が得られる。而して $\log 1.25 = 0.22$ だから $\gamma_2 = -1.5$ となり分布の式中 $\gamma_2 = -1.5$ に対応して $\nu = \frac{1}{2}$ を得る。今一つの仮定として α は一定常数 ε_0 に収斂するものとするればその分布型式は $y = y_0 \left(1 - \frac{x^2}{\varepsilon_0^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$ となり単振動の質点の存在確率に対応する。実際 $H_0 \rightarrow 0$ に於て $L \rightarrow 0$ となり此場合に対する H_0 に相当するものは界点に外ならない。従つて物質表面に於ける点は一応振動状況を呈する事を示すが之はよく事実と一致する。この時 $\sigma \rightarrow \infty$ となるから $\alpha^2 = -\left(2 + \frac{3}{\gamma_2}\right) \sigma^2 \rightarrow \varepsilon_0^2$ なる仮定は認められ ε_0 は其振幅に外ならない。此等の状況を認め逆に c の正しい値を求めると $c = \log 1.25$ となり従つて H_0 と γ_2 との一般関係式は

$$\gamma_2 = -1.2 \exp\left[-(\log 1.25) \left\{\left(\frac{H_0}{h_0}\right)^{\frac{1}{4}} - 1\right\}\right] \dots (2)$$

或は γ_2 の絶対値をとつて

$$h_0 = H_0 \left\{ \frac{\log 1}{\log(1.5/\gamma_2)} \right\} = H_0 \zeta^4 \dots (3)$$

よつて之よりその表面が示す粗さの極根 h_0 を求める事

ができる。

7. 結 語

粗さの極限は一般の粗さの概念からは、又通常の材料が示す粗さの資料からは求め難い様に思われる。併しそれが特殊な状態を示す時期を求めその時の粗さを解析すれば一応計算によつて求められる。その時期としては磨耗過程に現われる週期的な磨耗量の頻度が最小となる時を選ぶはよい。且その時の粗さの $\Sigma li/L$ 分布はピアソン II 型をとるものであるから其等を相互に調査し正確な資料を得てその $\Sigma li/L$ 分布の γ_2 を求め第 (3) 式により最良の面の粗さ h_0 を求める事ができる。之がマクロの限界とすればミクロは (1) 式の係数 c を導く時 $H_0 \rightarrow 0$ で現われた振動状況を示す近傍即ち $< h_0$ の所と考えられる。尙 $0 < H_0 < h_0$ の場合、ミクロの領域の模型化として例えば一列に並べた球の $\Sigma li/L$ 分布を考へるのは興味のある問題である。(1954. 2. 17 受理)

鍍金浴に於けるピット防止の研究 (第一報)

高濃度シアン化銅浴に就いて*

野田保夫**・中川融**・鏡島正円**

Study on the Antipitting Agent for Plating Bath (I)

For high concentration copper cyanide plating bath

Yasuo Noda, Akira Nakagawa, Masamaru Kagashima***

There are many methods to take off the pitting on the deposited surface in the high concentration copper cyanide baths.

One of these methods is to add some kind of surface active agent to the bath in order to decrease the surface tension of the bath, and easily separate the bubble of hydrogen gas from the depositing surface.

However, for this purpose the surface active agents must have necessarily the following characteristics:

- 1) Not to decompose at high temperature (ca. 75°C), and at high alkalinity (PH 12-13.)

- 2) Not to salt out in electrolyte of high concentration.
- 3) Not to decompose by electrolytic oxidation or reduction.
- 4) To reduce the surface tension of the electrolyte greatly by its addition even in small quantity.

From such point of view, we tested and studied nine surface active agents which are presumed to give good effect in alkaline and concentrated salt solution. The high concentration copper cyanide baths containing varying quantities of these surface active agents were made and satisfactory results were obtained in plating in three baths.

*** The Osaka Municipal Industrial Research Institute, Osaka, Japan.

Conclusions are as follows:

1) Ionic surface active agents and polyalcohol ester type nonionic surface active agents can not be used in high concentration copper cyanide bath.

2) Polyoxyethylens lauryl alcohol ether, Polyoxyethylene sperm alcohol ether, Polyoxyethylene oleyl alcohol ether of relatively high polymerisation degree($p=20-50$) and high purity(98%), decreased pits on the deposited surface without decomposition and salting out.

3) By addition of the agents in small quantity, makes it possible to reduce the surface tension of the bath to 50~30 dyne/cm (30°C).

4) However, it is not possible to remove pit-like hollow caused by adhesion of insoluble floating salt (copper complex salt) on the deposited surface and this salt must be removed completely by filtration.

I 結 言

鍍金面のビットは、鍍金中に陰極面に発生する水素ガス気泡が、電解液と陰極面との界面に付着、停滞し、その部分の爾後の電着を妨害する為に発生する事は明らかである。このビットの発生を防止するためには、電解液の表面張力を低下せしめ、水素ガス気泡の鍍金面よりの遊離を容易にすればよく、このためには、浴に適當なる界面活性剤の添加が有効であると考えられる。

しかし乍ら、高濃度シアン化銅浴は、塩類の濃度が高く、且高温(70~80°C) 高アルカリ性(pH. 12~13)であるため、これに添加する界面活性剤は、単に浴の表面張力を低下せしめる效力を有するのみならず、塩析、分解されることがなく、又電解酸化、電解還元をも受け難いものでなくてはならない。

著者等は上記の見地より各種の界面活性剤を高濃度シアン化銅浴に添加し、そのビット防止の效果に就いて研究した。

II 實 験

1. 界面活性剤

添加すべき界面活性剤は、高濃度シアン化銅浴により塩析、分解、電解に依る酸化還元を受ける点を考慮し、比較的これらの影響の少いと予想せられる第1表(次頁)に示す界面活性剤を特に合成し、使用した。

2. 浴の調製

シアン化銅浴の一般的区分に従つて高濃度シアン化銅浴を調製した。浴組成及び電解条件は第2表の如くである。

第2表 浴組成及び電解条件

シアン化第一銅 g/l	遊離のシアン化 ナトリウム g/l	水酸化カリウム g/l	P.H.
119.0	19.1	20.0	12.6

電解条件

温度:75°C, 電流密度:2A/dm², 電流濃度:0.2A/l

3. 界面活性剤の添加に依る浴の表面張力の変化

第1表の各界面活性剤を、第2表の浴に累次添加し、必要なる添加範囲を定めた。第1圖はトラウベ氏の滴数計を用い、30°Cに於て測定せる浴の表面張力の変化を示すものである。

第1圖 界面活性剤の添加に依る浴の表面力の変化 (30°C)

- ① Sodium alkyl naphthalene sulfonate
- ② Sodium lauryl sulfate
- ③ Lauryl pridinium chloride
- ④ Polyoxyethylene sorbitan monostearate ($p=12$)
- ⑤ Polyoxyethylene sorbitan monostearate ($p=30$)
- ⑥ Polyoxyethylene sorbitan monooleate ($p=30$)
- ⑦ Polyoxyethylene lauryl alc. ether ($p=30$)
- ⑧ Polyoxyethylene sperm alc. ether ($p=50$)
- ⑨ Polyoxyethylene oleyl alc. ether ($p=20$)

第1圖に見られる如く、各界面活性剤の添加量が0.05 g/l~0.3g/l の範囲に於て急激なる表面張力の下降があり、更に増量しても、下降の度合は小であつた。故に

* 昭和28年12月3日、近畿地方官公立工業研究機関合同講演会に於て講演

** 大阪市立工業研究所

第 1 表 各種界面活性剤

界面活性剤	1	2	3	4	5	6	7	8	9
重合度 (P)	—	—	—	12	30	30	30	50	20
外観 (常温)	黄白色, ペースト	白色粉末	灰白色, ペースト	黄色, 軟固体	黄色, 軟固体	黄色, 液体	白色, 軟固体	白色, 軟固体	淡黄色, 蠟状
揮発分 %	35.5	皆無	8.5	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	4以下
灰分 %	—	0.85	0.1	0.15	0.14	0.14	0.18	0.14	0.2
鉄分 %	0.001以下	皆無	0.001以下	0.001以下	0.001以下	0.001以下	0.001以下	0.001以下	0.001以下
未反応物 %	0.5	無し	0.5	無し	無し	無し	無し	無し	無し
無機物 %	14.6	無し	—	0.11	0.10	0.12	0.11	0.12	0.11
水分 %	34.6	—	6.5	1.4	1.5	1.5	1.4	1.3	1.2
有効成分 %	50.3	100.0	85.0	98以上	98以上	98以上	98以上	98以上	98以上
A. V.	—	—	—	4.5	2.5	2.2	1.2	1.1	1.2
OH. V.	—	—	—	149.5	115.5	116.4	76.9	53.7	90.0
I. V.	—	—	—	—	—	8.4	—	8.6	9.6
S. V.	—	—	—	69.8	55.7	51.3	—	—	—
軟化点 °C	—	—	—	30.5	25.5	液体 (常温)	43.5	36.2	36.2
水溶性	殆んど透明に溶解	透明に溶解	殆んど透明に溶解	白濁	温水に溶可	透明に溶解	透明に溶解	透明に溶解	任意の水に溶解
比表面張力 1%溶液, 4°C	0.4	0.38	0.51	0.47	0.48	0.47	0.47	0.53	0.5以下
pH 1%水溶液	7	7	7	7	7	7	7	7	7
NaOH抵抗性 (1) NaOH g/l, 75±0°C	21	110	1以下	42	62	105	35	100	36

界面活性剤 1: Sodium alkyl naphthalene sulfonate, 2: Sodium lauryl sulfate, 3: Lauryl pyridinium chloride, 4: Polyoxyethylene sorbitan monostearate, 5: Polyoxyethylene sorbitan monostearate, 6: Polyoxyethylene sorbitan monooleate, 7: Polyoxyethylene lauryl alcohol ether, 8: Polyoxyethylene sperm alcohol ether, 9: Polyoxyethylene oleyl alcohol ether

(1): 界面活性剤 0.5 g/l の溶液を, 75±0°C に於て発曇せしめる水酸化ナトリウムの最小瓦数である。

0.05g/l~0.5g/l の範囲に於て、各界面活性剤を添加して鍍金を行った。

4. 界面活性剤の添加によるピットの防止効果

鍍金試験片は、第2圖の如き形状寸法の真鍮板を用い、表面は充分平滑に研磨し、且周辺部に丸味を与えた。これは各試験片面に不均一に存在する條痕、瑕瑾のため鍍金面に発生するピットの数及びその形状が変化し、そのために、界面活性剤による防止効果の判定に誤差が生じるのを防ぐためである。又第2圖の如くL字型に屈曲し、液面に対する水平面、垂直面及び屈曲部の鍍金状態を同一試料で認識出来るようにした。

第2圖 鍍金試験片材
料：真鍮板
厚さ：0.03cm

各界面活性剤の添加の適否及びピット防止剤としての効果は第3表の如くである。

即ち、番号1,2及び3のイオン型界面活性剤は、高濃

度浴に於て、塩析されて白濁し、又分解して鍍金面を不良にし、ピットは減少せず、寧ろ増加の傾向にあり、効果は全く認められなかつた。

非イオン型界面活性剤中の番号4,5及び6の多価アルコール・エステル系のものは塩析され、且電解に依り分解するものゝ如く、電解時間と共に、塩析分離する量が次第に増加した。ピットは幾分減少するが、鍍金面も不良であり、使用に堪え難い結果を示した。

番号7,8及び9はアルコール・エーテル系のものであり、高濃度浴に於ても塩析分解などの現象はなく、又電解による分解もない。又鍍金面の状態も良好であり、ピットは殆んど生成しなかつた。

アルコール・エーテル系の界面活性剤の重合度は、第1表の如く比較的高重合度のものでなくてはならず、又第1表の如く、高純度でなくてはならない。若しも低重合物が含有せられている場合、分解、塩析などの不都合が生ずる。

第2圖に示した鍍金試験片の底面部は、水素ガス気泡の逃げ道がないため、界面活性剤を添加しても、ピットは幾分生成するが、第3圖に示す如く、面が平滑となり、研磨は容易となつた。

尚電解に依り生成する銅酢塩の不溶性浮遊生成物が鍍金面に付着した場合は、ピット状の凹みが生じ、これは界面活性剤の添加によつても除去出来ない故、濾過に依り、予めこの生成物を濾別しておく事が必要である。

III 結 論

ピット発生防止のため、界面活性剤を高濃度シアン化銅浴に添加して実験し、次の結論を得た。

1) イオン型界面活性剤及び非イオン型界面活性剤中の多質アルコール・エステル系のものは使用出来ない。

2) 重合度の比較的高い ($p=20\sim50$)、純度のよい(有効成分98%以上) Polyoxyethylene lauryl alcohol ether, Polyoxyethylene sperm alcohol ether, Polyoxyethylene oleyl alcohol ether はこれ等を鍍金液に添加しても分解せず、且つ塩析もされない。又電解に依る分解も起らず、ピットは容易に除去出来る。

3) 添加量は、浴の表面張力を $50\sim30\text{dyne/cm}(30^\circ\text{C})$ に低下せしめる量で良く、多量に加える必要はない。

4) 水素ガス気泡の逃げ道のない部分のピットは除去出来ないが、残留したピットは縁がなだらかになつて研磨は容易である。又浴中に浮遊している不溶

界面活性剤無添加

No. 7 (Polyoxyethylene lauryl alcohol ether)
0.3 g/l を添加

No. 8 (Polyoxyethylene sperm alcohol ether)
0.1 g/l を添加

No. 9 (Polyoxyethylene oleyl alcohol ether)
0.1 g/l を添加

第3圖 鍍金試料片の底面部
のピットの変化

第 3 表 界面活性剤の添加によるピット防止効果

番号	界面活性剤の種類	界面活性剤の名称	添加量 g/l	添加直後の 浴の状態	30分鍍金後の 浴の状態	30分鍍金後の浴の状態		ピット防止 剤としての 効果
						外 観	ピット	
0		無 添 加	0.		透 明	正常色, 半光沢	多 数	
1	アニオン 活性剤	Sodium alkyl naphthalene sulfonate	0.05	透 明	透 明	淡赤橙色, むら	多 数	使用不可
			0.1	僅かに淡乳白濁	僅かに淡乳白濁	赤橙色, 粗	同 上	
			0.2	同 上	同 上	暗紅橙色, 粗	少 数	
			0.3	淡乳白濁	淡乳白濁	暗紅色, 粗	同 上	
			0.5	更に白濁	更に白濁	暗紅褐色, 粗	多 数	
2	アニオン 活性剤	Sodium lauryl sulfate	0.05	透 明	透 明	淡褐紅色, 粗	—	使用不可
			0.1	僅かに懸濁	僅かに懸濁	紅褐色, 粗	—	
			0.2	同 上	同 上	暗紅褐色, 粗	—	
			0.3	同 上	同 上	同 上	—	
			0.5	同 上	完全に塩析	更に暗紅褐色, 粗	—	
3	カチオン 活性剤	Lauryl pyridinium chloride	0.05	淡乳白濁	淡乳白濁	紅褐色, 粗	—	使用不可
			0.1	同 上	同 上	暗紅褐色, 粗	—	
			0.2	同 上	完全に塩析	更に暗紅褐色	—	
			0.3	—	—	—	—	
			0.5	—	—	—	—	
4	非活 イオ性 ン型剤	Polyoxyethylene sorbitan monostearate (p=12)	0.05	透 明	塩析分離	赤 銅 色	多 数	使用不可
			0.1	僅かに懸濁	同 上	同 上	少 数	
			0.2	同 上	同 上	同 上	同 上	
			0.3	同 上	同 上	同 上	同 上	
			0.5	懸 濁	同 上	同 上	同 上	
5	非活 イオ性 ン型剤	Polyoxyethylene sorbitan monostearate (p=30)	0.05	僅かに懸濁	透 明	正 常 色	稍 多 数	使用不可
			0.1	懸 濁	懸 濁	同 上	少 数	
			0.2	同 上	同 上	赤 銅 色	同 上	
			0.3	同 上	同 上	同 上	同 上	
			0.5	同 上	塩析分離	同 上	同 上	
6	非活 イオ性 ン型剤	Polyoxyethylene sorbitan monooleate (p=30)	0.05	僅かに懸濁	透 明	淡 赤 桃 色	浅く小型少数	使用不可
			0.1	同 上	同 上	赤 桃 色	少 数	
			0.2	同 上	同 上	赤銅色, 粗	同 上	
			0.3	同 上	懸 濁	暗紅色, 粗	同 上	
			0.5	同 上	同 上	更に暗紅色, 粗	同 上	
7	非活 イオ性 ン型剤	Polyoxyethylene lauryl alcohol ether (p=30)	0.05	透 明	透 明	滑面, 半光沢	浅く小型少数	効果あり
			0.1	同 上	同 上	同 上	殆どなし	
			0.2	同 上	同 上	同 上	同 上	
			0.3	同 上	同 上	同 上	同 上	
			0.5	同 上	同 上	赤銅色, 滑面	同 上	
8	非活 イオ性 ン型剤	Polyoxyethylene sperm alcohol ether (p=50)	0.05	透 明	透 明	滑面, 半光沢	浅く小型少数	効果あり
			0.1	同 上	同 上	正常色, 半滑	殆どなし	
			0.2	同 上	同 上	同 上	同 上	
			0.3	同 上	同 上	同 上	同 上	
			0.5	同 上	同 上	同 上	同 上	
9	非活 イオ性 ン型剤	Polyoxyethylene Oleyl alcohol ether (p=20)	0.05	透 明	透 明	正 常 色	浅く, 少数	効果あり
			0.1	同 上	同 上	同 上	殆どなし	
			0.2	同 上	同 上	同 上	同 上	
			0.3	同 上	同 上	同 上	同 上	
			0.5	同 上	同 上	同 上	同 上	

解性の銅錯塩が鍍金面に付着して生じるピット類似の凹みは除去出来ないから、この不溶解性の銅錯塩を予め濃別しておく事が望ましい。

終りに本研究に終始、御懇篤なる御指導を賜った石田武男教授（浪大・工）、並びに佐治課長（大工研）にお礼申し上げ、又各界面活性剤を合成、協力下さった花王石

鹼 K.K.（和歌山工場）宮川部長、並びに喜多主任に感謝する。

尙本研究に要した費用の一部を大阪府総合技術委員会鍍金専門委員会よりの交付金に仰いだことを付記して謝意を表する。（1954.2.9 受理）

ラジオアイソトープによるリン酸処理被膜の研究

麻 田 宏^{*}・堀 口 泰 裕^{*}

Study on the phosphoric acid treatment for Aluminum plates

by radio isotope P^{32} .

Hiroshi Asada, Yasuhiro Horiguchi^{*}

Synopsis

It is reported in many works that some phosphoric compounds were formed on steel by phosphoric acid treatment, but there was scarcely any evidence so far that the film containing phosphoric compound was formed on the surface of Al alloys.

This paper concerns the testing for the film containing phosphoric compound which is formed on Al alloys treated with the phosphoric acid containing radio isotope P^{32} .

Al alloys are treated with the phosphoric acid solution containing radio isotope P^{32} .

(a) $H_3PO_4 : CH_3OH = 1:3$ and (b) $H_3PO_4 : CH_3OH : H_2O : CrO_3 = 7.5 : 5 : 80 : 7.5$.

From results, we can say that the film containing phosphoric compound does not remain, if rinsed immediately after the phosphoric acid treatment. However, if the drying is completely done after the phosphoric acid treatment, any phosphoric compound adheres strongly on the surface notwithstanding the violent operation.

1. 緒 言

本誌第4巻第3号に掲載した様に、リン酸処理によつて、Al合金の表面のアラサは、相当程度変化をうける。

鉄鋼の場合には、リン酸処理によつて表面にリン酸塩の皮膜が形成されると云う研究も多いが、Al合金の場合には、リン酸処理によつて表面にリン酸塩の皮膜が出来たと云う確証は殆どない。

本研究は、ラジオアイソトープ P^{32} を使用して、表面にリンを含む被膜が出来るか、否かを確めたものである。リン酸が如何なる化学変化をうけても、リン酸中の P^{32} の原子からは、 β 線が放出されるから、金属表面上に如何なる形ででも P^{32} が存在すれば、 β 線をガイガー

カウンター装置で検出することが出来る。 P^{32} の放射能の強い期間であれば、極く微量な P^{32} の存在を確認出来る。被膜の検出方法としては、ラジオアイソトープを使用するのが現在最良の方法である。

2. 試 料

(1) ラジオアイソトープ

P^{32} は H_3PO_4 の弱い HCl 溶液として入手される。これを H_3PO_4 で稀釈する。

(2) リン酸処理液

(a) $H_3PO_4 : CH_3OH = 1 : 3^{(1)}$

(b) $H_3PO_4 : CH_3OH : H_2O : CrO_3 = 7.5 : 5 : 80 : 7.5^{(2)}$

(3) 材料

* Institute of Science and Technology, University of Tokyo

* 東大理工学研究所

(1) (2) 会田長次郎, 大西正次, 「軽金属」, 第3号, 1952