鉄の電着層におよぼす P R 操作の影響 (鉄電解精錬に関する研究 第 15 報)

向 正 夫* 大 竹 正 雄*

Effect of P. R. Process Applied to Iron Electrodeposition (Studies on Iron Electrolytic Refining, Report 15)

Masao MUKAI and Masao OOTAKE

Application of P. R. Process to the electroplating of some metals has recently been reported occasionally. This paper deals with the investigations on the iron layers electrodeposited by P. R. Process applied over the conventional method.

By means of macroscopic and microscopic observations, current efficiency measurement, and hardness test, as well as observations of annealed structures, the following conclusions are arrived at:

- 1) The surface of the electrodeposited tends to be smooth.
- 2) The fibrous structure in the layers electrodeposited by the conventional method tends to be columnar or meshy.
- 3) The longer the reversed current, which is anodically and periodically applied on the cathode, is sued, the more remarkable are the tendencies described above.
- 4) The effects on the current efficiency and on the hardness of deposits are not apparently noticeable.

Thus the application of P. R. Process seems to be favorable to the electrotyping of iron.

I. 緒 言

近時電気めっきに際し P R 操作, 即ち陰極を周期的に陽極化する操作, あるいはこれと類似の操作を行いつつ電解を行つて, 電着層を平滑光沢化しようとする試みが種々の金属について行われ, 二三の金属の電気めっきにおいて実用化されるに至つた^{(1)~(4)}。その原理としては, 電着結晶尖端部の選択的溶解, あるいは微視的な均一電着などが期待されてよいようである。従つて鉄の電着に際してもこの P R 操作を適用すれば上述の平滑化作用が期待されると同時に, 更に元来卑な平衡電位を有する鉄は電着に際しては水素を同時分極し, そのため電着面が粗暴となり肉厚緻密な電着層を得難い欠点があるのであるが, このような鉄の電着に P R 操作を適用すればこの有害な水素の影響を除去し得ることも期待されてよい。

本研究報告においては, 過去に筆者の 1 人が行つた鉄電解精錬に関する一連の研究結果⁽⁵⁾において一応実用性ありと認められた鉄電解精錬操作法に従い, さらにこれに P R 操作を併用した場合に如何なる電着層が得られるかを種々の視点から観察した。なお P R 操作を採用することは, 電着量に対する電力原単位は明らかに不利となり, 電解精錬には不向きであるが, 平滑緻密な鉄電着層は電鍍方面への実用上大きな意義が期待される。

II. 実 験 方 針

緒言にも述べたように過原の研究成果から, 電解精錬を目的とする限り一応実用性を有する電着面およびその電解浴組成, 電解条件などが見出されているのであるが, これに P R 操作を適用した場合の電流効率, 電着層の巨視的・微視的形態並びに組織, 物理的性質, 更に焼鈍組織などについて吟味を行つて, 鉄電鍍等に利用し得るような緻密平滑な, しかも肉厚の鉄電着層を得られるかどうかを検討することを実験方針とした。

a. 電解浴: 電解浴は次の 2 種を用いた。

I 浴 $\begin{cases} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} & 1 \text{ mol/l} \\ \text{NH}_4\text{Cl} & 1.5 \text{ " } \end{cases}$ pH 5.0~5.5

II 浴 $\begin{cases} \text{I 浴に界面活性剤 (Polyethylenoxidelauryl-} \\ \text{ether) } 0.5 \text{ g/l 添加} \end{cases}$ pH 5.0~5.5

b. 電解装置および電解条件: 電解槽は容積 1 l の蓄電池用バットを用い, これに上記の電解浴を入れ, 陽極に軟鋼厚板, 陰極に純鉄薄板を用い, 極間距離を 2.5 cm として電解を行つた。電解浴温度は恒温槽により 35°C に保持した。P R 操作は全週期を 2 min とし, 陽極化時間比を $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, 0 とした。図に示すような簡易なコンミュテーター式切換装置を用い, 電解電流を直接切換えた。電流密度は 2 および 4 A/dm² とし, 電解時間は 40~48 h とした。

* 東京工業大学

ヤケ、彎曲あるいは甚しい瘤状、樹枝状などが現われるときは到底長時間電解を継続して厚い電着層を得ることは不可能である。従つて短時間の電着試験によつても、その電着面の観察によつて肉厚電着の可否を予想することが出来る。前述の種々の電解浴、電解条件の組合せによつて得られた電着面の巨視的狀態は写真1~7に見られるが、これらを総括すると第2表の如くである。

第 2 表

番 号	電解浴	電流密度	陽極化時間比	電 着 状 態
1	I	2	0	凹痕が著しい
2	I	2	$\frac{1}{6}$	平滑、緻密
3	II	2	0	平滑、結晶核大
4	II	2	$\frac{1}{20}$	" "
5	II	2	$\frac{1}{10}$	平滑
6	II	2	$\frac{1}{6}$	平滑、緻密
7	II	4	$\frac{1}{6}$	" "

このように電着面の巨視的観察によれば、PR操作の適用は電着面の緻密平滑化におよぼす効果が極めて顕著であること、しかして陽極化時間比が大きい程より大きい効果が見出される。更にPR操作における陽極化時間比は $\frac{1}{6}$ において最良の結果が見出され、これは電気めっきに際し $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{6}$ が慣用されていることと一致する。なお陽極化時間比が $\frac{1}{6}$ 以下の場合には、PR法適用による効果は界面活性剤添加による効果の程度におよばないようである。更に電解浴組成について比較しても平滑化の程度はII浴の方がよい。写真7に見られる如く陽極化時間比を $\frac{1}{6}$ とする時は、 4 A/dm^2 の高電流密度においても平滑緻密な電着面が得られることは注目される。

c. 電着層の顕微鏡組織

PR操作を適用した場合の電着層の顕微鏡組織に関しては Jernstedt が銅について研究し、普通の電着層より優れた組織を現わすと報じている。³⁾ 然し鉄の電着組織の場合は水素およびスライムの影響を強く受けるので、特にPR操作適用の効果のみを注目して観察することは困難である。本実験においては可及的に電流密度、電解浴組成および浴温などの諸因子を同一条件として電解した場合の電着層の顕微鏡組織を観察し、特に電着層中の夾雑不純物乃至結晶状態を注目して比較を試みた。

電着面の中央部断面を検鏡試片とし、研磨後ピクリン酸アルコール溶液で腐蝕し、400倍に拡大して観察した。その結果は写真8~13に示すようである。写真では多少不明瞭であるが、一般にPR操作における陽極化時間比が大きい場合程、結晶粒は微細で組織中に黒色を呈する夾雑物が少ないように見受けられる。また陽極化時間比が大きい場合程、結晶粒の巾がやや広く現われている。更に界面活性剤添加のII浴の場合はPR操作適用の効果を見出し得ず、いずれも微細な結晶粒を現わし、独

写真 8

I 浴、電流密度 2 A/dm^2 、陽極化時間比 0 の場合

写真 9

I 浴、電流密度 2 A/dm^2 、陽極化時間比 $\frac{1}{20}$ の場合

写真 10

I 浴、電流密度 2 A/dm^2 、陽極化時間比 $\frac{1}{10}$ の場合

写真 11

I 浴、電流密度 2 A/dm^2 、陽極化時間比 $\frac{1}{6}$ の場合

写真 12

II 浴, 電流密度 2 A/dm², 陽極化時間比 1/20 の場合

写真 13

II 浴, 電流密度 4 A/dm², 陽極化時間比 1/10 の場合

特な線状組織を呈している。このようにPR操作を適用する電着鉄の顕微鏡組織には、明らかに普通の鉄電着層と差異が見出され、前述の巨視的観察における結果とよく一致している。殊にPR操作によつて結晶粒の巾が広く現われることは興味深く、結晶軸方向の選択的溶解が寄与しているものと判断される。

d. 電着鉄の焼鈍効果

電着鉄の結晶組織におよぼす焼鈍の影響に関しては、古く Story⁽⁶⁾ によつて観察され、緻密微細な電着鉄は粗なものより焼鈍による粒状化が容易で、また微細なものから生じた粒状組織は粗なものからのそれより常に微細であると結論されている。本実験においても前記の電着鉄試片を同一条件で焼鈍処理を行つて粒状化の難易を比較観察し、これによつて電着結晶の粗密におよぼすPR操作の影響を判断する一助とした。

焼鈍処理はニクロム線環状電気炉を用い、予め炉内の温度分布を測定して同一温度領域内に長さ約 7 cm の磁性ポートを挿入し、その中に全試片を密接して置き加熱焼鈍を行つた。加熱温度 980°C に 10 分間保持し、以後炉中冷却した。この焼鈍試料も研磨後ピクリン酸アルコール溶液で腐蝕し、金属顕微鏡によりその粒状化の程度を調べ、粒状化した粒の平均面積をハイン法によつて求めた。⁽⁷⁾ その結果を第 3 表に示す。但し大部分の試料は粒

第 3 表 (単位 10⁻³mm²)

陽極化 時間比	I 浴		II 浴	
	2 A/dm²	4 A/dm²	2 A/dm²	4 A/dm²
0	2.36	—	不明	—
1/20	不明	不明	〃	不明
1/10	〃	〃	〃	〃
1/5	1.62	1.43	〃	〃

界不鮮明のため測定が不可能であつた。またこの焼鈍試片の顕微鏡組織の一例を写真 14, 15 に示す。これらの結果によるとPR操作の陽極化時間比 1/5 の場合が最も粒状化し易く、他は粒状化し難いか、または粒状化しても結晶粒が大きい傾向を見出す。界面活性剤を添加したものは一様に粒状化し難い傾向にある。第 3 表によれば、前述までの実験結果と同様に、PR操作の適用は電着結晶を緻密微細化する傾向が背かれるが、一方界面活性剤添加浴の場合には肉眼的には緻密な電着層を形成しても、焼鈍による粒状化が明らかに困難であることを見出した。この事実は興味深いが、その機構は明らかでない。

写真 14

I 浴, 電流密度 4 A/dm², 陽極化時間比 1/20 の場合

写真 15

同上, 陽極化時間比 1/5 の場合

e. 電着鉄の硬度

他の諸金属の電着に際してPR操作を適用すると明ら

かに電着金属の物理的性質に差異を現わし、一般に柔軟化とも言われている。⁽³⁾ 電着鉄の硬度が常態の鉄より遙かに高いことは周知であり、この原因の一つとして水素の包蔵が寄与していることも論議されて来た。このような鉄の電着に P R 操作を適用すれば周期的陽極酸化によつて析出鉄中に結合している水素を中和する作用が考えられ、従つて電着層の硬度において明瞭な差異が期待される。本実験においては前記諸試片を微小硬度計を使用して硬度の測定を行い、P R 操作の硬度におよぼす影響を観察した。その結果は第 4 表に示す。硬度測定位置として試料の内側(電着初期)、中側、外側を採用した。

第 4 表 電着鉄の硬度 (単位、ピッカース硬度)

陽極化 時間比	I 浴		II 浴	
	2 A/dm ²	4 A/dm ²	2 A/dm ²	4 A/dm ²
0	379	—	442	—
1/20	424	399	508	487
1/10	305	478	494	494
1/5	396	279	397	391

明石製微小硬度計により、荷重 200g で数回測定し、その平均値を採用した。本実験における測定結果からは、P R 操作の適用による明瞭な影響は認められなかつた。陽極化時間比が 1/5 の場合は多少低い値を示すようにも見受けられる。なお界面活性剤添加浴からの電着層の硬度は高い。

このように硬度においては P R 操作適用による明瞭な差異が見出されない原因について筆者は次のように考察する。電着鉄の硬度は既に多くの人々によつて測定されたが、それらの測定値は一定でなく、かなり広い範囲に亘っている。(Cleaves & Thompson の著書⁽⁸⁾によればブリネル硬度で 140~360 の間にある) 本実験における測定結果が極めて不定であるのは、電着鉄自体、水素、夾雑物、結晶状態などの多元的諸因子が極めて僅かな電解条件その他の変化によつても、その包蔵状態に著しく変化を与えるため、これらの硬度におよぼす影響の方が P R 操作による水素中和現象よりも大きく現われているものであらうと思われる。しかして陽極化時間比が 1/5 程度になると漸く P R 操作による効果が大きく現われるようになり、硬度のみでなく巨視的・微視的に緻密平滑な電着層をもたらしものと考えられる。なお界面活性剤添加浴を使用した場合の電着鉄の硬度については既に筆者の一人が発表した⁽⁹⁾、本実験においても極めて明瞭な硬

度増加の傾向が見られ、この界面活性剤の効果は P R 操作に優先するものであると判断された。

IV. 結 言

要之、本研究報告は鉄の電着に際し P R 操作を適用することによって電着面に現われる諸変化を巨視的、微視的に観察したもので、P R 操作を適用する電着面は

- 1) 巨視的観察によれば電着面が著しく平滑化される。
- 2) 微視的観察によれば電着層が繊維状組織から柱状ないし網目状組織となる傾向が見出される。
- 3) P R 操作の陽極化時間比が大きい程、上述の傾向は大きく、結晶粒の巾が大きく現われ、また焼鈍による組織の粒状化の傾向も大きい。
- 4) 電流効率および電着層の硬度については特に P R 操作適用の影響を認め難い。

以上の結果から、鉄の電着に際し P R 操作を適用することは、電解精錬としては電力経済上到底実用性に乏しいが、なお電着面の平滑化乃至電着層内部組織の緻密化に顕著な効果があるので、電鍍方面には大きな実用的意義を有するものと期待される。

(1956.1.19 受理)

文 献

- 1) Geo. W. Jernstedt: Westinghouse Engr., 7, No. 3, 89-93 (1947); C. A., 41, 5399 C
- 2) Adolph Bregman: Metal Progress, 58, No. 2, 199 (1950)
- 3) Geo. W. Jernstedt: Metal Finishing, 45, No. 2, 68-72 (1947); C. A., 41, 2339 e
- 4) D. Gardner Foulke: Die castings, 7, No. 8, 41-5 (1949); C. A., 44, 51 e
- 5) 向: 電化, 19, 348 (昭26) 20, 128, 160, 215, 270, 335, 383 (昭27); 日鉄, 67, 593 (昭26); 金属表面技術, 3, 14 (昭27)
- 6) O. W. Story: Tr. Am. Electrochem. Soc., 24, 489 (1914)
- 7) 村上, 佐藤: 物理冶金実験法 (昭11)
- 8) Cleaves, Thompson: The Metal Iron, Alloys of Iron Monograph Series (1935)
- 9) 向: 金属表面技術, 4, 20 (昭28)

×

×

×

×

×

×

×