

钛合金电解加工点蚀机理研究进展

李海扬, 詹中伟*, 骆晨, 孙志华

中国航发北京航空材料研究院, 中国航空发动机集团航空材料先进腐蚀与防护重点实验室, 北京 100095

摘要 电解加工是一种很好的加工钛合金的方式,不但加工效率高,还可用于加工薄壁和异型构件,优势十分显著。然而,在低电流的电解加工过程中,钝化膜的自钝化和形成的点蚀不但会影响工件表面的粗糙度,而且也会影响非加工部位,因此有必要研究清楚钛合金点蚀的成因、发展过程和控制方法。详细综述了外加电压条件下钛合金点蚀发展的过程、机理和抑制点蚀的方法,同时阐释了相关抑制点蚀方式的优劣,展望了未来电解加工中抑制钛合金点蚀方法的发展趋势和研究方向。

关键词 钛合金;电解加工;点蚀;抑制方法

1791年,元素钛以矿物的形式被发现,是已知的在地壳中含量最高的元素之一,占比约为0.6%。钛的密度为 4.51 g/cm^3 ,具有和普通钢差不多的强度,因此,钛及钛合金是航空航天领域青睐的选材^[1-3],尤其应用在发动机叶片、整体叶盘(图1)等部件上^[4]。近些年,由于钛合金出色的耐腐蚀能力,其应用领域得到了很大的延伸,例如在发电站、石油化工厂、船舶甚至医疗领域,都可以看到钛及钛合金的身影^[5-6]。

加工金属的通常方法是机械加工,钛合金常用的机械加工方法有车削、钻削、铣削、磨削、电火花加工等^[7],与传统金属相比,钛合金机械加工性能较差,主要表现在导热系数小、比热小、弹性模量低、



图1 Rolls-Royce公司生产的钛合金整体叶盘及其局部特征

化学活性强等^[8-9]。近年来,电解加工作为一种可以有效克服钛合金机械加工短板的加工方式受到越来越多的关注。

电解加工是利用金属在特定电解液中发生电

收稿日期:2021-09-07;修回日期:2022-02-02

基金项目:国家科技重大专项(2017-VII-0004)

作者简介:李海扬,工程师,研究方向为表面工程与腐蚀评价,电子信箱:haiyangqiuqiu@163.com;詹中伟(通信作者),高级工程师,研究方向为表面工程,电子信箱:espz-z-wei@163.com

引用格式:李海扬,詹中伟,骆晨,等. 钛合金电解加工点蚀机理研究进展[J]. 科技导报, 2022, 40(5): 63-68; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.05.007

化学阳极溶解的原理将工件加工成形的一种特种加工手段^[10]。电解加工是利用工具阴极不断地向阳极进给,缩短与阳极待加工工件之间的间隙,施加电压,使得工件上的金属不断被电解溶解后被快速流动电解液带走,最终形成与阴极形状相似的阳极的过程。电解加工的阴极是根据不同需求制作的,可以加工薄壁和异型的工件^[11-12]。电解加工相比于普通的机械加工有很多优势,如加工效率高、成型精度高、适用材料范围广、加工工具无磨损、工件上不产生应力等。因此,电解加工的钛合金工件不但应用在整体叶盘等非常精密部件的制造过程中,也在承力隔框、机翼翼盒、起落架梁和航空发动机机匣等主要承力零件上也有广泛应用^[13-14]。

钛合金在电解液中进行电解加工的过程中,自身形成的钝化膜会阻碍电解加工的顺利进行,同时,在电解加工的过程中,随着钛裸露在电解液中,金属也会不断地产生新的钝化膜阻碍阳极溶解。所以,电解加工施加的电压 $U_{加工}$ 需要能够稳定地击穿钝化膜,即在金属阳极表面形成电化学加工的过电位,电解加工才能得以稳定进行。对钛合金来说,电解加工的过程就是由局部的钝化膜破裂形成点蚀,随后点蚀坑叠加直到露出基体,基体金属不断溶解并在表面交替性形成点蚀和钝化的过程。但由于电解加工本身电场分布的特性,电流也有可能通过非加工面进行传导,因此就会对钛合金的非加工表面产生杂散电流腐蚀,杂散电流腐蚀的主要形态就是点蚀^[15-17],从而对零件非加工面的表面完整性产生不利影响。因此,研究电解加工过程中钛合金的点蚀机理非常必要,钛合金点蚀不但关系着电解加工过程的顺利进行,也影响制造出零件的表面质量,是电解加工钛及钛合金过程中的关键。

1 电解加工简介及钛合金电解加工中的阳极行为

电解加工(electrochemical machining, ECM)是一种非传统的加工工件的方式,是一种基于阳极溶解的旨在加工出特定形状、尺寸和表面状态的加工方法^[18],其基本原理如图2所示。电解加工的主要组成有加工电源、电解质溶液及相应的液体管路和

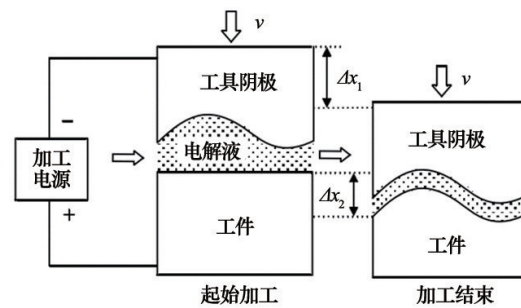


图2 电解加工基本原理

连接电源正负极的金属工件、工具阴极以及配备的导线。整个系统可以形成一个完整的闭合回路,使得金属阳极表面可以产生足以分解基体或钝化膜的电压。电解加工开始后,工具阴极以一定的速度相对于工件做进给运动,保持阳极和阴极的间隙在极小的距离,同时在工件和电极之间通电解质溶液,使得阳极金属材料在电源电场的作用下快速溶解。阳极工件表面最终可以形成与工具阴极相似的轮廓,从而达到加工的目的,而电解产物(通常都是金属氧化物、氢氧化物等)则随着电解液的流动排出^[19]。

大多数情况下,电解加工所用的溶液都是中性的无机盐水溶液,如NaCl、KBr和NaNO₃^[20-22]。相比之下,其他的电化学处理方法,如电化学蚀刻或抛光,用的大部分是具有更强腐蚀性的各种酸溶液。电解加工的许多特性由工件、操作方式和相关技术决定。例如,加工尺寸较大或者形状较为复杂的工件时,切削掉的金属的量就比较大,需要相应的电源及相应的工装加以配合;而加工精密零部件时,就需要尺寸比较精确的电极及相应的夹持装置^[23]。有大量的文献介绍了不同类型的电解加工方式来加工不同种类的金属,本文主要关注钛及钛合金在电解加工过程中的状态及其产生点蚀的原因和机理,并提供一些抑制电解加工过程中点蚀发生的方法。

在电解加工过程中,钛合金有一个特别重要也是非常特殊的性质,即自身带有的强烈的自钝化性,可以抑制电解加工时的高溶解速率。钛本身是一种非常活泼的金属,标准电极电位是-1.63 V (SHE)。在空气中,钛会和空气中的氧发生反应,在原位生成一层氧化膜,阻抗金属的进一步腐蚀。在溶液中,钛合金也会生成一层氧化膜,不过和在

空气中形成的氧化膜成分有所不同。

金属钛在水溶液中的阳极化过程中,会形成相应的氧化膜,并且氧化膜的厚度会随着阳极电位 E_a 的不同在较大范围内变动。常用的电解加工溶液均为中性的水溶液,在电解加工过程中,钛和水反应的方程式为:



这个过程其实分为几个步骤,图3为电解加工过程中钛合金/电解质模型示意^[24]。

在电解加工过程中,钛合金、工具阴极和电解质组成了一个电化学系统,形成了钛合金/电解质界面和工具阴极/电解质界面。在外加电压的条件下,电解质中的阴离子就会向钛合金材料的方向移动,而溶解的钛则变为 Ti^{2+} 溶入电解质溶液中,和水解作用产生的 OH^- 反应生成氧化物钝化层。在阳极和电解质表面,发生的反应是^[25]:

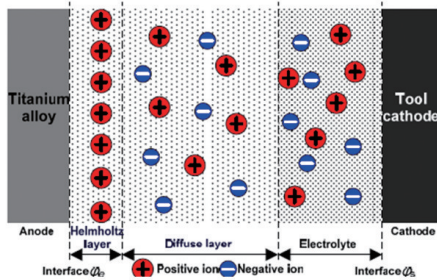
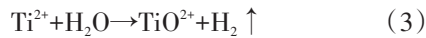
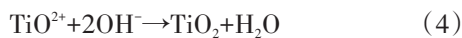


图3 钛合金/电解质界面模型示意

反应生成的 TiO^{2+} 是呈酸性的,随后就会与水中的 OH^- 反应生成稳定的 TiO_2 ,反应方程式为^[26]:



在阳极溶解的过程中,外加电场在 Ti^{2+} 和 OH^- 的帮助下可以大大加速氧化膜的形成速率。为了达到电解加工所需要的阳极高速溶解的速率,外加电压需要克服钛合金钝化层的阻碍。

除了要达到比较高的击穿电压之外,为了达到有效去除钝化层的目的,还需要用到可以“激活”电解液的介质。通常,这些“激活”电解液中都含有一些特定离子,大多是 Cl^- 和 Br^- ,所以,现阶段钛合金电解加工用的电解液大多数含有 NaCl 和 KBr 。这些卤素离子在整个反应过程中起到类似催化剂的

作用,其反应原理如图4^[27-28]所示。卤素离子与Ti反应生成 TiX_4 ,并释放出4个电子,随后 TiX_4 与 H_2O 反应生成对应的氧化物,同时将卤素离子释放回溶液中,卤素离子起到了加速反应(2)和反应(3)的作用。

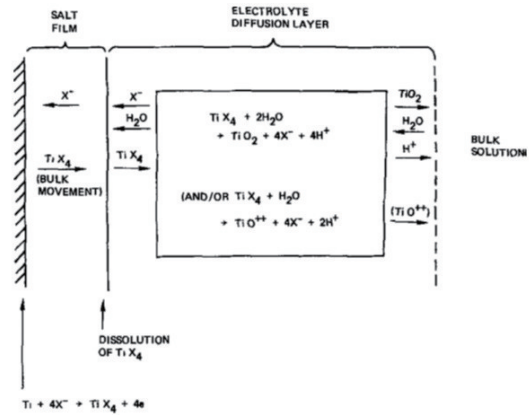


图4 钛合金在卤素离子溶液中的反应模型

2 电解加工钛合金的点蚀原理

2.1 金属点蚀的原理及发展阶段

金属的点蚀一般分为3个阶段^[29-32],即钝化膜破裂、亚稳态点蚀和点蚀的发展。

1) 钝化膜破裂:钝化膜破裂是点蚀最开始的步骤。钝化膜的破裂极少发生,同时又在极短的时间内发生在极小的范围内,因此很难被观测到。通常将这层钝化膜简化为一层保护金属基体不受外界环境侵蚀的膜层,然而实际情况却很复杂,金属钝化膜由于不同的成分、环境、电压等因素会有不同的厚度、结构、成分和相应的保护能力。

钝化膜的破裂机理目前科学界主要有3种理论,分别是渗透理论、破损理论和吸附理论。渗透理论主要是指富有侵蚀性的阴离子(如 Cl^-)穿过钝化膜到达金属/金属氧化物的界面,随后溶解过程开始;吸附理论是基于 Cl^- 和 O^{2-} 的竞争吸附理论发展而来的;破损理论的理论基础是假设钝化膜是一个持续的钝化膜破损和修复的过程,假设钝化膜的局部破损是经常发生的,为点蚀的萌生提供了必要条件。

2) 亚稳态点蚀:亚稳态点蚀是在再钝化前,点蚀萌生和在极短时间内生长的点蚀,一般大小都在微米级别,时间可能在几秒甚至更短。亚稳态点蚀能否继续长大受到诸多因素的共同影响,如温度、外加电场等。

3) 点蚀的长大:点蚀的长大受到的影响因素主要有材料成分、点蚀电解质浓度和点蚀电位。点蚀的传质特性会显著地影响点蚀长大动力学,而点蚀的稳定性由电解质成分、点蚀电压等因素共同决定,它们要维持在一个不能让再钝化这一现象出现的大小。

2.2 电解加工钛合金的点蚀原理

在钛合金的电解加工过程中,电解质中的卤素离子对钝化膜的破裂起着非常重要的作用,一般来说,卤素离子对于钝化膜破裂的严重程度有以下排序 $F^- < Cl^- < I^- < Br^-$ ^[33]。以 Br^- 为例说明钛合金在电解加工时点蚀的原理^[34]。

钝化膜的破损一般发生在氧离子浓度更高的位置,这一现象仅仅和 Br^- 的化学性质有关,和热现象及电现象无关,具体点蚀原理如图 5 所示。图 5(a) 中显示,在 +1.2 V (Ag/AgCl 为参比电极) 的电位下,其电位比 Br^-/Br_2 这对的氧化还原电位更低的情况下,钝化膜总体保持稳定,只有少量缺陷存在;图 5(b) 所示,如果电压升到比 +1.2 V (Ag/AgCl 为参比电极) 高的时候,在某些微观的点位, Br^- 就会被氧化成溴气;图 5(c) 所示,当电压在 2~3 V (Ag/AgCl 为参比电极) 时,可能由于氧化膜的变厚导致的电导率的下降,这个氧化的过程才会停止;如图 5(d) 所示,电压大于 3 V (Ag/AgCl 为参比电极) 时, Br^- 才会紧密地与表面化学结合,钝化膜开始溶解,点蚀开始生长。

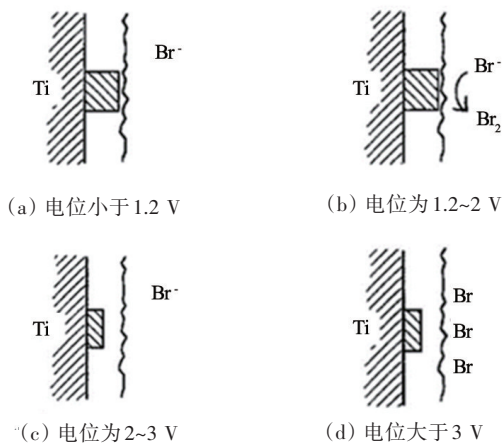


图 5 在 1 mol/L KBr 和 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液中, 随着电压增加钛合金表面发生变化示意

3 电解加工中抑制钛合金点蚀的方法

一般说来,点蚀的出现与钛合金电解液的成分、配比、浓度,电压和加工时间等因素有关,目前减缓钛合金点蚀的措施^[35-39]主要有以下几种。

1) 机械隔离。

在电解加工的过程中,为了使得某些非加工部件不受点蚀的影响,采用物理隔离或机械隔离的方式,即在非加工面上加上工装,使得电流无法通过非加工表面进行传导,从而隔开杂散电流的作用。此方法可以比较有效地防止杂散点蚀的产生,不过会给夹具等工装的设计制造带来困难。同时,由于利用电解加工方法制造的工件种类很多,这样就要制造不同的工装,因此不适合大批量的处理工件。

2) 阳极保护。

结合钛合金分解电压较高等特性,在零件保护部位辅助以铁、铜、铝等金属材料作为牺牲保护层,可有效降低甚至消除非加工或已加工部位点蚀现象。缺点是需要额外增加对于待加工工件的预处理,另外对于镀层的要求也相对较高,不能在高速电解液中出现脱落等严重情况。

3) 非水溶液电解加工。

用非水溶液的电解液加工钛合金能够或者比较光亮的加工表面,并解决点蚀及杂散电流腐蚀问题^[40-41],但是,非水电解液使用一定时间后会出现“老化”现象,而且电解液的维护比水溶液的维护困难的多。另外,非水溶液作为电解加工溶液的成本较高,不适用于大规模的工业生产。

4) 混气电解加工。

混气电解加工(gas-mixed electrochemical machining)是将有一定压力的气体(通常为压缩空气,也可以为二氧化碳、氮气等)与电解液按一定比例混合,使电解液中含有大量气体,成为气、液两相混合物,然后输入加工区进行电解加工的一种加工方法^[42-43]。混气加工的应用可以显著提高电解液在电极间隙内分布的均匀性,消除由于电解液快速流动产生的负压区已经流层的分离和空穴现象,使得电解液的流动条件得到极大改善,从而改善电解加工中钛合金的点蚀。但是,电解加工也存在阴极制

造、加工参数匹配筛选、气液混合装置的设计等问题。因此,需要综合考虑此方法对于抑制钛合金加工过程点蚀的作用。

总之,在钛合金电解加工过程中,想要抑制其点蚀的发生,得到一个较为平整的加工表面,需要综合考虑以上所提到的有关防止点蚀发生的方法,大多数时候,需要综合运用上述方法中的2种或多种,根据所加工的钛合金的不同,同时调节电解液温度、加工电流密度、电解液流速、加工间隙等相关电解加工的参数后,方可以达到理想的加工精度。

4 结论

电解加工在生物医疗、航空航天等一些领域具有比传统机械加工更为显著的优势,而钛合金由于其自身的特性也使其更适合于电解加工。在电解加工钛合金的过程中,主要难点在于克服钛合金表面易钝化的特性以达到电解加工所需要的高速阳极溶解,而通过加入对钝化层具有激活作用的离子(如卤素离子)可以比较有效地克服这个困难,降低钝化层的激活电压。然而,Cl⁻或Br⁻等激活离子的加入也会引起钛合金非加工面的点蚀,同时降低加工面和非加工面的表面质量。近些年来,研究人员已经通过阳极遮挡法、混合电解液法、混气加工法等方法试图减少非加工面的点蚀对表面质量带来的影响,取得了不错的效果。

今后的研究重点主要有以下几个方向:(1) 先进加工工艺研究,包括研究含有不同离子的电解液、研究非水溶液的电解液、探索更适合的工作电流施加大小和方式等;(2) 工装研究,包括阴极夹持装置、非加工面的装置及遮挡方式、阴极加工方法及装置等;(3) 在不同加工溶液及条件下,钛及钛合金钝化膜在电场作用下的稳定状态和稳定去除机制的研究。

参考文献(References)

- [1] Lütjering G, Williams J C. Titanium matrix composites [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [2] Banerjee D, Williams J C. Perspectives on titanium science and technology[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 844-879.
- [3] Froes F H, Eylon D, Bomberger H B. Titanium technology: Present status and future trends[J]. Titanium Development Association, 1985: 191.
- [4] 黄云,肖贵坚,邹莱. 整体叶盘抛光技术的研究现状及发展趋势[J]. 航空学报, 2016, 37(7): 2045-2064.
- [5] Eylon D. Titanium for energy and industrial applications [M]. Chicago: Metallurgical Society of AIME, 1981.
- [6] Virtanen S. Corrosion of biomedical implant materials[J]. Corrosion Reviews, 2008, 26(2-3): 147-171.
- [7] 杨鹏宇. 热处理对新型钛合金材料机械性能影响的研究[D]. 天津: 天津科技大学机械工程学院, 2006.
- [8] 刘道新. 材料的腐蚀与防护[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2006.
- [9] 李卫民,曹秀洪. 影响钛合金机械加工因素的分析与研究[J]. 泰州职业技术学院学报, 2003, 3(1): 18-20.
- [10] Li H, Gao C, Wang G, et al. A study of electrochemical machining of Ti-6Al-4V in NaNO₃ solution[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 1-11.
- [11] Clifton D, Mount A R, Jardine D J, et al. Electrochemical machining of gamma titanium aluminide intermetallics[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 108(3): 338-348.
- [12] Wang D, Cao W, He B. Formation of a convex structure during the counter-rotating electrochemical machining of TC4 titanium alloy in NaCl solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14(1): 9042-9057.
- [13] Klocke F, Zeis M, Klink A, et al. Experimental research on the electrochemical machining of modern titanium- and nickel-based alloys for aero engine components[J]. Procedia Cirp, 2013, 6: 368-372.
- [14] Sathish T. Experimental investigation of machined hole and optimization of machining parameters using electrochemical machining[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(5): 4354-4363.
- [15] Wang T G. Passive film and pitting corrosion of titanium alloy in electrolysis[C]. Moscow: National Conference on Electrical Processing of China, 1986.
- [16] Jaquez-Muñoz J, Gaona-Tiburcio C, Lira-Martinez A, et al. Susceptibility to pitting corrosion of Ti-CP2, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, and Ti-6Al-4V alloys for aeronautical applications[J]. Metals, 2021, 11(7): 1002.
- [17] Liu T Q, Zhai J, Gu J. Electrochemical characteristics and corrosion behavior of titanium alloys[J]. Material Protection, 1997, 30(1): 11-13.
- [18] Bhattacharyya B, Mitra S, Boro A K. Electrochemical machining: New possibilities for micromachining[J]. Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, 2002, 18(3/4): 283-289.
- [19] Liu W, Ao S, Li Y, et al. Effect of anodic behavior on electrochemical machining of TB6 titanium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2017, 233: 190-200.
- [20] 徐家文. 电化学加工技术:原理工艺及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.

- [21] Rajurkar K P, Sundaram M M, Malshe A P. Review of electrochemical and electrodischarge machining[J]. *Procedia Cirp*, 2013, 6: 13–26.
- [22] 刘为东. TB6 钛合金射流电解加工机理和关键工艺研究[D]. 天津: 天津大学材料科学与工程学院, 2020.
- [23] Davydov A D, Kabanova T B, Volgin V M. Electrochemical machining of titanium. Review[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2017, 53(9): 941–965.
- [24] He Y, Xiao H, Gan W, et al. The electrochemical dissolution behavior research of titanium alloy under different electrolyte[J]. *Procedia CIRP*, 2018, 68: 751–756.
- [25] Anasane S S, Bhattacharyya B. Experimental investigation on suitability of electrolytes for electrochemical micromachining of titanium[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016, 86(5): 2147–2160.
- [26] Cotton F A, Wilkinson G, Murillo C A, et al. *Advanced inorganic chemistry*[M]. College Station: John Wiley and Sons, Inc., 1999.
- [27] Beck T R. Pitting of Titanium: I. Titanium-foil experiments[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1973, 120(10): 1310–1317.
- [28] Beck T R. Pitting of Titanium: II. One-dimensional pit Experiments[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1973, 120(10): 1317–1324.
- [29] Frankel G S. Pitting corrosion of metals: A review of the critical factors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(6): 2186–2198.
- [30] Newman R. Pitting corrosion of metals[J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2010, 19(1): 33–38.
- [31] Burstein G T, Liu C, Souto R M, et al. Origins of pitting corrosion[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2004, 39(1): 25–30.
- [32] Rosenfeld I L, Danilov I S. Electrochemical aspects of pitting corrosion[J]. *Corrosion Science*, 1967, 7(3): 129–142.
- [33] Prando D, Nicolis D, Pedferri M P, et al. Pitting corrosion on anodized titanium: Effect of halides[J]. *Materials and Corrosion*, 2018, 69(10): 1441–1446.
- [34] Casillas N, Charlebois S, Smyrl W H, et al. Pitting corrosion of titanium[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141(3): 636–642.
- [35] 杨怡生. 钛合金电解加工手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1990.
- [36] Ittah R, Amsellem E, Itzhak D. Pitting corrosion evaluation of titanium in NH_4Br solutions by electrochemical methods[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, 9(2): 633–643.
- [37] He Y, Zhao J, Xiao H, et al. Electrochemical machining of titanium alloy based on NaCl electrolyte solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13(1): 5736–5747.
- [38] Yu N, Fang X, Meng L, et al. Electrochemical micromachining of titanium microstructures in an NaCl-ethylene glycol electrolyte[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2018, 48(3): 263–273.
- [39] 张美丽. 钛合金电解加工基础试验研究[D]. 南京: 南京航空航天大学机电学院, 2007.
- [40] 敖三三, 李康柏, 刘为东, 等. 基于非水基电解液的钛合金微细电解加工工艺优化[J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 2019, 52(2): 217–223.
- [41] 张辉. 基于乙二醇的非水基钛合金电解加工机理及关键工艺研究[D]. 天津: 天津大学材料科学与工程学院, 2018.
- [42] 彭婧, 贾明浩, 孟军. 混气电解加工探讨[J]. *机械*, 2010, 37(5): 59–62.
- [43] 秦鹏, 徐正扬, 周耀武, 等. 含气率对钛合金 TC4 混气电解加工特性的影响[J]. *电加工与模具*, 2017(2): 33–39.

Research progress on pitting mechanism for electrochemical machining of titanium alloys

LI Haiyang, ZHAN Zhongwei*, LUO Chen, SUN Zhihua

AECC Key Laboratory of Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China

Abstract Electrochemical machining is usually used to shape titanium and titanium alloys because it has high efficiency and great capability to manufacture thin-walled and special-shaped components. However, the passive film and formation of pitting corrosion on both workpiece surface and the non-machined part are the main drawbacks when the machining uses low working electric currents. Therefore, research on pits initiation, pits growth and pits control during electrochemical machining is in great need. This paper reviews the research progress on cause, prevention, and control of pitting corrosion of titanium alloys during electrochemical machining. Meanwhile, the advantages and weaknesses of each strategy are well illustrated. The research trend in pitting corrosion for electrochemical machining of titanium is also presented.

Keywords Titanium; electrochemical machining; pitting corrosion; suppression method ●



(责任编辑 王丽娜)