

電化學加工

張裕祺

前言

通常機械加工 (mechanical machining) 大多是利用較硬材料將較軟的工件，在適當作業條件配合下，削製成所欲形狀。但是隨著工業的進展，為迎合特殊用途的需求，各種具特殊物理性質的材料乃不斷的被開發出來。譬如航太工業就往往用及具極高硬度及強度且並能耐高溫的超合金材料，而這些材料又往往須具甚特殊的形狀。傳統的機械加工方法在這些場合的應用日益困難，於是各種所謂非傳統的金屬加工方法，諸如超音波加工 (ultrasonic machining)、放電加工 (electrical discharge machining)、電子束加工 (electron beam machining)、雷射加工 (laser beam machining)、電漿加工 (plasma arc machining)、離子束加工 (ion beam machining)、電解研磨 (electrochemical grinding)、電解磨光 (electropolishing)、電化學加工 (electrochemical machining) 等等，乃漸發展，並為業界採用。

基本上電化學加工 (簡稱 ECM) 係藉控制陽極溶解程序，將金屬工件表面層原子逐層移除，以製成所欲形狀；其可應用於各種硬度及強度的金屬之加工，並可將工件製成任何所需的形狀。本文爰就此在工業界應用已有一段時日的特殊加工方式做個簡要介紹。

電化學加工原理

電化學加工是利用電解作用，將金屬工件當陽極，在適當形狀工具電極 (亦即陰極) 配合下，加工成所需的形狀。通常在操作中陰極並不會耗損，

且可使用較軟的金屬；而加工的進行係依電化學溶解的原理，不會受到待加工工件的硬度、強度所影響。

電化學加工操作之金屬移除速率可利用法拉第電解定律 (Faraday's laws) 推求，即

$$m = \frac{M I t}{Z F} \dots\dots\dots (1)$$

式中 m 表在電流 I 通過時間為 t 時，由電化學加工所移除的工件質量； M 為金屬的原子量， Z 為其價數。通常亦稱 " M/ZF " 為陽極金屬的電化學當量 (electrochemical equivalent)，其中 F 是為法拉第常數。法拉第定律除可用於計算陽極金屬工件的溶解速率外，亦可用於推求在陰極所釋出氣體的速率。譬如說在操作中以鎳為陽極而以鋼為陰極，則鎳將溶解而形成氫氧化鎳，而在陰極則有氫氣釋出。因為電解過程中陰極僅發生氣體釋放反應，故其形狀可保持不變；而陽極則是依電化學反應方式被溶解，因此亦不會受到陽極工件的硬度或其它機械性質所影響。

一般來說電化學加工中陽極金屬的移除速率須達 $16.4 \text{ cm}^3/\text{min}$ 以上才具實用化價值，而基於操作安全的考慮，電解所用電壓大約在 $10 \sim 20$ 伏特 (指直流電的情形)。氯化鈉水溶液是常用的電解質，就重量百分率為 20% 的 NaCl 溶液言，在約 20°C 的比電導約為 $0.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，而通常操作電流密度約須 $160 \text{ A}/\text{cm}^2$ 以上才可和普通機械加工方法的金屬移除速率相當，準此可知在此高電流密度之下操作時，必須盡可能縮短工件陽極和工具陰極之間的距離，才可使電解質溶液內的歐姆損失 (IR losses) 減低至可接受的範圍，一般電極間距離約在 $0.005 \text{ cm} \sim 0.13 \text{ cm}$ 。由於加工中工件的金屬一直被移除，故必須適度推進陰極 (或陽極

), 使陽極和陰極間的距離為定值。一般陰極的推進速率約 1 mm/min 。須注意的事是, 若兩極間距離太長, 則因歐姆損失太大, 會導致電化學加工的終止; 又若在一定電流密度操作條件下, 電極推進速率太快, 則可能造成短路, 而導致工具電極的損壞。通常電化學加工機器皆有感測保護裝置, 當陰、陽極間的距離小於設定的安全間距時, 則電流可在 $10 \mu\text{s}$ 內中斷。導致短路毀損的另一可能是工件陽極有包攝物質 (inclusions) 存在, 其遂造成陽極突出情形, 從而促成操作異常。

電化學加工中在陽極所生成的金屬的氫氧化物, 以及在陰極所產生的氣體, 皆是絕緣體。若其積累在電極間, 則會促成電解質的比電導降低。另外由於電極間高電流密度的流通, 則依焦耳定律可推知當有熱量產生, 其可能促成電解質溶液的昇溫及沸騰, 從而發生操作異常。為維持電化學加工的正常作業, 避免溶液的昇溫及雜質的累積, 電解質溶液通常以甚高流速泵經電極間的甚窄距離。典型操作溫度約 $20 \sim 40^\circ\text{C}$, 電解液流速約 30 m/s 。

工程設計的考量

茲考慮圖1所示的兩個平行平板電極的電化學加工情形。假設固定電壓 V 作用於陰、陽兩電極, 而陰極以固定速率 f 推進, 則在任意時間 t 兩電極間的間距的時間變化率 (相對於陰極表面言) 為

$$\frac{dh}{dt} = \frac{Mi}{ZF\rho_a} - f \quad (2)$$

式中 i 表示電流密度 (即單位面積上所通過的電流), ρ_a 表示陽極金屬的密度。若電解質溶液的比電導為 K_e , 則由電化學的理論可推得其和作用電壓及電流密度的關係為

$$i = K_e \frac{V}{h} \quad (3)$$

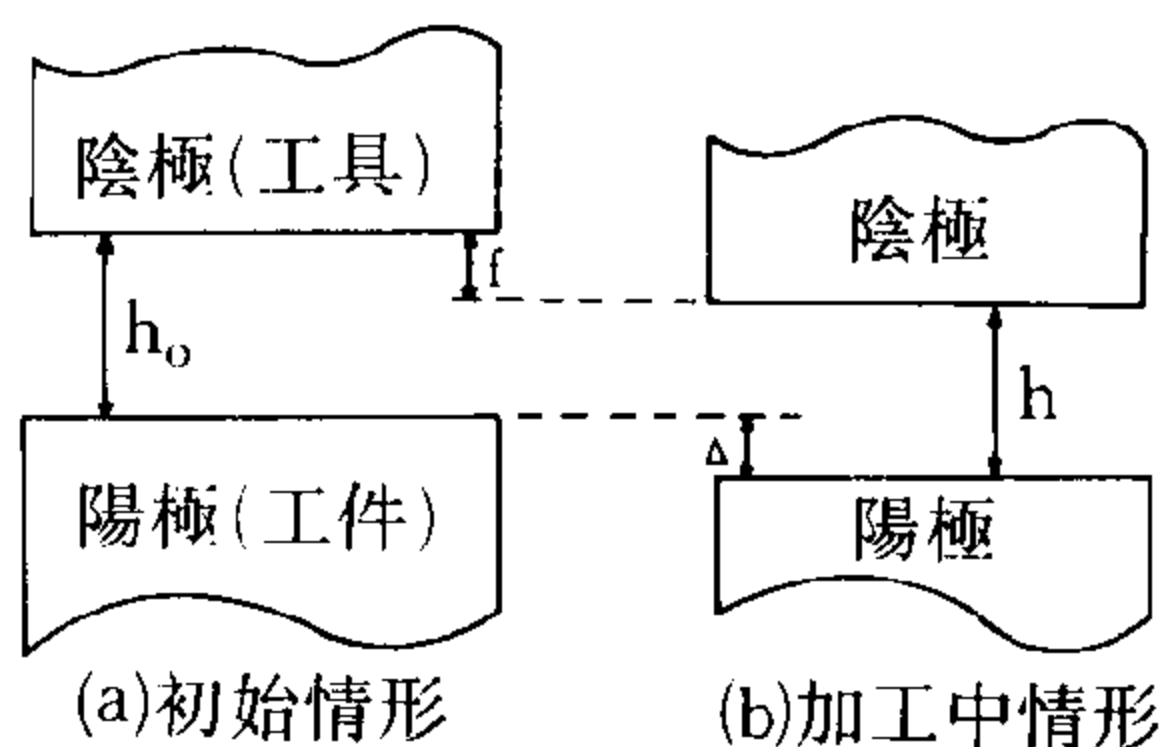


圖1 電化學加工操作分析

綜合式(2)及式(3)可得

$$\frac{dh}{dt} = \frac{MK_e V}{ZF\rho_a h} - f = \frac{B}{h} - f \quad (4)$$

此處 $B = MK_e / ZF\rho_a$ 為一常數。為簡化討論起見, 假定 K_e , ρ_a 皆為常數。因為開始時電極間相距為 h_0 , 故上列微分方程的解為

$$t = \frac{1}{f} (h_0 - h) + \frac{B}{f^2} \ln \left(\frac{h_0 - \frac{B}{f}}{h - \frac{B}{f}} \right) \quad (5)$$

因為在穩定態 (steady state) 操作時, $dh/dt = 0$, 所以相應於微分方程式(4)的兩電極間的平衡間距為

$$h_e = \frac{B}{f} = \frac{MK_e}{ZF\rho_a f} \quad (6)$$

準此式(5)可改寫為

$$t = \frac{1}{f} \left\{ (h_0 - h) + h_e \ln \left(\frac{h_0 - h_e}{h - h_e} \right) \right\} \quad (7)$$

這乃是代表工具陰極以固定速率 f 向工件陽極推進時, 兩電極間的間距和時間之間的關係式。因為 h_0 和 h_e 間的關係不外乎是 $h_0 > h_e$ 或 $h_0 < h_e$ 或 $h_0 = h_e$, 且當時間充分長時, 操作乃趨近於穩定平衡, 故推知在電化學加工操作中, 兩電極間距離 h 當隨時間的延長而漸近於 h_e , 即如圖2所示。

前面曾經提到電化學加工中會發生焦耳熱效應的問題, 現來予以簡要的解析。因為電解質溶液的電導度是溫度的函數, 故若熱效應導致沿陰、陽極間距之長度方向電解質溶液的溫度發生變化時, 則相應電導度在沿工件陽極面各處不同, 從而將造成各處金屬移除量不均的結果, 因而不能加工成所欲形狀。

茲令 F_e 、 ρ_e 、 R 分別代表單位時間電解質的體積流量、電解質的密度、電解質的電阻, 則在穩定態操作中之電阻 R 為

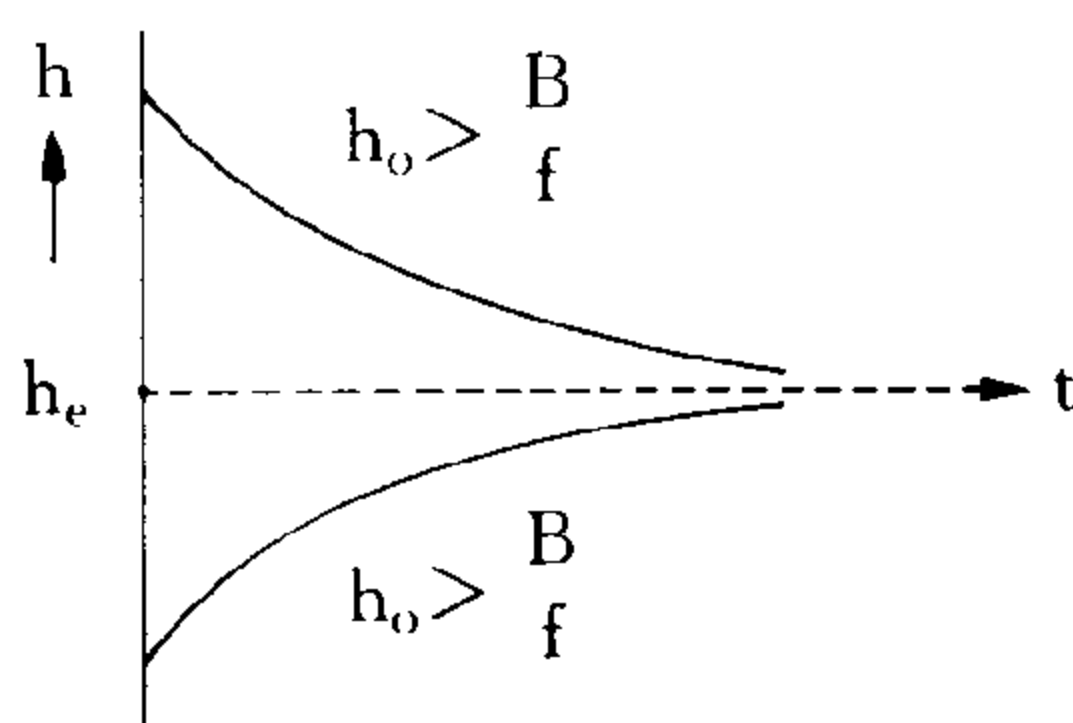


圖2 兩電極間距和時間的關係

$$R = \frac{h_e}{S \cdot K_e} \dots\dots\dots(8)$$

式中 S 為工件陽極的被加工面積。若全部焦耳效應的熱能皆用以加熱電解質溶液，並使其溫度上升 ΔT ，則依能量平衡可得

$$\Delta T = \frac{I^2 R}{J F_e \rho_e C_p} = i^2 \left(\frac{S h_e}{J F_e \rho_e C_p K_e} \right) \dots\dots\dots(9)$$

此處 C_p 表示電解質的比熱， J 表熱功當量。依上式可推知：提高電解質溶液的流量 F_e 及電導度 ρ_e ，皆可減少 ΔT 的值。在電化學加工中為避免在過熱點發生不均勻金屬移除的問題，一般 ΔT 須控制在 5°C 以下。

以上所推導的公式係假定陽極的金屬移除電流效率為 100 %、電解質流速充分快因而陰極產生的氣體不致發生干擾作用、過電位效應 (overvoltage effects) 可忽略因而歐姆定律可適用。但在實際操作中這些因素並非完全可以忽視的，因此必須應用輸送現象及電化學工程等方面的知識，輔以數學分析的技巧，對電化學加工製程進行詳實分析，才可確立實用的設計。

影響電流效率的因素

電化學加工時影響電流效率的因素甚多，因為其攸關金屬移除速率問題，故值得加以探討。通常操作電流、電解質溶液的流速、電解質種類、以及加工條件是主要的影響因素，茲就數種業經探究的電化學加工結果介紹如下。

鋁在低電流密度操作條件下，譬如約 25 A/cm^2 ，電流效率可達 100 %，但若操作電流密度提高到約 250 A/cm^2 ，則電流效率會降低到 85 ~ 90 %。這是因為提高電流密度時，陽極會發生副反應（譬如產生氧氣）所致。

鈦在氯化鈉電解質溶液中行電化學加工時，通常電流效率甚低，僅為 10 ~ 20 %。但是若改用含氟化物的混合電解質溶液來行加工，則可大大提高電流效率。這可能和氟能較有效破壞形成於鈦陽極表面的氧化物層有關。值的提及的是，鈦因質輕、強度高、且具甚佳抗蝕性能，廣用於航空引擎工業。

當電解質溶液流速過低時，則因無法迅速移除陽極溶解產物及陰極生成的氣體，易造成陰、陽極間不導電雜物的累積，輕則降低電解質溶液的導電

度，從而降低電流效率；嚴重則導致短路，而造成工件及工具電極的損壞。因此電化學加工機器的設計考慮之一即是如何而能維持充分的電解液流速，這在複雜形狀的加工中尤其是需要高度設計技巧的工作。

電解質的選擇

電化學加工一般以採用氯化鈉水溶液或硝酸鈉水溶液為主，偶而亦有用酸性電解液者。通常溶液的濃度約為 400 g/l ，密度約為 1100 kg/m^3 ，動黏度 (kinematic viscosity) 約為 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{S}$ ，操作溫度約 $18 \sim 40^\circ\text{C}$ 。因為電化學加工中由於電流流動的焦耳熱效應會促使電解液被加熱，所以操作溫度略高於室溫是較適當的。再者，實際操作經驗示明，若先將貯槽中的電解質溶液加熱至所須溫度，再泵送到工件電極和工具電極間的加工區，則加工控制較易達成。

氯化鈉電解質和硝酸鈉電解質對相同工件金屬言，呈現相當不同的電化學加工特性。譬如大部分的鋼鐵及鋁合金在氯化鈉溶液中行電化學加工時，其電流效率皆甚高（接近 100 %），且隨操作電流密度的提高，電流效率僅些許下降。但是若改用硝酸鈉電解質，則其雖在低電流密度時電流效率相當低，惟提高電流密度其電流效率相應上升，於達於一極大值（低於 100 %）後，即使再提高電流密度電流效率幾乎不增加。

雖然一般而言使用氯化鈉電解質在通常操作電流密度範圍，其具較高的電流效率，但實際操作中卻偏於使用硝酸鈉電解質，其原因是在硝酸鈉溶液中行電化學加工操作時，工件的尺寸精確度控制較易。

另外須提及的是，因為氯化鈉溶液具甚強的腐蝕性，故通常操作時要添加一些諸如硝酸鈉、亞硝酸鈉、胺類化合物等抑制劑，此外亦有使用檸檬酸等錯化物者。目前亦有甚多研究使用適當添加劑以減少氯化鈉溶液內的迷失電流 (stray current) 所造成的過度金屬移除問題，期使工件尺寸精確控制程度得以提高。

濃度約 5 % 的鹽酸溶液是細孔鑽通時常用的電解質，因為酸性電解質可將反應生成的金屬氫氧化物溶解，故有利用操作。這類電解質的電流效率約

為 100 %。雖然另一種氯酸鈉 (NaClO_3) 電解質具有甚佳精確控制工件尺寸的特性，但基於可燃爆的考慮，工業界並未廣予採用。

工件表面磨光的考量

電解質除顯著影響電化學加工之金屬移除速率外，亦會影響到工件表面的品質。因為任何會影響到電流分佈 (current distribution) 的因素皆會影響到工件被加工時所得表面的品質，所以電化學加工首須確保通過電極間隙的電解液流動為均勻的。研究顯示電解液流速愈快，則所得工件表面粗糙程度愈小；而不穩定的流動，則會造成不良的表面磨光狀態。

因為電化學加工係藉陽極腐蝕一個原子接一個原子將工件金屬移除，程序的本質具隨機性，而由金屬學理論知不同結晶面的電化學溶解速率不同，故知雖不能達成絕對平面的加工結果，但表面平整程度可控制得相當良好。譬如不銹鋼、鋼鐵、鋁合金等工件在氯化鈉電解質中，經電化學加工所得表面粗糙程度可控制在 $1\ \mu\text{m}$ 以下。

有些金屬在特定電解質溶液中會在表面形成防護膜，其對電化學加工的成品表面磨光狀態有不同的影響。譬如含鋁合金在氯化鈉電解質中欲得到良好的磨光表面（曾有報導所得表面粗糙度在 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下），則形成氧化鋁膜於工作表面是先決條件，雖然造成此結果的機構 (mechanism) 迄今仍未明。但如鈦在氯化鈉或硝酸鈉電解質中，皆因所形成的氧化物膜具高度鈍化特性 (passiveness)，遂使電化學加工操作不易進行。又因須甚高作用電壓（約 50 伏特）才可破除此氧化物膜，而破除點並非均勻發生在整個工件表面，因此會在金屬表面發生深度晶界 (grain boundary) 浸蝕，從而得不到良好的表面磨光結果。

不銹鋼或鋁等金屬在氯化鈉電解質中行電化學加工時，在工件表面有時會發生穿孔蝕 (pitting) 的現象，這是因為氯離子侵襲其等的保護膜，造成不均勻的破裂點，從而氣體自此等場合逸出的結果。

操作電流密度亦會影響到工件表面磨光狀態。

譬如鋁在 HCl 溶液中行電化學加工時，當操作電流密度由 $8\ \text{A}/\text{cm}^2$ 提高到 $19\ \text{A}/\text{cm}^2$ ，但電解液流速保持固定，則可見到工件表面由粗糙的蝕刻狀態轉變成極佳的磨光狀態。一般隨操作電流密度的提高，所得工件皆具較平滑的磨光結果。

電化學加工的應用與發展

目前電化學加工的主要應用領域有：

1. 表面平整處理 (deburring)

譬如欲得平整的表面時，則可使用平面陰極平行置放於粗糙陽極工件的對立側，此時因工件不規則表面的峯處電流密度高於谷底處，其乃優先被溶除，從而可得平整表面。

2. 鑽孔處理 (hole-drilling)

這是應用甚久的技術，其法為使用管狀電極作工具陰極，電解質由陰極管電極內徑泵入，流入加工間隙中，然後沿工具陰極的外壁和因電化學溶解所成孔之間的餘隙流出。

3. 加工成形處理 (ECM shaping)

藉著維持工件陽極和工具陰極間固定的平衡間距，可將工件加工處理成所欲的三度空間形狀。通常為達成精確控制工件尺寸的目的，一般皆採用硝酸鈉電解質進行操作。

電化學加工利用高速電化學陽極溶解的原理，可將堅硬金屬磨光、製成所欲形狀，且不會造成工具（即陰極）的損壞，而且可方便地利用簡單的電解質水溶液執行，這些是其優點。

多年來電化學加工機器的設計及控制系統，隨著科技的發展已有長足的改進，使操作更方便，控制更精確，這些皆有利於其被廣泛的採用。今後欲更進一步改進，則必對高電流密度及高電解液流速下的電化學程序有更清楚的瞭解，才能達成目標。

工具電極的設計必須和電解液的流動及金屬的移除相輔，才可達到最適設計的要求，而這些亦有賴於電化學工程、數學模擬等的應用和配合。這說明工程技術和基本研究應是相輔相成。

新型不易用傳統方法加工的合金材料，隨著科技的發展及新用途的試探迄今不斷的被推出，這說明電化學加工的應用前途應是很光明的。

（張先生現任淡江大學化工系副教授）