電気化学的手法による電解脱脂中の表面変化測定

市野 良一*, 興戸 正純**, 沖 猛雄**

Monitoring of Electrolytic Degreasing by Impedance Measurements

Ryouichi ICHINO*, Masazumi OKIDO** and Takeo OKI**

The change in the degree of surface degreasing with electrolytic degreasing time was investigated by an electrochemical method. Interfacial impedance was measured during electrolytic degreasing with cathode current, and/or after electrolytic degreasing for a certain period. The cathode current was set at 5mA to allow slow monitoring of the degreasing process. The analysis was conducted in terms of values of θ , which is an index of the surface reaction uniformity, double layer capacitance, C_{dl} , and the reaction resistance, R_p . During electrolytic degreasing, the value of θ decreased and that of C_{dl} increased with decreasing time. The values of θ and C_{dl} were constant after electrolytic degreasing was completed. After electrolytic degreasing for a certain period, θ and R_p decreased and C_{dl} increased.

It is suggested that the degree of electrolytic degreasing can be determined by monitoring impedance.

Key Words : Impedance, Electrolytic Degreasing, Surface Reaction Uniformity

1. 緒 言

金属材料に何らかの表面処理を施す場合、金属表面が清浄であることが必要である。材料表面に酸化物、スケール、各種油脂等が存在した状態で表面処理を行うと様々な欠陥を生じることが多い。そこで、清浄な表面を得るためには酸洗い、脱脂等の前処理が行われる。本研究においては脱脂状態をモニタリングする計測法について検討した。金属材料の表面に付着している油脂としては、機械加工用、および保存用のために使用する切削用油、潤滑油、錆止め用油等、あるいは人の手による様々な油等が考えられる。これら油脂が表面から十分に取り除かれられない状態で表面処理を行うと、めっき不良や塗装不良、すなわち不均一電着性、密着性の低下、はく離、き裂の発生等を生じることがある。そのため、溶剤脱脂、アルカリ浸せき脱脂、電解脱脂等の処理を行うことにより、表面に付着している各種の油脂を除去し、表面を清浄な状態としている。本研究においては、表面のこれらのよごれの状態、脱脂による表面の清浄の程度を知る目的で、金属表面をアルカリ電解脱脂するときの経時変化を電位変化、および界面インピーダンス変化をモニターすることで、その脱脂状態の評価法について比較検討した。

2. 実験方法

図1に実験装置を示す。界面インピーダンスは、シグナルジェネレーターから微小信号 (10mV_{p-p} , マルチサイン波) をガルバノスタットを介して試料-対極間に重畳し、その時の電位・電流の変化をFFT. A (Fast Fourier Transform Analyzer) に入力して解析させた。対極には白金線を用い、参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。実験試料は、 $\phi 13\text{mm}$ の炭素鋼棒 (SK 3, Fe: 98, C: 1.1~1.0, Si: <0.35, Mn: <0.5, P: <0.03, S: <0.03), あるいは $\phi 10\text{mm}$ の市販の純銅棒 (純度99.9%) を厚さ2mmに切り出し電極リードをとり、電極面積が $\phi 13\text{mm}$ あるいは $\phi 10\text{mm}$ の

Fig.1 Experimental apparatus.

* 名古屋大学大学院 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町)
Graduate School, Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

** 名古屋大学工学部 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

断面となるようにエポキシ樹脂でかためて使用した。エメリー紙 # 1500番まで研磨したのちアルミナバフ研磨仕上げをして実験試料とした。実験用油脂としては機械切削用油(モービル社製, モービルメット25)を用い, この油脂を綿棒で表面に塗布したのち1分後, 脱脂溶液に浸せきして実験を行った。脱脂用溶液には40 g/L-NaOH, 60 g/L-NaOH+40 g/L-Na₃PO₄, 15 g/L-NaOH+40 g/L-Na₂CO₃等を用いた。液温は恒温槽により50℃に設定し, 実験は静止浴中で行った。電解脱脂度を正確にモニターする目的のために, ゆっくりと電解脱脂を行わせた。すなわち, カソード電流を通常の約1/10の5 mAとした。電解脱脂中あるいは, 一定時間脱脂後の溶液中の自然浸せき状態でインピーダンスを測定した。電位は実験中SCEを基準としてレコーダーで記録した。

また, 電極表面の脱脂状態は, 試料を溶液中から取り出し, 表面の水のはじき度から判定した。

3. 実験結果

3. 1 インピーダンスの解析法

データの解析はインピーダンス軌跡より行った。インピーダンス軌跡を円弧とみなし, その円弧の中心と横軸とのなす角 θ (θ は表面の反応の均一性分布に起因するパラメータと対応付けられる^{1)~3)}), 反応抵抗 R_p , 界面の二重層容量 C_{dl} (C_{dl} はインピーダンス軌跡の頂点角周波数を ω_{max} とすると $\omega_{max} C_{dl} R_p = 1$ より求めた) の3つのインピーダンスパラメータについて検討した。

表面の反応の起こり易さは界面の反応抵抗成分と容量成分によって決まるのであるが, その影響が大きいと考えられる容量成分を変化させることによって表面の反応の均一性を考える。図2(a), (b)に, 表面の反応の均一性の違いと θ との関係を示す。表面が均一であるとすれば, 測定の等価回路は反応抵抗 R_p , 二重層容量 C_{dl} の並列回路と溶液抵抗 R_{sol} との直列回路からなる集中定数回路として表される。この場合のインピーダンス軌跡は, 図2(a)の $\theta = 0$ となり, 中心を実数軸上に持つ半円になる。しかし, 実際の表面は反応抵抗, 二重層容

Fig. 2 Schematics of (a) Cole-Cole plot and (b) distribution of C .

Fig. 3 The change in potential on steel electrode in 40 g/L-NaOH during electrolytic degreasing with 5mA cathode current.

量等が任意の分布を持って存在している場合が多く, 単一の反応抵抗, 二重層容量で表されないものと考えられる。ここでは R_p を一定として, 平均の二重層容量 C_{dl} に対して容量が図2(b)の①, ②のように分布している場合について検討を行った。 $K(\ln C)$ は分布関数であり, $-\infty \sim +\infty$ において分布関数と横軸の作る面積は1とする。①のように容量値の分布の範囲が狭い場合には図2(a)の θ_1 のようになり, ②のように広く分布していると θ_2 のように横軸と中心のなす角が大きくなる。実際のインピーダンス軌跡は完全な円弧を示しているものはまれであり, 歪んだ円弧であることが多いが, ここではすべて円弧とみなして解析を行った。

3. 2 炭素鋼の脱脂

図3に, 40 g/L-NaOH溶液中において炭素鋼に5 mAのカソード電流(電流密度 $\approx 3.8 \text{ mA/cm}^2$)を流して電解脱脂を行った場合の電位の経時変化を示す。この電位の変化は, 脱脂開始直後-4.2Vであったものが20秒後には-1.6V, 5分後には-1.52Vと急激な上昇を示し, 20分後には一定となった。この急激な電位の上昇は, 脱脂が進み電極表面が局所的に現れる過程の変化を表しているものと考えられる。

図4に, この実験条件において電解脱脂中のインピーダンス軌跡より得られた θ , R_p , C_{dl} の変化を示す。 C_{dl} は, 電解脱脂時間とともに増加し, 一定となった。この C_{dl} の増加は電極表面の油脂が除去されることによる全体の界面二重層容量の増加によるものと考えられる。 θ は脱脂時間の経過とともに減少した。20分以降はほぼ一定値を示した。これは表面の油脂が脱脂されていくことによって表面が均一になったためと考えられる。 R_p の値にはほとんど変化がなく約20 Ω を示した。

また, 同実験条件において炭素鋼を5 mAで一定時間脱脂した後, 電流を切断し, そのまま同溶液中において自然浸せき状態でインピーダンスを測定した結果を図5に示す。 θ は脱脂を行わない時には32度であった。その

Fig. 4 The changes in θ , R_p and C_{dl} in 40 g/L-NaOH during electrolytic degreasing with 5 mA cathode current.

Fig. 5 The changes in θ , R_p and C_{dl} in 40 g/L-NaOH after electrolytic degreasing.

Fig. 6 The changes in θ , R_p and C_{dl} in 40 g/L- Na_3PO_4 + 60 g/L-NaOH during electrolytic degreasing with 5 mA cathode current.

Fig. 7 The change in potential on copper electrode in 15 g/L-NaOH + 40 g/L- Na_2CO_3 during electrolytic degreasing with 5 mA cathode current.

後、脱脂時間2分で最大となり、以後減少した。 θ が増加、減少したのは、脱脂された電極表面へ周囲の油脂が回り込んでくることによるものと推察される。一方、 R_p は、脱脂前において6500 Ω であったものが、5分後には800 Ω にまで減少し、その後減少して40分以降は550 Ω となった。この R_p の減少は、有効反応面積の増加にともなうためのものと推察される。 C_{dl} は脱脂前は0.3 μF であったものが、時間とともに増加し、10分後には2.8 μF となり、その後約3 μF の一定値となった。この C_{dl} の増加は、脱脂にともなう界面二重層容量の増加と考えられる。この実験条件において、一定時間(10, 20, 30, 35分)脱脂したものを取り出し、その表面の脱脂状態を観察してみると、水のはじき度からそれぞれ30, 55, 85, 100%であった。

図6に40 g/L- Na_3PO_4 + 60 g/L-NaOH水溶液中において、炭素鋼を5 mAのカソード電流で脱脂した場合の θ , R_p , C_{dl} の時間的変化を示す。 θ は、実験開始後11度であったものが増加し、約2分後に最大を示し、その後時間とともに減少した。20分後にはほぼ一定値となった。 R_p は実験中はほぼ一定の19 Ω を示した。 C_{dl} は脱脂が進むにつれて大きくなり、20分以降はほぼ一定値を

示した。これらは、脱脂時間の増加にともない表面の油脂が除去されることによる挙動と推察される。また、この溶液中で一定時間(10, 20, 25, 30分)脱脂したものを取り出し、その表面の脱脂状態を観察してみると、水のはじき度からそれぞれ30, 60, 90, 100%であった。

3. 3 銅の脱脂

図7に、15 g/L-NaOH + 40 g/L- Na_2CO_3 水溶液中において銅試料に5 mAのカソード電流(電流密度 $\approx$ 6.4 mA/cm²)を流して電解脱脂を行った場合の銅電極の電位の経時変化を示す。電位の変化は、脱脂開始直後-6.0Vであったものが2分後の-1.7Vまで急激な変化を示し、その後増加して、20分後には一定値約-1.57Vとなった。電位の急激な変化は、脱脂が進み銅電極表面が局所的に現れるまでの変化と対応しているものと思われる。

図8に同水溶液中で電解脱脂している場合の θ , R_p , C_{dl} の変化を示す。 θ は初め8度であったものが、2分後に最大値を示し、その後減少した。30分以降はほぼ一定値を示した。 R_p の値にはほとんど変化がなく約10 $\sim$ 9 Ω を示した。 C_{dl} は電解脱脂時間とともに増加した。そして、脱脂開始後30分以降は、一定値となった。これは、電極表面の油脂が除去されることにともなうものと

Fig. 8 The changes in θ , R_p and C_{dl} on copper electrode in 15 g/L-NaOH + 40 g/L-Na₂CO₃ during electrolytic degreasing with 5 mA cathode current.

考えられる。

また、同実験条件において銅電極を 5 mA で一定時間脱脂した後、そのまま同溶液中において自然浸せき状態でインピーダンスを測定した結果を図 9 に示す。 θ は脱脂前には 28 度であったものが、約 3 分のところにピークを示し、その後減少した。30 分以降は一定値をとった。 R_p は脱脂前において 13000 Ω であったものが、10 分まで急激に減少し、その後徐々に減少して 40 分以降は一定値となった。また、 C_{dl} は脱脂前は脱脂時間とともに増加し、5 分くらいのところで一度変化が止まっているが再び増加し、40 分以降には一定値となった。これは、図 5 と同様に脱脂されて清浄な金属表面が現れることによるものと考えられる。この実験条件において、一定時間 (10, 20, 30, 40, 45 分) 脱脂したものを取り出し、その表面を観察してみると、水のはじき度からそれぞれ 15, 30, 65, 95, 100% 脱脂されていることがわかった。

4. 考 察

図 3、図 7 において、電位が急激に減少したことについては次のように考えられる。脱脂工程においては、水素を発生させて電解脱脂することにより、ある厚みで塗布された油脂が油脂のなかに含まれている研磨剤や活性剤とともに油玉となって表面から脱離し、表面の油脂が薄くなる。したがって、表面全体に油脂が存在している場合、電極表面においては油脂の厚さ分だけ電位の勾配が生じることになる。表面の油脂が薄くなることによってその電位勾配が小さくなる。また、部分的に金属表面が露出すると、電位は、油脂の付着している部分と除去された部分の平均的な値を示すことになり、表面の油脂が減っていくと、次第に金属のみの電位を示すようになるものと考えられる。すなわち、通電後数分で表面の過剰の油脂がなくなり、表面は薄い油脂膜となって次第に脱脂されて行くものと考えられる。

図 5、6、8、9 に示すように脱脂時間とともに θ が

Fig. 9 The changes in θ , R_p and C_{dl} in 15 g/L-NaOH + 40 g/L-Na₂CO₃ after electrolytic degreasing.

一旦増加し、その後減少する挙動がみられた。これは、通電開始直後においては、表面全体に均一に油脂が存在しているため表面の均一性がよく θ は小さくなるものと考えられる。しかし、脱脂が進行すると多くの点で微小面積部分の油脂が脱離するために、油脂の付着面と金属の露出面が混在して不均一性が増し、 θ が増加するものと考えられる。さらに脱脂が進むと、金属の露出面が増えて均一化が促進され、全面にわたり脱脂されてゆくと θ は減少するものと考えられる。

C_{dl} はすべての場合脱脂時間の経過とともに増加した。これは、油脂の誘電率 ϵ が水よりも小さく、界面にある厚みをもって付着していた油脂によって電気二重層を形成する厚さが大きくなったために生じたものと考えられる。そこで、比誘電率について検討した。油脂の比誘電率を次のようにして測定した⁴⁾。液体の誘電率の測定方法は、2 つの同軸円筒よりなる金属容器内に測定する液体を注入して、周波数を変化させて容量を測定し、その容量から誘電率を求めるのが一般的である。しかし、ここでは同じ面積を持った 2 枚の金属銅板 (純度 99.9%, 面積 1.5 cm²) の間隔を 1 mm 以下にして、この間に油脂を注入して容量を求め、誘電率を計算した。この方法は、固体の誘電率を求める場合の方法で金属板の端点付近において電場がみだれることから若干の誤差を生じるが、実験の簡易さからこの方法を取った。金属板の間隔を 0.3, 0.5, 0.7 mm に設定して求めた結果、その比誘電率は 10~30 の値となった。これは、水の比誘電率 78.5 (25℃)⁵⁾ よりも小さい。容量 C は面積 S 、間隔 d 、真空誘電率を ϵ_0 、比誘電率 ϵ_r とすると (1) 式のように表される。

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 S / d \dots\dots\dots (1)$$

金属表面の二重層容量は、油脂の存在している部分の容量 (C_{oil} : 単位面積当たり) と脱脂された部分の容量 (C_{deg}) が並列に接続したものとなっている。油脂の付着している部分と、脱脂された部分の面積率をそれぞれ、 S_{oil} 、 S_{deg} ($S_{oil} + S_{deg} = 1$) とすると、この場合に測定さ

れる全体の二重層容量は(2)式で表される。

$$C_{dl} = S_{oil} C_{oil} + S_{deg} C_{deg} \dots\dots\dots (2)$$

水に比べ油脂の比誘電率が小さいことから $C_{oil} < C_{deg}$ となり、脱脂された面が多くなると、(2)式の第1項の減少量よりも第2項の増加量の方が大きいために C_{dl} が増加し、やがて一定値となるものと考えられる。

電解脱脂中において R_p がほぼ一定の値を示したのは、定電流電解で水素を発生させるためと思われる。

一方、図5、9に示されるように、一定時間の電解脱脂後の自然浸せき電位で測定した R_p は電位のような急激な変化は見られないが、脱脂時間とともに減少し、その後一定となった。これは、表面反応の油脂面がインヒビターとして働いていることにより、有効反応面積が減少していること、および油脂上における R_p が油脂のない部分の R_p よりも大きいことに対応した応答であると考えられる。脱脂が進行するにしたがって、表面の油脂が減少し、 R_p が減少して行くものと考えられる。

図4、6の2種類の溶液において、 θ 、 R_p 、 C_{dl} は同様の傾向を示した。 θ および、 R_p はどちらの場合も同様の値を示した。しかし、図6は図4に比べ、 C_{dl} 値が大きく、脱脂時間が短い。これらはアルカリ度の増加によるものと考えられる。

インピーダンス軌跡より得られた θ および C_{dl} が一定となった時間と、水のはじき度の測定から得られる脱脂時間にはおよそ10分くらいの差がある。この時間的なずれについて検討した。本実験試料と同様に表面を研磨した試料の表面の水のはじき度を測定した。その結果、金属表面に油脂が付着している場合と同様に水をはじいてしまい、表面は水に濡れなかった。この試料を脱脂水溶液中に浸せきあるいは、5 mA のカソード電流を一定時間通じて、水のはじき度を測定したところ、水溶液中に浸せきするのみの場合には、20分経過しても40%程度の濡れであった。しかし、カソード電流を流した場合、5～7分以降よく濡れた。これは、金属表面の金属酸化物が水素によって還元されて除去されることによって、水の水素が金属表面に配位して濡れ性が向上するためであると考えられる。このよく濡れる状態の電極を再びバフ研磨して行く次第に濡れ性が悪くなった。これは研磨することによって金属表面に酸化物皮膜ができたことによるものと考えられる。すなわち、10分のずれは、電極の表面の油脂が除去され、その後脱脂された表面の金属酸化物が除去されるまでの時間的な差と考えられる。このことから考えると、脱脂は水のはじき度から得られる時間よりも前に完了するものと考えられる。そして、脱脂が完了して、金属表面が現れると、表面の還元される度合いが異なるため金属表面の部分的な活性度の違いによって容量値がバラついてくるものと考えられる(図4、6)。銅の場合も変化は少ないが同様であると思われる。

電解脱脂において、脱脂されていく状態は、まず表面の過剰な油脂が脱離していくことに始まる。そして表面の多くの点で微小部分脱離していくが、周囲からの回り込みによって再び油脂に覆われる所もでてくる。しかし、水素はその脱脂された部分から発生しやすくなっており、その部分から周囲に向かって脱脂が進行する。実験試料を垂直に立てて脱脂を行ったので、垂直方向に向かって脱脂がよく進んでいた。定電流(カソード電流、5 mA)で実験をしたため水素発生総量は等しいが、部分的に脱脂されたところで水素が発生すると、その部分における水素の発生密度が大きくカソード電流を高くした場合と同じ効果である。そのため、脱脂は急速に進む。しかし、ある程度脱脂が進むと金属の露出部分が増加し、水素の発生密度が小さくなるため、脱脂の速度がゆるやかとなる。また、カソード電流密度を5 mA から10, 20, 50 mA と増加させた場合、脱脂が完了するまでの時間は明らかに短くなった。カソード電流の増加にともない、水素発生量も増加する。油脂は、発生した水素気泡と水溶液との界面に取り込まれて除去されて行くものと考えられ、水素発生量の増加にともないその界面が増加するために脱脂時間は短くなった。同時に、水素気泡による物理的なかく乱効果も増加するために脱脂時間が短縮するものと考えられる。

5. 結 言

アルカリ脱脂溶液中において、5 mA のカソード電流を流して電解脱脂を行い、そのインピーダンスを測定し、インピーダンス軌跡より得られた表面分散パラメータ θ 、二重層容量 C_{dl} 、反応抵抗 R_p と、水のはじき度から得られた脱脂度との関係について検討した。電解脱脂中において、脱脂が進むにつれて θ は減少し C_{dl} は増加した。 θ 、 C_{dl} の変化と脱脂度との関係は、 θ 、 C_{dl} が一定になった後10分で表面の油脂が除去された。また、一定時間電解脱脂した後、自然浸せき電位で得られた θ は一旦増加し、その後減少した。 C_{dl} は増加し、 R_p は減少した。脱脂が完了するとそれぞれ一定となった。

電解脱脂中において θ 、 C_{dl} の変化をモニタリングすることによって、表面の油脂の有無が推定可能と考えられる。

(1989-12-25 受理)

文 献

- 1) K. S. Cole and R. H. Cole; *J. Chem. Phys.*, 9, 341 (1941)
- 2) 犬石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之; 誘電体現象論, p.133 (電気学会, 1985)
- 3) 東 健一, 長倉三郎; 緩和現象の化学 (岩波書店, 1973)
- 4) 山内二郎監修; 電気計測便覧第11編 (オーム社, 1979)
- 5) 理科年表, 東京天文台編纂 (丸善, 1987)