

基于超纯水电解加工的水解离机理研究

鲍怀谦 徐家文

(南京航空航天大学机电学院,南京 210016)

文 摘 介绍了一种以超纯水为电解液的电解加工工艺方法,即超纯水电解加工技术。研究了阳离子交换膜在超纯水中的水解离机理及工作特性,分析其在超纯水电解加工过程中的作用机理,并进行了水解离试验研究。结果表明:电流密度达到了 3.7 A/cm^2 ,电场强度约为 2 MV/m ,已进入微细电解加工去除材料要求范围,为超纯水微细电解加工的应用奠定了基础。

关键词 电解加工,超纯水,水解离,阳离子交换膜

Study of Water Dissociation Based on Electrochemical Machining in Ultrapure Water

Bao Huaqian Xu Jiawen

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract An innovative electrochemical machining technology method using ultrapure water as the electrolyte is introduced, that is the electrochemical machining technology in ultrapure water. Water dissociation mechanism and operational characteristics under the function of cation exchange membrane in ultrapure water are studied. The mechanism of action on electrochemical machining is analyzed. Results show the current density reaches 3.7 A/cm^2 and meets the demands of removing material in micro-ECM, and the base is established for electrochemical machining in ultrapure water.

Key words ECM, Ultrapure water, Water dissociation, Cation exchange membrane

1 引言

自 20 世纪 50 年代电解加工问世以来,因其具有加工效率高、表面质量好、无切削力等工艺特点而得到发展和应用^[1],但在传统电解加工中,通常采用具有腐蚀性的电解质水溶液作电解液,对加工零件可能产生腐蚀和污染,这是在精密元件的加工中要特别注意避免的,这也限制了电解加工的可持续发展和在微细加工中的应用。为此,日本有学者提出以超纯水为电解液的构想^[2],显示了其在微细、精密加工领域良好的应用前景。

超纯水电解加工是在常规电解加工原理的基础上,利用超纯水作电解液,并采用阳离子交换膜来提高超纯水中 OH^- 离子的浓度,使电流密度达到足够去除材料的一种新型电解加工工艺方法。常温、常压下,超纯水中 OH^- 离子浓度只有 10^{-7} mol/L ,在

电场强度为 40 kV/m 的条件下,电流密度只能达到 10^{-5} A/cm^2 数量级,达不到电解去除材料的条件。但是通过强酸性阳离子交换膜提高纯水中离子浓度,在同样电场强度下,电流密度可达 10^0 A/cm^2 数量级。而电解电流密度为 $1 \sim 10 \text{ A/cm}^2$,相应电解 Cu、Mo、Fe 的速度,已达 $1 \sim 10 \mu\text{m/min}$ 数量级,这已进入实用微细电解加工速度范围,展现了能实现微细加工的可行性。比使用一般电解液的微细电解加工,环境清洁、无污染、加工过程的循环和加工后的废液中因为不含电解质而处理更加方便。

2 超纯水电解加工中水解离机理分析

2.1 水解离模型

超纯水电解加工过程中的水解离机理是基于离子交换膜对阴阳离子的选择透过性能,在直流电场的作用下,使阴阳离子发生定向迁移且由它们完成

收稿日期:2005-07-18;修回日期:2005-11-21

基金项目:航空科学基金资助(02H52049)

作者简介:鲍怀谦,1977年出生,博士,主要从事微细电解加工方面的研究工作

导电的任务。

图 1 绘出了超纯水电解加工过程中以离子状态去除材料的原理。超纯水是一种极弱的电解质,电离度极小,初始阶段,在直流电场作用下,离子交换膜内和超纯水中离子迁移的速度一致且形成微弱的电流,随着外部电压的升高,电流也随着变大,超纯水中自由状态下的 OH^- 和 H^+ 不能满足传递电流的需求,离子交换膜内与超纯水中的离子迁移速度不同,这样在离子交换膜的界面层形成离子浓度差,进而产生附加电势,迫使界面层中的水解离成 OH^- 和 H^+ 来补充传递电流的不足。

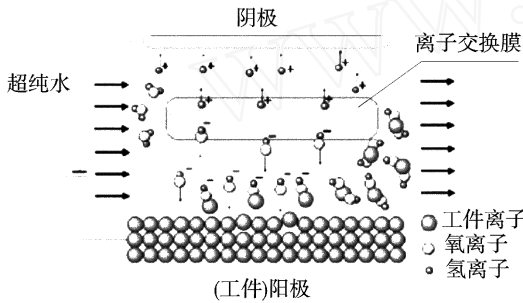


图 1 超纯水电解加工原理示意图

Fig 1 Schematic diagram of ECM in ultrapure water

图 2 描述了离子交换膜在外部电压升高的情况下电流密度的变化趋势。

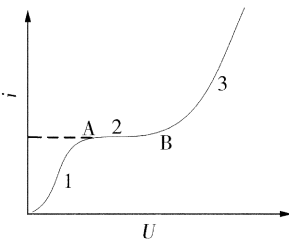


图 2 离子交换膜的电压—电流密度特性曲线

Fig 2 Voltage-current density characteristic curve of cation exchange membranes

图 2 中曲线可分成 3 个区域: 1 区为欧姆区, 电流密度与电位差关系满足欧姆定律; 区域 2 随着电压升高, 电流密度达到一个稳定值, 表明膜电阻在增大, 这就是极限电流密度 i_{lm} 。离子交换膜的电流密度^[3]为:

$$i = \frac{zDF(c_b^+ - c_m^+)}{(l^m - l^b)} \quad (1)$$

式中, l^m 和 l^b 分别为离子交换膜和边界层中传递阳离子的数目, l 为边界层厚度, z 为阳离子化合价, D 为扩散系数, F 为 Faraday 常数, c_b^+ 为溶液中阳离子的浓度, c_m^+ 为膜表面阳离子浓度。

当电位差进一步加大, 电流密度提高, 膜表面离子浓度降到零时便可得到极限电流密度 i_{lm} , 即 $c_m^+ = 0$ 时 $i = i_{lm}$, 则:

$$i = \frac{zDFc_b^+}{(l^m - l^b)} \quad (2)$$

若进一步提高外部电压, 离子交换膜的工作状态达到区域 3, 即过极限电流密度的工作区域, 在此区域内, 发生了剧烈的水解离, 并产生了大量的 OH^- 和 H^+ , 从而可以得到更高的电流密度。

2.2 水解离机理分析

水解离是超纯水电解生成 H^+ 和 OH^- 的过程, 但是在水中并不存在单独的 H^+ , 而是与水分子形成水合质子 H_3O^+ , 即



根据离子交换膜界面 Donnan 平衡的原理^[4], 离子交换膜界面离子浓差极化作用而导致界面电位差 E 即

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{F(Q - C)}{\epsilon_0 \epsilon_r} x^2 \quad (4)$$

则电势梯度为:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{F(Q - C)}{\epsilon_0 \epsilon_r} x \quad (5)$$

式中, Q 为膜的体积交换容量, C 为反离子的浓度, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为界面层内水的相对介电常数, F 为法拉第常数。

离子交换膜界面层的过剩电荷产生浓度差为: $Q - C$ 。电势梯度 dE/dx 的数量级为 $10^8 \sim 10^9 \text{ V/m}$, 因此, 水解离是界面层浓度极化发展的必然结果。

图 3 表示了超纯水电解加工过程中阳离子交换膜的浓差极化及界面层形成的过程。在足够大的电场强度下, 阳离子交换膜内的离子迁移速度大于超纯水中的离子迁移速度, 因此在界面处存在离子耗尽区即边界层, 水解离主要发生在该区域, 并且边界层在电场强度高达 $10^8 \sim 10^9 \text{ V/m}$ 数量级作用下^[4-5], 离子产生的速率为水解离速率, H^+ 和 OH^- 的重新组合可以忽略不计。

从以上分析及离子交换膜的工作特性可知, 离子交换膜特性曲线上的第一拐点 A 代表纯水中的电流开始小于离子交换膜内的电流, 在界面层两侧开始小于膜内的电流, 从而在界面层两侧开始形成电流差, 并进而形成附加电势, 即第一拐点 A 是电流差和附加电势的形成点。第二拐点 B 表示附加电势大到足以使界面层中水发生大量水解离, 以弥

补界面层纯水中离子的不足,因此阳离子交换膜界面层形成附加电势是导致水解离的根本原因。

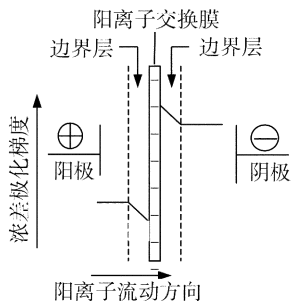


图 3 阳离子交换膜在超纯水解过程中的浓差极化

Fig 3 Concentration polarization of cation exchange membrane in ECM

在超纯水电解加工中^[6],要尽量选择合适工艺参数及一定纯度的超纯水以确保离子交换膜的工作区域在第二个拐点之后的过极限电流区域,从而保证超纯水电解加工的顺利进行,在电解加工过程中,超纯水中含杂质离子越少,离子交换膜促进水解离越强。超纯水流量对水解离没有明显影响,增大纯水流速有抑制水解离的作用。

3 超纯水电解加工中水解离试验研究

在超纯水水解离试验中,选用北京环宇利达环保设备有限公司开发生产的均相阳离子交换膜,以蒸馏水代替超纯水为电解液,工具阴极为不锈钢丝,工件阳极采用难溶解的铂金片,从而保证在水解离试验过程中阴阳极之间间隙不变。试验装置见图 4。

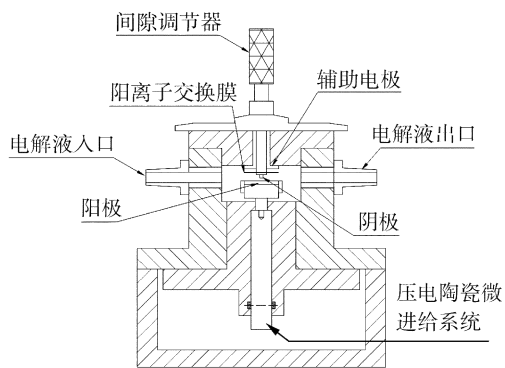


图 4 超纯水电解试验装置示意图

Fig 4 Experimental setup for ECM in ultrapure water

在室温、静液条件下进行阳离子交换膜水解离试验,得出电场强度与电流密度关系见图 5,可以看出,阳离子交换膜在不同电场强度下电流密度与理

论分析的变化趋势相符,并且从图 5 中可以得到极限电流密度对应的电场强度 $E = 2 \text{ MV/m}$,这为超纯水电解加工工艺试验参数的选择提供了依据。并且最大电流密度也达到了 3.7 A/cm^2 ,在 $1 \sim 10 \text{ A/cm}^2$ 范围内,已进入实用微细电解加工速度范围,为超纯水微细电解加工的实际应用奠定了基础。

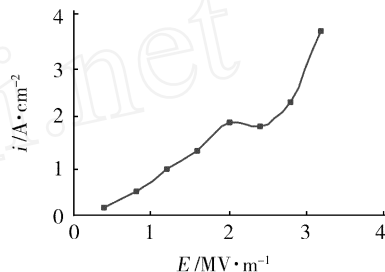


图 5 不同条件下电场强度—电流密度关系图

Fig 5 Voltage-current density characteristic curve of cation exchange membranes

4 结论

(1)超纯水在常温条件下离子浓度极低,不能用于电解加工去除材料,但是通过离子交换促进水解离来提高超纯水中离子浓度后,在试验过程中电流密度达到 3.7 A/cm^2 ,在实用微细电解加工电流密度的范围内,说明基于离子交换促进水解离的超纯水电解加工是可行的。

(2)由超纯水水解离机理分析及试验过程中的电流密度变化得出极限电流密度对应的电场强度,约为 2 MV/m ,为以后超纯水电解加工工艺试验参数的选择提供了依据。

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
- 2 森勇藏,後藤英和,喜久治等. 超純水 のみによる電 化学的加工作法 の研究——触媒反 A を利用した超純水中の OH^- イオン密度の増加方法—精密工学会誌, 2001; 67(6): 932~936
- 3 徐铜文. 膜化学与技术教程. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2003
- 4 李琳. 膜技术基本原理. 北京:清华大学出版社, 1999
- 5 Yoshinobu Tanaka Current density distribution and limiting current density in ion-exchange membrane electro dialysis Journal of Membrane Science, 2000; 173: 179~190
- 6 鲍怀谦,徐家文. 超纯水电解加工机理及工艺基础. 化工学报, 2006; 57(3): 626~629

(编辑 李洪泉)