研 究

流電作用による金属表面の諸現象に関する研究（第4報）

流電時間に伴う受働態化銅陽極の侵蝕状態

（セレン整流器：20 Volt, 20 Ampere による場合）

安 房 信 輝 *

Study of the phenomena produced on Metal Surface by Electrolysis (Report 4)

The features of the passivated copper anode eroded with the passage of time

(Generated by Serenium rectifier)

Nobuteru AWA

1. 緒 言

硫酸銅水溶液中に於ける銅陽極のイオン化は、A-V 曲線に観測される様に比較的容易であるが、passivity film を構成する場合には電流降下の現象が急激に起つてその後の溶解が阻止される。但し暫時にして浴電圧下降・電流上昇の逆変化が起つて、酸化皮膜が次第に可溶性となる傾向がある。

銅の陽極反応は既に究明せる如く“ある浴電圧間で示めされる電流が殆んど一定していること”“受働態化の現象が明瞭であること”等であつたが、“更に受働態化して後の侵蝕作用が大きいこと”によつて特長づけられることを知得した。

かくの如く passivity film が剝離して受働態化後の侵蝕作用が促進される事実からすれば、銅が中級酸化物を生成し得ないことに關連して此の場合にも適用せられている如くである。

本報は上述の如き事柄と見解に基づいて、受働態化後に与える浴電圧及び流電時間によりその後の侵蝕状態が如何に変遷するかの状態に就いて確かめ、併せて銅陽極の本質を明らかにすることの目的を以て遂行したものである。

2. 実験方法

測定装置及び方法の大体は本研究第1報に記述したものに等しい。然し受働態化後の侵蝕状態を研究の目的とすることから特にセレン整流器（20 V, 20 A）を用いて15 V迄の測定を行う様にした。

銅試験線は直径 1.2 mm, 長さ 20 cm の純銅線にして、液と共に浸漬深度 5.0 cm, その時の液量 225 cc, 電極間の距離は 3 cm とした。最初の液温は 27°C（液温

誤差 $\pm 1^\circ\text{C}$ ）である。

基準とされる A-V 曲線の測定は摺動抵抗器（82 Ω , 3A）によつて浴電圧 15V 迄の上昇速度 8 分, 下降速度 3 分とするを原則として観察した。尚受働態化現象後に 1 分放置して浴電圧下降及び電流上昇の逆変化を観た。供試液は種々な濃度の硫酸銅水溶液である。

3. 研究結果及び考察

種々な濃度の硫酸銅水溶液に就いて測定したものの中に特に 5, 10, 15, 20, 25, 30-% 水溶液に於ける結果を図示すれば第1圖(a)の A-V 曲線, 第1圖(b)の V 及び A-流電時間¹⁾ 曲線の如くとなる。

第1圖(a)の基準とした A-V 曲線に示めされることは、第2圖に綜括した様に電源電圧を大きくすることによつて受働態化に必要な浴電圧及び電流が高まつて（但し濃厚液では電源電圧の影響が小さい）、陽極表面上の酸化皮膜の生成が遅延されることと、受働態化後の陽極の侵蝕作用が、その後の浴電圧を高くすることによつて助長されて、所定の浴電圧に於ける電流が全般的に高くなつてくる傾向である。そこで A-V 曲線上の特に受働態化後の浴電圧を任意に選定して、放置した場合に移り遷る浴電圧と電流を記録して陽極反応を考察した。

著者の報文“流電時間に伴う銅陽極の状態変化”²⁾によれば、活働態で与えられる浴電圧が高く、液の硫酸銅濃度の大きいほど受働態化の移遷が容易で、しかもその相互に系統的な關連があるので活働態と受働態の限界を浴電圧・電流と受働態化時間から定めることが出来た。又陽極酸化の行われない状態では例外なく同一浴電圧及

1) 流電時間 (the time interval of electric flow) とは電流作用による陽極のイオン化の加速と阻止等の全般に渡つて変遷される時間的關係に就いて謂う。

2) 著者：日本大学工学研究所彙報 第4号（1952）31～39

* 日本大学工学部工業化学科教室 山本研究室

第 1 圖

- (a) セレン整流器 (20 V, 20 A) に基づく A-V 曲線 (硫酸銅水溶液)
 (b) 受働態化後の浴電圧及び電流—流電時間曲線 (硫酸銅水溶液) (a の A-V 曲線を基準とした場合)

第 3 圖 受働態化前の浴電圧及び電流—流電時間曲線 供試液: 酸性銅電鍍液 (液温 $20 \pm 1^\circ\text{C}$)
 電 源: 蓄電池 (6V, 48AH)

第 2 圖 受働態化電圧及び受働態化時の電流と硫酸銅濃度との関係
 (○…蓄電池 60V の場合 $27 \pm 1^\circ\text{C}$
 ×…セレン整流器 15V の場合 $20 \pm 1^\circ\text{C}$)

$\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (特級品) 200g, H_2SO_4 (s. g. 1.84) 50g, 蒸溜水 (pH6.8) 1l の組成に就いて行つた結果は第 3 圖の如く、電流上昇の緩慢な逆変化は初めに与えられる浴電圧や受働態化時間には殆んど無関係に次第に一定値をとる様になる。

即ち低い電源電圧によつて活働態の陽極をある時間を必要として受働態化させる場合には、陽極の侵蝕が初めに与えられる浴電圧によつて大きく支配されることはないが、高い電源電圧で初めに与える受働態化後の浴電圧を大きく保つて放置する場合には前述の受働態化後の緩慢な逆変化が著しく作用する様になつて陽極の侵蝕が加速される。

第 1 圖(a) に示される様に

び電流を保持し、ある流電時間を以つて酸化物皮膜を構成する場合には浴電圧下降、電流上昇の逆変化が一般的に認められ、ある時間後に同変化が緩慢に連続される様になる。尚蓄電池 (6V, 48AH) で同実験条件の観測を一般的標準の酸性銅電鍍液 (Cu

定められた短かい時間内で作られる A-V 曲線では、受働態化が充分に行われて生成される酸化皮膜が安定で侵蝕もある程度にとどまるが、第1圖(b)の如く受働態化後更に浴電圧を高めてその後の時間的侵蝕を観測すると、与えられる浴電圧の高いことによつて約15%迄の水溶液では略直線的に高まり電流も浴電圧も一定の間隔を有して連続される傾向あるも、それより約27%迄の濃度水溶液では初めに浴電圧を与えてからの2~3分の電流が大きく現われそれより屈曲的に幾分緩慢となる。然し初めに与えられる浴電圧が小さい場合の電流は緩慢に変化し、高い場合には始めの2~3分が急速に、その後の浴電圧が幾分緩慢に下降して、初めに与えられた浴電圧には無関係に浴電圧は次第に交錯される様に変遷し、それ以上の濃厚液では電流の高まりも亦浴電圧の変化も殆んど認められない様になる。

受働態化後降時且急激に起る浴電圧下降、電流上昇の逆変化は特に稀薄液に於いて著しい。A-V曲線の観測の場合には一分間放置して後に浴電圧を高めた如く、時間的变化の測定の場合にも1分~1分30秒で現われる逆変化が最も大きく、その後の時間的变化が屈曲的に幾分緩慢となる。即ち酸化皮膜の構成後に侵蝕が行われるのではあるが侵蝕の程度には自ら限界があるので、所定時間経過すれば次第に定値をとる様に変遷する。種々な濃度の硫酸銅水溶液に就いて受働態化後の浴電圧を変えることなくその儘の状態に放置した場合の時間との関係は第1圖(a)の太線で記した如くである。

尙受働態化後の侵蝕が著しく現われるのは、陽極反応が皮覆の構成と同時に变化するも皮膜は比較的に不安定で可溶性塩となり陽極溶解の反応熱に助長されつつ活働態溶解の場合の如く順調な溶解をつづける様に復歸されるものと推定される。皮覆によつて銅陽極面の液に露暴する活面積が減ずるも尙有孔部分の電流密度が増大するので、却つて侵蝕が大となるという見解は、全面的侵蝕の現われることから是認出来ない。

流電時間に影響される受働態化現象は前述に明らかな様に、電源電圧6V(48A)蓄電池で与えられる浴電圧が小さいために受働態化後の電流が活働態で現われる電流よりも高くなるような事はないが、与えられる浴電圧を大なる電源電圧によつて大きく保つ様になると時間の経過と共に電流は漸進的に高まり、活働態の場合以上に上昇される様にもなる。又陽極は受働態化すると同時に褐茶色面から淡茶或は淡黄色となるが、受働態化後の電流が著しく大きい場合には次第に輝いた面となる。此の様に受働態化後の溶解作用は侵蝕消耗によつて切斷される以前までは初めに与えられる浴電圧と時間との函数となり、13.6V以上の浴電圧では13~23%水溶液で最も侵蝕が大きく現われた。

かくの如く活働態の場合よりも遙かに電流が促進される現象は、前述せるが如く皮膜が可溶性塩となつて容易に剝離し、あくまでも溶解するからである。この状態を反応式によつて考察すれば、

受働態化現象は陽極表面上の硫酸根の有する酸素が不溶性の酸化皮膜をつくるものと見做されるから

硫酸根と水との反応で

生ずる酸素が陽極の銅を酸化して受働態化し、後降時的に陽極表面から瓦斯気泡が放散されている。

酸化第二銅(或いは亜酸化銅)は硫酸と作用して硫酸銅をつくる。

生成された硫酸銅は電気分解して再び Cu^{++} を陰極に、 SO_4^{--} は陽極に作用することによつて反応がつづく。

又、近隣硫酸の電気分解や銅陽極と硫酸との置換反応が考察される。但し此の場合の置換作用は化学親和列順よりみても困難である。銅陽極は侵蝕が著しいがこれに反して陰極析出がそれに伴わないので、液中に沈降する様になり陽極の底部に多量集積される様になる。

よつて硫酸銅水溶液中に於ける銅陽極の溶解に際し、銅表面の酸化に伴つて硫酸の還元が行われて生成するであろう硫酸銅が電解して、更に銅陽極の酸化を加速して溶解を助長する作用があるものと見做すべきが妥当であろう。

此の事実としては第1圖(a),(b)にも明らかな様に硫酸銅の稀薄液では受働態化後の溶解が僅かであるが漸次硫酸銅の濃厚なると共にその後の溶解が進み、此の測定の間では22%-硫酸銅附近が最大である。然し濃度がそれ以上になると陽極表面に於ける緻密なる硫酸銅皮覆が溶解を減じるので侵蝕は却つて緩慢となるのは此の爲である。

侵蝕の著しい22%-硫酸銅に就いて電源電圧30V(蓄電池(6V, 48AH)を直列に5個連結する)の高い浴電圧のもとに測定した結果は第4圖の様になる。

第4圖のA-V曲線では受働態化後の電流が極めて小さく、直後に現われる浴電圧との逆変化も亦小さいが第5圖の時間との関係の記録では初めの30秒迄の電流上昇が著しく大きく後屈曲的に幾分緩慢となるが初めに与えられる浴電圧が19V, 0.35Aでは13.3V, 2.2Aとな

第4図 電源を直列に5個連結した蓄電池
(6V, 48AH) とした場合の A-V 曲線 (22%-硫酸銅水溶液)

第5図 受働態化後の浴電圧及び電流一流
電時間曲線 (22%硫酸銅水溶液)
(第4図のA-V曲線を基準とした場合)

つて7分, 30V, 0.7A では 26.4V, 8.3A となつて 1分44秒で侵蝕切断して電流が止まり, 浴電圧は高まる。同図の浴電圧と時間との変化曲線に附記した様に溶解に伴う反応熱の上昇の影響は侵蝕加速に対して極めて顕著である。

陽極表面上に硫酸銅が析出してその後の溶解を阻止する場合には硫酸銅が不溶性で電解も亦困難なる状態である。前述の様に生成された硫酸銅 (遊離硫酸も含む) の電解によつて生成される硫酸根の酸素によつて起る酸化物皮膜が, 硫酸根と水との反応で生成される硫酸或いは遊離硫酸と作用して溶解が加速される。この場合漸時硫

酸銅濃度が増加しても, 陽極の溶解に伴う反応熱があつて可溶性となるから硫酸銅が陽極表面に析出して溶解を防げる様な保護的作用は現れないものと推察される。

液温の上昇は受働態化を抑制して陽極の溶解を高め, 硫酸銅の溶解限度を大きくする。

反応熱を伴わない最初の液温の状態では硫酸銅濃度が大なるに伴なつて受働態化電圧, その時の電流及び短時間の場合のある程度の高浴電圧で保持される電流が共に小さくなるが, 陽極反応を助長するが如き“場の条件”に於いては溶解が著しくなることが理解される。本実験条件では8~23%硫酸銅水溶液に於いて烈しく, 此の範囲内では硫酸銅濃度に略正比例して侵蝕速度が増大され, それ以上の濃度では上述の様に硫酸銅の陽極表面への集積を可能ならしめる“場の条件”となつて侵蝕速度が減じられる。

4. 結 言

銅陽極は一般に活働態より受働態への変性が顕著で, 然も3価の生成物を生成することなく2価(或いは1価)の酸化物の生成を基礎として出現するもので, 特色ある金属の一つである。

一般に金属表面が本来の性質よりも貴金属性を帯びた状態に就いて受働態と謂われる。

例えば鉄の表面は硝酸中で受働態化すると約40%以上の硝酸中で侵蝕が阻止され, 硫酸銅, 硝酸銀水溶液中に於ける置換作用もなく, 冷稀硫酸中で水素を発生する現象も起らない様に活性態と受働態の鉄では全く異なった性質が現われてくる。

鉄, ニッケル及びコバルト等の陽極反応では受働態への変遷が比較的に明瞭であつて溶解反応が著しく減じられるが, 銅の受働態化現象の場合にも亦極めて著しく行われて, 侵蝕作用の阻止が明らかにして特に濃厚液中で不溶性陽極と化するので, 上記の変遷状態より推定して中級酸化物を形成する可能性に対する見解を与えることとなる。

併し乍ら受働態化後瞬時に起る電流の上昇, 与える浴電圧を更に高めて放置する場合の電流の上昇, ある濃度範囲では硫酸銅濃度の大なることによつて侵蝕速度が早まること, 或いは陽極溶解の反応熱が侵蝕速度を一

層助長することによって、所謂受働態化後の侵蝕が初めの活働態の場合より更に顕著となることや、濃度大なる硫酸銅水溶液中で硫酸銅皮覆を構生してその後の侵蝕が減じ一種の整流作用を為すが如き現象からすれば、上記金属の受働態化機構と本質的に相違することが推定される。

以上の如き事実より……以来“Passivity”の広義の意味は陽極反応の異常現象にして、外部からの働きを受けることによって溶解の程度が変り不・難溶性の金属表面となる状態のことであつた。邦語ではこれを“受働態”又は“受動態”と解釈するが、貴金属性を帯びた状態のみの“Passivity”を考へて“不働態”とも訳される。然し“不働態”は不活性(Inactive 或いは Inert)を中心とした狭義の意味となる。

そこで銅の変性の如く、ある濃度限内に出現する“一時的な不・難溶性”濃厚液等の場合の“永続的な不・難溶性”を考え、更に受働態化後の陽極溶解³⁾の反応を総称して“変活態”とすれば受働態(或いは受動態)と不働態の調和を計つて、“Passivity”の内容を拡張することが出来ると思う。

本研究の遂行に際して御指導を賜つた山本洋一先生に深謝する次第である。(昭和27年11月7日受理)

(註)“Activity”の解釈は“活性態”“活働態”(或いは活動態)“能働態”等となつてゐる。

3) 陽極溶解(Anodic dissolution)とは流電作用に基づいて進行する陽極の侵蝕を謂う。

全自動化せるボンデライト処理

スプラボンデライジングに就いて

猪 股 武 *

Fully - automated Phosphatizing Treatment

Studies on the Spray - bonderizing

Takeshi INOMATA

1. 緒 言

鉄鋼材料の防錆又は塗装下地として磷酸塩被膜法は広く実施されているものであるが、逐次改良が加えられて夫々特長のある幾つかの方法が実用化されている。その中パーカラライジング法は加工液成分より Mn-Fe 系と呼ばれ防錆力最も優れている長所を有している反面

- 1) 加工時間が永く、コンベヤに依る大量自動処理が出来ない
 - 2) 被膜の結晶層が厚くなり、焼付塗装を行うには処理後水とぎ作業を必要とする
 - 3) 加工処理中の附着する機会が多く処理後清落しを必要とする
 - 4) 緻密微細な被膜を得るには完全な前処理を要し、且酸洗後手磨きの工程を必要とする
- 等の量産加工上の欠点を有している。

パーカラライジング法を簡単化したものがボンデライジング法であるが、Mn-Fe-Cu 系(ボンデA法)ではCu塩を加えて被膜生成を促進させ、且多少の錆も支障ない

様になつてゐるが矢張加工処理時間が永く、自動化の域に達していない。Mn-Fe-NO₃ 系(ボンデB法)では酸化剤として硝酸塩を加へ耐錆力の向上、加工時間の一層の短縮、前処理の簡単化等の点に於いて成功しているが、自動化し得るには未だ処理温度が高すぎ、又加工時間がやゝ永すぎる。Zn-Fe-NO₃ 系(ボンデC法)に到つて始めて磷酸塩被膜法を自動化し得る域に入つたと云い得よう。即ち

- 1) 加工時間 1~3 分で処理が完了する
- 2) 被膜が非常に微細緻密で水とぎの工程を必要とせずしてそのまま焼付塗装が出来る
- 3) 処理温度が 80~90°C で他の処理法よりかなり低下した

我社塗装工場に於いては製品の塗装を自動化することを計画し、本年(昭和27年)に入つて設備完了し、4月以降本生産に入つてゐる。ボンデ処理及びその前後処理並びに塗装焼付全12工程をオーバヘッド式単軌道チェーンコンベヤーに依り送られて加工処理され、全部一貫に自動的に塗装を完了している。

参考迄に塗装工場設備配置図を第1圖、写真1に、工程を第1表に示す。

* 株式会社鬼頭製作所研究課