

钛合金电解加工手册

杨怡生 等编著

内 容 简 介

本手册是在总结我国钛合金电解加工取得的研究成果及生产经验的基础上,并吸取国外有关研究成果编写而成的。内容包括:钛合金电解加工的电化学特性;电解液,加工精度,电解液的流动特性及流场设计,表面完整性,电解加工设备;典型零件的加工等七章。手册中收集的公式、数据和曲线大多来自生产实践,可在生产中直接采用。

本手册可供机械制造工程技术人员和工人阅读和使用。

钛合金电解加工手册

杨岳生 等编著

责任编辑:蒋怡

*

国防工业出版社出版发行

(北京市车公庄西路老虎庙七号)

新华书店经售

北京卫顺排版厂排版印装

*

787×1092 1/32 印张7 $\frac{3}{4}$ 168千字

1990年1月第一版 1990年1月第一次印刷 印数:00,001—1350

ISBN7-118-00137-6/V10 定价:4.00元

目 录

第一章 钛合金电解加工的电化学特性	1
§ 1 电解、电解加工和分解电压	1
§ 1.1 电解	1
§ 1.2 电解加工	2
§ 1.3 分解电压	3
§ 2 法拉第定律与电流效率	5
§ 2.1 法拉第定律	5
§ 2.2 电流效率	6
§ 3 电极极化	9
§ 3.1 极化和过电位	9
§ 3.2 阳极极化曲线的特征	11
§ 4 钝化与活化	13
§ 4.1 钝化	13
§ 4.2 活化	15
§ 5 超钝化与点蚀	17
§ 5.1 超钝化	17
§ 5.2 点蚀	18
§ 6 电极反应	20
第二章 电解液	22
§ 1 电解液的作用及对电解液的要求	22
§ 1.1 电解液的作用	22
§ 1.2 对电解液的要求	22
§ 2 电解液的基本特性	24
§ 2.1 使用性能	25

§ 2.2 电解液的密度	25
§ 2.3 电解液的电导率 κ	31
§ 3 电解液的电化学特性及加工性	39
§ 3.1 钛合金电解加工的分解电压 δ_E	39
§ 3.2 电解液的电流效率特性	41
§ 3.3 溶解速度	44
§ 3.4 小余量加工能力	44
§ 4 常用电解液的分析	50
§ 4.1 混合电解液中 NaNO_3 的测定	50
§ 4.2 混合电解液中 NaCl 的测定	53
第三章 加工精度	55
§ 1 加工间隙	56
§ 1.1 加工间隙的形式	56
§ 1.2 电解加工平衡间隙的选择	63
§ 2 重复精度	63
§ 3 复制精度	65
§ 3.1 表示复制精度的方法	65
§ 3.2 提高复制精度的措施	71
§ 4 钛合金电解加工的精度	73
§ 4.1 钛合金纯液电解加工的整平比	73
§ 4.2 钛合金电解加工的超切	75
§ 4.3 钛合金混气电解加工的整平比	77
§ 4.4 低浓度电解液、小间隙加工钛合金的整平比	78
第四章 电解液的流动特性及流场设计	80
§ 1 电解液流动形式	80
§ 1.1 流动形式的分类	80
§ 1.2 确定流动形式的一般原则	81
§ 1.3 三种流动形式的特点及其比较	82
§ 2 加工间隙中气液两相流动特点及其对加工的影响	82

§ 3 电解液流速和进口压力	90
§ 3.1 流速	90
§ 3.2 电解液压力	96
§ 4 流场均匀性	99
§ 4.1 通液槽(孔)的设计与流场均匀性	99
§ 4.2 电解液在加工间隙中产生分离现象和空穴现象	105
§ 5 电解加工流场设计实例	107
第五章 表面完整性	121
§ 1 钛合金在电解加工过程中的点蚀	121
§ 1.1 钛合金的点蚀及其影响因素	122
§ 1.2 减缓点蚀的措施	132
§ 2 表面粗糙度	133
§ 2.1 工件材料对表面粗糙度的影响	134
§ 2.2 电解液对表面粗糙度的影响	134
§ 2.3 电流密度对表面粗糙度的影响	135
§ 2.4 电解液的浓度、温度和流场对表面粗糙度的影响	136
§ 2.5 电流波形对表面粗糙度的影响	136
§ 3 钛合金电解加工表面渗氢	136
§ 3.1 含氢量的深度分布规律	136
§ 3.2 电解加工主要参数对渗氢的影响	138
§ 4 疲劳特性	141
§ 4.1 电解加工和机械加工零件疲劳强度的比较	141
§ 4.2 表面粗糙度对疲劳强度的影响	143
§ 4.3 提高电解加工零件疲劳强度的方法	144
第六章 电解加工设备	151
§ 1 电解加工设备的基本要求	151
§ 2 电解加工设备的主要组成部分	155
§ 2.1 机床	155
§ 2.2 电源	163
§ 2.3 电解液系统	166

§ 2.4 自动控制系统	174
§ 3 设备规格的选取	178
§ 3.1 直流电源额定电流	178
§ 3.2 直流电源电压	179
§ 3.3 主轴承载	179
§ 3.4 主轴进给速度	180
§ 3.5 电解液泵压力和流量	181
§ 3.6 气源流量	183
§ 3.7 机床和输液系统耐温范围	183
§ 4 几种类型设备的性能、规格	183
§ 4.1 国内已经批量使用的几种设备	183
§ 4.2 国外应用较多的几种电解加工设备	187
第七章 典型零件的加工	194
§ 1 钛合金叶片的电解加工	194
§ 1.1 叶片电解加工方式及电解液	194
§ 1.2 阴极设计和制造	207
§ 1.3 压缩机转子叶片的工艺路线 (电解加工工序安排)	212
§ 1.4 钛合金叶片电解加工实例	214
§ 1.5 钛合金叶片电解加工常见疵病、产生原因及解决途径	217
§ 2 整体叶轮的电解加工	221
§ 2.1 阴极设计与制造	221
§ 2.2 加工整体叶轮的夹具、工艺参数及疵病分析	226
§ 3 异形深孔电解加工	228
§ 3.1 阴极的结构设计与制造	229
§ 3.2 加工供液方式与夹具设计	234
§ 3.3 电解加工工艺参数及疵病分析	235
附录一 环氧塑料涂层工艺过程	237
附录二 型管阴极高温陶瓷涂料TR789的烧结工艺	238
参考文献	239

第一章 钛合金电解加工的电化学特性

本章简单地叙述了与电解加工有关的电化学原理，着重介绍钛合金在电解加工中的电化学特性。

§ 1 电解、电解加工和分解电压

§ 1.1 电 解

在一定的外加电压下，将直流电通过电解池，在两极分别发生氧化反应和还原反应的过程称为电解。

电解池是由两个金属导体分别插入电解质溶液构成的。

现以电解钛为例对电解作进一步说明（见图1-1）。以NaCl溶液作为电解液、插入金属、钛和金属铁作为电极（严格地说，“金属/溶液”体系称为电极，这里所讲的电极应该包括金属和相连的电解液两部分，但习惯上常把“金属/溶液”体系中的金属部分称为电极。）接上直流电源。当直流电源对电解池的两极加上一定的电压时，电流就能通过电解池。其导电过程为：在

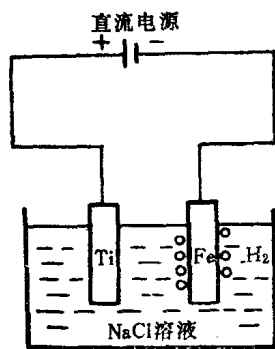


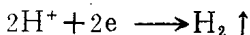
图1-1 电解示意图

金属导体中是自由电子在外电场的作用下，按一定方向移动而导电。在电解液中是阴、阳离子在外电场的作用下分别向阳、阴极移动而导电。电子一般是不能自由进入水溶液的，为

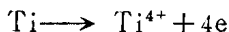
了使电流能在整个回路通过,必须在两个电极的“金属/溶液”界面处发生有电子参与的化学反应,即电极反应。

在NaCl溶液中,除了 Na^+ , Cl^- 以外,还有 H_2O 电离出来的 H^+ 和 OH^- 。此外,阳极是钛,则钛也要参加电极反应。这样,在阳极上,可能参与电极反应的物质就有 Cl^- , OH^- , Ti 。阴极上可能参与电极反应的物质就有 Na^+ 和 H^+ 。

因为在阳极上进行氧化反应,所以首先起反应的必定是容易失去电子的物质即电极电位低的电对中的还原态。在阴极上进行的是还原反应,所以首先起反应的必定是容易获得电子的物质,即电极电位高的电对中的氧化态。这里 H^+/H_2 电对的电极电位最高,而 Ti^{4+}/Ti 电对的电极电位最低,因此,在电解过程中,阴极上不断析氢:



阳极上金属钛不断溶解:



§ 1.2 电 解 加 工

利用电解时阳极溶解的现象来实现工件的尺寸加工(即将工件按一定的形状和尺寸加工成形)叫电解加工。为了实现电解加工,除了将直流电通过电解池以外,还需具备其它的一些条件(见图1-2)就是把工件作阳极,工具作阴极,两极保持一定的间隙(0.05~0.5mm),高速流动的电解液(10~15m/s)从间隙中通过,当两极与外加直流电源(10~24V)联接时,通过电解池的电流密度很高(10~500A/cm²),于是工件加工表面的金属按工具形状高速溶解。阴极不断地向工件进给,工件的金属不断溶解,直至符合所要求的加工形状和尺寸为止。

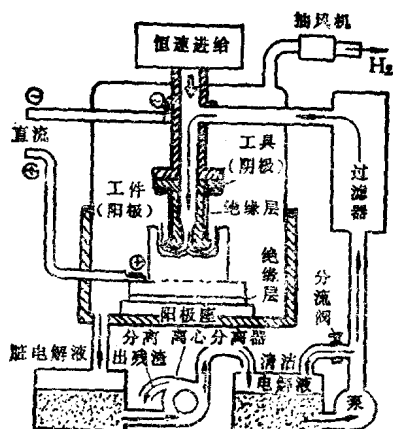


图1-2 电解加工系统图

§ 1.3 分解电压

在电解槽上外加一电压，如图1-3所示。将电解槽的两极分别接到由电源和可变电阻器所组成的分压器上，逐渐增加电压同时记录相应的电流，然后绘制电压-电流曲线，如图1-4所示。

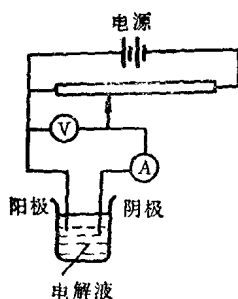


图1-3 分解电压的测定

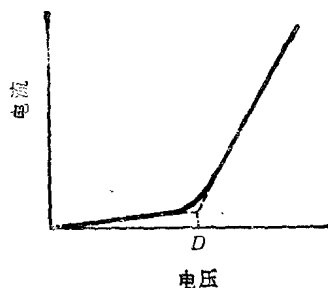


图1-4 电流-电压曲线

开始时，外加电压很小，几乎没有电流通过电解槽、以后电压增加，电流略有增加，当电压继续增加到某一数值以后，电流急剧上升。这时，外加电压再继续增加，电流则随外加电压线性上升。图中D点的电压通常称为**分解电压**。它是使电极反应以明显的速度进行时的**最小外加电压**。

外加电压与阴、阳极电位和溶液的欧姆电压降的关系为：

$$U = \varphi_a - \varphi_c + IR \quad (1-1)$$

式中 IR ——溶液的欧姆电压降；

φ_a ——阳极电位；

φ_c ——阴极电位。

$$\text{令} \quad \delta_B = \varphi_a - \varphi_c$$

$$\text{则} \quad U = \delta_B + IR \quad (1-2)$$

由上式可知，只有当 $I \approx 0$ 时， IR 可忽略， $U = \delta_B$ 。也就是说在通过电解槽的电流趋近于零的情况下，外加电压才可以看成阴、阳极电位之差。这时的 δ_B 数值即为分解电压。电解加工的电流密度很高，在电解加工条件下， $I \gg 0$ ， φ_a 和 φ_c 之差的数值由于电极极化而增大，这时的 δ_B 就不是使电极反应以明显速度进行时的最小外加电压了，为了方便起见，通常以分解电压 $\delta_{B(i \rightarrow 0)}$ 近似地表示电解加工（有一定电流通过时）的 $\delta_{B(i > 0)} = \varphi_a - \varphi_c$ 。

分解电压与电解液的组成、电极材料、温度和压力等因素有关，因此分解电压具有复杂的综合性质。实际上分解电压的数值很难精确测量，上述的电压-电流曲线并没有十分确切的理论意义，所测得的分解电压值也常常不能重复，但在电解加工中却很有实用价值。图 1-5 为几种材料在 7% NaCl 溶液中的电压-电流曲线^[1]。

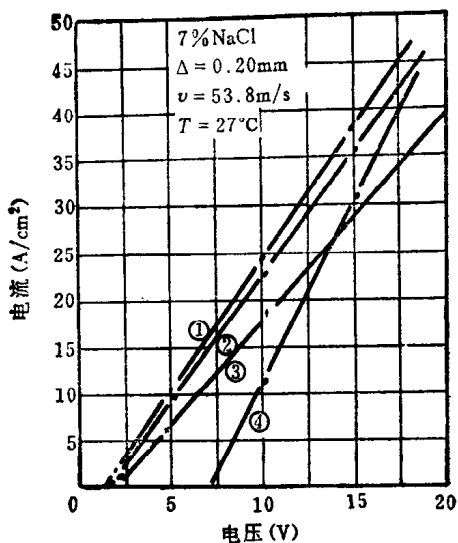


图1-5 几种材料在7% NaCl电解液中电压—电流曲线
 $\Delta = 0.20\text{mm}$ 阴极材料: H62 流速: 53.8m/s $T = 27^\circ\text{C}$
 ①10号钢; ②GH37; ③0Cr18Ni9Ti; ④TC4.

由图1-5可知,铁基合金(10号钢, 0Cr18Ni9Ti)和镍基合金(GH37)的分解电压在2V以下,而钛合金(TC4)的分解电压却高达7V左右。钛合金在NaCl电解液中的分解电压高是它的特点,这也是加工钛合金需要采用高电压的原因。

§ 2 法拉第定律与电流效率

§ 2.1 法拉第定律

法拉第定律包括第一定律和第二定律

第一定律：电解时，在电极上溶解或析出的物质的量与通过的电量成正比。

$$W_0 = kIt \quad (1-3)$$

式中 k ——重量电化当量；

I ——电流；

t ——通电时间。

第二定律：元素的电化当量与其化学当量成正比。

$$K = \frac{A}{nF} \quad (1-4)$$

式中 A ——原子量；

n ——每个原子在电极反应中失去或获得的电子数目；

F ——法拉第常数， $F = 96500\text{C}$ 。

把上述的两个定律结合起来，可得下式

$$W_0 = \frac{A}{nF} It \quad (1-5)$$

阳极上金属溶解的质量等于金属的体积和密度的乘积

$$W_0 = V\rho \quad (1-6)$$

所以阳极上金属的体积去除速度 V_t 为：

$$V_t = \frac{V}{t} = \frac{AI}{nF\rho} \quad (1-7)$$

电解加工中，金属去除速度服从法拉第定律，由上式可计算阳极溶解的理论速度。

§ 2.2 电 流 效 率

法拉第定律是不受任何条件限制的，在任何温度、压力下均可使用，不受电解液的浓度、电极材料等等因素的影响，

但在电解加工中，由于加工电压较高，阳极上除了金属溶解外，常发生副反应或次级反应。因此通过的电量一定时，金属的实际去除量比理论去除量少。两者之比称为电流效率(η)以百分数表示，

$$\eta = \frac{W}{W_0} \times 100 \% \quad (1-8)$$

当金属原子的溶解价态尚无法确定时，可用 η_{ω} 来衡量电流效率，也可用单位电量下金属的实际去除量 η_k 来衡量电流效率，由公式 (1-8) 可得

$$W = \eta W_0 = \eta \frac{A}{nF} Q \quad (1-9)$$

由公式 (1-4) 和 (1-9) 可得

$$\eta R = \frac{W}{Q} \quad (1-10)$$

以 TC4 作为阳极，在 20% NaNO_3 电解液中电解，测得的电流效率几乎接近 100%^[2]。用 KBr 为基的电解液，对钛及其合金 (IMI115, IMI230, IMI318, IMI550) 加工，测得的电流效率多数都超过 100%^[3]。这些试验表明，加工钛及其合金的特点是电流效率很高（上面试验所得的电流效率 η 均是假设钛以四价溶解计算）。

电流效率不但与电流密度有关，而且与阳极金属材料、电解液种类及其浓度和温度有关。电流效率与电流密度的关系曲线常常用于判断复制精度。一般情况下，加工铁基合金时，用 NaCl 作为电解液，在相当宽的电流密度范围内、其电流效率基本上不变且接近 100%，但用 NaNO_3 等钝化性电解液时，电流效率随电流密度的增加会出现大幅度的变化。图 1-6 为软钢在 NaNO_3 电解液中的 $\eta-i$ 关系曲线，由图

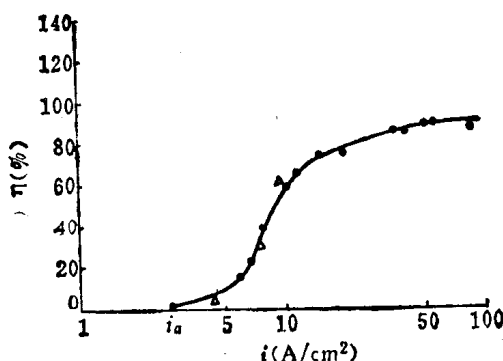


图1-6 软钢在 NaNO_3 电解液中的 η - i 关系

可见，在低电流密度区（大间隙处）， η 为零或接近零，电流几乎完全消耗在副反应（析氧）上，而金属材料不溶解或溶解量很小，电流密度上升到切断电流密度(i_a)后，电流效率随电流密度的增加而升高，在高电流密度区（小间隙处） η 很高、金属材料高速溶解、因而加工精度高。

由文献⁽²⁾提供的 i 及 η 值可得出如图1-7所示钛合金TC4在20% NaNO_3 电解液中的 η - i 关系曲线。由图可见， η 很高，并且不随 i 的大小而变或变化很小，不存在 i_a 值（也就是不存在相应于 i_a 的切断间隙 Δ_a ），所以在间隙处，即使 i 很小，阳极材料也有一定程度的溶解，因而加工精度差。

又测得钛及其合金在另一些电解液中的 η - i 关系曲线，几乎也都是一条与横轴(i)平行的直线，不存在 i_a （或相应的 Δ_a ）值，所以从电解液的角度考虑改善钛合金的电解加工精度效果是不太明显的、生产实践也已证明用 NaCl 溶液加工钛合金比加工钢精度高些，而用 NaNO_3 溶液加工钛合金则比加工钢精度差。

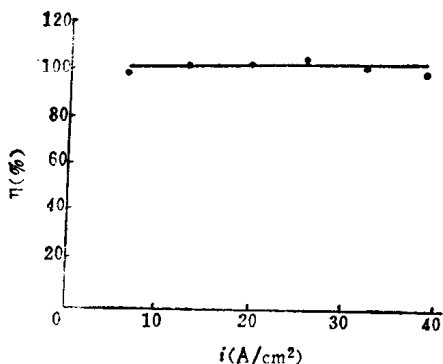


图1-7 TC4在20% NaNO₃电解液中的 η - i 关系

§ 3 电 极 极 化

§ 3.1 极化和过电位

将金属浸在电解液中，金属和电解液之间（电极）具有一定的电极电位。当外电流通过电极时，电极电位发生变化。电极为阳极时，电位向正方向移动；电极为阴极时，电位向负方向移动。凡是电流通过电极时，电极电位偏离了没有外电流通过电极时的电位值的现象，统称极化。

人们采用电极电位偏离没有外电流通过电极时的电位值的大小作为电极极化的量度，并称之为过电位 ($\Delta\varphi$)

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_0 = 0 \quad (1-11)$$

式中 φ_i 是电流密度为 i 时的电极电位。 $\varphi_0 = 0$ 是电流密度为零时的电极电位，称为开路电位。对于可逆电极、开路电位就是平衡电位，对于不可逆电极、开路电位就是稳定电位。为了使过电位为正值，定义阳极过电位为

$$(\Delta\varphi)_+ = (\varphi_i)_+ - (\varphi_0)_+ \quad (1-12)$$

因此，有外电流通过阳极时的阳极电位

$$(\varphi_a)_e = (\varphi_{\text{平}}) + (\Delta\varphi)_e \quad (1-13)$$

定义阴极的过电位为

$$(\Delta\varphi)_e = (\varphi_{\text{平}})_e - (\varphi_c)_e \quad (1-14)$$

因此，有外电流通过阴极时，阴极的电位

$$(\varphi_c)_e = (\varphi_{\text{平}})_e - (\Delta\varphi)_e \quad (1-15)$$

通过电极的电流密度不同，电极的过电位也不同。把电极电位（或过电位）与电流密度之间的关系画成曲线叫做极化曲线。

根据产生极化的原因不同，通常可以把极化分为：浓差极化、电化学极化和钝化（或电阻）极化。

浓差极化是由于电解过程中电极附近溶液的浓度和本体溶液（指离开电极较远，浓度均匀的溶液）浓度发生差别所致。例如阳极溶解时，金属离子从阳极表面附近溶液扩散缓慢，于是电极表面附近溶液的金属离子浓度（ C_e ）比本体溶液的浓度（ C_0 ）高，就好像把电极浸入一个浓度较高的溶液中一样，根据能斯特（Nernst）方程式

$$\varphi_e = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_e \quad (1-16)$$

$$\varphi_0 = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0 \quad (1-17)$$

式中 φ^0 ——标准电极电位；

R ——每克分子的气体常数（8.313J）；

F ——法拉第常数（96500C）；

T ——绝对温度（K）；

n ——电极反应得失电子数；

C_s ——电极表面附近溶液的金属离子浓度(M);

C_0 ——本体溶液的浓度(M)。

阳极电位将向正方移动。由于这种浓度差别所引起的极化称浓差极化。 φ_s 和 φ_0 之差就是浓差过电位。

电化学极化是由于化学反应中的某一步步骤反应缓慢而引起的(金属与溶液界面间所发生的电化学反应常常是分步进行的)。由于这一步骤反应缓慢,使电极表面电荷累积,因而阳极极化时电极电位向正方移动、而阴极极化时,电位向负方移动、电化学过电位可按塔费尔(Tafel)公式计算

$$\Delta\varphi = a + b \lg i \quad (1-18)$$

式中 a 、 b 均为常数。已经证明在汞电极上对于析氢反应这一公式适用范围为 $10^{-9} \sim 100 \text{ A/cm}^2$ 。

钝化极化是由于电解过程中,在阳极表面生成一层氧化物膜或其它物质覆盖层,使电流通过困难,而使阳极电位正移所致。以 $R_{\text{钝}}$ 表示钝化膜电阻, I 代表通过电极的电流,则由于钝化膜电阻所需额外增加的电压(即钝化过电位)其数值等于 $IR_{\text{钝}}$ 。

由电极极化引起的过电位是浓差过电位、电化学过电位和钝化过电位三者的代数和。

§ 3.2 阳极极化曲线的特征

极化曲线能比较直观地反映阳极极化的特点,某些金属在给定的电解液中用恒电位法测得的极化曲线有着图 1-8 所示的特征

这条曲线可分为四个区域,在 AB 段——阳极溶解速度随阳极电位的变正而加大,这一段称为活化溶解区。 BC 段——阳极产生钝化过程,这时阳极溶解速度随阳极电位变正