- (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

第1図 平滑度の判定

ので、とくに予備研磨を行なわず後述の表面脱脂に意を用いた。

なお、本浴の研磨作用の考察を目的として行なった溶解試験用の試片には、上記線材に近い炭素含有量をもつ炭素鋼板を $20 \times 10 \times 1\text{mm}$ のク形片に裁断したものを用いた。表面はエメリー00番まで均一に研磨し、脱脂、水洗後 50°C の希塩酸液に 10min 間浸セキ、再び水洗、風乾して仕上げた。

脱脂に関しては、本混合系浴は従来の DPA—無機鉬酸系研磨浴と異なり、その使用温度は約 100°C 以下の比較的低温度領域にあり、表面の油性付着物が研磨浴の溶解能に与える影響は在来浴の場合より大きい。そこで脱脂処理は入念に行ない、脱脂液としては炭酸ナトリウム 100g/l 、メタケイ酸ナトリウム 50g/l 、カセイソーダ 150g/l の 60°C 加温浴を用い、その中に試片を約 30min 浸セキ脱脂し、水洗のさい均一水膜の形成を確認するようにした。

2—2 研磨浸セキ操作

所要温度まで加温した研磨浴約 300ml 中に、前述の前処理を施した線材試料 3 本を同時に垂直に浸セキし、所要時間経過後これらを取り出し、暫時空気中に放置して、試料とその表面に付着した残存研磨液との反応が終了し発泡が認められなくなった後、水洗、シアン化浴処理、再水洗を行ない、最後に後述の研磨効果の判定を実施した。研磨浴の加熱は、浴中に引火性有機薬品を含む点を考慮して、これを収容したパイレックスビーカーを耐熱陶器中に満した廃脱水リン酸（沸点約 250°C ）の中に沈め、間接的に行なった。使用温度は 150°C 以下で特に温度調節装置を用いてないが、研磨浸セキ中浴の所定温度は $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲に保たれた。一般に研磨効果は浴中の鉄溶解生成物濃度に大きく依存するが、本浴では後述するように鉄溶解量は在来浴に比べ少ないため、この原因による浴老化現象の発現は遅い。しかしその影響が認められた場合（被研磨面上に着色性皮膜が生成する）に

は直ちに研磨浴は更新するよう留意した。

2—3 研磨効果の評価

2-3-1 平滑度の判定

研磨効果のうち、平滑度の判定法としては、試片の研磨面を鏡とみなし、「標的」に対するその映像能力によって平滑度を判定する手段を採用した²⁾。「標的」は長さ 30mm 、幅 15mm のケント紙に墨で幅 1mm の格子模様を描いたものである。その操作は次の要領で行なった。

第1図で研磨した試料 C は白地のつい立て B の直前に置き、この研磨面に標的 D の格子模様が写るようにしておく。次につい立てのノゾキ穴 H から研磨面上の D に対する映像を注視しながら、標的の保持具 E を目盛尺度棒 F 上に徐々に滑らして研磨面から遠ざけ、その面上の映像が消失した時の研磨面 C と標的 D との間の距離 l を目盛尺度 F によって求める。この l の大きさによって研磨効果の優劣を「光沢化優」「光沢化良」「ナン地化」の 3 段階に分けて判定した。 l の大キさは照明電球 I のワット数その位置などによって変化するが、一定条件の下で行なえば相対的な判定に役立つ。たとえば本実験の場合は次のように定めた。 $l > 25\text{mm}$ の場合「光沢化優」、 $15\text{mm} < l < 25\text{mm}$ の場合「光沢化良」、 $l < 15\text{mm}$ の場合「ナン地化」。通常上記の判定を同一試料について 3 回行ない、その値の平均値をもって l の値として採用した。

2-3-2 黒化度の判定

化学研磨処理面は往々にして着色するが、本浴のようなリン酸系浴にあっては、研磨条件のいかんによって黒味を帯びた外観を呈することがある。このような黒化の有無は、研磨効果の判定要素となるが、前項の判定法では評価ができない。すなわち、黒色化した研磨面でも平滑度が良好であれば「標的」の映像能力は大きく現われるが、化学研磨面としては不適である。本実験においては、試片を研磨処理してのちシアン化浴中に約 30min 浸セキし、表面に黒色皮膜があればこれを除去するようにしたが、なお視察によって黒色化の認められる試片はその程度を次のようにして判定した。

画用紙上に墨を使用して濃淡を異にする手製の標準明度段階表を作り、このスケールを第1図のつい立て B の上にはり付け、スタンド A にとりつけてのち被検試料をそれぞれの明度の位置の上におき、視察によってほぼ同一の明るさ（黒化度）をもっと思われる標準色を見出し、その等級をもって便宜上その研磨面の明度とみなした。そしてある等級^{注)}以上の黒色化の認められる研磨面試料は、その平滑度が良好でも黒化試片と規定した。

注) 日本色彩研究所発行の「色と標準」(1951年)に記載の明度 19 にほぼ相当する。

DPA 濃度と研摩効果との関係

第2図

配合組成と研摩効果との関係

第3図

研摩温度と研摩効果との関係(アルコール系)

第4図

3. 実験結果

3-1 研摩効果の観察

3-1-1 濃度との関係

本混合系浴の DPA 成分について、その濃度が浴の研摩能に与える影響をみる目的で、アルコール系およびエーテル系を対象に選び次のような実験を行なった。すなわち P_2O_5 濃度がそれぞれ 65, 70, 72, 75, 78% の各 DPA 試料 10 容に対し、アルコール系ではメタノールを 2 容、エーテル系ではメチルエチルエーテルを 4 容配合した浴（これらの浴構成は後述するようにそれぞれの系において最良の研摩効果を期待しうる組成となっている）について、前述のような浸セキを行なってその研摩効果を観察した。前述の方法で研摩面の平滑度を判定した結果を第 2 図に示す。これをみると脱水度の進行した、 P_2O_5 濃度の大きい DPA を用いた混合系ほどその研摩能は良好であることが認められる。従来 DPA 単独浴ないし無機試薬との混合系において使用される DPA の濃度は普通 74~75% 付近であるが、本実験の結果から有機試薬との混合系浴ではさらに高脱水度の DPA の使用がのぞましいことがわかった。この事実はアルコール系やエーテル系の混合系浴の場合だけでなく、他の有機試薬系についても観察された。そこで以下の実験では 78% DPA を使用することにしたが、この濃度を選んだ理由は次のようである。

(1) 高濃度の DPA を多量に得るためには、75% H_3PO_4 を 250°C 以上の高温で長時間加熱脱水を行なう必要があるが、往々にしてこの途中で白濁化現象を生ずるため、78% 濃度以上の DPA の調製は実際上困難であった。

(2) このようなきわめて高濃度の DPA で構成した混合系浴を使用した場合、a) 研摩面上に白色粘着性皮膜が形成されやすく、点食の発生を促す危険性がある。b) 最適の使用条件は 100°C 以上であって、この種の混合浴としては比較的高い操作温度が必要である、などの研摩浴として好ましくない現象が現われてくる。以上の理由で 78% 付近の P_2O_5 濃度をもって一応本混合系浴

を構成する DPA の最適濃度とみなした。

3-1-2 配合組成との関係

有機試薬の配合量の多少が、その混合浴系の研摩能に及ぼす影響を観察した結果を第 3 図に示す。横軸は DPA (P_2O_5 78%) 100 容に対する配合有機試薬の容量を目盛っている。これら各混合系浴を用いて研摩するさいの浸セキ時間、温度は図中に付記してあるが、その値はほぼそれぞれの系における最適条件(後述)に選んである。これから次の観察がなされた。1) 研摩効果はエーテル系浴、ケトン系浴において最もすぐれ、これに比してメタノール系浴はあまり良好でない。2) 特にメタノール系浴（のみならず一般のアルコール系浴でも）では配合の過剰はいちじるしく研摩面を黒色化する傾向が目立ち、適正な配合量は最大 20% 付近を限界とする。これに対して、エーテル系浴、ケトン系浴は 50% 付近で研摩効果は良好であり、80% 付近まで配合可能であるが、それ以上は研摩効果を劣化させるようである。ただし、この場合でもアルコール系浴の場合のように表面のいちじるしい黒色化現象は認められない。3) 無水酢酸系浴、酢酸エチル系浴では 50% 付近まで配合でき、最適組成は 30% 付近に認められたが、その研摩効果はエーテル系浴、ケトン系浴に劣る。ただし配合過剰の結果、研摩面の黒色化をきたすことはない。

以上の実験結果から良好な研摩効果を与える上記有機試薬の最適配合量を DPA 100 容に対して次のように定めた。

アルコール系 20 容、エーテル系浴およびケトン系浴 50 容、無水有機酸系浴 40 容、酢酸エチル系浴 30 容

3-1-3 研摩温度

研摩（浸セキ）温度の研摩効果に与える影響を観察した。浴組成および研摩時間は前項に記した条件と同一である。

(a) アルコール系 第 4 図はアルコール系浴について得られた結果であるが、これから本浴の研摩作用は低温域において比較的良好であるが、温度が高くなると研摩面は黒色化の傾向が現われ始め、研摩効果は急激に劣化することがわかる。このような傾向はメタノール、エ

第5図 研摩温度と研摩効果との関係（無水有機酸系）

第6図 研摩温度と研摩効果との関係（ケトン系その他）

第7図 研摩時間と研摩効果との関係（アルコール系）

タノールのような低級アルコールにくらべ、イソプロパノール、イソブタノールのような前者より高級なアルコールにおいてとくに顕著に認められ、前者においては約60°C付近から、後者においては40°C付近からすでに見出された。ただし50°C以下の低温度領域における研摩効果は後者の方が前者に比べやや良好であった。

なお、エタノール浴の場合において、燃料用アルコールを用いても、試薬級に劣らず、むしろすぐれた研摩効果が得られている点は実用的観点から注意された。また表面に生成した黒色皮膜はシアン化浴処理によってある程度の除去が可能であるが、この場合も高級アルコール系で研摩した試片上の黒色皮膜は低級アルコール系のそれにくらべ除去が困難であった。

(b) 無水有機酸系 無水酢酸系、無水プロピオン酸系 無水マレイン酸系および無水フタル酸系の4種類の浴について研摩効果に及ぼす温度の影響を観察した。これら4試薬のうち、前2者は常温で液体であり、前述の規定量(40%)を配合して供試したが、後の2試薬は固体であって、そのDPAに対する溶解度^(注)は常温付近で小さいため、約1~5%（重量）を配合して使用した。

実験結果を第5図に示す。この種の混合系浴では、温度の研摩効果に及ぼす影響はアルコール系の場合と明らかに異なり、温度上昇に伴う黒色化の現象は認められずむしろその研摩作用は70°C以上で良好であった。個々の試薬についてみると、1) とともに脂肪族に属する無水酢酸系浴と無水プロピオン酸系浴の研摩作用を比較すると、両者にはほとんど差異は認められない。ただ詳細に観察すると、60°C付近以下の低温度では前者（低分子量のもの）が幾分まさるが、90°C以上の温度では後者の方がやや良好であった。2) しかし、芳香族に属する無水フタル酸系浴では、研摩面上に白色ないし灰色の固着性皮膜が形成されやすく、かつこの皮膜は水洗によっても除去困難ですみやかに黒色化する傾向があり、前記2試薬と明らかに異なった挙動が注目された。

以上は、さきのアルコール系の場合と同じく、同一の

無水有機酸系統においても、その試薬の種類によって、その配合浴の研摩作用に与える影響は必ずしも一様でないことを示す事実と考えられる。

(c) ケトン系その他 メチルエチルケトン、イソブチルケトンの2ケトン系試薬、ならびにエーテルおよび酢酸エチルの4試薬を配合した浴について行なった実験結果を第6図に記す。この種の混合系浴は、いずれも前記の無水有機酸系浴と同じく良好な研摩温度の範囲は80~120°Cにあり、アルコール系の場合におけるように温度上昇に伴う黒色化現象は認められなかった。しかし、1) 150°C付近の高温度浴で使用した場合は、研摩面上に白色皮膜が局部的に付着して均一な研摩作用を阻害する結果をきたす。この皮膜は入念な水洗によって除去できるが、その裏側の鉄素地にはわずかながら点食が発生していることが顕微鏡で明らかに観察できた。2) 次に、同一の脂肪系のケトン試薬として、メチルエチルケトン系とイソブチルケトン系の両者について、その研摩作用を比較してみると、大差は認められないが、60°C以下の低温度領域では前者（低分子量のもの）の方がややすぐれているようである。しかし、さらに高い温度領域ではこの差はほとんど認められなくなる。以上の傾向は前述の無水酢酸系と無水プロピオン酸系の場合とだいたい類似している。3) さらに、エーテル系浴の研摩作用は、ケトン系浴と近似しており、一方酢酸エチル系浴の研摩作用は、ケトン、エーテル両浴にくらべ幾分劣ることが見出された。

第6図にはDPA単独浴を使用した場合も併記してあるが、これを上述の有機試薬配合浴の場合と比較してみると、1) 100°C以下の低温度領域においては、DPA単独浴は研摩面を黒色化するが、有機試薬配合浴では一般に（アルコール系のような場合を除いて）このおそれがないこと。2) 150°C付近の比較的高い温度においては、両者の研摩効果は視察から大差は認められない。しかし顕微鏡で精査の結果では点食の発生が有機試薬配合浴で処理した試片面には少ないのに反して、DPA単独浴で処理した試片面には多いことが注意された。

3-1-4 研摩（浸セキ）時間

注) DPAの脱水度や有機試薬自体の純度などによってこの溶解度は影響されるようである。

第8図 研磨時間と研磨効果との関係(イソブチルケトン, 無水酢酸, エーテルの各系)

第9図 DPA濃度と溶解量との関係

第10図 配合組成と溶解量との関係

(a) アルコール系, アルコール系における研磨時間と研磨効果との関係を示す一例を第7図に示す。これからメタノール系やエタノール系の場合は約40min前後, イソプロパノール, ブタノールの場合では約30min前後が最適研磨時間であること, また研磨時間の過剰は研磨面の黒色化をきたすことがわかる。このように高級アルコール類が低級アルコール類にくらべ最適研磨時間が短くかつ容易に黒化しやすい傾向は, 対温度挙動において研磨温度が低く温度のわずかな上昇によって黒化する事実と類似する。

(b) ケトン系その他 イソブチルケトン, 無水酢酸, エーテルの3試薬について, 同じく時間-研磨効果関係曲線を観察した一例を第8図に示す。これらの浴ではアルコール系と異なって適正研磨時間が比較的長く, かつ時間の過剰は表面を黒色化しないが, 往々にして白色粘

第11図 研磨温度と溶解量との関係

第12図 研磨時間と溶解量との関係 (75°Cの場合)

第13図 研磨時間と溶解量との関係 (95°Cの場合)

着性皮膜の付着が認められ, 点食発生の原因となる。また研磨温度の上昇は適正研磨時間を短縮する。

他の有機試薬浴, たとえば無水プロピオン酸, 無水フタル酸, 酢酸エチルなどの系の研磨効果と時間の関係は上述の傾向ときわめて類似しているの, その図示は省略する。

3-2 溶解量の観察

化学研磨現象は, 研磨浴中における試片の溶解量と密接な相関性をもっている。そこで本項では DPA に 前述した有機試薬を配合した浴中における鉄溶解量と浴組成, 浴温度および浸セキ時間との関係を観察した。

3-2-1 DPA 濃度との関係

第9図は各種濃度の DPA を用いて, DPA 単独浴および DPA-アルコール混合系浴 (10容: 2容) 中における鉄の溶解量 (浸セキ時間30min) を, 使用した DPA の P_2O_5 濃度に対してプロットしたものである。これから DPA 単独浴中の鉄溶解量は DPA 濃度の増加とともに急激に減少するが, アルコールを配合した混合浴においては大きな変化はなく, かえって75%付近まではわずかなであるが溶解量が増す傾向が認められた。またこの結果から, 75%以上の高濃度 DPA にアルコールを配合することによって, 鉄溶解能の活性化に寄与せしめうることが明らかとなった。

3-2-2 配合組成との関係

有機試薬の配合量の多少がその混合浴中の鉄溶解量に及ぼす影響を示す実験を第10図に掲げた。DPA に対して 20~40% の配合組成の付近において, いずれも溶解量の極大を示すピークが現われているが, エタノール系ではそのピークの形がメチルエチルケトン系や無水酢酸系にくらべて鋭くかつその位置は低い配合組成の側 (原点寄り) に片寄っている。このような傾向はエタノール系の場合だけでなく, イソプロパノール系, イソブタノール系の場合にも顕著に見出すことができた。このように溶解量と配合組成との間に認めることができたアルコール系浴の特性は, ケトン系浴にくらべこのアルコール系浴では最適研磨効果を与える配合範囲が狭く, かつ小さいという前述の観察結果に完全に対応している事実は注目される。

3-2-3 研磨温度との関係

温度と溶解量との関係を第11図に示す。これから、指数関数的に急増する温度特性を示す DPA 単独浴有機試薬を配合した場合、その種類によって混合浴中の鉄溶解量の対温度推移にはかなり異なった傾向が現われることがわかる。すなわち、1) アルコール系では直線的に増加する。2) ケトン系浴、エーテル系浴では 90°C 付近に極大値が現われ、110°C 以上では研摩浸セキによって逆に重量増加の現象さえ見られる。3) 無水酢酸系浴では DPA 単独系と類似の指数関数的増加の傾向を示す。

これらの結果は、DPA に対する有機試薬の配合は、浴自体の対金属溶解挙動に影響を与えることを明らかに示している。しかしその影響される程度は配合される試薬のいかんによって異なり、無水酢酸系の場合は小さいが、アルコール系特にエーテル系やケトン系では大きいことがわかる。エーテル系やケトン系の高温浴中に浸セキされた試片の表面は、白色皮膜で強固におおわれるのが見られ、これが重量増加をきたす原因となっている。これらの点については考察の項で再述する。

3-2-4 研摩時間との関係

混合浴中の溶解量と時間との関係を温度 75°C, 95°C の2つの場合について観察した結果を第12, 13図に示してある。これから 1) アルコール系浴では直線的傾向を示し、2) エーテル系浴、ケトン系浴では浸セキ初期から盛んな溶解作用を示すが、経時的に飽和傾向ないし極大型の推移をたどる。3) DPA 単独浴や無水酢酸系浴、酢酸エチル系浴の溶解作用は緩慢で、75°C の場合浸セキ初期ではかえって重量増加の傾向さえ示している。これらの経時的挙動が浴の研摩作用と密接な相関性をもつ事実は後述する。

4. 考 察

4-1 本混合浴の研摩作用

化学研摩浴は、その中に浸セキされた金属表面の微視的凸部を優先的に溶解せしめ、その結果表面の平滑化が可能となるような機能が必要である。このため研摩浴が具備しなければならない第一の重要な性質は、盛んな対金属溶解能であり、第二は柔軟な可溶性表面皮膜層を溶解面上に形成させることのできる皮膜形成能であると考えられている³⁾。この観点から、上に得られた実験結果について以下考察を加えてみたい。

上述した研摩浴の溶解能と皮膜形成能に関しては、その浴中に浸セキされた鉄試片の溶解量の観察からだいたいの推定が得られることが期待される。そこで3-2の項でのべた溶解量と浴組成、浴温度および試片の浸セキ時間との関係を眺めてみると、次に列举する諸事実が注目される。

(1) 本混合浴が DPA 単独浴ないし DPA—無機鉍酸系

混合浴にくらべて特にすぐれている点は、100°C 以下の低温度域において研摩が可能なことである。第11図をみると、100°C 以下の温度域では本混合浴中の鉄溶解量は DPA 単独浴中のそれにくらべいずれも大きい値を示している。

(2) 次に、本混合系研摩浴相互を比較すると、アルコール系浴では 70~60°C 以下の低温度域において、エーテル系浴、ケトン系浴では約 70°C 以上の比較的高い温度領域において研摩効果がすぐれているが、第11図をみると、これら浴中の鉄溶解量は 70°C 以下ではアルコール系浴の方が、70°C 以上ではトケン系浴やエーテル系浴の方が大きい。(ただし、100°C 以上の高温領域では再び上述の関係は逆転しているが、この点はあとで触れる)

(3) 本混合浴に併用する DPA 試薬は、従来の単独浴ないし無機試薬配合浴の場合にくらべ、さらに高濃度の DPA が適するが、第9図をみると DPA—アルコール系混合浴中の鉄溶解量が DPA 単独浴中のそれより大きくなるのは P_2O_5 74% 以上の高濃度範囲である。

(4) 第10図に示した鉄溶解量の対組成曲線を見ると、20~40% 付近に極大値の存在が示されているが、それぞれの有機試薬の最適配合組成もこのピーク付近にある。

これらの実験事実は、研摩浴の機能すなわち研摩能を構成する第一の重要な因子は強力な対金属溶解能であるという筆者らのさきの推定を裏付けるものと考えられる。

しかしながら次のような事実、1) 本混合浴中の鉄溶解量は DPA 単独浴中のそれにくらべて低温度領域において遙かに大きい。しかし従来の DPA 単独浴を使用して、その研摩能を発揮させるに必要な温度は 150°C 以上であって、この場合の鉄溶解量に比べると、それは約 1/2 以下であること。また、2) アルコール浴中の鉄溶解量は前述したように、70°C 以上ではケトン系浴、エーテル系浴中のそれより小さいが、100°C 以上の温度では再び大きくなっている。それにもかかわらずその研摩能はケトン系浴やエーテル系浴のそれに及ばないこと、に注意すれば金属溶解能は研摩浴の具備しなければならない必要条件であるが、十分条件ではないことが知られる。すなわち前述の第二の要件である皮膜形成能をあわせて考慮すべきである。

金属の溶解反応には必ず溶解抵抗をとらうが、そのだいたいの経時的挙動は溶解量の時間的推移を示す曲線から観察できる。第12, 13図をみると、この曲線は浴の種類によって異なる傾向性を示し、DPA 単独浴無水酢酸系浴およびアルコール系浴などではほぼ直線型でありしたがって溶解抵抗もだいたい一定であると考えられる。しかるにケトン系浴、エーテル系浴では飽和型ないし極大型の外観を呈し、経時的にすみやかに強力な溶解

第1表 新浴(DPA-有機試薬系)と在来浴(DPA-無機試薬系)の比較

	在 来 浴	新 浴
浴構成法	DPA(P_2O_5 74~76%)に H_2SO_4 , CrO_3 などの無機鉍酸添加(10%以下)	DPA(P_2O_5 75~78%)にプロトン受容性有機試薬を配合 DPA10容に対し1~5容)
被研摩材	C含有量, 金相組織に依存	右に同じ
前 処 理	厳密な脱脂, 酸洗イを必要とせず	脱脂を可とす
研摩温度	150~200°C	40~100°C
研摩時間	数秒~数分	数分~数十分
材 質 の 溶解損失	大(約2g/M ² /min)	在来浴の1/2以下
水素ゼイ 性の危険 性	大	小
研摩面の 安 定 性	比較的小, 表面黒色化の傾向あり	安定性大なるものあり
シアン化 浴の後処 理	効果あり	アルコール系で効果多し
浴 管 理	空气中放置により吸湿, 研摩能劣化	右の傾向は少し
浴 寿 命	溶解鉄の蓄積による老化の傾向大, H_2SO_4 添加により更生	溶解鉄の蓄積少ないため老化速度小, 有機試薬の補充で更生可能
研摩操作	比較的高温のため注意を要す	100°C以下で作業容易
研摩設備 (研摩槽) (材 質)	耐熱, 耐DPA(DPAは150°C以上で種々の金属材料に対してきわめて腐食性)の特殊研摩槽および治具が必要	右の必要性少し

抵抗が溶解面上に形成されることを示している。そしてこの種の溶解挙動を示す場合では、長時間の鉄試片浸セキによって研摩面上に白色ないし灰色の水洗では除去困難な固着性皮膜の形成が認められ、これが強力な溶解抵抗として作用していることがわかる。一方浴の研摩能との関連性についてみると、1) 直線型のアルコール系浴などにくらべ、飽和ないし極大型を示すエーテル系浴、ケトン系浴の方がすぐれた研摩能をもつこと。2) 後者の混合浴で研摩するさい、研摩現象の発現は溶解量一時間曲線の飽和部分ないし極大値を示す付近で認められる。このような事実は、浴の研摩能は溶解面上に適正な溶解抵抗が存在してはじめて發揮されることを意味し、前

述した多孔性柔軟で可溶性の皮膜形成能が、溶解能について研摩浴の必要な機能であることを示すものであろう

同一の有機試薬系浴でも、たとえば、アルコール系ではメタノール、エタノールとイソブタノール、イソプロパノールの間に、ケトン系ではメチルエチルケトンとイソブチルケトンの間に、無水有機酸系では酢酸、プロピオン酸、フタル酸などの無水酸の間に、それぞれの研摩効果ならびに研摩条件(温度, 時間)について差異が見出される理由は、この溶解能, 皮膜形成能の違いによるものと理解される。もっとも同一系統の試薬の間における炭素数の差(分子量の大小)の研摩効果に及ぼす影響は、今回試みた試薬類の範囲内ではとくに著しいとは考えられないが(たとえばケトン類のメチルエチルケトン系とイソブチルケトン系の場合、あるいは同一の無水有機酸類でも無水酢酸系と無水プロピオン酸系のようなともに鎖状構造で炭素数のみ異なる試薬の場合)、構造的にかなり大きな差異のある場合、たとえば無水フタル酸系のようなベンゼン核をもつ無水酸浴と上記の脂肪族系の無水酸浴の間にはかなり明らかな研摩効果の差異、すなわち無水フタル酸浴では固着性皮膜状物質の形成による研摩面の著しい劣化作用が認められている。したがってこの場合は両者における液体構造上の違いが皮膜形成能の面に支配的に現われ、その結果研摩効果の差異として大きく影響を及ぼしているように想像される。

以上化学研摩浴の要件として盛んな溶解能と適正な皮膜形成能の二者を想定して、本混合系研摩浴中の鉄溶解量の対時間, 対温度などの諸挙動を観察すれば、これと研摩効果との関連性が首肯できること、そして、これからDPAにある種の有機試薬を配合することによって100°C以下の低温度領域における溶解能の活性化と同時に皮膜形成能の強化が可能となる事実を推定した。

筆者らが別に行なった本混合系浴に関する吸収スペクトルの測定実験から、プロトン受容性の有機試薬⁴⁾をDPAに配合すれば、両者の間に付加的分子化合物を生じやすいこと、またこのものは比較的不安定で二次的に解離ないし分解してプロトン親和力を異にするイオン種を一部生成することが推定されている⁵⁾。したがって上述の事実は、プロトン酸としてのDPAにプロトン受容性の有機試薬が配合された結果本混合系浴中に付加化合物、ならびにその二次の生成物である比較のプロトン親和力の小さなイオン種の形成が促進され、これらが浴の溶解能の活性化と皮膜形成能の強化に寄与すると考えられるが、その詳細は別報に譲りたい。

4-2 本研摩浴の特色

以上今回試みた有機試薬の種類は多くないが、一応この種のDPA-有機試薬系混合浴を使用することによって従来150°C以上の高い温度を必要とした研摩温度条件を

100°C 以下に引下げうる可能性が示された。今後本浴が鉄鋼に対する低温化学研摩浴として活用されることを期待したい。しかし本浴の実用化には、使用する試薬類がいずれも比較的高価であり注), また引火性の危険薬品を含むことから、本浴の経済的生産、管理や安全操作など研究すべき多くの問題点を含むことを最後に指摘しておきたいと思う。

なお、本法を実用化した場合、従来の DPA—無機試薬系と比較して特色と思われる諸点を一覧表をもって示すと第 1 表のようになる。

5. 要 旨

DPA に二三の有機試薬を配合した混合系浴の鉄に対する化学研摩作用に関する知見を得る目的で、本浴中に浸セキした鋼の研摩状態ならびにその溶解量と浴組成、浴温度、浸セキ時間との関係を観察した。

(1) 研摩浴は P_2O_5 75% 以上の DPA (普通 P_2O_5 78% 程度) 10 容に対して、アルコール、エーテル、ケトン、

注) アルコール系混合、99% 浴の場合純度の試薬級の代わりに燃料用メタノールの使用が可能でありむしろより良好な結果を得ていることは注目されてよいであろう。今後は安価な回収アルコールなどの利用が試みられる必要があろう。

無水有機酸など 1~5 容を配合した浴組成が有効であった。

(2) 上記混合系浴は在来の DPA—無機試薬系混合浴にくらべ、一般にその研摩効果がすぐれているばかりでなく、使用温度は 60~100°C の低温度領域にあること、また材質の溶解損失は従来法の 1/2 以下であることなどの特長をもつ。ただしその研摩時間はやや長く数十分程度を必要とする。

(3) この種有機試薬配合の効果は、浴の溶解能の活性化と皮膜形成能の強化の観点から理解することができる。終りに、本研究に対し終始ご指導ごべんたつを賜った本学教授向正夫博士に厚くお礼申上げる。

(1959 年 6 月、本協会第 19 回講演大会において発表)

(1960-7-18 受理)

文 献

- (1) 佐治, 向, 電化誌, **22**, 158 (1954)
- (2) J.Héranguel, J.Boghen, Reve du Metallurgie, **50**, 317 (1953)
- (3) 佐治, 向, 電化誌, **22**, 296 (1954)
- (4) R.S.Mulliken, J.A.C.S. **74**, 811 (1952)
- (5) 佐治, 大野, 向, 学協会連合講演会 (昭 34.11) にて発表

8 月分事業 (会議 3, 催物 3)

- 9 日 10 周年記念ブラウント氏特別講演会 (山口ホール)
- 12 日 第 96 回理事会ならびに筑田理事祝賀会 (治作)
- 19 日 10 周年記念松本講演会打合せ (R.とうきょう)
- 22 日 亜鉛メタリコン JIS 委員会 (R.とうきょう)
- 23 日 メッキ部会幹事会 (ニュー・トウキョウ)
- 26 日 金属塗装研究会 (R.とうきょう)

10 周年記念ブラウント氏特別講演会 講演「アメリカにおけるクロムメッキの現状」, 「アメリカにおける廃液

処理について」, 映画「アメリカにおける自動研摩」, 参会者 150 名。

第 96 回理事会 事業, 会計報告, 入退会者承認。ブラウント氏特別講演会を 10 周年事業とする。記念講演会については、八幡・山形の進行状況報告。名古屋は準備委員長に浅田幸作氏を委嘱, 時期は 11 月。大阪は 11 月 17 日とし支部創立記念を兼ねる。オースライドを予備費で購入する。アカデミー委員会第 1 期委員として下記 12 氏を委嘱。(委員長) 麻田宏 (委員) 秋田武夫, 石田武男, 上田重朋, 島岡五朗, 多賀谷正義, 徳永惇, 中山孝廉, 久松敬弘, 松永正久, 山口文之助, 吉田忠。大塚賞は論文賞とし編集委員会にて規定を作成する。委員長として筑田理事を委嘱した。10 周年記念号の後援会社あて寄贈部数討議。他団体からの各種賞の推薦については会誌にて募集を行ない推薦委員会を設ける。

会 告

日本機械学会賞昭和 35 年度募集

応募対象 機械工学, 工業に関する論文および製品 (論文は原則として昭和 34 年 11 月以降, 35 年 9 月末日までに発行された刊行物に発表されたもの, 製品は最近において完成したもの)

表彰 賞金 1 件 50000 円 (時期昭和 36 年 4 月)

申込方法 適当なものは本協会にて推薦いたしますから希望者は本協会にお問合わせ下さい。

(本協会の推薦締切日 10 月 15 日)