дизайн). Эти качества включают и внешние черты изделия, но главным образом те структурные и функциональные взаимосвязи, которые превращают изделие в единое целое как с точки зрения потребителя, так и с точки зрения изготовителя [1].

Одно из наиболее наглядных проявлений дизайнерской деятельности – придание проектируемым предметам эстетических качеств. Красота – коренной признак и свойство дизайнера, так как дизайн соединяет материально-технические качества с принципом эстетической ценности. Продукт дизайнера всегда обладает качеством красоты, как красоты идеи или замысла, положенного в основу проекта, так и чисто визуальной [2].

На сегодняшний день известно много способов обработки металлической поверхности ювелирно-художественных изделий (ЮХИ), таких как полирование, сатинирование, фактурирование, нанесение гальванических покрытий и оксидных плёнок с целью придания им декоративного эффекта.

В данной работе будут рассмотрены такие виды обработки, как формирование фактурной поверхности и декоративных покрытий на поверхности сплавов серебра.

Фактурная поверхность может играть чрезвычайно важную роль в арт-дизайне. Проектировщик может создать ощущение натурализма или используемой фактурой, самостоятельно, добавить интересный декоративный эффект и тем самым визуальное воздействие на зрителя. Есть много способов создать разнообразные фактуры для визуализации, используя много различных материалов [3].

В современных ювелирных изделиях широко используется различное фактурирование металлических поверхностей с целью декорирования. Существует большое количество техник получения фактурной поверхности [4]. Одной из разновидностей является декоративное электрохимическое фактурирование (ЭХФ) поверхности различных металлов и сплавов, составляющее очень серьёзную конкуренцию другим методам формирования фактур за счёт высокой производительности, простоты и возможности обработки тонкостенных сложнопрофилированных поверхностей большой

площади [5-8]. Нами экспериментально доказана возможность формирования крупных высокодекоративных фактур с развитым рельефом на поверхности серебра 925 пробы при замене постоянного тока на импульсный [9, 10]. Импульсный ток позволяет стабильно поддерживать обрабатываемую поверхность на границе «пассивность – активность», т. е. начало областей пассивации и транспассивного растворения, что способствует осуществлению ЭХФ.

В ювелирной промышленности широко используются декоративные покрытия, придающие изделию различные визуальные эффекты. Одним из наиболее распространённых технологических приёмов является формирование анодных конверсионных плёнок на поверхности металла, так называемое декоративное электрохимическое анодирование (ЭХА) [11, 12]. Существует способ формирования цветных плёнок в электролите на основе тиосульфата натрия с уксусом натрия и уксусной кислотой. Однако данный способ обладает рядом существенных недостатков: низкая механическая прочность плёнки и потемнение плёнки под воздействием среды, предположительно связанное с доокислением серы [13]. Нами экспериментально доказана возможность формирования плёнок на поверхности серебра 925 пробы при использовании импульсного тока [10].

В настоящей работе представлены результаты исследований анодного электрохимического формирования декоративных фактур и плёнок на поверхности сплава серебра 925 пробы с использованием униполярного и биполярного импульсных токов.

Методика проведения эксперимента

ЭХФ проводилось на поверхности плоских образцов из сплава серебра 925 пробы (Ag 92,5 %, Cu 6,5 %, Zn 1 %) в растворе тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 800–820 г/л. Для приготовления электролита использовались химические реактивы марки «ч» и «хч» и дистиллированная вода.

Для проведения эксперимента собран стенд. Стенд состоит из приборов и оборудования, позволяющих реально смоделировать процесс импульсной ЭХО, а также с высокой точностью регистрировать параметры обработки. Его блок-схема представлена на рис. 1. Стенд включает [14]:

- электрохимическую ячейку (ЭХЯ) и систему термостабилизации электролита;
- импульсный источник питания, генерирующий на ЭХЯ одиночные импульсы или непрерывную последовательность импульсов тока изменяемых амплитудно-временных параметров;
- систему перемешивания электролита;
- систему контроля и регистрации технологического тока.

ЭХЯ выполнена из винипласта, катоды – из нержавеющей стали 12Х18Н9Т. В систему термостабилизации электролита входят: нагревательное устройство «водяная рубашка», термометр.

Импульсы тока подавались от генератора импульсов прямоугольной формы с независимой регулировкой всех АВПИ в следующих пределах: длительность импульсов тока положительной полярности $t_{\text{имп}} = 100\text{--}900$ мкс; отрицательной полярности $t_{\text{отр.имп}} = 100\text{--}900$ мкс; амплитудная плотность тока в импульсе положительной полярности $i_{\text{имп}} = 0\text{--}10$ А/см² и отрицательной полярности $i_{\text{отр.имп}} = 0\text{--}10$ А/см² (режим униполярный при $i_{\text{отр.имп}} = 0$). Продолжительность обработки $\tau = 2\text{--}4$ мин [15].

В систему перемешивания электролита входят: механическая лопастная мешалка, которой придаётся вращение через ремённую передачу от двигателя постоянного тока; электродвигатель постоянного тока СЛ-661 с регулируемым числом оборотов.

В систему контроля и регистрации электрических параметров входят: специально сконструированный коаксиальный шунт для измерения амплитуды и формы импульсов, запоминающий осциллограф с памятью GRS-6052A, фиксирующий поляризационные и токовые зависимости от времени, и персональный компьютер (ПК) с необходимым программным обеспечением (ПО).

Микроструктурное травление проводилось в травителе следующего состава: вода дистиллированная H_2O 100 мл, оксид хрома CrO_3 0,2 г, несколько капель концентрированной серной кислоты H_2SO_4 . Продолжительность обработки 60 с [16].

Поверхность фотографировалась на микроскопе ММУ-3; её микрогеометрические параметры фиксировались на микроскопах МИС-11 и МИИ-4. После травления образцы фотографировались на ме-



Рис. 1. Блок-схема лабораторно-исследовательского стенда

Fig. 1. Flowchart of the investigative test bench

таллографическом микроскопе «МЕТАМ 32-ЛВ» с увеличением 1000. Полученные фотографии обрабатывались в программе SLAMS Photolab [9].

Блеск и матовость фактур определялись визуально. К крупноразмерным отнесены фактуры с показателем шероховатости поверхности $R_{z\text{cp}} \geq 9$ мкм, к среднеразмерным $7 \leq R_{z\text{cp}} < 9$ мкм, к мелкозернистым $R_{z\text{cp}} < 7$ мкм.

Декоративность получаемых при ЭХА покрытий оценивалась по цвету (оттенку) плёнки, а также по её толщине $b_{\text{пл}}$ [мкм]. Технологичность формирования – по удельному электрохимическому (ЭХ) съёму металла $K_{\text{съёма}}$ [г/см²]. Для определения удельного съёма металла образец подвергался взвешиванию на аналитических весах Vibra серии НТ до и после ЭХ-обработки.

Для измерения толщины защитно-декоративных покрытий пользуются винтовым окуляр-микрометром МОВ-1-15 [17]. Не менее важной характеристикой покрытий является устойчивость к истиранию, которая определялась трением образца поочередно полированной салфеткой Microfiber (устойчивые образцы выделены курсивом) и наждачной влагостойкой бумагой SIA P2000 (жирный шрифт). Давление, приложенное к образцам, имитируют условия эксплуатации ЮХИ.

Для определения цвета, его характеристик использовались следующие программы: *ColorPicker Eyedropper*, *ColorHexa – Color Information and Conversion*. Принципом работы программы *ColorPicker Eyedropper* является обнаружение и фиксация цвета на изображении и его распознавание. Отсканированные изображения плёнок загружались в интернет-браузер, с помощью программы идентифицировался HEX-код цвета, который вводился в программу *ColorHexa – Color Information and Conversion*. Данная программа позволяет увидеть название этого цвета и его обозначение в цветовых координатах RGB.

Результаты экспериментов по ЭХФ и их обсуждение

ЭХФ проводится при режимах и в электролите, обеспечивающих на обрабатываемой поверхности протекание конкурирующих процессов анодного растворения и образования пассивной плёнки, то есть поддержание условий «активность – пассивность», которые наблюдаются в начале области пассивации CD и в начале области транспассивного растворения EF (рис. 2).

Это подтверждают следующие экспериментальные факты:

- обязательное образование пассивной плёнки на обрабатываемой поверхности;
- влияние гидродинамики (перемешивания электролита или покачивания обрабатываемых образцов) на процесс фактурирования.

Формирование таких условий лучше всего обеспечивается при использовании импульсных токов и электролитов, предназначенных для электрохимического полирования [18].

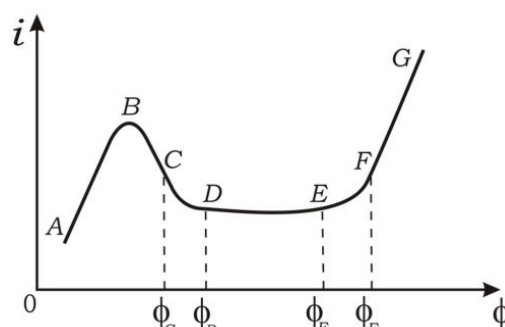


Рис. 2. Анодная поляризационная кривая: i – плотность тока, ϕ – анодный потенциал

Fig. 2. Anode polarization curve: i is the current density, ϕ is the electronegative potential

При исследованиях отмечены следующие экспериментальные зависимости и особенности:

1. На первых двух минутах обработки интенсивность образования пассивирующей плёнки тёмно-серого или чёрного цвета незначительна, затем она нарастает. На 4–5 минутах обработки плёнка начинает разрушаться и отслаиваться с поверхности. Чем интенсивнее образование плёнки, тем выше пассивация поверхности и тем, естественно, меньше плотность тока в импульсе. При этом на первых двух минутах обработки формируются мелкие или средние по размеру матовые фактуры; на 3–4 минутах – средние, часто покрытые устойчивой, плохо удаляемой с поверхности плёнкой (под которой находится среднефактурированная поверхность, образовавшаяся на первых двух минутах); после пяти минут – крупноразмерные и блестящие. Таким образом, для образования фактур плёнка должна лишь частично пассивировать поверхность и не сильно препятствовать протеканию параллельного процесса анодного растворения.
2. В общем случае слабое перемешивание электролита приводит к оттягиванию во времени начала пассивации анодной поверхности, замедлению процесса плёнокообразования, но полностью изменить тенденцию образования плёнки на всей поверхности при увеличении длительности обработки не может. Влияние перемешивания на разрушение плёнки при увеличении продолжительности обработки незначительно. Скорее всего, разрушение связано с изменением структуры плёнки из-за доокисления составляющих её соединений.
3. Увеличение количества электричества в отрицательном импульсе тока приводит к разрушению пассивной плёнки на поверхности образца. Вследствие активации поверхности происходит возрастание тока в анодном (положительном) импульсе. Действие отрицательного импульса во многом аналогично влиянию перемешивания электролита на процесс плёнокообразования, поэтому при использовании биполярных импульсов перемешивание можно не использовать.

- Фактурированная поверхность приобретает блеск при увеличении продолжительности обработки и переходе процесса в область транспассивного растворения при разрушении плёнки и соответствующем увеличении величины шероховатости. Мелко- и среднефактурные поверхности, сформированные при непродолжительном электролизе, матовые. При прочих равных условиях при использовании биполярных импульсов фактуры начинают блестеть при меньшей величине шероховатости.
- Крупные фактуры формируются предпочтительно при использовании униполярных импульсов тока, образовании достаточно устойчивой плёнки на обрабатываемой поверхности и при слабом перемешивании электролита (рис. 3). Применение биполярных импульсов тока снижает интенсивность образования плёнки и приводит к уменьшению размера формируемых фактур (рис. 4).
- Увеличение шероховатости поверхности в процессе фактурообразования при увеличении продолжительности обработки неизбежно приводит к возрастанию эффективной площади анодной поверхности и росту силы тока, необходимого для продолжения процесса ЭХФ.
- Форма импульса тока отражает процессы на анодной поверхности. При использовании относительно длительных униполярных импульсов (500 мкс) небольшой пик в их начале с дальнейшим спадом свидетельствует о плёнокообразовании (рис. 5, а). Возрастание амплитуды импульса к его окончанию отражает превалирование процесса анодного растворения над плёнокообразованием (рис. 5, б).

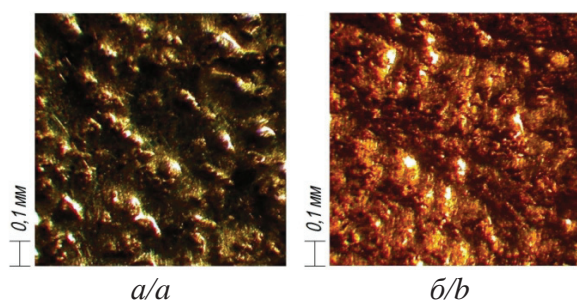


Рис. 3. Крупнофактурные блестящие поверхности, сформированные при использовании униполярных импульсов тока при слабом перемешивании электролита: а) $R_{z\text{cp}}=10,5$ мкм, $\tau=4$ мин, $i_{a\text{имп}}=5$ А/см², $t_{\text{имп}}=100$ мкс; б) $R_{z\text{cp}}=11,2$ мкм, $\tau=5$ мин, $i_{a\text{имп}}=4,3$ А/см², $t_{\text{имп}}=500$ мкс

Fig. 3. Big decorative invoicing bright surfaces formed by unipolar current pulses with weak mixing of electrolyte: а) $R_{z\text{av}}=10,5$ microns, $t=4$ min, $i_{\text{pulse}}=5$ А/см², $t_{\text{pulse}}=100$ m-s; б) $R_{z\text{av}}=11,2$ microns, $t=5$ min, $i_{\text{pulse}}=4,3$ А/см², $t_{\text{pulse}}=500$ m-s

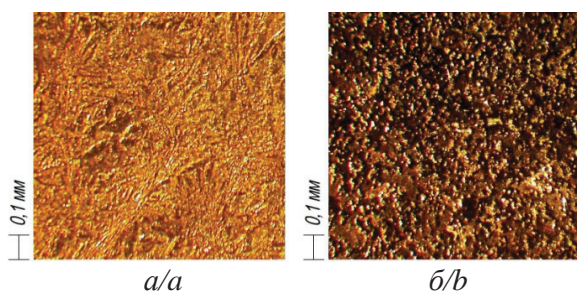


Рис. 4. Среднефактурные блестящие поверхности, сформированные при использовании биполярных импульсов тока: а) $R_{z\text{cp}}=8,2$ мкм, $\tau=4$ мин, $i_{a\text{имп}}=2,3$ А/см², $t_{\text{имп}}=500$ мкс, $i_{a\text{отр.имп}}=2,2$ А/см², $t_{\text{отр.имп}}=600$ мкс; б) $R_{z\text{cp}}=6$ мкм, $\tau=4$ мин, $i_{a\text{имп}}=1,7$ А/см², $t_{\text{имп}}=500$ мкс, $i_{a\text{отр.имп}}=2,4$ А/см², $t_{\text{отр.имп}}=400$ мкс

Fig. 4. Average decorative invoicing bright surfaces formed by bipolar current pulses: а) $R_{z\text{av}}=8,2$ microns, $\tau=4$ min, $i_{\text{pulse}}=2,3$ А/см², $t_{\text{pulse}}=500$ m-s, $i_{\text{rev}}=2,2$ А/см², $t_{\text{rev}}=600$ m-s; б) $R_{z\text{av}}=6$ microns, $\tau=4$ min, $i_{\text{pulse}}=1,7$ А/см², $t_{\text{pulse}}=500$ m-s, $i_{\text{rev}}=2,4$ А/см², $t_{\text{rev}}=400$ m-s

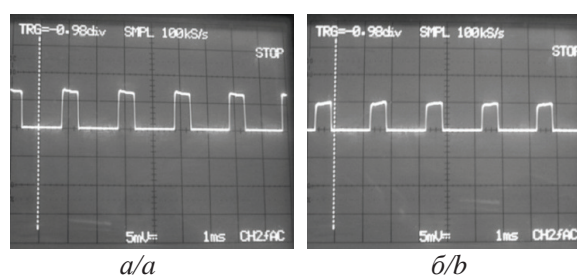


Рис. 5. Осциллограммы униполярных импульсов тока при процессе ЭХФ с перемешиванием электролита: а) $R_{z\text{cp}}=4,2$ мкм, $\tau=1$ мин, $i_{a\text{имп}}=4,3$ А/см², $t_{\text{имп}}=500$ мкс, поверхность матовая; б) $R_{z\text{cp}}=9,5$ мкм, $\tau=4$ мин, $i_{a\text{имп}}=2,8$ А/см², $t_{\text{имп}}=500$ мкс, поверхность блестящая

Fig. 5. Oscillograms of unipolar current pulses at ECI with electrolyte mixing: а) $R_{z\text{av}}=4,2$ microns, $\tau=1$ min, $i_{\text{pulse}}=4,3$ А/см², $t_{\text{pulse}}=500$ m-s, mat surface; б) $R_{z\text{av}}=9,5$ microns, $\tau=4$ min, $i_{\text{pulse}}=2,8$ А/см², $t_{\text{pulse}}=500$ m-s, bright surface

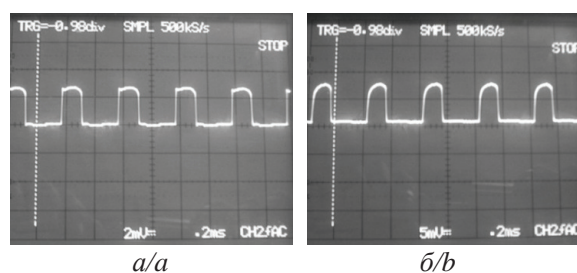


Рис. 6. Осциллограммы униполярных импульсов тока при процессе ЭХФ: а) $R_{z\text{cp}}=8,7$ мкм, $\tau=3$ мин, $i_{a\text{имп}}=1,8$ А/см², $t_{\text{имп}}=100$ мкс, без перемешивания электролита, поверхность матовая; б) $R_{z\text{cp}}=10,5$ мкм, $\tau=4$ мин, $i_{a\text{имп}}=4,7$ А/см², $t_{\text{имп}}=100$ мкс, перемешивание электролита, поверхность блестящая

Fig. 6. Oscillograms of unipolar current pulses at the ECI: а) $R_{z\text{av}}=8,7$ microns, $\tau=3$ min, $i_{\text{pulse}}=1,8$ А/см², $t_{\text{pulse}}=100$ m-s, without electrolyte mixing, mat surface; б) $R_{z\text{av}}=10,5$ microns, $\tau=4$ min, $i_{\text{pulse}}=4,7$ А/см², $t_{\text{pulse}}=100$ m-s, with electrolyte mixing, bright surface

- При использовании коротких униполярных импульсов тока (100 мкс) и интенсивном образовании плёнки в начале импульса формируется небольшой пик (рис. 6, а). При замедлении плёнокообразования крыша импульса приобре-

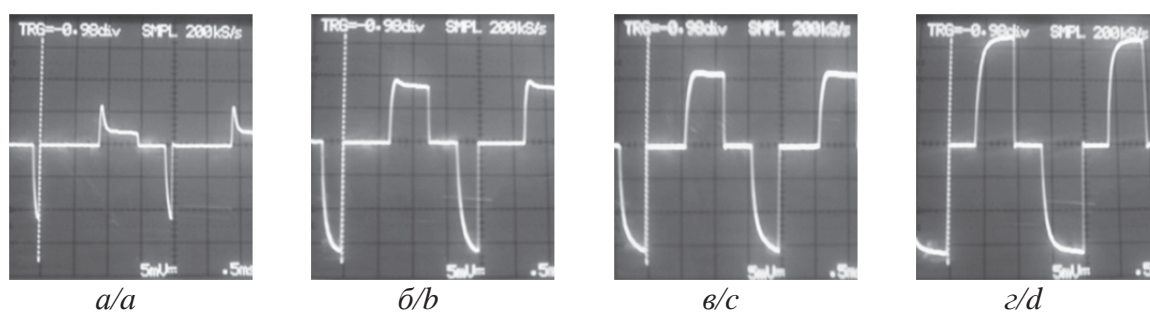


Рис. 7. Осциллограммы биполярных импульсов тока при процессе ЭХФ без перемешивания электролита: а) $R_{z\text{cp}}=3,3$ мкм, $\tau=1$ мин, $i_{a\text{имп}}=0,9$ А/см², $t_{\text{имп}}=500$ мкс, $i_{a\text{отр.имп}}=1,5$ А/см², $t_{\text{отр.имп}}=100$ мкс, поверхность матовая; б) $R_{z\text{cp}}=4,4$ мкм, $\tau=1$ мин, $i_{a\text{имп}}=1,5$ А/см², $t_{\text{имп}}=500$ мкс, $i_{a\text{отр.имп}}=2,2$ А/см², $t_{\text{отр.имп}}=300$ мкс, поверхность матовая; в) $R_{z\text{cp}}=3,6$ мкм, $\tau=1$ мин, $i_{a\text{имп}}=1,7$ А/см², $t_{\text{имп}}=500$ мкс, $i_{a\text{отр.имп}}=2,2$ А/см², $t_{\text{отр.имп}}=400$ мкс, поверхность матовая; г) $R_{z\text{cp}}=8,2$ мкм, $\tau=4$ мин, $i_{a\text{имп}}=2,3$ А/см², $t_{\text{имп}}=500$ мкс, $i_{a\text{отр.имп}}=2,2$ А/см², $t_{\text{отр.имп}}=600$ мкс, поверхность блестящая

Fig. 7. Oscillograms of bipolar current pulses at the ECI without electrolyte mixing: а) $R_{z\text{av}}=3,3$ microns, $\tau=1$ min, $i_{\text{pulse}}=0,9$ A/cm², $t_{\text{pulse}}=500$ m-s, $i_{\text{rev}}=1,5$ A/cm², $t_{\text{rev}}=100$ m-s, mat surfaces; б) $R_{z\text{av}}=4,4$ microns, $\tau=1$ min, $i_{\text{pulse}}=1,5$ A/cm², $t_{\text{pulse}}=500$ m-s, $i_{\text{rev}}=2,2$ A/cm², $t_{\text{rev}}=300$ m-s, mat surfaces; в) $R_{z\text{av}}=3,6$ microns, $\tau=1$ min, $i_{\text{pulse}}=1,7$ A/cm², $t_{\text{pulse}}=500$ m-s, $i_{\text{rev}}=2,2$ A/cm², $t_{\text{rev}}=400$ m-s, mat surfaces; д) $R_{z\text{av}}=8,2$ microns, $\tau=4$ min, $i_{\text{pulse}}=2,3$ A/cm², $t_{\text{pulse}}=500$ m-s, $i_{\text{rev}}=2,2$ A/cm², $t_{\text{rev}}=600$ m-s, bright surfaces

тает колоколообразную форму с более пологим передним фронтом (рис. 6, б). При этом образующаяся плёнка не препятствует анодному растворению за счёт своей неоднородности.

9. При использовании биполярных импульсов тока протекающие на поверхности процессы ярче отражаются на форме импульсов. Выраженный пик в начале импульса свидетельствует об активном плёнокообразовании (рис. 7, а). Чем он меньше, тем слабее образующаяся плёнка экранирует анодную поверхность к окончанию импульса (рис. 7, б, в). При его отсутствии влияние плёнки совсем незначительно (рис. 7, г).

Влияние конкурирующих процессов плёнокообразования и анодного растворения на форму импульсов тока рассматривалось ранее в работах по исследованию электрохимического полирования (ЭХП) поверхности серебра [19, 20], а также золота [14]. Несомненным является близость процессов на поверхности анодно обрабатываемых металлов в течение ЭХП и ЭХФ. По форме импульсов и при ЭХП и при ЭХФ можно определять протекание тех

или иных явлений или процессов на анодной поверхности и прогнозировать результат обработки.

Изучен состав плёнки, формируемой на аноде в процессе ЭХФ. Исследованы образцы с легко удаляемой плёнкой, образцы с удалённой плёнкой, а также отдельно сама плёнка. Данные получены на рентгеновском экваториальном дифрактометре ДРОН УМ-1 с приставкой для поликристаллических образцов. Настройки дифрактометра: кобальтовое излучение $\lambda_{\text{CoK}\alpha}$; β -фильтр; $U=35$ кВ; $I=12$ мА; $\theta-2\theta$ сканирование; щели Соллера с углом расходимости 2° ; щель перед детектором – 0,5 мм; скорость перемещения детектора – 0,5 град/мин; постоянная интегрирующей RC-цепи – 2 с; скорость счёта импульсов – $3 \cdot 10^3$ с⁻¹; вращение образца. Дифрактограмма образца, с которого удалили плёнку, показывает наличие двух ярко выраженных фаз – Ag_2S и Ag (рис. 8).

На покрытых плёнкой образцах интенсивность пиков этих фаз значительно уменьшается, что говорит о большой поглощательной способности плёнки. Поэтому можно предположить, что плён-

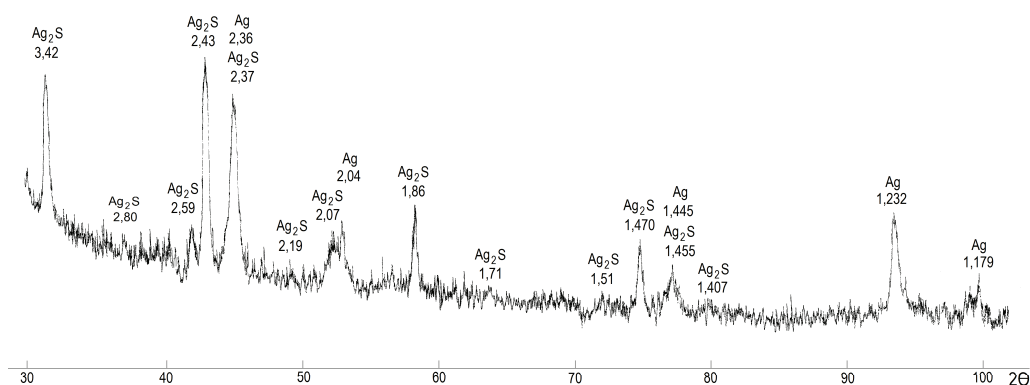


Рис. 8. Дифрактограмма образца с удалённой плёнкой

Fig. 8. Diffraction pattern of a sample with a remote film

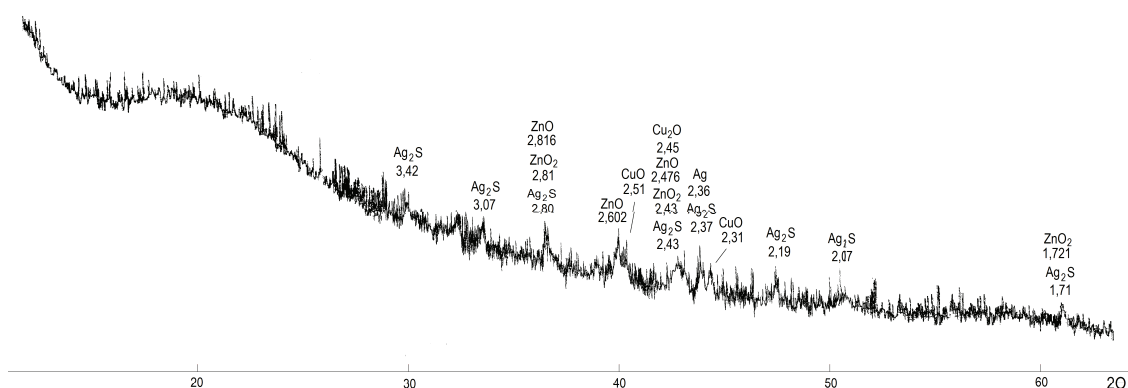


Рис. 9. Дифрактограмма плёнки образца

Fig. 9. Diffraction pattern of a film from a sample

ка образована не только из сульфидных соединений, но и имеет в своем составе тяжелые атомы.

Дифрактограмма отдельно отснятой плёнки образца (рис. 9) даёт под малыми углами (17° – 25°) протяжённый аморфный пик, характеризующий ближний порядок в расположении атомов. Соответствующие ему межатомные расстояния лежат в интервале от 6,1 до 4,1 Å, среднее значение – 5,1 Å. Дифракционные пики, характеризующие кристаллические фазы, имеют малую интенсивность. Вычисленные межплоскостные расстояния свидетельствуют о наличии в плёнке кристаллических фаз Ag_2S , ZnO и ZnO_2 , CuO и Cu_2O .

Рентгеноструктурное определение размеров кристаллитов (зёрен) плёнки проведено по формуле Шеррера-Селякова из анализа уширения экспериментальных линий [21]:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta}.$$

Физическое уширение β , вызванное малыми размерами кристаллитов и микронапряжениями, определялось как разность экспериментальной ширины пика и инструментальной ширины b , зависящей от геометрии съёмки, расходимости пучка, размера фокуса трубки и т. д. Инструментальная ширина определялась с помощью монокристалла кремния для отражения (111) ($2\theta=33,15^{\circ}$) и составила $0,16^{\circ}$. Как показано на рис. 9, экспериментальная ширина для второго пика Ag_2S при $d_n=3,07$ Å ($2\theta=33,91^{\circ}$) составила $0,25^{\circ}$. Расчёт даёт среднее значение размеров кристаллитов – 1190 Å.

Результаты экспериментов по ЭХА и их обсуждение

ЭХА, как и ЭХФ, проводятся на режимах и в электролитах, обеспечивающих поддержание условий «активность – пассивность», которые наблюдаются либо в начале области пассивации, либо в начале области транспассивного растворения. В табл. 1 и 2 приведены наиболее интересные с точки зрения декоративности и технологичности формирования результаты ЭХА поверхности при различных АВП импульсного тока при $t=20$ – 40°C .

Похожие режимы по плотности тока использовались при обработке на постоянном токе, но исследования показали, что в этом случае формируемые плёнки не отличаются разнообразием оттенков цвета. Тем не менее на поверхности образуется прозрачная плёнка, достаточно устойчивая к механическим воздействиям.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что использование импульсного тока, по сравнению с постоянным, обеспечивает получение более декоративно выразительных плёнок на поверхности сплава серебра 925 пробы в экологически безвредном незначительно подогретом тиосульфатном электролите при изменении АВП импульсов и продолжительной обработке.

При использовании униполярных импульсов тока формируются плёнки только серой гаммы от более светлых к более тёмным тонам в зависимости от толщины формируемой плёнки. Использование биполярных импульсов позволяет расширить их цветовую гамму в тёмной области оттенков. В данном случае отсутствует зависимость оттенка цвета

Таблица 1. Режимы ЭХА поверхности импульсным униполярным током

Table 1. Modes of surface ECA by unipolar pulse current

Режим Mode	$t_{\text{имп}}$, мкс t_{pulse} , m·s	q	$\tau_{\text{обр}}$, мин τ , min	$t_{\text{обр}}$, $^{\circ}\text{C}$	$i_{\text{а имп}}$, А/см ² i_{pulse} , A/cm ²	$K_{\text{съёмка}}$, г/см ² K_{removal} , g/cm ²	$b_{\text{пл}}$, мкм b_{film} , micron	RGB
1	1000	4	3	35	0,6	0,0031	1,02	45, 45, 45
2	1000	4	4	35	0,6	0,0036	1,22	37, 37, 37
3	500	4	5	35	0,08	0,0096	1,53	29, 29, 29
4	1000	2	3	35	0,3	0,0037	2,41	21, 21, 21
5	10000	2	3	35	0,3	0,0030	1,36	18, 18, 18

Таблица 2. Режимы ЭХА поверхности импульсным биполярным током

Table 2. Modes of surface ECA by bipolar pulse current

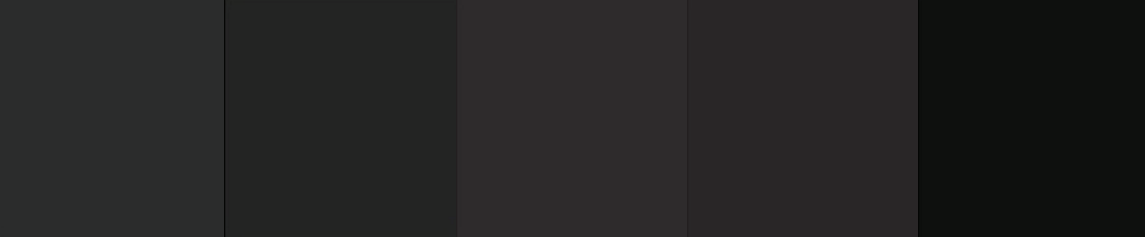
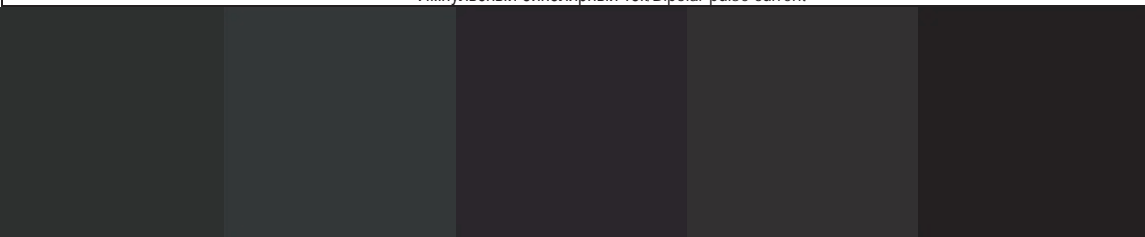
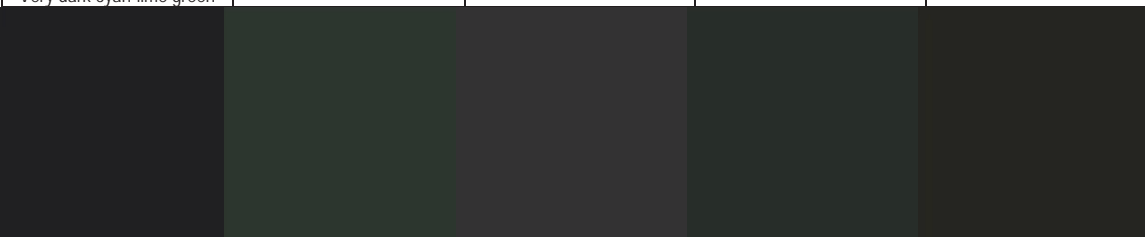
Режим Mode	$t_{\text{имп}}, \text{мкс}$ $t_{\text{pulse}}, \text{m-s}$	q	$\tau_{\text{обр}}, \text{мин}$ τ, min	$t_{\text{обр}}, ^\circ\text{C}$	$i_{\text{а имп}}, \text{А/см}^2$ $i_{\text{pulse}}, \text{A/cm}^2$	$i_{\text{а обр имп}}, \text{А/см}^2$ $i_{\text{rev}}, \text{A/cm}^2$	$K_{\text{съёма}}, \text{г/см}^2$ $K_{\text{removal}}, \text{g/cm}^2$	$b_{\text{пл}}, \text{мкм}$ $b_{\text{film}}, \text{micron}$	RGB
1	10000	1,5	5	35	0,05	0,05	0,0014	0,97	47, 49, 48
2	100	4	4	25	0,05	0,02	0,0052	1,17	52, 56, 57
3	100	4	4	35	0,8	0,2	0,0055	1,32	44, 39, 45
4	100	4	5	35	0,8	0,2	0,0051	1,48	38, 38, 38
5	100	4	2	40	0,74	0,91	0,0055	2,41	38, 34, 35
6	500	4	4	35	0,33	0,05	0,0047	1,25	34, 34, 36
7	500	4	2	40	0,12	0,01	0,0043	1,14	48, 55, 48
8	500	4	3	40	0,12	0,01	0,0054	1,19	40, 40, 40
9	1000	1,5	4	35	0,12	0,02	0,0041	1,05	41, 46, 42
10	10000	1,5	4	35	0,05	0,01	0,0029	2,56	39, 38, 33

от толщины плёнки. Цветовая гамма, получаемая при использовании импульсного тока, представлена в табл. 3.

ЭХА проводится на режимах и в электролитах, обеспечивающих на обрабатываемой поверхности протекание конкурирующих процессов анодного

Таблица 3. Цветовая гамма плёнок при ЭХА импульсным униполярным током

Table 3. Films gamma at ECA by unipolar pulse current

Импульсный униполярный ток/Unipolar pulse current				
				
RGB (45,45,45)	RGB (37,37,37)	RGB (29,29,29)	RGB (21,21,21)	RGB (18,18,18)
Чернографитный (почти чёрный) / Very dark gray (mostly black)				
Импульсный биполярный ток/Bipolar pulse current				
				
RGB (47,49,48)	RGB (52,56,57)	RGB (44,39,45)	RGB (38,38,38)	RGB (38,34,35)
Тёмный голубовато-желтовато-зелёный Very dark cyan-lime green	Тёмный серовато-голубой Very dark grayish cyan	Тёмный пурпурный Very dark magenta	Серографитный Very dark gray	Чёрно-красный Very dark red
				
RGB (34,34,36)	RGB (48,55,48)	RGB (40,40,40)	RGB (41,46,42)	RGB (39,38,33)
Тёмный голубой Very dark blue	Тёмный серовато-лимонно-зелёный Very dark grayish lime green	Сигнальный чёрный Very dark cyan	Тёмный желтовато-зелёный Very dark lime green	Коричнево-оливковый Very dark olive

растворения и образования пассивной плёнки, с превалированием второго процесса.

При исследованиях отмечены следующие экспериментальные зависимости и особенности:

1. С первых минут обработки на поверхности образца начинается формирование оксидно-солевой плёнки. С увеличением продолжительности обработки растут толщина плёнки и её устойчивость к истиранию, а также и съём металла. На рис. 10 и 11 представлены, соответственно, изменения удельного ЭХ съёма металла $K_{\text{съем}}$ и толщины плёнки $b_{\text{пл}}$ с ростом продолжительности обработки τ в результате ЭХА импульсными токами при температуре 35 °С. Оптимальная продолжительность ЭХА составляет 4–5 мин, что связано с резким ростом удельного ЭХ съёма к 6 минуте.

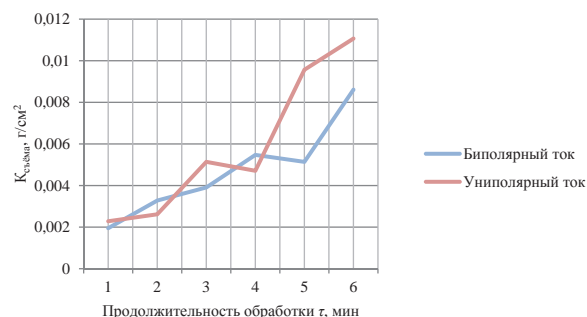


Рис. 10. Изменение показателя удельного ЭХ растворения металла при ЭХА

Fig. 10. Change of specific EC indicator of metal dissolution at ECA

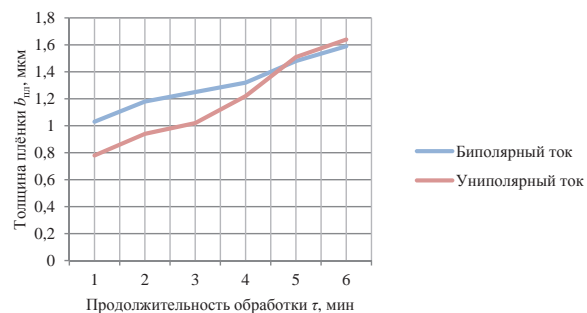


Рис. 11. Изменение толщины плёнки при ЭХА

Fig. 11. Change of film thickness at ECA

2. Оптимальная температура электролита для ЭХА составляет 35 °С. Понижение температуры приводит к образованию дефектов плёнки (неоднородность, трещины) вследствие низкой её адгезии к поверхности образца и в конечном итоге к понижению устойчивости к механическим воздействиям. Повышение температуры приводит к росту съёма драгоценного металла, что также является отрицательным фактором в условиях промышленного использования ЭХА.
3. Однотонные плёнки формируются предпочтительно при использовании униполярных им-

пульсов тока с образованием достаточно устойчивой плёнки на обрабатываемой поверхности. Применение обратных импульсов тока позволяет получать более широкую гамму оттенков цвета плёнок.

4. Параллельно с плёнокообразованием протекает процесс фактурирования поверхности, что позволяет получать более интересный декоративный эффект после обработки.
5. Форма импульса тока отражает процессы, происходящие на анодной поверхности. При использовании униполярных импульсов небольшой пик в начале импульса с дальнейшим спадом свидетельствует о плёнокообразовании (рис. 12, а). Выравнивание амплитуды импульса к его окончанию отражает конкурирующее протекание процесса анодного растворения с процессом плёнокообразования (рис. 12, б).

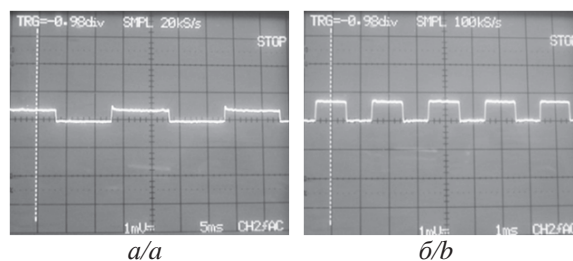


Рис. 12. Осциллограммы униполярных импульсов тока при ЭХА: а) $\tau=3$ мин, $i_{\text{а.имп}}=0,03$ А/см², $t_{\text{имп}}=1000$ мкс, $q=2$; б) $\tau=5$ мин, $i_{\text{а.имп}}=0,05$ А/см², $t_{\text{имп}}=1000$ мкс, $q=2$

Fig. 12. Oscillograms of unipolar current pulses at ECA: а) $\tau=3$ min, $i_{\text{pulse}}=0,03$ А/см², $t_{\text{pulse}}=1000$ m-s, $q=2$; б) $\tau=5$ min, $i_{\text{pulse}}=0,05$ А/см², $t_{\text{pulse}}=1000$ m-s, $q=2$

6. При использовании биполярных импульсов тока протекающие на поверхности процессы ярче отражаются на форме импульсов. Выраженный пик в начале импульса свидетельствует об активном плёнокообразовании (рис. 13).

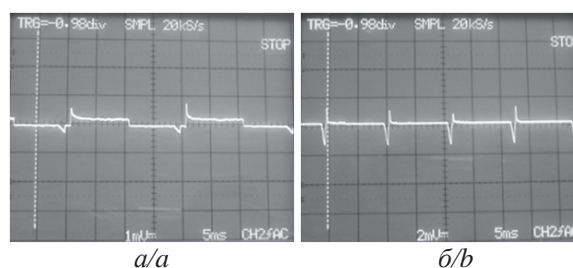


Рис. 13. Осциллограммы биполярных импульсов тока при ЭХА: а) $\tau=4$ мин, $i_{\text{а.имп}}=0,05$ А/см², $t_{\text{имп}}=1000$ мкс, $i_{\text{а.имп.обр}}=0,02$ А/см², $t_{\text{имп.обр}}=100$ мкс, $q=2$; б) $\tau=5$ мин, $i_{\text{а.имп}}=0,05$ А/см², $t_{\text{имп}}=10000$ мкс, $i_{\text{а.имп.обр}}=0,05$ А/см², $t_{\text{имп.обр}}=600$ мкс, $q=1,5$

Fig. 13. Oscillograms of bipolar current pulses at ECA: а) $\tau=4$ min, $i_{\text{pulse}}=0,05$ А/см², $t_{\text{pulse}}=1000$ ms, $i_{\text{rev}}=0,02$ А/см², $t_{\text{rev}}=100$ ms, $q=2$; б) $\tau=5$ min, $i_{\text{pulse}}=0,05$ А/см², $t_{\text{pulse}}=10000$ ms, $i_{\text{rev}}=0,05$ А/см², $t_{\text{rev}}=600$ μ s, $q=1,5$

Выводы и рекомендации

В общем виде процесс электрохимического фактурирования представляется следующим образом:

1. ЭХФ возможно при наличии параллельно протекающих процессов анодного растворения и образования пассивной плёнки на обрабатываемой поверхности. От соотношения скоростей этих процессов и свойств образующейся плёнки существенно зависят свойства формируемых фактур.
2. Для получения фактуры с высокими декоративными свойствами необходима мелкозернистая структура сплава. Когда же размеры зёрен соизмеримы с характерными неровностями фактуры, то преимущественное травление и фазообразование на межзёрненных границах и определённых кристаллографических плоскостях отрицательно влияют на фактурообразование.
3. Несомненным является близость процессов на поверхности анодно обрабатываемых металлов в течение ЭХП и ЭХФ. Оба процесса проходят при параллельном протекании двух процессов: анодного растворения и формирования на поверхности анода и в прианодных областях электролита препятствующих ему фаз. По форме импульсов можно прогнозировать результат обработки.
4. Для формирования ярко выраженных блестящих фактур необходимо создавать условия транспассивного растворения на анодной поверхности, что эффективнее осуществлять при использовании униполярных импульсов тока. Для формирования матовых высокодекоративных фактур и фактур с шелковистым декоративным блеском лучше использовать биполярные импульсы тока.
5. Продолжительность процесса ЭХФ определяет свойства плёнки и в конечном итоге вид формируемых фактур. Плёнки имеют кристаллическую и аморфную составляющие. В него входят оксиды и сернистые соединения металлов, присутствующих в сплаве, – серебра, меди и цинка. Можно предположить возможности доокисления компонентов плёнки в процессе обработки, изменения её структуры, что приводит к снижению её устойчивости и способствует переходу анодной поверхности из зоны пассивации в зону транспассивного растворения.

В общем виде процесс электрохимического анодирования представляется следующим образом:

1. Формирование плёнки происходит в области потенциалов, когда процесс ЭХО находится в состоянии пассивации.
2. Однотонные плёнки формируются предпочтительно при использовании униполярных импульсов тока с образованием достаточно устойчивой плёнки на обрабатываемой поверхности. Применение обратных импульсов тока позволяет получать более широкую гамму оттенков цвета плёнок.
3. Одновременно с процессом формирования плёнки на поверхности образца формируется мелко- и среднеразмерная фактура. Постепенно процесс плёнокообразования превалирует над процессом фактурообразования, вследствие чего формируемая плёнка покрывает ранее сформированную фактуру. В итоге фактурообразование прекращается и возрастает только показатель толщины плёнки. При этом происходит изменение цветовой гаммы плёнок в сторону увеличения насыщенности оттенков.
4. ЭХА имеет ряд преимуществ перед другими способами декорирования поверхности, так как позволяет формировать устойчивые плёнки широкой цветовой гаммы в области тёмных оттенков на параллельно создаваемой мелкофактурной поверхности. Совмещение этих двух процессов усиливает декоративность получаемых конверсионных покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков М.П. Основы дизайна. Художественная обработка металла. – М.: ЛитераФорте, 2014. – 460 с.
2. Воронов Н.В. Суть дизайна. 56 тезисов русской версии понимания дизайна. – М.: Грант, 2002. – 280 с.
3. Knott J. Creating textured surfaces // The painter's journal. – Spring, 2005. – P. 1–6.
4. McGrath J. The complete jewelry making course. – L.: Quarto Publ., 2007. – 145 p.
5. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. – New York: John Wiley & Sons Inc., 2001. – 833 p.
6. McGrath J. The Jeweler's Directory of Decorative Finishes: from Enameling and Engraving to Anodising and Mokume Gane. – L.: Bloomsbury Publ., 2005. – 128 p.
7. Faccenda V. Handbook on finishing. – L.: WGC, 1999. – 68 p.
8. Лебедева Т.В. Совершенствование дизайна изделий из меди и медных сплавов с использованием импульсной электрохимической обработки поверхности: дис. ... канд. техн. наук. – Кострома: КГТУ, 2002. – 105 с.
9. Galanin S.I., Viskovatyi I.S. Electrochemical surface texturing of silver // Surf. Eng. Appl. Elect. – 2015. – V. 51. – № 4. – P. 332–338.
10. Галанин С.И., Висковатый И.С., Безденежных А.Г. Декоративное электрохимическое фактурирование поверхности серебра 925 пробы // Дизайн. Теория и практика. – 2015. – № 19. – С. 73–81.
11. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. – Л.: Химия, 1990. – 268 с.
12. Способ формирования на ювелирном изделии декоративной поверхности (варианты) и ювелирное изделие, полученное этим способом / М.И. Вознесенский: пат. Российская Федерация № 2390424; заявл. 31.10.2008; опубл. 27.05.2010, Бюл. № 15. – 8 с.
13. Галанин С.И., Иванова О.А. Электрохимическое формирование декоративных цветных плёнок на поверхности сплава се-

- ребра SrM925 при использовании импульсных токов // Сборник научных трудов молодых учёных КГТУ. – Кострома: Изд-во Костромск. госуд. технол. ун-та, 2003. – С. 203–205.
14. Калинин И.В. Повышение качества поверхности сплавов золота 585 пробы электрохимическим полированием биполярными импульсами тока: дис. ... канд. техн. наук. – Кострома: КГТУ, 2010. – 137 с.
15. Способ декоративного электрохимического фактурирования поверхности серебра / С.И. Галанин, И.С. Висковатый: пат. Российская Федерация № 2569876; заявл. 24.07.2014; опубл. 27.11.2015, Бюл. № 33. – 2 с.
16. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.
17. Лебедева Т.В. Измерение толщины защитно-декоративных покрытий. – Кострома: Изд-во Костромск. госуд. технол. ун-та, 2005. – 10 с.
18. Галанин С.И., Гришина Е.П. Иванова О.А. Закономерности плёнообразования при электрохимическом полировании серебра и его сплавов с медью в тиосульфатных растворах // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – № 8. – С. 1299–1302.
19. Никулин В.Н., Цыпин М.З. Электролитическая полировка серебра в растворах тиосульфата натрия // Журнал прикладной химии. – 1960. – Т. 39. – № 2. – С. 469–471.
20. Иванова О.А. Осциллографическое исследование процесса ЭХП серебра и его сплавов SrM92,5 и SrM75,0 импульсным током в тиосульфатном электролите // Вестник Костромск. госуд. технол. ун-та. – 2004. – № 9. – С. 69–71.
21. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 1994. – 256 с.

Поступила 18.01.2016 г.

Информация об авторах

Галанин С.И., доктор технических наук, профессор кафедры технологии художественной обработки материалов, художественного проектирования, искусств и технического сервиса Костромского государственного технологического университета.

Висковатый И.С., аспирант кафедры технологии художественной обработки материалов, художественного проектирования, искусств и технического сервиса Костромского государственного технологического университета.

UDC 669.226.9

FEATURES OF SILVER SURFACE ELECTROCHEMICAL DECORATING

Sergey I. Galanin¹,
sgalanin@mail.ru

Ivan S. Viskovatyy¹,
fenikus19@rambler.ru

¹ Kostroma State Technological University,
17a, Dzerzhinsky Street, Kostroma, 156005, Russia.

The relevance of the discussed issue is caused by the need to improve the methods the decorative processing of silver and its alloys. New phases are formed on anode surface (job) in the vast majority of the anode electrochemical processes, carried out to modify the properties of metal surfaces. Use of short current impulses (millisecond range duration) of a rectangular shape for anode processes allows affecting flexibly the course of phenomena at the interface «metal–electrolyte».

The main aim of the study is to form the decorative invoices and films on sterling silver surface in tiosulfate electrolyte by pulse currents; to study the processes occurring at the interface «metal–electrolyte» at anode electrochemical decorating of sterling silver.

The methods used in the study: modeling the pulse electrochemical treatment; photography of microgeometrical parameters with microscopes MIS-11 and MII-4; registration of amplitude-time parameters of impulses by oscillograph GRS-6052A; X-ray diffraction determination of film crystallites (grains) size by diffractometer DRON UM-1; photocolormetry with software packages ColorPicker Eye-dropper, ColorHexa – Color Information and Conversion.

The results. The authors have studied the features of anode electrochemical decorating in tiosulfate electrolyte by unipolar and bipolar pulse currents. It was ascertained that electrochemical invoicing as well as electrochemical polishing take place at parallel passivation and activation of a surface. The authors revealed the dependence of processing result on the structure and microstructure of silver-copper alloy and studied the composition and structure of the generated anode film. The paper introduces the methods of formation of small, average and big size decorative invoices of a surface and decorative color oxide films, possessing high decorative properties, on the sterling silver surface.

Key words:

Electrochemical pulse processing, anode electrochemical processing, passivity, surface invoicing, oxide-coated films.

REFERENCES

1. Ermakov M.P. *Osnovy dizayna. Khudozhestvennaya obrabotka metalla* [Design bases. Metal art processing]. Moscow, LiteraFor-te Publ., 2014. 460 p.
2. Voronov N.V. *Sut dizayna. 56 tezisov russkoy versii ponimaniya dizayna* [Design essence. 56 notes for Russian design understanding]. Moscow, Grant Publ., 2002. 280 p.
3. Knott J. Creating textured surfaces. *The painter's journal*, Spring 2005, pp. 1–6.
4. McGrath J. *The complete jewelry making course*. London, Quarto Publ., 2007. 145 p.
5. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York, John Wiley & Sons Inc, 2001. 833 p.
6. McGrath J. *The Jeweler's Directory of Decorative Finishes: from Enameling and Engraving to Anodising and Mokume Gane*. London, Bloomsbury Publ., 2005. 128 p.
7. Faccenda V. *Handbook on finishing*. London, WGC, 1999. 68 p.
8. Lebedeva T.V. *Sovershenstvovanie dizayna izdeliy iz medi i mednykh spлавov s ispolzovaniem impulsnoy elektrokhimicheskoy obrabotki poverkhnosti. Dis. Kand. nauk* [Improvement of design of products from copper and copper alloys using pulse electrochemical processing of a surface. Cand. Diss.]. Kostroma, KSTU Publ., 2002. 105 p.
9. Galanin S.I., Viskovatyy I.S. Electrochemical surface texturing of silver. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 332–338.
10. Galanin S.I., Viskovatyy I.S., Bezdenzhnykh A.G. Decorative electrochemical invoicing of sterling silver surface. *Design. Theory and practice*, 2015, no. 19, pp. 73–81. In Rus.
11. Grilikhes S.Ya., Tikhonov K.I. *Elektroliticheskie i khimicheskie pokrytiya. Teoriya i praktika* [Electrodeposited and chemical coatings. Theory and practice]. Leningrad, Khimiya Publ., 1990. 268 p.
12. Voznesenskiy M.L. *Sposob formirovaniya na yuvelirnom izdelii dekorativnoy poverkhnosti (varianty) i yuvelirnoe izdelie, poluchennoe etim sposobom* [The way of jewel formation of a decorative surface (modification) and jewel, produced this way]. Patent RF, no. 2390424, 2010.
13. Galanin S.I., Ivanova O.A. Elektrokhimicheskoe formirovanie dekorativnykh tsvetnykh plenok na poverkhnosti splava serebra SrM925 pri ispolzovanii impulsnykh tokov [Electrochemical forming of decorative color films on surfaces of 925 sample silver alloys using pulse current]. *Sbornik nauchnykh trudov molodykh uchynykh KG TU* [Collection of Scientific Papers of young scientists of KSTU]. Kostroma, KSTU Publ., 2003. pp. 203–205.
14. Kalinnikov I.V. *Povyshenie kachestva poverkhnosti splavov zlota 585 proby elektrokhimicheskim polirovaniem bipolyarnymi impulsami toka. Dis. Kand. nauk* [Improvement surface quality from gold alloys by electrochemical polishing using bipolar current pulses. Cand. Diss.]. Kostroma, KSTU Publ., 2010. 137 p.
15. Galanin S.I., Viskovatyy I.S. *Sposob dekorativnogo elektrokhimicheskogo faktirovaniya poverkhnosti serebra* [The way of decorative electrochemical invoicing of silver surface]. Patent RF, no. 2569876, 2015.
16. Bekkert M., Klemm Kh. *Spravochnik po metallograficheskomu travleniyu* [Metallographic etching manual]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979. 336 p.
17. Lebedeva T.V. *Izmerenie tolshchiny zashchitno-dekorativnykh pokrytiy* [Measurement of thickness of protective and decorative coatings]. Kostroma, KSTU Publ., 2005. 10 p.

18. Galanin S.I., Grishina E.P. Ivanova O.A. Regularities of film forming at electrochemical polishing of silver and its alloys with copper in tiosulfate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, no. 8, pp. 1299–1302.
19. Nikulin V.N., Tsypin M.Z. Electrolytic polishing of silver in sodium thiosulphate solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1960, vol. 39, no. 2, pp. 469–471. In Rus.
20. Ivanova O.A. Ostsillograficheskoe issledovanie protsessov EKhP serebra i ego splavov SrM92,5 i SrM75,0 impulsnym tokom v tiosulfatnom elektrolite [Oscillographic research of silver ECP and its alloys 925 and 750 by pulse current in tiosulfate electrolyte]. *Vestnik KSTU*, 2004, vol. 9, pp. 69–71.
21. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskiy analiz* [Radiographic and electronic-optical analysis]. Moscow, MISIS Publ., 1994. 256 p.

Received: 18 January 2016.

Information about the authors

Sergey I. Galanin, Dr. Sc., professor, Kostroma State Technological University.

Ivan S. Viskovaty, graduate student, Kostroma State Technological University.