超硬合金の電解加工に関する基礎的研究 (第3報)*

—定電流電解における特性—

菅 沼 栄 —**

Fundamental Studies on Electrochemical Machining of Cemented Carbide Alloy (3rd Report)

Eiichi SUGANUMA

In this 3rd report an experimental investigation was carried out on the anodic behaviour of cemented carbide alloy in sodium nitrate solution with the view of studying the laws covering its passivation by the galvanostatic technique in contrast to the previous two papers treated under potentiostatic condition. An abrupt decrease in current density on the current-time curves in the potentiostatic experiment manifests the passivation of the electrode. It is shown that the quantity of electricity required to initiate such passivation is almost equal to that required to rise rapidly the anode potential for the galvanostatic electrolysis. Certain quantitative characteristics of the passivation of the alloy K 20 are obtained from the variation in the electrode potential with time. The observed transition time-current density curves fit well the theoretical relationship derived by Sand. The following two relations are found to hold between current density i and transition time τ : $i\tau^{1/2}=0.11$ for current densities below about 0.06 A/cm^2 and $i\tau^{1/2}=3.0$ for current densities above about 0.2 A/cm^2 . It is suggested that these relationships correspond to build up the concentrated precipitation products of oxidized cobalt and tungsten trioxide on the anode surface respectively. The influence of pH of solution on the potential rise and the periodic fluctuation of potential that can be observed at particular value of current density have also been investigated.

1. 緒 言

超硬合金の定電圧電解において、WC成分を比較的多く含むK 20などの合金では、電解開始後に電流の急速な低下が生じ、溶解の進行が困難となる。これは電極近傍におけるWCの電解生成物の濃度が増し、これが抵抗となり、超硬合金の定常的な電解を妨げる結果であることが推論された¹⁾。

この電解生成物の濃度の増加や化学反応による溶解作用について、さらに定量的な知見を得ることを目的に、本報では定電流電解の立場からの検討を加えた。定電流電解における試料電位の時間的変化を測定し、これを手がかりに超硬合金の電解溶出現象および不働態現象について考察した。

2. 実験方法

実験装置の概要を図1に示す。電解槽など主要な点は既報¹⁾²⁾に述べたものと同一である。電解液は NaNO_3 および市販の電解塩E-15の各 100 g/l 液である。超硬

合金試料はK 20およびK 40で、その大きさは $13 \times 13 \times 80 \text{ mm}^3$ および $5 \times 5 \times 25 \text{ mm}^3$ である。K 40を電頭検鏡およびCoの溶解深さの評価に用いた外は、すべてK 20に関する実験である。

定電流電源は日亜製の5 A/25 Vを用いた。試料電位の測定は、飽和甘こう電極に対して行った。短時間に生ずる過渡現象の測定には、記録計による測定とオシロスコープによる写真撮影を併用した。

3. 実験結果および考察

3.1 定電流電解における試料電位の変化

超硬合金K 20を NaNO_3 電解液中で定電流電解したときの照合電極に対する試料電位を測定すると、図2に示すように、ある時間 τ 後に急激な上昇が観察された。この時間 τ を遷移時間とよぶ。 τ は電流密度によって異

図1 実験装置の概要

* 原稿受付 昭和53年4月22日。昭和51年度精機学会春季大会学術講演会（昭和51年4月4日）にて発表。

** 正会員 山形工業試験場（山形市銅町1-2-30）

図2 試料電位の変化の例

図3 定電圧電解における電流の時間的変化の例

なる。4 A/cm² では0.85 sであるが、電流密度が小さくなるにつれて次第に大きくなる。しかし0.207 A/cm² では2 hの電解によっても電位上昇が生じない。0.05 A/cm² をすぎて、さらに電流密度が小さくなると再び電位上昇が現れてくる。

定電流電解は、試料-対極間に常に一定の電流が流れる仕組である。試料電位の上昇はこの一定電流を確保するために、より高い極間電圧を要することになり、これは試料-対極間の抵抗の増加を意味する。

定電圧電解における電流の時間的変化は既報¹⁾ で調べた。6 Vにおける例を図3に示す。この図において減少する電流がほぼ一定値になるまでの通過電気量を求めると、 $Q_p = \int_0^{\tau_a} i dt = 25 \text{ C}$ である。一方このときの電圧印加時の初期電流に近い0.61 A/cm² で定電流電解したときの、電位上昇時までの通過電気量は、 $Q_g = \tau i = 26 \text{ C}$ である。4 Vについて同様な比較を行うと、 $Q_p = Q_g = 59 \text{ C}$ である。これらのことから、 $Q_p \approx Q_g$ であることがわかる。このように、定電圧電解における Q_p と定電流電解に

図4 電流密度と遷移時間および通過電気量との関係

図5 電流密度と試料電位との関係

における Q_g がほぼ同じ値を示すことは、定電流電解における試料電位の上昇と定電圧電解における電流低下とが、電極-電解液境界におけるある反応現象の両側面を示しているものと考えられる。

図2に示したような遷移時間 τ と電流密度 i との関係を種々の電流密度について測定し、その結果を両対数座標上に表したものが図4である。電位上昇の生じない電流密度域0.2~0.06 A/cm²を境にして、 τ - i 関係は低電流密度域の τ_1 と高電流密度域の τ_2 の二つの関係に区別される。このことは低電流密度域の試料電位の立上がりが高電流密度域のそれとは、その電気化学的反応の内容が異なるものであることを示している。

この点を検討するために、電流密度と初期の試料電位(白丸)および上昇後の電位(黒丸)との関係をしらべたものが図5である。低電流密度域では上昇後の電位は1 V付近にあり、電位上昇のない電流密度に対応している試料電位の範囲は1.1~1.6 Vである。

(a) 電解7min24s後 (図2のM₁相当)(b) 電解10min7s後 (図2のM₂相当)図6 超硬合金K 20の定電流電解 ($i=0.06 \text{ A/cm}^2$) 後の表面の走査電顕写真

先の研究³⁾で明らかにされたように、超硬合金の定電位電解では試料電位 0.8 V 付近まではCo成分だけの選択溶解が行われ、水の分解電位以上ではじめてWCやTiCなどの炭化物類の電解が行われている。したがって初期電位の値が 1 V 以下の電位域にある τ_1 で示されている電位上昇はCoの電解に関係した現象であり、電流密度 0.2 A/cm^2 以上に対応する 1.6 V 以上の電位域にある τ_2 が炭化物類の電解に関係したものであることが理解される。

この考えは、電解面の観察により確認された。図6は鏡面仕上げをした超硬合金K 40を 0.06 A/cm^2 で定電流電解したときの表面状態である。このときの τ_1 は6min 48sである。(a)は図2のM₁、(b)はM₂に相当する時間までそれぞれ電解した面である。M₁では角ばっているWC粒子の表面に微細な付着物が見られる。M₂ではWCの電解生成物が存在し、WCの電解溶出が始まっていることを示している。肉眼による観察では、M₁までの電解面には虹面模様がみられ、M₂では鏡面の輝きが失われている。

低電位域の電位上昇についてはじめに考察する。この領域ではCoの溶解反応：

が行われている³⁾。この反応が何らかの理由で進行しなくなると、常に一定の電流を保持する電解では、このために必要な電子は水の酸化反応によって供給されることになり、試料電位が水の分解電圧である 1.2 V 付近まで急激に上昇する。

反応(1)が進行しなくなる理由として、試料極の表面層近傍のCo成分の欠乏あるいは電極表面上での電解生成物による被膜の形成がまず考えられる。しかし試料電位の上昇後、ある時間電解を中止し再び同じ定電流電解を行うと、電位はもとの値にもどり再び前と同様な試料電位の立上がりが見れる。このことからCo成分の欠乏

による可能性は考えにくい。

いま電位の立上がりまでに通過した電気量 Q_g がすべて反応(1)のために使われたとすると、 Q_g を用いて久保田の提示した式⁴⁾に従って脱コバルト層の深さ d を求めることができる。これを試料K 40について試みた結果、 $i=0.038 \text{ A/cm}^2$ で $d=3.4 \mu\text{m}$ 、 $i=0.060 \text{ A/cm}^2$ で $d=1.4 \mu\text{m}$ となり、電流密度したがって試料電位の小さい方で脱コバルト層が深いという結果になる。試料電位が高ければ、それだけCoの溶解に対する駆動力が大きくなると考えられるから、この結果の解釈は困難である。さらに実際には $100 \mu\text{m}$ 程度の脱コバルト層の形成があること⁴⁾を考慮に入れると、脱コバルト層が $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の深さで止まることはWC粒子の大きさと同程度、つまりWCの第1層程度であることになるが、これも理解しにくいことである。

次に電解生成物による被膜の形成に起因する電位上昇を検討する。溶解したCoがすべて被膜の形成に使われて、ある一定の厚さの被膜ができたとき、電位上昇が生ずるとすれば、種々の電流密度における Q_g はほぼ一定の値になるはずである。この点を検証するために、図4の τ_1 と i とから求めた Q_1 （以下の文では定電流電解を示す添字 g を省略する）を再び電流密度の関数として示したものが図4の黒丸と破線で示した直線である。 Q_1 の値は電流密度が大きくなるにつれて小さくなっている。このことは試料表面近傍に存在している溶解した金属イオンの濃度がある限界の濃度 c^* を超えて増加すると、はじめて不溶性の電解生成物のバリヤが形成されることを示している。

高電流密度域の τ_2 は、酸素発生域を超えた電位で生じている現象である。この領域ではCoの溶解に加えて炭化物類の溶解、K 20の場合には前報²⁾でしらべたようなWCの次の溶解反応：

が主として行われている。このときの電解生成物 WO_3 は沈澱性のものであるが、水溶液中では次の反応：

により溶解する⁵⁾。

電位上昇のない電流密度域では、相当する試料電位がすでに炭化物類の溶解電位に達しているの、電気化学的反応(1)と(2)が並行的に起こる。このとき τ_2 に相当する試料電位の上昇がないことは反応(2)と反応(3)の速度がバランスされて、超硬合金の全体的な溶解反応が定常的に進行しているためである。定電圧電解で電流低下後はほぼ一定になったときの電流密度の値はこの範囲内にある。

電流密度がこの範囲を超えて増加すると、反応(2) > 反応(3)の状態が生じ、電極表面近傍に WO_3 の蓄積が始まると考えられる。これにより反応(2)が押さえられて、定電流の保持に必要な電子の供給は水の酸化反応：

により行われることになる。このために試料電位は反応(4)が生ずる電位にまで上昇する。このことは陽極に白金板を用いた実験によって確認された。この電位上昇に対応する定電圧電解における挙動が電流の低下である。

このように図4に示した τ - i 関係の2本の直線は、電流密度の値によってそれぞれ内容の異なる電気化学的反応を表している。しかしその直線の勾配を評価してみると同じ形の関係式に支配されることがわかる。

図4から Q_1 および Q_2 と i との間には A および m を定数として次の関係式

$$Q = Ai^{-m} \quad (5)$$

が仮定される。直線の勾配から求めた m は、 Q_1 および Q_2 に対してそれぞれ $m_1 = 1.1$ および $m_2 = 1.2$ 、すなわち

$$m_1 \doteq m_2 \doteq 1 \quad (6)$$

である。さらに $Q_1 = \tau_1 i$ および $Q_2 = \tau_2 i$ であることから、

$$\left. \begin{aligned} \tau_1 i^2 &= A_1 \\ \tau_2 i^2 &= A_2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

が成り立つことがわかる。

本実験は電解液を流動させない静止液中で行ったものであるから、溶出した金属イオンの移動は拡散によるものである。電解液中のイオンの拡散移動については、Fickの拡散方程式を解いた Sand の式が知られている⁶⁾⁷⁾。すなわち溶出したイオンの濃度 c は電極表面からの距離 x と時間 t との関数であり、定電流電解の条件では、

$$c(x, t) = c^0 + \frac{2it^{1/2}}{nF(\pi D)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$-\frac{ix}{nFD} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right) \quad (8)$$

で与えられる。ここで $c^0 = c(x, 0)$ 、 n は反応に関与した価電数、 F はファラデー定数、 D はイオンの拡散係数である。

電極面濃度の時間的変化はしたがって式(8)で $x=0$ とおいて得られる次式になる。

$$c(t) = c^0 + \frac{2i}{nF} \left(\frac{t}{\pi D}\right)^{1/2} \quad (9)$$

時刻 $t = \tau$ で、電極面上の濃度がある限度 $c(\tau) = c^*$ に達し、試料電位の急速な変化が生じたとすれば、電解開始前の液中の金属イオンの濃度 $c^0 = 0$ であるから、この時刻 τ は、式(9)から

$$\tau = \frac{\pi}{4} D \left(\frac{nF}{i} c^*\right)^2 \quad (10)$$

として求められる。すなわち τ と i との間には、

$$\tau i^2 = \text{const} \quad (11)$$

の関係が成り立つ。これは先に実験的に求めた式(7)の関係である。これから式(7)の定数 A は反応に関係した電気化学的パラメータにより表すことができる。図4から $A_1 = 1.3 \times 10^{-2}$ および $A_2 = 9.0$ が得られるから、式(10)を用いて液中の金属イオンの濃度 c^* を求めることができる。

まず Co 成分の溶解に関する反応(1)について c_1^* を求めると、 $n=2$ 、 $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ として、 $c_1^* = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ が得られる。このとき表面被膜をつくる Co の不溶性物質については、Co の陽極溶解に関する Göhr⁸⁾ や Cowling⁹⁾ の研究を参照して推測すると、次のように考えられる。反応(1)により溶解した Co^{2+} はまず Co $(\text{NO}_3)_2$ となるが、加水分解して $\text{Co}(\text{OH})_2$ の形をとる。次にこれがさらに以下の反応：

により不溶性被膜を形成するものと思われる。

次に WC の溶解反応(2)について、 $n=9$ とし同様に c_2^* を求めると $c_2^* = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ が得られる。この値の妥当性は次のことから検証される。 WO_3 の溶解は溶液の pH に依存し図7のように示される⁵⁾。実験液の pH は 5.6 である。これに相当する溶解限度を求めると、 10^{-3} mol/l である。これは上に求めた値に合致するものである。

3.2 試料電位の上昇に及ぼす溶液の pH の影響

前節で検討したように、超硬合金の電流密度約 2.1 A/cm^2 以上の定電流電解における試料電位の上昇は、電気化学的反応(2)と化学反応(3)との速度の差によるも

図7 WO₃の溶解に及ぼす pH の影響 (25°C)⁵⁾

図8 試料電位の上昇に及ぼす pH の影響

のである。さらに反応(3)は溶液の pH に依存している。この機構では、したがって OH⁻ の供給が支配因子と考えられるから、溶液の pH が試料電位の上昇に及ぼす影響を検討した。

NaNO₃ 100 g/l に HNO₃ および NaOH を添加して溶液の pH を 2, 4 および 12 に調整した液中における電流密度 0.24 A/cm² の定電流電解を行った。その結果を図 8 に示す。

pH 12 の溶液では OH⁻ の存在が十分に多いから、電位の上昇は生じないものと予測されたが、いずれの溶液中でも上昇が観察された。酸性が強い溶液ほど、短い時間で上昇が生じ、電位は大幅な低下を示さない。これに対し pH 12 の溶液中の試料電位は振動(細線部分)を示したのち、もとの電位にまで低下し、さらにある時間後に再び上昇する周期現象がみられた。

定電流電解における電位あるいは定電位電解における電流の振動現象は、多くの金属電極/電解液系について知られており、これらに関する Bonhoeffer および Franck らの研究が Vetter の著書¹⁰⁾ にまとめられている。また電解加工の分野では、NaClO₃ 液中の銅の電解で観察されている¹¹⁾。その周期(～15 s)に比べて、本実験で得られた中性溶液中の合金についての値はかなり大きい。

このような振動あるいは周期現象は、電極面の活性状態および不動態化の繰返しと密接に結びついている。

pH 12 の溶液でも、電極表面近傍では OH⁻ の供給が十分でなくなり、反応(2)＞反応(3)の状態に達して電位の上昇が起きる。反応(2)が押さえられることにより、沖合からの OH⁻ の供給が回復し、電極近傍に蓄積した WO₃ の WO₄²⁻ への溶解がすすみ電位が降下し、反応(2)と反応(3)のバランスがとりもどされる。

pH 12 の溶液中の試料電位の変化は、このような現象の繰返しに対応するものである。溶液の攪拌により最初の電位上昇までの時間 τ_2 は静止液の値に比べて大きくなるが、周期に対しての明らかな影響はみられない。しかし陽極試料の近傍に、例えば NaOH の 10% 水溶液を 0.3 cc/s の流量で滴下した場合、上昇後の電位は低く、周期も短くなる傾向がみられた。

3.3 試料電位の周期的変化

前節で述べた電位変化の周期現象は pH によるほかに、pH 6.9 の溶液においてもある値の電流密度において生ずることが知られたので、以下にこれを検討する。

電流密度 0.3 A/cm² のときの電解における試料電位の周期的変化を約 4 h にわたり測定した。この実験の目的の一つは、この周期の変化を超硬合金の電解現象の複雑さの一因である再現性の吟味の点からしらべることにある。0.3 A/cm² は τ_2 の生ずる最も小さい方の電流密度に属する。このときの電解液は、日本クリステンセン製の NaNO₃ を主成分とする E-15 塩の 100 g/l 液である。

試料電位は初め 2.5 V 付近にあるが、やがて上昇する。ピークに達した電位は次第に下降しはじめ、14 V 付近から瞬間的にもとの 2.5 V までもどる。このようなパルスの波形の時間的変化を、4 h 中に生じた 75 個の中から、代表的な 6 個を選んで図 9 に示す。図中の数字は生じたパルスの順序を示す。

パルスの出現が 10 個目を数えるころから、パルスに小さなリップルが生じてくる。このリップルは電解時間が長くなるにつれて次第に大きくなり、48 min 後には 5 V を超える大きさに達する。さらに時間が経過すると、電位上昇の開始からピークに達するまでの時間が長くなる傾向がみられる。この時間は第一のパルスの 15 s に対し、48 番目のそれは 35 s になっている。さらに時間が経過すると、71 番目のパルスにみられるように、二つの部分に区別されるようになる。

このような試料電位の変化を示すパルスの定性的性質を検討するため、次の諸量を定義した。図 10 に模型的に示したパルスにおいて、 t_d および t_p をそれぞれ溶解時間および不動態時間とし、さらにピーク電位 E_p と最初の電位 E_0 との差 $\Delta E = E_p - E_0$ をこの変化に要した時

図9 試料電位の周期的変化

間 Δt で除した $\Delta E/\Delta t$ を電位上昇速度とした。これらの特性量を 75 個のパルスについてしらべた結果を図 11 および図 12 に示す。

まず t_d については、全体として 34 番目にピークを持つとつ型の特性を示しており、その平均値は 109 s であるが、最初の値が 53 s であるのに対し、2 回目以降は 100 s 前後になり、最初が特別の値になっている。これは試料面から液中に落下する電解生成物の様子から観察すると、最初の電解生成物の形成は試料表面全域にわたりほぼ一様に行われるが、この薄片層状のものが表面から除去されたあとでは、表面のおうとつが大きくなり、電解生成物の蓄積が部分的になりやすいためと思われる。

t_p の値は t_d に比べて全体として変化が少ないが、63 回をすぎると 80~40 s の値を交互にとる振動がみられる。さらに $\Delta E/\Delta t$ の変化は t_d のそれとは逆の特性を示しており、 t_d が長いものほど $\Delta E/\Delta t$ が小さく、溶解時間が短くなると電位上昇が急速になる傾向がある。溶解時間が長くなるのは、電極近傍での WO_3 の蓄積が部分的に破壊されているためで、この状態ではしたがって電位上昇に要する時間が比較的に長くなる。

4. 結 言

NaNO_3 を主成分とする静止電解液中で超硬合金の定電流電解特性を検討したが、その結果をまとめると次のようである。

図10 試料電位のパルスの変化の特性値の定義

図11 長時間電解における溶解時間および不働状態時間の変化

図12 長時間電解における電位上昇速度の変化

- (1) 定電流電解において試料電位の上昇が観察された。上昇までの時間 τ は電流密度 i に関係し、電位上昇の生じない電流密度の範囲 $0.06 \sim 0.2 \text{ A/cm}^2$ を境にし、これよりも低電流密度域と高電流密度域に分けられる。それぞれの領域で、 a を定数として $i\tau^{1/2}=a$ の関係が成り立つ。
- (2) 低電流密度域では $i\tau^{1/2}=0.11$ が成り立ち、電位上昇はそれまで行われていた Co の 2 価の溶解が不溶性電解物の生成のため阻止され、水の電解に移行することに対応している。
- (3) 高電流密度域の試料電位の上昇は、WC の溶解反応とその電解生成物 WO_3 の WO_4^{2-} としての溶解反応との速度差に起因するもので、この領域では $i\tau^{1/2}=3.0$ が成り立つ。
- (4) 高電流密度域の試料電位の上昇は溶液の pH に依存し、酸性の強いものほど短時間で電位の上昇が生じ、アルカリ溶液では上昇した電位が再び低下し、さらにこれが繰返される周期現象が観察された。
- (5) この周期現象は試料表面の活性化と不働態化の繰返しに相当し、ある電流密度のところでは溶液の pH に無関係に生ずる。

謝 辞

本研究に対し御指導と御鞭撻を賜りました北海道大学工学部佐藤敏一教授ならびに東北大学工学部松井正己教

授に深甚な謝意を表します。

引用文献

- 1) 菅沼栄一: 超硬合金の電解加工に関する基礎的研究 (第1報), 精密機械, **44**, 4 (1978) 502.
- 2) 菅沼栄一: 超硬合金の電解加工に関する基礎的研究 (第2報), 精密機械, **44**, 8 (1978) 926.
- 3) 菅沼栄一: 超硬合金の電解研削面に関する研究, 精密機械, **34**, 7 (1968) 484.
- 4) 久保田 護: 超硬合金の電解過程と表面弱化層, 電気加工学会誌, **3**, 5 (1969) 40.
- 5) M. Pourbaix et al.: Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, (1963) 285.
- 6) B. B. Damaskin, (G. Mamantov): The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions, McGraw-Hill, N. Y., (1967) 4.
- 7) T. N. Anderson and H. Eyring: Principles of Electrode Kinetics, *Physical Chemistry*, Vol. IXA, *Electrochemistry*, H. Eyring et al. (ed.), Academic Press, N. Y., (1970) 278.
- 8) H. Göhr: Über anodisch Gebildete oxidische Deckschichten auf Kobalt in wässriger Lösung, I u. II, *Electrochimica Acta*, **11**, (1966) 827 u. 835.
- 9) R. D. Cowling and A. C. Riddiford: The Anodic Behaviour of Cobalt in Alkaline Solutions, *Electrochimica Acta*, **14**, (1969) 981.
- 10) K. J. Vetter: *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag, Berlin, (1961) 641.
- 11) J. Cooper et al.: Periodic Phenomena in Copper Dissolution at Constant Current, *Fundamentals of Electrochemical Machining*, C. L. Faust (ed.), The Electrochemical Soc., Princeton, (1971) 300.