軟鋼の交流による電解研磨について*

田 中 晃**

Akira Tanaka: On the Electrolytic Polishing of Mild Steel by Alternating Current.

Some experiments on the electrolytic polishing of mild steel by alternating current (100 volts, 50 cycles) were performed to obtain the mirror-like surfaces and also the losses of weight due to the polishing and the irregularities of the polished surfaces were compared with the case of the polishing by direct current. In this experiment, the mixed solution of 90 per cent by volume of phosphoric acid of Sp. gr. 1.75 and 10 per cent by volume of sulphuric acid of Sp. gr. 1.84 was mainly used as the electrolyte, and the carbon plate was used as the opposite pole.

The results of this experiments are summarized as follows: (1) It appears possible that the surfaces of mild steels are polished by alternating current only below the solution temperature of 60° and the best polished surface is obtained under the condition which is the current density of about 200 Amp/dm steel surface, and the solution temperature of 45° (2) There are no

** 千葉大學工學部

* 1951年4月本會東京大會に發表

appreciable differences in the microscopic appearances of the both surfaces which are polished by alternating current and by direct current. However, the polished surfaces by direct current show a tendency to increase the surface pitting. To avoid the surface pitting, it is effective to have the iron ions in the electrolyte about 1.5 g/L. (3) Although the loss of weight due to the polishing by alternating current is greater than by direct current, the surfaces by the latter are flat and highly polished. Therefore, it seems that the projecting parts of the steel surface are more selectively soluble in the case of direct current than in the other case.

(Received September 18, 1951)

I. 緒 言

電解研磨は特殊溶液中において被研磨金属を陽極として研磨をなす方法であるが、1935年に佛國の P. A. Jacquet によつて発見せられて以來急速な進歩を遂げた。その後或る種の金属および合金については電源として交流をも利用出来ることが判明した。これには日根氏の極板の表面生成物の整流作用による方法、および純然たる交流による方法があり、前者は原理的には半波整流による直流研磨であると思われる。交流による電解研磨は直流の場合に比し電源が容易に得られるという利點がある。鋼の交流による電解研磨は田島博士によつて発見⁽¹⁾せられ、工業的にも一部に採用せられているが、その報告は比較的少く、かつ利用についてはなお多くの問題があるように思われる。よつて著者は東京工業大學精密機械研究所において田中實博士の御援助と御指導によつて、交流による軟鋼の電解研磨試験を行い、直流を用いた場合と比較検討した。

II. 試験片および電解液

試験片としては市販の軟鋼板を用い、これを長さ 50 mm、巾 10 mm、厚さ 0.5 mm の片状とし、何れも表面をエメリー紙 02 まで仕上げた。電解液としては H_3PO_4 (比重 1.75) 90% H_2SO_4 (比重 1.84) 10% (容積%) の混合溶液を用いたが、別に H_3PO_4 (比重 1.75) 溶液についても若干の試験を行つた。本報告中特にことわりのない限り H_2SO_4 10% を含む溶液による結果である。この液は H_3PO_4 を攪拌しつゝ H_2SO_4 を加えれば著しい發熱もなくたゞちに使用に供することが出来、かつ相當の長時間にわたつて使用出来る。たゞし後述の如く研磨面は多くの電解研磨液と同じく若干の鐵イオンが存在する方がよい結果をうる。

III. 試験装置

試験装置は Fig. 1 (a) に示す如きものである。圖中の番號及記號は①試験片、②對極 (炭素板)、③電解液、④溫度計、⑤恒温槽、⑥⑦可動抵抗器、⑧スイッチ、⑨電熱器 (V) 電壓計、⑩電流計である。

試験片は對極と約 40 mm 隔てゝ平行垂直に設置し、研磨面積を $10 \times 10 \text{ mm}^2$ とし、液中に浸る他の部分をラッカーにて覆つた。對極には炭素板を用いその液中の面積は片面約 $40 \times 50 \text{ mm}^2$ である。

直流を用いた場合の試験は Fig. 1 (b) の如きセレンによる整流回路にて全波整流を行い、これと並列に電池を接

A.C. 100V or D.C. 90V.

Fig. 1

續した。交流電源としては 100 V 50 $\sim$ 電燈線を用いこれを直接電源とした。

IV. 試験結果

1. 交流による研磨可能な電流密度範囲

以上の試験装置において液を攪拌せずに徐々に試験片の交流密度を上昇せしめた場合、電流-電壓曲線に水平部が現われる。すなわち電流密度が増加しないにもかかわらず電圧の急激な上昇が認められる。これが電解液の温度によつて著しく變化することを認めたので、各種の温度に対する同關係を測定した結果は Fig. 2 の如くである。

Fig. 2

圖は 15°, 30°, 45°, 60°, 65°, 70° および 75° に對する電流-電壓の關係を示しているが、65° 以上の液温では水平部分は現われない。その他の曲線の水平部分は研磨電流密度の下限を示すものであつて、それぞれ 15° で 12 A/dm², 30° で 25 A/dm², 45° で 45 A/dm², 60° にて 70 A/dm² であり、これ以上の電流密度においては盛んにガスを發生して研磨が行われる。水平部以下の電流密度である

(1) 田島, 電氣化學, 14 (1946), 18.

と研磨されず表面は黒色の被膜で覆われ、ガスが附着している。これは後述の理由で水素ガスであると思われる。研磨域の上限は明瞭に認められないが、餘り高電流密度であると面が荒れるので、 300 A/dm^2 程度以下が適當と思われる。

65° 以上の液温においては試験片を液中に浸したのみで、すなわち無電流にても盛んにガスを発生し、研磨は相當の高電流密度の場合であつても行われなかつた。この温度は純化學的溶解が起る $61\sim 62^\circ$ 以上に相當する。 H_3PO_4 (比重 1.75) に対する同様の電流-電壓の關係は Fig. 3 の如くである。

Fig. 3

2. 溶解量

交流による電解研磨においては試験片が陽極となつた瞬間にのみ溶解が起ると考えられるので、溶解量を測定して、直流による場合と比較した。まづ液温により可成り溶解量が変わることが認められたので、液温を $15\sim 75^\circ$ において 15° 置きに一定とし、電流密度をそれぞれ 1 A/cm^2 , 2 A/cm^2 , 3 A/cm^2 の3種につき試験を行つた。時間は餘り短いと秤量による誤差が導入されるし、また長い場合には殊に高電流密度の場合に液温の變化が起るので、5分間とし、研磨の前後における試験片の重量を化學天秤にて秤量し、その差を以て溶解量とした。その測定結果を Fig. 4 に示した。圖中 I, II, III はそれぞれ交流による 1 A/cm^2 , 2 A/cm^2 , 3 A/cm^2 に対する溶解量であり、I', II', III' はそれぞれ直流 1 A/cm^2 , 2 A/cm^2 , 3 A/cm^2 に対する溶解

交流においては、溶解に與かるのは平均直流電流であるから通電した電氣量の半分をさらに波形率で割つた値が溶解に關與する。オシログラフによつて電流波形を驗するに電流-電壓の關係に不働態化現象が現われるため波形には不働態現象は見られず正弦波形となる。従つて等しい電流によつて直流および交流で電解すれば交流の場合には直流の場合の $1/2 \times 1/1.11$ の電氣量によつて溶解が起ることとなるにも拘らずなお若干多い溶解量を示すことは Fig. 4 に見られる通りである。

電流-電壓曲線の水平部以下の電流密度、たとえば 30° , 45° のそれぞれ 0.2 A/cm^2 の電流密度にて電解するに

Fig. 4

1 cm^2 につき 5 分間にそれぞれ 7.8 mg 、また 60° , 0.5 A では同一面積、同一時間に 19.5 mg の溶解量が測定された。これ等の數値はそれぞれの平均直流電流によつて鐵が 2 價のイオンとして溶出し、かつ 100% の電流効率を示している。鐵は還元性ガス中においては 2 價として反應するからこの時表面に附着しているガスは水素ガスであると思われる。

3. 研磨面の状態

各種の液温および電流密度において研磨した面を顯微鏡および表面検査機によつて調べた結果は次の如くである。

研磨面の顯微鏡寫眞を Photo. 1 及び Photo. 2 に示した。

Photo. 1

量である。なお I' は交流を用い、電解液として H_3PO_4 (比重 1.75) を用いた場合 1 A/cm^2 に対する溶解量である。この結果によると、同一組成の液で電解した場合、

Photo. 1 は交流電解によるもので A は 30° 2 A/cm^2 30 sec B は 45° 1 A/cm^2 1 min, C は 45° 2 A/cm^2 30 sec, D は 45° 2 A/cm^2 15 sec それぞれ研磨したもので著しい變化は認め

られないが D は肉眼による観察によれば未だ光輝面とはならず研磨時間が不足である。また著者の経験によれば 50° 以上の液温では研磨後の水洗、乾燥の際変色が起り易

Photo. 2

いので 45° 以下が適当と思われる。Photo. 2 は直流電解によるもので A は 30° 2 A/cm² 30 sec, B は 45° 2 A/cm² 30 sec の研磨面で B は特に変色が甚だしい。顕微鏡による観察の結果は交流および直流で特に変化はないが、直流電解の方が pitting が起り易い。pitting は交流では起り難く、起つたとしても直流の場合に比し小さいのが常である。pitting に関しては液中における鉄イオンが非常に関係する。この試験においては鉄が約 1.5 g/L 溶解した場合には餘り起らなくなつた。寫眞の試料は電解液中に鉄イオンが約 1.5 g/L 溶解している時研磨したものである。直流電解による Photo. 2A においては明らかに多くの pit が認められるしまた B においても同様のことが認められる。

上記の試験片の表面を日本光學製觸針式表面検査機によつて試験した結果は Photo. 3 の如くである。A~D は Photo. 1A~D に相當するもので、E および F は Photo. 2, A および B にそれぞれ相當するものである。これらの寫眞は何れも水平方向に 50 倍、垂直方向に 500 倍の倍率で示されている。この結果によると直流電解による面はほとんど平滑であるが、交流によるものは未だエメリー紙による凹凸が残っているものと思われる。しかし交流によるものは直流によるものより溶解量は多いのであるから、結局交

流の場合には直流による電解研磨の機構として認められている凸部の選擇溶出が直流の場合程顯著に行われないものと思われる。

Photo. 3

V. 結 言

以上の結論として軟鋼の H₃PO₄-10% H₂SO₄ 溶液による交流を用いた電解研磨において次のことが判つた。

- (1) 不働態化する温度範囲においてのみ研磨が可能で、かつ研磨には分解電圧以上に相當する電流密度が必要である。
- (2) 溶解量は直流を用いた場合よりも多い。
- (3) 最も適した研磨條件は液温 45°, 電流密度 100~200 A/dm² 程度である。
- (4) pitting 防止のため 1.5 g/L 程度の鉄イオンが必要である。
- (5) 被研磨面の凸部の選擇溶出は直流の場合程著しくない。

本試験は終始田中實博士の御指導を辱うした。茲に深甚なる感謝の意を表する。