



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **108138** (13) **C2**  
(51) МПК (2015.01)  
**C25F 3/00**

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	<b>а 2013 07891</b>	(72) Винахідник(и):	<b>Класкуін Джеймс Л. (US), Крістенсен Томас Дж. (US)</b>
(22) Дата подання заявки:	<b>22.11.2010</b>	(73) Власник(и):	<b>МЕТКОН, ЕЛЕЛСІ,</b> 1817-B Pennsylvania Avenue, Monaca, Pennsylvania, 15061, United States of America (US)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>25.03.2015</b>	(74) Представник:	<b>Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115</b>
(41) Публікація відомостей про заявку:	<b>10.10.2013, Бюл.№ 19</b>	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	KR 1020090112919 A, 29.10.2009 KR 1020070006061 A, 11.01.2007 KR 1020030096156 A, 24.12.2003 KR 1020040059132 A, 05.07.2004
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>25.03.2015, Бюл.№ 6</b>		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>РСТ/US2010/057687, 22.11.2010</b>		

## (54) РОЗЧИН ЕЛЕКТРОЛІТУ І ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СПОСОБИ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

### (57) Реферат:

Водний розчин електроліту, що включає лимонну кислоту з концентрацією в діапазоні від приблизно 1,6 г/л до приблизно 982 г/л і гідродифторид амонію (ГФА) з ефективною концентрацією і практично не містить сильної кислоти. Способи обробки поверхні заготовки з кольорового металу включають піддавання поверхні впливу ванни з водним розчином електроліту, що включає лимонну кислоту з концентрацією, що менша або дорівнює приблизно 300 г/л, і гідродифторид амонію з концентрацією, що більша або дорівнює приблизно 10 г/л, і що має не більше ніж приблизно 3,35 г/л сильної кислоти, регулювання температури ванни, що більша або дорівнює приблизно 54 °С, підключення заготовки до анода джерела живлення постійного струму і занурення катода джерела живлення постійного струму у ванну і пропускання струму через ванну.

UA 108138 C2



Перехресне посилання на споріднені заявки

Дана заявка пов'язана із заявкою, що знаходиться в загальній власності, озаглавленою «Розчин електроліту і способи електролітичного полірування», яка подана одночасно з даною заявкою.

#### 5      Галузь техніки

Розчини і способи стосуються загальної галузі електролітичного полірування деталей з кольорових металів і поверхонь, а більш конкретно - обробки поверхні за допомогою електролітичного полірування, включаючи модуляцію тріщин і видалення оксидів, на кольорових і реакційноздатних металах, зокрема, титані і титанових сплавах.

#### 10     Передумови винаходу

При обробці реакційноздатних металів тиском зі злитка в кінцевий прокат і після гарячої обробки готової деталі необхідно видаляти матеріал певного поверхневого шару оксиду металу або, у випадку титану і титанових сплавів, того, що звичайно називають альфа-оболонкою. Ці збагачені киснем фази виникають, коли реакційноздатні метали нагрівають на повітрі або в кисневмісних атмосферах. Оксидний шар може впливати на міцність матеріалу, опір утоми і корозійну стійкість металу. Титан і титанові сплави входять в число реакційноздатних металів, що означає, що вони реагують з киснем і утворюють крихкий зв'язний оксидний шар ( $\text{TiO}_2$  для Ti,  $\text{ZrO}_2$  для Zr і т. д.) кожен раз, коли їх нагрівають на повітрі або в окиснювальній атмосфері вище ніж приблизно  $480^\circ\text{C}$  ( $900^\circ\text{F}$ ), залежно від конкретного сплаву і окиснювальної атмосфери. Оксидний шар створюється при нагріванні металу до температур, необхідних для типового кування у вальцях або прокатки в прокатному стані, в результаті зварювання або при нагріванні для проковування готової деталі або гарячого формування деталі. Оксиди реакційноздатних металів і альфа-оболонка є крихкими, і формування, як правило, супроводжується утворенням серії поверхневих мікротріщин, які проникають в об'єм металу, потенційно викликаючи передчасне руйнування при розтягненні або утомі і роблячи поверхню більш сприйнятливою до хімічного впливу. Тому оксидний шар або шар альфа-оболонки повинен бути видалений перед будь-якою подальшою гарячою або холодною обробкою або до пускання готового виробу в експлуатацію.

При обробці тиском реакційноздатних металів, таких як титан і титанові сплави, із злитка в готову деталь також важливо, щоб були видалені тріщини, що утворилися в ході термічної і механічної обробки. Як описано вище, ці тріщини можуть проходити глибше, ніж альфа-оболонка, і проникати в об'єм металу. Реакційноздатні метали звичайно нагрівають, піддають гарячій обробці (наприклад, куванню, прокатці, витягуванню, пресуванню, екструдуванию), охолоджують і підігрівають для додаткової гарячої обробки від 4 до 8 разів, для перетворення злитка в кінцевий продукт - прокат. Прокат часто знову нагрівають для виготовлення готової деталі з використанням методів, що включають, але що не обмежуються такими, гаряче видавлювання, розкочування, надпластичі формування і штампування в закритих штампах. Кожен раз, коли метал охолоджують після гарячої обробки, на поверхні утворюються тріщини, які простягаються в заготовку. При традиційній обробці ці тріщини видаляють шліфуванням, яке включає механічне видалення, або хімічним підбуренням в сильній кислоті, звичайне  $\text{HF-HNO}_3$ , шару рівномірної товщини або кількості матеріалу із заготовки, доки не буде розкрито і видалене дно найглибшої тріщини. Шліфування або хімічне травлення до цієї глибини гарантує, що будуть видалені всі тріщини, але займає значну кількість часу і труда, а також приводить до значної і втрати матеріалу, що дорого коштує. Це зумовлене тим, що іноді тріщини простягаються в заготовку до глибини, що становить 5% або більше товщину або діаметр заготовки або готову деталь. Однак видалення тріщин необхідне, оскільки, якщо тріщини не видаляти перед подальшою стадією гарячої обробки тиском або використанням готової деталі в експлуатації, тріщини можуть розповсюдитися і зруйнувати заготовку або готову деталь.

У хімії і промисловості електроліз являє собою спосіб використання постійного електричного струму (DC) для стимулювання немимовільної в інших обставинах хімічної реакції. Електролітичне полірування є добре відомим застосуванням електролізу для видалення задирок з металевих деталей і для отримання блискучої і гладкої обробки поверхні. Заготовку, що підлягає електролітичній поліруванню, занурюють у ванну з розчином електроліту і піддають впливу постійного електричного струму. Заготовка підтримують анодом, а підключення катода проводять до одного або більше металевих провідників, що оточують заготовку у ванні. Електролітичне полірування ґрунтується на двох протилежних реакціях, які контролюють процес. Перша реакція являє собою реакцію розчинення, в ході якої метал з поверхні заготовки переходить в розчин у вигляді іонів. Таким чином, метал іон за іоном видаляється з поверхні заготовки. Інша реакція являє собою реакцію окиснення, в ході якої на поверхні заготовки утворюється шар оксиду. Наростання оксидної плівки обмежує розвиток реакції видалення іонів.

Ця плівка є найтовстішою поверх мікровпадин і найтоншою поверх мікровиступів, а оскільки електричний опір пропорційної товщини оксидної плівки, найбільша швидкість розчинення металу виникає на мікровиступах, а найменша швидкість розчинення металу має місце на мікровпадинах. Отже, шляхом електролітичного полірування можна селективно видаляти мікроскопічні піднесення, або «піки», з вищою швидкістю, ніж швидкість впливу на відповідні мікровпадини або «долини».

Ще одне застосування електролізу полягає в процесах електрохімічної розмірної обробки (ЕРО) (від англ. electrochemical machining processes, ECM). При ЕРО між електродом і металевою заготовкою пропускають сильний струм (що часто складає більше за 40000 Ампер і підводиться при густині струму часто більше 1,5 мільйона ампер на квадратний метр), спричиняючи видалення матеріалу. Електричний струм пропускають через провідне текуче середовище (електроліт) від негативно зарядженого електрода-«інструмента» (катода) до провідної заготовки (анода). Катодний інструмент виконують з формою, відповідною бажаній операції розмірної обробки, і просувають в анодну заготовку. Електроліт, що знаходиться під тиском, нагнітають при заданій температурі в область, що обробляється. Матеріал заготовки видаляють, практично переводячи в рідину, зі швидкістю, що визначається швидкістю подачі інструмента в заготовку. Величина зазору між інструментом і заготовкою варіюється в діапазоні від 80 до 800 мікрон (80-800 мкм) (від 0,003 до 0,030 дюйма). У міру того як електрони перетинають зазор, матеріал на заготовці розчиняється, і інструмент надає заготовці бажаної форми. Електролітичне текуче середовище відносить гідроксид металу, що утворився в процесі реакції між електролітом і заготовкою. Необхідне промивання, оскільки процес електрохімічної розмірної обробки має низьку «терпимість» до комплексів металів, що нагромаджуються в розчині електроліту. Навпаки, способи з використанням розкритих тут розчинів електролітів залишаються стабільними і ефективними навіть при високих концентраціях титану в розчині електроліту.

Розчини електроліту для електролітичного полірування металів звичайно являють собою суміші, що містять концентровані сильні кислоти (повністю дисоційовані у воді), такі як неорганічні кислоти. Сильні кислоти, як описано тут, звичайно кваліфікуються як кислоти, які є сильнішими у водному розчині, ніж іон гідроксонію ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Прикладами сильних кислот, що звичайно використовуються в електролітичній поліруванні, є сірчана кислота, соляна кислота, перхлорна кислота і азотна кислота, тоді як приклади слабких кислот включають кислоти з групи карбонових кислот, такі як мурашина кислота, оцтова кислота, масляна кислота і лимонна кислота. Органічні сполуки, такі як спирти, аміни або карбонові кислоти, іноді використовують в сумішах з сильними кислотами з метою сповільнення реакції травлення з розчиненням, щоб уникнути надмірного травлення поверхні заготовки. Дивись, наприклад, патент США № 194, що описує використання оцтової кислоти як уповільнювача реакції.

Існує спонукальний мотив скоротити використання цих сильних кислот у ваннах для обробної обробки металів, головним чином через їх небезпеку для здоров'я і витрат на утилізацію відходів використаного розчину. Лимонна кислота раніше була прийнята як пасивуючий агент для виробів з нержавіючої сталі згідно зі стандартами як Міністерства оборони США, так і ASTM (Американського суспільства по випробуванню матеріалів). Однак хоча в попередніх дослідженнях була показана і кількісно визначена економія від використання промислової пасиваційної ванни з розчином лимонної кислоти для пасивування нержавіючої сталі, вони виявилися нездатними виявити відповідний розчин електроліту, в якому значна концентрація лимонної кислоти змогла б знизити концентрацію сильних кислот. Наприклад, в публікації, озаглавленій «Лимонна кислота і запобігання забрудненню при пасивації і електролітичному поліруванні» («Citric Acid & Pollution Prevention in Passivation & Electropolishing») від 2002 р., описано декілька переваг зниження кількості сильних неорганічних кислот шляхом їх заміщення на деяку кількість слабшої органічної кислоти і, зокрема, лимонної кислоти через її низьку вартість, доступність і відносно безпечної утилізації, але, зрештою, оцінений альтернативний електроліт, що містить суміш головним чином фосфорної і сірчаної кислот з невеликою кількістю органічної кислоти (не лимонної кислоти).

Суть винаходу

Видалення альфа-оболонки і модуляція тріщин звичайно не досягаються в процесах електролітичного полірування. Сильнокислотні компоненти, що знаходяться в типових електролітичних розчинах, що використовуються в рівні техніки для електролітичного полірування, приводять до міграції водню в поверхні металу і агресивного неконтрольованого труєння, яке може заглиблювати тріщини. У своїй розробці нових хімічних основ ванн для електролітичного полірування з використанням розчинів слабких кислот і гідродифториду амонію (ГФА), за відсутності сильнокислотних компонентів, автори винаходу виявили, що як

видалення альфа-оболонки, так і модуляція тріщин можуть бути ефективно досягнуті за допомогою електролітичного полірування. Таким чином, тут розкриті способи видалення оксидів і модуляції тріщин за допомогою процесів електролітичного полірування при використанні нових хімічних складів ванни, придатних для цих способів.

5 У одному варіанті втілення розкритий водний розчин електроліту, що включає від приблизно 0,1% по масі до приблизно 59% по масі карбонової кислоти і від приблизно 0,1% по масі до приблизно 25% по масі фторидної солі і практично не містить сильної кислоти.

У ще одному варіанті втілення розкритий водний розчин електроліту, що включає від приблизно 1,665 г/л лимонної кислоти до приблизно 982 г/л лимонної кислоти і від приблизно 2 г/л гідродифториду амонію до приблизно 360 г/л гідродифториду амонію фторидної солі і практично не містить сильної кислоти.

10 У одному варіанті втілення розкритий спосіб обробки поверхні заготовки з кольорового металу, що включає в себе піддавання поверхні впливу ванни з водним розчином електроліту з концентрацією лимонної кислоти, що менша або дорівнює приблизно 300 г/л, і концентрацією гідродифториду амонію, що більша або дорівнює приблизно 10 г/л, і що має не більше ніж приблизно 3,35 г/л сильної кислоти, регулювання температури ванни, що більша або дорівнює приблизно 54 °С, підключення заготовки до анода джерела живлення постійного струму і занурення катода джерела живлення постійного струму у ванну, і пропускання струму через ванну.

20 У одному варіанті втілення розкритий спосіб модуляції тріщин в поверхні заготовки з кольорового металу, що включає в себе піддавання поверхні впливу ванни з водним розчином електроліту з концентрацією лимонної кислоти, що менша або дорівнює приблизно 300 г/л, і концентрацією гідродифториду амонію, що більша або дорівнює приблизно 60 г/л, і що має не більше ніж приблизно 3,35 г/л сильної кислоти, регулювання температури ванни, що більша або дорівнює приблизно 54 °С, підключення заготовки до анода джерела живлення постійного струму і занурення катода джерела живлення постійного струму у ванну, і пропускання через ванну струму менше ніж приблизно 53,8 ампер на квадратний метр.

25 У одному варіанті втілення розкритий спосіб видалення оксиду металу з поверхні заготовки з кольорового металу, що включає в себе піддавання поверхні впливу ванни з водним розчином електроліту з концентрацією лимонної кислоти, що менша або дорівнює приблизно 60 г/л, і концентрацією гідродифториду амонію, що більша або дорівнює приблизно 60 г/л, і що має не більше ніж приблизно 3,35 г/л сильної кислоти, регулювання температури ванни, що більша або дорівнює приблизно 54 °С, підключення заготовки до анода джерела живлення постійного струму і занурення катода джерела живлення постійного струму у ванну, і пропускання через ванну струму менше ніж приблизно 53,8 ампер на квадратний метр.

30 У одному варіанті втілення розкритий спосіб видалення альфа-оболонки з поверхні заготовки з титану або титанового сплаву, що включає в себе піддавання поверхні впливу ванни з водним розчином електроліту з концентрацією лимонної кислоти, що менша або дорівнює приблизно 60 г/л, і концентрацією гідродифториду амонію, що більша або дорівнює приблизно 60 г/л, і що має не більше ніж приблизно 3,35 г/л сильної кислоти, регулювання температури ванни, що більша або дорівнює приблизно 54 °С, підключення заготовки до анода джерела живлення постійного струму і занурення катода джерела живлення постійного струму у ванну, і пропускання через ванну струму менше ніж приблизно 53,8 ампер на квадратний метр.

Короткий опис фігур

45 Фігури 1А-1В являють собою графіки даних, що показують швидкість видалення матеріалу і зміну якості обробки поверхні як функцію концентрації лимонної кислоти у водному розчині електроліту, що має помірно низьку концентрацію 20 г/л гідродифториду амонію, при високій густині струму 1076 А/м<sup>2</sup> в діапазоні температур.

50 Фігури 2А-2В являють собою графіки даних, що показують швидкість видалення матеріалу як функцію концентрації гідродифториду амонію у водному розчині електроліту, що містить 120 г/л лимонної кислоти, при характерних низьких і високих температурах відповідно, в діапазоні густини струму.

Фігури 2С-2Д являють собою графіки даних, що показують зміну якості обробки поверхні як функцію гідродифториду амонію при умовах, що відповідають фігурам 2А-2В відповідно.

55 Фігури 2Е-2F являють собою графіки даних, що показують швидкість видалення матеріалу і зміну якості обробки поверхні відповідно як функцію густини струму у водному розчині електроліту практично без лимонної кислоти при температурі 85 °С.

Фігури 3А-3Д являють собою графіки даних, що показують швидкість видалення матеріалу як функцію концентрації лимонної кислоти у водному розчині електроліту для декількох

концентрацій гідродифториду амонію при густині струму  $53,8 \text{ A/m}^2$  і температурах  $21^\circ\text{C}$ ,  $54^\circ\text{C}$ ,  $71^\circ\text{C}$  і  $85^\circ\text{C}$  відповідно.

5 Фігури 4А-4D являють собою графіки даних, що показують швидкість видалення матеріалу як функцію концентрації лимонної кислоти у водному розчині електроліту для декількох концентрацій гідродифториду амонію при температурі  $54^\circ\text{C}$  і густині струму  $10,8 \text{ A/m}^2$ ,  $215 \text{ A/m}^2$ ,  $538 \text{ A/m}^2$  і  $\text{A/m}^2$  відповідно.

Фігури 4Е-4G являють собою графіки даних, що показують швидкість видалення матеріалу як функцію густини струму при температурі  $85^\circ\text{C}$  у водному розчині, що містить  $120 \text{ г/л}$ ,  $600 \text{ г/л}$  і  $780 \text{ г/л}$  лимонної кислоти відповідно, для декількох концентрацій гідродифториду амонію.

10 Фігури 4Н-4J являють собою графіки даних, що показують зміну якості обробки поверхні як функцію густини струму при умовах, відповідних фігурам 4Е-4G відповідно.

Фігури 5А-5В являють собою графіки даних, що показують кількість видаленого матеріалу і зміну якості обробки поверхні відповідно при різних поєднаннях концентрацій лимонної кислоти і гідродифториду амонію при низькій температурі ( $21^\circ\text{C}$ ) і високій густині струму ( $538 \text{ A/m}^2$ ).

15 Фігури 6А-6В являють собою графіки даних, що показують кількість видаленого матеріалу і зміну якості обробки поверхні відповідно при різних поєднаннях концентрацій лимонної кислоти і гідродифториду амонію при низькій температурі ( $21^\circ\text{C}$ ) і високій густині струму ( $1076 \text{ A/m}^2$ ).

20 Фігури 7А-7В являють собою графіки даних, що показують кількість видаленого матеріалу і зміну якості обробки поверхні відповідно при різних поєднаннях концентрацій лимонної кислоти і гідродифториду амонію при високій температурі ( $85^\circ\text{C}$ ) і високій густині струму ( $1076 \text{ A/m}^2$ ).

Фігури 8А-8В являють собою графіки даних, що показують кількість видаленого матеріалу і зміну якості обробки поверхні відповідно при різних поєднаннях концентрацій лимонної кислоти і гідродифториду амонію при характерних високій температурі ( $85^\circ\text{C}$ ) і низькій густині струму ( $10,8 \text{ A/m}^2$ ).

25 Фігури 9А-9В являють собою графіки даних, що показують кількість видаленого матеріалу і зміну якості обробки поверхні відповідно при різних поєднаннях концентрацій лимонної кислоти і гідродифториду амонію при характерних високій температурі ( $85^\circ\text{C}$ ) і високій густині струму ( $538 \text{ A/m}^2$ ).

30 Фігури 10А-10В являють собою графіки даних, що показують кількість видаленого матеріалу і зміну якості обробки поверхні відповідно при різних поєднаннях концентрацій лимонної кислоти і гідродифториду амонію при характерних помірно високій температурі ( $71^\circ\text{C}$ ) і помірній густині струму ( $215 \text{ A/m}^2$ ).

Фігура 11 є схематичним представленням послідовності, яка має місце у відомому з рівня техніки процесі видалення тріщини, що простягається в заготовку від поверхні матеріалу.

35 Фігура 12 є схематичним представленням послідовності, яка має місце в процесі з використанням розкритого тут електроліту для модуляції тріщини, що простягається в заготовку від поверхні матеріалу.

#### Докладний опис

40 Тут розкриті водні розчини електроліту, які є особливо корисними для обробки поверхні реакційноздатних металів, включаючи, але не обмежуючись такими, титан і титанові сплави. Відносно невеликі кількості фторидної солі і карбонової кислоти розчиняють у воді, практично за відсутності сильної кислоти, такої як неорганічна кислота, так що розчин практично не містить сильної кислоти. Цей розчин електроліту є помітним відступом від більш ранніх спроб обробки в електролітних ваннах поверхні реакційноздатних металів, включаючи, але не обмежуючись

45 такими, титан і титанові сплави, для яких звичайно використовують сильні кислоти і потрібно, щоб кількість води в розчині електроліту підтримувалася на абсолютному мінімумі. Фторидна сіль забезпечує джерело фторид-іонів для розчину і може являти собою, але не обмежується таким, гідродифторид амонію,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (що іноді скорочується тут як «ГФА»). Не прив'язуючись до теорії, представляється, що карбонова кислота пом'якшує вплив фторид-іонів на поверхню реакційноздатного металу, що обробляється, і може являти собою, але не обмежується такою, лимонну кислоту. До розчину навмисно не додають ніякої кількості сильної кислоти або неорганічної кислоти, хоча може бути присутньою слідова кількість сильної кислоти. Використовувані тут терміни «практично за відсутності» і «практично не містить» застосовуються для позначення концентрацій сильної кислоти, що менші або дорівнюють

55 приблизно  $3,35 \text{ г/л}$ , переважно менші або дорівнюють приблизно  $1 \text{ г/л}$ , а більш переважно менші ніж приблизно  $0,35 \text{ г/л}$ . Пробні зразки технічно чистого (ТЧ) титану занурювали у ванну з водним розчином, що містить  $60 \text{ г/л}$  лимонної кислоти і  $10 \text{ г/л}$  ГФА при  $54^\circ\text{C}$ , і подавали струм при  $583 \text{ A/m}^2$ . Зразок, відрізаний від смуги титану з отриманою після прокатки поверхнею (з шорсткістю поверхні  $0,52 \text{ мкм}$ ), підданий впливу цього розчину протягом 15 хвилин, став рівномірно гладким (з шорсткістю

поверхні 0,45 мкм) і косметично відбивним. Потім були покроково додані невеликі кількості  $\text{HNO}_3$  (азотної кислоти) з 42° Be, і приготований пробний зразок був оброблений декілька разів до виявлення змін поверхні. Зразки не піддавалися впливу обробки після кожного додавання азотної кислоти до досягнення концентрації азотної кислоти 3,35 г/л, при якій контрольна панель показувала неоднорідний косметичний зовнішній вигляд, включаючи пітингову корозію і відшарування, з нерегулярним впливом по периметру зразка, з шорсткістю поверхні в діапазоні від 0,65 до 2,9 мкм і вище. Азотна кислота вважається примежовою сильною кислотою, з константою дисоціації не набагато більшою, ніж константа дисоціації іона гідроксонію. Тому очікується, що для інших сильніших кислот, що мають ту ж або більші константи дисоціації, ніж у азотної кислоти, подібний розчин електроліту був би аналогічно ефективним при контрольованому видаленні матеріалу і мікрополіруванні при концентраціях сильної кислоти меншій ніж приблизно 3,35 г/л. Однак очікується, що інші розкриті тут розчини електролітів, що мають різні концентрації лимонної кислоти і ГФА і різні співвідношення концентрацій лимонної кислоти і ГФА, можуть мати нижчу «терпимість» до присутності сильної кислоти, залежно від конкретної сильної кислоти, а також робочих параметрів, таких як температура і густина струму. Тому для забезпечення можливості ефективного використання водних розчинів електролітів для видалення матеріалу і тонкої обробки поверхні в широкому діапазоні концентрацій лимонної кислоти і ГФА і при широкому діапазоні температур і густині струму повинно бути присутнім не більше ніж приблизно 1 г/л сильної кислоти, а переважно не більше ніж приблизно 0,35 г/л сильної кислоти.

Були проведені широкі випробування електролітичного полірування на зразках титану і титанових сплавів з використанням ряду хімічних концентрацій, густини струму і температур. Зокрема, випробування було проведене на «чистому» прокаті (що представляє типовий стан «постачання» металу виробниками прокату, що відповідає стандартам Американського товариства по випробуванню матеріалів (ASTM) або Специфікації аерокосмічних матеріалів (AMS)), щоб виміряти здатність різних розчинів і способів видаляти об'єм металу, поліпшувати або стоншувати обробку поверхні на листових металевих виробах з низькими швидкостями видалення матеріалу і/або мікрополірувати поверхні металу для дуже тонкої обробки поверхонь з дуже низькими швидкостями видалення матеріалу. У доповнення в той час як більшість випробувань було зосереджено на титані і титанових сплавах, випробування також показало, що одні і ті ж розчини і способи в більш загальному випадку застосовні для обробки багатьох кольорових металів. Наприклад, хороші результати були отримані, крім титану і титанових сплавів, на металах, включаючи, але не обмежуючись такими, золото, срібло, хром, цирконій, алюміній, ванадій, ніобій, мідь, молібден, цинк і нікель. Додатково також були успішно оброблені такі сплави, як титан-молібден, титан-алюміній-ванадій, титан-алюміній-ніобій, титан-нікель (Nitinol®), титан-хром (Ti 17®), Waspaloy і Inconel® (сплав на основі нікелю).

Розчин електроліту, що містить лимонну кислоту і гідродифторид амонію, довів свою ефективність при труєнні кольорових металів і сплавів металів при несподівано розбавленій концентрації обох компонентів. У цьому контексті травлення потрібно розуміти як охоплююче практично рівномірне видалення поверхні. У доповнення удосконалення як обробка поверхні були продемонстровані по широкому діапазону концентрацій як лимонної кислоти, так і гідродифториду амонію. Хоча можна використовувати будь-яку концентрацію лимонної кислоти аж до точки насичення водою (59% по масі або приблизно 982 г/л водного розчину при стандартних температурі і тиску), схоже, що має місце кореляція між концентрацією лимонної кислоти і концентрацією гідродифториду амонію, при якій лимонна кислота досить послаблює ефекти травлення фторид-іонами, що утворюються при дисоціації гідродифториду амонію, що швидкість видалення матеріалу різко скорочується, тоді як мікрополіровка поверхні матеріалу посилюється. Як для травлення, так і для мікрополірування деякі суміші, що мають так низькі значення концентрацій лимонної кислоти, як 3,6% мас., або приблизно 60 г/л розчину, продемонстрували швидкості травлення і результати мікрополірування поверхні титану, порівнянні зі сумішами, що мають значно вищі концентрації лимонної кислоти, в тому числі аж до приблизно 36% мас., або приблизно 600 г/л розчину. Таким чином, в цих розчинах швидкість травлення явно більш безпосередньо залежить від концентрації ГФА, ніж від концентрації лимонної кислоти. Ефективне травлення і мікрополірування були продемонстровані навіть при надто низьких концентраціях лимонної кислоти, менше ніж приблизно 1% мас., або приблизно 15 г/л розчину. Однак присутність навіть мінімальної кількості фторид-іонів виявляється достатньою для того, щоб відбувалося деяке видалення металу.

Швидкість травлення істотно падає при концентраціях лимонної кислоти понад приблизно 600 г/л. Однак при цій високій концентрації лимонної кислоти, щонайменше у випадках густини струму від помірної до високої, результати обробки поверхні поліпшуються, тоді як швидкість

травлення падає. Таким чином, при подачі постійного струму більш розбавлені суміші лимонної кислоти забезпечують великі швидкості видалення матеріалу з поверхні, тоді як більш концентровані суміші лимонної кислоти, аж до такої високої концентрації суміші, як приблизно 42% по масі, або приблизно 780 г/л розчину, забезпечують більш гладку і більш дзеркальну

поверхню, з однорідною тонкозернистою структурою і відсутністю ефекту корони, в порівнянні з деталями, обробленими менш концентрованими сумішами лимонної кислоти.

Висококонтрольоване видалення металу може бути досягнуте з використанням описаних тут розчинів ванн і способів. Зокрема, рівень контролю настільки тонкий, що об'ємний метал можна видаляти з так малою товщиною, як 0,0001 дюйми, і з такими великими і точними, як 0,5000 дюйма. Так тонкий контроль може бути досягнутий шляхом регулювання поєднання концентрацій лимонної кислоти і ГФА, температури і густини струму, а також шляхом варіювання тривалості і циклічності подачі постійного струму. Видалення може бути виконане в основному рівномірно на всіх поверхнях заготовки або може бути вибірково застосоване тільки на певних вибраних поверхнях прокату або виготовленого конструктивного елемента. Контроль видалення досягається шляхом тонкої настройки декількох параметрів, включаючи, але не обмежуючись такими, температуру, густину потужності, цикл підведення потужності, концентрацію ГФА і концентрацію лимонної кислоти.

Швидкості видалення безпосередньо варіюються з температурою, а значить, при підтримці всіх інших параметрів постійними видалення стає повільніше при нижчих температурах і швидше при вищих температурах. Проте, шляхом підтримування концентрацій лимонної кислоти і ГФА в межах певних переважних діапазонів можна також досягнути високих рівнів мікрополірування при високих температурах, що протилежно тому, що можна було б чекати.

Швидкість видалення залежить від режиму подачі живлення постійного струму. На відміну від того, що можна було б чекати, швидкість видалення виглядає обернено залежною від живлення постійного струму, що безперервно подається, і при безперервній подачі підвищення густини потужності постійного струму знижує швидкість видалення. Однак при циклічному перемиканні живлення постійного струму швидкості видалення можна підвищити. Отже, коли бажаними є значні швидкості видалення матеріалу, протягом всієї операції обробки живлення постійного струму циклічно перемикають між «ВВІМКНЕНО» і «ВИМКНЕНО». Навпаки, коли бажаним є тонкий контроль швидкостей видалення, живлення постійного струму подають безперервно.

Не прив'язуючись до теорії, представляється, що видалення сповільнюється пропорційно товщині шару оксиду, який утворюється на поверхні металу, і вище подане живлення постійного струму приводить до більшого окиснення на поверхні металу, що може діяти як бар'єр для впливу фторид-іонів на метал. Відповідно, циклічне перемикання живлення постійного струму між станами «ввімкнено» і «вимкнено» при заданій швидкості може подолати цей оксидний бар'єр або створює механізм, який примушує товстий оксид періодично відшаровуватися з поверхні. Як тут описано, при варіюванні робочих параметрів температури ванни, напруги, що прикладається, концентрації лимонної кислоти і концентрацій гідродифториду амонію, електроліт забезпечує можливість підібрати шукані результати, а саме висококонтрольоване видалення об'ємного металу і мікрополіровку, до конкретного застосування. У доповнення варіювання режимів роботи в межах заданого технологічного набору робочих параметрів може видозмінювати і підвищувати можливість тонконалаштуваного керування видаленням металу і якістю обробки поверхні.

Наприклад, фігури 8А і 9А демонструють, що при 85 °С, 300 г/л лимонної кислоти і 10 г/л гідродифториду амонію швидкості видалення матеріалу підвищуються з підвищенням густини струму від 10,8 А/м<sup>2</sup> до 538 А/м<sup>2</sup>. У той же час фігури 8В і 9В демонструють, що в тих же умовах при підвищенні густини струму від 10,8 А/м<sup>2</sup> до 538 А/м<sup>2</sup> якість обробки поверхні гіршає. Шляхом циклічного перемикання джерела живлення постійного струму між цими двома густинами струму можна добитися кінцевого результату, який є кращим, ніж при роботі виключно з будь-якою однією з цих густин струму протягом всього процесу. Зокрема, тривалість процесу видалення конкретної кількості матеріалу може бути скорочена в порівнянні з роботою виключно при 10,8 А/м<sup>2</sup>. Додатково внаслідок ефекту згладжування при нижчій густині струму якість обробки всієї поверхні кінцевого продукту перевершує що отримується обробкою виключно при 538 А/м<sup>2</sup>. Тому циклічне перемикання між двома або більше заданими режимами живлення (що виявляється в густині струму) забезпечує сприятливі результати з точки зору як поліпшення якості поверхні, так і прецизійного видалення об'ємного металу, за допомогою процесу, що вимагає меншого загального часу, ніж окремі процеси для поліпшення якості поверхні або видалення об'ємного металу окремо.

У доповнення до варіювання коефіцієнта заповнення електричний струм можна подавати через розчин електроліту і через заготовку з різними формами хвилі, які доступні з джерел живлення постійного струму, включаючи, але не обмежуючись такими, однапівперіодне, двонапівперіодне, квадратно-хвильове і інші проміжні випрямлення, для отримання додаткових корисних результатів і/або підвищення робочих швидкостей, без збитку для кінцевої якості обробки поверхні. Можуть бути вигідними такі швидкі частоти перемикавання постійного струму, як 50 кГц - 1 МГц, або такі повільні цикли, як 15-90 хвилин, залежно від площі поверхні, що обробляється, маси заготовки і конкретного стану поверхні заготовки. Додатково самому по собі циклу перемикавання постійного струму може оптимально бути потрібен свій власний цикл. Наприклад, заготовки великої маси з дуже шорсткуватою вихідною обробкою поверхні може найкраще підходити спочатку повільний цикл перемикавання, з подальшим циклом перемикавання підвищеної частоти по мірі видалення матеріалу і поліпшення якості обробки поверхні.

Випробування електролітичних ванн описаного тут типу також виявило, що електролітичне полірування в певних варіантах втілення має місце без підвищення концентрації водню на поверхні металу і в деяких випадках знижує концентрацію водню. За відсутності міграції водню в матрицю металу може бути відповідальним кисневий бар'єр на поверхні матеріалу. Дані вказують на те, що цей кисневий бар'єр також може видаляти водень з поверхні металу. Вищі концентрації фторид-іонів приводять до більш швидких швидкостей видалення, але впливають невідомий чином на адсорбцію водню в металевій матриці. Вищі концентрації лимонної кислоти схильні знижувати швидкість видалення і вимагають вищої густини потужності в ході електролітичного полірування, але також додають поверхні ефект «згладжування» або «глянцю».

Деякі переваги в порівнянні з розчинами рівня техніки є результатом використання водного розчину електроліту ГФА і лимонної кислоти для обробки і/або протравлення поверхні металевих виробів. Розкриті розчини електролітів дозволяють точно контролювати ступінь обробки поверхні, що досягається. Обробка поверхні звичайних плоских виробів від виробників сплавів (листів і плит) передбачає багатостадійне шліфування до кінцевої міри обробки поверхні з використанням все тонших і тонших абразивних матеріалів, як правило, з подальшим «промивальним протравленням» в кислотній ванні, що містить фтороводневу кислоту (HF) і азотну кислоту (HNO<sub>3</sub>), для видалення залишкових абразивних матеріалів, пришліфованого вимазаного металу і поверхневих аномалій. Кислотне протравлення в HF-HNO<sub>3</sub> є екзотермічним і тому важко піддається контролю і часто приводить до виходу металу за межі заданого калібру, що приводить до підвищення процента браку або зміни призначення металу на нижче якісне. При використанні розкритих розчинів електролітів можна уникнути типового повторного і третинного шліфування, яке може знадобитися у випадку промивального протравлення. Може бути досягнута точно задана міра обробки поверхні, яку не можна досягнути при поточному стані технології шліфування і протравлення. Крім того, розкриті розчини електролітів не привносять механічних напружень в деталь, що обробляється. Для порівняння будь-яка технологія механічного шліфування надає поверхні значних механічних напружень, що спричиняє викривлення матеріалу і приводить до того, що деяка процентна частка матеріалу стає нездатною відповідати типовим або обумовленим замовником вимогам по площинності.

Типова технологія з використанням кислотного травлення в HF-HNO<sub>3</sub> буде впроваджувати в цільовий матеріал водень, який часто необхідно видаляти шляхом вакуумної дегазації, що дорого коштує, для запобігання окрихчуванню матеріалу. Проведені випробування з використанням ванн з водним електролітом, що містить лимонну кислоту і ГФА, на типових для прокатного виробництва повнорозмірних листах Ti-6Al-4V і на пробних зразках титану ТЧ, титану 6Al-4V і сплав 718 на основі нікелю показали результати зі зниженим імпрегнуванням (насиченням) воднем в порівнянні із зразками, підданими впливу звичайних травильних розчинів сильної кислоти. Зокрема, при обробці Ti-6Al-4V і титану ТЧ для досягнення того ж кінцевого результату з вільною від альфа-оболонки, чистою поверхнею, який звичайно досягається за рахунок травлення в сильній кислоті, з використанням складів водного розчину електроліту, що містить гідродифторид амонію і лимонну кислоту, був виявлений діапазон режимів по температурі і густині струму, при якій спостерігалася повна відсутність проникнення водню в матеріал заготовки, а у багатьох з цих робочих режимів водень фактично витіснявся з матеріалу. Для всіх металів і сплавів, хоча випробування по уточненню переважних робочих діапазонів все ще продовжуються, результати досі незмінно вказують на те, що навіть при умовах, які можуть бути неоптимальними, в матеріал потрапить менше водню, ніж могло б потрапити при тих же робочих умовах з використанням травильної ванни з сильною кислотою. Як правило, нижчі концентрації гідродифториду амонію приводять до більшого видалення

водню з матеріалу, підданого впливу розчину електроліту, або до меншого проникнення водню в матеріал, підданий впливу розчину електроліту.

Висококонтрольоване видалення металу, обробка поверхні і мікрополірування

Мікрополірування або мікрозгладжування конструктивних елементів і, зокрема, мікрозгладжування вже відносно гладких поверхонь можуть бути досягнуті з використанням описаних тут розчинів і способів з більшою точністю в порівнянні з ручною або верстатною поліровкою. Мікрополірування протікає без утворення шкідливих залишкових механічних напружень в цільовій заготовці або матеріалі, а також без вимазування металу в заготовки, - і те, і інше являють собою проблеми, властиві сучасним механічним способам. Додатково завдяки усуненню людського фактора отримані рівні полірування стають точними і відтворюваними. При використанні представленого розчину електроліту також досягається економія витрат в порівнянні з існуючими способами.

При випробуваннях були отримані хороші результати для мікрополірування при високих концентраціях лимонної кислоти, концентраціях ГФА від низьких до помірних, високій температурі і високій густині постійного струму, який може подаватися безперервно або циклічно. Однак густину потужності постійного струму потрібно регулювати, виходячи з оброблюваного сплаву. Алюмінійвмісні сплави титану (як правило, сплави з альфа-бета-металографічною структурою, включаючи загальновідомий сплав Ti-6Al-4V) схильні втрачати глянець при прикладених напругах постійного струму понад 40 вольт. Однак для цих металів обмеження напруги приблизно 40 вольтами і подача вищого струму (тобто для досягнення вищої густини потужності) дозволяє знову реалізувати глянець матеріалу. Не прив'язуючись до теорії, це може бути результатом дії альфа-стабілізуючого елемента, яким у випадку більшості альфа-бета сплавів (включаючи Ti-6Al-4V) є алюміній, що анодується до  $Al_2O_3$ , а не був підданий поліруванню. У доповнення титан-молібден (повністю бета-фазна металографічна структура) і технічно чистий (ТЧ) титан (повністю альфа-фаза), проте, з підвищенням густини потужності постійного струму стають більш блискучими, без явного обмеження аналогічною верхньою межею напруги. Зокрема, для інших металів було виявлено, що можна використовувати і вищі напруги аж до щонайменше 150 вольт, наприклад, для сплаву 718 на основі нікелю, з отриманням сприятливих результатів електролітичного полірування, мікрополірування і поверхневої обробки при використанні розкритих тут розчинів електролітів.

Розкриті тут розчини і способи можна використовувати для зняття задирок з оброблених різанням деталей шляхом переважної обробки задирок на оброблених різанням металевих конструктивних елементах, особливо коли деталі виготовлені з металів, що важко піддаються обробці різанням, таких як сплави на основі титану і нікелю. При поточному стані технології видалення задирок з оброблених різанням конструктивних елементів звичайно виконують як ручну операцію, і, таким чином, воно пов'язане з багатьма проблемами, зумовленими людськими помилками і людською непостійністю. Випробування з розкритими розчинами показало, що видалення задирок є найбільш ефективним при низькій концентрації лимонної кислоти, через резистивну природу лимонної кислоти в електрохімічній комірці, і найкращим при високому вмісті фторид-іонів з ГФА. Подібні розчини також можуть бути використані для видалення домішок з поверхні або для очищення заготовки після обробки різанням, як це можна було б в іншому випадку проробити з використанням травлення сильною кислотою в травильній ванні з  $HF-HNO_3$ .

Кольорові і особливо реакційноздатні метали демонструють ефективну швидкість хімічного травлення в широкому діапазоні розбавлених сумішей лимонної кислоти, як було описано вище. Це дозволяє адаптувати на замовлення технологію обробки поверхні до конкретної заготовки з кольорового металу, що може включати вибраний час перебування у ванні до подачі електричного струму для видалення і реагування деякої частини поверхневого металу до початку електролітичного полірування для селективного зменшення площ піків.

Електроліт на основі лимонної кислоти має набагато меншу в'язкість, ніж традиційні електрополірувальні суміші, частково внаслідок набагато нижчої константи дисоціації лимонної кислоти в порівнянні з сильними кислотами, що звичайно використовуються в електролітах електрополірування. Нижча в'язкість сприяє перенесенню матеріалу і знижує електричний опір, внаслідок чого можна використовувати нижчі напруги, ніж при звичайній електролітичній поліруванні. Отримана в результаті якості обробки поверхні електролітичною поліровкою в значній мірі залежить від в'язкості і питомого електричного опору електроліту, що використовується. Було виявлено, що найтонша обробка поверхні (ретельно мікрополірована) може бути досягнута з використанням високорезистивного розчину електроліту в поєднанні з високими напругами електролітичного полірування (і, отже, з густиною струму від помірної до високої). У доповнення при використанні дещо більш електропровідного (менш

високорезистивного) розчину електроліту тонке мікрополірування все ще може бути досягнуте при високих напругах і високій густині струму.

З цього випливає, що відповідні переваги будуть застосовні до електрохімічної розмірної обробки. Зокрема, очікується, що ванни електроліту з описаними тут складами можна ефективно використовувати замість звичайних розчинів для електрохімічної розмірної обробки і/або травлення, з суттєвою вигодою для навколишнього середовища і економією витрат. Оскільки розкриті тут розчини електролітів практично не містять сильної кислоти, мінімізуються проблеми утилізації небезпечних відходів і поводження з ними. Більше того, необхідна густина струму буде набагато меншою, ніж необхідні для звичайної електрохімічної розмірної обробки.

Як правило, підвищення концентрації гідродифториду амонію схильне знижувати електричний опір розчину електроліту (тобто гідродифторид амонію підвищує електропровідність розчину електроліту), тоді як присутність лимонної кислоти або підвищення концентрації лимонної кислоти відносно концентрації гідродифториду амонію схильне послаблювати вплив гідродифториду амонію на електричний опір. Іншими словами, щоб підтримувати електричний опір розчину електроліту на високому рівні для сприяння мікрополіруванню, бажано підтримувати низькими концентрації гідродифториду амонію або використовувати вищу концентрацію гідродифториду амонію в поєднанні з вищою концентрацією лимонної кислоти. Таким чином, варіюючи концентрацію гідродифториду амонію і відносні концентрації гідродифториду амонію і лимонної кислоти, можна успішно регулювати електричний опір розчину електроліту для досягнення бажаних рівнів мікрополірування поверхні заготовки.

У розкритих тут способах немає необхідності в тому, щоб близькість заготовки (анода) до катода була точною, на відміну від звичайної електролітичного полірування або електрохімічної розмірної обробки. Успішна обробка мала місце з катодом на відстані в діапазоні від приблизно 0,1 см до приблизно 15 см від заготовки. Практичні обмеження по максимальній відстані між катодом і анодною заготовкою є головним чином промислово зумовленими, включаючи розмір ванни, розмір заготовки і електричний опір розчину електроліту. Оскільки загальна густина струму нижча, а часто набагато нижча, ніж необхідні при електрохімічній розмірній обробці, можна використовувати великі відстані від заготовки до катода, і тоді просто підвищувати відповідно потужність джерела живлення. Більше того, оскільки розкриті тут розчини електролітів із зниженою в'язкістю забезпечують висококонтрольоване видалення об'ємного металу, обробку поверхні і мікрополірування, очікується, що ті ж розчини будуть також ефективні і при електрохімічній розмірній обробці.

Електролітичне полірування металевої заготовки виконують, піддаючи заготовку і щонайменше один катодний електрод впливу ванни з розчином електроліту і підключаючи заготовку до анодного електрода. Розчин електроліту містить кількість карбонової кислоти в діапазоні від приблизно 0,1% по масі до приблизно 59% по масі. Розчин електроліту також може містити від приблизно 0,1% по масі до приблизно 25% по масі фторидної солі, вибраній з фторидів лужних металів, фторидів лужноземельних металів, сполук, що травлять силікати, і/або їх поєднань. Струм подають від джерела живлення між з'єднаним із заготовкою щонайменше одним анодним електродом і навантаженим у ванну катодним електродом для видалення металу з поверхні заготовки. Струм подають при напрузі в діапазоні від приблизно 0,6 мілівольт постійного струму (mVDC) до приблизно 100 вольт постійного струму (VDC). Переважною карбоною кислотою є лимонна кислота, хоча можуть бути використані інші карбонові кислоти, включаючи, але не обмежуючись такими, мурашину кислоту, оцтову кислоту, пропіонову кислоту, масляну кислоту, валеріанову кислоту, капронову кислоту, енантову кислоту, каприлову кислоту, пеларгонову кислоту, капринову кислоту, лауринову кислоту, пальмітинову кислоту і стеаринову кислоту. Переважною фторидною сіллю є ГФА.

У ще одному аспекті способу електролітичного полірування струм подають при напрузі від приблизно 0,6 VDC до приблизно 150 VDC. Струм можна подавати при густині струму, що менша або дорівнює приблизно 255000 ампер на квадратний метр ( $A/m^2$ ) (приблизно 24000 ампер на квадратний фут), де знаменник відображає повну ефективну площу поверхні заготовки. Для деяких кольорових металів, таких як сплави на основі нікелю, можна використовувати густина струму аж до приблизно 5000  $A/m^2$  (приблизно 450  $A/фут^2$ ) включно, а для титану і титанових сплавів переважною є густина струму від приблизно 1 до приблизно 1100  $A/m^2$  (приблизно 0,1-100  $A/фут^2$ ). Процеси електролітичного полірування з використанням розчину електроліту можуть діяти між температурами замерзання і кипіння розчину, наприклад, при температурі від приблизно 2 °C до приблизно 98 °C, а переважно в діапазоні від приблизно 21 °C до приблизно 85 °C.

На практиці матеріал можна видаляти з металевої підкладки зі швидкістю від приблизно 0,0001 дюйма (0,00254 мм) до приблизно 0,01 дюйма (0,254 мм) на хвилину. Нижченаведені приклади показують ефективність електролізу при варіюванні концентрацій і режимів роботи.

Приклад 1: травлення технічно чистого титану

У електроліті, що складається по суті з приблизно по масі 56% води, 43% лимонної кислоти (716 г/л) і 1% гідродифториду амонію (15,1 г/л), працюючи при 185 °F (85 °C), зразок плити технічно чистого титану обробили для поліпшення якості обробки поверхні матеріалу (тобто, щоб зробити більш гладкою стандартну для прокатного стану обробку поверхні). Обробка матеріалу почалася з шорсткості поверхні приблизно 160 мікродюймів, а після обробки шорсткість поверхні була знижена на 90 мікродюймів до кінцевого показника в 50 мікродюймів, або, іншими словами, поліпшення становило приблизно 69%. Процес проводили протягом періоду часу 30 хвилин, що приводило до зниження товщини матеріалу на 0,0178 дюйма.

Формованість в холодному стані, ключова характеристика титанової плити як продукт для багатьох варіантів кінцевого застосування, достатньо залежить від якості обробки поверхні продукту. При використанні розкритих тут варіантів втілення електрохімічного процесу може бути досягнуте поліпшення якості обробки поверхні матеріалу при нижчій вартості, ніж в звичайних способах шліфування і травлення. Міри обробки, отримані з використанням варіантів втілення розкритих розчинів і способів, продемонстрували поліпшення характеристик холодного формування продукту-плити до вищого рівня, ніж в звичайних способах.

Приклад 2: травлення пробного зразка 6Al-4V

У наступних прикладах обробили пробні зразки листових заготовок титанового сплаву 6Al-4V з розмірами 52 мм × 76 мм. Електроліт складався з води (H<sub>2</sub>O), лимонної кислоти (ЛК) і гідродифториду амонію (ГФА) при змінних концентраціях і температурах. Отримані спостереження і показання приведені нижче в таблиці 1.

Таблиця 1

H <sub>2</sub> O (% мас.)	ЛК (% мас.)	ГФА (% мас.)	Температура (F)	Час (хв)	Втрата матеріалу (дюйм)
77,90	21,45	0,65	178	1,0	0,5
77,25	21,45	1,30	185	1,0	0,5
75,95	21,45	2,60	189	1,0	0,0
74,65	21,45	3,90	188	1,0	0,0
56,45	42,90	0,65	184	1,0	0,5
55,80	42,90	1,30	195	1,0	0,0
54,50	42,90	2,60	193	1,0	0,5
53,20	42,90	3,90	188	1,0	0,5
53,20	42,90	3,90	191	5,0	0,0
75,95	21,45	2,60	190	3,0	0,5
88,95	10,725	0,325	180	1,0	0,0
88,625	10,725	0,650	180	1,0	0,0
87,975	10,725	1,30	182	1,0	0,0
99,25	0,100	0,65	188	1,0	0,0
98,60	0,100	1,30	182	1,0	0,5
97,30	0,100	2,60	195	1,0	0,5

Приклад 3: електролітичне полірування пробного зразка 6Al-4V

У наступних прикладах обробили пробні зразки листових заготовок титанового сплаву 6Al-4V з розмірами 52 мм × 76 мм. Електроліт складався з води (H<sub>2</sub>O), лимонної кислоти (ЛК) і гідродифториду амонію (ГФА) при змінних концентраціях і температурах. Отримані спостереження і дані приведені нижче в таблиці 2.

Таблиця 2

H <sub>2</sub> O (% мас.)	ЛК (% мас.)	ГФА (% мас.)	Температура (F)	Час (хв)	Потужність (В/А)	Втрата матеріалу (дюйм)
77,90	21,45	0,65	190	1,0	(50/7)	0,5
77,25	21,45	1,30	195	1,0	(50/8)	0,0
75,95	21,45	2,60	191	1,0	(50/10)	0,0
74,65	21,45	3,90	190	1,0	(50/12)	0,0
74,65	21,45	3,90	188	1,0	(20/6)	Не записано
74,65	21,45	3,90	184	1,0	(6/2)	Не записано
74,65	21,45	3,90	180	1,0	(12/3)	Не записано
56,45	42,90	0,65	182	1,0	(50/3)	0,0
55,80	42,90	1,30	200	1,0	(50/5)	0,5
54,50	42,90	2,60	189	1,0	(50/8)	0,5
53,20	42,90	3,90	190	1,0	(50/12)	0,5
53,20	42,90	3,90	203	5,0	(50/5)	0,5
75,95	21,45	2,60	172	3,0	(12/3)	0,5
88,95	10,725	0,325	180	1,0	50У	0,0
88,625	10,725	0,650	180	1,0	50У	0,0
87,975	10,725	1,30	184	1,0	50У	0,0
99,25	0,100	0,65	190	1,0	50У	0,0
98,60	0,100	1,30	184	1,0	(50/19)	0,5
97,30	0,100	2,60	190	1,0	(50/38)	0,0

Додаткове широке випробування було проведене з використанням водних розчинів електролітів, що містили лимонну кислоту в діапазоні концентрацій від приблизно 0 г/л до приблизно 780 г/л (від приблизно 0% до приблизно 47% по масі) і гідродифторид амонію в діапазоні концентрацій від приблизно 0 г/л до приблизно 120 г/л (від приблизно 0% до приблизно 8% по масі) і що практично не містили сильної кислоти (тобто менше ніж приблизно 1 г/л або менше ніж 0,1% по масі), при температурах ванни в діапазоні від приблизно 21 °С до приблизно 85 °С, і з прикладеною густиною струму в діапазоні від приблизно 0 А/м<sup>2</sup> до приблизно 1076 А/м<sup>2</sup> площі поверхні заготовки. (Потрібно зазначити, що 780 г/л лимонної кислоти у воді є концентрацією насичення при 21 °С.) Така висока густина струму, як щонайменше 225000 А/м<sup>2</sup>, можна використовувати при прикладених напругах 150 вольт або більше. Перевірені метали включали технічно чистий титан, а також деяке точкове випробування на титановому сплаві 6Al-4V і сплаві 718 на основі нікелю. Виходячи з цих результатів, очікується, що аналогічні результати електролітичного полірування, мікрополірування і поверхневої обробки можуть бути отримані для різних класів кольорових металів і сплавів. Результати узагальнені в нижченаведених таблицях і описі і із залученням фігур. Якщо не обумовлено інше, випробування були проведені при температурах приблизно 21 °С, приблизно 54 °С, приблизно 71 °С і приблизно 85 °С і при густині струму приблизно 0 А/м<sup>2</sup>, приблизно 10,8 А/м<sup>2</sup>, приблизно 52,8 А/м<sup>2</sup>, приблизно 215 А/м<sup>2</sup>, приблизно 538 А/м<sup>2</sup> і приблизно А/м<sup>2</sup>. Ні до одного з перевірених розчинів не додана ніяка кількість сильної кислоти, хоча слідові кількості швидше всього не будуть істотно впливати на результати.

Фігури 1А-1В показують швидкість видалення матеріалу і зміна якості обробки поверхні відповідно при чотирьох різних температурах з використанням водного розчину електроліту, що має помірно низьку концентрацію гідродифториду амонію 20 г/л і концентрації лимонної кислоти від приблизно 0 г/л до приблизно 780 г/л і при густині струму 1076 А/м<sup>2</sup>. Фігура 1А показує, що швидкість видалення матеріалу змінюється пропорційно з температурою, особливо при нижчих концентраціях лимонної кислоти. З підвищенням температури ванни відбувається підвищення швидкості видалення. При нижчих температурах в 21 °С, 54 °С і 71 °С концентрація лимонної кислоти 180 г/л є достатньою для початку заборони ефективності видалення матеріалу гідродифторидом амонію, тоді як при вищій температурі 85 °С відносно швидке видалення матеріалу продовжується аж до концентрації приблизно 300 г/л лимонної кислоти. При вищих концентраціях лимонної кислоти в 300 г/л і більше швидкості видалення при всіх температурах знижуються. Навпаки, фігура 1В показує, що при нижчих концентраціях лимонної кислоти, зокрема, при концентрації від 120 г/л до 180 г/л або нижче якості обробки поверхні взагалі

гіршає при найнижчій температурі. Іншими словами, фторид-іон, який відповідальний за значне видалення матеріалу при низьких концентраціях лимонної кислоти, також викликає пошкодження поверхні, але присутність лимонної кислоти в істотних концентраціях представляється діючою як вигідний бар'єр від впливу фторид-іонів. Однак з підвищенням

5 концентрації лимонної кислоти до 180 г/л і вище якість обробки поверхні фактично підвищується, зокрема, при рівнях лимонної кислоти 600 г/л і більш, причому швидкість видалення матеріалу істотно знижується. Більше того, навіть при рівнях лимонної кислоти між

10 приблизно 120 г/л і приблизно 600 г/л, де видалення матеріалу ще відбувається, одночасно можна досягнути поліпшень якості обробки поверхні.

Випробування виявило, що для досягнення бажаних поліпшень видалення матеріалу і якості обробки поверхні необхідне джерело фторид-іонів, таке як гідродифторид амонію. У розчинах електролітів, що складаються з по суті з однієї лише лимонної кислоти у воді, практично за відсутності гідродифториду амонію, видалення матеріалу практично не відбувається, незалежно від температури ванни або густини струму, а зміни якості обробки поверхні також

15 мінімальні. Вважається, що при обробці титану або іншого реакційноздатного металу у водному електроліті, що містить тільки лимонну кислоту, поверхня матеріалу в основному анодувати з утворенням шару оксиду, який дуже тонкий (тобто від приблизно 200 нм до приблизно 600 нм товщиною) і утворюється швидко. Після утворення анодного шару оксиду, оскільки живлення постійного струму, що підводиться, більше не може впливати на поверхню матеріалу, воно гідролізує воду. Виникаючий внаслідок цього кисень, який утворюється швидко, знаходить інший

20 одноатомний кисень і виділяється на аноді у вигляді газоподібного  $O_2$ .

Фігури 2A-2B і 2C-2D показують швидкість видалення матеріалу і зміни якості обробки поверхні відповідно при використанні водного розчину електроліту, що має концентрацію лимонної кислоти 120 г/л і концентрації гідродифториду амонію від приблизно 0 г/л до

25 приблизно 120 г/л. Фігури 2A і 2C показують дані при характерній низькій температурі 21 °C, а фігури 2B і 2C показують дані при характерній високій температурі 71 °C. Фігури 2A-2B показують, що видалення матеріалу сильно скорельовано з концентрацією гідродифториду амонію і температурою, але мінімально схильне до впливу густини струму. Вищі швидкості видалення матеріалу звичайно досягаються шляхом підвищення або концентрації

30 гідродифториду амонію, або температури, або того і іншого. Фігури 2C-2D показують, що видалення матеріалу супроводжується деяким погіршенням якості поверхні. Однак несподівано було виявлено, що з підвищенням температури і швидкості видалення матеріалу міра погіршення обробки поверхні знижується. При низькій температурі 21 °C, як на фігурі 2C, підвищення густини струму пом'якшує ефекти погіршення якості поверхні, і при максимальній

35 густині струму деяке поліпшення якості обробки поверхні стає очевидним. При вищій температурі 71 °C, як на фігурі 2D, при змінах густини струму якість обробки поверхні істотно не змінюється.

Фігури 2E-2F показують, що швидкість видалення матеріалу і зміна якості обробки поверхні відповідно при використанні водного розчину електроліту, що складається по суті з

40 гідродифториду амонію у воді, без навмисного додавання лимонної кислоти, залежить від густини струму при роботі при високій температурі 85 °C. Високі швидкості видалення матеріалу можуть бути досягнуті за допомогою електроліту тільки з ГФА, але це видалення матеріалу відбувається за рахунок якості обробки поверхні, яка часто стає значне гірше під дією розчину електроліту. Проте, при певних робочих умовах (не показаних на фігурах) було досягнуте

45 мінімальне погіршення або найбільш помірне поліпшення якості обробки поверхні. Наприклад, поліпшення як обробка поверхні за допомогою розчинів електроліту тільки з ГФА були досягнуті з розчином 10 г/л ГФА при 21 °C і 215-538 А/м<sup>2</sup> і при 54-71 °C і А/м<sup>2</sup>, з розчином 20 г/л ГФА - при 21 °C і 215- А/м<sup>2</sup>, а з розчином 60 г/л ГФА - при 21 °C і 538- А/м<sup>2</sup>.

Не прив'язуючись до теорії, можливе пояснення здатності підвищеної густини струму

50 поліпшувати якість обробки поверхні, при мінімальному впливі на швидкість видалення матеріалу, полягає в тому, що одна з функцій електричного струму складається в зростанні природного шару оксиду на поверхні матеріалу. Цей надмірний кисень в поєднанні з лимонною кислотою представляється діючим як вигідний бар'єр для впливу на поверхню матеріалу. Відповідно, представляється, що по мірі підвищення густини струму на аноді утвориться кисень

55 з вищою концентрацією, що, в свою чергу, може діяти як бар'єр для масопереносу. Як альтернатива, якщо спрощено розглядати морфологію поверхні матеріалу як послідовність «піків» і «долин», можна передбачити, що лимонна кислота і кисень осідають в долинах, залишаючи для впливу фторид-іонів тільки піка морфології поверхні. У міру того як лимонно-кислотні і кисневі бар'єри зміцнюються (тобто зростають концентрації лимонної кислоти і

60 зростають густини струму), тільки найвищі піки поверхні стають доступними для хімічного

впливу. Згідно з цією теорією можна чекати, що низька густина струму і низькі концентрації лимонної кислоти будуть забезпечувати мінімально дієздатний процес згладжування поверхні, тоді як висока густина струму і високі концентрації лимонної кислоти, як можна чекати, будуть забезпечувати найбільш дієздатний процес згладжування поверхні. Незалежно від того, чи є ці

5 теорії точними, є всі основи затверджувати, що результати узгодяться з вищенаведеним аналізом.

Розуміння того, що кисень (що отримується під дією електричного струму) і лимонна кислота представляються діючими як мікробар'єри для процесу видалення, допомагає прояснити, що концентрація ГФА і температура є змінними, ймовірно, найбільш доступними для використання

10 з метою керування результатами видалення матеріалу і мікрополірування. Тому в описаних тут процесах густина струму представляється діючою головним чином на утворення кисню, а здебільшого не є істотним фактором, що посилює загальне видалення матеріалу. Швидше видалення матеріалу представляється таким, що відбувається майже виключно під дією фторид-іонів, активність яких до деякої міри справляється термодинамічним впливом

15 температури. Коротше кажучи, несподівано виявилось, що густина струму як змінна керування має відносно низьке значення, що присутність фторид-іонів переважає над впливом густини струму.

На фігурах 3A-3D показано, що при характерній густині струму  $53,8 \text{ A/m}^2$  швидкість видалення матеріалу може змінюватися прямо пропорційно температурі, внаслідок чого для

20 однієї і тієї ж суміші лимонної кислоти, гідродифториду амонію і води більше видалення матеріалу відбувається при вищих температурах. Подібні тенденції спостерігалися при всій густині струму від  $0 \text{ A/m}^2$  до  $1076 \text{ A/m}^2$ .

На фігурах 4A-4D показано, що при характерній температурі  $54^\circ\text{C}$  швидкість видалення матеріалу відносно постійна з густиною струму, так що для однієї і тієї ж суміші лимонної

25 кислоти і гідродифториду амонію при будь-якій заданій температурі ванни швидкість видалення матеріалу відносно несприйнятлива до змін густини струму. Подібні тенденції спостерігалися при всіх температурах від  $21^\circ\text{C}$  до  $85^\circ\text{C}$ , і представляється, що ці тенденції зберігаються при температурі нижчій за  $21^\circ\text{C}$  (але вищій температури замерзання розчину) і вищій за  $81^\circ\text{C}$  (але нижчій температури кипіння розчину). Як відбувається майже при всіх умовах по температурі і

30 струму, незалежно від концентрації ГФА, коли концентрація лимонної кислоти зростає вище певного рівня, звичайно між  $600 \text{ г/л}$  і  $780 \text{ г/л}$ , швидкість видалення матеріалу значно знижується. Тому для підтримування здатності досягати деякого рівня видалення матеріалу, коли бажане надання заготовці певної форми, концентрацію лимонної кислоти потрібно звичайно підтримувати на рівні менше ніж  $600 \text{ г/л}$ .

Фігури 4E-4G показують, при характерній високій температурі  $85^\circ\text{C}$  і трьох різних концентраціях лимонної кислоти, вплив густини струму на швидкості видалення матеріалу, а

35 фігури 4H-4J показують вплив густини струму на якість обробки поверхні при однакових наборах умов. Фігура 4E показує, як і фігури 4F і 4G, але в меншій мірі, що здатності до видалення матеріалу у розчину електроліту є максимальними при максимальних концентраціях гідродифториду амонію і цілком значними при високій температурі. Потрібно зазначити, що, хоча фігура 4E показує дані тільки при  $120 \text{ г/л}$  лимонної кислоти, по суті такі ж швидкості видалення матеріалу спостерігаються при концентраціях лимонної кислоти  $60 \text{ г/л}$ ,  $120 \text{ г/л}$  і  $300 \text{ г/л}$ . Але, як показано на фігурі 4F, при  $600 \text{ г/л}$  лимонної кислоти концентрація лимонної кислоти представляється забезпечуючу деяку міру захисту поверхні від великомасштабного впливу, і

45 швидкості видалення матеріалу падають в порівнянні з нижчими концентраціями лимонної кислоти. При  $780 \text{ г/л}$ , як показано на фігурі 4G, швидкості видалення знижуються навіть більше. Незалежно від концентрації гідродифториду амонію і лимонної кислоти видалення матеріалу представляється малозалежним від густини струму.

Фігура 4H показує, що при високій температурі і найбільш помірній концентрації лимонної

50 кислоти помірна міра погіршення якості обробки поверхні спостерігається майже при всіх концентраціях гідродифториду амонію і густині струму. Однак при розгляді спільно фігур 4E і 4H видно, що виділяється один режим обробки. При концентрації лимонної кислоти  $120 \text{ г/л}$ , низькому рівні гідродифториду амонію  $10 \text{ г/л}$  і високій густині струму  $1076 \text{ A/m}^2$  видалення матеріалу придушується, і в результаті досягається значне поліпшення якості обробки поверхні.

55 Це може давати додаткове підтвердження теорії, що обговорювалася вище і що полягає в тому, що підвищена густини струму може створювати надлишок кисню на поверхні матеріалу, достатній для заповнення «долин» в морфології поверхні, так що «піки» переважно піддаються впливу фторид-іонів, що утворюються дисоціацією гідродифториду амонію. Цей ефект, в поєднанні з можливим ефектом мікробар'єра лимонною кислотою, можна навіть в більш сильній

60 мірі спостерігати на фігурі 4I (при  $600 \text{ г/л}$  лимонної кислоти) і на фігурі 4J (при  $780 \text{ г/л}$  лимонної

кислоти), які показують знижене погіршення якості обробки поверхні, а в деяких випадках і поліпшення якості обробки поверхні, - при вищих концентраціях лимонної кислоти і вищій густині струму окремо, і навіть більше того - при поєднанні вищих концентрацій лимонної кислоти і вищій густині струму. Наприклад, значне поліпшення якості обробки поверхні має місце при 10 г/л і 20 г/л гідродифториду амонію при переході від 600 г/л до 780 г/л лимонної кислоти.

Однак представляється, що цей ефект має межу, оскільки можна бачити, що якість обробки поверхні різко гіршає при найвищій концентрації гідродифториду амонію 120 г/л і вищій густині струму при переході від 120 г/л до 600 г/л і далі до 780 г/л лимонної кислоти. Подібний результат був отриманий при 60 г/л гідродифториду амонію, щонайменше при зростанні концентрації лимонної кислоти від 600 г/л до 780 г/л.

Як показано нижче в таблицях 3А-3С і 4А-4С, режимах роботи для обробки поверхні листових виробів, при яких потрібне мінімальне видалення матеріалу і бажано поліпшення якості обробки поверхні від найбільш помірного до високого, і для мікрополірування, при якій в суті ніякого видалення матеріалу не потрібно, а бажане сильне поліпшення якості обробки поверхні, можуть бути досягнуті для широкого діапазону сумішей електролітів, температур і густині струму. Таблиці 3А-3С і 4А-4С не включають електроліти, що складаються по суті з води і лимонної кислоти і практично не містять гідродифториду амонію, хоча за допомогою такого розчину можна отримати по суті нульове видалення матеріалу, а також поліпшення якості поверхні від найбільш помірного до високого в широкому діапазоні температур і густині струму, оскільки ці умови обговорювалися окремо з посиланням на фігурах 1А-1С. Подібним чином таблиці 3А-3С і 4А-4С не включають електроліти, що складаються по суті з води і гідродифториду амонію і практично не містять лимонної кислоти, оскільки ці умови обговорювалися окремо з посиланням на фігурах 2А-2Д. Таблиці 3А-3С розділені рівнями тонкості обробки поверхні і потім організовані в порядку зростання концентрації ГФА. Таблиці 4А-4С розділені рівнями концентрації лимонної кислоти і потім організовані в порядку зростання концентрації ГФА.

З даних, представлених в таблицях 3А-3С, впливають деякі тенденції. По-перше, по всьому діапазону концентрацій лимонної кислоти (від 60 г/л до 780 г/л), концентрацій гідродифториду амонію (від 10 г/л до 120 г/л), температур (від 21 °С до 85 °С) і густині струму (від 10,8 А/м<sup>2</sup> до 1076 А/м<sup>2</sup>) були отримані низькі або майже нульові результати по видаленню матеріалу і підвищенню якості обробки поверхні. Тому водні розчини лимонної кислоти і ГФА, при практичній відсутності сильної кислоти, можуть забезпечити тонку обробку поверхні з мінімальними втратами матеріалу при таких низьких концентраціях, як 60 г/л лимонної кислоти і 10 г/л ГФА, і таких високих концентраціях, як 780 г/л лимонної кислоти і 120 г/л ГФА, і при деяких поєднаннях між ними.

#### Найвища тонкість обробки поверхні

Лимонна кислота (г/л)	ГФА (г/л)	Температура (°С)	Густина струму (А/м <sup>2</sup> )	Видалення матеріалу (мм/год)	Зміна якості обробки поверхні (%)
780	10	85		0,168	39,2
180	10	85		0,208	36,4
120	10	85		0,232	33,3
300	10	71		0,156	30,4
780	10	71	53,8	0,100	30,4
780	10	71	10,8	0,108	30,2
300	10	54		0,640	38,9
780	20	71	538	0,100	44,8
600	20	71		0,188	40,0
180	20	54		0,168	31,9
780	20	21		0,044	30,9
780	60	54		0,160	36,1
600	60	21		0,200	46,9
780	60	21	538	0,088	42,0
600	60	21	538	0,080	37,9
780	60	21		0,204	34,6
780	120	21	538	0,116	49,1
600	120	21		0,168	44,7

Загалом, як показано в таблиці 3А, максимальні рівні поліпшення якості обробки поверхні (тобто більш ніж 30%-не зниження шорсткості поверхні) були отримані при вищій густині струму 538 - 1076 А/м<sup>2</sup>, при помірних і вищих концентраціях лимонної кислоти 120-780 г/л і, як правило, при нижчих концентраціях ГФА 10-20 г/л. При нижчих концентраціях ГФА, в діапазоні 10-20 г/л, вищі температури 71 - 85 °С виявляють тенденцію давати кращу якість обробки поверхні при вищих концентраціях лимонної кислоти 600-780 г/л, тоді як більш помірна температура 54 °С забезпечувала тонку обробку поверхні при помірних концентраціях лимонної кислоти 120-300 г/л. Тим не менше, значні поліпшення якості обробки поверхні також були отримані в умовах низької концентрації ГФА, помірної концентрації лимонної кислоти і високої температури (10 г/л ГФА, 120 г/л лимонної кислоти, 85 °С) і в умовах низької концентрації ГФА, помірної концентрації лимонної кислоти і нижчої температури (20 г/л ГФА, 180 г/л лимонної кислоти, 54 °С). При підвищеній концентрації ГФА, в діапазоні 60-120 г/л, нижчі температури 21-54 °С виявляють тенденцію давати кращу якість обробки поверхні при вищих концентраціях лимонної кислоти 600-780 г/л і вищій густині струму. В доповнення істотна тонкість обробки поверхні була досягнута при нижчій густині струму 10,8-53,8 А/м<sup>2</sup> при високих концентраціях лимонної кислоти 780 г/л і високих температурах 71-85 °С як при низькій концентрації ГФА 10 г/л, так і при високій концентрації ГФА 120 г/л, як показано на фігурі 4Н.

Таблиця 3В

## Висока тонкість обробки поверхні

Лимонна кислота (г/л)	ГФА (г/л)	Температура (°С)	Густина струму (А/м <sup>2</sup> )	Видалення матеріалу (мм/год)	Зміна якості обробки поверхні (%)
780	10	85	538	0,132	28,8
60	10	85		0,276	28,0
300	10	85		0,216	25,6
600	10	85	538	0,084	25,0
600	10	85		0,220	24,5
780	10	85	10,8	0,136	17,9
600	10	71	538	0,076	19,6
180	10	71		0,192	18,8
180	10	54		0,200	25,0
780	10	54	538	0,024	21,2
780	10	54	53,8	0,088	15,3
300	20	85		0,212	30,0
780	20	85	10,8	0,244	15,7
780	20	71		0,196	27,1
780	20	71	0	0,176	22,1
180	20	71		0,188	15,1
780	20	54		0,228	28,6
300	20	54		0,144	25,0
600	20	54		0,164	18,0
780	20	54	538	0,100	16,7
780	20	54	215	0,108	15,6
780	20	21	538	0,016	20,3
300	60	21		0,192	21,3
780	120	85	10,8	0,004	30,0
780	120	71	10,8	0,000	25,0
780	120	71	53,8	0,002	23,7
780	120	54	10,8	0,032	16,4
780	120	21		0,196	16,3

Загалом, як показано в таблиці 3В, високі, але не найвищі рівні поліпшення якості обробки поверхні (тобто між приблизно 15%- і приблизно 30%-ним зниженням шорсткості поверхні) були отримані при нижчих концентраціях ГФА 10-20 г/л і помірних - вищих температурах 54-85 °С, і в основному, але не виключно, при вищій густині струму 538-1076 А/м<sup>2</sup>. Як правило, ці результати

були досягнуті при високих концентраціях лимонної кислоти 600-780 г/л. Наприклад, в той час як концентрації ГФА 10-20 г/л звичайно приводили до відмінних результатів при вищій густині струму і високих концентраціях лимонної кислоти, відмінні результати були також отримані з використанням низьких концентрацій лимонної кислоти 60-300 г/л при низькій густині струму 10,8 А/м<sup>2</sup> і високій температурі 85 °С, а також при низькій густині струму 53,8 А/м<sup>2</sup> і найбільш помірній температурі 54 °С. Високі рівні поліпшення якості обробки поверхні були досягнуті також при високих рівнях ГФА 120 г/л, як при високій температурі і низькій густині струму (71-85 °С і 10,8-53,8 А/м<sup>2</sup>), так і при низькій температурі і високій густині струму (21 °С і 1076 А/м<sup>2</sup>), у всіх випадках - при високих концентраціях лимонної кислоти 780 г/л. В цьому відношенні представляється, що існує деяка доповнююча активність між температурою і густиною струму в тому, що схожі результати обробки поверхні можуть бути досягнуті для розчину з високою концентрацією лимонної кислоти при використанні вищої густині струму з нижчою температурою або при використанні нижчої густині струму з вищою температурою. Дивись також фігури 4Н-4J, які показують, що умови високої температури в поєднанні з високою густиною струму схильні давати максимальні поліпшення якості обробки поверхні.

Таблиця 3С

## Помірна тонкість обробки поверхні

Лимонна кислота (г/л)	ГФА (г/л)	Температура (°С)	Густина струму (А/м <sup>2</sup> )	Видалення матеріалу (мм/год)	Зміна якості обробки поверхні (%)
600	10	85	10,8	0,216	4,0
600	10	85	215	0,232	1,9
780	10	71	0	0,100	14,3
780	10	71	215	0,048	9,8
600	10	71	0	0,164	6,0
780	10	71	538	0,064	5,4
780	10	21	53,8	0,040	14,5
60	10	21		0,148	13,5
780	20	85	215	0,260	7,7
780	20	85	53,8	0,216	7,7
780	20	85	0	0,232	5,7
600	20	85		0,184	6,2
300	20	71		0,200	7,1
780	20	71	53,8	0,172	2,0
600	20	54	538	0,064	8,2
600	20	21	538	0,032	13,2
120	20	21		0,164	10,6
300	20	21		0,148	10,4
600	20	21		0,032	6,7
60	20	21		0,124	6,8
180	20	21		0,132	4,2
780	20	21	53,8	0,032	1,7
120	60	21		0,196	11,3
60	60	21		0,224	4,2
780	120	85	0	0,016	11,1
780	120	85	53,8	0,016	2,2
780	120	54	0	0,008	13,5
780	120	54	53,8	0,020	5,9
780	120	21	10,8	0,004	7,8
300	120	21		1,400	2,3

Загалом, як показано в таблиці 3С, найбільш помірні рівні поліпшення якості обробки поверхні (тобто менше ніж приблизно 15%-не зниження шорсткості поверхні) були отримані при нижчих концентраціях ГФА 10-20 г/л і вищих температурах 71-85 °С і в основному по всьому діапазону густині струму 10,8- 1076 А/м<sup>2</sup>. Як правило, ці результати були досягнуті при високих концентраціях лимонної кислоти 600-780 г/л. Одно помітне виключення з цієї тенденції полягає

в тому, що поліпшення якості обробки поверхні від найбільш помірних до високих також були отримані при всіх концентраціях ГФА 10-120 г/л і низьких до помірних концентраціях лимонної кислоти 60-300 г/л при низькій температурі 21 °С і високій густині струму 1076 А/м<sup>2</sup>.

Таблиця 4А

#### Найнижчі концентрації лимонної кислоти

Лимонна кислота (г/л)	ГФА (г/л)	Температура (°С)	Густина струму (А/м <sup>2</sup> )	Видалення матеріалу (мм/год)	Зміна якості обробки поверхні (%)
180	10	85		0,208	36,4
120	10	85		0,232	33,3
60	10	85		0,276	28,0
180	10	54		0,200	25,0
180	10	71		0,192	18,8
60	10	21		0,148	13,5
180	20	54		0,168	31,9
180	20	71		0,188	15,1
120	20	21		0,164	10,6
60	20	21		0,124	6,8
180	20	21		0,132	4,2
120	60	21		0,196	11,3
60	60	21		0,224	4,2

5

Як показано в таблиці 4А, при низьких концентраціях лимонної кислоти 60-180 г/л рівномірне поліпшення якості обробки поверхні представляється таким, що вимагає високої густини струму. Загалом, максимальні поліпшення якості обробки поверхні були отримані при низьких концентраціях ГФА 10-20 г/л і при помірних - високих температурах 54-85 °С. Низьке і помірне поліпшення якості обробки поверхні було досягнуте при концентраціях ГФА 10-60 г/л і низькій температурі 21 °С.

10

Таблиця 4В

#### Помірні концентрації лимонної кислоти

Лимонна кислота (г/л)	ГФА (г/л)	Температура (°С)	Густина струму (А/м <sup>2</sup> )	Видалення матеріалу (мм/год)	Зміна якості обробки поверхні (%)
300	10	54		0,188	38,9
300	10	71		0,156	30,4
300	10	85		0,216	25,6
600	10	85	538	0,084	25,0
600	10	85		0,220	24,5
600	10	71	538	0,076	19,6
600	10	71	0	0,164	6,0
600	10	85	10,8	0,216	4,0
600	10	85	215	0,232	1,9
600	20	71		0,188	40,0
300	20	85		0,212	30,0
300	20	54		0,144	25,6
600	20	54		0,164	18,0
600	20	21	538	0,032	13,2
300	20	21		0,148	10,4
600	20	54	538	0,064	8,2
600	20	21		0,032	6,7
300	20	71		0,200	7,1
600	20	85		0,184	6,2
600	60	21		0,200	46,9

Продовження таблиці 4В

Лимонна кислота (г/л)	ГФА (г/л)	Температура (°C)	Густина струму (А/м <sup>2</sup> )	Видалення матеріалу (мм/год)	Зміна якості обробки поверхні (%)
600	60	21	538	0,080	37,9
300	60	21		0,192	21,3
600	120	21		0,168	44,7
300	120	21		1,400	2,3

5 Як показано в таблиці 4В, при помірних концентраціях лимонної кислоти 300-600 г/л значне поліпшення якості обробки поверхні звичайно вимагає вищої густини струму 538-1076 А/м<sup>2</sup> і відбувається головним чином при низьких концентраціях ГФА 10-20 г/л. При найнижчій концентрації ГФА 10 г/л вищі температури 54-85 °C приводять до досягнення найкращих результатів, тоді як при концентрації ГФА 20 г/л хороші результати також досягаються в діапазоні температур 21-85 °C. При високих концентраціях ГФА 60-120 г/л поліпшення якості обробки поверхні найтипівіше відбувається при нижчій температурі 21 °C.

10

Таблиця 4С

Найвищі концентрації лимонної кислоти

Лимонна кислота (г/л)	ГФА (г/л)	Температура (°C)	Густина струму (А/м <sup>2</sup> )	Видалення матеріалу (мм/год)	Зміна якості обробки поверхні (%)
780	10	85		0,168	39,2
780	10	71	53,8	0,100	30,4
780	10	71	10,8	0,108	30,2
780	10	85	538	0,132	28,8
780	10	54	538	0,024	21,2
780	10	85	10,8	0,136	17,9
780	10	54	53,8	0,088	15,3
780	10	21	53,8	0,040	14,5
780	10	71	0	0,200	14,3
780	10	71	215	0,048	9,8
780	10	71	538	0,064	5,4
780	20	71	538	0,100	44,8
780	20	21		0,044	30,9
780	20	54		0,228	28,6
780	20	71		0,196	27,1
780	20	71	0	0,176	22,1
780	20	21	538	0,016	20,3
780	20	54	538	0,100	16,7
780	20	85	10,8	0,244	15,7
780	20	54	215	0,108	15,6
780	20	85	53,8	0,216	7,7
780	20	85	215	0,260	7,7
780	20	85	0	0,232	5,7
780	20	71	53,8	0,172	2,0
780	20	21	53,8	0,032	1,7
780	60	21	538	0,088	42,0
780	60	54		0,160	36,1
780	60	21		0,204	34,6
780	120	21	538	0,116	49,1
780	120	85	10,8	0,004	30,0
780	120	71	10,8	0,000	25,0
780	120	71	53,8	0,008	23,7
780	120	54	10,8	0,032	16,4

Продовження таблиці 4С

Лимонна кислота (г/л)	ГФА (г/л)	Температура (°C)	Густина струму (А/м <sup>2</sup> )	Видалення матеріалу (мм/год)	Зміна якості обробки поверхні (%)
780	120	21		0,196	16,3
780	120	54	0	0,008	13,5
780	120	85	0	0,016	11,1
780	120	21	10,8	0,004	7,8
780	120	54	53,8	0,020	5,9
780	120	85	53,8	0,016	2,2

Із зіставлення таблиці 4С з таблицями 4А і 4В можна бачити, що багато робочих умов для досягнення поліпшення якості обробки поверхні, з фактично відсутніми або мінімальними втратами матеріалу, виникають при високих концентраціях лимонної кислоти 780 г/л. Як показано в таблиці 4С, при високих концентраціях лимонної кислоти 780 г/л значне поліпшення якості обробки поверхні може бути отримане майже при всій густині струму 10,8-1076 А/м<sup>2</sup> і від низьких до високих температур 21-85 °С і як при низьких концентраціях ГФА 10-20 г/л, так і високих концентраціях ГФА 120 г/л.

Фігури 5А і 5В показують швидкості видалення матеріалу і зміни якості обробки поверхні при характерній низькій температурі 21 °С і характерній високій густині струму 538 А/м<sup>2</sup>. Як можна бачити на фігурі 5В, погіршення якості обробки поверхні є найбільш помірним при всіх концентраціях лимонної кислоти нижче за 600 г/л, для концентрацій ГФА нижчих ніж 60 г/л, і що якість обробки поверхні фактично підвищується для всіх концентрацій ГФА від 10 до 120 г/л при високих концентраціях лимонної кислоти вищих ніж 600 г/л і особливо при 780 г/л. В доповнення фігура 5А показує, що швидкість видалення матеріалу при цих робочих умовах відносно низька. Тому робота в цьому діапазоні складу, температури і густині струму була б бажана для досягнення найбільш помірного контрольованого видалення матеріалу з мінімальним погіршенням поверхні або, можливо, з найбільш помірним поліпшенням якості обробки поверхні, але не була б особливо ефективна для великомасштабного видалення матеріалу.

Подібним чином фігури 6А і 6В показують швидкості видалення матеріалу і зміни якості обробки поверхні при характерній низькій температурі 21 °С і високій густині струму 1076 А/м<sup>2</sup>. На фігурі 6В можна бачити, що поліпшення якості обробки поверхні від невеликого до найбільш помірного досягається при всіх концентраціях лимонної кислоти нижчих ніж 600 г/л для концентрацій ГФА більших ніж 10 г/л і менших ніж 120 г/л, і що якість обробки поверхні поліпшується найзначніше при концентраціях лимонної кислоти 600 г/л і вище. У доповнення фігура 6А показує, що швидкість видалення матеріалу при цих робочих умовах відносно низька, за винятком складів близько 300 г/л лимонної кислоти і 120 г/л ГФА, де швидкість видалення матеріалу вища, не спричиняючи ніякого істотного погіршення поверхні. Тому робота в цих діапазонах складу, температури і густині струму була б бажана для досягнення найбільш помірного контрольованого видалення матеріалу з мінімальним погіршенням поверхні або, можливо, з найбільш помірним поліпшенням якості обробки поверхні, але була б не особливо ефективна для великомасштабного видалення матеріалу.

Фігури 7А і 7В показують, що при певних умовах контрольованого видалення матеріалу і поліпшення якості обробки поверхні можуть бути досягнуті одночасно. Зокрема, при концентрації ГФА приблизно 10 г/л фігура 7А показує стійкі самі помірні швидкості видалення матеріалу при всіх концентраціях лимонної кислоти, коли заготовка піддається впливу розчину електроліту при високій температурі 85 °С і при високій густині струму 1076 А/м<sup>2</sup>. При тих же умовах фігура 7В показує фактичне поліпшення якості обробки поверхні при всіх концентраціях лимонної кислоти, що більша або дорівнює 60 г/л. Навіть при вищих концентраціях ГФА від 20 г/л до 120 г/л видалення матеріалу, що отримується, може прямо залежати від концентрації ГФА, без фактичного погіршення якості обробки поверхні. Однак при максимальних концентраціях лимонної кислоти 600 г/л або більше, швидкості видалення матеріалу значно меншають.

Були виявлені деякі діапазони режимів роботи, при яких може бути досягнуто контрольоване видалення матеріалу при тому, що погіршення якості обробки поверхні буде лише найбільш помірним, звичайно з підвищенням шорсткості менше ніж приблизно на 50%. Фігури 8А-8В, 9А-9В і 10А-10В ілюструють зразкові режими роботи в цій категорії.

Фігура 8А показує, що при умовах високої температури (85 °С) і низької густини струму (10,8 А/м<sup>2</sup>) може бути досягнута майже постійна швидкість видалення матеріалу при всіх концентраціях ГФА для концентрацій лимонної кислоти в діапазоні від приблизно 60 г/л до приблизно 300 г/л, з великими швидкостями видалення матеріалу, що знаходяться в прямій залежності від концентрації ГФА. Фігура 8В показує, що для цих діапазонів концентрацій лимонної кислоти і ГФА погіршення якості обробки поверхні є стійко найбільш помірним, практично безвідносно конкретних концентрацій лимонної кислоти і ГФА. Концентрації лимонної кислоти 600 г/л і вище сильно знижують або навіть ліквідують здатність розчину електроліту до видалення матеріалу, а також, за винятком випадку концентрації ГФА 60 г/л, помірного погіршення якості обробки поверхні, і навіть можуть виявляти тенденцію до невеликого підвищення якості обробки поверхні. Фігури 9А і 9В показують дуже схожі результати при умовах високої температури (85 °С) і високої густини струму (538 А/м<sup>2</sup>), а фігури 10А і 10В показують, що до подібних результатів можна наблизитися навіть при трохи нижчій температурі 71 °С і при найбільш помірній густині струму 215 А/м<sup>2</sup>.

Виходячи з розкритих тут результатів випробувань, стає зрозуміло, що, регулюючи температуру і густину струму, одну і ту ж ванну з водним розчином електроліту можна використовувати в багатостадійному процесі, який включає спочатку видалення найбільш помірно і контрольованої кількості матеріалу при відносно низькій густині струму, а потім відновлення пошкодженої поверхні шляхом підвищення густини струму до високого рівня при підтримуванні або невеликому зниженні температури. Наприклад, використовуючи розчин, що містить 300 г/л лимонної кислоти і 120 г/л ГФА, можна отримати найбільш помірні швидкості видалення матеріалу при температурі 85 °С і густину струму 53,8 А/м<sup>2</sup> (дивись фігуру 3Д), при погіршенні якості обробки поверхні менше ніж на 30%, а потім поліпшення якості поверхні можна отримати при тій же температурі і густині струму 1076 А/м<sup>2</sup> (дивись фігури 7А і 7В), при видаленні меншої кількості матеріалу.

Численні різні поєднання умов багатостадійної обробки можна підібрати шляхом варіювання концентрації лимонної кислоти в доповнення до температури і густині струму, через ефект сильного пом'якшення видалення матеріалу, який виходить, коли концентрація лимонної кислоти зростає до 600 г/л або вище. Наприклад, з фігур 8А і 8В видно, що використанням розчину електроліту з 120 г/л ГФА при температурі 85 °С і густині струму 10,8 А/м<sup>2</sup> може бути досягнуте агресивне видалення матеріалу з найбільш помірним погіршенням якості поверхні при концентрації лимонної кислоти 300 г/л на першому етапі обробки, а потім просто шляхом підвищення концентрації лимонної кислоти до 780 г/л на другому етапі обробки видалення матеріалу може бути фактично припинене, тоді як якість обробки поверхні значно поліпшується. Подібні результати можуть бути отримані з використанням умов високої температури, вищої густини струму по фігурах 9А і 9В, або умов помірно високої температури, помірно густини струму по фігурах 10А і 10В.

Було виявлено, що дуже низькі концентрації гідродифториду амонію є ефективними як при видаленні матеріалу, так і при мікрополіруванню. Як показано на фігурі 1А, швидкості видалення матеріалу є найбільшими при підвищених температурах, тому очікується, що нижчі концентрації гідродифториду амонію можуть бути більш ефективними при вищих температурах, таких як 85 °С або більше. У одному зразковому розчині електроліту, що має концентрації як лимонної кислоти, так і гідродифториду амонію 2 г/л, спостерігали видалення матеріалу і зміни якості обробки поверхні. При густині струму 285 А/м<sup>2</sup> були зареєстровані швидкості видалення матеріалу 0,008 мм/год з відповідною зміною (погіршенням) якості обробки поверхні на -156%. При 0 А/м<sup>2</sup> були зареєстровані швидкості видалення матеріалу 0,0035, мм/год з відповідною зміною якості обробки поверхні на -187%.

Подібним чином при обробці у водному розчині 2 г/л ГФА і без лимонної кислоти зі струмом 271 А/м<sup>2</sup>, що подається, були зареєстровані швидкості видалення матеріалу 0,004 мм/год з відповідною зміною (погіршенням) якості обробки поверхні на -162%. При 0 А/м<sup>2</sup> були зареєстровані швидкості видалення матеріалу 0,0028, мм/год з відповідною зміною якості обробки поверхні на -168%.

Хоча було б переважним використовувати як можна меншу кількість ГФА, необхідну для того, щоб бути ефективним, можна використовувати концентрації значно вище за 120 г/л, включаючи концентрації гідродифториду амонію на таких високих рівнях, як від 240 г/л до 360 г/л, і навіть концентрації, що перевищують концентрацію насичення у воді. Ефективність розчинів електролітів при високих концентраціях ГФА була перевірена шляхом покрокового додавання ГФА до розчину 179,9 г/л лимонної кислоти з температурою, зафіксованою на 67 °С, і густиною струму в діапазоні від 10,8 А/м<sup>2</sup> до 225000 А/м<sup>2</sup>. Оскільки цей розчин має відносно низький електричний опір, очікувалося, що вищі концентрації ГФА зможуть забезпечити вищу

провідність розчину, особливо при вищих рівнях густині струму. Температура також була підвищена вище кімнатної температури для зниження опору електроліту. Зразки як титану ТЧ, так і сплаву 718 на основі нікелю піддавали впливу електроліту і по мірі додавання ГФА продовжили видалення об'ємного матеріалу і мікрополірування. ГФА додавали аж до його точки насичення в електроліті і за нею. Точка насичення ГФА (яка змінюється з температурою і тиском) при цих параметрах складала між приблизно 240 г/л і приблизно 360 г/л. Дані, приведені в таблиці 5, вказують на те, що розчин електроліту був ефективний як для видалення об'ємного металу, так і для мікрополірування при концентраціях ГФА аж до концентрацій насичення у воді і що перевищують їх.

Було проведено випробування для визначення ефективності розчинів електролітів для мікрополірування і видалення об'ємного металу при відносно високій густині струму, включаючи ті, що наближаються до 255000 А/м<sup>2</sup>. З літератури зрозуміло, що електроліти з низькими значеннями опору можуть витримувати високу густину струму. Визначені поєднання концентрації лимонної кислоти і концентрації ГФА демонструють особливо низький опір. Наприклад, розчин електроліту, що містить приблизно 180 г/л лимонної кислоти, в температурному діапазоні приблизно 71 °С-85 °С був досліджений при високій густині струму. Зразки технічно чистого (ТЧ) титану і сплаву 718 на основі нікелю піддавали впливу цього розчину електроліту з поступовим підвищенням густини струму в діапазоні від 10,8 А/м<sup>2</sup> до 255000 А/м<sup>2</sup>. Дані, приведені в таблиці 5, вказують на те, що видалення об'ємного матеріалу і мікрополірування були досягнуті при всій дослідженій густині струму в цьому діапазоні, включаючи 255000 А/м<sup>2</sup>. У порівнянні з обробкою титану і титанових сплавів для обробки сплавів на основі нікелю може бути застосовні вища густина струму, зокрема, при приблизно 5000 А/м<sup>2</sup>.

У той час як титан ТЧ ефективно обробляють з використанням відносно низьких напруг, які менші або дорівнюють приблизно 40 вольтам, також можна використовувати і вищі напруги. У одному зразковому випробуванні титан ТЧ обробили у ванні водного розчину електроліту, що містить приблизно 180 г/л лимонної кислоти і приблизно 120 г/л ГФА, при 85,6 °С, прикладаючи потенціал 64,7 VDC і густину струму 53160 А/м<sup>2</sup>. У цих умовах була досягнута швидкість видалення об'ємного металу 5 мм/год нарівні з 37,8%-ним поліпшенням шорсткості поверхні по даним профілометра, внаслідок чого поверхня отримала однорідний, візуально блискучий відбивний зовнішній вигляд. Електроліт того ж хімічного складу залишався ефективним на зразках титану ТЧ для видалення об'ємного металу після підвищення напруги до 150 VDC і пониження густині струму до 5067 А/м<sup>2</sup>, але при цих умовах швидкість видалення металу сповільнювалася до 0,3 мм/год, і якість обробки поверхні злегка погіршилася до утворення матового зовнішнього вигляду.

Для деяких металів і сплавів вищі напруги можуть бути однаково або навіть більш ефективними в досягненні поліпшення об'ємного видалення матеріалу, якості обробки поверхні або того і іншого. Зокрема, певні метали, включаючи, але не обмежуючись такими, сплави на основі нікелю (такі як Waspaloy і нікелевий сплав 718), золото 18 каратів, чистий хром і сплави Nitinol, представляються такими, що виграють від обробки при вищій напрузі з точки зору більш швидкого видалення об'ємного металу і/або кращої якості обробки поверхні. У одному зразковому експерименті при порівняно високій напрузі для нікелевого сплаву 718 зразки, оброблені у водному розчині електроліту, що містить приблизно 180 г/л лимонної кислоти і приблизно 120 г/л ГФА, при 86,7 °С, з використанням потенціалу 150 VDC і густини струму 4934 А/м<sup>2</sup>, привели до швидкості об'ємного видалення металу лише 0,09 мм/годину, але, виходячи з вимірювань поверхні пофлілометром, рівномірного поліпшення якості обробки поверхні на 33,8%.

Таблиця 5

Матеріал	ЛК (г/л)	ГФА (г/л)	Початкова температура (°С)	Кінцевий потенціал (В)	Густина струму (А/м <sup>2</sup> )	Швидкість видалення (мм/год)	Δ якості обробки поверхні, % (- гірше, + краще)	Коментарі
Ti ТЧ2	179,9	20	89,4	64,7	11,227	1,20	62,9%	Однорідна, блискуча обробка
Ti ТЧ2	179,9	20	85,0	64,7	8,027	1,15	29,4%	Однорідна, блискуча обробка

Продовження таблиці 5

Матеріал	ЛК (г/л)	ГФА (г/л)	Початкова температу- ра (°C)	Кінцевий потенціал (В)	Густина струму (А/м <sup>2</sup> )	Швидкість видалення (мм/год)	Δ якості обробки поверхні, % (- гірше, + краще)	Коментарі
Ti TЧ2	179,9	20	83,9	64,7	7,901	5,68	21,2%	Однорідна, блискуча обробка
Ti TЧ2	179,9	60	82,8	64,7	36,135	4,24	26,6%	Однорідна, блискуча обробка
Ti TЧ2	179,9	60	81,7	64,7	34,576	4,34	47,6%	Однорідна, блискуча обробка
Ti TЧ2	179,9	60	79,4	24,5	40,219	6,12	47,2%	Однорідна, блискуча обробка
Ti TЧ2	179,9	120	85,0	64,7	15,175	4,16	-169,8%	Найглибше навантажений в розчин кінець - блискучий, інший - «заморожений»
Ti TЧ2	179,9	120	85,0	64,7	15,379	3,44	-183,9%	Найглибше навантажений в розчин кінець - блискучий, інший - «заморожений»
Ti TЧ2	179,9	120	85,6	64,7	53,160	5,00	37,8%	Однорідна, блискуча обробка
Ti TЧ2	179,9	120	90,0	150	5,067	0,30	-22,6%	Матовий зовнішній вигляд, невелике окиснення
Ti TЧ2	179,9	240	71,1	14,3	160,330	21,42	-33,3%	Однорідна, блискуча обробка
Ti TЧ2	179,9	240	70,0	14,4	255,733	22,08	-103,0%	Однорідна, блискуча обробка
Ti TЧ2	179,9	360	57,8	11,4	146,728	27,72	-179,5%	Однорідна, блискуча обробка - концентрація ГФА за точкою насичення
Ti TЧ2	179,9	360	66,7	9,6	164,876	24,36	-191,2%	Однорідна, блискуча обробка - концентрація ГФА за точкою насичення
Ti TЧ2	179,9	360	28,3	0,4	10,8	0,08	29,6%	Однорідна, блискуча обробка - концентрація ГФА за точкою насичення
Ti TЧ2	179,9	360	25,0	0,3	53,8	0,10	7,3%	Однорідна, блискуча обробка - концентрація ГФА за точкою насичення

Продовження таблиці 5

Матеріал	ЛК (г/л)	ГФА (г/л)	Початкова температу- ра (°C)	Кінцевий потенціал (В)	Густина струму (А/м <sup>2</sup> )	Швидкість видалення (мм/год)	Δ якості обробки поверхні, % (- гірше, + краще)	Коментарі
Ti TЧ2	179,9	360	22,2	0,2	215	0,11	9,3%	Однорідна, блискуча обробка - концентрація ГФА за точкою насичення
Ti TЧ2	179,9	360	20,6	0,1	538	0,13	-346,9%	Кородована, незадовільна обробка - концентрація ГФА за точкою насичення
Ti TЧ2	179,9	360	20,6	0,6	1,076	0,16	-988,6%	Дуже кородована, незадовільна обробка - концентрація ГФА за точкою насичення
Нікель 718	179,9	20	81,7	64,7	68,585	4,01	-12,5%	Однорідна, блискуча обробка
Нікель 718	179,9	20	81,1	39,9	79,301	4,85	55,0%	Однорідна, блискуча обробка
Нікель 718	179,9	20	80,6	36,3	39,828	4,75	48,3%	Однорідна, блискуча обробка
Нікель 718	179,9	60	80,0	64,7	42,274	3,42	11,1%	Однорідна, блискуча обробка
Нікель 718	179,9	60	80,0	64,7	35,066	3,69	-11,1%	Однорідна, блискуча обробка
Нікель 718	179,9	60	81,7	14,8	39,484	4,86	-20,0%	Однорідна, блискуча обробка
Нікель 718	179,9	120	85,0	64	33,945	3,84	8,3%	Однорідна, блискуча обробка
Нікель 718	179,9	120	83,3	65	34,818	3,96	13,0%	Однорідна, блискуча обробка
Нікель 718	179,9	120	82,2	9,7	39,984	6,08	-57,1%	Однорідна, блискуча обробка
Нікель 718	179,9	120	86,7	150	4,934	0,09	33,8%	Однорідний матовий зовнішній вигляд
Нікель 718	179,9	360	67,2	11,5	140,005	12,90	-16,0%	Однорідна, блискуча обробка - концентрація ГФА за точкою насичення

5 Для оцінки ефекту накопиченого розчиненого металу в розчині електроліту партію прямокутних дротиків Ti-6Al-4V з розмірами 6,6 см на 13,2 см на приблизно 3,3 метри в кількості 21 штуки послідовно обробили у ванні об'ємом приблизно літрів. Обробка була призначена продемонструвати висококонтрольоване видалення металу на типових видах прокату. З 21 прямокутного дротика матеріал видалили в загальній кількості 70,9 кг і суспендували в розчині електроліту. Обробку першого дротика починали при 0 г/л розчиненого металу в розчині, а кінцевий пруток обробляли при вмісті розчиненого металу більшому ніж 60 г/л. От початки до

кінця обробки не було виявлено ніяких шкідливих впливів на стани поверхні металу або швидкості видалення металу, і внаслідок підвищення вмісту розчиненого металу в розчині електроліту не був потрібен ніяких значних змін яких-небудь робочих параметрів. Це відрізняється від результатів кислотного травлення титану в  $\text{HF}/\text{HNO}_3$ , при якому розчин стає значно менш ефективним навіть при концентраціях титану в розчині 12 г/л. Аналогічно електрохімічній розмірній обробці перешкоджають високі рівні розчиненого металу в розчині електроліту, оскільки частки металу можуть засмічувати зазор між катодом і анодною заготовкою і, якщо тверда речовина є електропровідною, можуть навіть спричинити коротке замикання.

#### Модуляція тріщин і видалення оксидного шару

Розкритий тут водний розчин електроліту можна використовувати для модуляції або скруглення дна поверхневих тріщин, тим самим усуваючи загострені кінці тріщин, які утворюються на змінних глибинах по поверхні металів і найбільш небезпечні в сімействі реакцієздатних металів, включаючи, але не обмежуючись такими, титан і титанові сплави, сплави на основі нікелю, цирконій і тому подібні, коли ці метали охолоджують від підвищених температур в кисневмісній атмосфері. Наприклад, такі поверхневі тріщини можуть виникати при охолодженні з процесів, що включають, але що не обмежуються такими, гарячу обробку (наприклад, кування, прокатки, надпластичне формування і тому подібні), зварювання і термічну обробку. Більше того, водний розчин електроліту може модулювати ці тріщини з відносно малими втратами у виході придатних. Скруглений або модульований кінець тріщини придатний для подальшої гарячої обробки металу, оскільки така тріщина здатна «заліковуватися» при подальшій гарячій обробці, тоді як типова тріщина, що виникла при охолодженні металу, якщо її повністю не видалити, «повзе», і метал руйнується або розтріскується при подальшій обробці.

Фігура 11 ілюструє традиційний процес видалення тріщин, який включає механічне видалення, звичайно зішліфовуванням або сточуванням на станку повністю рівномірного шару матеріалу, щоб оголити дно найглибшої поверхневої тріщини. Як схематично показано, це приводить до значної втрати матеріалу. Навпаки, фігура 12 ілюструє процес модуляції тріщини з використанням розчину електроліту в поєднанні з подачею електричного струму, щоб розширити тріщину і скруглити кінець тріщини на її дні таким чином, що тріщина не буде розповсюджуватися, коли заготовка піддають подальшим операціям гарячої обробки або пускають в експлуатацію.

Відповідно, переважні умови процесу модуляції кінця тріщини або видалення є такими, які дають дуже високі швидкості видалення, в той же час зводячи до мінімуму або виключаючи наводнювання. Як обговорюється далі нижче, ці умови в основному виходять, коли концентрація карбонової кислоти (наприклад, лимонної кислоти) низька, концентрація фторид-іонів (наприклад, в формі гідродифториду амонію) висока і температура висока. Хоча ефективне великомасштабне видалення може бути проведене при всій густині потужності, хороші результати були досягнуті, коли густина потужності низька, і потужність циклічно змінюють, щоб мати як можна більший період «ВИМКНЕНО», наскільки допускає процес, щоб звести до мінімуму зміст водню, що впроваджується в матеріал.

При проведенні обробки в межах цих технологічних параметрів здатності водного розчину електроліту до модуляції тріщини забезпечують значне загальне поліпшення виходу металу порівняно з сучасними методами обробки, в яких поверхню металу рівномірно або локально видаляють механічно (зішліфовуванням або сточуванням), доки дно найглибшої тріщини не буде зішліфовано урівень з оточуючим металом. У доповнення витрати на обробку і витратні матеріали є значно нижчими при використанні розчину електроліту і розкритого тут способу в порівнянні з сучасними методами механічного видалення.

Ще однією значною перевагою способу, досяжною за допомогою водного розчину електроліту, є видалення шару оксиду реакцієздатного металу або, у випадку титану і титанових сплавів, альфа-оболонки. Подібно до оксидних шарів інших реакцієздатних металів альфа-оболонка являє собою збагачену киснем фазу, яка виникає, коли титан і його сплави піддаються впливу нагрітого повітря або кисню. Альфа-оболонка є крихкою і схильна створювати серію поверхневих мікротріщин, які будуть погіршувати робочі характеристики, включаючи міцність, утомні властивості і корозійну стійкість металевої деталі. Титан і титанові сплави входять в число реакцієздатних металів, що означає, що вони реагують з киснем і утворюють крихкий зв'язний оксидний шар ( $\text{TiO}_2$  для  $\text{Ti}$ ,  $\text{ZrO}_2$  для  $\text{Zr}$  і т. д.) кожен раз, коли їх нагрівають на повітрі або в окиснювальній атмосфері при тій або вищій температурі, при якій утвориться природний оксидний шар, яка залежить від конкретних сплаву і окиснювальної атмосфери. Як відмічено вище, оксидний шар або оксидний шар альфа-оболонки може бути створений при будь-якому нагріванні металу до температур, необхідних для кування у вальцях

або прокатки в прокатному стані, внаслідок зварювання або при нагріванні для проковки готової деталі або гарячого формування деталі. Альфа-оболонка є крихкою і повна мікротріщин, які проникають в об'єм металу, потенційно викликаючи передчасне руйнування при розтягненні або через утому і роблячи поверхню більш сприйнятливою до хімічного впливу.

Тому шар альфа-оболонки повинен бути видалений перед будь-якою подальшою гарячою або холодною обробкою тиском або експлуатацією готового виробу. Описані тут водні розчини електролітів і способи з використанням цих розчинів можуть видаляти альфа-оболонку до появи незачепленого основного металу. Видалення альфа-оболонки складає складну проблему при обробці титану і титанових сплавів, оскільки альфа-оболонка виключно стійка до впливу, і традиційний здоровий глузд підказує, що перед електрохімічною обробкою потрібне деяке механічне втручання.

Це ускладнення яскраво виявилось в ранньому випробуванні, в якому титанову альфу-оболонку спочатку обдували дробом і/або злегка шліфували як попередня обробка перед електрохімічною обробкою. Будучи підданим такій абразивній обробці, інший оксидний шар найлегше віддаляється при циклі живлення постійного струму «ВВІМКНЕНО», з подальшим простим обдиранням жорсткою щіткою, з подальшим циклом «ВІМКНЕНО» джерела живлення постійного струму, в циклічному процесі, який потім повторюють декілька разів. Потрібно зазначити, що альтернативою обдиранню жорсткою щіткою була б система нагнітання великого об'єму високого тиску. Як тільки шар альфа-оболонки видалений, швидкості видалення матеріалу при електрохімічному трусенні підвищуються. Однак реалізація такого багатостадійного технологічного циклу є такою, що дуже дорого коштує, і дає низький прибуток.

Для подолання цих ускладнень заготовка з шаром оксиду або альфа-оболонки обробляють у ванні з водним розчином електроліту, що має низькі концентрації карбонової кислоти (наприклад, лимонної кислоти), високі концентрації фторид-іонів (наприклад, гідродифториду амонію), високі температури і переважно при низькій щільності потужності. Низькі концентрації лимонної кислоти, високі концентрації гідродифториду амонію і високі температури максимізують швидкості видалення матеріалу, а оскільки швидкості видалення відносно нечутливі до густини струму, коли потужність підводиться циклічно, нижчу густину потужності використовують, щоб забезпечити менше проникнення водню в поверхню матеріалу.

Загалом же розкриті тут водний розчин електроліту і спосіб з використанням такого розчину дозволяють видаляти оксидні шари і титанову альфа-оболонку з поверхні реакційноздатного металу в контрольованому відтворюваному режимі. Цим вони відрізняються від сучасного кислотного травлення  $\text{HF-HNO}_3$ , при якому відбувається сильно екзотермічна реакція, яка у випадку титану використовує титан, що виділяється як каталізатор в реакції, тим самим зумовлюючи безперервні зміни концентрації кислоти і швидкостей реакції, утрудняючи відтворюваність і унеможливаючи майже точне видалення поверхневого металу. Більше того, розкриті водний розчин електроліту і спосіб не привносять шкідливий водень в об'єм металу. Дійсно, розкритий спосіб може бути здійснений таким чином, щоб видаляти водень з об'єму металу. Навпаки, сучасний спосіб, по своїй природі, вводить шкідливий водень в об'єм металу, роблячи необхідними додаткові стадії дегазації, що дорого коштують, для видалення водню.

Водний розчин електроліту є екологічно безпечним і не створює небезпечних відходів, тоді як в сучасному способі використовуються загрозливі навколишньому середовищу і небезпечні фтористоводнева кислота (HF) і азотна кислота ( $\text{HNO}_3$ ), які виключно важкі в поводженні і які можуть бути застосовані тільки в суворо регламентованих програмах. Внаслідок цього процеси з використанням такого водного розчину електроліту можуть здійснюватися без залучення значного обладнання обробки повітря і не вимагають носіння оператором спецодягу для захисту від небезпечних хімікатів, як це необхідно при використанні сучасного процесу на основі  $\text{HF-HNO}_3$ .

Хоча для модуляції тріщин і видалення альфа-оболонки поверхнева обробка не особливо важлива і поліпшення поверхневої обробки не складає необхідності в зв'язку з подальшими стадіями обробки, які будуть проведені згодом, все ж бажано не наносити серйозних пошкоджень поверхні матеріалу або не викликати крапкову корозію або інші глибокі дефекти в матеріалі.

На фігурах 3D, 4E-4J, 7A, 8A, 9A і 10A можна бачити, що найбільші швидкості видалення матеріалу отримані максимізацією концентрації ГФА і температури (тобто при концентрації ГФА 120 г/л і температурі 85 °C, як показано на графіках), в той же час з підтриманням концентрації лимонної кислоти на рівні або нижче за 300 г/л. Крім того, як підкреслюється на деяких з фігур, в тому числі на фігурах 4E-4G, оскільки лимонна кислота схильна пом'якшувати вплив фторид-іонів на поверхню матеріалу, можна бачити, що швидкість видалення матеріалу виявляє

тенденцію до різкого підвищення по мірі наближення концентрації лимонної кислоти до 0 г/л. Однак в умовах майже нульової концентрації лимонної кислоти фігури 4Н, 7В, 8В, 9В і 10В показують, що може відбуватися точкова корозія поверхні і серйозне погіршення обробки поверхні.

5 Тому при застосуванні водного розчину електроліту для модуляції тріщин, де переважно уникати серйозного пошкодження поверхні, потрібно використовувати щонайменше невелику кількість лимонної кислоти, наприклад, 1 г/л або 10 г/л, для пом'якшення найсерйозніших ефектів впливу фторид-іонів. Однак при застосуванні водного розчину електроліту для видалення альфа-оболонки, де серйозне пошкодження поверхні було б не особливо шкідливим, може бути допустиме як можна більш агресивний вплив фторид-іонів без вияву серйозної точкової корозії, і тому концентрація лимонної кислоти може бути знижена майже до нульової.

10 Як в ситуації з модуляцією тріщин, так і в ситуації з видаленням альфа-оболонки, бажано уникати введення водню в матеріал з тим, щоб запобігти окрихчуванню. Оскільки, як видно, зокрема, на фігурах 1А-1С, 2А-2В і 4Е-4Г, швидкості видалення матеріалу відносно нечутливі до густини струму, і оскільки вища густина струму схильна спричиняти впровадження водню в матеріал, переважно працювати при найнижчій ефективній густині струму.

15 Хоча опис приведений в зв'язку із зразковими варіантами втілення, фахівцям в даній галузі техніки буде зрозуміле, що можуть бути пророблені конкретно не описані доповнення, видалення, модифікації і заміщення без відступу від суті і об'єму винаходу, визначеної в прикладеній формулі винаходу, і що винахід не обмежений розкритими конкретними варіантами втілення.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

25 1. Спосіб модуляції тріщин в поверхні заготовки з кольорового металу, що включає стадії, на яких:

піддають поверхню впливу ванни з водним розчином електроліту, що включає карбонову кислоту з концентрацією від приблизно 1 г/л до приблизно 982 г/л і фторидну сіль з концентрацією від приблизно 1 г/л до приблизно 360 г/л і що має не більше ніж приблизно 3,35 г/л сильної кислоти;

30 підключають заготовку до анода джерела живлення постійного струму і занурюють катод джерела живлення постійного струму у ванну;

пропускають через ванну струм, менший ніж приблизно 255000 ампер на квадратний метр;

підтримують струм протягом часу, достатнього для скруглення дна тріщин; і

35 переривають струм і виймають заготовку з ванни до того, як поверхня заготовки віддалиться до рівня дна тріщин.

2. Спосіб за пунктом 1, причому карбонова кислота вибрана з групи, яка складається з мурашиної кислоти, оцтової кислоти, пропіонової кислоти, масляної кислоти, валеріанової кислоти, капронової кислоти, енантової кислоти, каприлової кислоти, пеларгонової кислоти, капринової кислоти, лауринової кислоти, пальмітинової кислоти, стеаринової кислоти і лимонної кислоти.

3. Спосіб за пунктом 2, причому карбонова кислота являє собою лимонну кислоту.

4. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-3, причому фторидна сіль вибрана з групи, яка складається з фторидів лужних металів, фторидів лужноземельних металів, фторидів амонію, сполук, що травлять силікати, і їх поєднань.

45 5. Спосіб за пунктом 4, причому фторидна сіль являє собою гідродифторид амонію.

6. Спосіб видалення оксиду металу з поверхні підкладки заготовки з кольорового металу, що включає стадії, на яких:

піддають поверхню впливу ванни з водним розчином електроліту, що включає карбонову кислоту з концентрацією від приблизно 1 г/л до приблизно 180 г/л і фторидну сіль з концентрацією від приблизно 1 г/л до приблизно 120 г/л і що має не більше ніж приблизно 3,35 г/л сильної кислоти;

регулюють температуру ванни, що менша або дорівнює приблизно 85 °С;

підключають заготовку до анода джерела живлення постійного струму і занурюють катод джерела живлення постійного струму у ванну; і

55 пропускають через ванну струм, менший ніж приблизно 255000 ампер на квадратний метр.

7. Спосіб за пунктом 6, причому карбонова кислота вибрана з групи, що складається з мурашиної кислоти, оцтової кислоти, пропіонової кислоти, масляної кислоти, валеріанової кислоти, капронової кислоти, енантової кислоти, каприлової кислоти, пеларгонової кислоти,

капринової кислоти, лауринової кислоти, пальмітинової кислоти, стеаринової кислоти і лимонної кислоти.

8. Спосіб за пунктом 7, причому карбонова кислота являє собою лимонну кислоту.

9. Спосіб за будь-яким з пунктів 6-8, причому фторидна сіль вибрана з групи, що складається з фторидів лужних металів, фторидів лужноземельних металів, фторидів амонію, сполук, що травлять силікати, і їх поєднань.

10. Спосіб за пунктом 9, причому фторидна сіль являє собою гідродифторид амонію.

11. Спосіб видалення альфа-оболонки з поверхні підкладки заготовки з титану або титанового сплаву, що включає стадії, на яких:

10 піддають поверхню впливу ванни з водним розчином електроліту, що включає карбонову кислоту з концентрацією від приблизно 1 г/л до приблизно 180 г/л і фторидну сіль з концентрацією від приблизно 1 г/л до приблизно 120 г/л і що має не більше ніж приблизно 3,35 г/л сильної кислоти;

регулюють температуру ванни, що менша або дорівнює приблизно 85 °С;

15 підключають заготовку до анода джерела живлення постійного струму і занурюють катод джерела живлення постійного струму у ванну; і

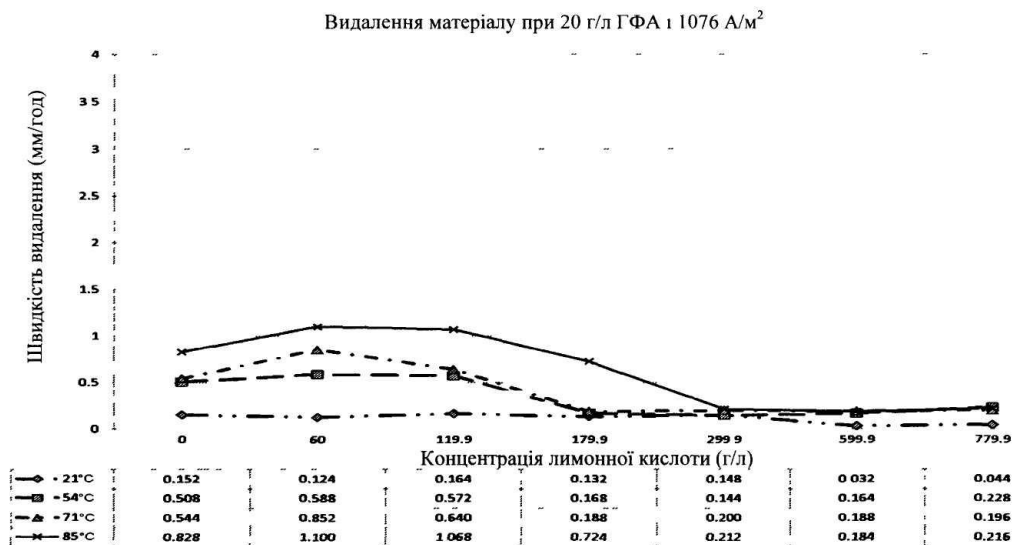
пропускають через ванну струм, менший ніж приблизно 5000 ампер на квадратний метр.

12. Спосіб за пунктом 11, причому карбонова кислота вибрана з групи, що складається з мурашиної кислоти, оцтової кислоти, пропіонової кислоти, масляної кислоти, валеріанової кислоти, капронової кислоти, енантової кислоти, каприлової кислоти, пеларгонової кислоти, капринової кислоти, лауринової кислоти, пальмітинової кислоти, стеаринової кислоти і лимонної кислоти.

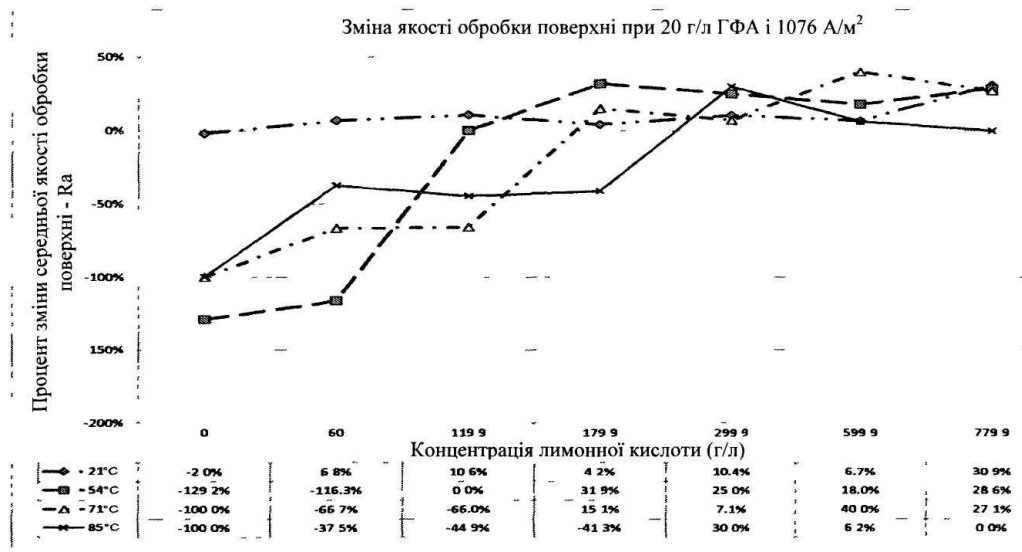
13. Спосіб за пунктом 12, причому карбонова кислота являє собою лимонну кислоту.

14. Спосіб за будь-яким з пунктів 11-13, причому фторидна сіль вибрана з групи, що складається з фторидів лужних металів, фторидів лужноземельних металів, фторидів амонію, сполук, що травлять силікати, і їх поєднань.

15. Спосіб за пунктом 14, причому фторидна сіль являє собою гідродифторид амонію.

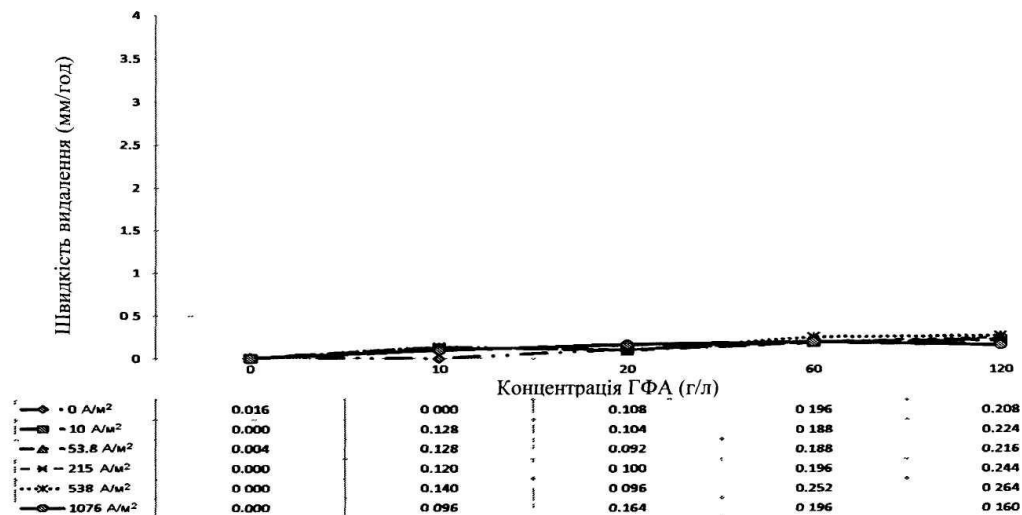


Фіг. 1А



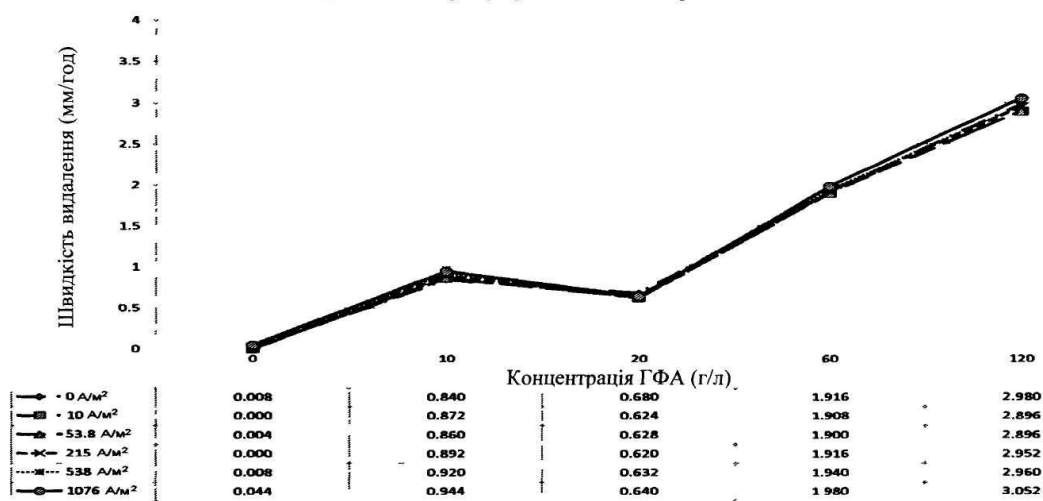
Фіг. 1В

Видалення матеріалу при 21°C і 120 г/л лимонної кислоти

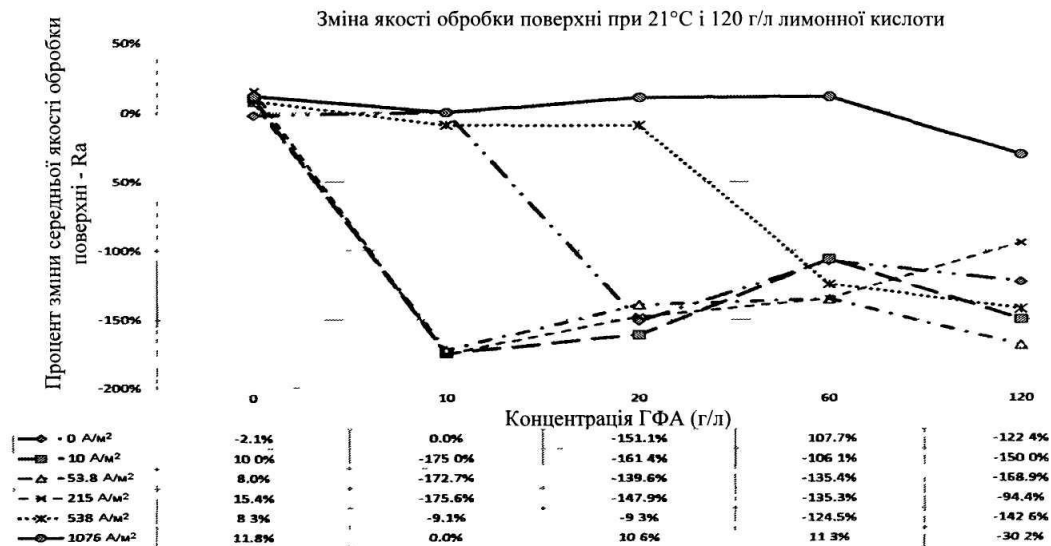


Фіг. 2А

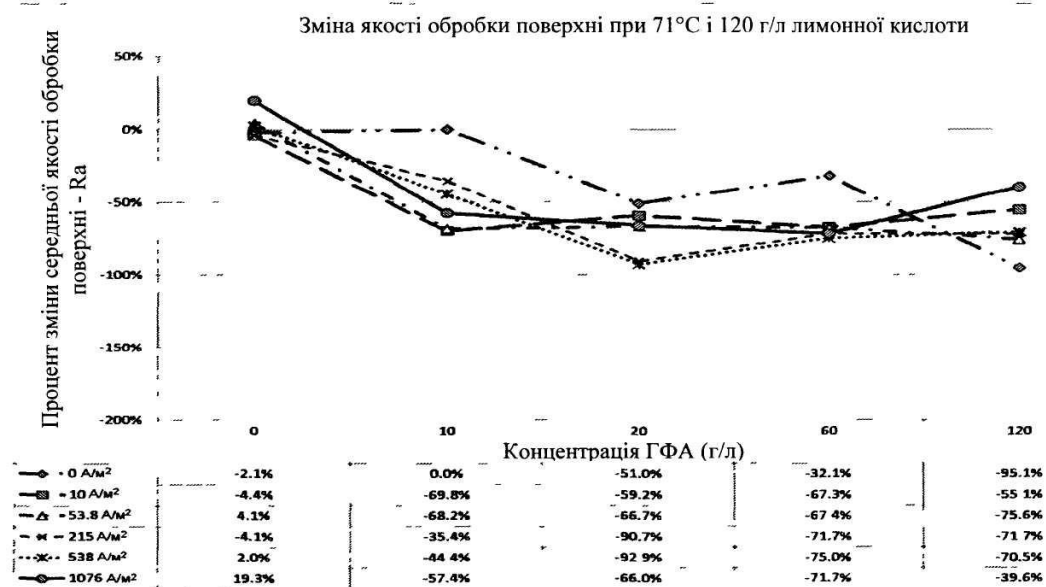
Видалення матеріалу при 71°C і концентрації лимонної кислоти 120 г/л



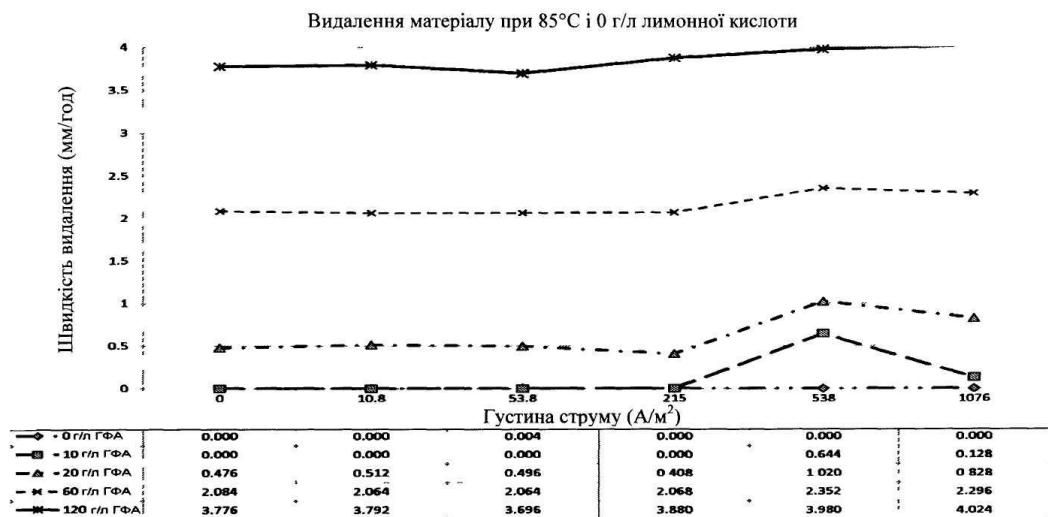
Фіг. 2В



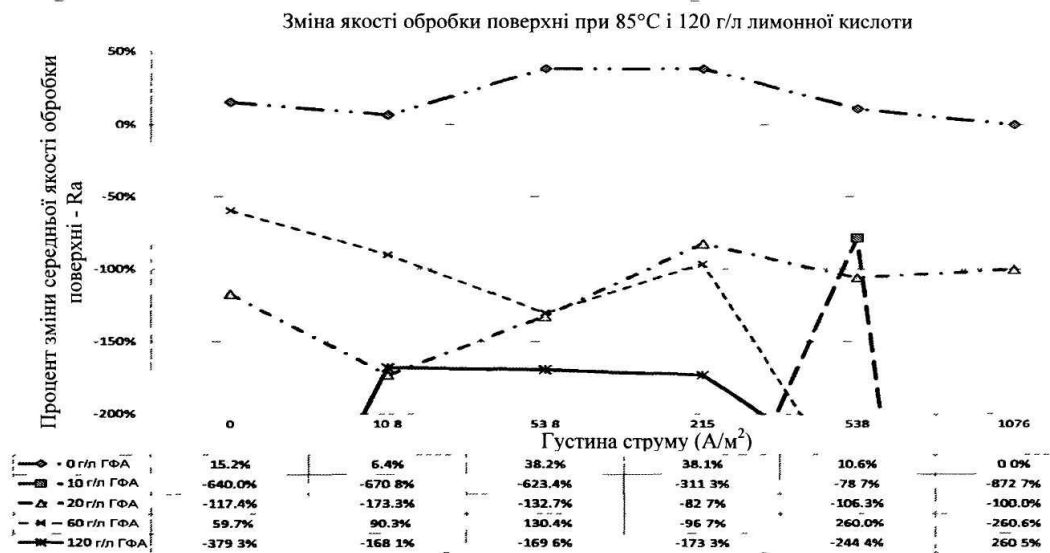
Фіг. 2С



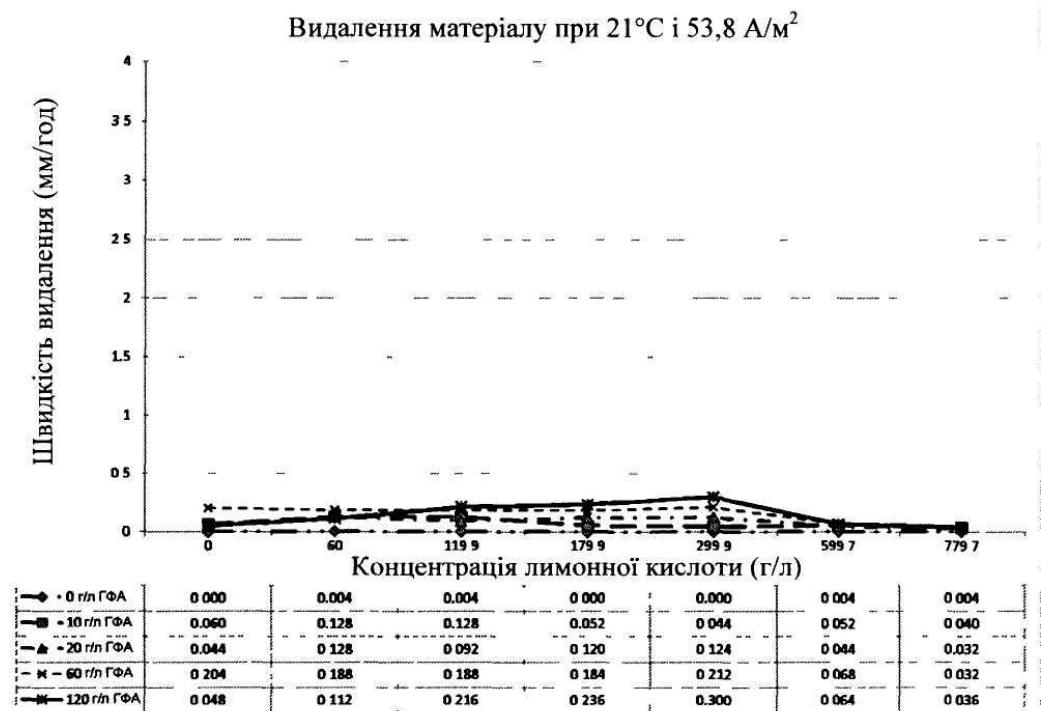
Фіг. 2D



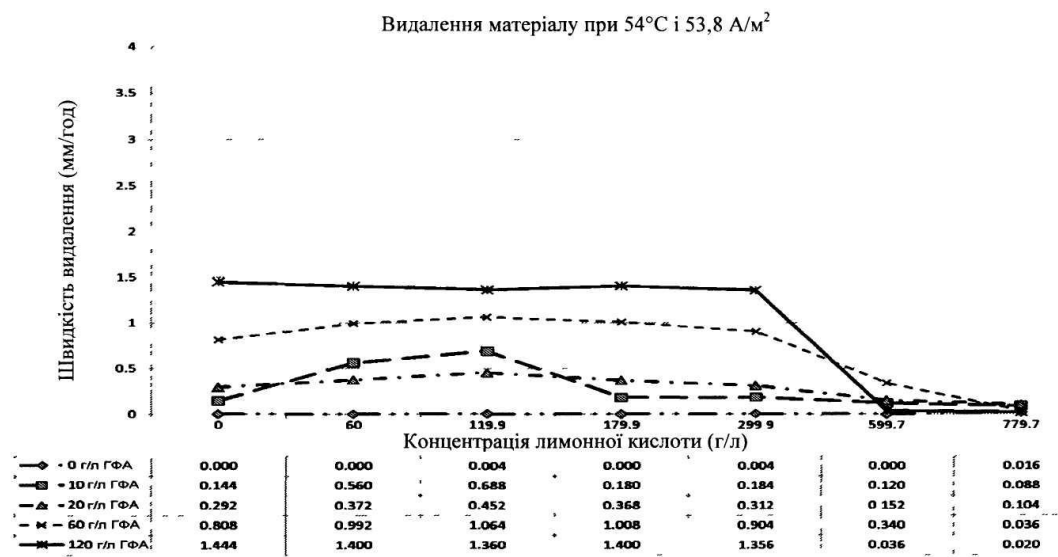
Фіг. 2Е



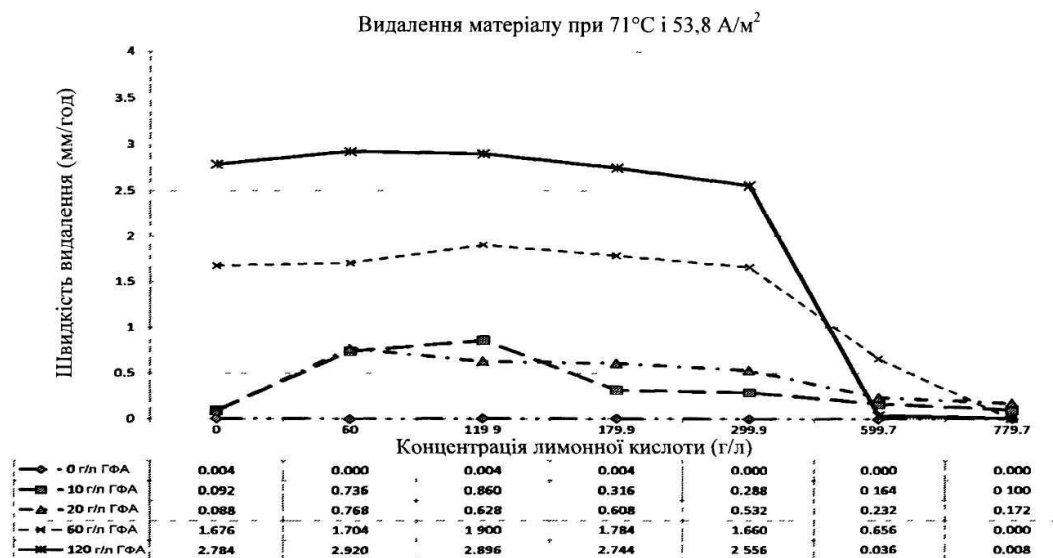
Фіг. 2F



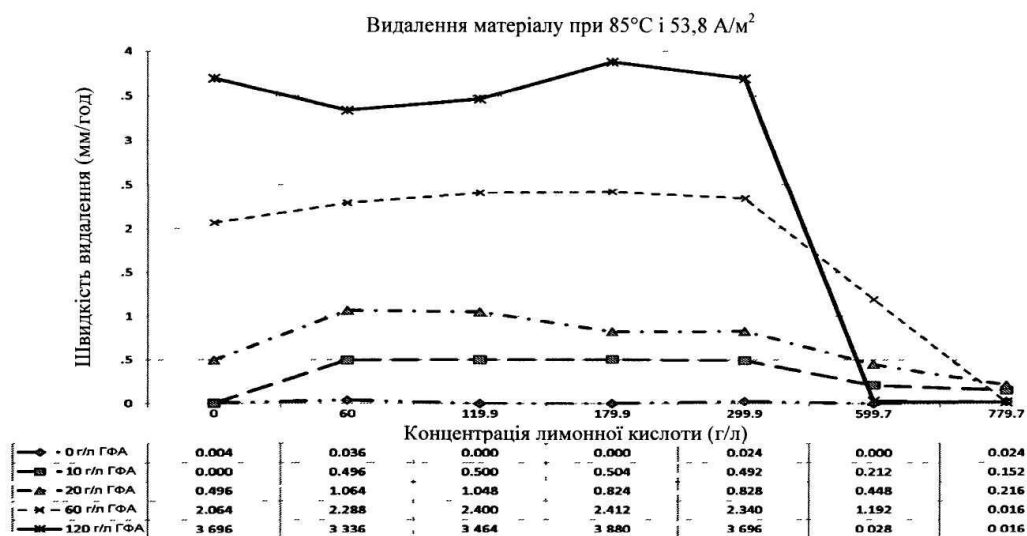
Фіг. 3А



Фіг. 3В

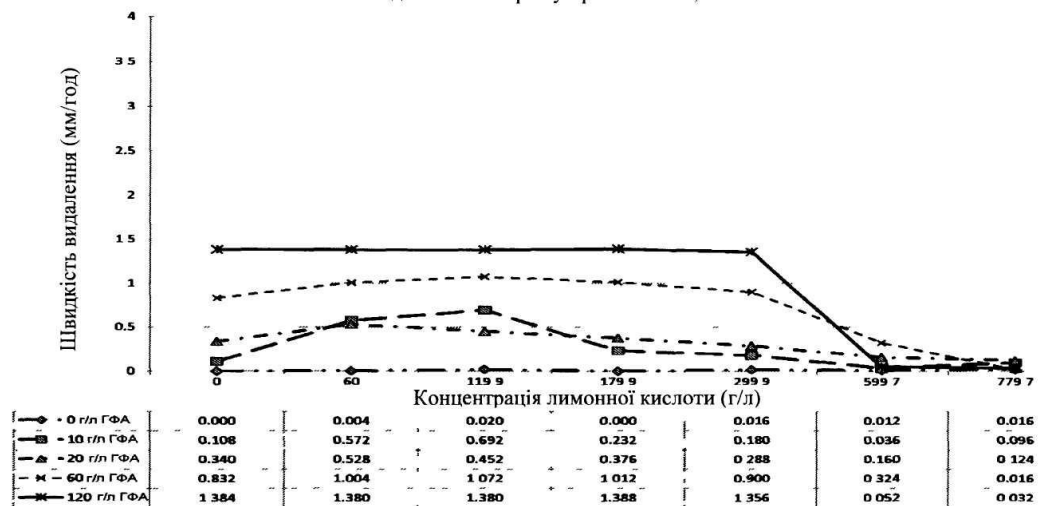


Фіг. 3С



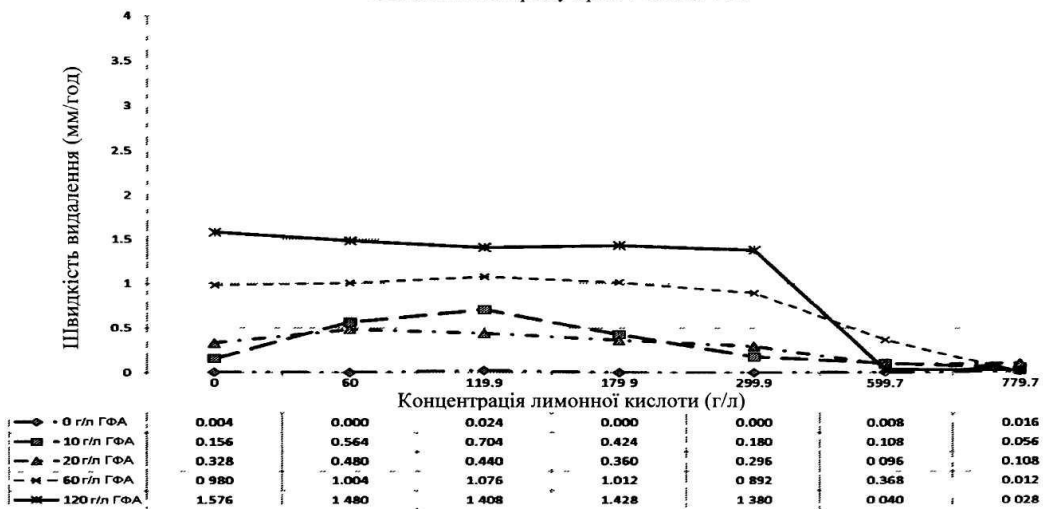
Фіг. 3D

Видалення матеріалу при 54°C і 10,8 А/м<sup>2</sup>



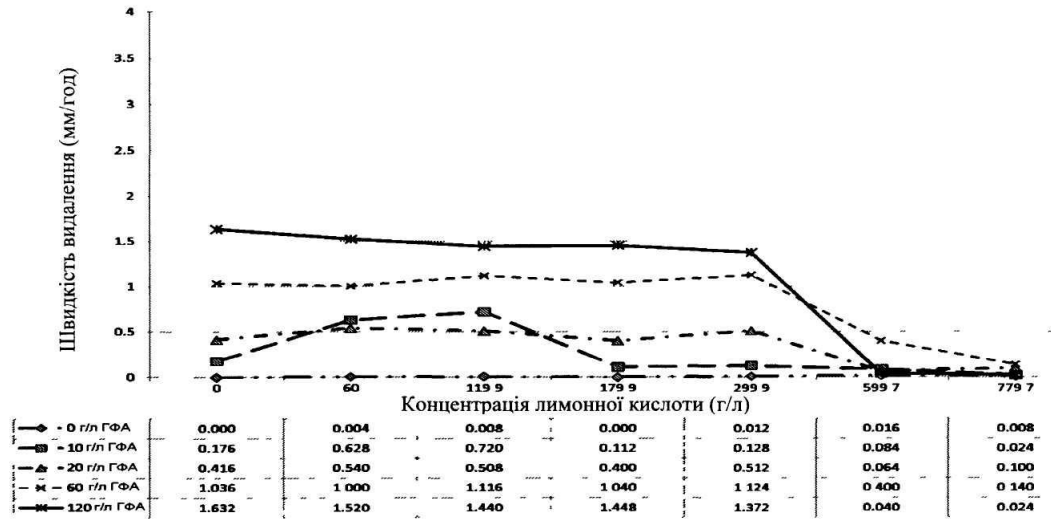
Фіг. 4А

Видалення матеріалу при 54°C і 215 А/м<sup>2</sup>



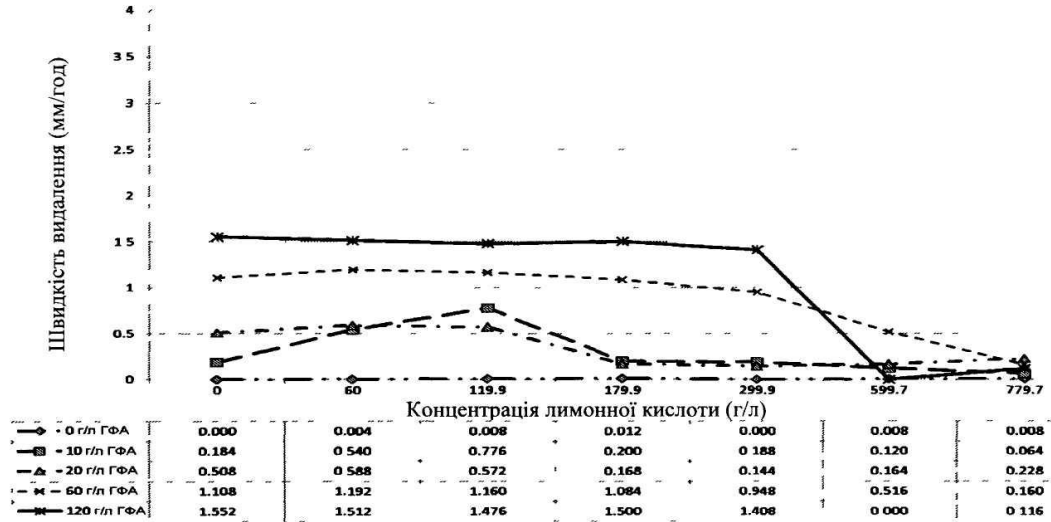
Фіг. 4В

Видалення матеріалу при 54°C і 538 А/м<sup>2</sup>

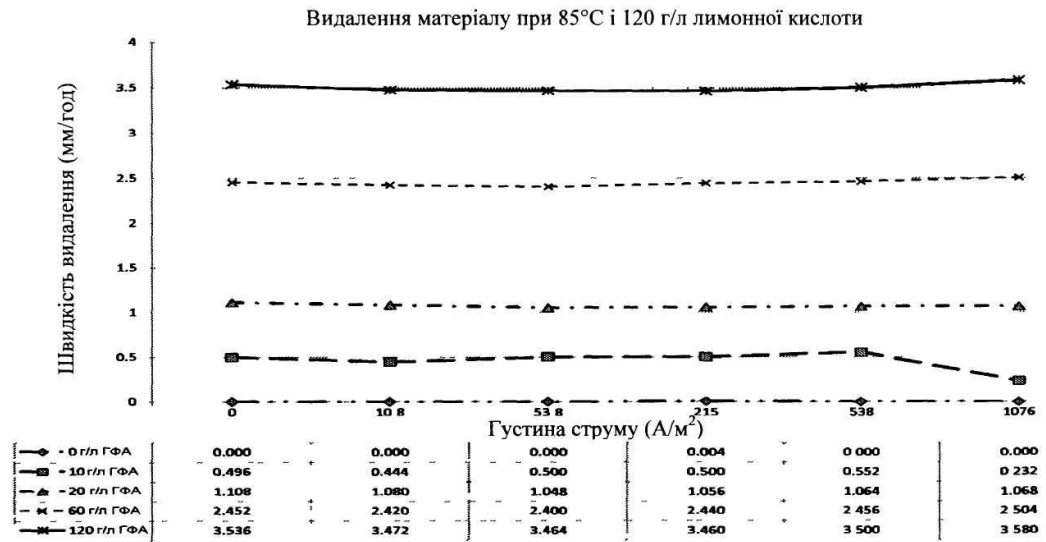


Фіг. 4С

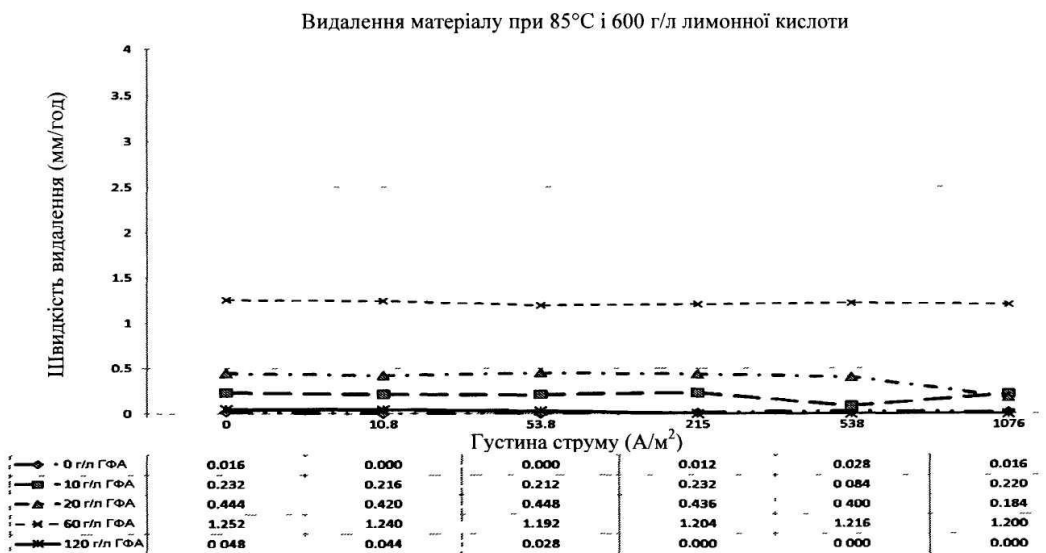
Видалення матеріалу при 54°C і 1076 А/м<sup>2</sup>



Фіг. 4D

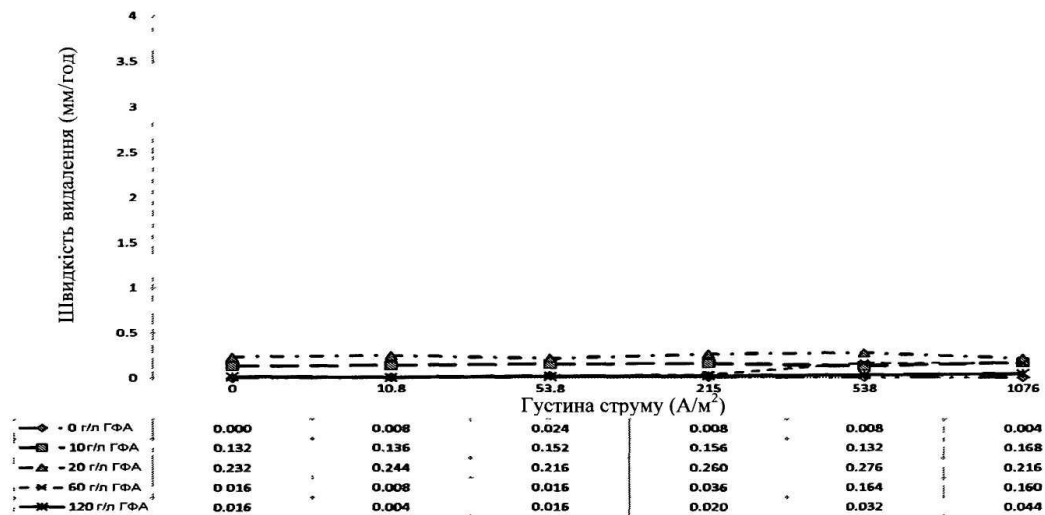


Фіг. 4Е



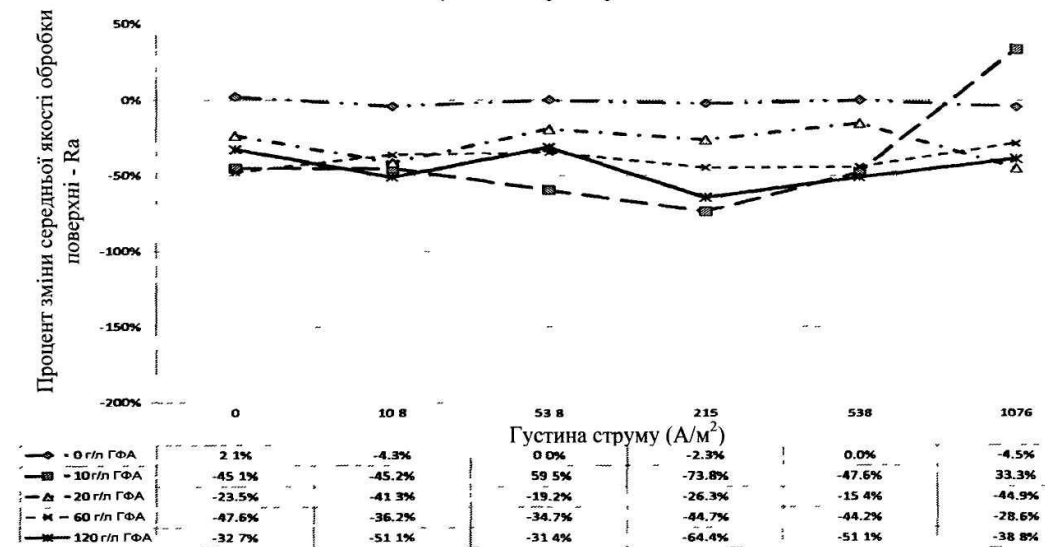
Фіг. 4F

Видалення матеріалу при 85°C і 780 г/л лимонної кислоти

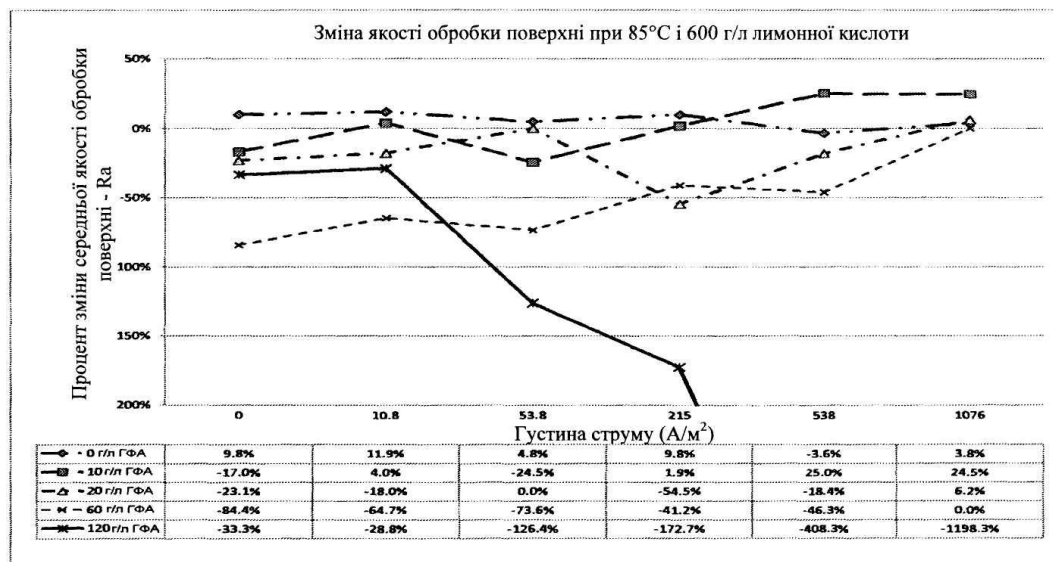


Фіг. 4Г

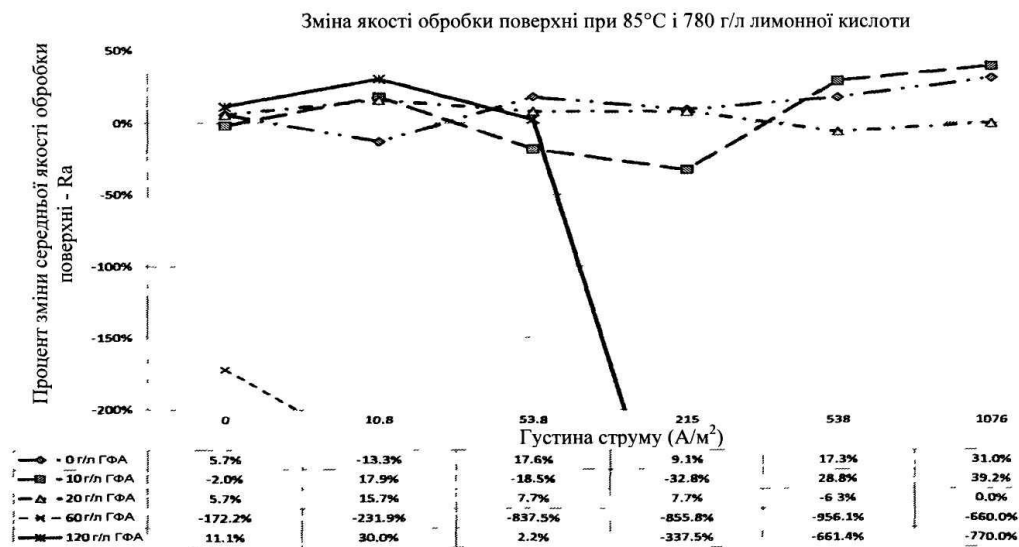
Зміна якості обробки поверхні при 85°C і 120 г/л лимонної кислоти



Фіг. 4Н

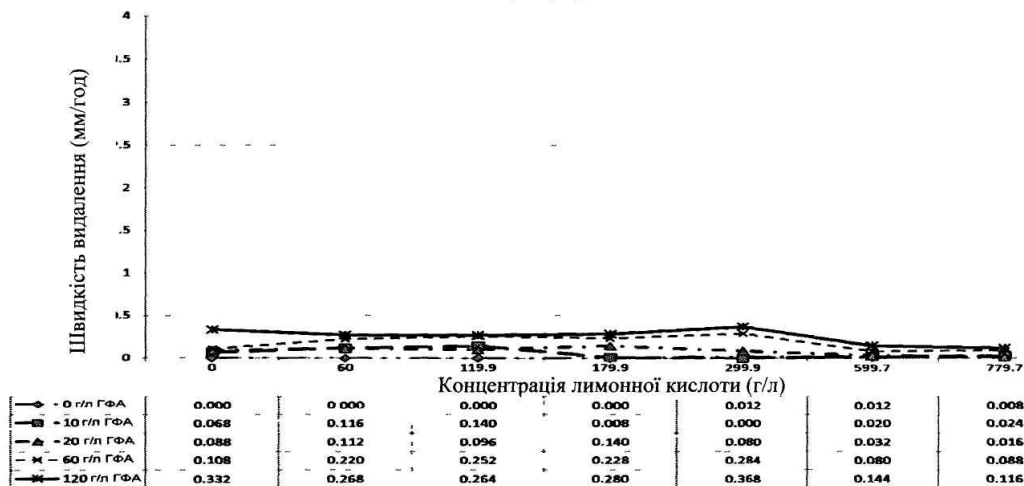


Фіг. 4I

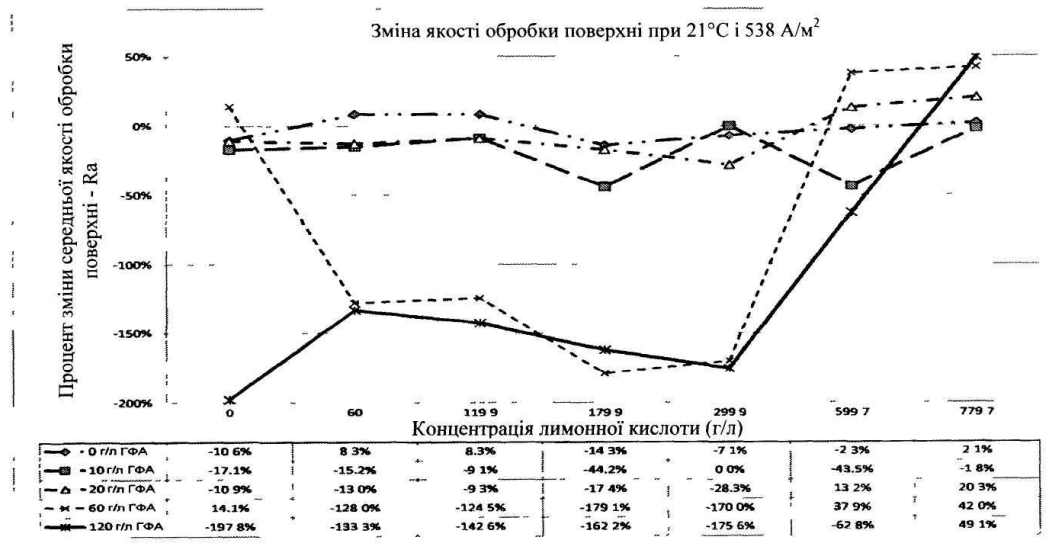


Фіг. 4J

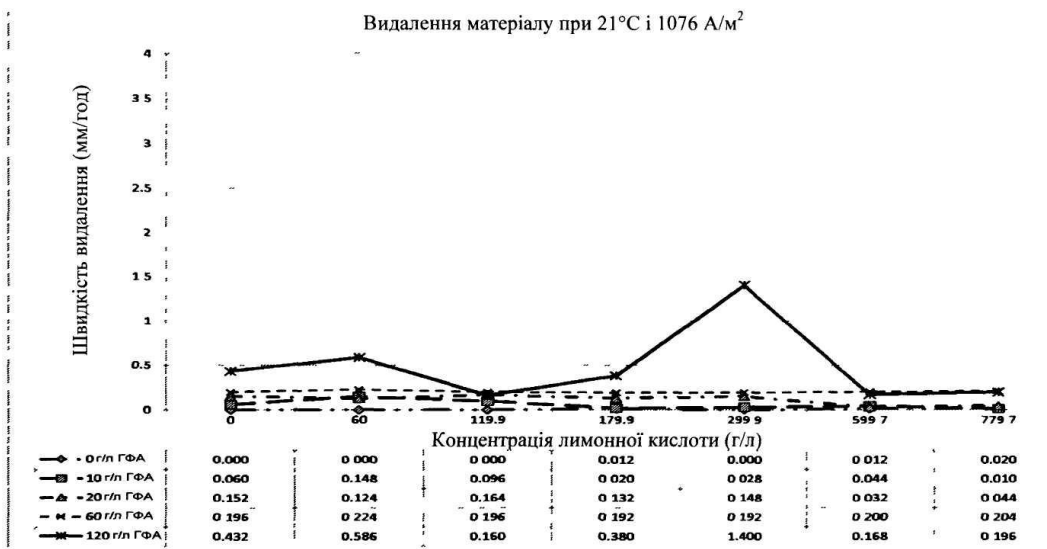
Видалення матеріалу при 21°C і 538 А/м²



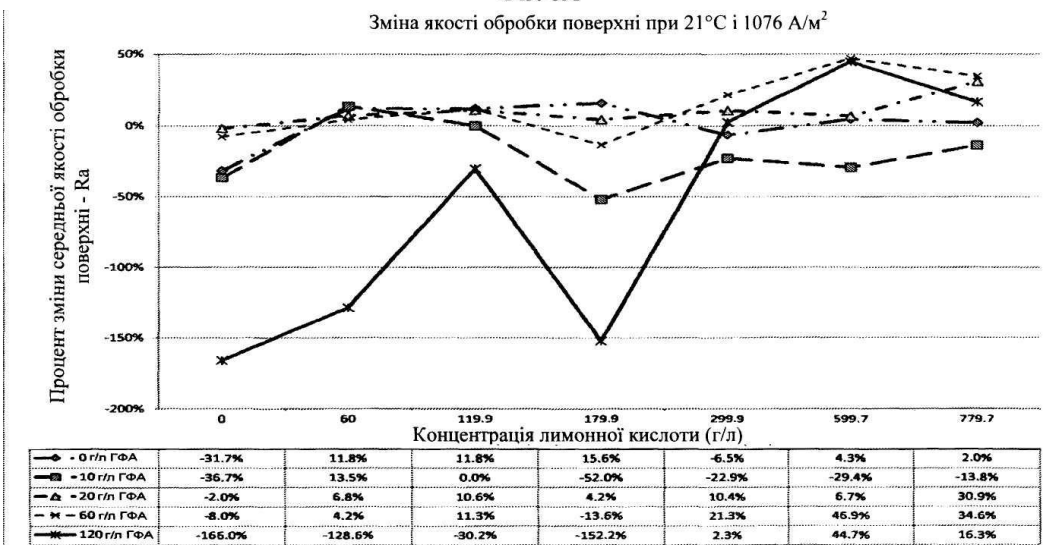
Фіг. 5A



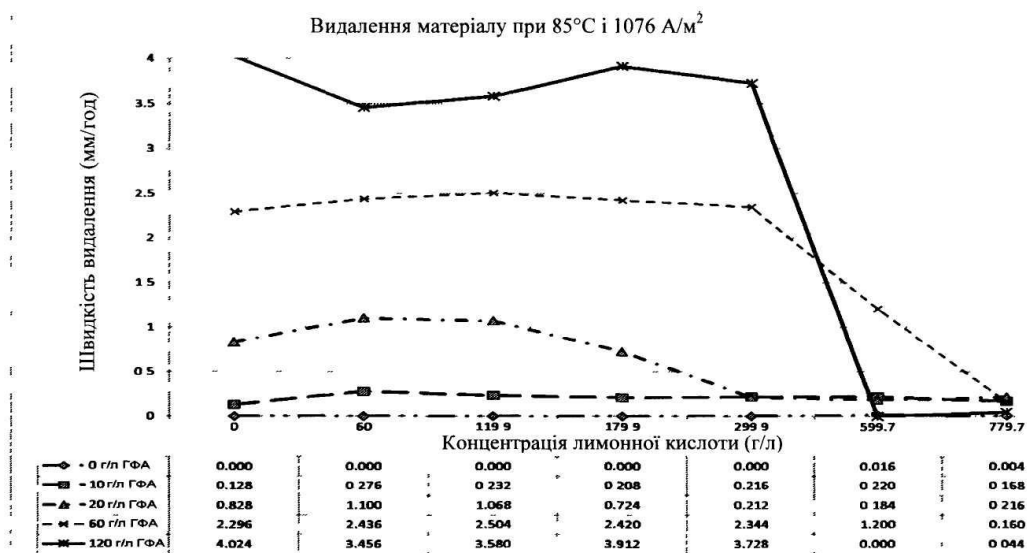
Фіг. 5В



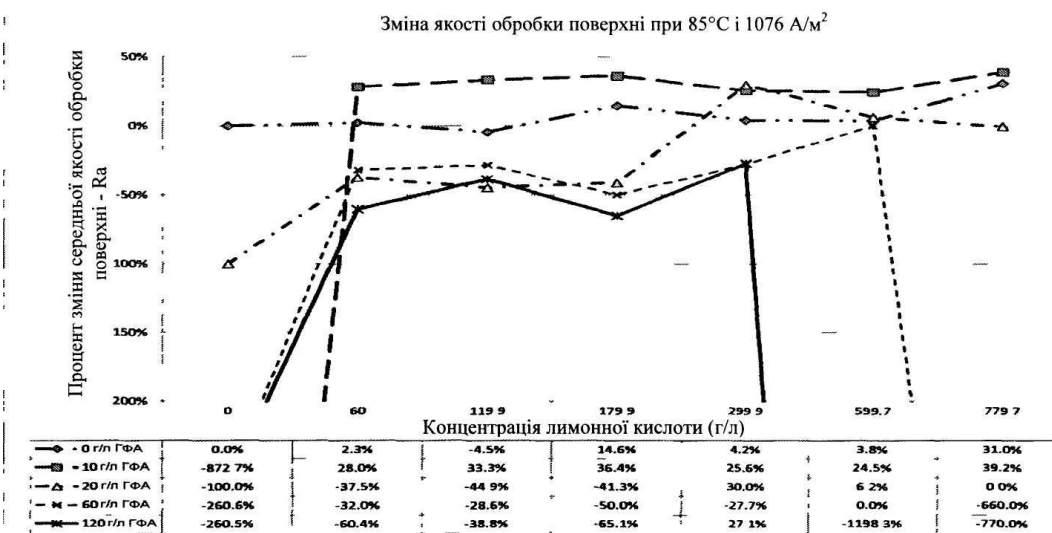
Фіг. 6А



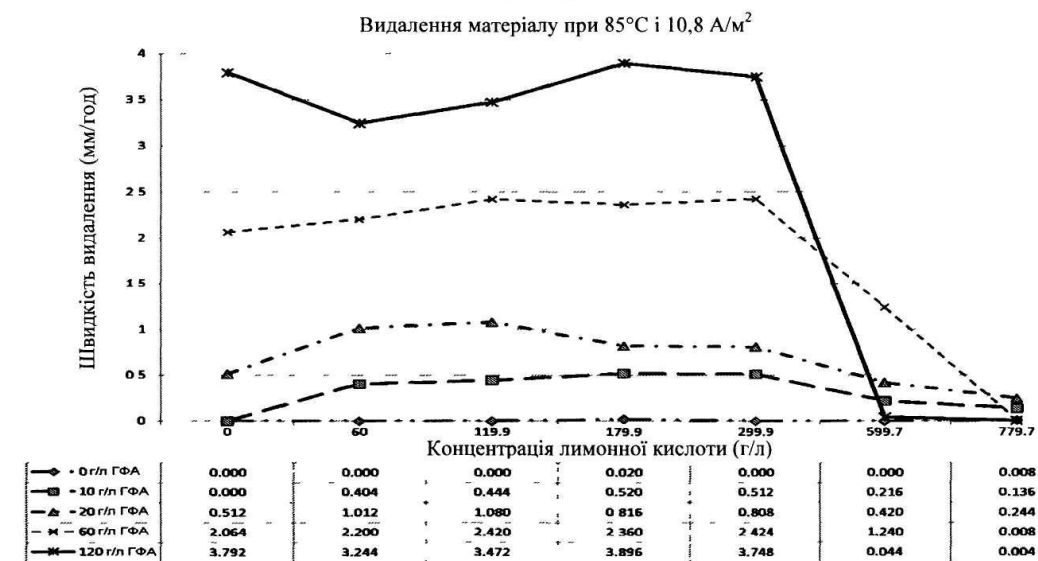
Фіг. 6В



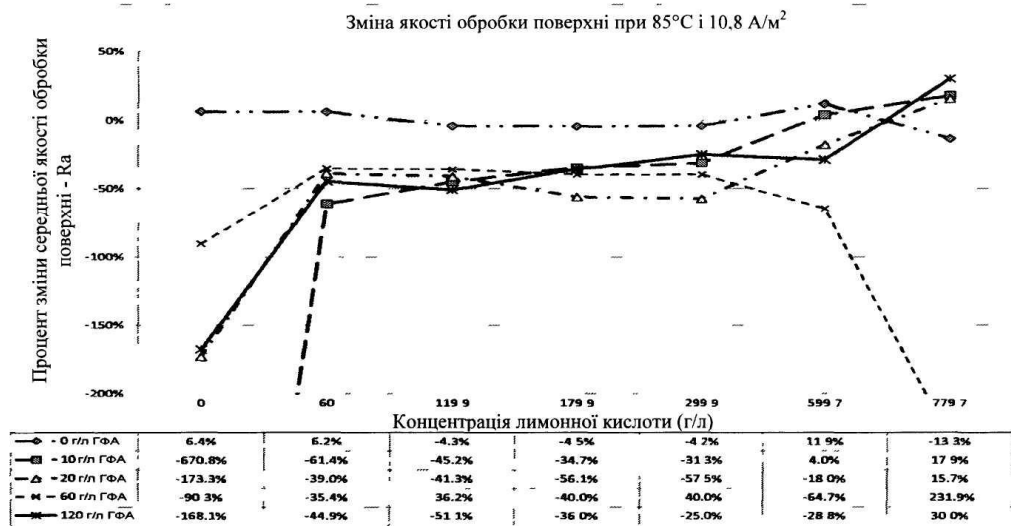
Фіг. 7А



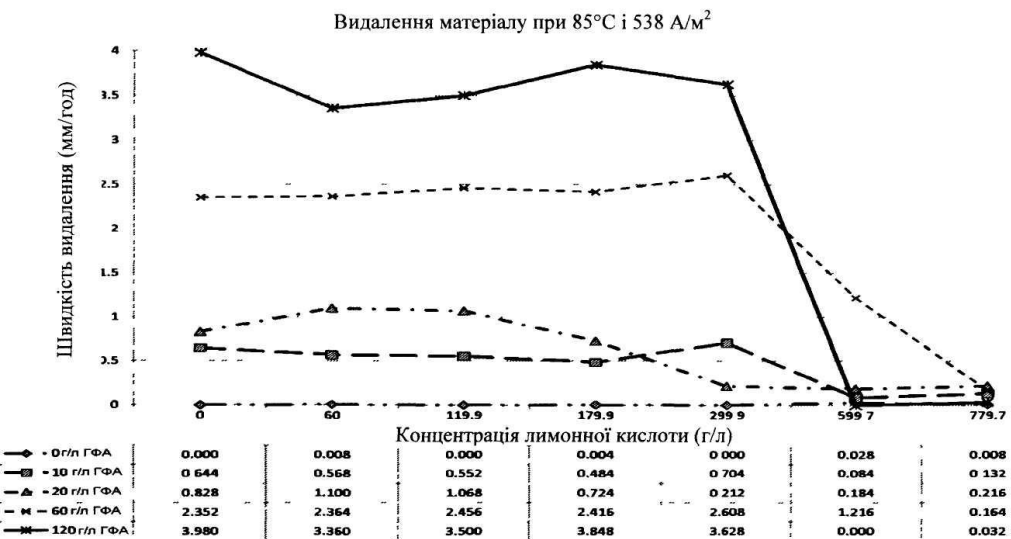
Фіг. 7В



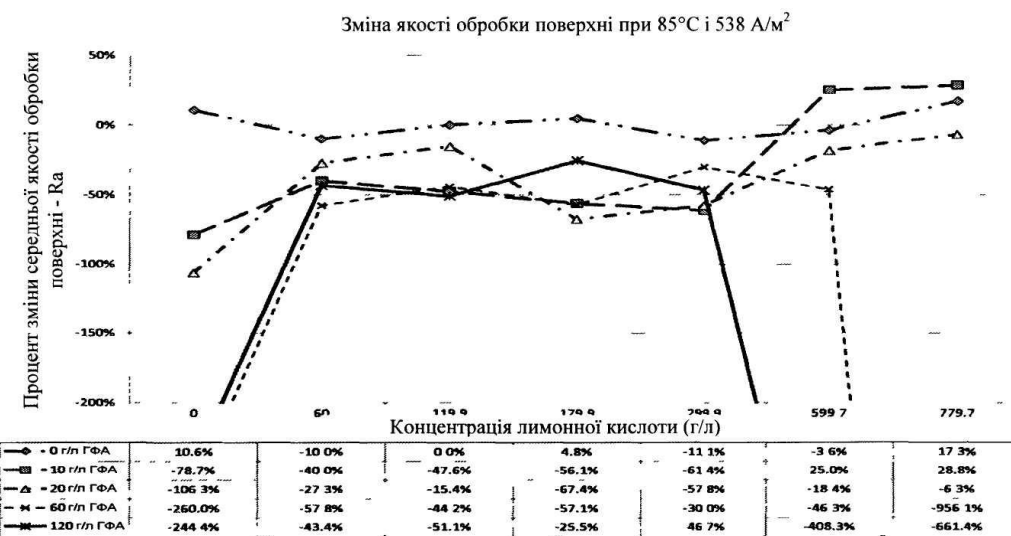
Фіг. 8А



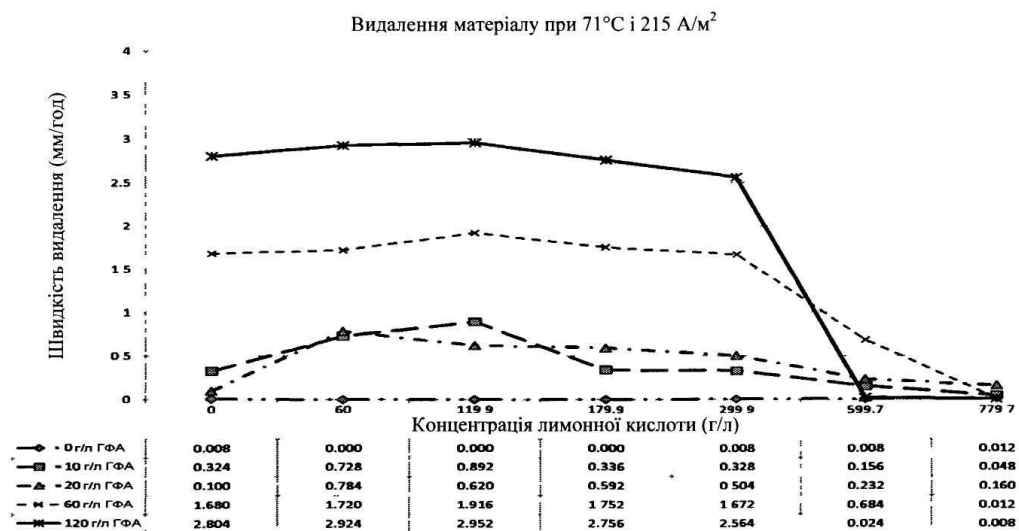
Фіг. 8В



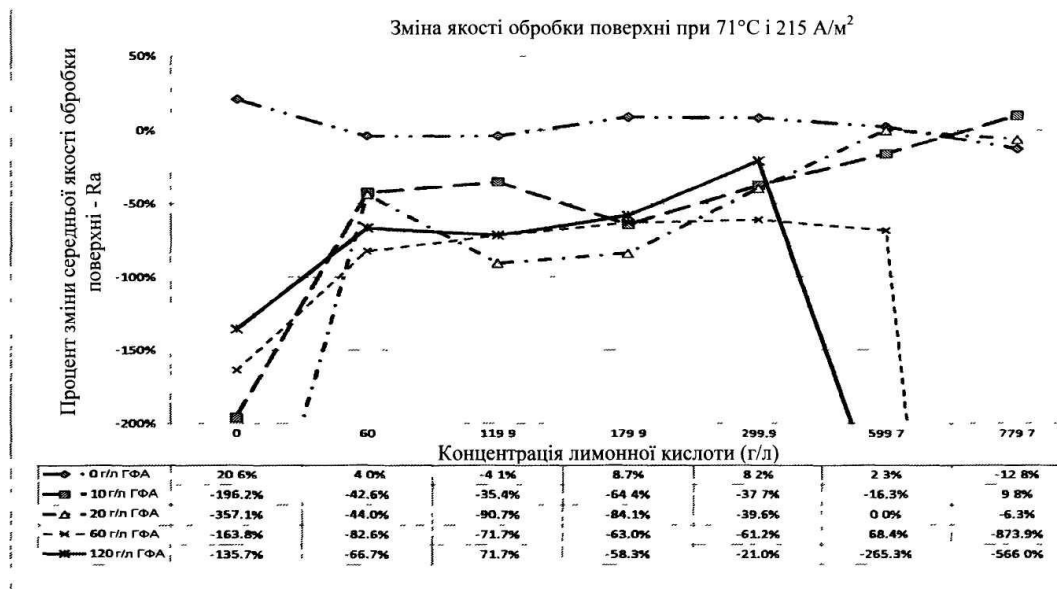
Фіг. 9А



Фіг. 9В



Фіг. 10А

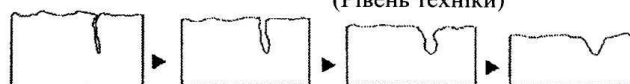


Фіг. 10В



Фіг. 11

(Рівень техніки)



Фіг. 12

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601