写真 6

写真 7

写真 8

この場合従来の腐蝕現象の説明には金属及び液の二相からなる不均一系を取扱うのであるが、化学研磨現象においては、筆者等は金属、表面層、研磨液からなる準三相系を考えて論ずることが妥当であると思う。この点について今少し説明しよう。写真 4 及び 5 は化学研磨面に磷酸アルミニウム塩が部分的乃至全面的に析出して、溶解反応が停止し研磨不能となつた場合を示すもので、浴が老化した場合に稀に見られるものである。これは溶液自体に含まれる因子が研磨効果に関連している事を示している。然るに写真 6 の様に研磨浴に浸漬された試片の表面によつても、或は写真 7 のようにその支持方法の如何によつても研磨効果が異なることから判断すると、上述の溶液自体に含まれる因子（他に多数あるが）以外に、金属表面に形成される膠状の表面層の挙動が研磨現象に重大な影響を与えるものとして考えなければならない。一方この様な表面被膜の存在は発生ガスの被膜剝離による機械的效果を可能とするから、この間における化学

研磨現象の解析を益々複雑化している。写真 8 はガス気泡の浮上に原因して表面被膜層が攪乱された金属面上に條痕状が放射状に現われている場合である。

(3) このように研磨浸漬に際し非常に大きな腐蝕電流が溶解面に流れるとすれば、従来の局部電池を中心とする電気化学説の概念をそのまま適用することには多少疑点があり、化学的腐蝕をも含めて広い視野に立つた腐蝕概念によらなければ化学研磨現象の理論的解明は困難となつたと思われる。

5. 結 言

以上筆者等はアルミニウム化学研磨法の工業的技術としての確立を目標として、本技術を構成する諸因子の体系化を試みんとするに先立つて、先づ現在のアルミニウム化学研磨の概要を述べ、同時に幾多の工業的及び学術的示唆を紹介した、(1953. 12. 28 受理)

銀 摩 擦 鍍 金 に 関 す る 研 究

青 谷

* 薫

Studies on the Rubbing-deposition of silver

Kaoru AOTANI.

1. 緒 言

銀摩擦鍍金とは銀粉を適当量の食塩に混合し、これを水で泥状とし被鍍金物に摩擦鍍着せしめる方法である。あるいは銀粉の代りに硝酸銀、塩化銀のような銀塩を使用し、食塩と共にハイポのような還元剤を混合使用する

こともある。

例えば従来これらの方法として提示せられた混合剤とその組成については次のようなものがある。

塩化銀	1 部	硝酸銀	2 部
吐酒石	2 部	塩化アンモン	1 部
食 塩	2 部	ハイポ	4 部
		炭酸石灰	4 部

* 茨城大学工学部

塩化銀	5部
酒石酸	8部
明 礬	2部
食 塩	8部

これらを充分混合し水を加えて泥状としてこれを品物に塗りつけて摩擦する。

かくして鍍着した鍍銀面は美しい白色の艶消し状態を呈し、主として銅あるいは黄銅素地の計器類文字板の処理に使用され、白色面の極めて良好な装飾面となる。

鍍金操作は普通の電気鍍金と同じように前処理を行い鍍金後も同様充分に後処理を行う。洗滌不充分の時には鍍着銀面に種々の原因による斑点模様が現われてよごれを生ずるおそれがある。

前述のように摩擦鍍金は銀粉を食塩に混合しこれを泥状として摩擦鍍着する方法であるから、これらの取扱ひ方によつて多くの影響を受ける。例えば

- (1) 銀粉の大きさや形状
- (2) 食塩の粒度、純度
- (3) 銀粉の混合量
- (4) 混合塩の水加減
- (5) 摩擦の方法
- (6) 不純物の存在
- (7) 素地材料の選択

従つて鍍金材料の選択あるいは鍍金方法の相違によつて鍍着銀面の状態はかなり変化を受け、肉眼的には凹凸面、艶消白色面、微光沢面、光沢暗色面等種々の状態となり鍍銀面の状態を異にする。計器類の文字板に使用される場合には鍍銀面が艶消白色面となることが望ましく、このためには鍍金条件を充分に研究考察することが必要である。

尙粉末銀が鍍着し結晶生長する機構も興味ある現象と思われるが、現在までにこれらについて研究した報告も見ないようである。著者は現場の実際作業上の必要に応じて本法の基礎的研究を行つたが、本報告では主として鍍銀面の概略的な状態について述べる。

2. 銀粉の製法

銀粉粒子の大きさあるいは形状等が銀の鍍着あるいは結晶生長に対して重要な関係を有することは想像に難く

ない。従つて銀粉の製造条件が極めて重要な問題となるのである。

銀粉の製造には種々の方法があるが、機械的方法による銀粉は粒子が大きく又不揃いのため適当でない。それに対して化学的方法による銀粉は極めて微粒子であり又均一なるため良好であるが、次に述べる諸法によつて特徴ある銀粉が得られる。

(1) 硝酸銀溶液のヒドロキノンによる還元

この還元反応は次式による。

完全に還元が行われると重量比で約3量の硝酸銀と1量のヒドロキノンとから2量の銀粉が得られる。今 0.5

写真 1 銀粉粉末写真 (×130)

(a): ヒドロキノン還元	(b): メトール還元
(c): メトール, ヒドロキノン還元	(d): ホルマリン還元
(e): 電解	(f): 銅置換

規定硝酸銀溶液 500cc と 0.5 規定ヒドロキノン溶液とを液温 50°C で容積比 1:1.5 の割合で 750cc 混合し灰白色粉末を得た。収率94%。還元後の銀粒子は凝集し

液は褐色となる。少量の苛性ソーダ溶液を加えて解膠し温湯で充分洗滌乾燥する。この粉末写真を写真 1(a) に示す。

又硝酸銀溶液にアンモニア水を加え一たん生じた沈殿が再び溶解するに到らしめ 50°C で 1.5 モル量のハイドロキノンを加えた。この際黒褐色の極微細粉末を得た。

(2) 硝酸銀溶液のメトールによる還元

0.5 規定硝酸銀溶液 500cc に 0.5 規定メトール溶液を液温 50°C で容積比 1:1 の割合に 500cc 混合し灰白色粉末を得た。この場合銀は器壁に密着する。収率 79%。還元後液は濃紫色となる。銀粒子は凝集しない。この粉末写真を写真 1(b) に示す。

(3) 硝酸銀溶液のメトール・ハイドロキノンによる還元

0.5N 硝酸銀溶液 500cc にメトール 20g, ハイドロキノン 5g を含有する溶液 500cc を 50°C で加えて還元し灰白色粉末を得た。収率 76%。この粉末写真を写真 1(c) に示す。

(4) ホルマリンによる還元

0.6N 硝酸銀溶液にアンモニア水を加え、一旦生じた黒褐色沈殿が再び溶解して清澄となるに到らしめ錯イオンとする。約 50°C の液温で 20%ホルマリン溶液を加えて還元し灰白色粉末を得た。収率 67%。この粉末写真を写真 1(d) に示す。

(5) ブドウ糖による還元

上記と同様の処理によりブドウ糖で還元する。生成粒子は黒色の極微粒子を得た。

(6) 電解による方法

稀薄硝酸銀溶液を硝酸で僅かに酸性とし、銀を陽極として高電流密度で電解し銀粉末を得た。粉末粒子の大きさは電解条件によつて変化するが 10g/l 溶液では約 10 A/dm^2 で適正粒度のものを得た。溶液濃度が 10g/l 以上では粗粒、それ以下では細粒となつた。液温は $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ この粉末写真を写真 1(e) に示す。

(7) 銅との置換による方法

0.5N 硝酸銀溶液に室温で銅板を浸漬置換し銅面上に生ずる銀を時々かき落した。この粉末写真を写真 1(f) に示す。

3. 銀粉の大きさ及形状

前節において各種の方法で製造した銀粉粒子の顕微鏡写真を写真 1~6 に示した。これらの写真によつて粒子の大きさ並に形状の特徴を知ることができる。大体において粒子の径は数 μ 程度であつて写真の大きな塊状物は凝集して大きく見えるものである。

写真 2 還元銀粉の電子顕微鏡写真 ($\times 3000$)

(a): ハイドロキノン還元 (b), (c): メトール還元
(d): ホルマリン還元

次に粒子の形状の特徴として特に認められるのはハイドロキノン、あるいはホルマリン還元銀は概して丸味を有する粒であるが、メトール還元銀には稜辺を有する板状片特に六角片が認められることである。事実この銀粉が肉眼できらきら光つて見えるのは他のものと著しく異なる点である。又電解銀も粒に丸味がなく微細な針状結晶の集まりであること、置換銀は更に針状結晶が著しく生長したものであることを特徴とする。

この状態を更に明瞭にするために電子顕微鏡によつて 3000 倍に拡大して観察した。写真 2(a) はハイドロキノン還元粉、写真 2(b), (c) はメトール還元粉、写真 2(d) はホルマリン還元粉であつて、各々の特徴が明瞭に示されている。ハイドロキノン、ホルマリン還元粉は丸味を帯びた粒子であるが、メトール還元粉は直線状の稜辺を有し、特に写真 2(c) では明瞭な六角板状片が認められた。

これら銀粉の大きさ、形状は鍍着銀結晶の生長及表面状態に重要な関係を有するものであるが、吾々の経験によればハイドロキノン還元粉が種々の点を総合して最も良好の結果を示した。

4. ハイドロキノンによる硝酸銀の還元

前節のように種々の理由からハイドロキノン還元粉が最も有効と考えられるので本法による銀粉生成条件を更に詳細に考察した。

実験には 0.5N 硝酸銀溶液 (85g/l) を正確に調製し、

これを 100cc づゝビーカーに分取し、0.5N ハイドロキノン溶液を加え随時攪拌しながら或時間放置し、生成した銀粉を濾過し温湯で充分洗滌し、更に苛性ソーダ溶液少量を加えて解膠し温湯で洗滌、乾燥後秤量して還元率を算定した。還元条件によつて還元率の値は次のように種々に異なる。

(1) 還元剤の量

硝酸銀 (0.5N 溶液) に対してハイドロキノン (0.5N 溶液) の量をモル比で 1:1~1:3 の間に変えて還元率を求めた。還元温度 23°C, 反応時間 10 分。その結果を第 1 圖に示す。これによると還元剤の量は硝酸銀の量の 1~2 倍の間で急激に増加するが、それ以上では殆んど変化しない。

第 1 圖 還元率に及ぼす還元剤の影響

第 2 圖 温度による還元率の変化

(2) 還元温度

上記と同様の方法によつて 50°C 及 80°C において還元した。その結果を第 2 圖に示す。これによると混合比 1:1 及 1:1.5 までは 50°C で急激に還元率を増すが 80°C では反つて減少する。1:2 及 1:3 になると温度と共に減少する傾向が見える。

(3) 還元時間

還元剤を加えてからの放置時間を 5~60 分の間に変えて還元率を求めた。還元剤は 1:1.5 モルの割合に加え 50°C で反応させた。第 3 圖にこれを示す。これによると反応時間によつて還元率の増減は認められない。すなわち反応時間には何ら影響なく、還元は還元剤注入後直ちに起ることが認められた。

第 3 圖 還元率に及ぼす還元時間の影響

第 4 圖 還元率に及ぼす硝酸銀濃度の影響

(4) 硝酸銀濃度

硝酸銀溶液の濃度を 0.5N 以下で変えて還元率を求め

た。ハイドロキノンはそれぞれ 1:1.5 となるように加え 50°C において還元した。その結果を第 4 圖に示す。これによつて硝酸銀濃度によつても還元率には何ら影響ないことが認められた。

以上の実験によつてハイドロキノン還元粉は 0.5N (85g/l) 位の硝酸銀溶液に 1.5 倍モル量 (40g/l) のハイドロキノンを液温 50°C 位で反応せしめると約 95% の収率で還元銀が得られる。還元は短時間に完了する。又以上述べた凡ての条件で得られた還元粉は顕微鏡的に同一の大きさ及形状を保ちその間に差を認めない。

5. 摩擦鍍金による鍍着銀層の生長

前述したように銀粉を食塩と適当量混合し、これを水で泥状としながら被鍍金物上に摩擦してこすりつけると鍍着された銀層は次第に厚く生長して行く。今この状態を知るために摩擦鍍金工程中任意時間に試料を採取して調べた。尚試料は予め約 1μ の厚さに銀を電鍍しておいた。採取した試料は切断後顕微鏡によつて銀層の厚さを測定したが、銀表面はかなり凹凸の不均一面であつたため正確な厚さは測定されなかつた。第 5 圖にその結果を示す。

図によつて明らかなように鍍着銀層の

第 5 圖 摩擦鍍金による鍍着銀層の生長

生長は鍍金 (摩擦) 時間に対して直線的に生長するのが認められる。すなわち銀層の生長は定性的には摩擦に応じて食塩中の銀粉が次第に積み重なつて行くものと考えられろ

6. 鍍着銀層の状態

前述のように鍍着した銀層の状態について二、三の性質を調べた。摩擦によつて銀粉が順次物理的に積み重なつて行くものと仮定すると、鍍着層は常態金属と比較してかなりの相違を予想できる。

(1) 表面状態

鍍着層を肉眼的に見ると概して艶消し白色状態であるが、その程度は使用材料、摩擦方法等によつて敏感に変化する。経験によれば、(1) 使用銀粉粒子が数 μ 程度を最

適とし、これより細いと光沢が強く又大きいと粗粒状となる。(2)電解粉のような尖端部を有する形状の銀粉では鍍着速度速く光沢を持ち、還元粉の如きは鍍着速度は遅いが光沢が少い。(3)食塩に対する銀粉の配合量が過大であると鍍着速度は大であるが粗粒となる。(4)使用する食塩の粒度が細粒の方が適当な状態となる。(5)混合塩の水加減は余り多くない方がよい。多くとも少くとも光沢を増す。(6)摩擦する際圧着力を過大にすると光沢を増す。(7)含有不純物によつて敏感に状態に影響し、微量の Cu, Pb, Fe 分等があれば光沢を増しあるいは暗色を帯びる傾向がある。

上記のように種々の条件によつて表面状態が影響を受けるので、本鍍金法による特徴である白色艶消し状態を現出するためにはかなりの研究と熟練を必要とする。

写真 3 鍍着銀層の表面(×130)

写真 4 鍍着層を500°で数分焼鈍(×130)

写真 5 ハイドロキノン還元銀粉を500°, 30分焼鈍(×130)

写真 6 鍍着層の顕微鏡組織(×500)

今この表面を顕微鏡によつて観察すると写真 3 のようになる。処理方法は大体前述の通りである。これによると表面はかなりの凹凸を示し、不均一な銀粒の発達に凸起部と凹部の高度の差を愈々大ならしめる傾向がある。従つて斜光線に対してかなりの正反射を示していることが認められる。

次にこれを加熱すると鍍着した銀粒子は再結晶して表面状態が均一となる。この状態を写真 4 に示し斜光線に対してかなり乱反射の傾向を増すことが認められる。写真 5 はハイドロキノン還元銀粉を 500°C, 30 分間焼鈍した時の顕微鏡写真で写真 1 (a), (b) のように分散した銀粉が凝集して結合して来る状態を表わしているが、摩擦鍍金によつて物理的に積み重ねられた銀粉が加熱によつ

て再結晶し緻密な層となるために表面状態が異つて来るものである。

(2) 切断面の顕微鏡組織

以上の考察によると摩擦鍍金したまゝの鍍銀層はかなり多孔性で凝集力の弱い粗雑な層と考えられる。写真 6 は上記の層を切断した顕微鏡組織である。この厚さは約 15 μ 程度である。切断面は研磨後、HNO₃, HCl, H₂O₂ 混液によつて腐蝕した。これによるとかなり多孔性で断面部に黒色斑点を認めた。

(3) 表面の電位

鍍着銀層の電位と前述の方法によつて生成した銀粉の電位を測定して、これと常態の電位を比較考察した。

試料には標準として電解銀を圧延した銀線の焼鈍したものを用いた。鍍着銀には試料に銅線を半田付けした後面の一部を残して他全部を封蝕で被つた。銀粉は第 6 図のような J 字管に詰めその上に銀の導

図 6 銀粉電極

線を挿入して測定電極とした。この時毛細管現象により銀粉中に溶液が滲透するから銀導線的位置を充分高くした。

上記銀線、鍍着銀、ハイドロキノン還元銀、メトール還元銀を飽和食塩溶液に浸漬し、N/10 KCl 甘汞電極と連結して電池

を組立てその起電力を一定時間毎に測定した (17°C)。その結果を第 7 図に示す。又 3 時間後の測定値を示すと第 1 表のようになる。

第7図各種銀極の電位曲線(N/10甘汞電極と対比した値)

第1表 銀電極の電位

電 極	電 位 (V)
銀線	0.7316
鍍着銀	0.7026
ハイドロ還元銀	0.5069
メーテル還元銀	0.4876

これによると鍍着銀は常態の銀にかなり近い電位を示しているが、銀粉はそれより約 0.2V 程低い値を示している。これは銀粉が常態銀に較べて極めて反応性に富んだ状態にあることを示しているが、これを遊離エネルギーに換算すると

$$\Delta F = -23.07 \times \Delta E = -23.07 \times 0.2 = -4.6 \text{ kcal/gmol}$$

すなわち銀 1g 分子に対して約 4.6kcal の遊離エネルギーの変化に相当しかなり高い値を示す。しかるにこれを摩擦して鍍着すると常態銀の電位にかなり近づくのは、この非常に反応性に富む銀粉が食塩と共に摩擦されながら相互に結合して結晶格子を組立て安全な状態に移行するものと考えられるものであつて、先の顕微鏡観察において認められたように密着したかなり緻密な銀層が生成し、粒状の堆積層のような状態で得られるものではなかつた。

(4) X線構造

次にX線廻折によつて銀粉及鍍着銀のX線構造を求めた。銀粉にはハイドロキノ還元粉を用い、何れも銅対陰極としてX線写真を撮影した。

これによると廻折環は何れも明瞭な線を現わし銀粉の

構造は常態銀の構造と全く異ならない。しかるに鍍着銀においては銀粉と同様の廻折環が現われるが、銀以外に食塩に相当する廻折環が現われた。

これより鍍着銀では銀結晶粒が生長すると共に陥入部に食塩が含有されて行くものと認められる。

7. 結 言

以上の研究によつて本方法による銀摩擦鍍金処理とそれによつて生成した鍍着銀の状態について知ることができた。次にこれを列挙する。

(1) 硝酸銀を還元して得た銀粉は還元剤の種類によつて種々の大きさ及形状を示した。

(2) 還元率は還元条件によつてかなり異つて来るが、ある条件では殆んど100%に近づく、還元粉は還元剤に応じて一定の形状及大きさを保ち条件によつて殆んど変化しない。

(3) 摩擦鍍金もにおいて使用する還元粉の種類によつて鍍着状態がかなり異つて来るが、鍍着層は鍍着時間と共に直線的に生長する。

(4) 鍍着層は反応性に富む銀粉が結合して結晶格子を組立てて行くもので、これによつて常態に近い構造及組織を有する緻密な層を構成する。

著者は引き続き鍍着銀の状態及結晶生長等に関して研究を継続する予定である。終りに臨み本研究に対して御援助を得た東京工大河上益夫教授及茨城大学千早正助教授に対して感謝する。

金 属 の 研 磨 に 関 す る 研 究（第4報）

研 磨 剤 （2）

銅鍍金面に対する油脂性研磨剤の珪砂末の粒度分布

中 川 融**

I 緒 言

油脂性研磨剤を製造するに当つては、その主成分たる研磨剤が使用目的に応じて、適当なる粒度範囲及び粒度分布を有するべきである。

著者は珪砂末を試料粒とし、これを水飩により微粒、粗粒に分離し、或は粉碎して、粉碎粒と原粒とを種々の

* 昭和28年12月3日近畿地方工業研究機関合同研究発表会にて講演

**大阪市立工業研究所

割合に混じて粒度範囲及び粒度分布の異なるものを調製し粒度分布を測定し、これによる銅鍍金面に対する油脂性研磨剤の研磨能力を調査した。

II 試料粒の調製

原料粒としては、工業粉碎機により粉碎した本邦美濃地方産の珪砂末（旧モース硬度約6，比重2.88）を用いた。本品を更に粉碎，水飩，混合などを行い，次の如き各試料粒を調製した。