眼判定によって簡単に求められる。ただし常に、標準 D.D.S. 溶液系列と対比しなければならぬ。また定量値は配合値とよく一致する。

- (4) 抽出工程より定量まで約 30 min 間で実施できる。
(1969-6-3 受理)

文 献

- 1) 渡辺, 第一工業製薬, 特許公告, 昭 42—22850, 昭和 39 年 8 月 20 日
2) Canadian aniline and extract Co. Ltd., Brit.

828.651, August 15 (1957)

- 3) Carnegie-Illinois Steel Co., Brit 659.976 Oct. 14 (1949)
4) 井上, 八幡製鉄, 特許公告, 昭 41—20,685, 昭和 38 年 7 月 17 日
5) 土肥, 本誌, 17, 316 (1966)
6) 鍍金技術便覧 p. 186 (1968, 日刊工業新聞)
7) Kozawa, Yeager, Elect-Chem. Tech., 3, No. 5 ~ 6, 133 (1965)

鉄—亜鉛合金電着における分極曲線の研究†

伊藤 尚*・東 敬*・佐藤 広士*

Cathodic Polarization in Electrodeposition of Iron-zinc Alloys Studies on the Electrodeposition of Iron-Zinc Alloys (Part 2)

Hisashi ITO, Kei HIGASHI and Hiroshi SATO

The electrodeposition of iron-zinc alloys has been studied as an example of anomalous co-deposition. The relation between composition of deposits and variables in plating was reported in the previous paper. As the mechanism of co-deposition was not quite evident in the previous paper, cathodic polarization was measured under various conditions in the present study. After the composition of the alloy deposits was determined, the polarization was expressed by the curves, consisting of three regions with respect to iron, zinc, and hydrogen, respectively. Reversions of potential of iron v. s. that of zinc were sometimes observed on the polarization curves under some conditions at certain current densities.

This fact was resulted from the sudden increase in the polarization in iron deposition against the stable potential of zinc. It would also be due to the hindrance of zinc ion to the deposition of iron and the formation of hydroxides near the cathode by the increase of pH (owing to the evolution of hydrogen).

Polarization curves shifted to nobler side with the rise of temperature, the decrease of pH value, and the increase of total metal ion concentration.

1. 緒 言

本研究は、鉄—亜鉛合金電着機構を解明するためになされているものであるが、第 1 報において析出組成におよぼす諸因子の影響を報告した¹⁾。しかしながら、その実験では、電着機構を解析するほどの考察はほとんど得られず、ただ異常型電着 (anomalous codeposition) 特有の現象を追うにとどまるのみであった。そこで、合金電着を速度論的に解析するために、直接法²⁾として、ポテンシオスタットを用いた電位規制の分極曲線を取り、

さらに電着合金を化学分析して分極曲線を鉄と亜鉛と水素のそれに分解した。これによって、定性的ではあるが、鉄と亜鉛が同時電着される場合の相関関係を知ることができた。つまり、鉄および亜鉛の分極曲線は、ある電流密度範囲において逆転しているのが再確認された。この逆転している範囲は種々の条件によって、広くなったり狭くなったりし、ある条件下では全く逆転しない場合も認められた。このように、鉄と亜鉛がその標準単極電位 E° に反して、亜鉛のほうが鉄に比べて局部的には貴になることの若干の考察を試みたので報告する。

2. 実験方法

測定すべき陰極には銅板を用い、1 cm × 1 cm を残して他の部分は接着剤アラルダイトで被覆した。これをバ

† 鉄—亜鉛合金電着に関する研究(第 2 報)

* 九州大学工学部冶金学教室 (福岡市箱崎町)
Faculty of Engineering, Kyushu University

フ研磨して、40°Cに加熱した 3% NaOH 液で脱脂した後流水で洗浄し、50% HCl で酸洗した。その後、再度水洗し、アルコールですみやかに乾燥させて、測定用陰極とした。陽極には、不溶性陽極として白金板を用いた。硫酸塩などをを用いた実験では陽極に電解鉄を用いている³⁾が、ここでは、後に記すように塩化物浴を使用したので陽極電解鉄が異常に溶解し、浴組成が変化するために白金を使用した⁴⁾。電解槽は陽極で生じる Fe^{3+} を避け、すべて Fe^{2+} から還元析出させるために陽極室と陰極室を No. 1 のガラスフィルターで分離した⁵⁾。

浴としては塩化物浴を用いて、その組成は基本的には Brenner にならった⁶⁾。

実験は $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 の量を種々変化させ、次に示すような無関係値は、全実験を通して共通とした。添加理由も合わせ記す。

NH_4Cl …… 100g/l ……メッキ範囲を広げる。

KCl …… 15 % ……浴の伝導度を上げる。

MgSO_4 …… 10 % ……光沢性を増す。

クエン酸 …… 0.5 % ……錯塩をつくり、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿を防ぐ。

測定する際は、必ず 2 A/dm^2 で 15min 間予備電解した浴を用いた。電解用電源としては、容量 500mA のポテンショスタット（北斗電工製、PS—50013）を使用し、精密に測定するために外部に電流計と電位記録計を設置して値を読んだ。電位を測定する際の照合電極としては飽和甘汞電極を使用し、ルジアン細管を陰極面に密着して測定した。その結果比較的再現性の良い値が得られた。

電着合金は陰極からはがし、濃塩酸に溶解後、所定の処理をして⁷⁾、 $1/10\text{N-KMnO}_4$ 溶液で鉄を分析し、亜鉛はポーログラフで分析した。発生した水素量は第 1 図に示すような水素補集装置で測定したが、発生量の少

第1図 水素補集装置

ない範囲では水素を外部に導くことができないので、全電気量より、鉄と亜鉛の析出に消費された電気量を差し引いた量を水素発生に要した電気量とした。なお、浴の pH は東亜電波工業 HM5A、pH メーターで測定した。

3. 実験結果とその考察

3-1 温度の影響

第 2 図 には浴組成として、 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} : 177 \text{ g/l}$ 、 $\text{ZnCl}_2 : 42 \text{ g/l}$ 、残り無関係値（実験方法参照）、 $\text{pH} = 2$ で分極曲線におよぼす温度の影響をみた結果を示す。横軸は負電位を示し、縦軸は電流密度の対数を示している。この図より温度が高くなると、分極曲線は貴なほうに移り、鉄が析出しやすくなっていくことを暗示しているが、25°C と 40°C の曲線とを比べると、ある電流密度範囲で 40°C での曲線のほうが卑になっているが、この場合確かに亜鉛が多く析出していることは第 1 報でも報告した通りである。これは合金電着において、温度が上昇すると貴な金属が析出しやすくなるという一般的傾向からはずれる現象である。この問題はあとでさらに検討する。

3つの曲線で、25°C では 0.04 A/dm^2 付近から、また 40°C では 0.1 A/dm^2 から直線的になっている。これはその電流密度以下では金属は析出せず、水素のみ発生しているためである。この電流密度を過ぎると、かなりの電流密度範囲で電位はほとんど変化せず、電着は一定組成で行なわれていることになる。さらに、電流密度が大きくなると、急に分極が増大し始め、やがて限界電流密度に近づくものであろう。分極曲線から限界電流密度を判定することはできないが、電位に対して電流密度

条件: pH2, 浴組成, $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} 177 \text{ g/l}$; $\text{ZnCl}_2 42 \text{ g/l}$, その他無関係値

第2図 温度の影響

条件: pH 2, 温度25°C,
浴組成, 第2図と同様。

第3図 鉄, 亜鉛, 水素および合金の分極曲線

条件: pH 2, 温度40°C,
浴組成, 第2図と同様。

第4図 鉄, 亜鉛, 水素および合金の分極曲線

条件: pH 2, 温度60°C,
浴組成, 第2図と同様。

第5図 鉄, 亜鉛, 水素および合金の分極曲線

がほぼ一定になった電流密度を限界電流密度と判断する。

第3図には、第2図中に示した25°Cの曲線を鉄と亜鉛と水素に分解した分極曲線を示した。この図で、低電流密度では亜鉛のほうが鉄より卑になっており、正規型析出を予想させているが、0.4 A/dm²付近で鉄のほうが急に卑なほうに分極する。この時亜鉛のほうはあまり分極しないために、標準単極電位で鉄のほうが貴であるにもかかわらず、この電流値を境にして鉄のほうが亜鉛より卑になるという現象を呈することになる。なぜある電流密度で鉄が急に卑なほうに分極するかという疑問に対する答が、異常型電着の析出機構を解明する際の最重要点になってくることは明らかであるが、A. Brennerはこれに対して一つの指針を提起している⁹⁾。彼は濃度と電位は関連性があるという仮定に基づいて、電極表面の電位を測定し、計算によって電極表面上の濃度を求めた。電極表面近傍には拡散層が存在するので、金属イオン濃度は沖合とは異なる。そこで、筆者らは前記の現象を次のように解釈した。すなわち、低電流密度では鉄が優先的に電着し、拡散層内の鉄イオンと亜鉛イオンの比が沖合のそれより小さくなってきて、鉄は卑な電位になり、亜鉛のほうが鉄よりも電着しやすくなっていく傾向が見え、ある電流密度に達すると鉄が急激に卑に分極する。しかし、亜鉛の分極曲線には全電流密度を通してクニックは認められない。これは鉄イオンと亜鉛イオンの析出性に原因し、鉄イオンの析出にはイオン濃度、他イオンの存在、電極表面の性質などの影響を敏感に感ずるが、亜鉛イオンはあまり影響されないと考えた。これら

の因子として表面イオン濃度、温度、pH、カキマゼなどが考えられるが、やはり濃度の影響が最も著しいと思われる。これは、浴の組成を変えると分極曲線が非常に変化することからもわかる。具体的には、FeCl₂・nH₂O 200 g/l のみの浴に ZnCl₂ を 10 g/l 添加すると、電位は約 0.75 V だけ卑なほうに分極されたが、ZnCl₂ 溶液に鉄イオンを少量加えてもあまり分極値に変化が見られなかった。したがって電流密度がある程度上昇し、電極近傍の鉄イオン濃度がある値以下になると急激に電着しなくなる点があるように思われる。

第4図には第2図中の40°Cの曲線を鉄と亜鉛と水素に分解した分極曲線を示す。低電流密度では第3図の場合と同様に鉄のほうが亜鉛よりも貴であるが 0.4 A/dm² 付近で逆転する。これは前図と同様であるが、第4図(40°C)では 4 A/dm² 付近で再度逆転し鉄が貴になる。これは電流密度が大きくなり、温度が 40°C と上昇したために鉄が析出しやすくなるためである。ところが図を参照するとわかるように、鉄が析出しやすくなるというよりも亜鉛が析出しにくくなるといったほうが適当で、つまり、温度40°Cで高電流密度にすると亜鉛のほうが溶液中の濃度が小さいので限界電流密度に近くなり、大きく卑に分極されるためである。この場合前図 20°C の場合には逆転は1回だけであったが、これには金属イオンの消費と供給の平衡がとれないために拡散層内の鉄イオンの欠乏を原因としてあげたが、第4図の場合には、40°Cになると浴中のイオンは 20°C に比べて拡散速度が大きくなり、拡散層内への鉄イオンの供給が十分になるので、高電流密度になっても比較的分極が小さいためであ

ると考えた。なお、拡散層については種々の定義があり^{9),10)}、一般にその厚さは 10^{-3} cm のオーダーとされているようである。

次に温度をさらに上げて 60°C にすると 第5図 のようになる。 60°C になると、電化列のとおり鉄が亜鉛より貴になっている。しかも、鉄のほうの分極曲線は合金のそれに接近しているの、得られる電着は鉄を多く含むことがわかる。また、前記の 第3図、第4図 のようなクニックも認められず、なめらかになっているのがわかる。これは前にも述べたように、拡散層内の金属イオンが問題になり、ある限界以下の濃度（亜鉛と相対的な関係にある）にならないからだと思われる。あるいは pH の関係も考えられるが、これはあとで述べる。なお、ここの拡散層は拡散二重層（普通 $10\text{\AA}$ くらい）とは異なるので注意を要する。

以上、温度が分極曲線におよぼす影響について考察してみたが、第2図からもわかるように温度 20°C と 60°C では 60°C のほうが約 0.15V だけ貴になり、温度因子は電着に作用する重要因子といえることができるだろう。

3-2 pH の影響

電着に作用する因子として、次に pH を調べてみた。実験方法でも述べたが、pH メーターでの測定値は電解前後で変化がなかった。しかし、微視的に見ると、陰極近傍では水素発生に伴い当然 pH 値は変化しているはずであり、水酸化物が電極表面を包む恐れが考えられる。この水酸化物の薄膜が抵抗となり、結局分極の原因となることも予想される。

第6図 には、温度 40°C で $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} : 177\text{ g/l}$, $\text{ZnCl}_2 : 42\text{ g/l}$ その他無関係塩（実験方法の項参照）の浴で、pH 0.5, 2, 4.5 の分極曲線を示した。pH 4.5 以上は浴に若干の沈殿が生じたので、浴組成の変化を避けるうえから実験を行なわなかった。なお、pH の調整は塩酸で行なった。図で見ると pH 値が上昇するほど卑に分極している。pH 0.5 の曲線を見ると、 0.3 A/dm^2 まではほとんど分極が増大せず、 20 A/dm^2 以上で再び卑に急激に分極して、 40 A/dm^2 あたりの電流密度ではほぼ限界電流密度を予想させている。このことより判断すると、 0.3 A/dm^2 以下では水素発生領域で（第7図で詳細に示す）直接的な部分から金属の析出範囲が始まると考えられる。

pH 0.5 と 2, および 4.5 の曲線を比較すると、2, 4.5 は中電流密度で直線的に立ち上がらず、なだらかに上昇していく。pH 4.5 の曲線が 40 A/dm^2 以上で pH 2 の曲線よりも貴になるのもやはり特別なことではなく、おそらく浴中にできた水酸化物のために浴組成が変化した結果と考えられる。事実、陽極室にはカッ色の沈殿が生じていたが、陽極室と陰極室はガラスフィルター

条件：温度 40°C ，浴組成，第2図と同様。

第6図 pH の影響

で隔離していたのであまり問題はない。陽極室にできた沈殿は pH 電位図より判断すると¹¹⁾ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ または $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であろう。亜鉛は水酸化物として沈殿していないようである。

次に 第6図 に示した曲線を例にならって鉄と亜鉛と水素に分解してみよう。まず、pH 0.5 の場合を 第7図 に示す。今までの実験では、鉄および亜鉛が水素よりも貴であったが、pH 0.5 と酸性を強くするとこのように水素が最も貴になり、実験中著しく水素を発生する。つまり陰極電流効率は非常に悪いのである。さらに特徴をあげると、4つの曲線は全部相似形をしており、いずれも高電流密度で限界電流密度を思わせる形になっている。この領域までくるといずれもわずかの電流密度の変化で電位が大きく卑に分極、これらの図のように縦軸に電流密度、横軸に電位をとると、合金、鉄、亜鉛および水素の分極曲線は平行になるだろう。

Dole は正規型合金電着の研究の中で、電流密度が限界電流密度（前に記したようにここでは電位に対して電流密度が一定になったところをいうが、本来の意味は陰極表面上の金属イオン濃度がゼロになる電流密度のことをいう）に達すると、電着組成は浴組成に等しくなる傾向にあると述べている¹²⁾。ここでも平行になるということは、確かに電着組成が一定値になっていることを示しており、事実分析した結果は鉄70%で浴組成の鉄78%とほぼ等しくなっている。また、第7図において鉄と亜鉛は全領域を通して電位が逆転していず、標準単極電位にしたがって鉄のほうが亜鉛より貴であるので、この場合正規型電着といえることができるので、Dole の理論

条件: pH0.5, 温度40°C,
浴組成, 第2図と同様。

第7図 鉄, 亜鉛, 水素および合金の分極曲線

条件: pH4.5, 温度40°C,
浴組成, 第2図と同様。

第8図 鉄, 亜鉛, 水素および合金の分極曲線

を肯定してよい。

第6図における pH 2 の曲線を分解した結果は第4図と同様であるので、とくに述べない。

さらに pH を上げて 4.5 にすると第8図のようになる。pH 4.5 になると水素の分極曲線は相当卑になり陰極電流効率は前の pH 0.5, 2 と比較して上昇する。しかし電流密度 0.9 A/dm^2 , 電位 -0.95 V 付近から急に卑に分極し始め、それ以上の電流密度では水素の分極の程度に比べて、鉄と亜鉛の分極曲線は分極の程度が小さいので、この場合電流密度 0.9 A/dm^2 付近を境界にして陰極電流効率がだいぶ異なるといえる。

次に鉄および亜鉛の分極曲線に注目すると、pH 0.5 (第7図) には認められなかった電位の逆転が起こっている。つまり、 0.5 A/dm^2 以下の電流密度では鉄のほうが亜鉛よりも貴であるが、 0.5 A/dm^2 から 2.5 A/dm^2 の範囲では、亜鉛のほうが貴になり、 2.5 A/dm^2 以上で再び鉄のほうが貴になっている。だから傾向は第4図に示した pH 2 の場合に似ていることになる。

H. Dahms と M. Croll が鉄—ニッケル合金電着(異常型電着)で、意欲的に pH の影響を論じている¹³⁾。彼らは、鉄とニッケルがそれぞれの標準単極電位 $E^\circ(\text{Fe}) = -0.4 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Ni}) = -0.25 \text{ V}$ で鉄のほうがニッケルよりも卑であるにもかかわらず、ある条件下で鉄のほうが多く電着する理由として、電極表面上の pH の変化をあげた。つまり、電流密度が大きくなってくると、陰極より水素を発生するため沖合の pH より電極表面上の pH は上昇して、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ などの水酸化物が沈殿し、そのためにニッケルのほうは急に分極され、析出を妨害される

ことになり、その結果として電着物中には鉄が多く含まれることになる」と説明した。この鉄—亜鉛合金電着の場合でも、やはり電極表面上の pH が変化しており、沖合の pH より高いと思われ、pH 電位図からも鉄のほうが水酸化物で沈殿する pH 値が亜鉛のそれより低いので、鉄が分極され亜鉛が多く電着することが予想される。

3-3 全金属イオン濃度の影響

さらに温度、pH とともに重要な変数である全金属イオン濃度の影響も調べてみた。実験は、pH 2, 温度 40°C にして浴組成は全金属イオン濃度を種々変化させたが、この時、鉄と亜鉛の比を常に一定にするために、 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{ZnCl}_2$ を 4:1 にして全金属イ

オン濃度を 100 g/l , 200 g/l , 300 g/l と変化させた。

なお、無関係塩は前と同様に加えた。その結果を第9図に示す。その結果をみると、全金属イオン濃度が上昇するとともに分極曲線は貴なほうに移り、鉄の電着量が増加することを予想させている。しかも 100 g/l と 200 g/l との間にはあまり電位の差は認められないが、 300 g/l になるとかなり急に貴なほうに移っている。だから金属イオン量を等量ずつ増していっても、電位は等間隔で貴なほうに移るとはいえない。

条件: pH 2, 温度 40°C ,
浴組成, $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{ZnCl}_2 = 4/1$, その他無関係塩。

第9図 全金属イオン濃度の影響

条件: pH 2, 温度 40°C,
全金属イオン濃度 100g/l.

第10図 鉄, 亜鉛, 水素および合金の分極曲線

条件: pH 2, 温度 40°C,
全金属イオン濃度 300g/l.

第11図 鉄, 亜鉛, 水素および合金の分極曲線

全金属イオン濃度の影響を取り扱った文献はあまり見られず, 他の研究と比較することはできないが, 電着変数としては前の温度や pH よりも考えやすく, 比較的实验結果の考察もしやすく, ここあたりから電着機構に対して手がかりがつかめるかもしれない。

前にならって, 第9図の結果を鉄と亜鉛と水素に分解してみることにする。まず 100 g/l の場合を第10図に示す。第一に問題にしなければならないことは, 鉄と亜鉛の電位が2度逆転していることである。つまり, 0.7 A/dm² の電流密度, -0.825 V の電位の点で逆転し, 4 A/dm², -0.91 V の点で再度逆転している。この結果から, 最初低電流密度では鉄が析出しやすく, 次に亜鉛が析出しやすくなり高電流密度になると再び鉄が析出しやすくなる傾向である。前報においてこの条件と同一条件で析出組成と電流密度の関係を報告したが, その結果では, 電流密度が低くなるにしたがって鉄の電着量は減少し続ける形であった。これは測定した最小電流密度が 0.5 A/dm² くらいまでであった。しかしながら, 本実験でそれ以下の低電流密度では, やはり鉄のほうが亜鉛よりも優先的に析出していることがわかった。

すなわち, 鉄-亜鉛合金電着において, 大小を問わずまずある大きさの電流密度が浴を流れたら, とにかく, 標準単極電位にしたがって貴なほうの鉄が陰極に析出する。ところが, 陰極と浴の境界には二重層, 拡散層が存在して, 沖合と均一な状態ではないので, この拡散層を支配している温度, pH, 全金属イオン濃度, カミマゼ (この実験では行なっていない) などの電着変数により, ある電流密度範囲で亜鉛のほうが鉄よりも貴にな

り, 多く析出するようになる。その原因として水酸化物の生成と亜鉛イオンの妨害作用が考えられる。

第10図をさらに検討すると, 亜鉛と鉄の電位が逆転して亜鉛が多く電着する電流密度範囲が非常に広い。そして電流密度 4 A/dm² 付近で再度電位が逆転するのは, 亜鉛のほうが急に卑に分極するためであり, 第4図の考察と同様であると考えられる。

次に 200 g/l の場合の結果を見ると (図面略) 電位はやはり2度逆転している。しかしながら 100 g/l の場合と比較すると, 亜鉛が鉄に比較して相対的に貴になっている電流密度が狭くなっており, 鉄が前に比べてだいぶ析出しやす

くなっている。また, 100 g/l の場合のように, 亜鉛または鉄が急に卑なほうに分極する分極曲線のクニックも認められず, なめらかな形をしていることがわかる。水素の分極曲線はわずかではあるが卑なほうに移り電流効率の上昇が期待される。

全金属イオン濃度を 300 g/l にすると以上の傾向がさらに顕著になってくるのがわかる。その結果を第11図に示す。まず水素の分極曲線がだいぶ卑なほうに移っていることがわかる。浴中に金属イオンが増してくれば当然陰極電流効率は上昇するので, これは当然な現象である。さらに 100 g/l の第10図のように, 鉄と亜鉛の分極曲線が, 高電流密度で横軸の電位に対して平行になりかかっている現象も認められない。これは, 電流密度が大きくなると, 金属イオンは陰極で放電して析出する速度が速くなる。つまり金属イオンの消費速度が大きくなるのである。この消費は沖合からの消費で補われるのであるが, 浴中に金属イオンが少ない場合には, この供給量が少ないため, 電流密度を上げていくと電極近傍の金属イオン濃度は比較的低い電流密度でゼロに近づく。つまり限界電流密度に近づくのである。そこで浴中の全金属イオン濃度を高くすると, 上記の金属イオンの供給速度が速くなり, 陰極近傍での金属イオン消費速度に應ずることができ, 限界電流密度は大きくなる。それで第11図の鉄と亜鉛の分極曲線は横軸に対して平行にならないものと考えられる。

4. 結 論

1. 鉄-亜鉛合金電着の分極曲線をポテンショスタット

を用いて測定し、それを鉄、亜鉛および水素の分極曲線に分解した。

2. 温度を上げると分極曲線は貴なほうに移り鉄が析出しやすくなる。また、低温の 25°C, 40°C では、鉄と亜鉛の電位が逆転し、亜鉛のほうが貴になる範囲がある。60°C になると電位は逆転せず鉄が多く電着した。
3. pH はその値の上昇とともに分極曲線は卑なほうに移り、亜鉛が析出しやすくなる。pH 0.5 では鉄と亜鉛の電位は逆転せず、限界電流密度が認められた。これは浴の水素イオン濃度が高いために、陰極での金属イオン消費量に対し、沖合からの供給速度が追いつかないためである。
4. 全金属イオン濃度を増すと、分極曲線は貴なほうに移り鉄が析出しやすくなる。100 g/l の場合、低電流密度ではやはり鉄のほうが優先的に析出していた。それで、鉄—亜鉛合金電着に限らず異常型電着では、初期電着は貴な金属であると考えられる。また、全金属イオン濃度を増すと、陰極電流効率は上昇した。

(1969—6—6 受理)

(昭和43年11月、本協会第38回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 伊藤, 東, 佐藤, 本誌, **20**, 149 (1969)
- 2) 外島, 電化, **31**, 863 (1963)
- 3) 東, 杉之原, 東, 西日本腐食防食, **3**, 13 (1966)
- 4) S. Misra and T. Rama Char, metal finish., Jun. 88 (1964)
- 5) S. Glasstone and T. Symes, Trans. Faraday Soc., **23**, 213 (1927)
- 6) A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, **2**, 196 (1969, Academic Press)
- 7) 斎藤, 分析化学, 173 (1965, 裳華房)
- 8) A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, **1**, 276 (1963, Academic Press)
- 9) 外島, 基礎電気化学, 343, 403 (1965, 朝倉書店)
- 10) 渡辺, 電化, **36**, 14 (1968)
- 11) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equi., 307, 406 (1966, Pergamon Press)
- 12) Dole, Trans. Electrochem. Soc., 241 (1942)
- 13) H. Dahms and I.M. Croll, J. Electrochem. Soc., Aug, 771 (1965)

次 号 予 告

年 頭 の 辞..... 鶴 野 達 二(富士製鉄)

<研 究>

ケイフッ化物系クロムメッキ浴に関する二、三の実験..... 峯 岸 知 也(千葉工大)
(他 1 名)

グリコール酸ナトリウムのアルカリ浴における..... 吉 村 長 蔵(近 大)
アルミニウムの電解皮膜について..... (他 2 名)

炎溶射法による半導体 TiO_2 および $\text{TiO}_2\text{-BaTiO}_3$ 皮膜の構造..... 木 村 生 一(釜屋電気)

無電解銅メッキにおける析出速度の検討..... 広 幡 兵 伍(松下電器)
(他 2 名)

硫酸ニッケルメッキ浴におけるハロゲンイオンの影響..... 山 下 嗣 人(横浜国大)
(他 2 他)

銅およびニッケルの電析機作の考察..... 大 野 渙(東 工 大)
(他 2 名)

<技術解説>

表面マイクロトポグラフィ..... 小 松 啓(無機材研)

航空エンジン部品の表面処理について..... 松 村 通 文(石 川 島)
(播磨重工)