金属表面の酸処理に過酸化水素溶液を加用する 効果について〔1〕

川 村 弘 — *

Effect of Hydrogen Peroxide Solution Added to Acid Treatment of Metal Surface

Koichi KAWAMURA

Inorganic or organic acid mixed with hydrogen peroxide solution is found to have higher solubility to metal as well as its inorganic compounds such as scale than conventional acid solution.

The author also finds that the hydrogen peroxide solution has an ability to dissolve preferentially metal and scale, when it is used under suitable condition. So it can also be applied to the pickling of metals.

The dissolving of various kinds of scale which has heretofore been considered difficult to descale becomes easy almost without dissolving the metal.

Moreover, the metal surface treated by the acid solution containing hydrogen peroxide is so perfectly smooth that it can be polished, if necessary, as fine as mirror.

With the addition of hydrogen peroxide solution the pickling process is much improved to bring about many advantages in metal finishing.

I. 緒 言

鉄鋼及び各種合金の酸化被膜の除去については従来主として H_2SO_4 、又は HCl 等による酸洗法が行われてきたが、不銹鋼、耐熱鋼或は $Ni-Cr$ 合金等に発生するところの緻密スケール、或はテンパーカラー等に対しては従来の酸洗法ではその目的を達することはできなかった。最近に至つて漸く水化ソーダ (NaH) 法⁽¹⁾の効果が認められてきたが、この方法は常に NaH の発生状況を知ることが必要であり、温度、 H_2 、 Na の継続添加の調節の煩雑性とコスト高が難点であり、又危険を伴った作業でもある。脱スケール作業は性質上特に操作の簡易と所要時間並びに人手もあまり要せず、最も経済的でなければ成立しない作業であり、これを満足させるような適当な方法は現在見られない。又一方化学研磨においても従来一、二の単体金属を除いては色々困難な条件の為に鏡面光沢を得るような完全な方法は見られなかった。

然るに本報において述べる過酸化水素溶液使用の場合は適当な組成の溶液を選定すれば非常に広範囲の金属の脱スケール並びに研磨が可能で、又製品の種々な使用目的に添うように光沢の付与或は艶消し白色等の種々の状態に簡単に撰択仕上げることが可能でいずれも平滑美麗な肌肌⁽²⁾が得られる。

この過酸化水素溶液使用の脱スケール又は化学研磨法の従来の酸洗と著しく異なるところは、その溶解機構が全

く異ると云うことに出発する。即ち、金属又はスケールのような物質に対し純粋な過酸化水素及び無機または有機物等は単独では殆んど溶解能力をもたないが、それらの混合溶液はこれに反して従来の酸溶解に勝る強力な溶解能力を有することが分つた。これは一部筆者の偶然的発明によつて見出したものである。⁽²⁾

上述のように溶解能力のない2つまたはそれ以上の物質の混合物が全く予期されぬ著しく強い溶解能力を持つということからこの過酸化水素溶液は更にその使用方法如何によつては金属のみ又は無機物のみを各単独に溶解できることが同時に考えられる。実験の結果は果してそれを見出した。即ち、金属を殆んど溶解することなく、スケールのみを溶かす最も望ましい反応にまで発展せしめることができた。その成果は NaH と比較して遜色のない良好なものであつた。又その反面金属表面の凸部のみを溶解し鏡面を得る研磨 (micropolishing) のできることも発見した。化学研磨作業は脱スケール作業とは異なり商品価値と直結するので、少々煩雑さ、コスト高は問題でなく最高の仕上りを求めている。そして全部一様の光沢を得ることが必要である。従来の電解研磨では、形態によつて一様にならない場合もあり、又面積も問題であつた。その点本法は形状にも関係なく、パイプの内面、複雑な形態のものにも適用できる方法である。

この過酸化水素溶液はその適当な組成を選べばこの溶液中に短時間浸漬するのみで充分その目的を達することができて、しかも予期したように脱スケールが目的の場

* 住友金属工業製鋼所技術部研究課

Table I—Chemical Composition of Specimens

Specimens	Chemical Composition (%)											
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	W	Ti	Al	Co	Fe
Metallic-Ni N. A	<0.15	<0.1	<0.25	<0.1	>99.0				0.1	0.1		<0.3
Metallic-Ni N. B	<0.15	<0.2	<0.5	<0.1	>98.5							<0.6
Permalloy-C	<0.1	<0.25	<0.5	5.0	>8.5							Bal.
Permalloy-B	<0.1	<0.25	<0.5		45.0		3.5					Bal.
Heat Resistant Steel I 301	0.4	2.0			13~15	14~16		2~3				
" Timken	<0.1				25.0	16.0	6.0					
" N155			1.5		20.0	20.0					20.0	32.0
" Nimonic 80A	<0.1	<1.0	<1.0		80.0	18~21			1.8-2.7	0.5-1.8	<2.0	<5.0
" 19-9 D. L	0.31	0.5	1.1		9.0	19.0	1.4	1.4	0.2			66.0
" S816	0.37	0.6	1.5		20.0	20.0	4.0	4.0			41.0	4.0
18-8 Stainless Steel	0.1				8.0	18.0						Bal.
L. C. Steel	<0.2											
Metallic-Ti									99.9			
Metallic-Cu				99.8								
Metallic-Al										99.8		
Phosphor-Bronze	P 0.3	Sn 10.0		Bal.								

合は地金をほとんど侵すことなくスケールのみを簡単に解膠除去することができる。また溶液の混合組成によっては光沢を付与することもできる。あるいは艶消し白色美麗にして平滑な面に仕上げることも可能である。従つて製品の疵の発見には著しく好都合でありマグナフラックス又はザイグロ等に比較して何等遜色のないものである。なお浸漬後の後処理は簡単な水洗或は湯洗で充分であり、仕上面の耐蝕性は電解研磨のそれと同様に良好で鍍金の下地としては最適のものであると云う特徴を持ち、特に表面研磨の場合従来の化学研磨のような煩雑さ又は名人芸とも云うべき熟練度も要せず、唯その溶液の組成を適当に選ぶのみで研磨困難な鉄鋼をはじめ各種の合金の研磨が簡単にできた。

本研究は以上のように種々の効果を持つ過酸化水素水と他の物質の配合割合を見出すことを研究の主体とした。その結果配合割合には一定の脱スケールまたは化学研磨の可能領域のあることが分り、これに関連してその脱スケール並びに研磨可能領域内における溶液濃度と処理に要する時間の関係、あるいは液濃度と処理金属の溶解量との関係、処理時間の変化と溶解量との関係等について検討する必要を生じた。その結果反応機構の解明に、

または実際使用上の安全性、応用性の増大等に対する種々の効果的な結果を得た。その他の実験としては、本溶液による場合の金属表面に生ずる特徴のある多量ガスの組成を測定した。勿論反応機構との関係についてもあわせて研究を進めた。更に脱スケール性能に関しNaH法⁽¹⁾との比較実験を行い研磨後の耐蝕性についても機械研磨を施したものと比較検討を行った。

これらの実験によつて非常に広範囲の金属に対して脱スケール並びに化学研磨が可能でその仕上りの優秀性は従来法にその比をみるものではなく、反応の安定性、簡易な操作等幾多の利点を見出すことができた。反応機構的には対象が多種の金属に涉つているので、その金属の種類が異なれば、脱スケールの場合にはスケールの落ちかたも違ふし、又そのスケールのできかたによつても違ふので、その機構は明白ではあるが簡単に結論を述べることはできない。特に現段階まではまず種々の金属に対する処理条件の確立が急務であつたため、時間的に理論の整理ができなかつた。しかし方法自体が簡単であるから、その具体的な手段が簡単であることは理論も簡単である筈である。又新しい金属に対する次の手段を予言できたこともこの中に理論のある事を証明している。唯こゝで

Table 2—Best condition for Ni-Alloy

Specimens	Reagent	Treating time	Finished surface	Costs
N. A	H ₂ O H ₂ O ₂ (30%) HCl (38%) 4vol. 1 " 1 "	10min	Silver Colour	< ¥10/m ²
N. B	H ₂ O H ₂ O ₂ (30%) HCl (38%) 4 " 1 " 1 "	10min	Silver colour	"
"	H ₂ O H ₂ O ₂ (30%) HCl (38%) 2 " 1 " 1 "	5 min	Silver colour	"
P. C	H ₂ O H ₂ O ₂ (30%) H ₃ PO ₄ (S. G. 1.7) HCl (38%) 10 " 5.5 " 0.5 " 4 "	20min	White colour, beautiful	< ¥20/m ²
"	H ₂ O H ₂ O ₂ (30%) HCl (38%) 20 " 3 " 7 "	30min	White colour, beautiful	"
P. B	H ₂ O H ₂ O ₂ (30%) H ₃ PO ₄ (S. G. 1.7) HCl (38%) 10 " 5.5 " 0.5 " 4 "	30min	White colour, beautiful	"

は現象的に従来の文献⁽³⁾⁽⁴⁾に見られる脱スケール機構、化学研磨機構、電解研磨機構（特に陽極酸化に関連して過酸化水素の陽極生成説⁽⁵⁾⁽⁶⁾もあり、現象的にも電解研磨機構的な面も多分にある）と比較検討を加えつゝ二、三の現象を提示し、それによる二、三の推定をすると云う程度に止めた。これは理論的には特に慎重に考えたいためで、もし不合理な一面を残して結論を急ぐ場合は次の条件の異つた場合の発展にこれが妨害となる虞れがある。たとえば本研究に関連することで従来の化学研磨或は電解研磨の理論では濃厚溶液において液の流動を避けて行うことが一つの要因となつているが、本研究の方法では稀薄溶液における研磨が可能で、又液を流動する方が更に効果的である事実を発見する上に従来の考え方が非常に妨げとなつたことからこれが分る。

本報においては主として各金属に対する脱スケール及び化学研磨の技術的に見出された結果のみをとり纏め報告する。

II. 実験の対象とした金属

脱スケール及び化学研磨の実験対象とした各種金属の主な化学成分を示せば Table 1 の通りである。

III. 実験方法

先に報告した² 過酸化水素溶液使用による試料の溶解方法の実験結果より各種の金属に対する良好な反応条件を明瞭に知ることができるので、これらの条件を参考として過酸化水素と他の物質との間の配合割合を種々変化

して脱スケールに、或は表面研磨に適應する条件の確立を図るように実験を進め、結果を diagram に取つた。

更に溶液濃度と処理に要する時間の関係、濃度と処理金属の溶解量との関係、処理時間の変化と溶解量の関係等の検討方法はその各項においてこれを示す。その他の検討実験についても各項において述べる。

IV. 実験結果

1. 脱スケールに関する実験

(1) 脱スケール条件の確立

各種金属に対する過酸化水素と使用酸及び水の間の組合せ、各濃度と脱スケールの状態の関係について検討し、その結果を diagram に取り安定な、合理的な脱スケール可能領域を求めた。

対象金属としては脱スケールの特に困難な純ニッケル (N.A., N.B.), ニッケル合金 (パーマロイ C, パーマロイ B), 耐熱鋼 (N 155, 18-8 ステンレス, Timken, イ 301 の四種), 金属チタンを選定した。処理温度は常温、処理時間は各種濃度により異なるので30分までを限度とした。

A. H₂O₂-HCl-H₃PO₄ 系による脱スケールについて

この系による脱スケールは、純ニッケル、ニッケル合金、Timken イ 301、金属チタンに好適（地金の侵蝕小、脱スケール迅速、綺麗な仕上り）であつた。

a 純ニッケル及びニッケル合金の脱スケール

N.A., N.B., パーマロイ C, パーマロイ B の四種類を対象とした。その結果を Fig. 1~4 に示した。

- A-Descaling rang
- B " " (best condition)
- C " "

Fig. 1—Descaling diagram of H₂O₂-H₃PO₄-HCl for N. A (Ni-alloy)

A-Descaling rang
B " " (best condition)
C " " "

Fig. 2-Descaling diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 -HCl for N. B (Ni-alloy)

A-Descaling rang
B " " (best condition)
C " " "

Fig. 3-Descaling diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 -HCl for P. C (Ni-alloy)

A-Descaling rang
B " " (best condition)
C " " "

Fig. 4-Descaling diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 -HCl for P. B (Ni-alloy)

以上の四図はいずれも各試薬の強濃度の使用の場合であるが、その結果からみて相当広範囲に脱スケール可能の領域が認められる。この中には反応の強い地金の侵蝕の大きい範囲（図中A）及び処理時間を相当長く必要とする範囲（C）等も含まれており、実用に最も好適な領域としては図中Bに示した。このことから H_3PO_4 の存在が地金の侵蝕反応を抑制する方向に働いていることがわかる。それにより反応速度を徐々に進ませるには各試薬を稀釈することによっても同様の効果を有するものと

推察できるので、次に各試薬を $\frac{1}{2}$ 濃度に稀釈してみた。その結果を Fig. 5～8に示した。

A-Descaling rang (best condition)

Fig. 5-Descaling diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 -HCl for N. A (Ni-alloy)

A-Descaling rang (best condition)

Fig. 6-Descaling diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 -HCl for N. B (Ni-alloy)

A-Descaling rang (best condition)

Fig. 7-Descaling diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 -HCl for P. C (Ni-alloy)

A-Descaling rang (best condition)

Fig. 8-Descaling diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 -HCl for P. B (Ni-alloy)

結果は非常に良好で稀釈を行つた方があらゆる点において好結果を得た。なおこれ以上の稀釈の可能性も考えられるので（高価な H_3PO_4 の省略と稀釈の可能性は反応生成物が H_2O であるということから考えて経済的に非常に有利である），更に濃度，濃度で実験を行つた。その結果も処理時間を考慮に入れば良好であった。

以上の実験結果から最適条件を纏めると Table 2 の通りである。（コストに関しては実験室的な方法を対象としたので参考までに上げた。）

地金の侵蝕度は N.A., N.B. が $\frac{1}{100}$ mm, パーマロイ C, B は $\frac{5}{100}$ mm 程度であつた。

以上のように純ニッケル，ニッケル合金に対しては，一応コストの面においても，その他処理時間，操作等の点についてもなほ問題はなく理想的な方法を確立した。

b. 耐熱鋼 Timken の脱スケール

A-Descaling range
B " " (best condition)
C " "

Fig. 9-Descaling diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 - HCl for Timken

Fig. 9 に示すように脱スケール可能領域内の傾向としては，この場合も H_3PO_4 の存在が必要で，これによつて反応をある程度抑制し地金の侵蝕を防ぎ脱スケールのみを順調に行わすことができる。このことから稀釈方法の実施も可能と思われる。その効果については次の実験でこれを示す。

c. 耐熱鋼イ301の脱スケール

A-Descaling range
B " " (best condition)
C " "

Fig. 10-Descaling diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 - HCl for 301

Fig. 10 に示すように，前項の Timken の場合と同様の傾向を示した。これら両者の傾向から， H_3PO_4 の存在価値は反応抑制が主体のように考えられるので急激な反応を抑える一手段として H_2O を添加してみた。まず各試薬を 2:1 に稀釈して実験を行つた。その結果を Fig. 11 に示した。

A-Descaling range (best condition)

Fig. 11-Descaling diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 - HCl for 301

Fig. 11 の結果のように，Fig. 10 の場合よりも遙かに少量の H_3PO_4 で脱スケールが好適に行われることを知つた。更に稀釈を進め各試薬を 1:2 に稀釈した。その結果を Fig. 12 に示した。尙その条件における実際製品の仕上り状態を Fig. 13 に示した。

A-Descaling range (best condition)

Fig. 12-Descaling diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 - HCl for 301

Fig. 13

Fig. 12 のように， H_3PO_4 の存在は殆んど必要としない状態にまでなつた。これらの傾向をみて， H_2O による稀釈が可能であることは使用上非常に有利であることがわかる。即ち，この場合反応生成物として ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$) H_2O が多量存在してきても HCl と H_2O_2 の存在

を考慮して追加すれば脱スケール能力は更に継続し引き続き使用することが可能となる。

d. 金属チタンの脱スケール

A-Descaling range (best condition)

Fig. 14-Elimination diagram of H_2O_2 - H_3PO_4 -HCl for temper colour of metallic Ti

Fig. 14 に示すように、各液当量の混合組成附近が好適であつた。この場合地金は殆んど溶解しないことがこの方法の最も特徴とするところで、20分の浸漬で約 $\frac{1}{100}$ mm の侵蝕程度であつた。通常行われるHF系による脱スケール法とは比較にならないものである。

B. H_2O_2 -HCl- H_2O -HF系による脱スケールについて
この系による脱スケールは耐熱鋼、N155、18-8 ステンレス、Timken、イ301 に好適であつた。

HFの使用は、反応の安定性と脱スケールを一層容易にする効果を持つもので、常に溶剂量に対してHF (40%) を10% (容量%) 存在させて実験を行つた。

a. 耐熱鋼N155 の脱スケール

A-Descaling rang

B " " (best condition)

C " "

Fig. 15-Descaling diagram of H_2O_2 -HCl- H_2O contained 10% HF soln. for N155 (Heat resistant Steel)

Fig. 15 に示すように酸の濃度が脱スケール状態を大きく左右していることを知つた。即ち、相当広範囲に脱スケール可能な領域は認められるが、酸度の大きいところは反応が強く、地金の侵蝕も非常に大きく、このまゝの状態では実用は困難であり、酸度の小になるに随つてその傾向も小となつた。図中Bの領域は地金の侵蝕も小さく、良好な仕上り状態を与える最適の領域を示すもの

である。

b. 18-8 ステンレンの脱スケール

A-Descaling range

B " " (best condition)

Fig. 16-Descaling diagram of H_2O_2 -HCl- H_2O contained 10% HF soln. for 18-8 Stainless Steel

Fig. 16 に示すように、その傾向はN155 の場合と同様であり最適の領域を図中Bに示した。なおその場合の実際製品の仕上り状態を Fig. 17 に示した。

Fig. 17

c. Timken の脱スケール

A-Descaling rang

B " " (best condition)

Fig. 18-Descaling diagram of H_2O_2 -HCl- H_2O contained 10% HF soln. for Timken (Heat resistant Steel)

Fig. 17 に示すように、その傾向はN155、18-8ステンレスの場合と同様であり最適の領域を図中Bに示した。

d. イ301 の脱スケール

Fig. 19 に示すように、その傾向はN155、18-8ステンレス、Timkenの場合と同様であり最適の領域を図中Bに示した。

A—Descaling rang

B " " (best condition)

Fig. 19—Descaling diagram of H_2O_2 -HCl- H_2O contained 10% HF soln. for 1301 (Heat resistant Steel)

C. 考 察

過酸化水素溶液使用による脱スケール法について、安定な、合理的な脱スケール可能領域を求めた結果、 H_2O_2 -HCl- H_3PO_4 系の場合は、 H_3PO_4 の存在が反応を抑制する方向に働いており、 H_3PO_4 の脱スケール能力というものはこの場合殆んどないと考えてよい。即ち H_3PO_4 の代りに H_2O で希釈してこれに置き換えても同様の効果を示すことからこれがわかる。また脱スケール能力を左右する要因は H_2O_2 と HCl の存在比であり、これを注視することによつて合理的な作業を継続することが可能となることを知った。 H_2O_2 -HCl- H_2O -HF系においては特に HCl の存在量が脱スケール能力に大きく影響を与える。即ち酸の濃度の過大な時は反応が強烈となりい

たずらに金属を溶解するのみで、 H_2O_2 の分解空費に終つてしまつて不合理であつた。酸濃度の小さ過ぎる場合は勿論脱スケール能力も小となる。故に脱スケール可能領域内においても実用できる濃度はある程度酸濃度が小さいところが適当であつた。また脱スケール可能範囲内における過酸化水素の必要量は、酸の存在量に対し常に一定以上（ある範囲内における）の存在量が必要であり（このことから脱スケール能力は過酸化水素でもなく、酸でもなく、両者の組合せ溶液の特性なることを再確認した）、その場合脱スケール能力は水の存在量には殆んど左右されなかつた。なお仕上り面は白色美麗で地金の腐蝕は殆んど見られなかつた。この性能に関する問題は、引き続き NaH 法と比較実験を行い検討することとした。その結果については第II報において述べる。

(1955. 1. 24日受理)

文 献

- (1) J. Albin, Iron Age, Nov. (1945)
- (2) 川村, 分析化学, 2 (1953) 347
- (3) Evans, Metallic Corrosion Passivity and Protection
- (4) 田島, 電解研磨と化学研磨
- (5) S. Glasstone & A. Hickling, Chem. Rev., 25 (1939) 407
- (6) 吉田, 工業化学雑誌, Vol. 44 No. 5 (1941) 415

流電作用による金属表面の諸現象に関する研究（第8報）

クロム鍍金に関する考察——特に厚さと硬度について

安 房 信 輝 *

Studies on the Phenomena on Metal Surface by Electrolysis (Part 8) Consideration on Thickness and Hardness of Electrodeposited Chromium Film

Nobuteru AWA

The thickness and hardness of the chromium film electrodeposited on even a plane surface are never uniform, but vary from place to place of the cathode plate.

Regarding this variation, the author carried out a series of experiments of chromium plating under the following conditions :

1. Bath composition: CrO_3 250g., H_2SO_4 2.5g., distilled water 1 liter.
2. Bath temperature: $50 \pm 1^\circ\text{C}$.
3. Size of electrode: 35mm $\times$ 10mm $\times$ 2mm.
4. Plating time: Changing from 1 to 2 hrs.
5. Current density: Changing from 10 to 45 A/dm².
6. Distance of electrodes: Changing from 1 to 5cm.

The result : The thickness and hardness of the circumferential part of the cathode plate were from 2 to 3 times as thick as, and 8.5 per cent harder than those of the central part respectively.