鐵の陽極酸化被膜 (第3報)*

不動態研究方法についての考察

小川 芳樹**・久松 敬弘**・山田 龍男***

Anodic Oxidation Films on Iron (3rd Report)

Y. Ogawa, Y. Hisamatsu, & T. Yamada

Abstracts

Anodic passivation of iron in 10% H_2SO_4 solution has been studied and much differences have been observed in the manner the passivation phenomena sets in according to the methods of applying the current, for instance :

1. by plotting the current density-voltage curve
2. certain initial current density is applied
3. current density is kept constant.

まえおき

一般に金属の不動態の研究方法としては三通りの方法がある¹⁾ようであるが、鉄陽極の酸水溶液中に於ける不動態についてわれわれの行つた所では、不動態という現象の現れ方自体にこの研究方法がいろいろと影響をもつ

ことが知られたので、以下各方法についてその差異、得失と合わせて不動態現象に対する考察を行うものである。この報にのべる実験は、0.05% C, 0.33% Cu のストリップ (大いさ等第1報²⁾と同じ) をエメリー 04 に仕上げたものを用い、前と同様の条件で、常に鉛直極の状態で行つたものである。

第1図

第2図 電流密度-電圧曲線 (10% H_2SO_4 ; 20°C)

1. 電流密度-電圧曲線による方法

回路を第1図に示す。陽極面積 5×10 mm, $20 \pm 1^\circ C$ 。極間に直接入れた電圧計は内部抵抗 650Ω である。

10% (2N)- H_2SO_4 について、電圧上昇及び下降速度 $0.05 V$ につき 15 秒の場合を第2図-aに示す。同じ条件で電圧変化速度 $0.05 V$ につき 45 秒の場合を第2図-bのようになる。ここで電圧上昇及び下降速度というの

は平均の速度ではなくて、電圧を $0.05 V$ ずつ上げ (又は下げ) その電圧にそれぞれ 15 秒又は 45 秒保つことを意味する。従つて 45 秒のときには変化のおおきい所では多少ギザギザがあるが図ではこれをなめらかにしてある。 15 秒の場合と 45 秒の場合とでの大きな差は 15

* 金属表面技術協会第3回学術講演大会に発表

** 東京大学生産技術研究所

*** 現富士製鉄, 室蘭製鉄所

1) 伊藤尚: 日本鉱業会誌 57, 144, (1941)

2) 本誌 2, No. 1, 15, (1951)

秒の場合に不 Fe_3O_4 不動態が現れていないこと、45秒の場合で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不動態化に際する電圧の飛躍が小さいということである。45秒の場合、 Fe_3O_4 不動態にあたって電流の回復という現象が明かに見られる。15秒の場合に Fe_3O_4 不動態は実際にはおこっているが観察されないというのではなく、このような電圧上昇速度の条件では、厚く発達する Fe_3O_4 の被膜によって金属面が完全におおわれるということがおき得ないのである。即ちこのことによる陽極面の抵抗の急激な増加ということがないのである。不動態化がおきた場合における電圧の飛躍はその時における摺動抵抗の摺動子の位置によるもので、不動態化の原因である固体被膜の生成による陽極面の抵抗の増加には差がない。又電圧上昇速度のおそい程不動態化するのに必要な電流密度・電圧の値が小さいことは当然である。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不動態がおきてから、この被膜におおわれた不溶性鉄陽極による溶液の分解電圧に達するまでの間では電流は僅かしかながれない。これが所謂残余電流の範囲である。

以上のべたようにこの方法では電圧をかけて行く速度によって変化のおきる電流密度・電圧の値がちがつてくるのみでなく、不動態化現象そのものもちがつてくるか

第3図

第5図

第4図 電流密度と時間の関係(10% H_2SO_4 ; 20°C)

ら、従来いわれていたように定性的な判断をくだすただけにも一応の注意が必要である。又上にのべたようなやり方で電圧上昇(又は下降)速度をおそくすることは、一定速度でゆつくり電圧をかけて行くのとは本質的にちがった意味をもつかも知れないのである。

われわれの取扱つた溶液中に於ける $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不動態のように、それ以後不溶性陽極として行動する場合では、電圧下降の際には、電圧がずつと低くなると被膜が破れて再び鉄が溶け出す、活性化以外には興味ある現象はみられない。しかし不動態という言葉がふさわしくない、それ以後不溶性陽極として行動しないような場合では、電圧下降の際に別の現象³⁾(高価イオンとしての溶出)がみられたりするので電圧下降の際の曲線を同時にともめることが矢張大切である。

2. 或る初電流密度を與えて以後放置する方法

われわれはこの方法を第3図のような回路によつて行つた。2.0 V 電池を電源とした場合 10% H_2SO_4 , 20°C に於ける電流密度の時間による変化は第4図のようになる。図の 200 mA/cm^2 という初電流密度は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不動態のみがおこる初電流密度としてはぎりぎりのものであつてこれより少し小さい初電流密度では二段の不動態変化を示す(第7図参照)。従つてこの初電流密度で磁場の影響をしらべるときは、不動態化時間の長くなるときには二段変化をおこすようになる。さて、われわれは主にこのやり方で実験を行つて来たが、これは余り良い方法ではない。

伊藤氏の錫の不動態の実験¹⁾及び W. J. Müller 一派の多数の実験では第5図に示すような回路を用いている。これで、電解槽回路に流れる電流が摺動抵抗を通る全電流にくらべて充分小さいようにして、或る初電流密度を与えて放置すれば、電解槽を通る電流はわれわれの場合と似たような時間的变化を示すが、極間の電圧は常に一定に保たれる。このように極間電圧一定の下に、電流の変化及び陽極電位の変化を追跡する方法がとれば、いろいろのトラブルがなく他との比較を意味をもつてくる。われわれの実験では電解槽回路に 100 mA 程度の電流をとるためにこの方法がつかえなかつたのである。われわれの行つたような方式では当然のこととして、例えば、同じ初電流密度を与えても電源として用いる電池の電圧によつて不動態の様子がことなつてくる。一例

- 3) 一例として、アルカリ錫メッキ浴に於ける電圧管理の問題に関連しての錫陽極の挙動; F. A. Lowenheim: Metal Finishing 49 March 60, (1951)
- 4) 第1報第6図は 25°C に於ける場合で、温度の低い程不動態化しやすい。

として第4図に示した実験の場合2.0 V電池を電源として用いれば、160 mA/cm²の初電流密度のとき14分50秒でFe₃O₄不働態を、17分50秒で γ -Fe₂O₃不働態をおこすが、4.0 V電池を用いて大きな直列抵抗により同じ160 mA/cm²の初電流密度を与えたときは9分25秒で γ -Fe₂O₃不働態のみがおこる。

われわれの行つたような条件では、第5図のような回路で摺動抵抗を変化して極間電圧を一定に保つようにしても実験はうまく行かない。

ここで不働態の原因である酸化物被膜の成因についての考察を行うことにする。この酸化物被膜を形成する酸素がどこからくるかについては定説がない。陰イオンが放電した結果出来た原子状(又は分子状)酸素による酸化ということは考えにくい。われわれは γ -Fe₂O₃は、三価イオンとしてとけ出した鉄イオンと酸素の二価陰イオン

第6図 一定電流密度における不働態の極間電圧—時間曲線 (10% H₂SO₄; 20°C)

第7図 方法2による初電流密度—不働態化時間、及び方法3による電流密度—不働態化時間の比較

- 方法2による γ -Fe₂O₃不働態
- 方法2によるFe₃O₄不働態
- ×—× 方法3による γ -Fe₂O₃不働態

とが陽極面でイオン結晶である γ -Fe₂O₃をつくると考える。この○—○がどこからくるかが問題であろうが、溶液中にあつてもいいのではないかと考えている。このことは次のように方程式を用いて表わしても同じことである。

第8図 一定電流密度のときの磁場の影響

Fe₃O₄の厚く発達する被膜はFe⁺⁺としてとけたものと一部液中で酸化されて出来たFe⁺⁺⁺とからなると考えたい。Fe⁺⁺⁺がとけ出すためにはFe⁺⁺でとけている時との間に電圧の方に差がある筈であるが、この実験ではこの問題はよく分らない。

3. 一定電流密度に保つ方法

第3図のような回路で電源に100 V位の高圧の電池を使用して、高抵抗で所要の電流密度を与えれば、不働態化するまでは電流の値に殆んど変化なく、不働態化しても少し減少する程度であるので、この方法によれば、極間電圧の変化を読むことによつて、一定電流密度の条件のもとにおける不働態現象が観察出来る。不働態化時間は極間電圧の急昇点から求められる。しかしわれわれが行つて来たような例については2 Vの電源を用いて可変抵抗を少しずつ変化させながら電流を一定に保つても、不働態化のおこる直前までは十分に電流一定の条件を満足させることが出来る。不働態化時間を問題にする場合ではこの方法で差支えない。10% H₂SO₄に於ける2.0 V電池電源の場合の一例を示すと第6図のようになる。この方式では鉛直極でもFe₃O₄不働態がおこらない。もし電圧のあがり方が大きくなる所で、可変抵抗の調節を止めて放置すると直ちにFe₃O₄不働態の変化がおこる(190 mA/cm²以下の電流密度の場合)。2の方法をとつた場合の初電流密度と不働態化時間との関係と、この3の方法による一定にした電流密度と不働態化時間とを一緒に示すと第7図のようになる。この方法では二段不働態をおこすような初電流密度でもそのままその電流密度を一定に保ちつづけると γ -Fe₂O₃不働態のみしか現れない。且つ不働態化時間も短くなつている。この方法では γ -Fe₂O₃不働態のみしかおこらないから不働態化時間に及ぼす磁場の影響は第8図に示すようになる。影響は余り大きくないが、板

に垂直な場合と平行な場合とで差のある形をとっている
第2報 でのべた 55% H_3PO_4 の場合の磁場の影響は
第2報第7図に示されるようなもので、第一段不働態には全然影響なく、第二段には影響はあるのだろうかはずつきり現れなかつた。55% H_3PO_4 につきこの一定電流密度方式で磁場の影響をしらべた(50 mA/cm², 45 mA/cm²)ところ、 γ - Fe_2O_3 不働態しかこの方式では現れないが、それに対する影響もはずつきりした傾向が現れない。

γ - Fe_2O_3 不働態に影響をもつ理由については全然分らないけれども、C. Kittels の所謂強磁性物質薄膜の単一磁区構造ということと何等かの関係のあることではないかと考えている。

む す び

不働態研究に用いられている三つの方法について、凡そ不働態という現象の現れ方自体に方法による違いがあること等について比較考察を行つた。

不働態という言葉について：Passivity の訳として不働態ということばは誤解をおこし易く、受働態と呼ぶべきであるとの意見に賛成である。ただしわれわれが取扱つた溶液中における γ - Fe_2O_3 被膜による Passivity のように以後不溶性陽極として働く⁶⁾もののあることも考えに入れておくべきで、受働態ということばにとらわれず、いつの場合でも受働態下における溶解ということを考えたと誤りをおかすのではないだろうか。Passive になつてから後もイオンとして溶け出るかどうかにについては個々の場合について十分に吟味すべきことで、Passivity film に孔又は破れがあるかないかという問題、厚く発達し得るかどうかという問題かこれと関連をもつと考えられる。

Fe_3O_4 被膜による変化の場合を不働態と呼ぶのはまずく、以上のような注意を含んだ上で受働態ということばを使つて行きたい。

終りにいろいろ御教えいただいた山本洋一教授、試料をいただいた高砂鉄工板垣正作氏、実験に協力された守屋昭彦君に厚く御礼申上げる。本研究は文部省科学研究費の御援助をいただいたものである。

——(昭和26年7月25日受理)——

大型製品の塗装前処理液

松 本 伸*

Research of Acid Treatment before Painting for big Articles

S. Matsumoto

Grease, oil and rust should be removed from the surface of the articles before painting. Though small articles can be done it well easily, big ones apt to be painted after imperfect treatment, such as wiping with waste rag wetted with gasoline and removing rust with sand paper.

This research of treatment satisfy the following requirement that ;

- a) can remove oil, grease and rust at the same time.
- b) need not special neutralizing liquid, but have only to wash with water.
- c) need not quickly dry but have only to wipe with waste rag.
- d) cost of treatment is comparatively cheap.

The research have concluded the liquid which has the following contents

Contents of liquid

Phosphoric acid ;	10%
Alkylbenzene sodium sulphonc acid ;	3~5%
Water ;	remainder

1. 緒 言

塗装前には脱脂及銹取作業を行う必要があるが、製品の量及び油脂の附着状態によつて、苛性ソーダ、メタル

クリーナー煮沸洗滌、ガソリン浸漬洗滌、トリクレーン蒸気洗滌等が採用されるが大型品となると設備の関係上脱脂は普通ガソリンで布拭きが行われる。

銹取りも小型品には H_2SO_4 の加温液又は HCl の常

6) ずつと高い電圧の下でのことは考えない。

* たま電気自動車株式会社