従つて周期を $2T = \frac{1}{2v}$ とすると質点が x と $x+dx$ との間にある確率 p_{dx}

$$p_{dx} = \frac{dt}{T} = \frac{1}{\pi \sqrt{a^2 - x^2}} dx$$

は之はU字状分布である。尚単弦運動のみならず一般

に周期現象に対してその存在確率はU字状である。

4. 磨耗量の分布

磨耗面の x が時系列的にみて周期変遷をする事から磨耗量も周期変遷をしないだろうかと考えられるので、次の実験を行つた。本多式磨耗試験機を用いて直径0.8mmの資料に 500gr の荷重を加え 速度 31.5m/min にて磨耗せしめ、1 分間毎の磨耗量を測定してその頻度分布を求めた。之を第6圖に示す。何れも略双モード型分布とみなす事ができるが、之が周期性を有する確率変数のU字状分布か或は双モード型の二つの分布函数の和を、一つの分布函数に持つ確率変数のとる分布かは尚検討を要する。何れにしても之は磨耗の著しい特質と考えられる。

5. 結 語

研磨耗との本質的相違を調べるために両面の Roughness Curve の x 分布をとつてみると、前者は正規型であり、後者は双モード型であつた。又種々の資料の単位走行距離当りの磨耗量の頻度分布も双モード型とみなす事ができた。之等の時系列解析については後報にゆずる事にする。

(昭和28年9月11日受理)

第6圖 磨耗量の分布

流電作用による金属表面の諸現象に関する研究 (第5報)

亜鉛陽極の受働態化に及ぼす浴電圧上昇速度の影響

安 房 信 輝*

Studies on the Phenomena produced on Metal Surface by Electrolysis

(Report 5)

Effects of the raising Velocity of Bath Voltage upon the
Passivation of Zinc Anode

Nobuteru AWA

1. 緒 言

受働態の研究の基礎となる A-V 曲線の測定に対して屢々問題となる点は浴電圧上昇速度である。

陽極の受働態化現象は特に電極と電解質成分の二つを“場の条件”として成立するものであるが、この現象をみきわめる為の測定方法をいま一つの要素として考えね

ばならない。

例えば電解質水溶液中の電極をある限定された以上の浴電圧のもとに放置しておく様な場合に、時間の経過するに従つて浴電圧上昇と電流降下の現象が惹起する。¹⁾ 但しその緩急程度は電極自体の表面積等の影響が原因して異なるので、量的相関性を定めることは少々困難であるが、時間的な考慮を入れると結局受働態化に必要な浴電圧は逐次減少してある限界のもとに一定する様な傾向

* 日本大学工学部工業化学科教室 山本研究室

がある。

これが為にピーカー試験と実地試験の間の論拠が不鮮明になるおそれが屢々起る。

本報は以上の諸点を考慮に入れて、A-V 曲線の測定に際して浴電圧上昇速度が曲線にいかなる影響をおよぼすかを硫酸亜鉛水溶液と亜鉛極に就いて検べ、受働態化現象に対する種々な考察を試みることを目的としたものである。

2. 実験方法

測定装置及び方法は次の通りである。

100cc 容量ピーカー（高さ 9.6cm, 幅 7.5cm）に所要溶液を高さ 5cm 迄満し、これと同じ高さに直径 1.2mm の亜鉛線を極間 3.0cm に浸し、浸漬後 1 分してから摺動抵抗器により浴電圧を所定時間で上昇して A-V 曲線を作る。受働態後はその儘 1 分間放置する。

浴電圧上昇時間は 0.1Volt に対して 1, 3, 5, 15, 30, 60

秒、即ち蓄電池（6V・48AH）6Volt 迄の上昇時間はそれぞれ 1, 3, 5, 15, 30, 60 分である。（上昇速度が更に極小、極大の場合については廻転式摺動抵抗器に 1/16 HP モーターを添附し、タコメーターによつて廻転速度を調節して実験したが本報では削除しておく）

浴電圧は 0.1V ずつ定期的に上昇する場合と、所要時間の平均速度で上昇する場合の 2 つに就いて行い、Passivity film 剝脱状態の異同変化を観察する様にした。

実験は 12, 20 及び 30°C（各々±1°C）の 3 つの所定浴温に就いて行つた。

3. 研究結果及考察

種々な濃度の硫酸亜鉛水溶液に於ける A-V 曲線の中 20, 30, 40 及び 50 % の場合に就いて示めすと第一図の通りである。

図示の様に A-V 曲線の型体は浴電圧上昇速度の異同

第 1 圖 浴電圧上昇速度に伴う A-V 曲線（硫酸亜鉛水溶液）（浴電圧上昇は連続的に均等した速度で行う）

によつて変形することはないが、現われる浴電圧と電流は規定的に変化する。

即ち浴電圧上昇速度の短縮は A-V 曲線の勾配を緩和し、受働態化電圧の上昇と共にその時の電流を高めるので、陽極のイオン化は浴電圧上昇速度の緩急に大いに影響する。

又、硫酸亜鉛濃度を増大すると陽極の溶解程度を示す受働態化以前の曲線勾配は急になるも、受働態化の変遷は容易になり、電流降下の度合も亦その後の逆作用も助長され、定常状態後の浴電圧上昇に伴う電流が緩慢になる。

第 1 図の A-V 曲線は所要時間の均等速度で浴電圧上昇を行つて得たものであるから、変遷が極めて明瞭で規

則的であるが、測定中に種々な作用が突発的に加わると規定曲線は顕著な動揺を惹起する。此の突発的作用の條件とは主に反応浴温、陽極の衝動、液の攪拌であるが、一定浴電圧づつ所定速度で、間隔的に浴電圧を高める場合にもこの傾向が現われる。60 秒毎に 0.1V づつ上昇して得た A-V 曲線の一例を示すと第 2 図の様な不規則な関係曲線になる。

此の影響は硫酸亜鉛濃度の濃淡にも関係して 20 % では現われず、30 % では陽極皮膜の二段の局部的剝脱、40 % では衝動の著しい準二段的な全面的剝脱、50 % では 20 % より小さい二段的な局部的剝脱が行われ、全般的に規定曲線より大なる電流が通じられる様になる。

これはいずれも受働態化後更に 1.0~1.6Volt を経過

してから現われ、Passivity film の剝脱沈降と同時に曲線の変動がみられる。皮膜の剝脱と共に電流が上昇するので、此の沈降物は陽極の受働態化に必要な保護的物質の一つであることは明確である。此の現象には硫酸亜鉛の固着が大いに原因している。

第 2 圖 Passivity film の剝離による V-A 変遷の状況（浴電圧上昇速度は 0.1V ごとに間隔的に行う。）

— — — : 特異現象が現われない場合、.....剝離なし。

然して既存の酸化皮膜がその後の陽極溶解を抑制する作用をおよぼすものと考察される。皮膜の剝脱が一時に行われる場合には曲線の屈曲は一回、局部的に行われるものではその都度階段的に屈曲し、Passivity filmの剝脱と電流上昇の割合は全く合致する。著者の研究では浴電圧上昇速度が35sec/0.1V以下に於いては一階段的变化、それより速度が穏やかになると多段階的变化となつた。

又受働態化直後に1分間そのまゝの状態では放置すると浴電圧と電流が次第に変化して、初めは急に後遂次緩慢となつて定値をとる様になる。この結果は第3図の通りである。

第3図 各浴電圧上昇速度に基く、受働態化1分放置後の浴電圧及び電流密度の一定点

硫酸亜鉛それ自体がとる作用は、極間のエネルギー差を基礎として、第4図の如く硫酸亜鉛濃度の異なる程受働態化現象は急に、且その後の電流が減じ、衝動による電流の僅かな上昇も、硫酸亜鉛量に比例して小さく現われる。然してこれらの諸点は受働態化現象対硫酸亜鉛の相関性を実証しているものと考察される。

第4図 硫酸亜鉛濃度に関与するA-V曲線の型体

はそれに先立つ酸化皮膜の形成が行われるからであると推察される。

浴温 12°C 及び 20°C に於ける受働態化現象と浴電圧上昇速度、硫酸亜鉛濃度の関係を総合して図示すると第5図、第6図の様になる。

第5図 受働態化電圧及び電流密度と浴電圧上昇速度、硫酸亜鉛濃度との関係(その1)

第6図 受働態化電圧及び電流密度と浴電圧上昇速度、硫酸亜鉛濃度との関係(その2)

両図より、浴電圧上昇速度の緩やかなほど急な場合よりも受働態化の変遷は速く、浴温が低く硫酸亜鉛濃度大(上述は硫酸亜鉛の陽極固着を容易にする理論に一致する)なることによつてこの現象は更に助長される。然し乍ら関係曲線は浴電圧上昇速度が 0.1 V につき 4.8 秒以下に短縮されるときは変化が急激に、45%以上、即ち硫酸亜鉛が飽和に接近することによつて変化は次第に緩慢となるのが常である。

一定浴電圧上昇速度に於ける濃度の変化に伴う受働態化電圧及び受働態化電流密度の関係は第7図、第8図の如くで、その傾向は略々対数曲線・二次曲線に一致する。

第7図 受働態化電圧と硫酸亜鉛濃度の対数との関係

即ち浴温12°Cに於ける受働態化電圧と濃度の対数の図表を画くと大体直線となり〔第7図〕。中でも一定の浴電圧上昇速度に於ける受働態化

第8図 受働態化電流密度の2乗と硫酸亜鉛濃度との関係

電流密度と濃度の関係が、常温乃至温液では直線、冷液では二次曲線に全く一致する。冷液(12°C)のもとで濃度と受働態化電流密度の二乗の図表を示めすと直線となる[第8図]。

換言すれば受働態化電流密度は 18°C 以上では各浴電圧上昇速度が濃度に対して略平衡且一直線、それより浴液を低下すると次第に二次曲線で表わされる如くに移遷し、12°C に至れば第8図の様に受働態化電流密度の二乗と濃度との関係が一直線で表わされる様になる。

以上の結果より受働態化現象と濃度との関係は、浴電圧上昇速度や浴温等の因子にかまわず略々直線状に図示することが出来るので、挿入法(Interpolation method)により、任意の浴電圧上昇速度に於ける受働態化電圧及び電流密度を作図することによつて求むることが出来る。

4. 結 言

陽極の受働態化に必要なと考えられる酸化物皮膜及び濃厚液、低温等に於ける金属塩の固着は限定浴電圧に於ける流電時間に影響する。即ち陽極表面上に対する電解質の移行集積の難易が時間的因子によつて左右されるものと考察される。(この外、電鍍液中の光沢添加剤(特にコロイド状のもの)の如く陽イオンと共に陰極に移行して流電現象を中絶する物質もある。)

この見解は浴電圧上昇速度及び液の濃度、浴温、攪拌、衝動変化が受働態化の緩急に及ぼす影響その他の現象からも判断出来る事柄である。

陽極の受働態化現象に関連して時間的要素を論述する場合には、所定浴電圧に放置して正規の受働態化時間を対称にする場合と、本報の様に受働態の変遷状態を上昇的に考察する場合等があるが、硫酸亜鉛水溶液に關

る著者の研究では、受働態化時間を含めた受働態化電圧及び受働態化電流密度と濃度との関係曲線が略々対数曲線、後者の浴電圧上昇速度の影響は前述の如くで、濃度及び時間的要素と受働態化現象との関係は極めて系統的な傾向を有している。

この様な特異現象はビーカー試験の場合に短時間でみられ、陽極のイオン化に伴なう表面積の減少及び酸度の低下があるにもかかわらず、A-V曲線上の受働態化以前の電流密度が浴電圧上昇速度を緩やかにする程却つて上昇する。然してこの現象は浴電圧上昇の延長が陽極自体のエネルギーを高め、イオン化の促進作用を助長するを意味することに他ならない。

以上の原因としては浴電圧上昇速度が緩やかな程各々の浴電圧に於ける反応熱が助長される為であるとも考えられるが、陽極と液の温度上昇は受働態化現象を抑制するので反応熱によつて受働態化前の電流が上昇すると考えることは不合理であるかもしれない。

浴電圧上昇の緩慢な場合に受働態化変遷が容易となるのは、両極間のエネルギー差に基ずく電解質成分の陽極泳動が時間的に助長されて Passivity film の構成に必要とされる酸化物皮膜の生成及び一部の金属塩の固着を促進するがためであると考えられる。此処に陽極のイオン化はエネルギー差を前提として、電解質の濃厚液で加速され、電解質成分の泳動を意味すると共に、一種の衝動的摩擦を時間的に緩和する作用が行われる為であると推察される。

研究の遂行に際して種々御指導を賜つた山本洋一先生に対して深謝する次第である。

(昭和28年11月10日受理)

参 考 文 献

- 1) 安房, 金属表面技術, VOL. 3, No. 1 (1952) 24~25
- 2) 安房, 金属表面技術, VOL. 3, No. 2 (1952) 16~18
- 3) 安房, 金属表面技術, VOL. 3, No. 2 (1952) 20~26
- 4) 安房, 日本大学工学研究所彙報, 第3号 (1951) 36

(P. 27 より 本会記事続き)

— 行 事 —

第8回講演大会

— 学術研究発表並に特別講演会 —

昭和28年11月30日 於大阪府立工業奨励館

◎研究発表 ▲塩酸中における鉄合金の電解研磨……斎藤長男(三菱電機) ▲Duralmin の時効と浴電圧との関係……播本寛光(浪速大学) ▲静電塗装におけるコロナ誘導について(第一報)……納五平・古川勸(電気塗装機) ▲各種抑制剤の抑制効果並びに其の電気化学的性質……足立彰・藤本昭治 ▲電流中断による硬質クロム鍍金の研究……岡田武・右田泰治 ▲青化銅浴中の不純物の影響に

ついて……桑義彦(浪速大学) ▲光沢青化銅鍍金法……中村実(横浜工芸指導所) ▲電子顕微鏡による塗膜の観察……大藪権昭(日本ペイント) ▲低サイクル交流のメッキへの応用(第一報)……友野理平(京都工業指導所) ▲リン酸処理による Al 合金の表面粗度の変化と塗料の密着……麻田宏(東大理工研) ▲アイソトープによるリン酸処理被膜の研究……同前 ▲高分子有機化合物の溶射(第二報)……武井武・長坂秀雄・田中千丈・犬飼和子 ◎特別講演 ▲欧州工業の発達から見た日本産業の危機……橋本宇一(東京工業奨励館) ▲アメリカに於ける金属表面処理……辰己佐一(日本ペイント)

— 見 学 会 —

昭和28年12月1日 島野工業株式会社(堺市老松町)