流電作用による金属表面の諸現象に関する研究

(第 6 報)

受動態化現象と銅陽極の浸漬表面積の関係

安 房 信 輝^{*}

Studies on the phenomena produced on Metal Surface by Electrolysis. (Report 6)

The relation between the phenomenon of passivation and the

immersion area of copper anode

Nobuteru AWA

1. 緒 言

硫酸銅水溶液中における銅陽極の受動態化現象は、それ自体の浸漬表面積乃至は体積に影響され、陰極に対して陽極を大きくする場合や、両極を大ならしめる様な場合に屢々受動態化が抑制される。

同一酸性銅電鍍液によるビーカー試験と現場試験の電流と浴電圧の変遷の緩急が時間的に相異なるのは此処に原因の一つがあるようである。

活性陽極に基づく電気化学理論の確立は電気鍍金をはじめとして拡大な用途を有し、特に受動態化現象に関する上記の様な因子の把握は実作業についても大切なものの一つである。

併しながら電極面積対受動態に関する文献が殆んど存せず、例証すらみうけられない。このようなことは誠に干慮一失というべきである。そこで一連の本研究にこの実験を添附し、且銅陽極の受動態化機構に関する考察の一助とする目的をもつて遂行された。

2. 実験方法

測定装置及び方法は本研究第一報の場合と大体同じであるが、電圧計の結線をかえて、電圧計通過の電流が A-V 曲線上に表われないようににした。

試片を 100cc 容量ビーカーに浸漬するときの状態は極間距離 3.0cm にして、純銅線は浸漬深度を変え純銅板は浸漬深度を 5.0cm として幅員だけを増減する事にして所定の表面積を保ち、浴温は前者 $27 \pm 1^\circ\text{C}$ 、後者 $16 \pm 1^\circ\text{C}$ となし、浴電圧上昇並に降下は前報にならつて行つた。浸漬状態の試片はその稜線及び水面部に異状的早期の溶解並に過剰析出を起すので、この点を追求する他、防止の意味をもつてパラフィンを塗布して中央部のみを露出する実験も試みた。表面積は級数的に

変化させて測定毎に硝子製フックに懸吊して浸漬した。

3. 研究結果及び考察

一般的標準の酸性銅電鍍液及び種々な濃度の硫酸銅水溶液を用い陽極と陰極の浸漬深度を同じ様に変化せしめて観測された A-V 曲線の一部を示せば第 1 圖のようになる。次にこの法にならつて深度 5.0cm よりなる純銅板の幅を変化して得た曲線の一部は第 2 圖のようになる。

(パラフィン塗布なし)

第 1 圖 電極の浸漬深度による A-V 曲線 (硫酸銅水溶液)

^{*} 日本大学工学部工業化学科教室

第 2 圖 電極の幅員に伴う A-V 曲線 (硫酸銅水溶液)

第3圖 受働態化電圧と電極面積との関係

(1) 受働態化電圧に及ぼす影響

第1,2圖に対する結果を総括して表面積対受働態化電圧の関係を図示すると第3圖A, Bの様になる。

図にみられることは曲線の緩急が極めて規則的で、電極表面積の増加が自らの受働態化を抑制し、濃度が比較的低く、陰極表面積が小なる場合にその傾向が一層大きくなるということである。(陽極表面積の所定状態においてこれに対する陰極表面積を増すと受働態化電圧は次第に小さくなり、陽極表面積を大にすると緩慢な曲線となる。)

故に之等の点を結ぶと略二次曲線となり、Bに於いて特に顕著で受働態化電圧の二乗と表面積との図表を画くと第4圖のように直線状になる。この図表の Interpolation method によつて深度5.0cm 板の任意の表面積を有する電極の受働態化電圧を容易に知ることが出来る。

第4圖 受働態化電圧の二乗と電極の幅との関係 (Bの場合)

第5圖 受働態化する時の電流と電極面積との関係

る。

(2) 受働態化電流及び電流密度に及ぼす影響

著者の研究¹⁾金属塩水溶液の流電作用による金属表面の変遷に関する研究²⁾(第3報)によれば周縁の電流を除くと受働態化に必要な陽極電流密度は表面積に無関係に略一定である。

換言すれば電気鍍金の浴電圧管理の基準が自ら陽極電流密度を定め得るものでもある。併し乍ら流電時間及び液温等の諸因子によつて受働態

化現象は変動するから変動限内の浴電圧が自ずと問題となり、受働態化に必要な陽極電流密度も流電時間と共に次第に減少する。

この研究の一部は W. J. Müller の見解にも指摘されている。

電極表面積と受働態化電流の関係は第5圖に示され

るように、表面積の増加は受働態化電流を規則的に高め硫酸銅濃度が稀薄なる程（又硫酸量のある程度増加する程）受働態化は阻止され、幅と受働態化電流との曲線は略直線状となる。

この図表をもととして標準銅電鍍液について陽極表面積と受働態化電流密度との関係を求めると、この測定法の条件のもとで純銅線のときに $0.2 \pm 0.05 \text{ A/cm}^2$ 浸漬深度（1~50cm）、純銅板では $0.3 \sim 0.09 \text{ A/cm}^2$ （幅1~15mm）となる。

純銅線の場合には陽極の溶解状態が各部均等で浸漬深度を変化するだけであるから、換算される受働態化電流密度は一定値をとる様になるが、純銅板で幅を変化させて表面積を変え、陽極の稜線及び水面部に異状の早期のイオン化が加速する。この部分の周縁電流は幅の長短には殆んど無関係であるから、比較的表面積の小さな陽極では周縁電流が大きく現われて受働態化電流密度が大きくなる。そこで筆者は(2)の実験方法で述べたパラフィン塗布によって稜線及び水面部を覆い周縁電流を確か

第1表 標準銅電鍍液による受働態化電流密度

16±1°C		
電極の幅 (mm)	受働態化電流(A)	受働態化電流密度 (A/cm ²) (可変電流による)
	定常電流+可変電流	
1	0.22 + 0.075	0.075
3	0.22 + 0.23	0.076
5	0.22 + 0.37	0.074
7	0.22 + 0.53	0.076
9	0.22 + 0.68	0.076
13	0.22 + 0.96	0.074
15	0.22 + 1.13	0.075

めたところ 0.22 A/cm^2 になった。

即ち第1表の様に受働態化電流=定常電流+可変電流として 0.22 A/cm^2 を常数とし、可変電流の電流密度を求めると $0.074 \sim 0.076 \text{ A/cm}^2$ となる。

更にこの法則は時間的因子を加えるときにも成立する。例えば20%硫酸銅水溶液による陽極の臨界受働態化電流を電流-時間曲線上の15~20分間の点で求め定常電

第2表 20%硫酸銅水溶液の臨界受働態化電流密度
流電時間 15~20 分間

電極の幅 (mm)	受働態化電流(A)	受働態化電流密度 (A/cm ²)
	定常電流+可変電流	(可変電流による)
2	0.08 + 0.085	0.0425
4	0.08 + 0.180	0.0450
8	0.08 + 0.380	0.0475
12	0.08 + 0.490	0.0408

流 0.08 A （常数）として可逆電流の電流密度を換算すると $0.041 \sim 0.048 \text{ A/cm}^2$ となる

以上の事実は受働態化に必要な薄膜構成の発生機の酸素量及び助長作用をなす硫酸銅が極間のエネルギー差に基いて成立されると考察する場合の接触表面対受働態化被覆物質質量の関係を明らかにするために役立つ。

著者の研究範囲では他の電解質溶液に対してもこの見解が共通であり、受働態化皮膜の生成が陽極表面積自体に直接関係するということが明らかになった。

(3) 硫酸銅濃度の影響

陽極表面積が関与する硫酸銅濃度対受働態化電圧の関係曲線を画けば第6圖の如くなる

第6圖 受働態化電圧と硫酸銅濃度との関係

この傾向は略々対数曲線に合致する。換言すれば硫酸銅濃度の対数と受働態化電圧の図的關係を直線状態に画くことが可能であり、この結果をBにとると第7圖の如

第7圖 硫酸銅濃度の対数と受働態化電圧との関係
(Bの場合)

くで実験条件をこの方法に合せれば任意の濃度の硫酸銅水溶液に浸漬する銅陽極の受働態化に必要な浴電圧を定め得ると同時に、銅板の幅を実験範囲より脱して更にした場合の受働態化電圧を予想することが出来る。

陽極表面の変化に伴つて陽極の受働態化現象が変動する傾向は電解作用に関する理論と一致する感があるが、

第8圖 極間変化に伴う受働態化現象

本研究を総括しておよそ次の如く考察される。

- (1) 大気中における銅の耐蝕性は、表面層の直接変化によつて生ずる硫酸塩を前提とする場合があり、且それと同じ状態が硫酸銅水溶液中における銅陽極に対しても是認されることは誠に興味深い。このことは銅の溶解阻止と関連し Hickling の行つた現象解析の結果に略一致する。本実験では肉眼で判断される様な固着物が明瞭に現われた。

然して前述の如く一定容量に対する陽極表面積の増大は受働態化を停滞せしめる。

- (2) (1)に関連して硫酸銅濃度の増加は陽極の溶解を加速するにもかかわらず、結果としては受働態化を阻止する。即ち陽極溶解の阻止の現象は、それに必要な陰極とのエネルギー差が問題になる。この結果は第8圖の様に極間距離の狭いことによつて受働態化が助長され、表面積の場合と同一理論が成立するものと考えられる。
- (3) 一定なる実験条件のもとでは、陽極表面積に比例して電流が略々直線的に高まり、且電流密度は限定される。受働態化現象は可変電流の一定の電流密度によつて現われ、大なる表面積では受働態化電圧が助長される。

併し乍ら受働態化時間は被覆構成に必要な時間を定義して受働態化電圧を定め得るものである。

上述を総合すると陽極の受働態化とは液を「条件の場」とする陰極とのエネルギー差に基づく準化学的反應で、陽極の単位表面積当りの電流に相当するだけの被覆構成物質が陽極に集積し、電解作用あるいはその儘の固着を基礎反應として惹起するものである。被覆構成物質が受働態化の問題は陰極表面積、浴温、攪拌等にも原因するが、一定条件のもとでは与える電流が単位表面積に對

して同等であることを必要とする。

- (4) 浴電圧上昇速度の速い場合には電解質が警え電解状態にあつても被覆の形成は阻止されると考えられる。時間的要素の考察は(2)にも述べた様にこの理論と合致する。

又皮膜の生成はある限定の時間を必要とする場合と時間には無関係に全く受働態化を認め得ない場合とがある。これは皮膜を生成するにたる充分なエネルギーが与えられているかないかによるもので、時間的因子を含めた上の限定電流密度はその全てを含んでいる。

4. 結 言

陽極表面積の増加が自からの受働態化を阻止する現象は、硫酸銅の稀薄液で浴温が高く、攪拌状態にある時あるいは磁場や音響等の条件が大きかつたり、陽極と陰極との極間エネルギーを減ずるために極間を遠隔にする様な場合に全て受働態化が抑制される原因に理論的には一致するものである。

以上の様な条件の場に於いて受働態化現象が速められるのは、結局、陽極表面に生ずる保護皮膜の生成が促進されるからで、換言すれば電解質成分が陽極附近で濃厚になる作用と時間的移動を容易にする作用を阻止するからである。

陽極表面積が比較的小なるときは受働態化電流密度は定常電流に支配されて、低い浴電圧と電流において受働態化される様になるが、陽極表面積が大なときは表面の全面にわたつて保護皮膜をつくるのに長い時間とエネルギーを必要とするから、電流浴電圧曲線あるいは電流時間曲線をとると受働態化電流及び臨界浴電圧及び陽極表面積が小さいときより大きく現われるのである。

周縁電流は陽極の稜線及び水面部の侵蝕が非常に大き

いという事実によつて容易に判断される。又可変電流は稜線及び水面部を除く陽極表面各部において共通でありそれは磁力線の如くである。

陽極表面積が広いときには受働態化に必要なエネルギーが大きく、言い換えれば高い浴電圧を必要とし、その結果としての電流は高まり、周縁電流を除く電流密度は限定される。尙これに加うるに流電時間の影響をもつてすると、逐次減少して後次第に緩和するようになる。

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。(1953. 10. 19受理)

参 考 文 献

- 1) 安房, 日本大学工学研究所彙報, 3号(1952) 29
- 2) W. J. Müller, Z. Electrochem., 30 (1924) 401
- 3) 安房, 日本大学工学研究所彙報, 第8報(提出中)
- 4) " 本協会第7回講演大会発表
- 5) Hickling, Discuss. Farad. Soc., 1 (1947) 236
- 6) " Trans. Farad. Soc., 33 (1937) 1540
- 7) " ibid., 37 (1941) 450
- 8) 安房, 日本大学工学研究所彙報, 第7報(提出中)

アルミニウム化学研磨に関する研究 (第1報)

アルミニウム化学研磨の概観

早 坂 公 郎 * ・ 向 正 夫 **

1. 緒 言

既にアルミニウムの化学研磨法が紹介されてから5年を経たが、その間各種のアルミニウム製品に対して化学研磨の広範な利用面が開拓され、今日市井到る所に化学研磨を施した電気器具、厨房品類を見るに至つたが、殊に照明用反射体の仕上研磨としては、その卓越した反射能と完全な均一性の故に斯界の好評を得、国内到る所に化学研磨反射面による鮮麗な照明を散見するに至つた。この様なアルミニウム化学研磨の発展の跡を見て、筆者等は本化学研磨製品の性能の優秀性は勿論、更に本技術の生産工学的合理性について特に強調し度いと思う。

筆者は昭和23年磷酸—硝酸系混合浴によるアルミニウム化学研磨法を提案し、以後終始一貫本化学研磨法の改良と其の工業化に専念し、今日一応の工業規模を以つて實際的操業を継続し得るに至つておる。然し一般に化学研磨現象自体の基礎的乃至理論的研究の成果は、今日未だ殆んど皆無に近く、所謂工業技術としては未完成の域にある。従つて筆者の操業実施中屢々遭遇する幾多の支障に対しても、極めて姑息な処置が繰り返されているに過ぎない。故に筆者等が本研究報告に述べようとする内容も、主として研磨現象の皮相的な観察を中心とするもので、定量的表示に乏しいものであることは已むを得ない。然し筆者が過去5年間に亘つて工業製品を対照として行つた非常に数多くの観察成果の蓄積には、散漫乍らも一応の体系化が可能と見られる向も少くないので、ここに筆者独自の見解に従つて之等を整理して纏め、ア

ルミニウム化学研磨技術の確立のための基礎資料を得たいと思う。

本研究報告第1報においては、現在筆者等の実施しているアルミニウム化学研磨の操作の概要を紹介し、その工業的意義について筆者等の見解を述べ、更に本操作実施中往々散見する特異現象の二三を紹介し、これに基づいて本化学研磨現象の理論的解析には電気化学的腐蝕因子を第一義的背景とすることについて考察してみたい。尙、第2報以後に於いては、化学研磨の支配因子を設定し、各因子毎に或いはその組合せによつて化学研磨現象に寄与する諸条件、諸影響の解析及び工業実施上の諸問題に触れる予定である。

2. アルミニウム化学研磨操作の概要

凡そ研磨(Polishing)と呼ばれるためには、金属面を清浄となし、粗面を平滑光沢化させる作用を包含していなければならない。即ち脱銹、脱脂及び粗面平滑化の諸作用が同時に行われることが必要である。然るに化学研磨と雖も広義の酸洗に属し、又後述の本研磨浴におけるような強い酸化性を有すれば、脱脂脱銹の両作用については殆んど問題はない。従つて本化学研磨法において如何にして凸凹の粗面を平滑になし得るかという作用に重大な意義を含んでいる。今日アルミニウム化学研磨は裕に電解研磨と同程度の平滑化能を有することが、確認されたが、尙平滑化し得る粗度には電解研磨と同程度の限界がある。従つて実用的には被研磨物の用途目的に応じた予備研磨が必要となる。特に高度の平滑度乃至光沢性が要求される場合には、予備研磨が特に入念に行われなければならない。次に本研磨の操作法について述べよ

* 株式会社アイデン

** 東京工業大学