ニッケルメッキにおける各種陽極の挙動について

加 瀬 敬 年*

Behavior of Various Anodes in Nickel Plating

Hirotohi KASE*

Behavior of various anodes, electrolysed, depolarized, and carbonized, was investigated in nickel barrel plating and in bright nickel plating.

The result is as follows:

- (1) In barrel nickel plating under normal operation, change of component of bath is not due to passivation of the anode, but to excess dragging out of the solution.
- (2) In barreling, corrosion of anodes was as good as in still nickel plating. The surface corroded was smoother at 4 A/dm^2 than at 2 A/dm^2 of anode current density.
- (3) Respective anode potential in plating with each brightener added was higher than without brightener, due to adsorption on anode surface of brightener.
- (4) Quantitative measurement of anode potential in bright nickel plating was difficult to obtain any value, due to its poor reproducibility showing only qualitative significance.

電気メッキだけでなく、電解製錬などを含めた電解工業においては、電解研磨、陽極酸化をのぞいては陰極における現象の探究はきわめて活発であるのにひきかえ陽極における現象は、ややもすれば等閑にされがちである。ニッケルメッキにおいても Raub^{1)~4)}らの二三の研究以外にそれらしいものは見当たらない。

筆者は先に Co-Ni 合金系光沢メッキ浴における各種陽極の溶解⁵⁾について報告したが、その後各種の陽極のバレルニッケルメッキにおける陽極の溶解、および光沢ニッケルメッキにおける有機光沢剤の添加による各種陽極の挙動について実験を行なったのでここに報告する。

〔実験 1〕 バレルメッキにおける各種ニッケル陽極の溶解について

1. はじめに

本実験はバレルニッケルメッキにおける各種の因子の究明の一環ともいべきもので、前報⁶⁾のバレルニッケルメッキの槽電圧の検討に引続き、今回はバレルメッキにおいて浴成分の変動のはげしい原因が何であるかを追究したものである。したがって実験においては、スクイ出しによる浴成分の減少を考慮しなくてもよいように実験中にバレル、陽極、品物をメッキ槽中から外に出さないようにして実験を行なった。

2. 実験方法

2-1 供試陽極

実験に供した陽極は市販の電解板(以下E板と略称す)

デボライズドニッケル(以下D板と略称す)、カーボナイズドニッケル(以下C板と略称す)を各2枚ずつを次のようにして使用した。

大キサ:有効面は $80\text{mm} \times 100\text{mm}$ とし裏面、側面および上部に絶縁塗料を塗った。

陽極電流密度(以下 D_A と略称す): D_A は 2 A/dm^2 と 4 A/dm^2 で実験を行ない、 $D_A = 2 \text{ A/dm}^2$ のときは前述の資料をそのままとし、 $D_A = 4 \text{ A/dm}^2$ のときは有効面の下半部を絶縁した。

2-2 メッキ装置

実験装置はできるだけ使用条件に近いものとし、第1図のものを使った。

バレル 幅30mm, 内接円の半径140mmの八角水平型槽 $120\text{mm} \times 240\text{mm} \times 150\text{mm}$ ビニル槽

メッキ浴 3.3l 組成は次のとおりである。

硫酸ニッケル	150g/l
塩化アンモン	30 "
ホウ酸	30 "

バレルの回転数 6 rpm

2-3 直流電源

単相全波整流器に $1000 \mu\text{F}$ の電解コンデンサーを並列に接続して、波型を可能なかぎり平滑にして使用した。

第1図 実験装置

* 武蔵工業大学(東京都世田谷区等々力町)
Musashi Institute of Technology

第1表 各種陽極の電流効率と陽極カス

陽極電流密度(電流量)	2 A/dm ² (100 Ah)			4 A/dm ² (50 Ah)		
	E 板	D 板	C 板	E 板	D 板	C 板
① 陽極減少量 (g)	105.3	111.6	109.5	49.5	55.5	52.1
② 陽極カス発生量 (g)	0.3	2.55	1.3	0.05	1.16	0.05
③ 陽極実溶解量 (g)	105.2	109.05	108.2	49.45	54.34	52.05
④ 陽極電流効率 (%) ③/①×100	96.1	99.6	98.8	90.4	99.4	95.2
⑤ 陽極カス発生率 (%) ②/①×100	0.3	2.3	1.2	0.1	2.1	0.1

第2図 電解にともなうメッキ液のpH変化

第2表 メッキ浴成分の変化 (DA=2 A/dm² で 100 Ah)

区 分	陽 極	電 解 板			デ ポ ラ			カーボナイズド		
		硫酸ニッケル	塩化アンモン	ホウ酸	硫酸ニッケル	塩化アンモン	ホウ酸	硫酸ニッケル	塩化アンモン	ホウ酸
浴成分	メ ッ キ 前	142.34	31.08	31.19	139.95	31.947	32.12	141.86	30.96	31.23
	メ ッ キ 後	112.06	28.13	31.18	136.27	29.82	32.10	135.35	28.87	31.22
	⑥ 減 少 量	30.28	2.95	0.01	3.68	2.12	0.02	6.51	2.09	0.01
	減 少 率 (%)	21.28	8.46	0.05	2.62	6.63	0.04	4.58	6.77	0.03
⑦	⑥の中に含まれる金属ニッケル ⑥×0.223	6.75			0.82			1.45		
⑧	全金属使用量 (g) ③+⑦	111.95			109.87			109.65		
薬品中の金属ニッケルの使用率 (%)		⑦/⑧×100			0.85			1.32		
陽極使用率 (%)		③/⑧×100			99.33			98.23		

第3表 メッキ浴成分の変化 (DA=4 A/dm² で 50 Ah)

区 分	陽 極	電 解 板			デ ポ ラ			カーボナイズド		
		硫酸ニッケル	塩化アンモン	ホウ酸	硫酸ニッケル	塩化アンモン	ホウ酸	硫酸ニッケル	塩化アンモン	ホウ酸
浴成分	メ ッ キ 前	140.12	31.07	32.16	138.08	31.16	32.74	141.18	30.556	32.49
	メ ッ キ 後	110.88	28.99	32.16	136.33	28.98	32.72	135.88	28.69	32.48
	⑥ 減 少 量	29.24	2.08	0	1.75	2.18	0.02	5.30	1.84	0.01
	減 少 率 (%)	20.86	6.69	0	1.26	6.9	0.06	3.75	6.04	0.03
⑦	⑥の中に含まれる金属ニッケル ⑥×0.223	6.52			0.28			1.13		
⑧	全金属使用量 (g) ③+⑦	55.97			54.63			53.24		
薬品中の金属ニッケルの使用率 (%)		⑦/⑧×100			0.51			2.23		
陽極使用率 (%)		⑧/③×100			99.48			97.75		

電流量の測定には磁気増幅型直流積算電流計を使用し、計器側回路は絶えず 100V になるようにスライダックで調節した。

2-4 被メッキ物 (品物)

円型メッキガ鉄片 150個、全表面積は 6.77 dm² となる。

2-5 メツキ条件

浴温 45°C±1°C
DA 2A/dm² (全通電量100Ah)
および 4A/dm² (全通電量50Ah)
全通電量が違うのは陽極の単位表面積当たりの溶解量を同一にするためである。

写真 1 電解後における各種陽極の表面
(平均溶解厚サ 1.53mm)

pH はじめに pH を 5.0 とし、電解の途中で pH の変化を調べた。pH の測定には東洋理化学工業製のガラス電極 pH メーターを使用した。

3. 実験結果および考察

3-1 各種陽極の溶解と陽極カス

第 1 表は各種陽極を用いて、 $D_A=2A/dm^2$ で 100Ah および $D_A=4A/dm^2$ で 50Ah、電解したのちの各種陽極の電流効率と陽極カスの量を示す。これによるとバレルニッケルメッキにおいても、D 板の電流効率が最も良く、次いで C 板、E 板の順となり、 $D_A=4A/dm^2$ においては D 板と E 板とでは電流効率において 9% 以上の差を生ずる。逆に陽極カスの発生は E 板が最も少なく、D 板が最も多い。以上の結果よりすれば、バレルニッケルメッキにおいて浴中の金属成分の減少を避けるためには D 板を使用するのが良いことがわかる。

また実作業において $D_A=3\sim 4A/dm^2$ 付近のメッキ条件において特に陽極の溶解が悪くなるとは思われないし D 板を使用すればヒッカケメッキの場合に比較して陽極の溶解についてはなんらの差異もないことがわかる。

3-2 メッキ浴の pH の変化

第 2 図は電解が進むにつれて変化するメッキ浴の pH をプロットしたものである。これによれば $D_A=2A/dm^2$ のときに D 板を使用する場合は他の陽極に比べてメッキ浴の pH がいちじるしく上昇するが、 $D_A=4A/dm^2$ にすれば陽極の違いによるメッキ浴の pH の変動に大きな差異はみとめられない。したがって現行行なわれているバレルメッキのような高い陽極電流密度ではどの陽極を使用してもメッキ浴の pH の変動に関してはあまり差異のないことがわかる。

3-3 メッキ浴成分の変化

第 2 表は $D_A=2A/dm^2$ 、第 3 表は $D_A=4A/dm^2$ のときのそれぞれの場合のメッキ浴の成分の変化を示すものである。

この表の結果は第 1 表による陽極の違いによる電流効率の相違とはほぼ一致し、メッキ浴中の金属分は E 板のときにいちじるしく減少する。したがって E 板を使用する場合には浴成分として金属分を補充するのに硫酸ニッケルで補充する量(⑥)が他の陽極のものに比

べて大である。

浴中の塩化アンモンもまた電解にともない減少し、陽極が E 板であるときにその減少率は大きい。これは陽極において塩素イオンが酸化析出するためと思われる。したがってアンモニウムイオンは陰極において析出することは考えられないので、おそらくは硫酸アンモニウムの形となり浴中に残存するのであろう。

ホウ酸の減少はわずかで、pH 測定によるメッキ浴のスクイ出シを考慮に入れば、その減少量は実験誤差の範囲に入り、電解前後においてホウ酸の量は変化がないものとみて良いものと思う。

3-4 メッキ後の陽極の状態

メッキ後の陽極の表面状態を観察した。写真 1 の一番上は E 板、上から二番目は D 板、上から三番目はメッキ直後の C 板、一番下の写真は表面の黒色皮膜をハケで洗浄したものである。また右側は全部 $D_A=4A/dm^2$ のとき、左側は $D_A=2A/dm^2$ のときのものである。

本実験においては、どの陽極も表面から平均 1.53mm の厚さだけ溶解したことになる。その結果はいずれの場合にも陽極の下端部がいくぶん余計に溶解してうすくなっていた。

A: 陽極(ニッケル) F: KCl-寒天橋
B: 電池 P: 真空管電位差計
C: 陰極 S.C.E: 飽和甘汞電極
D: 中間液(電解液) A: 直流電流計
E: 飽和 KCl 溶液 R: 抵抗器

第3図 陽極電位測定装置

それぞれの陽極の溶解後の表面状況を観察すると、E板は比較的表面は平らに溶解しているが、面に垂直の方向に深い浸食孔が無数にある。この選択的腐食が進行すると、金属ニッケルの粉状または、かたまり状の脱落物が予想されるが、この実験後にさらに溶解を続行させた結果、予想のとおり相当量のニッケルの脱落物ができるとともに表面状態も非常にガサガサしたものになった。

D板は溶解後も表面が滑らかで浸食孔もなく、実験に供した陽極の中ではもっとも良い表面状態を示した。これはその後の長時間の溶解実験においても変化がない。

なお注目すべきことは陽極の電流密度が $2\text{A}/\text{dm}^2$ のときよりも $4\text{A}/\text{dm}^2$ のときの方が、E板およびC板では溶解後のその表面状態が良好なことである。特にC板では表面に生成する黒色皮膜が $4\text{A}/\text{dm}^2$ のときの方が安定で $2\text{A}/\text{dm}^2$ のときには黒色皮膜の一部が脱落している。

4. 結 論

本実験においては、バレルニッケルメッキにおける各種陽極の挙動および浴成分の変動の原因について研究したが、次のように結論することができる。

(1) バレルニッケルメッキにおいて各種の陽極の電流効率はヒッカケによるメッキの場合と大差がなく、D板が最も良い。

(2) バレルニッケルメッキにおいて、溶解しやすく、かつ浴成分の変動を少なくするためには陽極としてはD板が好適である。

(3) バレルニッケルメッキにおいて浴成分の変動しやすいのは、メッキ操作中にバレル、品物などについてメッキ液がすくい出されるのが主なる原因であって、バレルニッケルメッキにおいて特異な化学的原因是考えられない。

〔実験 2〕 光沢ニッケルメッキにおける各種陽極の挙動について

1. は じ め に

第4表 添 加 剤

名 称	添加量 (g/l)	本報文中の略 称
第1光沢剤		
オルソベンゼン スルホンイミド (Na 塩)	0.5 1.0 1.5	サッカリン
1・3・6 ナフタレン トリスルホン酸ナトリウム	6.0 8.0 10.0	T. N. S.
第2光沢剤		
ゼ ラ チ ン	0.005 0.01	
チ オ 尿 素	0.005 0.01	
ブ チ ン 1,4 ジ オ ール	0.1 0.5	ブ チ ン

光沢ニッケルメッキに関する研究については数多くの報告があるが、光沢メッキにおける各種陽極の挙動については Raub³⁾⁴⁾の研究がある程度で、Raub は特定の光沢メッキ浴の陽極電位の変化について報告している。筆者はこの種研究の手初めとして各種の光沢剤を単独に添加した場合の陽極電位の変化をしらべたのでここに報告する。

2. 実 験 方 法

2-1 供試陽極

実験1に使用した3種の陽極を用い、それを $30\text{mm} \times 50\text{mm} \times 10\text{mm}$ の大キサに切断し、測定部位 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の部分だけ残し、フロンテックスにより絶縁して使用した。

測定部位はエメリー紙 $\frac{1}{2}$ まで研摩後、脱脂をおこない、乾燥後、測定面以外の所に絶縁塗料を塗った。

2-2 測定法

陽極電位の測定は Luggin キャピラリーを使用する直接法により、キャピラリーが陽極面に接するようにして測定を行なった。第3図は陽極電位測定装置を示す。

測定はすべて $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で行ない、電位の測定は陽極電位および電解直後の陽極金属の自然電極電位をいずれも 10min 測定し、10min 後の電位を採用した。

2-3 メッキ浴

メッキ浴は標準のワット浴を大量に調製し、1昼夜低電流密度による不純物の電解除去を行なったのち、活性炭処理を行ない pH を 5.0 にして貯蔵し、陽極を変えるごとにメッキ浴も更新した。メッキ浴の正確な分析結果は次のとおりである。

硫酸ニッケル	250.66g/l
塩化ニッケル	45.85 "
ホウ酸	33.21 "

メッキ浴の pH の測定は東洋理化学ガラス電極 pH メーターを、4.0および7.0の2点で補正後に使用した。

単独添加をした光沢剤の種類、添加量および本文中の略称を第4表に示す。

3. 実験結果および考察

この電位の測定の再現性は良くない。その原因として考えられることは電流密度が高くなると陽極の腐食が不均一になり、穴状の侵食をおこし電流密度の算出の基礎となる幾何学的表面積と著しく異なり、またそれにより同一面の再度の測定ができないことである。同時に考えられる再現性の悪い原因はD板およびC板において金属学的な組成が不均一であることによると思われる。したがってこの測定の結果は、定量的な見地からは疑問はあるが、定性的には大きな違いはないものと思われる。

3-1 ワット浴における陽極電位と自然電極電位

第4図および第5図は光沢剤を添加しないでpHが4.0および5.0の場合の陽極電位（実線で示す）と自然電極電位（点線で示す）を示す。

D板とE板とはほとんど似たような曲線状態で、C板が著しい差異を示す。すなわちC板は低電流密度で著しく分極を起こして約180 mVの電位上昇を示し、それ以後に急に電流密度が上昇する。pHが4.0と5.0ではpHの高い方が電位曲線が上方に移動するが、3種の陽極の基本的な性質には変化がない。

電解後の自然電極電位はそれぞれの陽極電位の曲線とほぼ比例している。

10minの電位測定中における過渡現象を比較すると、pH 4.0においては電解開始直後より電位は安定し、4 min後程度からはほぼ一定値を示すが、pHが5.0になるとE板以外の陽極は電解初期に比較的高い電位を示し、次第に安定した電位を示すようになり、D板はこの不安定な傾向が低電流密度（0.2~0.5 A/dm²）において激しくC板においては電流密度が高くなるほどこの傾向が大きい。（第6図参照）

自然電極電位における過渡現象は陽極電位の場合のような著しい差異はみとめられず、一般に時間の経過にかかわらず安定な電位を示す。

3-2 第一光沢剤添加浴における陽極電位と自然電極電位

ワット浴 pH 4.0, 浴温 25 ± 0.1°C ワット浴 pH 5.0, 浴温 25 ± 0.1°C

第4図

第5図

ワット浴にサッカリンの添加量をかえた場合の陽極電位および自然電極電位を第7, 8, 9図に示す。

サッカリンの添加量の増加とともにそれぞれの陽極の電位曲線も上方に移動するが、全般を通じてE板は安定した曲線を示している。D板もほぼ安定しているが、サッカリン 1.5 g/l 添加の場合に 5 A/dm²以上の陽極電流密度において測定中に急激な電位の変動（図中細かい縦線を引いた部分、以下同様に示す）があり、この場合には陽極電位に換算して 1200~550 mV の間を電位差計の指針が上下するので測定が不可能であった。なおこのような場合でも、その電流密度のあとの自然電極電位は測定した。C板の場合には、他の陽極の場合に比べて曲線の傾斜が大である。つまり D_A の増加による分極が大きい。

自然電極電位の曲線はそれぞれの陽極電位の曲線とほぼ平行関係にある。

ワット浴に T.N.S. 添加量を変えた場合の陽極電位および自然電極電位を第10, 11, 12図に示す。

この場合に T.N.S. の3種の添加量のいずれの場合にもC板が測定中にある電流密度において急激な電位の変動で測定不能となる。またD板の電位がいちじるしく上昇するのがみられる。

サッカリンと T.N.S. を添加した場合の各種陽極の挙動を比較すれば第5表のようになる。

第一光沢剤を大別するとスルホン酸ナトリウムの型とスルホンアミドまたはスルホンイミドの型をした有機物に分れるが、1.5

ワット浴 pH 5.0, 浴温 25 ± 0.1°C

第6図 陽極電位の経時変化

ワット浴+サッカリン 0.5 g/l
pH 4.5, 浴温 25 ± 0.1°C

ワット浴+サッカリン 1.0 g/l
pH 4.5, 浴温 25 ± 0.1°C

第7図

第8図

ワット浴+サツカリン 1.5g/l pH 4.5, 浴温 25±0.1°C
ワット浴+T.N.S. 6g/l pH 4.5, 浴温 25±0.1°C

第 9 図

第 10 図

ワット浴+T.N.S. 8g/l pH 4.5, 浴温 25±0.1°C
ワット浴+T.N.S. 10g/l pH 4.5, 浴温 25±0.1°C

第 11 図

第 12 図

ワット浴+ゼラチン 0.005g/l pH 4.5, 浴温 25±0.1°C
ワット浴+ゼラチン 0.01g/l pH 4.5, 浴温 25±0.1°C

第 13 図

第 14 図

ワット浴+チオ尿素 0.005g/l pH 4.5, 浴温 25±0.1°C
ワット浴+チオ尿素 0.01g/l pH 4.5, 浴温 25±0.1°C

第 15 図

第 16 図

ナフタリンジスルホン酸ナトリウムは T.N.S. の傾向を示し、パラトルエンスルホンアミドはサッカリンと同様の傾向を示す。

これによると第一光沢剤の陽極に与える影響はサッカリンの方が良いことがわかる。さきに筆者⁴⁾がサッカリンは光沢メッキの応力減少剤として好適であるとするめたが、偶然にも陽極における挙動においてもサッカリンが良いことを示している。

3-3 第二光沢剤添加浴における陽極電位と自然電極電位

ワット浴にゼラチンを添加した場合の陽極電位および

第 5 表 サッカリンと T.N.S. の陽極挙動の比較

現象 添加剤	急激な 電位変動	電位の上昇程度(ワット浴, pH 5.0に氏べて) $D_A=3A/dm^2$ の時				添加量 g/l
		E	D	C		
サッカリン	1.5g/lで D板	10	30	30		0.5
		90	80	0		1.0
		40	160	80mV		1.5
T. N. S.	6.8g/lで C板	120	110	-20		6.0
		200	320	-30		8.0
		-30	30	60		10.0

自然電極電位の変化を第13, 14図に示す。

この場合には、C板が電流密度の増加とともに不規則な電位変化するが、それ以外にはゼラチン無添加の場合よりE板、D板ともに電位が上昇している程度であってさしたる差異はみとめられない。

第15, 16図はワット浴にチオ尿素を加えた場合のものでいずれのチオ尿素添加量においても、電流密度の増加とともに電位差計の指針が激しく振動し、電位の測定が困難になる。たとえばチオ尿素 0.005g/l 添加浴におけるE板は $D_A=5A/dm^2$ で電解開始後 6min たつと電位差計の指針が激しく振動し、電位に直して 1220~560mV の間を指針が往復する。

これはチオ尿素添加浴において陽極が黒色皮膜でおおわれ、その表面が不安定になるためと思われる。

次に第17, 18図にブチン添加浴における電位曲線を示す。第17図にC板の曲線がないのは、電位差計の指針のフレがはなはだしく測定が困難なためである。

この図は一見しては何の変哲もない曲線であるが、同一電流密度における電位の過渡現象を観察すると異状なものが発見される。

第 19 図の①はブチン 0.1g/l 添加浴における $D_A=$

ワット浴+ブチン 0.1g/l
pH 4.5, 浴温25±1°C

第 17 図

ワット浴+ブチン 1.5g/l
pH 4.5 浴温 25±1°C

第 18 図

0.2A/dm² の場合の電位変化であり、これをみると電解開始後 1min から 8min にわたり約 330mV という他に類例のない電位上昇をみる。このような激しい分極が何に基因するかを考えるに、添加剤の陽極表面への吸着、濃度分極、吸着・不働体化などによる活性面積の減少、活性化過電圧そのものの増加などが考えられるが、筆者はこの異常な電位上昇は吸着または表面の不働体化によって溶解に関与する面積が減少するためであると考え。それはブチン添加浴においてE板の選択的溶解がはなはだしく、このために陽極の表面が海綿状になるからである。ブチン添加浴においてこのような現象は、ブチンの添加量 0.5g/l のときにD板においてもみられるが、その場合の電位上昇は 30mV 程度である。したがってブチン添加浴において陽極の溶解をなめらかにするためには、D板またはC板の使用をすすめるものである。

3-4 電位の経時変化について

前述の電流密度—電位によって陽極の挙動を観察することはできるが、一定電流密度における電位の経時変化つまり過渡現象を観察することもたいせつであると思う。それぞれの電位の過渡現象を観察して、筆者は次のように分類した。

(a) 測定初期よりほぼ電位が安定するもの（第19図—⑨）。

(b) 測定初期には比較的電位は低いが、次第に電位が上昇して安定した値を示すもの（第19図—④）。

(c) 測定初期には比較的電位は高いが、次第に電位が下降して安定して値を示すもの（第19図—⑥）。この傾向は比較的電流密度の低い場合に起こりやすい。

(d) 常に電位の上昇の傾向を示すが、10min 後までに電位が安定しないもの（第19図—⑥）。この傾向のものでは、電位差計の指針がはげしくふれて測定困難のものがある。

(e) 常に電位の下降の傾向を示すが、10min 後まで電位が安定しないもの（第19図—⑦）。このような実例は

	陽極	添加剤	添加量 (g/l)	DA (A/dm ²)
①	E	ブチン	0.1	0.2
②	D	ブチン	0.5	0.5
③	E	なし		5.0
④	E	T.N.S.	10	6.0
⑤	D	サツカリ ン	1.0	0.2
⑥	C	T.N.S.	6	0.2
⑦	C	チオ	0.005	0.2
⑧	D	ゼラチン	0.01	0.2

第19図 電位の経時変化の例

少なく、下降傾向のものでは時間経過とともに安定した電位を示す。

(f) 電位に方向性がなく時間経過とともに、勝手な電位を示し上下するもの（第19図—⑧）。

したがって(a)(b)(c)のような過渡現象を示すものの電流密度—電位曲線は信頼性があるが、(d)(e)(f)のようなものでは信頼性がうすい。このようなわけで全般的には厳密な意味での再現性は望みえない。本実験では電位の測定は10min間の記録であるが、自記装置により動的にさらに長時間の電位の測定を行なえば、より具体的な結果がえられると思う。Piontelli⁸⁾ はニッケルの電着電位において、再現性のある値はえがたいと述べているが、筆者のこの実験ではニッケルの陽極電位もまた再現性がえがきたいと結論せざるをえない。

4. 結 論

光沢剤をそれぞれ単独に添加したワット浴における陽極の挙動を観察した結果を要約すれば次のようになる。

(1) 陽極電位の測定は再現性に乏しく、定性的な比較が可能である程度ある。

(2) 光沢剤を添加した浴の陽極電位は、陽極電流密度が0.2A/dm² あるいはそれ以下で激しく分極して電位が上昇するが、常用電流密度における分極は一般に少ない。

(3) 第一光沢剤にはアミドまたはイミドの結合したものを使用した方が陽極の挙動は良好である。

(4) 第二光沢剤はその効果によって使い分ける関係上使用する光沢剤により陽極を使いわけるのがよい。

(1960-7-16 受理)

文 献

- W.A.Wesley, Bul. Inst. Met. Finishing, **6**, 87 (1956)
- H.Offermanns et. al., Metalloberfläche **10**, 22 (1956)

- (3) E.Raub et. al., Metalloberfläche 12, 161, 193 (1956)
 (4) E.Raub et. al., Metalloberfläche 13, 308 (1959)
 (5) 加瀬ら, 本誌, 9, 83 (1958)
 (6) 加瀬, 本誌, 10, 159 (1959)
 (7) 加瀬, 本誌, 11, 259 (1960)
 (8) R.Piontelli et. al., Trans. Inst. Met. Finishing 34, 293 (1957)

脱水リン酸-有機試薬系混合浴による鋼の化学研摩

佐 治 孝*

Chemical Dip Polishing of Steel with Dehydrated Phosphoric Acid Containing Some Organic Reagents

Takashi SAJI*

Chemical dip polishing action in the newly presented bath of dehydrated phosphoric acid (DPA) added with some organic solvents were investigated.

Appearances (smoothness, pitting and colouring) of the metal surface polished chemically in the above mentioned bath were observed, and the corrosion loss of the polished was also measured, taking the experimental conditions, such as bath composition, temperature and dipping duration, into consideration.

- (1) Brightening action for steel was obtained by using the baths composed of 10 parts of DPA (concentrated up to P_2O_5 78%) and 1~5 parts of such organic ingredients as alcohol, ether, keton, organic acid anhydride and their derivatives.
- (2) It was found that these baths had the following characteristics compared with the conventional one which contains inorganic reagents besides DPA:
 - a) Smoothing action was more effective for steel,
 - b) The lower optimum temperature was found between 60 and 100°C,
 - c) Corrosive behavior of steel was so small that the corrosion loss of the material immersed in this bath was reduced to approximately one half of that treated in the conventional bath.
- (3) Some Organic compounds added to DPA seem to contribute to strengthen the activity for steel and to improve the ability of making flexible, porous film available for smoothing action of the bath.

1. 緒 言

すでに筆者らは正リン酸を加熱脱水して得られる P_2O_5 75%付近の脱水リン酸(以下 DPA とよぶ)の単独浴,あるいはこれに H_2SO_4 , CrO_3 のような無機鉍酸類を配合した混合浴が鉄鋼の化学研摩浴として利用されることを述べた¹⁾。しかしこの種の研摩浴はその研摩の最適温度範囲が 150~200°C にあり,比較的高い温度のもとで研摩操作を行なう必要がある。しかるに最近この DPA にある種の有機試薬を配合した浴が,鉄鋼に対し 100°C 以下の低温度域においてもすぐれた化学研摩能を発揮する事実が見出され,この種の DPA-有機試薬混合系浴は鉄鋼用の低温化学研摩浴として利用することも可能と考えられるに至ったので,その化学研摩作用の概要について報告したい。

2. 実験方法

2-1 試料の調製

2-1-1 研摩試薬の調製

DPA は市販の H_3PO_4 (比重約 1.7) を加熱脱水法によって調製した。すなわち, 75% H_3PO_4 約 500ml をバイレックスビーカーにとり, ガスバーナ上で 250°C 付近まで約 1hr で加熱脱水させた後, 以後この温度付近に保持して脱水を継続し, この間の時間の長短によって P_2O_5 濃度を異にする DPA を得るようにした。本実験において P_2O_5 78% 付近の DPA を標準 DPA として使用したが, その調製に必要な時間は約 5hr であった。

有機試薬はいずれも市販の C.P. 級をそのまま使用した。ただしアルコール類では燃料用メタノールも供試した。

2-1-2 試片とその表面予備処理

本研摩浴の研摩能は一般の化学研摩浴と同様に被研摩材の材質や顕微鏡的組織によって支配されるが, 本実験

* 東京工業大学工業化学科(東京都目黒区大岡山)
Tokyo Institute of Technology