ANDRZEJ GOŁĄBCZAK

Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa we Włocławku

Ekologiczne i technologiczne aspekty doboru elektrolitów w procesie elektrochemicznego ostrzenia ściernic

**Ecological and technological aspects of selected
electrolytes during dressing of grinding wheels**

Streszczenie:

W artykule zaprezentowano wybrane problemy ekologiczne i technologiczne doboru ekologicznych elektrolitów o małym stężeniu związków chemicznych w procesie elektrochemicznego ostrzenia ściernic supertwardych ze spoiwem metalowym. Przedstawiono istotę elektrochemicznego ostrzenia ściernic z udziałem tych elektrolitów oraz badania elektrochemiczne i rentgenometryczne produktów erozji w tym procesie. Wyniki badań obejmują ustalenie przebiegu reakcji elektrochemicznych w procesie anodowego roztworzenia składników metalowego spoiwa ściernicy i szlifowanych materiałów, identyfikację produktów erozji elektrochemicznej oraz ocenę skuteczności ostrzenia ściernic.

Abstract: In the paper selected ecological and technological problems of selection of ecological electrolytes with low concentration of chemical compounds during electrochemical dressing of grinding wheels with metal bond have been presented. Also criterion of electrochemical dressing of grinding wheels using mentioned above electrolytes and electrochemical and X-ray investigations of erosion products during this process have been depicted. Investigation results concern determination of running electrochemical reactions in process of anodic dissolution of compounds of metallic bond of grinding wheel and grinding materials and identification of electrochemical erosion products and assessment of dressing of grinding wheels.

Słowa kluczowe: ściernice supertwarde; ostrzenie elektrochemiczne; elektrolity ekologiczne; reakcje elektrochemiczne; produkty erozji elektrochemicznej

Keywords: superhard grinding wheels; electrochemical dressing; ecological electrolytes; electrochemical reactions; electrochemical erosion products

1. Wprowadzenie

Ściernice ze ścierniw supertwardych (np. diamentu naturalnego – CD i syntetycznego – SD lub regularnego azotku boru – CBN) spojone spoiwem metalowym spełniają w najwyższym stopniu współczesne wymagania stawiane procesom szlifowania, zwłaszcza w procesach dokładnej obróbki trudno skrawalnych stopów metalowych lub kompozytów. Racjonalne i ekonomiczne wykorzystanie tych ściernic warunkowane jest pokonaniem trudności związanych z ukształtowaniem ich makro i mikrogeometrii w procesie ostrzenia, zarówno u wytwórców jak i użytkowników ściernic. Trudności te wynikają głównie ze specyficznych właściwości fizyko-mechanicznych tych ściernic, w tym zwłaszcza dużej twardości ścierniwa i wytrzymałości metalowego spoiwa. Analiza publikacji źródłowych oraz wyniki badań własnych wskazują na istotne znaczenie erozyjnych metod ostrzenia ściernic supertwardych w rozwiązywaniu trudności kształtowania właściwości skrawnych ściernic supertwardych [4, 6].

Wśród metod ostrzenia ściernic supertwardych bardzo atrakcyjne i efektywne są metody elektrochemiczne, w tym zwłaszcza opracowana przez autora metoda elektrochemicznego ostrzenia z zastosowaniem prądu przemiennego AECG [3, 4, 5]. Niedogodnością metod elektrochemicznych jest jednak konieczność stosowania roztworów elektrolitów o dużym stężeniu związków chemicznych (15÷40%). Obecność roztworów elektrolitów stwarza istotne uciążliwości dla środowiska naturalnego i otoczenia, w tym m.in.: korozyjne działanie elektrolitów na zespoły szlifierek, szkodliwość dla obsługi szlifierki i otoczenia, ograniczenia ekologiczne podczas utylizacji zużytych roztworów elektrolitów i powstających odpadów szlifowania [7, 8, 9, 10]. Stopień uciążliwości roztworów elektrolitów zależy w głównej mierze od ich składu chemicznego i stężenia związków chemicznych. W celu ograniczenia tych uciążliwości dokonano pogłębionej analizy teoretycznej oraz przeprowadzono badania doświadczalne w zakresie doboru nietoksycznych związków chemicznych w roztworze elektrolitu, zmniejszenia stężenia tych związków w elektrolicie oraz zastosowania dodatków ochronnych zmniejszających korozyjność zespołów konstrukcyjnych szlifierki. W artykule zaprezentowano wybrane wyniki badań, które dotyczą doboru składu chemicznego nisko stężonych roztworów elektrolitów, ustalenia przebiegu reakcji elektrochemicznych w procesie anodowego roztwarzania składników metalowego spoiwa ściernicy i szlifowanych materiałów, rentgenometrycznej identyfikacji powstających produktów erozji elektrochemicznej oraz oceny skuteczności ostrzenia ściernic.

2. Metoda elektrochemicznego ostrzenia ściernic z udziałem prądu przemiennego

Prace badawcze prowadzone przez autora doprowadziły do opracowania elektrochemicznej metody ostrzenia ściernic supertwardych z udziałem prądu przemiennego i w obecności specjalnie dobranych roztworów elektrolitów o małym stężeniu związków chemicznych

(około 5%) [3, 5, 6]. Schemat procesu elektrochemicznego ostrzenia ściernic supertwardych przedstawiono na rysunkach 1-2. Proces ostrzenia czołowej ściernicy supertwardej polega na anodowym roz-twarzaniu metalowego spoiwa – 5 i produktów zalepiających czynną powierzchnię ściernicy (CPS) – 6, przy udziale prądu przemiennego do-prowadzonego z zasilacza prądu – 1 do dwóch elektrod węglowych – 2. Roztwarzanie składników ściernicy (spoiwa metalowego i produktów zalepiających CPS) zachodzi w szczelinie międzyelektrodowej – S, do której doprowadzony jest pod ciśnieniem nisko stężony roztwór elek-trolitu – E o specjalnie dobranym składzie chemicznym.

Rys. 1. Schemat ostrzenia ściernicy metodą elektrochemiczną prądu przemiennego ECDG-AC: 1 – zasilacz prądu przemiennego, 2 – elektrody węglowe, 3 – korpus ściernicy, 4 – ziarna ściernic, 5 – metalowe spoiwo, 6 – produkty zalepiające czynną powierzchnię ściernicy; V_s – prędkość ściernicy, S – szczelina międzyelektrodowa, L_E – odległość pomiędzy elektrodami.

Proces anodowego roztwarzania składników ściernicy ma charakter cykliczny, ponieważ prąd przemienny zmienia warunki polaryzacji ściernicy, która przemiennie staje się anodą lub katodą, adekwatnie do częstotliwości zmian prądu przemiennego (rys. 2).

Rys. 2. Zastępczy schemat elektryczny procesu ostrzenia ściernic metodą ECDG-AC (a), przebieg zmian napięcia na elektrodach (b i c), R_e – rezystancja elektrolitu, R_s – rezystancja ściernicy.

Roztwarzanie składników ściernicy zachodzi w okresach dodatniej polaryzacji ściernicy (kiedy jest anodą). W okresach ujemnej polaryzacji ściernicy (kiedy jest katodą) zachodzi tzw. polaryzacja katodowa ściernicy, sprzyjająca zrywaniu z CPS warstwy pasywnej (tlenków metali, soli stałych itp.) powstającej w procesie anodowym. Usuwanie warstwy pasywnej z CPS jest korzystnym procesem, ponieważ zwiększa ona opór polaryzacyjny w szczelinie międzyelektrodowej, który spowalnia prędkość roztwarzania składników ściernicy i zmniejsza wydajność ostrzenia. Głównymi zaletami metody ECDG-AC są m.in.: bezkomutatorowe doprowadzenie napięcia do ściernicy, niższy koszt zasilacza prądowego, aktywacja katodowa ostrzonej

ściernicy oraz zastosowanie elektrolitów o małym stężeniu związków chemicznych, charakteryzujących się znikomą uciążliwością dla otoczenia i środowiska naturalnego

3. Dobór roztworów elektrolitów

Dobór składu chemicznego i stężenie roztworów elektrolitów stosowanych w procesie elektrochemicznego ostrzenia ściernic uwarunkowany jest wieloma wzajemnie wykluczającymi się kryteriami. Są to m.in.: dobre właściwości elektrochemiczne elektrolitu, mała uciążliwość dla otoczenia i środowiska (np. w aspekcie utylizacji zużytych elektrolitów i produktów ostrzenia, ograniczenia korozyjności zespołów szlifierki, zagrożenia pożarowego), bezpieczeństwo pracy, koszty elektrolitów i okres ich trwałości [6, 7, 8, 9]. Spełnienie wszystkich wymienionych kryteriów jest bardzo trudnym i złożonym zadaniem badawczym. W związku z tym skupiono się nad doбором elektrolitów spełniających najistotniejsze wymagania, a mianowicie: zmniejszenie uciążliwości dla środowiska i otoczenia, ograniczenie korozyjności zespołów szlifierki oraz zapewnienie skuteczności ostrzenia ściernic. Działania zmierzające do ograniczenia uciążliwości elektrolitów dla środowiska i otoczenia polegały na wyeliminowaniu z ich składu chemicznego związków toksycznych i niebezpiecznych (np.: azotynów i chromianów). Ograniczenie korozyjności zespołów szlifierki osiągnięto poprzez zmniejszenie stężenia związków chemicznych w roztworze (do około 5%) oraz zastosowanie dodatków ochronnych. Przeprowadzone badania umożliwiły opracowanie pięciu wieloskładnikowych roztworów elektrolitów [3, 5], których właściwości fizyko-chemiczne przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizyko-chemiczne roztworów elektrolitów.

Lp.	Skład chemiczny i właściwości elektrolitu	Nr roztworu elektrolitu				
		R1	R2	R3	R4	R5
1.	Skład chemiczny	NaCl, KNO ₂ , KNO ₂ ,KNO ₃ , CaCO ₃	NaCl, KNO ₂ , KNO ₂ ,KNO ₃ , Na ₂ CO ₃	NaCl, KNO ₃ , Na ₂ O ₃ ,	NaCl, KNO ₂ , KNO ₂ ,KNO ₃ , Na ₂ CO ₃	NaCl, KNO ₃ , Na ₂ O ₃ ,
2.	Stężenie roztworu (%)	5	5	5	5	5
3.	Dodatek ochronny (%)	–	–	0,5	1	–
4.	Gęstość elektrolitu (g/cm ³)	1,04	1,039	1,039	1,042	1,043
5.	pH elektrolitu	9,7	10,81	10,80	10,81	10,90

4. Badania roztworów elektrolitów w procesie ECDG-AC

Celem prezentowanych badań było określenie warunków równowag elektrochemicznych, ustalenie minimalnej gęstości prądu roztwarzania tych metali i prędkości roztwarzania metali wchodzących w skład spoiwa i produktów szlifowania w dobranych roztworach elektrolitów oraz ocena korozyjnego działania elektrolitów na zespoły konstrukcyjne szlifierki. Badania polegały na roztwarzaniu próbek metali wchodzących w skład spoiwa i szlifowanych materiałów oraz wykonaniu pomiarów chronowoltamperometrycznych [1, 2, 8, 9]. Zakres badań obejmował roztwarzanie metali Cu, Sn i Ag – wchodzących w skład spoiwa ściernicy (S3012 175x6x3x32 D125/100 C75 M100) oraz Co, Ti i W – metali wchodzących w skład szlifowanych węglików spiekanych, a także badania rentgenometryczne powstających produktów erozji.

Przydatność dobranych elektrolitów oceniano na podstawie prędkości roztwarzania poszczególnych metali. Wskaźnikiem charakteryzującym prędkość roztwarzania metali w elektrolitach była wartość gęstości prądu, przy której ustala się równowaga pomiędzy reakcjami anodowego roztwarzania metali i katodowej redukcji składników elektrolitu (rys. 3). Podstawą do wyznaczenia

potencjałów równowagi i prądu roztwarzania były opracowane woltamperogramy cykliczne i wykresy zależności Tabela [1, 2, 8].

Porównawczą ocenę wpływu poszczególnych elektrolitów na prędkość roztwarzania składników metalowego spoiwa ściernicy przedstawiono na wykresach (rys. 4–5). Analiza wykresów wskazuje, że skład chemiczny roztworów elektrolitów oraz zastosowany dodatek ochronny (występujący w elektrolitach R3 i R4) mają istotny wpływ na prędkość roztwarzania składników ściernicy. Dotyczy to w szczególności prędkości roztwarzania Cu i Sn – składników spoiwa ściernicy oraz Co – metalu wiążącego węgliki spiekane zalepiające CPS. Prędkość roztwarzania tych metali w dobranych elektrolitach zmieniała się prawie trzykrotnie, a największą jej wartość uzyskano dla elektrolitu R5. Wpływ pozostałych elektrolitów na prędkość roztwarzania metali można uszeregować w następującej kolejności: R1, R2, R3 i R4.

Przeprowadzone badania wykazały, że dobrane elektrolity zapewniają roztwarzanie wszystkich metali wchodzących w skład spoiwa ściernicy (Ag, Cu, Sn) i produktów zalepiających CPS (Co, W), co warunkuje ich przydatność w rzeczywistych warunkach procesu ECDG-AC. Wyjątkiem jest tu tytan, który wskutek pasywacji wytwarza na CPS warstwę tlenków. Roztworzenie wszystkich składników spoiwa i ściernicy oraz kobaltu, który jest metalem wiążącym węgliki spiekane (WC i TiC), spowoduje także zrywanie tlenków tytanu z CPS w procesie ECDG-AC. Ten fakt został potwierdzony w badaniach rentgenograficznych produktów reakcji elektrochemicznych powstających w procesie ECDG-AC (rys. 6).

Rys. 3. Wykresy chronopotencjometryczne roztworzenia składników ściernicy i szlifowanych materiałów: a) miedź, b) cyna, c) srebro, d) tytan, e) kobalt, f) wolfram; elektrolit R3.

Ocena korozyjnego działania elektrolitów na zespoły szlifierki polegała na określeniu prędkości korozji żelaza w tych elektrolitach (rys. 5). Badania wykazały, że najmniejszą prędkość korozji uzyskano dla elektrolitów R3 i R4 zawierających dodatek ochronny (w ilości około 0,5÷1%). Ograniczenie korozyjnego działania elektrolitów na zespoły konstrukcyjne szlifierki uzyskano m.in. przez zastosowanie roztworów alkalicznych o wysokim pH ($\text{pH} > 9,4$), zmniejszenie stężenia związków chemicznych w roztworze oraz stosowanie związków ochronnych.

Rys. 4. Wpływ rodzaju elektrolitu na prędkość roztwarzania metali: a) wchodzących w skład spoiwa ściernicy, b) wchodzących w skład produktów zalepiających CPS.

Rys. 5. Wpływ rodzaju roztworu elektrolitu na prędkość korozji żelaza.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów chronowoltamperometrycznych oraz analizy uzyskanych wyników ustalono, że minimalna gęstość prądu, przy której roztwarzaniu ulegają wszystkie metale wchodzące w skład ściernicy wynosi około $0,3 \text{ A/cm}^2$ (rys. 3). Ten fakt został także potwierdzony w badaniach rentgenograficznych identyfikujących produkty reakcji elektrochemicznych przedstawionych na wykresach (rys. 6).

Rys. 6. Dyfraktogramy produktów erozji składników ściernicy: a) miedź – próbka, b) miedź – osad z elektrolitu, c) cyna, d) srebro, e) kobalt, f) tytan, elektrolit R3.

5. Przebiegi reakcji elektrochemicznych i identyfikacja produktów erozji

Analiza przebiegu reakcji elektrochemicznych dotyczyła procesu roztwarzania wszystkich metali wchodzących w skład spoiwa ściernicy (S3012 175x6x3x32 D125/100 C75 M100) oraz produktów szlifowania zalepiających CPS przy szlifowaniu węglików spiekanych (S20S). Próby roztwarzania tych metali przeprowadzono w skali laboratoryjnej, stosując do pomiaru elektrolizer potencjostat/galwanostat (ECO CHEMIE) oraz metodę chronowoltamperometrii [1, 2, 8, 9]. Przykładowe wykresy chronopotencjometryczne roztwarzania tych metali w dobranym roztworze elektrolitu (R3) przedstawiono na rysunku 4. Obrazują one przebiegi zmian potencjałów elektrody $E(t)$ w czasie roztwarzania, odpowiadającym rzeczywistemu okresowi ostrzenia ściernic metodą ECD-AC (tj. około 15min).

5. 1. Roztwarzanie miedzi

Analiza zmian potencjału elektrody (próbki) wskazuje, że przy najmniejszej gęstości prądu ($0,003 \text{ A/cm}^2$) zachodzą reakcje roztwarzania miedzi do jej jonów Cu^+ i Cu^{2+} , które tworzą ze składnikami roztworu produkty reakcji (rys. 3a). Obserwacja otoczenia elektrody wykazała powstawanie niebieskiego osadu (CuCl_2). Po zakończeniu procesu roztwarzania na powierzchni elektrody widoczny był także osad koloru białego (CuCl). Znaczna część powstających produktów zsuwała się z powierzchni elektrody opadając na dno elektrolizera. Produkty te po całkowitej sedymentacji zmieniały barwę na brunatno-brązową. Identyfikacja rentgenograficzna powstałych produktów (rys. 6a i 6b) wykazała, że na powierzchni elektrody powstawały głównie związki CuCl i $3\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCl}_2$, natomiast w osadzie z roztworu elektrolitu (po sedymentacji i wysuszeniu) związki: Cu_2O , CuO oraz $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\text{H}_2\text{O}$. Uwzględniając wyniki analizy procesu anodo-

wego roztwarzania miedzi ustalono następujące reakcje elektrochemiczne (1÷8):

Z przedstawionych reakcji i pomiarów rentgenograficznych wynika, że po stosunkowo krótkim czasie (około 5h) pozostawiania produktów reakcji (osadu) w roztworze elektrolitu następuje ich przekształcenie głównie w tlenki miedzi oraz złożony związek $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\text{H}_2\text{O}$. Ten kierunek przemian reakcji jest korzystny z punktu widzenia trwałości roztworu elektrolitu oraz możliwości jego regeneracji. Zidentyfikowana w produktach reakcji niewielka ilość związku $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\text{H}_2\text{O}$ może wskazywać na nieznaczne obniżenie stężenia jonów Cl^- i OH^- w roztworze elektrolitu.

5.2. Roztwarzanie cyny

Analiza przebiegu zmian potencjału $E(t)$ (rys. 3b) pozwala stwierdzić, że już przy najniższej gęstości prądu roztwarzania ($i = 0,0038 \text{ A/cm}^2$) zachodzą reakcje powstawania jonów Sn^{+2} i Sn^{+4} . Przy tej gęstości prądu wartości potencjałów odpowiadają w przybliżeniu potencjałom standardowym (dla Sn^{+2} $E = -0,23\text{V}$ i Sn^{+4} $E = 0,382\text{V}$). Podczas tych reakcji na powierzchni elektrody powstał biały gąbczasty osad. Zwiększenie gęstości prądu roztwarzania (do $i = 0,048\text{A/cm}^2$) powo-

duje wzrost potencjału elektrody, a po czasie polaryzacji około 600 s obserwuje się prawie całkowite rozтворzenie na granicy zanurzenia w roztworze elektrolitu. Na powierzchni elektrody powstał biały porowaty osad, utworzony przez tlenki i wodorotlenki cyny, których obecność potwierdziła także analiza rentgenograficzna (rys. 6c). Uwzględniając powyższe wyniki, zaproponowano następujące reakcje (9÷16):

Z przedstawionych reakcji wynika, że produktami procesu roztwarzania cyny są stwierdzone w pomiarach rentgenograficznych tlenki cyny i wodorotlenek cyny $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Przedstawione reakcje anodowego roztwarzania cyny wskazują na możliwość obniżania się stężenia jonów OH^- w elektrolicie.

5.3. Roztworzenie srebra

Charakterystyki zmian potencjału $E(t)$ (rys. 3c) wskazują, że dla małych gęstości prądu ($i = 0,001 \div 0,0025 \text{ A/cm}^2$) potencjały elektrody są stałe, a ich wartości odpowiadają reakcji elektrodowej srebra w obecności jonów Cl^- i OH^- . W tym przypadku na powierzchni elektrody stwierdzono powstawanie szarego, dobrze przylegającego osadu chlorku srebra (elektroda chloro-srebrna). Podwyższenie gęstości

prądu do 0,16 A/cm² powodowało wzrost potencjału do około 0,55V, odpowiadającego anodowemu roztwarzaniu srebra. Równocześnie nie stwierdzono obecności jonów srebra w roztworze elektrolitu. Przy podwyższonych gęstościach prądu zaobserwowano tworzenie się białego osadu dyfundującego w głąb roztworu. Mogą go tworzyć związki AgCl lub Ag₂CO₃. Ich obecność potwierdziła analiza rentgenograficzna produktów roztwarzania na powierzchni elektrody oraz osadu w roztworze elektrolitu (rys. 6d). Podstawowym składnikiem osadu z roztworu elektrolitu jest AgCl oraz niewielka ilość AgO. Dla analizowanego procesu anodowego roztwarzania srebra zaproponowano następujące reakcje elektrochemiczne (17÷23):

Uzyskane wyniki pomiarów rentgenograficznych oraz przebieg reakcji elektrochemicznych wskazują, że proces anodowego roztwarzania srebra może prowadzić do niewielkiego obniżenia się stężenia jonów Cl⁻ w roztworze elektrolitu, ponieważ głównym produktem reakcji jest AgCl.

5.4. Roztwarzanie kobaltu

Charakterystyki zmian potencjału elektrody kobaltu E(t) (rys. 3e) wskazują, że przy małej gęstości prądu jego potencjał roztwarzania jest ujemny. Na powierzchni próbki obserwowany jest różowy osad, który dyfunduje w głąb roztworu elektrolitu, co wskazuje na możli-

wość powstawania wodorotlenku kobaltu. Zwiększenie gęstości prądu do wartości $i = 0,293 \text{ A/cm}^2$ powoduje roztwarzanie kobaltu do jonów Co^{3+} . Przy tej gęstości prądu obserwowano szybkie zrywanie produktów roztwarzania z powierzchni próbki, a po czasie polaryzacji około 500 s gwałtowny wzrost potencjału oraz całkowite roztwarzanie próbki na granicy jej zanurzenia w elektrolicie.

Przebieg procesu roztwarzania wskazuje, że produktami reakcji elektrochemicznych mogą być: chlorek kobaltu, trudno rozpuszczalny wodorotlenek kobaltu oraz węglan kobaltu. Pomiary rentgenograficzne produktów roztwarzania (rys. 6e) potwierdziły obecność dwóch pierwszych związków, tj. CoCl_2 i Co(OH)_2 . Uwzględniając wyniki analizy procesu roztwarzania kobaltu, można zaproponować następujące reakcje 24÷32):

Analiza przedstawionych reakcji wskazuje na możliwość zmniejszania się w roztworze elektrolitu jonów OH^- i Cl^- .

5.5. Roztworzenie węgla tytanu

Charakterystyki zmiany potencjału $E(t)$ (rys. 3d) pozwalają stwierdzić, że przy małej gęstości prądu na powierzchni elektrody

powstaje warstwa tlenkowa. Powierzchnia próbki pokrywa się bowiem nalotem o białym zabarwieniu. Obecność tlenku tytanu potwierdziły także badania rentgenograficzne (rys. 6f). Dla procesu roztwarzania tego związku można zaproponować reakcję jego rozpadu:

Proces roztwarzania tytanu prowadzący do powstania jego tlenków może przebiegać wg następujących reakcji (34 ÷ 39):

Powstające w wyniku reakcji tlenki tytanu wskazują na jego pasywację, ponieważ jony tego metalu powstają przy ujemnych wartościach potencjału. Można więc oczekiwać ich obecności w roztworze elektrolitu.

5.6. Roztwarczanie węgliku wolframu

Charakterystyki zmiany potencjału $E(t)$ (rys. 3f) wskazują, że dla małych gęstości prądu występuje ujemny potencjał elektrody. Jego wartość wynosząca $-0,25\text{V}$ odpowiada reakcji jonizacji wolframu. Wzrost gęstości prądu powoduje pasywację powierzchni próbki, analogicznie jak w przypadku tytanu. Proces roztwarzania węgliku wolframu powoduje rozpad tego związku do kwasu wolframowego i dwutlenku węgla. Przebieg reakcji chemicznej tego rozpadu opisuje równanie:

W procesie roztwarzania próbki wolframu stwierdzono powstawanie na powierzchni elektrody ciemnego nalotu (warstwy tlenkowej) oraz stosunkowo wysoki potencjał anodowy (około 2,5 V) występujący już przy niewielkiej gęstości prądu. Wynika zatem, że wolfram w tym procesie ulega pasywacji. Możliwe są następujące reakcje wolframu w badanym roztworze elektrolitu:

Z przedstawionych reakcji wynika, że produktami roztwarzania węgla wolframu będą tlenki wolframu oraz wydzielający się dwutlenek węgla. Badania wykazały, że anodowemu roztwarzaniu ulegają wszystkie metale wchodzące w skład spoiwa ściernicy (Ag, Cu, Sn) oraz kobalt, który jest metalem wiążącym dla węglików spiekanych (TiC – Co i WC – Co) zalepiających CPS. W następstwie roztwarzania kobaltu węgliki TiC i WC ulegają rozpadowi głównie do CO_2 i tlenków metali składowych, pasywnych względem roztworu. Ich pasywność nie wpływa jednak na utrudnienie procesu ostrzenia ściernicy, bowiem roztwarzanie metali spoiwa ściernicy (Ag, Cu, Sn) oraz kobaltu powoduje ich zrywanie z CPS.

Podstawowymi produktami reakcji elektrochemicznych w procesie roztwarzania są: chlorki, tlenki oraz węglany roztwarzanych metali. Wymienione związki chemiczne występują w roztworze elektrolitu głównie w postaci osadów dających się łatwo odfiltrować, co jest bardzo korzystne przy regeneracji roztworu i utylizacji odpadów z procesu ostrzenia ściernic. Wykazano, że w procesie anodowego roztwarzania metali może występować obniżenie stężenia jonów Cl^- i OH^- w roztworze elektrolitu. Ten ujemny efekt można eliminować przez

uzupełnianie roztworu elektrolitu odpowiednimi związkami, kontrolując przy tym stężenie jonów i pH elektrolitu [4].

5. Podsumowanie

Prezentowane badania potwierdzają możliwość zastosowania w procesie elektrochemicznego ostrzenia ECDG-AC ściernic supertwardych roztworów elektrolitów o małym stężeniu związków chemicznych.

Ustalony skład chemiczny niskostężeniowych roztworów elektrolitów (zawierających około 5% związków chemicznych) zapewnia wymaganą skuteczność procesu ostrzenia ściernic metodą ECDG-AC. Roztwory elektrolitów charakteryzują się znacznie mniejszą szkodliwością dla środowiska naturalnego i otoczenia oraz małą korozyjnością zespołów szlifierki.

Badania elektrochemiczne umożliwiły opracowanie przebiegu reakcji elektrochemicznych w procesie ostrzenia ściernic metodą ECDG-AC, natomiast badania rentgenometryczne identyfikację powstających produktów erozji elektrochemicznej. Wykazano, że anodowemu roztwarzaniu ulegają wszystkie metale wchodzące w skład metalowego spoiwa ściernicy i szlifowanych materiałów. Podstawowymi produktami zachodzących reakcji elektrochemicznych są chlorki, tlenki, wodorotlenki i węglany roztwarzanych metali. Wymienione związki chemiczne występują w roztworze elektrolitu głównie w postaci osadów, dających się łatwo odfiltrować. Analizy chemiczne nie ujawniły obecności związków chemicznych uciążliwych dla środowiska naturalnego lub szkodliwych dla obsługi szlifierki i otoczenia.

Wyniki badań potwierdziły możliwość ograniczenia korozyjnego oddziaływania roztworów elektrolitów na korozyjność zespołów szlifierki poprzez zastosowanie roztworów alkalicznych o $\text{pH} \geq 9,4$ oraz zastosowanie dodatków ochronnych.

Literatura:

- [1] Bojarski, Łągiewka E., *Rentgenowska analiza strukturalna*, PWN, Warszawa, 1998.
- [2] Galus A., *Teoretyczne podstawy elektrolizy chemicznej*, PWN, Warszawa, 1987.
- [3] Gołąbczak A., Sposób elektrochemicznego ostrzenia ściernic, Patent PL nr P-298174.
- [4] Gołąbczak A., *Metody kształtowania właściwości użytkowych ściernic*, Monografia, Politechnika Łódzka, 2004.
- [5] Gołąbczak A., Gołąbczak M., *Electrodischarge and Electrochemical Dressing of Superhard Grinding Wheels*. International for Science, Technics and Innovations for Industry, 2016, vol. 4, pp. 7–9.
- [6] Gołąbczak A, Kozak J.: *Studies of Electrodischarge and Electrochemical Systems for Dressing of Metal Bond of Grinding Wheels*. Journal of Engineering Manufacture, vol. 220, part B, 2006, pp. 413–420.
- [7] Klocke F., Eisenblateter G., *Dry Cutting*, Annals of the CIRP, 1997, vol. 46, pp. 519–526.
- [8] Pourbaix M., *Wykłady z korozji metali*, PWN, Warszawa, 1978.
- [9] Wranglen G., *Podstawy korozji i ochrony metali*, PWN, Warszawa, 1985.
- [10] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (tekst jedn. Dz.U. z 2016 r., poz. 1987 ze zm.).