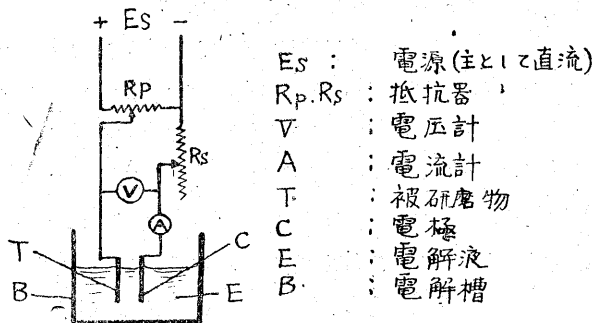


銅及び黄銅の電解研磨

技術部試作課 蜂谷泰男

1 序 終戦當時から我が國の技術界に大きな話題をなげかけて來た電解研磨法について、銅の電解研磨を主として紹介し度いと思ふ。

2 電解研磨法 電解研磨法は、1936年佛蘭西の P. E. Jacquet が銅を磷酸液中で陽極處理して美しい光澤の得られる事を發表して以來、米國その他各國で研究され今



第1圖 電解研磨装置

日に到つた純電氣化學的の金屬表面研磨法である。

電解研磨法は金屬の表面を或る電解液中で溶解せしめて平滑且光澤のある面を得るもので、その装置は電氣鍍金と殆んど同じである。今これを圖に示すと第1圖の如くなる。しかし電解液の種類目的により圖に示した装置の他冷却装置、排氣装置攪拌装置洗淨装置、熱装置等が附屬する事もある。

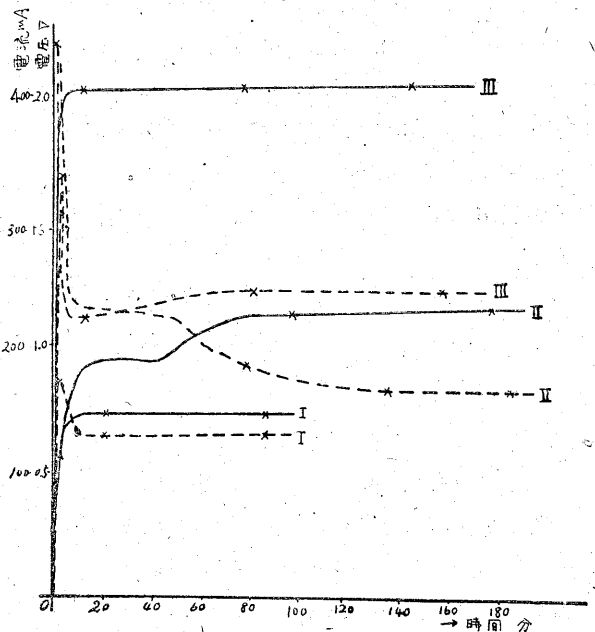
主要設備は以上の如きのであるが、實際に電解研磨を實施するに當つては、均一溶解性 (throwing Power) を良好にし面の仕上りを美しくするためには、電流密度、電解電壓、電解時間、陰極の形狀電解液の種類その他多くの電解條件を嚴密に調整する事が必要であり、従つて技術的に相當の熟練を要する事は勿論である。

次に現在知られている電解條件の中一般的なものの一覽表を掲げる。

第1表

被研磨金屬	電解液	電解條件
アルミニウム	無水醋酸 780cc. 過鹽素酸 220cc.	50~100V 5~8A/dm ² 5~100分
	正磷酸 50cc. 寒天 1g	~120 100A/dm ² 5秒
鐵及鋼	正磷酸 50cc. 修酸 2g	10~50V 30~200A/dm ²
	無水醋酸 765cc. 過鹽素酸 185cc. 水 50cc.	~50V 4~6A/dm ² <30°C
	硫酸 400cc. 水 300cc. グリセリン 400cc.	50 A/dm ² 2~10分
銅及銅合金	磷酸 比重1.1~1.7	1.5~25V ~10分

〔註〕 第1表中の電解條件は非常に概略的なものであつて正しい電解研磨を行うには、實驗的に電



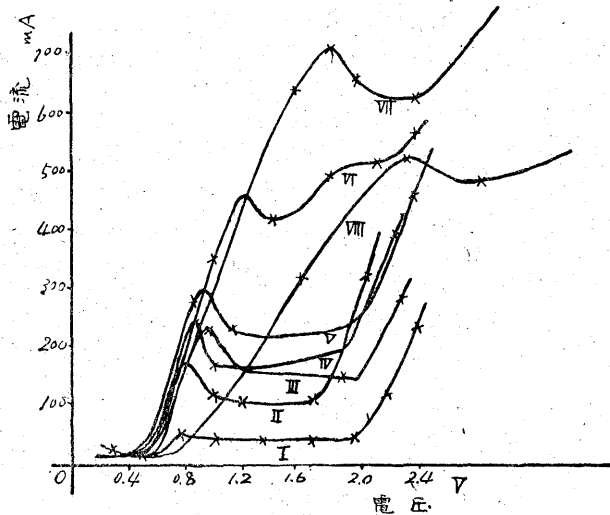
實線：電圧 點線：電流
 電圧：電流一時間曲線

第2圖

解條件を定めなければならない。又この外多くの特徴ある電解液も各方面で用いられている。

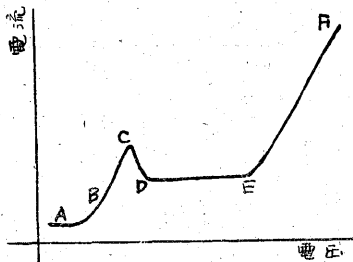
Ⅲ 銅及び銅合金の電解研磨 銅及び銅合金の電解液として考えられているものにも 5~6 種はあるのであるが此處では磷酸系電解液によつて實驗した事を二三述べることにする。

A) 電解電流時間曲線 銅を電解研磨する場合に、一定電壓のもとで回路を閉じた時電壓と電流は時間の経過に随つて第2圖の如く變化する。故に電壓—電流曲線を作る場合、電壓の上昇速度によつて、或電壓に對する電流値が變化する事になる。従つて第2圖の電壓電流時間曲線に於いて平らになつた部分の電壓電流値をとるか又は

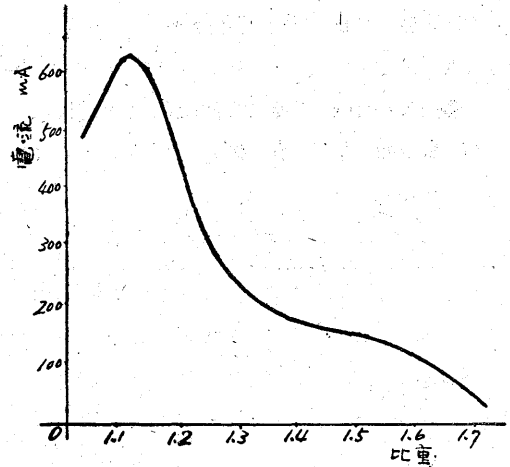


I: 比重 1.70 II: 比重 1.60 III: 比重 1.50
IV: 比重 1.40 V: 比重 1.30 VI: 比重 1.20
VII: 比重 1.10 VIII: 比重 1.03
第 3 圖 各種濃度に於ける電壓電流曲線

電壓を定速度で上昇せしめて電壓—電流曲線を作る必要



第 4 圖 電壓—電流曲線



第 5 圖 比重—電流曲線

がある。此處では前者による電壓—電流曲線を描いて見た。

B) 電壓—電流曲線 A) による測定を各濃度各電壓について行い、その結果から電壓—電流の關係を記録すると第3圖の如くなる。これを模型的な圖にすると第4圖となり曲線はABC, CDE, EF の三部分に分ける事が出来る。

銅を各電壓に於いて電解研磨した状態を見ると、ABC 間の電壓では艶消しか又は結晶組織が表われて來、E の電壓を越えると陽極から盛に酸素を發生し始め、面は美しい光澤を有するも、幾分 pit があるようになる。残りの DE の部分は普通の電解研磨に於いて主として用いられる電壓である。各濃度の電解液についてこの曲線を比較してみると、DE に相當する部分

は、濃度の少くなるにつれて高電壓の方に移行し、更にもその範圍が狭くなり、此重 1.1 になると、この三部分の區別がはつきりしなくなつて來る。

C) 電流と濃度との關係 B) に於いて示した各濃度の電壓電流曲線に於て、平らな部分に相當する電流値と濃度との關係を示すと第5圖の如くなる。即ち電解研磨に必要な電流値は濃度の減少と共に増加するが、磷酸電解液の比重が 1.1 以下になると逆に減少して來る傾向がある。

D) 電解研磨した面の状態 電解研磨した面は極めて美しい金属光澤を呈するものである。今これを示すために電解研磨前後の光澤を中島式表面検査機の光電流値で示すと第2表の如くなる。但し第2表は比重1.7の電解液の場合である。

第2表 電解研磨面の光澤

処理前の光電流値	電解条件		電解後の光電流値
	V	mA	
4.7	0.19	12	4.3
10.7	0.47	10	4.6
8.9	0.61	38	5.4
7.5	0.72	57	46.0
28.0	0.85	58	52.5
21.2	1.21	58	67.0
5.4	1.43	55	65.0
13.1	1.63	55	67.0
10.1	1.77	140	46.0
24.0	1.98	140	55.6
18.3	2.12	160	53.6
10.4	2.23	246	40.5

この試験は黄銅の外径 18.5mm 厚 0.6mm の圓板を用いている。この結果から判る如く、処理後の光澤は 0.72V から急増し 1.77V から稍減少してゐる。これを第3圖の比重 27 の磷酸電解液に相當する曲線に較べると光澤のよいのは、丁度曲線の flat な部分に相當する事が判明する。他の濃度の電解液についても大体同様の事が實驗されている。

比重 1.3 の電解液までは普通の方法で、相當大きな品物の研磨が行えるのであるが、比重 1.2 以下になるとこれが困難となつて来て、面は一部が艶消しになつたり、又は pit が生じたりして来る。この點についての詳細は後に述べる事にする。

E) 電解液の壽命 磷酸電解液で銅を電解研磨する場合に、一定量の電解液でどの位電解研磨し得るかという事は、實際作業に當つて、極めて重大な事項である。今これを少し考察してみる爲に、磷酸電解液に銅を電解的に

溶解せしめて行き、その時の研磨作用の變化を仕上面の状態から推定した。此處では比重 1.6 の磷酸電解液 100 cc. を用いた。先ず銅が 1g 位溶解して来ると、陰極表面及び電解槽の底に赤褐色の銅が析出沈澱して来る。そして電解液は濃青色を呈して来るのであるが、研磨作用には全く變化なく、研磨面は新しい電解液で処理したと全く同じ光澤を有するものである。殊に銅が 5g も溶解して来ると、析出層及び沈澱物は懸吊状態にて 5~8mm の厚さにもなるが、研磨作用は變化しなかつた。

従つて電解液 100cc. 當り 5g の銅を溶解せしめたのでは未だ電解液の壽命には到達しないのであつて實作業に當つては、この析出及び沈澱した銅を、ガラスウールの層を通し濾過除去して作業を續けて行けばよい。しかし品物の表面に附着して取り出される電解液が相當量に達するのでそれを補う事は必要である。

F) 電解研磨した銅の耐蝕性 電解研磨面は後述する如く表面に酸化皮膜が生じていると考えられ、金属の耐蝕性も従つて相當變化ある事は勿論想像され得る。この耐蝕性を示す一例として電解研磨した面及びしない面の間の種々の電解質溶液に對する起電力を測定した結果は第3表の如くである。

今電解研磨した面としない面の電溶壓を夫々 pp' とし兩者間の起電力をボルト、液中に遊離する該金属イオン

第3表 電解研磨面の起電力

溶液時間	1N·NaOH	1N·Na ₂ CO ₃	1N·KCN	飽和NaOH	$\frac{1}{10}$ N·NH ₄ Cl
浸漬した時	+14mV	<+17mV	<+17.0mV	+17mV	+5mV
17分後	+47mV	+1.5mV	+17.0mV	—	—
61分後	+58mV	+0.1mV	+6.9mV	—	—
2時間後	—	—	—	+3mV	+3mV
14時間後	+5.2mV	+0.6mV	+3.9mV	—	—

[註] 表中の「+」號は電解研磨した面が陽極であることを示す。

の原子價を n とすれば Nernst の式によると

$$E = \frac{0.058}{n} \log \frac{p'}{p}$$

の關係が存在する。今銅が II 價イオンとして溶解してゐるとし苛性ソーダモル溶液に對する起電力を 6mV とすれば

$$0.006 = \frac{0.058}{2} \log \frac{p'}{p}$$

従つて $p'/p = 1.6$

即ち電解研磨面の方が普通の面に比して 60% 程耐蝕性がよい事になる。又これを實際に溶液中に浸漬したものであるが、電解研磨面は容易に變色したり光澤を失つたりはしないのである。

G) 電解研磨せるウォーム及びウォームホイールの摩擦
電解研磨面は濃度分極作用により、表面の微細は凹凸がなくなつて来るので、従つてその面の間の摩擦も減少して来るのは當然である。積算電力計用のウォームとウォームホイールに電解研磨を実施して、その噛合摩擦を下記の方法で調べてみると、従來の仕上加工せるものに較べて摩擦に於て平均約 30% の減少を認める事が出来た。

この場合の測定は下記の方法によつた。

先づ回轉部分の慣性性能率 I を測定する。次にウォームとウォームホイールを噛合せて一定速度に回轉せしめ、次に電源を切つてから靜止までの回轉數と時間の關係を測定し、これを靜止點を零原點とした曲線として、これを二度微分しその結果を d^2n/dt^2 とすれば、摩擦は次式により算出される。

$$F = I \frac{2\pi}{981} \frac{d^2n}{dt^2} \text{ gr-cm}$$

更に黄銅及び銅で、電解研磨した面としない面の軟鋼に對する摩擦係數を測定した結果はやはり 30% 位の減少を示した。

IV 電解研磨の機構に對する二三の考察

A) 濃度分極効果 電解研磨によつて、被研磨物が平滑な光輝面を得るためには、面の凸出部が先づ溶出し、これに對して凹部の溶出は可及的に阻止しなければならない事はいうまでもない。この爲に濃度分極作用が効果を有するのである。

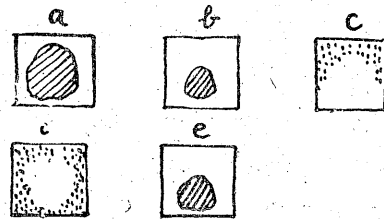
電解研磨中に被研磨物の表面には、その金属イオンが薄層をなして蓄積しそれが凹部に厚くなるのである。今そのイオン濃度を C とすれば

$$E_{\text{conc}} = 1C1$$

に相當する濃度分極電壓が生じて、凹部の溶出が阻止される事になる。之は實際に銅又は黄銅を磷酸で電解研磨する場合に、電解液から被研磨物を引きあげた時、表面に銅イオン濃度の大きい青色の粘稠な液體が附着して居り、電流を切つたまゝで電解液中に放置すると表面に銅が析出して來る事實によつても、この研磨物の表面近傍がイオン濃度の大きい事には充分想像され、従つて濃度分極効果の起り得る事が判るのである。

又銅を磷酸電解液で處理する場合に、電解液が稀薄になり、又温度が上昇する事により、更に高濃度の電解液でも、電解中に被研磨物を動かす事により、蓄積していたイオンが擴散して電流が急増し面は直ちに艶消し状態又は pit を生じて來るのである。

比重 1.1 の磷酸電解液で、10mm 角の黄銅板を電解研磨すると、その表面の状態は第 6 圖の如き外觀を呈する。



- a: 有機添加剤のない時、電解電壓 1.13V これ以下の電壓では全面艶消し
- b: 電解電壓 1.31V
- c: 電解電壓 1.34V
- bc間の電壓では全面光輝あり
- d: 2.15V pit の發生著しい
- e: エチルアルコール 5% (容量) を加へた時電解電壓 1.18V これ以上の電壓では全面光輝あり、pit の發生も少い。

第 6 圖 比重 1.1 の電解液のする面の状態

即ち第 6 圖では何も添加物のない時は、均一溶解性が良好で研磨面の美しくなる電壓範圍は狭いのであるが、(e) に示す如く僅か 5% のエチルアルコールを入れた事によりその範圍は相當廣くせられるのである。

以上の種々の實驗結果から次の事が推定される。即ち濃度分極効果を大にする爲には

1. 電解液の濃度を大にすること

2. 温度の上昇を防止すること
3. 電解液の攪拌を行わぬこと
4. 電解液の粘度を大にすること
5. 電解液中の該金属イオン濃度を大にすること

等が考えられる。

B) 有機物添加の効果 電気鍍金に於て、電解液中に有機物を添加して均一電着性 (throwing power) を改良せしめる事は相當古くから知られてゐる事である。電解研磨に於いてもこの事は充分領けられるのであつて、以下この有機物の作用に關して述べて見たい。

1) Inhibitor

硝酸は蝕蝕作用が相當大なる爲、電気化學的に卑なる金属への利用は困難であるが、有機物を添加する事によつて、これは或る程度達成されるものである。

2) 粘度向上劑 第6圖に示した如く、稀薄磷酸に於いては、粘度が少い爲にイオンの擴散が大になり均一溶解性が低下するが、これにエチルアルコール・グリセリン尿素等の有機物を添加して陽極近傍のイオン濃度を大にする爲に粘度を向上させると、均一溶解性が改良されるものである。又粘度が向上すると酸素發生による電解液の攪拌も防止される。

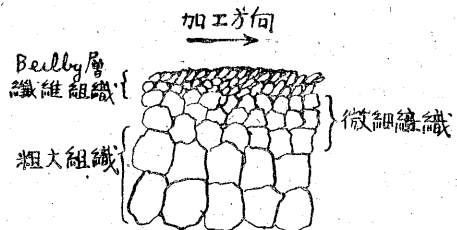
3) 吸着 電解液に添加する有機物は或る場合には、研磨面に吸着して所要電流値を減少せしめ、研磨面の光澤に恰も透明ラッカーをうすく塗布した如き感じを興えるものである。これは比重 1.1 の磷酸に多量の有機物を添加した液で研磨した黄銅面に明瞭に認められた。

4) その他 電解液の添加劑としては、有機添加劑の外イオン濃度を大にする爲に該金属鹽を溶解せしめたり、殊に溶解度の良好な金属鹽を作る様な酸を少量添加したりして、電解研磨作用を良好にする事は一般に行われている事である。當研究室に於ても、以上の理論を用いて新しい種々の電解液が発見されている。

C) 溶液度効果 電解研磨法が金属の陽極の溶解をもつて生命とする以上、電解液と該金属によつて出来る鹽が電解液に對して可溶である事が必要である。この點過鹽素酸の各金属鹽は Seidel の表によつても明らかな如く

極めて易溶であつて、この酸が多くの金属の電解研磨に用いられ得る主要な理由である。

D) 陽極不動態化 前に述べた如く銅の電解研磨に於ける電壓と電流との關係は一般的に云つて第4圖の如くなる。第4圖に於てC以下の電壓では研磨に長時間を要し又多くの場合鈍消し状態か又は結晶組織の現われて來るものである。表面は電壓 C に到つて不動態化し、電流は電壓の上昇に對して増加しなくなる。この部分では表面の一部が活性化し一部は不動態化してゐるのであつて、前述の濃度分極効果と相俟つて、電解研磨はこの部分に於て最も良好な結果を生ずるものである。この不動態化には一定電壓の下では或る程度の時間を必要とし、第2圖中の曲線IIは丁度表面が不動態化し始める附近の、電壓電流の時間に對する變化を示すものであつて、回路を閉じた瞬間から電流は少し減少して、大體一定になる如く見えるも、約100秒後に表面の不動態化が進行するにつれて、再び減少し始め、第3圖に示す flat な部分の最初に相當する電壓電流を示すようになる。この不動態化に達するまでの時間は、電壓によつて變化し、不動態化電壓に近い電壓では、60~100秒を要するも、後には20秒位で一定の電壓電流値に達するようになる。この不動態化は液の酸化作用の強い時には、比較的容易に行はれるものであつて、電解液に重クロム酸等の酸化作用の強いものを使用する事がある。



第7圖 機械加工斷面

E) 電解研磨面の特質 一般に切削又は研磨した表面は、その切斷面を調べると、第7圖の如き斷面となつてゐる。即ち原金属の結晶は、加工によつてその組織が微細化され、更にその表面には非晶質の Beilby 層と、一定の加工方向に流れている纖維組織が生じてゐる。電解

研磨はこの切削加工と異なり、金属が液中に溶解して行くのであつて、機械加工による加工層の如き組織変化は全く生じない。而して機械加工せる品物を電解研磨する場合には、表面の Beilby 層がなくなり、繊維組織が溶解し去つて微細組織が表われて来る。この状態で電解研磨を中止する時は、表面の耐磨耗性も良好になつて来るものと考えられる。

F) 選擇溶解性 單一組成(均一な相)からなる金属又は合金を電解研磨する場合は、その成分金属は、一様に溶解して行くのであるが、これが二成分以上になつて来ると、その成分により一方は溶解し他方は溶解しないという結果が生じて来る事がある。これは普通の青銅を黄銅と同じ電解条件では、どうしても均一な光澤が得られない事からも明かである。かゝる場合には、各成分が均一に溶解する如く電解液の組成を考え、溶解の容易な金属の溶出を少なくする爲に、當該金属イオン濃度を大にする等の處置を行う必要が出て来る。又各成分間の不動態化電壓等の差異により、電解電壓も相當高くしなければ

第 4 表

電解研磨法	機械的研磨法
金属の電解的均等溶出 Beilby 層なし 鮮麗なる光輝あり 軟質金属に適す 形状複雑なものに適す	金属の切削又は磨耗作用 Beilby 層あり 左記に劣る 軟質金属には困難 左記は困難

(17 頁より續く)

流す代りに電壓線輪に $0.5375qI_0$ 或は $1.0375qI_0$ を流せば全く同量のアンペア回數を得る。此の時電磁石が臨界動作状態に達する様に調整する。前章 4) に於いて我々は逆流引外電磁石の無負荷應動電壓は新設計品に於いては標準電壓の 1.16 倍、舊設計品に於いては 1.08 倍なる事を知つた電壓線輪の電流値 i_0 を

$$i_0 = 0.5375qI_0 / 1.16 = 0.463qI_0$$

$$\text{或は } i_0 = 1.0375qI_0 / 1.16 = 0.961qI_0$$

第 5 表

電解研磨法	電氣鍍金法
陽極溶解現象 陽極酸化 電解液は各金属に共通なものあり 電流密度一般に大 有機添加物の効果あり	陰極析出現象 析出層に水素混入 鍍金金属により異なる 電流密度一般に小 同右

ならない場合もある。

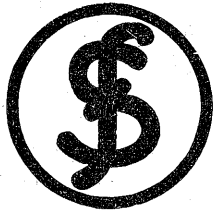
V 結語 以上述べて来た事を總括して、その特徴を機械研磨及び電氣鍍金と比較すると第 4 表及び第 5 表の如くなる。

この表で明かな如く 電解研磨はその使用目的により決して萬能というべきものではない。しかしその使用方法によつては、思いがけぬ利點が得られるに違いない。既に米國に於いては、不銹鋼製品の殆んどすべて、及び電氣鍍金の下地仕上、又は鍍金後の仕上の羽布作業の代り等あらゆる部門に應用されている。我が國でも各大學研究室、各會社工場に於いて着々實驗研究されているのは欣快に耐えない所である。今後益々同法の長短を研究理解して、實用化の進む事を願つて止まない次第である。こゝ一二ヶ月間の實驗結果とこれに對する考察の二三を述べて些かでも同法に對する一般認識の向上に役立ち得るなら幸甚である。筆を擱くに當り各上司及び恩師倉藤先生の御指導に深く感謝する次第である。

—以上—

となる様に電壓線輪の直列抵抗を調整すれば我々は前節に於いて得られたものと全く同じ調整を得る事が出来る。本法に於いては電壓線輪に電流線輪のアンペア回數の極性關係を驗證する必要がある。之を行う爲には調整が終つた逆流氣中遮斷器を投入して主回路電流が $0.075I_0$ 以上なるも遮斷器が閉路せぬ事を確認せねばならない。若し此値以上で開路する場合は電壓線輪の極性を反轉せねばならない。人爲引外の驗證法は前節同様である。

—以上—



富士電機製造株式會社

本社 東京都千代田區丸ノ内二丁目六番地
電話 丸ノ内(23) 2104(7) 0451(6)

研究所 神奈川県川崎市田邊新田一番地
電話 川崎 2154, 2541(5)

吹上分室 埼玉県北足立郡吹上町三千五十番地
電話 吹上 12, 21, 33

高頭分室 新潟縣三島郡關原町甲七百十六番地

販賣店

大阪販賣店 大阪市北區堂島濱通リ二丁目四番地
電話 福島 1133(6) 1169

名古屋販賣店 名古屋市中區廣小路通リ三丁目四番地
(第一ビル内) 電話本局 1578(7) 1902

門司販賣店 門司市大里四三九二番地(古河電工内)
電話 門司 730, 505

札幌販賣店 北海道札幌市北一條西三丁目二番地
電話 1897

福岡出張所 福岡市藏本町一八番地
電話(東) 1421

宇部出張所 山口縣宇部市西區小串通リ
電話 宇部 650

工場

川崎工場 神奈川県川崎市田邊新田一番地
電話 川崎 2541(5)・2223・2124

豊田工場 東京都南多摩郡日野町豊田千八百八十番地
電話 八王子 415(6)・996

吹上工場 埼玉県北足立郡吹上町三千五十番地
電話 吹上 12, 21, 33

松本工場 長野縣松本市大字筑摩二千六百六十六番地
電話 松本 1203・959・1047

三重工場 三重縣四日市市羽津甲四千五番地
電話 四日市 330(1)

富士時報

第22卷 第6號

昭和24年10月20日印刷

昭和24年10月25日發行(3ヶ月1回25日發行)

禁無斷轉載

非賣品

編輯兼發行人

小川資充

印刷者

東京都中央區銀座3丁目4番地

佐藤保太郎

印刷所

東京都中央區銀座3丁目4番地

文祥堂印刷株式會社

發行所

東京都千代田區丸ノ内二丁目6番地

富士電機製造株式會社内

「富士時報」編輯部

電話 丸ノ内(23) 2104



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。