 研 究

電解研磨における浴電圧と陽極表面状態†

松 本 誠 臣*

Effect of Bath Voltage on State of Anode Surface in Electropolishing Process

Studies on Electropolishing of Metals (Part 9)

Shigeomi MATSUMOTO*

In electrolytic polishing, it is very difficult to observe the behavior of anode, as higher current density and bath voltage than other electrolysis, such as electro-plating or electrolytic refining, are required for electropolishing, moreover the electrolyte has higher concentration and viscosity. In investigating conditions for electropolishing, therefore, the current-anode potential curve is not used, but is used in general the current-bath voltage curve.

Using the latter curve, the investigation to find out the optimum condition of electropolishing of various metals and alloys was carried out. The appearance of anode surface differs considerably depending on bath voltage.

In this paper the result of microscopic examination and roughness of quenched high carbon steel electropolished at various bath voltage in phosphoric acid-chromic acid bath and of macrographic analysis of electropolishing mechanism is reported as follows:

- 1) Polishing is not effective at 1 volt of bath voltage, and the roughness is the same before and after treatment.
- 2) At 2 volts, anode surface is covered with dark gray film of insoluble phosphate, and comparatively smooth that means thick film.
- 3) At 3 volts, the surface is aventurine with small, deep pits, which may be attributed to oxygen bubbles evolved on the anode surface, and sticking to it.
- 4) Current increases proportionally to voltage from 3 to 5 volts and large but shallow pits appear on the surface that means polishing becomes effective.
- 5) Between 5 and 6 volts, current does not increase with an increase of voltage, and to the smooth and glossy surface thus obtained, copper deposits little even in cupric sulfate solution which may be attributed to the fact that anode is covered uniformly with oxide film.
- 6) Over 6 volts, streaks appear on the anode surface.

1. 緒 論

各種電解における陽極の種々な挙動を追究するために、従来電極電位の測定、Flade 電位の測定など、いろいろな研究が行なわれているが、電解研磨においては、他の希薄水溶液中の電解、たとえば電気メッキ、電解精錬などの場合と異なり、その操作において比較的高い電圧、電流密度が要求され、かつ研磨液の濃度はきわめて

高く、大きな粘性を持っているため、その測定には種々な困難さが伴い、電解条件の他に浴の状態、槽の形状、陽極面、陰極面の状態などにより研磨効果は種々な影響を受ける。¹⁾ それゆえ電解研磨条件を見いだすためには、陽極電流密度—陽極電位曲線より決定するよりも、一般に工業的には陽極電流密度—浴電圧曲線上において、これを見いだす方法が行なわれている。著者もリン酸—クロム酸電解研磨浴において種々な金属材料の電解研磨条件を陽極電流密度—浴電圧曲線上より見い出してきた²⁾ が、この陽極電流密度—浴電圧曲線図における種々な浴電圧、陽極電流密度に対応する条件のもとで炭素鋼を電

† 金属材料の電解研磨に関する研究 (第9報)

* 武蔵工業大学 生産機械工学科 (東京都世田ヶ谷区玉川等々力町) Musashi Institute of Technology

第1表 試料の化学成分

JIS 4401

鋼 種	記 号	化 学 成 分				
		C	Si	Mn	P	S
炭素工具鋼第3種	SK3	1.00~1.10	0.35以下	0.50以下	0.03以下	0.030以下

不純物として Cu 0.30%, Ni 0.25%, Cr 0.20% をこえてはならない。

写真1 試料の組織写真×210

解研磨した場合の陽極表面状態を観察したところ、陽極電流密度—浴電圧曲線上において研摩条件を十分決定しうが、浴電圧の相異により陽極面がきわめて顕著な差を示すため、浴電圧の相異による陽極面状態について二三の考察を行なったことについて報告する。

2. 実験方法

2-1 試料の調整

実験に使用した材料は、多くの工具類に使用されている炭素工具鋼 (SK・3) を 800°C で 30 min 間加熱し、水中に急冷したものを、さらに 150°C にてヒズミ除去のために焼モドシを行なったものである。(第1表) そのカタサは RC: 66.5 ~ 67 の範囲にあり、組織は写真1に示したようにマルテンサイトで粒界にセメントライトが析出しているものである。

電解の前処理としては、AA-60番エメリー布で熱処理により生じた黒皮を完全に除去したのち、研摩所要面積 $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$ を残し、他の研摩浴中に浸セキされる部分を絶縁塗料 (フロンテックス) にて絶縁し、常法により脱脂、酸洗い後十分純水にて洗浄、研摩浴に浸セキ、電解を行なった。

2-2 研摩浴組成

実験に使用した浴組成は著者が従来炭素鋼、ステンレス鋼、銅合金、アルミニウム合金などの電解研摩に使用した、リン酸 (s.g.: 1.7) 100 cc に無水クロム酸 25g を添加したもので、使用に際し、浴を 100°C にいったん加熱、無水クロム酸を完全に溶解したのちに用いた。

電解槽としては 300 cc ビーカーを使用し、水浴に浸セキし、浴温度を調節しうるようにした。

使用電源はセレン整流器を用い、ポテンシオメーター方式にシュウ動抵抗器、電圧計、電流計および電極を結線し、浴電圧、電流密度を調節しうるようにした。

陰極は 18-8 ステンレス鋼を使用し、陽極との面積比は陽極面積/陰極面積 = 3/10 とし、極間距離を 3 cm に保ち、両極を平行に垂直に浴に浸セキした。

2-3 陽極電流密度—浴電圧曲線

浴の温度を $70 \pm 2^\circ\text{C}$ に保持し、シュウ動抵抗器により浴電圧を 0 より 1 V/min の速度にて漸次上昇させながら、各浴電圧に対する電流の値を電流計により求め、陽

極電流密度—浴電圧曲線を描いた。

2-4 電解条件

1 ~ 8 V の各浴電圧に対し、浴電圧を比較的一定に保ち*、一定の電流量を流して電解を行なった。すなわち通電後一定とする浴電圧よりわずかに高い電圧を両極に加え、陽極浸セキ通電後、ただちに所要浴電圧にシュウ動抵抗器で調節した。この時の浴温は $70 \pm 2^\circ\text{C}$ に維持したが、陽極試料は電解時に加熱されるため、陽極試料の温度は $70 \pm 5^\circ\text{C}$ くらいである。通電量は電解槽回路に電解時に流れる平均電流と電解時間の積で表わし、2, 5, 10, 20, 30 A/min の各種電流量について電解を行なった。

2-5 顕微鏡検査

電解後、試料陽極は直ちに塩素イオンを含まない冷流水で洗浄し、試料表面に粘着している電解液を完全に除去し、乾燥後表面を検鏡した。検鏡の位置は試料研摩面の中心部を採った。

試料の一部は 5% 硫酸銅水溶液に浸セキ、試料表面に析出する銅の析出状態を検鏡した。硫酸銅水溶液に浸セキした時間は各試料とも 10 s とした、検鏡位置は上述と同様試料の中心部で行なった。

2-6 アラサ測定

電解研摩面のアラサ測定には小坂研究所製、SD-5 型触針式仕上面検査機を垂直方向 3,030 倍、水平方向 30 倍にて使用した。測定箇所は試料の中央部を採用し、試料の研摩液に浸セキ時における水平方向に触針を移動させ測定した。

第1図

* 電流密度でなく浴電圧を採用したことは、電流密度が陽極面積の相異により大きな影響を受けるためである³⁾

写真 2~6 の各写真とも
($\times 110$)

上段左より	a	b	c	d
浴電圧(V)	1	2	3	4
下段左より	e	f	g	h
浴電圧(V)	5	6	7	8

3. 実験結果および考察

3-1 陽極電流密度・ 浴電圧曲線

前項で述べた方法により陽極電流密度—浴電圧曲線を描いた結果は第1図に示すとおりである。すなわち浴電圧の上昇に伴う電流の上昇は2.0 Vまではきわめて緩慢であり、1.5 Vまでは陽極、陰極とも気体の発生は見られなかった。2.0 Vにおいて陰極より水素ガスの発生を見、浴中のクロム酸は多少還元されて陰極近傍の液は多少緑色を帯びてくる。しかし電流の上昇はいまだに緩慢であった。2.5 V以上において陽極よりも酸素ガスの発生が見られた。浴電圧3~4 Vの間において浴電圧の上昇に伴って、これを比例的に電流の増加が見られるこの区間においては、陽極より発生する酸素気泡の割合は緩慢であるが、その気泡の大キサは比較的大きかった。5~6 Vにおいて浴電圧の上昇に対し、電流の増加割合は多少減少する。この浴電圧以上の条件においては両極の対置せる間の研磨液は、液の電気抵抗のため加熱される傾向にあった。陽極より発生する酸素気泡の量は多くなり、その気泡の大キサは細くなる傾向にある。7 V以上の浴電圧においては、浴電圧の上昇に伴って再び電流の上昇は比例的に増加するようになり、陽極より多量の細かい酸素気泡が上昇し、陽極近傍の研磨液はカクハンされる傾向にあり、またこの電流密度以上においては浴および陽極試料は加熱されるため、浴の冷却が必要となった。

写真 2 通電量 2 A/min で処理した陽極面

写真 3 通電量 5 A/min で処理した陽極面

写真 4 通電量 10 A/min で処理した陽極面

写真 5 通電量 20 A/min で処理した陽極面

写真 6 通電量 30 A/min で処理した陽極面

3-2 陽極表面の顕微鏡検査

陽極表面の顕微鏡検査にて前項で述べたように、浴電圧を比較的一定に保ち、電解に要した通電量を一定として電解を行なった試料について行なった。電解後の陽極表面の状態は写真2～6に示したとおりである。この結果より見ると、通電量、すなわち電解時間の長短の相異にかかわらず各浴電圧に対する陽極表面状態は共通した外観を示している。すなわち浴電圧1 V〔写真2～6(a)〕においては、電解時間の長短にかかわらず、ほとんど陽極表面は変化を受けず、エメリー布で研摩した研摩傷がそのままの状態に残っている。浴電圧2 V〔写真2～6(b)〕においてはエメリー布の研摩傷は明らかに残っているが、しかし(a)図に比して表面全体が暗灰黒色を呈し、表面にはリン酸皮膜が生成されている模様である。これは、この研摩条件において電解を行なった場合、前項の陽極電流密度—浴電圧曲線の所で述べたように、陽極より酸素気体の発生は見られないが、陽極に発生した発生期酸素は陽極金属と反応し、陽極金属を酸化し、この酸化物がリン酸と反応、リン酸皮膜を生成するのであらうと考えられる。浴電圧3 V〔写真2～6(c)〕にて処理した陽極面は2.0 Vで処理した陽極面と全く異なり、円形の小さいピットを多数生じている。電解時間が短かい時にはピットの形状は真円に近いが、処理時間が長くなるとピットの上に他のピットが生じ、ピットの形状は複雑化してき、陽極面は荒れてくる。しかしながら処理時間の長い場合にはピット以外の面においては前処理で行なったエメリー布の研摩傷は消え、光沢面を示しているため、この面を肉眼で観察した場合は光沢あるナン地面となって見える。この研摩条件においては陽極電流密度—浴電圧曲線の項においても述べたように、陽極においては比較的大型の気ホウの緩慢な上昇が見られるが、この程度の酸素発生量においては陽極近傍の液はほとんどカクハンされず、液の粘性のために生じた酸素気ホウは陽極面に漸時付着し、これがピット生成の原因になるであらうと考えられる。浴電圧4 V〔写真2～6(d)〕において処理した陽極面は前項の浴電圧3 Vにて処理した陽極面に比してピットの形状は大型に発達し、円形は処理時間が長くなるにつれてグ円に型がくずれてくる。またピットの数も少なくなっている。ピット以外の面においてはエメリー布の研摩傷はほとんど消え、電解研摩の効果が表われてきている。すなわち、この条件においては前項の3 Vの時と同様、酸素気ホウの付着によりピットが生じても、酸素気ホウの離脱が早いいため、生成されたピットが平滑化されようとする傾向にあるため、ピットの形状がくずれ、大きくなっていくものであらうと考えられる。浴電圧5 V〔写真2～6(e)〕においては、ピットなく陽極面は処理時間の短いときにはエメリー布

の研摩傷が多少残っているが、しかし処理時間の長いものは平滑光輝面となっている。このことは前3 V、4 Vの浴電圧で処理した時よりも陽極において発生する酸素気ホウは微細化し、発生も活発化しているため、陽極近傍の液は多少カクハンを受け、酸素気ホウが陽極面に付着している時間がないため、ピットが生じないものと考えられる。浴電圧6 V〔写真2～6(f)〕においても、5 Vで処理した場合と同様、陽極面は平滑光輝化し、研摩効果はきわめて優秀であった。しかしこの条件では、陽極電流密度—浴電圧曲線の項でも述べたように、両極間の研摩液は加熱される傾向にある。浴電圧7 V〔写真2～6(g)〕、8 V〔写真2～6(h)〕においては短時間の処理においてもエメリー布の研摩傷はほとんどなくなり、光輝面が得られているが、長時間の処理においては陽極面の垂直方向に条コンを生ずる。これは陽極に発生した酸素気ホウが陽極面に沿って勢よく上昇するために生ずるものであると考えられる。

3-3 銅の析出状態

前項と同様の方法によって陽極処理を施した試料を研摩後、直ちに5%硫酸銅水溶液に浸せきし、試料面への銅の析出状態を前項と同様顕微鏡により検鏡した。その結果は写真7～11に示すとおりである。各写真における(a)は前項の写真2～6の(a)と同様浴電圧1 Vにて処理したものであり、処理時間の短い場合には、ほとんど全面に銅の析出が見られ、前項の図に比して写真面は黒色となっている。しかしながら処理時間が比較的に長い場合には銅の析出面積が少なくなっている。このことは浴電圧1 Vの条件で処理した場合でも試料は肉眼的にも、また顕微鏡下においても処理前とほとんど変化が見られないが、試料表面に明らかに皮膜が生成されつつあると言うことが考えられる。写真7～11(b)においては、前項で述べたように、処理後においては試料表面に暗灰黒色の皮膜で覆われているため、銅の析出はほとんど見られないが、しかしながら一部には部分的に銅の析出が見られる。これは皮膜の再溶解により皮膜下にピットが生成され、この部分の皮膜が他の部分の皮膜に比して薄いか、または破れやすいため、この部分に銅が析出したのであらうと考えられる。浴電圧3 V〔写真7～11(c)〕で処理した試料においては、ピットが多数発生している研摩面であるが、ピットの中心部に多量の銅の析出が見られ、ピット以外の面においてはほとんど銅の析出は見られない。このことはピットの中心部以外の面は皮膜（酸化皮膜）で覆われ、ピットの中心部には皮膜がなく、試料素地が直接電解液に接触していることを示すものと考えられる。すなわち前項でも述べたように、ピットの生成は、陽極面に付着している酸素気ホウによるものであり、酸素の付着している箇所においては皮膜が生成され

写真7 通電量 2 A/min で処理した陽極面の銅の析出状態

写真8 通電量 5 A/min で処理した陽極面の銅の析出状態

写真9 通電量 10 A/min で処理した陽極面の銅の析出状態

写真10 通電量 20 A/min で処理した陽極面の銅の析出状態

写真11 通電量 30 A/min で処理した陽極面の銅の析出状態

写真 7~11 の各写真とも (×110)

上段左より	a	b	c	d
浴電圧(V)	1	2	3	4
下段左より	e	f	g	h
浴電圧(V)	5	6	7	8

ず、したがって、そこに電流が集中し、その部分は他の部分より高電流密度となり、この部分が選択的に過溶解を受け、酸素気ホウが円形であるため、円形のピットが生じるものと考えられる。かつこの凹部への電流の集中のために、その周辺においては電流密度がかえって疎となり、溶解が抑制されてこのような円形のピットが生ずるものと考えられる。浴電圧 4 V [写真 7~11(d)] で処理したものは前(c)写真と同様にピットの凹部において銅の析出が多く見られるが、ピット面においても銅の析出が見られない箇所が多くなっている。このことはこの条件における処理において、酸素の発生は浴電圧 3 V で処理した場合に比して多く、酸素気ホウの陽極面よりの離脱も速くなるため、ピットの内部も比較的一様に皮膜が生成されているためと考えられる。浴電圧 5 V, 6 V [写真 7~11(e), (f)] において処理したものは研磨面は前項でも述べたように平滑光輝面となっており、銅の析出はほとんど見られず、一様に皮膜で覆われていることがわかる。すなわち電解研磨においては、研磨される条件は、このように一様に試料面が均一な酸化皮膜で覆われることが必要であると考えられる。浴電圧 7 V, 8 V [写真 7~11(g), (h)] においても上記の 5 V, 6 V で処理した場合と同様、比較的平滑光輝面が得られているが、銅の析出状態は 5 V, 6 V で処理した場合よりも多く、これは、この研磨条件においては陽極に発生する酸素気ホウはきわめて激しく、これによ

る酸化皮膜が破壊される割合が多いためと考えられる。
また浴電圧 2 V で処理した場合の箇所でも述べたように、

皮膜下に酸素気ホウが生ずるものと考えられる。すなわ
ち、酸化皮膜を通して酸素イオンが拡散し、金属表面に

第2図 通電量 2 A/min で処理した陽極面のアラサ

第3図 通電量 5 A/min で処理した陽極面のアラサ

第4図 通電量 10 A/min で処理した陽極面のアラサ

第5図 通電量 20 A/min で処理した陽極面のアラサ

て放電，酸素気ホウを生じ，酸化皮膜を破壊して陽極面に出るものと考えられる。この皮膜が破壊された部分は銅の析出が見られるばかりでなく，腐食環境に放置した場合にこの箇所よりサビの発生を見る。この酸素気ホウの発生と同時に皮膜を移動してきた酸素イオンの一部は素地金属と反応し酸化皮膜となり，酸化皮膜の外周，電解液と接している所においては溶解されていくものと考えられる。

3-4 表面アラサ

各浴電圧において電解を行なった陽極表面の表面アラサを測定した。その結果は第2～6図に示したとおりである。各図においても各々の(a)～(h)はきわめて類似したアラサを示していることがわかる。すなわち浴電圧1V〔第2～6図(a)〕で処理した試料面は前項，前々項でも述べたようにその表面の外観は電解を行なわなかったときとほとんど同様であるが，そのアラサもエメリー布で研摩したものと同様であり，陽極試料はほとんど溶解を受けていないことが考えられる。浴電圧2V〔第2～6図(b)〕で処理した表面は前項でも述べたように，陽極表面は暗灰黒色の皮膜で覆われているが，その表面アラサは各図とも(a)すなわち浴電圧1Vにて処理したものに比してきわめて平滑化されている。これは陽極がほとんど溶解を受けていないとすればこの暗灰黒色の皮膜が比較的厚いものであることを示しているものと考えられる。浴電圧3V〔第2～6図(c)〕で処理した表面は多数のピットよりなっているが，図よりわかるよう

第6図 通電量 30A/min で処理した陽極面のアラサ

第7図

に，単一ピットの深さは比較的深いものである。このことは陽極酸化皮膜が生成されず，素地金属が電解液に対して露出し，電流の集中される部分においては，素地金属の溶解がきわめて大きいといえることができる。浴電圧4V〔第2～6図(d)〕にて処理した表面のアラサにおいては，ピットの径は大きくなり，かつ深さは浅くなって，多少研摩効果が表われていることがわかる。浴電圧5V以上〔第2～6図(e)～(h)〕において陽極表面の外観は前述のように平滑光輝面となっているが，その表面のアラサも測定の結果Smooth and even であることがわかる。

4. 結 論

以上電解研摩における陽極面の状態について巨視的な考察を行ってきたが，電解条件の相異，すなわち浴電圧または陽極電流密度の相異により陽極はきわめて異なった外観を呈する。この関係を浴電圧，電解時間の関係に概略的にまとめたものを第7図に示す。これより第1図に示した浴電圧—電流曲線と比較すると，研摩効果のある平滑光輝表面が得られる条件を見いだすことが可能であることがわかる。すなわち浴電圧2Vまでは陽極が不動態化し，陽極表面に不溶性の比較的厚いリン酸皮膜が生ずる条件であり，浴電圧2～4Vにおいてはピットが生ずる範囲であり，このピットは陽極に発生した酸素気ホウが陽極面に付着しているために生ずるものと考えられる。5～6Vの範囲すなわち浴電圧の上昇にともない，電流の増加割合が減少する範囲であり，陽極は硫酸銅水溶液に浸セキしても銅の析出がほとんど見られないほど比較的均一な皮膜が生成され，陽極面はきわめて平滑光輝面が得られる範囲である。これ以上の浴電圧，電流密度においては陽極より発生する酸素気ホウは多く，かつ勢いよく陽極面を上昇するために，陽極面に条コンを残すようになる。このように浴電圧—陽極電流密度曲線を十分利用しうるものと考えられる。また，これらの結果より電解研摩において陽極表面が粗面より平滑光輝化される過程において発生酸素気ホウと，陽極表面に生成される酸化皮膜が重要な因子となっていることが

わかる。すなわち、研摩効果のある条件で電解を行なった場合、陽極の全面に皮膜が生成され、陽極表面の凸部のような陽極皮膜が薄く、かつ電流が集中するような箇所においては皮膜下に生成する酸素気ホウにより破壊され、その部分の素地金属は電解液に直接接触、凸部が溶解し、陽極表面の平滑化が行なわれるものと考えられる。

凸部が溶解し平滑化したのちは一様に均一な皮膜で陽極が覆われ、陽極の酸化、溶解の周期現象が均衡しているものと考えられる。陽極が均一な皮膜で覆われた場合でも陽極に発生した酸素気ホウが付着した場合、その部分の皮膜がハク離し、その部分の陽極が選択的に溶解してピットが生ずるようになるものと考えられるゆえ、研摩効果を高める、すなわち研摩条件は酸素気ホウの発生状況、ゆえに浴電圧と電流との関係を知ることが必要である。

以上、電解研摩における陽極状態を巨視的に観察した結果を要約すると次のように言うことができる。

1) 浴電圧、陽極電流密度の相異により陽極表面状態はきわめて明瞭な差異が見られる。

2) 電解研摩において、その研摩条件を見いだすために浴電圧—陽極電流密度曲線は役立つ。

3) 研摩される電解条件は浴電圧—陽極電流密度曲線の水平部ではなく、それ以上の浴電圧—電流密度の条件範囲である。

4) 陽極に発生する酸素気ホウ、酸化皮膜の生成状態は研摩効果にきわめて密接な関係がある。

5) 陽極面に生ずるピットは酸素気ホウの陽極面への付着によるものと考えられる。

6) 同一浴電圧、電流密度においては電解時間の相異により表面の状態の差はあまりない。

最後に、本研究を行なうにあたり多大なご指導、ごべんたつを賜った武蔵工業大学呂辰教授ならびに日本大学理工学部岡俊平教授に対し深謝の意を表する。(昭和35年10月4日 日本金属学会 第47回大会にて発表)
(1961. 2. 6 受理)

文 献

- (1) 田島 栄, 電解研摩と化学研摩 p.143
- (2) 著 者, 本誌, 11, 269, (1960); 11, 350, (1960) 12, 7, (1961); 投稿中
- (3) 三好 泉, 電気化学, 18, 41, (1960)

塩化カリウム水溶液中における鉄および アルミニウムの電極電位について†

本 多 良 房*・美 馬 善 文*

On the Electrode Potential Behavior of Al and Fe Electrode in KCl Solution Studies on the Electrochemical Properties of Sprayed Al Coating on Steel (Part 1)

Yoshifusa HONDA cshifumi MIMA*

For the purpose of studying the electrochemical properties of sprayed Al coating on steel, the influences of surface exposure prior to immersion, solute concentration, surface grinding and stirring solution upon separate Al electrode (purity 99.85% sheet) and Fe electrode (0.05 C mild steel sheet) in aerated 3.3 N KCl solution using a vacuum tube voltmeter and a 3.3 N KCl calomel cell, were first examined.

It was found that the behavior in the stagnant solution each of Al electrodes exposed for some time at a temperature of 25°C to 300°C after polishing with emery-paper No. 0/4 exhibited the similar one to that obtained in the case of the bare (as polished) Al electrode in the stirring solution, and the electrode potential value was -0.83 volt (3.3 N KCl cal. scale) in a steady state almost immediately after immersion. This value corresponds closely to the first stage steady state potential of the bare Al electrode for 30 minutes' immersion in the stagnant solution.

The electrode potential behavior of Al-Fe couples in the stagnant aerated solution was inves-

† 鋼上アルミニウム溶射皮膜の電気化学的性質に関する研究 (第1報)

* 大阪府立大学工業短期大学部 (大阪府寝屋川市秦) Junior College of Eng., Osaka Prefectural Univ.