

镍基高温合金 GH4169 电解加工 — i 曲线测定

葛媛媛^{1,2} 徐家文¹ 赵建社¹ 王福元¹

(1 南京航空航天大学机电学院, 南京 210016)

(2 山东泰山学院应用科学技术系, 泰安 271021)

文 摘 对 GH4169 电解加工 $-i$ 内在规律进行了试验研究, 通过测量和计算, 得到了准确的 $-i$ 及 $-i$ 的特性曲线, 试验结果显示了它与电解加工普通材料所得到的 $-i$ 曲线规律有着明显的区别——不存在截断电流密度, 不能用以往的规律来研究 GH4169 这种材料, 应当考虑电解液与加工材料的匹配。

关键词 电解加工, GH4169, 实际体积电化当量

Research on Characteristic of $-i$ in ECM High Temperature Nickel Alloy (GH4169)

Ge Yuanyuan^{1,2} Xu Jiawen¹ Zhao Jianshe¹ Wang Fuyuan¹

(1 Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

(2 Shandong Taishan University, Taian 271021)

Abstract The basic experiment of process is carried out in order to study the characteristic curve of $-i$ of electrochemical machining GH4169. By means of measuring and calculating, the value of $-i$ and the characteristic curve of $-i$ are obtained. In this result, obvious difference of characteristic curve of $-i$ between GH4169 and common material is showed, that is no interceptive current density. So it is concluded that it is unreasonable to study GH4169 material by using of former characteristics. And the matching between electrolyte and machining material should be considered.

Key words ECM (electrochemical machining), GH4169, Practical volume electrochemical equivalent

1 引言

电解加工中, 由于电流效率、体积电化当量都与实际工艺条件密切相关, 故通常把 $-i$ 的乘积作为一个工艺数据来考虑, 将其称为实际体积电化当量。通常由实验测定其数据, 并得到 $-i$ 关系曲线, 此曲线对指导电解加工具有重要的意义, 它既可以较好地反映出集中蚀除能力的大小, 又是计算电解加工速度 ($v_c = i$)、分析电解成型规律的基础数据, 而且研究不同材料的 $-i$ 曲线, 掌握电

解加工的成型规律, 也是提高电解加工精度的主要途径之一^[1]。

本文研究的 GH4169 材料属于镍基高温合金, 在 $-253 \sim 700$ 均具有良好的综合性能, 能够制造各种复杂的零部件, 在航空航天、核能、石油工业中获得了极为广泛的应用^[2], 特别是制造航空航天发动机各种结构件, 如盘、轴、叶片及各种整体构件的首选材料。此种材料的硬度较高, 用机械切削的方法很难加工, 而电解加工是优选方法之一, 特别是对

收稿日期: 2006-01-20

基金项目: “十五”国防科技预研 (41318.3.2.4) 资助项目

作者简介: 葛媛媛, 1970 年出生, 硕士研究生, 主要从事异形型腔电解加工的工艺研究工作

复杂的型面、型腔加工更是如此。但是,电解加工此种材料的 i - V_f 规律,目前尚无资料可查,因此本文对在常用 NaNO_3 电解液中加工 GH4169 的 i 值进行了试验测定,并进而得到 i - V_f 特性曲线。

2 试验方案及相关设计

2.1 方案设计

电解加工试验测定 i - V_f 曲线的理论依据是法拉第定律,即

$$M_{\text{实际}} = kQ \quad (1)$$

又 $k =$

$$\text{则 } M_{\text{实际}} = \frac{M_{\text{实际}}}{Q} \quad (2)$$

式中, $M_{\text{实际}}$ 为阳极实际电解加工质量; ρ 为阳极材料的密度; Q 为通过两极间的电量。

一般电解加工过程,电流 I 在加工全过程中并不恒定,而是随着时间 t 变化,即 $I = I(t)$,则式(2)中的电量 Q 需用下式计算:

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad (3)$$

如果采取措施,使 $I(t) = \text{const} = I$ 则 $Q = It$,计算起来非常方便,则式(2)可改写为

$$i = \frac{M_{\text{实际}}}{It} \quad (4)$$

如果加工面积也为常数,设为 A ,则有

$$i = \frac{I}{A} \quad (5)$$

式中, I 为电流; A 为阳极加工面积; i 为电流密度。

如果在电解加工中,保持 i 和 A 都恒定,则可保证准确得到 i 和 A 的数值,并由此得出 i - V_f 曲线。在本文测定 i - V_f 的试验中,为了保证 i 与 A 在加工过程中恒定,所用工具阴极设计为平板阴极,工具阴极与工件阳极的相对加工面是大小相等的平面,它们之间的相对运动为直线送进,电解液流经加工间隙的流动方式为侧流式,这是因为侧流式加工,间隙中的流道截面积沿流动方向大致保持不变,这有利于流场的均匀性,且加工的稳定性较好。

2.2 夹具设计

试验夹具的设计除了要考虑通常电解夹具设计中的绝缘、防腐、密封、引入加工电流、输送电解液和阴极导向外,针对试验测定 i - V_f 的需要,本夹具设计还特别注意了以下几个问题。

宇航材料工艺 2006年 第4期

(1) 加工送进运动为工件送进,阴极固定(图1)。随着工件的送进,同时表面不断地被溶解,使得加工间隙在加工过程始终都能保持在如图1所示的位置不变。反之,如果工具阴极和工件阳极的位置对换,阴极送进,工件固定,则随着阴极送进和工件表面阳极溶解的连续进行,加工间隙也沿着阴极送进的方向移动,即逐渐离开电解液进出口位置而深入阳极一边。

(2) 阴极和阳极都严格四周绝缘,只有加工面暴露在流场中,确保只有对应加工面电解而不产生任何杂散腐蚀,如此则保证 $A(t) = \text{const} = A$ 。

(3) 在加工间隙的进口和出口各设计一定长度的导流段,以确保从加工间隙进口开始的间隙全长上电解液均处于紊流状态。

(4) 夹具设计成分体式,夹具底座固定,而上盖可方便地装卸。如此设计,则容易实现在每次加工结束后测量加工间隙。

满足上述要求的夹具结构如图1所示。

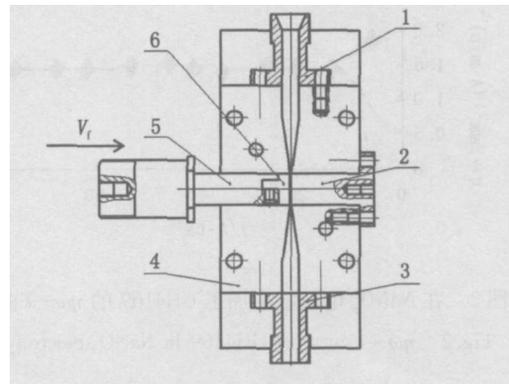


图1 夹具结构示意图

Fig 1 Scheme of clamp structure

1—进液管; 2—工具阴极; 3—出液管; 4—夹具底座;
5—工件导向柄; 6—工件阳极。

2.3 关键问题

为确保试验数据的准确性,减少试验误差,在试验中重点解决下述关键问题。

(1) 为确保精确得到电解加工的实际去除质量,试件在加工前、后都采用 H66025T 超声清洗机进行清洗,待干燥后再用 METTLER AE240 电子秤进行精确的测量。

(2) 为保证每次电解加工过程的电流都保持稳定不变,则希望每次加工的初始间隙都等于最后达

到的平衡间隙,即加工全过程加工间隙不变,则可达到 $I(t) = \text{const}$,因此 i 也恒定。具体做法是先根据加工条件预估平衡间隙,并以此作为加工初始间隙 θ_0 ,按选定的加工参数进行加工,待加工结束后测量其加工间隙,即平衡间隙 θ_b (一般 $\theta_b < \theta_0$)。然后把实测的平衡加工间隙定为下一次加工的初始间隙,并重复上次参数的加工。实践证明,第二次以及随后的第三次加工都能很快达到平衡,一般过渡过程时间不超过总加工时间的 5% ~ 6%。

(3) 为确保数据的准确性,本试验对每个数据点都重复做了三次,第一次为试加工以确定初始间隙,第二次和第三次的数据取其平均值,以消除随机误差。

3 结果及分析

3.1 试验结果

采用已确定的电解加工参数,进行一系列电解加工试验,得到一组 η 及 i 的数据,进而得到 η - i 特性曲线(图 2)。

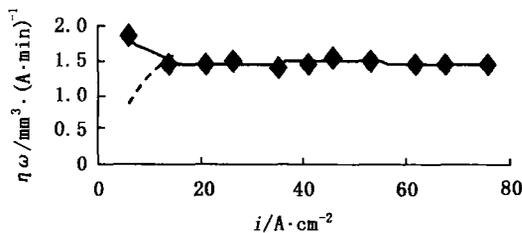


图 2 在 NaNO_3 电解液中加工 GH4169 的 η - i 曲线

Fig 2 η - i curve of GH4169 in NaNO_3 electrolyte

需要指出,在开始加工时,电流 I 有个过渡过程,其变化情况如图 3 所示。

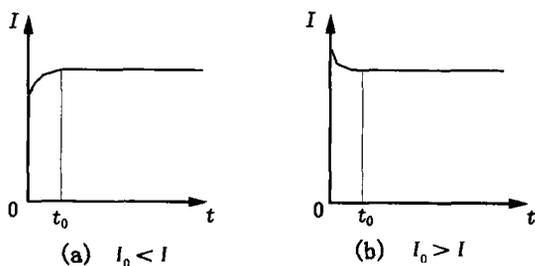


图 3 I 随 t 变化的曲线

Fig 3 Change of current (I) with time (t)

若以平衡状态下的电流代替全过程的电流进行

计算,则必然产生误差。但就本文电解加工测定的试验,采取上述措施后,在每次加工时,可以控制加工电流由初始值过渡到平衡值的时间不超过全部加工时间的 5% ~ 6%,从而使得在计算时用平衡加工状态下的 I 代替 $I(t)$,所带来的误差不超过 1%。

3.2 结果分析

分析图 2 所示 η - i 特性曲线,发现在电流密度很小时 η 却高出其他值 28.5%。这与通常所见的利用 NaNO_3 电解液加工钢材的规律(图 2 虚线所示)不同。本试验采用 NaNO_3 电解液加工 GH4169 高温镍基合金,其 η - i 特性曲线和材料中所含的诸多合金元素有密切的关系,因为随着加工电流密度的变化,合金中各元素在加工中发生的电化学反应也发生变化,且有些元素溶解的原子价也有变化,这就有可能引起 η 值随电流密度的变化而变化。

通常,合金材料的 η 值可用下式计算^[11]:

$$\eta = \frac{1}{F \left[\frac{n_1}{A_1} a_1 + \frac{n_2}{A_2} a_2 + \dots + \frac{n_j}{A_j} a_j \right]} \quad (6)$$

式中, A_1, A_2, \dots, A_j 为对应元素 j 的相对原子质量, n_1, n_2, \dots, n_j 为对应元素 j 溶解价数, a_1, a_2, \dots, a_j 为对应元素 j 的质量分数。组成 GH4169 的主要元素及含量见表 1。

表 1 GH4169 的主要组成元素及含量^[2]

Tab 1 Content of primary elements in GH4169

| 元素 | 质量分数 / % | 元素 | 质量分数 / % |
|----|-------------|----|---------------|
| Ni | 50.0 ~ 55.0 | Fe | 11.21 ~ 22.26 |
| Cr | 17.0 ~ 21.0 | Nb | 4.75 ~ 5.50 |
| Mo | 2.80 ~ 3.30 | Ti | 0.75 ~ 1.15 |
| Co | 1.0 | | |

从(4)式可以看出, η 除与元素的质量分数、相对原子量有关外,还与元素的溶解价数有关。因此,在分析 η 值时就要从各主要元素的电极反应机理入手,分析不同电流密度下何种元素进行阳极溶解及其溶解价数,从而估算出 η 的大小,解释 η 的变化规律。

GH4169 中主要金属元素在电解加工中可能进行的电极反应及其相对应的标准电极电位值如下^[3-4]:

| 阳极反应 | 标准电极电位 / V |
|------|---|
| Ni | $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2e$ -0.23 |
| | $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_3 + e$ +0.48 |
| Fe | $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$ -0.44 |
| | $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3e$ -0.036 |
| | $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e$ +0.771 |
| Cr | $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + 2e$ -0.86 |
| | $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3e$ -0.74 |
| | $\text{Cr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + e$ -0.41 |
| | $2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{H}^+ + 6e$ +1.33 |
| Nb | $\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e$ -0.65 |
| Mo | $\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3e$ -0.2 |
| | $\text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6e$ 0.0 |
| Ti | $\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$ -0.86 |
| Co | $\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2e$ -0.29 |

电解加工过程电极反应的顺序与电极电位有关,在阳极,电极电位最负的物质最先失去电子而被阳极溶解。由上面所列的阳极反应的电极电位可知,GH4169中 Cr和 Ti元素电极电位最负,则最先发生电极反应,随后由于阳极极化而使其阳极电位向正移,Nb、Fe、Co、Ni、Mo也逐渐参加电极反应而发生阳极溶解。图 2 中加工初期 η - i 曲线的上翘,可能是由于 Ni 元素在电流密度较小时以二价溶解;随着电流密度的增大,Ni 又以三价形式溶解,这样由式 (4) 计算 η 值就减小了,从而使得 η 也减小;GH4169 中 Ni 的含量最高 (50%),故导致低电流密度时 η 明显上翘。

3.3 几种材料的对比

为了说明不同工件材料与电解液的配对其 η - i 表现出不同的特性,用同样的方法,采用同样的加工条件和同样的电解液,对 45# 钢材料进行了试验,并与 2Cr13 材料试验数据^[5]进行对比,分别绘出其 η - i 曲线见图 4。对比分析三种材料的 η - i 特性曲线可知,以 NaNO₃ 电解液加工 2Cr13 及 45# 钢都有截断电流密度的现象,2Cr13 在 $i = 14 \text{ A/cm}^2$ 时, $\eta = 0$;而对 45# 钢,取 η 曲线的外延也

有 $\eta = 0$ 的趋势。而对 GH4169 用 10% NaNO₃ 电解加工,在 $i < 13.8 \text{ A/cm}^2$ 时,其 η 值却更大,而当 $i > 13.8 \text{ A/cm}^2$ 时, η 值基本保持 $1.48 \text{ mm}^3 / (\text{A} \cdot \text{min})$ 不变。这进一步说明,仅考虑电解液是线性还是非线性还不够确切;更确切地讲,加工的线性还是非线性,主要决定于电解液和加工材料的配对,且与工艺条件有关。

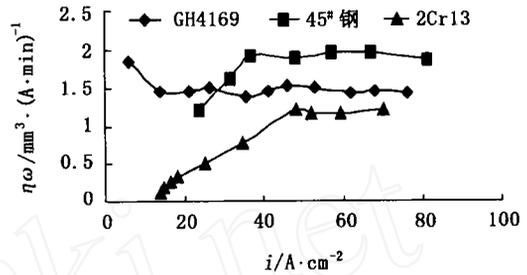


图 4 三种材料 η - i 曲线对比

Fig 4 η - i curves contrast of three kinds of materials

4 结论

在 10% 的 NaNO₃ 电解液中加工 GH4169,其 η - i 曲线在 $i < 13.8 \text{ A/cm}^2$ 时上翘,即 η 值更大,且不存在截断电流密度的现象;但当 $i > 13.8 \text{ A/cm}^2$ 时, η 值大致保持在 $1.48 \text{ mm}^3 / (\text{A} \cdot \text{min})$ 不变。

参考文献

- 1 王建业,徐家文. 电解加工原理及应用. 北京:国防工业出版社,2001: 52~55
- 2 《中国航空材料手册》编辑委员会. 变形高温合金铸造高温合金. 中国航空材料手册第二卷. 北京:中国标准出版社,2002: 323~359
- 3 《电解加工》编译组. 电解加工(根据国外资料编译). 北京:国防工业出版社,1977: 15~18
- 4 常文保,李克安. 简明分析化学手册. 北京:北京大学出版社,1981: 131~144
- 5 李志勇. 发动机叶片电解加工计算机辅助阴极设计系统关键技术研究. 南京航空航天大学博士学位论文,2004: 68~70

(编辑 李洪泉)