

电 解 加 工



国防工业出版社

51

内 容 简 介

本书较全面地总结了我国当前电解加工技术的发展状况。

书中简要地探讨了电解加工的基本原理，讨论了电解液的选择和工装设备设计等问题；并以大量的篇幅介绍了这门新工艺在各类零件——深孔、膛线、花键、型面、型孔等加工中的应用实况。

书中还对与电解加工技术密切相关的自动控制和绝缘材料进行了详细的论述。

本书可供电解加工方面的工人、科学研究人员、工程技术人员和大专院校有关师生阅读，也可供机械制造工艺人员参考。

电 解 加 工

集 群 编

(只限国内发行)

*

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆·印张14⁷/₈·343千字

1973年3月第一版 1973年3月第一次印刷 印数：00,001—31,000册

统一书号：15034·1057 定价：1.30元

目 录

前 言	3	§ 1 影响型面零件电解加工成 型精度的因素	117
本书所用主要符号	5	§ 2 叶片加工成型工艺	121
电工符号对照表	6	§ 3 弧形锥体零件成型工艺	124
緒 論	9	§ 4 鍛模加工	127
第一章 电解加工的基本原理	11	第八章 其他应用	133
§ 1 法拉第定律	11	§ 1 型孔加工	133
§ 2 加工过程中的电极反应	12	§ 2 锥孔加工	137
§ 3 加工表面整平的过程	15	§ 3 阶梯孔加工	140
§ 4 影响加工过程的主要因素	15	§ 4 盲孔加工	142
第二章 电解液	19	§ 5 药室体型腔加工	142
§ 1 电解液的选择	19	§ 6 套 料	143
§ 2 电解液的分类和作用	21	§ 7 小孔加工	144
§ 3 几种常用电解液的应用举例	23	§ 8 去折断在孔内的刀具	144
§ 4 电解液的温度、过滤和配制	26	第九章 清洗处理	146
第三章 电解加工设备及工艺装置	29	§ 1 清洗的作用与方法	146
§ 1 直流电源	29	§ 2 对清洗设备的要求	148
§ 2 电解加工机床	32	第十章 表面质量和疵病分析	149
§ 3 工艺装置	39	§ 1 电解加工后零件的表面质量	149
§ 4 电解液系统	46	§ 2 疵病分析	154
第四章 深孔加工	55	第十一章 自动控制	161
§ 1 阴极设计	56	§ 1 自动控制原理	161
§ 2 精度控制及成型分析	59	§ 2 系统的调试	166
§ 3 操作程序	62	§ 3 深孔加工自动控制	169
§ 4 细长薄壁内孔移动式加工	62	§ 4 花键加工自动控制	173
§ 5 中等口径薄壁管内孔移动式加工	67	§ 5 函数电位计	175
第五章 膛线加工	69	§ 6 过电流保护和短路保护装置	180
§ 1 阴极结构与阴极设计	69	§ 7 电力拖动	183
§ 2 膛线成型过程分析	80	§ 8 生产实用线路举例	189
§ 3 膛线尺寸精度的控制	83	第十二章 绝缘材料	202
第六章 花键孔加工	88	§ 1 环氧树脂	202
§ 1 阴极设计及其制造工艺	88	§ 2 玻璃钢	220
§ 2 用三面进给式阴极加工的成型过程	105	§ 3 有机玻璃	221
§ 3 三面进给式阴极的加工参数计算	108	§ 4 夹布塑料	223
§ 4 其他问题	109	§ 5 聚氯乙烯塑料	224
§ 5 花键孔加工实例	111	§ 6 其他材料	226
第七章 型面零件加工	116		

电 解 加 工

集 群 编

国防工业出版社

1973

内 容 简 介

本书较全面地总结了我国当前电解加工技术的发展状况。

书中简要地探讨了电解加工的基本原理，讨论了电解液的选择和工装设备设计等问题；并以大量的篇幅介绍了这门新工艺在各类零件——深孔、膛线、花键、型面、型孔等加工中的应用实况。

书中还对与电解加工技术密切相关的自动控制和绝缘材料进行了详细的论述。

本书可供电解加工方面的工人、科学研究人员、工程技术人员和大专院校有关师生阅读，也可供机械制造工艺人员参考。

电 解 加 工

集 群 编

(只限国内发行)

*

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆·印张14⁷/₈·343千字

1973年3月第一版 1973年3月第一次印刷 印数：00,001—31,000册

统一书号：15034·1057 定价：1.30元

前 言

电解加工是六十年代中迅速发展起来的一项新工艺。它是利用金属在电解液中可以发生阳极溶解的原理，将零件加工成形的。实践证明，电解加工技术有着广阔的前途，是金属加工技术的一个重要发展方向。

毛主席教导我们：“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。”为了总结经验，推广和发展电解加工这一新工艺新技术，我们组织了部分工厂、研究所、学校的工人、技术人员和教师，集体编写了这本《电解加工》，把各方面所创造的成果汇集起来，以便更好地为我国社会主义建设服务。

本书在编写过程中，许多单位都毫无保留地提供资料，介绍了自己的经验，对编写工作给予了极大的支持，特此表示感谢。

由于我们学习马克思主义、列宁主义、毛泽东思想不够，业务水平有限，书中缺点和错误在所难免，望同志们提出批评指正。

本书于1965年出版供内部使用，现根据读者要求，将其改为新华书店(限国内)发行。

一九七二年七月

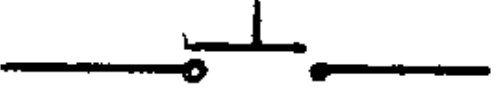
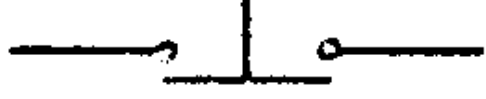
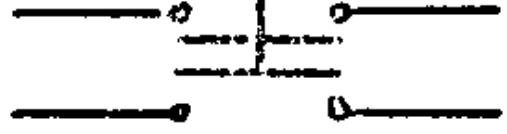
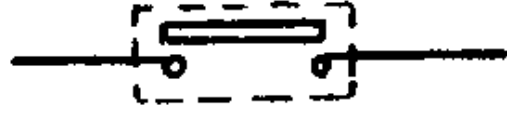
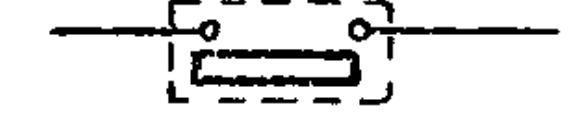
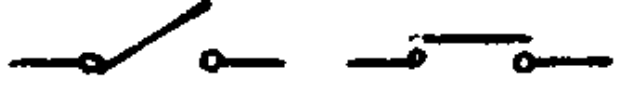
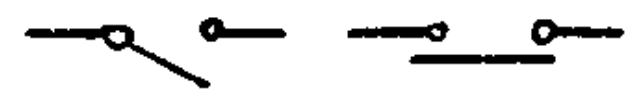
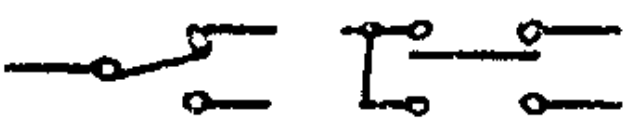
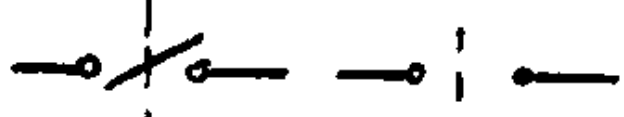
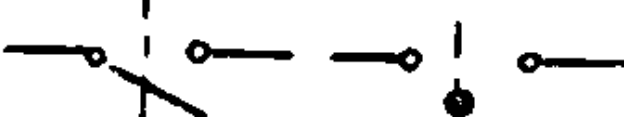
目 录

前 言	3	§ 1 影响型面零件电解加工成 型精度的因素	117
本书所用主要符号	5	§ 2 叶片加工成型工艺	121
电工符号对照表	6	§ 3 弧形锥体零件成型工艺	124
緒 論	9	§ 4 鍛模加工	127
第一章 电解加工的基本原理	11	第八章 其他应用	133
§ 1 法拉第定律	11	§ 1 型孔加工	133
§ 2 加工过程中的电极反应	12	§ 2 锥孔加工	137
§ 3 加工表面整平的过程	15	§ 3 阶梯孔加工	140
§ 4 影响加工过程的主要因素	15	§ 4 盲孔加工	142
第二章 电解液	19	§ 5 药室体型腔加工	142
§ 1 电解液的选择	19	§ 6 套 料	143
§ 2 电解液的分类和作用	21	§ 7 小孔加工	144
§ 3 几种常用电解液的应用举例	23	§ 8 去折断在孔內的刀具	144
§ 4 电解液的温度、过滤和配制	26	第九章 清洗处理	146
第三章 电解加工设备及工艺装置	29	§ 1 清洗的作用与方法	146
§ 1 直流电源	29	§ 2 对清洗设备的要求	148
§ 2 电解加工机床	32	第十章 表面质量和疵病分析	149
§ 3 工艺装置	39	§ 1 电解加工后零件的表面质量	149
§ 4 电解液系統	46	§ 2 疵病分析	154
第四章 深孔加工	55	第十一章 自动控制	161
§ 1 阴极設計	56	§ 1 自动控制原理	161
§ 2 精度控制及成型分析	59	§ 2 系統的調試	166
§ 3 操作程序	62	§ 3 深孔加工自动控制	169
§ 4 细长薄壁內孔移动式加工	62	§ 4 花键加工自动控制	173
§ 5 中等口径薄壁管内孔移动式加工	67	§ 5 函数电位計	175
第五章 膛綫加工	69	§ 6 过电流保护和短路保护装置	180
§ 1 阴极結構与阴极設計	69	§ 7 电力拖动	183
§ 2 膛綫成型过程分析	80	§ 8 生产实用綫路举例	189
§ 3 膛綫尺寸精度的控制	83	第十二章 絕緣材料	202
第六章 花键孔加工	88	§ 1 环氧树脂	202
§ 1 阴极設計及其制造工艺	88	§ 2 玻璃鋼	220
§ 2 用三面进給式阴极加工的成型过程	105	§ 3 有机玻璃	221
§ 3 三面进給式阴极的加工参数計算	108	§ 4 夹布塑料	223
§ 4 其他問題	109	§ 5 聚氯乙炔塑料	224
§ 5 花键孔加工实例	111	§ 6 其他材料	226
第七章 型面零件加工	116		

本书所用主要符号

B, b	寬度	r	半徑
C	离子濃度	R	电阻
	炮管加工区周长近似值	S	面积
D, d	工件直徑	S_K	阴极面积
D_K, d_K	工具阴极直徑	t	加工時間
D_i	电流密度	u	电解液流速
F	法拉第系数	U	电压
g	重心加速度	v	阴极移动速度
H, h	深度、高度	v_A	阳极溶解速
I	加工电流、电流强度	V	体积
K	电化当量	γ	重度
	修正系数、比例系数	δ	加工余量
L	长度	Δ	加工間隙
L_K	阴极长度	η	电流效率
M	金屬去除量、阳极反应物的重量	ρ	电阻率
p	电解液压力	ω	体积电化当量
pH	氫离子濃度	Z	数目字, 如膛綫条数、工作齿数等
Q	电解液流量	i	控制电流
	电量		

电工符号对照表

序号	文字符号	图 形 符 号	名 称	备 注
1	HO		常开按钮	自动返回按钮
2	H3		常闭按钮	自动返回按钮
3			一个常开一个常闭的按钮	自动返回按钮
4	H		常开的行程或终端开关	
5	H		常闭的行程或终端开关	
6	P		手合常开触点	单扭开关
7	P		手断常闭触点	单扭开关
8	P		转换触点	转换开关
9	P		手合常开触点	万用转换开关
	P		手断常闭触点	
10	K		接触器、磁力起动器线圈	
11	PΠ		中间继电器线圈	可作各种电压线圈
12	PE		时间继电器线圈	
13	PM		继电器电流线圈	
14	PT		热继电器的加热元件	
15	PY		信号继电器	有动作指示，手动返回
16			常开触点	用于各种电磁开关
17			常闭触点	用于各种电磁开关
18			带灭弧罩常开触点	
19			带灭弧罩常闭触点	
20			闭合时有延时的常开触点	
21			断开时有延时的常开触点	
22			闭合断开皆有延时的常开触点	

(續)

序号	文字符号	图 形 符 号	名 称	备 注
23			断开时有延时的常閉触点	
24			閉合时有延时的常閉触点	
25			断开閉合皆有延时的常閉触点	
26	PH		气压或液式触点	
27	R		不变电阻	一般符号, 为有效电阻, 欧姆电阻
28	R		可变电阻	一般符号
29	Π		电位計	一般符号
30	C		不变电容、不能調节的容抗	一般符号
31	C		可变电容、能調节的容抗	一般符号
32			导綫联接	一般符号
33			导綫絕緣交叉过路	
34			屏蔽的导綫	隔离綫
35	O		接 地	导綫与地联接
36	50Hz/380伏		三相四綫制电路电綫	
37	N		与零点联連的电綫	中性点
38			电气信号傳輸方向	
39	Д		三相鼠籠式异步电动机	
40	Г		直流电机	常用直流发电机
41			激磁繞組	包括自激式和他激式
42	КО		直流电串激繞組	包括匹配差动、穩定、間极与补偿繞組
43	РД		两相异步电动机	
44	ЭМУ		电机扩大机	

(續)

序号	文字符号	图 形 符 号	名 称	备 注
45			变压器绕组	
46			变压器铁芯	
47	T		自偶变压器	
48	L		有铁芯的电感线圈	
49	BC		整流器	晶体整流
50	A		指示式电流表	
51	V		指示式电压表	
52	Л _i		电 铃	
53	Л _r		电 笛	
54	Л		信号灯	ЛБ(白)ЛК(紅)ЛЖ(黃)ЛЗ(綠)
55	E		原电池组或蓄电池组	
56	E _c		标准电池	
57	ПР		插入式保险器	
58	ПР		管形保险器	
59	ПР		螺絲保险器	
60	ГВ		复激直流励磁机	

緒 論

电解加工是在六十年代中迅速发展起来的一项新工艺。近几年来,我国的机械制造业在自力更生、奋发图强的革命精神鼓舞下,在深孔、膛线、花键等电解加工工艺中也取得了很大的成绩;在设备方面,改装并自行设计和制造了一批电解加工机床;在自动控制和使用绝缘材料方面,积累了一定的经验。同时,一支电解加工技术的专业队伍也随之成长与壮大起来了。现在,这项新工艺已被成功地用于深孔、膛线、叶片、花键、锻模以及各种型孔等加工方面。实践证明,电解加工技术有着广阔的前途,它是金属加工技术的一个重要发展方向。

电解加工是利用金属在电解液中可以发生阳极溶解的原理,将零件加工成形的。这一原理在机械工业中早已被用来作电镀和电抛光,但电抛光时,工件和工具之间的距离较大(100毫米左右),电解液在槽中是不流动的,因此,通过的电流密度小,金属去除率低,只能进行抛光,不能改变零件的原有形状。

电解加工是在电抛光的基础上经过重大的革新而发展起来的。如图 I 所示。

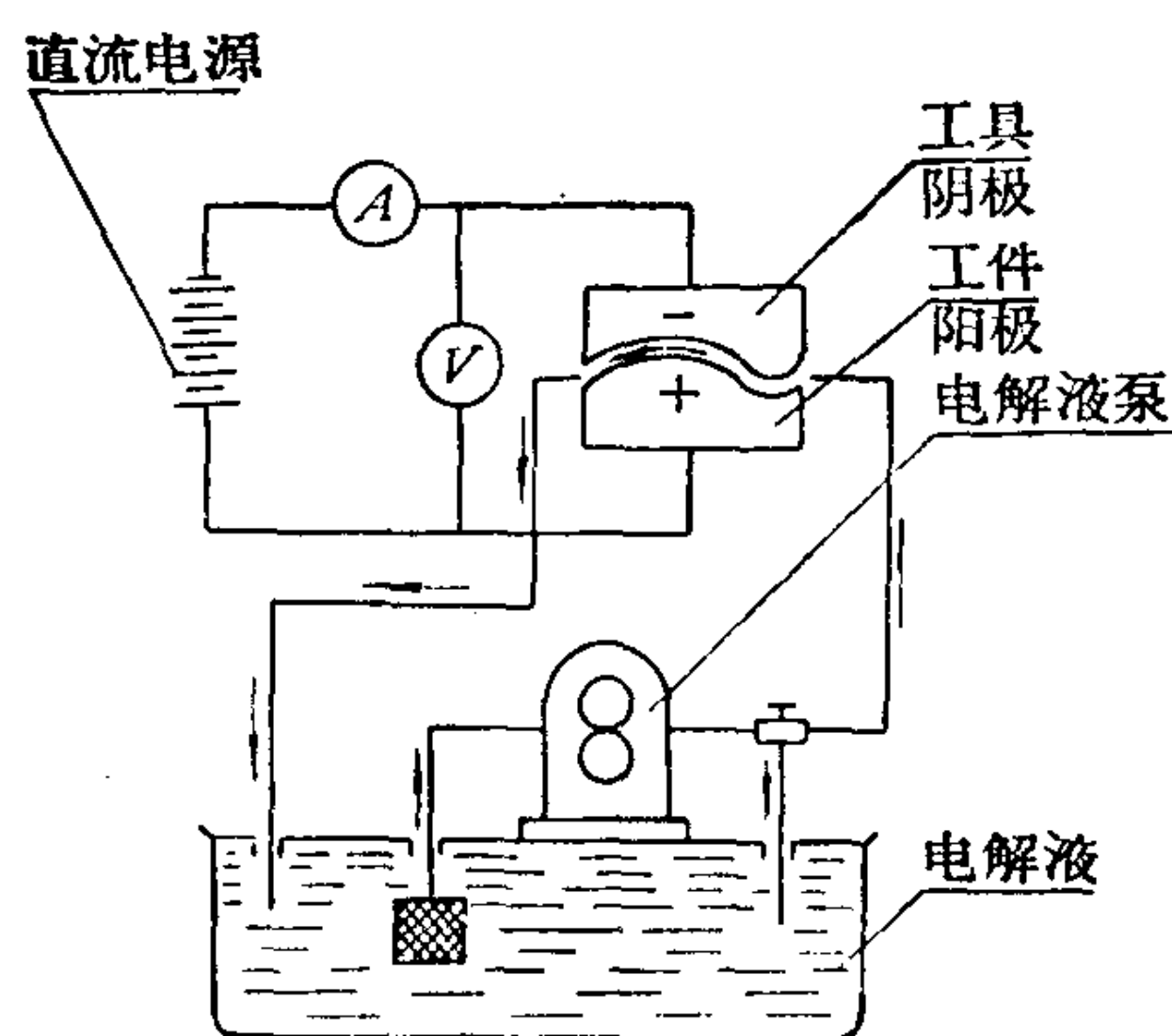


图 I 电解加工示意图

加工时,工件连接于直流电源的正极,称为阳极或工件阳极;工具连接于电源的负极,称为阴极或工具阴极。两极之间保持一定的间隙(0.1~1毫米),具有一定压力的电解液从中流过。

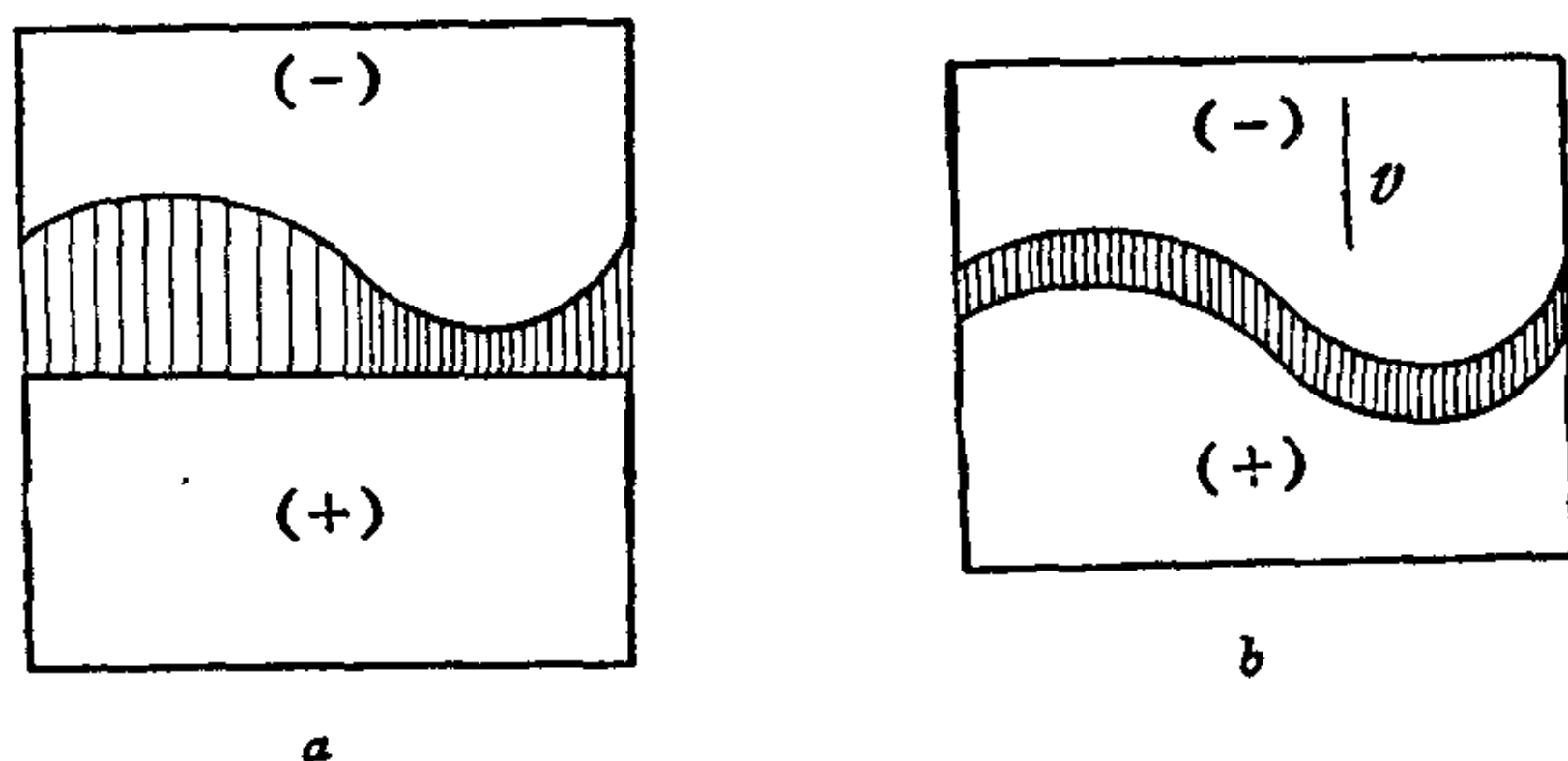


图 II 电解加工成型示意图

图 II 为电解加工成型示意图。图中的细横线表示通过阴极与阳极的电流,横线的疏密程度表示电流密度的大小(图 II-a),阴阳极距离最近的地方,通过的电流密度最大,所以此处阳极溶解得最快。由于阴极或阳极(通常是阴极)的不断送进,工件表面就不断被电解,电解产物不断被电解液冲走,直至工件表面形成与阴极工作面基本吻合的形状(图 II-b)。

电解加工的主要优点是:

1. 加工范围广,通用性大,能够胜任金属切削机床不能承担的加工任务。例如硬质合金、耐热合金等任何高硬度和强度的金属的加工以及叶片、锻模等各种复杂型面的加工或靠模复制等。

2. 加工质量好。由于电解加工是用电解方法溶解金属,而不是用机械方法切削金属,所以不产生切削力所引起的残余应力和变形;不产生高温所引起的热应力;没有刀具切削痕迹;没有飞边毛刺,可以达到较高的精度和光洁度。一般精度可控制在 2~4 级,光洁度可稳

定地达到 WW7~WW9, 有时可达到 WW10, 甚至 WW11 級。

3. 节省工具。电解加工时, 工具与零件不直接接触, 无摩擦, 工具几乎完全不耗損。而且可以用黃銅等一般材料代替用来制造切削刀具的硬质合金、高速鋼和砂輪、砂条等特殊材料。

4. 应用适当时, 能节约工时, 提高生产率及节约費用。如加工某一深孔, 每件工时由原来 500 分钟降低到 180 分钟, 提高生产率 1.8 倍, 仅設備一項节约投資 32 万元; 加工某一种叶片, 每件工时由原来 100 分钟降低到 15 分钟, 提高生产率 5.7 倍, 节约設備投資 45 万元。

5. 操作简单, 便于实现自动化。不要求高級操作工人。

当然, 电解加工也有它相对的缺点和局限性:

1. 只能加工能电解的金属材料。

2. 精度只能滿足一般要求, 而且加工不出清棱清角。例如加工深孔时可控制到二級精度, 加工花鍵时目前只能控制到三級精度, 鍵槽的根弧圓角半徑最小为 0.25 毫米。

3. 在大多数情况下, 工具阴极要根据工件所需設計成專門的形状; 电解液要根据工件材料适当地选择; 且电解液通常对于設備有腐蝕作用, 需采取防腐措施。

4. 加工后零件带有磁性, 需退磁。

从上述电解加工的优缺点可知: 目前电解加工主要应用在一般切削加工比較困难的、光洁度要求較高的以及为了节约設備、刀具的場合。

我国目前在电解加工試驗和应用方面已取得不少成績, 但它的应用范围远远不止这些, 还必須在推广使用中不断地总结經驗, 进一步研究改进、提高, 使其更加完善, 取得更大成就。

根据目前情况, 我們认为应着重向下列几个方面去研究、改进和提高:

1. 加强电解加工机理和成型規律的研究, 扩大应用范围。除了推广深孔、膛綫、花鍵孔、叶片加工等項目外, 应进一步扩大应用到多种模具加工和多种零件的成型加工等方面去。

2. 設計制造一系列专门适用于电解加工的通用机床和专用机床。

3. 进一步研究和广泛采用自动控制技术, 确保产品质量。

4. 进一步研究用于加工鉛、銅、高碳鋼、鑄鉄以及一些特殊合金的最佳电解液; 研究解决去除电解液中大量反应产物的有效方法。

5. 研究采用交流电源加工及与其他新工艺——电火花、超声波等綜合使用。

我們深信, 在偉大的技术革命运动中, 电解加工一定会得到更加迅速的发展。

第一章 电解加工的基本原理

§1 法拉第定律

电解加工就是将电解原理应用于金属加工。因此，我们先简要地谈谈电解过程。

当电流通过电极与电解液的界面时，在界面处就要发生化学反应，即电极反应；电解加工中发生在阳极的电极反应，主要就是金属的电化学溶解。

法拉第发现，上述电极反应产物的量，与通过的电量成正比，其比例常数就叫做电化当量，用公式表示如下：

$$M' = KIt \quad (1-1)$$

式中 M' ——电极反应产物的重量；

K ——电化当量；

I ——通过电极的电流强度；

t ——通电时间。

法拉第定律是自然科学中最严格的定律之一，它不受温度、压力、电解液的浓度、电极的材料与形状等因素的影响。然而，在电解加工的实践中，常常会遇到某些不符合法拉第定律的情况：被加工掉的金属的量通常要小于按公式(1-1)算得的值。这并不是法拉第定律本身有什么缺陷，而是在电解加工中，实际进行的电极反应与我们所设想的有了某些出入。

电解加工中，在阳极(工件)上除了进行金属的电化学溶解这个主要电极反应而外，通常还有同时进行某些副反应(例如析出氯气或氧气)的可能，如果将主要反应和副反应的产物同时考虑在内，则仍然符合法拉第定律。这样一来，对于我们所需要的主要反应来说，就产生了一个效率问题，因而提出了电流效率的概念：

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实际的金属溶解量}}{\text{按公式(1-1)应有的金属溶解量}}$$

它体现出电流的有效利用率。

于是，公式(1-1)可相应地改写为：

$$M = \eta KIt \quad (1-2)$$

式中 M ——主要电极反应(金属溶解)产物的重量；

η ——电流效率。

在电解加工中，当谈到电流效率时，往往指的是阳极电流效率，因为这时我们所关心的，主要是溶解金属的阳极反应。电流效率常小于1，但有些情况下也可能大于1。这是由于电化以外的原因造成的。例如，当阳极工件进行电化学溶解的同时，如果还伴随着发生化学溶解或机械剥落，电流效率就有可能大于1。根据电流效率的大小，常常可判断电解过程的经济性。更重要的是，在电解加工中，电流效率的稳定性直接影响着加工表面的精度。

公式(1-2)用于电解加工还有一些不便，将其等式的两边除以工件材料的重度 γ ，并且令

$$V = \frac{m}{\gamma}, \quad \omega = \frac{K}{\gamma}, \quad \text{即得:}$$

$$V = \eta \omega I t \quad (1-3)$$

式中 V ——被加工掉的工件材料的体积；

ω ——工件材料的体积电化当量。

对于金属铁, $\omega = 2.22 \text{ 毫米}^3/\text{安} \cdot \text{分}$, 这个数值也可以近似地用于一般的碳素结构钢和低合金结构钢。

对于合金, ω 可按下列式计算:

$$\omega = \frac{\sum \frac{p_i}{\gamma_i}}{\sum \frac{p_i}{K_i}} \quad (1-4)$$

式中 p_i ——各合金元素含量的重量分数；

γ_i ——各合金元素的重度；

K_i ——各合金元素的电化当量。

公式(1-4)是根据各合金元素机械混合和均匀溶解的条件推得的, 并不严格地符合实际的电化学反应机理, 因而按公式(1-4)算得的 ω 值是近似的。表 1-1 载有常用的合金元素的 K 及 γ 的数值。

表 1-1 合金元素的 K 及 γ 值

合金元素	原子价	K (毫克/安·分)	γ (毫克/毫米 ³)	合金元素	原子价	K (毫克/安·分)	γ (毫克/毫米 ³)
Al	3	5.6	2.7	Mo	6	10.0	9.0
Co	2	18.3	8.7	Ni	2	18.3	8.6
Cr	6	5.4	6.9	Pb	4	32.2	11.0
Cr	3	10.8	6.9	Pb	2	64.4	11.0
Cu	2	19.8	8.9	Si	4	4.4	1.42
Cu	1	39.5	8.9	Sn	4	18.5	7.18
Fe	3	11.6	7.8	Sn	2	36.9	7.18
Fe	2	17.4	7.8	Ti	4	7.5	4.5
Mg	2	7.6	17.4	V	5	6.3	5.96
Mn	4	8.5	7.4	W	6	19.1	18.6
Mn	2	17.1	7.4	Zn	2	20.3	7.0

公式(1-3)中的 η 随加工条件而变化, 目前还不能事先准确地知道, 而且 ω 值也是近似的。为了解决应用公式(1-3)的困难, 通常是在既定的加工条件下, 直接用实验方法确定 $\eta\omega$ 之值。当然, 也可以确定 η 值, 不过, 这样得到的 η 值, 既包括 ω 值的误差, 又包括金属溶解机理的误差, 以及测量误差, 这样, 与原来的电流效率的概念, 就有一些出入了。

§2 加工过程中的电极反应

在电解加工过程中, 阳极(工件)进行氧化反应, 阴极进行还原反应。电极反应的性质与工件材料、电解液的种类、浓度、温度等因素有关, 因此问题比较复杂。以下仅就实际工作中的经验和体会, 对常用的几种工件材料在加工过程中的电极反应作一些分析。

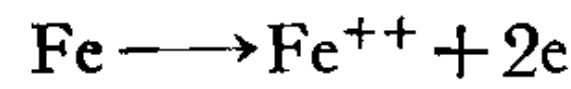
2-1 钢件加工时的电极反应

钢件加工时, 常用的电解液是浓度 14~18% 的 NaCl 水溶液。在电解液中, 由于 NaCl 和

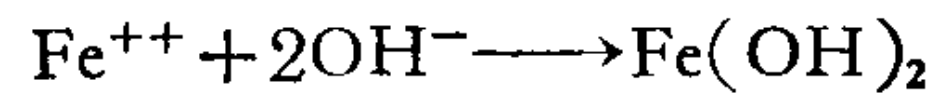
水的离解,存在着以下几种离子: Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- :



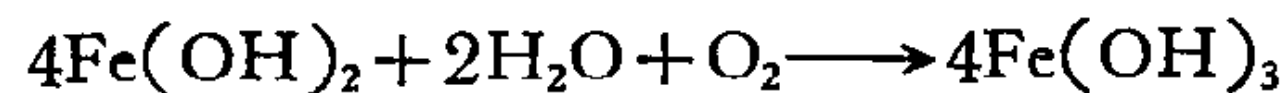
工件表面的铁,也将溶解成铁离子而进入电解液。一般认为铁溶解后成为 Fe^{2+} , 而不考虑其成为 Fe^{3+} 的可能。此时最主要的阳极反应是:



反应产物 Fe^{2+} 与 OH^- 将结合成为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度很小(约 5×10^{-6} 克分子/升), 故成为暗绿色的沉淀, 如果遇到溶解于电解液中的氧, 将进一步氧化:



在上述电解液中, Fe 溶解的平衡电位可按能斯特公式^①算得:

$$E_{\text{Fe}} = -0.44 + \frac{0.059}{2} \lg(5 \times 10^{-6}) = -0.60 \text{ 伏}$$

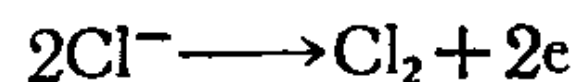
电解液中 Cl^- 和 OH^- 在阳极放电的平衡电位为:

$$E_{\text{Cl}^-} = 1.36 - 0.059 \lg(3 \times 0.7) = 1.34 \text{ 伏}$$

$$E_{\text{OH}^-} = 0.40 - 0.059 \lg(0.8 \times 10^{-7}) = 0.82 \text{ 伏}$$

由此可知, 如果阳极是纯金属 Fe, 且表面光滑, 则不可能有 Cl^- 或 OH^- 放电的反应, 此时金属溶解的电流效率将等于 1。可是, 一般的钢料并不是纯金属 Fe, 而是复杂的、电化学不均匀的多相合金, 因而 Cl^- 和 OH^- 有可能在电极电位较正的渗碳体表面放电。阳极表面的粗糙度, 也提供了放出气体的条件。由于表面粗糙, 其凹陷处与凸峰处的钝化程度不同, 凸峰处的电位较负, 该处金属迅速溶解; 凹陷处电位较正, 因而在该处放出气体。

从放电的平衡电位看来, 应优先放出氧, 但一般情况下氧的超电压比氯大, 因而通常要放出氯气:



析出氯的超电压随电流密度增大而迅速增高, 在电流密度较大时有可能放出氧气:



在阳极析出的氯气易溶于水, 在溶液中经过一系列反应, 重新生成 NaCl, 故 NaCl 的大部分得以回收, 因而 NaCl 电解液的使用寿命较长。

在阳极生成氯和氧, 直接降低了电流效率。但据推测, 原子氯有可能被阳极表面的 Fe 吸附, 生成 FeCl_2 而造成 Fe 的溶解, 从而在一定程度上能补偿上述电流效率的降低。

以上是关于阳极反应的分析, 现在来研究阴极反应。先讨论 Na^+ 放电的可能性, 按能斯特公式, Na^+ 放电的平衡电位为:

① 能斯特公式为:

$$E = E_0 \pm \frac{0.059}{n} \lg C$$

式中 E ——电极电位(伏);

E_0 ——标准电极电位(伏);

n ——离子的电荷数;

C ——离子浓度(克分子/升)。

«+»号用于金属电极, «-»号用于非金属电极。

$$E_{Na^+} = -2.71 + 0.059 \lg(3 \times 0.7) = -2.69 \text{ 伏}$$

而 H^+ 放电的平衡电位仅为:

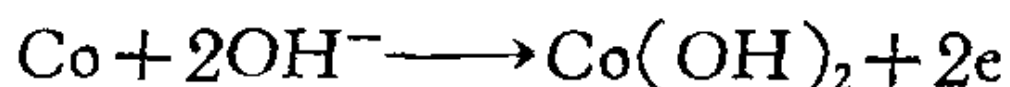
$$E_{H^+} = 0 + 0.059 \lg(0.8 \times 10^{-7}) = -0.42 \text{ 伏}$$

$-2.69 \ll -0.42$, 因此, 在电解加工过程中, Na^+ 不可能在阴极放电。这样, 主要的阴极反应就只能是析出氢气的反应了:



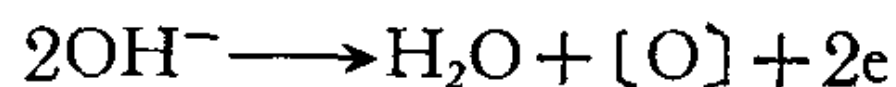
2-2 硬质合金加工时的电极反应

加工硬质合金时, 常用含有酒石酸、苛性钠和氯化钠的电解液。在加工过程中, 首先是硬质合金中粘结剂 Co 的溶解:

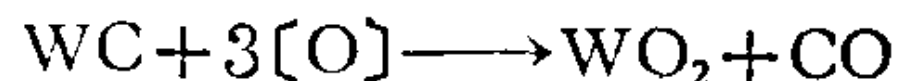


$Co(OH)_2$ 的溶解度不大, 但易被酒石酸络合, 因而 Co 能够顺利地溶解。

溶液中的 OH^- 在阳极放电:



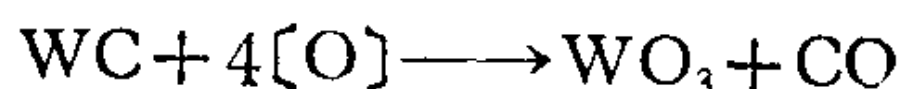
生成的初生态氧可能吸附在 Co 溶解后造成的微孔与棱角表面, 将暴露出来的 WC 和 TiC 氧化:



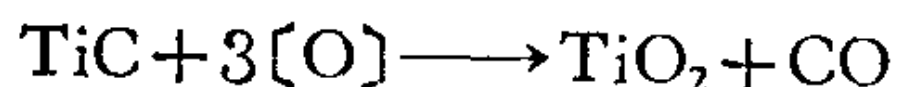
WO_2 不稳定, 在碱性溶液中将氧化成 WO_3 :



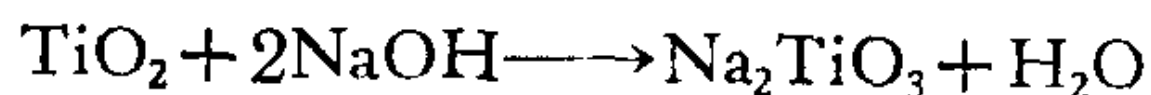
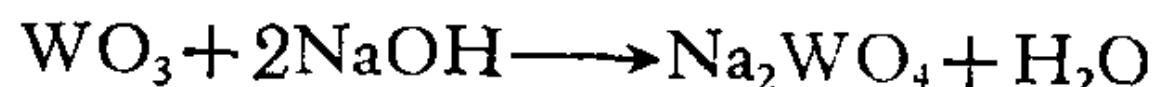
总的反应式可写成:



对于 TiC, 则相应地有:

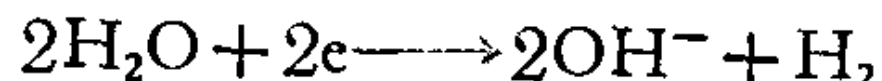


WO_3 和 TiO_2 在水中将生成 H_2WO_4 和 H_2TiO_3 , 并与溶液中的 NaOH 作用, 生成 Na_2WO_4 和 Na_2TiO_3 :



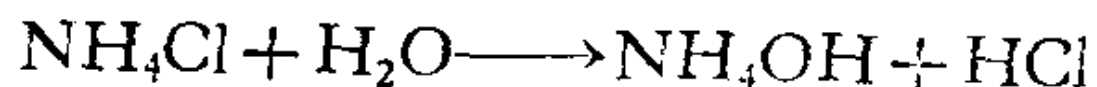
初生态氧通常不可能全部用于氧化 WC 和 TiC, 因而有相当量的氧气析出。

阴极反应主要仍是析出氢的反应:

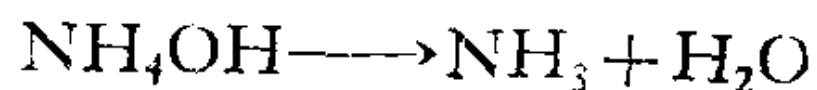


2-3 黄铜加工时的电极反应

加工黄铜时常用的电解液是浓度为 20% 的 NH_4Cl 水溶液。 NH_4Cl 在水中将进行如下的水解反应:



NH_4OH 将进一步分解:



NH_3 是一种络合剂, 对工件表面溶解下来的金属离子进行络合, 使加工过程顺利进行。阳极