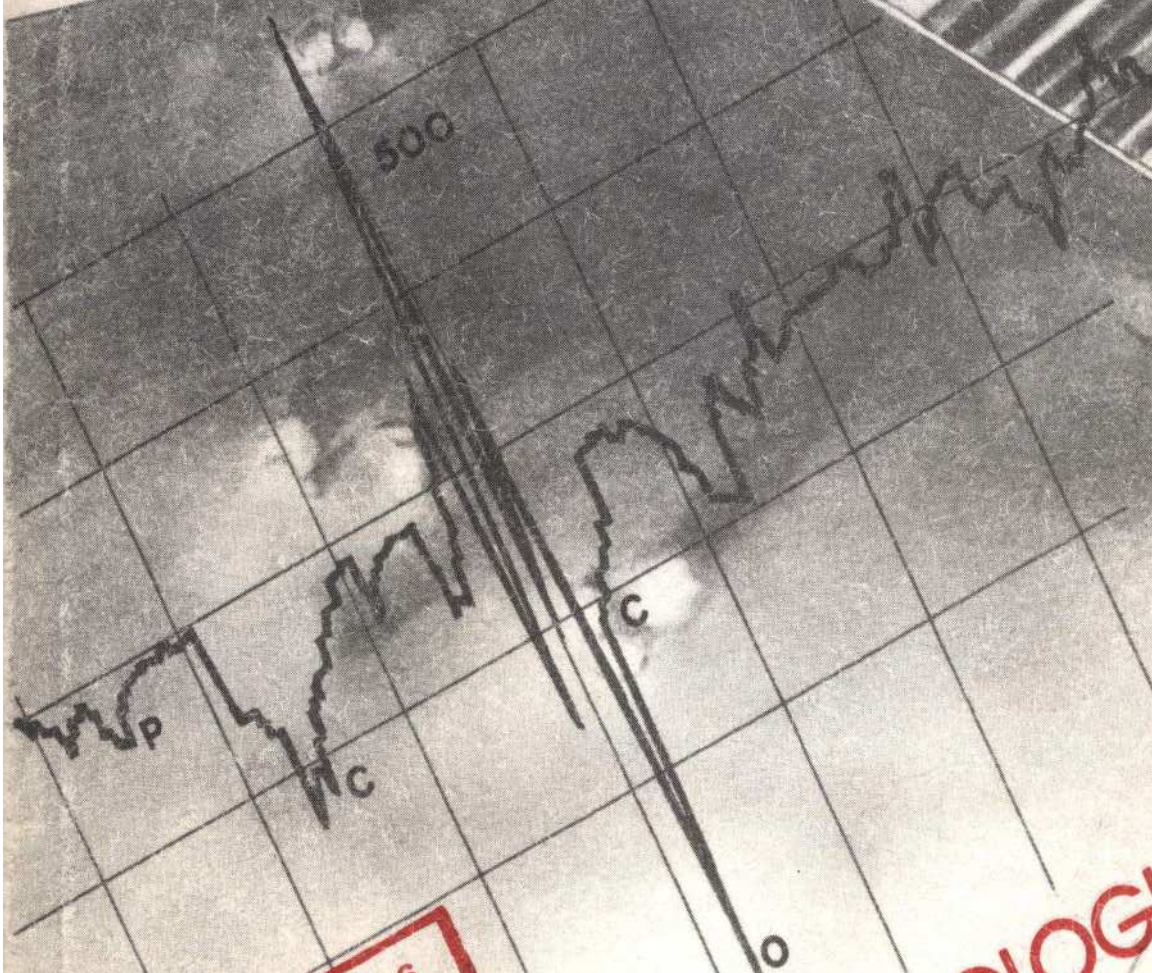


ISSN 0239-7129



MONOGRAFIE 26

FIZYKOCHIMICZNE I TECHNOLOGICZNE PODSTAWY PROCESU ELEKTROPOLEROWANIA STALI

Tadeusz Hryniewicz

Tadeusz Hryniewicz

**FIZYKOCHEMICZNE I TECHNOLOGICZNE PODSTAWY
PROCESU ELEKTROPOLEROWANIA STALI**

Motto [340]

A. A violent order is disorder; and

B. A great disorder is an order.

These two things are one.

MONOGRAFIA WYDZIAŁU MECHANICZNEGO

Opiniodawcy:

Tadeusz Karpiński

Bogdan Nowicki

Wiesław Skubala

Witold Tomassi

Przewodniczący Rady Wydawniczej:

Leon Jamroz

Projekt okładki:

Tadeusz Walczak

Wydano za zgodą Rektora Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie

SPIS TREŚCI

Streszczenie	9
Wykaz ważniejszych oznaczeń	11
Wykaz niektórych pojęć podstawowych	15
1. WSTĘP	19
2. ROZWÓJ BADAŃ W ZAKRESIE ELEKTROPOLEROWANIA	20
3. CZYNNIKI WARUNKUJĄCE PROCES ELEKTROPOLEROWANIA	23
3.1. Analiza czynnikowa	23
3.2. Czynniki związane z elektrolitem	28
3.3. Wpływ temperatury i mieszania elektrolitu	31
3.4. Materiał przedmiotu i obróbka poprzedzająca	33
3.5. Odległość przedmiotu od katody	35
3.6. Gęstość prądu	36
3.7. Czynniki dodatkowe	37
3.7.1. Dobór katody	37
3.7.2. Kształt i wielkość wanny	37
3.8. Wnioski	38
4. GRANICA FAZ METAL/ROZTWÓR ELEKTROLITU	39
4.1. Teoretyczny bilans napięć w procesie elektrolizy	39
4.2. Warstwa podwójna	41
4.3. Zmiany ładunku elektrycznego na granicy faz metal/roztwór	44
4.3.1. Ładunek zerowy	45
4.3.2. Wyznaczanie potencjału ładunku zerowego	46
4.4. Modele „warstwy podwójnej” w procesie elektropolerowania	48
4.5. Rola środków powierzchniowo-aktywnych	50
4.6. Podsumowanie i wnioski	51
5. CHARAKTERYSTYKI POLARYZACYJNE A PROCES ELEKTROPOLEROWANIA	53
5.1. Typowe krzywe polaryzacji anodowej	53
5.2. Wpływ składu roztworu elektrolitu	54
5.2.1. Wpływ rozcieńczenia wodą	54
5.2.2. Wpływ stosunku $H_3PO_4 : H_2SO_4$	57
5.2.3. Wpływ dodatku CrO_3	57
5.2.4. Wpływ dodatku miedzi	58
5.2.5. Wpływ zanieczyszczenia roztworu elektrolitu	59
5.3. Wpływ mieszania roztworu elektrolitu	59
5.4. Wpływ temperatury	61
5.5. Krzywe polaryzacji różnych metali	63

5.6. Anodowe zachowanie się stali podczas elektropolerowania na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową	65
5.6.1. Badania w zakresie małych gęstości prądu	65
5.6.2. Badania przy zmiennej prędkości obrotowej	67
5.7. Podsumowanie	71
6. KINETYKA PROCESU ELEKTROPOLEROWANIA	72
6.1. Modelowe ujęcie dyfuzji w procesie elektropolerowania	72
6.1.1. Dyfuzja w czasie stadium I	74
6.1.2. Dyfuzja w czasie stadium II	75
6.1.3. Tworzenie się warstewki produktów reakcji w stadium IIa	76
6.1.4. Dyfuzja i konwekcja w stadium III	77
6.1.5. Potwierdzenie doświadczalne	79
6.1.6. Wpływ temperatury	79
6.1.7. Podsumowanie	80
6.2. Wpływ konwekcji i zjawisk przypowierzchniowych na proces elektropolerowania metali	81
6.3. Wpływ ruchu roztworu elektrolitu na prąd graniczny	81
6.4. Problemy przenoszenia masy w procesie elektropolerowania	84
6.5. Warstwa dyfuzyjna a konwekcja	85
6.6. Kinetyka procesu elektropolerowania — konwekcja naturalna	87
6.7. Kinetyka procesu elektropolerowania — konwekcja wymuszona	89
6.8. Podsumowanie kinetyki procesu	90
7. PRZEMIANY CHEMICZNE W PROCESIE ANODO- WEGO ROZTWARZANIA METALI	92
8. ZAGADNIENIA ROZDZIAŁU PRĄDU I UBYTKU METALU W PROCESIE ELEKTROPOLEROWANIA	96
8.1. Rozwiązanie zagadnień w komórce szczelinowej	97
8.2. Kinetyka procesu elektropolerowania w komórce szczelinowej	101
8.3. Badania doświadczalne w komórce szczelinowej	102
8.4. Uwagi krytyczne	106
9. PROCES ELEKTROPOLEROWANIA A WARSTWA WIERZCHNIA	108
9.1. Makrowygładzanie a mikrowygładzanie	109
9.2. Połysk powierzchni	116
9.3. Własności fizykochemiczne powierzchni stali po polerowaniu elektrolitycznym	121
9.4. Własności mechaniczne i eksploatacyjne	129
9.5. Podsumowanie	133
10. ASPEKTY TECHNOLOGICZNE OPTYMALIZACJI PROCESU	134
10.1. Typowy proces przemysłowy	134
10.2. Efektywność procesu	136
10.3. Rozbieżności między teorią i praktyką elektropolerowania	137
10.3.1. Wpływ ruchu roztworu elektrolitu	138

10.3.2. Polaryzacja anody a jakość powierzchni stali po elektropolerowaniu	138
10.3.3. Dyfuzja i transport masy	138
10.4. Dyfuzyjno-adsorpcyjna teoria mikrowygładzania w procesie elektropolerowania metali	139
10.5. Podsumowanie i wnioski	141
11. WNIOSKI KOŃCOWE	142
LITERATURA	144
ANEKS	157

PHYSICAL AND TECHNOLOGICAL FOUNDATIONS OF THE ELECTROPOLISHING PROCESS OF STEELS

CONTENTS

Summary	9
List of essential denotations	11
List of some basic notions	15
Remarks	18
1. INTRODUCTION	19
2. INVESTIGATION EVOLUTION IN ELECTROPOLISHING	20
3. FACTORS AFFECTING ELECTROPOLISHING PROCESS	23
3.1. Parameters analysis	23
3.2. Factors related to electrolyte	28
3.3. Effect of temperature and electrolyte agitation	31
3.4. Workpiece material and previous treatment	33
3.5. Workpiece distance from cathode	35
3.6. Current density	36
3.7. Additional factors	37
3.7.1. Cathode selection	37
3.7.2. Bath shape and dimensions	37
3.8. Conclusions	38
4. METAL/ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACE	39
4.1. Theoretical voltage balance during electrolysis	39
4.2. Double layer	41
4.3. Changes of electrical charge at metal /solution interface	44
4.3.1. Zero charge	45
4.3.2. Determination of zero charge potential	46
4.4. Models of double layer in ECP	48
4.5. Role of surface-active agents	50
4.6. Recapitulation and conclusions	51
5. POLARIZATION CHARACTERISTICS	53
5.1. Typical anodic polarization curve	53
5.2. Effect of electrolyte composition	54
5.2.1. Effect of electrolyte dilution	54
5.2.2. Effect of $H_3PO_4 : H_2SO_4$ proportion	57
5.2.3. Effect of CrO_3 addition	57
5.2.4. Effect of copper addition	58
5.2.5. Effect of electrolyte contamination	59
5.3. Effect of solution agitation	59
5.4. Effect of temperature	61
5.5. Polarization curves of different metals	63
5.6. Anodic behaviour of steel during ECP with RDE	65

5.6.1. Investigation at small current density	65
5.6.2. Investigation at variable rotation speed	67
5.7. Recapitulation	71
6. KINETICS OF THE ELECTROPOLISHING PROCESS	72
6.1. Model approach to diffusion in ECP	72
6.1.1. Diffusion in stage I	74
6.1.2. Diffusion in stage II	75
6.1.3. Solid film formation in stage IIa	76
6.1.4. Diffusion and convection in stage III	77
6.1.5. Experimental confirmation	79
6.1.6. Effect of temperature	79
6.1.7. Conclusions	80
6.2. Effect of convection and close-to-surface phenomena on the electropolishing process	81
6.3. Effect of electrolyte solution movement on the limiting current	81
6.4. Mass transport problems during ECP	84
6.5. Diffusion layer and convection	85
6.6. Kinetics of ECP process — natural convection	87
6.7. Kinetics of ECP process — forced convection	89
6.8. Recapitulation	90
7. CHEMICAL CHANGES DURING ANODIC DISSOLUTION OF METALS	92
8. CURRENT AND METAL LOSS DISTRIBUTION PROBLEMS INECP	96
8.1. Solution of the problems in the crevice cell	97
8.2. ECP kinetics in the crevice cell	101
8.3. Experimental studies in the crevice cell	102
8.4. Critical remarks	106
9. ELECTROPOLISHING PROCESS AND THE SURFACE LAYER	108
9.1. Macrosmoothing and microsmoothing	109
9.2. Surface gloss	116
9.3. Physical and chemical properties of steel surface after ECP	121
9.4. Mechanical and exploitational properties	129
9.5. Recapitulation	133
10. TECHNOLOGICAL ASPECTS OF THE ECP OPTIMIZATION	134
10.1. Typical industrial process	134
10.2. Effectiveness of the ECP process	136
10.3. Discrepancies between theory and practice in ECP	137
10.3.1. Effect of electrolyte movement	138
10.3.2. Anode polarization vs. steel surface quality after ECP	138
10.3.3. Diffusion and mass transport	138

10.4. Diffusive and adsorptional theory of microsmoothing in the electropolishing process of metals	139
10.5. Recapitulation	141
11. FINAL CONCLUSIONS	142
REFERENCES	144
APPENDIX	157

FIZYKOCHEMICZNE I TECHNOLOGICZNE PODSTAWY PROCESU ELEKTROPOLEROWANIA STALI

Streszczenie

Praca jest nowym ujęciem zagadnienia polerowania elektrolitycznego metali, ze szczególnym uwzględnieniem stali. Przedstawiono w niej wyniki badań teoretycznych i doświadczalnych. Przeanalizowano czynniki wpływające na proces elektropolerowania. Krytycznie oceniono znaczenie krzywych polaryzacji anodowej stali w porównaniu z krzywymi otrzymywanymi przy polerowaniu elektrolitycznym miedzi. Pomimo, że jak wykazano doświadczalnie, proces elektropolerowania stali kontrolowany jest dyfuzją, to ze względu na występujące znaczne nadnapięcie, nie można mówić o efektywnym polerowaniu powierzchni na poziomie plateau krzywej polaryzacji anodowej. Podkreślono znaczenie odpowiednich warunków hydrokinetycznych a w szczególności konwekcji naturalnej i wymuszonej dla jakości powierzchni polerowanych tą metodą. Zwrócono uwagę na zmianę wartościowości przy roztwarzaniu metalu. Przeanalizowano zagadnienia rozdziału prądu i ubytku metalu podając szczegółowe własne rozwiązanie. Omówiono wpływ różnych czynników na podstawowy wyróżnik, jakim jest połysk względny powierzchni polerowanych. Przytoczono wyniki badań własnych warstwy wierzchniej stali, z użyciem elektronowej spektroskopii Augera. W końcu podano typowy proces elektropolerowania stali wraz z parametrami, sformułowano nową teorię elektropolerowania, podano niektóre rozbieżności między teorią i praktyką elektropolerowania oraz zaproponowano wskaźniki efektywności procesu.

PHYSICAL AND TECHNOLOGICAL FOUNDATIONS OF THE ELECTROPOLISHING PROCESS OF STEELS

Summary

The work deals with a new approach to the electrolytic polishing of metals with a special attention to steels. Results of theoretical and experimental investigations are presented. At first, factors affecting the electropolishing process have been analyzed. The meaning of anodic polarization curves for steels, compared with these ones for copper, has been critically evaluated. Nevertheless, as it was proved experimentally, the process of steel electropolishing is diffusion controlled, so due to a significant overpotential, one can not say of an effective surface polishing on the plateau level of the anodic polarization curve. Then a necessity to ensure proper hydrokinetic conditions, especially natural and forced convection in view of a high surface quality, has been accentuated. Change of valency during metal dissolution can also affect the surface quality. The problems of current and

metal loss distributions, giving the Author's own detailed solution, have also been analyzed. Effect of different factors on the basic parameter, i.e. relative gloss of the polished surfaces, has been discussed. Some of investigation results of steels surface layer, using Auger electron spectroscopy, have also been included. In the end, a typical process for electropolishing steels, covering parameters, is presented. A new theory of electropolishing has been developed, then some discrepancies between the theory and practice as well as indicators of the process effectiveness are given.

Wykaz ważniejszych oznaczeń i symboli stosowanych w pracy

- $a, a_v, b, b_v, c', d', e'$ — odpowiednie stałe
- a_1 — długość fali nierówności, cm
- b_1 — amplituda fali nierówności, cm
- b_o — amplituda powierzchni sinusoidalnej dla chwili początkowej $t = 0$, cm
- b_A, b_K — stałe zależne od procesu elektrodowego, $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- c — stężenie roztworu elektrolitu, mol/dm³
- c_o — stężenie roztworu elektrolitu w chwili t_o , mol/dm³
- c_∞ — stężenie roztworu elektrolitu w dużej odległości od powierzchni anody, mol/cm³
- c_o — stężenie roztworu elektrolitu zależne od napięcia powierzchniowego, mol/dm³
- c_s — stężenie roztworu nasyconego (jonami roztwarzanego metalu), mol/dm³
- c_{ss} — stężenie roztworu przesyconego, mol/dm³
- c_b — stężenie jonów metalu wewnątrz elektrolitu, mol/dm³
- c_p — stężenie soli dla układu $\text{Cu}/\text{H}_3\text{PO}_4$, mol/dm³
- c_I, c_{II}, c_{III} — stężenia kolejno w stadiach - I, II, III, mol/dm³
- d — grubość warstewki produktów reakcji (błonki) na anodzie, nm
- d_e — średnica elektrody dyskowej, mm
- d_k — odległość między „okładkami” kondensatora, cm
- e — wydajność prądowa,
- g — przyspieszenie ziemskie, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$
- h_m — współczynnik przenoszenia ciepła
- i — gęstość prądu, A/dm²
- i' — stała charakterystyczna reakcji elektrodowej, A/dm²
- i_o — początkowa gęstość prądu, A/dm²
- i_I, i_{IIa}, i_{III} — gęstości prądu w odpowiednich stadiach, A/dm²
- i_θ — gęstość prądu stanu ustalonego w stadium III, A/dm²
- i_l, i_{lim} — graniczna gęstość prądu, A/dm²
- i_{lp} — średnia gęstość prądu granicznego, A/dm²
- i_x — lokalna gęstość prądu w odległości x wzdłuż powierzchni anody, A/dm²
- k — różnica między wartością oczekiwaną składowej harmonicznej procesu $Y(x)$ o częstotliwości ω_h i wartością oczekiwaną składowej harmonicznej procesu $Y_p(x)$ o częstotliwości ω_h
- k_p — parametr polaryzacji, cm
- l — odległość od przeciwelektrody, cm
- l_e — współrzędna miejsca na powierzchni elektrody, liczona w kierunku prostopadłym do górnej lub dolnej krawędzi elektrody, cm
- l_i — ruchliwość jonów
- l_p — współczynnik w kierunku przepływu równoległego do powierzchni
- m — liczba rzędu
- n — prędkość obrotowa anody, obr/min
- p'', q'' — stałe zależne od warunków i czasu elektropolerowania
- q' — przekrój elektrody, cm², przy czym $i = I/q'$
- q — wielkość ładunku, A · s

- q_E — gęstość powierzchniowa ładunku elektrycznego, $A \cdot s \cdot cm^2$
 r — promień cząsteczki, m
 $(\bar{s} - \bar{s}_0)$ — zmiana średniej odległości od płaszczyzny odniesienia wywołana roztwarzaniem metalu w czasie t , cm
 t — czas elektropolerowania, s
 t_1 — czas niezbędny na utworzenie warstewki produktów reakcji (błonki), s
 t_0 — czas niezbędny do osiągnięcia gęstości prądu i_0 , s
 t_c — czas roztwarzania anodowego, s
 t_s — czas roztwarzania do osiągnięcia stężenia c_s , s
 t_{ss} — czas roztwarzania do osiągnięcia stężenia c_{ss} , s
 t_r — liczba przenoszenia
 v — max szybkość przepływu elektrolitu, cm/s
 v_0 — względna szybkość przepływu elektrolitu w dużej odległości od elektrody, cm/s
 x — odległość od anody, cm
 y — grubość usuniętej warstwy metalu w odległości x , mm
 z — wartościowość, ilość elektronów biorących udział w reakcji
 A — stała wartość dodatnia
 A_F — stała obejmująca wpływ dipoli wodnych i jonów elektrolitu
 C — stała, pojemność „kondensatora” utworzonego przez warstwę podwójną, μF
 C_d — pojemność różniczkowa „kondensatora” utworzonego przez warstwę podwójną, μF
 C_G — pojemność „kondensatora” zmiennego utworzonego przez warstwę Gouy'a, μF
 C_H — pojemność „kondensatora” stałego utworzonego przez warstwę Helmholtz'a, wynosząca około $20 \mu F$
 D — współczynnik dyfuzji, cm^2/s
 D_e — stała dielektryczna elektrolitu w najbliższym sąsiedztwie anody
 D_p, D_{p_0} — współczynniki dyfuzji produktów rozpuszczania anody odpowiednio przy c_p i $c_p = 0$
 E — potencjał anody względem normalnej elektrody wodorowej NEW , V
 E_A, E_K — różnice potencjałów odpowiednio pomiędzy anodą i elektrolitem oraz katodą i elektrolitem, V
 $Es Y(x), Es Y_p(x)$ — wartości oczekiwane składowych harmonicznym o częstotliwości ω_h procesów, odpowiednio $Y(x)$ i $Y_p(x)$
 H_0 — wysokość nierówności w chwili $t = 0$ powierzchni „idealnej”, μm
 H — wysokość nierówności po czasie t elektropolerowania powierzchni „idealnej”, μm
 I, I_l — prąd, prąd graniczny, A
 K — współczynnik przenoszenia masy, cm/s
 K_{lim} — współczynnik przenoszenia masy przy i_{lim} , cm/s
 L — długość lub wysokość elektrody, cm
 L_1, L_2 — wymiary przedmiotu odpowiednio przed i po elektropolerowaniu, cm
 M — ciężar atomowy metalu, g
 Q — ładunek elektryczny „kondensatora” utworzonego przez warstwę podwójną, mierzony w kulombach lub $A \cdot s$

- R_a — średnie kwadratowe odchylenie od linii średniej zarysu, μm
 R_e — rezystancja warstwy elektrolitu, Ω
 R_z, R_{z1}, R_{z2} — odpowiednio, wysokość nierówności, średnie wysokości nierówności przed i po elektropolerowaniu, μm
 R_{x_o} — rezystancja całkowita reakcji tworzenia błonki, Ω
 S_i — wielkość produktu reakcji i , w gramorównoważnikach
 S_k — powierzchnia „okładek kondensatora” utworzonego przez warstwę podwójną, cm^2
 $S_Y(\omega_h), S_{Y_p}(\omega_h)$ — odchylenia standardowe odpowiednio procesów $Y(x)$ i $Y_p(x)$
 T — temperatura elektrolitu, K
 T_e — temperatura elektrolitu w bezpośredniej styczności z anodą, K
 T_s — temperatura błonki w stanie ustalonym, K
 U — napięcie przyłożone na elektrodach, V
 V_i — objętość molowa warstewki produktów reakcji, cm^3/mol
 W — ubytek masy metalu, g
 W_{coh} — siła kohezji, N/m
 W_e — praca wyjścia elektronu z metalu, eV
 $Y_p(x)$ — proces stochastyczny opisujący profil powierzchni przedmiotu po określonym czasie t elektropolerowania
 β — stała reakcji elektrodowej
 δ — grubość warstwy dyfuzyjnej (lepkiej) Nernsta, cm
 η — lepkość dynamiczna, Pa · s
 κ — przewodność elektryczna elektrolitu, $\text{A} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 λ — parametr zmieniający się wraz ze zmianą stężenia H_3PO_4
 $\lambda_{p1}, \lambda_{p2}$ — współczynniki efektywności procesu elektropolerowania
 ν — lepkość kinematyczna elektrolitu, cm^2/s
 ν_{av} — średnia lepkość kinematyczna elektrolitu, cm^2/s
 ω — prędkość kątowna elektrody dyskowej, rad/s
 ω_h — częstotliwość poszczególnych składowych harmonicznym procesu $Y(x)$, s^{-1}
 ω_{ho} — pewna stała częstotliwość graniczna, s^{-1}
 ρ_e — rezystancja właściwa elektrolitu, $\Omega \cdot \text{cm}$ lub $\text{V} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{cm}$
 ρ — gęstość elektrolitu, kg/dm^3
 ρ_s, ρ_b — gęstość elektrolitu odpowiednio przy powierzchni elektrody i w głębi roztworu, kg/dm^3
 σ_i — napięcie międzyfazowe (między fazą ciekłą i ciałem stałym), N/m
 σ_{ω_h} — odchylenie standardowe amplitudy składowej harmonicznym procesu $Y(x)$ o częstotliwości ω_h
 σ_{ω_h} — odchylenie standardowe amplitudy składowej harmonicznym procesu $Y_p(x)$ o częstotliwości ω_h
 σ_Y — odchylenie standardowe rzędnych procesu $Y(x)$
 σ_{Y_p} — odchylenie standardowe rzędnych procesu $Y_p(x)$
 τ_1 — stała czasowa stadium III, pierwszego rzędu, s
 τ_m — stała czasowa stadium III, m -tego rzędu, s
 ψ — potencjał wywołany napięciem powierzchniowym, V

F — stała Faradaya, $96500 \text{ A} \cdot \text{s}$

k_B — stała Boltzmannna

Gr — liczba Grashofa

Nu, Nu' — liczba Nusselta

Pr — liczba Prandtla

Re — liczba Reynoldsa

Sc — liczba Schmidta

Sh — liczba Sherwooda

R — uniwersalna stała gazowa, $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Charakterystyki prądowo-napięciowe — inaczej krzywe polaryzacji.

Charakterystyki woltamperometryczne — inaczej krzywe polaryzacji.

Dyfuzja — samorzutne wyrównywanie się różnic potencjałów chemicznych w układach wieloskładnikowych uwarunkowane samorzutnym ruchem cząstek. Samorzutne, wzajemne przenikanie się dwóch różnych gazów lub cieczy, wywołane ruchem termicznym cząstek, mających pewną kinetyczną energię ruchu postępowego, prowadzące do utworzenia jednorodnej mieszaniny gazowej lub ciekłej. Bezpośrednią przyczyną zachodzenia dyfuzji jest istnienie gradientu stężenia na granicy zetknięcia się dwóch ciał: im gradient stężenia jest większy, tym szybciej zachodzi proces dyfuzji:

$$dm = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt \quad \text{I prawo dyfuzji (prawo Ficka),}$$

Ilość gazu lub cieczy dm dyfundującej w czasie dt z jednej warstewki do drugiej, odległej od pierwszej o dx jest wprost proporcjonalna do wielkości powierzchni S , przez którą zachodzi przenoszenie, i gradientu stężenia dc/dx . Stała D nosi nazwę współczynnika dyfuzji i oznacza ilość masy przechodzącą w jednostce czasu przez jednostkę przekroju, przy gradiencie stężenia równym jednostce.

Efektywny rozdział prądu — zwany inaczej rozdziałem metalu jest określony przez gęstość prądu istniejącą w danym punkcie elektrody przy wtórnym rozdziale prądu i przez wydajność prądową przy tej gęstości prądu.

Iloczyn rozpuszczalności — stała rozpuszczalności elektrolitu; stała równowagi między trudno rozpuszczalnym elektrolitem a jego roztworem nasyconym jonami. Wartość **i.r.** zależy od temperatury.

Kontrola procesu — zależy od szybkości najwolniejszego etapu reakcji. **K.** dyfuzyjna oznacza szybkość procesu ograniczonego szybkością dyfuzji.

Konwekcja ciepła — unoszenie ciepła; unoszenie przez cząsteczki płynu znajdującego się w ruchu. **K.c.** naturalna — inaczej swobodna; ruch płynu jest tylko wynikiem istnienia różnicy gęstości warstwy płynu (różnej temperatury). **K.c.** wymuszona — ruch płynu wymuszony, np. za pomocą pompy, dmuchawy itp.

Lepkość kinematyczna (współczynnik lepkości kinematycznej) $\gamma = \eta/\rho$, stosunek lepkości dynamicznej η , do gęstości cieczy ρ .

„Makroprofil” — w niniejszej pracy — dla powierzchni „idealnej” (zob. rys. 9.2) przypadek, gdy $a_1 \gg l$, $H_0/l \rightarrow 0$ (odbywa się wygładzanie anodowe i parametr $H_0/l \rightarrow$ jest dominujący).

„Mikroprofil” — w niniejszej pracy — dla powierzchni „idealnej” (zob. rys. 9.2) przypadek, gdy $a_1 \ll l$, $H_o/a_1 \rightarrow 0$ i $H_o/\delta \ll 1$.

Nad napięcie — miara polaryzacji elektrolitycznej. Całkowite nad napięcie procesu elektrodowego wyraża się następującą zależnością:

$$\eta' = E - E_{odwr.} = E - E_o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}^o}{c_{Red}^o} \quad (\star)$$

gdzie:

$$(c_{Ox})_{x=0} = c_{Ox}^o \left(1 - \frac{i}{i_{d,k}}\right), \quad i_{d,k} = -k_{Ox} \cdot c_{Ox}^o$$

$$(c_{Red})_{x=0} = c_{Red}^o \left(1 - \frac{i}{i_{d,a}}\right), \quad i_{d,a} = k_{Red} \cdot c_{Red}^o$$

$i_{d,k}$, $i_{d,a}$ — odpowiednio, katodowa i anodowa gęstość dyfuzyjnego prądu granicznego

k_{Ox} , k_{Red} — odpowiednie stałe prądu dyfuzyjnego.

Zależność (\star) można również przedstawić w postaci:

$$\eta' = E - \left[E_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(c_{Ox})_{x=0}}{(c_{Red})_{x=0}} \right] - \left[\frac{RT}{zF} \ln \frac{(c_{Red})_{x=0}}{(c_{Ox})_{x=0}} \cdot \frac{c_{Ox}^o}{c_{Red}^o} \right]$$

Dwa pierwsze wyrazy prawej strony tego równania wyrażają właściwe nad napięcie reakcji przejścia, zwane również nad napięciem aktywacyjnym. Ostatni wyraz określa siłę elektromotoryczną ogniwa stężeniowego bez przenoszenia, gdy składniki układu redoks mają w jednej przestrzeni ogniwa stężenia $(c_{Ox})_{x=0}$ i $(c_{Red})_{x=0}$, w drugiej zaś — stężenia c_{Ox}^o i c_{Red}^o . Nad napięcie określane tym wyrazem uwzględnia dodatkowe zużycie pracy elektrycznej związane ze zmianami stężenia przy elektrodzie. Ten rodzaj nad napięcia nazwał Nernst nad napięciem stężeniowym.

Natężenie pola elektrycznego — jest to strumień energii elektrycznej przepływającej przez jednostkowy przekrój elektrody, A/cm^2 , albo stosunek napięcia do powierzchni elektrody przy stałym jej oporze $R = \text{const}$, $V/cm^2 \cdot \Omega$.

Polaryzacja elektrolityczna — zmiana potencjału elektrody w półogniwie spowodowana zmianami chemicznymi na elektrodach. Polaryzacja anodowa — zmiana potencjału w kierunku większej wartości. Procesy wywołane przejściem przez granicę faz: przewodnik metaliczny/elektrolit, prądu anodowego (lub katodowego) większego niż prąd wymiany; polegają one na odchyleniu półogniwa od stanu równowagi w wyniku powolnego przebiegu jednego lub kilku stadiów procesu elektrodowego.

Plateau krzywej polaryzacji — w przybliżeniu poziomy odcinek krzywej polaryzacji ($di/dE \approx 0$) świadczący o dyfuzyjnym charakterze procesu.

Potencjał anody — napięcie zmierzone względem elektrody odniesienia, np. względem *NEK*, *NEW*, itp.

Pierwotny rozdział prądu — rozkład gęstości prądu zależny wyłącznie od kształtu i stereometrii układu elektrochemicznego. Nie zależy od właściwości elektrolitu i oznacza, że: (1) środowisko jest jednorodne i elektrycznie izotropowe, oraz (2) przepływ prądu z elektrod do roztworu i odwrotnie nie wprowadza nieciągłości w potencjale (nie występuje polaryzacja).

Prąd graniczny — prąd dyfuzyjny, w elektroanalizie prąd, którego wartość jest w danych warunkach określana szybkością transportu depolaryzatora do elektrody. Prąd, jaki płynie w elektrolicie pod wpływem przyłożonego napięcia, stanowiący miarę szybkości, z jaką rozładowywane na elektrodzie jony mogą być do niej dostarczone wyłącznie wskutek dyfuzji.

Wartość prądu granicznego:

$$I_{lim} = \frac{D \cdot z \cdot F}{\delta} \cdot c$$

jest proporcjonalna do stężenia jonów w roztworze.

Profil (zarys) nominalny — wg PN-73/M-04250, linia przecięcia powierzchni nominalnej płaszczyzną o określonym położeniu względem tej powierzchni.

Rodzaje polaryzacji: aktywacyjna, dyfuzyjna, oporowa, reakcyjna, stężeniowa.

Rozpuszczalność — stopień rozpuszczalności; zdolność danej substancji do tworzenia z innymi substancjami mieszanin jednorodnych pod względem fizycznym i chemicznym. **R.** jest stężeniem substancji rozpuszczonej w nasyconym roztworze w danej temperaturze.

Wtórny rozdział prądu — jest zniekształconym przez czynniki wtórne pierwotnym rozdziałem prądu. Czynniki wtórne związane są z polaryzacją, która jest efektem przejścia prądu.

Wydajność prądowa — stosunek ładunku elektrycznego związanego z daną reakcją elektrodową do ogólnego ładunku płynącego przez obwód w procesie elektrolizy; gdy na elektrodzie przebiega tylko jedna reakcja **w.p.** wynosi 100%.

Uwagi:

1. Potencjały *E* podawane w pracy odnoszą się do normalnej elektrody wodorowej *NEW*.
2. Skład stali wg ASTM i warunki jej obróbki zostały podane w pracy [127], a także w języku polskim w pracy [139].

Remarks:

1. Potentials E used in this work are referred to standard hydrogen electrode *SHE*.
2. Composition and treatment conditions of steels acc. to ASTM are given in [127] and also in [139] in Polish.
3. ECP stands for "electropolishing".
4. RDE stands for "rotating disk electrode".

1. WSTĘP

Praca niniejsza dotyczy technologii uważanej przez mechaników za swoistą w grupie obróbek niekonwencjonalnych. Jej celem jest syntetyczne ujęcie zagadnień elektrochemicznych/fizykochemicznych i mechanicznych związanych z procesem elektropolerowania. Nie ma takiego opracowania. Jednym z powodów takiego stanu jest to, iż pomimo bardzo licznych prac, artykułów i patentów, nie udało się dotychczas sformułować jednolitej teorii polerowania elektrolitycznego. Za punkt wyjścia można by przyjąć hipotezę Elmore'a i teorię dyfuzji Wagnera. Analizując granicę faz metal/roztwór elektrolitu, autor postanowił rozszerzyć dyfuzyjną teorię elektropolerowania o zagadnienia adsorpcji. W pracy przedstawiono stan badań opierając się przede wszystkim na teorii dyfuzji. Spotykane w niektórych opracowaniach różne inne hipotezy procesu elektropolerowania nie znajdują obecnie żadnego odzwierciedlenia w najnowszych publikacjach. Autor nie wymienia tamtych hipotez w pracy. Nie załączono również podręcznikowego podziału obróbki erozyjnej na poszczególne rodzaje, uważając to za zbędne powielanie. Prezentując poszczególne zagadnienia, autor podaje własne propozycje, badania teoretyczne, jak i wyniki badań doświadczalnych, w konfrontacji z dotychczasowym postępowaniem prac w tej dziedzinie, w celu uzyskania spójnej całości. Poddając analizie literaturę z tego zakresu, czytelnik może stwierdzić na ile to się powiodło.

Część wyników badań doświadczalnych prezentowanych w niniejszej dysertacji została wykonana podczas pobytu autora na stypendium Fulbright'a w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, w Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley CA. Z tego właśnie względu niektóre stale podawane w pracy mają oznaczenia amerykańskie.

Praca dotyczy elektropolerowania stali, chociaż wiele zagadnień w niej diskutowanych można odnieść do większości metali i stopów stosowanych w technice. Wiele metali można polerować chemicznie. Próby chemicznego polerowania stali nie dają zadowalających wyników. Konieczne jest więc stosowanie elektropolerowania, a więc procesu z udziałem prądu elektrycznego.

Jak wykazano w pracy, próby przenoszenia wniosków z układu Cu/H_3PO_4 na elektropolerowanie stali są co najmniej ryzykowne. Wynika stąd również zainteresowanie autora tą tematyką. Znalazły się więc w pracy zarówno zagadnienia podstawowe, typowe dla chemii, elektrochemii, jak i stosowane, dotyczące technologii, badań mechanicznych i eksploatacyjnych. W każdym jednak przypadku, autor rozważając i analizując zagadnienia podstawowe ma na względzie efekt obróbki, charakterystyczny dla polerowania, wzbogacony o cechy nieznanne w przypadku polerowania mechanicznego. O tej różnicy świadczą w szczególności przytoczone wyniki badań ze spektroskopii elektronowej Augera.

Celem niniejszej pracy jest połączenie wysiłków i badań zarówno teoretyków jak i praktyków w jedną całość. Doświadczenia badawcze autora wskazują, iż takie spojrzenie na proces elektropolerowania może dać znaczne korzyści, w szczególności dla praktyki przemysłowej.

2. ROZWÓJ BADAŃ W ZAKRESIE ELEKTROPOLEROWANIA

Pierwsze próby otrzymywania wypolerowanych elektrochemicznie powierzchni srebra przeprowadził w roku 1911 Špitalski [268, 343], natomiast prace naukowe z zakresu elektropolerowania przedstawił P. Jacquet [146-148] w latach trzydziestych naszego stulecia. Powodem przeprowadzenia dogłębnych badań elektropolerowania były problemy pojawiające się przy obróbce precyzyjnych elementów z czystego niklu z przeznaczeniem do lamp elektronowych [298]. Należało w tym przypadku drogą chemiczną lub elektrochemiczną otrzymać taką powierzchnię, której jakość mogłaby być porównywalna z jakością powierzchni otrzymywanych drogą polerowania mechanicznego. Co więcej, tak otrzymane powierzchnie nie mogły mieć wad związanych z deformacją części oraz zanieczyszczeniem warstwy wierzchniej środkami polerującymi. Prowadzone badania dały pozytywny wynik. W wyniku tych prac Jacquet'owi udało się dobrać warunki elektrolitycznego polerowania niklu. Okazało się również możliwe dobranie warunków elektropolerowania innych metali, jak miedź, aluminium, żelazo, molibden, ołów [149]. Fakt ten nie byłby zapewne tak znamienity, gdyby Jacquet nie miał możliwości przeprowadzania systematycznych badań elektrolitycznego polerowania złądów metalograficznych [25, 72, 156, 174, 210]. Pierwsza publikacja na temat mikrostruktury złądu otrzymanego bez polerowania mechanicznego ukazała się w roku 1935 [148]. Metodą elektrolitycznego polerowania przygotowano złąd miedzi o powierzchni 1 cm^2 .

Jakość tego złądu okazała się szczególnie nadająca się do obserwacji mikroskopowych. Od tego czasu ten sposób obróbki znalazł zastosowanie do wszystkich stosowanych w technice metali i wielu stopów [1, 13, 24, 29, 40-43, 46-48, 58-61, 68-83, 88, 89, 101-105, 112, 145, 154-166, 172-175, 200-208, 218-222, 228-234, 243-253, 275, 281, 285-293, 295-302, 313-319, 325, 335-338, 342-346, 348-358, 360-363, 372, 373, 381-388, 390, 392, 399, 400].

Obecnie metoda elektropolerowania stosowana jest w laboratoriach metalograficznych i metalofizycznych i to zarówno w wersji pierwotnej, jak i z zastosowaniem przyrządów i urządzeń automatycznych [152-154, 173, 174, 352].

Polerowanie elektrolityczne znalazło zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu maszynowego, w produkcji aparatury i urządzeń chemicznych, spożywczych, elektronicznych, próżniowych i innych. Obrabiane są metale i stopy. Przedmioty z nich wykonane mogą mieć różne kształty i wielkości powierzchni, wynoszące do kilku metrów kwadratowych.

Pierwsze prace dotyczące przemysłowego stosowania polerowania elektrolitycznego pojawiły się w roku 1940 i publikowane były przez Fausta i współpracowników z Battelle Memorial Institute [71-73, 83]. Okres drugiej wojny światowej przyczynił się szczególnie do rozwoju tej metody obróbki powierzchniowej, ze względu na deficyt siły roboczej występujący przy pracochłonnych obróbkach wykończających. Pojawiły się liczne patenty i opracowania dotyczące warunków i parametrów procesu elektropolerowania stali kwasoodpornych, stali węglowych, miedzi i jej stopów, aluminium i jego stopów i inne. Badania przeprowadzone we Francji w roku 1942 miały inny cel [54, 147]. Dotyczyły one

stanu powierzchni po obróbce, wpływu polerowania elektrolitycznego na tarcie, zużycie, granicę wytrzymałości i odporność na korozję. Pozwoliły one na ukazanie dodatnich cech tego rodzaju obróbki powierzchniowej.

Dalsze badania miały na celu stworzenie jednolitej teorii procesu. Pojawiło się wiele hipotez [185, 268, 352], spośród których hipoteza Elmore'a [123, 128, 352, 374-377] zasługuje na szczególną uwagę. Jej analizą zajmował się m.in. Wagner [190, 374-377], tworząc teorię dyfuzji [257]. Pomimo wieloletnich badań prowadzonych bardzo wnikliwie przez licznych badaczy z wielu krajów, nie udało się dotychczas stworzyć jednolitej teorii polerowania elektrolitycznego [185]. W szczególności zajęto się więc kinetyką procesów dyfuzyjnych [8, 10, 36, 45, 48, 98, 99, 106-109, 167, 178-186, 193-197, 213-217, 230-234, 241, 242, 269, 283-286, 300, 308-311, 327, 333, 364, 365, 393, 397] zachodzących na granicy faz metal/roztwór elektrolitu. Badano również konwekcję i to zarówno naturalną [8, 10, 48, 109, 136, 231, 241, 242, 315-318, 320-323, 376, 389], jak i wymuszoną [231-233]. Liczne prace poświęcone były problemom transportu masy [10, 32, 42, 57, 63, 87, 90, 109, 152, 153, 169, 250, 254-256, 315-317, 367] bardzo często z użyciem wirującej elektrody, jak też i w komorze przepływowej. Inną ważną grupą prac były badania prowadzone w zakresie rozdziału prądu i metalu [2, 4, 5, 7, 10, 21, 35-39, 52, 64, 65, 67, 84, 94, 113, 126, 133-135, 164, 171, 176, 191, 226, 227, 251, 258-260, 271, 277, 278, 282, 294, 301, 311, 324, 326, 327, 333, 376-380]. W niektórych pracach zajęto się powiązaniem czynników elektrochemicznych z parametrami geometrycznymi powierzchni [38, 39, 84, 191, 194-198, 264, 311, 369-372, 393].

Do badań procesu elektropolerowania używano różnych technik, jak np. holografie [312], badania elipsometryczne „in situ” [261, 280], badania powierzchni elektropolerowanych „in situ” [103, 251, 299], filmowanie procesu specjalną kamerą [109]. Próbowano modyfikować proces elektropolerowania poprzez wprowadzanie ultradźwięków [318], które powodują wzrost wydajności obróbki, przy równoczesnym polepszeniu efektów ekonomicznych oraz jakości powierzchni obrabianej [265]. Często stosowana bywa obróbka bipolarna [243-247, 265], tj. prądami przemiennymi. Zaletą tej metody jest zmniejszenie grubości warstw przyelektrodowych, a tym samym zwiększenie wydajności obróbki i zmniejszenie energochłonności. W obróbce bipolarnej, w okresie gdy przedmiot jest katodą, następuje częściowe lub całkowite roztrawienie trwałej warstewki przyelektrodowej, natomiast w okresie dodatniej jego biegunowości następuje szybki proces obróbki. Czas dodatniej polaryzacji przedmiotu jest zwykle pięcio- do dziesięciokrotnie dłuższy niż polaryzacji ujemnej, przy równoczesnym, znacznym obniżeniu anodowej gęstości prądu w okresie odwrócenia kierunku przepływu prądu. Konfrontując jednak koszt urządzeń do obróbki bipolarnej z efektami obróbki, charakteryzującymi się nieraz pogorszeniem uzyskiwanej powierzchni należy stwierdzić, iż metoda ta nie znalazła szerokiego zastosowania. Alternatywą dla obróbki bipolarnej wydaje się być odpowiednie sterowanie warunkami hydrodynamicznymi [127, 364]. Jest to sposób tańszy, zapewniający przy tym uzyskanie lepszej jakości powierzchni.

Wreszcie należy wymienić wpływ niewielkiej nawet ilości jonów w elektrolicie, które mogą polepszyć sprawność procesu [9], albo też wprowadzić zakłócenia [347], jak ma to miejsce w przypadku pojawienia się jonów Cl^- w układzie Cu/H_3PO_4 . Tak więc pomimo bardzo szerokich badań [38, 39, 45, 54-56, 69, 117, 120, 178, 184-186, 211-214, 223, 257, 262-264, 385, 394-399], wiele zagadnień wydaje się być nie rozwiązanych bądź kontrowersyjnych [2-5, 16, 98, 99, 279].

3. CZYNNIKI WARUNKUJĄCE PROCES ELEKTROPOLEROWANIA

Proces elektropolerowania jest jednym ze sposobów wykończającej obróbki powierzchni, pozwalający otrzymać charakterystyki powierzchni zbliżone ze względu na większość właściwości eksploatacyjnych do optymalnych.

W odróżnieniu od innych sposobów obróbki mechanicznej i elektrofizycznej, elektropolerowanie daje powierzchnię o swoistej mikrostrukturze. Powstają bardzo łagodne faliste nierówności znacznie oddalone od siebie. Promienie krzywizny wierzchołków są dziesiątki razy większe niż przy szlifowaniu — występują małe kąty pochylenia nierówności. Taka mikrostruktura przedmiotu wpływa na obniżenie współczynnika tarcia, zwiększenie wytrzymałości zmęczeniowej części, pozwala na otrzymanie bardzo wysokiej czystości powierzchni, powoduje polepszenie aero- i hydrodynamicznych właściwości, poprawę stykowej rezystancji elektrycznej, itd. [72, 105, 111, 149, 243-247, 352]. Powierzchnię elektropolerowaną cechuje brak zarysowań, naprężeń, szczątków metalu i osadzonego ścierniwa w podłożu, lepsza odporność na korozję powierzchni bez pokrycia galwanicznego, jak i polepszenie przyczepności i gładkości powłok galwanicznych i innych powłok nałożonych na powierzchnię obrabianą tą metodą. Spośród innych cech tych powierzchni należy podkreślić większy współczynnik odbicia światła i ciepła oraz lepszą emisyjność elektronów z powierzchni metalu służącego jako katoda w lampach elektronowych [298].

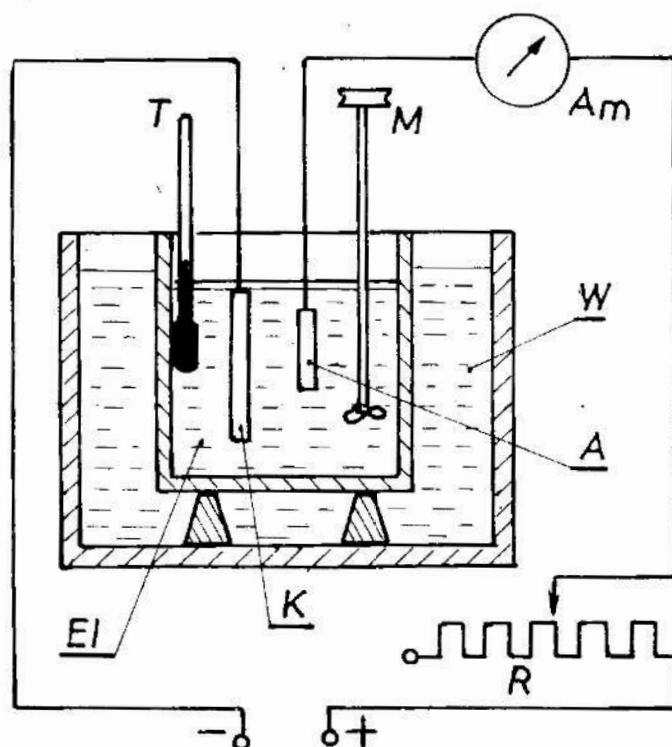
Oprócz wymienionych powyżej zalet, proces elektropolerowania może ujawnić defekty, skazy i pęknięcia powierzchniowe oraz wtrącenia niemetaliczne. W takich przypadkach elektropolerowanie jest dobrym narzędziem kontrolnym, często stosowanym w analizie struktur metalograficznych.

Aby osiągnąć wymienione powyżej cechy powierzchni, niezbędna jest znajomość i przestrzeganie warunków procesu, czynników wpływających jak i zakłócających proces elektropolerowania. Rozdział niniejszy poświęcony jest próbie dokonania analizy tych czynników w oparciu zarówno o doniesienia literaturowe jak i badania własne autora.

3. 1. Analiza czynnikowa

W warunkach elektropolerowania, metalowy przedmiot podłączony jako anoda ulega wygładzeniu i wyblyszczeniu. Schemat aparatury do elektropolerowania wg Jacquet'a [146] przedstawiono na rys. 3. 1.

Pierwsze badania dotyczyły polerowania elektrolitycznego miedzi i jej stopów. Od tego czasu metodą prób i błędów przebadano większość metali i stopów o przeznaczeniu technicznym, stosując różne elektrolity i dodatki. Wyciągane wnioski jak i budowane na ich podstawie hipotezy dotyczą w szczególności układu Cu/H_3PO_4 . Nie zaproponowano dotychczas żadnej jednolitej teorii, która dawałaby racjonalną podstawę do zaprojektowania procesu elektropolerowania. Krzywe polaryzacji, które mają zasadnicze znaczenie w procesie



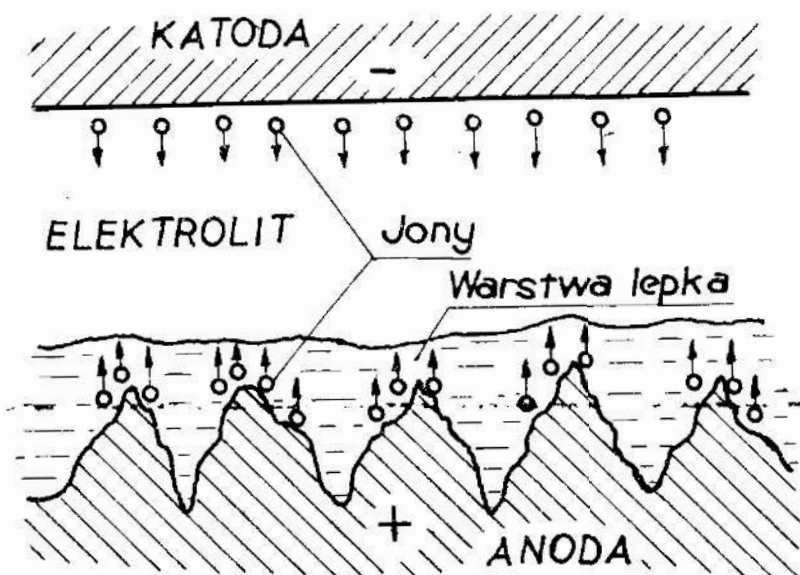
Rys. 3. 1. Schemat urządzenia do elektropolerowania wg Jacquet'a [149]: *T* — termometr, *M* — mieszadło, *Am* — amperomierz, *A* — anoda, *K* — katoda, *W* — woda chłodząca, *El* — elektrolit, *R* — rezystor

Fig. 3. 1. Arrangement scheme to ECP, acc. to Jacquet [149]: *T* — thermometer, *M* — agitator, *Am* — amperometer, *A* — anode, *K* — cathode, *W* — cooling water, *El* — electrolyte, *R* — resistor

elektropolerowania miedzi i jej stopów [185], w dużo mniejszym stopniu mogą być wykorzystywane przy projektowaniu procesu elektropolerowania stali [130, 137], ze względu na możliwość wystąpienia w tym procesie nadnapięcia reakcji [22]. Tymczasem praktyczny aspekt procesu w zastosowaniu przemysłowym dotyczy elektropolerowania stali.

Zasadniczy postęp w wyjaśnieniu mechanizmu elektropolerowania w oparciu o układ Cu/H_3PO_4 dała teoria dyfuzji Wagnera [120, 257, 374-377, 385, 394]. Ustalono mianowicie, że istnieje silna zależność pomiędzy gęstością prądu anodowego a potencjałem anody podczas aktywnego roztwarzania miedzi. Następnie występuje przejście do prądu granicznego [30, 69, 104-185, 327, 333] w szerokim zakresie potencjału anody (plateau prądowe na odcinku około 1 V dla Cu). Po tym następuje dalsza silna zależność gęstości prądu anodowego od potencjału anody w zakresie potencjałów, gdzie obserwowane jest uwalnianie tlenu i wzrost „gazowania” anody [9, 252, 253, 286].

Wyglądanie i wyblyszczanie anody następuje w zakresie plateau krzywej polaryzacji jak i powyżej. Szybkość procesu roztwarzania anody na poziomie prądowego plateau kontrolowana jest dyfuzją [48, 50, 56, 68, 83, 117, 178, 185, 190, 195-197, 257, 269, 352, 374-377, 385, 393], w której wyróżnia się dwa procesy dyfuzyjne (rys.3. 2):



Rys. 3. 2. Tworzenie się lepkiej warstwy anodowej i rozkład jonów w przestrzeni elektrodowej

Fig. 3. 2. Anodic sticky layer formation and ions distribution in the electrode space

- proces dyfuzji jonów metalu od anody,
- proces dyfuzji akceptorów (jonów lub cząstek, z którymi jony metalu są związane w roztworze).

Oba wymienione procesy dyfuzji zachodzą w warstwie lepkiej [11-15, 45-50, 56, 69, 71-73, 93, 105, 115-119, 144-149, 178-180, 261, 312, 359, 375]. W procesie elektropolerowania pożądane jest zapewnienie odpowiednich warunków hydrodynamicznych, w tym naturalnej, bądź częściowej, wymuszonej konwekcji [8, 10, 48, 109, 136, 230-233, 241, 242, 315-321, 376, 389] (wymuszony przepływ laminarny).

W warunkach odpowiadających elektropolerowaniu na powierzchni przedmiotu-anody tworzy się warstwa podwójna, składająca się z cienkiej, przezroczystej błonki produktów reakcji, ściśle przylegającej do powierzchni metalu, oraz znacznie grubszej, przesyconej warstwy lepkiej. Mając na uwadze, że sam roztwór elektrolitu do polerowania ma dużą lepkość, fizykochemiczne własności warstwy lepkiej przyciągnęły uwagę wielu badaczy. Bardzo istotnymi wydają się rola i znaczenie warstwy lepkiej w mechanizmie elektropolerowania, jak również takie właściwości tej warstwy jak lepkość, przewodnictwo elektryczne, gęstość, skład, stężenie, pH , itp. Odrębnym zagadnieniem jest natura transportu jonów poprzez warstwę lepka, dyfuzyjność i szybkość dyfuzji jonów, stężenie produktów reakcji w warstwie lepkiej i wpływ przepływu elektrolitu na całkowitą szybkość roztwarzania metalu [10, 32, 42, 57, 63, 87, 90, 91, 109, 169, 250, 254, 315-317, 367].

Z punktu widzenia elektrochemii ważne są reakcje występujące na anodzie w trakcie anodowego roztwarzania metalu w stanie aktywnym i pasywnym oraz mechanizm pojawiania się prądu granicznego w szerokim zakresie potencjałów anodowych.

Mechanizm elektropolerowania można rozpatrywać w skali makro- (wyrównywanie występow w postaci chropowatości), oraz w skali mikroskopowej (zanikanie struktury krystalograficznej metalu — wybłyszczenie).

Na podstawie przeglądu wielu prac [1, 12, 13, 24-26, 39-43, 45, 68-83, 101-105, 107-150, 178-186, 203, 218-223, 236-248, 315-326, 352, 391-395, 398-400] można wyróżnić następujące czynniki wpływające na proces elektropolerowania metali:

- skład elektrolitu, jego stężenie, własności fizyko- i elektrochemiczne,
- temperatura pracy elektrolitu,
- prędkość elektrolitu względem anody,
- charakterystyka materiału obrabianego,
- odległość pomiędzy anodą i katodą,
- obliczeniowa gęstość prądu,
- wielkość i kształt katody,
- wielkość i pojemność wanny.

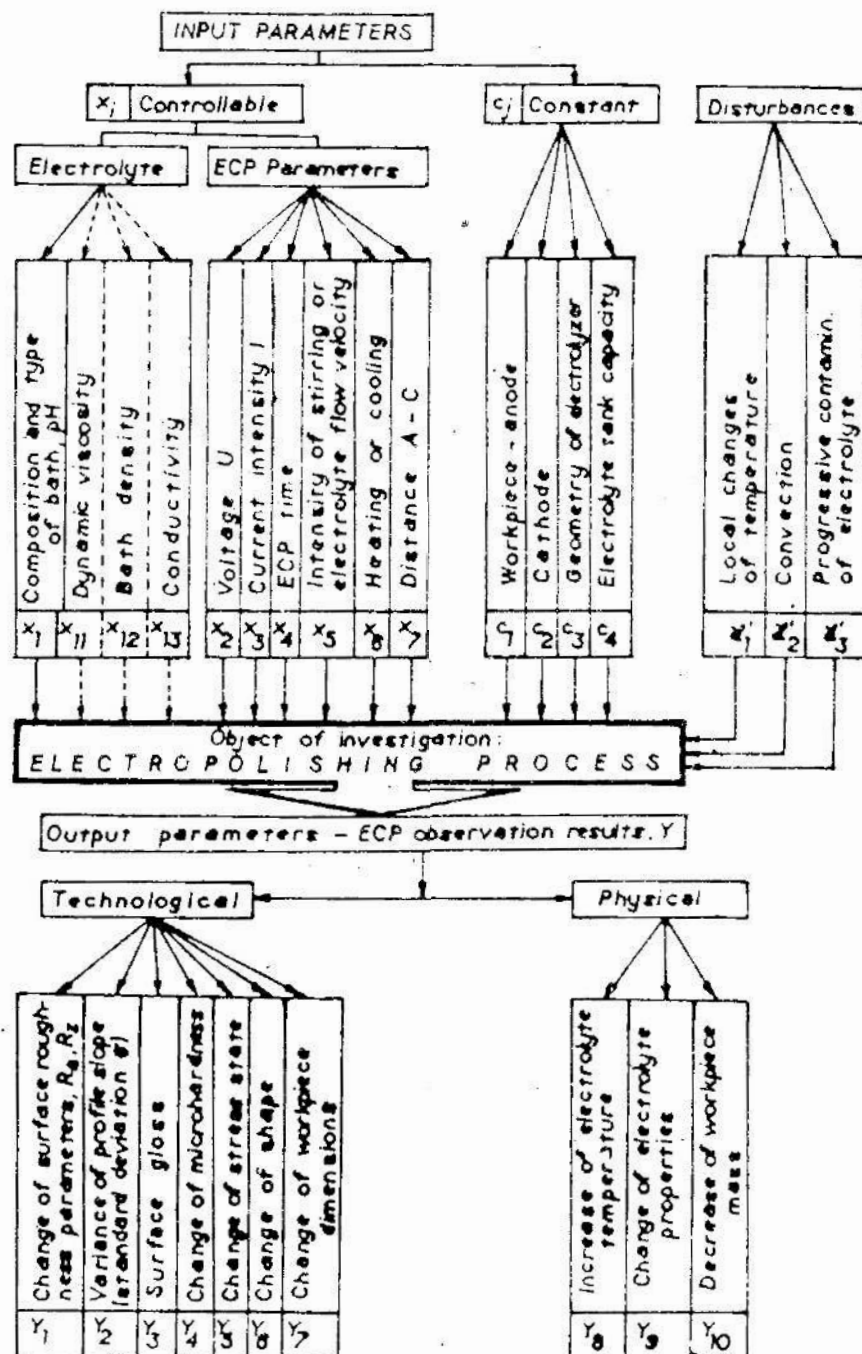
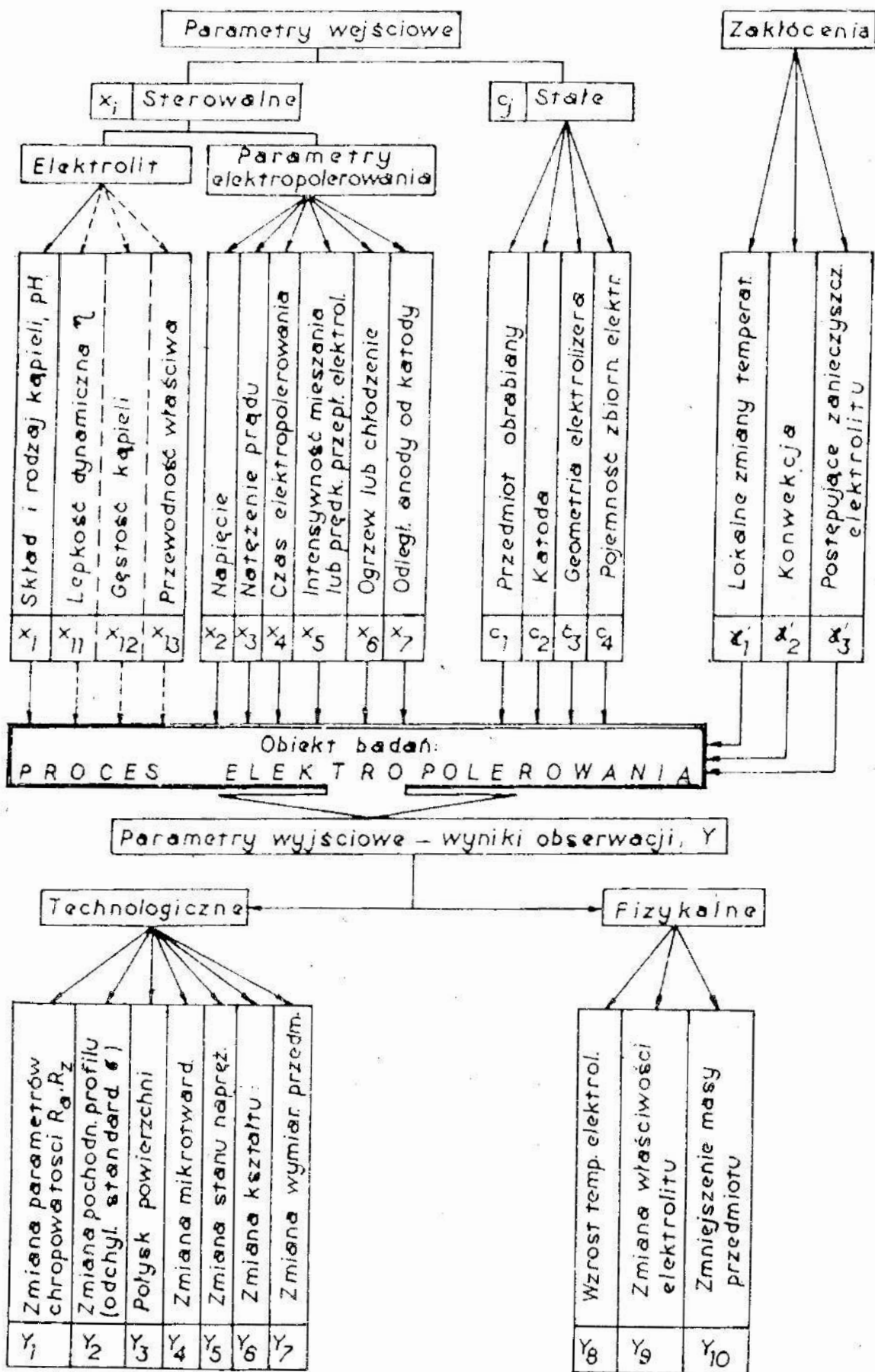


Table 1. Visual presentation of input parameters, interferences and final results of ECP



Tablica 1. Zestawienie parametrów wejściowych, zakłóceń i wyników końcowych elektropolerowania

Próby obrazowego przedstawienia wyników końcowych elektropolerowania w funkcji parametrów wejściowych i zakłóceń podano w tab. 1.

Zastosowano umowną klasyfikację parametrów stałych i sterowalnych oraz zakłóceń procesu. Oznaczając sterowalne parametry wejściowe przez x_i , stałe przez c_j , zakłócenia przez κ_k a wyniki obserwacji przez Y , można zapisać:

$$Y = f(x_i, c_j, \kappa_k)$$

dla:

$$i = 1, 2, \dots, 7$$

$$j = 1, 2, 3, 4$$

$$k = 1, 2, 3$$

oraz $Y = Y_1, Y_2, \dots, Y_{10}$.

W odróżnieniu od innych rodzajów obróbki, wiele spośród wymienionych i wyodrębnionych czynników jest ściśle od siebie zależnych i stąd konieczność ich grupowego analizowania.

3.2. Czynniki związane z elektrolitem

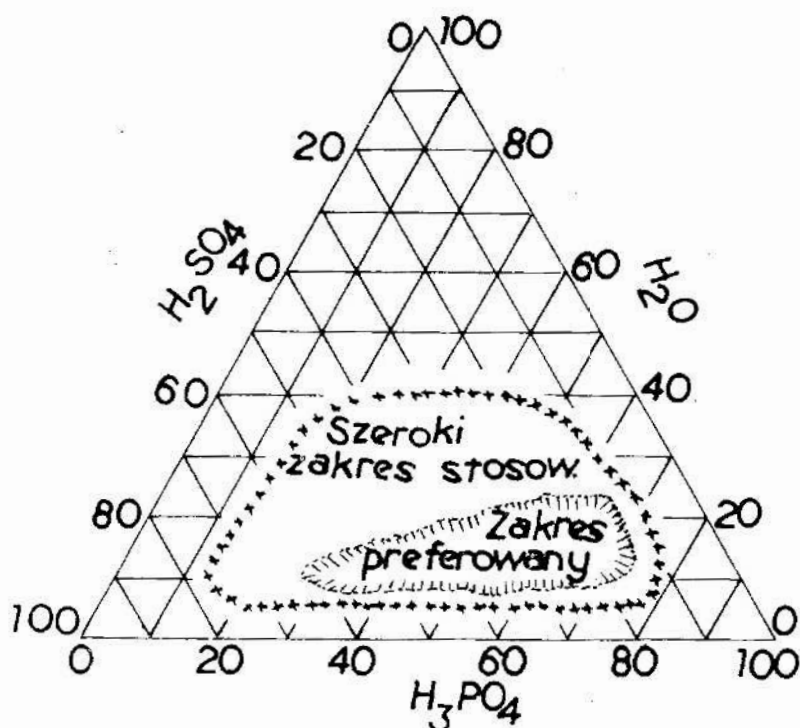
Jednym z najważniejszych, a równocześnie stosunkowo trudnych zagadnień, jest dobór składu elektrolitu do polerowania. Brak jest bowiem teorii elektrolitów [328, 329]. Próby z ustaleniem odpowiedniego składu elektrolitu są bardzo żmudne i czasochłonne. Podawane w literaturze elektrolity bardzo często nie sprawdzają się w praktyce. Elektrolity, które mają duże znaczenie i zalety eksploatacyjne podlegają najczęściej ochronie patentowej. Prowadzone badania nad znalezieniem elektrolitów uniwersalnych [82, 96, 97, 101, 306, 350, 356] pozwoliły stwierdzić, że głównymi składnikami roztworów do polerowania elektrolitycznego są kwasy H_3PO_4 i H_2SO_4 .

Wobec wspomnianych trudności z doбором elektrolitu, obecne próby koncentrują się nad doskonaleniem już istniejących elektrolitów, poprzez ich modyfikowanie. Dotyczy to głównie dodatków — środków powierzchniowo-aktywnych, inhibitorów trawienia, itp. Dobre efekty uzyskiwano z użyciem $HClO_4$. W warunkach przemysłowych może on jednak tworzyć mieszaninę wybuchową [352], w związku z czym nie jest zalecany.

Pomimo ogólnie znanego niebezpieczeństwa z użyciem kwasu nadchlorowego $HClO_4$, bywa on ciągle stosowany w warunkach laboratoryjnych [290, 319], ze względu na dobrą jakość otrzymywanej powierzchni. Zasadniczy kierunek badań to jednak dobranie odpowiednich dodatków, których niewielka ilość może znacznie poprawić efekt obróbki.

Zalecany zakres stosowanego składu kąpeli do elektropolerowania stali kwasoodpornej podano na rys. 3.3 [76].

Okazuje się, iż dla powstania warstwy lepkiej na powierzchni anody, w elektrolicie niezbędna jest pewna ilość jonów, w szczególności chromu [104, 130].



Rys. 3.3. Skład kąpeli do elektropolerowania stali 18-8, podana w % wag. [74]

Fig. 3.3. Bath composition to ECP of 18-8 stainless steel in per cent by weight, acc.to [74]

W tym celu często po sporządzeniu kąpeli poddaje się ją „przepracowaniu”. Podobny efekt „starzenia” roztworu powoduje dodatek jonów miedzi w ilości około 5 g/dm^3 kąpeli. Zmniejsza to także zapotrzebowanie energii [9, 130]. Dla zwiększenia lepkości bywa stosowana np. gliceryna [203]. Lepsze efekty przy elektropolerowaniu stali kwasoodpornych uzyskuje się jednak przez dodanie niewielkich ilości α -aminokwasów, ok. $22 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ kąpeli, [123]. W przypadku elektropolerowania stali węglowych i niskostopowych, pozytywną rolę odgrywa dodatek 6-10% wag. bezwodnika chromowego [127, 130, 149].

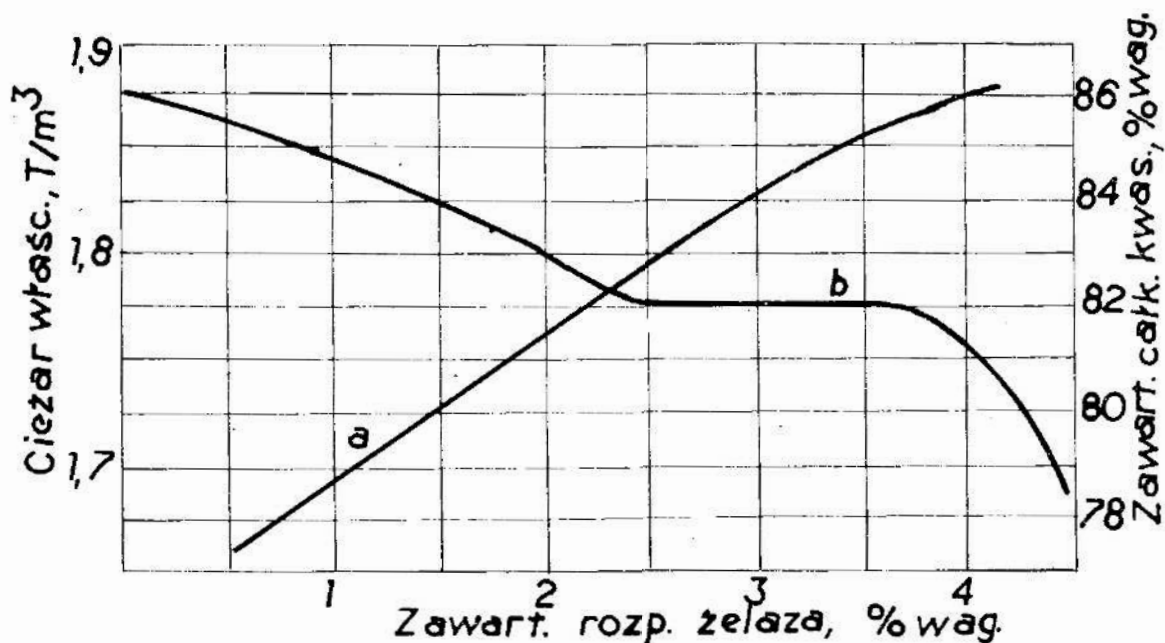
Podczas gdy ważnym parametrem w kąpielach do pokryć galwanicznych jest pH roztworu, to istotną cechą elektrolitów do polerowania jest ich lepkość. Elmore [62, 134] w badaniach procesu elektropolerowania miedzi w roztworach H_3PO_4 stwierdził ważność następującej zależności:

$$i_o t_o^{0,5} = c^c$$

W trakcie elektropolerowania rośnie stężenie jonów metalu w elektrolicie, wskutek czego zmienia się lepkość elektrolitu. Fakt ten uwzględnił Edwards [56, 134], wg którego lepkość jest związana z wyżej wymienionymi parametrami następującą zależnością:

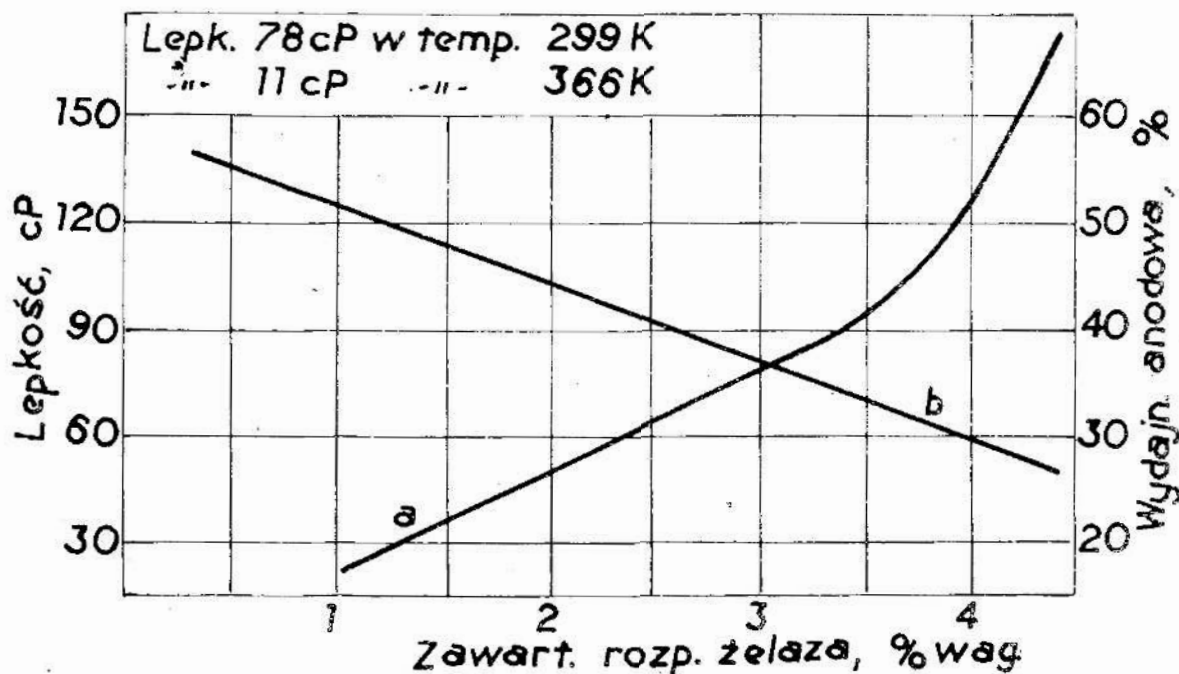
$$i_o t_o \eta^{0,5} = c^c$$

Wpływ zawartości rozpuszczonego żelaza na ciężar właściwy i kwasowość roztworu (rys. 3.4) oraz lepkość i wydajność anodową kąpeli (rys. 3.5) w procesie elektropolerowania stali zbadał Faust [74].



Rys. 3.4. Zmiana (a) gęstości, (b) całkowitej zawartości kwasów przy wzroście rozpuszczonego żelaza w kąpeli: H_3PO_4 45, H_2SO_4 41, reszta woda % wag., do elektropolowania stali 18-8, temp. 299 K, [74]

Fig. 3.4. Change of (a) density, (b) total acids content with increase of dissolved iron in the bath: H_3PO_4 45, H_2SO_4 41, H_2O balance in % by weight, to EPC of 18-8 stainless steel, temp. 299 K, acc. to [74]

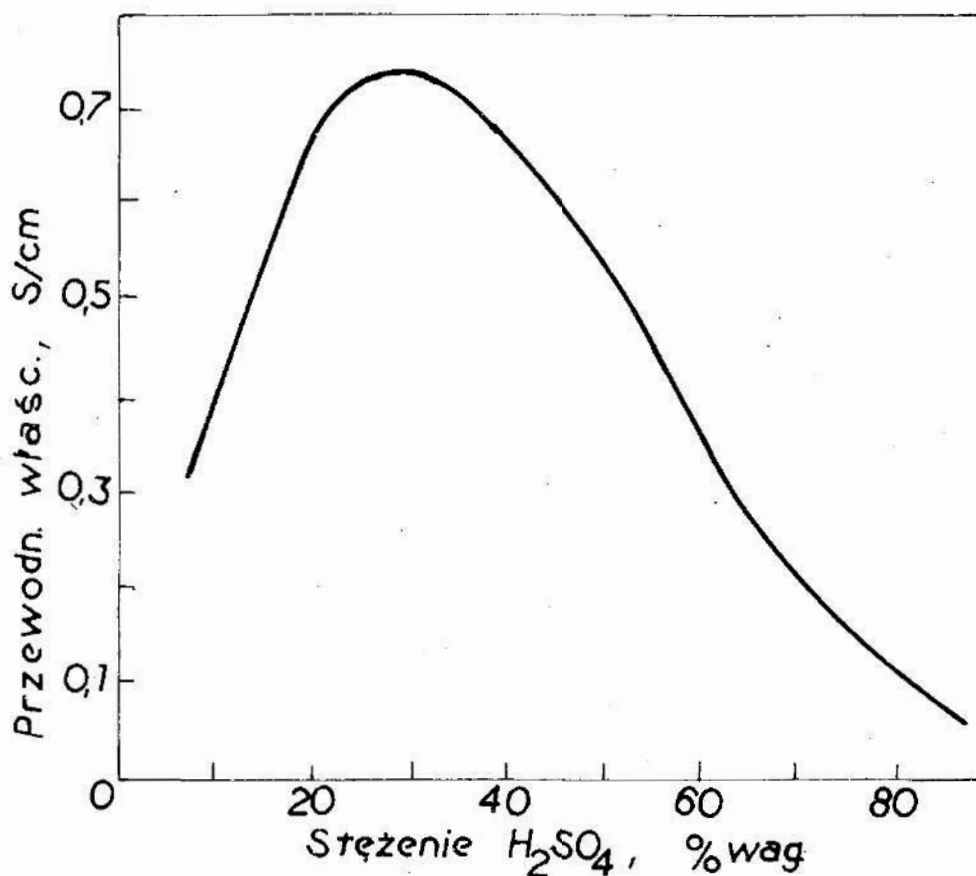


Rys. 3.5. Zmiana (a) lepkości, (b) wydajności prądowej przy wzroście zanieczyszczenia żelazem kąpeli jak z rys. 3.4 [74]

Fig. 3.5. Change of (a) viscosity, (b) current efficiency with iron contamination increase of the bath of data as in Fig. 3.4 [74]

Z praktyki wiadomo, że przy 3% wag., a wg [71 - 73, 86] 6% wag. lub 10 g/dm^3 [54] zawartości masy metalu w elektrolicie, jego własności na tyle ulegają zmianie (lepkość, przewodność), że proces polerowania ustaje. Należy wówczas poddać elektrolit regeneracji lub wymienić go na nowy. Podnosi to koszty operacji, gdyż najpoważniejszym składnikiem kosztów są koszty środków chemicznych [132, 156, 166].

Przewodność właściwa elektrolitów zależy od stopnia dysocjacji i ruchliwości jonów dodatnich i ujemnych. Przykładową zależność przewodności właściwej, w *simensach na centymetr*, od stężenia kwasu siarkowego [123, 203] przedstawiono na wykresie (rys. 3.6).

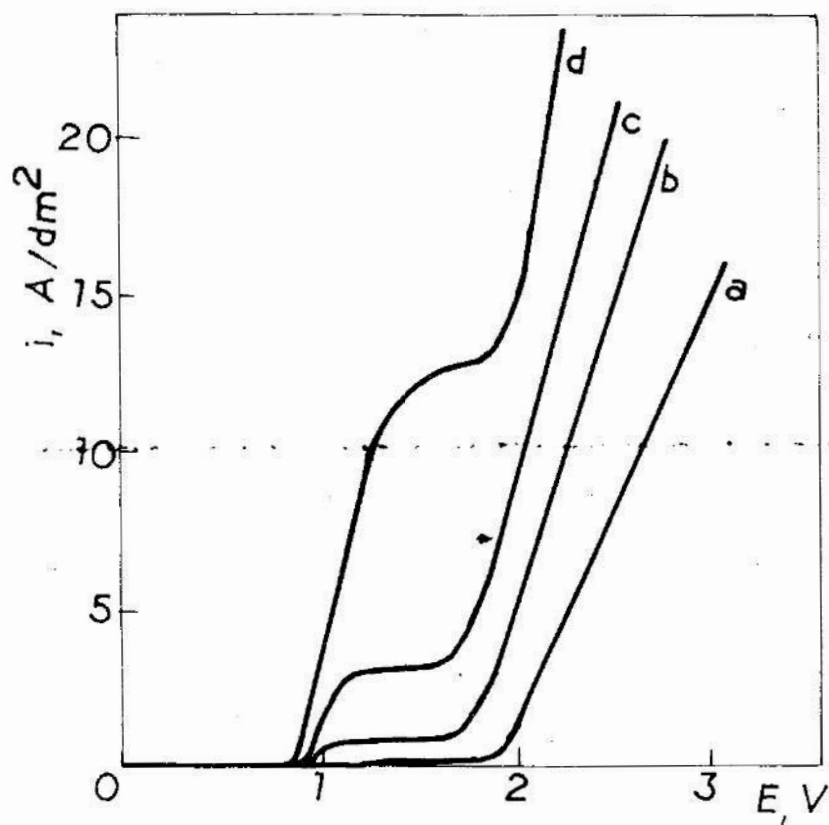


Rys. 3.6. Zależność przewodności właściwej od stężenia kwasu H_2SO_4 w warunkach normalnych, [123, 203]

Fig 3.6. Dependence of conductivity on H_2SO_4 concentration at normal conditions, acc. to [123, 203]

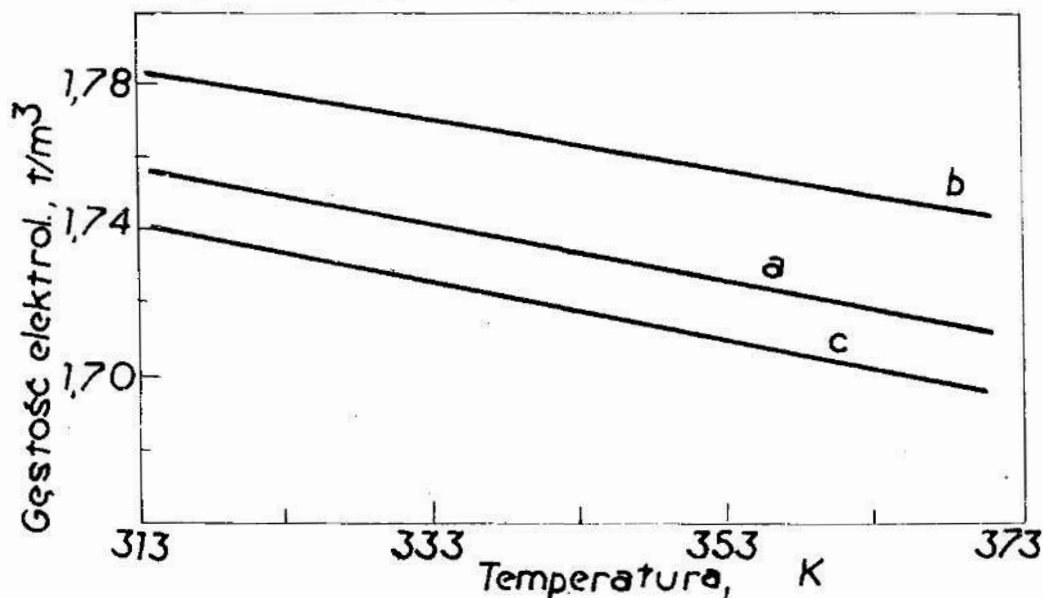
3.3. Wpływ temperatury i mieszania elektrolitu

Temperatura pracy elektrolitu odgrywa ważną rolę (rys. 3.7).



Rys. 3.7. Zmiana wielkości prądu granicznego pod wpływem temperatury, zmierzona na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową podczas elektropolerowania stali węglowej 1028, $\omega = 50$ rad/s, elektrolit: H_3PO_4 70, H_2SO_4 12, CrO_3 9% wag. o temperaturze (a) 293 K, (b) 313 K, (c) 333 K, (d) 353 K, [127]

Fig. 3.7. Change of limiting current with temperature, measured on a RDE system during ECP of 1028 carbon steel, $\omega = 50$ rad/s, electrolyte composition: H_3PO_4 70, H_2SO_4 12, CrO_3 9% by weight, temp.: (a) 293 K, (b) 323 K, (c) 333 K, (d) 353 K, acc. to [127]



Rys. 3.8. Wpływ temperatury na gęstość elektrolitu (jak z rys. 3.4): (a) kąpiel nowa, (b) 2% wag. rozpuszczonego żelaza, (c) kąpiel zawierająca 2% wag. rozpuszczonego Fe po dodaniu wody, [74]

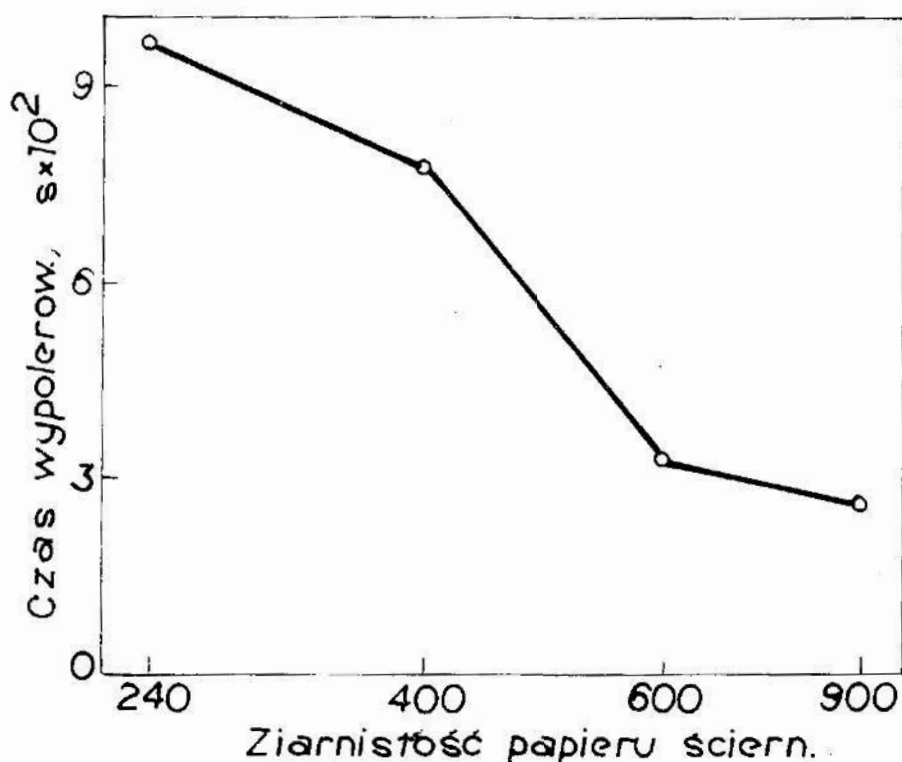
Fig. 3.8. Effect of temperature on the electrolyte density of data as in Fig. 3.4: (a) new bath, (b) Fe dissolved 2% by weight, (c) bath containing Fe 2% by weight after adding water, acc. to [74]

Przy elektroplerowaniu stali powinna mieścić się w granicach od 320 do około 370 K. Jest ona związana z rodzajem materiału obrabianego i kąpeli. Wpływa przede wszystkim na gęstość (rys. 3.8), lepkość i przewodność.

Podgrzewanie elektrolitu do odpowiedniej temperatury stosowane bywa tylko przed rozpoczęciem procesu. W trakcie procesu elektropolerowania wywiązuje się zazwyczaj taka ilość ciepła, że potrzebne bywa chłodzenie kąpeli dla jego odprowadzenia i zapewnienia optymalnych warunków termicznych procesu. Aby zapewnić równomierny rozkład temperatury w wannie i nie dopuścić do miejscowego przegrzania elektrolitu, zaleca się stosowanie mieszania, albo — lepiej jeszcze — przepływu laminarnego, aby nie dochodziło do zniszczenia warstwy lepkiej.

3.4. Materiał przedmiotu i obróbka poprzedzająca

Czynnikiem niezależnym jest materiał obrabiany. Narzuca to potrzebę doboru odpowiedniego elektrolitu i anodowej gęstości prądu. Zgodnie z literaturą [59, 116, 149, 163, 182, 184, 224, 225, 253, 338] rodzaj i stan materiału w znacznej mierze decydują o efekcie końcowym obróbki. Dotyczy to zarówno ziarnistości, struktury metalograficznej materiału [74, 352], jak i obróbki poprzedzającej. Na przykład opatentowany przez Raviva proces Limat [218, 219] uzależnia powodzenie operacji elektropolerowania od jednorodności metalograficznej, fizycznej i chemicznej materiału. Każdy rodzaj niejednorodności może być przyczyną pogorszenia jakości powierzchni. Wpływ obróbki poprzedzającej analizowany był m. in. w pracach własnych autora [123, 125, 127, 170].

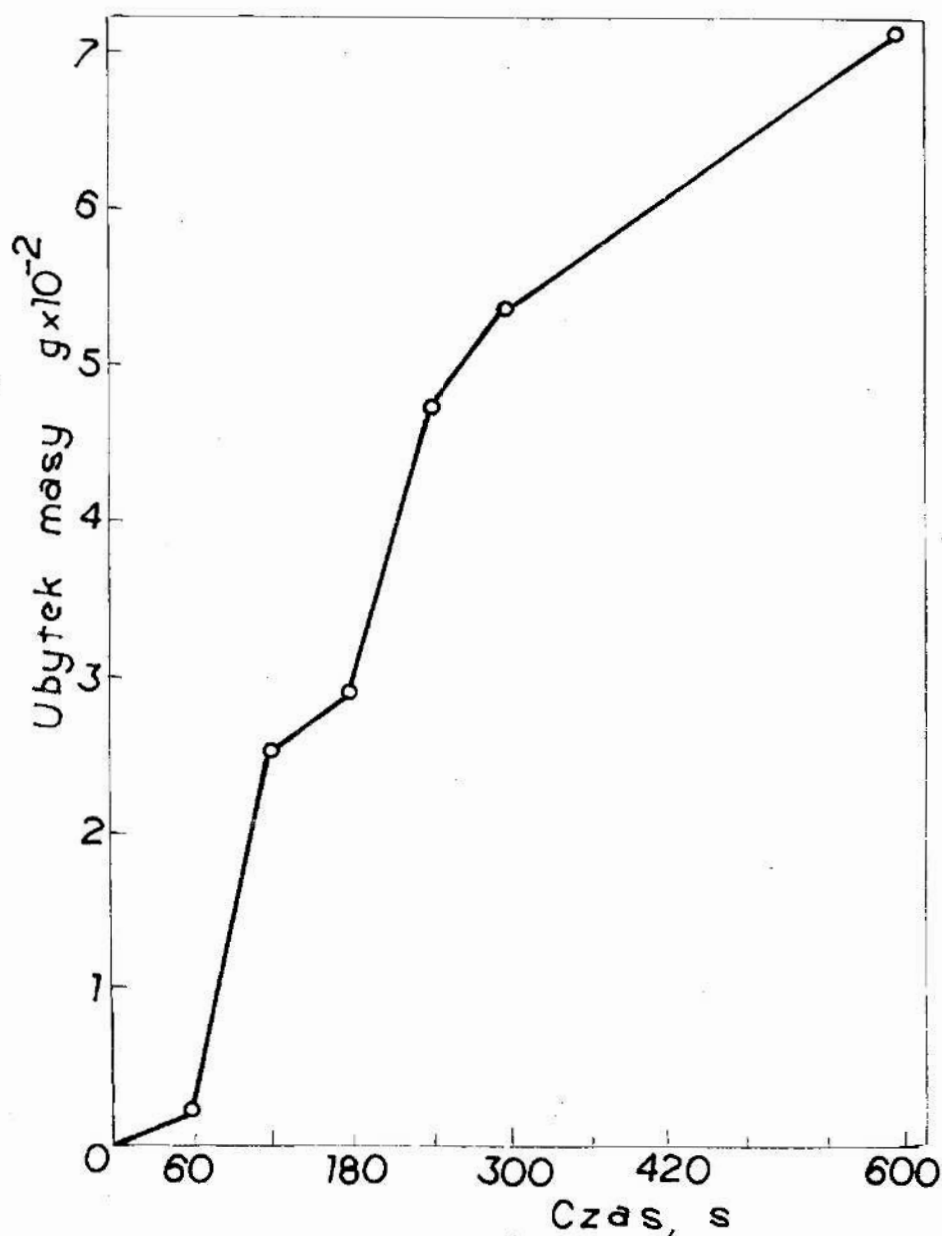


Rys. 3.9 Wpływ ziarnistości używanego parametru ściernego na czas polerowania stali węglowej (elektrolit jak z rys. 3.7), [127]

Fig. 3.9. Dependence of leveling time on paper grit number for a carbon steel [127]

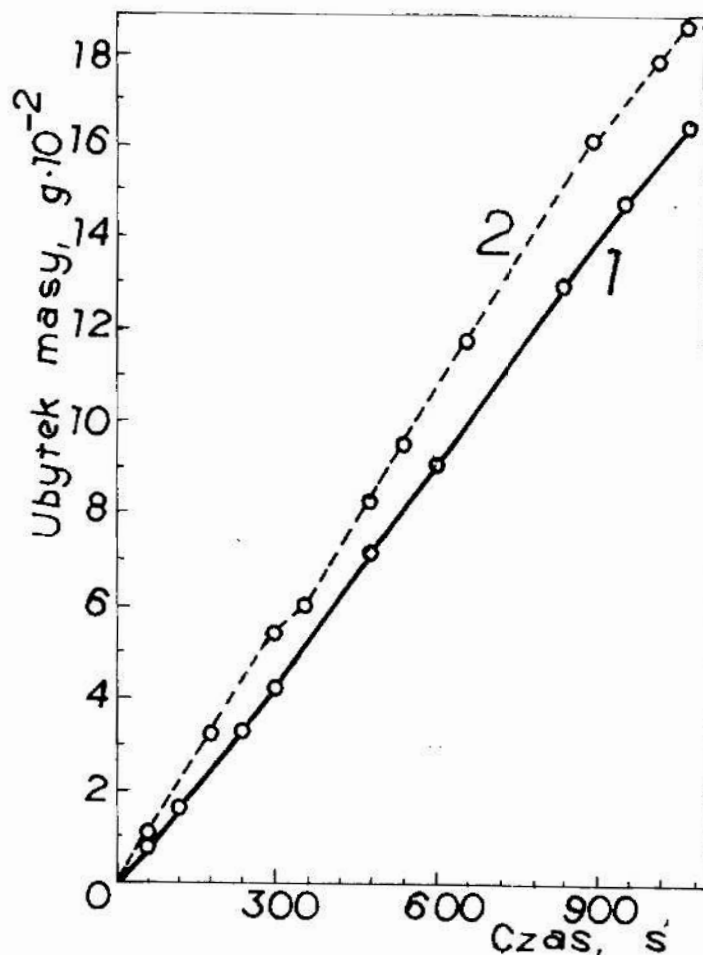
Na rys. 3.9 [127] przytoczono przykład możliwości skrócenia czasu elektropolerowania, do uzyskania $R_a \approx 0,16$, przy zmniejszaniu ziarnistości papieru ściernego użytego do przygotowania powierzchni próbek (przed elektropolerowaniem).

Ważną rolę odgrywa „historia” materiału przed elektropolerowaniem, a więc procesy odlewania, walcowania, przeciągania, kucia oraz procesy obróbki wiórowej i ścierniej. Wiadomo np., że miejsca spawów polerują się lepiej i łatwiej niż pozostały materiał [210]. Rodzaj obróbki poprzedzającej ma wpływ na szybkość ubytku masy przedmiotu. Na kolejnych rysunkach 3.10 i 3.11 pokaza-



Rys. 3.10. Wpływ czasu elektropolerowania na wielkość ubytku masy próbki ze stali węglowej 1060 w warunkach przeszlifowywania po każdej próbie: elektrolit jak z rys. 3.7, 3 V, 100 A/dm², 50 rad/s, 340 K, warunki galwanostaticzne

Fig. 3.10. Mass loss on ECP time with regrinding after each run for 1060 carbon steel, at galvanostatic control, 3 V, 100 A/dm², 50 rad/s, 340 K, electrolyte as in Fig. 3.7 [127]



▲ Rys. 3.11. Wpływ czasu elektropolerowania na wielkość ubytku masy próbki bez przeszlifowywania: 4 V, 80 A/dm², 50 rad/s, 341 K, elektrolit jak z rys. 3.7; krzywa 1 — stal węglowa 1040, krzywa 2 — stal narzędziowa 01 [127]

Fig. 3.11. Mass loss on ECP time without regrinding. Conditions: 4 V, 80 A/dm², 50 rad/s, 341 K, electrolyte as in Fig. 3.7; curve 1 — 1040 carbon steel, curve 2 — 01 tool steel, [127]

no wielkość ubytku masy w funkcji czasu elektropolerowania, mierzoną po każdorazowym przeszlifowaniu (rys. 3.10) oraz bez przeszlifowania (rys. 3.11), zakładając niezmiennosc pozostałych parametrów [127].

Ubytek masy próbki stalowej jest bardziej równomierny w przypadku jedynie elektropolerowania (rys. 3.11) niż wówczas, gdy pomiarów dokonywano po okresowym przeszlifowaniu a następnie polerowaniu elektrolitycznym (rys. 3.10). Wskazuje to na różny „stan energetyczny” powierzchni i związaną z tym różną szybkość rozpuszczania i ubytku metalu w przypadku jak na rys. 3.10, i zgodne jest z oczekiwaniami.

3.5. Odległość przedmiotu od katody

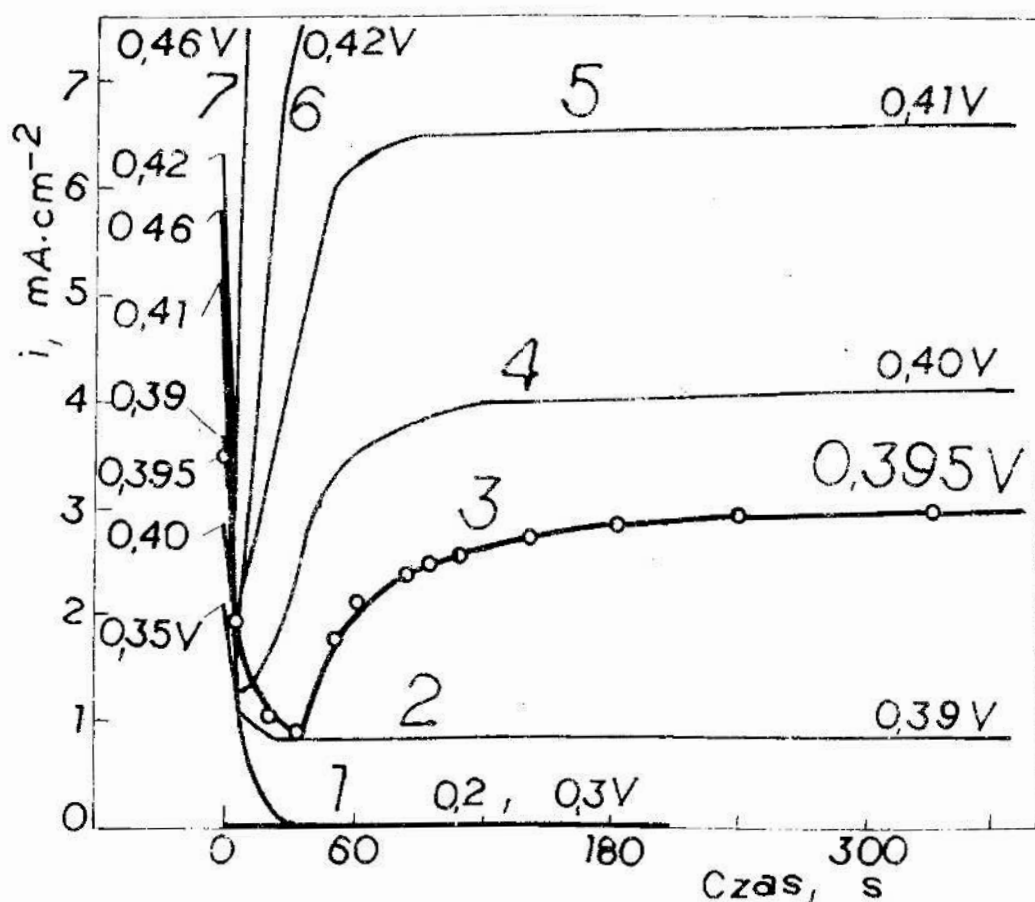
Odległość anody od katody w procesie elektropolerowania wynosi zazwyczaj od około 10 do kilkudziesięciu milimetrów. Jest wiele czynników decydujących o odległości między anodą i katodą, a zasadnicze z nich to opór warstwy elektrolitu oraz kształt i wielkość przedmiotu obrabianego. Mniejsza odległość korzystna jest ze względu na wielkość przyłożonego napięcia, ale często powoduje miejscowe przegrzanie elektrolitu, prowadząc do nadtrawienia pewnych fragmentów anody oraz powstawania ciemnych smug.

Zwiększanie odległości daje bardziej równomierne wykończenie powierzchni [123, 126]. Wraz ze wzrostem odległości rośnie jednak opór warstwy elektrolitu, co wymaga — dla zapewnienia odpowiedniej gęstości prądu — przyłożenia wyższego napięcia.

3.6. Gęstość prądu

Obok elektrolitu, obliczeniowa gęstość prądu jest jednym z najważniejszych czynników decydujących o powodzeniu operacji elektropolerowania. Analiza krzywych polaryzacji anodowej [130] wskazuje, że każdy rodzaj metalu i elektrolitu wymaga innej minimalnej gęstości prądu, przy której rozpoczyna się proces polerowania elektrolitycznego. Szczegółowym rozważaniem tego zagadnienia poświęcono rozdz. 4 niniejszej pracy.

Badania elektropolerowania stali wykazują [127], że przebiegi krzywych polaryzacji są zasadniczo różne (rys. 3.12) przed rozpoczęciem procesu polerowa-



Rys. 3.12. Zmiany gęstości prądu w czasie, w chwili włączenia prądu, zmierzone dla żelaza *ArmcO* w warunkach potencjostatycznych (elektrolit jak z rys. 3.7, temp. 343 K, 50 rad/s): krzywe 1, 2 — brak oznak polerowania, 3 — początek tworzenia się warstwy dyfuzyjnej, 4, 5 — formowanie się warstwy lepkiej, [127]

Fig. 3.12. Dependence of current density on time after switching on the circuit — region of increase of current density with potential for *ArmcO* iron, potentiostatic control, electrolyte as in Fig. 3.7, 343 K, 50 rad/s: curves 1, 2 — without any polishing, 3 — onset of sticky diffusional layer, 4, 5 — formation of sticky layer [127]

nia (odcinki opadające krzywych) i po jego rozpoczęciu (krzywe 1, 2, 3, ...). W praktyce jest to jednak (poziome odcinki krzywych) dopiero początek elektropolerowania miejscowego, w punktach najwyższej gęstości prądu. W celu pokonania nadnapięcia reakcji [5, 22, 27, 140] potrzebny jest znaczny wzrost napięcia. Obliczeniowa gęstość prądu niewiele bowiem mówi o rzeczywistym rozkładzie gęstości prądu na powierzchni polerowanego przedmiotu. O jakości powierzchni i równomierności wypolerowania — przy niezmiennych danych pozostałych — decyduje rozdział prądu na powierzchni anody. Zagadnieniu temu poświęca się oddzielny, rozdział 7 pracy.

3.7. Czynniki dodatkowe

Spośród czynników dodatkowych należy wymienić przynajmniej dwa: 1 — wybór katody, 2 — kształt i wielkość wanny z elektrolitem.

3.7.1. Dobór katody

Proces katodowy podczas elektropolerowania odgrywa nieporównanie mniejszą rolę, niż proces anodowy przy galwanicznym powlekanii metalami [203, 282]. Główną cechą, jaką powinny odznaczać się katody, jest ich odporność na chemiczne działanie kwasów lub zasad [202]. Proces zachodzący na katodzie polega na wyładowaniu jonów wodoru. Czasem na katodzie osadzają się jony metalu poddawanego elektropolerowaniu. Powierzchnia katody powinna być od dwóch do kilkunastu razy większa od powierzchni polerowanego przedmiotu — anody. Jest to podyktowane wieloma względami. Duża powierzchnia katody zmniejsza rezystancję omową i ułatwia regulowanie napięcia. Zwiększając powierzchnię katody i jednocześnie zmniejszając odległość pomiędzy anodą i katodą można zmniejszyć polaryzację. Oprócz tego, dzięki zmniejszeniu rezystancji omowej wydziela się mniej ciepła. Ułatwia to utrzymanie odpowiedniej temperatury. Przy dużej powierzchni katody możliwe jest osadzenie się na niej większej ilości jonów metalu gromadzących się w elektrolicie, przez co wydłuża się okres jego eksploatacji.

Jednakże w celu polepszenia rozkładu gęstości prądu na powierzchni anody, pożądane jest zmniejszenie powierzchni katody przy maksymalnym zwiększeniu jej odległości od anody. Zagadnienia te są dość kontrowersyjne i łączą się z pojęciem zdolności rozpraszającej elektrolizera [72, 123, 126, 171, 203, 227, 237 - 240, 260, 282, 294, 301].

3.7.2. Kształt i wielkość wanny

Wielkość, kształt i pojemność wanny są czynnikami rzadko dyskutowanymi w literaturze. Kształt elektrolizera był omawiany przez Mohlera [237 - 240]. Zarówno Mohler jak i Pinkerton [282] wskazują, że kształt i wielkość naczynia z elektrolitem wpływają na rozdział prądu i metalu. Znalazło to również odbicie w praktyce [123]. Wraz ze zmianą odległości pomiędzy anodą i katodą, przy wzroście wielkości wanny, przebieg linii sił pola elektrycznego odpowiada w znacznym stopniu rozkładowi pierwotnemu [176, 282]. Oznacza to, że w dużych wannach brak jest niwelującego wpływu polaryzacji elektrodowej [37,

108, 135, 171]. W rzeczywistości przy polerowaniu dużych przedmiotów, o odległości pomiędzy anodą i katodą decyduje bardzo często wielkość zasilacza [391]. Przy ustalonych danych pozostałych, wzrost odległości pomiędzy anodą i katodą wpływa bowiem na konieczność zwiększenia przyłożonego napięcia, w celu pokonania dodatkowego oporu warstwy elektrolitu.

3.8. Wnioski

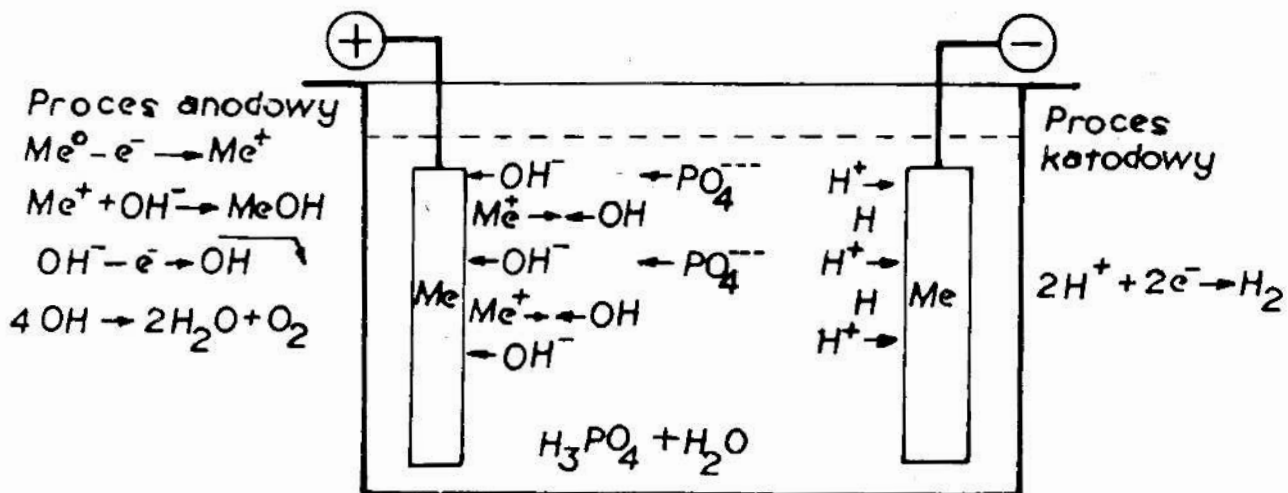
W rozdziale tym przeprowadzono ogólną analizę czynników, które mają wpływ na sam proces elektropolerowania oraz jego wynik w postaci jakości uzyskiwanej powierzchni. Analiza ta wskazuje na konieczność zajęcia się istotą procesu i charakterystykami polaryzacyjnymi, kinetyką i przemianami zachodzącymi w trakcie procesu, zagadnieniami powierzchni w skali makro- i mikro-, a więc rozdziałem prądu i ubytku metalu oraz warstwą wierzchnią, jak i aspektami praktycznego wykorzystania procesu w przemyśle.

Wiadomo obecnie, iż układ anoda-katoda-elektrolit-naczynie z elektrolitem tworzą sytem powiązanych ze sobą elementów, zwany krócej układem elektrochemicznym. Nie jest to jednak układ statyczny, ale zmieniający się pod wpływem przyłożonego z zewnątrz pola elektrycznego. Niektórzy autorzy [227] próbowali znaleźć zależność opisującą, co dzieje się z danym parametrem, podczas gdy inne zmieniają się w określony sposób. Wydaje się jednak, że zależności, które ci autorzy podali [227] są zbyt uproszczone, gdyż nie ujmują wzajemnego oddziaływania na siebie różnych czynników.

Według autora tej pracy, lepsze wyniki w kierunku uporządkowania problemów polerowania elektrolitycznego stwarza rozpatrywanie kinetyki tego procesu a także rozwiązanie zagadnień rozdziału prądu i ubytku metalu. Daje to duże możliwości sterowania jakością otrzymywanej powierzchni [123, 124, 125]. Taki właśnie sposób badania elektropolerowania stosowany był z pozytywnym wynikiem przez autora niniejszej dysertacji.

4. GRANICA FAZ METAL/ROZTWÓR ELEKTROLITU

Analizę zmian zachodzących na granicy faz metal/roztwór elektrolitu rozpoczęto od schematycznego przedstawienia naczynia elektrolitycznego w procesie elektropolerowania metalu Me (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Schemat naczynia elektrolitycznego i procesu elektrolizy podczas elektropolerowania w roztworze kwasu ortofosforowego

Fig. 4.1. Electrolytic cell schematic and the electrolysis process during ECP in the orthophosphoric acid solution

Rozpatrzono następnie teoretyczny bilans napięć po zamknięciu obwodu elektrycznego, po czym przedstawiono klasyczne pojęcie „warstwy podwójnej”. Warstwa ta istnieje zawsze na granicy faz metal/roztwór elektrolitu [190]. Z kolei przeanalizowano dwie możliwe reakcje w czasie przepływu prądu przez roztwór elektrolitu i przytoczono, prawdopodobne w procesie elektropolerowania, modele granicy faz. Analizę kończą rozważania dotyczące roli środków powierzchniowo-aktywnych i ich wpływu na proces elektropolerowania metali.

4.1. Teoretyczny bilans napięć w procesie elektrolizy

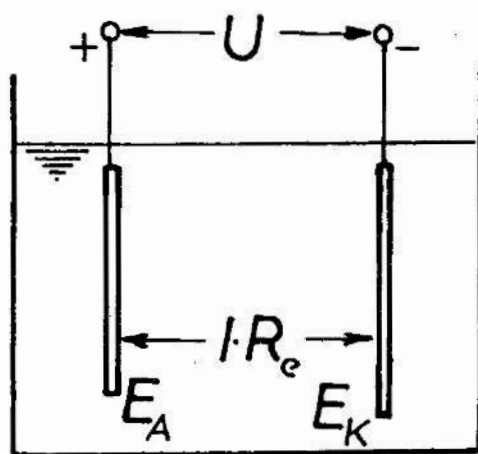
Podstawowy schemat naczynia elektrolitycznego po włączeniu prądu elektrycznego w procesie elektropolerowania przedstawiono na rys. 4.1.

Rozpatrując bilans napięć na elektrolizerze (rys. 4.2), można zapisać:

$$U = E_A + I \cdot R_e + E_K \quad (4.1)$$

gdzie $I \cdot R_e$ jest spadkiem napięcia w roztworze elektrolitu.

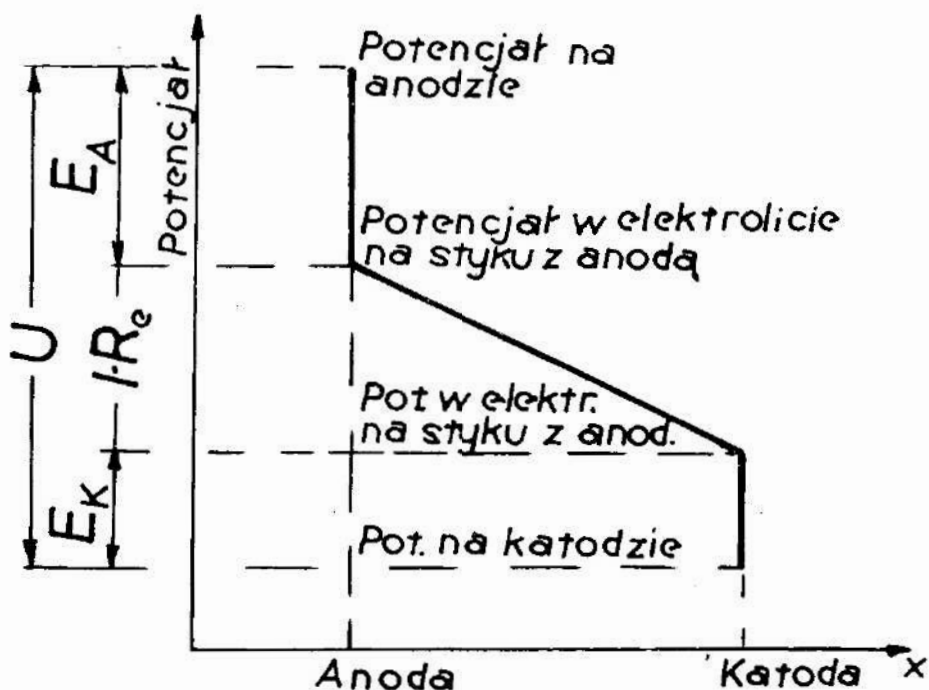
Różnice potencjałów E_A i E_K istnieją na bardzo małych odległościach pomiędzy fazą metaliczną i roztworem. W typowych roztworach wodnych ta odległość



Rys. 4.2. Obwód elektrolizera

Fig. 4.2. Electrolyzer circuit

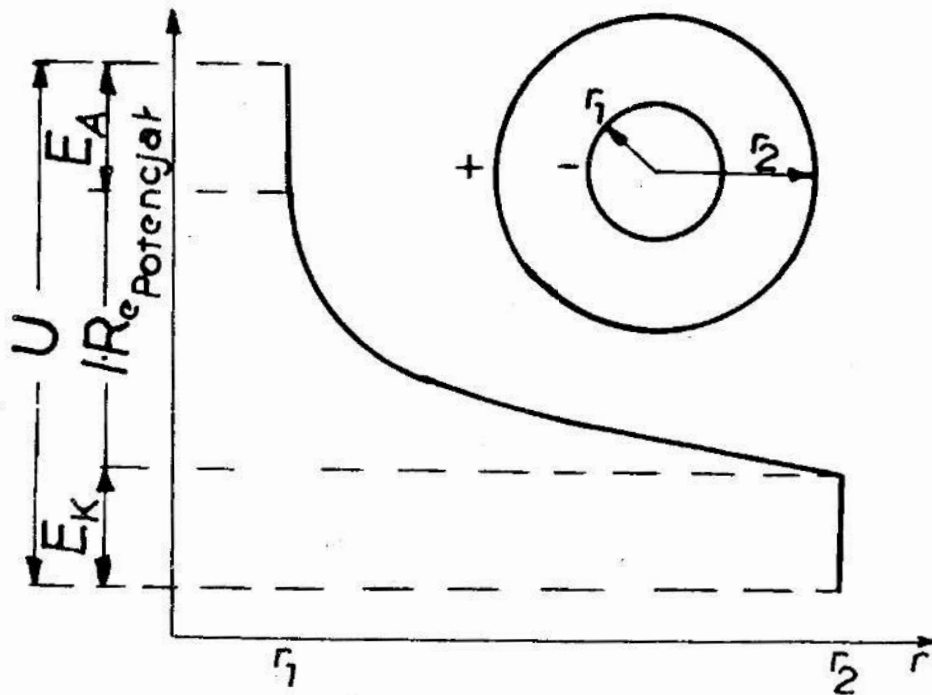
wynosi od $2 \cdot 10^{-10}$ do 10^{-9} m. W przypadku płaskich równoległych elektrod umieszczonych w naczyniu z elektrolitem, zmiana potencjału od anody do katody może być pokazana graficznie (rys. 4.3).



Rys. 4.3. Zmiana potencjału dla elektrod płaskich równoległych

Fig. 4.3. Potential change for the flat parallel electrodes

W przypadku dwu koncentrycznych / współosiowych cylindrów zmianę potencjału pokazano na rys. 4.4.



Rys. 4.4. Zmiana potencjału dla elektrod współśrodkowych

Fig. 4.4. Potential change for the concentric electrodes

Można założyć, że potencjały E_A i E_K są zapisane w postaci:

$$E_A = E^*_A + b_A \cdot i \quad (4.2)$$

oraz

$$E_K = E^*_K + b_K \cdot i$$

gdzie: potencjały elektrodowe z gwiazdką E^*_A , E^*_K odnoszą się do części napięcia niezależnego od prądu,

$b \cdot i$ — nadnapięcie zależne od prądu, przy czym wymiar b [$\Omega \cdot \text{cm}^2$].

Taka quasi-omowa zależność potencjału elektrody od gęstości prądu służy tutaj wyjaśnieniu zagadnienia rozdziału prądu spowodowanego nadnapięciem. Graficzny obraz zależności (4.2) przedstawiono na wykresie (rys. 4.5). Na rysunku tym wartości potencjałów E^*_A i E^*_K występują przy $i = 0$.

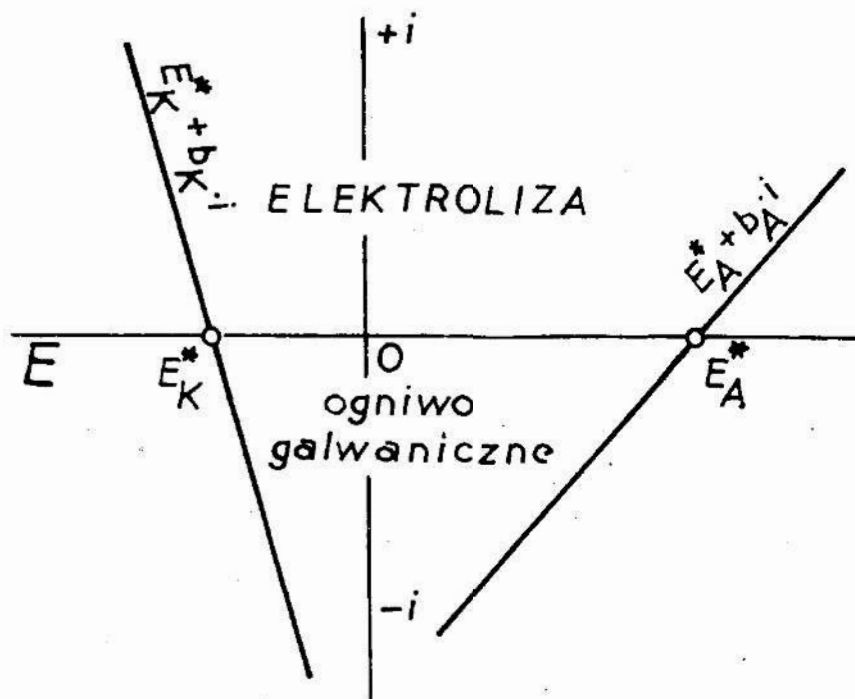
Potencjały E^*_A i E^*_K mają tę samą wartość, chociaż przeciwne znaki, tylko w niektórych procesach rafinacji metali [200]. Wartości b_A i b_K zależą od rodzaju procesu elektrodowego. Ich znak jest zawsze taki, aby dawał wzrost wartości bezwzględnej E_A i E_K ze wzrostem gęstości prądu w przypadku elektrolizy, oraz powodował spadek wartości bezwzględnej E_A i E_K podczas pracy jako ogniwa galwanicznego.

Dla porządku należy dodać, iż w układach rzeczywistych, zależność potencjału elektrodowego ma często charakter logarytmiczny,

$$E_A = \beta \cdot \ln \frac{i}{i^0} \quad (4.3)$$

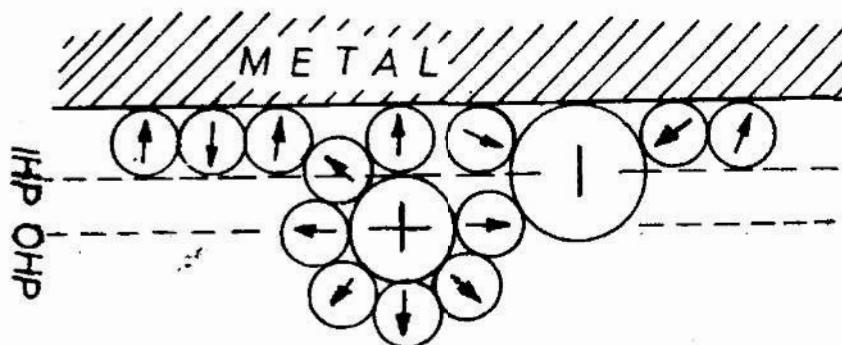
4.2. Warstwa podwójna

Po zanurzeniu metalu do roztworu elektrolitu obserwuje się zanik izotropii we wnętrzu tego roztworu. W pobliżu elektrody pojawia się pewien gradient



Rys. 4.5. Wykres potencjałów elektrodowych dla polaryzacji liniowej
 Fig. 4.5. Diagram of electrode potentials with a linear polarization

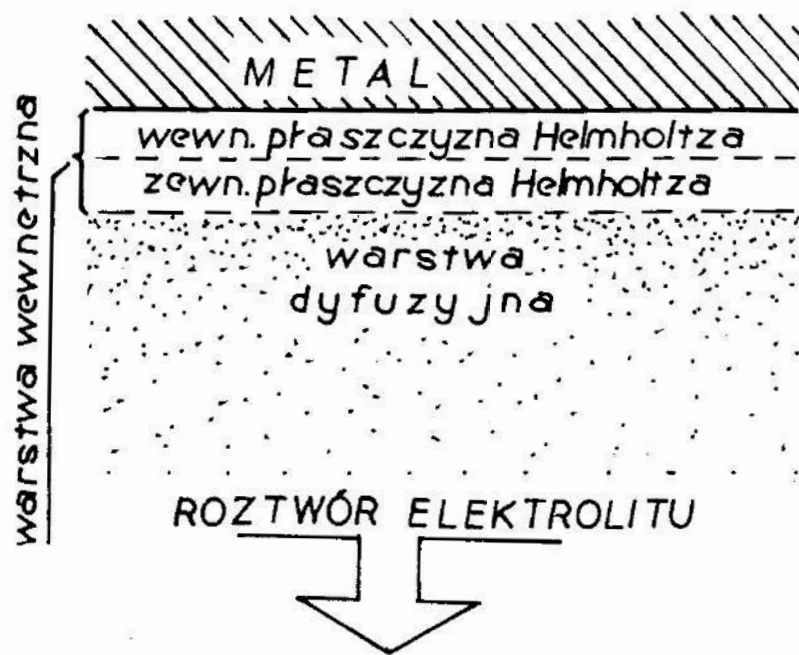
potencjału i gradient stężenia. Bezpośrednio przy metalu wyróżnia się warstwę wewnętrzną (rys. 4.6), zwaną też „warstwą Helmholtz’a”.



Rys. 4.6. Wewnętrzna warstwa Stern'a-Grahame'a [A404]
 Fig. 4.6. Stern-Grahame's picture of the double layer [A404]

Warstwa ta zawarta jest między rzeczywistą powierzchnią elektrody i środkiem jonów rozmieszczonych najbliżej elektrody. Uważa się, iż rozkład potencjału w tej warstwie jest liniowy a grubość tej warstwy jest rzędu $2 \div 3 \cdot 10^{-10}$ m.

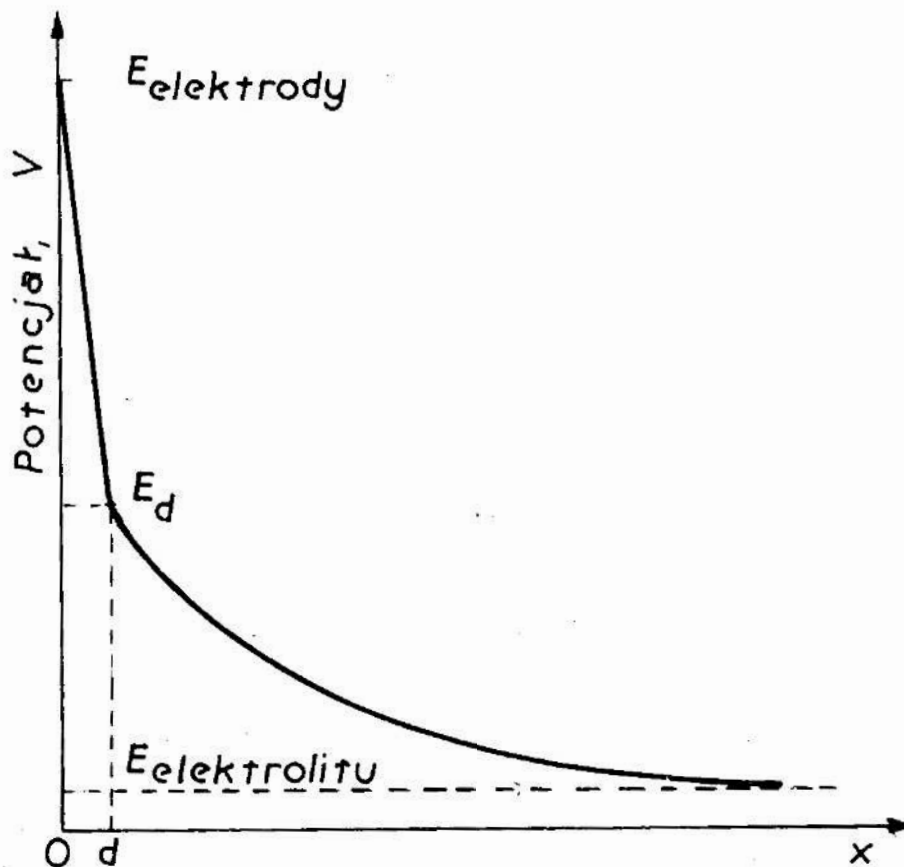
Drugą z kolei jest warstwa dyfuzyjna, zwana też „warstwą rozmytą”, lub też „warstwą Gouy'a” (rys. 4.7).



Rys. 4.7. Schematyczne przedstawienie warstwy podwójnej

Fig. 4.7. Schematic presentation of the electric double layer

Jej grubość szacuje się na 10^{-7} do 10^{-9} m a gradient potencjału zmienia się nieliniowo (rys. 4.8).



Rys. 4.8. Zmiana potencjału na granicy faz wg Sterna [190]

Fig. 4.8. Potential change at the metal/electrolyte solution interface, acc. to Stern [190]

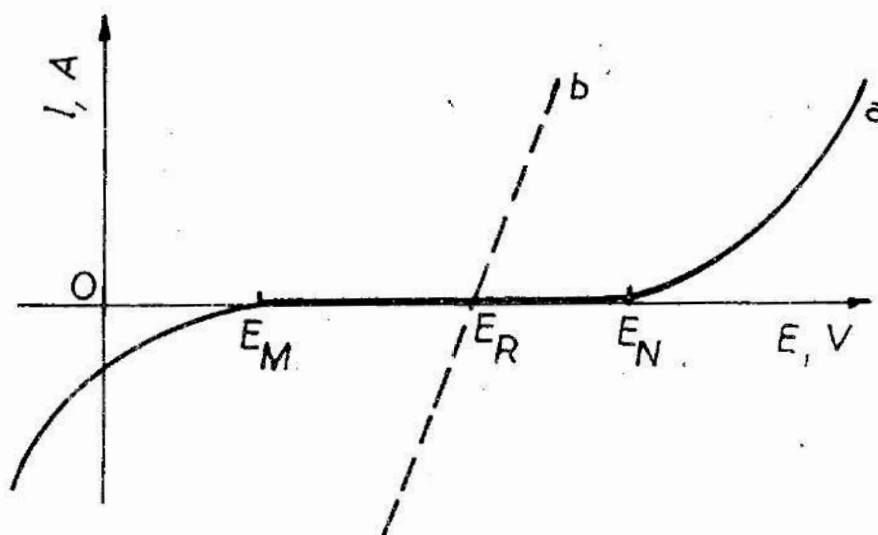
Potencjał w tej warstwie maleje monotonicznie wg funkcji wykładniczej aż do wartości potencjału charakterystycznego dla roztworu elektrolitu otaczającego rozpatrywaną elektrodę.

Przy przepływie prądu elektrycznego pojawia się też trzecia warstwa, tzw. „warstwa dyfuzji”. W warstwie tej nie występuje znacząca wartość gradientu potencjału [108], ale wyraźny jest gradient stężenia. Grubość tej warstwy wynosi od 10^{-4} do 10^{-5} m.

Całą warstwę podwójną nazywa się „podwójną warstwą Gouy’a-Helmholtz’a” lub „warstwą Stern’a”.

4.3. Zmiany ładunku elektrycznego na granicy faz metal / roztwór

Przy badaniu krzywych zależności prądu od potencjału $I = f(E)$ możliwe są dwa rodzaje reakcji odpowiadające reakcjom odwracalnym (rys. 4.9 a) oraz nieodwracalnym (rys. 4.9 b).



Rys. 4.9. Krzywe zależności $I = f(E)$ dla: a) reakcji odwracalnych, oraz b) reakcji nieodwracalnych [190]

Fig. 4.9. Dependences $I = f(E)$ for: a) reversible reactions, and b) irreversible reactions [190]

W przypadku reakcji nieodwracalnej (a) w zakresie potencjałów E_M do E_N elektroda nosi nazwę „elektrody idealnie polaryzowalnej”. Nie płynie tutaj wyraźny prąd Faraday’a i nie ma procesu wymiany ładunku z otoczeniem. W przypadku reakcji odwracalnej ustala się potencjał równowagi E_R (rys. 4.9 b) ale nie jest to przypadek rozważany w pracy.

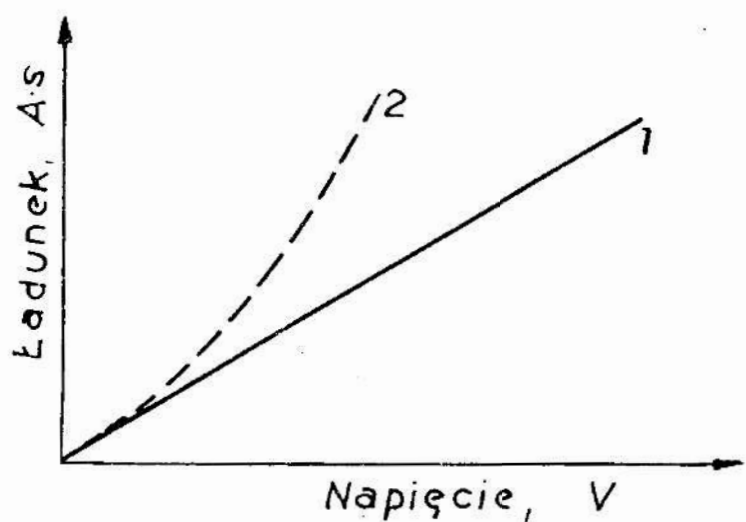
W zakresie potencjałów od E_M do E_N prąd nie płynie i zakłada się, że nie ma reakcji elektrochemicznej. Zewnętrzne wymuszenie, czyli zmiana potencjału polaryzacji elektrody E , powoduje modyfikację powierzchni elektrody jako kondensatora, na którego powierzchni pojawia się ładunek elektryczny Q . Można więc zmierzyć pojemność elektryczną C powstałego „kondensatora”, która wynosi:

$$C = \frac{Q}{E} \quad (4.4)$$

Jak wiadomo, pojemność C kondensatora płaskiego określa się wzorem:

$$C = \frac{D_e \cdot S_k}{4\pi d_k} \quad (4.5)$$

Jeśli wyznaczy się zależność $Q = f(E)$, czyli w praktyce zależność ładunku od napięcia, wówczas możliwe są dwa przypadki (rys. 4.10).



Rys. 4.10. Zależności $Q = f(E)$ dla przypadku: 1 — klasycznego, 2 — występującego w praktyce [329]

Fig. 4.10. Dependences $Q = f(E)$ for the cases: 1 — classical, 2 — in practice [329].

Dla przypadku teoretycznego (krzywa 1 na rys. 4.10)

$$C = \frac{dQ}{dE} \quad (4.6)$$

oraz dla przypadku praktycznego, gdy C zmienia się wraz ze zmianą napięcia wg krzywej 2 na rys. 4.10 (np. w przypadku elektrody zanurzonej do elektrolitu).

Przyjęto zatem [329], że przypadek (2) należy opisać dwoma równaniami:

— pojemność całkowita C_E przy danej wartości potencjału E , V

$$C_E = \frac{Q}{E}$$

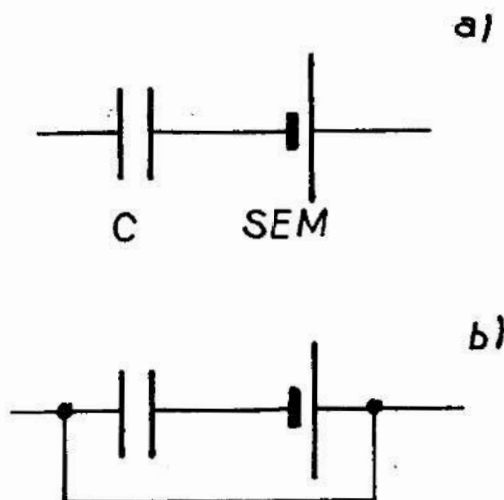
— oraz pojemność różniczkowa, obrazująca właśnie wspomnianą zależność

$$(C_d)_E = \left(\frac{dQ}{dE} \right)_E \quad (4.7)$$

4.3.1. Ładunek zerowy

Jeżeli kondensator mający $E \neq 0$, $Q \neq 0$ zewrzeć przewodem metalicznym, to $E = 0$, $Q = 0$. W przypadku jednak warstwy podwójnej,

reprezentowanej przez połączony szeregowo kondensator C i ogniwo o sile elektromotorycznej SEM (rys. 4.11), po zwarciu na zewnątrz będzie $E = 0$, $Q = 0$, ale wewnątrz ogniwo będzie wykazywało pewien potencjał własny dodatkowy, powodowany siłą elektromotoryczną ogniwa.



Rys. 4.11. Schemat zastępczy warstwy podwójnej: a) w chwili początkowej, b) po zwarciu

Fig. 4.11. Substitutional diagram of the electric double layer: a) at the beginning, b) after short circuit

Wartości zerowe potencjału będą jedynie wówczas, gdy potencjał zewnętrzny E_o równy będzie sile elektromotorycznej ogniwa, czyli

$$E_o = SEM_{\text{ogniwa}}$$

Wartość E_o jest tzw. potencjałem ładunku zerowego. W znanym równaniu Lippmanna

$$\frac{d\delta_i}{dE} = -q_E \quad (4.8)$$

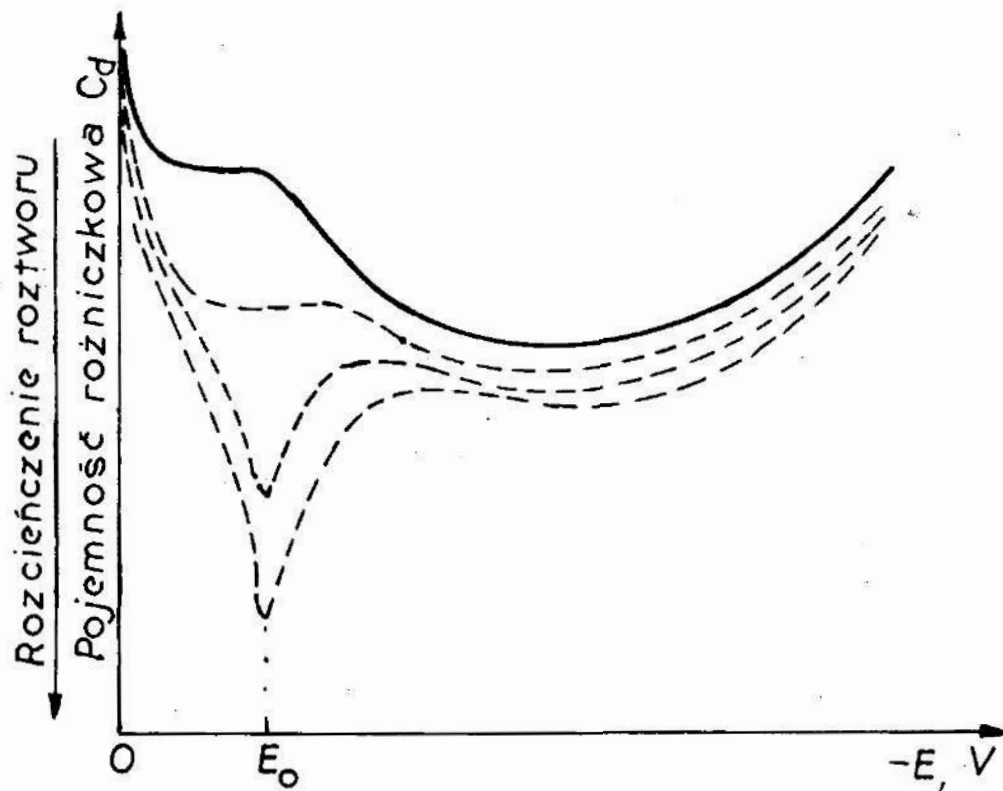
w którym $\delta_i = 0,5 W_{coh}$.

Gdy $\frac{d\delta_i}{dE} = 0$, to $q_E = 0$ i występuje to w maksimum krzywej elektrokapilarnej, gdzie ładunek jest zerowy a potencjał tego maksimum nosi nazwę potencjału ładunku zerowego.

4.3.2. Wyznaczanie potencjału ładunku zerowego

Podczas eksperymentalnego wyznaczania przebiegu krzywych $C_d = f(E)$, (rys. 4.12)

$$C_d = \frac{d^2\delta_i}{dE^2} = \frac{dq_E}{dE} \quad (4.9)$$

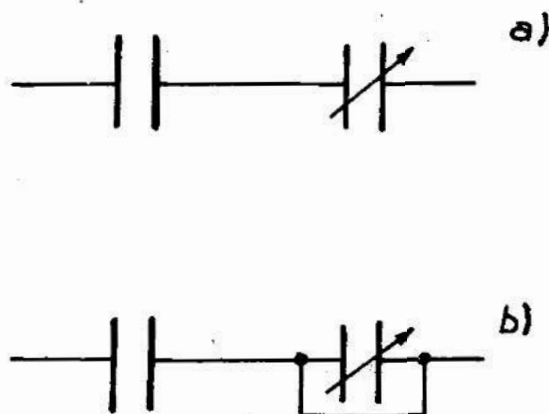


Rys. 4.12. Poglądowy rysunek zależności $C_d = f(E)$ przy różnych rozcieńczeniach roztworu [329]

Fig. 4.12. Schematic diagram of the dependences $C_d = f(E)$ for decreasing dilution of H_2SO_4 [329]

w pobliżu E_0 otrzymuje się pogłębiające się minimum krzywej wraz ze wzrostem rozcieńczenia roztworu elektrolitu. Można to tłumaczyć w sposób następujący. Gdy przyjmie się, że warstwa podwójna reprezentowana jest przez dwa połączone ze sobą kondensatory, stały i zmienny (rys. 4.13), wówczas:

$$C_d^{-1} = C_H^{-1} + C_G^{-1} \quad (4.10)$$



Rys. 4.13. Warstwa podwójna reprezentowana przez dwa kondensatory: a) na początku procesu, b) po zwarceniu kondensatora zmiennego

Fig. 4.13. The electric double layer represented by two condensers: a) at the beginning, b) after short circuit of variable condenser

Ze wzoru (4.10) widać, że pojemność wynikowa jest stale mniejsza od najmniejszej z pojemności składowych. Gdy rozcieńczenie roztworu rośnie, C_G zmniejsza się czyli C_G^{-1} także rośnie.

Pojemność C_d zależy wyłącznie od C_G . W przypadku elektropolerowania, gdy stężenia roztworu są duże, C_d zależy od C_H . Otrzymuje się przy tym różne inne oddziaływania, takie jak wpływ adsorpcji specyficznej, itp.

W konkluzji należy stwierdzić, że warstwa podwójna wprowadza zmiany w zakresie:

a) stężeń:

$$c_\sigma = c_\infty \cdot \exp\left(-\frac{2F}{RT} \psi_\sigma\right) \quad (4.11)$$

b) potencjału:

$$E_{właściwe} = E_{nalożone} - \psi_\sigma \quad (4.12)$$

Wiadomo [108, 190], że wartość E_0 zależy od rodzaju metalu oraz od układu krystalograficznego. Frumkin podał zależność [190]:

$$W_e = E_0 + A_F \quad (4.13)$$

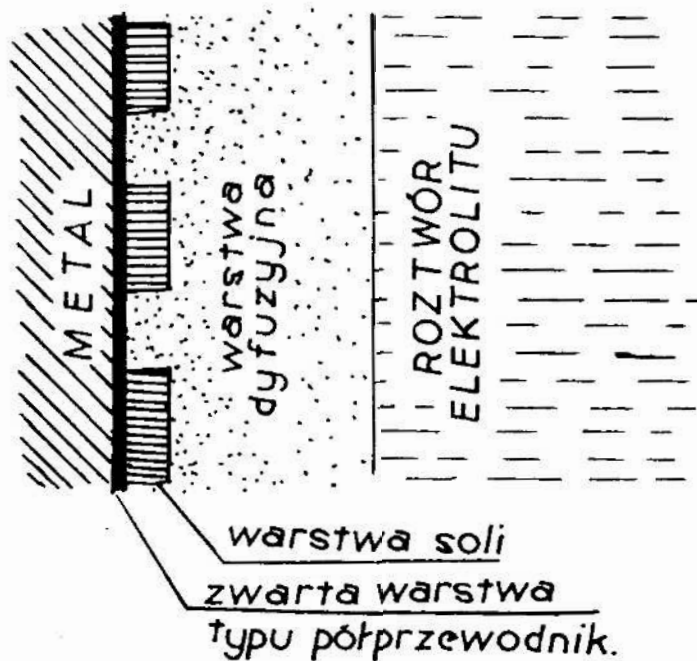
Im gęstszy jest plan krystalograficzny, tym praca wyjścia elektronu z metalu W_e ma wartość mniejszą i mniejszy jest potencjał E_0 .

4.4. Modele „warstwy podwójnej” w procesie elektropolerowania

Granica faz metal / roztwór elektrolitu ze względu na swe istotne znaczenie ciągle jest przedmiotem licznych badań. Kojima [185] w swoich badaniach elektropolerowania miedzi przyjmował, że warstwa podwójna składa się ze zwartej warstewki Cu_2O oraz warstwy dyfuzyjnej, podobnie jak to jest w ujęciu klasycznym. Inni badacze stwierdzają, iż na granicy faz metal / roztwór podczas elektropolerowania można wyróżnić trzy lub nawet cztery warstwy o różnej strukturze i właściwościach.

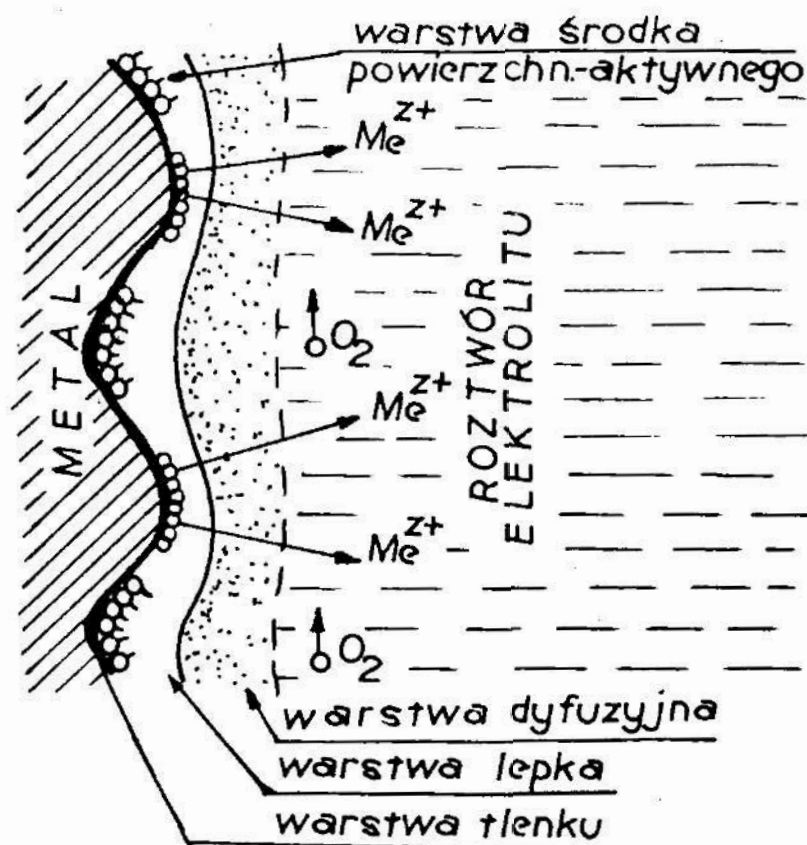
Landolt [205-208] utrzymuje, że w czasie elektropolerowania, tuż przy powierzchni tworzy się zwarta warstewka typu półprzewodnikowego (rys. 4.14), której grubość wynosi rzędu 10^{-11} m. Na niej, w postaci nieciągłych występów, pojawia się warstwa jonów danego metalu podlegającego roztwarzaniu. Trzecią warstwą o znacznie większej grubości od obu wymienionych jest warstwa dyfuzji. Jej grubość ma zależeć od warunków procesu, a głównie od szybkości przepływu roztworu elektrolitu względem anody.

Podana na rys. 4.14 granica faz metal / roztwór elektrolitu nie uwzględnia modyfikacji w postaci np. dodatków powierzchniowo-czynnych stosowanych nieraz w procesie elektropolerowania. Publikacje radzieckie [344-346] uwzględniają hamujący wpływ środków powierzchniowo-aktywnych, spowodowany tzw. adsorpcją specyficzną tych środków. Według tych danych, można wyróżnić wówczas cztery warstwy (rys. 4.15) o właściwościach różnych od właściwości roztworu elektrolitu.



Rys. 4.14. Granica faz metal/roztwór w czasie elektropolerowania wg [205-208]

Fig. 4.14. Metal/solution interface during ECP, acc. to [205-208]



Rys 4.15. Granica faz metal/roztwór w czasie elektropolerowania wg Stan'ko [344-346]

Fig 4.15. Metal/solution interface during ECP after Stan'ko [344-346]

Pierwsza z nich to warstwa tlenku, bezpośrednio z którą styka się warstwa środka powierzchniowo-aktywnego. Nie podaje się dokładnych grubości tych warstw poza stwierdzeniem, że są one niewielkie. Znacznie grubsza jest warstwa trzecia, nazwana lepką. Tuż za nią znajduje się warstwa czwarta, określana jako dyfuzyjna.

Przytoczony opis modeli „warstwy podwójnej” powinien służyć do znalezienia odpowiedzi dla wyjaśnienia mechanizmu elektropolerowania i ewentualnej roli jaką spełniać ma ta warstwa w uzyskaniu efektu polerowania. Rozważania takie, wraz z wynikami badań eksperymentalnych zamieszczone są w dalszych rozdziałach dysertacji.

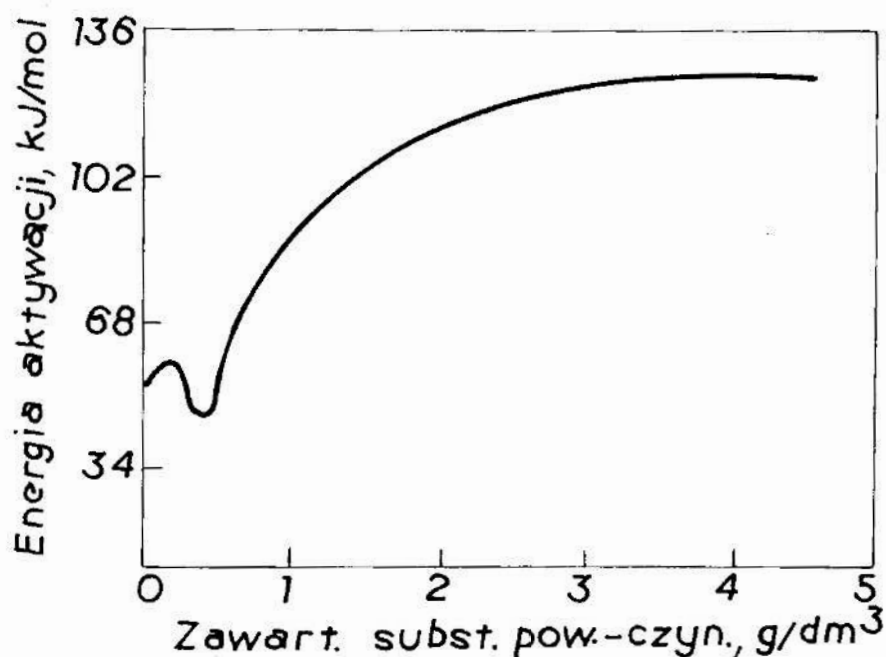
Analizując schemat zastępczy warstwy podwójnej (rys. 4.13a) dla przypadku, gdy potencjał zewnętrzny równa się zero, wiadomo, że na granicy faz wystąpi pewien potencjał własny, czyli SEM ze schematu zastępczego. Przy polaryzacji zewnętrznym źródłem napięcia początkowo potencjał polaryzacji $E < \psi_\sigma$, a następnie $E = \psi_\sigma$, czyli osiąga się potencjał ładunku zerowego E_o . W przypadku $E = E_o$ nie ma oddziaływania na jony warstwy dyfuzyjnej, gdyż SEM tego „ogniwa” została skompensowana ładunkiem zewnętrznym. Schemat (rys. 4.13a) upraszcza się do schematu (rys. 4.13b), czyli $C_d = \text{const}$ i wynosi około $20 \mu F / \text{cm}^2$ powierzchni elektrody. Ponieważ potencjał E_o zależy nie tylko od rodzaju metalu / stopu, ale także od planu krystalograficznego, dlatego praktycznie zawsze należy dobrać potencjał, a w rzeczywistości napięcie, przy którym nastąpi proces elektropolerowania.

4.5. Rola środków powierzchniowo-aktywnych

W niektórych przypadkach do roztworu elektrolitu do polerowania w niewielkich ilościach dodawane są środki powierzchniowo-aktywne [344]. Substancje te mają za zadanie polepszenie mikrowygładzania poprzez zwiększenie energii aktywacji roztwarzanej elektrody (rys. 4.16).

Przez analogię do galwanicznego osadzania metali można przyjąć, że działanie substancji powierzchniowo-aktywnej przebiega w kilku aktach jednostkowych [401]. Substancja ta musi najpierw osiągnąć (na drodze dyfuzji) powierzchnię elektrody / anody i dalej brać udział w procesie elektrooksydacji jonu metalu. Nie wchodząc w szczegóły tych aktów elementarnych można stwierdzić, że sama substancja może ulec elektrooksydacji i wbudowaniu się w mikrowgłębienia powierzchni anody, zwiększając tym samym energię aktywacji.

Wiadomo [401], że adsorpcja substancji (organicznych) zachodzi w określonym obszarze potencjałów, zależnym od potencjału ładunku zerowego: aniony ulegają adsorpcji przede wszystkim na powierzchni o ładunku dodatnim, kationy — na powierzchni o ładunku ujemnym, a obojętne cząsteczki organiczne w pobliżu potencjału ładunku zerowego. Znane jest stwierdzenie, że adsorpcja cząsteczek obojętnych i jonów organicznych na powierzchniach z dużym ładunkiem nie jest możliwa [91, 401].



Rys. 4.16. Wpływ dodatku karboksymetylocelulozy na energię aktywacji w procesie elektropolerowania w roztworze $H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ do polerowania stali węglowej, wg [344]

Fig. 4.16. The effect of carboxymethylcellulose addition on the activation energy during ECP of a carbon steel in $H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ solution, acc. to [344]

Niestety wszystkie te stwierdzenia nie mogą być w pełni użyteczne, ponieważ powierzchnia metali i stopów, szczególnie polikrystalicznych, ma różne defekty sieciowe, mikropęknięcia, itp., i jej energia powierzchniowa nie jest na całej geometrycznej powierzchni jednakowa. Poza tym występują granice faz kryształitów i nieuniknione w praktyce zanieczyszczenia, często rozmieszczone właśnie na granicy ziarn.

Zagadnienie energii powierzchniowej jak i możliwości sterowania nią jest przedmiotem zainteresowań i badań autora. Wychodzi ono jednak poza zakres niniejszej dysertacji i dlatego nie będzie przedmiotem rozważań tej pracy.

4.6. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie analizy granicy faz metal / roztwór elektrolitu stwierdza się, że zawsze występuje warstwa podwójna. Podano kilka prawdopodobnych modeli tej warstwy w procesie elektropolerowania. Warstwa ta wprowadza zmiany, zarówno w zakresie stężeń jak i potencjałów, opisane wzorami, odpowiednio (4.11) i (4.12).

Zmiany w zakresie potencjałów pociągają za sobą konieczność każdorazowego, praktycznego doboru warunków prądowych. Dotyczy to w szczególności materiałów polikrystalicznych, o różnej przeszłości technologicznej przed elektropolerowaniem. Powyższe uzasadnia też badanie krzywych polaryzacji anodowej, przedstawione w rozdziale 5 pracy.

Można teraz przedstawić mechanizm procesu elektropolerowania. Pod wpływem przyłożonego napięcia do próbki - anody, zasadnicza część ładunku elektrycznego gromadzić się będzie na ostrzach występow chropowatości powierzchni. Będą więc te „ostrza” ulegały od samego początku szybszemu roztwarzaniu. Gromadzące się jony rozpuszczonego metalu napotykać na barierę w postaci warstwy lepkiej, przylegającej do anody. Powstanie w jej pobliżu roztwór przesycony, na skutek czego część z tych jonów powędruje w „dolinę” chropowatości, blokując w ten sposób szybkość ich rozpuszczania.

W podobny sposób, tylko z większą intensywnością, zachowa się również dodawany czasami środek powierzchniowo-aktywny. Hamuje on reakcję roztwarzania metalu, prowadząc w konsekwencji do wygładzenia „ostrzy” chropowatości. Mając jednak na uwadze, że już sam roztwór elektrolitu do polerowania ma dużą lepkość [133, 134], ilość środka powierzchniowo-czynnego musi być dobrana bardzo rozważnie, a w wielu przypadkach środek taki jest wręcz zbędny. Jego rolę spełniają produkty roztwarzania anodowego. Zaadsorbowane na powierzchni metalu cząstki mogą bowiem w krańcowym przypadku wydłużyć lub ograniczyć proces elektropolerowania przy danym napięciu elektrolizera. Zmniejsza się także wydajność procesu.

W rozdziale 6 pracy przedstawiona jest rola dyfuzji i konwekcji w procesie elektropolerowania. W ten sposób zarysowuje się dyfuzyjno-adsorpcyjna teoria procesu elektropolerowania metali.

CHARAKTERYSTYKI POLARYZACYJNE A PROCES ELEKTROPO- LEROWANIA

Zjawisko elektropolerowania oparte jest na selektywnym rozpuszczaniu anody w warunkach nazywanych nieraz pseudo-pasywnością [74] i jest funkcją polaryzacji stężeniowej. Najważniejszą zmienną sterowalną jest potencjał anody. W praktyce łatwiej jest sterować napięciem na elektrolizerze. W zależności od przyłożonego napięcia oraz innych czynników, otrzymuje się różne gęstości prądu anodowego.

W rozdziale tym zajęto się kilkoma, zdaniem autora, najważniejszymi zagadnieniami. Po pierwsze, dokonano przeglądu i analizy czynników wpływających na krzywą polaryzacji anodowej. Analiza taka prowadzi do określenia sposobu optymalizacji procesu elektropolerowania. W dalszej części przedstawiono anodowe zachowanie się stali w warunkach rozpoczynania się procesu elektropolerowania. Obserwowano i opisano proces tworzenia się i narastania warstwy lepkiej oraz wpływ tej warstwy na charakterystyki prądowo-napięciowe. Ponieważ doświadczenia własne przeprowadzane na stali wykonywano na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową, na końcu przedstawiono wyniki badań zależności gęstości prądu anodowego od prędkości obrotowej anody dla kilku różnych jej potencjałów w obrębie plateau krzywych polaryzacji anodowej [127]. Podobne badania zależności gęstości prądu anodowego od prędkości obrotowej anody, podczas roztwarzania indu w wodnym roztworze kwasu nadchlorowego, wykonali Kiss i in. [181, 183].

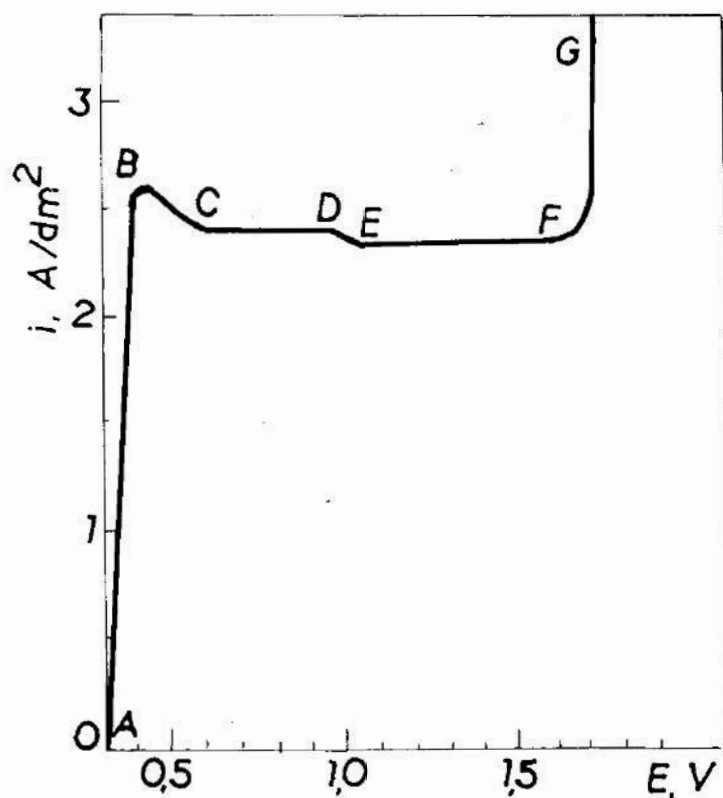
5.1. Typowa krzywa polaryzacji anodowej

Typową zależność gęstości prądu anodowego od potencjału miedzi w roztworze kwasu ortofosforowego pokazano na rys. 5.1 [119, 185].

Odcinek AB krzywej polaryzacji bardzo mocno zależy od potencjału anody. Jest to zakres aktywnego rozpuszczania miedzi, powodujący trawienie warstwy wierzchniej próbki. Następnie w stosunkowo szerokim zakresie potencjału anodowego (około 1 V dla układu Cu/H_3PO_4) występuje niemal poziomy odcinek krzywej, tzw. plateau krzywej polaryzacji, odpowiadający gęstości prądu granicznego. Odcinek BD krzywej, a w szczególności BC, odpowiada rozpuszczaniu powierzchni, dającemu jasną strukturę metalu, nie zawsze dobrze wygładzoną. Następny odcinek krzywej polaryzacji, EF odpowiada zakresowi „najlepszego elektropolerowania” [185, 352]. Otrzymana powierzchnia jest gładka i błyszcząca.

Dalszy wzrost przyłożonego napięcia powoduje gwałtowny, ciągły wzrost gęstości prądu anodowego i wydzielanie się pęcherzyków tlenu na powierzchni próbki. Przy braku mieszania elektrolitu na powierzchni metalu powstaje „pitting” w postaci widocznych pod mikroskopem małych wżerów.

Przyjmuje się obecnie za pewne [53, 56, 98, 104, 185, 352], że w obszarze plateau krzywej pojawia się bardzo cienka, niewidoczna warstwa produktów rozpuszczania anodowego oraz znacznie grubsza, przesycona warstwa lepka. Proces kontrolowany jest na tym obszarze krzywej przez dyfuzję i konwekcję



Rys. 5.1. Typowa krzywa polaryzacji anodowej miedzi w roztworze kwasu ortofosforowego, [119]:
 AB — aktywne rozpuszczanie metalu, trawienie powierzchni, EF — zakres „najlepszego elektropolerowania”, FG — zakres gazowania anody

Fig. 5.1. A typical curve of anodic polarization of a horizontal copper anode facing upward in a concentrated phosphoric acid solution, acc. to [119]: AB — active dissolution, surface etching, EF — region of the best ECP, FG — region of anode gassing

[56, 74, 178, 185, 195, 197, 375]. Ilościowy opis kinetyki procesu elektropolerowania miedzi został podany w pracy [185].

5.2. Wpływ składu roztworu elektrolitu

5.2.1. Wpływ rozcieńczenia wodą

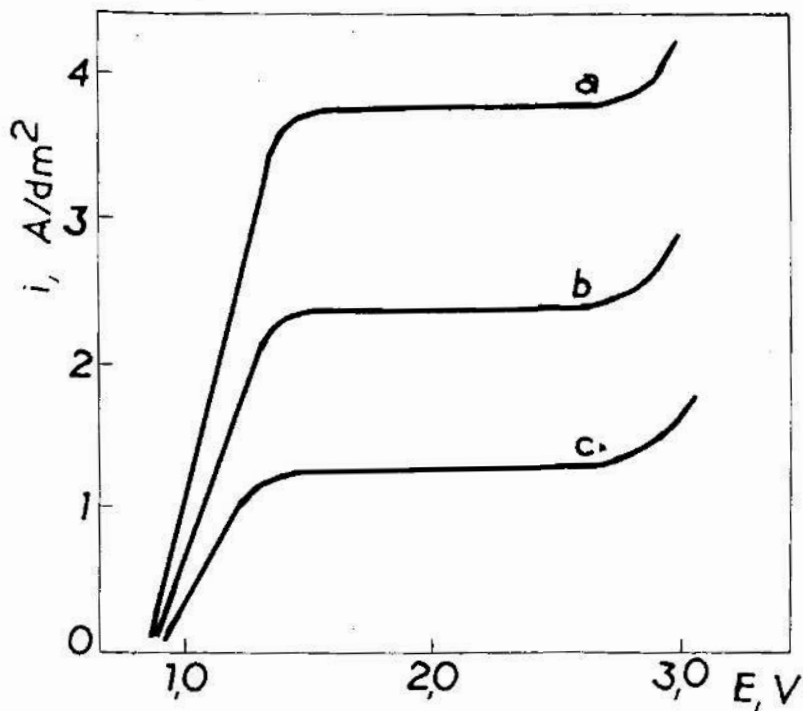
Przy stosowaniu stężonych kwasów na elektrolity do elektropolerowania, dodatek wody wpływa przede wszystkim na polepszenie przewodności właściwej elektrolitu [111, 123, 185]. Zbyt duża zawartość wody zmniejsza lepkość, powodując zachwianie warunków procesu i trawienie powierzchni metalu zamiast polerowania.

Na rys. 5.2 [315] pokazano krzywą polaryzacji anodowej miedzi w roztworze kwasu H_3PO_4 przy różnym jego stężeniu molowym, wynoszącym 8-12 M.

Podobne krzywe (rys. 5.3) przy różnych gęstościach elektrolitu podaje Lainer [203].

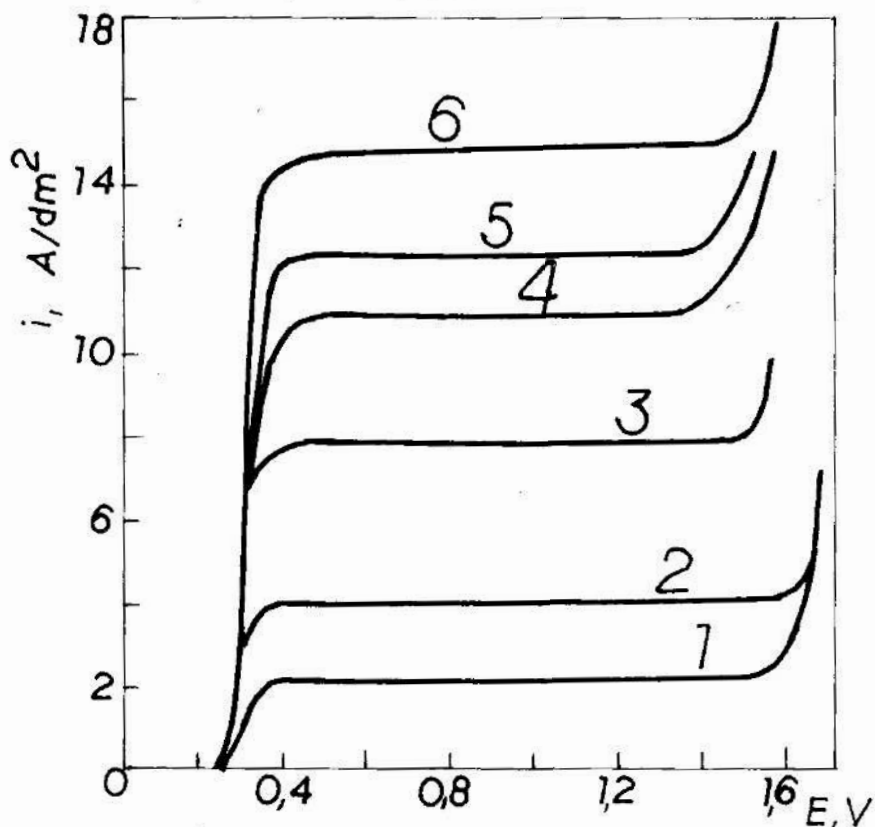
Jak widać, im wyższa gęstość elektrolitu, tym niższa wartość prądu granicznego.

Podobne zależności (rys. 5.4) obserwuje się dla stali kwasoodpornej [9].



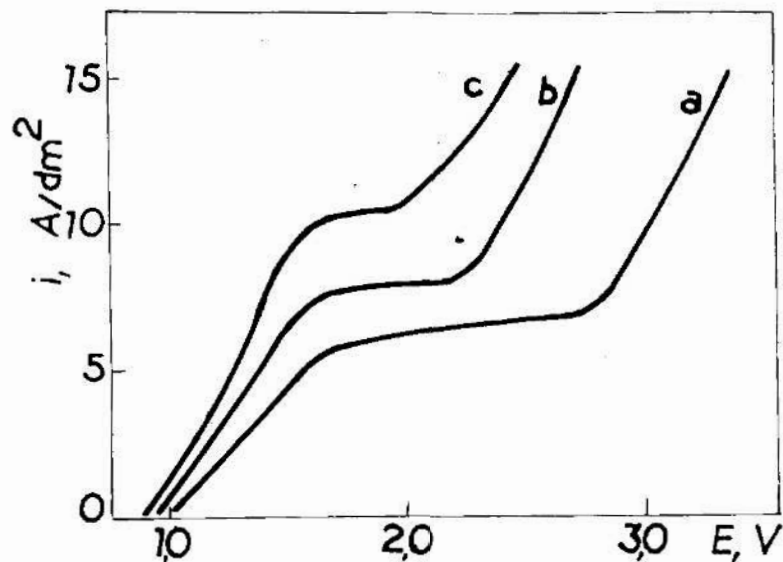
Rys. 5.2. Typowe krzywe polaryzacji miedzi przy różnych stężeniach H_3PO_4 : a — 8 M, b — 10 M, c — 12 M, temp. elektrolitu 295 K, [315]

Fig. 5.2. Typical copper polarization curves at different H_3PO_4 concentrations: a — 8 M, b — 10 M, c — 12 M, electrolyte temp. 295 K, acc. to [315]



Rys. 5.3. Anodowa polaryzacja miedzi w roztworach H_3PO_4 w temp. 313 K. Krzywe podano dla różnych gęstości H_3PO_4 mierzonej w temp. 288 K: 1 — 1,55; 2 — 1,50; 3 — 1,40; 4 — 1,30; 5 — 1,20; 6 — 1,10 kg/dm^3 [203]

Fig. 5.3. Anodic polarization of copper in H_3PO_4 solns. at 313 K. Curves given for different H_3PO_4 densities measured at 288 K: 1 — 1.55; 2 — 1.50; 3 — 1.40; 4 — 1.30; 5 — 1.20; 6 — 1.10 kg/dm^3 , acc. to [203]

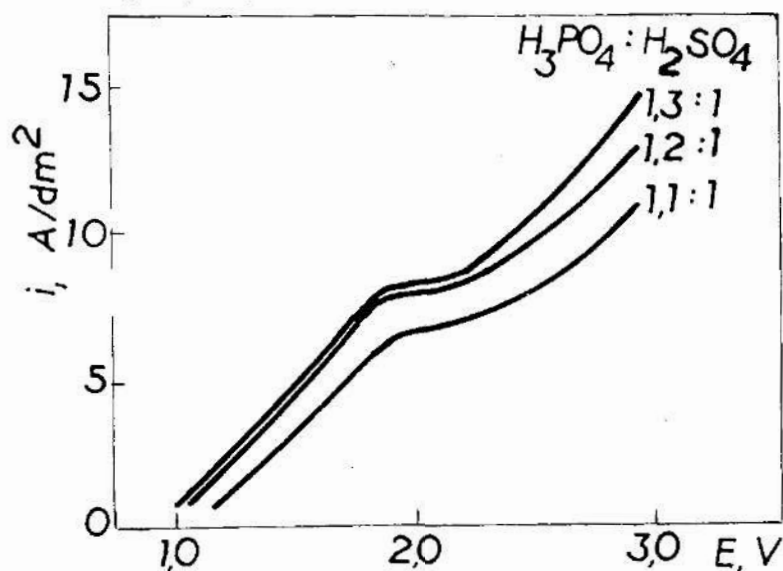


Rys. 5.4. Wpływ rozcieńczenia wodą na krzywe polaryzacji stali kwasoodpornej 18-8 w mieszaninie $H_3PO_4 : H_2SO_4 = 1,3 : 1$ z dodatkiem Fe $43,0 \text{ g/dm}^3$, Cr $7,1 \text{ g/dm}^3$, Ni $0,6 \text{ g/dm}^3$, Mn $0,23 \text{ g/dm}^3$. Gęstość elektrolitu: a — $1,80 \text{ kg/dm}^3$, b — $1,75 \text{ kg/dm}^3$ (dodatek 1 % wag. H_2O), c — $1,65 \text{ kg/dm}^3$ (dodatek 3 % wag. H_2O), wg [9]

Fig. 5.4. Effect of water dilution on the polarization curves for 18-8 stainless steel in mixture $H_3PO_4 : H_2SO_4 = 1.3 : 1$ with adding Fe 43.0 g/dm^3 , Cr 7.1 g/dm^3 , Ni 0.6 g/dm^3 , Mn 0.23 g/dm^3 . Electrolyte density: a — 1.80 kg/dm^3 , b — 1.75 kg/dm^3 , (addition of H_2O 1% by weight), c — 1.65 kg/dm^3 (addition H_2O 3% by weight), acc. to [9]

Występuje poza tym niewyjaśnione zjawisko katalizowania procesu. Analogiczne obserwacje podano w [86].

Rozcieńczenie elektrolitu wodą powoduje zwiększenie prądu granicznego. Zawartość wody powinna być dobrana w taki sposób, aby zachować możliwość tworzenia się warstwy lepkiej.



Rys. 5.5. Wpływ stosunku kwasów ortofosforowego do siarkowego na krzywą polaryzacji anodowej stali 18-8. Elektrolit z dodatkiem Fe $43,0 \text{ g/dm}^3$, Cr $7,1 \text{ g/dm}^3$, Ni $0,6 \text{ g/dm}^3$, Mn $0,23 \text{ g/dm}^3$, bez H_2O , wg [9]

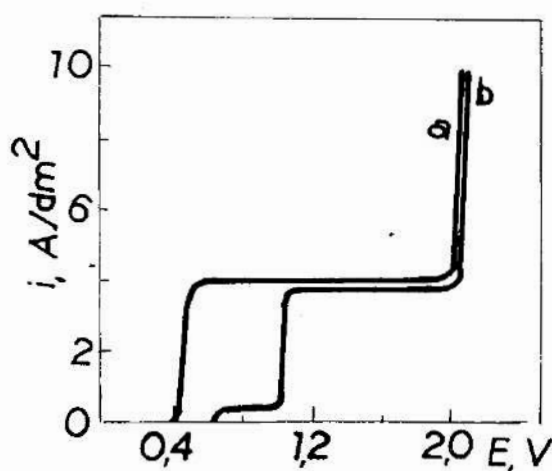
Fig. 5.5. Effect of $H_3PO_4 : H_2SO_4$ on polarization curve for 18-8 steel. Electrolyte with addition Fe 43.0 g/dm^3 , Cr 7.1 g/dm^3 , Ni 0.6 g/dm^3 , Mn 0.23 g/dm^3 , without H_2O , acc. to [9]

5.2.2. Wpływ stosunku $H_3PO_4 : H_2SO_4$

Badania takie wykonał m. in. Arrowsmith i in. [9] przy elektropolerowaniu stali kwasoodpornej. Na rys. 5.5 z przedstawionych krzywych polaryzacji można sądzić, że wzrost zawartości H_3PO_4 w elektrolicie daje w efekcie podniesienie plateau krzywej, co jest korzystne z energetycznego punktu widzenia.

5.2.3. Wpływ dodatku CrO_3

Badania takie przeprowadzono dla miedzi i stali [89]. Przy elektropolerowaniu miedzi, dodatek 6% wag. CrO_3 (rys. 5.6) spowodował znaczne odchylenie krzywej polaryzacji w kierunku niepożądanym, dając przesunięcie i pewne obniżenie prądu granicznego.



Rys. 5.6. Krzywe polaryzacji anodowej przy elektropolerowaniu miedzi w roztworach o składzie: a — 74% wag. H_3PO_4 , 26% wag. H_2O , b — 74% wag. H_3PO_4 , 6% wag. CrO_3 , 20% wag. H_2O , [85]

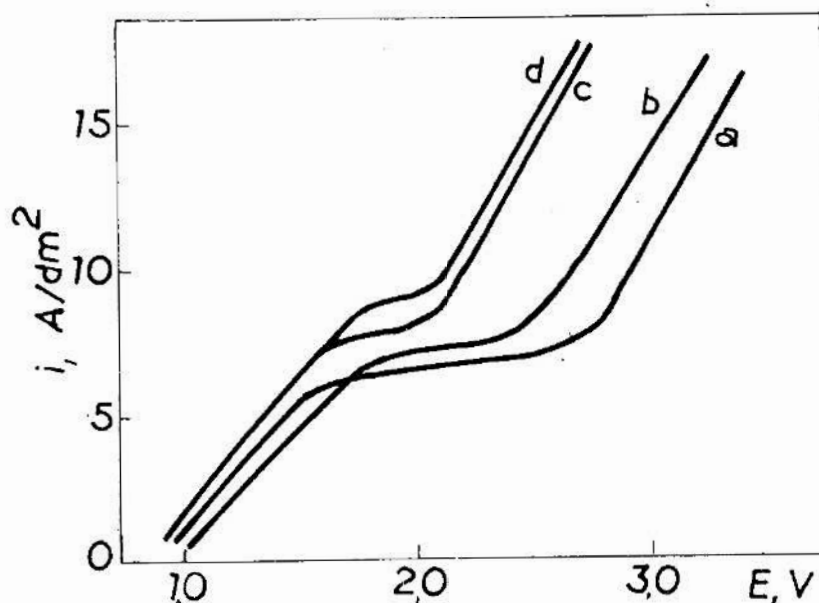
Fig. 5.6. Anodic polarization curves for ECP copper in the electrolytes of compositions: a — H_3PO_4 74, H_2O 26% by weight, b — H_3PO_4 74, CrO_3 6, H_2O 20% by weight, acc. to [85]

Podczas elektropolerowania stali węglowej [86] w elektrolicie bez dodatku CrO_3 obserwowano zjawisko okresowej pasywności [130]. Jak podaje Fedot'ev i in. [86], przy stężeniu powyżej 3% wag. CrO_3 w elektrolicie okresowe zjawiska zanikają, a na krzywej polaryzacji pojawiają się dwa odcinki prądu granicznego, podobnie jak to zaobserwowano dla miedzi (rys. 5.6). W świetle późniejszych badań, wyjaśnienia tego zjawiska podane w [86] nie są przekonujące. Mówi się tam o powstaniu bliżej nie określonej pasywnej warstewki. W pracach [9, 127] nie obserwowano podanego powyżej przebiegu krzywej polaryzacji w procesie elektropolerowania stali.

Ważnym podkreślenia jest natomiast inne spostrzeżenie podane w [86]. Zaobserwowano mianowicie podobny przebieg krzywej polaryzacji stali węglowej w elektrolicie zawierającym CrO_3 do krzywej elektropolerowania stali chromowej bez dodatku CrO_3 . Wskazuje to na pozytywną rolę jonów chromu w roztworze w procesie elektropolerowania stali.

5.2.4. Wpływ dodatku miedzi

Podczas elektropolerowania przedmiotów stalowych zawieszonych na zawieszkach z miedzi zauważono [9] polepszenie wyników obróbki w porównaniu z zawieszkami z innych metali, np. tytanu. Skłoniło to do podjęcia badań [9] wpływu dodatku miedzi do elektrolitu na krzywą polaryzacji i efekt obróbki. Wpływ ten widać na rys. 5.7, na którym plateau krzywej podnosi się nieznacznie wraz ze wzrostem zawartości miedzi w roztworze.



Rys. 5.7. Wpływ miedzi w elektrolicie do elektropolerowania stali kwasoodpornej 18-8 na krzywą polaryzacji anodowej: elektrolit $H_3PO_4 : H_2SO_4 = 1,3 : 1$ z dodatkiem Fe 43,0 g/dm³, Cr 7,1 g/dm³, Ni 0,6 g/dm³, Mn 0,23 g/dm³. Krzywe: a — bez Cu , b — Cu 1 g/dm³, c — Cu 2 g/dm³, d — Cu 6 g/dm³, wg [9]

Fig. 5.7. Influence of copper in electrolyte for ECP 18-8 steel on the anodic polarization curve: electrolyte $H_3PO_4 : H_2SO_4 = 1.3 : 1$ with addition of Fe 43.0, Cr 7.1, Ni 0.6, Mn 0.23 g/dm³. Curves: a — without Cu , b — Cu 1 g/dm³, c — Cu 2 g/dm³, d — Cu 6 g/dm³, acc. to [9]

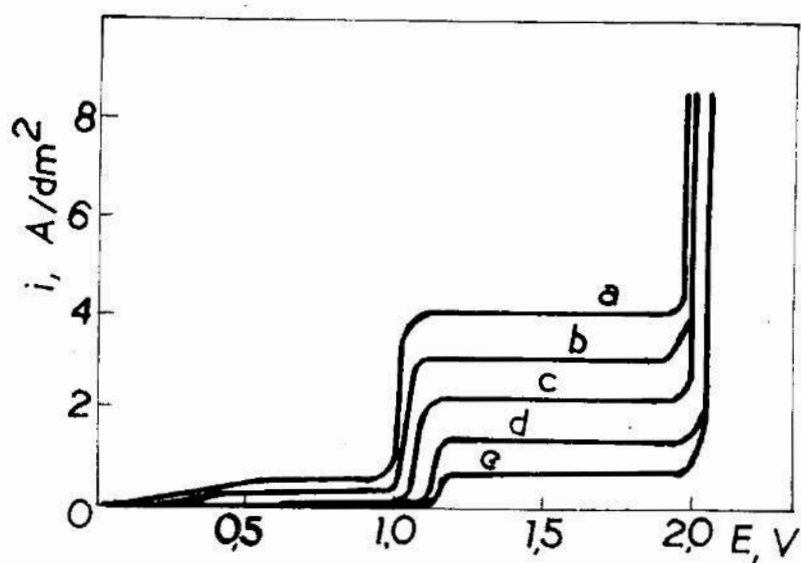
Ma to szczególne znaczenie w roztworze świeżo przygotowanym. Dodatek jonów miedzi w ilości około 5 g/dm³ powoduje efekt „starzenia” roztworu. Dodatek miedzi zmniejsza zapotrzebowanie energii — przy mniejszym napięciu uzyskuje się podobny efekt gęstości prądu.

Podobnie jak w przypadku rozcieńczenia wodą (rys. 5.4), na rys. 5.7 również obserwuje się katalizowanie procesu. Tymczasem autorzy pracy [9] nie tłumaczą tego zjawiska ani go nie komentują. W innych pracach jak i w badaniach własnych autora nie obserwowano takiego „cofnięcia” krzywych, które miałyby świadczyć o katalizowaniu procesu elektropolerowania.

Dodatkowa obserwacja dotyczy defektów spowodowanych gazowaniem elektrolitu [252]. Defektów tych można uniknąć przez dodanie miedzi do roztworu elektrolitu. Ma to szczególne znaczenie przy elektropolerowaniu stali nierdzewnej.

5.2.5. Wpływ zanieczyszczenia roztworu elektrolitu

Badania takie przeprowadzili m.in. Faust [72], Fedot'ev i in. [86]. Wyniki badań wpływu zanieczyszczeń Fe_2O_3 w elektrolicie na krzywą polaryzacji anodowej przy elektropolerowaniu stali węglowej przytoczono na rys. 5.8.



Rys. 5.8. Krzywe polaryzacji anodowej przy elektropolerowaniu stali węglowej 45 przy różnych zawartościach żelaza w elektrolicie: a — 0, b — Fe_2O_3 3,8 % wag., c — Fe_2O_3 6,1 % wag., d — Fe_2O_3 7,0 % wag. Skład elektrolitu w % wag.: 65 H_3PO_4 , 15 H_2SO_4 , 6 CrO_3 , 14 H_2O , [86]

Fig. 5.8. Anodic polarization curves at ECP of 45 carbon steel with different Fe contents in electrolyte: a — 0, b — Fe_2O_3 3.8 % by weight, c — Fe_2O_3 6.1 % by weight, d — Fe_2O_3 7% by weight, electrolyte composition: 65 H_3PO_4 , 15 H_2SO_4 , 6 CrO_3 , 14 H_2O % by weight, acc.to [86]

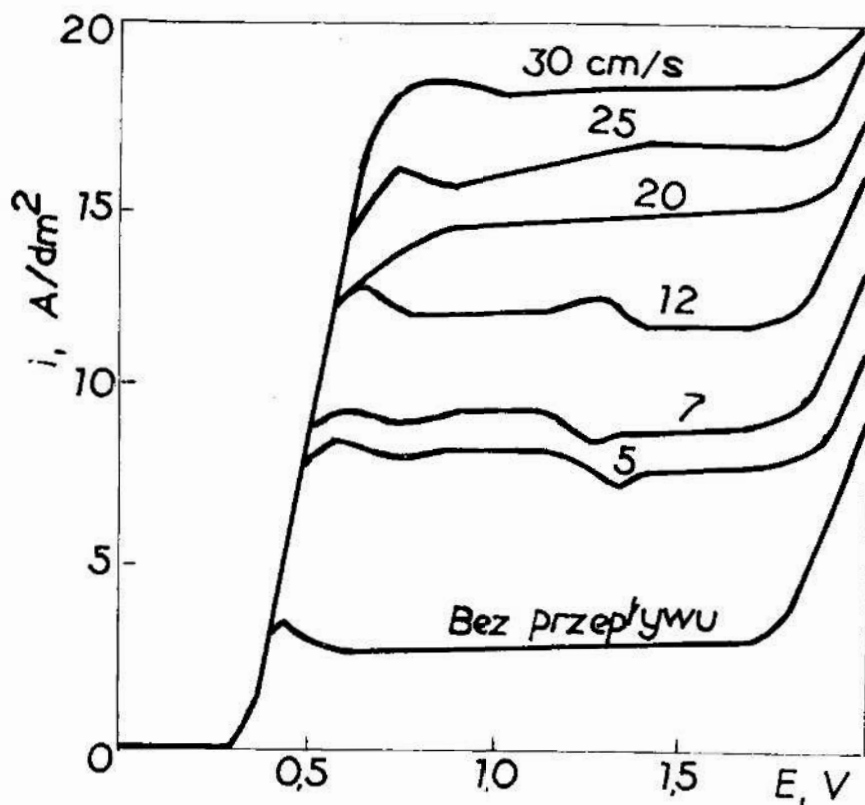
Najkorzystniejszy przypadek przedstawia krzywa a [86], bez zanieczyszczeń solami żelaza. Wraz ze wzrostem zanieczyszczeń (krzywe b-e), następuje obniżenie granicznej gęstości prądu.

Z praktyki wiadomo, że przy stężeniu Fe_2O_3 powyżej 6-7 % wag. lub 100 g/dm^3 [54] polerowanie stali ustaje, a występuje tylko trawienie, dając w efekcie powierzchnię matową i ciemną. Z rys. 5.8 widać, że wzrost Fe_2O_3 w roztworze nie zmienia charakteru krzywej, a obniża jedynie plateau. Rośnie opór elektrolitu, zmniejsza się szybkość i wydajność procesu rozpuszczania. O zjawisku tym donosili również Hoar i in. [116].

Odkładanie się Fe_2O_3 w elektrolicie znacznie zwiększa lepkość roztworu, zmniejszając jego przewodność elektryczną. Według [86], po przepływie ładunku $7,56 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{dm}^{-3}$ lepkość roztworu elektrolitu wzrosła z $5,44 \cdot 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ do $11,07 \cdot 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, a przewodność elektryczna zmalała z $0,2934$ do $0,1798 \text{ A} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

5.3. Wpływ mieszania roztworu elektrolitu

Wpływ mieszania roztworu elektrolitu albo względnej prędkości roztworu względem elektrod można przeanalizować na podstawie rys. 5.9.



Rys. 5.9. Krzywe polaryzacji anodowej miedzi w 6-molowym roztworze kwasu ortofosforowego, temp. elektrolitu $291 \pm 1\text{K}$. Na rysunku podano względną szybkość przepływu elektrolitu [185]

Fig. 5.9. Anodic polarization curves of copper in 6 M H_3PO_4 soln., temp. of electrolyte $291 \pm 1\text{K}$. In the figure, relative electrolyte flow velocity is given, acc.to [185]

Najniższą gęstość prądu granicznego obserwuje się bez mieszania roztworu elektrolitu. Doświadczenia przeprowadzono [185] w komorze przepływowej, w której można dobrze określić warunki hydrodynamiczne. Próbka Cu umieszczona w pozycji poziomej, zwrócona była ku górze. Energia aktywacji dla tego procesu przy rozpuszczaniu miedzi wynosi 14,2-15,1 kJ/mol. Jest to zakres, w którym może następować dyfuzja jonów w przyanodowej warstwie granicznej, zwanej też warstwą lepką.

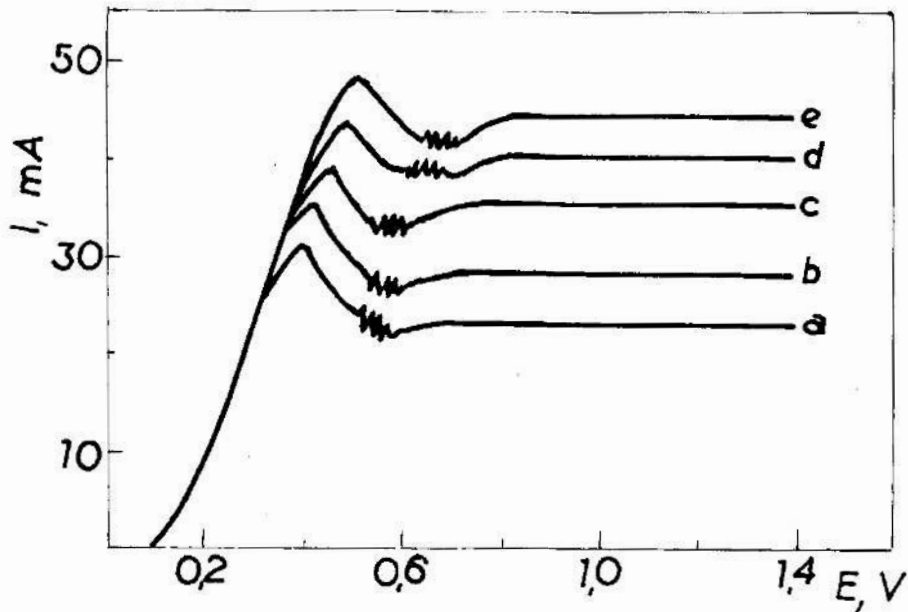
Zgodnie z [185], gęstość prądu granicznego na odcinku EF krzywej (rys. 5.1) wzrasta z pierwiastkiem kwadratowym szybkości przepływu elektrolitu. Ten wzrost dobrze jest widoczny na rys. 5.9, w zakresie szybkości przepływu od 0-30 cm/s.

W badaniach z wirującą elektrodą dyskową, grubość warstwy dyfuzyjnej Nernst'a podana przez Levich'a [216] wynosi:

$$\delta = 1,612 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2}, \text{ mm}$$

Z powyższego wzoru wynika, iż grubość warstwy dyfuzyjnej maleje wraz z pierwiastkiem kwadratowym prędkości kątowej. Przy założeniu, że taka zależność obowiązuje również dla prądu granicznego, przeprowadzono [127, 262, 263] badania doświadczalne na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową.

Prace Novaka i in. [262, 263] potwierdzają podniesienie plateau prądowego (rys. 5.10) ze wzrostem prędkości kątowej elektrody do 100 rad/s, podczas elektropolerowania miedzi.



Rys. 5.10. Krzywe polaryzacyjne w układzie Cu/H_3PO_4 zarejestrowane przy szybkości zmiany potencjału anody 10 mV/s i szybkości obrotowej ω wynoszącej odpowiednio: a — 30, b — 45, c — 60, d — 75, e — 100 rad/s, [262]

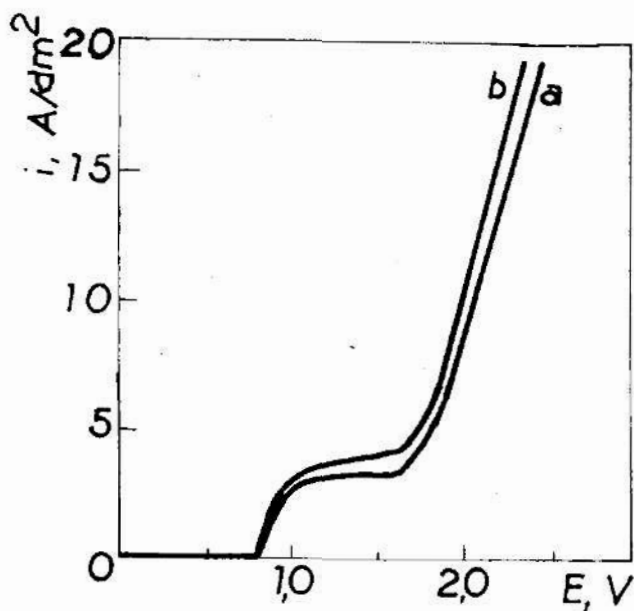
Fig. 5.10. Polarization curves for Cu/H_3PO_4 recorded at the anode potential change velocity of 10 mV/s and angle velocity ω equal: a — 30, b — 45, c — 60, d — 75, e — 100 rad/s respectively, acc. to [262]

Wyniki badań elektropolerowania stali [127] jedynie w części zgodne są z doniesieniami zauważonymi przy elektropolerowaniu miedzi. Prąd graniczny (rys. 5.11) wzrastał przy niskich prędkościach obrotowych (0-10 rad/s), a następnie pozostał praktycznie niezmienny, co ilustruje krzywa b na rys. 5.11.

Może to świadczyć o minimalnej grubości warstwy dyfuzyjnej przy dużych prędkościach kątowych anody (ponad 100 rad/s), nie wpływających na zmianę położenia plateau krzywej polaryzacji. Proces elektropolerowania mimo to występował, co może wskazywać na to, iż teoria procesu nie jest spójna.

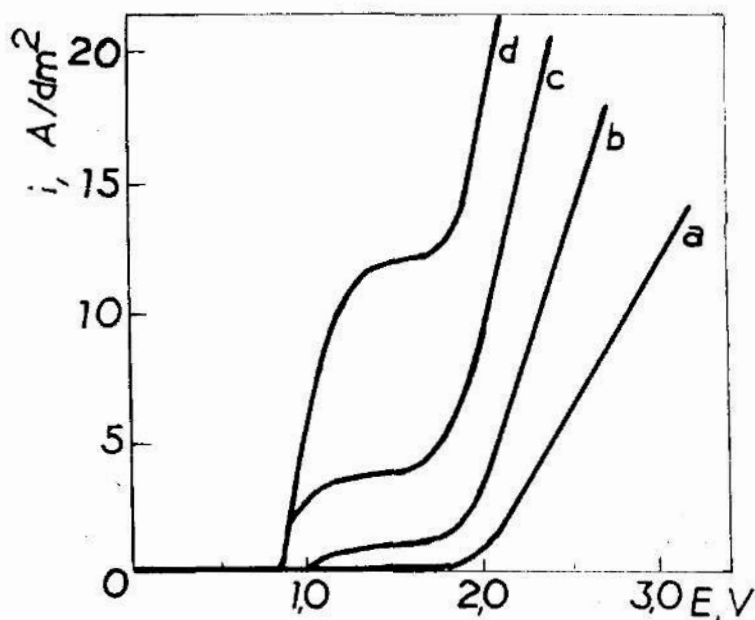
5.4. Wpływ temperatury

Temperatura elektrolitu ma znaczny wpływ na krzywą polaryzacji anodowej, chociaż charakter krzywej, podobnie jak przy mieszaniu elektrolitu, nie ulega zmianie. Przedstawiono to dla dwu materiałów — czystego żelaza (99,91 % czystości) na rys. 5.12 i stali niskowęglowej 1018, na rys. 5.13.



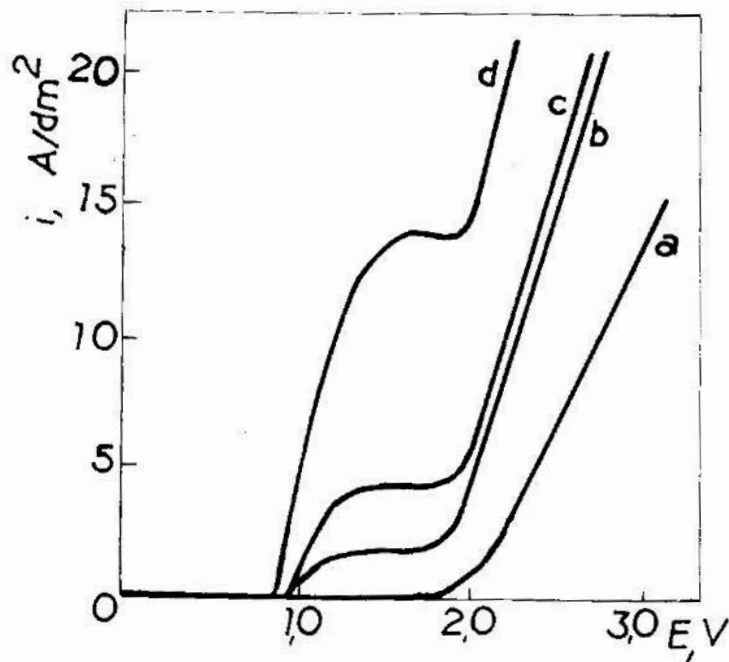
Rys. 5.11. Krzywe polaryzacji anodowej stali niskowęglowej 1018 zbadane na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową. Skład elektrolitu jak z rys. 3.7, temp. 333 K. Prędkości kątowe anody: a — 0-10 rad/s, b — 100 i więcej rad/s, [127]

Fig. 5.11. Anodic polarization curves for 1018 carbon steel, measured on RDE system. Electrolyte in acc. to Fig. 3.7, temp. 333 K. Angular anode velocities: a — 0-10 rad/s, b — 100 rad/s and more, acc. to [127]



Rys. 5.12. Krzywe polaryzacji anodowej żelaza (99,91 % czystości) dla różnych temperatur elektrolitu: a — 293 K, b — 313 K, c — 333 K, d — 353 K. Skład roztworu elektrolitu jak z rys. 3.7, prędkość kątowa anody 50 rad/s, [127]

Fig. 5.12. Anodic polarization curves for iron of 99,91 % purity for different temp.: a — 293 K, b — 313 K, c — 333 K, d — 353 K, 50 rad/s, electrolyte composition as in Fig. 3.7, [127]



Rys. 5.13. Krzywe polaryzacji anodowej stali węglowej 1018 dla różnych temperatur elektrolitu: a — 293 K, b — 313 K, c — 333 K, d — 353 K. Pozostałe dane jak z rys. 5.12, [127]

Fig. 5.13. Anodic polarization curves for 1018 carbon steel, for different temp. of electrolyte: a — 293 K, b — 313 K, c — 333 K, d — 353 K. Remained data as in Fig. 5.12, acc. to [127]

Wzrost temperatury elektrolitu znacznie zwiększa graniczną gęstość prądu. W praktyce, temperatura elektrolitu nie powinna przekraczać 343-353 K przy elektropolerowaniu stali [127].

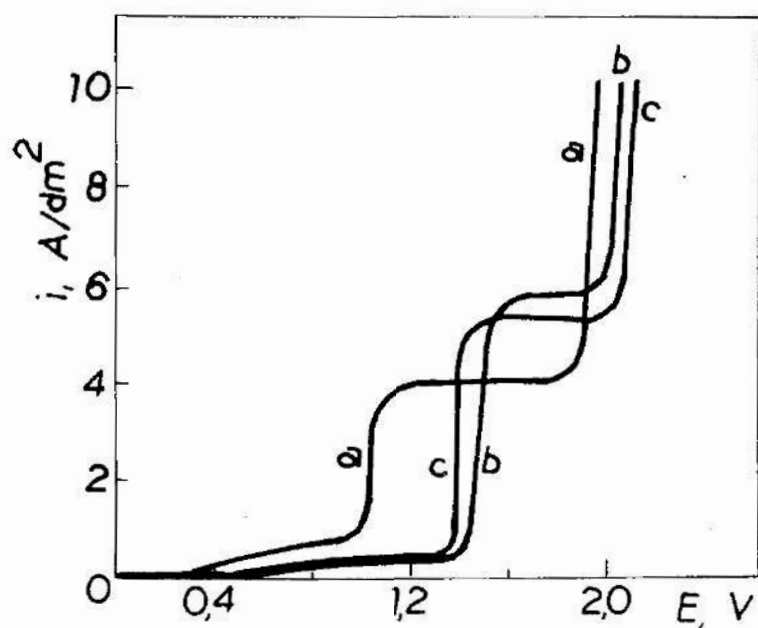
Podobne wyniki otrzymali m. in. Fedot'ev i in. [85, 86, 104].

5.5. Krzywe polaryzacji różnych metali

Spośród bogatej literatury na ten temat, wybrano kilka źródeł [85, 86, 127, 203, 319, 352]. Na rys. 5.14 przedstawiono krzywe polaryzacji anodowej trzech materiałów: stali węglowej (krzywa a), stali chromowej (krzywa b) i niklu (krzywa c). Podobne badania wykonał autor na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową [127]. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 5.15.

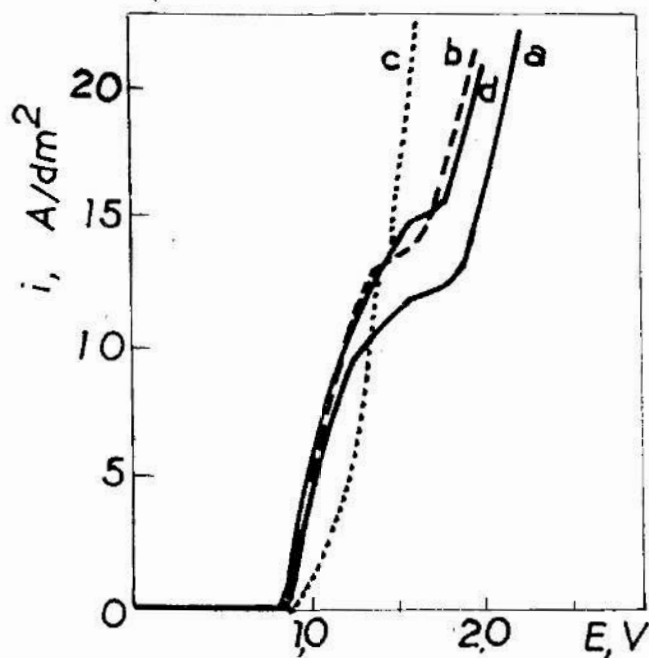
Jak można zauważyć, niektóre z krzywych znacznie odbiegają od typowej krzywej polaryzacji (rys. 5.1). Odcinek plateau dla stali stopowych jest niewielki, lub niezauważalny (krzywa c na rys. 5.15). Oznacza to w praktyce trudności z uzyskaniem efektu polerowania (powierzchnia może mieć mleczny nalot).

Problem ten sygnalizował ostatnio Faust [73 - 82]. Stwierdza on mianowicie, że ani stale nierdzewne ani węglowe nie posiadają żadnego plateau na krzywej polaryzacji anodowej podczas elektropolerowania w mieszaninie kwasów H_3PO_4 i H_2SO_4 . Wyniki wielu prac, jak i doświadczenia własne autora nie potwierdzają tych poglądów [130, 137]. Faktem natomiast jest, iż znaczenie prądowego plateau w przypadku elektropolerowania miedzi lub srebra [45, 117, 149, 185, 262, 319, 352] jest większe niż dla stali [72, 127].



Rys. 5.14. Zestawienie krzywych polaryzacji anodowej: a — stali węglowej 45, b — stali chromowej 12X14A, c — niklu. Skład elektrolitu w % wag.: 65 H_3PO_4 , 15 H_2SO_4 , 6 CrO_3 , 14 H_2O , temp. elektrolitu 353 K, [85]

Fig. 5.14. Comparison of anodic polarization curves: a — for 45 carbon steel, b — 12X14A chromic steel, c — nickel. Electrolyte composition in % by weight, 65 H_3PO_4 , 15 H_2SO_4 , 6 CrO_3 , 14 H_2O , temp. 353 K, acc. to [85]



Rys. 5.15. Krzywe polaryzacji anodowej różnych stali: a — stali wysokowęglowej 1080, b — stali niskostopowej 4141, c — stali narzędziowej H13, d — stali narzędziowej 01. Skład elektrolitu jak z rys. 3.7, temp. elektrolitu 353 K, prędkość kątowna anody 100 rad/s, [127]

Fig. 5.15. Anodic polarization curves for different steels: a — 1080 high-carbon steel, b — 4141 low-alloy steel, c — H13 tool steel, d — 01 tool steel. Electrolyte as in Fig. 3.7, temp. 353 K, 100 rad/s, acc. to [127]

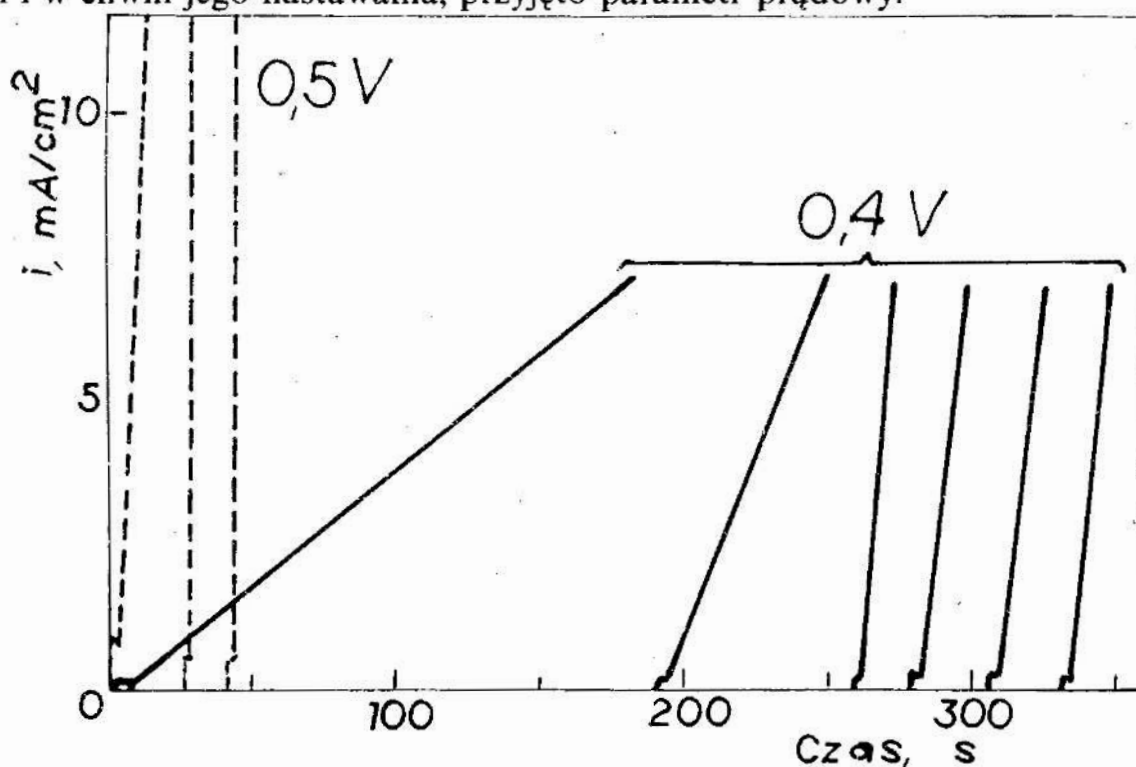
5.6. Anodowe zachowanie się stali podczas elektropolerowania na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową

Anodowemu zachowaniu się miedzi w roztworze kwasu ortofosforowego poświęcone były liczne prace badawcze [146-149, 185, 186, 252, 253, 396-398]. Jacquet jako pierwszy [146-149] badał krzywe polaryzacji anodowej, na których wyróżnia się obszar trawienia — przy wstępnej polaryzacji (obszar początkowego narastania napięcia na elektrodach), obszar plateau — w którym występuje polerowanie i wygładzenie powierzchni, oraz obszar wzmożonego wydzielania się tlenu na elektrodzie — przy wyższych potencjałach.

Obecnie przedstawione będą dwa zagadnienia. Pierwszym z nich jest polaryzacja anody i zjawiska z nią związane, w warunkach rozpoczynania się procesu elektropolerowania. Drugim — badanie zależności gęstości prądu anodowego od prędkości obrotowej anody dla kilku różnych jej potencjałów w obrębie plateau krzywych polaryzacji anodowej. Badania przeprowadzono na kilku gatunkach stali węglowych i stopowych [127, 131, 138]. Podobne badania zależności gęstości prądu anodowego od prędkości obrotowej anody, podczas roztwarzania indu w wodnym roztworze kwasu nadchlorowego, wykonali Kiss i in. [179-183].

5.6.1. Badania w zakresie małych gęstości prądu

Badania przeprowadzono przy różnych, ustalonych potencjałach anody w zakresach, przed ustaleniem się warstwy lepkiej, w chwili jej powstawania, oraz tuż po jej utworzeniu. Jako kryterium poszczególnych stadiów, przed polerowaniem i w chwili jego nastawiania, przyjęto parametr prądowy.

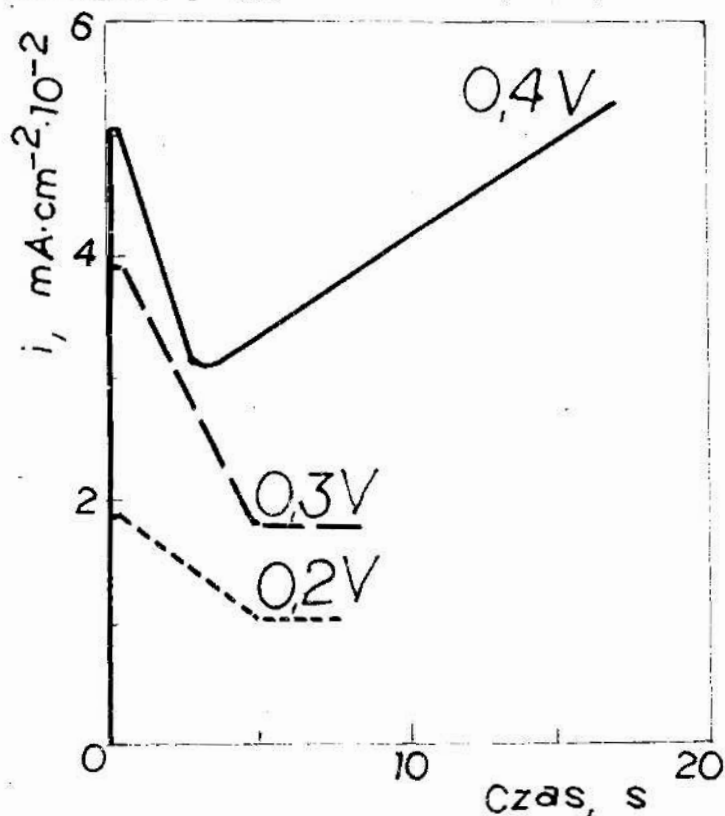


Rys. 5.16. Zależność gęstości prądu od czasu — polaryzacja-wielokrotna, warunki potencjostaticzne, 50 rad/s, 338 K, stal węglowa 1028. Skład elektrolitu jak z rys. 3.7, [127]

Fig. 5.16. Dependence of current density on time — multiple polarization, potentiostatic control, 50 rad/s, 338 K, 1028 carbon steel. Electrolyte as in Fig. 3.7, acc. to [127]

Na rys. 5.16 przedstawiono zachowanie się stali węglowej 1028 przy różnych potencjałach anody względem *NEW*, wykonane przy jednakowej prędkości obrotowej, odpowiadającej $\omega = 50 \text{ rad/s}$, i w temperaturze 338 K, w warunkach następującej kolejno polaryzacji wielokrotnej.

Zachowanie się próbki-anody w pierwszej chwili po wyłączeniu prądu przedstawiono na rys. 5.17, gdzie przyjęto rozszerzoną skalę na osi gęstości prądu.

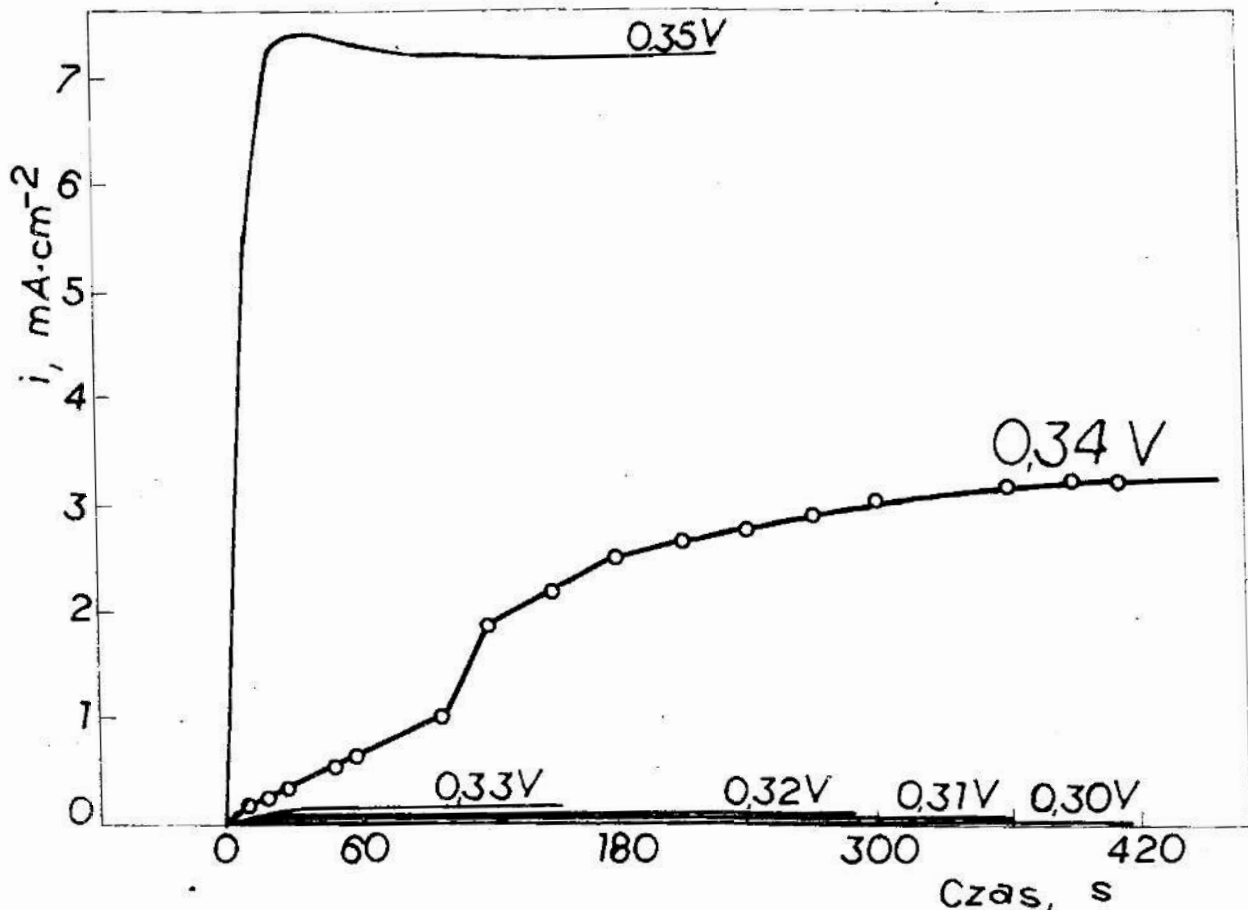


Rys. 5.17. Zależność gęstości prądu od czasu — okres początkowy rys. 5.16 w powiększeniu. Warunki jak dla rys. 5.16, wg [127]

Fig. 5.17. Dependence of current density on time — initial period of Fig. 5.16 enlarged. Conditions as in Fig. 5.16, acc. to [127]

Po początkowym spolaryzowaniu anody (piki na rys. 5.17), zarówno dla potencjału 0,2 V jak i 0,3 V następował spadek gęstości prądu do wartości zbliżonej do zera (rys. 5.16). Można wnioskować o braku wyraźnych zmian świadczących o powstawaniu bariery w postaci np. warstwy lepkiej, warunkującej proces elektropolerowania. Dopiero przy potencjale 0,4 V następował wzrost gęstości prądu świadczący o powstaniu takiej bariery i można uznać to za początek tworzenia się warstwy lepkiej (rys. 5.17). Powtarzając doświadczenie wielokrotnie, kolejno, można zaobserwować szybszy wzrost gęstości prądu (rys. 5.16), co może świadczyć, iż nie następuje całkowite zniszczenie warstwy lepkiej między wyłączeniami napięcia. Przy potencjale 0,5 V wzrost gęstości prądu był bardziej gwałtowny, co nie pozwoliło na pokazanie piku na rys. 5.17 przy przyjętej skali gęstości prądu.

Przedział pomiędzy 0,3 i 0,4 V zbadano dokładniej (rys. 5.18) próbując uchwycić wartość potencjału odpowiadającego prądowi granicznemu [127]. Zależność gęstości prądu od czasu przy bardzo małych zmianach potencjału podano na rys. 5.18.



Rys. 5.18. Zmiana gęstości prądu w czasie w obszarze powstawania warstwy dyfuzyjnej. Warunki potencjostaticzne, 50 rad/s, 348 K. stal 1028, elektrolit jak z rys. 3.7

Fig. 5.18. Change of current in time at onset of the diffusional layer, potentiostatic control, 50 rad/s, 348 K, 1028 carbon steel, electrolyte as in Fig. 3.7.

Jedną z tych krzywych, odpowiadających potencjałowi 0,34 V, przedstawiono na rys. 5.19 jako funkcję pierwiastka kwadratowego czasu,

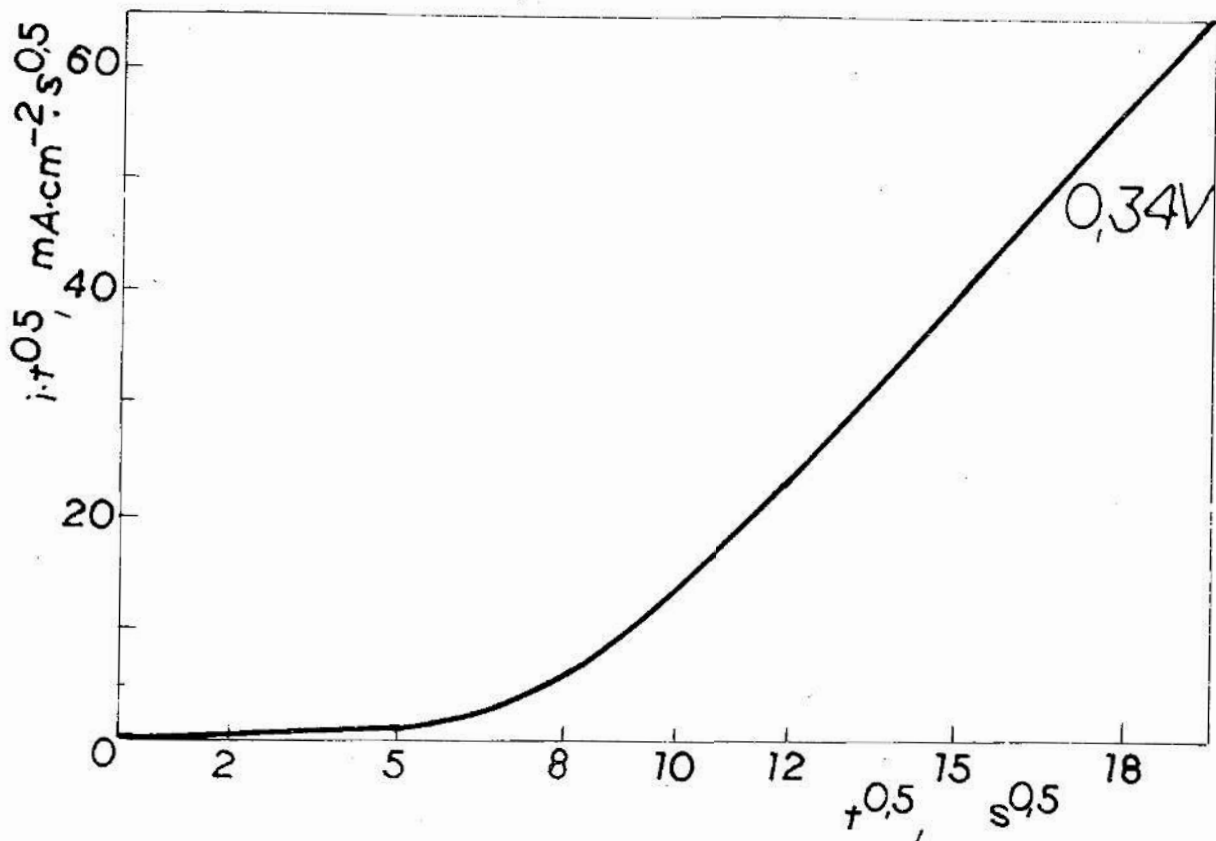
$$i \cdot t^{0,5} = f(t^{0,5})$$

Okazuje się, że po początkowej zmianie, funkcja przyjmuje postać liniową. Zgodnie z teorią, świadczy to o rozpoczęciu dyfuzyjnego charakteru procesu. Tworzy się, znana w procesie elektropolerowania, warstwa produktów reakcji, która decyduje zarówno o szybkości procesu roztwarzania metalu, jak i w efekcie o jakości powierzchni.

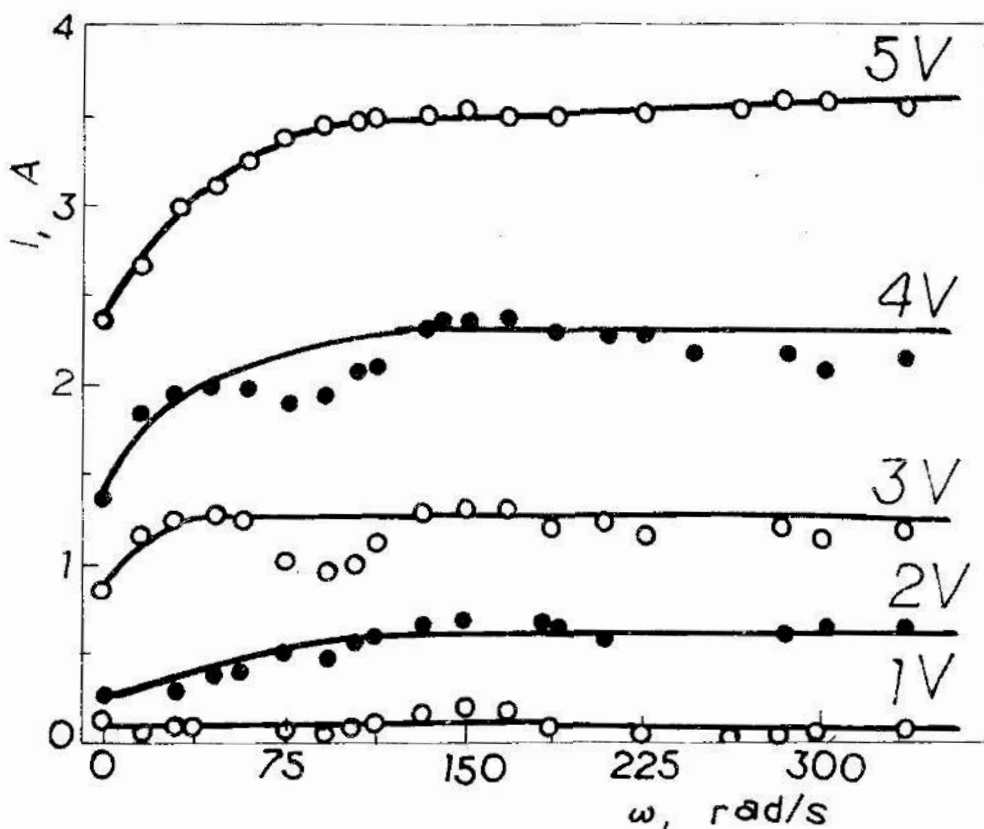
W pracy [127] podano także wyniki badań innych stali węglowych i stopowych, które potwierdzają powyższe spostrzeżenia.

5.6.2. Badania przy zmiennej prędkości obrotowej

Zbadano zależność gęstości prądu anodowego od prędkości obrotowej wirującej elektrody dyskowej, podobnie jak uczynili to Kiss i in. [179 - 189] przy elektropolerowaniu indu, oraz Siver i in. [327] podczas badań wartości współczynnika dyfuzji. Przytoczono dwa wykresy tych zależności [138] na rysunkach 5.20 i 5.21, odpowiednio dla stali węglowej 1040 i stali narzędziowej H13.

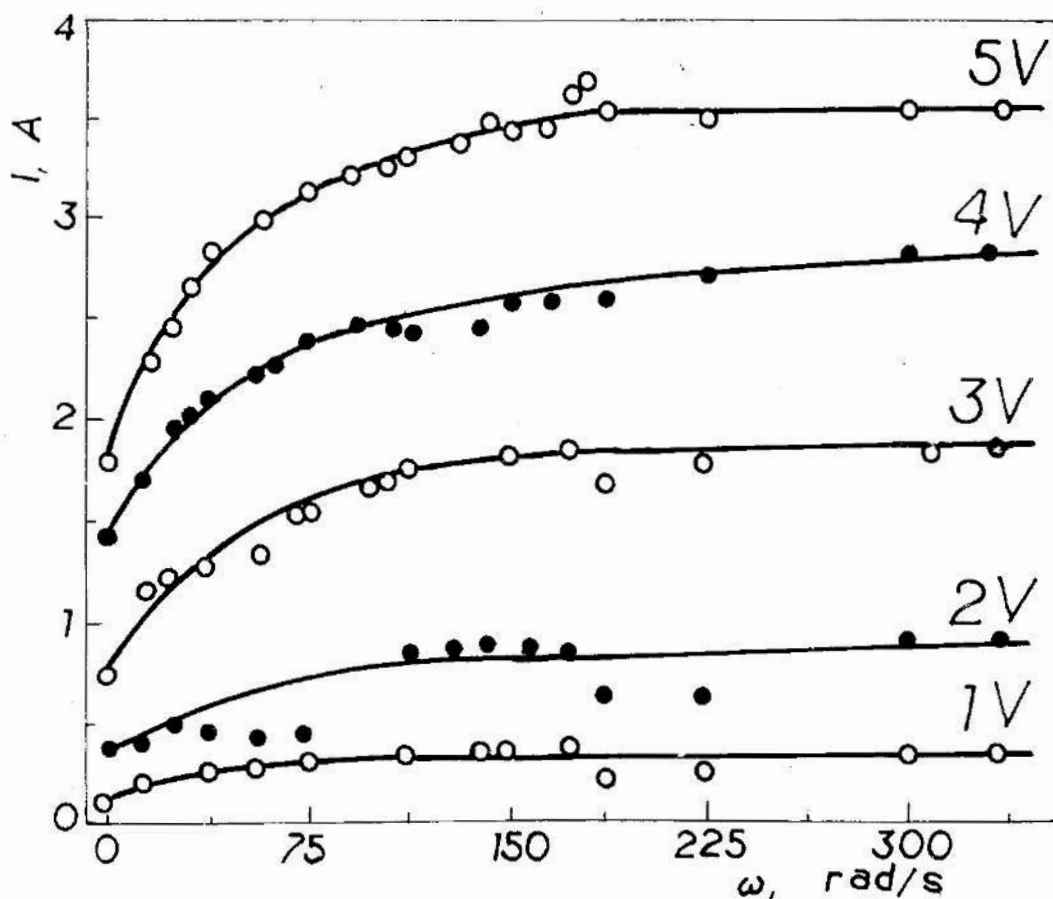


Rys. 5.19. Zależność $it^{0.5} = f(t^{0.5})$ dla jednej z krzywych z rys. 5.18 (0,34 V względem *NEW*)
 Fig. 5.19. Dependence $it^{0.5} = f(t^{0.5})$ for one of the curves of Fig. 5.18 (that of 0.34 V vs *SHE*)



Rys. 5.20. Zależność prądu anodowego od prędkości kątowej próbki. Warunki potencjostaticzne, elektrolit jak z rys. 3.7, temp. 343 K, materiał stal narzędziowa *H13*, powierzchnia próbki 2,834 cm²

Fig. 5.20. Dependence of anodic current on the sample angular velocity. Potentiostatic control, electrolyte as in Fig. 3.7, 343 K, *H13* tool steel, sample surface area 2.834 cm², acc. to [127]



Rys. 5.21. Zależność prądu anodowego od prędkości kątowej próbki. Materiał próbki— stal węglowa 1040, pozostałe warunki jak z rys. 5.20.

Fig. 5.21. Dependence of anodic current on the sample angular velocity. Material 1040 carbon steel, other conditions as in Fig. 5.20, acc. to [127]

Dla każdego z przyłożonych potencjałów — 1V, 2V, 3V, 4V, 5V — po okresie początkowego wzrostu gęstości prądu wraz ze wzrostem prędkości obrotowej przy wartościach ω około 200 rad/s obserwuje się asymptotyczne zbliżenie się do pewnej wielkości stałej natężenia prądu I . Tak więc, przy dostatecznie dużych prędkościach obrotowych anody, gęstość prądu zależy głównie od potencjału, natomiast dla bardzo małych prędkości można dopatrywać się różnic w wartości $\Delta i / \Delta \omega$, przy czym dla $\Delta \omega \rightarrow 0$, gęstość prądu i posiada pewną wartość, która wynika głównie z prawa Ohma.

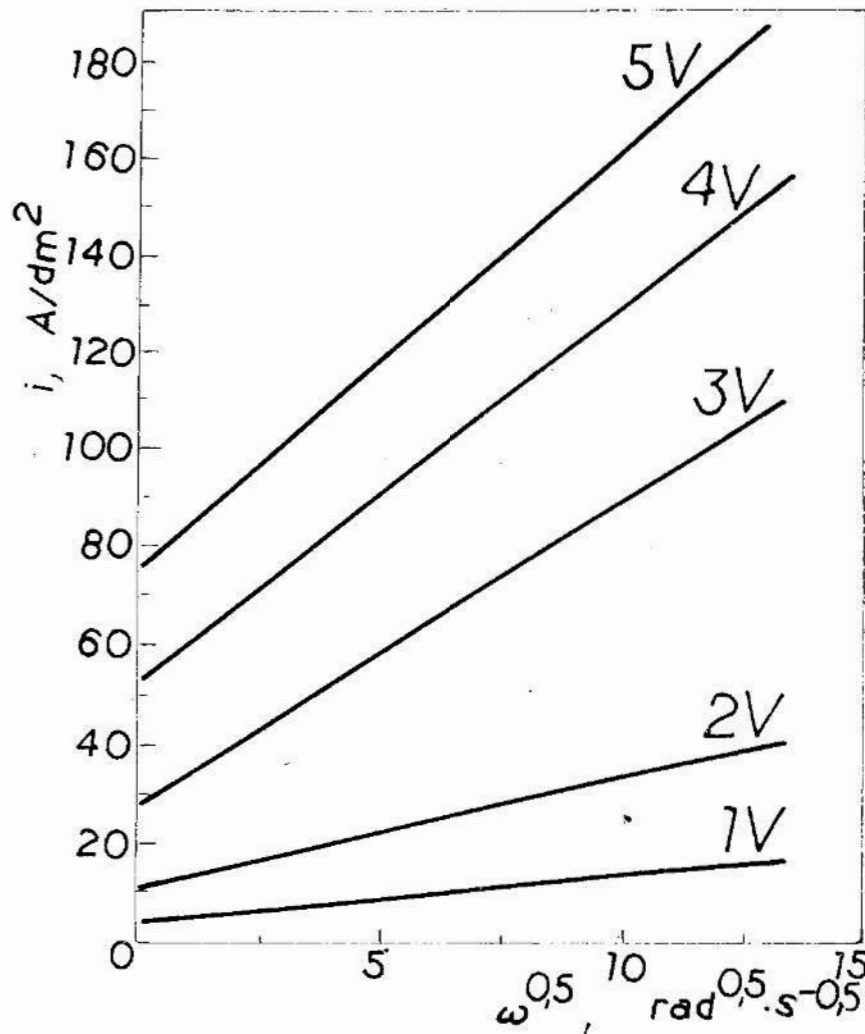
Bardzo zbliżony przebieg krzywych zależności gęstości prądu od prędkości obrotowej przy różnych ustalonych potencjałach anody dla wszystkich zbadanych gatunków stali i czystego żelaza [127] upoważnia do przedstawienia sumarycznej zależności gęstości prądu od pierwiastka kwadratowego prędkości kątowej $i = f(\omega^{0.5})$, (rys.5.22).

Można tę zależność opisać wzorem:

$$i = a_v + b_v \cdot m_v$$

gdzie:

$$m_v = \omega^{0.5}$$



Rys. 5.22. Zależność gęstości prądu anodowego od pierwiastka kwadratowego prędkości kątowej $\omega^{0.5}$ w procesie elektropolerowania stali na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową. Warunki potencjostaticzne, elektrolit jak z rys. 3.7, temp. 343 K, [127]

Fig. 5.22. Dependence of anodic current density on square root of angular velocity $\omega^{0.5}$ when ECP on RDE system. Potentiostatic control, electrolyte as in Fig. 3.7, 343 K, [127]

$a_v, b_v = f(E)$ — stałe zależne od potencjału anody, przy czym ze wzrostem potencjału anody E wartości a_v, b_v rosną. Wartość współczynnika a_v może wynikać z zależności $a_v = f(1/R_e)$, natomiast b_v głównie z tego, że w polu elektrycznym dyfundują jony.

Podobne wyniki uzyskali Kiss i in. [179 - 183] dla indu i miedzi przy innych wartościach potencjałów anody. Siver i in. [327] w swoich badaniach sugerowali jednak, że stała a_v w każdym przypadku będzie równała się zero. Należy w związku z tym zaznaczyć, że anodowe zachowanie się metalu w procesie elektropolerowania zależy również od składu elektrolitu i temperatury pracy, co także zawarte jest w stałej a_v .

Dotychczasowe badania z wirującą elektrodą dyskową [179-183, 215, 327, 398] nie wykraczały zwykle poza zakres do 50 rad/s lub ostatnio [262, 263, 347] — 100 rad/s i więcej [98, 99, 288]. Badania przeprowadzone przez autora dla stali [127] powyżej wspomnianych wartości ω potwierdzają wcześniejsze doniesienia o przebiegu zależności $i = f(\omega^{0.5})$.

5.7. Podsumowanie

Przedstawiono charakterystyki polaryzacyjne i wpływ różnych czynników na przebiegi krzywych polaryzacji anodowej w procesie elektropolerowania metali. W większości przypadków charakter krzywej pozostaje niezmienny, zmienia się natomiast poziom plateau, a więc gęstość prądu granicznego uzyskiwana przy danym potencjale anody. Wskazuje to na intensywność procesu rozpuszczania metalu i na inne procesy uboczne związane z wymianą ładunku. Daje również podstawę co do sposobu zmniejszenia wydatku energetycznego w procesie elektropolerowania.

Badaniem zjawisk anodowej pasywacji, wyblyszczania i trawienia powierzchni w układach Cu/H_3PO_4 zajmowali się m.in. Hoar i in. [116]. Wg [116] krzywe polaryzacji anodowej mają ten sam charakter (rys. 6.5, 6.6). Zasadnicza różnica ilościowa polega natomiast na wielkości prądu granicznego ($di/dE \approx 0$), płynącego w warunkach pasywacji oraz wyblyszczania anody. W warunkach pasywacji gęstość prądu granicznego mieści się w granicach 10^{-10} do 10^{-2} A/cm² — podczas gdy w warunkach wyblyszczania — od 10^{-2} do 1 A/cm² (rys. 5.6) [116].

Od dłuższego czasu w pracy omawiany jest charakter przebiegu krzywej polaryzacji, która wg niektórych źródeł wcześniejszych [85, 86, 104] miała jakoby posiadać dwa odcinki poziome przy dwu różnych wartościach potencjałów. Poza tymi publikacjami radzieckimi, w literaturze jak i w badaniach własnych nie stwierdzono takiego zachowania się stali ani innych metali w procesie elektropolerowania. Charakterystyki uzyskiwane w badaniach własnych, jak i podawane w literaturze pokazują, iż w procesie elektropolerowania zmieniać się może zakres potencjałów występowania plateau, który — jak to przedstawiono powyżej — może być niewielki, bądź niezauważalny.

W ocenie znaczenia plateau prądowego dla praktyki przemysłowej przy elektropolerowaniu metali istnieją jednak poważne rozbieżności. Elektrochemicy twierdzą [288], iż zarówno miedź jak i stal można polerować w zakresie prądu granicznego. Doświadczenia własne nie potwierdzają tego stwierdzenia w odniesieniu do stali. Jest to m.in. przedmiotem analizy dalszej części pracy, a w szczególności rozdziału dotyczącego kinetyki i mechanizmu procesu elektropolerowania.

Przedstawiono i opisano zależność anodowej gęstości prądu od prędkości katowej anody. Zależność ta zbieżna jest z ostatnimi badaniami elektropolerowania miedzi i indu [179-183] a odbiega nieco od wcześniejszych publikacji radzieckich [327]. Nawet bardzo wysokie prędkości obrotowe anody nie są przeszkodą w otrzymywaniu dobrej jakości powierzchni polerowanych elektrolitycznie.

6. KINETYKA PROCESU ELEKTROPOLEROWANIA

Od czasu podstawowych prac Jacquet'a [146-149] dotyczących procesu elektropolerowania, przeprowadzono wiele badań doświadczalnych z tego zakresu. W swojej historycznej pracy Elmore [62, 128] wykazał, że dyfuzja cząstek pochodzących z reakcji elektrolizy decyduje o szybkości rozpuszczania powierzchni metalu. Na podstawie wyników doświadczeń, Kojima [185] i Tobias [186] wnioskowali, że produktem dyfuzji w procesie elektropolerowania miedzi w roztworze kwasu ortofosforowego są fosforany miedziowe. Przeczy to pracy Edwards'a [56], wg koncepcji którego woda albo kwas ortofosforowy decydują o szybkości rozpuszczania. Problemy kinetyki procesu elektropolerowania dyskutowane były m.in. w pracach [10, 11, 40, 44, 45, 48, 56, 69, 90, 109, 117, 119, 149, 178, 195, 197, 215, 232, 300, 317, 319].

W rozdziale niniejszym omawiane będzie najpierw zachowanie się krzywej *gęstość prądu - czas obróbki* przy stałym napięciu na elektrodach. Omawiany jest wpływ konwekcji, zarówno naturalnej jak i wymuszonej, z uwzględnieniem etapu tworzenia się trwałej warstewki produktów reakcji na anodzie.

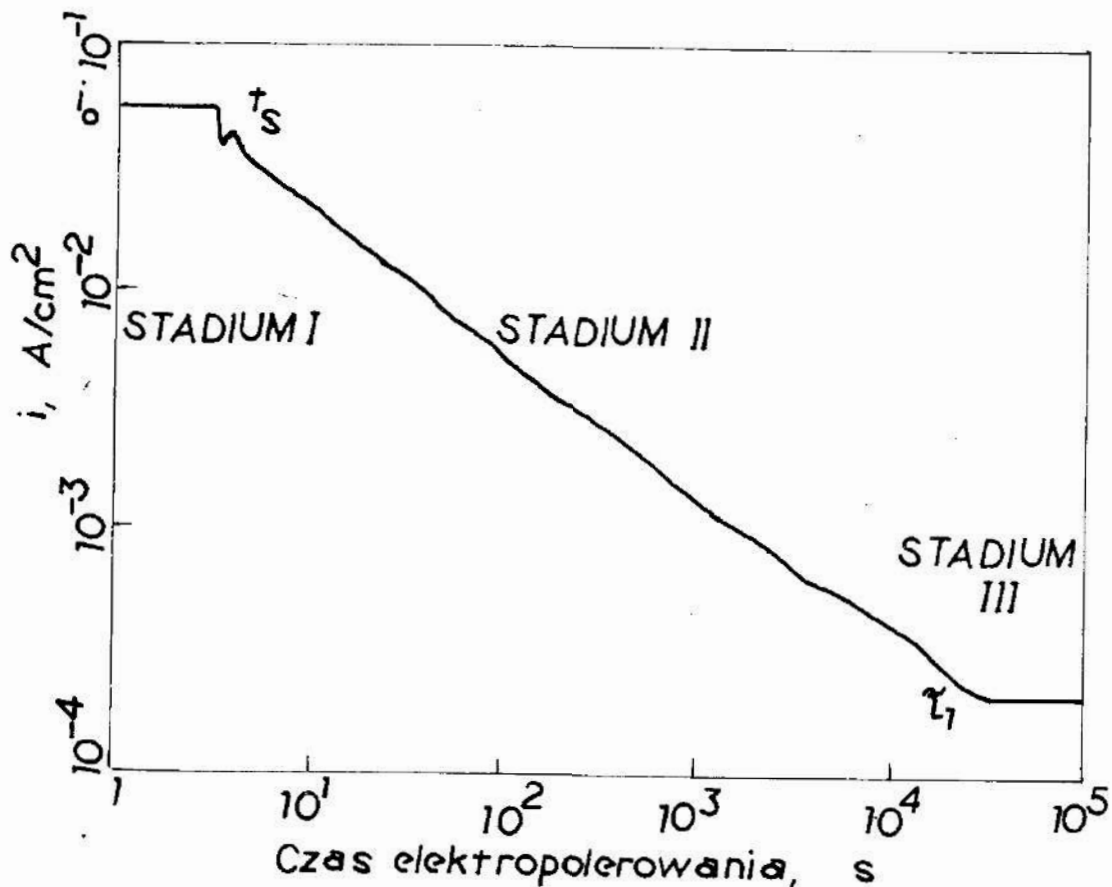
Występowanie warstewki produktów reakcji w czasie elektropolerowania, jej grubość i skład oraz rola w procesie polerowania i wyblyszczania powierzchni nie są w pełni zrozumiałe ani wyjaśnione [56, 69, 116, 117, 203, 232, 261]. O tym, że odgrywa ona istotną rolę świadczą liczne badania pośrednie [117, 185, 186, 203, 204, 232]. Bezpośredni doświadczalny dowód istnienia takiej warstewki jest trudny do zrealizowania, ze względu na to, iż rozpuszcza się ona w elektrolicie zaraz po wyłączeniu napięcia [74, 109]. Takie badania elipsometryczne „in situ” wykonali Novak, Reddy i Wroblowa [261].

W dalszej części rozdziału omawiany jest wpływ konwekcji i zjawisk przypowierzchniowych na proces elektropolerowania metali oraz w efekcie — jakość uzyskiwanych powierzchni.

6.1. Modelowe ujęcie dyfuzji w procesie elektropolerowania

Zgodnie z dotychczasowymi badaniami [30, 44, 48, 106, 109, 149, 180, 185, 195-197, 232, 385], iloczyn początkowej gęstości prądu i pierwiastka kwadratowego czasu elektropolerowania powinien być proporcjonalny do iloczynu rozpuszczalności i pierwiastka kwadratowego współczynnika dyfuzji. Badania takie potwierdzono dla polerowania miedzi w kwasie ortofosforowym, a ostatnio również dla innych metali.

Poniżej przytoczone zostaną równania (szczegółowe rozwiązanie równań dyfuzji wraz ze sprawdzeniem podano na końcu pracy — zob. ANEKS) opisujące zależność gęstości prądu od czasu polerowania w warunkach potencjostatycznych, gdzie — zgodnie z obserwacją Tafel'a [5] — o całkowitej reakcji w naczyniu elektrolitycznym decyduje dyfuzja cząstek metalu do elektrolitu. Zmieniając warunki brzegowe, można wyróżnić trzy stadia funkcji prądowo-czasowej [30]. Przedstawiono to na rys. 6.1. [223].



Rys. 6. 1. Zmiana gęstości prądu w czasie w układzie podwójnie logarytmicznym. Warunki potencjostaticzne [223]

Fig. 6. 1. Current density vs. time in logarithmic coordinates. Potentiostatic control [223]

W stadium I, od $t = 0$ do $t = t_s$, stężenie jonów rozpuszczonego metalu w warstwie przyelektrodowej anoda/roztwór elektrolitu wzrasta aż do chwili osiągnięcia stężenia roztworu nasyconego c_s . Może dojść do przesylenia i powstania na anodzie trwałej warstewki produktów reakcji w stadium II a. Na czas trwania stadium II można założyć stałe stężenie jonów metalu, wynikające z równowagi między warstewką produktów reakcji a otaczającym ją roztworem elektrolitu. Jeśli czas elektropolerowania jest długi, albo roztwór elektrolitu jest mieszany, wówczas należy wziąć pod uwagę konwekcję naturalną bądź wymuszoną, co oznacza przejście do stadium III.

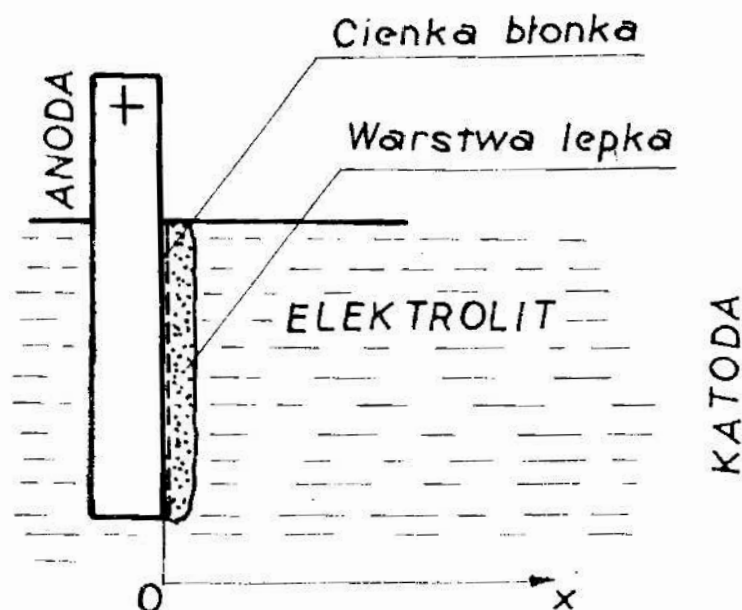
Biorąc pod uwagę układ przedstawiony schematycznie na rys. 6.2, można dyfuzję jonów metalu w elektrolicie zapisać w postaci drugiego prawa Fick'a jako [190]:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (6.1)$$

gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji. Ponieważ warunki graniczne są różne dla każdego stadium, dlatego wygodniej jest analizować każdy z etapów oddzielnie.

6.1.1. Dyfuzja w czasie stadium I

Z chwilą rozpoczęcia elektropolerowania, stężenie jonów metalu w elektrolicie c_b , jako zerowe na początku, powinno być równomierne. Warunki początkowy i brzegowy wraz z równaniem (6.1) dają następujący układ (rys. 6.2):



Rys. 6.2. Układ elektrolizera i tworzenie się cienkiej błonki — warstewki produktów reakcji w procesie elektropolerowania

Fig. 6.2. Electrolyzer layout and the thin film formation at ECP

$$I \begin{cases} \frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \\ c_I(x, t)|_{t=0} = c_b \\ \left. \frac{\delta c_I(x, t)}{\delta x} \right|_{x=0} = -\frac{i_I(t)}{z \cdot F \cdot D} \end{cases} \quad (6.2)$$

z warunkiem dodatkowym ważnym na wszystkie stadia,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_I(x, t) = c_b \quad (6.3)$$

Rozwiązaniem układu (6.2) dla stadium I [zob. ANEKS] będzie:

$$c_I(x, t) = c_b + \frac{i}{z \cdot F \sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{i(t')}{\sqrt{t-t'}} \cdot e^{-x^2/4D(t-t')} \cdot dt' \quad (6.4)$$

Dla stałej gęstości prądu i_0 , po scałkowaniu (6.4) łatwo uzyskać można zależność między współczynnikiem dyfuzji D i granicą rozpuszczalności c_s , a wielkościami mierzalnymi i_0 , t_s :

$$i_0 \sqrt{t_s} = \frac{z \cdot F}{2} \cdot (c_s - c_b) \cdot \sqrt{\pi D} \quad (6.5)$$

gdzie t_s jest czasem niezbędnym na osiągnięcie stężenia nasycenia c_s przy elektrodzie ($x = 0$).

6.1.2. Dyfuzja w czasie stadium II

Dla $t \geq t_s$ stężenie w międzywarstwie anoda / roztwór elektrolitu wynosi c_s a nowy warunek początkowy będzie profilem stężenia zbudowanym w elektrolicie w czasie stadium I w postaci równania (6.4).

Zagadnienie graniczne przybiera teraz postać:

$$II \quad \begin{cases} \frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \\ c_{II}(x, t)|_{x=0} = c_s(t), \quad t \geq t_s \\ c_{II}(x, t)|_{t=0} = c_I(x, t_s) \end{cases} \quad (6.6)$$

Dla ułatwienia, na skali czasu dla stadium II zakłada się nowy punkt zerowy przy $t = t_s$. Zatem rozkład stężenia będzie [364]:

$$c_{II}(x, t) = c_b + \frac{x \cdot c_s}{2 \sqrt{\pi D}} \int_0^t (t - t')^{-3/2} \cdot e^{-x^2/4D(t-t')} \cdot dt' + \frac{I}{2 \sqrt{\pi D t_s}} \cdot \int_{x'=0}^{\infty} \left[c_b + \frac{I}{z F \sqrt{\pi D}} \int_0^{t_s} \frac{i_I(t')}{\sqrt{t_s - t'}} \cdot e^{-x'^2/4D(t_s-t')} \cdot dt' \right] \cdot \left[e^{-(x-x')^2/4Dt} - e^{-(x+x')^2/4Dt} \right] \cdot dx' \quad (6.7)$$

Nie obliczano całek równania (6.7). Gęstość prądu

$$i_{II}(t) = -z \cdot F \cdot D \left. \frac{\delta c_{II}}{\delta x} \right|_{x=0} \quad (6.8)$$

można obliczyć korzystając z (6.7) oraz stosując podstawienie $r_1^2 = t_s - t'$

$$i_{II}(t) = \frac{(c_s - c_b) \cdot z \cdot F \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} - \frac{2}{\pi \sqrt{t}} \int_{r_1 = \sqrt{t_s}}^0 \frac{r_1^2 \cdot i_I(r_1)}{t + r_1^2} \cdot dr_1 \quad (6.9)$$

Dla prądu stałego $i_I(r_1) = i_0$, a więc podstawiając (6.5) do (6.9) otrzymuje się:

$$\frac{i_{II}(t)}{i_0} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{t_s}{t}} \quad (6.10)$$

Stosując operatory Heaviside-Carson'a, Elmore uzyskał taki sam wynik jak w równaniu (6.10).

Mając za podstawę powyższe rozważania matematyczne, można przeanalizować zmiany gęstości prądu i_{II} spowodowane tworzeniem się warstewki produktów reakcji (cienkiej błonki) na anodzie.

6.1.3. Tworzenie się warstewki produktów reakcji w stadium IIa

Istnieje zgodny pogląd potwierdzony licznymi badaniami, że w procesie elektropolowania na anodzie tworzy się trwała warstewka produktów reakcji, która wyrunkuje proces. O ile doświadczalnie ustalono [185, 261, 312], że grubość tej warstewki wynosi od kilku do około 30 nm, to istnieją rozbieżności co do jej składu, nawet dla tak prostego układu jak miedź / kwas ortofosforowy [56, 185].

Materiał, z którego zbudowana jest błonka, pochodzi prawdopodobnie z dyfuzji powrotnej z przesyconego elektrolitu. Proces ten opisuje model, który zastosował ostatnio Alkire [8] dla występowania warstewek soli w czasie repasywacji. W modelu tym stężenie przy anodzie wzrasta w trakcie stadium I od $t = 0$ do $t = t_s$ do wartości przesylenia c_{ss} . W chwili $t = t_s$ pojawia się cienka błonka na powierzchni a stężenie spada z c_{ss} do wartości równowagi c_s . Ten rozkład stężenia w chwili $t = t_{ss}$ opisuje równanie (6.4) poza powierzchnią, gdzie $c = c_s$. Zastępując teraz t_s przez t_{ss} , rozwiązaniem równania (6.1) będzie równanie (6.7).

Pomijając zużycie ładunku dla utworzenia się cienkiej błonki, gęstość prądu dana jest przez gradient stężenia w elektrolicie. Podstawiając t_{ss} do równania (6.9), stałą gęstość prądu w stadium I oraz zastępując c_s , t_s wartościami c_{ss} , t_{ss} w równaniu (6.5) otrzymuje się:

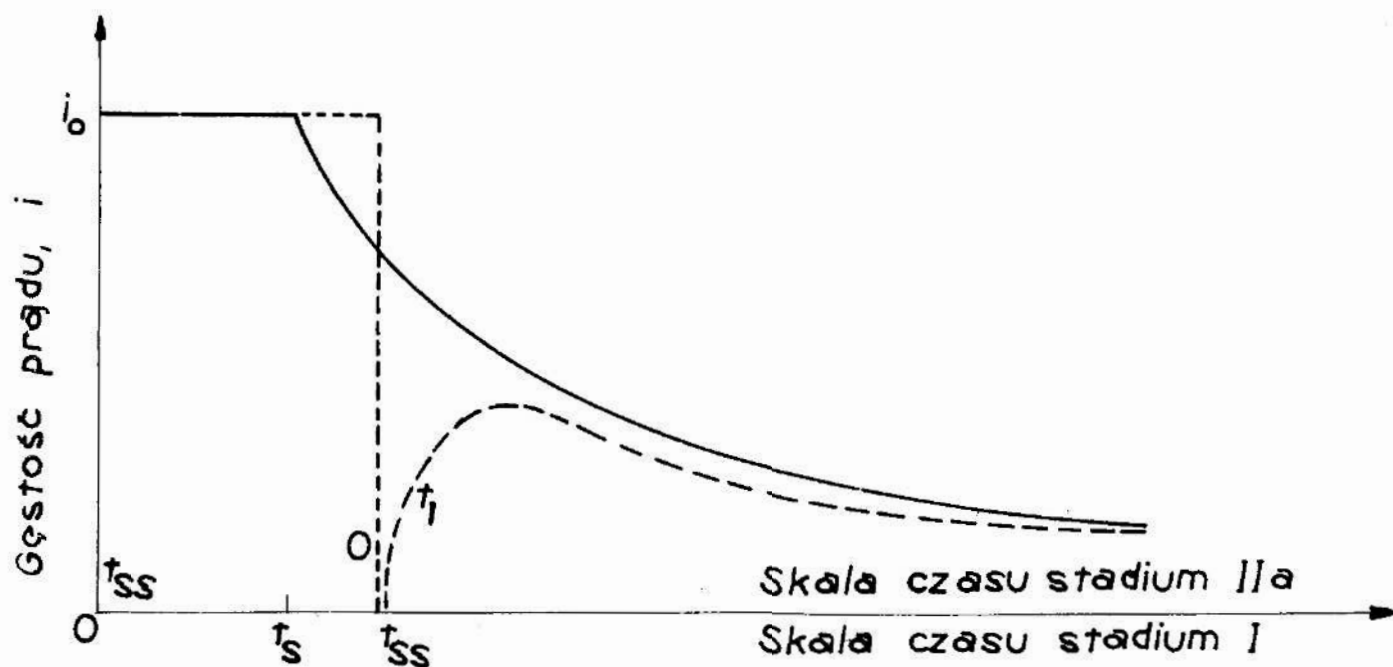
$$\frac{i_{IIa}}{i_0} = \frac{(c_s - c_{ss}) \cdot z \cdot F \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} + \frac{2}{\pi} \operatorname{arc\,ctg} \sqrt{\frac{t}{t_{ss}}} \quad (6.11)$$

gdzie wyrażenie $(c_s - c_{ss})$ określa wielkość przesylenia. To rozwiązanie analityczne zgodne jest z wynikiem uzyskanym przez Alkire [3], który posłużył się numerycznym rozwiązaniem (6.7).

Dla $t \gg t_s$ zakłócenia powodowane tworzeniem się błonki można pominąć i zastosować asymptotyczne rozwiązanie równania (6.10):

$$\frac{i_{II}(t)}{i_0} = \frac{2}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{t_s}{t}} \quad (6.12)$$

Dla bardzo małych wartości czasu, i_{IIa} odbiega znacznie od i_{II} , jak to pokazano na rys. 6.3, na którym przedstawiono rozwiązania (6.10) i (6.11).



Rys. 6.3. Wykres zmian gęstości prądu w czasie stadiów I i II — z tworzeniem się i bez tworzenia się cienkiej błonki wg równań (6.10) i (6.11). Linie ciągłe — z tworzeniem się, linie przerywane — bez tworzenia się cienkiej błonki [223]

Fig. 6.3. Changes of current density at stages I and II — with and without thin film formation, acc. to eqns. (6.10) and (6.11), respectively. Full lines — with formation, dotted lines — without film formation [223]

Zgodnie ze wspomnianą wyżej dyfuzją powrotną, i_{IIa} staje się ujemna w przedziale czasowym $0 \leq t \leq t_1$, gdzie t_1 jest jedynym rozwiązaniem równania (6.11) przy $i_{IIa} = 0$. W rzeczywistości prąd ujemny nie płynie przez komórkę, ale odpowiada równoważnej ilości materiału, który dyfunduje z powrotem do anody w celu utworzenia warstewki produktów reakcji o grubości d_l . Zakładając, że wielkość powierzchni elektropolerowanej wynosi 1 cm^2 , grubość tej warstewki d_l można obliczyć z wielkości ładunku płynącego z powrotem do powierzchni elektropolerowanego metalu między $t = 0$ i $t = t_1$:

$$d_l = - \frac{V_l}{z \cdot F} \int_{t=0}^{t_1} i_{IIa} \cdot dt \quad (6.13)$$

gdzie V_l jest objętością molową warstewki produktów reakcji.

6.1.4. Dyfuzja i konwekcja w stadium III

Rozważając dyfuzję w stadiach I i II w pół-nieskończonej przestrzeni elektrolitu odpowiadającej warunkowi dodatkowemu:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = c_b$$

z równania (6.10) można wnioskować, że gęstość prądu i dąży do zera, jeśli t dąży do nieskończoności. Badania doświadczalne pokazują jednak, że osiąga się stan ustalony i_g , który związany jest w elektrochemii [141, 167, 315, 316, 376]

z wpływem konwekcji. Dla uwzględnienia konwekcji, stosuje się często następujący model [48, 178, 192, 223].

Zakłada się, że przed elektrodą tworzy się nienaruszona warstwa dyfuzyjna o grubości δ , w której występuje tylko dyfuzja. Pojawiająca się w procesie na warstwie od strony elektrolitu konwekcja decyduje o szybkości procesu, transportując jony dostarczane drogą dyfuzji. W ten sposób stężenie roztworu utrzymuje się na poziomie wartości początkowej c_b . Zagadnienie graniczne w tym przypadku przyjmuje postać:

$$III \left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \\ c_{III}(x, t) |_{x=0} = c_s \\ c_{III}(x, t) |_{x=\delta} = c_b \\ c_{III}(x, t) |_{t=0} = c_b \end{array} \right. \quad (6.14)$$

Występujący tutaj prosty warunek początkowy (przy $t = 0$) przyjęto zamiast złożonego równania (6.4) profilu stężenia w stadium I. Można to uznać za prawdziwe jedynie w przypadku pojawienia się konwekcji w długi czas po zakończeniu stadium I. Analityczne rozwiązanie powyższego zagadnienia [zob. ANEKS] będzie:

$$c_{III}(x, t) = c_s - (c_s - c_b) \frac{x}{\delta} - 2 \cdot (c_s - c_b) \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m \pi} \cdot \sin \frac{m \pi x}{\delta} \cdot e^{-t/\tau_m} \quad (6.15)$$

gdzie stałą τ_m definiuje się jako [ANEKS]:

$$\tau_m = \frac{\delta^2}{m^2 \cdot \pi^2 \cdot D} \quad (6.16)$$

Z (6.15) można obliczyć gęstość prądu i_{III} oraz dla $t > \tau_1$ oprócz pierwszego pominąć wszystkie wykładniki potęg. Tak więc

$$i_{III}(t) = i_g \cdot (1 + 2 e^{-t/\tau_1}) \quad (6.17)$$

przy czym gęstość prądu w stanie ustalonym stadium III wynosi:

$$i_g = \frac{z \cdot F \cdot (c_s - c_b) \cdot \sqrt{D}}{\pi \cdot \sqrt{\tau_1}} = \frac{2}{\pi \cdot \sqrt{\pi \cdot \tau_1}} \cdot i_o \cdot \sqrt{t_s} \quad (6.18)$$

Ta gęstość prądu stanu ustalonego z (6.17) odpowiada liniowemu spadkowi stężenia c_s (przy $x = 0$) do c_b przy $x = \delta$, zgodnie z zależnością:

$$c_{III}(x, t) |_{t \rightarrow \infty} = c_s - (c_s - c_b) \cdot \frac{x}{\delta} \quad (6.19)$$

6.1.5. Potwierdzenie doświadczalne

Powyższe rozważania teoretyczne zostały potwierdzone doświadczalnie [178] dla szeregu metali (*Ce, Fe, Al, Zn, Mo, Ti, V*), elektrolitów ($H_3PO_4, H_2SO_4, HClO_4$) i temperatur elektropolerowania (255, 273, 293, 313, 333, 353 K). Potwierdzenia te znalazły wyraz również w pracy [127] przy polerowaniu stali węglowych i niskostopowych, chociaż większość eksperymentów z tego zakresu przeprowadzono na miedzi w różnych roztworach kwasu ortofosforowego [56, 69, 185, 192, 375].

Stadium III w procesie elektropolerowania osiąga się po uzyskaniu stałej gęstości prądu i_g . Z nachylenia krzywych $i_{III} - i_g$ w funkcji czasu obliczano [176] wartości τ_1 . Odtwarzalność tego typu pomiarów jest zwykle słaba ze względu na wpływ nawet niewielkich zmian temperatury lub drgań na naturalną konwekcję. Jednakże można stwierdzić, że τ_1 wzrasta wraz ze wzrostem lepkości elektrolitu η dla konwekcji naturalnej.

Zgodne jest to z modelami podanymi w pracy [364], wzrostu δ i zmniejszenia współczynnika dyfuzji D wg równania Stokes-Einstein'a:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (6.20)$$

W przypadku mieszania elektrolitu, τ_1 można zmniejszyć o około cztery rzędy wielkości. W tym przypadku tuż po stadium I następuje stadium III. Wzrost szybkości ruchu elektrolitu względem elektrod zmniejsza jeszcze bardziej δ i τ_1 , a dla $\tau_1 < t_s$, i_g staje się i_o przed osiągnięciem stężenia nasycenia c_s .

W ten sposób wytłumaczyć można, dlaczego elektropolerowanie staje się nieefektywne ze wzrostem szybkości mieszania. Jeden z warunków elektropolerowania mówi [192, 375], że chropowatość powinna być mniejsza niż grubość warstwy lepkiej δ . Dla układu Cu/H_3PO_4 w temperaturze obróbki 293 K grubość tej warstwy oceniana jest na 1 mm w warunkach konwekcji naturalnej. Maleje ona w przypadku mieszania roztworu, ale nigdy nie osiąga wartości zerowych [127], nawet przy dużych względnych szybkościach elektrolitu.

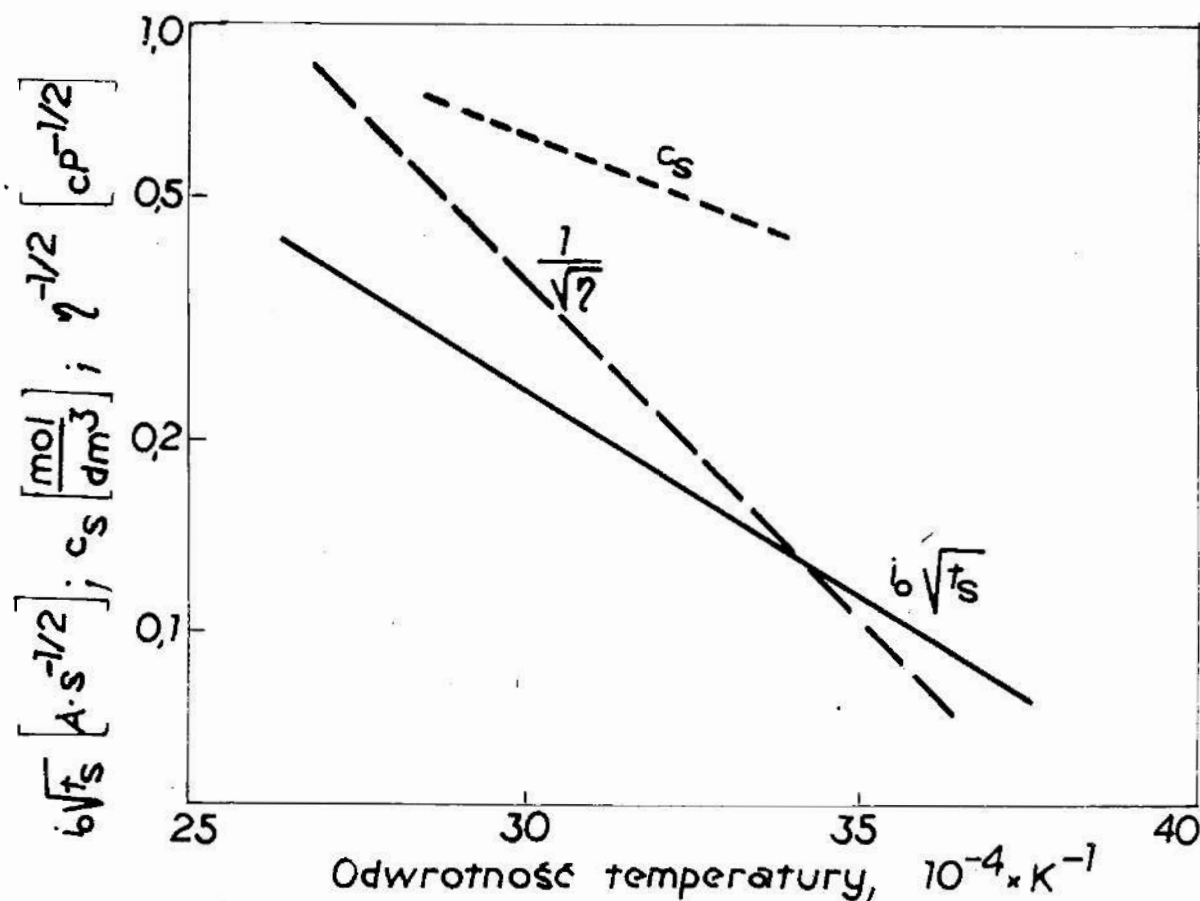
6.1.6. Wpływ temperatury

Temperaturową zależność iloczynu $i_o \sqrt{t_s}$ od stężenia roztworu nasyconego c_s i współczynnika dyfuzji D można przewidzieć na podstawie równania (6.5). Zgodnie z równaniem Stokes-Einstein'a, odwrotność pierwiastka kwadratowego lepkości η wykazuje tę samą zależność temperaturową jak pierwiastek kwadratowy współczynnika dyfuzji D . Na rys. 6.4 przedstawiono wyniki elektropolerowania miedzi w kwasie ortofosforowym w funkcji temperatury zgodnie z zależnościami empirycznymi [178]:

$$i_o \sqrt{t_s} = 696 e^{-2550/T}, \quad A \cdot s^{1/2}$$

$$c_s = 7,6 e^{-840/T}, \quad \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\eta^{-1/2} = 28 e^{-1580/T}, \quad \text{cP}^{-1/2}$$



Rys. 6.4. Wykresy Arrheniusa przy elektropolerowaniu miedzi w 14,8 M H_3PO_4 [178]

Fig. 6.4. Arrhenius plots at copper ECP in 14.8 M H_3PO_4 [178]

Niezgodność energii aktywacji obliczona z powyższych zależności (około 20 kJ/mol) w porównaniu z energią aktywacji obliczoną z równania (5.11), (26 kJ/mol) wskazuje, że δ zależy od temperatury, malejąc wraz z jej wzrostem.

6.1.7. Podsumowanie

Rozważania teoretyczne jak i badania doświadczalne wykazują, że zachowanie się prądu w funkcji czasu podczas elektropolerowania w warunkach potencjostatycznych, może być całkowicie opisane przez rozwiązanie drugiego prawa Fick'a. Występująca w czasie procesu dyfuzja umożliwia wydzielenie trzech stadiów charakteryzujących się różnymi szybkościami procesu. Tworzenie się cienkiej błonki produktów roztwarzania na anodzie i jej wpływ na zmianę prądu można opisać dyfuzją powrotną i przesyconego elektrolitu do powierzchni anody.

We wszystkich trzech stadiach elektropolerowania ważny jest ten sam mechanizm transportu masy w warstwie dyfuzyjnej, jako że w każdym z tych przypadków zależy on od parametru charakterystycznego $i_0 \sqrt{t_s}$. Nie można jednak obliczyć czasu trwania poszczególnych stadiów dla danego układu metal/elektrolit, ponieważ w stadium I wpływa na to geometria komórki i proces katodowy, natomiast w stadiach II i III wpływa na niego konwekcja naturalna i wymuszona, które występują w elektrolicie.

Tak więc w przeciwieństwie do koncepcji Hoar'a i in. [117], transport cząstek przez trwałą warstewkę produktów reakcji (błonekę) nie może być czynnikiem decydującym o szybkości reakcji. Jedynie przy przejściu ze stadium I do II można uznać słuszność tej koncepcji związanej z tworzeniem cienkiej błonki na anodzie.

Z przytoczonych zależności można obliczyć grubość warstwy lepkiej δ . Warstwa ta musi być na tyle gruba, aby osiągnąć stężenie nasycenia dla wygładzenia chropowatości powierzchni przedmiotu.

6.2. Wpływ konwekcji i zjawisk przypowierzchniowych na proces elektropolerowania metali

Badania mechanizmu elektropolerowania wykazały, że proces sterowany jest przez dyfuzję, która ma miejsce w warunkach prądu granicznego [48, 56, 185, 195, 197]. Oprócz jakościowej analizy kinetyki zjawiska, opisywanej w licznych pracach, elektropolerowanie można rozpatrywać ilościowo stosując teorię przenoszenia masy [10, 42, 57, 63, 90, 109, 151, 169, 204, 224, 250, 316, 317, 368], podobnie jak ma to miejsce w procesach katodowych przy galwanicznym powlekanii metalami lub proszkami metali.

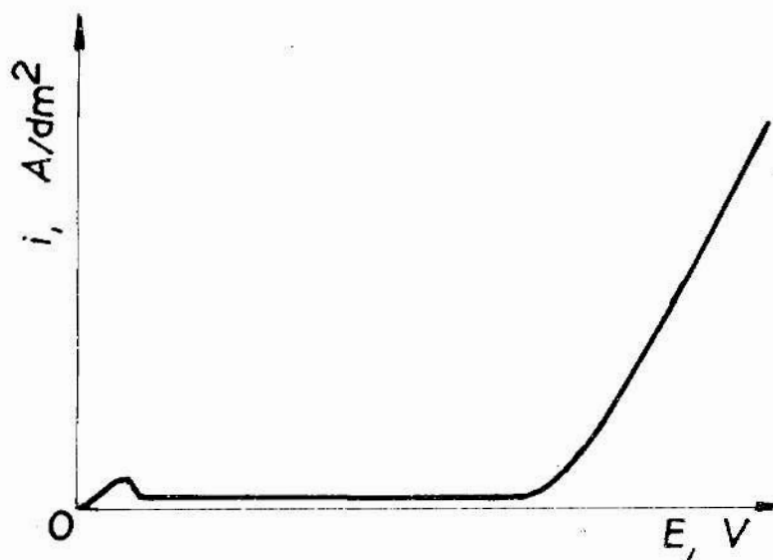
Już Jacquet w swoich pracach nad anodowym zachowaniem się miedzi w roztworach H_3PO_4 wykazywał [146-149], że warunki hydrodynamiczne w pobliżu anody są istotne w procesie elektropolerowania. W dalszych licznych pracach z tego zakresu wykazywano, iż oprócz dyfuzji, duże znaczenie w procesie elektropolerowania ma konwekcja i to zarówno naturalna, swobodna jak i wymuszona. Ilościowemu ujęciu warunków hydrokinetycznych procesu elektropolerowania miały posłużyć liczby: Nusselt'a, Reynolds'a Schmidt'a, Grashof'a, Sherwood'a.

Ważne wydaje się zatem przeanalizowanie wpływu warunków hydrokinetycznych, konwekcji i zjawisk przypowierzchniowych na proces elektropolerowania metali w świetle dotychczasowych wyników prac badawczych oraz doświadczeń własnych autora. Odpowiednie sterowanie warunkami hydrodynamicznymi procesu elektropolerowania materiałów — w szczególności niejednorodnych, z fazami czy strukturami o różnej twardości, jak ma to miejsce np. w stalach — może dawać w efekcie polepszenie jakości powierzchni, poprawę wygładzenia i polepszenie połysku.

6.3. Wpływ ruchu roztworu elektrolitu na prąd graniczny

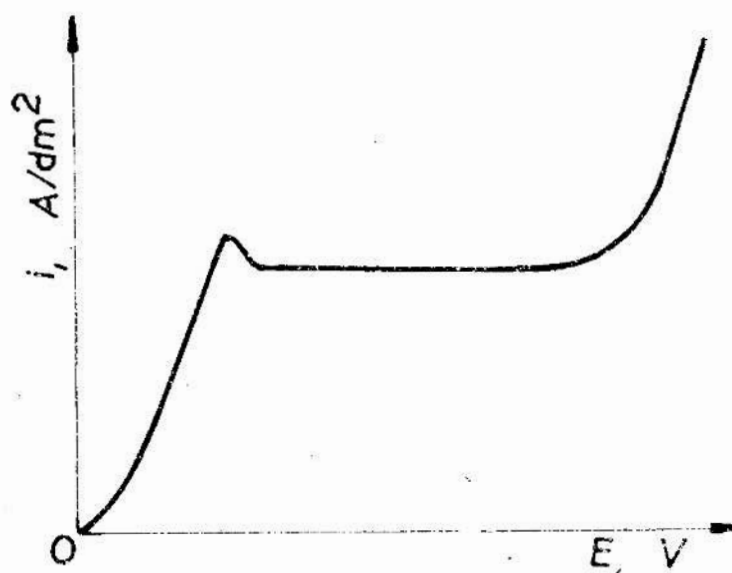
Podczas elektropolerowania, ruch roztworu względem metalu powoduje wzrost gęstości prądu anodowego oraz wzrost szybkości rozpuszczania metalu. Jakościowo zjawisko badane było przez Jacquet'a [149] i wielu innych badaczy, przy czym warunki hydrodynamiczne nie były dokładnie określone. Stosowano zazwyczaj mieszanie elektrolitu. W końcu lat pięćdziesiątych Zembura [396] zastosował wirującą anodę cylindryczną a następnie dyskową, co pozwoliło na uściślenie warunków hydrodynamicznych procesu. Zauważono, że zwiększenie szybkości kątowej wirującej anody dyskowej przy stałym napięciu na elektrodach powoduje przejście ze stanu polerowania do trawienia powierzchni. Wzrost napięcia powodował powrót procesu elektropolerowania przy podwyższonych

obrotach elektrody. Badania tego zjawiska przeprowadzili m.in. Hoar i in. [116, 119] donosząc o współzależności pomiędzy anodową pasywacją, wyblyszczaniem i trawieniem powierzchni. Wg Hoar'a i in. [116] jakościowo krzywe polaryzacji anodowej mają te same cechy (rys. 6.5 i 6.6). Zasadnicza różnica ilościowa polega jednak na wielkości prądu granicznego płynącego w warunkach pasywacji i wyblyszczania anody.



Rys. 6.5. Krzywa polaryzacji anodowej w warunkach pasywności [116]

Fig. 6.5. Anodic polarization curve at passivity [116]

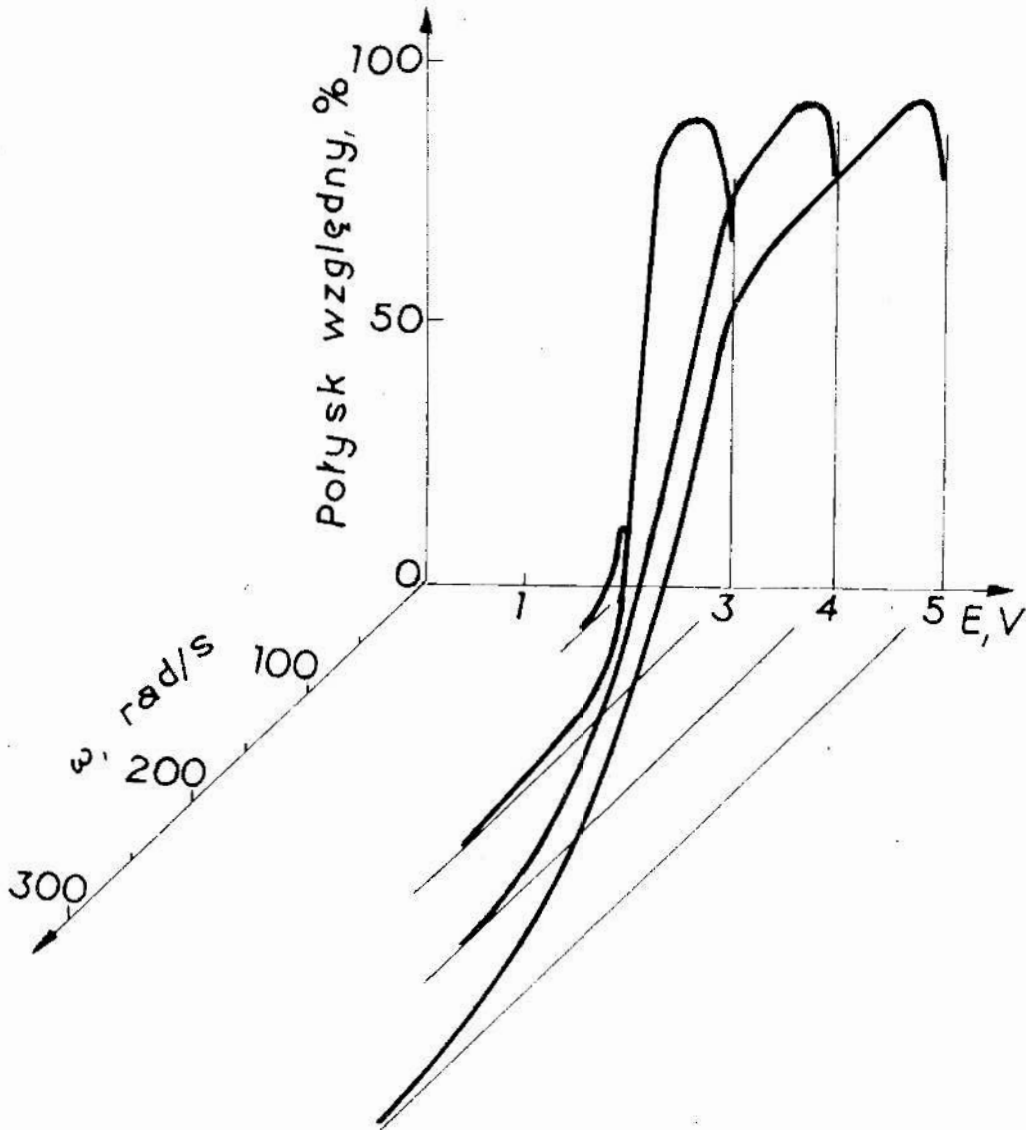


Rys. 6.6. Krzywa polaryzacji anodowej w warunkach wyblyszczania powierzchni, wg [116]

Fig. 6.6. Anodic polarization curve at brightening [116]

W warunkach pasywacji gęstość prądu granicznego [116] mieści się w granicach od 10^{-10} do 10^{-2} A/cm², podczas gdy w warunkach wyblyszczania — od 10^{-2} do 1 A/cm².

Badania elektropolerowania na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową, przeprowadzone przez autora dla różnych stali [127] — jak to widać na rys. 6.7, potwierdziły wcześniejsze doniesienia o wpływie wzrostu prędkości kątowej i napięcia komórki na jakość uzyskiwanych powierzchni.



Rys. 6.7. Zależność połysku powierzchni od prędkości kątowej ω i potencjału anody E przy elektropolerowaniu stali węglowej 1040 na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową [127]

Fig. 6.7. Dependence of surface brightness on rotation speed and potential applied at ECP of 1040 carbon steel, with RDE system, acc.to [127]

Wg [119] graniczna gęstość prądu i_{lim} jest to wartość odpowiadająca plateau typowej krzywej polaryzacji [185], czyli:

$$\frac{di}{dE} \approx 0.$$

Jeszcze w latach pięćdziesiątych Hoar i Rothwell [119] zauważyli, że średnia gęstość prądu granicznego i_{lp} na anodzie dyskowej zwróconej czynną powierzchnią do góry, jest proporcjonalna do:

$$i_{lp} \propto v^{0,46} \quad (6.21)$$

dla przepływu laminarnego w temperaturze 291 K, gdzie: v – maksymalna szybkość przepływu w komorze przepływowej o przekroju prostokąta.

Zembura zbadał [396], że dla anody dyskowej prąd graniczny:

$$i_{lim} \propto \sqrt{n} \quad (6.22)$$

gdzie:

n – prędkość obrotowa anody, przy czym zależność ta obowiązuje dla prędkości kątowych $\omega < 50 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, przy elektropolerowaniu miedzi w roztworach kwasu 1 — 15 mol/dm³ H_3PO_4 .

Dla elektrody dyskowej wartość prądu granicznego I_{lim} można obliczyć ze wzoru [87] :

$$I_{lim} = - \frac{z \cdot F \cdot D \cdot q \cdot c_o}{\delta} \quad (6.23)$$

Przy wyższych prędkościach obrotowych elektrody, zależność prądu granicznego od obrotów zauważona w [119, 262, 396] nie potwierdza się [127]. Badania własne przeprowadzone przy wyższych prędkościach obrotowych świadczą, że prąd graniczny nie rośnie powyżej pewnych wielkości pomimo zwiększania prędkości obrotowej (zob. rys. 5.11).

6.4. Problemy przenoszenia masy w procesie elektropolerowania

Transport masy w procesie anodowego roztwarzania metalu - anody przy elektropolerowaniu skorelowano z odpowiednimi liczbami bezwymiarowymi. Liczby te określa się następująco:

$$Sh = \frac{K \cdot d}{D} \quad \text{— liczba Sherwood'a}$$

$$Sc = \frac{\nu_{av}}{D} \quad \text{— liczba Schmidt'a}$$

$$Gr = \frac{g \cdot d_e^3 \cdot (\rho_s - \rho_b)}{\nu_{av}^2 \cdot \rho_s} \quad \text{— liczba-Grashofa}$$

$$Nu = \frac{l_e}{\delta} \quad \text{— liczba Nusselt'a}$$

Liczba Sherwood'a może być skorelowana z dwoma następnymi, następującą zależnością :

$$Sh = a \cdot (Sc \cdot Gr)^b \quad (6.24)$$

Wg [317] przy badaniu procesu elektropolerowania na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową zwróconą powierzchnią czynną ku górze i przy konwekcji naturalnej: $b = 0,33$, natomiast:

$$a = 0,19 \quad \text{dla } 10^8 < Sc \cdot Gr < 1,4 \cdot 10^{12}$$

oraz $a = 0,18$ dla $3 \cdot 10^7 < Sc \cdot Gr < 10^{12}$

Dla tego samego układu Cu/H_3PO_4 na tym samym stanowisku z elektrodą zwróconą powierzchnią czynną do dołu i przy konwekcji naturalnej:

$$a = 0,18 \quad \text{dla } 1,1 \cdot 10^9 < Sc \cdot Gr < 2,46 \cdot 10^{11}$$

Fenech i Tobias [87] w podobny sposób definiują liczbę Nusselt'a

$$Nu' = 0,19 (Sc \cdot Gr)^{1/3} \quad (6.25)$$

lub też

$$Nu' = c' \cdot (Gr)^{d'} \cdot (Sc)^{e'}$$

Współczynnik przenoszenia masy K_{lim} [87] w funkcji prądu granicznego wynosi:

$$K_{lim} = \frac{i_{lim} \cdot (1 - t_r)}{z \cdot F \cdot c_b} \quad (6.26)$$

Łatwo zauważyć, iż to co Fenech i Tobias [87] nazywali liczbą Nusselt'a, bardzo często później określane było liczbą Sherwood'a [169, 317]. Kappesser i in. [169] przy badaniach z wirującym cylindrem, liczbę Sherwood'a dla przepływu turbulentnego skorelowali następującym wzorem :

$$Sh = 0,079 \cdot Re^{0,70} \cdot Sc^{0,356} \quad (6.27)$$

Biorąc pod uwagę transport masy przy konwekcji naturalnej na elektrodzie dyskowej skierowanej czynną powierzchnią do dołu, można przyjąć zależność [305] :

$$\frac{i_{lim}}{z \cdot F} = K \cdot c_{Cu^{2+}} \quad (6.28)$$

gdzie:

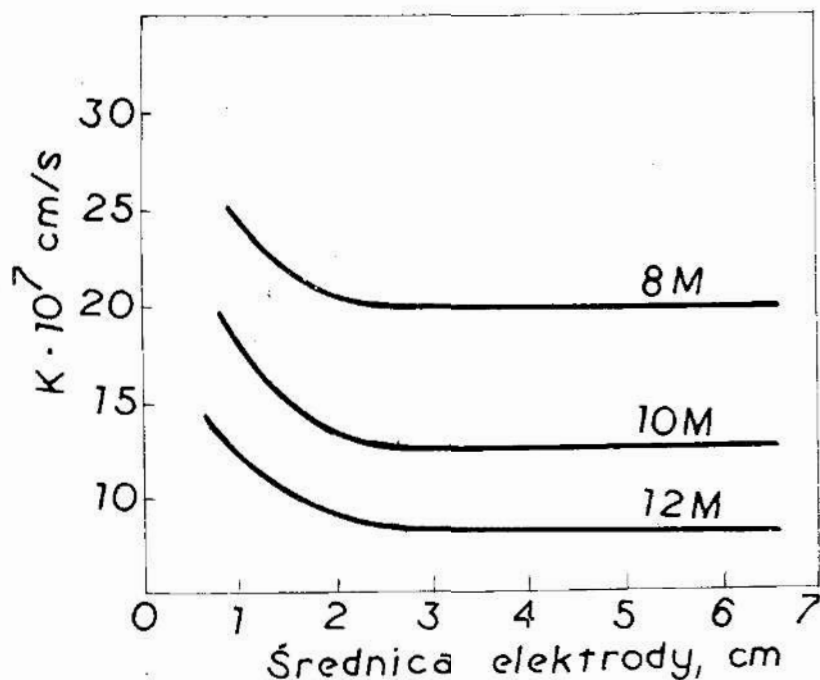
$$i_{lim} = 0,62 \cdot z \cdot F \cdot \nu^{-1/6} \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot c_{Cu^{2+}} \quad (6.29)$$

Tak obliczony współczynnik przenoszenia masy $K = f(\Phi \text{ elektrody})$ pokazano na rys. 6.8 [305] dla anody miedzianej.

Wyniki uzyskane przez autora nie potwierdziły tych doniesień (rys. 6.9) [127] a zgodne były raczej z wynikami uzyskanymi przez Marathe'a i Newman'a [226] dla reakcji powlekania metalami.

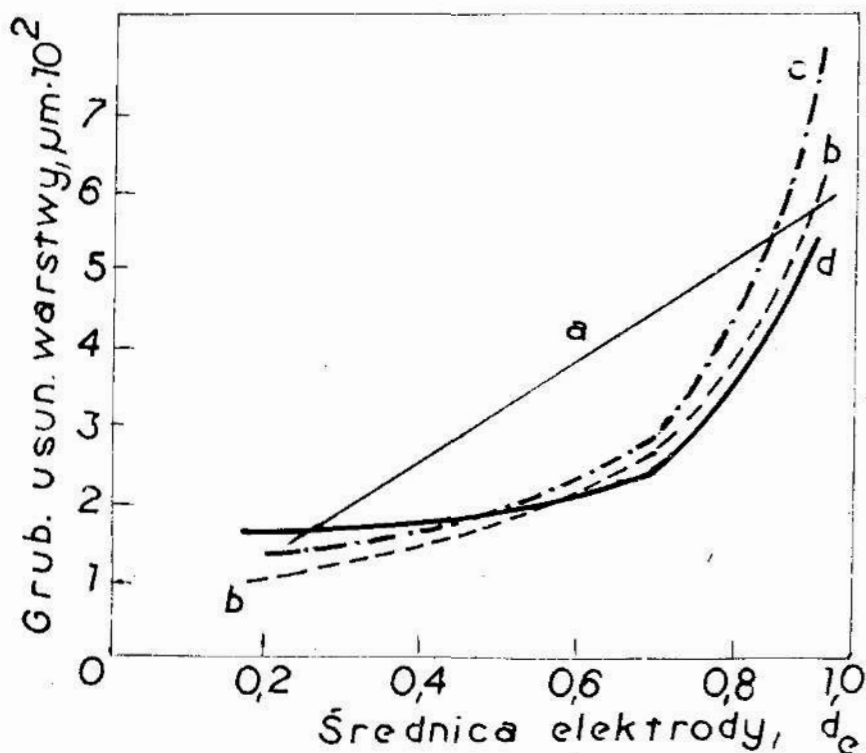
6.5. Warstwa dyfuzyjna a konwekcja

W większości procesów elektropolerowania występują dwa rodzaje warstwy anodowej przy powierzchni elektrody: (a) widoczna płynna warstwa lepka, oraz (b) warstwa gazowego tlenu powstająca na warstewce płynnej [74]. W przezroczystej komórce można zaobserwować jak płynna warstwa lepka spływa na



Rys. 6.8. Zmiana współczynnika przenoszenia masy K wraz ze zmianą średnicy elektrody dla trzech stężeń H_3PO_4 : 8 M, 10 M i 12 M, temp. 295 K [317]

Fig. 6.8. Change of mass transfer coefficient K on electrode diameter for three H_3PO_4 concentrations: 8 M, 10 M, and 12 M, at 295 K, acc.to [317]



Rys. 6.9. Zmiana grubości usuniętej warstwy metalu przy elektropolerowaniu stali 1040 na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową. Warunki potencjostatyczne, 3 V, 337 K, czas 300 s, powierzchnia próbki $2,834 \text{ cm}^2$, prędkości kątowe: a — 10, b — 50, c — 100, d — 180 rad/s [127]

Fig. 6.9. Change of removal layer thickness at ECP of 1040 carbon steel, with RDE system. Potentiostatic control, 3 V, 337 K, 300 s, sample surface area 2.834 cm^2 , angular velocities: a — 10, b — 50, c — 100, d — 180 rad/s, acc.to [127]

dół wzdłuż anody, podczas gdy gazowy tlen porusza się równoległe do góry. Zgodnie z teorią [100, 190] grubość anodowej warstwy dyfuzyjnej δ wzrasta wzdłuż kierunku przepływu (w komorze przepływowej) wg zależności:

$$Nu = 1,85 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L} \right)^{1/3} \quad \text{dla przepływu laminarnego,} \\ Re \leq 2000$$

$$Nu = 0,022 \cdot Re^{7/8} \cdot Sc^{1/4} \quad \text{dla przepływu turbulentnego,} \\ Re \geq 3000.$$

Grubość warstwy dyfuzyjnej wg [190] wynosi:

$$\delta = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \frac{q' \cdot l_i \cdot c_o}{i_{lim}} \quad (6.30)$$

W silnie mieszanym roztworze $\delta = 10^{-3}$ cm, w roztworze nie mieszanym $\delta = 10^{-2}$ cm a wg [178] może ona osiągnąć 1 cm. Nie ma żadnego nieciągłego przejścia od transportu czysto dyfuzyjnego w warstwie dyfuzyjnej do konwekcji w roztworze mieszanym. Na zewnętrznej stronie warstwy dyfuzyjnej oba te rodzaje transportu nakładają się. Obliczenie rozkładu stężenia możliwe jest tylko dla prostych przypadków i dla przepływu laminarnego. Grubość warstwy dyfuzyjnej dla takiego przepływu i płaskiej elektrody wynosi

$$\delta = 3 \cdot l_p^{1/2} \cdot v_o^{-1/2} \cdot \left(\frac{\eta}{\rho} \right)^{1/6} \cdot D^{1/3} \quad (6.31)$$

gdzie:

$$\frac{\eta}{D \cdot \rho} = Pr - \text{liczba Prandtl'a wynosząca w procesie elektropolerowania około } 10^3.$$

Współczynnik dyfuzji D wg Kričmara [195] można wyrazić wzorem

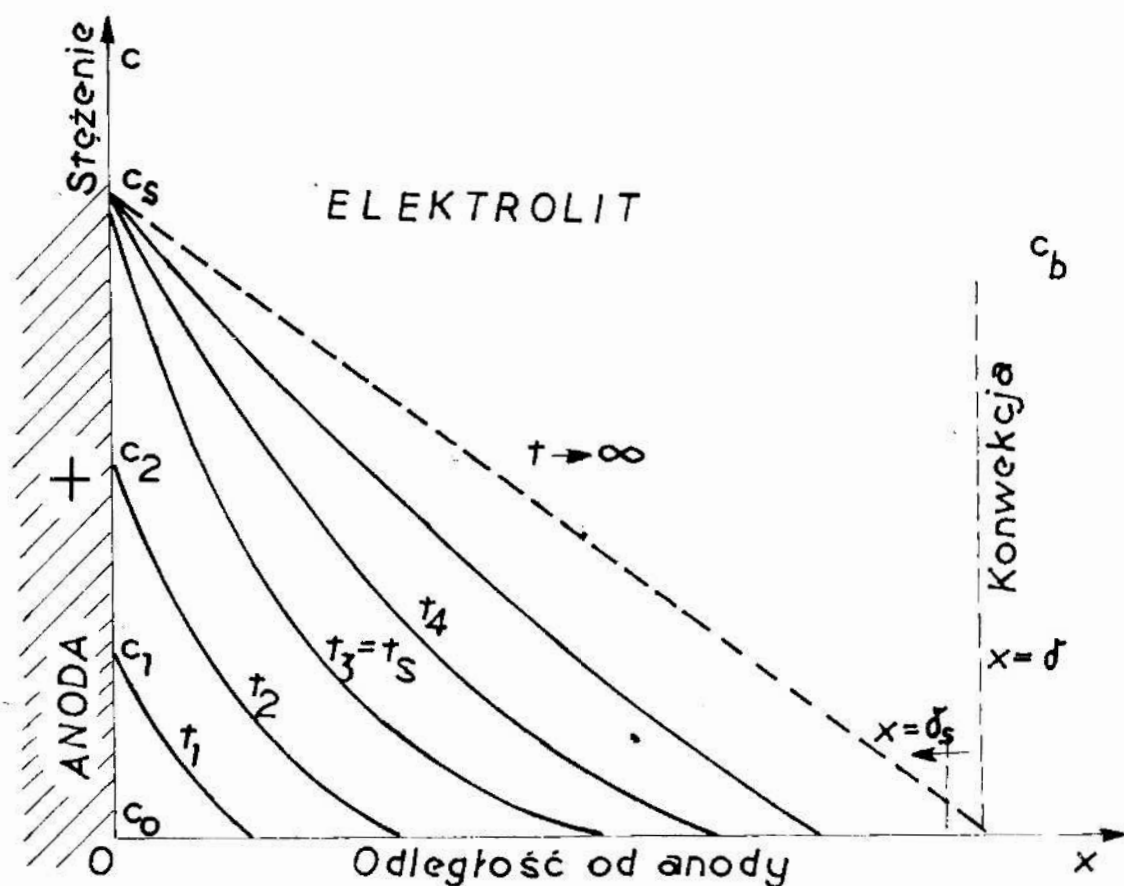
$$D_p = D_{p0} \cdot e^{-\lambda \cdot c_p} \quad (6.32)$$

6.6. Kinetyka procesu elektropolerowania — konwekcja naturalna

Kinetykę procesu elektropolerowania można przeanalizować na modelu z rys. 6.10 [223].

Model ten rozważany jest dla przypadku konwekcji naturalnej (swobodnej). Nawet niewielkie wahania temperatury albo drgania pochodzące od źródeł zewnętrznych powodują zakłócenie stanu z rys. 6.10, dlatego też rozważa się przypadek z pominięciem tych wpływów.

Z chwilą rozpoczęcia procesu elektropolerowania, stężenie roztworu od wartości c_o na powierzchni, $x = 0$, będzie po czasie t_1 wynosiło c_1 , po czasie $t_2 - c_2$, itd. Powstająca w efekcie warstwa dyfuzyjna o grubości $x = \delta$ spowoduje powstanie konwekcji naturalnej, występującej wzdłuż tej warstwy. Po czasie nasycenia t_s powstanie dynamiczna równowaga, podczas której grubość warstwy dyfuzyjnej będzie oscylowała wokół pewnej wartości δ_s , nie powodując zmiany



Rys. 6.10. Schemat powstawania warstwy lepkiej na anodzie i konwekcji w procesie elektropolerowania dla kolejnych chwil procesu $t = 0, t_1, t_2, \dots, t \rightarrow \infty$

Fig. 6.10. Schematic of sticky layer formation on anode and concentrations at ECP for consecutive moments: $t = 0, t_1, t_2, \dots, t \rightarrow \infty$

osiągniętego stężenia nasycenia c_s na powierzchni anody, różniącego się zasadniczo od stężenia w masie roztworu c_b .

Występuje znana zależność [180, 223]:

$$i_o \sqrt{t_s} = \frac{z \cdot F \cdot c_s}{2} \sqrt{\pi \cdot D} \quad (6.33)$$

przy czym gęstość prądu i po czasie t wyniesie:

$$i = \frac{2}{\pi} \cdot i_o \cdot \sqrt{t_s} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (6.34)$$

Oprócz warstwy dyfuzyjnej o znacznej grubości, występuje w procesie elektropolerowania przezroczysta, niewidoczna nieuzbrojonym okiem, warstewka produktów reakcji, której grubość jest 2-3 rzędów wielkości mniejsza od warstwy dyfuzyjnej. Wg Hoar'a [119] grubość tej warstewki wynosi od $6 \cdot 10^{-10}$ do $6 \cdot 10^{-9}$ m. Novak, Reddy i Wroblowa [261] wykazali w elipsometrycznych badaniach „in situ” na układzie Cu/H_3PO_4 , że grubość ta wynosi od $4 \cdot 10^{-9}$ do $1,2 \cdot 10^{-8}$ m.

Kojima i Tobias [186] przyjmując, że impedancję warstewki można przedstawić jako połączenie równoległe rezystora R_x i kondensatora C_x oraz przyjmując pozostałe dane dla układu Cu/H_3PO_4 uzyskali wartość grubości błonki od $1,3 \cdot 10^{-9}$ do $12,4 \cdot 10^{-9}$ m.

Rozważmy teraz przypadek, w którym warunki elektropolerowania nie są izotermiczne. Podczas przepływu prądu przez warstewkę o dużej oporności, tworzące się ciepło Joule'a może być znaczne. Wzrost temperatury może powodować „płynięcie” elektrolitu w pobliżu anody, dając w efekcie nierównomierny rozdział gęstości prądu. Spowoduje to odchylenie efektywnego rozdziału prądu od rozdziału pierwotnego a nawet wtórnego.

Zakładając, że ciepło powstałe w błonce przenoszone jest do elektrolitu w pierwszym rzędzie przez naturalną konwekcję, można ocenić rząd wielkości średniej temperatury błonki T w stanie ustalonym [186]:

$$T_e - T_s \simeq \frac{0,24 \cdot i_{\text{lim}}^2}{h_m} \cdot R_{x, o} \quad (6.35)$$

Tak obliczona różnica temperatur $\Delta T = T_e - T_s$, wyrażająca spadek temperatury na granicy faz błonka/roztwór elektrolitu, jest rzędu 1 K.

6.7. Kinetyka procesu elektropolerowania — konwekcja wymuszona

Przy elektrolizie z użyciem prądu stałego w warunkach konwekcji wymuszonej, lokalna grubość warstwy dyfuzyjnej na „makroprofilu” nie będzie równomierna i będzie zależeć od lokalnych warunków hydrodynamicznych. Clerc [39] wykonał próby elektropolerowania „makroprofilu” o przekroju trójkątnym umieszczonym w komorze przepływowej, w której warunki hydrodynamiczne są dokładnie określone. Szybkość wyrównywania trójkątnych nacięć na próbce zależy od orientacji profilu względem przepływającego elektrolitu. W warunkach prądu granicznego szybkość wyrównywania profilu ustawionego prostopadłe do przepływu jest taka sama jak dla pierwotnego rozdziału prądu. Warunki transportu masy na profilu są takie, że efektywna warstwa dyfuzyjna zgodna jest z kształtem profilu. Wyrównywanie „makroprofilu” za pomocą transportu masy jest mniejsze dla przepływu równoległego niż prostopadłego [38].

Kwestią jest, jak są transportowane produkty reakcji z anody do roztworu, np. podczas rozpuszczania w chlorku $NaCl$ przy gęstości prądu przewyższającego prąd graniczny. Należy tu wyeliminować hipotezę o tworzeniu się kompleksów jonowych na anodzie. Wzrost stężenia chlorku powinien powodować wzrost wartości prądu granicznego [32], co jest sprzeczne z obserwacjami Clerc'a [39].

Z drugiej strony występuje lokalne nagrzewanie w warstwie dyfuzyjnej, które może prowadzić nawet do wrzenia elektrolitu. Może to wpływać na transport produktów reakcji w sposób dwukierunkowy. Po pierwsze, lokalny wzrost temperatury może spowodować wzrost stężenia nasycenia oraz wzrost współczynnika dyfuzji D , tym samym wzrost szybkości transportu rozpuszczanych cząstek metalu.

Doświadczenia Clerc'a [39] z wirującą elektrodą dyskową na układzie $Ni/NaCl$ wykazują, że wzrost temperatury z 298 K do 323 K powoduje wzrost prądu granicznego z 2,08 do 2,77 A/cm². Clerc przyznaje następnie, iż jest to efekt raczej niewielki. Badania elektropolerowania stali na podobnym stanowisku [127] wykazują, że dla temperatur 293, 333, 353 K, graniczne gęstości prądu wynosiły odpowiednio 3, 40 i 140 mA/cm², co jest znaczące dla zjawisk kinetyki procesu. Potwierdza to, że wzrost temperatury przyspiesza transport roztwarzanego metalu. Z drugiej strony, lokalny efekt mieszania przy wydzielaniu się pęcherzyków gazu z powodu wrzenia elektrolitu lub uwalniania gazu może dalej przyspieszać szybkość przenoszenia produktów rozpuszczania.

Z drugą możliwością należy liczyć się w czasie rozpuszczania powyżej prądu granicznego, gdzie produkty reakcji są przenoszone częściowo w postaci stałej [207]. Z rozważań tych wynika, że przy anodzie nie istnieje stan ustalony, ale że warstewka soli narasta do pewnej grubości, przy której następuje jej odrywanie siłami mechanicznymi, pochodzącymi z konwekcji wymuszonej lub ze względu na miejscowe nagrzewanie.

Procesy okresowego narastania i niszczenia warstewki niekoniecznie muszą odbywać się na całej powierzchni anody. Przebiegi krzywych $i - t$ lub $E - t$ mogą świadczyć [127], że zachodzą zjawiska przypadkowe a nie okresowe [45]. Szybkość wyrównywania profilu powyżej wartości prądu granicznego jest kontrolowana transportem masy. Doświadczenia Clerc'a [39] z profilem równoległym do przepływu elektrolitu wykazują, że szybkość wyrównywania „makroprofilu” jest znacznie mniejsza powyżej prądu granicznego niż na jego poziomie.

Jeśli odbywa się tylko transport rozpuszczonych cząstek, to wydzielanie się gazu przy wrzeniu i zmniejszenie lepkości przy nagrzewaniu elektrolitu powinny rzeczywiście zmniejszać efektywną grubość warstwy dyfuzyjnej. Doświadczenia wskazują jednak, iż w przypadku przepływu turbulентnego wpływ tych czynników jest stosunkowo mały. Zachodzi tutaj transport cząstek stałych a więc dużą rolę odgrywają zjawiska stanu nieustalonego, ponieważ warstewka jest stale tworzona i niszczona lokalnie.

Zauważony silny wpływ orientacji profilu w stosunku do przepływu lub ruchu elektrolitu jasno wskazuje na znaczenie lokalnych warunków hydrodynamicznych na wyrównywanie profilu o dużej amplitudzie. W warunkach hydrodynamicznych należy też szukać przyczyn zniekształcenia profilu w skali makro- przy stosowaniu dużych czasów elektropolerowania.

6.8. Podsumowanie kinetyki procesu

Analizując proces elektropolerowania metali należy stwierdzić, że istotną rolę odgrywają w nim warunki hydrokinetyczne. Szczegółowe wnioski dotyczące dyfuzji w poszczególnych stadiach procesu podane zostały w p. 6.1.7. pracy.

Przy założonych parametrach prądowo-napięciowych można sterować wielkością prądu granicznego, poprzez zapewnienie odpowiedniego ruchu roztworu elektrolitu względem przedmiotu - anody. Przytoczone zależności,

określające szybkość transportu masy w procesie elektropolerowania wskazują na współzależność różnych czynników podczas wygładzania chropowatości powierzchni. Występowanie konwekcji naturalnej i wymuszonej wskazuje na konsekwencje w przypadku wydłużania czasu trwania procesu.

W odniesieniu do praktyki przemysłowej, sterowanie przepływem roztworu elektrolitu może być szczególnie przydatne w przypadku przedmiotów płaskich lub o kształtach opływowych. Przy polerowaniu przedmiotów mocno uprofilowanych, o rozwiniętej powierzchni, należy liczyć się z ograniczeniami wynikającymi z przepływu turbulентnego roztworu.

7. PRZEMIANY CHEMICZNE W PROCESIE ANODOWEGO ROZTWARZANIA METALI

Przejściu prądu elektrycznego od metalu do elektrolitu zawsze towarzyszą reakcje chemiczne. Zgodnie z prawami Faradaya, wielkość ładunku elektrycznego, która przejdzie z metalu do elektrolitu jest proporcjonalna do wielkości produktów reakcji chemicznej, co można wyrazić następującym wzorem:

$$q = F \cdot \sum_i S_i \quad (7.1)$$

Najprostszy przypadek anodowego roztwarzania metalu Me można zapisać:



gdzie z jest wartościowością.

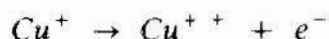
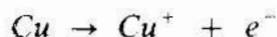
Znając stechiometrię reakcji roztwarzania, ubytek masy metalu można obliczyć z następującego równania:

$$I \cdot t = F \cdot (z \cdot W/M) \quad (7.3)$$

Mając na uwadze wielkości ładunku q i ubytku masy W można weryfikować stechiometrię. W rzeczywistości jednak, podczas roztwarzania anodowego metalu równocześnie ma miejsce więcej niż jedna prosta reakcja elektrochemiczna. Są to reakcje wtórne, parazytowe i inne a przez międzywarstwę metal / elektrolit płynie prąd pojemnościowy. W efekcie, wielkość obliczona z równania (7.2) nie będzie więc liczbą całkowitą.

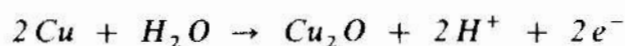
W przypadku miedzi, mogą tworzyć się stany jedno-, dwu- lub trójwartościowego utlenienia [185, 328, 329] w określonych warunkach polaryzacji anodowej i składu elektrolitu. W przypadku stali, będą to stany dwu-, trój- lub czterowartościowego utlenienia żelaza [201]. Może zachodzić także anodowy rozkład wody a metal może korodować w obecności każdego utleniającego elektrolitu, lub bez niego [328, 329]. Ostatecznie w trakcie roztwarzania może zasadniczo zmieniać się ilość i ważność poszczególnych procesów anodowych.

Zgodnie z danymi literaturowymi [185, 220, 328, 329], poniżej i na poziomie plateau krzywej polaryzacji anodowej, miedź rozpuszcza się wg wzorów:

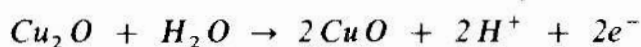


Lorking [221] zaproponował następujący schemat reakcji:

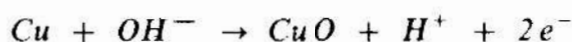
a) przy tworzeniu czerwono-brązowej warstwy tlenku



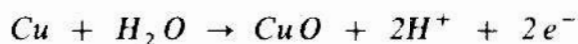
b) utlenianie tlenku miedziawego do tlenku miedziowego



c) tworzenie się cienkiej błonki tlenku miedziowego



lub

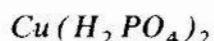


Petit i Schmitt [276] zmierzili pozorną wartościowość miedzi roztwarzanej w 50-87 % wag. H_3PO_4 stosując metodę pomiaru ubytku wagowego. Wynosiła ona:

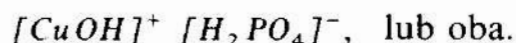
$$2,00 \pm 0,05 \quad \text{przy } i = 3,980 \text{ mA/cm}^2$$

$$1,84 \pm 0,05 \quad \text{przy } i = 0,251 \text{ mA/cm}^2$$

Podobne wyniki uzyskał Skubała [328, 329]. W układzie $\text{Cu}/\text{H}_3\text{PO}_4$, gdy stężenie fosforanów osiąga wartość krytyczną, warstwa lepka przy anodzie najprawdopodobniej zawiera, oprócz H_2O i H_3PO_4 :

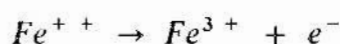
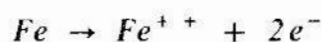


lub



Wartość pH warstwy nasyconej $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ szacuje się na około 2 [185].

Podczas badań elektropolerowania stali [127] pozorna wartościowość żelaza wynosiła od 6,40 do 8,12 przy wydajnościach prądowych odpowiednio od 31,25 do 24,43%. Wyniki te uzyskano w warunkach potencjostatycznych podczas elektropolerowania znacznie powyżej plateau krzywej polaryzacji, tj. 3 V względem NEW . Roztworzenie żelaza zachodzi zgodnie ze wzorami:

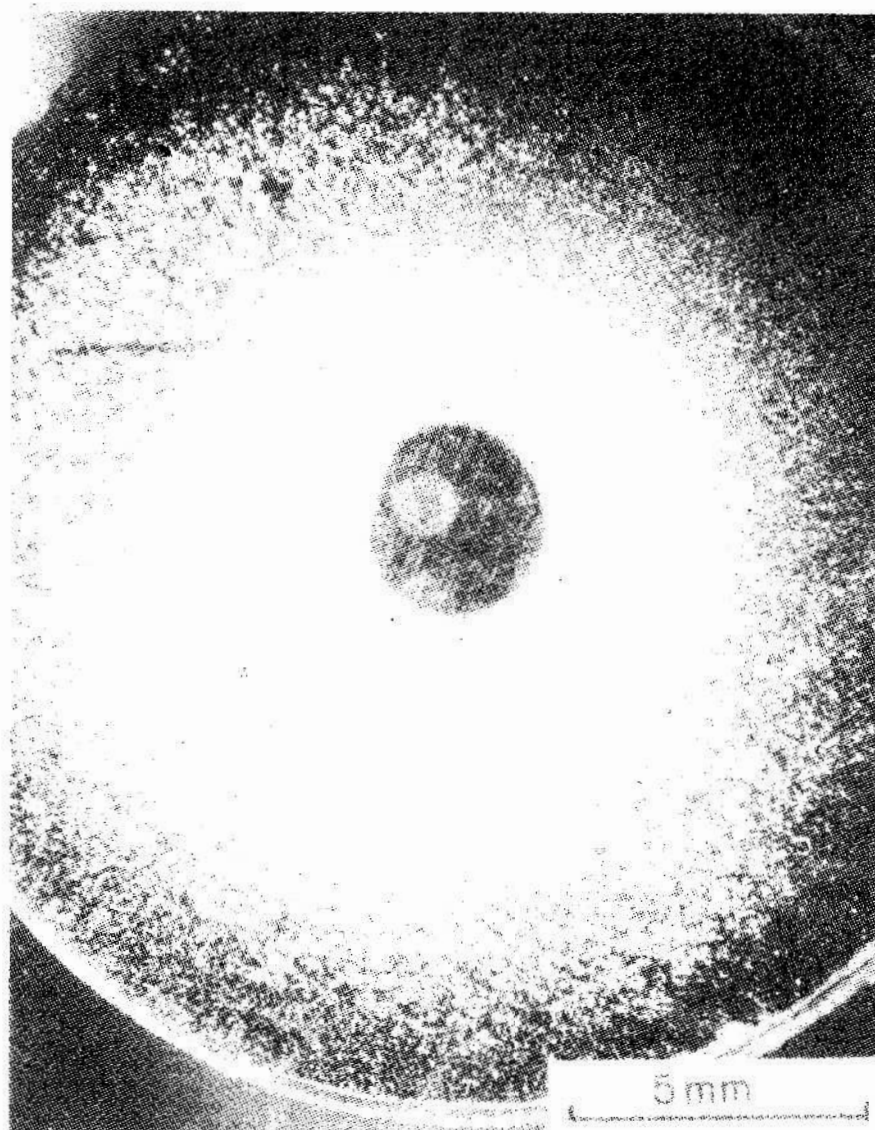


Podczas anodowego roztwarzania stali występuje znaczne nad napięcie [5, 22, 199, 200], które przy aktywnym roztwarzaniu może być opisane równaniem Tafel'a [27, 44]. O nieregularnościach roztwarzania niektórych metali informowali m. in. Alkire [3-5], Postlethwaite [286], Schaefer [312] i autor [126]. Alkire upatruje przyczynę nieregularności roztwarzania przede wszystkim w nierównomiernym rozkładzie potencjału na powierzchni roztwarzanego metalu. Postlethwaite [286] mówi o różnych, zmiennych co do grubości i składu, warstwach przyanodowych będących przyczyną tzw. „dzikiego roztwarzania”. Zjawiska te obserwowano [286] w strefie roztwarzania podczas obróbki elektrochemicznej żelaza. O nierównomiernym roztwarzaniu miedzi podczas elektropolerowania informował także Schaefer [312], przypisując to wpływowi konwekcji lub innych, bliżej nie sprecyzowanych procesów.

Badaniami zachowania się stali węglowych i stopowych podczas obróbki elektrochemicznej zajmowali się m. in. Kuleshova [201] i Mileham [235]. Dowodzą oni, że makrodefekty powstałe na powierzchniach obrabianych elektrochemicznie związane są ze zmianą wartościowości jonów na powierzchni metalu, podczas erozji. Jeśli warunki obróbki dobrano w ten sposób [201], że w trakcie procesu miały miejsce lokalne zmiany wartościowości z Fe^{2+} na Fe^{3+} na poszczególnych partiach powierzchni przedmiotu, powstawały wówczas makrodefekty. Wiadomo, że zmiany wartościowości są również powodem zmniejszenia wydajności prądowej rozumianej jako stosunek rzeczywistej masy

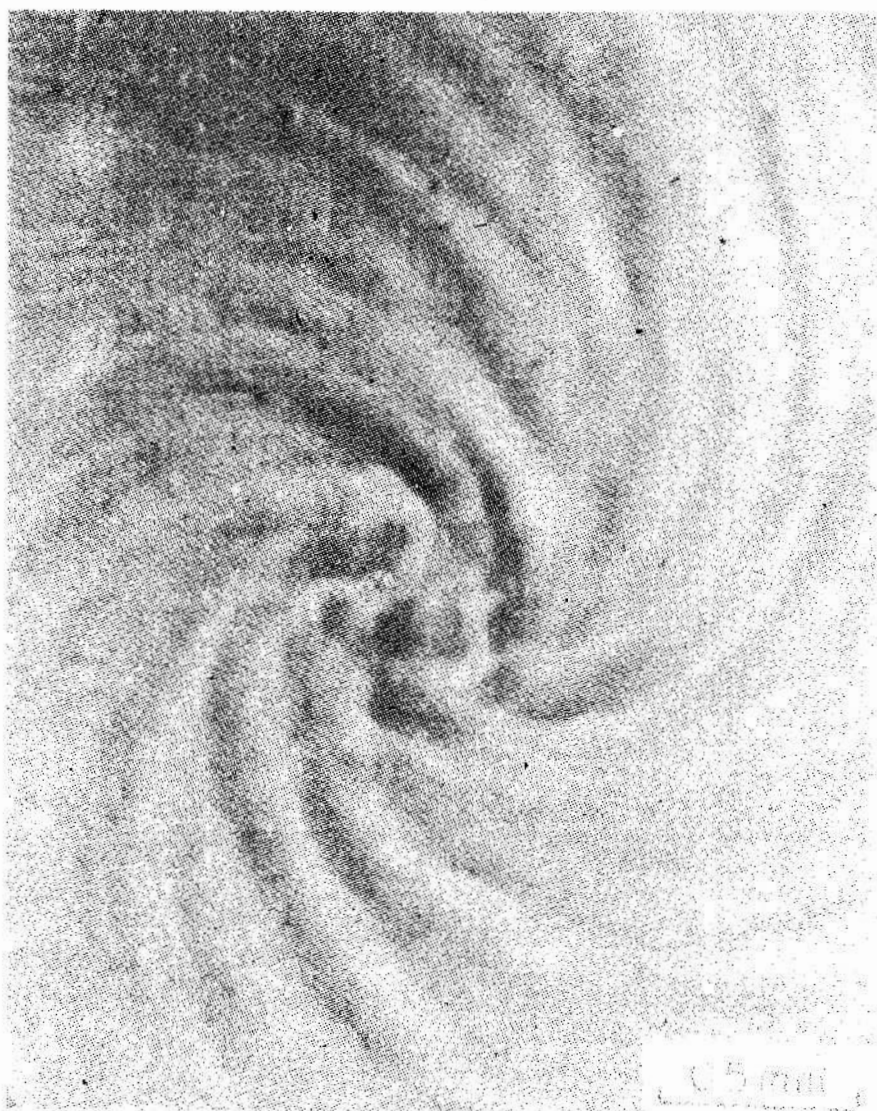
usuniętego metalu do masy teoretycznej w określonym czasie. W przypadku stali chromowych następowała również zmiana wartościowości chromu Cr^{3+} do Cr^{6+} .

Powyższe rozważania można przenieść również na proces elektropolerowania stali, w szczególności gdy występuje przepływ elektrolitu względem anody. Zaobserwowano to podczas badań własnych [127], kiedy podczas eksperymentów dokonywanych na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową pozostawał nienaruszony środek próbki (rys. 7.1) w postaci występu. Po pewnym czasie na powierzchni próbki-anody nie było już wspomnianego występu, ale zaczęły ukazywać się bardzo wyraźne spirale (rys. 7.2).



Rys. 7.1. Próbka stali węglowej 1080 po elektropolerowaniu w warunkach potencjostatycznych, 2 V, 338 K, 300 s, 50 rad/s. Widoczny nierozpuszczony środek próbki, pow. 6x [127]

Fig. 7.1. Sample of 1080 high-carbon steel, after ECP under potentiostatic control, 2V, 338K, 300 s, 50 rad/s. Apparent non-dissolved centre of the sample, magn. 6x, [127]



Rys. 7.2. Powierzchnia czystego żelaza po elektropolerowaniu w warunkach potencjostatycznych, 3 V, 339 K, 600 s, 100 rad/s, pow. 40x — linie spiralne na powierzchni próbki [127]

Fig. 7.2. Sample surface of pure iron (99.91%) after ECP under potentiostatic control, 3 V, 339 K, 600 s, 100 rad/s, magn. 40x. Apparent spirals on the sample surface, acc. to [127]

Efekty te można by wytłumaczyć, po pierwsze, zmianami wartościowości żelaza, o których donosili wcześniej Kuleshova [201] i Mileham [235], oraz po drugie, erozją, szczególnie w odniesieniu do przypadku z rys. 7.2. Zjawiska te, a więc nieregularności rozpuszczania (rys. 7.1) oraz powstawania wyraźnych spiralnych śladów po obróbce elektropolerowaniem (rys. 7.2) ustawały po kilkudziesięciominutowym „przepracowaniu” elektrolitu. Może to świadczyć o „ustabilizowaniu się” warstwy przyanodowej i nastaniu oczekiwanych warunków elektropolerowania.

8. ZAGADNIENIA ROZDZIAŁU PRĄDU I UBYTKU METALU W PROCESIE ELEKTROPOLEROWANIA

Zmniejszenie oddziaływania czynników hydrokinetycznych w procesach elektrodowych łączy się ze zwiększeniem wpływu czynnika prądowego ujawniającego się w określonym rozdziale prądu i ubytku metalu. Należy tutaj dodać, iż wspomniane czynniki są całkowicie od siebie niezależne. Zagadnienia rozdziału prądu i metalu rozpatrywane są zazwyczaj w odniesieniu do galwanicznych procesów katodowych, których różnorodność występowania i wykorzystania jest większa w porównaniu z procesami anodowymi [123]. W procesie elektropolerowania rozkład ubytku metalu na powierzchni przedmiotu jest istotny ze względu na równomierność wykończenia, lub rzadziej, w celu zachowania dokładności wymiarowo-kształtowej.

Przy stałej wydajności prądowej [301], ilość rozpuszczonego metalu w jednostce czasu jest wprost proporcjonalna do gęstości prądu w danym punkcie polerowanego przedmiotu. Tak więc do uzyskania rozpuszczania warstwy o jednakowej grubości konieczny jest możliwie równomierny rozdział prądu.

Na rozdział roztwarzanego metalu ma wpływ wiele czynników. Wszystkie te czynniki można przyporządkować do jednej z trzech grup:

- czynniki wpływające na pierwotny rozdział prądu,
- czynniki związane z elektrolitem i warunkami pracy,
- czynniki związane z kształtem przedmiotu i rodzajem materiału obrabianego.

Pierwotny rozdział prądu [37, 84] zależy wyłącznie od kształtu elektrod i stereometrii układu elektrochemicznego. Jest on niezależny od własności elektrolitu i oznacza, że:

- ośrodek jest jednorodny i elektrycznie izotropowy,
- przepływ prądu z elektrod do roztworu i odwrotnie nie powoduje występowania polaryzacji.

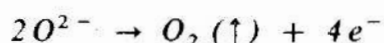
Zgodnie z powyższym, zastosowanie dwóch różnych elektrolitów nie umożliwia otrzymanie całkowicie odmiennego rozdziału prądu. W większości przypadków praktycznych pierwotny rozdział prądu jest czynnikiem zasadniczo wpływającym na rozdział metalu. Dokładne wyznaczenie rozdziału prądu na powierzchni polerowanego przedmiotu jest dość skomplikowane. Analiza pierwotnego rozdziału prądu w świetle teorii pola została przeprowadzona m. in. w artykule własnym [170]. Przeanalizowano tam również wpływ osłon i ścianek izolujących naczynia z elektrolitem na pierwotny rozdział prądu. Właściwie umieszczona osłona jest bardzo efektywna i może „pochłonać” od 25% do 50% prądu [282].

Zniekształcenie pierwotnego rozdziału prądu przez czynniki wtórne, związane ze zmianami na skutek zachodzących procesów chemicznych i elektrochemicznych daje w wyniku wtórny rozdział prądu [176, 282, 301]. Wpływ czynników drugorzędnych łączy się z pojęciem polaryzacji, która jest efektem przejścia prądu, powodując w wyniku wzrost oporności. Wtórny rozdział prądu jest zawsze bardziej równomierny od rozdziału pierwotnego. Równomierność wtórnego rozdziału prądu w porównaniu z rozdziałem pierwotnym jest większa

w roztworze o wyższej przewodności właściwej, pracującego w warunkach, gdzie polaryzacja anodowa szybko wzrasta wraz ze wzrostem gęstości prądu.

Szybkość usuwania metalu w dowolnym punkcie na anodzie jest określona przez gęstość prądu istniejącą w tym punkcie przy wtórnym rozdziale prądu i przez wydajność prądową kąpielii przy tej gęstości prądu. Ponieważ wtórny rozdział prądu jest nieznan, nie można przewidzieć także rozdziału metalu. Przy dostatecznej znajomości danego układu często można stwierdzić kierunek wpływu zmiennych na tyle, że można określić poprawę równomierności rozdziału metalu.

Sterowanie wtórnym rozdziałem prądu jest skomplikowane faktem, że parametry sterowalne są całkowicie współzależne. Składają się na nie: zmiany temperatury, zmiany oporności właściwej i lepkości warstwy anodowej, zmiany potencjału jonizacyjnego związków kompleksowych, zmiany w uwodnieniu i ruchliwości jonów, itd. Przy rozpatrywaniu efektywnej gęstości prądu [301] należy brać pod uwagę także wydajność prądową. Wydajność prądowa wskazuje na inne procesy, które zużywają „prąd teoretyczny”, ale gdy np. ten inny proces to:



wówczas ten gazowy tlen, zanim się oderwie od elektrody, blokuje część jej powierzchni, powodując zmianę procesu. Tak więc, zmiana każdego z powyższych czynników jest trudno uchwytana i może różnorodnie wpływać na rozkład ubytku metalu na powierzchni.

Początkowo większość prac dotyczyła wyznaczania pierwotnego rozdziału prądu [37, 84, 176, 301, 324]. Metody rozwiązywania tych zagadnień wzbogacili m. in. Clements - Jewery [37] oraz Kinney i Festa [176].

Rozwiązanie zagadnień rozdziału prądu i ubytku metalu daje duże możliwości sterowania jakością otrzymywanej powierzchni [123, 124, 125]. Cennym przykładem lokalnego rozwiązania tych zagadnień są prace Kričmara [194, 198], natomiast z ostatnich, prace Nishiki [258, 259], Moldoveanu [241, 242], Shorygina [320, 323] i innych [52, 65].

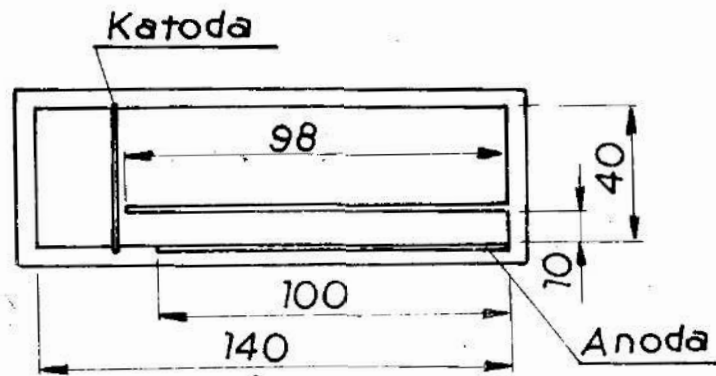
Jakościowo zagadnieniami tymi zajmował się Elmore [62], a następnie ilościowo Wagner [120, 185, 374 - 377], wg obliczeń którego dla powierzchni idealnej rozdział prądu można określić wzorem:

$$\frac{i_x}{i_{lim}} = I + \frac{2\pi H}{a_1} \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{a_1}\right) \quad (8.1)$$

Dla powierzchni rzeczywistych, rozwiązania tych zagadnień dokonuje się w komórkach elektrolitycznych.

8.1. Rozwiązanie zagadnień w komórce szczelinowej

W badaniach procesu elektropolerowania w odniesieniu do skali makro-, korzystne jest zastosowanie komórki szczelinowej (rys.8.1).



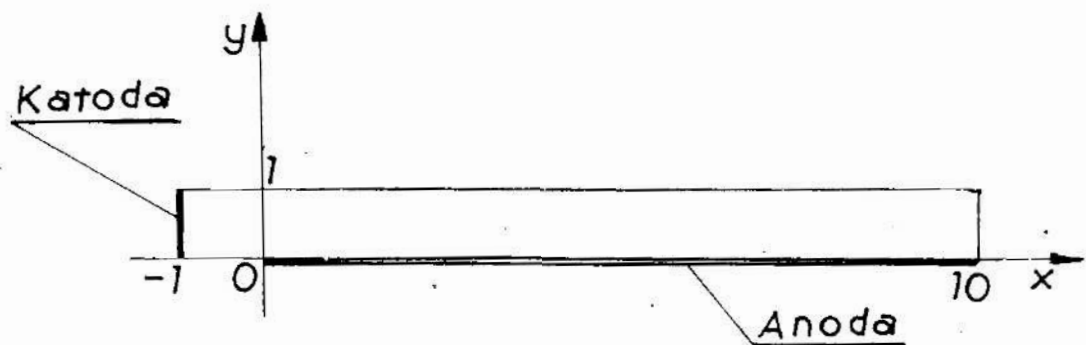
Rys. 8.1. Komórka szczelinowa — widok z góry

Fig. 8.1. Plan of the crevice cell

Powierzchnie zewnętrzne nie stwarzają zazwyczaj ograniczeń w ich równomiernym wypolerowaniu [126]. Znacznie trudniejszym zagadnieniem jest wypolerowanie powierzchni wewnętrznej metodą elektropolowania. Większe otwory i wgłębienia umożliwiają wprowadzenie katody. Nie jest to jednak zawsze możliwe.

Trudności pojawiają się przy polerowaniu głębokich otworów o niewielkim stosunku średnicy do długości, poniżej 1, przy polerowaniu wąskich szczelin i wgłębień w przedmiotach. Z tych względów, do badania takich przypadków proponuje się [123] przyjęcie komórki elektrolitycznej ze szczeliną [379, 380], z umieszczoną w niej płaską anodą (rys. 8.1).

Do wyznaczenia pierwotnego rozdziału prądu w danej komórce szczelinowej zastosowano [123] metodę numeryczną. Badano rozkład potencjału w zależności od odległości od anody. Opisuje go różniczkowe równanie Laplace'a [124]. Wartości potencjału obliczano wewnątrz szczeliny, w której umieszczona była anoda. W widoku z góry badany roztwór ograniczony był prostokątem (rys. 8.2) o wymiarach 11x1 cm.



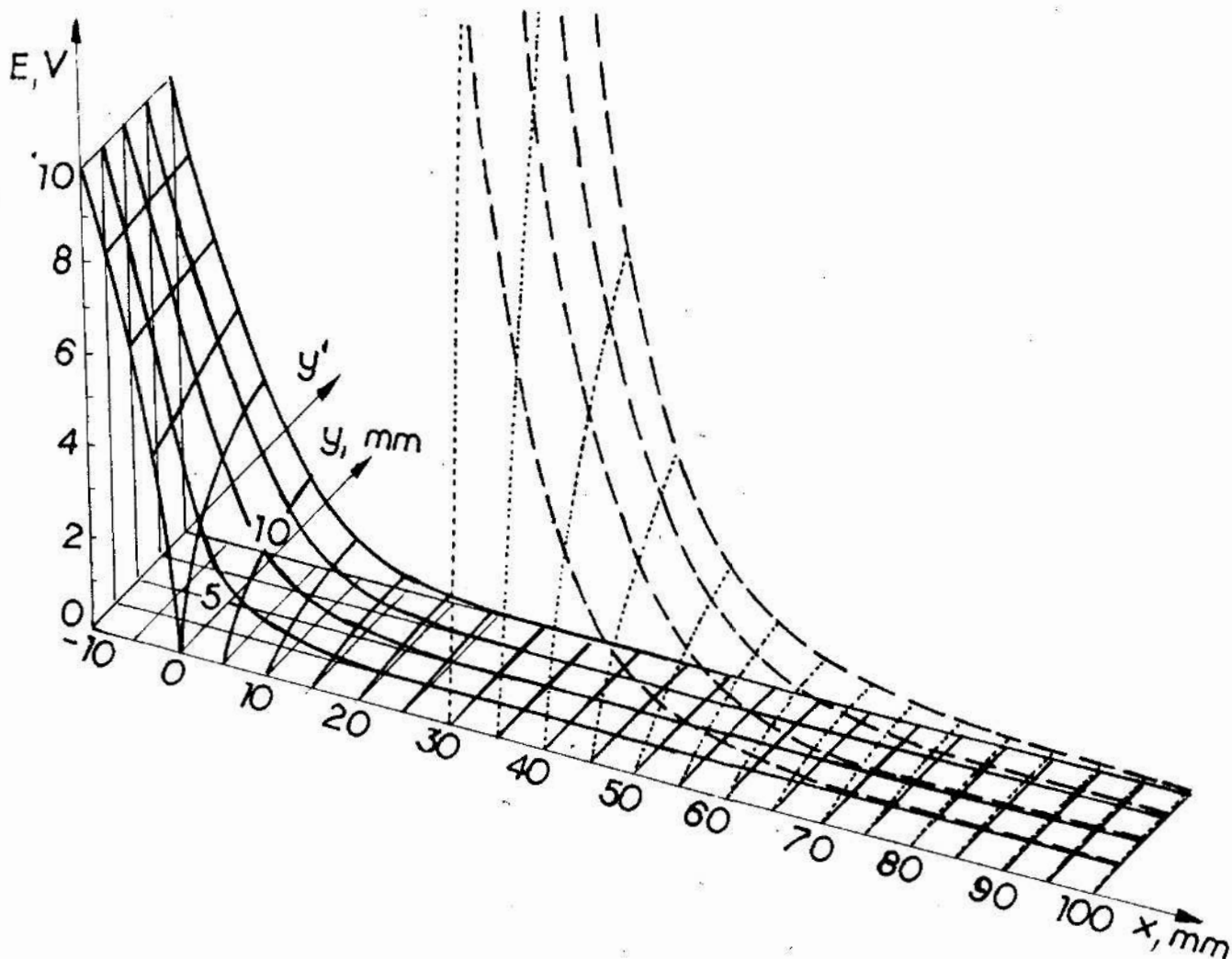
Rys. 8.2. Pole obliczeń rozkładu potencjału metodą numeryczną

Fig. 8.2. The field of potential distribution calculated by a numerical method

Na odcinku $x = -1, 0 \leq y \leq 1$ przyjęto, że potencjał jest stały, równy 10 V, wyznaczony potencjałem katody. Na odcinku $0 \leq x \leq 10, y = 0$ przyjęto

potencjał za równy 0, odpowiadający potencjałowi anody. Pozostałe brzegi oznaczają ścianki komórki z odpowiednimi warunkami brzegowymi [124].

Mając rozkład potencjału w komórce [123], dokonano obliczenia udziału procentowego w pobliżu anody. Udział ten jest miarą względnej gęstości prądu. Rozwiązanie zagadnienia Laplace'a przedstawiono na wykresie przestrzennym $E = f(x, y)$ na rys. 8.3.



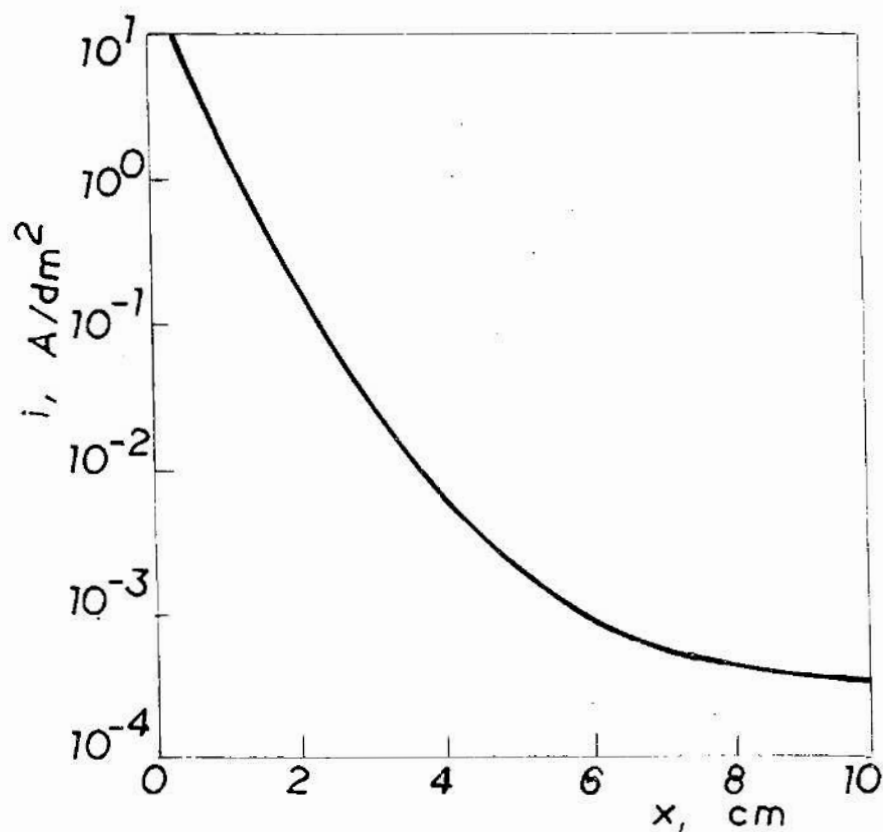
Rys. 8.3. Rozkład potencjału w komórce szczelinowej — linią przerywaną oznaczono wartości E w powiększeniu 1000x

Fig. 8.3. The potential distribution in the crevice cell; the broken lines denote E values at a magnification of 1000x

Na rysunku tym linią przerywaną oznaczono wartości potencjału E w powiększeniu tysiąckrotnym.

Rozkład względnej gęstości prądu pokazano na wykresie w układzie logarytmicznym (rys. 8.4). Maksymalny prąd przepływający przez komórkę wynosił 10 A.

Wyznaczenie pierwotnej gęstości prądu jest pierwszym etapem rozwiązania problemu. Wiadomo bowiem, że występuje zwykle różnica pomiędzy pierwo-



Rys. 8.4. Pierwotny rozdział prądu na anodzie w komórce szczelinowej

Fig. 8.4. Primary current distribution over anode in the crevice cell

tnym rozdziałem prądu a rozdziałem metalu i że stopień zróżnicowania zmienia się w zależności od roztworu. Tę własność roztworu nazwano jego wgłębnoscią.

Wg Webera [378] wgłębnosc TP można przedstawić w postaci zależności:

$$TP = f \left(\rho_e \frac{dE}{di}, e \right)_T \quad (8.2)$$

gdzie: $\frac{dE}{di}$ – nachylenie krzywej polaryzacji, $V \cdot A^{-1} \cdot cm^2$

Jednakże równocześnie nachylenie krzywej polaryzacji oraz wydajność prądowa są funkcjami gęstości prądu:

$$\frac{dE}{di} = \varphi_1(i)$$

$$e = \varphi_2(i)$$

a opór właściwy danego elektrolitu jest wartością stałą. Dlatego też w danej temperaturze T i wspólnym obszarze oznaczonej tych funkcji, wgłębnosc można zapisać jako:

$$TP = C \cdot F(i) \quad (8.3)$$

gdzie: C jest stałą.

Wynika stąd wniosek, że wgłębnosc należy rozpatrywać jako funkcję gęstości prądu i [378].

Obok pojęcia wgłębności, spotyka się także pojęcie zdolności rozpraszającej. Dyskusję obu tych pojęć przeprowadzono w pracy [123].

8.2. Kinetyka procesu elektropolerowania w komórce szczelinowej

Kinetykę procesu elektropolerowania w komórce szczelinowej dokładnie przeanalizowano w pracach [123, 124]. Obecnie zostanie przytoczona istotna część tych rozważań.

Podczas procesu elektropolerowania, w zaproponowanej komórce (rys. 8.1) grubość usuwanej warstewki metalu maleje posuwając się w głąb szczeliny wzdłuż próbki - anody. Długość wypolerowanego odcinka w trakcie elektrolizy zależy od rodzaju i składu użytego elektrolitu i całkowitego natężenia prądu płynącego przez komórkę [124], tj. od pierwotnego rozdziału gęstości prądu. Należy spodziewać się współzależności pomiędzy wynikami uzyskiwanymi w praktyce elektropolerowania części maszyn mających głębokie otwory lub wycięcia i wynikami otrzymanymi w komórce szczelinowej a wyrażonymi długością wypolerowanego odcinka anody z użyciem określonego rodzaju elektrolitu [124].

Jak zauważa Korpiun [124, 380], w wąskich przestrzeniach międzyelektrodowych zdolność rozpraszająca określona jest ostatecznie ukształtowanym rozdziałem gęstości prądu. Krytyczna jest w tym przypadku wartość tzw. parametru polaryzacji k_p dla danego prądu:

$$k_p = \frac{dE}{di} \cdot \kappa \quad (8.4)$$

W swoich badaniach Korpiun nie bierze pod uwagę czasu usuwania metalu, który odgrywa zasadniczą rolę w praktyce. Wiadomo bowiem, że w wąskich szczelinach elektropolerowanie nie następuje równocześnie wzdłuż całej powierzchni anody ale przesuwa się w czasie w kierunku od wartości najwyższych do najniższych gęstości prądu.

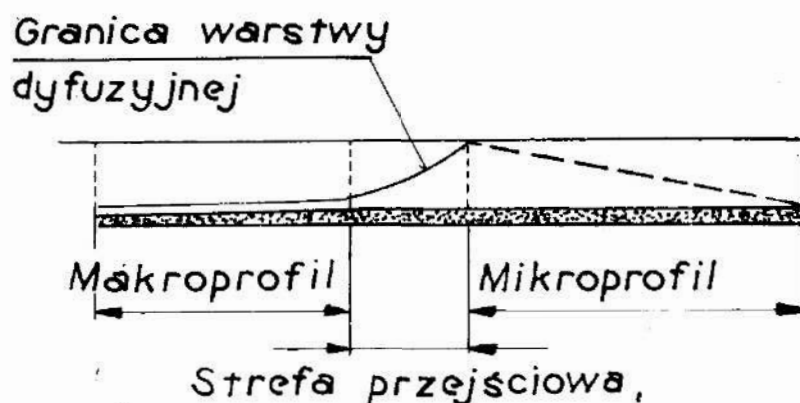
W warunkach pierwotnego rozdziału prądu na anodzie umieszczonej w wąskiej szczelinie (rys. 8.1) można tę anodę podzielić na dwie zasadnicze strefy:

- pierwszą, obejmującą długość pierwszych 3 — 4 cm anody licząc od krawędzi w pobliżu katody, do której kierowane jest prawie 99,5% całkowitego prądu płynącego przez komórkę, i
- drugą, do której dociera zaledwie 0,5% całego prądu.

Po rozpoczęciu procesu elektropolerowania w komórce szczelinowej, efektywna gęstość prądu na anodzie zmienia się w czasie.

Rozważając specyficzny rozdział prądu na anodzie w badanej przestrzeni elektrodowej, można uznać wystąpienie dwóch stref anodowych (rys. 8.5).

W strefie pierwszej, gdzie tworzy się warstwa dyfuzyjna praktycznie równoległa do powierzchni anody, występują warunki odpowiadające „makroprofilowi” [124]. Strefa druga powinna odpowiadać „mikroprofilowi” wraz z następstwami z niego wynikającymi. Można uważać, iż warstwa dyfuzyjna leżąca wzdłuż linii ekwipotencjalnych będzie wiele razy cieńsza na początku tej strefy niż przy jej końcu. W strefie pierwszej, dzięki procesom dyfuzyjnym prąd będzie kierowany



Rys. 8.5. Rozkład warstwy dyfuzyjnej w przestrzeni anodowej komórki szczelinowej [124]

Fig. 8.5 Distribution of the diffusion layer in the anode area of the crevice cell, acc. to [124]

z powierzchni leżącej głębiej do „wierzchołka makroprofilu”. W strefie drugiej, w której występuje tylko nadnapięcie aktywacyjne, będzie zachodziło zjawisko przeciwne. Przy założeniu, że głębokość g_k i szerokość a_k „mikroprofilu” są stałe, rozdział prądu na „mikroprofilu” będzie zależał od parametru polaryzacji k_p . Przy $k_p \gg g_k$ lub $k_p \gg a_k$ rozdział prądu w drugiej strefie powinien być praktycznie równomierny. W konsekwencji potencjał elektrody w strefie drugiej powinien być praktycznie stały.

Z dalszych rozważań wynika [124], iż w czasie usuwania warstewki metalu wewnątrz szczeliny powinna utworzyć się „fala” gęstości, której czoło będzie się posuwało w miarę usuwania warstewki. Równocześnie w drugiej strefie anody, gdzie potencjał w miejscu, w którym zaczyna się usuwanie warstwy powinien być praktycznie stały, występują zjawiska, które można przyjąć za analogiczne do zjawisk występujących podczas elektrolizy przy stałym potencjale elektrody [124]. Nagły wzrost gęstości prądu w miejscu, gdzie ukazała się wypolerowana powierzchnia, można traktować jako prąd włączeniowy, którego dalsze zmiany w czasie są proporcjonalne do $t^{0.5}$.

Podane założenia mechanizmu usuwania warstwy metalu w głąb szczeliny odnoszą się zarówno do stali jak i innych metali poddawanych procesowi elektropolerowania. Celem sprawdzenia prawidłowości opisanych założeń, przeprowadzono szczegółowe badania procesu usuwania warstwy na anodzie w komórce szczelinowej [123, 124].

8.3. Badania doświadczalne w komórce szczelinowej

Do badań użyto stal kwasoodporną 1H18N9T o ziarnistości 5 wg PN-66/H-05407. Anodą była próbka o wymiarach 100 x 10 x 1,22 mm, natomiast katodą — płytka o wymiarach 50 x 43 x 1,22 mm z tego samego materiału. Próbkę wycinano z blachy walcowanej o chropowatości odpowiadającej $R_a = 0,31$. Zastosowano elektrolit o zbadanej uprzednio, dobrej wgłębności o następującym składzie:

60% $H_3 PO_4$ (obj.)

37% $H_2 SO_4$ (obj.)

3% $H_2 O$ (obj.)

plus 20 cm³ kwasu mlekowego na 1 dm³ kąpieli.

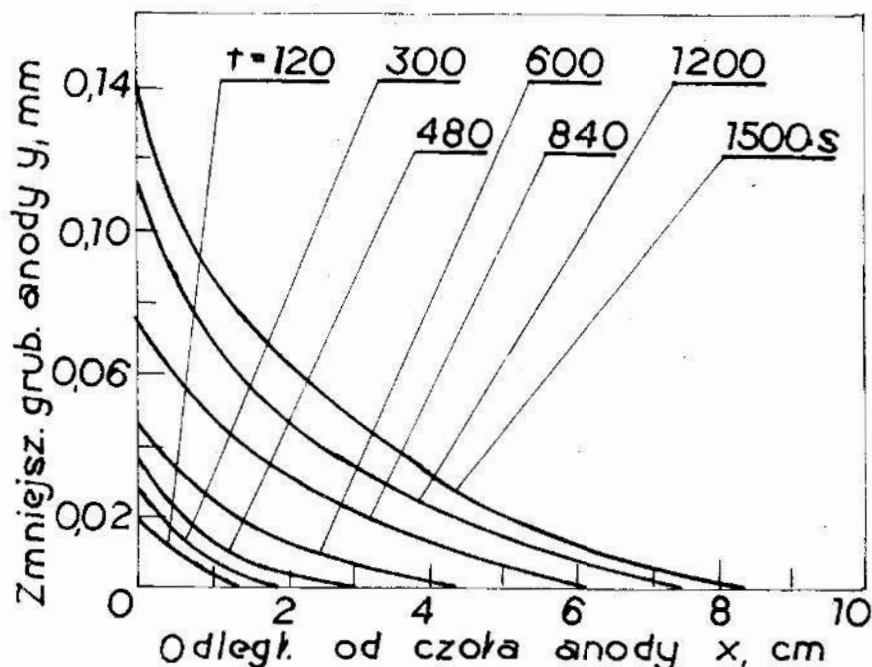
Źródłem prądu stałego był elektrolizer laboratoryjny EP - 4. Warunki polerowania były następujące:

- napięcie na zaciskach elektrod 10V,
- temperatura pracy kąpeli 333—350K,
- czas polerowania 120—1500s.

Dla wyznaczenia efektywnego rozdziału gęstości prądu w komórce szczelinowej, wykonano serię prób elektropolerowania próbek o wymiarach podanych powyżej. Pomiar wykonano metodą pośrednią, mierząc w rzeczywistości rozdział ubytku metalu, poprzez pomiar grubości na centymetrowych odcinkach próbki w odpowiednich odstępach czasu. Jakość uzyskiwanej powierzchni po elektropolerowaniu określano na podstawie parametrów chropowatości R_a , R_z i σ_{y_p} (odchylenie standardowe pochodnej profilu) analogicznie do metodyki opisanej w pracy [125].

W wyniku obliczeń teoretycznych, wyznaczony został pierwotny rozdział gęstości prądu na anodzie w komórce szczelinowej. Analiza wyników wskazuje, że ukształtowanie pola elektrycznego wewnątrz szczeliny komórki powoduje duży spadek gęstości prądu wzdłuż anody. Jedynie w obszarze trzech pierwszych jednocentymetrowych odcinków anody uzyskiwane są gęstości prądu odpowiadające stosowanym w praktyce elektropolerowania. Poczynając od piątego odcinka anody, wartości gęstości prądu są tak niskie, że można je traktować jako tzw. „prądy szczątkowe”.

Wyniki doświadczeń elektropolerowania próbki stalowej w komórce szczelinowej przedstawiono na rys. 8.6.



Rys. 8.6. Zmiana grubości próbki y , mm w funkcji odległości od czoła x , cm podczas elektropolerowania w komórce szczelinowej

Fig. 8.6. Change in sample thickness y , mm vs. distance from the anode forefront x , cm during ECP in the crevice cell

Badania wykazały, że w zależności od czasu obróbki, długość wypolerowanego odcinka anody jest zmienna. Czoło wypolerowanego odcinka przesuwa się w głąb szczeliny w miarę wzrostu czasu obróbki. Praktycznie w granicach czasu elektropolerowania ($t = 420 - 900$ s), długość wypolerowanego odcinka anody wynosiła od 30 do 70 mm, przy czym wielkość nadatku usuniętego materiału, mierzona w odległości $x = 2$ mm od czoła próbki wynosiła od $40 \mu\text{m}$ do $80 \mu\text{m}$.

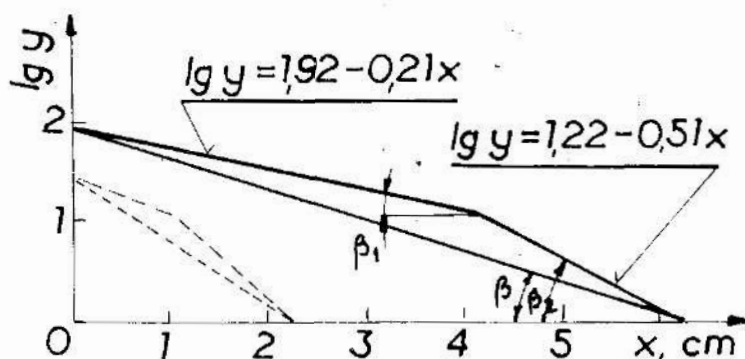
Analiza wyników badań rozdziału metalu w komórce szczelinowej wskazuje, że przebieg krzywych empirycznych z rys. 8.6 można opisać następującą zależnością:

$$y = p'' \cdot e^{-q'' \cdot x} \quad (8.5)$$

gdzie: $y, \mu\text{m}$ – grubość usuniętej warstwy metalu w odległości x , cm od czoła próbki,

p'', q'' – stałe zależne od warunków i czasu elektropolerowania gdzie p'' , μm , natomiast q'' , cm.

Po zlogarytmowaniu powyższej zależności zauważono, że funkcja $\lg y = f(x)$ ma dwa przedziały zależności liniowych (rys. 8.7). Pierwsza z linii nachylona jest do osi odciętych pod kątem β_1 , natomiast druga pod kątem β_2 , przy czym $\beta_2 > \beta_1$. Świadczy to o tym, iż na przebieg tej funkcji wpływają muszą dwa różne jakościowo zjawiska.



Rys. 8.7. Zależność $\lg y = f(x)$ podczas elektropolerowania dla warunków z rys 8.6. Na osi rzędnych przyjęto y w μm

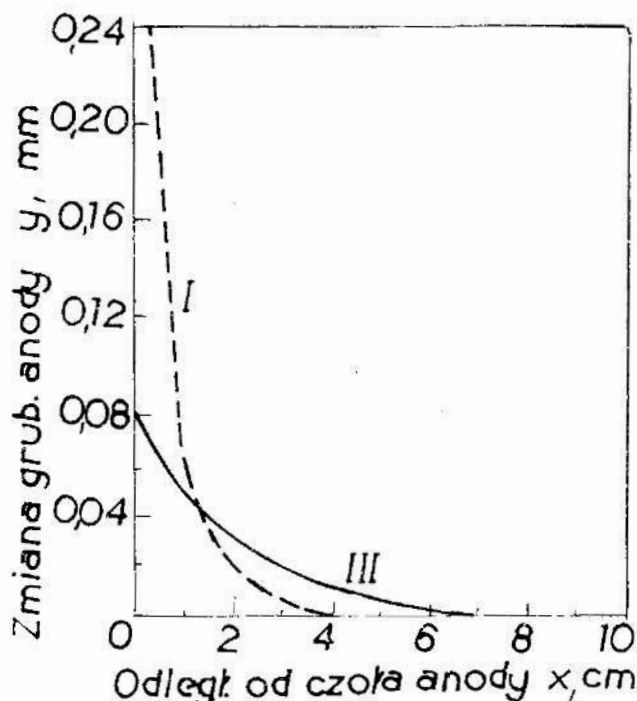
Fig. 8.7. Dependence of $\lg y = f(x)$ during ECP acc. to the conditions in Fig. 8.6. The thickness y , μm .

Część pierwsza półprostej, nachylonej pod kątem β_1 oznacza, że dominują tutaj zjawiska związane z pierwotnym rozdziałem prądu. W części drugiej, nachylonej pod kątem β_2 , zasadniczą rolę odgrywają zjawiska wtórne, związane ze zdolnością rozpraszającą układu elektrochemicznego [124, 227].

W warunkach badań, dla czasu elektropolerowania 840 s, zamiast początkowo wyznaczonej prostej $\lg y = 1,92 - 0,31x$, która nie odzwierciedla w pełni wyników doświadczeń, wyznaczono dwie półproste o równaniach:

$$\begin{aligned} \lg y &= 1,92 - 0,21 \cdot x && \text{dla } 0 < x \leq 4,2 \\ \lg y &= 1,22 - 0,51 \cdot x && \text{dla } 4,2 \leq x \leq 6,3 \end{aligned}$$

Mając dane wyniki rozdziału prądu i metalu, można określić zdolność rozpraszającą przyjętego układu elektrochemicznego. Zakładając, że rozdział metalu jest wprost proporcjonalny do efektywnego rozdziału gęstości prądu, dokonano zestawienia wyników badania pierwotnego i efektywnego rozdziału prądu na jednym wykresie (rys. 8.8).

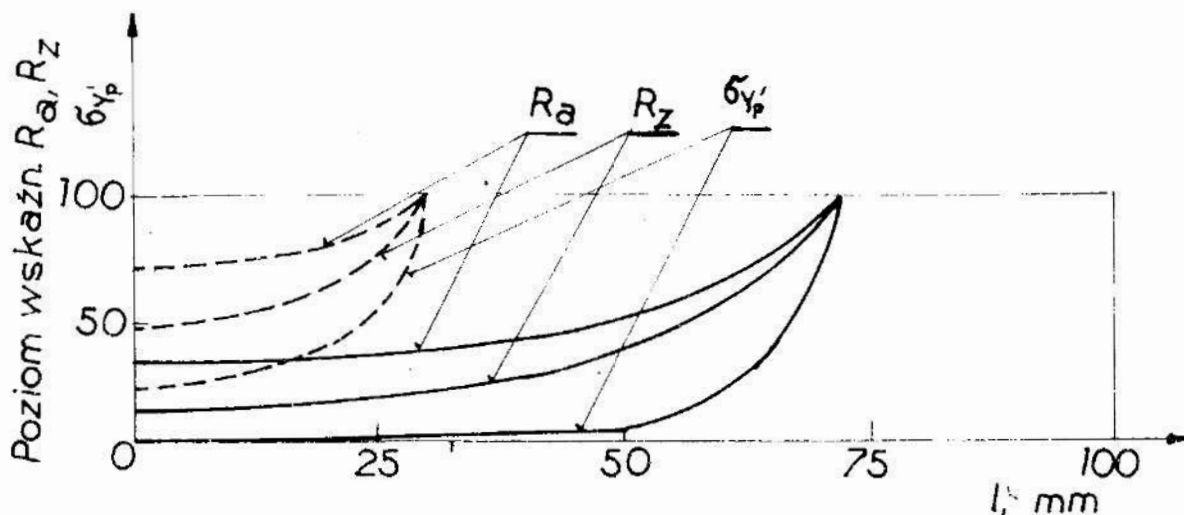


Rys. 8.8. Zmiana grubości anody y , mm w funkcji odległości od czoła x , cm: I — w przypadku pierwotnego rozdziału prądu, III — w przypadku efektywnego rozdziału prądu przy $t = 840$ s

Fig. 8.8. Change in sample thickness y , cm vs. distance from the anode forefront x , cm: I — the primary current density distribution case, III — the effective current density distribution case at time $t = 840$ s

Oznaczenie I dotyczy zmiany grubości próbki w przypadku pierwotnego rozdziału gęstości prądu, natomiast III — zmiany grubości w przypadku efektywnego rozdziału gęstości prądu dla czasu elektropolerowania 840 s. Na rys. 8.8. bardzo wyraźnie widać dodatni wpływ głębokości elektrolitu, która znakomicie poprawia rozdział metalu na anodzie w komórce szczelinowej. Rozdział pierwotny reprezentuje krzywa I zbliżona do paraboli. Efektywny rozdział prądu przedstawia krzywa III, przypominająca hiperbolę.

Na podstawie badań w komórce szczelinowej, można pokazać związek pomiędzy efektywnym rozdziałem prądu i jakością wypolerowanej powierzchni, mierzoną parametrami chropowatości R_a i R_z , oraz σ_{Y_p} — odchyleniem standardowym pochodnej profilu. Na rys. 8.9 linią przerywaną przedstawiono teoretyczny, wyobraźalny wykres zmian parametrów R_a , R_z i σ_{Y_p} dla przypadku, gdy trzy rozdziały prądu I, II, III są identyczne.



Rys. 8.9. Zmiana parametrów R_z , R_a i σ_{Y_p} w funkcji odległości od czoła anody podczas elektropolerowania w komórce szczelinowej: linią przerywaną — dla pierwotnego rozdziału prądu, linią ciągłą — w rzeczywistych warunkach elektropolerowania [123]

Fig. 8.9. Change in the parameters R_a , R_z and σ_{Y_p} vs. distance from the anode forefront during ECP the crevice cell; dotted lines — for primary current density distribution; full lines — in real ECP conditions, acc. to [123]

W praktyce elektropolerowania, z użyciem elektrolitów o dobrej wgłębnosci, odpowiada to w przybliżeniu parametrom uzyskiwanym po około 120 — 150 s polerowania. Linią ciągłą na rys. 8.9 pokazano względną zmianę parametrów R_a , R_z i σ_{Y_p} w funkcji odległości od czoła anody w warunkach polerowania elektrolitycznego stali 1H18N9T w czasie 900 s.

8.4. Uwagi krytyczne

Badania rozdziału prądu i metalu mają często ogromne znaczenie w procesach nakładania powłok galwanicznych. W procesach roztwarzania metalu, a w szczególności podczas elektropolerowania, do problemów rozdziału prądu i ubytku metalu nie przykłada się takiej wagi, przede wszystkim ze względu na lepszą wgłębnosc procesu [123, 203]. Zarówno literatura jak i doświadczenia własne wskazują, iż w przypadku elektropolerowania zagadnienia te są o tyle ważne, o ile wiążą się z (a) niezamierzoną, lub (b) oczekiwaną zmianą kształtu obrabianego przedmiotu. Niezamierzona zmiana kształtu w procesie elektropolerowania dotyczy zwiększenia promieni zaokrąglenia ostrych krawędzi, naroży, itp. Badaniem tego zjawiska zajmował się m. in. Kozak [191].

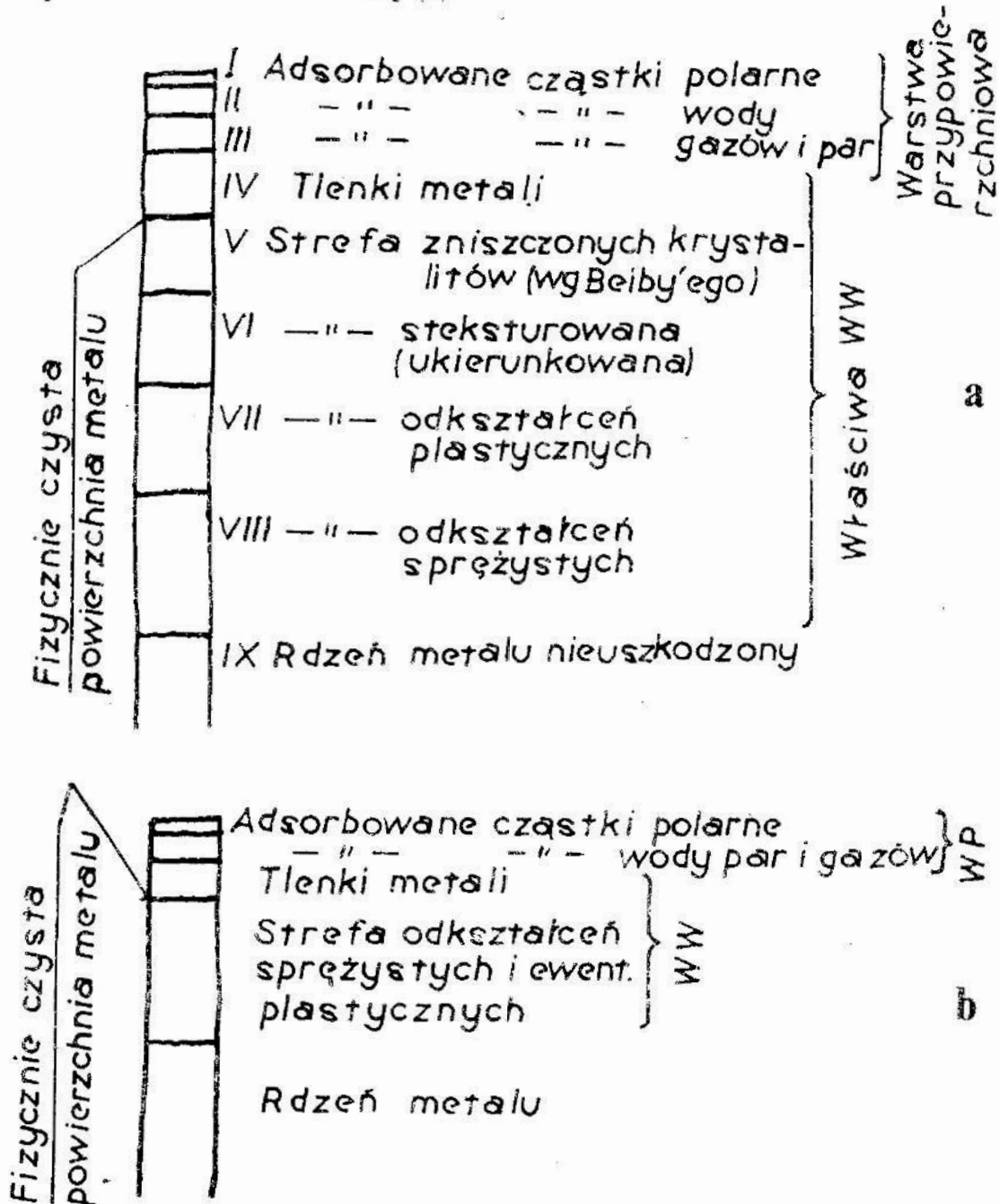
Znamienną cechą elektropolerowania jest fakt, iż w przypadku dużych powierzchni, lepsze efekty uzyskuje się na powierzchniach kształtowych niż płaskich. Przy dużych powierzchniach zawsze można oczekiwać poprawy jakości poprzez zapewnienie właściwych warunków hydrokinetycznych.

Typowym przykładem oczekiwanej zmiany kształtu (b) jest elektropolerowanie kół zębatach. W trakcie tego procesu ząb koła przyjmuje pożądaną kształt beczułkowaty. Inny przykład z tego zakresu, to elektrochemiczne usuwanie zadziorów [292] oraz elektrolityczne otrzymywanie ostrzy [264].

W świetle powyższych uwag, jak i wobec analizy dokonanej w pracach [126, 171], nie bez powodu w rozdziale tym niemal w całości przytoczono wyniki badań rozdziału prądu i ubytku metalu w komórce szczelinowej. Próby zbadania innych przypadków, poza celem poznawczym, mają zasadniczo niewielkie znaczenie praktyczne dla procesu elektropolerowania. Z tych również względów nie zajmowano się rozwiązaniami szczególnymi innych autorów, uważając to za niecelowe.

9. PROCES ELEKTROPOLEROWANIA A WARSTWA WIERZCHNIA

Zmiany własności mechanicznych fizycznych i chemicznych stali po elektropolerowaniu wiążą się bezpośrednio ze zmianami struktury warstwy wierzchniej. Celem polerowania elektrolitycznego jest poprawa jakości powierzchni, a tym samym i własności użytkowych przedmiotu. Na rys. 9.1 pokazano zmniejszenie ilości występujących warstw po elektropolerowaniu (b) w stosunku do ilości tych warstw po obróbce mechanicznej (a).



Rys. 9.1. Schemat strefowej budowy warstwy wierzchniej [139]: (a) pełny schemat budowy warstwy wierzchniej utworzonej w wyniku obróbki mechanicznej, (b) schemat warstwy wierzchniej po elektropolerowaniu

Fig. 9.1. Surface layer structure schematic [139]: (a) metal surface layer structure formed after a mechanical treatment/machining, (b) the same surface layer structure after ECP

Powierzchnia przedmiotu przed elektropolerowaniem składa się z szeregu zagłębień i wzniesień. Głębokość zagłębień i odległość między wzniesieniami zależą od rodzaju obróbki mechanicznej i chemicznej. Taki obraz profilu powierzchni metali występuje w skali makroskopowej. W skali mikroskopowej powierzchnia metalu jest bardziej złożona, ponieważ zarówno na wzniesieniach jak i we wgłębieniach profilu występują subchropowatości.

W swojej pracy [268] Nowicki podaje i analizuje 32 parametry oceny powierzchni metali po obróbce. Jedynie kilka z nich stosowanych bywa do oceny powierzchni po elektropolerowaniu. Jednym z nich jest funkcja korelacyjna [369, 371]. Jest ona przedmiotem badań i opracowań przede wszystkim autorów radzieckich [103, 346, 369, 371]. Zdaniem autora niniejszego opracowania, wspomniana funkcja korelacyjna jest dość złożona i nie wnosi interesujących informacji. Nie jest zatem tutaj przytaczana.

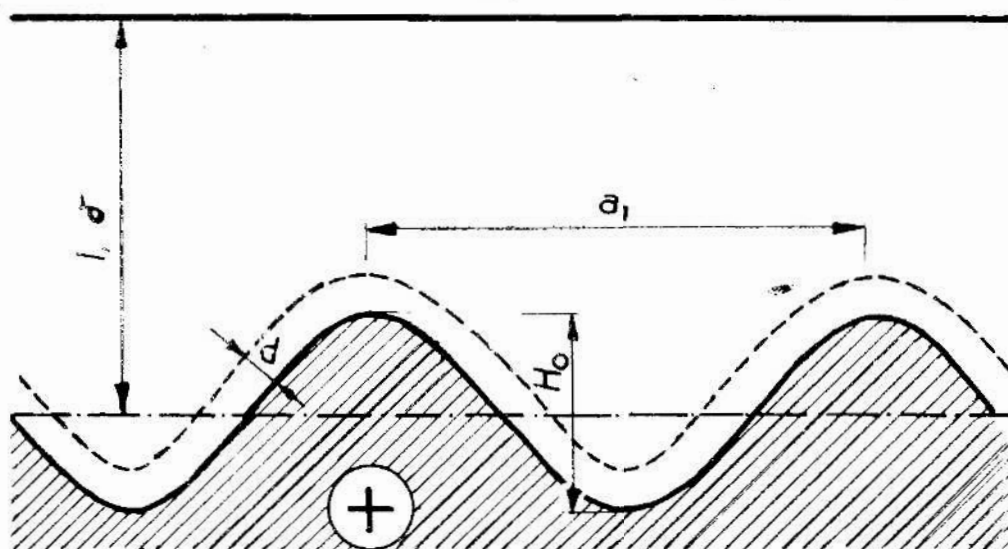
Doskonale elektropolerowanie można zdefiniować jako:

- a) wygładzanie powierzchni przez usunięcie chropowatości powyżej $1 \mu\text{m}$,
- b) wyblyszczanie, przez usunięcie subchropowatości poniżej $0,01 \mu\text{m}$.

W procesach anodowych występuje charakterystyczne rozpuszczanie metalu. Na przykład, w procesie trawienia uzyskuje się powierzchnię gładką ale zwykle matową i ciemną, lub też powierzchnia staje się taka jeśli początkowo była jasna. W procesie elektropolerowania występują równocześnie dwa procesy, wygładzanie i wyblyszczanie. Szybkość usuwania jonów metalu z anody, a więc wygładzanie zależy przede wszystkim od procesu dyfuzji w warstwie lepkiej.

9.1. Makrowygładzanie a mikrowygładzanie

Dla analizy zmiany profilu podczas elektropolerowania przyjmuje się zazwyczaj powierzchnię „idealną” [205] przedstawioną w przekroju na rys. 9.2.



Rys. 9.2. Przekrój idealnej powierzchni sinusoidalnej podczas elektropolerowania. Linia prostą oznaczono przeciwelektrodę oddaloną na odległość l od anody lub zewnętrzną granicę warstwy dyfuzyjnej Nernsta o grubości δ

Fig. 9.2. Sinusoidal surface profile under ECP. The straight solid line represents the counter-electrode at a distance l or the outer limit of the Nernst diffusion layer of thickness δ . The broken line represents the outer limit of the profile of the solid film thickness δ

Wg Wagnera [374, 377] zmiana profilu w układzie dwuwymiarowym odbywa się zgodnie z zależnością:

$$i_{\text{lim}} \cdot t = \frac{z \cdot F \cdot a_1 \cdot \rho_a}{2\pi M} \cdot \ln \frac{H_o}{H} \quad (9.1)$$

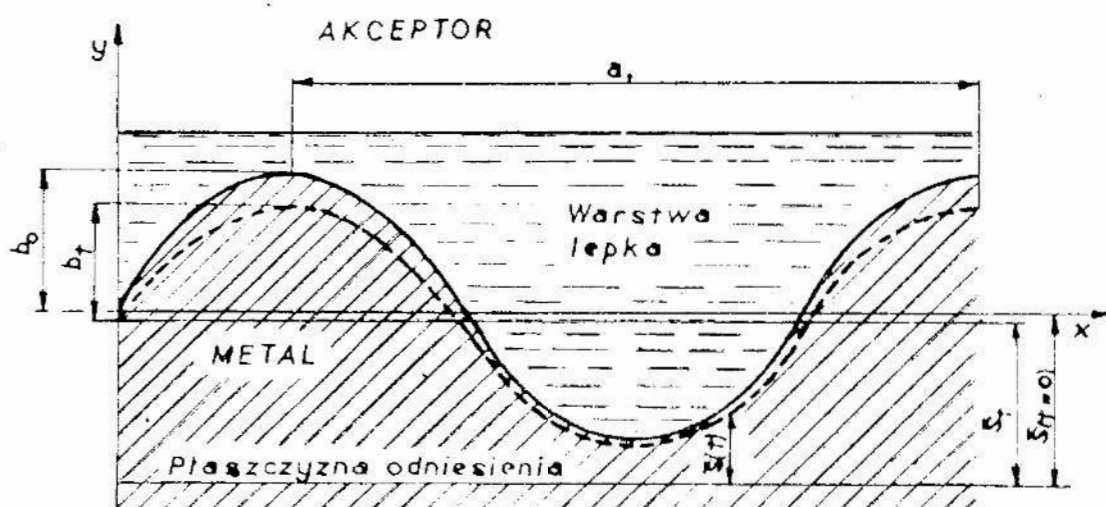
Dla tej samej powierzchni, Kričmar i in. [194, 198] podają zależności:

$$i_{\text{lim}} \cdot t = \frac{z \cdot F \cdot a_1 \cdot \rho_a}{2\pi M} \cdot \operatorname{tgh} \left(\frac{2\pi\delta}{a_1} \right) \cdot \ln \frac{H_o}{H} \quad (9.2)$$

W swoich badaniach stwierdzają jednak, iż wartość wyrażenia $\operatorname{tgh} (2\pi\delta/a_1)$ jest zbliżona do jedności; tym samym zależność (9.2) pokrywa się ze wzorem (9.1) podanym przez Wagnera.

W procesie elektropolerowania zakłada się występowanie lokalnych gradientów stężenia w warstwie dyfuzyjnej [128]. Dla powierzchni przedstawionej w przekroju na rys. 9.3 ważne jest zatem następujące równanie:

$$b_t = b_o \cdot \exp \left[-\frac{2\pi}{a_1} (\bar{s} - \bar{s}_o) \right] \quad (9.3)$$



Rys. 9.3. Zmiana kształtu mikrogeometrii w czasie elektropolerowania powierzchni sinusoidalnej, [123]

Fig. 9.3. Change of microgeometry during ECP of a sinusoidal surface, acc. to [123]

Z przytoczonego równania wynika, że amplitudy fal krótkich opisujących nierówności powierzchni bardziej zagęszczone ($a_1 \rightarrow 0$, $e^{-\infty} \rightarrow 0$) maleją szybciej niż amplitudy fal długich. Znaczący to, że subchropowatości ulegają szybszemu zrównywaniu, niż chropowatości.

Zastosowanie obliczeń do innych powierzchni o periodycznie zmiennych przekrojach jest zawsze możliwe, gdyż powierzchnie te można rozwinąć w szereg Fouriera jako superpozycję fal sinusoidalnych o różnych długościach i amp-

litudach. Rozważania takie przeprowadził m.in. Fedkiw [84]. Ponieważ chropowatości powierzchni o krótkich falach sinusoidalnych znikają przy polerowaniu szybciej niż powierzchnie o długich falach, to podczas elektropolerowania przekrój powierzchni będzie się zbliżał do profilu powierzchni sinusoidalnej o pierwotnie najdłuższej fali. Doświadczalne potwierdzenie tych wywodów można znaleźć w pracach [123, 170].

Specyficzny charakter warstwy wierzchniej po polerowaniu elektrolitycznym wymaga zastosowania odpowiednich parametrów oceny tych powierzchni. O ile przy makrowygładzaniu mogły to być parametry chropowatości R_z , R_a , to przy mikrowygładzaniu są nimi połysk i pochodna profilu [123, 125]. W swojej analizie podstawowych aspektów procesu uwzględnia to Landolt [205].

Wykorzystując równanie (9.3), można wyznaczyć teoretycznie zależność pomiędzy określonymi parametrami chropowatości powierzchni przedmiotu przed i po polerowaniu elektrolitycznym [123, 125].

Oznaczając przez $S_Y(\omega_h)$ funkcję energii gęstości widmowej stacjonarnego i ergodycznego procesu stochastycznego $Y(x)$, odchylenie standardowe rzędnych procesu $Y(x)$ można zapisać następująco:

$$\sigma_Y = \left[\int_0^{\infty} S_Y(\omega_h) \cdot d\omega_h \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9.4)$$

W wyniku elektrolitycznego polerowania powierzchni przedmiotu, amplitudy poszczególnych składowych harmonicznym procesu $Y(x)$ będą się zmniejszać zgodnie z zależnością (9.3). Przyjmując tę zależność dla przypadku procesu stochastycznego, można napisać:

$$\sigma_{\omega_h} = \sigma_{\omega_h} \cdot \exp(-\omega_h \cdot k) \quad (9.5)$$

przy czym

$$k = Es Y(x) - Es Y_p(x) \quad (9.6)$$

Uwzględniając, iż rzędne funkcji energii gęstości widmowej procesu stochastycznego są proporcjonalne do wariancji amplitud poszczególnych składowych harmonicznym tego procesu, można wzór (9.5) uogólnić i zapisać w postaci

$$S_{Y_p}(\omega_h) = S_Y(\omega_h) \cdot \exp(-2\omega_h \cdot k) \quad (9.7)$$

Jeżeli oznaczyć odchylenie standardowe rzędnych procesu $Y_p(x)$ przez σ_{Y_p} , to uwzględniając (9.7) otrzymuje się:

$$\sigma_{Y_p} = \left[\int_0^{\infty} S_Y(\omega_h) \cdot \exp(-2\omega_h \cdot k) \cdot d\omega_h \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9.8)$$

Wzór (9.8) wyraża zależność wartości odchylenia standardowego rzędnych profilu powierzchni po polerowaniu elektrolitycznym od funkcji energii gęstości widmowej profilu powierzchni wejściowej.

Jak wiadomo [123, 125], dla danego metalu /stopu, połysk względny powierzchni w dużym stopniu zależy od wariancji pochodnej profilu powierzchni. Dlatego też interesującym wydaje się znalezienie zależności pomiędzy odchyleniem standardowym pochodnej profilu przed i po polerowaniu elektrolitycznym. Niech zatem procesy $Y(x)$ i $Y_p(x)$ będą różniczkowalne i mają pierwsze pochodne $Y'(x)$ i $Y'_p(x)$. Niech odchylenia standardowe procesów $Y(x)$ i $Y_p(x)$ będą oznaczone odpowiednio przez $S_Y(\omega_h)$ i $S_{Y_p}(\omega_h)$. W takim przypadku można zapisać:

$$\sigma_{Y_p} = \left[\int_0^{\infty} S_{Y_p}(\omega_h) \cdot d\omega_h \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9.9)$$

Wiadomo, że funkcję energii gęstości widmowej pochodnej procesu stochastycznego można przedstawić jako iloczyn kwadratu częstotliwości i funkcji energii gęstości widmowej tego procesu:

$$S_{Y_p}(\omega_h) = \omega_h^2 \cdot S_Y(\omega_h) \quad (9.10)$$

Podstawiając zatem równania (9.10) i (9.7) do (9.9) otrzymuje się:

$$\sigma_{Y_p} = \left[\int_0^{\infty} \omega_{Y_p} \cdot S_Y(\omega_h) \cdot \exp(-2\omega_h \cdot k) \cdot d\omega_h \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9.11)$$

Równanie (9.11) przedstawia zależność pomiędzy odchyleniem standardowym pochodnej profilu powierzchni po polerowaniu elektrolitycznym i funkcją energii gęstości widmowej profilu powierzchni przed polerowaniem.

Dla przykładu, niech dana będzie powierzchnia, której profil może być przedstawiony za pomocą procesu stochastycznego $Y(x)$ o funkcji energii gęstości widmowej określonej następująco:

$$S_Y(\omega_h) = \begin{cases} 0, & \text{dla } \omega_{ho} < \omega_h < 0 \\ A, & \text{dla } 0 \leq \omega_h \leq \omega_{ho} \end{cases}$$

Określa się wartości odchylen standardowych procesu i jego pochodnej. Można je zapisać w postaci:

$$\sigma_Y = (\omega_{ho} \cdot A)^{\frac{1}{2}} \quad \text{i} \quad \sigma_{Y'} = \left(\frac{A \cdot \omega_{ho}^3}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Wartości tych samych parametrów po polerowaniu elektrolitycznym w czasie t wyniosą odpowiednio:

$$\sigma_{Y_p} = \left(\frac{A}{2k} [1 - \exp(-2k \cdot \omega_{ho})] \right)^{\frac{1}{2}}$$

oraz

$$\sigma_{Y,p} = \left(A \cdot \frac{2 - [(2k \cdot \omega_{ho} + 1)^2 + 1] \cdot \exp(-2k \cdot \omega_{ho})}{8k^3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

przy czym wartość k przyjęto jako stałą dla wszystkich składowych harmonicznych procesu. Przyjmując $k = 0,02 \text{ mm}$ i $\omega_{ho} = 200 \text{ mm}^{-1}$ można wyznaczyć wartości wszystkich wymienionych wyżej parametrów. Wyniosą one odpowiednio:

$$\begin{aligned} \sigma_Y &= 14,13 \cdot A^{\frac{1}{2}} & \sigma_{Y_p} &= 5 \cdot A^{\frac{1}{2}} \\ \sigma_{Y'} &= 1630 \cdot A^{\frac{1}{2}} & \sigma_{Y'_p} &= 175,5 \cdot A^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

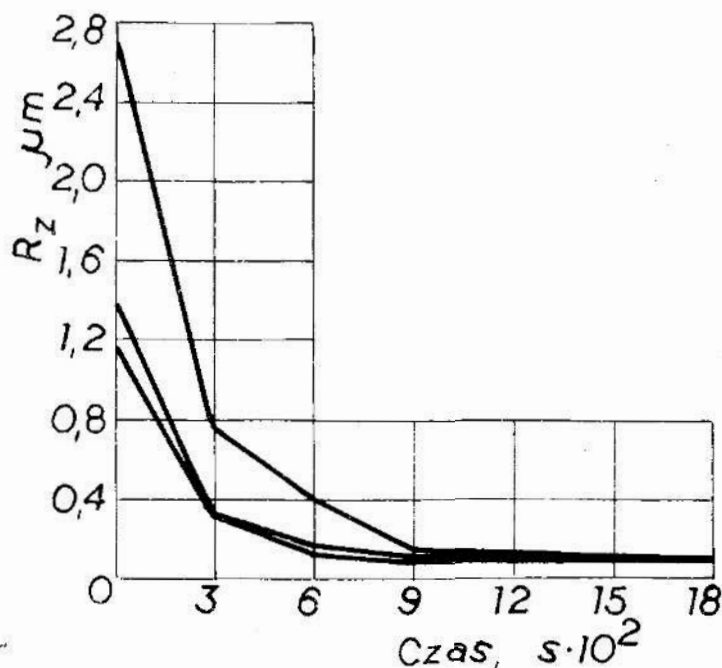
Przy innych wartościach $k = 0,05 \text{ mm}$ i $\omega_{ho} = 100 \text{ mm}^{-1}$ parametry te przyjmą wartości:

$$\begin{aligned} \sigma_Y &= 10 \cdot A^{\frac{1}{2}} & \sigma_{Y_p} &= 3,15 \cdot A^{\frac{1}{2}} \\ \sigma_{Y'} &= 577 \cdot A^{\frac{1}{2}} & \sigma_{Y'_p} &= 44,75 \cdot A^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Jak wynika z przytoczonych obliczeń, proces polerowania elektrolitycznego w podanych przypadkach zmniejsza wartość odchylenia standardowego rzędnych profilu od 2,83 do 3,15-krotnie, podczas gdy zmniejszenie odchylenia standardowego pochodnej profilu wynosi odpowiednio od 9,3 do 12,9.

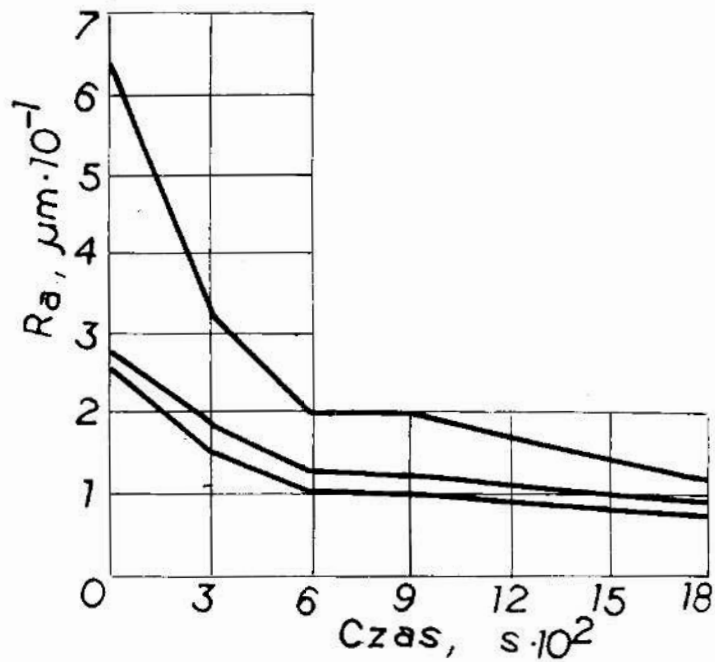
Powyższe rozważania pozwalają na postawienie wniosku, że proces elektropolerowania będzie intensywniej wpływał na wzrost połysku powierzchni, niż na zmniejszanie się wartości odchylenia standardowego rzędnych profilu.

W badaniach własnych elektropolerowania stali [123, 170] parametry chropowatości R_z i R_a zmieniały się w sposób przedstawiony na rysunkach, odpowiednio 9.4 i 9.5.



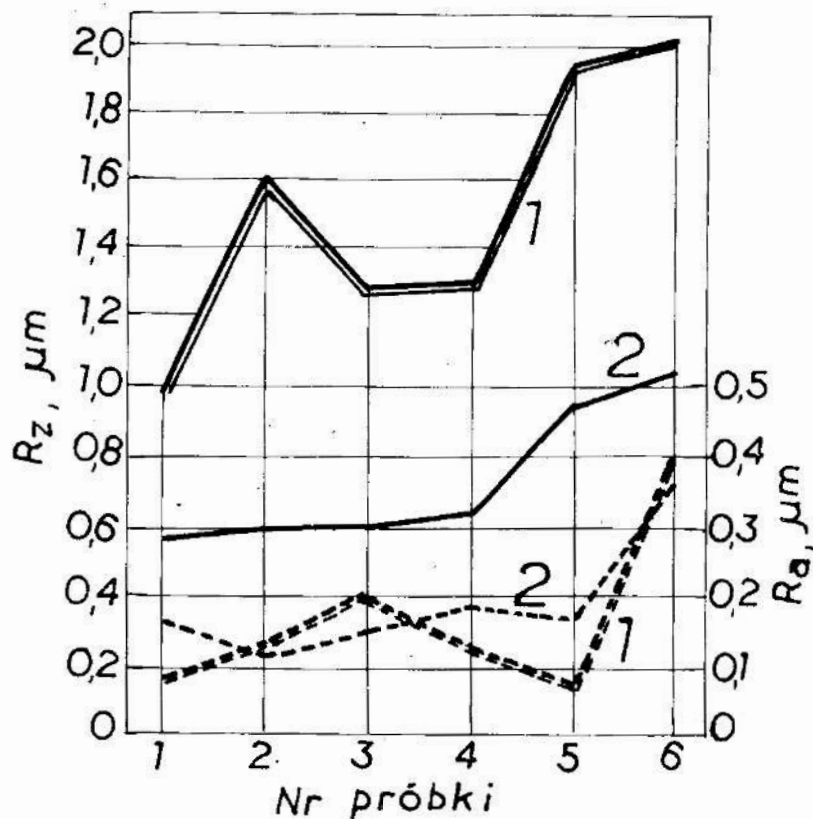
Rys. 9.4. Zależność parametru R_z od czasu polerowania dla 3 próbek stali 1H18N9T, [123]

Fig. 9.4. Dependence of R_z parameter on ECP time for 3 samples of 1H18N9T steel, acc. to [123]



Rys. 9.5. Zależność parametru R_a od czasu elektropolerowania dla 3 próbek stali 1H18N9T [123]
 Fig. 9.5. Dependence of R_a parameter on ECP time for 3 samples of 1H18N9T steel, acc. to [123]

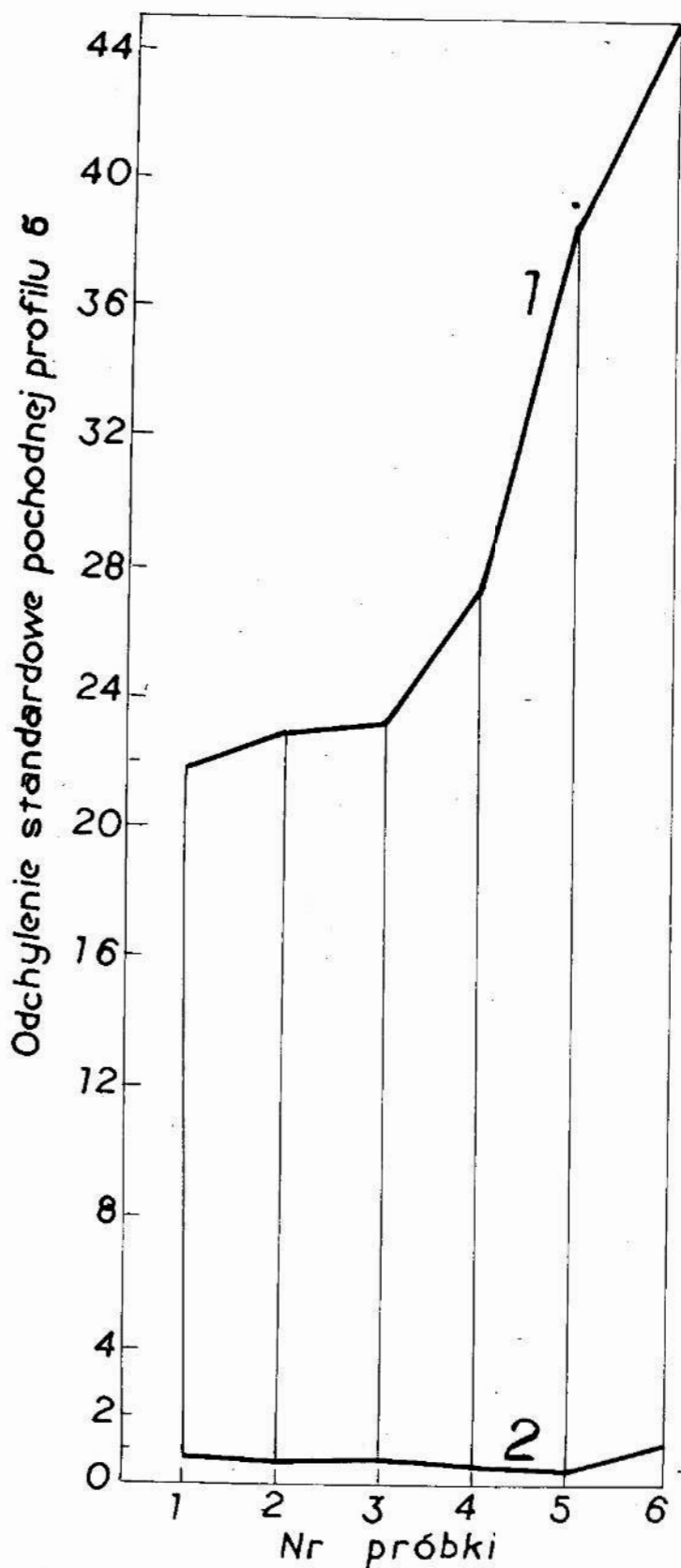
Na rysunkach tych przedstawiono zmianę parametrów R_z i R_a w wydłużonym czasie elektropolerowania dla 3 próbek. Zmianę parametrów R_z i R_a po 5 minutach elektropolerowania dla 6 próbek pokazano na rys. 9.6.



Rys. 9.6. Zmiana parametrów chropowatości R_z , R_a po 300 s elektropolerowania stali 1H18N9T, [125]

Fig. 9.6. Change of R_a , R_z parameters after 300 s ECP time for 1H18N9T steel, acc. to [125]

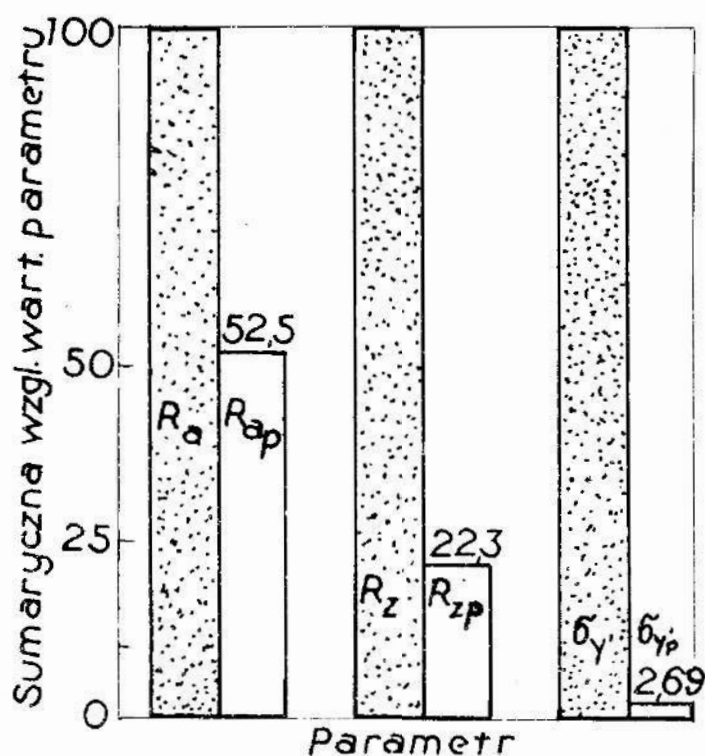
Zmianę odchylenia standardowego pochodnej profilu dla tych samych 6 próbek pokazano na kolejnym rysunku 9.7.



Rys. 9.7. Odchylenie standardowe pochodnej profilu: 1 — po szlifowaniu stali, 2 — po elektropolerowaniu w czasie 300 s dla 6 wybranych próbek, [125]

Fig. 9.7. The standard deviation of the derivative of the surface profile: 1 — after grinding of steel, 2 — after ECP during 300 s for 6 selected samples, acc. to [125]

Dla zilustrowania poszczególnych wielkości, na rys. 9.8 przyjęto sumaryczną względną wartość parametrów R_a , R_z i $\sigma_{y,p}$, z sześciu próbek stali przed polerowaniem jako 100, porównując je z wielkością parametrów R_{ap} , R_{zp} i $\sigma_{y,p}$ po elektropolerowaniu w czasie 5 minut.



Rys. 9.8. Zmiana parametrów R_a , R_z i $\sigma_{y,p}$ po polerowaniu elektrolitycznym, [125]

Fig. 9.8. A visual representation of changes in the roughness parameters R_a and R_z and the standard deviation of the derivative after ECP, acc. to [125]

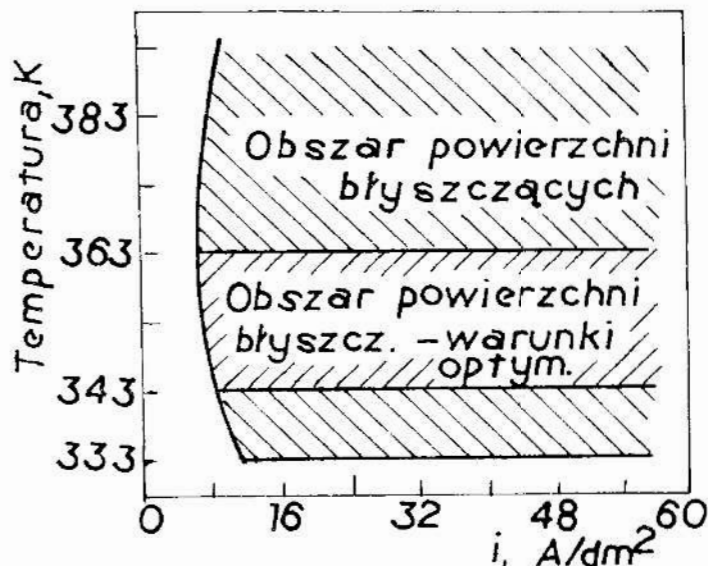
Jeżeli stosunek $R_a/R_{ap} = 1,90$ oraz $R_z/R_{zp} = 4,39$, to iloraz sumarycznych wartości odchylenia standardowego pochodnych profilu przed i po polerowaniu elektrolitycznym wynosi $\sigma_y/\sigma_{y,p} = 37,14$.

9.2. Połysk powierzchni

Połysk jest zasadniczym wyróżnikiem powierzchni polerowanych elektrolitycznie. W oparciu o dane literaturowe wiadomo [234-247, 268], że rozkład prawdopodobieństwa pochyleń profilu odpowiada rozkładowi natężenia światła rozproszonego od powierzchni. Połysk powierzchni zależy jednak nie tylko od cech geometrycznych danej powierzchni ($\sigma_{y,p}$), ale również od właściwości fizykochemicznych warstwy wierzchniej, tj. rodzaju i właściwości warstw tlenkowych (lub innych) występujących na powierzchni. Powierzchnie stali węglowych po elektropolerowaniu w wielu przypadkach, mimo bardzo wysokiej gładkości, wskutek koloru „ciemnometalicznego”, mają niski współczynnik odbicia światła. Nie można zatem porównywać połysku, t.p. powierzchni próbki miedzi z powierzchnią niklu.

Połysk powierzchni elektropolerowanych badany był przez wielu eksperymentatorów, dlatego warto przytoczyć wyniki badań zależności połysku stali od różnych warunków obróbki elektropolerowaniem, oraz skonfrontować je z wynikami badań własnych autora.

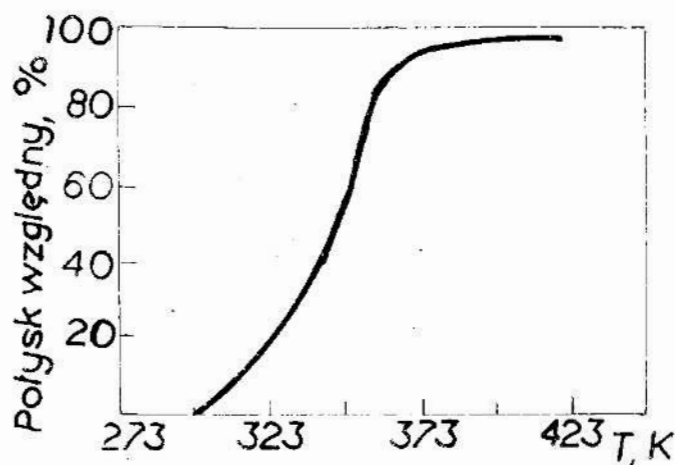
Bardzo ogólną zależność połysku powierzchni od temperatury elektrolitu i gęstości prądu podano na rys. 9.9 [203].



Rys. 9.9. Zakresy parametrów temperatury i gęstości prądu, przy których uzyskuje się błyszczące powierzchnie, [203]

Fig. 9.9. The scope of temperature and current density at which bright steel surfaces are obtained, acc. to [203.]

Jak widać, istnieje określony zakres parametrów, przy których uzyskuje się powierzchnie błyszczące. Lainer [203] zbadał wpływ poszczególnych parametrów na współczynnik odbicia światła. Na rys. 9.10 pokazano wpływ temperatury na współczynnik odbicia światła stali 18-8.

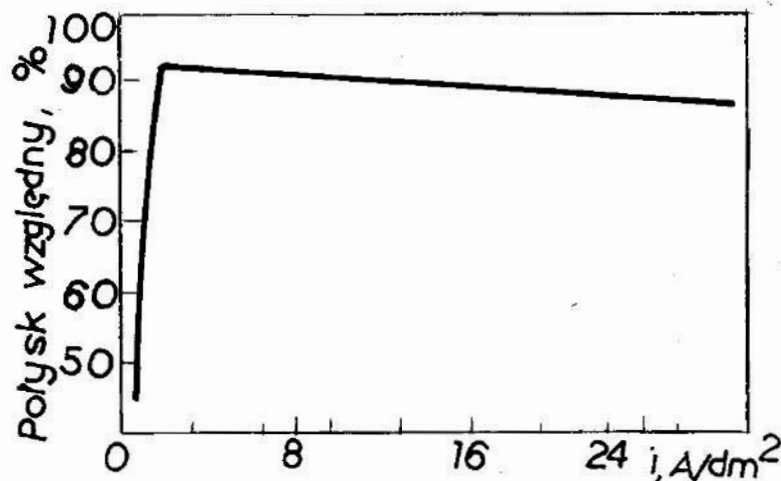


Rys. 9.10. Wpływ temperatury na połysk [203]

Fig. 9.10. Effect of temperature on gloss, acc. to [203]

Najlepszy połysk uzyskiwano w temperaturach powyżej 350 K.

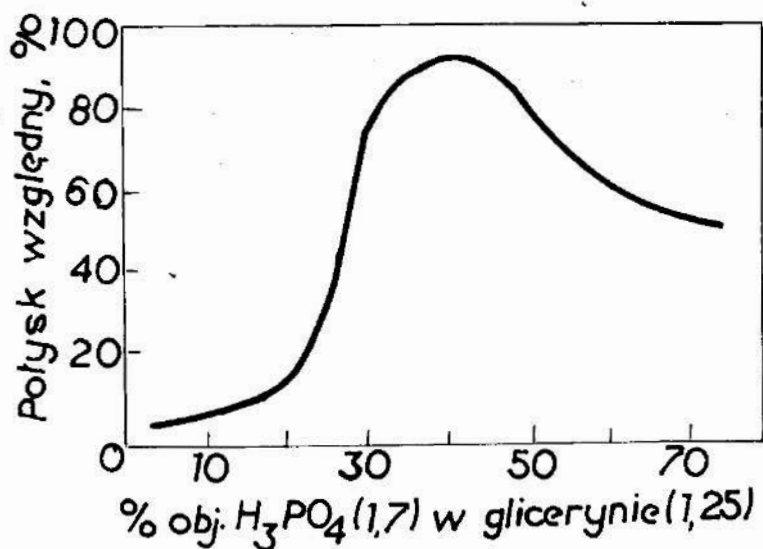
Wyniki badania połysku od gęstości prądu anodowego [203] wydają się jednak wątpliwe. Już przy około 3 A/dm^2 (rys. 9.11) uzyskiwano maksymalny połysk powierzchni, a następnie ze wzrostem gęstości prądu wartość połysku względnego malała. Badania własne nie potwierdzają tych informacji (odniesienie do rys. 6.7).



Rys. 9.11. Wpływ gęstości prądu na połysk, [203]

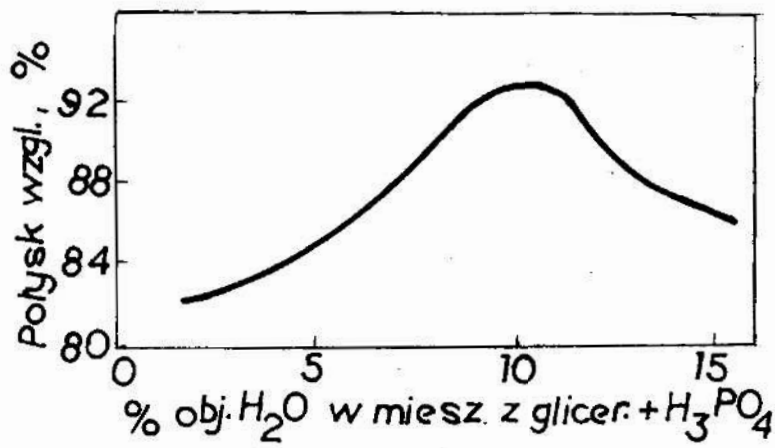
Fig. 9.11. Effect of current density on gloss, acc. to [203]

Wpływ składu elektrolitu na bazie H_3PO_4 na wartość połysku względnego pokazano na kolejnych rysunkach 9.12 i 9.13.



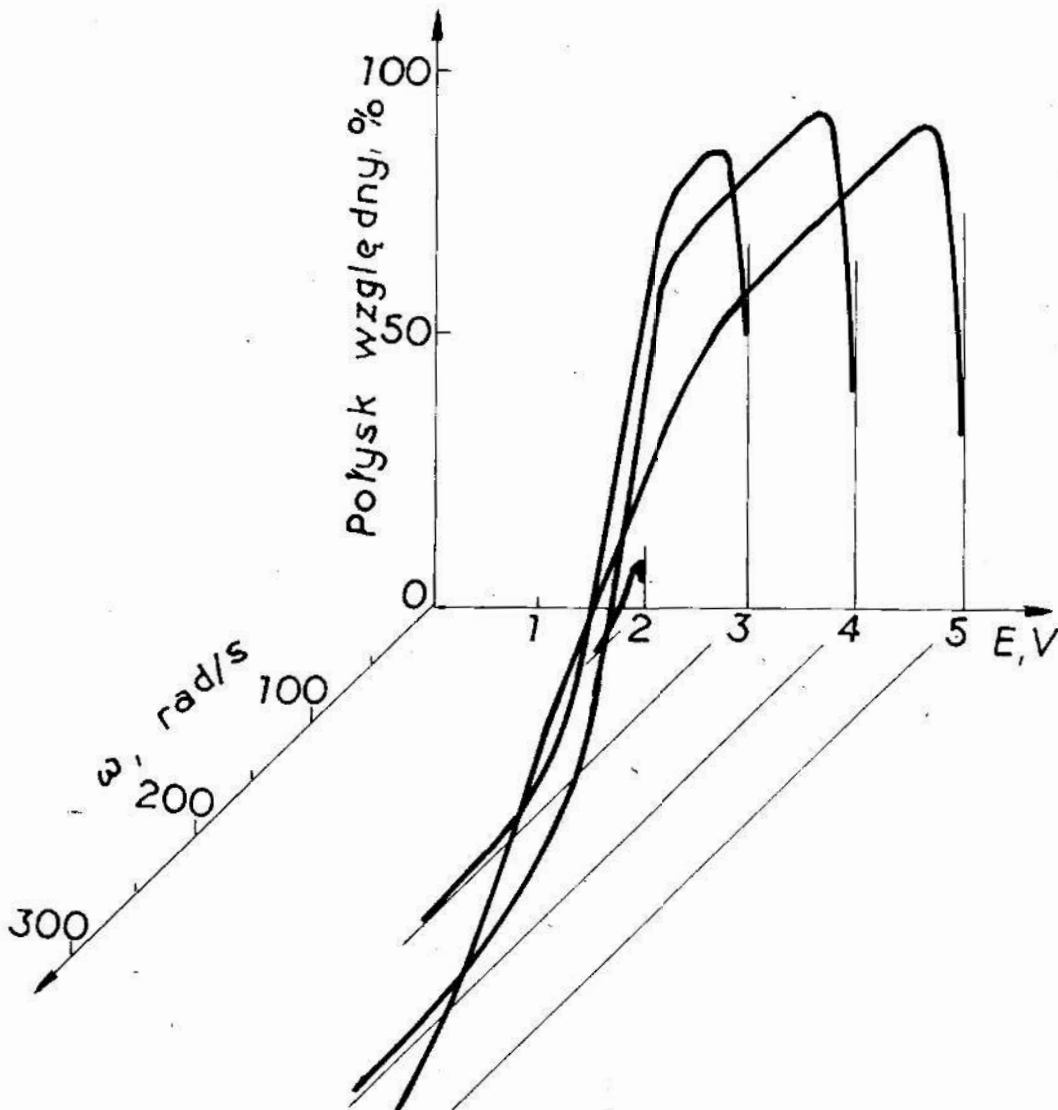
Rys. 9.12. Wpływ zawartości H_3PO_4 w glicerynie na połysk powierzchni stali, [203]

Fig. 9.12. Effect of H_3PO_4 content in glycerine on the steel surface gloss, acc. to [203]



Rys. 9.13. Wpływ zawartości wody w mieszaninie gliceryny z H_3PO_4 na połysk powierzchni stali, [203]

Fig. 9.13. Effect of water content in a mixture of glycerine and H_3PO_4 on the steel surface gloss, acc. to [203]



Rys. 9.14. Zależność połysku względnego od prędkości kątowej i potencjału anody E przy elektropolerowaniu stali narzędziowej $H13$ na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową, [127]

Fig. 9.14. Dependence of surface brightness on rotation speed and potential applied E at ECP of $H13$ tool steel, with RDE system, [127]

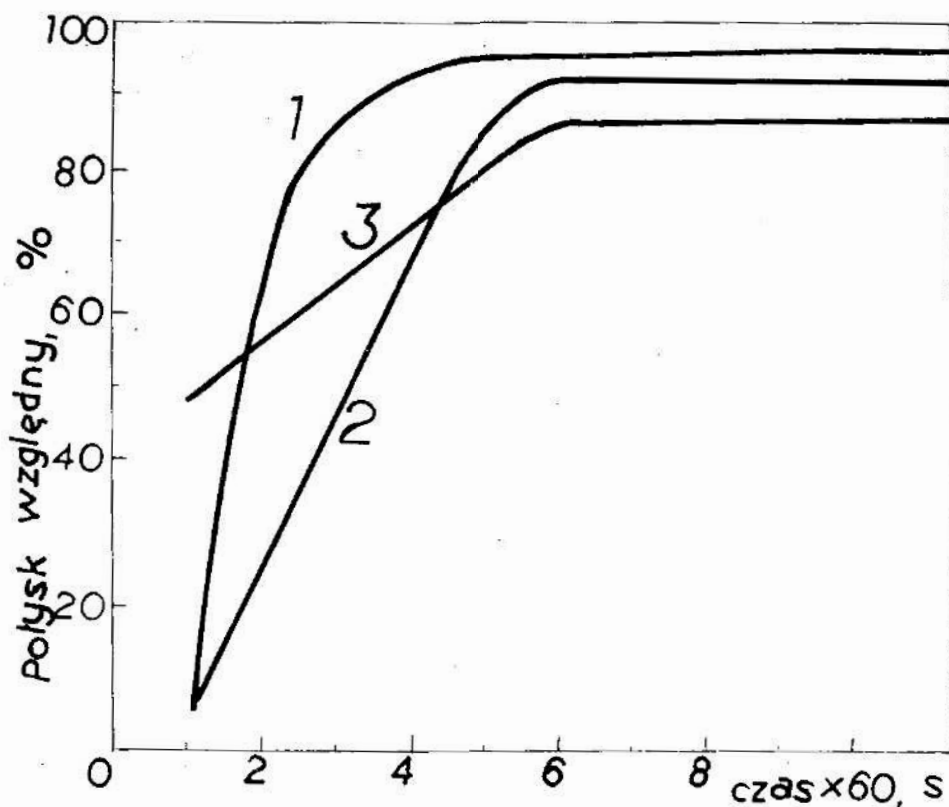
Przy około 40% obj. mieszaninie H_3PO_4 w glicerynie uzyskiwano [203] maksymalną wartość połysku stali. Wpływ dodatku wody w mieszaninie H_3PO_4 z gliceryną wskazuje na najlepszy wynik przy około 10% obj. H_2O .

Badania własne dotyczyły wpływu warunków hydrodynamicznych i potencjału anody na wynik polerowania w postaci połysku względnego [127, 139], przy ustalonym, wybranym elektrolicie.

Podano je na rys. 9.14 dla stali średniowęglowej 1040, oraz dla stali narzędziowej do pracy na gorąco H13 — na rys. 6.7.

Jak widać, przebiegi krzywych są regularne, a polerowanie zaczyna się znacznie powyżej plateau krzywych polaryzacji anodowej.

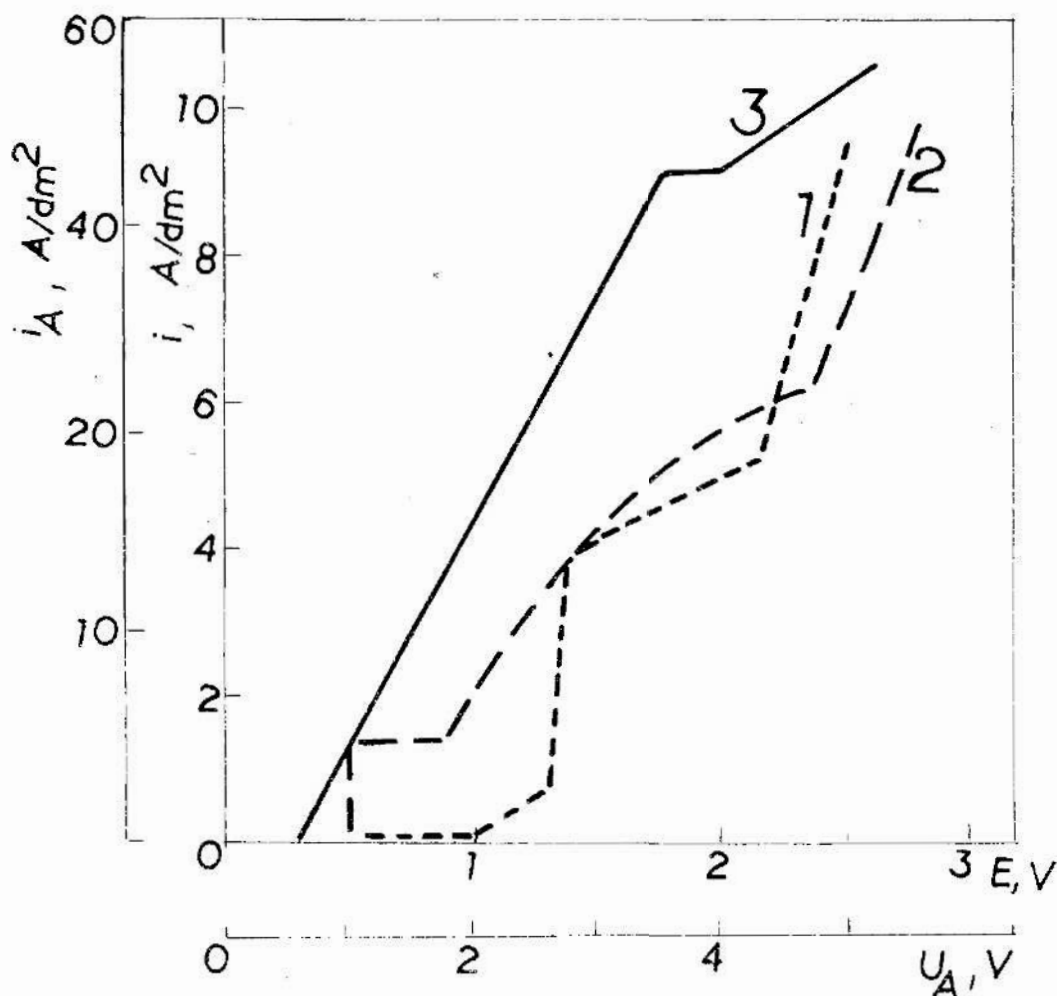
Wpływ czasu elektropolerowania na połysk względny podają Baskin i in. [18]. Może nie byłoby to warte wzmianki, gdyby nie zestawienie wpływu użytego rodzaju prądu, stałego oraz przemiennego (rys. 9.15).



Rys. 9.15. Zmiana połysku względnego w czasie elektropolerowania stali St3 w warunkach: 1 — prąd stały 50 A/dm², temperatura elektrolitu 353 — 358 K, skład: H_3PO_4 70, CrO_3 20, H_2O 10% wag., gęstość elektrolitu 1,72 kg/dm³ w temperaturze 293 K, 2 — prąd stały 50 A/dm², temp. elektrolitu 353 — 358 K, skład: H_3PO_4 77, H_2SO_4 9, CrO_3 8, H_2O 6% wag., gęstość elektrolitu 1,72 kg/dm³ w temp. 239 K, 3 — prąd przemienny 50 A/dm², temp. elektrolitu 293 — 298 K, skład: H_3PO_4 70, H_2O 30% wag., gęstość elektrolitu 1,52 kg/dm³ w temp. 293 K, [18]

Fig. 9.15. Change of relative gloss during ECP of St3 steel at: 1 — direct current applied of 50A/dm², temp. 353 — 358 K, electrolyte of composition: H_3PO_4 70, CrO_3 20, H_2O 10% by weight, specific gravity 1.72 at 293 K; 2 — direct current applied of 50 A/dm², temp. 353 — 358 K, electrolyte of composition: H_3PO_4 77, H_2SO_4 9, CrO_3 8, H_2O 6% by weight, specific gravity 1.72 at 293 K; 3 — alternative current applied of 50 A/dm², temp. 293 — 298 K, composition: H_3PO_4 70, H_2O 30% by wt, sp. gravity 1.52 kg/dm³, acc. to [18]

Wyniki uzyskiwane z prądem przemiennym (krzywa 3) nie dorównywały połyskowi uzyskiwanemu z zastosowaniem prądu stałego (krzywe 1, 2). Odpowiadające im krzywe woltamperometryczne pokazano na rys. 9.16. Materiałem obrabianym była stal St 3.



Rys. 9.16. Krzywe woltamperometryczne 1, 2, 3 — dla warunków jak z rys. 9.14, [18]

Fig. 9.16. Voltamperometric curves: 1, 2, 3 — for conditions in Fig. 9.14, respectively, acc. to [18]

9.3. Własności fizykochemiczne powierzchni stali po polerowaniu elektrolitycznym

Połysk powierzchni, chociaż bardzo ważny, jest jedną z własności nadawanych powierzchni w procesie obróbki elektropolerowaniem. Jest wiele współzależnych parametrów związanych z procesem elektropolerowania jak i obrabianym materiałem, które mają wpływ na jakość otrzymywanej powierzchni. Zwraca się na nie uwagę zarówno w tablicy I niniejszej pracy, jak i w licznych opracowaniach literaturowych [17, 20, 23, 28, 33, 46 - 48, 115, 141 - 149, 187 - 189, 199 - 203, 218 - 220, 274, 285, 303, 310, 338, 339, 342 - 354, 356 - 358, 369 - 373, 381 - 387, 399, 400].

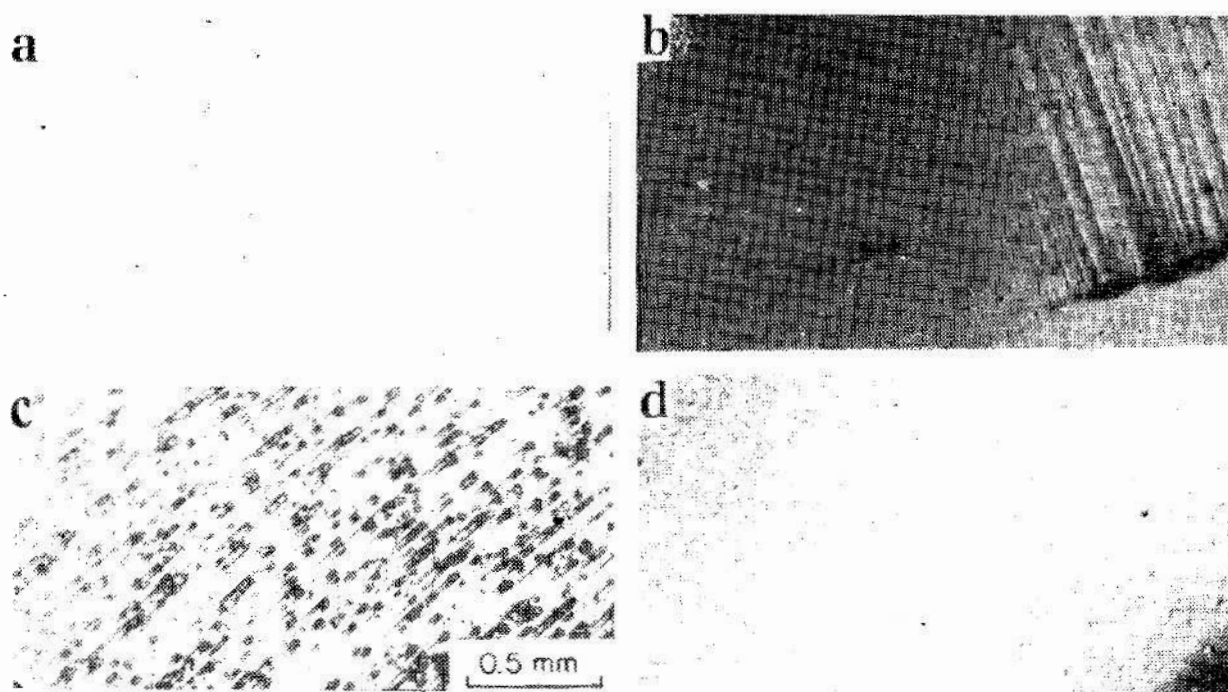
Warstwa wierzchnia stali po elektropolerowaniu była badana przez wielu uczonych. O ile wcześniejsze prace z tego zakresu są często sprzeczne i niejednoznaczne [104, 139] to badania przede wszystkim Fausta i współprac. [72, 83] nie

są w pełni publikowane. W literaturze można znaleźć doniesienie o ujemnym wpływie ilości węgla w stopach $Fe-C$ na efekt obróbki elektropolerowaniem. Stąd, nie praktykuje się np. elektropolerowania żeliwa. Z drugiej jednak strony niektóre źródła [72, 291] wskazują, że połysk po elektropolerowaniu stali węglowej polepsza się wraz ze wzrastającą zawartością węgla.

Wiadomo jednak [289, 290, 319], że sama zawartość węgla nie ma ściśle określonego wpływu na efekt elektropolerowania i własności powierzchni stali, ale że istotny wpływ mają: wielkość i kształt ziarna [354], występowanie faz (martenzyt cementyt), składników strukturalnych stali (perlit, ledeburyt), itp. Każda z faz ma różny potencjał elektrochemiczny, dając różne krzywe polaryzacji w określonych warunkach doświadczenia.

W rzeczywistości nie ma się do czynienia z pojedynczą fazą lub jednorodnym składnikiem ale z określonym stopem — stałą, dla której wyznacza się krzywe polaryzacji anodowej. Kształt i wielkość ziarna zależą od warunków obróbki cieplnej, cieplnochemicznej, plastycznej, itp. Podawany w literaturze korzystny wpływ niektórych pierwiastków stopowych w stopach $Fe-C$ na gładkość i połysk powierzchni po elektropolerowaniu w porównaniu z efektami na stali węglowej zwykłej jakości także nie jest jednoznaczny, a często wręcz niekorzystny.

Obserwacje mikroskopowe powierzchni próbek stalowych po elektropolerowaniu pozwoliły na wydzielenie kilku typowych powierzchni (rys. 9.17).



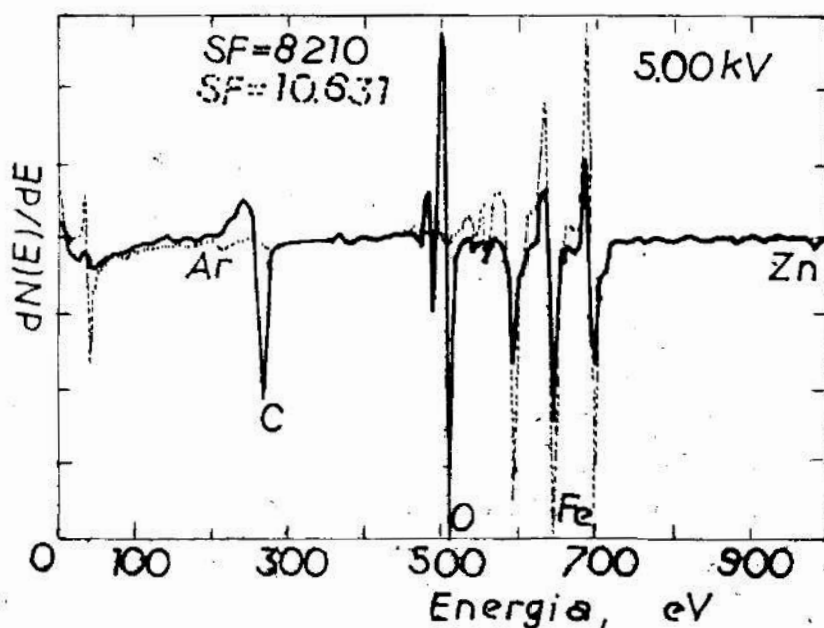
Rys. 9.17. Zdjęcia próbek powierzchni elektropolerowanych na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową w warunkach potencjostaticznych: 3 V, 343 K, 600 s, 150 rad/s. Fotografie: a — dla czystego żelaza, b — dla stali narzędziowej H13, c — dla stali węglowej 1040, d — dla stali niskowęglowej 1018. [127]

Fig. 9.17. Micrographs of the specimen surfaces electropolished with RDE system at potentiostatic control: 3 V, 343 K, 600 s, 150 rad/s: a — for pure iron (99.91%), b — for H13 tool steel, c — for 1040 carbon steel, d — for 1018 low-carbon steel, [127]

Na przedstawionych zdjęciach (rys. 9.17) widoczne są spiralne ślady jako efekt stosowania ruchu wirowego elektrody. Na zdjęciu (a) pokazano powierzchnię czystego żelaza (99,91% czystości) po elektropolerowaniu. Na zdjęciu (b) — stal narzędziową H13, zdjęcie (c) ukazuje stal węglową 1040, wreszcie (d) — stal niskowęglową 1018.

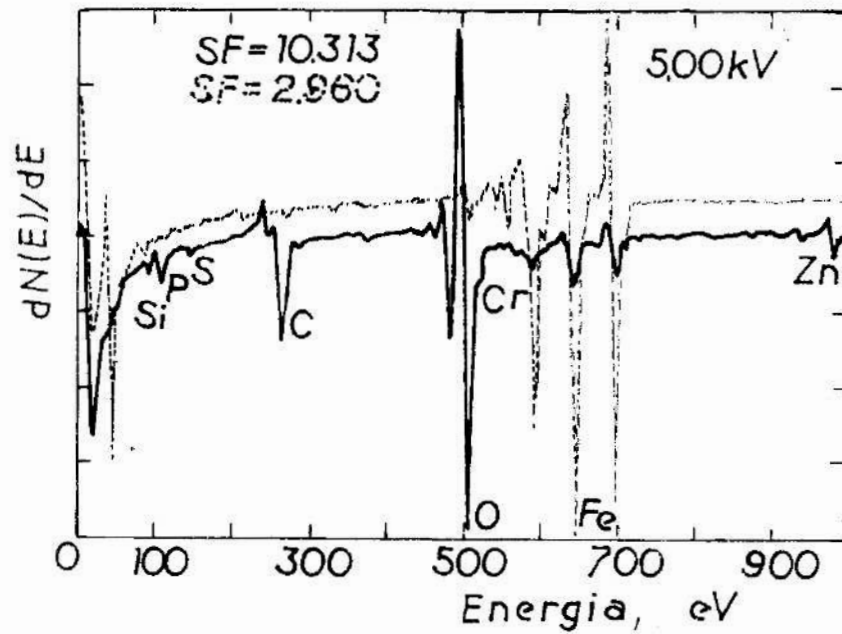
Wyniki badań mikroskopowych wykazują [127], że w przeciwieństwie do tego co jest podawane w literaturze, nie ma bezpośredniej zależności pomiędzy zawartością węgla w stali a stopniem wygładzenia i wypolerowania po elektropolerowaniu. Zamiast tego można wyróżnić kilka grup powierzchni o podobnym wyglądzie i cechach: 1 — powierzchnia błyszcząca, bez pittingu, na przykładzie czystego żelaza, stali węglowej 1028 i stopowej 4141, 2 — błyszczące igły na powierzchni stali, lub inne ślady wynikające ze struktury stali po obróbce cieplnej — stal węglowa 1060 i stal narzędziowa H13, 3 — powierzchnia błyszcząca z pittingiem, na żelazie *Armco*, stali węglowej 1040 i stali wysokowęglowej 1080, 4 — dobre wygładzenie powierzchni ze śladami mlecznego nalotu — na stali 1018 oraz stali narzędziowej 01.

Przy badaniu warstwy wierzchniej na niewielkich głębokościach, dobre efekty uzyskuje się z zastosowaniem spektroskopii emisyjnej Augera [19, 28, 51, 52, 55, 127, 209, 249, 288, 332, 366]. Skład warstwy wierzchniej stali był analizowany na głębokościach 10^{-9} , $4 \cdot 10^{-8}$ i $5 \cdot 10^{-8}$ m przy zastosowaniu skomputeryzowanego spektrometru Augera tak, że wyniki otrzymywane były na bieżąco [51, 127]. W pracy przytoczono widma emisyjne otrzymane na próbkach stali węglowych 1040 i 1060 oraz stali narzędziowej H13. Współczynniki czułości podano na odpowiednich rysunkach. Widma emisyjne stali węglowej 1040 po polerowaniu mechanicznym i po elektropolerowaniu przedstawiono odpowiednio na rys. 9.18 i 9.19.



Rys. 9.18. Widma emisyjne powierzchni stali 1040 po polerowaniu mechanicznym: linia ciągła — na głębokości 10^{-9} m, linia punktowa — na głębokości $4 \cdot 10^{-8}$ m [127]

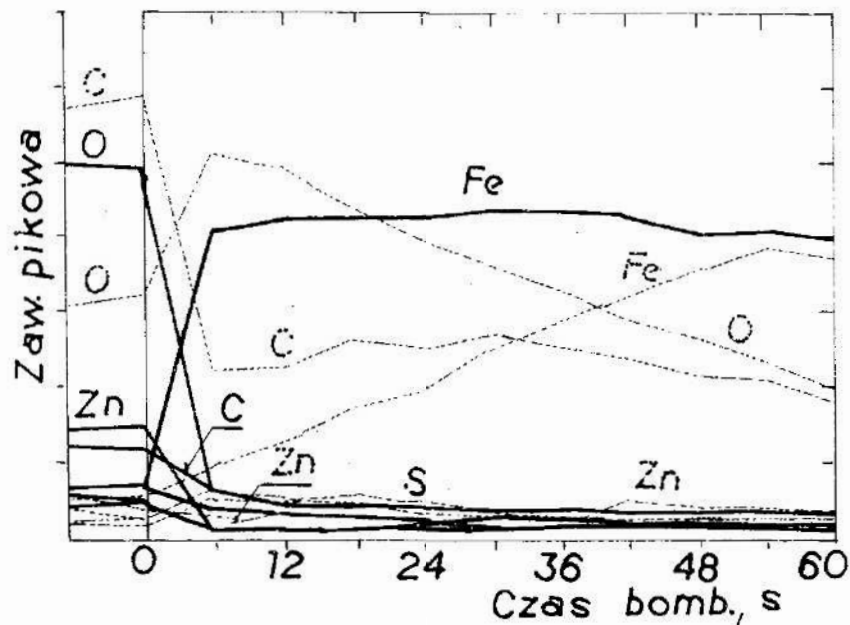
Fig. 9.18. Spectra of 1040 carbon steel, before ECP (after mechanical polishing): full line — on depth 10^{-9} m, dotted line — on depth $4 \cdot 10^{-8}$ m, acc. to [127]



Rys. 9.19. Widma emisyjne stali węglowej 1040 po elektropolerowaniu: linia ciągła — głębokość 10^{-9} m, linia punktowa — głębokość $5 \cdot 10^{-8}$ m, [127]

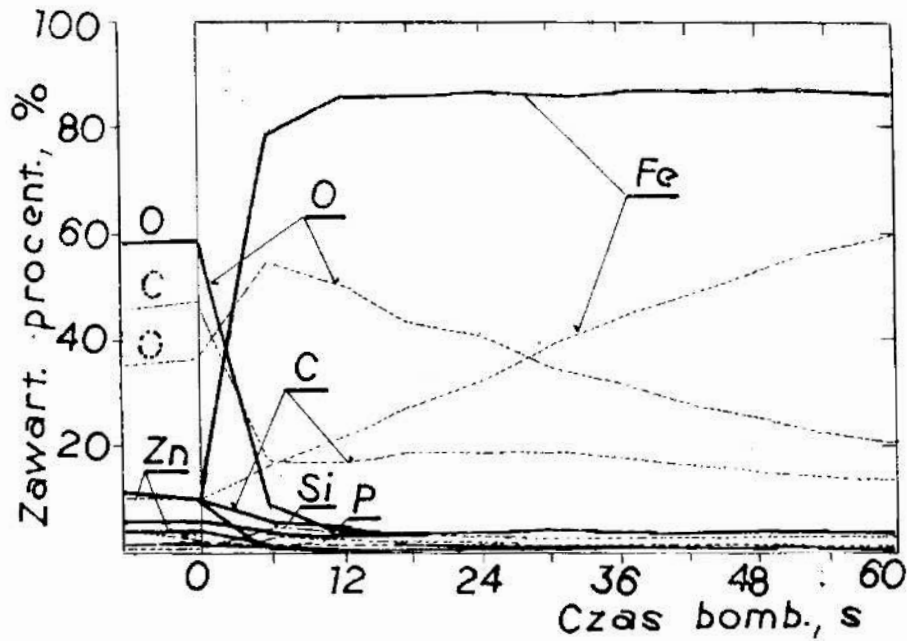
Fig. 9.19. Spectra of 1040 carbon steel, after ECP: full line — on depth 10^{-9} m, dotted line — on depth $5 \cdot 10^{-8}$ m, acc. to [127]

Linia ciągłą oznaczono wyniki badań na mniejszej głębokości (10^{-9} m), natomiast linia punktową, na większej głębokości, wynoszącej odpowiednio $4 \cdot 10^{-8}$ m i $5 \cdot 10^{-8}$ m. Zawartość pikową oraz procentową zasadniczych pierwiastków w warstwie wierzchniej po elektropolerowaniu tej samej stali węglowej 1040 pokazano odpowiednio na rysunkach 9.20 i 9.21.



Rys. 9.20. Zawartość pikowa głównych pierwiastków stali 1040: linie ciągłe — po elektropolerowaniu, linie punktowe — po trawieniu ($0 \div 4 \cdot 10^{-8}$ m), [127]

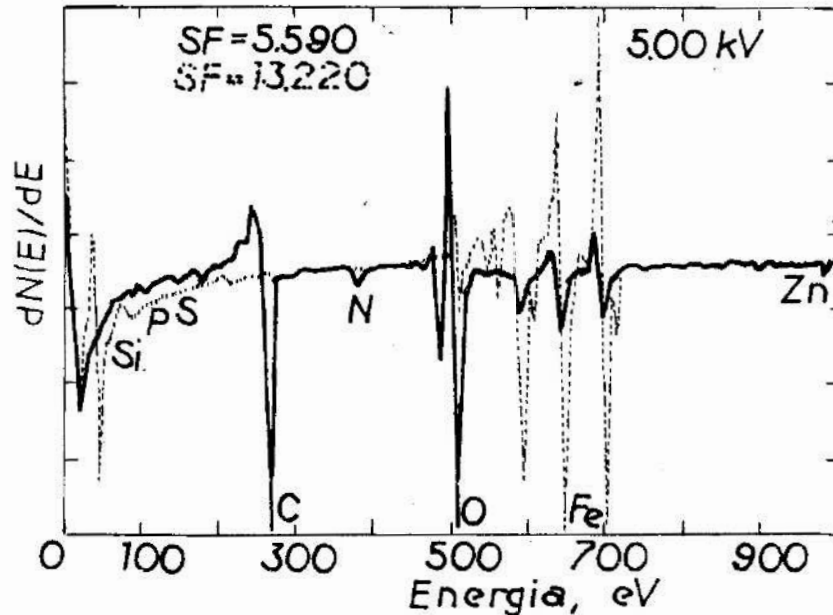
Fig. 9.20. Peak - to - peak content of major elements of 1040 carbon steel: full line — after ECP; dotted line — after etching ($0 \div 4 \cdot 10^{-8}$ m), acc. to [127]



Rys. 9.21. Zawartość procentowa głównych pierwiastków stali 1040: pozostałe oznaczenia jak do rys. 9.19, [127]

Fig. 9.21. Percentage content of major elements of 1040 carbon steel, notations as in Fig. 9.19 [127]

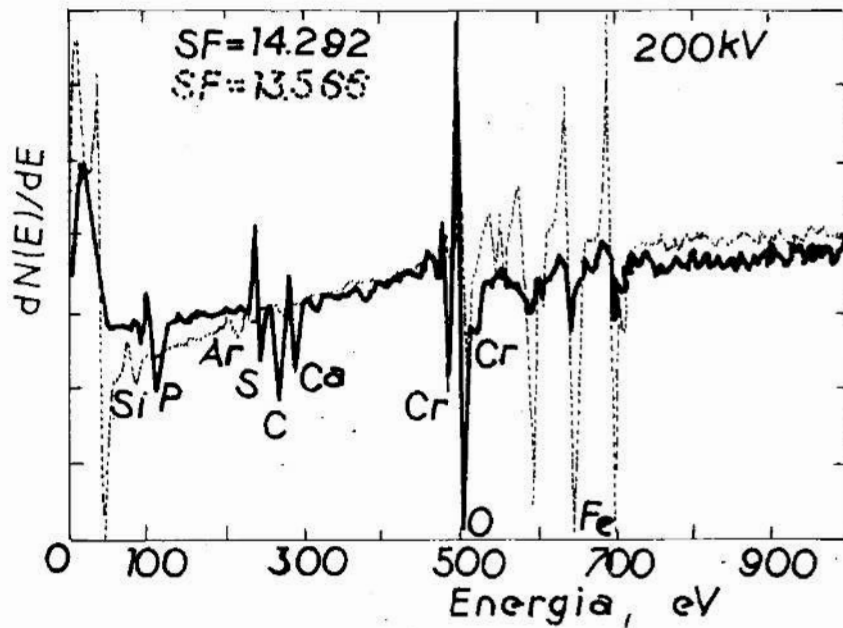
Dla porównania składu warstwy wierzchniej po różnych rodzajach obróbki, na rys. 9.22 przedstawiono widmo emisyjne stali węglowej 1060 po trawieniu.



Rys. 9.22. Widma emisyjne stali węglowej 1060 po trawieniu: linia ciągła — głębokość 10^{-9} m, linia punktowa — głębokość $8 \cdot 10^{-8}$ m [127]

Fig. 9.22. Spectra of 1060 carbon steel, after etching: full line — on depth 10^{-9} m, dotted line — on depth $8 \cdot 10^{-8}$ m, acc. to [127]

Jeszcze jedno widmo emisyjne po elektropolerowaniu stali narzędziowej chromowej H13 przedstawiono na rys. 9.23.



Rys. 9.23. Widma emisyjne stali niskostopowej narzędziowej H13: linia ciągła — głębokość 10^{-9} m, linia punktowa — głębokość $5 \cdot 10^{-8}$ m, [127]

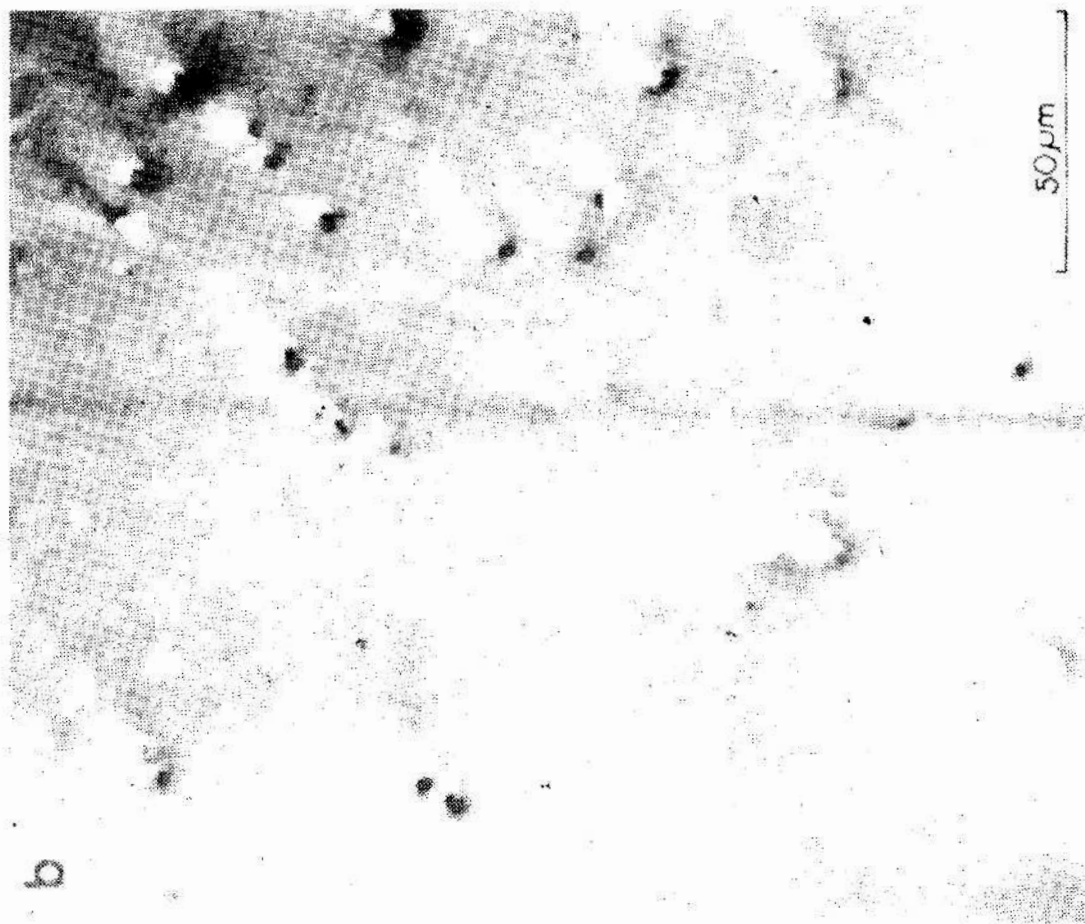
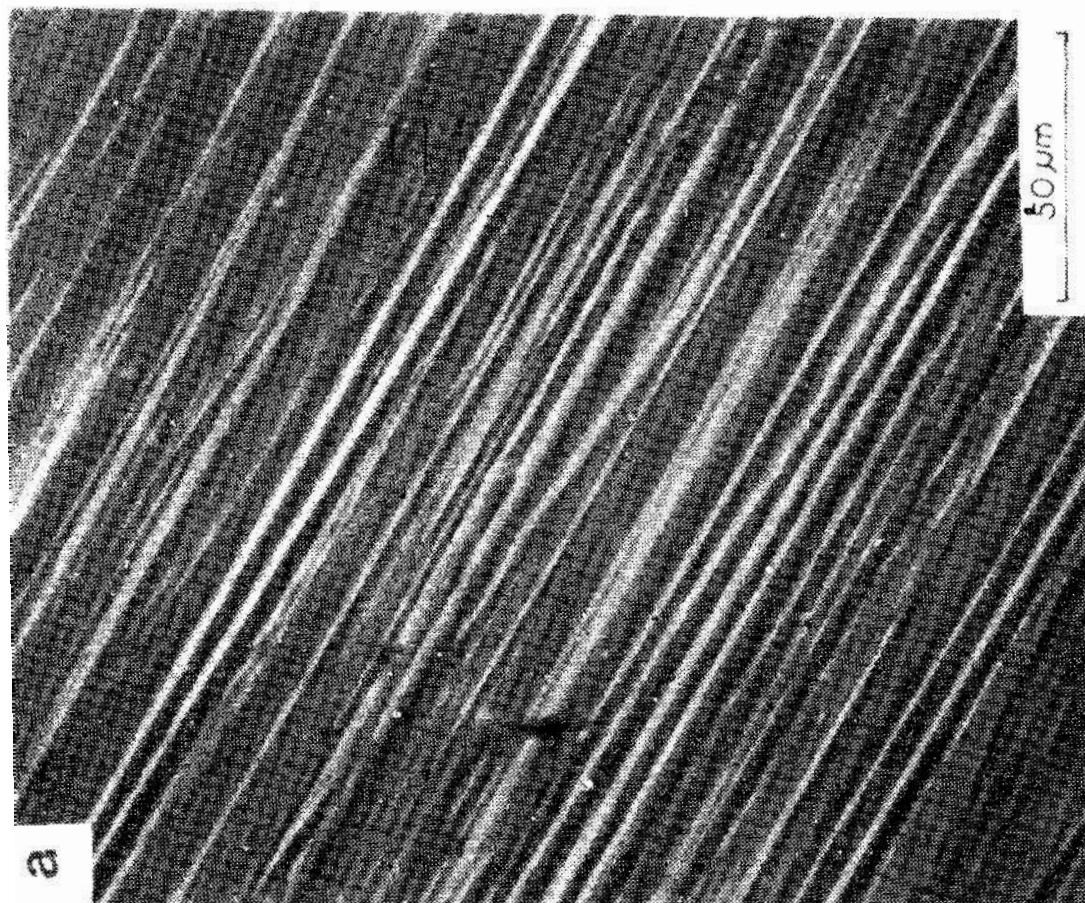
Fig. 9.23. Spectra of H13 low-alloy tool steel, after ECP: full line — depth 10^{-9} m, dotted line — depth $5 \cdot 10^{-8}$ m, acc. to [127]

Wykonano również zdjęcia badanych powierzchni po trzech rodzajach obróbki. Na rys. 9.24 przedstawiono powierzchnię stali węglowej 1040 w powiększeniu 500x: (a) po polerowaniu mechanicznym (przed elektropolerowaniem), i (b) po elektropolerowaniu.

Dla porównania na rys. 9.25 pokazano: (a) powierzchnię czystego żelaza (99,91% czystości) w powiększeniu 500x, oraz (b) powierzchnię stali węglowej 1060 w powiększeniu 130x po trawieniu elektrochemicznym.

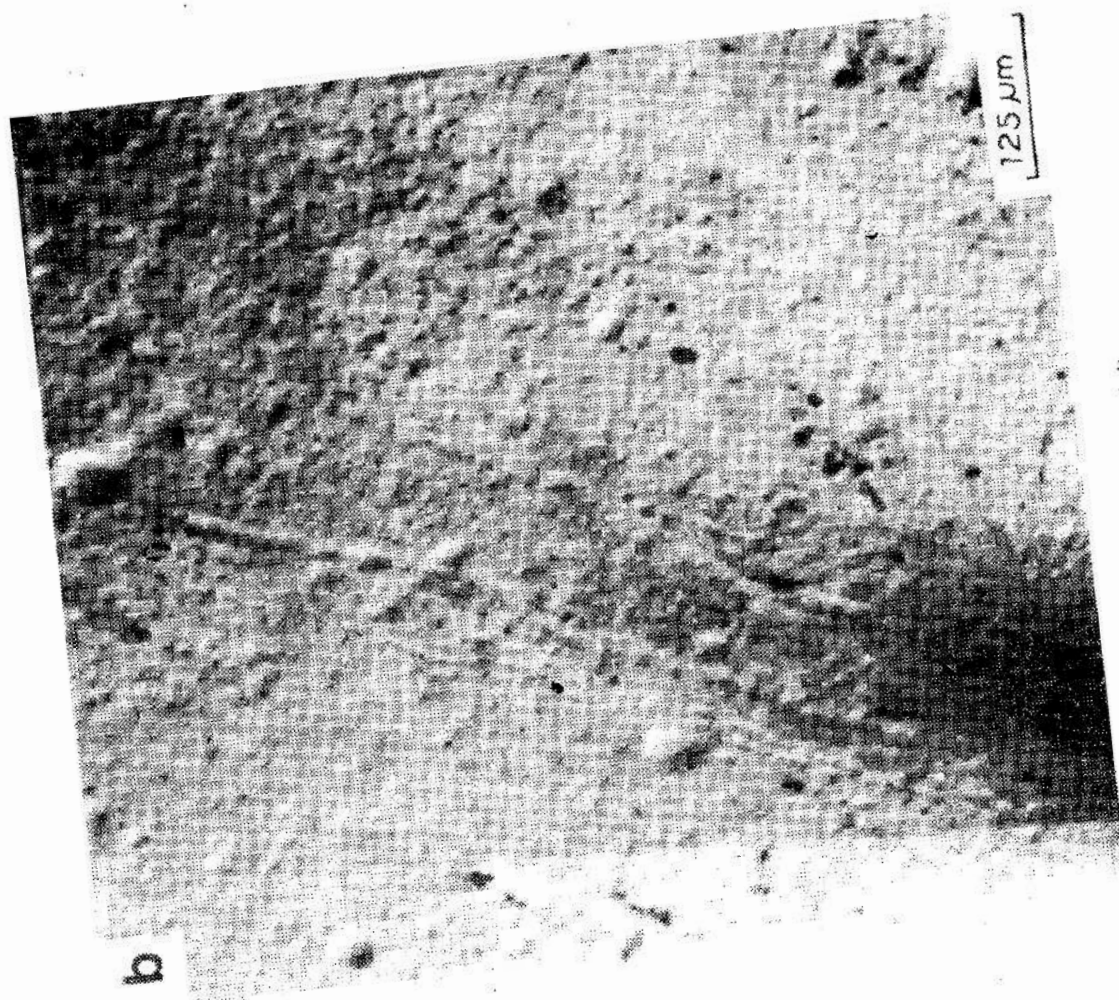
Powstała i widoczna na zdjęciu „skorupa” po trawieniu może wskazywać na znacznie większą grubość warstwy wierzchniej.

Jak należało się spodziewać, we wszystkich badanych materiałach jak i w każdym z przypadków obróbki — elektropolerowaniu, trawieniu elektrochemicznym i polerowaniu mechanicznym — w pobliżu granicy faz metal / powietrze, na głębokości 10^{-9} m dominował tlen, którego zawartość wraz ze wzrostem penetrowania materiału zmniejszała się. Bardzo frapującym okazała się, niezależnie od zawartości węgla w stali, znaczna ilość tego pierwiastka, i to zarówno w czystym żelazie jak i w stalach po elektropolerowaniu. Podobne zjawisko zaobserwował i opisał wcześniej m. in. Bucley [28], gdy wykonał analizę otrzymanego w próżni czystego żelaza. Oznaczałoby to, iż węgiel został zaadsorbowany z otoczenia. Po elektropolerowaniu, wraz z tlenem i niewielkimi ilościami chromu z elektrolitu, pierwiastki te są prawdopodobnie głównymi składnikami odpornego na korozję kompleksu. Powierzchnia stali węglowych oraz niskostopowych dorównuje pod względem odporności korozyjnej powierzchni stali kwasoodpornych.



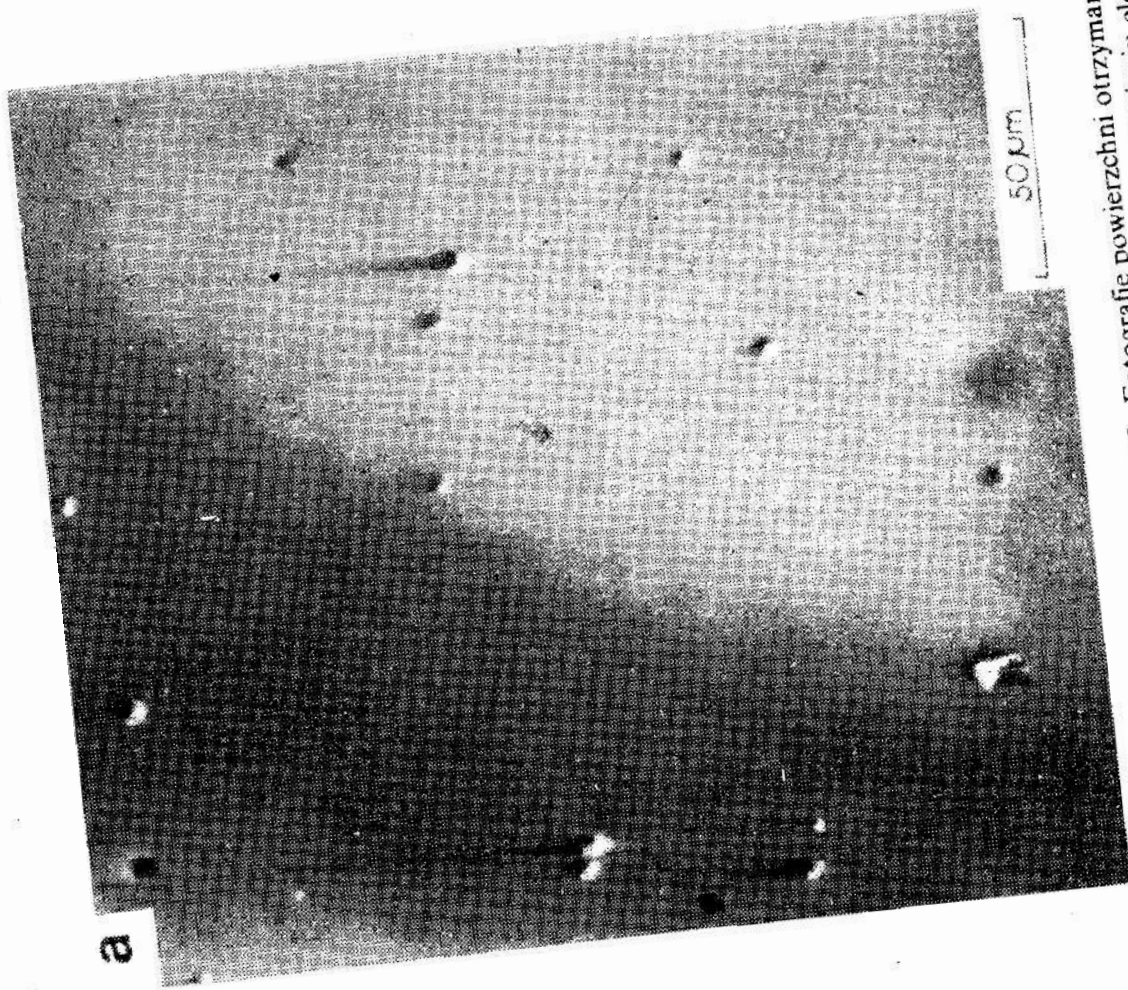
Rys. 9.24. Fotografie powierzchni otrzymane po: (a) polerowaniu mechanicznym (przed elektro-
 polerowaniem) stali węglowej 1040, (b) po elektropolerowaniu tej samej stali, pow. 500x

Fig. 9.24. Secondary electron micrographs received after: (a) mechanical polishing (before ECP) of
 carbon steel 1040, and (b) ECP of the same steel, both under magn. 500x



b

125 μm



a

50 μm

Rys. 9.25. Fotografie powierzchni otrzymane po: (a) elektropolowaniu żelaza (99,91% czystości), pow. 500x, oraz (b) trawieniu elektrochemicznym stali węglowej 1060, pow. 130x.
 Fig. 9.25. Secondary electron micrographs received after: (a) ECP of pure iron (99,91% purity) under magn. 500x, and (b) etching (instead of ECP) of carbon steel 1060, magn. 130x

Zawartość głównego pierwiastka stali, żelaza, po elektropolerowaniu rosła gwałtownie (rys. 9.20) i (rys. 9.21), podczas gdy po trawieniu wzrost ten był bardzo łagodny, postępując w głąb badanej warstwy. Zwiększona ilość fosforu i siarki wynika głównie z procesu elektropolerowania w elektrolicie zawierającym kwasy H_3PO_4 i H_2SO_4 . Następuje tutaj sumowanie śladowych ilości fosforu i siarki występujących w stalach.

Po rozpraszaniu katodowym na powierzchni pozostaje zwykle pewna ilość argonu, który widoczny jest na widmach emisyjnych. Na rys. 9.23 wyraźnie widoczny jest wpływ pierwiastków stopowych w postaci dodatkowych pików. Szczególnie wyraźna jest ponad pięcioprocentowa zawartość chromu.

Spektroskopia elektronowa Augera dostarcza cennych informacji o warstwie wierzchniej. Bardzo łatwo ocenić można grubość warstwy wierzchniej (np. rys. 9.20). Miarą tej grubości jest czas ustalenia zmian zawartości zasadniczych pierwiastków stopu. Próby stosowania innych technik [127], jak np. EDAX dawały wynik całkowicie niezadowolający.

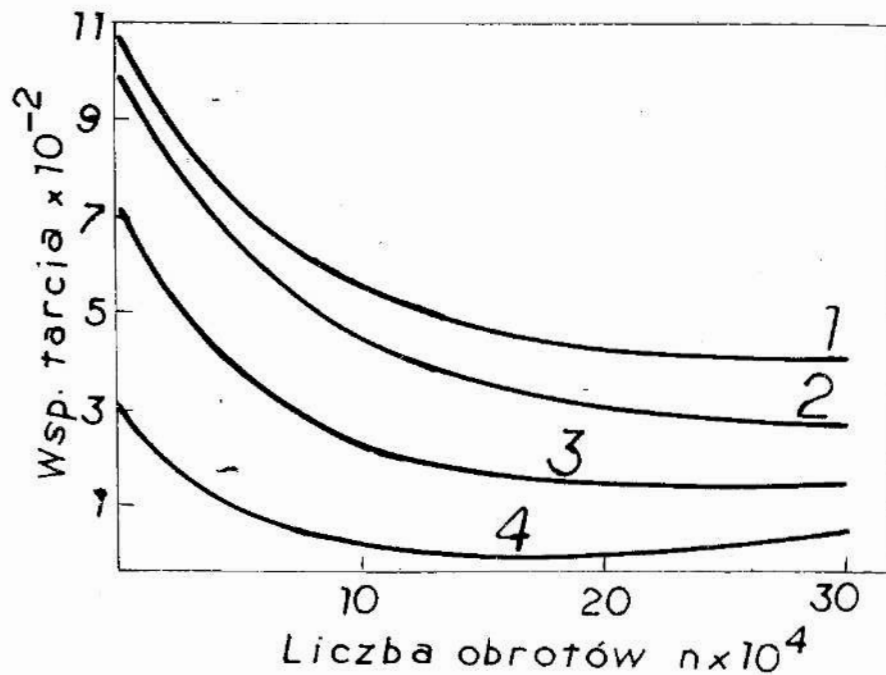
W przypadku stali węglowej, grubość warstwy wierzchniej, wynosząca od $5 \cdot 10^{-9}$ m do $6 \cdot 10^{-9}$ m jest około 15 do 20 razy mniejsza w porównaniu z grubością na powierzchni trawionej ($7 \cdot 10^{-8}$ m do $8 \cdot 10^{-8}$ m).

Zarówno dane uzyskane ze spektrografii elektronowej Augera jak i przytoczone fotografie powierzchni po różnych rodzajach obróbki świadczą, że elektropolerowanie daje warstwę wierzchnią jedyną w swoim rodzaju o optymalnych wielorakich walorach. Dzięki istnieniu jonów chromu w elektrolicie do polerowania elektrolitycznego stali, warstwa wierzchnia stali węglowej pozostaje bez śladów korozji przez wiele lat. Może to świadczyć o jej szczelności, stanowiącej barierę dla otoczenia, porównywalną z powierzchnią stali kwasoodpornej po obróbce.

9.4. Własności mechaniczne i eksploatacyjne

Powierzchnie elektropolerowane oprócz znacznego obniżenia wysokości chropowatości charakteryzują się znacznie większym niż przy innych obróbkach promieniem zaokrąglenia wierzchołków mikronierówności oraz mniejszym kątem pochylenia boków. Uwidacznia się to m.in. w znacznym zmniejszeniu odchylenia standardowego pochodnej profilu (rys. 9.5). Zmiany kształtu i wielkości mikronierówności, jak również brak nierówności wyższego rzędu [128] powodują znaczne zwiększenie rzeczywistej powierzchni styku, a tym samym zmniejszenie rzeczywistych nacisków na wierzchołkach stykających się mikronierówności. Te cechy powierzchni elektropolerowanych są korzystne z punktu widzenia ich własności mechanicznych i eksploatacyjnych, z których najważniejsze to: niski — w porównaniu do powierzchni obrobionych innymi sposobami — współczynnik tarcia, wysoka odporność na zużycie ściernie, stykowe zużycie zmęczeniowe i na korozję oraz dobra zwilżalność smarami.

Zmianę współczynnika tarcia w zależności od liczby obrotów i sposobu obróbki podano na rys. 9.26, wg [266, 369].



Rys. 9.26. Wpływ sposobu obróbki i liczby obrotów na wartość współczynnika tarcia. Materiał stal 45, 50 A/dm^2 , elektrolit: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Krzywe: 1 — obie powierzchnie szlifowane, 2 — obie powierzchnie polerowane mechanicznie, 3 — jedna powierzchnia elektropolerowana, 4 — obie powierzchnie elektropolerowane, [266]

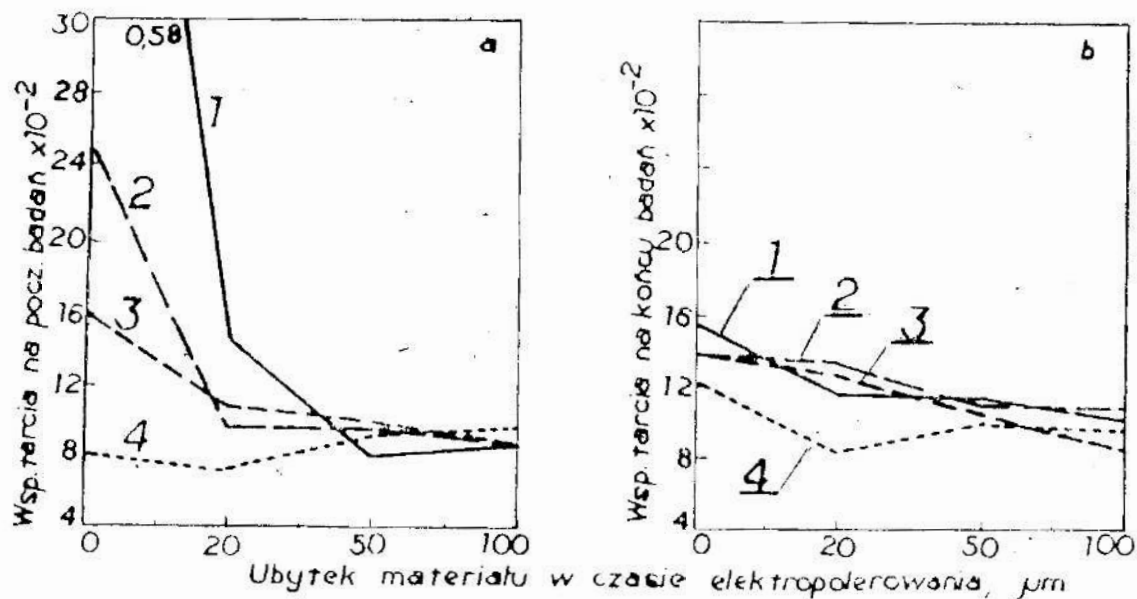
Fig. 9.26. Effect of kind of treatment and rotation number on the friction coefficient. Material — 45 steel, 50 A/dm^2 , electrolyte: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Curves: 1 — both surfaces ground, 2 — both surfaces mechanically polished, 3 — one surface electropolished, 4 — both surfaces electropolished, acc. to [266]

Na rys. 9.27 [54] pokazano zmniejszanie się współczynnika tarcia w zależności od wielkości zdjętej warstwy materiału, stosując różne obróbki poprzedzające.

Po usunięciu 0,05 mm nadkładu na średnicy wału, współczynniki tarcia wału toczzonego oraz honowanego były zbliżone co do wartości. Jak widać z rys. 9.27, różnica wartości współczynnika tarcia na początku i na końcu badań wałów polerowanych elektrolitycznie praktycznie równa jest zero. Różnica ta charakteryzuje zwykle czas niezbędny na wzajemne dotarcie współpracujących powierzchni. W tym przypadku czas ten zmniejsza się do zera.

Elektropolerowaniu poddaje się różne części maszyn, jak koła zębate, wały, sworznie, sprężyny, oraz wyroby typu dekoracyjnego lub galanteryjnego. W tym ostatnim przypadku, o ile ujawnienie wad materiału w postaci wtrąceń niemetalicznych, jam i nieciągłości strukturalnych jest bardzo niekorzystne, to w przypadku obróbki części maszyn, w szczególności kół zębatych, może być traktowane jako czynnik korzystny, gdyż umożliwia dodatkową wizualną ocenę jakości materiału. Taka kontrola jakości materiałów przez elektropolerowanie stosowana jest głównie w przemyśle lotniczym.

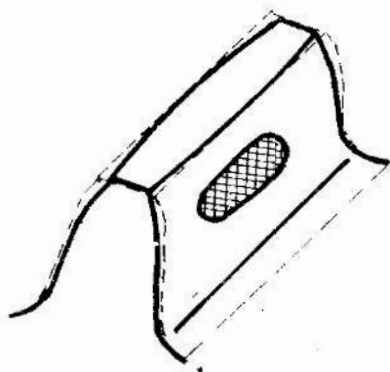
Celowość wykorzystania elektropolerowania do obróbki wykończającej kół zębatych potwierdzają zarówno źródła zachodnie [243 - 247, 352], jak i wschodnie [189, 203, 292, 369-371]. W wyniku elektropolerowania otrzymuje się tzw. zęby beczułkowate, o eliptycznym kształcie obszaru styku (rys. 9.28), przy czym



Rys. 9.27. Wpływ stanu powierzchni na współczynnik tarcia (a) na początku badań, (b) na końcu badań. Materiał — wał ze stali chromoniklowej, granica wytrzymałości 1080 MN/m²: 1 — po toczeniu, 2 — po szlifowaniu zgrubnym, 3 — po szlifowaniu wykończającym, 4 — po honowaniu — we wszystkich 4 przypadkach elektropolerowano, [54]

Fig. 9.27. Effect of surface state on the friction coefficient (a) at the beginning of experiment, (b) at the end of experiment. Material — shaft of chromonickel steel of strength limit 1080 MN/m²: 1 — after turning, 2 — after coarse grinding, 3 — after fine grinding, 4 — after honing. ECP has been performed to each case, acc. to [54]

wypukłość wzdłuż tworzącej zęba jest rzędu 20 μm przy równoczesnym przesunięciu zarysu zęba w głąb materiału.

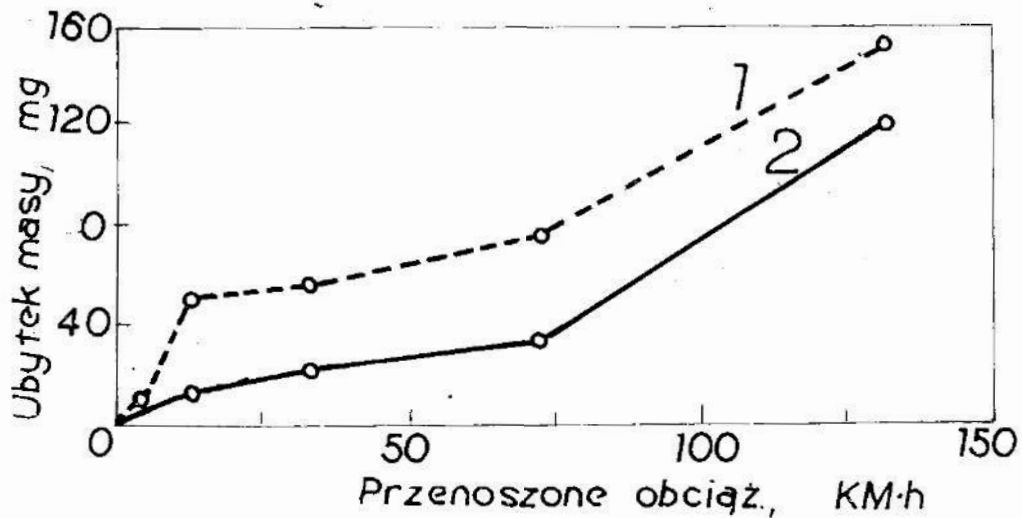


Rys. 9.28. Kształt zęba koła zębatego po elektropolerowaniu

Fig. 9.28. Tooth shape of gear wheel after ECP

Korekta zarysu profilu oraz powstanie beczkowatości zapewniają płynne wchodzenie zębów we współpracę oraz tzw. styk eliptyczny. Koła z zębami tego typu są mniej wrażliwe na błędy montażu (niewspółosiowość i wichrowatość). Jak wynika z opublikowanych doniesień [243, 247], sprawność przekładni wykonanych za pomocą elektropolerowania jest znacznie wyższa niż obrabionych metodami obróbki mechanicznej. Zużycie przekładni kół zębatych

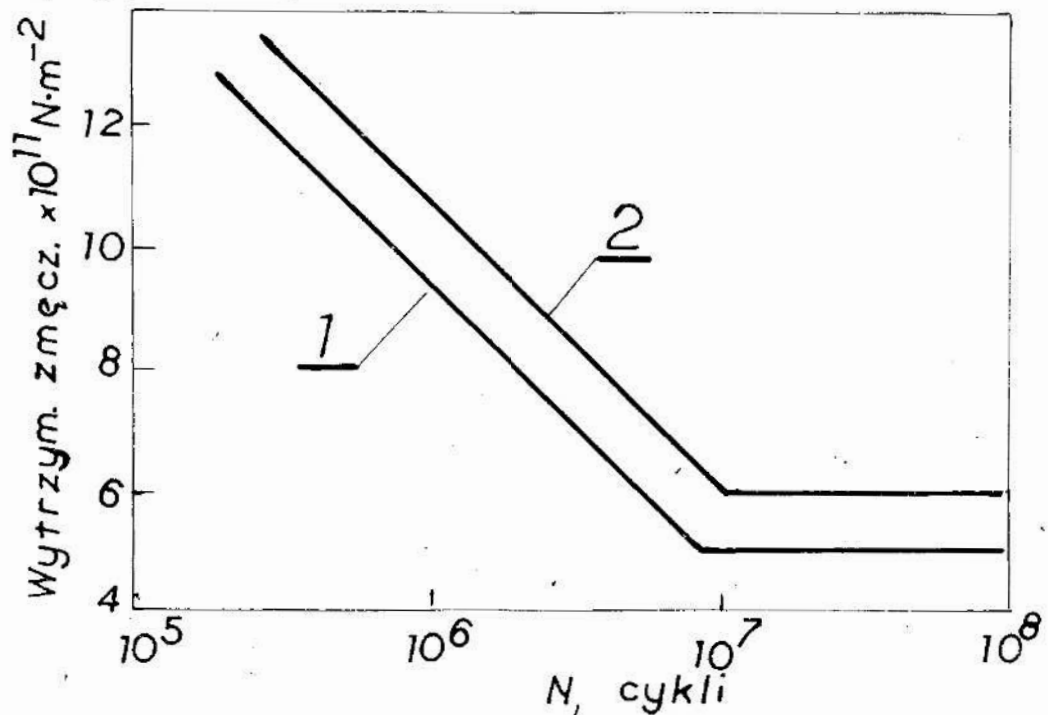
wyrażone ubytkiem masy koła zębatego odniesionym do energii przeniesionej przez przekładnię jest również znacznie mniejsze (rys. 9.29).



Rys. 9.29. Zużycie przekładni zębatej wyrażone ubytkiem masy w funkcji przenoszonej energii: 1 — koła zębate szlifowane, 2 — koła zębate elektropolerowane, [243-247, 267]

Fig. 9.29. Wear of gear expressed by mass loss against energy conveyed: 1 — gear wheels ground, 2 — gear wheels electropolished, acc. to [243-247, 267]

Jednym z najistotniejszych efektów elektropolerowania w zastosowaniu do kół zębatych [267], jest znaczne podwyższenie wytrzymałości zmęczeniowej i trwałości przekładni [266]. Z badań radzieckich, przeprowadzonych na kołach zębatych zarówno ze stali 45 ulepszonej cieplnie jak i stali 12HN3A nawęglanych wynika, że wytrzymałość zmęczeniowa wzrasta po elektropolerowaniu (rys. 9.30)



Rys. 9.30 Wpływ elektropolerowania na wytrzymałość zmęczeniową kół zębatych, materiał stal nawęglana, parametry: 0,8 A/cm², elektrolit: 7 H₃PO₄: 2 H₂SO₄: 1 CrO₃ części wagowych, temperatura 343 K, [266]

Fig. 9.30 Effect of ECP on fatigue strength of gear wheels. Material — carbonized steel, parameters: 0.8 A/cm², electrolyte: 7 H₃PO₄: 2 H₂SO₄: 1 CrO₃ of wt parts, temperature 343 K, [266]

o 10—27%, co odpowiada wzrostowi trwałości przekładni od 100—220% [189, 266, 267]. Badania przeprowadzone w innych ośrodkach [243-247, 292] wykazują podobny wzrost trwałości przekładni zębatych po elektropolerowaniu.

Zmiany wytrzymałości zmęczeniowej na obciążenie ściskająco - rozciągające lub zginające i skrętne zależą od stanu warstwy wierzchniej przed polerowaniem elektrolitycznym. W przypadku elektropolerowania cienkich elementów sprężystych [54, 266] stwierdzono wyraźny wzrost wytrzymałości zmęczeniowej, szczególnie, gdy obróbka ta jest połączona z obróbką cieplną lub umacnianiem wibracyjnym. Przy obróbce elementów, których warstwa wierzchnia jest cienka i występują w niej wysokie naprężenia ściskające, w nielicznych przypadkach obserwuje się kilkuprocentowy spadek wytrzymałości zmęczeniowej, przy czym charakterystycznym efektem obróbki jest bardzo mały rozrzut wyników pomiarów wytrzymałości zmęczeniowej.

Elektropolerowanie znalazło szerokie zastosowanie przy obróbce maszyn przepływowych, w których występuje szczególnie dużo elementów o bardzo skomplikowanych kształtach, często wykonywanych z materiałów trudno obrabialnych. Do elementów tych zaliczyć można łopatki sprężarek i turbin, silników odrzutowych, korpusy i wirniki pomp do czynników agresywnych, itp. Ważną cechą elektropolerowania jest w tym przypadku obniżenie oporów przepływu, zwiększenie odporności na korozję oraz możliwość polerowania elementów z materiałów, które bardzo źle polerują się mechanicznie.

9.5. Podsumowanie

W rozdziale tym dokonano powiązania procesu elektropolerowania z warstwą wierzchnią oraz omówiono zasadnicze cechy i własności/właściwości powierzchni polerowanych elektrolitycznie.

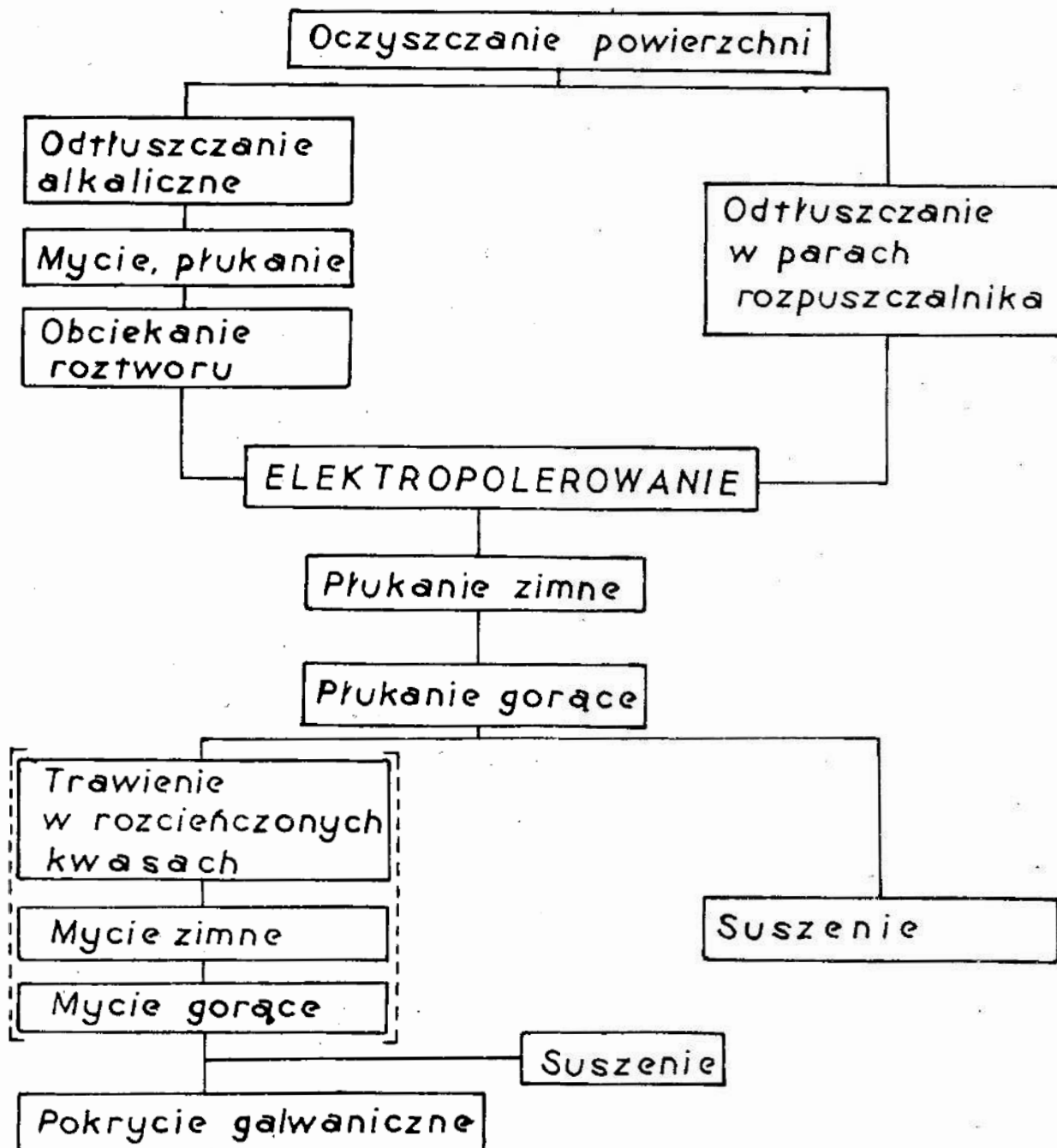
Zaproponowano bardzo efektywny sposób oceny powierzchni polerowanych elektrolitycznie, który jest odpowiednikiem połysku powierzchni. Dokonano przeglądu czynników wpływających na ten połysk. Przedstawiono wyniki badań warstwy wierzchniej stali przy pomocy spektroskopii Augera. W końcu zajęto się zasadniczymi własnościami mechanicznymi i eksploatacyjnymi powierzchni polerowanych elektrolitycznie. Uwypuklono różnorakie zalety przedmiotów polerowanych elektrolitycznie.

10. ASPEKTY TECHNOLOGICZNE OPTIMALIZACJI PROCESU

W rozdziale tym przedstawiono typowy proces technologiczny elektropolerowania stali w przemyśle, efektywność tego procesu oraz zwrócono uwagę na rozbieżności między teorią i praktyką elektropolerowania. W końcu sformułowano zarys teorii procesu elektropolerowania oraz wnioski odnoszące się do praktyki przemysłowej.

10.1. Typowy proces przemysłowy

Kolejność operacji technologicznych elektropolerowania stali odbywa się wg schematu (tabl. 2), który można zmieniać w zależności od celu obróbki.



Tabl. 2. Schemat procesu technologicznego elektropolerowania

Tabl. 2. ECP technological process schematic

Linia przerywaną na schemacie zaznaczono te operacje, które mogą okazać się potrzebne dla uaktywnienia powierzchni, np. w przypadku dłuższego magazynowania przedmiotów, na których ma być następnie nałożona powłoka metalowa. Silne zanieczyszczenie przedmiotu wymaga także modyfikacji operacji oczyszczania powierzchni.

Przedmioty bez zanieczyszczeń tłuszczami i smarami, z cienką warstwą zgorzeliny mogą być efektywnie wypolerowane elektrolityczne, bez wstępnego oczyszczania powierzchni. Tłuszcze i drobne zanieczyszczenia wpływają na powierzchnię roztworu i nie przeszkadzają polerowaniu. Jednakże przy wyjmowaniu przedmiotów z wanny osadzają się one na powierzchni przedmiotu, zanieczyszczając ją. Z tego względu istnieje konieczność przemysłowego oczyszczania powierzchni przed elektropolerowaniem.

Zasadnicze elektrolity do polerowania stali zostały opracowane jeszcze w końcu lat trzydziestych naszego stulecia przez Fausta i współpracowników z Battelle Memorial Institute. Przykładowo w rozdz. 3 podano trójkąt stężeń Gibbisa obejmujący roztwory elektrolitów do elektropolerowania stali kwasoodpornych i nierdzewnych. Oto dwa spośród olbrzymiej liczby podawanych elektrolitów, do elektropolerowania stali węglowych i niskostopowych:

- 1) H_3PO_4 49,5% wag. temp. 310 — 360 K
 H_2SO_4 40,0% wag. $i = 50 \text{ A/dm}^2$
 H_2O 10,5% wag.
- 2) H_3PO_4 63% wag. temp. 323 — 328 K
 H_2SO_4 15% wag.
 CrO_3 10% wag. $i = 50 — 100 \text{ A/dm}^2$
 H_2O 12% wag.

Obok składu, podano także podstawowe parametry obróbki. Warto przytoczyć także elektrolit, który z powodzeniem był wykorzystany [127] do elektropolerowania stali węglowych o różnej zawartości węgla oraz stali niskostopowych i narzędziowych: 70 H_3PO_4 , 12 H_2SO_4 , 9 CrO_3 , 9 H_2O — wszystko w % wag.

Do elektropolerowania stali nierdzewnych i kwasoodpornych, ferrytycznych jak i austenitycznych stosować można:

- 1) H_3PO_4 43% wag. temp. 300 K
 H_2SO_4 15% wag. $i > 5 \text{ A/dm}^2$
 H_2O 42% wag.
- 2) H_3PO_4 56% wag. temp. 300 — 353 K
 CrO_3 12% wag. $i = 10 — 100 \text{ A/dm}^2$
 H_2O 32% wag.

W badaniach własnych [123] dobre efekty uzyskiwano stosując elektrolit o składzie: 60 H_3PO_4 , 37 H_2SO_4 , 3 H_2O — w % obj., z dodatkiem 20 — 22 cm^3 kwasu mlekowego na 1 dm^3 kąpieli. Anodowa gęstość prądu $i = 80 \text{ A/dm}^2$, temperatura kąpieli 333 — 350 K.

W procesie eksploatacji skład kąpieli zmienia się ze względu na: (a) anodowe roztwarzanie metalu, (b) osadzanie metalu na katodzie, (c) opadanie soli metalu na dno wanny, (d) wynoszenie elektrolitu przy wyjmowaniu przedmiotów, (e)

wprowadzenie do wanny wody pochodzącej z płukania przedmiotów lub z atmosfery na skutek higroskopijności i skraplania.

W trakcie procesu roztwór elektrolitu należy sprawdzać pod względem gęstości, ewentualnie lepkości. Okresowo część elektrolitu jest wypuszczana ze zbiornika i uzupełniana świeżym. Korzystne jest posiadanie licznika amperogodzin, który zlicza wielkość ładunku jaka przepłynęła przez daną objętość elektrolitu. Ułatwia to znacznie kontrolę procesu.

10.2. Efektywność procesu

Efektywnością nazywa się zwykle stosunek efektów do nakładów. Takie, zdefiniowanie pojęcia efektywności wymaga analizy kosztów elektropolerowania na tle innych rodzajów obróbki wykończającej. Analiza taka przeprowadzana była zarówno przez autora [132], jak i innych badaczy [72, 149, 203, 368]. Istnieją pewne analogie kosztów elektropolerowania z kosztami powlekania galwanicznego.

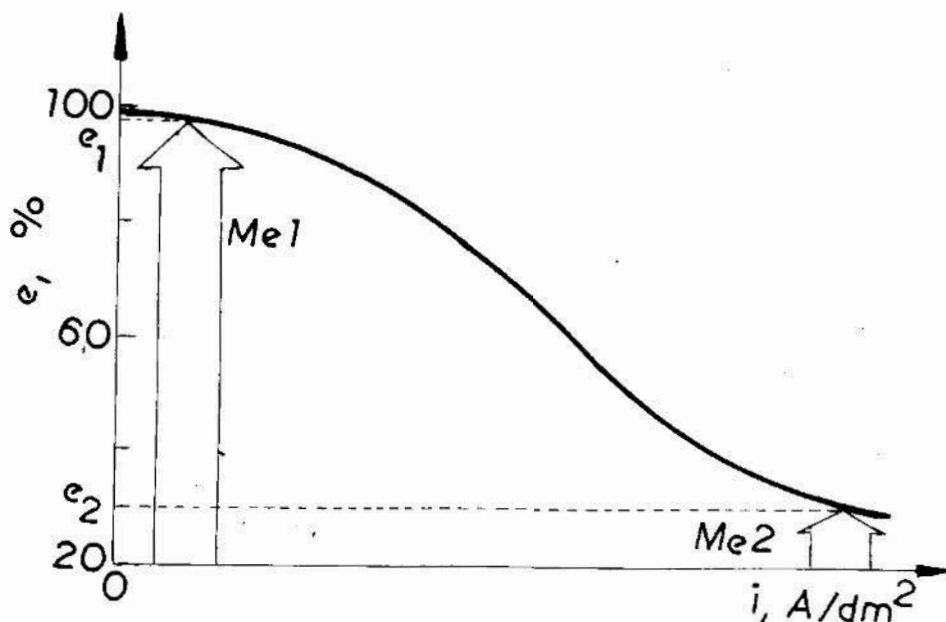
Głównym materiałem zużywanym w procesie są kwasy, lub w pewnych przypadkach związki alkaliczne. Zanieczyszczenie kąpeli do elektropolerowania nie wpływa tak niekorzystnie na proces jak zanieczyszczenie kąpeli do powlekania galwanicznego. Ze względu na wyższe gęstości prądu anodowego, energia elektryczna jest zużywana w większym stopniu w procesie elektropolerowania niż w procesach powlekania galwanicznego. Koszty dodatkowego oprzyrządowania bywają zwykle porównywalne.

Koszty operacji elektropolerowania będą zależały m.in. od takich czynników jak: kształt i wymiary przedmiotu, rodzaj metalu lub stopu, stan początkowy powierzchni, wymagany wygląd końcowy oraz rodzaj i sposób użytych środków. O końcowym sukcesie często jednak decyduje rodzaj i stan materiału obrabianego.

[Zgodnie z danymi przedstawionymi w rozdz. 5, każdy rodzaj materiału wymaga innej minimalnej gęstości prądu, przy której rozpoczyna się proces elektropolerowania. Biorąc pod uwagę krzywą wydajności prądowej [126, 301] (rys. 10.1), w przypadku niskich gęstości prądu, odpowiadających elektropolerowaniu metalu $Me 1$, wydajność prądowa jest bliska 100%.

Niemal cały prąd zużywany jest w procesie roztwarzania metalu. W przypadku polerowania metalu $Me 2$ wydajność prądowa spada. Według danych w rozdz. 7, w przypadku elektropolerowania stali, zaledwie 1/3 płynącego prądu zużywana jest na sam proces, natomiast reszta idzie na reakcje uboczne i ciepło. Rzutuje to na zużycie energii elektrycznej, oraz koszt operacji elektropolerowania.

Inaczej definiuje efektywność procesu elektropolerowania Vitenberg [369 - 371]. Wg niego, główne wymagania procesu elektropolerowania dotyczą najlepszego wygładzenia ($R_{z1} - R_{z2}$) i najmniejszej warstwy zdjętego metalu ($L_1 - L_2$), gdzie R_{z1}, R_{z2} - średnie wysokości nierówności, L_1, L_2 - wymiary przedmiotu przed i po elektropolerowaniu. Z punktu widzenia efektywności procesu, ważny jest [352] związek między nimi. Proponuje on do oceny efektywności procesu współczynnik λ_{p1} , obliczany wg wzoru:



Rys. 10.1. Wpływ gęstości prądu na wydajność prądową przy polerowaniu dwóch różnych materiałów *Me1* i *Me2*, [126]

Fig. 10.1. Effect of current density on current efficiency at ECP of two different materials: *Me1* and *Me2*, acc. to [126]

$$\lambda_{p1} = \frac{R_{z1} - R_{z2}}{L_1 - L_2} \quad (10.1)$$

W przypadku procesu o idealnej efektywności, gdy $R_{z2} = 0$ a $L_1 - L_2 = R_{z1}$, współczynnik λ_{p1} równa się jedności. Jeśli brak jest wygładzenia, tj. $R_{z1} = R_{z2}$ a metal jest zdejmowany, to $\lambda_{p1} = 0$, ponieważ taki proces jest zupełnie nieefektywny. Jeśli wysokość nierówności po polerowaniu rośnie, tj. $R_{z1} < R_{z2}$, to λ_{p1} staje się wielkością ujemną. Znaczy to, że elektropolerownie pogarsza gładkość powierzchni. W rzeczywistości $0 < \lambda_{p1} < 1$. Wg Vitenberga, współczynnik ten pozwala na dostatecznie precyzyjną ocenę techniczno-ekonomiczną procesu elektropolerowania.

Jak łatwo zauważyć, współczynnik λ_{p1} nie uwzględnia połysku. Aby to uwzględnić, proponuje się przyjęcie innego współczynnika λ_{p2} , który ujmuje mikrowygładzanie:

$$\lambda_{p2} = \frac{\sigma_{Y'} - \sigma_{Y',p}}{\sigma_{Y'}} \quad (10.2)$$

Przy elektropolerowaniu stali współczynnik ten wynosi od 0,95 do 0,975. Wartości niższe niż 0,95 mogą świadczyć o braku efektu polerowania w postaci połysku po obróbce. Wydaje się, iż oba te współczynniki, λ_{p1} i λ_{p2} mogą w pełni określić efektywność procesu elektropolerowania.

10.3. Rozbieżności między teorią i praktyką elektropolerowania

W dziedzinie elektropolerowania zebrano dotychczas wiele doświadczeń w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej. Nie zaproponowano jednak jednolitej

teorii, która mogłaby dać racjonalną podstawę do zaprojektowania procesu. Co więcej, pewne uogólnienia teoretyczne wydają się odbiegać od praktyki. Rozbieżności dotyczą przede wszystkim znaczenia prądowego plateau, regularności występowania polerowania powierzchni w funkcji gęstości prądu anodowego oraz teorii przenoszenia masy w procesie elektropolerowania.

10.3.1. Wpływ ruchu roztworu elektrolitu

Pierwsza z rozbieżności dotyczy krzywych polaryzacji anodowej, dyskutowanych w rozdz. 5. W układzie Cu/H_3PO_4 wraz ze wzrostem prędkości przepływu elektrolitu rośnie wartość prądu granicznego [119, 185]. Dla tegoż układu potwierdził to ostatnio (rys. 5.10) Novak i in. [262]. Wydawałoby się zatem, że przy elektropolerowaniu stali taka zależność jest oczywista. Badania [127] wykazują jednak, że ze wzrostem prędkości katowej anody, wartość prądu granicznego zmienia się tylko w początkowej fazie wzrostu (rys. 5.11) i to w niewielkim zakresie. Nie istnieje więc możliwość znacznego zwiększenia prądu granicznego tą drogą.

10.3.2. Polaryzacja anody a jakość powierzchni stali po elektropolerowaniu

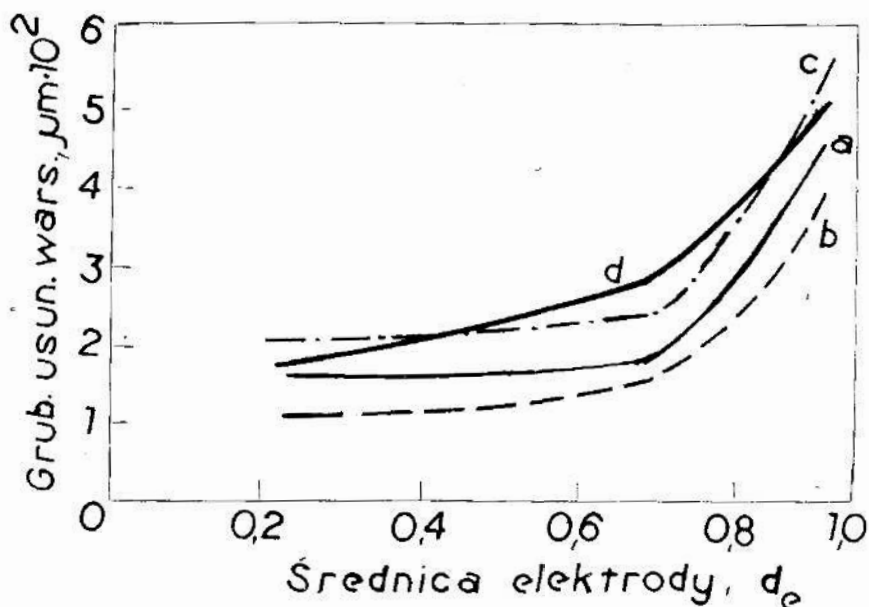
Hoar i in. [116, 119] zajmowali się badaniem zależności pomiędzy anodową pasywnością, wygładzaniem / polerowaniem i trawieniem. Według nich, krzywe polaryzacji anodowej w czasie pasywacji jak i wybłyszczania powierzchni mają ten sam charakter i przebieg. Różnica polega natomiast na wielkości prądu granicznego, przy którym zachodzą wymienione zjawiska. Podczas badań elektrolitycznego polerowania stali [127] wykazano, iż na poziomie prądowego plateau (np. rys. 5.13) nie następowało polerowanie całej powierzchni ale — ze względu przede wszystkim na efektywny rozdział prądu — jedynie drobnych ich fragmentów. Pokazano to wyraźnie, na rysunkach przedstawiających zależność połysku względnego, równocześnie od potencjału anody i prędkości katowej próbki. Polerowanie próbki następowało przy gęstościach prądu znacznie przewyższających plateau, co odpowiadało potencjałowi względem NEW przynajmniej 3 V.

10.3.3. Dyfuzja i transport masy

Badania mechanizmu elektropolerowania wykazały, że jest to proces kontrolowany dyfuzją, która zachodzi po osiągnięciu prądu granicznego. Z tego względu proces można rozważać ilościowo, stosując teorię przenoszenia masy. Dla układu Cu/H_3PO_4 Sedahmed i in. [315, 316] podają współczynnik przenoszenia masy K dla elektrody ułożonej poziomo, poprzez pomiar prądu granicznego z równania:

$$\frac{i_{lim}}{z \cdot F} = K \cdot c_{Cu^{2+}}$$

Zależność współczynnika przenoszenia masy od średnicy elektrody podano na rys. 6.8. Podobne badania zmiany grubości i ubytku masy w funkcji prędkości obrotowej anody zbadano [127] dla stali. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 10.2.



Rys. 10.2. Zmiana grubości usuniętej warstwy metalu przy elektropolerowaniu stali niskostopowej 4141, warunki jak do rys. 6.9, [127]

Fig. 10.2. Change of removal layer thickness at ECP of 4141 low - alloy steel, conditions as in Fig. 6.9, acc. to [127]

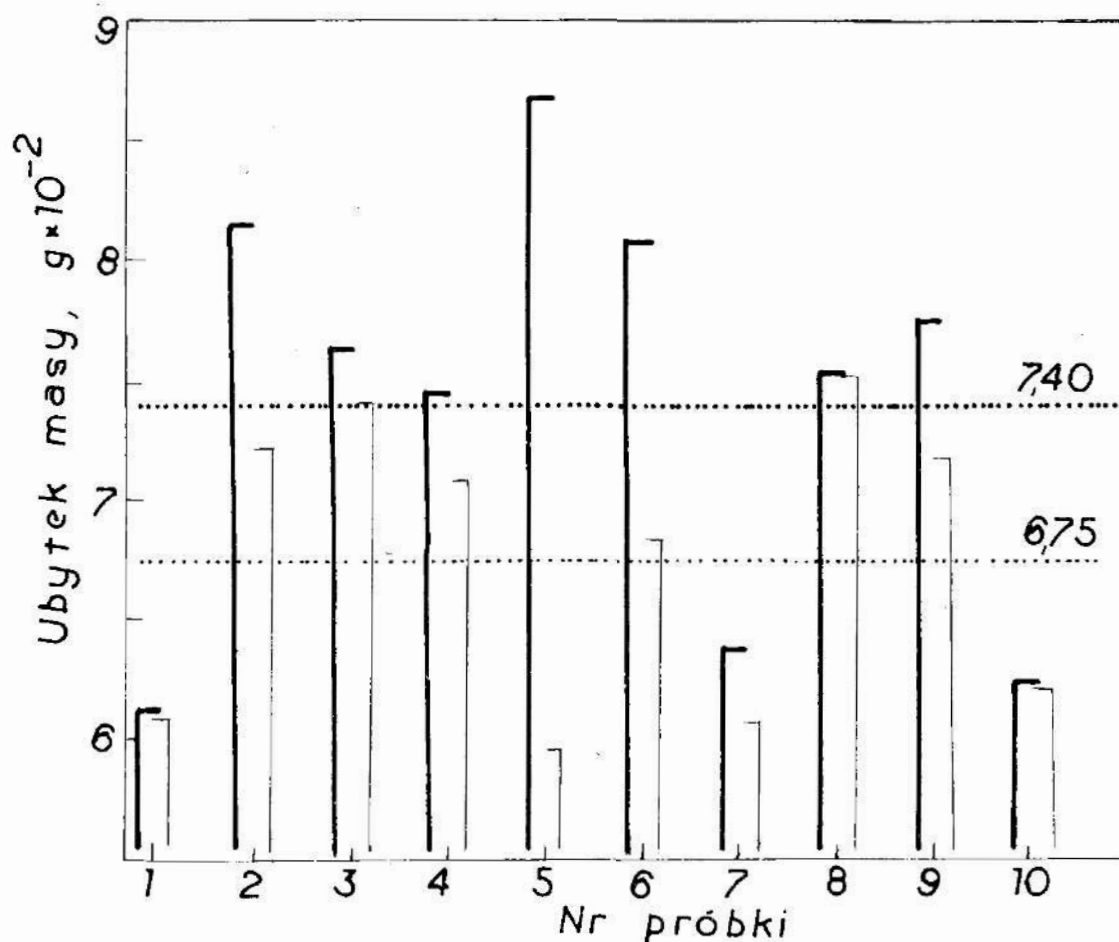
Kierunek zmian usuniętej warstwy stali jest jednakowy dla wszystkich zastosowanych prędkości obrotowych. Zbadano także ubytek masy dla różnych stali poczynając od żelaza, poprzez stale o wzrastającej zawartości węgla aż po stale stopowe. Wyniki badań przytoczono na rys. 10.3.

Porównując je z wynikami badań uzyskanymi przez Sedahmeda i in.[315, 316] łatwo zauważyć, iż nie są one zgodne. Można je natomiast porównać z wynikami uzyskanymi przez Marathe'a i Newman'a [226] dla reakcji powlekania metalami. Badania z wirującą elektrodą dyskową wykazują nierównomierność rozdziału prądu, a w wyniku tego i metalu. Odchyleniom podlega transport masy w warstwie dyfuzyjnej. Podczas elektropolerowania w takim układzie, im wyższa prędkość obrotowa anody, albo wybranego punktu na anodzie, tym większa jest szybkość ubytku masy.

10.4. Dyfuzyjno - adsorpcyjna teoria mikrowygładzania w procesie elektropolerowania metali

Z omówionego w poprzednich rozdziałach materiału teoretycznego i doświadczalnego wynika, że dotychczasowe poglądy o jedynie dyfuzyjnym charakterze wpływu na wynik elektropolerowania, których przyczyną miałyby być jedynie zmienna grubość efektywnej warstwy dyfuzyjnej δ_N [401] wymagają uzupełnienia. Nie negując zasadniczego znaczenia zmiennej grubości δ_N na profilu powierzchni, należy uwzględnić mechanizm adsorpcyjny samego procesu. Mechanizm ten polegać może na następujących aktach elementarnych:

- ustalenie się pierwotnego rozdziału prądu zgodnie z wykresem linii prądu i linii ekwipotencjalnych,



Rys. 10.3. Ubytek masy po elektropolerowaniu na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową dla dziesięciu materiałów ferrytycznych, od czystego żelaza po stale wysokowęglowe i stopowe [127, 139]: warunki galwanostatyczne, 3 V, 338 K, 300 s, powierzchnia anody 2,834 cm². Linia cienka: 10 rad/s, średni ubytek masy 0,0675 g; linia gruba: 100 rad/s, średni ubytek masy 0,0740 g

Fig. 10.3. Mass loss after ECP with RDE system for ten ferritic materials, from pure iron through carbon steels to low - alloy steels, acc. to [127, 139]: galvanostatic control, 3 V, 338 K, 300 s, anode surface area 2.834 cm². Thin line: 10 rad/s, medium mass loss 0.0675 g; thick line: 100 rad/s, medium mass loss 0.0740 g

- w przypadku niestosowania substancji powierzchniowo - czynnej: gromadzenie się rozpuszczonych jonów metalu w pobliżu powierzchni i kierowanie ich do mikrowgłębień a następnie „blokowanie” tych miejsc na anodzie,
- w przypadku stosowania substancji powierzchniowo - czynnej: adsorpcja tych cząstek substancji wraz z rozpuszczonymi jonami polerowanego metalu w mikrowgłębiach,
- skierowanie linii prądu do mikrowzniesień wskutek częściowego zablokowania mikrowgłębień.

Mechanizm ten zawiera duże uproszczenia i nie uwzględnia kinetyki cyklicznej, którą można naszkicować w sposób następujący.

W mikrowgłębieniach zarówno substancja powierzchniowo - czynna jak i jony roztworzonego metalu ulegają częściowej oksydacji i zmieniają pod wpływem dyfuzji swoje położenie (dyfundują), natomiast transport nowych jonów jak i substancji powierzchniowo - aktywnej odbywa się nadal zgodnie z prawami dyfuzji. Pewnym potwierdzeniem cyklicznego charakteru procesu jest fakt stwierdzenia wahań potencjału w czasie procesu mikrowygładzania, tj. po pierwszych kilkudziesięciu sekundach elektropolerowania.

Na koniec wypada zauważyć, że niekoniecznie duża szybkość adsorpcji musi być atrybutem mikrowygładzania. Zbyt duże powinowactwo środków powierzchniowo - aktywnych do powierzchni może spowodować obsadzenie powierzchni anody w szerszym zakresie gęstości prądu oraz trudniejszą desorpcję, co zakłóca mechanizm cykliczny i w rezultacie niekorzystnie wpływa na mikrowygładzanie.

10.5. Podsumowanie i wnioski

Przedstawiono typowy proces elektropolerowania stali wraz z zalecanymi elektrolitami. Zgodnie z analizą podaną w rozdz. 5 pracy, nie wydaje się celowe stosowanie CrO_3 jako składnika do polerowania stali kwasoodpornych i nierdzewnych. W przeciwieństwie do tego, elektrolity bez CrO_3 nie są zalecane do elektropolerowania stali węglowych.

Podano sposoby oceny efektywności procesu oraz zwrócono uwagę na rozbieżności między teorią i praktyką elektropolerowania. Aby uzyskać dobrą jakość powierzchni, należy przyłożyć potencjał znacznie wyższy, niż wynikałoby to z plateau krzywych polaryzacji anodowej. Doświadczenia Hoara i in. [116, 117] mają więc znaczenie poznawcze, bez odniesienia do praktyki. Badania wykazują [127], że w zależności od względnej prędkości elektrolitu i zastosowanego napięcia, można uzyskać bardzo wysoką jakość powierzchni. Przebiegi tych zależności są ciągłe a nie przypadkowe czy okresowe.

Z podanej dyfuzyjno - adsorpcyjnej teorii mikrowygładzania, dla celów praktycznych sformułować można następujące zasadnicze wnioski:

- przy doborze i stosowaniu związków powierzchniowo - aktywnych należy kierować się charakterystyką ich adsorpcji w praktycznym przedziale gęstości prądu podczas elektropolerowania,
- w technologii elektropolerowania należy zachować rozsądny umiar w intensyfikacji procesu, ponieważ przy nadmiernie wysokich gęstościach prądu nie ma możliwości preferencyjnej adsorpcji i mikrowygładzanie spada.

11. WNIOSKI KOŃCOWE

Opracowano model cybernetyczny procesu elektropolerowania. Obejmuje on parametry wejściowe, zakłócenia i czynniki wyjściowe. Model ten pozwala spojrzeć na proces elektrolitycznego polerowania w ujęciu syntetycznym. Sprecyzowano i doświadczalnie określono warunki tworzenia się dyfuzyjnej warstwy lepkiej składającej się z produktów reakcji. Doświadczenia te wykonano dla różnych gatunków stali węglowych i stopowych. Wyniki badań własnych potwierdzają dotychczas uznawany mechanizm procesu, chociaż powinien on być uzupełniony o zagadnienie adsorpcji i wpływu substancji powierzchniowo-czynnych. Należy jednak brać pod uwagę fakt, iż ewentualny dodatek substancji powierzchniowo-czynnej oznacza wprowadzenie do układu dodatkowej zmiennej. Wnioski z takiego postępowania dla praktyki przemysłowej podano w poprzednim rozdziale. Koncepcja metastabilnej, przesyconej warstwy produktów reakcji kontrolującej proces elektropolerowania wydaje się słuszna. Metody badań „in situ” granicy faz metal/roztwór nie są proste ani łatwe i będą musiały być doskonalone w przyszłości.

Szeroko omówiono zagadnienie prądu granicznego w procesie elektropolerowania. Podkreślono jego znaczenie, jednak poglądy o „najlepszym elektropolerowaniu” na poziomie „plateau” prądowego w przypadku stali nie są prawdziwe. Autor nie zgadza się z tezą, iż występuje na tym poziomie jakiegokolwiek polerowanie. Występujące wysokie nad napięcie reakcji stwarza konieczność przyłożenia wyższego napięcia na elektrodach w celu uzyskania efektu polerowania stali.

Istnieją pewne nieporozumienia co do elektrolitów. Po pierwsze, na obecnym etapie rozwoju chemii nie jest możliwe teoretyczne uzasadnienie wyboru najodpowiedniejszego elektrolitu do elektropolerowania. Stężone kwasy rozcieńczane są zazwyczaj w niewielkiej proporcji wodą. W tej kwestii elektrochemicy ciągle mają wątpliwości co do transportu masy i roli dodatku wody. Nie może być ta zawartość wody zbyt duża, gdyż zamiast polerowania wystąpi trawienie powierzchni. Rola innych dodatków sprowadza się zazwyczaj do zwiększenia lepkości elektrolitu. Badania własne wykazały natomiast, iż dla prawidłowego procesu elektropolerowania stali konieczna jest obecność w elektrolicie pewna ilość jonów metali, w szczególności chromu. Zauważono, iż przy polerowaniu elektrolitycznym stali wysokochromowych, dodatek CrO_3 do roztworu jest zbędny, natomiast w stalach węglowych — niezbędny.

Przy elektropolerowaniu struktur złożonych / wielofazowych, jakimi są stale węglowe i niskostopowe, po dobraniu parametrów obróbki i elektrolitu, duże znaczenie dla otrzymania gładkich i błyszczących powierzchni ma odpowiednie sterowanie przepływem roztworu elektrolitu względem przedmiotu - anody. Stwarza to analogie z obróbką elektrochemiczną, z tym, że katoda jest oddalona na większą odległość podczas elektropolerowania.

Proces elektropolerowania korzystniejszy jest dla powierzchni kształtowych niż płaskich. W zastosowaniach przemysłowych można zwykle dobrać kształt katody do przedmiotu w celu zapewnienia równomiernego rozdziału prądu.

Przypadek, gdy nie jest to możliwe (głębokie otwory, szczeliny), rozwiązano w pracy.

Przy ocenie powierzchni po obróbce elektropolerowaniem, pochodna profilu jest parametrem bardziej czułym i efektywnym niż połysk względny. Powinien być on stosowany w przypadkach, gdy ma to znaczenie.

Elektropolerowanie stali umożliwia uzyskanie warstw na stalach węglowych i niskostopowych analogicznych pod względem odporności korozyjnej do stali kwasoodpornych. Analiza spektrograficzna Augera wskazuje na występowanie na powierzchni elektropolerowanej stali węglowej zwiększonej zawartości, obok tlenu, także węgla i chromu, które prawdopodobnie są głównymi składnikami odpornego na korozję atmosferyczną kompleksu.

Efektywność procesu elektropolerowania można ująć w postaci dwóch zaproponowanych wskaźników λ_{p1} , λ_{p2} , charakteryzujących odpowiednio, zmianę chropowatości oraz zmianę subchropowatości powierzchni.

Elektropolerowanie powinno znaleźć szersze wykorzystanie w przemyśle. Celem niniejszej pracy było rozprawienie się z dotychczasowymi poglądami na niektóre kwestie w dziedzinie elektropolerowania, ze szczególnym uwzględnieniem polerowania stali. W oparciu o dotychczasowy dorobek oraz badania własne w tej dziedzinie, zaproponowano nową, rozszerzoną teorię dyfuzyjno-adsorpcyjną procesu. Autor wyraża przekonanie, że koncepcje zaprezentowane w rozprawie dają racjonalną podstawę dla planowania programów badawczych, mających na celu rozwój i optymalizację procesu.

LITERATURA

1. ALBIŃSKI K.: Polerowanie stali szybko tnących. PWT, Warszawa, 1954.
2. ALKIRE R., BERGH T., SANI R.L.: J. Electrochem.Soc., 1978, 125, 12, 1981—1988.
3. ALKIRE R., ERNSBERGER S., BECK T.R.: J. Electrochem.Soc., 1978, 125, 9, 1382—1388.
4. ALKIRE R., MIRAREFI A.A.: J. Electrochem.Soc., 1973, 120, 11, 1507—1515.
5. ALKIRE R.: Principles of Electrochemical Engineering. Univ. Ill., Urbana 61801, 1973.
6. ALLEN R.P., ARROWSMITH H.W.: Mater.Perform., 1979, 18, 11.
7. AMICHANOVA N.A. i in.: Electron.Obrab.Mater., 1968, 6, 19—21.
8. ANDERSON J.L., MOLDOVEANU S.: J.Electroanal.Chem., 1984, 179, 107—117.
9. ARROWSMITH D.J., CLIFFORD A.W.: Trans.Inst.Met.Fin., 1980, 88, 2, 63—66.
10. ASADA K. i in.: J.Electrochem.Soc., 1960, 107, 3, 242—246.
11. BACQUAIS G.: Oberfl.Surf., 1979, 20, 7, 166—168.
12. BACQUAIS G.: Galvano—Organo, 1979, 501, 1007—1012.
13. BALAÑA G.J.: Pinturas y Acabados Ind.(Barcelona), 1971, 13, 58, 27—54.
14. BANNARD J.: J.Appl.Electrochem., 1977, 7, 189—195.
15. BARLETT J.H., STEPHENSON J.: J. Electrochem. Soc., 1952, 99, 5, 504—505.
16. BARNES C.: Surf.Eng., 1986, 2, 2, 83.
17. BARTHES-LABROUSSE M.G., RHEAD G.E.: Surf.Sci., 1982, 116, 217—224.
18. BASKIN E.L., TIRANSKAJA S.M., TOKAR B.D.: Fiz.Chim.Obrab.Mater., 1971, 1, 35—37.
19. BEVOLO A.J., BEAUDRY B.J., GSCHNEIDER K.A.Jr.: J.Electrochem. Soc., 1980, 127, 12, 2556—2557.
20. BERNERON R. i in.: Corr.Sci., 1980, 20, 7, 899—908.
21. BIAŁECKI R., NAHLIK R., ŁAPKOWSKI M.: Electrochim.Acta, 1984, 29, 7, 905—910.
22. BOCKRIS J.O'M., CONWAY B.E., YEAGER E., WHITE R.: Comprehensive Treatise of Electrochemistry — Electrochemical Processing. Vol. 2, Texas A and M Univ., 1980.
23. BREITER M.W.: J.Appl. Electrochem., 1973, 3, 255—259.
24. Brightening stainless steel. Met.Fin.Plant Proc., 1981, 17, 6, 191.

25. Brit.Pat. 943123 (1963). Metallographic Electropolishing.
26. Brit.Pat. 1557017 (1976). Electropolishing Steel.
27. BRODSKI A.: *Chemia fizyczna*, t. 4, Elektrochemia, PWN, Warszawa, 1953.
28. BUCKLEY D.H.: Proc. Intern.Conf.Fundam.Tribol., ed. N.P. Suh and N. Saka, MIT Press, Cambridge MA and London England, 1978, 173 — 199.
29. BURGESS S.: *Prod. Fin.*, 1983, 36, 4, 31—34.
30. CAMACHO L.: *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 177, 59—68.
31. CASTAING R.: *Mater.Sci.Eng.*, 1976, 42, 1—2, 65—70.
32. CHAPMAN T., NEWMAN A.: *A Compilation of Selected Thermodynamic and Transport Properties of Binary Electrolytes in Aqueous Solutions*. Univ. Calif., Berkeley CA, 1968.
33. CHIN D.T.: *J.Electrochem. Soc.*, 1972, 119, 8, 1043—1048.
34. CHIN D.T.: *J.Electrochem. Soc.*, 1972, 119, 9, 1181—1184.
35. CHIN D.T., WALLACE A.J.Jr.: *J.Electrochem.Soc.*, 1973, 120, 11, 1487 — 1493.
36. CLARK W.G., McGEOUGH J.A.: *J.Appl.Electrochem.*, 1977, 7, 277—288.
37. CLEMENTS-JEWERY K.C.: *Electropl.Met.Fin.*, 1973, 26, 4, 24—36.
38. CLERC C., LANDOLT D.: *Electrochim.Acta*, 1984, 29, 6, 787—795.
39. CLERC C., DATTA M., LANDOLT D.: *Electrochim.Acta*, 1984, 29, 10, 1477 — 1486.
40. CLIFFORD A.W., ARROWSMITH D.J.: *Trans.Inst.Met.Fin.*, 1978, 56, 46 — 50.
41. COBB F.M.: *Met.Fin.*, 1969, 15, 178, 352 — 353.
42. COEURET F., LEGRAND J.: *J.Appl.Electrochem.*, 1985, 15, 181 — 190.
43. CONTAMINO., LEVART E.: *J.Electroanal.Chem.*, 1982, 136, 259 — 270.
44. CONWAY B.E.: *Electrode Processes*. Ronald Press Co., NY, New York, 1965.
45. COOPER J.F.: PhD Thesis, LBL, Univ.Calif., Berkeley CA, 1975, (LBL — 2730).
46. ČAPČIKOV I.I., KUZMIN N.F.: *Vestn.Masinostr.*, 1980, 7, 28 — 29.
47. ČERNYCH Ju.M.: *Elektrotechn.promyšl.Technol.el.pr.*, 1982, 3, 8.
48. DAUGENET M., EPELBOIN I., FROMENT M.: *Compt.rend.*, 1964, 258, 14, 3694—3697.
49. DATTA M., LANDOLT D.: *J.Appl.Electrochem.*, 1977, 7, 247—252.
50. DATTA M., LANDOLT D.: *J.Electrochem.Soc.*, 1975, 122, 11, 1466 — 1472.
51. DAVIS L.E. in: *Handbook of Auger Spectroscopy*. Phys.Electronics Ind., Inc., Eden Praire MI, 1976, 2nd ed.
52. DECONICK J., MAGGETTO G., VERECKEN J.: *J.Electrochem.Soc.*, 1985, 132, 12, 2960—2965.
53. DELAHAY P.: *J.Electrochem.Soc.*, 1966, 113, 10, 967 — 977.

54. DETTNER H.W., ELZE J., RAUB E.: Handbuch der Galvanotechnik. Band I. Grundlagen, Einrichtungen, Vorbehandlungen. Carl Hans Verlag — München, 1970.
55. DUNN C.G., HARRIS L.A.: J.Electrochem.Soc., 1970, 117, 1, 81 — 82.
56. EDWARDS J.: J.Electrochem.Soc., 1953, 100, 7, 189C — 194C.
57. EISENBERG M., TOBIAS C.W., WILKE C.R.: J.Electrochem.Soc., 1954, 101, 6, 306—329.
58. ECP as Nuclear Decontamination Process. Prod. Fin., 1978, 30, 11, 36 — 37.
59. ECP Plant and Processes. Commercial Suppliers. Met.Fin.Plant Proc., 1979, 15, 6, 187 — 189, 191 — 193.
60. ECP Stainless Steel. Fin.Ind., 1981, 5, 2, 19.
61. ELECTROLYTIC Polishing Surfaces, 1983, 22, 157, 45 — 47.
62. ELMORE W.C.: J.App.Phys., 1940, 7, 797 — 799.
63. ELLISON B.T., CORNET I.: J.Electrochem.Soc., 1971, 118, 1, 68 — 72.
64. ELLISON G.N.: J.Electrochem.Soc., 1969, 116, 5, 616 — 617.
65. ELSNER C., COEURET F.: J.Appl.Electrochem., 1985, 15, 567 — 574.
66. ENCYKLOPEDIA TECHNIKI, Chemia. WNT, Warszawa, 1966.
67. ENGELMAIER W., KESSLER T., ALKIRE R.: J.Electrochem.Soc., 1978, 125, 2, 209 — 216.
68. EPELBOIN I., GARREAU M.: Galvano-Technik, 1978, 69, 6, 494 — 501.
69. EPELBOIN I.: Galvanot.Oberfl., 1967, 8, 12, 24 — 27.
70. FAIZULLIN F.E. i in.: Žurn.Prikl.Chim., 1979, 52, 9, 2015 — 2018.
71. FAUST C.L., GAVES E.E.: Proc.Amer.Electropl.Soc., 1948, 35, 223 — 239.
72. FAUST C.L.: ECP, in Electropl.Eng.Handbook by A.K. Graham, Reinhold Publ.Corp., NJ, 1971.
73. FAUST C.L.: J.Electrochem.Soc., 1949, 95, 62C.
74. FAUST C.L.: Met.Fin., 1982, 80, 7, 21 — 25.
75. FAUST C.L.: Met.Fin., 1982, 80, 8, 59 — 63.
76. FAUST C.L.: Met.Fin., 1982, 80, 9, 89 — 93.
77. FAUST C.L.: Met.Fin., 1982, 80, 11, 65 — 67.
78. FAUST C.L.: Met.Fin., 1983, 81, 2, 53 — 56.
79. FAUST C.L.: Met.Fin., 1983, 81, 3, 35 — 37.
80. FAUST C.L.: Met.Fin., 1983, 81, 5, 47 — 51.
81. FAUST C.L.: Met.Fin., 1983, 81, 6, 59 — 64.
82. FAUST C.L.: Met.Fin., 1984, 82, 5, 29 — 31.
83. FAUST C.L.: Proc.Amer.Electropl.Soc., 1950, 37, 137—150.
84. FEDKIV P.: J.Electrochem.Soc., 1980, 127, 6, 1304—1308.
85. FEDOT'EV N.P., GRILICHES S.Ja.: Žurn.Prikl.Chim., 1957, 30, 4, 643—645.
86. FEDOT'EV N.P., GRILICHES S.Ja.: Žurn.Prikl.Chim., 1957, 30, 2, 233—239.
87. FENECH E.J., TOBIAS C.W.: Electrochim.Acta, 1960, 2, 311—325.
88. FILIPPENKO A.M. i in.: Korr.Zašč.Korr., 1981, 2, 396.
89. FILIPPENKO A.M. i in.: Elektron.Obrab.Mater., 1978, 4, 17—19.

90. FOUAD M.G., ZEIN F.N., ISMAIL M.I.: *Electrochim.Acta*, 1971, 16, 1477—1478.
91. FRIED I.: *The Electrochemistry of Electrode Processes*. Academic Press, London-NY, 1973.
92. FROMMEYER G., KUNZE H.D.: *Metall*, 1979, 33, 7, 158—762.
93. FRUMKIN A.: *Electrochim.Acta*, 1961, 5, 265—290.
94. FUNK J.E., THORPE J.F.: *J.Electrochem.Soc.*, 1969, 116, 1, 48—54.
95. GABE D.R.: *Corr.Sci.*, 1972, 12, 2, 113—120.
96. GABE D.R.: *Corr.Sci.*, 1973, 13, 3, 175—185.
97. GABE D.R.: *Metallography*, 1972, 5, 5, 415—421.
98. GLARÜM S.H., MARSHALL J.H.: *J.Electrochem.Soc.*, 1985, 132, 12, 2872—2878.
99. GLARÜM S.H., MARSHALL J.H.: *J.Electrochem.Soc.*, 1985, 132, 12, 2878—2885.
100. GLASSTONE S.: *An Introduction to Electrochemistry*. D.Van Nostrand Co., NY, 1951.
101. GORDON H.E.Ž.: *Proc.Amer.Electropl.Soc.*, 1959, 46, 390—392.
102. GORODYNSKIJ A.V. i in.: *Ukr.Chim.Zk.*, 1982, 48, 10, 1105—1107.
103. GRILICHES S.Ja.: *Elektrochimičeskoe i chimičeskoe polirovanie*. 2 vyd., Leningrad, „Mašinostroenie”, Leningradskoe otdelenie, 1987.
104. GRILICHES S.Ja., FEDOTEV N.P.: *Žurn.Prikl.Chim.*, 1957, 30, 4, 528—533.
105. GUELOU A.: *Galvano-Organo*, 1978, 485, 297—298.
106. GUPTA D., HO P.S.: *Thin Solid Films*, 1980, 72, 3, 399—418.
107. HAMELIN A., VITANOV T., SEVASTYANOV E., POPOV A.: *J.Electroanal.Chem.*, 1983, 145, 225—264.
108. HAMPEL C.A.: *The Encyclopedia of Electrochemistry*. Reinhold Publ.Corp., NY, Chapman and Hall, Ltd., London, 1964.
109. HELLYAR K.G.: MSc Thesis, LBL, Univ.Calif., Berkeley CA, 1971, (LBL—157).
110. HELMERSSON U., JOHANSSON B.O., SUNDGREN J.E.: *Vac.Sci. Technol.*, 1985, 3, 2, 308—315.
111. HIGGINS J.K.: *J.Electrochem.Soc.*, 1959, 106, 12, 999—1005.
112. HIGNET J.B., TUNESKI G.E.: *Industr.Fin.*, 1981, 57, 5, 53—54.
113. HINE F., YOSHIZAWA S., OKADA S.: *J.Electrochem.Soc.*, 1956, 103, 3, 186—193.
114. HOARE J.P.: *Nature*, 1968, 219, 1034—1035.
115. HOARE J.P.: *J.Electrochem.Soc.*, 1970, 117, 1, 142—145.
116. HOAR T.P., MEARS O.C., ROTHWELL G.P.: *Corr.Sci.*, 1965, 5, 4, 279—289.
117. HOAR T.P., MOWAT J.A.S.: *Nature*, 1950, 165, 64—66.
118. HOAR T.P. i in.: *Modern Aspects of Electrochemistry*. Butterworth Sci.Publ., London, 1959.
119. HOAR T.P., ROTHWELL G.P.: *Electrochim.Acta*, 1964, 9, 135—150.
120. HOJKA H.M., ZAMIN M., MURTHY M.K.: *J.Electrochem.Soc.*, 1979, 126, 5, 795—797.

121. HOOGLIET J.C., VAN DEN BELD C.M.B., VAN DER POEL C.J., VAN BENNEKOM W.P.: *J.Electroanal.Chem.*, 1986, 201, 11—21.
122. HORNISCH R.: *Oberfläche*, 1982, 22, 2, 24—27.
123. HRYNIEWICZ T.: *Praca doktorska. ITBM Polit.Wrocł.*, Wrocław, 1978.
124. HRYNIEWICZ T.: *Surf.Technol.*, 1979, 8, 37—45.
125. HRYNIEWICZ T., KARPIŃSKI T., ŁUKIANOWICZ C.: *Wear*, 1977, 45, 3, 337—343.
126. HRYNIEWICZ T.: *Advances in Materials Technology in the Americas*, vol. 2, *Materials Processing and Performace. Conf.Proc.*, San Francisco CA — ASME NY, Aug. 1980, 73—77.
127. HRYNIEWICZ T., MULLER R.H., TOBIAS C.W.: *A Study of Electropolishing of Ferrous Alloys Using Rotating Disk Electrodes. MMRD, LBL, Univ.Calif., Berkeley CA*, June 1981, (LBL—12879, UC—25).
128. HRYNIEWICZ T.: *Mechanik*, 1973, 4, 188—190.
129. HRYNIEWICZ T.: *Mechanik*, 1974, 4, 210—211.
130. HRYNIEWICZ T.: *Ochrona przez Korozją*, 1985, 11—12, 273—276.
131. HRYNIEWICZ T.: *Mater.Konf.Nauk.—Techn.*, IOP Poznań — "Kazet" Koszalin, maj 1974, 57—72.
132. HRYNIEWICZ T.: *Zesz.Nauk.ITW, WSI Koszalin*, 1975, 1, 5—15.
133. HRYNIEWICZ T.: *Zesz.Nauk.ITW, WSI Koszalin*, 1977, 2, 70—83
134. HRYNIEWICZ T.: *Zesz.Nauk.ITW, WSI Koszalin*, 1977, 2, 84—91.
135. HRYNIEWICZ T.: *Prace Ośr.Koszal.Technol.Masz. PAN, WSI Koszalin*, 1973, 1, 26—40.
136. HRYNIEWICZ T.: *Post.Technol.Masz.Urząd.*, 1986, 1—2, 43—54.
137. HRYNIEWICZ T.: *Mater.Chem.Phys.*, 1986, 15, 2, 139—154.
138. HRYNIEWICZ T.: *Inżyn.Mater.*, 1987, 36, 1, 15—18.
139. HRYNIEWICZ T.: *Studia i Materiały*, t.4, 1—2, *Mater. V Ogólnop. Konf.nauk.—techn.nt., Wpływ technologii na stan WW*. Gorzów Wlkp., 1985, 338—355.
140. IBL N.: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Eng.*, vol.2, Interscience Publishers, NY, New York, 1962.
141. IBL N.: *Surf.Technol.*, 1980, 10, 81—104.
142. ISKANDER S.S., MANSOUR I.A.S., SEDAHMED G.H.: *Surf.Technol.*, 1980, 10, 5, 357—362.
143. IŠČENKO N.A. i in.: *Elektrochim. vod.roztv.*, 1981, 104—108.
144. IVES D.J.G., JANZ G.J.: *Reference Electrodes—Theory and Practice*. Academic Press, NY—London, 1961
145. IZMAILOV V.V., KORNOVA M.S.: *Wear*, 1980, 59, 2, 409—420.
146. JACQUET P.A.: *Compt.rend.*, 1936, 202, 402—404.
147. JACQUET P.A.: *Met.Fin.*, 1949, 47, 62—69.
148. JACQUET P.A.: *Nature*, June 29, 1935, 1076.
149. JACQUET P.A.: *Le polissage électrolytique*. Dunod, Paris, 1968.
150. JANSSEN E.: *Mater.Sci.Eng.*, 1980, 42, 1—2, 309—320.
151. JANSSEN L.J.J., BARENDRECHT E.: *J.Appl.Electrochem.*, 1985, 15, 549—555.

152. JANSSON R.E.W., MARSHALL R.J., RIZZO J.E.: *J.Appl.Electrochem.*, 1978, 8, 281—285.
153. JANSSON R.E.W., MARSHALL R.J.: *J.Appl.Electrochem.*, 1978, 8, 287—291.
154. Jap.Pat. 5312426 (1972) ECP internal surfaces.
155. Jap.Pat. 56009400 (1979) ECP stainless steel.
156. Jap.Pat. 5487994 (1977) Polishing steel for metallographic examination.
157. Jap.Pat. 54103746 (1978) ECP magnetic alloy.
158. Jap.Pat. 550447399 (1978) ECP solution.
159. Jap.Pat. 77006691 (1971) Chemical polishing of ferrous metal.
160. Jap.Pat. 15258 (1964) ECP stainless steel
161. Jap.Pat. 18203 (1964) ECP high speed steel.
162. Jap.Belg.Pat. 649215 (1964) ECP of ferrous metal.
163. Jap.Fr.Pat. 1406670 (1964) ECP ferrous metal.
164. JELINEK R.V., DAVID H.F.: *J.Electrochem.Soc.*, 1957, 104, 5, 279—281.
165. JUDENKOVA I.N.: *Korr.Zašč.Korr.*, 1981, 106—111.
166. JUMER F.J.: *Met.Fin.*, 1958, 56, 9, 60—63.
167. KAMENETSKIJ D.A.F.: *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*. Princetown Univ.Press, Princetown, 1957.
168. KANIN E.N.: *Zašč.Korr.konstr.splav.*, 1978, 65—70.
169. KAPPESSER R., CORNET I., GREIF R.: *J.Electrochem.Soc.*, 1971, 118, 12, 1957—1959.
170. KARPIŃSKI T., HRYNIEWICZ T.: *Mechanik*, 1977, 4, 184—186.
171. KARPIŃSKI T., HRYNIEWICZ T.: *Zesz.Nauk.IBM, WSI Koszalin*, 1978, 2, 187—203.
172. KELSEY G.S.: *J.Electrochem.Soc.*, 1977, 124, 6, 927—933.
173. KESTEL B.J.: *Ultramicroscopy*, 1982, 9, 379—384.
174. KESTEL B.J.: *Polishing Methods for Metallic and Ceramic Transmission and Electron Microscopy Specimens*. ANL, Argonne IL, July 1981, (ANL—80—120, UC—38).
175. KING C.V.: *J.Electrochem.Soc.*, 1955, 102, 4, 193—197.
176. KINNEY G.F., FESTA J.V.: *Plating*, 1954, 4, 380—384.
177. KINOSHITA K., LANDOLT D., MULLER R.H., TOBIAS C.W.: *J.Electrochem.Soc.*, 1970, 117, 10, 1246—1251.
178. KIRCHHEIM R., MAIER K., TÖLG G.: *J.Electrochem.Soc.*, 1981, 128, 5, 1027—1034.
179. KISS L., BOSGQUEZ A., VARSÁNYI M.L.: *Acta Chim.Acad.Sci.Hungar.*, 1981, 108, 4, 369—380.
180. KISS L., FARKAS J.: *Acta Chim.Acad.Sci.Hungar.*, 1977, 93, 1, 23—32.
181. KISS L., FARKAS J., VARSÁNYI M.L.: *Ann.Univ.Sci.Budapest., Sec.Chim.*, 1979, 15, 95—105.
182. KISS L., VARSÁNYI L.M.: *Acta Chim.Acad.Sci.Hungar.*, 1976, 88, 3, 259—263.
183. KISS L., SZALMA J., FARKAS J., KOVACS P.: *J.Electroanal.Chem.*, 1984, 180, 315—325.

184. KODERA T., KITA H., HONDA M.: *J. Electrochim. Acta*, 1972, 17, 1361—1367.
185. KOJIMA K.: PhD Thesis, LBL, Univ. Calif., Berkeley CA, 1972 (LBL—140).
186. KOJIMA K., TOBIAS C.W.: *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120, 9, 1202—1205.
187. KOLOTYRKIN Ja.M.: *Brit. Corr. J.*, 1980, 15, 3, 102—110.
188. KOLOTYRKIN Ja.M.: *Electrochim. Acta*, 1980, 25, 89—96.
189. KORNEV A.D., KUČTIN N., GOROVEC G.: *Stan. Instrum.*, 1968, 39, 6, 32—33.
190. KORTÜM G.: *Treatise on Electrochemistry*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam—London—NY, 1973.
191. KOZAK K.: *Przegl. Elektrotechn.*, 1967, 5, 183—186.
192. KRAMER K.: PhD Thesis, Max—Planck—Institut für Metallforschung, Stuttgart, 1982.
193. KREYSA G., KUHN M.: *J. Appl. Electrochem.*, 1985, 15, 517—526.
194. KRIČMAR S.I.: *Fiz. Chim. Obrab. Mater.*, 1980, 2, 104—107.
195. KRIČMAR S.I.: *Žurn. Fiz. Chim.*, 1965, 39, 4, 817—822.
196. KRIČMAR S.I.: *Žurn. Fiz. Chim.*, 1957, 31, 7, 1593—1599.
197. KRIČMAR S.I., PRONSKAJA A.Ja.: *Žurn. Fiz. Chim.*, 1965, 39, 6, 1373—1379.
198. KRIČMAR S.I.: *Žurn. Prikl. Chim.*, 1964, 37, 10, 2244—2249.
199. KUBASZEWSKI O., HOPKINS B.E.: *Oxidation of Metals and Alloys*, NY Academic Press Inc., Butterworths, London, 1962.
200. KUHN A.T.: *Industrial Electrochemical Processes*. Elsevier Publ. Co., London—NY, 1971.
201. KULESHOVA T.V.: *Elektron. Obrab. Mater.*, 1968, 6, 24, 24—25.
202. KURVIAKOVA L.M. i in.: *Zašč. Met.*, 1978, 14, 3, 340—342.
203. LAINER V.I.: *Elektrolitičeskaja polirovka i travlenie metallov*. Mašgiz, Moskva, 1947.
204. LANDAU U., KINDLER A., TOBIAS C.W.: *Ann. Rep. MMRD*, LBL, Univ. Calif., Berkeley CA, 1975.
205. LANDOLT D.: *Electrochim. Acta*, 1987, 32, 1, 1—11.
206. LANDOLT D., MULLER R.H., TOBIAS C.W.: *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116, 10, 1384—1390.
207. LANDOLT D., MULLER R.H., TOBIAS C.W.: *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, 1, 40—46.
208. LANDOLT D., CLERC C.: *Metalloberfläche*, 1985, 39, 3, 89—92.
209. LANGERON J.P., MINEL L., VIGNES J.L., BOUQUET S., PELLERIN F., LORANG G., AILLOUD P., LE HERICY J.: *Surf. Sci.*, 1984, 152/153, 957—962.
210. LASSOCIŃSKI J., ADAMIEC P.: *Przegl. Spawaln.*, 1970, 22, 11, 264—267.
211. LEA H.P., NOBE K., PEARLSTEIN A.J.: *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, 5, 1031—1037.

212. LEE H.P., NOBE K., PEARLSTEIN A.J.: *J.Electrochem.Soc.*, 1985, 132, 5, 1031—1037.
213. LEVART E.: *Ann. NY Acad.Sci.*, 1983, 404, 477—479.
214. LEVART E.: *J.Electroanal.Chem.*, 1985, 187, 247—263.
215. LEVICH V.: *Acta physicochim. USSR*, 1942, 17, 257.
216. LEVICH V.G.: *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice—Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.
217. LEVICH V.: *Žurn.Fiz.Chim.*, 1948, 18, 335.
218. LIMAT technique, *Machin.Prod.Eng.*, 1976, 129, 3334, 492—493.
219. LIMAT ECP, *Prod.Fin.*, 1980, 33, 1, 17.
220. LORKING K.F.: *Galvanotechnik*, 1961, 52, 3, 141—145.
221. LORKING K.F.: *J.Electrochem.Soc.*, 1955, 102, 8, 479—484.
222. MAC DOUGALL B., GRAHAM M.J.: *Electrochim.Acta*, 1981, 26, 6, 705—710.
223. MAIER K., KIRCHHEIM R., TÖLG G.: *Mikrochim.Acta*, 1979, 8, 125—148.
224. MAO K.W.: *J.Electrochem.Soc.*, 1971, 118, 11, 1870—1876.
225. MAO K.W.: *J.Electrochem.Soc.*, 1973, 120, 8, 1056—1060.
226. MARATHE V., NEWMAN J.: *J.Electrochem.Soc.*, 1969, 116, 12, 1704—1707.
227. MAŠOVEC V.P., FORSBLOM G.V.: *Žurn.Prikl.Chim.*, 1952, 25, 5, 532—542.
228. MATHIEU J.B., LANDOLT D.: *J.Electrochem.Soc.*, 1978, 125, 7, 1044, 1049.
229. MATIĆ D.J., LOVREČEK B.: *J.Appl.Electrochem.*, 1978, 8, 391—398.
230. McLARNON F.R., MULLER R.H., TOBIAS C.W.: *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 1979, 18, 2, 97—108.
231. McLARNON F.R., MULLER R.H., TOBIAS C.W.: *J.Electrochem.Soc.*, 1982, 129, 10, 2201—2206.
232. McLARNON F.R., MULLER R.H., TOBIAS C.W.: *J.Electrochem.Soc.*, 1985, 132, 7, 1627—1634.
233. McLARNON F.R., MULLER R.H., TOBIAS C.W.: *Electrochim.Acta*, 1976, 21, 101—105.
234. MENDKOVIČ A.S., LEJZBON V.N.: *Elektrochimia*, 1984, 20, 6, 764—770.
235. MILEHAM A.R., HARVEY S.J., STOUT K.J.: *Wear*, 1986, 109, 207—214.
236. MILLER N.E., ENGELHAUPT D.E.: *Rev.Sci.Instrum.*, 1980, 51, 4, 551—552.
237. MOHLER J.B.: *Met.Fin.*, 1976, 11, 53—56.
238. MOHLER J.B.: *Met.Fin.*, 1976, 12, 40—42.
239. MOHLER J.B.: *Met.Fin.*, 1977, 1, 40—41.
240. MOHLER J.B.: *Met.Fin.*, 1977, 2, 43—44.
241. MOLDOVEANU S., HANDLER G.S., ANDERSON J.L.: *J.Electroanal.Chem.*, 1984, 179, 119—130.

242. MOLDOVEANU S., ANDERSON J.L.: *J.Electroanal.Chem.*, 1985, JECO7809.
243. MONDON R.: *Galvano*, 1973, 429, 35—41.
244. MONDON R.: *Galvano*, 1973, 430, 128—132.
245. MONDON R.: *Galvano*, 1973, 431, 230—236.
246. MONDON R.: *Galvano*, 1973, 432, 342—347.
247. MONDON R.: *Galvano*, 1973, 434, 661—666.
248. MOZGOVAJA A.G., FIDROVSKAJA A.B.: *Vestnik Chark.polit.institut.*, 1980, 177, 50—52.
249. MROCZKOWSKI S., LICHTMAN D.: *J.Vac.Sci.Technol.*, 1985, A3/4, 1860—1865.
250. NANIS L., KLEIN I.: *J.Electrochem.Soc.*, 1972, 119, 12, 1683—1687.
251. NEUBERT G. i in.: *J.Electrochem.Soc.*, 1972, 119, 6, 677—679.
252. NEUFELD P., ZERVAS T.: *Surf.Technol.*, 1979, 8, 129—135.
253. NEUFELD P., SOUTHALL D.: *Trans.Inst.Met.Fin.*, 1976, 54, 1, 40—46.
254. NEWMAN J.: *J.Electrochem.Soc.*, 1972, 119, 1, 69—71.
255. NEWMAN J.: *Electrochemical Systems*. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1973.
256. NGOYA F.N., THONSTAD J.: *Electrochim.Acta*, 1985, 30, 12, 1659—1664.
257. NICHOLAS J.F., TEGART W.J.McG.: *J.Electrochem.Soc.*, 1955, 102, 4, 93C—94C.
258. NISHIKI Y., AOKI K., TOKUDA K., MATSUDA H.: *J.Appl.Electrochem.*, 1984, 14, 653—661.
259. NISHIKI Y., AOKI K., TOKUDA K., MATSUDA H.: *J.Appl.Electrochem.*, 1986, 16, 291—303.
260. Norma ISO 2080 /E/F/. *Metallic coating—Electroplating and related processes. Vocabulary*, 1973.
261. NOVÁK M., REDDY A.K.N., WROBLOWA H.: *J.Electrochem.Soc.*, 1970, 117, 6, 733—737.
262. NOVÁK M., SZÜCS A.: *J.Electroanal.Chem.*, 1986, 210, 229—236.
263. NOVÁK M., SZÜCS A.: *J.Electroanal.Chem.*, 1986, 210, 237—245.
264. NOVÁK P., ROUŠAR I.: *Coll.Chech.Chem.Communic.*, 1984, 49, 5, 1267—1276.
265. NOWICKI B.: *Mechanik*, 1976, 7, 349—350.
266. NOWICKI B.: *Mechanik*, 1976, 11—12, 590—593.
267. NOWICKI B.: *Przegl.Mech.*, 1973, 3, 105—108.
268. NOWICKI B.: *Badania mikrostruktury geometrycznej powierzchni obrobionych i metod ich oceny. Prace Naukowe — Mechanika, z. 70, wyd. Politechn.Warszawsk., Warszawa, 1980.*
269. O'BRIEN R.N.: *J.Electrochem.Soc.*, 1972, 119, 5, 589—590.
270. OLEFJORD I., BROX B., JELVESTAM U.: *J.Electrochem.Soc.*, 1985, 132, 12, 2854—2861.
271. ORAZEM M.E., NEWMAN J.: *J.Electrochem.Soc.*, 1984, 131, 12, 2857—2861.

272. PARRISH W.J., NEWMAN J.: *J.Electrochem.Soc.*, 1969, 116, 2, 169—172.
273. PEARLSTEIN A.J., LEE H.P., NOBE K.: *J.Electrochem.Soc.*, 1985, 132, 9, 2159—2165.
274. PEKLENIK I.: *CIRP Annal.*, 1967, 15, 3.
275. PERMIÁKOV S.I.: *Chim.Mášinostr.*, 1959, 1, 4, 47—48.
276. PETIT M.C., SCHMITT M.R.: *Compt.rend.*, 1960, 250, 846.
277. PIERINI P., APPEL P., NEWMAN J.: *J.Electrochem.Soc.*, 1976, 123, 3, 366—369.
278. PIERINI P., NEWMAN J.: *J.Electrochem.Soc.*, 1979, 126, 8, 1348—1352.
279. PIEßLINGER—SCHWEIGER S.: *Metalloberfl.*, 1984, 38, 11, 505—511.
280. PIHLAJAMAKI S.V., KANKARE J.J.: *J.Electroanal.Chem.*, 1984, 170, 1—2, 195—212.
281. PINK D.: *Met.Fin.Plant Processes*, 1979, 15, 6, 181—182.
282. PINKERTON H.L.: in *Electropl.Eng.Handbook* by A.K.Graham, Reinhold Publ.Corp., NJ, 1971.
283. POINTU B.: *Electrochim.Acta*, 1969, 14, 1207—1212.
284. POINTU B.: *Electrochim.Acta*, 1969, 14, 1213—1216.
285. POPILOV G.E.: *Technologia elektropolirovania metallov*. Mašgiz, Moskva, 1953.
286. POSTLETHWAITE J., KELL A.: *J.Electrochem.Soc.*, 1972, 119, 10, 1351—1352.
287. PUIPPE J.C., FREY R., IBL N.: *Oberfl.Surf.*, 1978, 19, 12, 298—302.
288. PONTO L., LANDOLT D.: *J.Appl.Electrochem.*, 1987, 17, 205—214.
289. RAJAGOPALAN I.: *Fin.Industr.*, 1978, 9, 26—32.
290. RAJAGOPALAN I., RAJAM K.S.: *Met.Fin.*, 1978, 76, 4, 43—48.
291. RAMACHANDRAN S., SUBRAMANIAN R.: *Met.Fin.*, 1964, 62, 10, 68—69, 73, 75.
292. RAOHEV R.: *Masinostr.(Sofia)*, 1978, 27, 1, 24—27.
293. RAUB E., BABA N.: *Metalloberfl.*, 1965, 19, 9, 285—292.
294. RICHTER —.: *Galvano*, 1959, 28, 273, 459—464.
295. RIGGS J.B.: PhD Thesis, Univ.Texas. MMRD, LBL, Univ.Calif., Berkeley CA, 1969.
296. RIUS A., LIZABRE R.: *Electrochim.Acta*, 1962, 7, 513—515.
297. ROLSTEN R.F., MANNING E.J.: *Tool Manuf.Eng.*, 1969, 62, 3, 14—16.
298. ROSEBURY F.: *Handbook of Electron Tube and Vacuum Techniques*. Addison—Wesley Publ.Co., Inc., Mass., 1972.
299. ROSSET E., DATTA M., LANDOLT D.: *Plat.Surf.Fin.*, 1985, 72, 7, 60—64.
300. ROTHWELL G.P., HOAR T.P.: *Electrochim.Acta*, 1965, 10, 403—408.
301. ROUSSELOT R.H.: *Met.Fin.*, 1959, 57, 10, 56—61.
302. RÖSSEL T.: *Chem.—Anlag + Verfahren*, 1981, 14, 8, 88.
303. RUSSEL P.P., NEWMAN J.: *J.Electrochem.Soc.*, 1983, 130, 3, 547—553.
304. RUSSEL P.P., NEWMAN J.: *J.Electrochem.Soc.*, 1986, 133, 1, 59—69.
305. RUSS.Pat. 397559 (1970) Low toxicity bath for polishing stainless steel.
306. RUSS.Pat. 891812 (1979) Solution for ECP of steel.
307. RUSS.Pat. 827619 (1979) Device for ECP component internal surfaces

308. RUSS.Pat. 729291(1976) Solution for ECP of stainless steel.
309. RUSS.Pat. 829234(1979) Solution for electrochemical matt finishing of steel.
310. SASAKI H., SATO Y.: Trans.ASME, Series H, J.Eng.Mater.Technol., 1981, 103, 4, 282—286.
311. SAUTEBIN R., FROIDEVAUX H., LANDOLT D.: J.Electrochem. Soc.,1980, 127,5, 1096—1100.
312. SCHAEFER R.J., BLODGETT J.A.: J.Electrochem.Soc., 1976, 123, 11, 1701—1705.
313. SCHÄFER F.: Metalloberfl., 1974, 3, 84—87.
314. SCHWARTZ W.: Plat.Surf.Fin.,1981, 68, 6, 42—45.
315. SEDAHMED G.H., EL—ABD M.Z., MANSOUR I.A.S., AHMED A.M., WRAGG A.A.: J.Appl.Electrochem., 1979, 9, 1—6.
316. SEDAHMED G.H. i in.: Surf.Technol., 1980, 11, 1, 67—72.
317. SEDAHMED G.H.: J.App.Electrochem., 1984, 14, 693—700.
318. SHENOI B.A., INDIRA K.S.: Met.Fin., 1966,7,63—67.
319. SHIGOLEV P.V.: Electrolytic and Chemical Polishing of Metals.Freund Publ.House, Tel—Aviv, Israel, 1974.
320. SHORYGIN A.P., DANIELYAN G.L.: Electrochim.Acta, 1978, 23, 1227—1231.
321. SHORYGIN A.P., TOLKACHEV Yu.V.: Elektrochimia, 1984, 20, 4, 560—564.
322. SHORYGIN A.P., TOLKACHEV Yu.V.: Elektrochimia, 1984, 20,8, 1099—1102.
324. SIDES P.J., TOBIAS C.W.: J.Electrochem.Soc., 1980, 127, 2, 288—291.
325. SIEGEL B.: Galvanotechnik, 1979, 70, 3, 236—239.
326. SIMONSSON D.: J.Electrochem.Soc., 1973, 120, 2, 151—157.
327. SIVER Ju.G., KABANOV V.N.: Žurn.Fiz.Chim., 1949, 23, 4, 428—436.
328. SKUBAŁA W.: Chemia Stosow., 1974, 18, 2, 157—175.
329. SKUBAŁA W.: Prace Instyt.Elektrotechn., 1973, 76, 35—43. ●
330. SŁOWNIK Polskiej Terminologii Chemicznej, WNT Warszawa, 1975.
331. SMITH T., SMITH P., MANSFELD F.: J.Electrochem.Soc., 1979, 126, 5, 799—803.
332. SMITH J.F., SOUTHWORTH N.H.: Surf.Sci.,1982, 122, 2, L119—L121.
333. SMYRL W.M., NEWMAN J.: J.Electrochem.Soc., 1971, 118, 7, 1079—1081.
334. SOLODOVNIKOV S.F., ISLAMOVA R.S.: Progr.met.elektrochim. elektrofiz.obrab.mat., Konf.Ufa, 1979, 17 — 18.
335. SORAJIĆ V.V.: Metalloberfl.angew.elektrochem., 1973, 3, 80 — 83.
336. SOBRE G.: Galvanotechnik, 1971, 62, 8, 658 — 660.
337. SPITZER H.: Metalloberfl., 1973, 3, 80 — 82.
338. STEFANSKII I.S.: Zašč.Met., 1981, 17, 2, 188 — 200.
339. STERN M., GEARY A.L.: J.Electrochem.Soc., 1957, 104, 1, 56 — 63.
340. STEVENS W.: Connoisseur of Chaos, Modern Poetry ed. by M.Mack, L.Dean and W.Frost, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1964, p.293.

341. SULLIVAN F., NEWTON E.H.: *J. Electrochem. Soc.*, 1960, 107, 11, 886 — 891.
342. SWAIN J.: *Prod. Fin.*, 1978, 31, 11, 31 — 36.
343. ŠPITALSKIJ E.: *Privil. zajavl.*, Moskva, 1911 (Ochr. svid. nr 46537, 1913).
344. ŠTANKO V.M., ŽIVOTOVSKIJ E.A.: *Elektrochimičeskaja obrabotka metalloprodukciji*. Moskva, izd. Metallurgia, 1986.
345. ŠTANKO V.M., i in.: *Žurn. Prikl. Chim.*, 1975, 68, 8, 1761 — 1764.
346. ŠTANKO V.M., KARIAZIN P.P., LIPKIN J.N.: *Žurn. Prikl. Chim.*, 1973, 66, 1, 192—195.
347. SZÜCS Á., NOVÁK M.: *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 210, 247 — 250.
348. TAJIAMA S.: *Metalloberfl.*, 1960, 14, 177 — 180, 246, 256.
349. TAJIAMA S.: *Plat. Surf. Fin.*, 1985, 72, 6, 64 — 67.
350. TANKOV K.N., PLEŠKAČ A.M.: *Promyšl. Lab.*, 1978, 44, 10, 1417 — 1418.
351. TANKOV K.N. i in.: *Žurn. Prikl. Chim.*, 1979, 52, 2, 354 — 357.
352. TEGART W.J.McG.: *The electrolytic and chemical polishing of metals in research and industry*. Pergamon Press Ltd., London, 1956.
353. TIRANSKAJA S.M.: *Tr. Dnepropetr. Chim.—Technol. Inst.*, 1960, 10, 75—85.
354. TIRANSKAJA S.M.: *Ukr. Chim. Žurn.*, 1965, 31, 5, 491—496.
355. TOBIAS C.W., WIJSMAN R.: *J. Electrochem. Soc.*, 1953, 100, 10, 459—467.
356. TRETAKOVA V.D.: *Vopr. Chim. chim. technol.*, 1979, 55, 3—7.
357. TSUKIZOE T.: *Proc. Intern. Conf. Fund. Tribol.*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1978, 53—65.
358. TURAŠEV A.I.: *Zašč. Met.*, 1966, 2, 4, 482—484.
359. UHLIG H.H.: *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 123, 11, 1699—1701.
360. US Pat. 2607722 (1952) Electrolytic polishing of stainless steel.
361. US Pat. 2695872 (1954) Electrolytic polishing method.
362. US Pat. 3203884 (1965) Anodic brightening of steel.
363. US Pat. 3399140 (1968) Anodic sharpening of razor blades.
364. VETTER R.: *Electrochemical Kinetics — Theoretical and Experimental Aspects*. Academic Press, NY—London, 1967.
365. VIELSTICH W.: *Z. Electrochem.*, 1953, 57, 646.
366. VIGNES J.L., PELLERIN F., LORANG G., BOUQUET S., Le HERICY J., LANGERON J.P.: *Surf. Sci.*, 1985, 152/153, 957—962.
367. VISWANATHAN K., CHEH H.Y.: *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126, 3, 398—401.
368. VISWANATHAN K., CHEH H.Y.: *J. Appl. Electrochem.*, 1979, 9, 537—543.
369. VITENBERG Ju.R., GRILICHES Ja.: *Mikrogeom. ekspl. svoj. maš.*, Izd. Zinatne, Riga, 1972, 41—52.
370. VITENBERG Ju.R.: *Vestn. mašinostr.*, 1970, 2.
371. VITENBERG Ju.R.: *Mikrogeom. ekspl. svoj. maš.*, wyd. 3, Riga, 1974, 12—34.
372. VORONOV N.V.: *Electron. Obráb. Mater.*, 1969, 1, 89—90.
373. VALEEVA A.S. i in.: *Zašč. Met.*, 1980, 16, 5, 604—607.
374. WAGNER C.: *J. Appl. Phys.*, 1948, 19, 837.

375. WAGNER C.: J.Electrochem.Soc., 1954, 101, 5, 225—228.
376. WAGNER C.: J.Electrochem.Soc., 1957, 104, 2, 129—131.
377. WAGNER C.: J.Electrochem.Soc., 1960, 107, 5, 445—452.
378. WEBER J.A.: Powł.Ochr., 1974, 3, 28—34.
379. WEBER J.A., TOMASSI P., FRANCISCO W.: Powł.Ochr., 1975, 3, 25—33.
380. WEBER J.A., TOMASSI P.: Powł.Ochr., 1975, 2, 16—20.
381. WEILER G.G., ZERWECK K.: Metalloberfl., 1975, 29, 3, 111—118.
382. WEINER R.: Galvanotechnik, 1962, 53, 5, 251—253.
383. WEINER R.: Blech, 1962, 9, 5, 260—264.
384. WEINER R.: Oberfl.Surf., 1975, 16, 9, 185—191.
385. WEINER R.: Metalloberfl., 1973, 12, 84.
386. WERNER H.W.: Mater.Sci.Eng., 1980, 42, 1—2, 1—12.
387. WHITEHOUSE D.J.: Proc.Intern.Conf.Fund.Tribol., MIT Press, Cambridge, Mass., 1978, 17—52.
388. WILLIAMS E.C., BARRET M.A.: J.Electrochem.Soc., 1956, 103, 7, 363—366.
389. WILKE C.R., EISEBERG M.E., TOBIAS C.W.: J.Electrochem.Soc., 1953, 100, 11, 513—523.
390. WITT C.A.: Metalloberfl., 1982, 36, 3, 104—105.
391. WOODS J.L.: Met.Fin., 1976, 11, 57.
392. WÓJCIK Z. Elektrolityczne i chemiczne polerowanie metali. Wyd. Śląsk, Katowice, 1957.
393. WRAGG A.A., TAGG D.J., PATRICK M.A.: J.Electrochem.Soc., 1980, 10, 43—47.
394. ZAMIN M., MAYER P., MURTHY M.K.: J.Electrochem.Soc., 1976, 123, 9, 1377—1379.
395. ZAMIN M., MAYER P., MURTHY M.K.: J.Electrochem.Soc., 1977, 124, 10, 1558—1562.
396. ZEMBURA Z.: Roczn.Chem., 1959, 33, 429—442.
397. ZEMBURA Z., FULIŃSKI A.: Electrochim.Acta, 1965, 8, 859—866.
398. ZEMBURA Z.: Bull.Polon.Sci.(chim.), 1963, 11, 5, 271—277.
399. ŻAK T.: Prace IMP, 1957, 6, 19, 55—61.
400. ŻAK T.: Metalloberfl., 1958, 12, 12, 361—363.
401. ŻAK T.: Mikrowygładzanie przy osadzaniu powłok galwanicznych. Wyd. Katalogów i Cenników, IMP Warszawa, 1969.
- A402. CARSLAW H.S., JAEGER J.C.: Conduction of Heat in Solids. 2nd ed. University Press, Oxford, 1959.
- A403. KORN G.A., KORN T.M.: Spravočnik po matematike dla naučnih robotnikov i inženierov. Izd.Nauka, Moskva, 1974.
- A404. KORYTA J., DVORAK J., BOHAČKOVA V.: Elektrochemia, PWN, Warszawa, 1980.
- A405. MYŠKIS A.D.: Advanced Mathematics for Engineers. MIR Publishers Moscow, 1975 (vol. 1 and 2).
- A406. TRAJDOS T.: Matematyka dla inżynierów. Wyd.3, WNT Warszawa, 1974.
- A407. STANISZEWSKI B.: Wymiana ciepła. Podstawy teoretyczne, PWN, Warszawa, 1980.

ANEKS

W aneksie podano rozwiązanie równań dyfuzji prezentowanych w rozdziale 6 pracy. W oparciu o literaturę [A402—A407] zamieszczono szczegółowe rozwiązanie równań parabolicznych wraz z warunkami brzegowymi, oraz podano ich sprawdzenie.

$$I \begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} & (a) \\ c(x, t)|_{t=0} = c_b & (b) \\ \frac{\partial c}{\partial x}|_{x=0} = -\frac{i(t)}{z \cdot F \cdot D} & (c) \end{cases} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{L}\{f(t)\} = f^*(p) \\ \mathcal{L}^{-1}\{f^*(p)\} = f(t) \end{array} \right. \quad (6-2)$$

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} f(t) \cdot e^{-Pt} \cdot dt, \quad \text{Re } p > 0$$

$$(a) \mathcal{L}\left\{\frac{\partial c}{\partial t}\right\} = \int_0^{\infty} \frac{\partial c}{\partial t} \cdot e^{-Pt} \cdot dt = c \cdot e^{-Pt} \Big|_{t=0}^{\infty} + p \int_0^{\infty} c \cdot e^{-Pt} \cdot dt = 0 - c(x, 0) + p \cdot \dot{c}(x, p)$$

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial c}{\partial t}\right\} = -c_b + p \cdot \dot{c}(x, p)$$

$$-c_b + p \cdot \dot{c}(x, p) = D \frac{d^2 \dot{c}^*}{dx^2}$$

$$\frac{d^2 \dot{c}^*}{dx^2} - \frac{p}{D} \dot{c}^* = -\frac{c_b}{D} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 \dot{c}^*}{dx^2} - \frac{p}{D} \dot{c}^* = 0$$

$$r^2 - \frac{p}{D} = 0, \quad r = \pm \sqrt{\frac{p}{D}}$$

$$\dot{c}^* = A_1(p) \cdot e^{x \sqrt{\frac{p}{D}}} + A_2(p) \cdot e^{-x \sqrt{\frac{p}{D}}}, \quad \dot{c}^*(x, p) = A_2(p) \cdot e^{-x \sqrt{\frac{p}{D}}}, \quad x \geq 0$$

$$\dot{c}_p^* = A_0, \quad \dot{c}_p^{*'} = 0, \quad \dot{c}_p^{*''} = 0$$

$$-\frac{p}{D} A_0 = -\frac{c_b}{D}, \quad A_0 = \frac{c_b}{p}, \quad \dot{c}^*(x, p) = A_2 \cdot e^{-x \sqrt{\frac{p}{D}}} + A_0$$

$$\dot{c}^*(x, p) = A_2(p) \cdot e^{-x \sqrt{\frac{p}{D}}} + \frac{c_b}{p}$$

$$(b) \mathcal{L}\{c_b\} = \frac{1}{p} c_b = \dot{c}^*(x, 0)$$

$$(c) \mathcal{L}\left\{\frac{\partial c}{\partial x}\right\} = -\frac{i^*(p)}{z \cdot F \cdot D}$$

$$-c_b + p \cdot c^*(0,p) = -\frac{i^*(p)}{zFD} \Rightarrow c^*(0,p) = \frac{1}{p} c_b - \frac{i^*(p)}{pzFD}$$

$$\frac{1}{p} c_b - \frac{i^*(p)}{pzFD} = A_2(p) + \frac{1}{p} c_b, \quad A_2(p) = -\frac{i^*(p)}{pzFD}$$

$$c^*(x,p) = -\frac{i^*(p)}{pzFD} \cdot e^{-x\sqrt{\frac{p}{D}}} + \frac{1}{p} c_b, \quad i^*(p) = \frac{1}{p} b$$

Sprawdzenie

$$c'_x = -\frac{b}{p^2 zFD} \left(-\sqrt{\frac{p}{D}}\right) \cdot e^{-x\sqrt{\frac{p}{D}}}$$

$$c''_{xx} = -\frac{b}{p^2 zFD} \cdot \frac{p}{D} \cdot e^{-x\sqrt{\frac{p}{D}}}$$

$$L = -\frac{b}{pzFD^2} \cdot e^{-x\sqrt{\frac{p}{D}}} - \frac{p}{D} \left(\frac{c_b}{p} - \frac{b}{pzFD} \cdot e^{-x\sqrt{\frac{p}{D}}} \right) = p$$

$$c(x,t) = c_b - \frac{b}{zFD} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{p^2} \cdot e^{-x\sqrt{\frac{p}{D}}} \right\}$$

$$c(x,t) = c_b + \frac{b}{zFD} \left[x\sqrt{\frac{t}{\pi D}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} - \left(t + \frac{x^2}{2D}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (6-4A)$$

przy czym $\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi$

Zamiast rozwiązania zawierającego wyraz z dopełnieniem funkcji błędu, można zapisać:

$$c_1(x,t) = c_b + \frac{1}{zFV\sqrt{\pi D}} \int_{t=0}^t \frac{i(t')}{\sqrt{t-t'}} \cdot e^{-x^2/4D(t-t')} \cdot dt' \quad (6-4)$$

i sprawdzić przez różniczkowanie. Przyjmując $i(t') = i_0$, oraz $t = t_s$ otrzymuje się (na anodzie):

$$(c_s - c_b) \cdot zFV\sqrt{\pi D} = i_0 \int_{t=0}^{t_s} \frac{1}{\sqrt{t_s-t'}} \cdot e^{-x^2/4D(t_s-t')} \cdot dt'$$

i po scałkowaniu:

$$b\sqrt{t_s} = \frac{1}{2} zF(c_s - c_b)\sqrt{\pi D} \quad (6-5)$$

$$c_I(x, t) = c_b + \frac{1}{zF\sqrt{\pi D}} \int_{t'=0}^t \frac{i(t')}{\sqrt{t-t'}} e^{-x^2/4D(t-t')} dt' \quad (6-4)$$

S P R A W D Z E N I E

$$\frac{d}{dt} \int_{t'=0}^t f(t', t) dt' = \int_{t'=0}^t f'_t(t', t) dt' + f(t, t)$$

$$\lim_{\xi \rightarrow 0^+} \frac{e^{-\frac{1}{\xi}}}{\sqrt{\xi}} \stackrel{(*)}{=} \lim_{y \rightarrow +\infty} \frac{e^{-y}}{\frac{1}{\sqrt{y}}} = \lim_{y \rightarrow +\infty} \frac{\sqrt{y}}{e^y} \stackrel{(-)}{=} \lim_{y \rightarrow +\infty} \frac{2\sqrt{y}}{e^y} = \lim_{y \rightarrow +\infty} \frac{1}{2\sqrt{y} \cdot e^y} = 0$$

$$(*) \frac{1}{\xi} = y \rightarrow +\infty \quad (-) \text{reguła de l'Hospitala}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{zF\sqrt{\pi D}} \int_{t'=0}^t \frac{i(t')}{1} \left[\left(-\frac{1}{2}\right) \frac{1}{(t-t')^{3/2}} e^{-x^2/4D(t-t')} + \frac{x^2}{4D} \frac{1}{(t-t')^{5/2}} e^{-\frac{x^2}{4D} \frac{1}{t-t'}} \right] dt' + 0$$

$$L = \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{2zF\sqrt{\pi D}} \int_{t'=0}^t \frac{i(t')}{(t-t')^{3/2}} \left(1 - \frac{x^2}{2D(t-t')}\right) e^{-x^2/4D(t-t')} dt'$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{zF\sqrt{\pi D}} \int_{t'=0}^t \frac{i(t')}{\sqrt{t-t'}} \left(-\frac{x}{2D(t-t')}\right) e^{-x^2/4D(t-t')} dt'$$

$$P = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} D = \frac{-1 \cdot D}{zF\sqrt{\pi D} \cdot 2D} \int_0^t \frac{i(t')}{\sqrt{t-t'}} \left[\frac{1}{t-t'} e^{-x^2/4D(t-t')} + \frac{x}{t-t'} \cdot \frac{-x}{2D(t-t')} e^{-x^2/4D(t-t')} \right] dt' =$$

$$= -\frac{1}{2zF\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{i(t')}{\sqrt{t-t'} (t-t')} \left(1 - \frac{x^2}{2D(t-t')}\right) e^{-x^2/4D(t-t')} dt'$$

$$L = P$$

Rozwiązanie układu (6-14)

$$\text{III} \begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ c_{\text{III}}(x, t)|_{x=0} = c_s \\ c_{\text{III}}(x, t)|_{x=d} = c_b \\ c_{\text{III}}(x, t)|_{t=0} = c_b \end{cases} \quad (6-14)$$

Niech $c = u + w$

$$u = c_s + (c_b - c_s) \frac{x}{d}$$

$$w = \sum_{m=1}^{\infty} a_m \sin \frac{m\pi x}{d} \cdot e^{-Dm^2\pi^2 t/d^2}, \quad \tau_m = \frac{d^2}{Dm^2\pi^2}$$

$$a_m = \frac{2}{d} \int_0^d \left[c_b - \left\{ c_s + (c_b - c_s) \frac{x'}{d} \right\} \right] \sin \frac{m\pi x'}{d} \cdot dx'$$

Po obliczeniu całki i podstawieniu otrzymuje się:

$$c_{\text{III}}(x, t) = c_s - (c_s - c_b) \frac{x}{d} - 2(c_s - c_b) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m\pi} \sin \frac{m\pi x}{d} \cdot e^{-t/\tau_m} \quad (6-15)$$

Sprawdzenie rozwiązania

$$L = \frac{\partial c}{\partial t} = 2 \frac{\pi D}{d^2} (c_s - c_b) \sum_{m=1}^{\infty} m \sin \frac{m\pi x}{d} \cdot e^{-t/\tau_m}$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{d} (c_b - c_s) + 2(c_b - c_s) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{d} \cos \frac{m\pi x}{d} \cdot e^{-t/\tau_m}$$

$$P = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \cdot 2(c_b - c_s) \sum_{m=1}^{\infty} -\frac{m\pi x}{d^2} \cdot \sin \frac{m\pi x}{d} \cdot e^{-t/\tau_m} =$$

$$= 2 \frac{\pi D}{d^2} (c_s - c_b) \sum_{m=1}^{\infty} m \sin \frac{m\pi x}{d} \cdot e^{-t/\tau_m}$$

$$L = P$$

Dla $x=0$, $c=c_s$ oraz $x=d$, $c=c_b$. W celu sprawdzenia war. dla $t=0$, rozwija się w szereg funkcje:

a) $g(x) = x$

$$g(x) = \sum_{m=1}^{\infty} b_m \sin \frac{m\pi x}{d},$$

$$b_m = \frac{2}{d} \int_0^d x \cdot \sin \frac{m\pi x}{d} \cdot dx = \frac{2}{d} \left[-\frac{d}{m\pi} x \cdot \cos \frac{m\pi x}{d} + \frac{d^2}{m^2\pi^2} \sin \frac{m\pi x}{d} \right] \Big|_0^d$$

czyli

$$x = \sum_{m=1}^{\infty} (-2d) \cdot \frac{\cos m\pi}{m\pi} \cdot \sin \frac{m\pi x}{d}$$

$$b) \quad h(x) = c_s \cdot 1 = c_s \cdot \sum_{m=1}^{\infty} b_m \cdot \sin \frac{m\pi x}{d}$$

$$b_m = \frac{1}{d} \int_{-d}^0 \left(-\sin \frac{m\pi x}{d} \right) \cdot dx + \frac{1}{d} \int_0^d \sin \frac{m\pi x}{d} \cdot dx = -\frac{2}{m\pi} \cos m\pi + \frac{2}{m\pi}$$

$$c_s = c_s \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{m\pi} \cdot (1 - \cos m\pi) \cdot \sin \frac{m\pi x}{d}$$

$$\begin{aligned} c_{III}(x, t) \Big|_{t=0} &= c_s \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{m\pi} (1 - \cos m\pi) \sin \frac{m\pi x}{d} - 2(c_b - c_s) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos m\pi}{m\pi} \sin \frac{m\pi x}{d} + \\ &+ 2(c_b - c_s) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m\pi} \sin \frac{m\pi x}{d} \cdot e^{-t/\tau_m} = \\ &= c_b \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{m\pi} (-\cos m\pi + 1) \sin \frac{m\pi x}{d} = c_b \cdot 1 \end{aligned}$$

c. b. d. o.