

电化学抛光技术新进展

杜炳志, 漆红兰

(陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062)

[摘要] 随着材料加工不断地向精密化方向发展, 传统抛光技术很难达到高精度的表面抛光要求。作为新型抛光技术一个很重要的分支, 电化学抛光以其加工效率高、工件无损耗、表面光滑、无内应力、不受材料硬度的限制等优点, 在表面抛光领域中得到快速的发展。简要介绍了电化学抛光的原理和特点, 总结了影响电化学抛光效果的主要因素, 综述了电化学抛光技术的新进展。

[关键词] 电化学; 抛光; 原理; 进展

[中图分类号] TG175

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0056-03

Development of Electrochemical Polishing Technology

DU Bing-zhi, QI Hong-lan

(School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

[Abstract] With development of surface processing, the requirement of surface polishing for precision becomes higher and higher. Traditional technology of surface polishing can hardly satisfy the actual need for precision. Electrochemical polishing (EP) technology has been quickly developed in the field of surface polishing. Compared with traditional polishing technology, the EP technology has some advantages: high efficiency, without damage and internal stresses, lower roughness, hardness of materials unrestrained and so on. The principle and characteristics of EP technology were introduced and the effect of EP was presented. The new development of EP technology was extensively reviewed.

[Key words] Electrochemistry; Polishing; Principle; Development

0 引言

电化学抛光是指在一定电解液中金属工件的阳极溶解, 从而使其表面粗糙度下降、光亮度提高, 并产生一定金属光泽的表面光整技术^[1-3]。目前, 该技术已在金属精加工、金属样品制备及需要控制表面质量与光洁度的领域获得了极其广泛的应用, 显示出机械抛光及其它表面精加工技术无法媲美的一些优点, 如效率高、表面无加工硬化层、无内应力作用、耐腐蚀等。电化学抛光涉及的材料有不锈钢、纯金属、碳钢、合金钢、有色金属及其合金、贵金属等几乎所有的金属材料。韦瑶等^[2]对电化学抛光的原理、特点及电化学抛光在不锈钢抛光领域中的应用作了评述。陈世波等^[3]比较了不锈钢着色前的机械抛光、化学抛光、电化学抛光处理技术的优缺点。本文拟简要介绍电化学抛光的原理、特点和影响电化学抛光效果的因素, 详细综述近年来电化学抛光技术的新进展。

1 电化学抛光的原理和特点

1.1 电化学抛光的原理

电化学抛光是金属阳极溶解的独特电解过程, 它受众多可

变因素的影响。根据阳极金属的性质、电解液组成、浓度及工艺条件的不同, 在阳极表面上可能发生下列一种或几种反应^[1]: 1) 金属氧化成金属离子溶入到电解液中, $M = M^{2+} + 2e$; 2) 阳极表面生成钝化膜, $M + H_2O = MO + 2H^+ + 2e$; 3) 气态氧的析出, $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$; 4) 电解液中各组分在阳极表面的氧化。电化学抛光后的阳极表面状态主要取决于上述 4 种反应的强弱程度。然而, 由于电化学抛光过程的复杂性, 至今提出的各种电化学抛光机制均存在一定的局限性。

1.1.1 粘性膜理论

由 Jacquet P A 提出的粘膜理论^[4]认为: 当电流通过电解液时, 在阳极表面生成一层由阳极溶解产物组成的粘性液膜, 它有一定的黏度和较大的电阻, 而其厚度在粗糙表面的各个部分是不相等的, 在凹陷部位的厚度大于凸起部位的厚度。由于阳极表面的“绝缘”程度不同, 因而阳极表面上的电流分布不均匀, 凸起部位的电流较凹陷部位的电流大。所以, 凸起部位的溶解相对较快, 结果便导致粗糙表面被宏观抛光。该理论的局限性在于不能回答电化学抛光过程中是否发生阳极金属的钝化氧化问题, 也不能解释电化学抛光过程中所特有的阳极极化问题。

1.1.2 钝化膜理论^[5]

该理论认为, 在电化学抛光过程中, 阳极极化其表面生成钝化膜, 只有致密的钝化膜才能抑制表面的结晶学腐蚀。由于阳极表面上凸起和凹陷部位的钝化程度不同, 其中凸起部位的化学活性较大, 且开始形成的钝化膜往往不完整呈多孔性, 而凹陷部位处于更为稳定的钝化状态。因此, 凸起部位钝化膜的溶解破坏程度比凹处的大, 其结果是凸起部位被腐蚀。如此反复, 直

[收稿日期] 2006-10-19

[基金项目] 国家自然科学基金(90607016)

[作者简介] 杜炳志(1969-), 男, 陕西凤翔人, 硕士, 主要从事电化学应用研究。

至获得稳定致密的钝化膜层,这使电化学抛光效果可达极值。该理论虽在微观抛光上获得了较完善的解释,但又不能较好地说明电化学抛光的全过程。

1.2 电化学抛光的特点^[2,6]:

电化学抛光作为一种金属表面处理方法,它具有以下优点:1)能够降低表面粗糙度,达到良好的表面抛光效果;2)抛光效率高,且与被加工材料的机械性能(硬度、韧性、强度等)无关;3)抛光成形零件时所用设备与机械抛光设备相比较为简单和便宜,抛光时工件与刀具(阴极)不接触,无切削力、热、毛刺及切削刀痕,刀具无损耗等。

但它也有一些缺点:1)所得表面的质量取决于被加工金属的组织均匀性和纯度,金属结构的缺陷被突出地显露出来,对表面有序化组织敏感性较大;2)较难保持零件尺寸和几何形状的精确度;3)表面必须预加工到比较低的粗糙度,很难在粗加工或砂型铸造的零件上获得高的抛光质量。

2 影响电化学抛光效果的因素

2.1 电解液(抛光液)

抛光液通常有酸性、中性和碱性抛光液。其中酸性抛光液有:磷酸系、硫酸系、高氯酸系、磷酸-硫酸系,以及在各系基础上衍生出的硫酸-铬酐、磷酸-铬酐、硫酸-磷酸-铬酐,再配以各种添加剂而成的抛光液。通用性较好的酸性抛光液为磷酸-硫酸系抛光液^[7]。

电化学抛光液中加入少量添加剂,可显著改善溶液的抛光效果。刘爱华等^[8]研究发现:含羟基(—OH)、羧基(—COOH)类添加剂主要起缓蚀作用;含胺基(—NH₂)、环烷烃类添加剂主要起整平作用;糖类及其它杂环类添加剂主要起光亮作用。但它们的作用并非截然分开,相互匹配可起到多功能作用。常用有机物添加剂见表 1。

表 1 抛光液中常用有机添加剂
Table 1 Common organic additives of polishing solution

类别	添加剂	主要作用
羟基类 (—OH)	乙醇、甘露醇、丁醇、乙二醇、甘油等	缓蚀剂
羧酸类 (—COOH)	酒石酸、乙酸、草酸、柠檬酸、乳酸、苹果酸、苯二甲酸等	缓蚀剂
胺类 (—NH ₂)	三乙醇胺、尿素、硫脲等	整平剂
环烷烃类	1, 4-丁炔二醇	整平剂
糖类	葡萄糖类、糖精、淀粉、蔗糖类等	光亮剂
其它	苯并三氮唑等	光亮剂

2.2 电流密度

电流密度太小,抛光时间长,工作效率低;电流密度太大,因阳极溶解过快易出现浸蚀。另外,电解时间和电解温度也对抛光效果有一定的影响。

3 电化学抛光新技术

近年来,随着工业设备和产品不断向精密化方向发展,传统

抛光方法很难满足高精度的抛光要求。如何更有效地提高电化学抛光效率,降低表面粗糙度,一直是国内外学者的研究热点。随着电加工技术的不断发展和完善,人们不只满足于对电化学抛光自身系统(即电极、电解液、电源)的研究,相继出现了与磁场、脉冲、超声波等技术相结合的复合电化学抛光新技术。本文拟从磁场辅助电化学抛光、超声电化学抛光和脉冲电化学抛光 3 个方面,对电化学抛光技术的研究进展进行评述。

3.1 磁场辅助电化学抛光

磁场辅助电化学抛光是指在电化学抛光时,在电极间引入外加磁场,使得阳极电解溶解的金属离子在洛伦兹力和电场力的共同作用下改变其运动轨迹与速度,最终实现降低材料表面粗糙度的一种复合抛光新技术。路家斌^[9]综述了磁辅助超精密加工的研究现状,介绍了磁性研磨、磁流变抛光、磁辅助电化学加工、磁粒喷射加工、磁性浮体抛光的原理及典型加工设备,并分析了磁辅助超精密加工技术的发展趋势。在磁性研磨(magnetic abrasive finishing)机理方面,Shinmura T 等人做了大量工作,研究了各种参数对抛光特性的影响,抛光原理及抛光可行性,边缘抛光、各种粒度磁粉以及在磁粉中添加液体等对抛光的影响,还探讨了研磨过程中磨粒的作用特点及磁场、磁粒作用力、磨粒行为之间的关系,分析了磁性研磨机理^[10]。

在磁辅助电化学加工(Magnetic electrochemical finishing)方面,Enache S 等人^[11]的研究表明磁场能够提高电化学抛光精度和效率,并建立了数学模型;Kuppuswamy G 等人^[12]的研究证明了在电化学抛光中,外加磁场的引入可达到提高材料去除量和降低表面粗糙度值的效果。方建成等人^[13]从带电离子在电磁场中的受力行为入手,分析了离子运动状态,用单因素法在酸性(静态)电解液中进行抛光试验,研究了磁场对阳极溶解速度、产物扩散速度、材料去除量、极间电流的影响,并分析了磁场对电解液的搅拌作用。研究结果表明将磁场引入电化学抛光过程中,由于洛伦兹力和电场力的共同作用,可以最大限度地提高抛光效率、降低表面粗糙度。

为进一步提高抛光效率,将传统的磁性研磨和电化学抛光结合起来,形成了电化学磁粒抛光技术^[14-15]。它是在磁辅助电化学抛光的基础上加入磁性磨粒进行表面抛光的一种复合抛光技术,比磁性研磨具有更好的抛光特性。磁粒在磁场力的作用下形成磁刷压向阳极表面,在相对运动的过程中刮除钝化膜,使阳极材料的新鲜表面裸露,从而有利于电化学过程。在磁性研磨与电化学复合作用过程中,抛光表面峰点处的磁力线集中,使该处钝化膜被刮除的机率增大,更易于电化学蚀除。磁粒抛光中因滑擦、犁耕和切削产生的微隆起可通过磁场电化学的作用去除,因而电化学磁粒抛光可以使抛光效率和抛光质量都得到提高。

磁场的引入为超精密抛光技术提供了许多可以组合的新方法,为超精密抛光的低成本化提供了一种有效途径。但磁辅助超精密抛光技术的研究基本上还处于探索阶段,对于磁辅助抛光机理还有待深入研究。

3.2 超声电化学抛光

超声电化学抛光是将电化学作用与超声波振动作用相结合的一种复合抛光技术,可大大提高抛光效率^[16-18]。张文玉^[16]详细阐述了超声电化学抛光技术的机理、装置、加工特点和应用范

围,提出了模具型腔面抛光的新途径。赵雪松等^[17]论述了超声电解复合抛光工作原理及工艺规律,并通过对几种模具钢材料进行抛光试验,分析了各加工工艺参数对表面粗糙度的影响关系。研究表明,超声电化学抛光是一种有效的镜面加工方法。Hocheng H 等^[18]人研究了钢具抛光中超声抛光的作用,指出超声抛光可大大提高抛光效率。包胜华等^[19-20]在电解抛光钛合金(Ti-6Al-4V)的过程中引入超声波,研究并分析了功率超声波对电解抛光过程的作用及对抛光效果的影响。结果表明,超声波对电化学过程起到了促进和物理强化作用(主要体现为对电化学抛光中的扩散传质过程起到强化作用),加快了电极表面氧化还原的速度,提高了抛光效率。

3.3 脉冲电化学抛光

脉冲电化学抛光是采用脉冲电源代替直流电源,利用非线性电解液、工具阴极与工件阳极之间保持较小的加工间隙的一种工件表面抛光方法。与传统的直流电化学抛光相比,脉冲电化学抛光能从根本上改善电化学抛光间隙的流场、电场及电化学过程,从而得到了较高的蚀除能力及较小的加工间隙,因而给出了在保证抛光效率的条件下实现阳极镜面抛光的可能性^[21-22]。管迎春等人^[21]综述了脉冲电化学在金属材料表面抛光领域中的研究情况。Rumyantsev E M^[23]通过对抛光机理进行研究,指出脉冲电化学抛光与连续抛光的直流电化学抛光相比较,可以改善电解间隙内流场特性的机理,除了生产率一项指标以外(由于占空比的存在影响抛光效率),其余特性均优于直流电化学抛光,获得较高的抛光精度和表面质量。赵雪松等人^[24]针对具有复杂曲面的工件,设计了几种结构、形状的阴极工具,并利用这些工具,采用脉冲电化学机械抛光的技术,对其中一种工件进行了抛光实验。结果表明,脉冲电化学抛光是一种有效的镜面抛光技术。安军等人^[25]在分析研究脉冲电化学抛光原理的基础之上,结合实际采用非线性电解液和脉冲电流进行抛光,取得了较好的抛光效果,验证了脉冲电化学抛光的优越性和可行性。沈健^[26]对脉冲电流脉宽大小对抛光的影响进行了研究,发现当脉冲电流的占空比一定时,脉冲电流的脉宽越小,电化学抛光后的表面质量就越好。目前,在工件特种抛光方面对脉冲电化学的研究正方兴未艾,随着对模具镜面效果的大量需求和微细电化学理论的完善,脉冲电化学抛光技术在材料表面微、纳米级加工领域的抛光能力会大大提高,并且将发挥越来越重要的作用。

电化学抛光因其速度快、劳动强度小、不受抛光工件形状限制及抛光质量好等优点得到人们的关注。进一步阐明电化学抛光的机理,开发新的电化学抛光技术和研究新的抛光液,实现电化学抛光过程的自动化和智能化,提高电化学抛光的质量和抛光效率,是电化学抛光的主要研究方向。

[参 考 文 献]

[1] 谢格列夫著. 金属的电抛光和化学抛光[M]. 巩德全译. 北京: 科学出版社, 1965. 3
[2] 韦瑶, 杜高昌, 蓝伟强. 电化学抛光工艺的研究及应用[J]. 表面技术, 2001, 30(1): 19-24
[3] 陈世波, 张述林. 不锈钢着色前处理——抛光[J]. 宁波化工, 2005, (21): 10-13
[4] Jacquet P A. Electrolytic polishing of metallic surfaces [J]. Metal

Finishing, 1949, 47(5): 48-54

[5] Datta M, Vercruysse D. Transpassive dissolution of 420 stainless steel in concentrated acids under electropolishing conditions [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(10): 3016-3023
[6] Andrade L S, Xavier S C, Rocha-Filho R C, et al. Electropolishing of AISI-304 stainless steel using an oxidizing solution originally used for electrochemical coloration [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(13): 2623-2627
[7] Chen S C, Tu G C, Huang C A. The electrochemical polishing behavior of porous austenitic stainless steel (AISI 316L) in phosphoric-sulfuric mixed acids [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(7): 2065-2071
[8] 刘爱华, 徐中耀, 郑兴华. 碳钢-不锈钢复合金属电化学抛光工艺研究[J]. 电加工, 1998, 2: 34-36
[9] 路家斌, 余娟, 阎秋生. 磁辅助超精密加工技术[J]. 机械制造, 2006, 44(497): 29-32
[10] Yamaguchi H, Shinmura T. Study of the internal magnetic abrasive finishing using a pole rotation system: discussion of the characteristics abrasive behavior [J]. Precision Engineering, 2000, 24(3): 237-244
[11] Enache S, Opran C. The mathematical model of the ECM with magnetic field [J]. Annals of the CIRP, 1989, 38(1): 207-210
[12] Kuppuswamy G, Venkatesh V C. Electrochemical grinding with magnetic field [J]. Annals of the CIRP, 1978, 27(1): 107-111
[13] 方建成, 金洙吉, 徐文骥, 等. 磁场辅助电化学抛光试验研究[J]. 中国表面工程, 2002, 56(3): 24-26
[14] 方建成, 金洙吉, 徐文骥, 等. 磁场电化学磁粒复合光整加工实验研究[J]. 中国机械工程, 2001, 12(9): 1033-1035
[15] Yan B H, Chang G W, Cheng T J, et al. Electrolytic magnetic abrasive finishing [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2003, 43(13): 1355-1366
[16] 张文玉. 超声波-电化学抛光技术在模具中的应用[J]. 机床与液压, 2003, (4): 299-300
[17] 赵雪松, 高洪. 精密模具超声电解复合抛光试验研究[J]. 农业机械学报, 2004, 35(3): 188-190
[18] Hocheng H, Kuo K L. Fundamental study of ultrasonic polishing of mold steel [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2002, 42(1): 7-13
[19] 包胜华, 吴蒙华, 刘正宁. 超声波作用下医用钛合金(Ti-6Al-4V)植入物的电解抛光[J]. 表面技术, 2005, 34(12): 25-27
[20] 包胜华, 吴蒙华, 刘正宁. 医用钛合金超声-电化学抛光工艺[J]. 材料保护, 2005, 38(11): 34-36
[21] 管迎春, 唐国翌. 脉冲电化学光整加工在模具镜面抛光中的应用[J]. 模具工业, 2006, 32(4): 60-66
[22] Datta M, Landolt D. Electrochemical machining under pulsed current conditions [J]. Electrochimica Acta, 1981, 26(7): 899-907
[23] Rumyantsev E M. Electrochemical machining of metals [M]. Moscou: Mir publishers, 1989. 168
[24] 赵雪松, 杨明. 脉冲电化学机械抛光工具设计及其应用[J]. 现代制造工程, 2005, (7): 47-49
[25] 安军, 李洪友, 王小明, 等. 脉冲电化学光整加工工艺的基础实验研究[J]. 表面技术, 2003, 32(1): 22-24
[26] 沈健. 模具 45 钢的窄脉冲电化学抛光[J]. 制造技术与机床, 2005, (10): 64-66