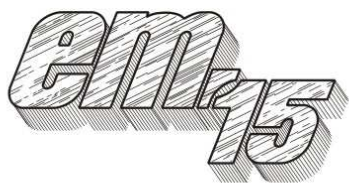


XII Międzynarodowa Konferencja - Electromachining 2015



UNIwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
Wydział Inżynierii Mechanicznej, Zakład Inżynierii Produkcji
STOWARZYSZENIE INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW
MECHANIKÓW POLSKICH – Koło Uczelniane UTP

85-789 Bydgoszcz, ul. Kaliskiego 7
tel. (0 52) 340-87-47, fax. (0 52) 340-82-45,
e-mail: tomasz.paczkowski@utp.edu.pl

Wpływ środków powierzchniowo czynnych na efekty polerowania elektrochemicznego stopów tytanu.

The influence of surfactants on the effects of electrochemical polishing of titanium alloys

STANISŁAW ZABORSKI¹
ADAM SUDZIK²
TOMASZ STECHNIJ³

W artykule przedstawiono proces polerowania elektrochemicznego stopów tytanu. Omówione zostały w skrócie metody wspomagania polerowania elektrochemicznego. Zbadany został wpływ dodatku środków powierzchniowo czynnych na przebieg procesu polerowania elektrochemicznego. Przedstawione zostały efekty obróbki i wpływ dodatków SPC na proces polerowania elektrochemicznego.

SŁOWA KLUCZOWE: polerowanie elektrochemiczne, stopy tytanu, środki powierzchniowo czynne.

The paper presents the process of electro-chemical polishing titanium alloys. Are briefly discussed methods for supporting electrochemical polishing. Examined was the effect of adding surfactants on electrochemical polishing process. Presented machining effects were and the effects of surfacants additives on electrochemical polishing process

KEYWORDS: electropolishing, titanium alloys, surfacants.

Wstęp

Efekty procesu polerowania elektrochemicznego zależą od wielu czynników, do których należą takie elementy jak stan wyjściowy powierzchni, rodzaj elektrolitu oraz parametry prądowe. Operacja polerowania trwa od kilkunastu sekund do kilku a nawet kilkudziesięciu minut. W wielu wypadkach zanurzenie przedmiotu w elektrolicie i włączenie prądu nie spowoduje wypolerowania powierzchni tego przedmiotu w zadowalającym stopniu. W celu zwiększenia wydajności polerowania elektrochemicznego i poprawy

jakości powierzchni można stosować różne metody.

Istnieje wiele sposobów polepszenia zarówno wydajności jak i jakości polerowania elektrochemicznego. Proste zwiększenie anodowej gęstości prądu zdecydowanie zwiększa prędkość roztwarzania metalu. W podobny sposób działa zwykle zwiększenie temperatury elektrolitu. Najprostszym sposobem wspomagania polerowania elektrochemicznego jest mieszanie roztworu elektrolitu. Realizowane może być ono różnymi sposobami: poprzez poruszanie mechaniczne za pomocą mieszadeł, za pomocą strumienia sprężonego powietrza lub poprzez wymuszenie przepływu elektrolitu [8].

Kolejną metodą jest połączenie polerowania elektrochemicznego z oddziaływaniem mechanicznym. Ten typ obróbki, nazywany obróbką elektrochemiczno-ścierną. Realizowany jest w pojemnikach z dodatkiem materiału ściernego z jednoczesną obróbką elektrochemiczną. Oddziaływanie materiału ściernego powoduje usuwanie warstwy pasywnej na wierzchołkach mikronierówności, które w ten sposób stają się bardziej podatne na roztwarzanie elektrochemiczne.

Skuteczną metodą jest poddawanie przedmiotu zanurzonego w elektrolicie oddziaływaniu ultradźwięków. Ultradźwięki wywołują na powierzchni ciała stałego zanurzonego w cieczy miejscowe powstawanie kawitacji i intensywne usuwanie zanieczyszczeń oraz produktów roztwarzania. Zastosowanie ultradźwięków podczas obróbki elektrochemicznej znacznie przyspiesza jej przebieg. Na podstawie badań własnych stwierdzono, że w niektórych wypadkach natężenie prądu podczas polerowania elektrochemicznego z zastosowaniem ultradźwięków rośnie prawie dwukrotnie w porównaniu do polerowania bez ich użycia [7].

¹prof. dr. hab. inż. Stanisław Zaborski (stanislaw.zaborski@pwr.edu.pl)

²mgr inż. Adam Sudzik (adam@sudzik.com)

³dr. inż. Tomasz Stechnij (t.k.stechnij@inbox.com)

Zastosowanie pola magnetycznego oddziałującego na przedmioty podczas polerowania elektrochemicznego, zwane magnetoelektropolowaniem wpływa na intensyfikację procesu i osiągnięte rezultaty obróbki [4].

Poprawę zarówno jakości powierzchni obrobionej jak i zwiększenie szybkości procesu można uzyskać w pewnym zakresie poprzez dodatek do elektrolitu środków powierzchniowo czynnych.

Środki powierzchniowo czynne

Środki powierzchniowo czynne (SPC) to związki które mają właściwość adsorbowania się na powierzchni lub granicy faz układu, zmieniając do pewnego stopnia ich swobodną energię. Środki powierzchniowo czynne posiadają charakterystyczną budowę cząsteczkową. Każda cząsteczka składa się z grupy, która ma bardzo niskie powinowactwo do rozpuszczalnika - nazywana grupą liofobową, oraz z grupy, która ma silne powinowactwo do rozpuszczalnika - nazywana grupą liofilową. Kiedy cząsteczka o takiej budowie jest rozpuszczona w rozpuszczalniku, to grupa liofobowa może zaburzyć strukturę rozpuszczalnika, podnosząc energię swobodną układu. Kiedy to się zdarza, układ odpowiada na to minimalizując styk grup liofobowych z rozpuszczalnikiem. W przypadku SPC rozpuszczonych w wodzie grupy hydrofobowe zaburzają strukturę wody poprzez niszczenie jej wiązań wodorowych i tworzenie własnych struktur w pobliżu grupy hydrofobowej. W wyniku tego zniekształcenia, niektóre cząsteczki SPC są usunięte na granice międzyfazowe układu, z grupami hydrofobowymi ułożonymi w ten sposób, aby minimalizować kontakt z cząsteczkami wody. Powierzchnia wody staje się pokryta pojedynczą warstwą cząsteczek SPC, którego grupy hydrofobowe są przeważnie skierowane ku powietrzu. Ponieważ cząsteczki powietrza są niepolarne, zmniejszenie różnicy dwóch kontaktujących się faz na powierzchni wody, powoduje zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody. Z drugiej strony, obecność hydrofilowych grup zapobiega całkowitemu usunięciu SPC z rozpuszczalnika jako osobnej fazy, ponieważ to wymagałoby dehydratacji. Struktura środka powierzchniowo czynnego powoduje nie tylko jego koncentrację przy powierzchni i zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody, ale powoduje również orientację cząsteczki grupą hydrofilową do fazy wodnej, a grupą hydrofobową po za nią, ku powietrzu lub innej fazie.

Grupą hydrofilową jest grupa jonowa lub silnie polarna. W zależności od natury grupy hydrofilowej, środki powierzchniowo czynne można podzielić na cztery rodzaje:

1. Anionowe - aktywna powierzchniowo część cząsteczki nosi ładunek ujemny.
2. Kationowe - aktywna powierzchniowo część cząsteczki nosi ładunek dodatni.
3. Amfoteryczne - ładunki dodatnie i ujemne mogą być obecne w części aktywnej powierzchniowo.
4. Niejonowe - część aktywna powierzchniowo nie posiada żadnego widocznego ładunku jonowego.

Środki powierzchniowo czynne mają obecnie bardzo szerokie zastosowanie zarówno w technice jak i w życiu codziennym. Detergenty, mydła, proszki do prania i płukania zawierają SPC [1, 2, 6]

Polerowanie elektrochemiczne

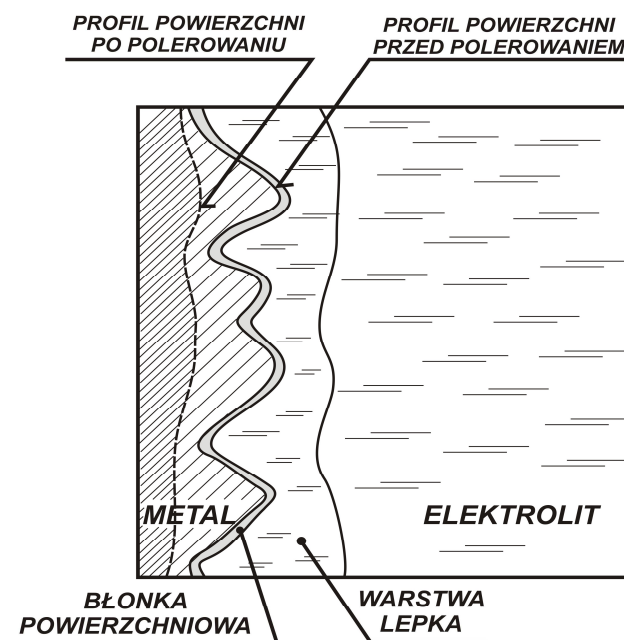
Proces polerowania elektrolitycznego opiera się na wykorzystaniu zjawiska elektrolizy i towarzyszących mu procesów elektrodowych.

Przepływ prądu przez elektrolit powoduje zakłócenie stanu równowagi elektrochemicznej w elektrolicie i powstanie polaryzacji elektrod. Polaryzacja stężeniowa jest wynikiem wzrostu stężenia kationów w otoczeniu anody i jego spadkiem wokół katody. Powoduje to powstanie na anodzie błony powierzchniowej, składającej się z tlenków metalu o grubości kilku Å i właściwościach pasywnych.

Według przyjętych hipotez proces polerowania – czyli usunięcia mikronierówności i wybliszczenia powierzchni związany jest z warstwą pasywną która nie dopuszcza do intensywnie trawiącego działania elektrolitu. Pomiędzy elektrolitem a warstwą pasywną znajduje się obszar znacznego stężenia produktów rozpuszczania metalu, składników elektrolitu i jonów metalu – zwany warstwą lepka. W porównaniu z elektrolitem ma ona znacznie większy opór elektryczny i dużą lepkość.

Właśnie jej obecność umożliwia wygładzanie powierzchni, powodując większą prędkość roztwarzania wierzchołków mikronierówności, nad którymi ma ona mniejszą grubość, a co za tym idzie mniejszy opór elektryczny. Nie bez wpływu na szybkość rozpuszczania metalu jest również kształt powierzchni czyli makrogeometria przedmiotu. Naroża, ostre krawędzie, wypukłości rozpuszczają się szybciej niż wgłębienia, wnęki. Przyczyną tego są niejednorodności pola elektrycznego nad wypukłymi i wklęsłymi fragmentami powierzchni.

Na rysunku 1 przedstawiono schemat warstwy powierzchniowej polerowanego przedmiotu.



Rys. 1. Schemat warstwy powierzchniowej metalu polerowanego elektrochemicznie

W przeprowadzonych badaniach przyjęto założenie, że dodatek środków powierzchniowo czynnych do elektrolitu zastosowanego w procesie polerowania elektrochemicznego może mieć istotne znaczenie w tworzeniu i właściwościach warstwy lepkiej oraz błonki powierzchniowej. Zmiana

ich właściwości ma istotny wpływ zarówno na przebieg jak i na efekty polerowania elektrochemicznego. W poprzednich pracach wykazano w badanych przypadkach wpływ na proces polerowania takich czynników jak mieszanie elektrolitu, zastosowanie ultradźwięków, zastosowanie prądu impulsowego [6].

Elektrolity

Dobierając skład elektrolitu należy brać pod uwagę następujące cechy, które dobry elektrolit powinien posiadać:

1. Zdolność tworzenia warstwy lepkiej i pasywnej.
2. Trwałość, czyli zdolność długotrwałej pracy i stałość składu chemicznego.
3. Brak niszczącego działania na obrabiany przedmiot przy wyłączonym prądzie.
4. Otrzymywanie powierzchni o wymaganej jakości przy zmianach parametrów procesu w szerokim zakresie.
5. Odpowiednia wgłębność procesu, istotna przy obróbce przedmiotów o skomplikowanym kształcie.

Skład elektrolitu dobierany jest w zależności od metalu poddawanego obróbce. Większość elektrolitów oparta jest na kwasie nadchlorowym HClO_4 i kwasie fluorowodorowym HF. Jako kolejne składniki wymieniany jest kwas siarkowy H_2SO_4 , octowy CH_3COOH , solny HCl, jak również glikole, alkohole i opcjonalne dodatki soli [5]. Przykładowe składy elektrolitów używanych w procesie polerowania tytanu i jego stopów zestawiono w tabeli 1.

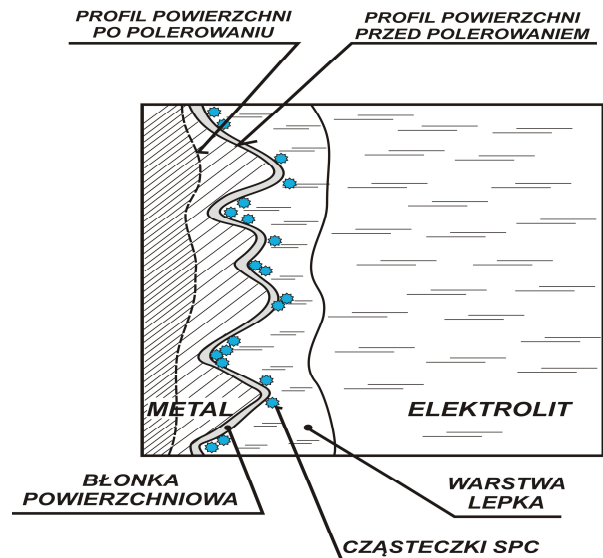
Tab.1. Elektrolity do polerowania elektrochemicznego stopów tytanu

	HF	H_2SO_4	Inne	Temp.	Prąd
1	10-18%	20-40%	CH_3COOH 42-62%		12V
2		~5 %	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ do 100 %	-10°C	34 V
3	160 ml		CrO_3 500g H_2O do 1 l	16-21°C	3-10 V
4	20-25%	60-65%	Gliceryna 10-20 %	23-35°C	0,7 A/dm ²

Zastosowanie środków powierzchniowo czynnych w polerowaniu elektrochemicznym

Dodatek środków powierzchniowo czynnych do elektrolitu powoduje zmiany we właściwościach zarówno elektrolitu jak i powstającej w procesie polerowania warstwy lepkiej. Środki powierzchniowo czynne mają za zadanie poprawić wygładzenie przedmiotu i zwiększyć połysk. W procesie elektrochemicznym dodatek SPC zwiększa energię aktywacji roztwarzanej elektrody. Cząsteczki SPC ulegają adsorpcji na powierzchni w określonym obszarze potencjałów, zależnym od potencjału ładunku zerowego. Kationy adsorbowane są głównie na powierzchni o ładunku ujemnym, aniony na powierzchni o ładunku dodatnim. Cząsteczki obojętne gromadzą się w obszarze potencjału ładunku zerowego. Adsorpcja jonów organicznych na powierzchni z dużym ładunkiem jest niemożliwa [3]. Cząsteczki SPC gromadzą się we wgłębieniach mikronierówności przedmiotu obrabia-

nego, zwalniając roztwarzanie wgłębieni materiału. Schematycznie działanie SPC przedstawia rysunek 2.

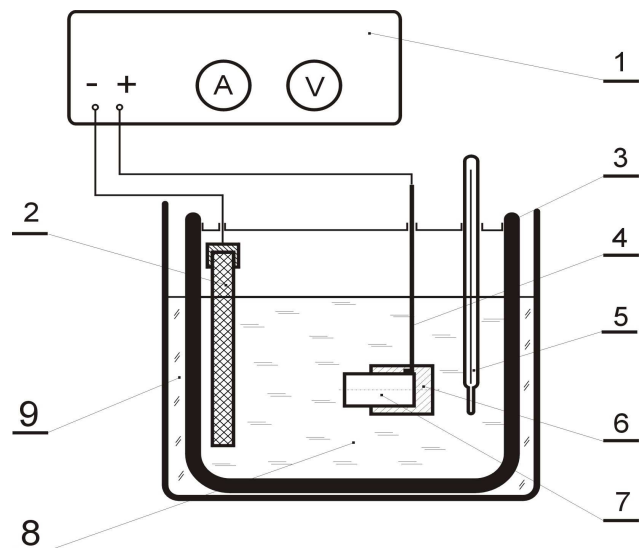


Rys. 2. Powierzchnia elektropolowana z dodatkiem SPC

Na rysunku 2 widoczne są cząsteczki SPC zaadsorbowane głównie we wgłębieniach mikronierówności. Takie ich nagromadzenie spowalnia roztwarzanie polerowanego materiału we wgłębieniach, przez co powierzchnia wygładza się szybciej.

Badania doświadczalne

Do prób polerowania elektrochemicznego przyjęto elektrolit nr 3, o składzie podanym w tabeli 1. Zastosowane zostały środki powierzchniowo czynne anionowe (sól sodowa siarczanu oksyetylowanego alkoholu laurylowego) oraz kationowe z grupy soli amoniowych. Ich dodatek do elektrolitu na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych został ustalony na 0,25%. Jako badanego materiału użyto stopu tytanu WT3-1 oraz tytanu technicznie czystego Ti99%. Polerowanie przeprowadzono na stanowisku schematycznie przedstawionym na rysunku 3.



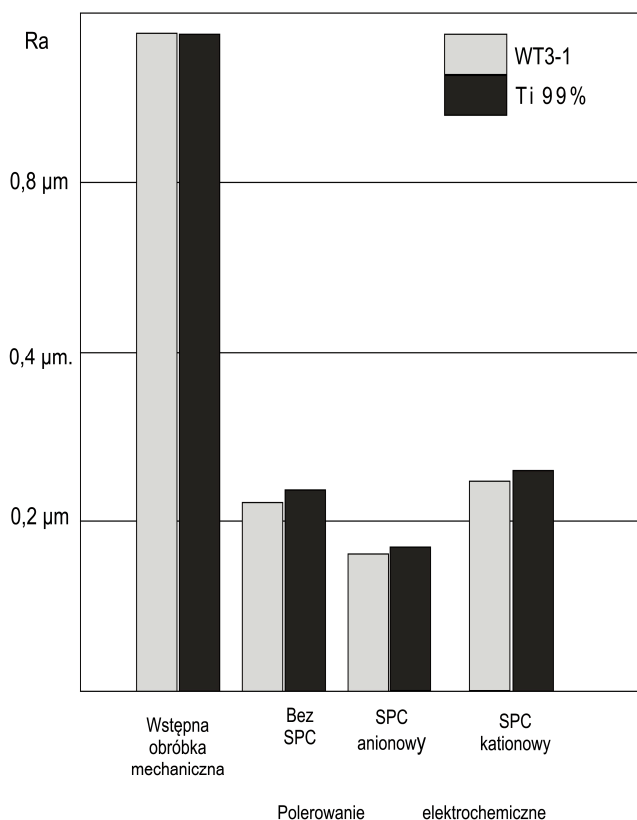
Rys. 3. Stanowisko do polerowania elektrochemicznego:

1. zasilacz; 2. katoda; 3. zbiornik elektrolitu; 4. przewód zasilający;
5. termometr; 6. uchwyt gumowy; 7. próbka; 8. elektrolit; 9. łożnia wodna

Dodatek środków powierzchniowo czynnych zmienił w znaczący sposób opór elektrolitu. Pomiar porównawczy oporu zostały wykonane pomiędzy zanurzonymi w elektrolicie elektrodami miedzianymi, umieszczonymi w odległości 10 mm od siebie. Dla elektrolitu bazowego E_0 wyniósł on 34Ω , dla elektrolitu z anionowym środkiem powierzchniowo czynnym E_A wynosi 70Ω , zaś elektrolit z dodatkiem kationowego SPC (E_K) ma opór aż 410Ω .

Podczas prób polerowania elektrochemicznego wystąpił spadek natężenia prądu z pierwotnych 10A w elektrolicie E_0 , poprzez 8A dla E_A i 4,5A dla E_K . W obu elektrolitach z dodatkiem SPC następował szybszy wzrost temperatury, zwłaszcza dla elektrolitu E_K . W końcowej fazie polerowania dochodziło do miejscowego wrzenia elektrolitu E_K przy powierzchni próbek, co skutkowało pojawianiem się matowych smug na powierzchni. Zjawisko znacznego wzrostu temperatury należy wiązać ze znacznym wzrostem oporności elektrolitu.

Polerowanie wszystkich próbek przeprowadzone zostało w takim samym czasie, wynoszącym 1 minutę. dla poszczególnych próbek wykonane zostały pomiary chropowatości powierzchni i oceniony połysk na podstawie wzorców. Dla technicznie czystego tytanu uzyskano gorsze rezultaty niż dla stopu WT3-1 zarówno wskaźników chropowatości jak i połysku. Wyniki pomiarów chropowatości przedstawiono schematycznie na wykresie na rysunku 4.

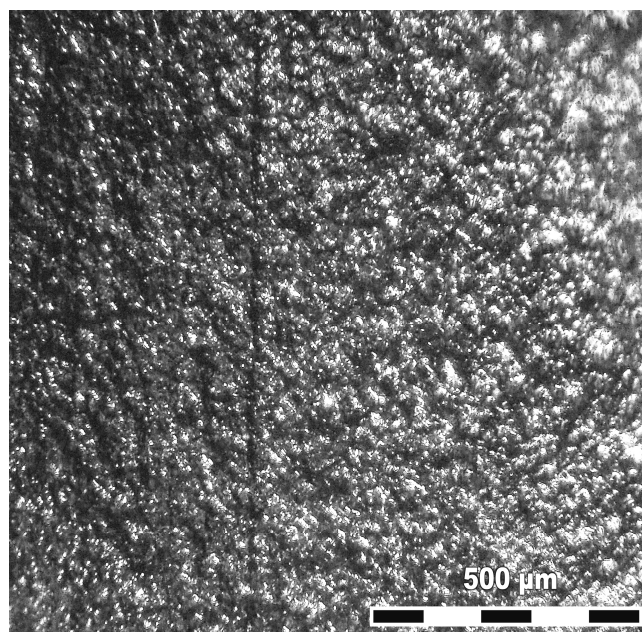


Rys. 4. Zestawienie chropowatości badanych próbek

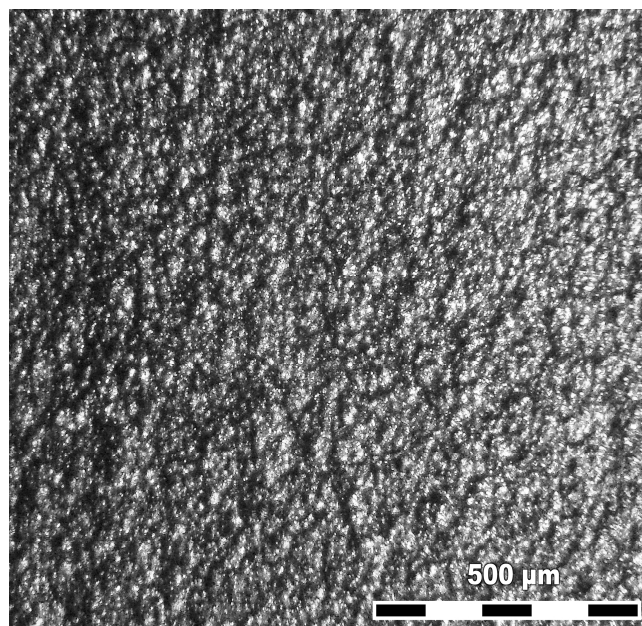
Chropowatość powierzchni po polerowaniu uległa zmniejszeniu w stosunku do chropowatości po obróbce poprzedzającej. Dodatek anionowego SPC poprawił zarówno osiągniętą chropowatość jak i połysk powierzchni. Dodatek kationowego środka powierzchniowo czynnego wpłynął negatywnie na rezultaty obróbki. Mimo że otrzymano chropowatości powierzchni nieznacznie gorsze, znacznemu pogorszeniu uległ połysk powierzchni. Takie wyniki przeprowadzonych prób można tłumaczyć tym, że anionowy

środek powierzchniowo czynny adsorbowany jest na anodzie, czyli na powierzchni przedmiotu obrabianego a co za tym idzie ma większy wpływ na przebieg procesu elektropolerowania.

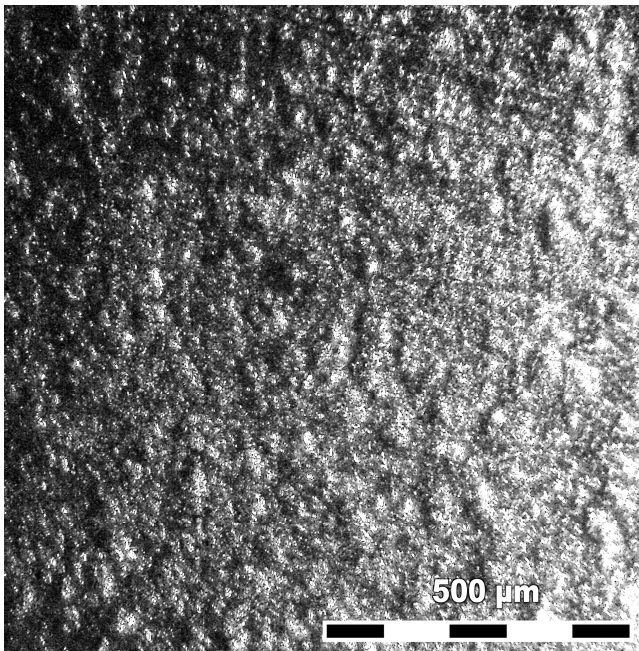
Na rysunkach 5-7 przedstawiono przykładowe fotografie powierzchni stopu WT3-1. Są na nich widoczne różnice struktury geometrycznej powierzchni przed polerowaniem i po polerowaniu w różnych elektrolitach. Na rysunku 6 na powierzchni polerowanej z dodatkiem anionowego SPC widać bardziej równomierne usunięcie wierzchołków mikro nierówności niż w przypadku zastosowania kationowego SPC (rys. 7). Przykładowy profilogram powierzchni polerowanej w elektrolicie z dodatkiem anionowego SPC przedstawia rysunek 8. Podobne rezultaty, różniące się nieznacznie wartościami chropowatości uzyskano dla Ti 99%.



Rys. 5. Powierzchnia stopu WT3-1 po obróbce plastycznej



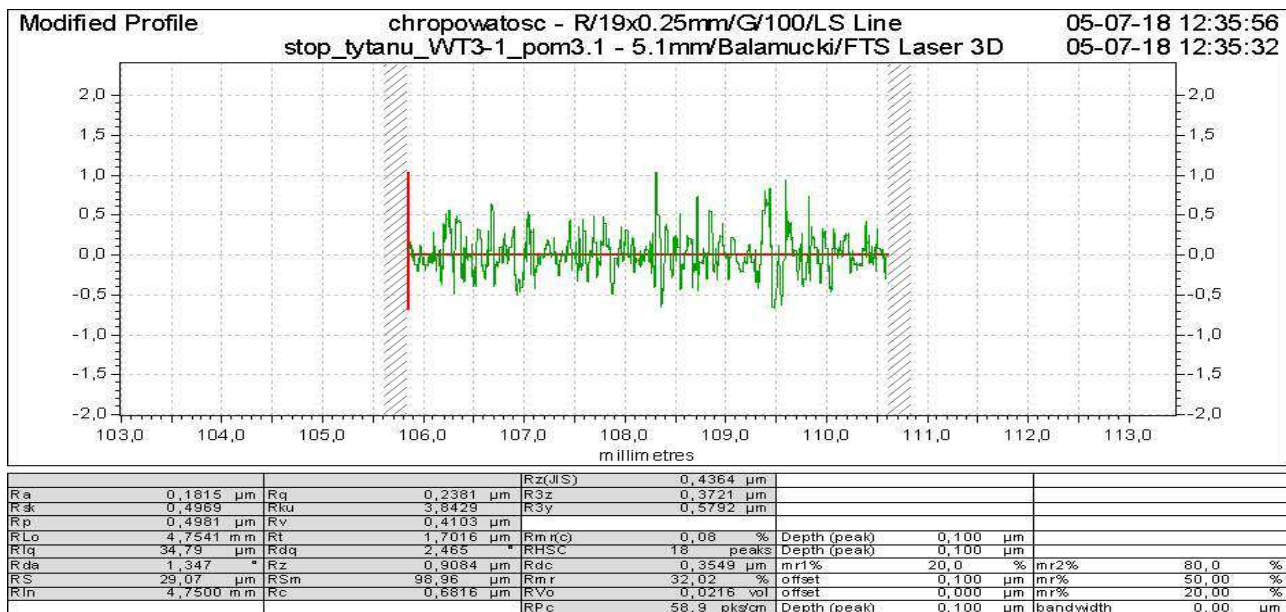
Rys. 6. Powierzchnia stopu WT3-1 po polerowaniu elektrochemicznym w elektrolicie z dodatkiem anionowego SPC



Rys. 7. Powierzchnia stopu WT3-1 po polerowaniu elektrochemicznym w elektrolicie z dodatkiem kationowego SPC

Rys. 8. Przykładowy profilogram powierzchni stopu WT3-1 polerowanego elektrochemicznie w elektrolicie z dodatkiem anionowego SPC

1. Abramzon A. A., Powierzchniowo-aktywne wieszczestwa, swojstwa i primienienije, „Chimja”, Leningrad 1981.
2. Domański W. Wpływ preparatów powierzchniowo czynnych na poprawę warunków bezpieczeństwa i higieny pracy podczas procesu galwanicznego chromowania., Chemia i technologia środków powierzchniowo czynnych, IX Konferencja naukowa, Polanica Zdrój 1988.
3. Hryniewicz T., Fizykochemiczne i technologiczne podstawy procesu elektropolowania stali. Wydawnictwo Uczelniane WSI, Koszalin 1989.
4. Hryniewicz T., Rokosz K., Polarization Characteristics of Magneto-electropolishing Stainless Steels, Materials Chemistry and Physics, 2010, Vol 122(1), 169-174
5. Praca zbiorowa, Poradnik galwanotechnika, WNT, Warszawa 2002
6. Pszondo J., Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2004.
7. Zaborski S., Sudzik A. Wpływ rodzaju prądu elektrycznego na efekty polerowania elektrochemicznego metali szlachetnych. Artykuł SNOE, Warszawa 2008.
8. Zaborski S., Sudzik A., Kołodziej M., Wspomaganie procesu polerowania elektrochemicznego stopów tytanu. Mechanik, 8-9, 476-485/706, 2013.



Podsumowanie

Polerowanie elektrochemiczne jest znaną od dawna i stale ulepszaną metodą obróbki wykończeniowej. Zastosowanie w procesie polerowania środków powierzchniowo czynnych wpływa korzystnie na efekty obróbki w porównaniu z obróbką w elektrolitach bazowych. Przeprowadzone próby wykazały, że dodatek anionowego środka powierzchniowo czynnego polepszył jakość uzyskanej powierzchni, czego nie można powiedzieć o dodatku kationowego SPC. Uwagę w dalszych badaniach należy skupić na doborze odpowiedniego SPC i ewentualnego łączenia z innymi metodami wspomaganie procesu.

LITERATURA