

DOI: 10.13208/j.electrochem.130104

Article ID:1006-3471(2014)01-0028-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(1): 28-32

Http://electrochem.xmu.edu.cn

铝合金电解加工中的钝化行为及其对加工过程的影响

蒋利民*, 邓文波, 应俊龙

(南昌航空大学 轻合金加工国防重点学科实验室, 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 本文研究与分析了铝合金电解加工过程的钝化行为,探讨了加工电压、电流密度、加工间隙及电解液成分等因素对电解加工性能的影响. 研究表明,在试验温度(23 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 下,铝合金在 NaNO_3 和 NaF 复合电解液体系(钝化电解液)存在钝化现象,钝化降低了电解加工的电流效率,并使电流效率随电流密度发生较大变化. 同时,钝化也使间隙特征曲线负移. 而在相同浓度 NaCl 和 NaF 复合电解液体系(活化电解液)电解加工,可在很宽的电位范围内保持活性溶解. 在钝化电解液中,电解加工表面更加平整.

关键词: 电解加工; 铝合金; 钝化; 电流效率; 表面形貌

中图分类号: O646.51

文献标识码: A

铝合金有优良的综合性能,在航空工业、汽车制造、现代国防工业等众多领域已广泛应用. 目前,铝合金一般采用车削、机械铣切或化学腐蚀等加工方法. 但某些特殊形状的器件,如飞行器装置整体薄壁构件,要在壳体内壁沿圆周均匀加工出许多矩形盲槽,常规机械加工刀具深入构件内部加工极不方便^[1]. 化学铣削加工精度不高,且在保护胶下的侧面方向上还会发生溶解,加工表面质量较差,加工工件不能满足这一整体薄壁构件设计要求. 电火花加工工件表层由于瞬时高温和液体介质的冷却作用,使化学成分和金相组织结构发生很大变化,还存在残余应力等表面质量问题,加工速度也很低^[2]. 对某些复杂曲面结构件,上述加工均显示出明显不足,电解加工则有独到的优势.

电解加工是一种非接触式加工方法,克服了上述加工缺陷,加工效率高,加工质量优异,是一种极好的特种加工方法,并且在加工成型规律、阴极设计以及加工基础等已经积累了较丰富的经验^[3-6]. 但是,电解加工仍存在一些不足之处,加工精度还有待于提高. 近年来电解加工技术的研究偏向于优化工艺参数以及相应加工参量的数学模拟,如两极之间的电场模拟分析^[7-9]、电解液的流动方式及流场模

拟分析^[10-11]等,也提出轻金属的新型微细电化学加工方法^[12-13],但从电化学角度对电解液及其作用机理的研究则很少. 实际上,电解液体系对金属材料电极过程的作用显著,对电解加工质量有很大影响,其作用机理非常复杂,而且同一电解液对不同加工材料的作用机理也存在相当大的差异. 在某些电解液中(如含硝酸钠电解液)铝合金电解加工常常出现钝化现象,导致电流效率降低,加工速率减慢. 新的高性能轻合金电解加工电解液体系的开发仍不多. 本文研究铝合金材料在电解加工过程出现的钝化现象,从电化学角度分析与讨论了其作用机理,以期为铝合金电解加工的电极过程研究提供参考与指导,为提高铝合金电解加工质量和加工精度提供理论依据.

1 实验

1.1 材料

将 7075 铝合金切成 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 矩形,暴露约 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,其余各部分表面均以绝缘胶密封. 实验化学试剂均为分析纯.

电解加工工具阴极为表面镀铂的不锈钢模板. 电化学测试采用饱和甘汞参比电极及 Pt 对电极($S = 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$).

收稿日期: 2013-01-04, 修订日期: 2013-03-04 * 通讯作者, Tel: (86-791)83863026, E-mail: lm-jiang@vip.sina.com

国家自然科学基金项目(No. 21263017, No. 91023047)、轻合金加工国防科技重点实验室基金及江西省工业支撑项目基金资助

1.2 电解液组成

体系① $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} + 6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$; 体系② $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3 + 6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$. 电解液均由蒸馏水配制. 电化学测量所用电解质浓度比实际加工浓度要低(浓度太高时, 由于在高极化电位区部分电解质参与电极过程以及溶液电导的提高, 容易导致总电流超过恒电位仪的量程). 实际加工时采用大功率电源(本实验加工电源为 7.5 kW), NaCl 和 NaNO_3 浓度可适当提高.

1.3 仪器

电化学工作站(CHI605C, 上海辰华), 直流稳压电源(LM1715A 及 GGDF-450/30, 华星科技), 微型磁力齿轮泵(51K60A-WF, 南京帕斯卡微型泵, 水泵电机转速 $0 \sim 1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 可调). 使用扫描电子显微镜(Quanta 200, 美国)观察加工表面形貌.

实验过程中的试片失重采用电子天平(JA1203N, Sartorius, 德国)进行称量, 天平称量范围 $0 \sim 120 \text{ g}$, 读数分辨率 0.1 mg .

1.4 装置组成

实验装置示意图如图 1 所示. 水泵的进水口接入电解液槽, 出水口接一尖嘴玻璃管. 电解液从阴阳两极之间缝隙流过, 然后又回到电解液槽. 电解液流速可通过水泵电机转速控制, 实验确定的电机转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$.

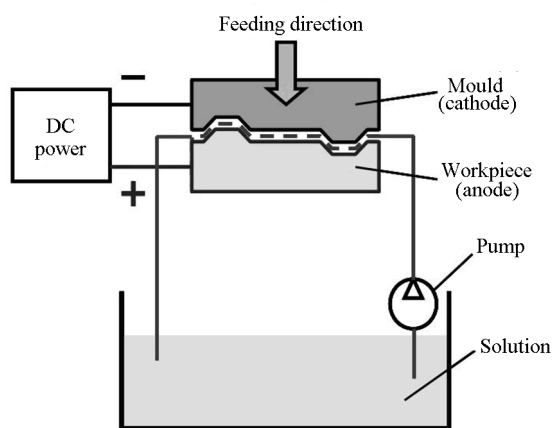


图1 实验原理图

Fig. 1 The schematic illustration of the electrochemical machining system

2 结果与讨论

2.1 极化曲线

图 2 示出铝合金在 NaCl 和 NaNO_3 复合电

液体系中的极化曲线, 扫描速率 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 温度 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$. 电解加工表明, 在 NaNO_3 和 NaF 复合电解液体系中对铝合金电解加工时, 当电解加工电压在 2 V 以内, 电解加工速率非常缓慢, 几乎不发生阳极溶解; 而在 NaCl 和 NaF 复合电解液体系电解加工时, 加工速率很快. NaNO_3 溶液表现出致钝电解液特性, 铝合金在该电解液中发生钝化, 致钝电位 -0.76 V , 致钝电流 $46 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 当电位升至 2 V , 铝合金又开始快速溶解, 这时已达到过钝化电位, 在过钝化区钝化膜破裂并逐步瓦解. 电位升至 2.3 V 时, 则出现极限溶解电流, 溶解电流不再升高. 阳极电位处于 $-0.76 \text{ V} \sim 2 \text{ V}$ 范围, 铝合金表面生成钝化膜, 电流密度显著降低. NO_3^- 在阳极表面的吸附及其对析氧过程的促进作用对钝化膜的形成起着关键作用, 详细的钝化机理有待进一步探讨. 而在 NaCl 溶液体系中则没有呈现钝化现象, 表明了 Cl^- 离子对铝合金溶解的活化作用.

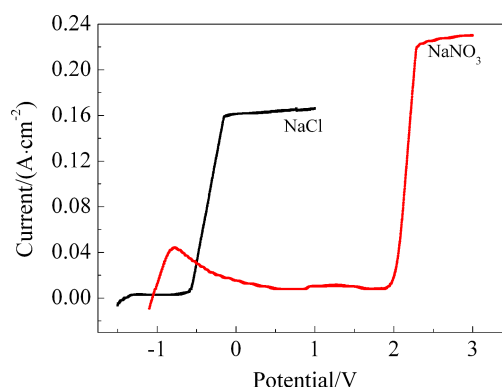


图2 铝合金在 NaCl 和 NaNO_3 电解液体系的极化曲线

Fig. 2 The polarization curves of aluminum alloy in the electrolytes containing NaCl and NaNO_3 , respectively
Scan rate: $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; Temperature: $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$

2.2 电流效率

铝合金电解加工实验在较大功率的直流稳压电源上进行. 图 3 给出铝合金分别在 NaCl 和 NaNO_3 复合电解液体系电解加工的电流效率(η)与电流密度(i)曲线. 电流效率的计算: 首先测量电解加工过程的总耗电量(Q), 再测量电解加工过程中试样的失重(ΔW), 据合金中铝及其三种添加元素的含量比, 将 ΔW 分解为 $\Delta W_1 + \Delta W_2 + \Delta W_3 + \Delta W_4$, 由此可分别计算 i 种元素阳极溶解重量 ΔW_i 所需电量 $Q_i = \frac{n_i F \Delta W_i}{M_i}$, 这里 $i = 1 \sim 4$, M_i 为第 i 种

元素的原子量, n_i 为第 i 种元素原子阳极溶解过程中失去的电子数, F 为法拉第常数. 这样电解加工电流效率:

$$\eta = \frac{\sum_i Q_i}{Q} = \sum_i \frac{n_i F \Delta W_i}{M_i} / Q$$

由图 3 可见, 在 NaCl 体系中, 电解加工铝合金有较高的电流效率, 而在 NaNO₃ 体系中, 其电流效率则低得多, 且电流效率随着电流密度的变化也较大. 比较图 2 两条曲线可解释其原由. 在 NaCl 体系铝合金在较低的电位下 (-0.5 V) 即开始高速率活性溶解, 而在 NaNO₃ 体系需达 2.0 V (钝化膜破裂并逐步瓦解) 才可高速率活性溶解. 显然, 在此高电位下, 不可避免地会发生附加的电化学反应: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ($\varphi^\ominus = 1.229 \text{ V}$), 所以在 NaNO₃ 体系中电流效率降低. 而在 NaCl 体系, 铝合金一直处于低电位下的活性溶解, 副反应很少, 因此保持着较高的电流效率. 另外, 在钝化电解液体系即使达到过钝化电位, 其钝化膜仍处于动态的“破裂 \rightleftharpoons 修复”交替过程, 且电流越大, 钝化膜修复越少, 活性溶解越快, 故阳极溶解电流效率也就更高. 在 NaCl 体系中电流效率随电流增加仅很小变化. 实际加工过程中 NaCl 和 NaNO₃ 浓度为 90 ~ 100 g·L⁻¹.

当铝合金进入钝态后, 处于维钝状态的电流很小, 金属几乎不发生溶解, 此时电流效率最低, 不适

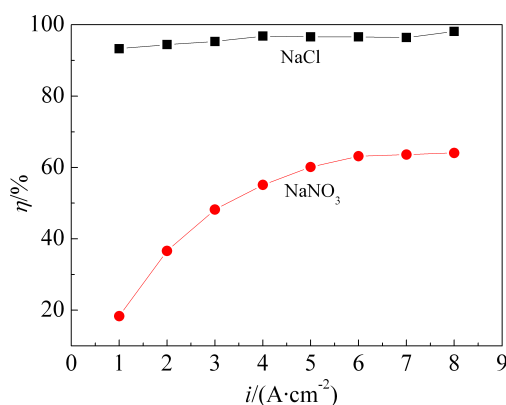


图 3 铝合金在 NaCl 和 NaNO₃ 复合电解液体系中的电流效率-电流密度曲线

Fig. 3 Dependence of current efficiency (η) on the current density (i) for aluminum alloy machining in the electrolytes containing NaCl and NaNO₃, respectively

合于电化学加工. 而在 NaCl 体系铝合金不发生钝化, 因此在较宽的电流范围内电流效率均很高.

2.3 间隙特征曲线

实验还发现, 电解加工一段时间后, 电流效率会降低, 但当工具阴极向下进给一段距离, 电流密度又慢慢增大. 图 4 给出电解加工间隙 (d) 与加工速率 (v) 曲线——间隙特征曲线.

图 4 表明, 加工间隙 (d) 与加工速率 (v) 密切相关. 加工间隙减小, 阳极溶解速率加快, 电流密度增大. 这归因于阴阳极距离减小, 而电压不变, 电极之间的电位梯度加大, 即两极间的电场强度 ($E = -\text{grad}V$) 增强, 反应物质的电迁移传质加快. 对阳极溶解形式的电化学加工而言, 传质往往是控制步骤, 因此可显著提高加工速率. 值得注意的是, 电场强度 E 是力学 (电场力) 相关量, 而电压 V 是能量 (电势能) 相关量, 属于热力学参量, 电场强度更直接地与加工速率相关, 电势 (电位) 则只预测电化学反应的趋势和程度. 另外, 图 1 所示的电极体系, 阴阳极组合可近似看成一个平板电容器, 阴阳极间距离减小必然导致其电容增大 ($C = \frac{q}{v} = \frac{\epsilon \cdot S}{d}$). 电压不变, q 必然上升, 即电极上积累电荷增加, 这将引起双电层内的电场强度增大, 同样会导致阳极溶解速率的增加. 实验电极间距由 0.25 mm 缩小至 0.05 mm, 据计算电容值将增加 5 倍. 其次, 阴阳极间距离减小, 二者之间的溶液电阻也相应减小, 电流密度上升, 溶解速率加快. 在相同加工间隙条件下,

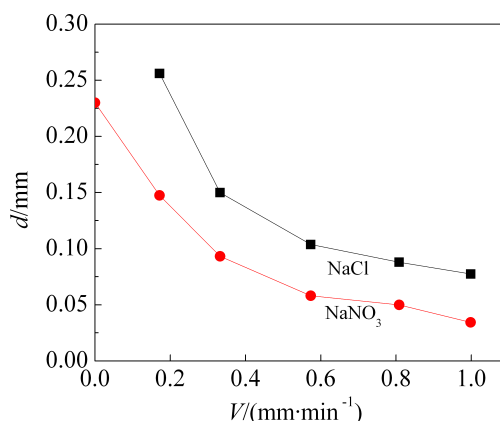


图 4 铝合金分别在 NaCl 和 NaNO₃ 电解液体系中电解加工的间隙特征曲线 (加工电压 2.5 V)

Fig. 4 The interspace characteristic curves for aluminum alloy machining in the electrolytes containing NaCl and NaNO₃, respectively (machining voltage: 2.5 V)

在 NaNO_3 复合电解液体系的溶解速率还是低于在 NaCl 复合电解液体系的溶解速率, 这同样是钝化作用的结果. 在 NaNO_3 复合电解液体系, 当加工间隙增大至某值, 会出现溶解速率趋近于零, 称之“切断间隙”, 这是钝性电解液所特有的. 在活性电解液中, 即使工件与阴极相距很远, 溶解速率都不会趋近于零, 不存在“切断间隙”.

图 5A、B 显示了分别在 NaCl 和 NaNO_3 电解液体系加工的表面形貌. 可以看出, 钝化作用也不完全是负面影响, 由于加工过程的钝化作用, 在 NaNO_3 复合电解液体系中加工出的表面更加均匀平整. 因此, 为取得更好的表面质量和适当的加工速率, 需要对不同特性的电解质进行复配与优化, 以取得最佳加工效果.

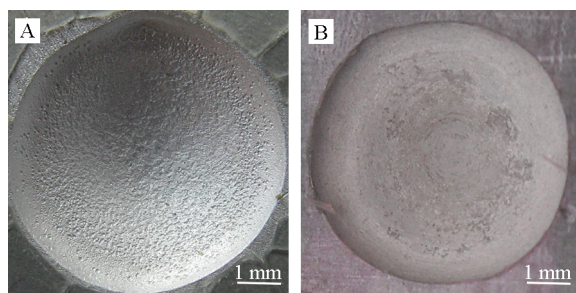


图 5 铝合金在 NaCl (A) 和 NaNO_3 (B) 复合电解液体系电解加工的表面形貌

Fig 5 The topographies of machining surface of aluminum alloy in the electrolytes containing NaCl (A) and NaNO_3 (B), respectively

3 结 论

试验温度 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下, 铝合金在 NaNO_3 复合电解液体系电解加工存在钝化现象, 致钝电位 -0.76 V , 致钝电流 $46\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 当电位升至 2 V , 阳极电位进入过钝化区, 发生活性阳极溶解. 钝化作用降低了电解加工的电流效率, 并使得电流效率随电流密度发生较大变化. 钝化也显著影响着间隙特征曲线, 曲线负移. 特征溶解曲线的产生可归因于极间距离改变, 导致极间及双电层内的电场强度改变. 在硝酸钠钝化电解液体系电解加工, 可得到更平整的加工表面. 在相同浓度的氯化钠活性电解液体系电解加工, 在相当宽的电位区间内阳极仍保持活性溶解.

参考文献(References):

- [1] Wu J M (吴建民), Xu J W (徐家文), Wu R (吴锐). Investigation of technique property of aluminum alloy electrochemical machining [J]. Journal of Material Engineering (材料工程), 2008, (8): 61-63.
- [2] Zhao C X (赵长喜), Li J X (李继霞). The manufacturing technology for whole wall-plate structures of aircrafts [J]. Aerospace Manufacturing Technology (航天制造技术), 2006, (4): 44-48.
- [3] Xu J W, Yun N Z, Tang Y X, et al. The modeling of NC-electrochemical contour evolution machining using a rotary tool-cathode [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 159(2): 272-277.
- [4] Damme Van S, Nelissen G, Van Den Bossche B, et al. Numerical model for predicting the efficiency behavior during pulsed electrochemical machining of steel in NaNO_3 [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36(1): 1-10.
- [5] Bejar M A, Gutierrez F. On the determination of current efficiency in electrochemical machining with a variable gap [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1993, 37(2): 691-699.
- [6] Haisch T, Mittemeijer E J, Schultze J W. High rate anodic dissolution of 100Cr6 steel in aqueous NaNO_3 solution [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34 (10): 997-1005.
- [7] Wang M H, Zhu D. Simulation of fabrication for gas turbine blade turbulated cooling hole in ECM based on FEM [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209 (4): 1747-1751.
- [8] Li Z Y (李志永), Zhu D (朱荻). Investigation of cathode designation and technique based on electric field and flow field characteristics for blade electrochemical machining [J]. China Mechanical Engineering (中国机械工程), 2006, 17(14): 1463-1466.
- [9] Wei C J, Xu K Z, Ni J, et al. A finite element based model for electrochemical discharge machining in discharge regime [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2011, 54(9/12): 987-995.
- [10] Xu Z Y (徐正扬), Zhu D (朱荻), Shi X C (史先传). The optimization and test of flowing manner of electrolyte for electrochemical machining of engine blades [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition) (东南大学学报(自然科学版)), 2008, 38(13): 434-438.
- [11] Wu J M (吴建民), Xu J W (徐家文). Numerical simulation of 3D flow field for numeral controlling electrochemical machining of whole blade wheel [J]. China Mechanical Engineering (中国机械工程), 2009, 20(7): 780-783.

- [12] Jiang L M (蒋利民), Huang X M (黄选民), Tian Z Q (田中群), et al. Investigation of microstructure machining on aluminum surface by confined etchant layer technique[J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2006, 27(8): 1540-1544.
- [13] Jiang L M (蒋利民), Cheng Z Y (程泽宇), Du N (杜楠), et al. Electrochemical machining of microstructure array on magnesium alloy surface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2008, 24(7): 1307-1312.

Passivation Behavior of Aluminum Alloy during Electrochemical Machining and Its Effects on the Machining Performance

JIANG Li-min*, DENG Wen-bo, YING Jun-long

(School of Material Science & Engineering, Nanchang Hangkong University, National Defense Key Laboratory of Light Alloys Processing Science and Technology, Nanchang 330063, China)

Abstract: The passivation behavior of aluminum alloy during electrochemical machining was investigated and discussed. The effects of processing voltage, current density, space of electrodes and electrolyte composition on electrochemical machining performance were explored. The results indicate that the electrochemical machining aluminum alloy in the composite electrolyte system containing NaNO_3 and NaF existed passivation phenomenon. Passivation action decreased the current efficiency and made it varied greatly with the current density. Also the passivation shifted the interspace characteristic curve of electrode notably to a negative direction. There was not passivation phenomenon in the composite electrolyte system containing the same concentrations of NaCl and NaF for the electrochemical machining of aluminum alloy. It kept active dissolution in a wide range of potential. More uniform machining surface could be obtained in passive electrolyte.

Key words: electrochemical machining; aluminum alloy; passivation; current efficiency; topography