

東風編著

電解加工技術



國防工業出版社

电 解 加 工 技 术

东風編著 西机校訂



國防工業出版社

內 容 簡 介

本书是根据电解加工专业會議總結資料汇编的，为了使內容系統起見，同时参考了一些有关书籍，加以补充和整理。

本书共分三篇。第一篇介紹了有关电化学机理的基本知識以及电解加工成形規律的探討；第二篇介紹了电解加工的三大設備，以及电解液过滤、工具阴极的制造和自动控制等問題；第三篇介紹了有关电解加工的实际应用經驗，操作規程和疵病分析。最后在附录部分，汇集了有关电解加工中經常采用的絕緣材料和粘結剂、电解液配方、濃度換算表与标准电极电位表等資料。

本书可供机械制造工艺人員参考，也可供大专院校有关专业师生閱讀。

电 解 加 工 技 术

东 風 編 著

西 机 校 訂

*

國防工業出版社 出版

北京市书刊出版业营业許可証出字第 074 号

国防工业出版社印刷厂印刷 內部发行

*

850×1168 $1/32$ 印張 5 $1/8$ 130 千字

1963年10月第一版 1965年5月第二次印刷 印数：1,501—5,500册

統一书号：N15034·714 定价：(科七) 0.90元

序 言

近年来，随着噴气技术，无綫电电子技术和原子能技术的发展，出現了一种不用刀具切削的电化学加工新工艺——我們称它为电解加工。

电解加工的实质是电能与化学能的綜合利用，其基本原理是金屬的电解作用，将被加工的工件接于直流电源的阳极，具有一定形状的工具接于阴极，工件与工具之間保持很小的間隙。用液压泵将一定压力的电解液从間隙中高速流过，于是工件表面的金屬随工具形状迅速电解，并随即被电解液冲走。工具不断地向工件送进，直到工件形状符合要求为止。

电解加工有以下几个突出的特点与优点：

1. 能够胜任机械加工方法所不易或不能承担的加工任务。例如：特硬、特韧、特脆的材料的加工，以及特薄和形状特别复杂的零件加工等。

2. 加工范围广泛，通用性大。可以进行內圓、外圓、平面的加工，钻孔，切割以及各种复杂型面、型腔的加工和复制。

3. 质量高、精度好、效率高。电解加工不产生机械的切削力，因此零件不产生內应力。电解加工的零件沒有毛刺，可以达到較高精度和光洁度，在大批生产时，加工的零件比較容易保持同样的尺寸和精确度，从而可以充分保証产品的互换性，且加工效率可比机械加工成倍提高。

4. 改善工作条件，便于实现加工过程的自动化。电解加工本身就是电能与化学能的直接应用，在加工过程中很容易实现全部自动化，減輕劳动强度和省去鉗工的最后加工。

5. 节省工具。电解加工时，工具与工件不直接接触，工具几

乎不損耗，可大大減少工具製造數量。電解加工的工具材料，一般用黃銅，便於製造。

6. 操作簡便、安全，不要求高級操作工人。

正因為電解加工有上述的特點和優點，目前，世界各工業發達國家對此都十分重視。已經在航空，無線電和導彈工業中大顯其效用，並取得了相當的進展。電解加工的航空發動機葉片和無線電半導體薄片以及各種電解加工機床，已經在幾個國家中出現。

經過初步試驗研究，我們感到，電解加工是很有發展前途的一種新工藝，是新加工技術的一個重要發展方向，很可能會促進整個機械加工工藝的革命，逐步代替一部分或大部分的機械加工，成為特种加工工藝領域中的一個重要分支。

我們整理這本初稿，也正是希望能夠為開展電解加工的單位和同行們提供一些基本情況和初步認識，希望在今後的工作中，共同探討，共同促進電解加工技術的迅速發展。但是，由於時間匆促且限於編者水平，謬誤之處在所難免，請同行們和專家們指正，並將意見徑寄北京市國防工業出版社。

編 者

1963年4月於北京

目 录

序言	3
本书所用主要符号	7

第一篇 电解加工机理

第一章 电化学机理	11
§ 1 电化学基本概念	11
§ 2 铁基合金在氯化钠水溶液中的反应机理	33
§ 3 硬质合金在酒石酸碱性溶液中的反应机理	40
§ 4 电解液的选择	43
第二章 电解加工成形规律	46
§ 5 法拉第定律与合金电化当量	46
§ 6 法拉第定律的实际应用	49
§ 7 成型过程的探讨	52

第二篇 电解加工专用设备

第三章 电解加工的三大设备	69
§ 8 直流电源	69
§ 9 液压泵和管道系统	72
§ 10 机床设备	78
第四章 电解加工中的过滤问题	85
§ 11 待滤电解液的性质	85
§ 12 过滤方法	88
第五章 工具阴极制造	94
§ 13 工具阴极制造	94
第六章 电解加工的自动控制问题	96

§ 14 电解加工自动控制线路	96
-----------------	----

第三篇 电解加工工艺

第七章 电解加工工艺	104
§ 15 炮管、枪管的内孔加工和膛线加工	104
§ 16 叶片加工	114
§ 17 模具加工	118
§ 18 排气门内腔特型表面加工	123
§ 19 小孔加工	127
§ 20 套料	128
§ 21 退壳槽加工	130
§ 22 其他	130
第八章 电解加工操作规程及疵病分析	131
§ 23 电解加工的操作规程	131
§ 24 疵病分析	132

附 录

附录一 绝缘材料及胶粘剂	136
Ⅰ 电解加工中绝缘与粘结材料的选择与使用	136
Ⅱ 电解加工常用的绝缘材料	137
Ⅲ 电解加工中常用的粘结剂	140
附录二 浓度换算及电解液配方	148
Ⅰ 浓度换算	148
Ⅱ 电解液配方	149
附录三 标准电极电位表	151

本书所用主要符号

a	电极反应常数; 炮管膛綫工具阴极工作部分的寬度
a_K	阴极反应常数
a_M	金屬阳极反应常数
A	面积; 原(分)子量
b	电极反应常数; 炮管膛綫寬度
b_K	阴极反应常数
b_M	金屬阳极反应常数
C	离子濃度; 周长
C^0	平衡状态时的离子濃度
C^S	极化时的离子濃度
d	直徑
d_K	工具阴极直徑
d_1	工件加工前直徑
d_2	工件加工后直徑
d'	工具阴极的出液孔直徑
D	平均电流密度
e	电子; 自然对数的底
E	双电层电极电位; 电場强度
E_0	标准电极电位
$E_{\text{紧}}$	紧密双层电位
$E_{\text{散}}$	分散双层电位

$E_{\text{平}}$	平衡电极电位
$E_{\text{氧化}}$	氧化反应(阳极)电极电位
$E_{\text{还原}}$	还原反应(阴极)电极电位
F	法拉第常量; 电解液通道截面积
g	重力加速度; 溶液中溶质的克数或百分浓度
h	炮管膛綫深度
h_{max}	最大(加工)余量差
H	水头; 高度
H_{min}	最小加工余量
i	电流密度
i_a	氧化反应电流密度
i_k	还原反应电流密度
i_0	交换电流密度
i_A	阳极电流密度
i_K	阴极电流密度
I	电流强度
k_d	质量扩散系数
K	电化当量; 修正系数
l	长度
L	电导; 长度
m	重量克分子浓度
M	金属; 电极反应物质量; 体积克分子浓度
M'	实际金属去除量
n	原子价; 轉速;

$\rightarrow$	炮管阴綫数
n	法綫方向
N	当量濃度; 功率
p	电解液压力
P	合金元素含量百分比
pH	氫离子濃度
Q	电量; 流量
r	半径
r_i	离子水化半径
R	电阻; 气体常数
S	金屬去除率 (溶解速度); 溶度积
t	加工時間; 摄氏溫度
T	总加工時間; 绝对溫度
u	流速
u_i^0	离子迁移率
U	工作电压
v	工具阴极送进速度 (行程速度)
v_i	离子迁移速度
V	体积
α	氧化反应百分比; 炮管膛綫纏度角; 电解液电导溫度系数
β	还原反应百分比
γ	比重
δ	阴阳极間隙
δ_d	扩散层厚度

δ_{ep}	附面层厚度
Δ	平均阴阳极間隙; 炮管内孔加工余量
Δ'	配合間隙
ϵ	介电系数
η	粘度系数; 电流效率或机械效率
η_A	阳极超电位
η_K	阴极超电位
κ	电导率
λ	当量电导
μ	加工(复制)精度
ν	动粘度
ρ	电阻率; 空間电荷密度
τ	沉降周期
ω	体积电化当量

第一篇 电解加工机理

第一章 电化学机理

§1 电化学基本概念

1-1 电解质溶液

1. 电解质的离解 凡其水溶液能够导电的物质都称电解质。电解质可以在溶剂中（水或非水溶剂）或熔融状态下分离成为带相反电荷的离子。这种分离就叫电解质的离解或电离。电解质在溶液中并不都是全部离解的，往往与离子存在的同时还有未离解的分子存在，且呈动态平衡。能够全部离解的称强电解质，不能全部离解的称弱电解质。电解质离解后溶液仍保持电中性，即离解后的两种离子所带电荷相等而符号相反且均匀分布，故可认为其空间电荷密度为零。

电解加工中采用的电解液大多是强电解质，德拜 (Debye) 和尤格尔 (Hückel) 认为，在强电解质溶液中，由于离子间的相互作用，就产生了互相的制约作用。例如考察溶液中的某一负离子时，由于静电作用，靠近这一负离子的空间，其正离子分布的平均密度总是大于负离子的平均密度，并围绕其中心形成所谓“离子云”。构成“离子云”的离子由于热运动而呈现不规则飞舞，而且所考察的负离子还可以由中心离子变成其它中心离子的离子云的一员。所以“离子云”的概念仅是一个统计的图象。

在无限稀释的溶液中，离子间的距离较大，静电引力可以略而不计（“离子云”也就不存在），离子的运动不会互相干扰，这就是离子独立运动定律的基础。但在通常的低浓度溶液中，“离子云”是存在的，并且影响到中心离子的运动，这种影响随浓度增加而严重化。

虽然德拜和尤格斯的理论阐明了离子间的静电作用对电解质溶液性质的影响，然而是不完善的，它的缺陷之一在于没有考虑到离子与溶剂分子的作用，即溶剂化过程。

2. 离子的溶剂化作用 离子与一部分溶剂分子相互作用而形成一个整体，在溶液中一起运动，并且由于离子的存在而破坏了溶剂的结构，这种现象便叫溶剂化。

离子的溶剂化是静电作用与化学作用的结果，几乎所有的盐类都有溶剂化的倾向。从能量的观点，可作如下解释：一般电解质的分子是有极性的，溶剂如水分子也是具有极性的，它们的结合就放出能量，如酸在稀释时就放出大量的热；但电解质分子的离解过程又需要吸收能（热）量，因此只有放出的能量大于吸收的能量时，离解才能自动进行。由此可见，电解质的离解与溶剂化总是同时进行的。正是由于这种原因，金属与溶剂接触时便容易离子化而形成双电层（参看 § 1-3）。

3. 氢离子浓度 水是一种极弱的电解质，它能电离出少量的 H^+ 与 OH^- 离子，氢离子的浓度 $[H^+]$ 就表示溶液的酸性。在一定温度下，水的氢离子浓度 $[H^+]$ 与氢氧根离子的浓度 $[OH^-]$ 的乘积为一常数，这个常数称为水的离子积：

$$[H^+] \times [OH^-] \sim 10^{-14} [\text{克离子/升}]$$

呈中性时 $[H^+] = [OH^-] \sim 10^{-7} [\text{克离子/升}]$

令 $pH = -\log[H^+]$

则中性溶液的 pH 值为：

$$pH = -\log[H^+] = -\log[10^{-7}] = 7$$

若 $pH > 7$ ，则溶液为碱性， $pH < 7$ 则为酸性，但一般认为 $pH = 6 \sim 8$ 时仍然是算中性溶液。

1-2 电解液的电导^①

1. 离子的迁移速度 电解液是第二类导体，它跟第一类导体

① 参看 S. GLASSTONE 著“电化学概论”第二，三，四章。

——金屬不一樣，它的導電不是靠自由電子而是靠離子的定向運動。也就是說，溶液中的離子在電場力作用下產生了電遷移：陽離子移向陰極，而陰離子移向陽極，並在電極上完成得失電子的反應，使得電流不斷地在溶液中通過（應該指出：溶液中所有的離子都在不同程度上參加了電遷移，但是絕不能認為所有的離子都參加了電極反應）。可見，這種定向運動速度的大小就意味着溶液導電能力的大小。

德拜和尤格爾假定斯托克斯 (Stokes) 定律適用於這個過程，則根據推動離子運動的電場力與粘滯阻力相等的條件，可得離子運動速度

$$v_i = \frac{Ene}{6\pi r_i \eta} \quad (1-1a)$$

式中 E ——電場強度；

ne ——離子所帶電荷， n 為離子價；

r_i ——運動離子的水化半徑；

η ——溶液粘度係數。

當電場強度 $E = 1$ 伏/厘米時，離子的運動速度為該離子的遷移率或絕對遷移速度，以 u_i^0 表示：

$$u_i^0 = \frac{ne}{6\pi r_i \eta} \quad (1-1b)$$

公式 (1-1b) 的討論：

1) 溶液粘度 η 的影響。粘度 η 越大，則 u_i^0 越小，單位時間內傳遞的離子數越少，即導電能力小。

根據華爾亭 (Walden) 的研究，溫度升高，粘度下降，使 u_i^0 增加，即導電能力增加，因而電解液的溫度係數是負的，即溫度每升高 1°C ，電阻率約下降 2.1% 或者說電導率增加 2.1% 。

2) 離子水化程度越小，即離子水化半徑越小，而所帶電荷越多，則 (ne/r_i) 越大，結果導電率也就增加。

應該指出：上述的討論是非常粗略的，尚沒有考慮到溶液濃度所產生的影響。當濃度增加時，同一時間內搬運電荷的離子數

就增加，使导电率增加，但它們相互的作用亦增加，又会使导电率下降，因而其影响是双重的。在較稀的溶液中，昂申格(Onsager)发展了德拜和尤格尔的理論，考虑了“离子云”存在而引起的松弛力以及布朗运动的影响，建立了在稀溶液中甚为适用的德拜-尤格尔-昂申格电导方程。这一方程对电解加工中的濃溶液是否适用，尚需进一步探討。实用上可以查手册或用电导仪实际測量。

2. 电导 电导是电阻的倒数。

$$L = \frac{1}{R} [\text{姆欧}] \quad (1-2a)$$

实验証明，电导与导体的截面积 A 成正比，而与其长度 l 成反比，即

$$L \propto \frac{A}{l} \quad (1-2b)$$

写成等式：

$$L = \kappa \frac{A}{l} \quad (1-2c)$$

比例系数 κ 为电导率，它表示单位长度（1 厘米）单位面积（1 厘米²）的物质的电导，其单位是 1/欧姆·厘米。

为了全面比較导电能力，还必须考虑电解液的濃度，故以当量电导 λ 表示电解质溶液的导电能力。所謂当量电导是指：假定两电极相距 1 厘米，并且在两极間充滿 1 克当量的电解质，此时溶液的导电能力称为当量电导，它常是比較电解液电导的标准。定义式如下：

$$\lambda = \kappa \cdot \frac{1000}{N} \quad (1-3)$$

式中 N ——当量濃度。

氯化鈉水溶液的导电率見表 1-1。

表 1-1 所列为 18°C 时之电导率，在实用时，設阴阳极工作面积为 A ，平均間隙为 Δ ，加工溫度为 t °C，則电解液的欧姆电阻 R 的計算式如下：

$$R = \frac{\Delta}{\kappa A [1 + \alpha(t - 18)]}$$

(1-4)

表 1-1

百分濃度 %	当量濃度 N	比 重 γ	电 导 率 κ	温 度 系 数 $\alpha\%$
5	0.884	1.034	0.0672	2.17
10	1.830	1.071	0.1211	2.14
15	2.843	1.109	0.1642	2.12
20	3.924	1.148	0.1957 ✓	2.16
25	5.085	1.190	0.2135	2.27

1-3 双 电 层

当金屬和溶液接触时，經常发生把电子交給反应粒子（分子或离子）或从后者得到电子的过程，它是在电极（金屬）和溶液之間的界面上，在一很薄的表面层範圍内进行的，这一薄层，我們称之双电层。

例如：鉄与 FeCl_2 水溶液接触，鉄可能产生离解，成为鉄的离子 Fe^{2+} 并进入溶液中，使其表面带上負电荷。

又如，当銀与很濃的硝酸銀溶液接触时，則发生溶液的 Ag^+ 离子向銀表面沉积，而使其表面帶正电荷。

上述两例，以电化学方程表示：



式中 M ——金屬原子；

M^{n+} —— n 价的金屬离子；

e ——电子。

在沒有外界能源作用时，許多金屬的溶解反应不能单方向进行到底。因为，随着溶解过程的进行，金屬表面帶負电，溶液中則积累阳离子，由于静电吸引的結果，构成了类似于平行板电

容器的电层。其间的电场将阻碍金属的溶解而有利于离子的沉积，而终于达到了一个动态的平衡过程，这时，金属表面的电荷密度不再变化，建立的电层亦相对稳定，这就是双电层。双电层的电位差可以用来表示金属趋于溶解还是沉积的性能。

双电层不仅在金属本身离子溶液中产生，在其他溶液，即使水溶液中也会产生，但是建立起来的双电层及其电位差将因溶液的成分与浓度不同而异，同时还与温度、压力等有关。在给定溶液中建立起来的双电层，除了受静电作用外，由于分子、离子的热运动，其构造并不像电容器那样生成紧密的两带电层，而是使双电层的离子层获得了分散的构造。溶液越稀，分散程度越严重，反之，则越紧密。一般地说，可把双电层的离子层分成两个部分（见图1-1a）：第一部分是由实际上紧密地被吸引到金属表面的离子所组成的所谓紧密层或赫姆荷茨（Helmholtz）层，其厚度约为 10^{-8} 厘米，第二部分是指在一定瞬间离开表面的距离，超过离子半径或能与之相比的那些离子构成的分散层，其厚度大于 10^{-7} 厘米。其电位分布如图1-1b所示。

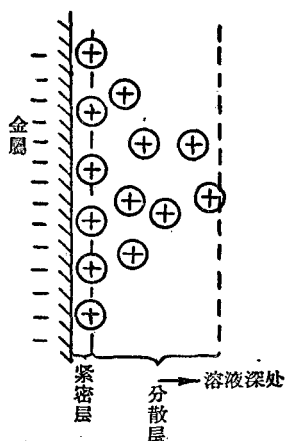


图1-1a 双电层的构造。

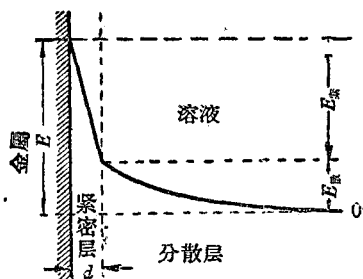


图1-1b 双电层的电位分布。

E —金属与溶液间的双电层电位差

$E_{\text{紧}}$ —双电层紧密部分的电位差；

$E_{\text{散}}$ —双电层分散部分的电位差。