

# クロム酸電解による純クロムの採取

中村 健 吾

和田 次 郎

## 概 要

クロム酸の電解によって純クロムを採取するため、廻転陰極型電解装置を設計試作し、電解条件の変化に伴う電流効率、電解クロム中の不純物酸素量等について実験した。

採取したクロム純度は 99.7~99.4% であって、不純物の大半は酸素である。このクロム中の酸素量は電解液温度の高いほど混入される量が少い。しかし、電流効率は電解液温の高いほど低下する。一般に電流効率は低く、室温電解で 30% 程度であるが、固定型陰極に比し若干優っている。

## 1. 結 言

最近、ジェットエンジン、ガスタービン等の進歩につれて高性能の耐熱材料が要求されるようになって来たので、クロムおよびクロムを主体とした合金が注目されるようになった。ただクロムは常温では非常に脆く加工が難かしいために、耐熱材料として実用化してゆく点にかなりの疑問がもたれていたが、最近この脆性の原因が微量の不純物に基くものであってこれを除けばかなり靱性をもつものとなることが明らかにされ [1] あらためて耐熱材料としてその応用に見通しが与えられている。著者等はクロム合金研究の一段階として純クロムの性質を調べる目的でかなり以前から研究に着手した。しかし、従来純クロムとして市販されているものはその量が少なく、大部分は特殊鋼添加用のクロム・鉄合金か、あるいはテルミット法によって製造されたアルミニウム、アルミナ等を含むクロムで、この研究を始めるにはまず純クロムの製造から始める必要があった。このためクロム酸 ( $\text{CrO}_3$ ) の電解による純クロムの製造に着手し、1954 年末に一応その装置を完成した。ここではこの研究結果をまとめて報告する。

## 2. 実 験 方 法

### 1) 電解装置

試作した装置を写真 1 に示す。この装置は 1928 年 Adcock [2] の発表した電解装置を改良したもので、陰極 a は外径 35 mm、電解液面までの高さ 160 mm で引抜鋼管製である。陰極は歯車 c、プーリー d によって減速され、20 r.p.m. で廻転するようになっている。このようにしたのは、 $\text{CrO}_3$  を電解する場合、長時間になれば電着物が樹枝状に発達し電流効率を下げるおそれがあるからである。廻転を円滑にし傘歯車の重量を支えるため球軸受 e をとりつけ、その下部に砲金軸受をおいた。軸受と電極の間はベークライトで絶縁され、軸受全体は支持金具 f により支柱板 g にボルト締めされている。電極 h と陰極 a の間に水銀を満たし、陰極が廻転しても支障の起らないように工夫してある。電解槽 b は平均厚さ 15 mm、内

径 100 mm, 高さ 220 mm の鉛鋳物製で側面に帯板銅板をとりつけて電解槽自体が陽極となるようにしている。

装置完成直後は陰極 a に直接電着させる方法をとっていたが、電着クロムの剝離が困難で手数がかかるのみならず、機械的な剝離の際不純物が混入されるおそれがあるので、陰極に 0.2 mm 程度の薄い銅板製円筒をかぶせて電解し、電解後銅板を稀硝酸中で溶解して電着クロムを採取する方法に変更した。その後陰極取り替え作業を簡便化するため、陰極を途中で 2 分し小さなフランジをつけてリングでしめつけるように改造した。こうすれば予備の陰極を準備しておくことによって簡単に陰極交換ができ、ほとんど連続的に電解作業ができる。

## 2) 電解液

クロム酸の水溶液であるがこれに添加剤として硫酸を加えた。濃度はクロム酸 250 g/l を基準としたが、これに  $\text{CrO}_3:\text{SO}_4$  が 50:1, 75:1, 100:1 となるように硫酸を加えた 3 種の電解液で行った。電解液は循環式とし、電解槽上部のオーバーフロー孔から余分の電解液を溢出させ、主タンクから電解槽下部へ新電解液を供給した。

電解が進めばクロム酸の濃度が減少してくるが、あらかじめクロム酸濃度と比重の関係を調べておき、比重の減少をこのグラフから減少したクロム酸重量に換算して添加した。したがって液面は常に一定水位にあり、液組成も硫酸の変化がないとすれば一定に保たれている。

電解液温は特に高温とする場合にはクロムメッキした筒に内蔵されたニクロム線を用い一定温度に保った。液温の変動は  $\pm 10^\circ\text{C}$  程度でかなり大きい。

## 3) 電解電流の供給

最大容量 10 V, 250 amp. の直流発電機で供給し、電解電圧は発電機のフィールド電流を変えることによって制御した。

## 4) 電流効率計算法

1 g の電着物を得るに必要な電気量  $q_0$  は分子量を  $M$ , イオン価を  $n$  とすれば,  $q_0 = n \times 26.80/M$  で与えられる。クロム酸電解は  $n=6$  であるから、この式から計算すれば  $q_0 = 3.09 \text{ amp. h}$  となる。したがって求める電流効率  $\eta$  は、電着クロム重量を  $w \text{ g}$ , それに要した電流量を  $A \cdot h_T$  とすれば

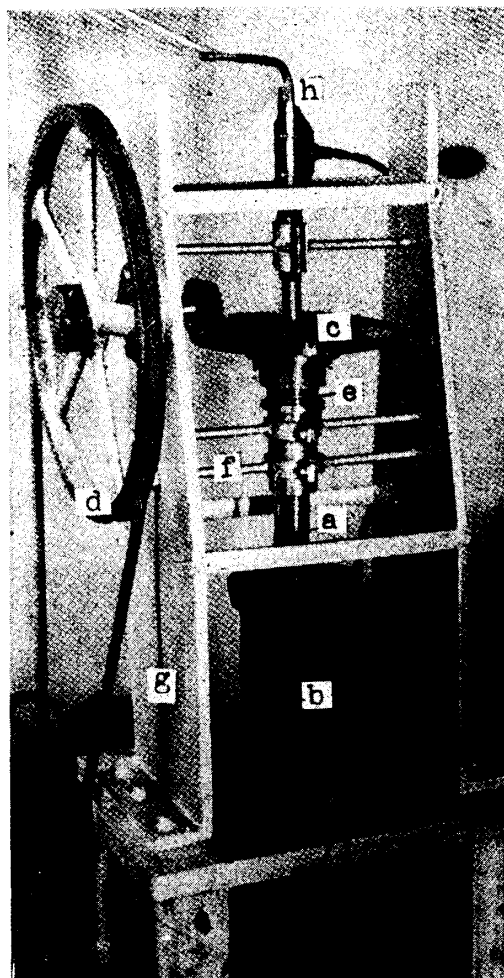


写真 1: 廻転陰極型電解装置

$$\eta = 3.09 w/A \cdot h_T$$

で与えられる. ここで総電流量  $A \cdot h_T$  は 30 min~1 h ごとに記録した amp 量をグラフにとりこれを積分することによって計算した.

### 5) 酸素定量法

電解クロム中に含まれる酸素量は真空溶融法 (vacuum fusion method) で測定するのが最も良い方法であると思われるが, その装置が設備されていないため Adcock[2], Sully[3] 等によって行われた重量法によって行った. この方法は電解クロム中の酸素は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の形で混入され, 電解のままでは非常に細かな粒子となって濾紙を通過するが, 真空中で加熱すると  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粒が凝集粗大化すること, およびこのように粗大化した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は稀塩酸に不溶性であることを利用するものである. この実験では次のようにして行った.

- (a) 電解クロムを  $10^{-5}$  mm Hg 以上の真空中で  $800^\circ\text{C} \times 24\text{h}$  加熱.
- (b) 冷却後電解研磨, メノー乳鉢で粉碎.
- (c) 1~5 g 秤量.
- (d) 50% HCl (209g. HCl/l) 200 cc に溶解 (湯煎上で 24 h. 加熱).
- (e) 東洋濾紙 5 C 2枚を重ねて濾過, 水洗滌.
- (d) 残渣を赤熱し  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  として秤量.

Sully[3] の報告によれば (a) の加熱処理は  $850^\circ\text{C} \times 1\frac{1}{2}\text{h}$  でもよいと考えられる. いずれにせよこのような処理をほどこせば真空溶融法による分析結果と大差のない値が得られる.

## 3. 実験結果

電着クロムの模様を写真2に示した. これは銅陰極を稀硝酸中で溶出して得られたものである. また, 第1表に種々の電解条件変化による電流効率および電解クロム中の酸素量の変化をまとめて示した. この結果を固定型銅陰極で行った Greenaway の結果 [4] と比較すれば電流効率は本実験の方が若干すぐれている. なお次の項目について検討を加える.

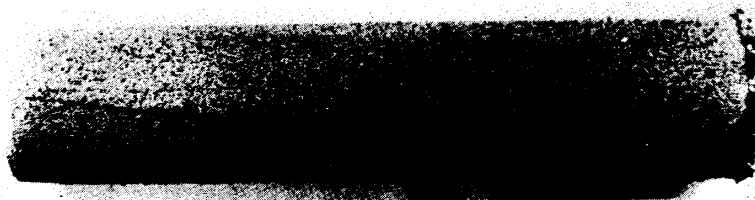


写真 2: 電着した金属クロムの例

### 1) 電解クロムの純度

電解槽の Pb および陰極の Cu 等がどの程度電解クロム中に混入するかを調べるため第1表 No. 5 の試料を分光分析した結果は第2表のようであった.

この表から判るように電解クロムには, 陰極, 電解槽からの混入はほとんどないと考えられる. したがって不純物は次に述べるガス不純物が最も多く, この除去さえ問題にすればよいこととなる.

### 2) 電解液組成の影響

第1表 電解条件と電流効率および酸素量

No.	電 圧 (V)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	電解液温 (°C)	電解時間 (h)	電解液組成 CrO <sub>3</sub> :SO <sub>3</sub>	電流効率 (%)	酸素量 (重量%)
1	3.7	42.0	36	4 $\frac{2}{3}$	75:1	16	0.50
2	3.7	41.1	44	5	75:1	13	—
3	3.8	42.4	49	5	75:1	16	0.44
4	4.7	70.7	35	5	75:1	20	—
5	4.8	74.8	51	5	75:1	23	0.44
6	4.8	57.0	46	4	75:1	24	0.57
7	4.0	30.1	35	20	75:1	29	0.51
8	4.0	28.7	32	20	50:1	26	0.42
9	4.0	29.6	34	20	100:1	25	0.49
10	4.0	32.0	60	20	75:1	23	0.29
11	4.0	15.6	68	20	75:1	6	0.24
12	4.0	26.7	36	20	75:1	25	0.59
13	4.0	30.5	84	20	75:1	7	0.15
14	4.0	38.6	38	30	75:1	23	—
15	4.2	37.9	38	30	75:1	17	—
16	4.1	37.7	35	30	75:1	22	—

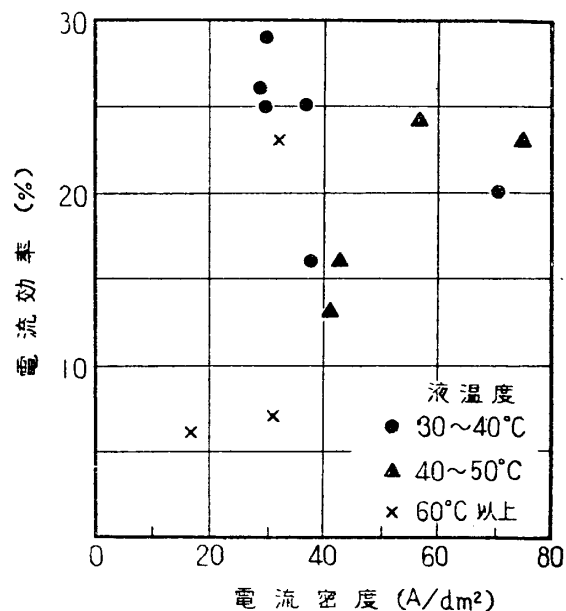
第2表 電解クロム分光分析結果 (第1表 No. 5 試料)

Cu (%)	Pb (%)	Ag (%)	Si (%)	Sn (%)
0.001	0.001 以下	0.001	0.001	0.001 以下

第1表の中で No. 8, 9, 10 は、電流密度その他の条件が類似でただ電解液中の硫酸量が変わっているだけである。そしてこの3つを比較すると CrO<sub>3</sub> と SO<sub>4</sub> の比が 75:1 のものが電流効率が最もよいといえるが 50:1, 100:1 のものに比し非常に変るといふほどではない。Greenaway[4] が固定型電極で行った実験ではこの比が 100 以下になるように硫酸量を多くせねばならないとされているが、本実験の結果ではこの程度の範囲内ならばさほどの変化はないものと思われる。

3) 電流密度の変化が電流効率, 酸素量におよぼす影響

第1表の結果を液温 30~40°C, 40~50°C, 60°C 以上の3つに分けて電流密度

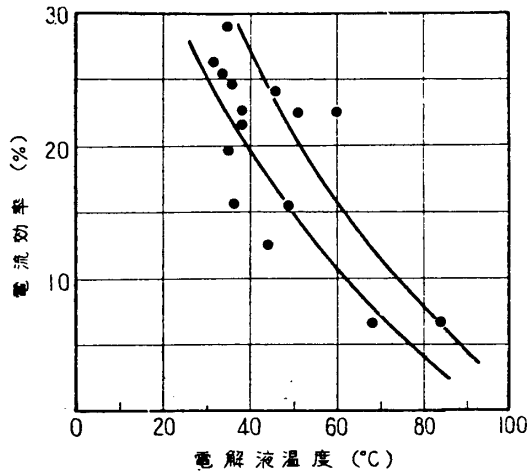


第1図 電流密度と電流効率の関係

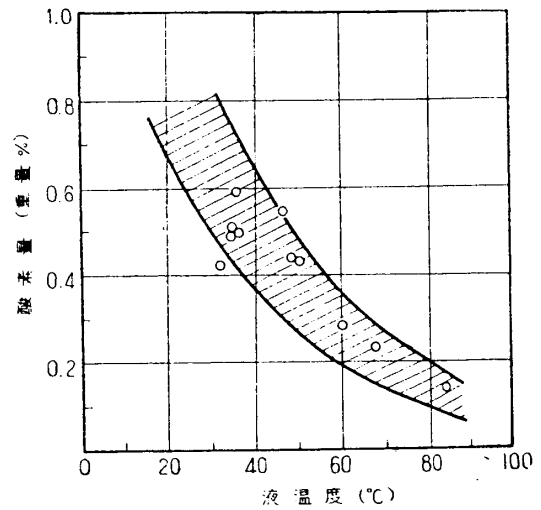
と電流効率の関係をプロットすると第1図のようになった。ばらつきがかなりあるが、傾向としては電流密度が高いほど電流効率が良くなるように思われる。しかしこの点は後述する電解液温の影響が考慮されていないので明瞭ではない。

電流密度が変わっても酸素量に対しては何等影響がないようである。

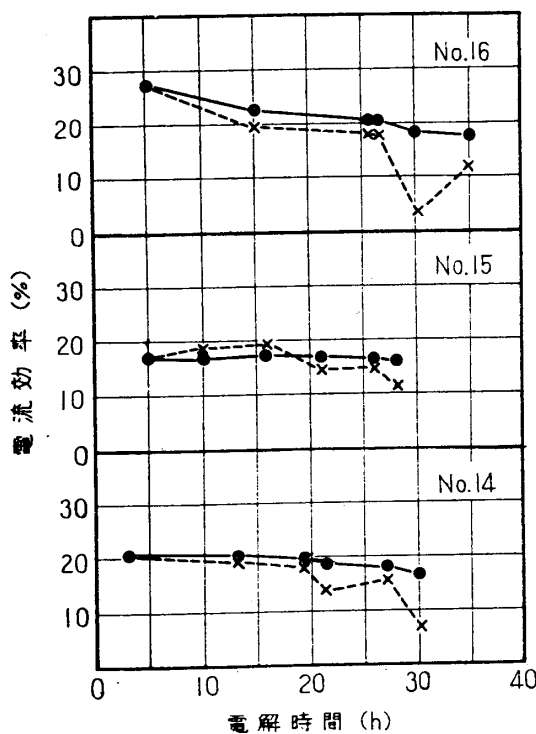
4) 電解液温度が電流効率, 酸素量におよぼす影響



第2図 電解液温度と電流効率の関係



第3図 電解クロム中の酸素量と電解液温度の関係



第4図 電解時間による電流効率の変化

第1表から電流密度が約  $30 \text{ A/dm}^2$  で電解液温度のみ変化している No. 13, 7 を比べると液温が  $35^\circ\text{C}$  から  $84^\circ\text{C}$  に上昇するにつれ電流効率は  $29\%$  から  $7\%$  に急激に減少し, また電解クロム中の酸素は  $0.51\%$  から  $0.15\%$  に減少している. いま電流密度その他の条件を無視して, 液温を横軸にとって電流効率の変化を示すと第2図のようになる. 図で明らかなように電流効率は電解液温によって大きく変化し, 実験範囲内では液温の低いほど電流効率が大きい. また同様に液温を横軸にとり電解クロム中の酸素量をプロットすれば第3図のようになり, 他の条件が変わっても酸素量は電解液温と一義的な関係を持ち, 液温が高くなるほど酸素量は減少している. この関係はクロムメッキについて Brenner[5] が報告した結果とよく一致している.

5) 時間の経過にともなう電流効率の変化  
金属クロムが陰極に樹枝状に電着すると電

流効率が著しく低下するであろうと予想されたので、陰極に被覆した銅製の筒を一定時間ごとにとり出して増量を秤量しながら電解を行って見た、第2表に示したもののうち、No. 14, 15, 16 がこのような断続電解を行ったもので表中の電流効率は最終電着クロムについて計算された値である。第4図はそれぞれの断続電解における電流効率の変化をまとめたもので20h程度の電解時間ではそれほど大きく効率が下らない。しかし、20h以降では実線で示した全電流効率には大きな変化がないが、点線で示した前の測定時以降の電流効率がかなり下ってくる。このことから約20hの電解で樹枝状の電着が始まるものと思われる。

#### 4. 考 察

クロム酸から金属クロムを電解する電流効率は室温付近で大きい、それでも高々30%という低い効率である。いま、電流効率30%として金属クロム1tを生産するに要する電力量を電解電圧4Vで計算すると約40,000kwhとなる。このような大電力量を要するのでは工業的な生産ではコスト高となって難しいことになる。

このように電流効率が低いのはクロム酸という6価のイオンを還元する電解過程そのものに大半の原因がある。1個の金属クロムを還元するのに6個の電子を必要とするのであるから、もし3価の塩を用いれば消費電力量はさらに少なくてすむはずである。したがって、今後はこのような塩類、たとえば硫酸クロムのようなものの電解を研究してゆく必要があると思われる。

電流効率の低い原因はこのような根本的なことの外に二、三考えられる。その一つは、陰極銅板の水素過電圧が2価のクロムイオンの電析を生じる電圧よりかなり高い点である。クロム酸電解液のpHは約4であるから銅に対する水素過電圧は-0.4V程度[6]となり、 $\text{Cr}^{++}$ の電析が生じる-0.7Vより高い。このため $\text{Cr}^{++}$ が電析する前に $\text{H}_2$ が発生し、これがCr電着の間中引き続いて起ることとなる。この水素発生がメッキの過程を低効率にするものと考えられる。これを防止する方法としては陰極板の材料を例えば鉛等に変えることが考えられるが、水素発生のおさえられるのは一時的に過ぎないので、クロムの電着が始まればクロムに対する水素過電圧は銅のそれよりわずかに大きいだけであるから、直ちに水素発生が始まることとなる。その他、この水素発生によって電解液の陰極部分がpH4を超え、陰極表面に $\text{Cr}(\text{OH})_3$ あるいは $\text{Cr}(\text{OH})_2$ を析出することにより部分的に陰極表面が不活性化して陽極効率を下げる事が考えられる。またこのような水酸化物の生成はまた電解クロム中に混入されるおそれがあり、クロム中の酸素量を増加させるものと考えられる。

#### 5. 総 括

クロム酸を電解液とする廻転陰極型の電解装置を試作し、純クロムを電解によって採取した。得られた金属クロムの純度は99.7~99.4%で不純物の大半は酸素である。この不純物酸素量は、

- (1) 電解液温の高いほど減少し、35°Cで0.6%、84°Cで0.15%程度となる。
- (2) 電流密度の影響は認められない。

また、電解クロムを電析する電流効率は、

- (1) 電解液温の高くなるにつれ減少し, 35°C で平均 28%, 84°C で 5% 程度となる.
- (2) 電流密度が増加するほど電流効率が改良される傾向も認められるが明瞭でない.
- (3) 電解時間が長くなれば樹枝状電着物の発生によって電流効率が減少する傾向があるが, 20 h まではほとんど変化しない

以上の点について実験から明らかにし, 電流効率が銅, 亜鉛電解等に比べ低い点について考察した.

1953年9月3日 材 料 部

#### 文 献

- [1] 例えば A.H. Sully, E.A. Brande and K.W. Mitchell; J. Inst. Met. 81 (1953), 585.
- [2] F. Adcock; J. Iron St. Inst. 115/1 (1927), 369.
- [3] Sully, Brande, Provan; J. Inst. Met 81 (1953), 569.
- [4] H.T. Greenaway; J. Inst. Met. 83 (1954-5), 121.
- [5] A. Brenner, P. Burkhead and C.W. Jennings; J. Res. nat. Bur. Stand. 40 (1948), 31.
- [6] M.J.N. Pourbaix; Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions (1949) London, 103.