

# 記事

## 会員入会報告 (昭和 40 年 12 月)

正会員：【東北・北海道】今野儀兵衛 (山形大)、【関東】竹内健 (田中貴金属)、皆川源信 (旭電化)、江原泰蔵 (田代鍍金)、蓮精 (教育大光研)、横山光孝 (教育大)、野元成晃 (早大)、鎌井孝夫 (神電気)、西田滋 (大日本塗料)、萩谷順一 (鉄興社)、佐伯宣雄 (日大)、三田村孝 (東大)、三原紘子 (青山学院大)、永吉司郎 (徳山本店)、【北陸】見島俊夫 (日本軽金属)、高木辰 (高山県工試)、【関西】大塚新平 (日本電池)、宮瀬洋 (大阪府工業奨励)、山川宏二 (京大)、木村肇 (阪府大)、八木良夫 (阪府大)、【九州】松浦進 (九州産業大)、【外国】権利照 (梨花女子大) の各氏



**化学系学協会講演会 (第 11 回)** (化学関係学協会連合協議会) 10 月 9 日、東大教養学部 4(東京) で開催。研究発表 129 件、うち電気化学部門 25 件。Bell Tel. Lab. Dr. D. A. Mclean ら特別講演 2 件。

**役員選考小委員会 (第 1、2 回)** 10 月 29 日、11 月 17 日、電気倶楽部 (東京) に

おいて昭和 41 年度役員選考について審議。

**ポーログラフ討論会 (第 12 回)** 11 月 19~21 日、京大 (京都) で開催。学術講演 51 件。

**電気化学協会賞選考委員会** 11 月 22 日、学士会館 (東京) で開催。昭和 41 年度欄橋論文賞、同技術賞、佐野進歩推薦候補の選考を行なった。

**前会長、参与、支部長、懇談会** 11 月 25 日、蔵前工業会館 (東京) で開催し、今後の運営について懇談した。出席・加藤、石川、佐野、富山、武井前会長、菊池参与、鈴木閣東、西村北陸、西岡中部、三宅関西、竹井九州支部長、岡会長、石野、大我、水野副会長、早川、山本庶務理事、武井、須藤。

**編集委員会** 11 月 30 日、電気倶楽部 (東京) で開催。出席・向坊委員長、鈴木、高橋、笹木理事、上田、佐藤、塩谷、鈴木 (伸)、妹尾、田川、永井、早川、平山、本多、前田、吉沢委員、鈴木 (勲) 氏、井上、高安、議事・1. 前回議事録承認、2. 会誌、原稿状況報告、3. 和文会誌 (Vol. 34 No. 5 まで)、英文会誌 (Vol. 33 No. 4) 企画、4. 特集号企画、5. 講義シリーズ、別刷合本企画、6. 41 年度役員候補者選考、

**理事会 (第 4 回)** 12 月 8 日、学士会館新館 (東京) で開催。出席・岡会長、舟木、水野副会長、植村、菊地、吉田監事、山本庶務理事、小瀬、鈴木、高橋、笹木編集理事、井上、瓜生、大藪、梶川、田島、富田、塚田、渡辺、亘理理事、委任状 6 通、武井、須藤、議事・1. 議事録承認、2. 会員入退会承認、3. 会

電 気 化 学

第 34 卷 第 1 号

定価 250 円 (送料 12 円)

昭和 41 年 1 月 3 日印刷 昭和 41 年 1 月 5 日発行  
 編集兼発行人 東京都千代田区有楽町 1-3 武井 実  
 印刷人 東京都港区赤坂溜池 5 大沼 正吉  
 印刷所 東京都港区赤坂溜池 5 株式会社技報堂  
 発行所 東京都千代田区有楽町 1-3・電気倶楽部ビル内

社団法人 電気化学協会

The Electrochemical Society of Japan

電話・東京 (201) 0869, 0897 振替貯金口座・東京 55579 番

務報告、4. 41 年度改選役員案、5. 41 年度事業計画案、41 年度予算案、7. 第 33 回大会について審議。

**広告委員会 (第 21 回)** 12 月 10 日、日本曹達目黒寮 (東京) で開催。出席・大我委員長、中村、沢井、木塚、岩城、高和委員、梶川、早川、小瀬理事、須藤。議事・1. 41 年度委員長選考、2. 進歩号広告掲載、3. 40 年度製品紹介、広告掲載状況。



支部委員会

**関東支部秋季見学会** 10 月 11, 12 日、中外鋳業持越鋳業所、東洋醸造本社工場、明電舎沼津工場見学。参加者 45 名。

**電子材料薄膜講習会** (関東支部、電子材料委員会)、11 月 9~11 日、日本電機工業会館 (東京) で開催。講義 16 件 (柳井久義、難波進、中沼節、笹木和雄、沢田可信、佐伯雄造、岡本宏章、安福真良、橘篤志、長島富雄、諸隈肇、高畑重弘、美浜和弘、俣野経一、山下博典、武藤時雄氏)、参加者 65 名。

**腐食防食討論会 (第 12 回)** (防食専門委員会、中部支部ほか) 11 月 9~12 日、中部科学技術センター (名古屋) で開催。学術講演 61 件。本多技研鈴木製本所見学。

**高温化学セミナー (電熱化学委員会)** 11 月 18, 19 日電気倶楽部 (東京) で開催。講義 7 件 (向坊隆、斎藤新六、松下徹、田中良平、木村康之、田辺伊佐雄、柳橋哲夫氏)、参加者 55 名。

**溶融塩委員会 (第 32 回)** 11 月 26, 27 日、八重洲建物 (東京) で開催。研究発表 5 件、学術講演 1 件 (河村和孝氏)、特別講演 1 件 (井上啓次郎氏)。吉河マダネシウム小山工場見学。

**北陸支部講演会** 12 月 2 日、新潟大工学部 (長岡) で開催。講演 2 件 (増田美視、藤田重文氏)。

**電気化学講演会 (関西支部)** 12 月 3 日、愛媛大 (松山) で開催。講演 3 件 (吉沢四郎、石田武男、石野俊夫氏)。

**半導体材料に関する最近の諸問題シンポジウム (第 2 回)** 12 月 7 日、電気倶楽部 (東京) で開催。講演 (岡田隆、藤田宏、大和田敬之、西義雄、松倉保夫、三浦義男氏)。参加者 50 名。

**一次電池技術委員会 (第 18 回)** 12 月 22 日、中央電気クラブ (大阪) で開催。講演 2 件 (二国二郎、貝沼圭二氏)、討論。

**高純度金属委員会研究会 (第 18 回)** 12 月 22 日、電気倶楽部 (東京) で開催。講演 2 件 (石塚尚、渡辺英哉氏)、参加者 45 名。



### 異動

九州支部長森元芳氏 (三菱化成) の転任に伴ない。その後任に竹井素行氏 (熊本大学) となる。

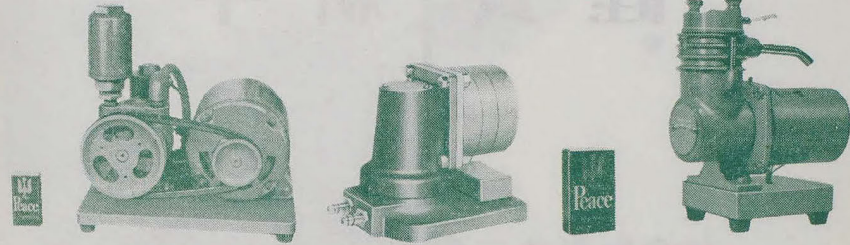
編集委員江田啓一氏逝去 謹んで哀悼の意を表します。

# 吸引と送気に

無給油式真空ポンプ

エアーポンプ

マイクロコンプレッサー



真空ポンプ (無給油式)  
 真空度 680mmHg  
 排気量 80~120ℓ/min 各種

エアーポンプ  
 風圧 1kg/cm<sup>2</sup>  
 排気量 6~12ℓ/min 各種

マイクロコンプレッサー  
 風圧 1kg/cm<sup>2</sup>  
 送気量 15~40ℓ/min 各種

営業品目：テフロンポンプ、定量ポンプ、たて型ポンプ、電磁ポンプ、各種耐酸ポンプ

**Iwaki 株式会社 イワキ**

本社・東京都千代田区神田岩本町 2 番地 55 号 TEL (254) 2938 (代)  
 工場・東京都練馬区旭町 7 0 6 TEL (939) 1196-7



電解用黒鉛陽極

黒鉛銜汞粒

レスボン製塩酸合成装置

レスボン製無水塩化水素ガス製精装置

# 日本カーボン株式会社

東京都中央区西八丁堀 2 の 2 TEL (552) 6111 (大代表)

# 第11回化学系学協会連合講演会

## 講演要旨集

(旧秋季研究発表大会)

と き 昭和40年10月9日(土)

ところ 東京大学教養学部第5本館

### 化学関係学協会連合協議会主催

安全工学協会・化学工学協会・紙パルプ技術協会・金属表面技術協会・工業火薬協会・高分子学会・色材協会・真空化学会・石油学会・繊維学会・電気化学協会・日本印刷学会・日本海水学会・日本化学会・日本ゴム協会・日本材料学会・日本写真学会・日本潤滑学会・日本燃焼研究会・日本農芸化学会・日本皮革技術協会・日本分析化学会・日本防錆技術協会・日本薬学会  
日本油化学協会・燃料協会・有機合成化学協会・窯業協会

## 化学系学協会連合講演会会場一覽

会 場	10月9日(土)	
東京大学教養学部 第5本館	午 前	午 後
A 会 場 572号室	火薬類, 防災化学, 工場廃棄物	無機化学 放射化学・原子核化学 酸・アルカリ・肥料・無機工業薬品 冶金・精錬
B 会 場 574号室	ケイ光体・写真・印刷 物理化学	分析化学 生物化学 化学教育 糖類・発酵・食品
C 会 場 573号室	電 気 化 学	特(1) 電気化学
D 会 場 592号室	高分子物理・高分子化学	プラスチック・合成繊維 繊維・パルプ
E 会 場 594号室	放射線化学 有機化学 有機合成・医薬・農薬 染料・染色	特(2) 石油・天然ガス
F 会 場 593号室	窯 業	顔料・塗料・印刷インキ

### 特別講演

1. 13時 C会場 D.A. McLean 薄膜集積回路におけるタンタルとその利用について
2. 13時 E会場 向山光昭 第4ホスホニウム塩を中間体とする新しい合成反応

座 長 一 覽

会場 時間	A 会 場		B 会 場		C 会 場	
	難波 A01~04 05~08	桂島 芳与	浜本 B01~04 05~08	野多 裕健	関外 C01~04 05~08 09~12	根島 太忍 正雄
午 前						
午 後	09~12 13~16 17~19	金沢 孝夫 米田 幸道 野田 道宏	09~12 13~16 17~20	吉野 諭一 武藤 正義 丸山 正生	特(1) 13~16 17~20 21~25	向坊 隆夫 向藤 実 山田 大十

会場 時間	D 会 場		E 会 場		F 会 場	
	D01~04 05~08 09~12	岩倉 義武 三枝 祖父江	E01~04 05~08	石川 延一 畑 正樹	F01~05 06~10 11~14	石井 淳健 浜野 健也 泉谷 徹郎
午 前	13~16 17~20 21~23	藤村 敏道 根岸 永孝 松	特(2) 09~12 13~16	大田 善英 高平 央	15~18 19~23 24~28	高岡 慶一 内田 賀長
午 後						

C 会 場 第 5 本 館 5 7 3 号 室
-------------------------------

——( 9 時から )——

[ 電 気 化 学 ]

- C 0 1 界面電気の研究(第 19 報)(京大農)○上田 静男・浦野  
信清
- C 0 2  $Tl^{3+}/Tl^{+}$ 電極反応について(東北大工)外島 忍・  
○西島 端毅・岡庭 宏
- C 0 3 塩素, 電極反応について その 1, 定電位法による研究(東北  
大工)外島 忍・○岡庭 宏
- C 0 4 パラジウム電極の酸化被膜層と塩素過電圧(横国大工)○高橋  
正雄・弘松 隆紀・峯田 英昭
- C 0 5 水銀陰極における水素およびナトリウムイオンの放電(京大工)  
○松浦 俊二・日根 文男・吉沢 四郎
- C 0 6  $PbO_2$  電極における電解酸化反応—亜硝酸の電解酸化(東工大)  
○小原 聖事・関根 太郎
- C 0 7  $NaCl-KCl$  (当モル) 熔融塩中における  $Zr^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$  の拡  
散係数について(名大工)坂倉 富良
- C 0 8 塩化物水溶液中の銅の熱電池腐食(慶大工)○永井 治男・岸  
富也・永井 隆・武井 武
- C 0 9 電気化学的連続指示電量計について(東工大)山崎 俊治・  
紀井 洵・○春山 志郎・向 正夫
- C 1 0 ホウフツ化銅浴からの電着銅の内部応力(岐阜大工・京大工)  
吉沢 四郎・日根 文男・立木 正泰・○上野 康定
- C 1 1 化学銅メッキの電気化学的研究(第 2 報) (関東学院)  
齋藤 困

- C 1 2 電気泳動によるポリスチレンの電着（日本電気）○田中 肇  
関 和二郎

——( 1 3 時から )——

特別講演 1

薄膜集積回路におけるタンタルとその化合物の利用について  
( Bell Tel. Lab ) D. A. Mc Lean

——( 1 4 時から )——

- C 1 3 ボウ硝電解による過硫酸塩製造に関する研究（その6）過酸化  
水素製造について（同志社大工・京大工）○山下 正通・窪川  
真男・日根 文男・吉沢 四郎
- C 1 4 スズのアマルガム電解製錬（東工大）向 正夫・○小浦 延  
幸
- C 1 5 塩化物熔融塩の中の白金の不動態化特性と酸素イオン、濃度と  
の関係（横国大工）○高橋 正雄・勝山 吉久・神崎 愷
- C 1 6 チタニウムの電解製錬に関する研究(1) -  $\text{CaCl}_2 - \text{TiO}_2$  系の分  
解電圧の研究 - （北大工）緑川 林造・○加藤 金二
- C 1 7 高炭素フェロクロムの酸化（慶大工）○石井 正司・吉田 哲  
郎・武井 武
- C 1 8 Fe-Ni合金電着層の性状（東工大）○戸田 崇文・大野 源  
向 正夫
- C 1 9 多層コバルト電着膜の磁性（東工大）○田中 聰・並河 建  
佐藤 実・星野 愷
- C 2 0 硫化カドミウム蒸着膜の熱処理について（横国大工）

山田 大十・○中西 和美

C 2 1 協磁性酸化鉄の時効(東工大)○今岡 保郎・佐藤 実・

星野 愷

C 2 2  $C_{0x}Fe_3 - XO_4$  の磁気特性(東工大)○熊代 幸伸・佐藤 実

星野 愷

C 2 3 磁気記録テープの磁性粉粒径と転写効果(東京電気化学)

枅原 重三・○牧野 吉明・並河 守

C 2 4 磁気記録テープの電気抵抗と静電気障害(東京電気化学)

○枅原 重三・牧野 吉明・並河 守

C 2 5 接触磁気印刷とその特性(東京電気化学)○伊藤 福蔵・太田

宗吉・並河 守

C 会場 10月9日 一 9時一

### C01 界面電気。研究 (819巻) U効果質の物の研究

京大農学部 〇上田 輝男・浦野 信彦

- 1 (1) 水銀-溶液界面の電気二重層の微分容量とU効果の関連性。
- (2) U電圧測定による電気毛管極度の決定(ecm)。特に従来不可能とされた水銀-溶液界面活性剤などのecmの正確な測定。
- 2 (1) 微分容量測定はインピーダンスブリッジを用ふ。
- (2) U電圧測定はガラス毛细管を振動子(100マイクン, 振幅20μ)で振動し, 測定は電圧を真空管ポルトメーター又はシンクロスコープで測定する。
- (3) 無機陰塩は1N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 界面活性剤はラウリルアルコールエーテル硫酸エステル類(LAEO)。
- 3 (1) LAEOの重量比10%以下の場合は, ecmを零とすれば0が約+0.5Vの同ハソクを生ず。それ以上の濃度においては, ハソクは増え脱着曲線と相対する曲線がえられる。以上の条件下U電圧-バイアス曲線は微分容量-バイアス電圧曲線と同一傾向がある。

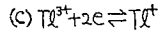
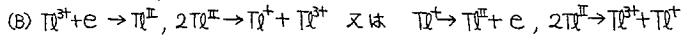
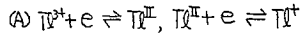
U効果の理論式 
$$I = \frac{V}{\sqrt{(R+R_0) + j\{X - 1/(\omega CA)\}}} \quad Z = R + jX$$

R<sub>0</sub>: 溶液抵抗 C: 単位面積あたりの電気二重層容量 A: 平均面積  
 $V = EP$  (V: U効果起電力, E: バイアス電圧 P: バイアレーション電極値  $P = \sqrt{2} P_{exp} \sin \omega t$ )  
 以上のIの零界はecmであり, 是こわE=0である。実際の測定例は次の如くである。  
 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>25</sub>H: -0.30V(10<sup>-3</sup>), -0.40(10<sup>-4</sup>), -0.55(10<sup>-5</sup>), -0.67(10<sup>-6</sup>) ( )内は重量比

### C02 $Tl^{3+}/Tl^{+}$ 電極反応について

(東北大工) 外島忍・西島瑞毅・岡庭宏

1. 全電極反応が  $Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^{+}$  で表わされる  $Tl^{3+}/Tl^{+}$  電極反応機構としては、次の三種が考えられる。



従来の定常法による研究からは、(A)及(B)が主張されており、まだはっきりしていない。そこで演者等は、新しい解析方法を用いたポテンシャルステップ法によって、この反応機構を研究した。

2. 電極として白金線、支持塩として1M硫酸、比較極としてSCEを用いた。まず試験電極にポテンショスタットで一定電位をかけ、その時、試験電極を流れる電流の時間変化をシンクロスコープでとらえて、初期電流と電位の関係を求めた。更にこれから、速度定数の対数と電位の関係を求めて、解析を行った。

3. 酸化方向の速度定数の対数と電位の関係は、1.10V vs. SCEあたりを屈曲点として、二本の直線となった。この結果から、屈曲点より卑の電位では  $Tl^{3+} \rightleftharpoons Tl^{2+} + e$ 、貴の電位では、 $Tl^{2+} \rightleftharpoons Tl^{+} + e$  が、それぞれ律速段階となり、反応機構としては、(A)が支持される。

又、新しい解析方法を用いたポテンシャルステップ法は、継起反応の機構説明とか速度論的研究に応用できるものと思われる。

### C03 塩素電極反応について (その1) 定電位法による研究

(東北大工) 外島忍・岡庭宏

1. 塩素電極反応の速度論的取扱には、Chang & Wick, Frumkin & Jedoradse が行った回転白金電極を用いて得られる陰分極電位-電流曲線を解析する定常法によるものと、Mayell & Langer が行った、非可逆波と1つの陽分極電位-時間曲線を解析した定電流法によるものがある。本研究は、演者らによって提案した定電位法により得られる陽分極電流-時間曲線を解析して、速度論的パラメータを求め、従来のものと比較・検討する。

2. 試薬は、全て特級のもので、支持電解質として1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、被酸化物質として50mM HClを用いた。電解液の溶存酸素はN<sub>2</sub>-ガスで追い出した。電極は、試験極の一端をガラス管に封入した平滑線状白金(電極面積  $5 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ )、対極に渦状の白金線を用いた。試験極と比較極(SCE)とは、Luggin Capillaryで接続した。電解槽は通常、H型のものを用いた。定電位装置は、自作のもので、応答速度  $10^{-3} \text{sec.}$ 、電位精度  $0.1 \text{mV}$  のものである。電流-時間曲線は、岩崎通信機製の前置増幅器を組合せたシンクロスコープにより観測した。高. 感度は  $1 \text{mV/cm}$ 、掃引時間  $100 \text{msec/cm}$ 。実験は25°Cに恒温槽中で行った。

3. 得られた速度論的パラメータの値は次の通りである。標準速度定数  $k_s = 1.06 \pm 0.07 \times 10^{-3} \text{cm/sec.}$ 、 $\alpha n_a = 0.36$ 、 $(1-\alpha)n_a = 0.65$  となるので、陰分極方向の通過係数  $\alpha = 0.65$ 、陽分極方向を  $1-\alpha = 0.65$ 、律速過程に含まれる電子数  $n_a = 1$ 、formal potential  $E'_0 = 1.210 \pm 0.003 \text{ Volt vs SCE}$ 。以上より、塩素電極反応の律速過程は一電子反応であるが、その反応機構は心ならずも、 $E'_0$ と塩素の可逆電位とが約100mVをずれて、今後、研究がなされる。

### 004 パラジウム電極の酸化被膜層と塩素過電圧

(横国大工) ○高橋正雄・弘松隆紀・岸田英昭

1. 白金の塩素電極は還元状態では非常に可逆性がよいが、PtO<sub>2</sub>といわれている表面状態になると0.7Vと過電圧が高いという不可逆性を示す。この状態を回復させるには電極の還元が必要で、その還元電位は溶液のpH、Cl<sup>-</sup>濃度で影響されるH<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>の関係する還元反応である。pH、pCl<sup>-</sup>に対しともに-120mVに近い依存性を示している。(オノ研報、1964年、電化協会第32回大会、1965年4月) 白金の酸化層は1分子層に近いもので、これをbulkyな酸化物として扱うには難があるが、PdはPdO、PdO<sub>2</sub>、PdO<sub>3</sub>の3種の酸化物が陽極酸化で相当の厚さに生成するので研究対象として適当であり、Pdの塩素電極反応を検討してみた。

2. Pd線を電極とし、その塩素電極反応を0.6V・min<sup>-1</sup>の電位走査法によりX軸-Y軸記録計に分極特性を自記させて測定した。塩素過電圧の変化、還元電位の溶液のpH、pCl<sup>-</sup>依存性を中心に測定を行った。酸性、中性のCl<sup>-</sup>溶液中の塩素発生中の電位はPdO<sub>3</sub>の生成には至らないので、Cl<sup>-</sup>を含まない溶液中でPdO<sub>3</sub>にまで酸化した電極について測定した。

3. PdO<sub>2</sub>の塩素過電圧は非常に小さいが、PdO<sub>3</sub>に酸化されると約0.5V以上も大きくなる。塩素発生中の電位でPdO<sub>2</sub>がPdO<sub>3</sub>に酸化され、過電圧が次第に上昇するPtと同様の現象はpH9以上の溶液で現われる。PdO<sub>3</sub>を過電圧の低いPdO<sub>2</sub>に還元する反応はPdO<sub>3</sub>+2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>→PdO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Oの平衡電位ではおこなわず、還元電位のpH、pCl<sup>-</sup>依存性が-180mVに近いことなどから、PdO<sub>3</sub>+6H<sup>+</sup>+6Cl<sup>-</sup>+2e<sup>-</sup>→PdCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>+3H<sub>2</sub>Oの反応と見做し、過電圧の大きいPdO<sub>3</sub>はPdCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>→PdO<sub>2</sub>と過電圧の小さいパラジウム電極になるものと考えられる。

### 005 水銀陰極における水素およびナトリウムイオンの放電

(京大工) ○松浦俊二(現徳山曹達)・日根文男・吉澤四郎

1. 食塩電解における陰極反応におよぼす各種イオンの影響。ことにMg<sup>2+</sup>の異常性について明かにしようとした。

2. 測定にはcurrent interrupterを用いた。

3. その結果、次の5項が明かとなった：

(i) Fe<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、およびMg<sup>2+</sup>は清浄なアマルガム面に対しては、単独で存在する限り、ほとんどナトリウムイオンの放電反応に影響を及ぼさない。

(ii) V<sup>6+</sup>、Cr<sup>3+</sup>は単独でもアマルガム表面から水素を発生させる。

(iii) Fe<sup>3+</sup>とMg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>とCa<sup>2+</sup>、あるいはFe<sup>3+</sup>とCr<sup>3+</sup>等の共存はアマルガム表面から水素を発生させる。

(iv) (i)および(ii)における水素発生の経過は、稀塩酸中で水銀表面から水素の発生する経過とは異っている。前者では解汞反応に後続して水素発生が起るものと考えられる。

(v) Mg<sup>2+</sup>の影響は清浄なアマルガム面においては認められず、長時間電解を継続してはじめて現れる。これはマグネシウム水酸化物の特殊な作用によるものと考えられる。Fe<sup>3+</sup>についてはこのようなことはない。

### C06 PbO<sub>2</sub> 電極における電解酸化反応 — 亜硝酸の電解酸化

(東工大) 小原聖事 関根太郎

1. 演者はこれまでに PbO<sub>2</sub> の電着機構を明らかにし、その機構を考慮に入れて PbO<sub>2</sub> 電極における二、三の陽極酸化反応の機構をも解析し、PbO<sub>2</sub> 電極が単なる陽電位を与えるだけの材料にとどまらず、それ自体のもつ化学酸化剤的性質が電極反応に関与する場合もあることを述べた。本報では亜硝酸の陽極酸化の例をとりあげ、その機構を論ずる。

2. 回転微小 PbO<sub>2</sub> 電極、ポーラログラフを用い亜硝酸の電流対電位曲線を測定し、亜硝酸の濃度、pH、電極回転数、温度らの影響をみた。(Pt 電極についても同様測定した。) PbO<sub>2</sub> と亜硝酸との化学反応、PbO<sub>2</sub> 電極における亜硝酸の定電位電解もあわせて行った。

3. 亜硝酸の酸化波は PbO<sub>2</sub>、Pt ใดがれの陽極を用いても pH 依存性があり、pH > 4 では pH 増大に伴い波高を減じ、pH > 7 では酸化波を与えない。したがってここでは被酸化体を遊離の亜硝酸と考へた。この限界電流に対する亜硝酸の濃度、電極回転数、温度らの影響から酸化波は拡散律速電流であろうと推定された。PbO<sub>2</sub> 電極における亜硝酸の酸化波の電位的な関係をみると、中性付近では Pt 電極でのそれと大体一致するので、この時は亜硝酸の電気化学的酸化であろうと思われる。一方強酸性中では Pt 電極での酸化波よりさらに貴な電位に酸化波がみられ、その電位はむしろ PbO<sub>2</sub> 電極における Pb<sup>2+</sup> の PbO<sub>2</sub> への酸化電位に近い。また別の実験により強酸性中では  $HNO_2 + PbO_2 + 2H^+ \rightarrow HNO_3 + Pb^{2+} + H_2O$  なる化学反応が起るのが認められ、この事実を考へあわせれば、上記の電極反応においてはこの化学反応が先行し、生成 Pb<sup>2+</sup> の電気化学的再酸化が後続するものとするのが妥当かと思われる。

### C07 NaCl-KCl (当モル) 熔融塩中における Zr<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup> の拡散係数について

(名大工) 坂倉富良

1. NaCl-KCl 熔融塩中における Zr, Hf, U 等遷移金属の電析溶出機構の研究を進めて居るが、本研究はその一端として電極反応に極めて関係深い拡散係数及びその活性化エネルギーを求め、Stokes-Einstein の式より求めた計算値と比較検討を行った。

2. Chronopotentiometry により遷移時間を測定し拡散係数を求めた。即ち  $D = \frac{1}{4} \frac{Q^2}{n^2 F^2 C^2 t^3}$  により、ここで  $t$ : 遷移時間 (sec),  $C$ : 母液濃度 (mol/cc),  $D$ : 拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec),  $i_0$ : 電流密度 (Amp/cm<sup>2</sup>),  $n$ : イオンの価数とす。熔融塩は NaCl-KCl (1:1) を用い、測定温度範囲 700~700°C, 溶質の濃度 0.5~4.5 wt%, Zr<sup>2+</sup> の測定には陰極に W, 陽極に Zr を用い、照合極には塩化銀電極を使用し精製水素ガスで完全に Zr<sup>2+</sup> として測定した。Zr<sup>4+</sup> の測定は陰極に W, 陽極に原子炉板カーボンを使用、照合極として塩素電極を用い塩素ガスで完全に Zr<sup>4+</sup> として測定した。遷移時間はいさゝか範囲でシンクロスコープにてオシロイドカメラに取り戻し判定より求めた。

3. 遷移時間より各温度各濃度における拡散係数を求め、 $\log D - 1/T$  の直線関係より  $D_0$  及び活性化エネルギーを求めた。即ち  $D_{Zr^{2+}} = (5.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \exp \left[ \frac{-11000 \pm 200}{RT} \right]$ ,  $D_{Zr^{4+}} = (6.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \exp \left[ \frac{-17200 \pm 200}{RT} \right]$  なる結果を得た。又 Stokes-Einstein の式 ( $D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$ , ここで粘性係数  $\eta = 1.2 CP$ , イオン半径  $r_{Zr^{2+}} = 1.11 \text{ \AA}$ ,  $r_{Zr^{4+}} = 0.79 \text{ \AA}$  とす) から計算した値と本実験値とを比較すると Zr<sup>2+</sup> については  $7.593 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , Zr<sup>4+</sup> については  $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  となり、Stokes-Einstein の計算値より相当偏倚して居り、これは熔融塩溶液中でのイオンの静電的相互作用に起因する結果と考へらる。但し比較値は 800°C の結果を示す。

### C08 塩化物水溶液中の銅の熱電池腐食

(慶大工) 永井 治男, 岸 富也, 永井 隆, 武井 武

1. 銅の熱電池腐食の基礎的研究として、塩化物水溶液中の定常状態の銅電極について、その熱電池腐食の挙動を明らかにした。

2. 先づ、熱電池の基礎的性質として、各種pH、各種塩素イオン濃度の緩衝溶液(空気溶存)中での銅の自然電極電位の定常値の温度依存性と20~85°Cの範囲で調べた。

さらにこれらの結果に基づいて、pH2のClark-Lubs緩衝溶液を用いて、高温極と85°C、低温極と20°Cとし、模型的な熱電池と作成して、熱電池を短絡した場合の両極の分極電位、熱電池電流などと測定し、さらに高温極より溶出する銅量と実測し、同温度の自然腐食量と比較検討した。

3. 銅の自然電極電位の温度係数は、腐食により生成される才1銅イオンが、塩化物水溶液中でCuCl<sub>2</sub>として安定な領域では負であり、Cu<sup>+</sup>(またはCu<sub>2</sub>O)として安定な領域では正であることが明らかとなった。また、CuCl<sub>2</sub>の安定な領域では塩素イオン濃度(0.05~1.0M)の増加と共に自然電極電位の温度係数の絶対値は増加する。

自然電極電位の温度係数の負となる領域にある溶液としてpH2のClark-Lubs緩衝溶液を用いた場合、アノードとなる熱電池高温極は熱電池電流によってその腐食が促進され、この熱電池電流による腐食は同温度の自然腐食とほぼ同程度の大きさとなることと認められた。

### C09 電気化学的連続指示電量計の原理

(東工大) 山崎 俊治・松井 洋・春山 忠郎・何正 夫

1. 比抵抗の木炭の金属の細線あるいは蒸着膜よりなる電極に銅などの金属を電着する。この電極体電極の電算率は大きくなる。この電算率は蒸着物および電着物の電算率の和に比例するが、電着物の電算率は電着電流量に比例する。ゆえに電算率を測定することにより透過電流量と連続的に測定、記録することが出来る。さらにこの電量計の感度(電算率変化/透過電流量)は、電極の形状(おもに長さ)により決まるが、感度を高めることにより、小信号電流の積分値を記憶する素子を用いることも出来る。

2. 電極の長さ、感度の低いものには白金線、中庸のものには金蒸着膜、感度の高いものには酸化銅膜を用いた。電解液として硫酸酸性硫酸銅溶液、硼酸銅溶液を用いた。電着時の電極の抵抗(電算率)は、E型グリッドを用いた炭素により検出、記録した。

3. 感度の低いものには、広い電流密度範囲において、電算率変化の理論特性の80~90%の勾配をその直線(電算率-透過電流量)が得られた。感度の高いものには、その勾配は理論特性から低減しているが、そのいくつかの原因が検討された。

### O10 ホウフツ化銅浴からの電着銅の内部応力

(京大工) 吉澤四郎・日根文男 (岐阜大工) 立木正泰 O 上野康定

1. ホウフツ化銅浴からの電着銅の内部応力は、ワット浴からの電着ニッケルの内部応力にくらべると数分の一以下である。しかし、フロント配線用銅ハクの製造にこの浴を用いるときには、このように小さい応力値も問題となり、ハクの変形、湾曲の原因となる。本研究においては、電解諸条件と応力値との関係を求め、応力に影響を与える要因を解明することを目的とした。

2. 比較的低い応力値の測定を可能にするため、Brenner-Senderoff形のSpiral Contractometerの指針とギヤーによる測角機構を光テコ法に改良して、電解中の応力値を測定した。陰極は350°Cにおいて焼戻した銅ラセンを使用した。浴の銅濃度は4Nおよび2Nとした。浴の経時変化は応力値に著しく影響するので、すべての測定は新しく調整した浴のみを用いた。測定前、浴中にアルコンカスを通じて他の溶存カスを除き、pH、電流密度、浴温に対して応力値を測定した。

3. 銅濃度4N浴からの電着応力は、100 Kg/cm<sup>2</sup>またはそれ以下であり、低電流密度では圧縮応力である。2N浴からの電着応力は引張応力であり、浴のpHの増大するにしたがって応力値はほぼ直線的に減少することがわかった。しかし、一部に例外も認められた。応力値の斜率と(RT)<sup>-1</sup>との間には30-70°Cの範囲で直線関係が認められた。この傾斜は同一電流密度ではpHに無関係に一定である。また、電流密度が低下すると傾斜の増大が認められた。

### O11 化学銅メッキの電気化学的研究(第2報) 局部分極曲線および外部分極曲線に及ぼす諸条件の影響

(横浜国大工) 斎藤 伸

1. 前報に報告したように、アルカリ性ホルマリン還元剤とする化学銅メッキの反応は、金属の腐食反応と同様に局部分極モデルにより説明される。電気メッキと異なり、化学メッキでは、溶液組成、条件の変化はそのまゝ、局部分極反応には局部分極反応に影響し、混成電位での交換電流密度に変化をみせる。

いろいろな条件が局部分極曲線およびこれらの合成とこれの結果である外部分極曲線に及ぼす影響をしらべ、同時に添加剤の作用機構を明らかにすべく実験を行なった。

2. E-I曲線はPotentio-kinetic法により求めた。局部分極曲線の測定にはPt上に電気銅メッキしたものと同標準銅電極として用い、外部分極曲線の測定にはPt上に試溶液により化学銅メッキしたものを電極とした。銅イオンの錯化剤には酒石酸塩を用い、ホルマリン供給源として粉末状のパラホルムアルデヒドを用いた。緩衝剤としては炭酸ナトリウムを加えた。

3. 局部分極反応はpHによりいちじるしい影響を受ける。局部分極反応は銅-酒石酸錯イオンCu(OH)<sub>2</sub>(Tart)<sup>2-</sup>からの直接放電反応と推定された。

外部分極曲線は、別に理想化された条件で求められた局部分極曲線からの予想とは一致するが、一般に両者の単純合成の結果とは異なる。

添加剤としてチオ尿素、KCN、ヘキサミン、EDTAなどの効果についてしらべ、前者はアノード反応、ヘキサミンはカソード反応に顕著な影響をみせることを認められた。

### 012 電気泳動によるポリスチレンの電着

(日本電気) 関和二郎・田中肇

1. 非水溶性プラスチックを電気泳動で金属表面にデポジットさせ、保護被膜を形成した研究である。まず電気泳性の優れたポリスチレンを絶縁性有機溶剤を用いてゾルとし、被膜形成に成功した。

2. ポリスチレンをトルエンに溶解させ、そ水に分散剤として $n$ -ヘキサンを加えサスペンション化した。得られたゾルに2本の電極板を挿入し直流の電圧を負荷した結果、正に帯電したポリスチレン粒子は陰極板側に移動し板の上に透明な被膜を形成した。この際各種濃度のゾルについても電着形成を行った。なお整流器としては1200Vまでの電圧を取り出せるものを用いた。

3. 文献としてはI E C 10月号(1957)にケロシンを分散剤とした方法があるが、この方法では適切なゾルが得られなかった。本調査では約1%のトルエン溶液に分散剤として1.2%の $n$ -ヘキサンを加えた時の被膜状態が良かった。又 $n$ -ヘプタンを用いても同様の結果を得た。なおコロイド溶液中に可塑剤として、オクタルフタレート(約0.5%添加した場合)被膜の性質に可塑剤の効果が表われた。膜厚は時間と電圧の函数で時間と電圧は増加した。良い被膜を得るには樹脂の選択、分散剤の純度等については未だ検討の必要がある。電極に用いた金属板は銅、アルミ、ステンレス等何れでも良く陰極板の材質の影響は殆んど認められなかった。正の電荷をもつ粒子が負の電極にデポジットし、被膜を作る過程として、陰極から放出される電子がイオンと同じ役割を果たすものと思われる。

### 013 水素電解による過硫酸塩製造に関する研究(その6)

過酸化水素製造についての化学工学的検討

(京大工) 吉澤四郎、白根文男 (同社大工) 窪川真男、山下正通

1. 水銀法水素電解による生成過硫酸の蒸溜ならびに蒸溜過酸化水素の精溜を化学工学的に検討する目的で、その基礎的研究を行った。すなわち、過酸化水素の収率と増子ための蒸溜方法と、希薄過酸化水素溶液の精溜方法を基礎的に検討した。

2. 電解生成過硫酸の蒸溜に際しては低温減圧蒸溜法を採用し、しかも、母液(過硫酸)と生成過酸化水素の再溶解に及ぶ自己分解を防ぐために、原理的にはフラッシュ蒸溜(平衡蒸溜)と行ない速かに加水分解を行なうことにした。つぎに、塔式減圧精溜装置を用いて希薄過酸化水素溶液の回分式精溜を行ない、理論的回収率と比較検討した。その他、精溜条件を把握するため、改良型Othmer気液平衡測定装置を用いて母液の蒸溜特性を求めた。

3. 電解生成過硫酸溶液と酸液揮発反応により過酸化水素とするには、硫酸溶液の飛沫同伴および生成過酸化水素の分解をできるだけ抑える必要がある。その条件として蒸溜温度60°C以下、圧力40 mmHg程度とし、容易に過酸化水素と母液室から分離し得た。しかし、この条件で蒸溜した過酸化水素溶液は希薄であるのでさらに精溜する必要と認められた。精溜に際しては理論的回収率は非常によくある筈であるが、実際には精溜中に過酸化水素の分解が認められるので回収率も低下した。その他、母液の特性として、 $H_2O_2 - H_2O$  2成分系 $\mu$ hring線図と求め蒸気圧と沸騰の関係とを把握し、さらに、一定蒸気圧下における $H_2O_2$ の全濃度域に及ぶ気液平衡曲線をMargules式を用いて求めた。

### C14 スズのアマルガム電解製錬

(東工大) 向 正夫・山浦延幸

1. 筆者らは国産の低品位スズ鉱石より高純度スズの製造を目的として、アルカリバイ焼-アマルガム電解抽出-電解分離の3工程よりなるアマルガム電解製錬を提案するが、この報告はアマルガム電解抽出の工程に関するものである。
2. 不溶性陽極としてステンレスを用い、塩基性スズ塩溶液を電解して陰極水銀をスズアマルガムとする電解抽出の操作において、電解液のスズ塩濃度、塩基度を変化させつつ電流密度、電解温度、陰極水銀のカキマゼなどの電流効率に及ぼす影響、さらにアマルガム中のスズ濃度許容限界などを検討し、ついで水銀陰極の電解電位を精査して  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  の放電電位、アマルガム化にさいする電位の規制などの解析を試みた。
3. スズをアマルガム中に抽出する電流効率から電解液組成は  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  濃度が大きいほど、 $\text{NaOH}$  濃度が小さいほどよりが、原鉱石アルカリバイ焼の工程との結合や電解液としての安定性から考慮すると  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  84 g/l,  $\text{NaOH}$  5% 程度の液組成が望ましいこと、電解条件は電流密度 14 mA 附近、温度 60~70°C がよいこと、陰極水銀のカキマゼは特に必要でなく、180 rpm 以上ではむしろ有害なこと、またスズのアマルガム化濃度は飽和溶解度近くまで許容されることなどが明らかとなった。上記の電解において陰極電位は  $E_{\text{calc.}} -1.2 \sim -1.7 \text{V}$  でスズのアマルガム化反応は順調であるが、 $E_{\text{calc.}} -1.75 \text{V}$  より卑ではナトリウムアマルガムも生成することが明らかとなった。またスズのアマルガム化反応と並行して  $\text{H}^+$  の放電も認められた。

### C15 塩化物溶融塩の中の白金の不働態化特性と酸素イオン濃度との関係

(横国大工) 高橋正雄・勝山吉久・神崎愷

1. 陰イオンはすべて  $\text{Cl}^-$  である塩化物溶融塩の中でも 600°C を越えなければ、白金は単独溶解について  $\text{PtO}$  被膜を生成して不働態化する。この現象は塩化物溶融塩の中に存在する  $10^{-6} \sim 10^{-8}$  イオン分率の不純物の  $\text{O}^{2-}$  によるもので、 $\text{BaO}$  などよく溶ける酸化物を添加して  $\text{O}^{2-}$  濃度を上げれば著しく小さい溶出電流密度で  $\text{PtO}$  被膜が生成して、溶解を停止し不働態化を示すようになる。しかし、 $\text{O}^{2-}$  濃度を上げ塩基性を高めていくと、 $\text{PtO}$  の溶解停止よりさらに電位を上げた場合に、別な白金の溶解および停止過程が二つ現れ、白金の3個および4個の酸化物イオンとしての溶出と考えられる。(10回秋研、1964年11月、電化協会第22回大会、1965年増) これらの興味ある定性的な現象を酸素イオン濃度との定量的説明を目的として究明した。
2.  $[\text{LiCl}(43.9 \text{ wt. \%}), \text{KCl}]$  (共晶) 溶融塩に酸化物  $\text{BaO}$  ( $10^{-5} \sim 10^{-3}$  モル分率)、400°C、アルゴン気流中で白金の溶出・不働態化特性と分極特性の測定を行った。これは  $0.6 \text{ V} \cdot \text{min}^{-1}$  の電位走査法により X 軸-Y 軸記録計に自記させて行った。 $\text{O}^{2-}$  濃度は、これに対応する電位を示すとされている  $\text{UO}_2$  電極を測定浴に浸り、この電位と添加  $\text{BaO}$  濃度との対応をも検討し求めた。
3.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (0.1 モル分率)  $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  基準で、+0.1 V で  $\text{O}_2$  発生、+0.65 V で  $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{PtO}$ , +1.1 V で  $\text{PtO} \rightarrow \text{PtO}_2$ , +1.65 V で  $\text{Pt}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{PtO}_3^{2-}$ , 2 V で塩素の発生となる。 $\text{O}_2$  発生と  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PtO}_3^{2-}$  溶出電流は  $\text{O}^{2-}$  濃度に比例して大きくなり、 $\text{UO}_2$  電極電位は  $\text{BaO}$  の  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  モル分率の範囲において  $\text{Log} [\text{BaO}]$  と直線関係にあり、 $\text{UO}_2 \sim \text{U}_3\text{O}_8$  の酸化還元電位といわれているがこれに近い結果が得られ pO<sub>2</sub> 測定極として有望であることが確認された。

### C16 チタニウムの電解製錬に関する研究(才1報)

—CaCl<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系の分解電圧の研究—

(北大工) 緑川林造・加藤金二

1. チタニウムの電解製錬法の一環として、塩化カルシウム、一酸化チタニウム系溶融塩に溶解する基礎的研究を行った。この種の混合溶融塩によるチタニウムの電解製錬に関しては既に若干の研究報告がみられるが、詳細については不明な点が多くない。そこで筆者等は先づこの種溶融塩における酸化チタニウムの分解電圧と調査する目的で電流-電圧曲線の測定を行った。

2. 測定は三極法により、アルゴン気流中で行った。電極は黒鉛であって、測定温度は800~900°Cである。

3. 電流対電圧曲線から求めた純塩化カルシウム溶融塩の分解電圧は、800°Cにおいて2.80~2.96 Vであった。またこれにTiO<sub>2</sub>を飽和させた溶融塩の電流対電圧曲線から求めたTiO<sub>2</sub>の分解電圧は800~900°Cにおいては2.18~2.04であった。

### C17 高炭素フェロクロムの酸化

(慶大工) 石井正司・吉田哲郎・武井武

1. 高炭素フェロクロムから固相反応を利用して脱炭を行う際脱炭反応を効率良く行う為には、原料の酸化機構、酸化条件を知ることが重要である。高炭素フェロクロムを酸化した場合の酸化機構についての研究はあまり発表されていない。そこで今回は、高炭素フェロクロムの酸化機構と明らかにすることを目的として行った。研究結果について報告する。

2. 試料としてはほぼフェロクロムカーバイド(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>の単相である-270,+300メッシュ高炭素フェロクロム粉末(ボールミル粉碎, C=8.77%)を主として用いた。試料をアルゴン-水蒸気系, 水素-水蒸気系, 乾燥空気系中に於て700°C~1250°Cの温度範囲で、それぞれ一定時間酸化した後、X線解析, 顕微鏡観察を行った。なお試料酸化中の重量変化を熱天秤を用いて追跡した。

3. アルゴン-水蒸気系中で試料は、徐々に酸化されて増量するが、X線解析の結果主要反応生成物は(Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>および(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることから、脱炭と酸化が同時に起っていることが考えられる。一方水素-水蒸気系中でも、アルゴン-水蒸気系とはほぼ同様の経過をたどり、主要反応生成物は(Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>および(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。

乾燥空気系中では、試料は800°C以上から目立った酸化増量を示す。950°Cおよび1100°Cで酸化した後の粒子は、カーバイド相のまわりが酸化物被膜でおおわれており、カーバイド相と酸化物相は明確な境界を持つ。低温および高温酸化では酸化物被膜の様相が異なることが顕微鏡観察の結果明らかとなった。

### C18 鉄-ニッケル合金電着層の性状

(東工大) 〇戸田 崇文・大野 隼・向 正夫

1. 過去の報告にわたって電子計算機の高速度記憶素子として実用し得るパーマロイ薄膜と電着する電解液組成、電解条件、電解槽構造について検討した結果を述べたが、今回はどのようにして得られた薄膜の性状や金相組織、さらにそれらの磁気特性への異常などを明らかにした。

2. 前報と同じ液組成、電解条件で、0.2mm 径の硬鋼線表面に電着させた Fe: Ni = 20 : 80 のパーマロイ薄膜電着層を金属顕微鏡、電子顕微鏡により観察し、素地の熱処理、表面処理、膜厚 (5000 Å ~ 1 μ), 結晶粒度、均一性、表面状態ほか磁気諸特性にどのように異常するのを検討した。

3. 市販細線材表面には深さ、中 1 μ 以下、無数の疵や条痕が存在するから、これに 1 μ 以下の電着薄膜を均一厚く平滑表面となるように形成させることは困難であり、またそのダイス引き加工による内部歪は電着素地として不適当であること、電着初期と電着後期とは合金組成、結晶粒度が同一様でないこと、これらは電流分布によってある程度調節可能であること、電着表面状態によって磁気特性がいろいろ異なることなどが明らかとなったので、素線を 300 °C で焼鈍し、ついで 1 μ 程度の光沢鋼めっき処理によって素地面を平均平滑化し、ついで磁性合金連続電着にさいする電流分布の設計によってほぼ均一組成、粒度、平滑表面の厚さ約 7000 Å の磁性合金電着薄膜を形成させることに成功し、その磁気特性は抵抗  $H_c \approx 1.25 \text{ Oe}$ , 角型比  $B_r/B_s \approx 1$ ,  $H_c/H_k \approx 0.8$  などが得られた。

### C19 多層コバルト電着膜の磁性

(東工大) 〇田中 聡・並河 建・佐藤 実・星野 愷

1. 磁性金属の薄膜のうち、コバルトを主体とした磁気的に hard なものは、音声などの磁気記録用の媒体として用いられる。現在では、この目的のために酸化鉄を塗布したテープおよびシートが汎用されているが、記録密度を向上させるためには磁性鉄の密度の大きい金属状の記録体が有利である。筆者らはかねてより磁性金属薄膜の研究を行なっているが、保磁力、記録特性などの面では膜厚が小さい方が好ましいのに対し、出力の面では厚みは大きいほど有利である。そこで膜厚の小さい層を何層が重ねて磁気特性の面では薄い膜の性質を有しながら、かつ大きい出力の得られる磁性膜を作ろうと試みた。

2. 基板としては 0.1mm 厚の圧延鋼板を圧延方向にバフ研削したものをを用い、電着浴は硫酸コバルトの単純浴およびこれに種々の添加剤を加えたものをを用いた。膜の構造は基板のエピコバルトおよび中間層としての銅を交互に電着したもので、コバルトの各層の膜厚、コバルトの全厚、銅の各層の厚さおよび膜全体の厚さなどを変えて磁気特性がどのように変化するかを調べた。

3. 中間層の銅の膜厚をあまり小さくすると、コバルトの各層の磁性の分離が悪くなり、薄い膜を重ねたことの効果が失われる。又単純浴からの電着では、コバルト各層の厚さが薄い範囲で保磁力の膜厚依存性があるが、厚くなると変化がなくなり、したがって、多層に重ねることの意味が薄くなる。

### C20 硫化カドミウム蒸着膜の熱処理について

(梅渡国大工) 山田六十〇 中西和美

1. 硫化カドミウムは真空蒸着法によって比較的高純度の薄膜として得ることが出来るが、体積に対し大きな割合を占める表面の不安定性が蒸着薄膜の特性の不安定な因子の一つとなっている。本研究ではこの薄膜に熱処理を行ない、その特性の変化をしらべた。

2. 蒸着源の硫化カドミウムは非晶質ならびに多結晶のものを用いた。試料薄膜は蒸着源試料を石英のつぼにとり、これを  $2 \sim 3 \times 10^{-5}$  mmHg の窒素気流中でラングステン線を加熱熱源として用い、蒸着させ雲母板上に作成した。蒸着膜の熱処理は真空中で薄膜作成直後行なった。

3. 蒸着源が多結晶の場合、得られた膜の比抵抗値は蒸着源が非晶質の場合より大きい。また膜厚の増大に伴い比抵抗値は一定になるが、この一定値を示す膜厚は蒸着源の非晶質、多結晶によって差異が認められた。

得られた蒸着薄膜について  $50^\circ, 100^\circ$  ならびに  $150^\circ\text{C}$  で 0 ~ 60 分間熱処理を行ない、加熱冷却に伴う電気伝導度を測ったところ  $100^\circ\text{C}$  以下のまわめて短い時間の熱処理により電気伝導度の加熱冷却曲線に再現性のあることがわかった。

### C21 強磁性酸化鉄の時効

(東工大理工) 今岡保郎, 佐藤実, 星野愷

強磁性酸化鉄  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は磁気記録材料として用いられる。  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  固溶体は磁気特性に特異な挙動を示し、ことに保磁力の経時変化(時効)が顕著である。筆者らはこの問題をとりあげ、これまでに種々の出発原料からなる  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  固溶体の保磁力を実験的に検討してきた。本研究はその一環をなすもので異種元素の固溶効果が生ずる保磁力に及ぼす影響、ならびに酸化還元の前処理の効果などを中心に実験結果を報告する。

供試酸化鉄は針状(N), 立方体状(C), 粒状(G)のほか共沈法で  $\text{Co}^{2+}$  を若干量固溶させた酸化鉄(CC)を用いた。固溶体は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  よりはじめて空気中の後酸化法を用い、磁気特性は従来通り衝撃検流計による引抜き法である。

立方体状(C)はそのまま酸化したのでは保磁力の異常を示さないが、一度  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  化しついで還元して  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  とする処理を施してやるとわずかに異常増加を示すようになる。試料(CC)はそのままでは(C)と同様異常性も示さないが、一たん  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  化すると(C)と同様に異常性をあらわす。これらの実験結果を基礎に時効の原因、保磁力の増加に対する考え方を検討する。

## 022 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の磁気特性

(東工大理工) ○熊代幸伸・佐藤寛・星野愷

半導体特性と磁気特性とがよくわかっている $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の固溶体 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ について、前回では半導体特性について述べたが、今回は磁気特性について報告する。

試料は前回と同様に共沈法で得た。硫酸コバルトと硫酸ホウ鉄の混合水溶液を水酸化ナトリウム液に入れ、硝酸カリウムを加えて加熱酸化し、粉末試料を得た。これを成型し、焼成には窒素、酸素などのふん囲気を用い、各々の場合の磁気特性を比較検討した。

測定磁気特性としては保磁力 $H_c$ 、飽和磁化 $I_m$ 、残留磁化 $I_r$ などに及ぼす組成 $x$ の影響を検討した。同じ $x$ について比較すると、酸素ふん囲気は窒素ふん囲気よりも $H_c$ を増加させ、 $I_m$ と $I_r$ には逆に減少がみられた。これより酸素分圧は焼成試料中の空位濃度を左右し、 $H_c$ は空位濃度ならびにコバルト置換量 $x$ との関係で決まると解釈される。また焼結試料をボールミルで粉碎し $H_c$ 、 $I_m$ 、 $I_r$ を測定し、もとの粉末試料と比較した。

\* 電気化学協会第32回大会講演(昭和40年4月15日)

## 023 磁気記録テープの磁性粉粒径と転写効果

(東京電気化学工業株式会社) 橋原重三・○牧野吉明・並河 守

1. 筆者らは前報までに微細な針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた高密度磁気記録テープの諸特性について報告した。すなわち磁気記録体針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒径と現用の大きさ(長径約 $1\mu$ )よりさらに微細化(長径約 $0.3\mu$ まで)してみると、保磁力と塗膜中の磁性粉含有量が増大し、 $S/N$ および短波長記録特性は著しく向上する。しかし粒径の減少とともにSuper Paramagnetic)の状態に近づくため外部の微小磁界の影響を受け易くなりいわゆる転写効果が増大することが懸念される。本報ではこの転写効果と磁性粉粒径との関係を実験的に検討することと目的とした。

2. 種々の大きさ、形状比を有する針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を試作し、その保磁力を測定した。つぎにそれらを用いて常法により磁気録音テープを製造し、BSS録音テープ試験法による転写効果と測定し、磁性粉の諸特性との関係を検討した。また常温より約 $200^\circ\text{C}$ の各温度でヒステリシス曲線と測定できる加熱装置つきBHトレーサーを試作し、各試料の磁気特性の温度依存性を測定し、それと転写効果との関係を考察した。

3. 本実験の範囲内では粒径約 $0.5\mu$ で保磁力が最大となり、それ以上小さくしても保磁力は逆に減少することが分った。また転写量を少なくするためには、従来一般に考えられているように保磁力のみを大きくしても効果が少なく、むしろ磁性粉の大きさと形状比を適当に調節する必要があることが分った。また各試料の磁気的特性の温度特性と転写効果との間にある相関性を確認することができた。

## 024 磁気記録テープの電気抵抗と静電気障害

(東京電気化学工業株式会社)の橋原重三・牧野吉明・並河 守

1. 針状 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を用いた磁気記録テープは録音、録画、および電子計算機の記憶装置用として汎用されているが、いずれの場合もテープを走行させながら記録再生が行なわれるため、ヘッドおよびガイドロールなどとの接触摩擦により静電気が発生し、その帯電量がある限度を超えると雑音、ドロップアウト、および走行不安定などの障害の原因となることが多い。これを防止するには磁性膜の電気抵抗となるべく小さくすることが望ましい。本研究ではその電気抵抗に影響をおよぼすと考えられる種々の要因について実験的に検討、考察することを目的とした。

2. 各種の電気抵抗値を有する電子計算機用テープとテープハンドラーにかき、種々の速度で走行させ、走行速度と帯電量の関係を測定した。つぎに磁性粉の電気抵抗と知らため内径6mm、長さ6cmのガラス管に $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を充填し粉末状態での電気抵抗と測定した。さらに磁性粉の含有量、分散状態、磁気向方配列処理と磁性膜の電気抵抗の関係を実測した。

3. 通常、帯電現象に関しては一般的な通則と見出すことは困難であるが、本実験の測定法による電気抵抗が少くとも $10^9\Omega$ 以下であれば、実用上大きな反響とならないと考えられる。またテープの電気抵抗は磁性膜中の磁性粉含有量の増大、分散状態の向上、磁気向方配列処理の強化に比例して小さくなることが分った。これらの結果と総合すると磁性塗膜の電気抵抗と決定しているものは、磁性粉自身の電気抵抗と、それらが塗膜中で分散しているときの隣接粒子間の接触状態であると考えられる。

## 025 接觸磁気印刷とその特性

(東京電気化学)の伊藤福藏・太田宗吉・並河 守

1. 保磁力が異なる2種の磁性材を混合し、これを用いて製したマスターシートの保磁力と磁気印刷特性の関係、マスターの信号減衰特性などについて検討した。

2. 磁性材はCo, Mnを含む粒状 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $H_c=210, 290, 410, 520\text{ Oe}$ ) およびCoを含む針状 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $H_c=810\text{ Oe}$ )を使用した。磁性材の配合比は1:0.25, 1:0.66, 1:1.5, 1:4とし、保磁力の異なるマスターシート20種と、非配合材を使用したシート5種を製した。

コピーシートは針状 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $H_c=230\text{ Oe}$ ,  $J_r=50\text{ gauss}$ )とPVC, P.VACのアセトン液などに使用し、溶液流延法により製した。<sup>1)</sup> 印刷境界は交流50C/Aで、電磁変換特性は印刷1回後のシートで測定した。

3. その結果直接記録・再生によるマスターシートの周波数特性はマスターの保磁力に比例する。印刷によるマスターの信号減衰は保磁力が増大するとともに減少し、1 $\mu\text{c}/\text{A}$ の場合 $H_c=300\text{ Oe}$ では9dB, 700 $\text{ Oe}$ では1.7dBである。0.5 $\mu\text{c}/\text{A}$ の特性は1 $\mu\text{c}/\text{A}$ の場合と同様であった。配合材と非配合材とでは信号の減衰傾向にわずかな差が認められた。

1) 伊藤、高橋、太田、並河 日本印刷学会 34回春報研究発表会 5 P.5 (1964)