電解に及ぼす磁場の影響 (第1報)*

電解液の挙動について

藤 瀬 直 正 **

Influence of Magnetic Field on Electrolysis

(1) The Behavior of Electrolytic Conductors in a Magnetic Field.

Naomasa FUJISE

Streams of solutions of electrolytes or gas bubbles evolved during electrolysis are deflected by the static magnetic field when an electric current is simultaneously flowing through the solutions.

The deflection depends on the direction of flow of the current & the direction of the field according to electromagnetic laws, but is independent of the nature of the ions or the gases.

It depends on the system of electrolysis, the shape of electrodes, the type of electrolytic cells.

This motion of electrolytes and gases is invisible in the alternating magnetic field.

§ 1. 緒 言

電解に及ぼす磁場の影響は、電気化学に於いて非常に重要な基礎的な事実であるにもかかわらず、これに関する現在までの我々の智識は非常に貧弱である⁽¹⁾。例えば強力な磁場中で、銅にニッケル鍍金を行えば、陽極のニッケルの溶解、陰極の鍍金層の物理的性質は如何になるか等については、今日、明確な解答は与えられていない。近代電気化学並びに電磁気学の始祖 Michael Faraday⁽²⁾ は、さすがに早くもこの点に着目して、若干の実験を行つて失敗に終つた後、「電流と磁場の両者の力の関係を考察すれば、将来、もつと強い磁場が得られ実験装置が改善され、更に“電気”と“磁気”に関する智識が向上したならば、恐らくは何等かの影響が見出されるに違いない」と予言している。その後、約一世紀の後磁気化学の大家 Bhatnagar⁽³⁾ も「電解質の電導度に、磁場が影響を及ぼす事は疑いもない事実であるが、これと正反対の重々な現象により、結果は複雑となる」と述べている。

この疑問を解く鍵として、確かに Faraday の説く様に、微視的に見れば、電子自身が既に電荷を有し、且つ、磁気能率を有する事から考えて、互に、作用を及ぼし合い分離する事の出来ない、双子の様な“電気”と“磁気”なる概念を更に明確にする事は、非常に重要な問題ではあ

るが⁽⁴⁾、それは暫く措くとして、今、電気磁気学に於ける電流と磁場との相互作用を、conductor 又は carrier の面から再検討して見ると、電子電導を行う金属導体に於いては、Galvanomagnetic effect、即ち Hall effect、Ettinghausen effect 等があり、又、電気抵抗が変化する事は、良く知られている。即ち、金属導体内部で、電子の運動が磁場の影響を受け、部分部に、荷電子数及び平均自由行程距離が変化する事を示している⁽⁵⁾。

次に、真空中、又は稀薄な気体中に於ける電子流、又は、イオン流の場合、例えば、放電管中の如く一定の通路に放電々流が流れている場合は、金属の場合と同様に考える事が出来るが、この場合は電子、イオンの密度が低い故、その通路に電子、又は、イオンの蓄積があると見掛けの抵抗は変化し、結局、磁場により電流分布が変化する事になり、又、当然電荷の運動方向、即ち電流の軌道が曲げられる事は、Magnetron, Mass Spectrometer 等に見られる如くである。

然らば金属導体、及び真空中の電子、及びイオン流に比べて、遙かにその mobility の小さな、イオン電導を行う電解電流の場合は如何と云うと、言うまでもなく、電解現象は、イオン電導を行う電解質溶液と、これに電子の授受を行う陰陽極から成立している。この各々を各個に取り出して、外部より印加電圧のない場合、その磁氣的性質を考察すれば、これは Magnetochemistry⁽⁶⁾ として良く研究されている。例えば電極としては、金属非金属の如何を問わず、その磁氣的性質は良く知られてい

* 金属表面技術協会第7回講演大会講演

** 早稲田大学第一理工学部 金属工学科

るし、又「イオンの valency と magnetic susceptibilities とは密接な関係がある」と G.N.Lewis の指摘した如く、溶液自身、或いは、イオン自体の磁化率についても、詳細な研究がある。その他、吸着、触媒作用が磁界の影響を受け、又、金属の酸、及び塩に対する溶解速度が磁場により変化し、極性分子が磁場の下で Orientation を起す事等々についても種々な報告がある。

以上の如く、電解液自身、及び電極自体が、磁場中で種々の変化をする事は、この事実のみを考えても、この両者の組合せである電解現象も、微視的に見れば、当然磁場の影響を受ける事は考えられるが、こゝでは電解電流が如何なる力を受けるか、換言すれば、電解液が、conductor として、磁場中で如何なる挙動をするかを、実験的に確かめようとしたものである。

§ 2. 実験方法、及び実験結果

先づ factor としては、電解液、電極、磁場の三者の種々の組合せについて、電解液の挙動を考察する必要がある。

電解液としては、酸として、塩酸、硫酸、磷酸、塩基として苛性ソーダ水溶液、塩として硫酸銅水溶液、及びこれに硫酸を加えたもの、硫酸ニッケル水溶液に硼酸を加えたもの、及び硫酸ニッケルにアンモニアを加え錯塩としたものを、何れも、種々濃度を変化して用いた。尚これらの水溶液は、その磁化率から考察すれば、正磁性溶液と反磁性溶液とに区別出来る。

次に電極としては、磁氣的性質から、強磁性体、常磁性体、反磁性体に別して、夫々、鉄、ニッケル、白金及び銅を用い、形式としては、水平電極、鉛直電極に分け、又、形状としては、夫々、point, line, plain, concentric cylinder の四者の種々の組合せについて考察した。

第1圖 実験装置

又、磁場としては、第1圖の如き、1.8mmφ 銅線、600turn の Solenoid を用い、これに D.C. 及び常用 50

の A.C. を通じて、夫々、定常磁場、交番磁場とした。尚、図の如く電解槽を位置させて、夫々、鉛直磁場、水平磁場に使い分けた。

尚、電解槽は 50×50×60mm の角形ガラス槽、及び、50mmφ、100c.c. のビーカーを使用した。

第2圖 plain-plain鉛直電極、鉛直磁場

今、第2圖の如く、plain-plain、鉛直電極、鉛直定常磁場（紙面に直角にN極からS極へ）の時、即ち電流と磁場とが垂直なる時は前述の電解質溶液の種類、及び濃度（換言すべばイオンの種類、及び濃度）の如何を問わず、従つて溶液の磁化率には関係なく、又、電極の磁性の如何を問わず、鉄、ニッケル、白金、銅の何れの場合にも、電解液は、図の如く、陰陽兩極の周囲に夫々逆方向の二通りの廻転運動をなし磁場を反転すれば、その運動の方向は逆転し、又、図に示す如く、電場を逆転すれば、その廻転運動の方向も反転する。尚、酸、塩基等の場合、当然、陰陽極に発生する水素、酸素ガスも、重力に逆らつて同様な運動を起す。

第3圖 第2図と同じ

結局、後は、電極の形状、形式、電解槽の形状、槽中の電極の相対的位置等により、主に变化する事になる。

即ち、第3圖に見る如く、一方の極が絶縁壁に接触す

第4圖 同心円鉛電極、鉛直磁場

れば、運動は一方のみになり、又、第4圖の如く、同心円状電極、即ち、放射線状電流の場合は、図の如く電解液自身が廻転し、上記のように、電場、及び磁場を逆転すれば、運動の方向も反転する。この場合、例えば、励磁電流が 10Amp. 陰極電流密度（陽極の時も同じ）が 5Amp/dm² の時は、この廻転は数十 r.p.m. となるが、この運動は、viscous flow である為、廻転数は、磁場の

強さ、及び電流の強さには正比例せず、直線的には増加しない。又、溶液の粘度が高い程、例えば、硫酸、硝酸の濃厚溶液では、この運動は遅い様である。同様に水平電極、鉛直磁場の場合も、第5圖に示す如く、同様な運動が認められる。

第5圖 line-plain水平電極鉛直磁場

これらの電解液の挙動は、結局、電力線と磁力線とが或る角度で鎖交し、その結果、電気磁気学に教える如く磁界中での導体に流れる電流、若しくは運動する電子に対する磁場の作用に相当し、 $dF = \mu ds \cdot I \cdot H \cdot \sin\theta$ 、又は $F = \mu \cdot q \cdot v \cdot H \cdot \sin\theta$ なるOersted, Ampereの法則に従う電磁力を受けて、運動を起すものと考えられるが、実際の電解に於いては、Kasper⁽⁷⁾、石坂⁸等により指摘された如く、電解槽中の電流分布、換言すれば、電力線、又は、等電位面が、電解槽の形状、電解の方式等により大きく変化し、且つ、電力線は、特に陰極の極めて近傍を考えれば、距視的に見て、必ずしも直進しないし、又

磁界中では完全な平等磁界は存在し難い、特に電極の磁性によつては、磁力線が攪乱される事は、当然考えられるので、結局、電流と磁場との総合された力であるこの運動は、前述の電解の形式、電極の磁性、及び形状、電解槽の形状等々により、種々変化する事が考えられる例えば、以上の実験結果及び考察により第1表の様な、種々の組合せの場合についての、運動の方式が類推出来る訳である。

以上、何れも、定常磁場の場合であるが、次に常用50～のA.C.を流した交番磁場の場合は、上記の如何なる組合せに於いても、電解液自身には visible な運動は認められない。

§ 3. 結 論

以上の実験結果より、定常磁場の場合、電解質水溶液の電解に際してのconductorとしての電解液の挙動は次の如く結論される。

1. 電解液中のイオンの種類、濃度の如何を問わず、換言すれば、溶液の磁化率には関係せず、電気磁気学の理論通り電流及び磁場の方向の何れにも直角な運動をなす。従つて磁場が反転し、又、電流の方向が逆転すれば何れもその運動の方向は反対となる。
2. 電解により発生するガスも、重力に逆らつて、同様な運動をなす。

3. この現象は、電気磁気学の教える如く、電流と磁場とのなす角度が重要な要因となる。従つて、電解槽中の微小部分に於ける電力線の向き、或いは、等電位面が、電解の形式、電極の磁性、及び形状、電解槽の形状等々により一義的に支配されるものである故、当然、これと磁場との合成されて生じた力によるこの運動も、上記の諸要因により大きく支配される。

4. 電解液は viscous flow である故、この運動と、電流及び磁場の強さとの間には直線的な関係はない。

5. 電極の一方、又は双方が強磁性体であれば、これらにより磁力線の分布が変化する故、この運動も、影響を受ける事が考えられる。

6. 以上の如く、電解液が運動する事実は、恰かも機械的攪拌を行つた場合と類似した形となり、当然、電解現象に種々の影響を及ぼす事が考えられるが、単なる機械的攪拌作用と本質的に同じであるか否かについては、後報に譲る。尚、50～の交番磁場の下では、如何なる組合せに於いても、電解液自身には目に見える如き大きな運動は認められない。

最後に、種々御便宜を賜つた、金属工学科鹿島教授、又、御検討を戴いた、電気工学科栗田助教授、伊藤助教授に深く感謝の意を表する。

以上

(昭和28年6月29日受理)

第1表 磁場、電場、電解の形式の組合せ

* point-point, point-line, point-plain, line-line もこれに属す。

磁場	電極	磁電場と場	電解の形式		
			line-plain*	plain-plain	Concentric Cylinder
鉛直	鉛直	⊥			
	水平	//			
水	鉛直	⊥			
		//			
	水平	⊥			
		//			
放射線状	鉛直	⊥			

引用文献

- (1) L.B. Villaseca & C.G. Herrera, J. Chem. Phys., 15 (1947) 152
C.E. Swartz, Rhys. Rew., 69 (1946); 252
67 (1945) 201
- (2) Faraday's Diary, Vol. IV., 288 (1933) 7706
- (3) Bhatnagar & Matnour, Physical principles & applications of magnetochemistry (1935)
- (4) F. Ehrenhaft, Phys. Rev., 65 (1944) 287
Compt. Rend., 227 (1948) 817
G. Kane, Phys. Rev., 67 (1945); 201
71 (1947) 458

等は磁気ではなくはAxial vectorなくてPolar vector

- であるとし又電流に対応する磁流が存在する。理論的な根拠であるとしている。
- (5) 例えば, 実際の実験値はLandolt, Physikalisches Chemische Tabellen. Eg. 1.
理論はSeitz, The Modern Theory of Solids (1940) 参照
 - (6) 例えば, P. Selwood, Magnetochemistry (1943)
 - (7) Kasper, Trans. Electrochem. Soc., 77 (1940) 353, 365; 78 (1940) 134, 147
 - (8) 石坂, 電化, 17 (1949) 1, 47; 19 (1951) 89

リン酸処理による軽合金の表面粗度の變化と 塗料の密着 (第1報)

麻 田 宏*

Change of Ruffness of Surfaces and Adhesive force of Paint on Light Metal by Phosphoric acid Process.

Hiroshi ASADA

1. 目的 金属表面に塗装を行う時, 下地処理をやることは, 塗膜の密着性を強くするのであるが, 下地処理の種類によつて優劣がある。この優劣の起る原因を明らかにするため, 下地処理前後における金属表面の粗度の變化を, N.S. 粗度計によつて測定し, 予備的な実験をやつたものである。

2. 試料第1表に示すアルミニウム合金板の種類を試

第1表 アルミニウム合金

No.	記 号	成 分 お よ び 状 態
1.	2 S - H	>99.3% Al板圧延のまゝ
2.	2 S - O	>99.3% Al板 焼鈍
3.	56 S - H	約5% Mg-Al板圧延のまゝ
4.	56 S - O	同 上 焼 鈍
5.	S D H	超ジュラルミン 焼入時効
6.	Al >99.9%	
7.	A 51 S	0.6~1.2% Si, 0.45~0.6% Mg-Al板 焼鈍
8.	52 S	約2.5% Mg-Al 板焼鈍

料とし, 下地処理としては, 第2表のリン酸アルコール法を行つた。

試料の表面状態は, 圧延状態のまゝ, バフ研磨仕上

(水に酸化クロムを混入し, 回転せるラシヤ盤による)

第2表 下地処理液

No. A.	リン酸 (H_3PO_4) : 水 = 1 : 3
No. B.	リン酸 (H_3PO_4) : メチルアルコール = 1 : 3
No. C.	リン酸 (H_3PO_4) : 水 : クロム酸 (CrO_3) : メチルアルコール = 7.5 : 80 : 7.5 : 5.0

および砂紙研磨を行つたものである。

3. 粗度の測定 使用した粗度計は, ホーニング仕上等の光沢面に対して, 主として適用するように考案せられたものと思う。従つて, 砂紙研磨のように荒い面に対して測定し, その結果を云々することは, 当を得ていないかもしれないが, ともかく如何なる結果が得られるか予備的な実験として行つたものである。

粗度計の説明書によれば, 一定の光源からレンズを通して, 試料面に光を投射し, その反射光線を入射線と, 直角方向においてフォトセルで受け, 反射光度をよむのである。試料面が鏡面である時は, 入射角が試料面に対して, 45° の時に光度は最大であり, 45° から少しでも動かせば反射光線はフォトセルに入つてこないことになる。試料面に, こまかいキズでもあれば, その個所で乱反射が起るからから, 45° を少しズレた入射光線でも, 乱反射の分だけはフォトセルに入つてくるのである。また, 鋭

* 東大理工学研究所 工博