

trolise im Schmelzfluß, Leipzig 1955. — B. B. Stender, Диафрагмы для электролиза водных растворов, Москва 1959. — C. L. Mantell, Electrochemical engineering, New York 1960. (I u hrvatskom prijevodu, Zagreb 1969). — G. Eger (Hrsg.), Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. 1: Die technische Elektrochemie wässriger Lösungen, I Teil, Leipzig 1961. — B. B. Stender, Прикладная электрохимия, Харьков 1961. — D. L. Carr, Electrotechnology, Pt. 2: Electrochemistry and electromagnetism, London 1962. — Л. М. Якименко, Электролизеры с твердым катодом, Москва 1966. — Н. В. Баймаков, М. М. Ватюков, Электролиз расплавленных солей, Москва 1966. — Н. П. Федотьев, А. Ф. Алабышев, К. Л. Ротинин, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский, К. А. Гальбек, Прикладная электрохимия, Москва 1967. — С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, В. А. Шляпников, Технология электрохимических производств, Москва 1970.

R. Podhorsky

ELEKTROKEMIJSKA OBRADA, u širem smislu, zajednički naziv za elektrolitske operacije kojima se obrađuju pretežno metalni materijali anodnim otapanjem i/ili katodnim taloženjem. U praksi se izdvajaju operacije elektrokemijske obrade uz istovremeno otapanje na anodi i taloženje na katodi (koje se vrše radi zaštite i/ili uljepšavanja površine metala i drugih materijala), te one zajedno s izradom metalnih predmeta vrlo složenog oblika uz pomoć negativna tvore posebno područje industrijske ili zanatske djelatnosti (v. *Galvanotehnika*). U skladu s time, u ovom se članku pojam elektrokemijske obrade upotrebljava u užem smislu, ograničen na elektrolitske operacije anodnim otapanjem bez katodnog taloženja i time nužno na obradu isključivo metala. Operacije elektrokemijske obrade materijala anodnim otapanjem provode se, kao i galvanotehničke operacije, najčešće elektrolitskim djelovanjem istosmjernje električne struje iz vanjskog izvora u sistemu koji se sastoji od katode, otopine elektrolita (koja se po pravilu naziva kratko elektrolitom) i anode. Postupci u kojima se s površine izratka skida materijal elektrolitskim otapanjem nazivaju se *eliziranjem*. Osim eliziranja u operacije elektrokemijske obrade ubraja se i elektrokemijsko nagrizanje bez vanjskog izvora struje (jetkanje), pri čemu djeluju elektromotorne sile lokalnih galvanskih članaka površine izratka uronjenog u otopinu elektrolita. Operacijama eliziranja mogu se zamijeniti sve operacije konvencionalne mehaničke obrade materijala, kao što su npr. poliranje, rezanje, dubljenje, tokarenje, brušenje. Postupci poliranja eliziranjem i jetkanjem naoko su slični galvanotehničkim, ali u stvari to su suprotni procesi, jer se pri poliranju skida materijal s površine predmeta koji se obrađuje, a pri galvanotehničkom oplemenjivanju površine nanose se novi slojevi. Ostale operacije obrade materijala eliziranjem (elektrokemijsko rezanje, dubljenje, tokarenje, brušenje) razlikuju se od galvanotehničkih i samom tehnikom izvedbe. Ne samo da se one vrše uz relativni posmak katode (alata) prema metalnom izratku koji je priključen na anodu, već se u njima primjenjuju velike gustoće električne struje (i do preko 100 A/cm²) i velike brzine strujanja elektrolita kroz radni prostor (prostor između alata i izratka) u mlazovima pod tlakom i do 20 at. Metalni ioni koji nastaju anodnim otapanjem metala s izratka, na katodi se izbjavaju, ali metal koji pri tome nastaje ne može se (kao u galvanotehničkim procesima) taložiti u obliku kompaktnog sloja, već ga struja elektrolita odnosi u obliku praha.

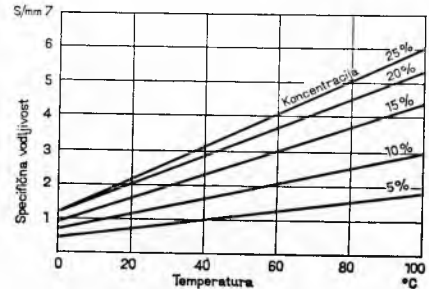
Galvanotehničke operacije odavno se primjenjuju u praksi; operacije elektrokemijske obrade, naprotiv, mada se i one osnivaju na već dugo poznatim zakonima elektrolize, tek su u novije vrijeme postale zanimljive za industriju. Zanimanje za primjenu tih operacija i broj patenata koji se njima bavi porasli su uslijed većih poteškoća koje su se javljale u obradi savremenih metalnih materijala, posebno mehanički i kemijski krajnje otpornih legura namijenjenih npr. konstrukciji dijelova brzih zračnih i svemirskih letjelica, izradi različitih alata za strojnu obradu, itd. Fizička svojstva tih materijala (npr. njihova velika tvrdoća i čvrstoća) nametnula su njihovoj obradi klasičnim metodama gotovo nesavladive probleme. Ta svojstva nisu, međutim, ni od kakvog utjecaja na operacije elektrokemijske obrade jer one nisu skopčane ni s visokim radnim temperaturama ni s mehaničkim naprezanjem materijala (u operacijama elektrokemijske obrade, izuzevši elektrokemijsko-mehaničko brušenje, alat ne dodiruje izradak). Iskustva iz elektrokemijske obrade tvrdih metala utrla su zatim put proširenju primjene tih operacija i na obradu starijih, klasičnih materijala osjetljivih prema naprezanjima i temperaturama neizbježivim u konvencionalnim postupcima. Tako se danas već i obični kaljeni čelici obrađuju eliziranjem i pri tom ne gube svoja mehanička svojstva. Naravno se to koristi kad se radi o razmjerno tankim predmetima koji se lako krive pod utjecajem visokih temperatura.

Osnove proračuna procesa eliziranja. U stacionarnom procesu količina materijala koja se eliziranjem skida s izratka određena je Faradayevim zakonom

$$m = \frac{M}{nF} I t, \quad (1)$$

gdje je m masa skinutog materijala, M atomska težina metala koji se anodno otapa, n njegova valencija, F Faradayeva konstanta (96 500 C/val), I jakost električne struje kroz elektrolit i t vrijeme kroz koje ona djeluje. Kako su M , n i F konstante, količina mate-

rijala koji se otapa s izratka u jedinici vremena zavisi samo od jakosti električne struje I . U svakom pojedinom slučaju obrade postoji određena prikladna vrijednost I koju treba održavati stalnom. Uz stabilni radni napon (područje naponâ koji se primjenjuje u eliziranju leži između 10 i 20 V) za to je potrebno da se održi konstantnim i niz drugih veličina koje čine režim procesa, kao što su radni razmak (razmak između alata i izratka), električna vodljivost elektrolita (dakle njegova koncentracija i temperatura), itd. (sl. 1).



Sl. 1. Specifična vodljivost otopine NaCl u ovisnosti o koncentraciji od 5...25% i temperaturi

Uz te uvjete može se izračunati teorijska zapremina V skinutog materijala specifične mase ρ :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{M}{nF\rho} I t, \quad (2)$$

teorijska dubina skidanja h materijala s izratka anodne površine A :

$$h = \frac{V}{A} = \frac{M}{nF\rho A} I t \quad (3)$$

i teorijska brzina posmaka v , tj. brzina kojom treba u stroju s relativnim posmakom alata alat pomicati relativno prema izratku da bi se održao konstantnim razmak između njih:

$$v = \frac{h}{t} = \frac{M}{nF\rho A} I. \quad (4)$$

Unese li se u jednadžbu (4) gustoća struje $J = I/A$, dobiva se

$$v = \frac{M}{nF\rho} J. \quad (5)$$

Izraz $M/nF\rho$ predstavlja prema jedn. (2) zapreminu materijala koji se skida u jedinici vremena strujom jedinične jakosti, te se naziva *specifičnom zapreminom skidanja materijala* V_{sp} . Uvrštavajući definiciju

$$V_{sp} = \frac{M}{nF\rho}$$

u jedn. (5), ona se može pisati jednostavno

$$v = J V_{sp}. \quad (6)$$

Specifična zapremina skidanja zavisna je samo o prirodi metala koji se anodno otapa, prikladna brzina posmaka u operacijama elektrolitskog eliziranja izratka od istovrsnog materijala određena je, prema tome, uz postavljene uvjete, samo primijenjenom gustoćom električne struje i njezina je linearna funkcija.

Izvod jedn. (6) pretpostavlja da je materijal anode neki čisti metal, a struja da se potpuno iskorištava za otapanje tog metala, tako da se može primijeniti Faradayev zakon prema jedn. (1). U stvari, materijal je izratka po pravilu neka legura, a, uz primijenjene velike gustoće struje, na anodi se odvijaju različite sporedne reakcije, te se struja nepotpuno iskorištava za otapanje metala. Anodni procesi u tim okolnostima slabo su ispitani, pa ne postoje podaci na osnovi kojih bi se oni u proračunu mogli uzeti u obzir. Koeficijent proporcionalnosti između brzine posmaka i gustoće struje (V_{sp}) određen je stoga eksperimentalno za različite materijale i različite okolnosti. Sl. 2 prikazuje područje brzina posmaka alata u zavisnosti od gustoće struje za eliziranje ugljičnih i legiranih čelika.

Po Ohmovom je zakonu

$$J = UG/A \quad (7)$$

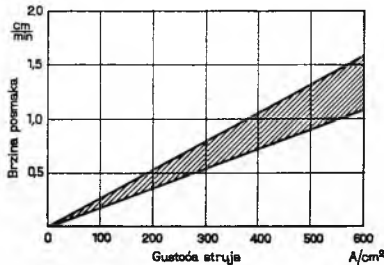
(U je radni napon, A površina anode, G vodljivost). Budući da je $G = \gamma A/r$, gdje je γ specifična vodljivost elektrolita a r debljina sloja elektrolita među elektrodama (radni razmak), umjesto jedn. (7) može se pisati

$$J = U \gamma / r, \quad (8)$$

a to uvršteno u jednadžbu (6) daje

$$v = \frac{\gamma U}{r} V_{sp}.$$

Prema tome, brzina posmaka upravo je proporcionalna vodljivosti elektrolita, radnom naponu i specifičnoj zapremini skidanja (svojstvima materijala izratka), a obrnuto proporcionalna radnom razmaku. Odnosno, radni je razmak upravo proporcionalan radnom naponu i specifičnoj zapremini skidanja, a obrnuto proporcionalan brzini posmaka.



Sl. 2. Ovisnost brzine posmaka o gustoći struje za čelik i njegove legure

Povećanju gustoće struje (i , prema jedn. 6, brzini posmaka odn. produktivnosti) postavljena je granica pojavom polarizacije, koja nastupa pri visokim gustoćama struje uslijed toga što se onda iz elektrolita u susjedstvu elektroda ioni otapanjem stvaraju, odn. izbijanjem uklanjaju, brže nego što se mogu difuzijom u glavnu masu elektrolita ukloniti, odn. difuzijom iz nje nadoknaditi.

Toplina (Q) koja se razvija uslijed omskog otpora elektrolita R

$$Q = I^2 R \quad (8a)$$

u galvanotehničkim procesima, a i u poliranju eliziranjem, zbog malih gustoća električne struje (reda veličine 0,1...1,0 A/cm²) postavlja lako savladljive probleme. Međutim, pri više stotina, pa i tisuća puta većim vrijednostima gustoće struje, kakve se primjenjuju u operacijama eliziranja s oblikovanim elektrodama, količine su razvite topline tolike da bi, bez prikladnog hlađenja, za kratko vrijeme izazvale snažno ključanje elektrolita, isparavanje vode, kristalizaciju soli i s time skopčane posljedice (kratki spoj, iskrenje, oštećenje izratka, katode i drugih dijelova sistema). Te se teškoće rješavaju razmjerno velikim količinama elektrolita u recirkulaciji, termostatskim održavanjem njegove temperature i velikim brzinama njegovog strujanja kroz radni prostor.

Postupci eliziranja

Operacije elektrokemijske obrade (obrade eliziranjem) obično se dijele na operacije s oblikovanim elektrodama i operacije bez njih. Među prvima razlikuju se operacije s relativnim posmakom alata i izratka jednog prema drugome (elektrokemijsko dubljenje i brušenje, obično u svrhu oštrenja reznog alata, tokarenje i rezanje) i operacije bez toga (poliranje, skidanje srha, žigosanje). U operacije eliziranja bez oblikovane elektrode ubraja se elektrokemijsko honovanje; ove operacije mogu se primjenjivati i za skidanje srha.

Poliranje eliziranjem. Od postupaka elektrokemijske obrade u tehnici najranije su se počele primjenjivati operacije elektrokemijskog poliranja (tridesetih godina ovog stoljeća), pa one predstavljaju preteče sviju ostalih.

Poliranje eliziranjem osniva se na činjenici da se na vrhovima neravnosti hrapave površine materijal pod djelovanjem električne struje brže otapa nego u udolinama zbog toga što je na vrho-

vima veća gustoća struje. Uslijed toga se pri razmjerno kratkotrajnom djelovanju struje uklanjaju samo izbočine, te zaostaje glatka, polirana površina.

Poliranje eliziranjem obično se provodi u bazenima od čelika zaštićenog olovom ili plastičnom masom (obično od polivinilklorida) providenim termostatskim uređajima za grijanje ili hlađenje i štapovima od bakra za priključak anoda i katoda. Katode su od čelika, olova, bakra ili grafita (najbolje je da su od krom-nikal-čelika). Njihova površina je najmanje 10 puta veća od površine izratka. Radni razmak je najmanje 150 mm. Elektroliti su obično sumporna ili fosforna kiselina koncentracije 40...45%, ili njihove smjese. Brzine strujanja elektrolita ne prelaze 10 cm/sek. Već prema materijalu izratka, temperatura kupke održava se na određenoj vrijednosti između 45 i 90 °C, a gustoće struje iznose 0,1...0,5 A/cm². Najčešće je vrijeme trajanja procesa ispod 10 min, pa je on i zbog toga u pogonu vrlo ekonomičan.

Pomoćna postrojenja potrebna za poliranje eliziranjem jednaka su kao u galvanotehnici. Naročito treba obratiti pažnju na uklanjanje plinova koji se razvijaju na elektrodama.

Za primjenu poliranja eliziranjem najvažnija je okolnost da su njegovi učinci na površinu materijala izratka bitno različiti od onih koji se postižu obradom odgovarajućom mehaničkom operacijom. Pri mehaničkom poliranju zaglađivanje površine izratka postiže se nizom procesa pri kojima nastupa kako mehaničko sravnjivanje njenih ispupčenja, tako i ispunjavanje udolina viskoznom tečenjem jednog vrlo tankog vanjskog sloja uz prekrystalizaciju do u dubinu od 10...20 μm. Uslijed toga nastaje površinski sloj koji ima drukčije osobine nego glavna masa izratka. Pri poliranju eliziranjem ne pojavljuje se površinski sloj izmijenjenih svojstava, jer se ono vrši bez mehaničkog naprezanja i na temperaturama koje ne utječu na strukturu materijala.

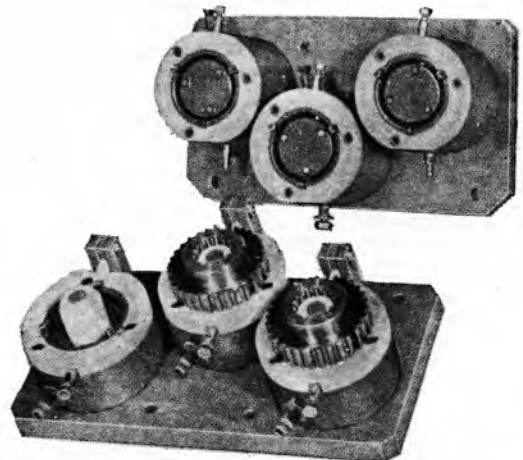
Svrha poliranja eliziranjem najčešće je izgladivanje mikrohrapavosti površine strojnih dijelova koji se taru, kao što su rukavci i ležajevi. Kako se pri tome postiže gotovo optička ujednačenost površine, trenje među tim dijelovima toliko se smanjuje da postaje nepotreban period uhodavanja strojeva.

Eliziranjem polirane površine nemaju nikakvih, pa ni mikroskopskih ogrebotina, te su općenito mehanički otpornije od mehanički poliranih, naročito prema savijanju. One su također otpornije prema koroziji, svakako i zbog toga što nisu mikrohrapave, pa su efektivno manje i nemaju mikroogrebotina koje bi mogle predstavljati centre korozije. Zbog toga se eliziranjem poliraju lijevani dijelovi od nerđajućih čelika naročito izloženi koroziji, kao što su lopatice turbina i elementi pumpi.

Druga važna područja primjene poliranja eliziranjem jesu izrada površina za metalografska istraživanja, zrcala i reflektora, mjerno poliranje, uklanjanje grešaka površine, itd.

Skidanje srha eliziranjem također se zasniva na pojavi da na oštrim rubovima vodiča nastaju električne (ionske) struje veće gustoće i da je zbog toga na tim mjestima anodno otapanje brže.

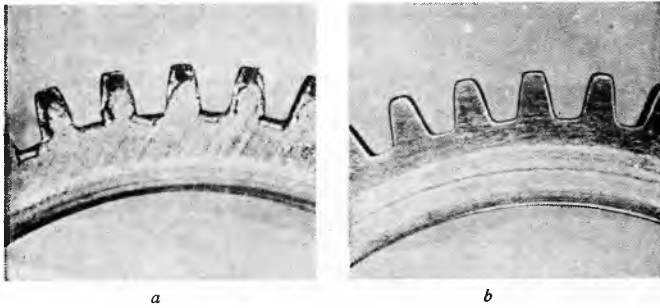
Ako se pri skidanju srha eliziranjem želi potpuno spriječiti otapanje na površinama na kojima nema srha, one se zaštićuju izolacijskim lakom, a u serijskom radu često i izolacijskim kapama.



Sl. 3. Naprava za skidanje srha eliziranjem (na tri zupčanika)

U postupcima skidanja srha eliziranjem bez oblikovane elektrode tako lakirani ili pokriveni dijelovi uranjanju se u elektrolitske kupke u kojima se materijal anodno otapa sa svih površina koje nisu zaštićene. U postupku s oblikovanom katodom ova se postavlja nasuprot dijelovima izratka sa kojih se skida srh; prednost je tog postupka što se anodno otapanje ograničava na željena mjesta, a to je naročito važno kad su ona teško dostupna i ne mogu se obrađivati mehanički, kao npr. u slučaju malih provrta.

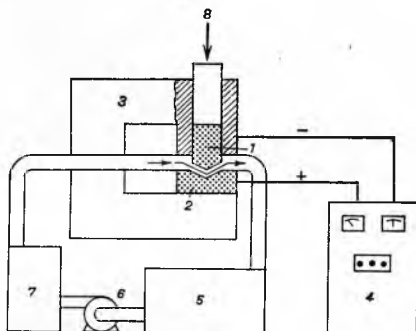
Postupak se skidanja srha eliziranjem zbog njegove jednostavnosti posebno mnogo primjenjuje nakon mehaničke obrade zupčanika. U sl. 3 prikazan je aparat za obostrano provođenje tog postupka na tri izratka istovremeno. Zupčanici su zaštićeni kapama od izolacijske mase kroz koju prolaze kanali za cirkulaciju elektrolita i priključki katoda. Izgled zupčanika prije i poslije skidanja srha eliziranjem prikazan je na sl. 4.



Sl. 4. Izgled zubaca zupčanika prije skidanja srha eliziranjem (a) i nakon skidanja srha (b)

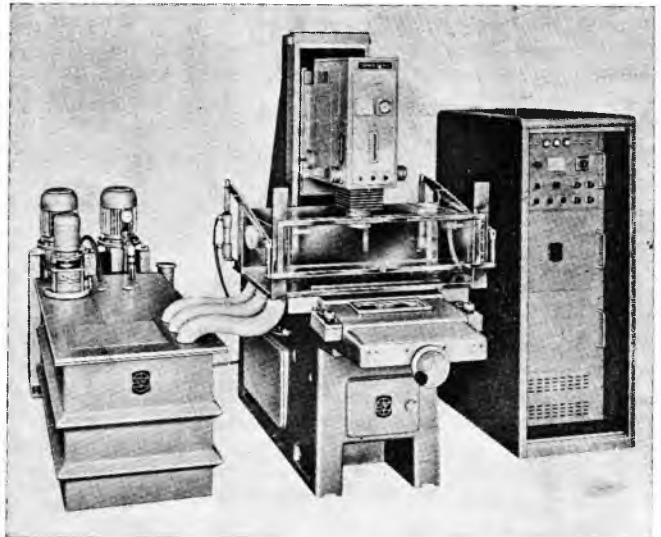
Za skidanje srha eliziranjem pogonski su troškovi vrlo mali zbog toga što ono kratko traje. Dalja mu je velika prednost da se (npr. u serijskoj proizvodnji) može automatizirati.

Dubljenje eliziranjem. Princip je tog postupka anodno otapanje materijala izratka u prisutnosti elektrolita s pomoću alata oblikovanog komplementarno obliku udubine (gravure) koju treba načiniti. Za tu svrhu potreban je stroj koji se sastoji od tri sistema: mehaničkog, kemijskog i električnog. Principijelna shema jednog takvog stroja prikazana je na sl. 5, njegov izgled na sl. 6.



Sl. 5. Shema aparata za dubljenje eliziranjem. 1 Alat (katoda), 2 izradak, 3 uređaji za upinjanje izratka, reguliranje kretanja alata i nosiva konstrukcija, 4 izvor istosmjerne električne struje (ispravljač), 5 rezervoar za elektrolit s termostatom i uređajima za održavanje koncentracije, 6 pumpa za elektrolit, 7 filter za elektrolit, 8 smjer posmaka alata

Bitni su elementi *mehaničkog sistema* ovog aparata izradak (anoda), alat (katoda) i prikladni uređaj za reguliranje kretanja alata. Broj i složenost operacija koje se mogu izvesti ovakvim strojevima za dubljenje eliziranjem na prvom mjestu zavisi od oblika alata. Ovi oblici moraju biti, ako je ikako moguće, takvi da struji elektrolita osiguravaju glatke putove, kako ne bi došlo do stvaranja vrtloga i mjehura, jer to, s jedne strane, može izazvati kavitaciju na površini alata, a s druge, smanjenje vodljivosti elektrolita i zbog toga nejednolično anodno otapanje izratka, premošćivanje radnog razmaka, kratki spoj i oštećenja. Materijal koji dolazi u obzir za izradu alata mora ne samo odolijevati koroziji pod utje-



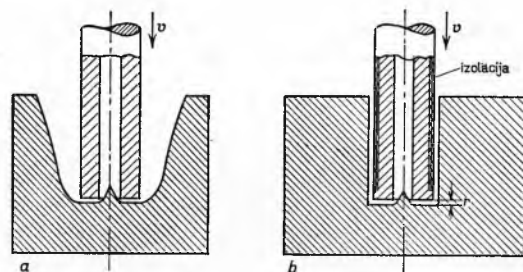
Sl. 6. Manji stroj za dubljenje eliziranjem. Lijevo rezervoar za elektrolit sa pumpama i filtrima, desno ispravljač s komandnom pločom za upravljanje i regulaciju (Grauert KG)

cajem elektrolita koji je redovito vrlo agresivan, već i biti dobar vodič. Bronza i bakar zadovoljavaju te uvjete kad je elektrolit sol, a kad su to kiseline, upotrebljavaju se monel-metal i nerđajući čelici. Prednost je alata od bronzе i bakra što se lako obrađuju i stoga se lako popravljaju nastala oštećenja, do kojih najčešće dolazi uslijed slučajnih kratkih spojeva, a katkada i uslijed erozije strujanjem elektrolita. Inače uz prikladnu kontrolu trajnost je alata velika — znatno veća nego alata za mehaničku obradu.

Uz oblik i materijal, važan je dio alata i njegova izolacija. Funkciju izolacije alata prikazuje sl. 7. Bez izolacijskog plašta (sl. 7 a) ne može se održati stalan bočni razmak, pa se ne može izbušiti rupa cilindričnog oblika; to je moguće samo s alatom izoliranim kao u sl. 7 b, na kojem je, uz čeonu, djelujuća površina elektrode samo još jedan razmjerno tanki pojas na njenom kraju; taj pojas je mjerodavni činilac bočnog razmaka i pri stalnoj brzini posmaka održava ga jednakim nezavisno od dubine bušenja.

Osim od oblika alata i izratka, broj i složenost operacija izvedljivih strojevima za dubljenje eliziranjem zavise još i od putova kretanja alata i njihovih kombinacija, pa se prigonskim uređajima u savršenijim izvedbama upravlja s pomoću regulacijskih sistema ne samo za održavanje radnog razmaka, nego i za pomicanje alata prema određenom programu.

Zbog manjeg naprezanja, dijelovi mehaničkog sistema strojeva za dubljenje eliziranjem koji služe kao nosiva konstrukcija i za učvršćenje i fiksiranje alata i izratka lakši su od dijelova koji služe istoj svrsi u mehaničkoj obradi. Oni treba samo da budu dovoljno kruti da odole djelovanju sila koje izaziva težina same konstrukcije i struja elektrolita. Dijelovi mehaničkog sistema strojeva



Sl. 7. Izgled bušene rupe sa neizoliranim plaštom elektrode (a) i izoliranim plaštom elektrode (b)

za dubljenje eliziranjem koji nisu nužno u dodiru s elektrolitom zaštićuju se dobrim priljublivanjem, zabrtvlivanjem spojeva bojom, voskom i sl. i naličima protiv korozije. Prostor u kojemu se nalaze izradak i alat ograden je zaštitnim okvirima da se spriječi raspršavanje elektrolita.

S obzirom na njegovu funkciju kao osnovni medij za transport iona i za hlađenje, najvažniji dio *kemijskog sistema* strojeva za dubljenje eliziranjem svakako je elektrolit. Ostali pomoćni dijelovi ovog sistema jesu rezervoar, pumpa, filtar te uređaji za termostatsko održavanje temperature i kontrolu koncentracije.

Od elektrolita se zahtijeva da dobro vodi električnu struju a da ne nastaju u njemu neželjene sporedne reakcije, niti se stvaraju na elektrodama deblji filmovi (koji usporavaju elektrodne procese i mogu izmijeniti oblik izbušene udubine). Ne smije stvarati ni taloge u većim količinama niti pri isparavanju odveć velike granule koje bi mogle izazvati kratki spoj. Osim toga traži se da elektrolit ne bude otrovan i, dakako, da bude što jeftiniji.

Kao elektroliti upotrebljavaju se i kiseline, i baze, i soli. Od soli se kao elektroliti najviše upotrebljavaju otopine kloridâ, nitrata i nitritâ natrijuma i kalijuma, ili njihove smjese. Osnovni je nedostatak tih elektrolita što im je vodljivost manja nego kiselina i baza, a poteškoće u vezi s kontrolom njihove koncentracije jednake su kao u primjeni kiselih i bazičnih elektrolita. Ovima je, opet, nedostatak što im se koncentracija brzo smanjuje u toku procesa pa je potrebno češće dodavanje kiseline odn. baze. Najjednostavnija je kontrola koncentracije u radu sa zasićenom otopinom soli kao elektrolitom; tada se koncentracija može održavati stalnom s pomoću viška čvrste soli u rezervoaru i održavanjem stalne temperature.

Čišćenje elektrolita filtracijom prije recirkulacije jednostavna je operacija kada se u suspenziji u elektrolitu nalazi samo prah od metala izlučenog na katodi. Poteškoće nastupaju kad se kao proizvod sekundarnih reakcija u elektrolitu pojavljuju oksidi metala i njihovi hidrati želatinozne konzistencije. U tom slučaju pribjegava se ponekad složenijim postupcima čišćenja elektrolita, npr. dijalizi, centrifugiranju, helatizaciji i ionskoj izmjeni.

Održavanje potrebne temperature i brzine strujanja elektrolita između izratka i alata postavlja dalje zahtjeve regulacijskim uređajima. U tehnički dotjeranim izvedbama ovih strojeva ti uređaji obuhvaćaju i presostate i termostate koji, među ostalim, na početku rada sprečavaju napajanje istosmjernom strujom dok se ne uspostave traženi uvjeti i prekidaju to napajanje ako u toku rada dođe do pada tlaka ili pregrijavanja elektrolita.

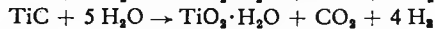
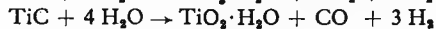
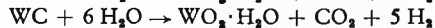
Najvažniji dio *električnog sistema* jest izvor istosmjerne električne struje. Kao takav može služiti niskonaponski rotacijski generator, kakav se upotrebljava za lučno varenje, ali se gotovo redovito upotrebljavaju stacionarni ispravljači sa selenskim ćelijama, a u posljednjim vrijeme sve više sa silicijumskim diodama i tiristorima. Napon se stabilizira magnetskim pojačalima ili, u novije vrijeme, tranzistorima i također tiristorima. Kako različite operacije dubljenja eliziranjem zahtijevaju različite radne napone i jačine struje, osim različitih mjernih uređaja ovi aparati imaju i uređaje za reguliranje i upravljanje koji te veličine održavaju na konstantnoj vrijednosti ili mijenjaju prema određenom programu, naravno unutar granica određenih kapacitetom. (Aparati za dubljenje eliziranjem grade se danas s kapacitetima između 10 i 30 kA, pri čemu brzine anodnog otapanja mogu doseći i do 50 cm³/min računato kao željezo, uz radne napone od 5...20 V na stezaljkama.) Regulacija električnog sistema obuhvaća uz to zaštitne uređaje koji vrlo brzo (npr. za 0,01 s) prekidaju napajanje energijom kad preskoči iskra između izratka i alata iz nekog razloga koji nema veze s tlakom elektrolita, kao npr. ako u radni prostor dospjeje čvrsta čestica.

Uz izložene općenite prednosti postupaka elektrokemijske obrade u usporedbi s odgovarajućim mehaničkim operacijama, *primjena dubljenja eliziranjem* ima i niz drugih. Tako se, kad se radi o skidanju većih količina materijala, ovaj može eliziranjem skidati s izratka u jednom komadu, umjesto mehanički u obliku strugotine (*rezanje eliziranjem*); površine na mjestima obrađenim eliziranjem manje su hrapave (prosječna hrapavost $R_a < 1 \mu\text{m}$), a posluživanje aparata jednostavnije, produktivnost je veća i zbog toga pogon jeftiniji. Međutim, u navedene prednosti, operacija dubljenja eliziranjem ima i stanovite nedostatke. Utjecaj većine tih nedostataka može se smanjiti prikladnom organizacijom i izobrazbom (aparati za dubljenje eliziranjem više prljaju okolinu, izraci su više skloni rđanju, a posluživanje zahtijeva višu stručnost). Nedostatak koji najviše priječi širu primjenu dubljenja eliziranjem u praksi jest skupoća aparata i potrebnih pomoćnih postrojenja

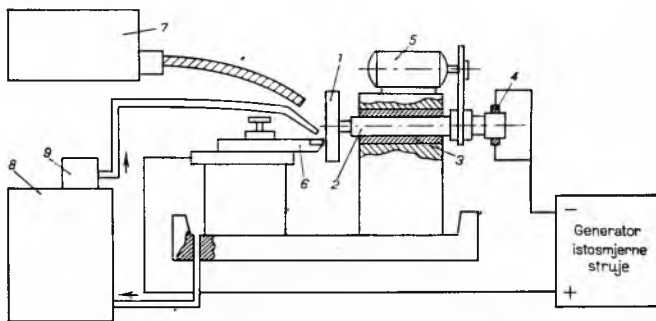
(sličnih kao i u galvanotehnici). Unatoč svemu tome, s obzirom na brzo širenje primjene novih otpornih materijala u tehnici, treba očekivati da će se uporedo s time širiti i primjena te operacije.

Tokarenje eliziranjem, po načelima na kojima se osniva i po konstrukciji strojeva kojima se izvodi, umnogome je slično operaciji dubljenja eliziranjem. Razlika je između ova dva postupka obrade u tome što se pri tokarenju eliziranjem okreće izradak a ne alat kao u operaciji dubljenja eliziranjem. Pri tome se ostvaruju i stanovite prednosti. Tako je alat potreban za tokarenje eliziranjem jednostavniji i jeftiniji (to je najčešće okrugla šipka), a postiže se i veća tačnost u izradi rotacijskosimetričnih oblika ($\sim \pm 15 \mu\text{m}$).

Brušenje eliziranjem. Brušenje tvrdih metala, kakvo je npr. potrebno pri oštrenju alata za mehaničku strojnu obradu, također je teško izvedivo konvencionalnim mehaničkim postupcima iz jednakih razloga zbog kojih je teško izvedivo u analognim slučajevima operacija dubljenja. Kombinacija mehaničkog brušenja s eliziranjem uvelike olakšava izvođenje tih operacija. Za takve elektrokemijsko-mehaničke operacije brušenja na prvom su mjestu načelno važni procesi anodnog otapanja materijala izratka. Obično je to tzv. tvrdi metal, legura čiji su glavni sastojci kobalt, volfram i titan (ili vanadijum), uz male količine ugljika. Pri tome su volfram i titan spojeni s ugljikom u karbide, koji su sinterovani s kobaltom kao vezivom u kompaktnu masu. Od svih tih metala najniži napon otapanja ima kobalt, a otapanje volframa i titana otežano je još i okolnošću da se njihovi karbidi ne otapaju kao takvi, već prethodno stupaju u anodne reakcije uz nastajanje oksidhidrata kiselinskog karaktera (volframske kiseline $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i titan-oksidhidrata $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i razvijanje vodika, npr.



Zbog toga se u ovim operacijama brže otapa kobaltno vezivo nego zrna karbidâ, te stoga konačno na površini izradaka zaostaje rahli kostur karbidâ koji se lako skida mehaničkim putem. Računa se da se na taj način udio mehaničkog učinka pri normalnim radnim tlakovima (5...10 kg/cm²) u ovakvim postupcima brušenja svodi na svega 3...10% od ukupnog, a eliziranje je pri tome glavni proces. Međutim, udio elektrokemijskog učinka ne bi bio tako velik da se mehaničkim putem ne sprečava anodna pasivacija izratka (jer se zajedno s karbidima mehanički skida i sloj oksida koji stalno nastaje anodnom oksidacijom).



Sl. 8. Principijelna shema elektrolitske brusilice. 1 Brusna ploča, 2 vreteno, 3 izolacija, 4 klizni prsten za dovod struje na vreteno, 5 motor vretena, 6 nož koji se brusi, 7 ekshaustor, 8 rezervoar za elektrolit, 9 pumpa

Glavnu poteškoću u strojnoj izvedbi brušenja eliziranjem predstavlja zahtjev da između alata (brusne ploča koja je ujedno i katoda) i izratka mora postojati dodir neophodan za mehanički učinak brušenja, a istovremeno treba među njima da se nesmetano odvijaju elektrolitički procesi. Taj problem rješava se s pomoću naročitih brusnih ploča; one se izrađuju od vodljivog veziva u koje su ugrađena zrna dijamanta tako da strše 0,01...0,04 mm iznad radne površine. Na taj način ona ne samo vrše mehaničku funkciju brušenja nego i sprečavaju, ili u najmanju ruku otežavaju, zatvaranje strujnog kruga mimo elektrolita.

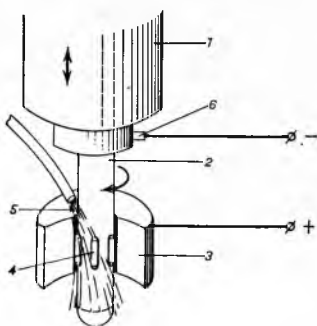
Sama konstrukcija strojeva za elektrokemijsko-mehaničko brušenje gotovo je jednaka kao strojeva koji rade na čisto mehaničkom principu. Razlika je samo u tome što su provideni još i kemijskim sistemima sličnim kao u aparatima za dubljenje eliziranjem i sličnim sistemima za napajanje električnom energijom (sl. 8). Posljednji su manjeg kapaciteta nego u aparatima za dubljenje eliziranjem (100–400 A), ali se primjenjuju slične gustoće električne struje i slični zaštitni uređaji.

Pogoni u kojima se radi sa strojevima za elektrokemijsko-mehaničko brušenje moraju imati i pomoćna postrojenja kakva se upotrebljavaju u galvanotehnici, naročito uređaje za uklanjanje vodik.

Brušenje eliziranjem ima u usporedbi sa mehaničkim brušenjem nekoliko velikih prednosti. Na prvom mjestu ono je, u cijelosti uzeto, u pogonu daleko jeftinije. Klasično brušenje (oštrjenje) alata vrši se u dvije operacije: grubo i fino brušenje; brušenje eliziranjem postiže u jednoj operaciji površinu manje hrapavu nego pri finom brušenju klasičnim postupkom (prosječna hrapavost $R_a < 1 \mu\text{m}$), a produktivnost koju omogućuje veća je nego i grubog klasičnog brušenja. Zbog odsustva pukotina i ogrebotina, oštrica je izradaka postojanija. Trajnost brusnih ploča neuporedivo je veća. Sve te prednosti opravdavaju očekivanje da će u sagledivoj budućnosti operacija brušenja eliziranjem brzo zauzimati sve važnije mjesto u obradi materijala.

Honovanje eliziranjem.

Postupci honovanja uz istovremeno eliziranje nalaze se još u razvoju. Princip izvođenja ovih operacija prikazan je shemom na sl. 9. Ovakav način honovanja izvodi se tako da se dotjerivanje na konačnu mjeru rupe vrši bez struje. Prednosti honovanja eliziranjem u usporedbi sa čisto mehaničkom operacijom jesu veliko skraćivanje trajanja operacije (do 80%), produženje trajnosti alata (300% i više) i, što je naročito važno za tankostijenke izratke, njihovo je zagrijavanje manje zbog manjeg pritiska alata. Nedostatak je postupka da su investicijski troškovi mnogo veći i da se otvor površine koja se obrađuje mora prekrivati izolacijskom masom.



Sl. 9. Princip honovanja eliziranjem. 1 Vreteno, 2 brusna glava, 3 izradak (anoda), 4 električni vodljivi brusivo (katoda), 5 elektrolit, 6 dovod struje

LIT.: W. J. McGraw Tegar, The electrolytic and chemical polishing of metals, London 1959. — P. Delahay, C. W. Tobias, Advances in electrochemistry and electrochemical engineering, vol. 1, New York 1961. — H. Heilmann, Elektrochemische Bearbeitung — Grundlagen und Begriffe; H. J. Schulz, Maschinen und Einrichtungen für die elektrochemische Bearbeitung; B. Barthelme, Elektrochemisches Schleifen; J. Heyes, Elektrochemisches Badentgraten und elektrolytisches Polieren. VDI Lehrgangsbücher BW 08-2-05, Düsseldorf 1965. — J. Crawford, Electrolytic machining, u djelu: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, vol. 7, New York 1965. — M. A. Brimi, J. R. Luck, Electrofinishing, Amsterdam 1965. — A. E. De Barr, D. A. Oliver (editors), Electrochemical machining, London 1968.

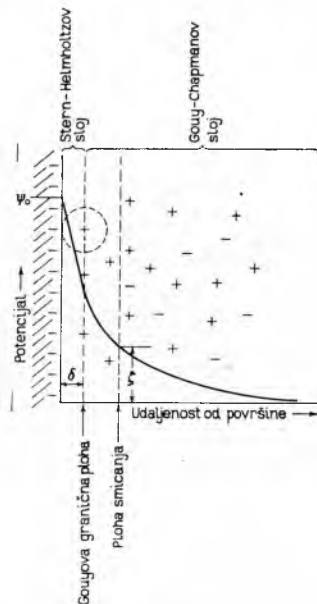
Z. Kos

ELEKTROKINETIČKE OPERACIJE, tehničke operacije koje se zasnivaju na iskorišćenju elektrokinetičkih efekata, poimence elektroosmoze i elektroforeze, za razdvajanje sastojaka disperzija.

Elektrokinetički efekti sastoje se u tome da se paralelno s granicom dviju faza koje se jedna prema drugoj relativno gibaju pojavljuje električno polje i, obrnuto, da se u električnom polju paralelnom s granicom među fazama pojavljuje relativno gibanje faza jedne prema drugoj. U prvom slučaju govori se o *potencijalu strujanja* kad polje nastaje uslijed strujanja tekuće faze preko površine čvrste faze, a o *elektroforetskom potencijalu*, *sedimentacijskom potencijalu* ili *Dornovu efektu* kad razlika potencijala nastaje uslijed gibanja čvrstih čestica (npr. pod djelovanjem sile teže) kroz tekuću fazu koja miruje. U drugom slučaju govori se o *elektroosmozi* kad se pod djelovanjem električnog polja tekuća faza giba preko čvrste površine, a o *elektroforezi* kad se u električnom polju gibaju kroz mirujuću tekuću fazu čvrste čestice. Pri pojavi elektrokinetičkih efekata može i da ne miruje

nijedna od faza; u takvom slučaju pojavljuje se istovremeno npr. elektroosmoza i elektroforeza.

Elektrokinetički efekti postaju značajni kad je površina graničnih ploha među fazama razmjerno velika, dakle prvenstveno u disperznim sistemima kao što su suspenzije, emulzije, koloidni geli i soli. Pretpostavlja se da su ti efekti (jednako kao potencijal elektroda, v. *Elektrokemija*) posljedica obrazovanja elektrokemijskog dvosloja na granicama faza disperznog sistema. Do obrazovanja elektrokemijskog dvosloja dolazi time što se dvije faze u dodiru elektriziraju raznoimenim nabojima jedna prema drugoj. [Empirijski je utvrđeno da se redovno nabije pozitivno ona faza koja ima veću dielektričnost (dielektričnu konstantu).] Sl. 1 prikazuje kako su prema Sternu u susjedstvu tako nabijene čvrste površine (na slici negativno nabijene) u tekućoj fazi raspoređeni suprotno nabijeni ioni elektrolita u dva sloja i kako se pri povećavanju udaljenosti od površine mijenja potencijal. Neposredno uz površinu čvrste faze nalazi se tzv. Helmholtzov ili Sternov sloj iona koje drži čvrsto priljubljene uz površinu kombinacija elektrostatičkih privlačnih sila i specifičnih adsorpcijskih sila poput van der Waalsovih interakcija i kemijskih veza. Pretpostavlja se da je debljina tog sloja, u kojemu potencijalna razlika prema čvrstoj površini naglo linearno opada, jednaka ionskom radijusu adsorbiranih iona. Na Helmholtzov (Sternov) sloj nadovezuje se



Sl. 1. Elektrokemijski dvosloj i elektrokinetički potencijal

Gouy-Chapmanov sloj, u kojemu na ione djeluju samo elektrostatičke sile i termičko gibanje molekula okolne tekućine, te oni obrazuju difuznu atmosferu s nabojem suprotnim neto-naboju na graničnoj plohi između Helmholtzova (Sternova) i Gouy-Chapmanova sloja (tzv. vanjskoj Helmholtzovoj plohi). (Na slici je neto-naboj Gouy-Chapmanova sloja pozitivan, jer je neto-naboj na vanjskoj Helmholtzovoj plohi negativan zbog prevladavanja negativnog naboja čvrste površine.) U Gouy-Chapmanovu sloju potencijal se s rastućom udaljenošću od vanjske Helmholtzove plohe mijenja eksponencijalno približavajući se polako vrijednosti potencijala koji se u odnosu prema površini čvrste tvari uspostavlja u glavnoj masi tekućine. Efektivna debljina κ^{-1} električnog dvosloja definirana je izrazom

$$\frac{1}{\kappa^{-2}} = \frac{8 \pi n z^2 e^2}{\epsilon k T}, \quad (1)$$

gdje je n broj iona u jedinici volumena disperzije izvan dvosloja, z valencija iona s nabojem suprotnim naboju površine, e elementarni naboj, ϵ dielektričnost, k Boltzmannova konstanta, T apsolutna temperatura. Iz tog se izraza vidi da je »debljina« dvosloja to manja ($1/\kappa^{-2}$ to veća) što je naboj »protuiona« $z e$ i koncentracija elektrolita u mediju (n) veća, što je dielektričnost ϵ manja i temperatura T niža. Najveći utjecaj ima naboj protuiona. (Usporedi članak *Elektrokemija*, str. 367.)

Pri relativnom gibanju tekućine u odnosu prema čvrstoj površini, Sternov sloj i jedan dio Gouy-Chapmanova sloja ostaju više ili manje nepomični na površini, te se u unutrašnjosti Gouy-Chapmanova sloja obrazuje ploha smicanja molekula tekućine koja struji prema nepomičnim molekulama. Potencijal na toj plohi smicanja naziva se *elektrokinetičkim potencijalom* ili (prema grčkom slovu zeta kojim se označuje) ζ -potencijalom (zeta-potencijalom). Ta veličina ulazi kao karakteristična za elektrokinetičke efekte u proračun svih operacija koje se na njima osnivaju.

Da bi se elektrokinetičke pojave matematički obuhvatile, elektrokemijski dvosloj promatra se kao kondenzator obrazovan od dvije paralelne ploče smještene na razmaku κ^{-1} jedna od druge.