(4) 速に銀ストライクを短時間高電流密度にて行うこと。

(5) 通常の銀鍍金液中にて 0.5 A/dm^2 の電流密度にて攪拌しながら鍍金を行うこと。

(6) 厚鍍金を施したものは $300 \sim 350^\circ$ にて数時間熱處理を施し所要の硬度となすこと。

本研究に當り種々御懇切な御指導、御鞭撻を賜りました速藤教授に深謝致します。

各種溶液による鍍金の腐蝕について**

乾 忠 孝*

Tadayoshi Inui : Research on the Corrosion of Plating with Different Solutions.

Researches were made on the corrosion of Ni, Cu, Cu-Ni, Zn and Ag-plating, solder and phosphate-coat with the solutions of distilled water, NaCl Bordeaux mixture, formaldehyd DDT, formic acid and sod. arsenite.

Found to be resistant are, Zn-plating and phosphate coat in distilled water ; Zn-plating in NaCl solution; Zn-plating and Cu-Ni-plating in Bordeaux mixture; and Zn-plating and Cu-Ni-plating are resisting in formaldehyde solution. They do not all rust in the DDT solution, and sod. arsenite solution, but do in the phosphat-coat solution. In the formic acid solution, all are soluble.

(Received January 20, 1949)

I. 緒 言

近年鍍金は装飾と同時に防蝕を加味した場合あるいは單に防蝕の目的に廣く實用されるようになってきたが、果してどんな状況に置かれた場合にどの程度の耐蝕性があるか明らかでない。その耐蝕性を明瞭ならしめることは鍍金の實用上極めて重要であるのでこの實驗を行つた。鍍金は地金々屬に他種の金屬を電氣的に被覆するのであるから従つて腐蝕も亦鍍金々屬自體の腐蝕と同時に二つの金屬の接觸による腐蝕をも考慮しなければならぬ。この故に著者はニッケル、銅、銅及びニッケル、亜鉛、銀、ハンダ等の鍍金及び磷酸鹽處理(フェルバー)等普通實用されて居る處理を施したものの各種の藥液に對する腐蝕を逐次試験してその防蝕効果を明瞭に致したい。本報においてはこれらの處理

を施したものの蒸溜水、食鹽水、ボルド液、フォルマリン、DDT、蟻酸、亞硫酸ソーダなどに對する耐蝕性について報告する。なお本實驗は5月より8月の湿度及び温度の高い期間に行つた。

II. 實 驗

(1) 試料 實驗に供した試料は直徑約 12.7mm 重量約 8.34g, 表面積約 0.0495 dm^2 の鋼球にして、表面をバフ仕上げをなし、これに各種の表面處理を施した。なお比較のため無處理の腐蝕状況を記載した。處理方法、條件は次の如くにして、試験方法は廣口瓶に腐蝕液を入れその中に試料を投入して紙にて蓋をなし放置して置いた (Table 1)。

(2) 蒸溜水による腐蝕

使用した蒸溜水は市販品にして多少の炭酸ガスを含むと

Table 1 The Method of the Treatment.

Kinds	The Composition of the Solution	The Condition
Cu-Plating	CuUN 23g, Na_2CO_3 10g, NaCN 30g, H_2O 1L	Room Temp, 60mins
Ni-Plating	Ni-Sulphate 200g, Boric Acid 15g, Ni-Chloride 15g, H_2O 1L	Room Temp, 40mins, Voltage 3~4V Current Density $0.5 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} 5.5$
Zn-Plating	ZnO 40g, NaUN 100g, NaOH 15g, Al-Sulphate 6g, H_2O 1L	Temp. 20° , 60 mins Voltage 1~3V, Current Density 1 A/dm^2
	After Treatment CrO_3 100g, H_2SO_4 5g, H_2O 1L	Dip for a few Seconds at Room Temp.
Ag-Plating	AgUN 27g, NaCN 45g, K_2CO_3 35g, H_2O 1L	Room Temp, 60 sec Current Density 0.4 A/dm^2
Phosphate Treatment	Dissolve the Powder of Ferrba	Reacts at B.P.
Solder-Coat	Pb 50, Sn 50	Dipping in ZnCl_2 Solution, then Dip in the Fused Solder

* 東北大學金屬材料研究所

** 昭和22年11月京都大會に發表

Table 2 The Appearance of the Corrosion in the Distilled Water.

<div>The Lapse of Days</div> <div>Kinds</div>	Cu	Ni	Cu + Ni	Zn	Solder	Ag	Phosphate	NoTreatment
1	Surface Brown Red	1Pt. Rust	○	○	○	Several Pts. Rust	○	Several Pts. Rust
2	2 Pts. Rust	3 Pts. Rust	2 Pts. Rust	○	1 Pt. Rust	Many Rust	○	Many Rust. Ppt.
3	Several Pts. Rust	Few Pts. Rust	Several Pts. Rust	○	"	"	○	"
4	"	"	"	○	3 Pts. Rust	"	○	"
6	All Surface Brown, Liquid Cloudy	"	"	○	"	"	○	"
10	Pitting	"	"	○	Several Pts. Pitting	Several Pts. Pitting	○	All Surface Rust
16	Brown Ppt.	"	"	○	"	"	○	"
20	Many Pitting, Liquid Pale Brown	Many Pitting	Many Pitting	○	Brown Ppt.	"	○	"
32	Deep Pitting	Ring-like Corrosion	Large at the Contacting Part.	○	Many Pitting	About 2/3 of the Surface Rust	○	Much Ppt.
40	"	"	"	○	Large at the Contacting Pt.	"	○	"
54~91	"	"	"	○	"	"	A Little Rust	"
Weight Decrease after 91 Days g/dm ²	0.0728	0.5192	0.1394	+0.0827	+0.202	0.1291	0.106	1.3192

Notice ○ : No Corrosion.

Table 3 The Appearance of the Corrosion in the NaCl Solution.

<div><div>The Kinds Lapse of Days</div></div>	Cu	Ni	Cu+Ni	Zn	Solder	Ag	Phosphate	No Treatment
6 Hours	Appear the Pitting	Appear the Pitting	Appear the Pitting	○	Corrode 1Pt.	Appear the Pitting	○	Appear the Corrosion
1 Day	Pitting at the Contact Pt. with Glass	Pitting at the Contact Pt. with Glass	Pitting at the Contact Pt. with Glass	○	1 Pt. Pitting	Greenish Red Ppt.	○	Green Ppt.
2	BlackBrown Rust	Rust Much Ppt. Large	Rust Ppt. Large	○	2 Pt. Rust	Pitting. Ppt. Large	Brown Rust	BlackBrown Rust. Ppt. Large
3	"	"	"	○	"	"	"	"
4	Greenish Rust	"	"	Separate at the Contact Pt. with Glass	"	"	"	"
5~11	Rust from the Inner Part	All Surface Rust	Corrosion Increase	"	All Surface Rust	"	Brown Rust Ppt. Little	"
15~22	Increase the Rust. Ppt. Large	Ppt. Large	Ppt. Large	No Corrosion	Ppt. Large	Ppt. Large	Ppt. Large	Ppt. Large
25	Pitting	Pitting	Pitting	"	"	"	"	"
37~45	Increase	"	"	"	"	"	"	"
68	All Surface Rust	All Surface Rust	All Surface Rust	No Rust	Pitting.	Rust & Pitting	All Surface Rust	All Surface Rust
95	Pitting	Separate About 1/2	Separate About 1/2	"	"	Separate About 2/3	"	"
Wt. Decrease after 95 Days g/dm ²	3.6585	1.4949	1.5927	0.0014	1.4182	1.3273	0.8339	1.5927

思はれる。耐蝕性は Table 2 の如く亜鉛及び磷酸鹽處理が最もよい。Cu, Ni, Ag, ハンダなどは初期においては無處理のものよりよいが時日の経過と共に點蝕が著しくなり、孔が出来る。これは局部電池作用によるのである。3ヶ月後の重量減少は Zn, 磷酸鹽處理が變化が少い。Zn が少量増加したのは $Zn(OH)_2$ の生成によると考えられる。

(3) 3% 食鹽水による腐蝕

Table 3 の如く腐蝕作用の強烈な食鹽水に對しては Zn 以外のものは速に腐蝕されて内部の鋼材が侵される。點蝕が多くなる。かような場合には貴な金屬を鍍金したのでは全然防蝕効果が認められない。Zn の如き卑金屬を鍍金すれば鍍金層が溶解消失する迄防蝕効果がある。3ヶ月腐蝕後の成績は Zn が最も重量變化が少くて良好である。

(4) ボルド液による腐蝕

ボルド液は硫酸銅 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 450g, 酸化石灰 (CaO) 450g を水 18L に溶解したものである。

表中無處理のものが重量變化が少いのは外観試験と一致せずあるいは實驗の誤りと思惟される。磷酸鹽處理のものは却つて腐蝕が速い。また Cu は鍍金面が變色する。これは CaO のアルカリの作用と考へられる。Ni, Ag, ハンダは初期にはよいか漸次電位差による腐蝕が始まり、内部より鐵錆が出てくる。Zn は最も良好である。又 Cu と Ni の二重鍍金が Zn に劣らず良好であるのは注目すべきである。3ヶ月後の腐蝕減量は Zn, Cu+Ni が最も少い。

(5) フォルマリンによる腐蝕

フォルマリンを50倍の水に溶解したものに對する腐蝕状況を検討する。

鋼材はフォルマリン中においては大へん錆び易い。また Cu, Ag, Ni も發錆が早い。これは主として鍍金の針に沿つて局部電池を構成して腐蝕するのである。Cu と Ni の二重鍍金は針孔が無くなるから比較的耐蝕性が良い。ハンダ、磷酸鹽處理被膜も可なり耐蝕性がよい。Zn は耐蝕性

Table 4 The Appearance of the Corrosion in the Bordeaux Mixture.

The Lapse of Days	Kinds	Cu	Ni	Cu+Ni	Zn	Solder	Ag	Phosphate	No Treatment
6 Hours	Surface become Cloudy a little	○	○	○	○	○	○	Black Pt.	○
1 Day	"	○	○	○	○	○	One Part Black	"	○
2	Brown Surface. White Ppt. in Liquid	○	○	○	○	○	White Ppt.	Grey Black. White Ppt.	○
3	All the Surface become Red	○	○	○	○	Black Pt. 2	"	"	○
5	"	○	○	○	○	"	"	"	○
6	Several Pt. Brown Rust	○	○	○	○	"	"	"	○
10	"	○	Greenish Rust at the Contact Pt. with Glass	○	Increase	Greenish Rust at the Contact Pt. with Glass	"	Cloudy	
16	Corrode inner Part	○	Rust Increase	○	Greenish Rust	Greenish Rust	Greenish Rust	Brown Rust	
20	Black Rust on the Surface	Surface White	Black Rust	White a Part	"	"	2 Pts. Rust	"	
25	Almost Total Surface Rust	Rust Along the Pin-hole	Black and Brown Rust	"	"	"	"	"	
30	Corrosion increase at the Contact Pt. with Glass	"	Corrosion at the Contact Pt. with Glass	White Rust	Corrosion at the Contact Pt. with Glass	"	"	"	
42~50	Rust Along Pin-Hole	Corrosion Increase at the Contact Pt. with Glass	"	Separate Partially	All the Surface Rust	Rust 1/2	Brown Rust	"	
73	Brown Ppt.	Pitting	All the Surface Cloudy	No Iron Rust	Pitting	Pitting	Rust All Surface	Rust All Surface	
95	Spot Corrosion	"	"	"	"	"	"	"	
Wt. Decrease after 95 Days g/dm ²		0.7515	0.7859	0.1960	0.2364	1.1400	1.6468	1.3500	0.1616

Table 5 The Appearance of the Corrosion in the Formaldehyde.

The Lapse of Days	Kinds	Cu	Ni	Cu+Ni	Zn	Solder	Ag	Phosphate	No Treatment
5 Hours	3 Pts. Rust	○	○	○	○	○	Rust	○	Rust after 4 Hrs
6 Hours	Increase	2 Pt. Rust	○	○	○	○	Increase	○	Increase
22 Hours	Many Rust	Many Pts. Rust	1Pt. Rust	○	Several Pts. Rust	Many Rust	Black Spot	Rust & Brown Ppt.	
2 Days	Increase	Corrosion Increase at the Contact Pt. with Glass	"	○	Increase	Rust 2/3	Black at the Contact Pt. with Glass	Rust	
3	Brown Pin-hole. Faint Ppt.	"	"	○	"	Many Ppt.	All Surface Little Rust	Rust about 4/5	
4	"	"	"	○	Many Ppt	"	"	"	"
6	Corrode About 4/5	All Surface Rust	Net Rust	○	All Rust	All Rust	All Rust	All Rust	All Rust
12~24	All Surface Rust. Many Ppt.	"	"	○	"	"	"	"	"
29	"	"	"	○	Many Pitting	Many Pitting	Many Pitting	"	"
41	Many Pitting	Many Pitting	"	○	"	"	"	"	"
49	All Surface Rust. Many Pitting	"	"	○	"	"	"	"	"
72	"	"	Pitting	Corrode Zn	Rust All	"	"	"	"
92	Many Black Pts.	"	Black Surface	No Iron Rust	"	"	"	"	"
Wt. Decrease after 92 Days g/dm ²		1.7475	1.5939	0.9030	0.0404	1.6580	1.7267	1.5774	2.5535

Table 6 The Appearance of the Corrosion in the DDT Solution.

All are no Change During 94 Days.								
Wt. Decrease after 94 Days g/dm ²	0.0343	0.0282	+0.040	0.0705	0	+0.1333	0.0208	0

Table 7 The Appearance of the Corrosion in the Sod. Arsenite Solution.

The Lapse of Days	Kinds	Cu	Ni	Cu+Ni	Zn	Solder	Ag	Phosphate	No Treatment
1~2	Surface Yellow	○	○	○	○	○	Reddish Yellow	White	○
3	Black Red	○	○	White Surface	○	"	Reddish	○	
7	"	○	○	○	○	Increase Red	Solution Red	○	
11	"	○	○	○	○	Pale Brown	"	○	
16	Black White	○	○	White 1 pt. at the Contact Pt. with Glass	○	Brown	Few Pts. Rust	○	
20~64	"	○	○	○	○	"	A Little Ppt.	○	
90	Black	○	○	Surface White	○	Black Brown	"	○	
Wt. Decrease after 90 Days g/dm ²		0.0323	0.0202	0.0101	+0.0768	0.0162	0.0364	+0.5734	0.2010

は最も良好であるが雑雑を生ずる。要するにフォルマリンの如き腐蝕液に對しては Zn が最もよく また堅いことを必要とする場合には Cu と Ni の二重鍍金が良好である。3ヶ月後の腐蝕減量は Zn が最も少く、Cu と Ni の二重鍍金はこれに亞ぐ。

(6) DDT による腐蝕

DDT の石油溶液は不解離にして電氣化學的な腐蝕の心配なく、またそれ自身鍍金層と反應する惧れもない。故に全然腐蝕が起らない。

(7) 亞硫酸ソーダによる腐蝕

腐蝕液は亞硫酸ソーダの 1% 水溶液である。亞硫酸ソーダは良好な防蝕劑の作用をなし、磷酸塩處理以外のものは腐蝕の心配が無い。

(8) 蟻酸による腐蝕

腐蝕液として使用した蟻酸は 1% 蟻酸水溶液である。蟻酸の腐蝕に對しては無處理は勿論 Zn, 磷酸塩、ハンダなどいずれも弱い。Cu は初めはよいが間もなく悪くなり、地

金の鐵が腐蝕する。Ni, Ag も初めは良いが段々地金が腐つてくる。Cu+Ni は大へん早く Ni が溶解する。3ヶ月後の腐蝕減量は Cu, Cu+Ni, Zn などが大きい。Ni, Ag は腐蝕減量が比較的小さい。外観上 Cu+Ni が早く腐蝕する如く見えたのは Cu が Ni と接し大きな電位差を生じ、外部が溶けたためである。Cu と鐵の接觸も重量減よりみて同程度の腐蝕が内部で起つた。

以上要するに蒸留水、食塩水、ボルド液、フォルマリンなどに對する鐵鋼の防蝕の鍍金は Zn が極めて良好である。ボルド液やフォルマリンなどに對しては Cu+Ni の二重鍍金が相當に有効であるが、Ni あるいは Cu を單獨に鍍金したものはよくない。蒸留水や食塩水に對しては Cu+Ni も良くない。蟻酸のような酸性腐蝕液に對しては Zn も不良にしていずれの鍍金を施しても防蝕効果がない。

本研究に際し種々御懇切な御指導御鞭撻を賜りました遠藤教授に深謝致します。

Table 8 The Appearance of the Corrosion in the Formic Acid.

The Kinds Lapse of Days	Cu	Ni	Cu+Ni	Zn	Solder	Ag	Phosphate	No Treatment
5 Hours	Bubbling	Bubbling	Bubbling become Black after 30 mins	Black	Black	Bubbling	Surface Black	Grey Black
1 Day	"	"	All Surface Black	"	"	"	"	Much Black Powder
2	No Change from Outside	No Change from Outside	Separate Black Film	Dissolve the Surface	"	"	Separate Black Powder	"
3	"	"	"	All Surface Black	"	"	"	"
5	Bubbling	"	Black	"	Separate	Bubbling	White Cloudy the Solution	Black Ppt.
8	"	"	Increase the Corrosion	"	Perfect Separation	"	"	"
12	Separate the Plated-Film	"	"	Black Ppt.	Separate Black Substance	"	"	"
18	Singing	"	No Singing	"	"	"	"	Black Brown
22	Induce Holes Inside	Singing	"	"	"	Singing	"	"
34	Increase the Corrosion intermediate Parts	"	Increase	"	Increase	"	"	"
42	Separate Cu Plate Partially	Increase the Corrosion Intermediate Parts	"	Increase	"	No Change from Outside	Increase	"
66	"	No Change from Outside	"	"	"	"	"	"
92	Pitting. Corrode About 1/2	Remain the Large Parts of Plate-film	Dissolve All Plate-film	Induce Holes	Induce Holes	Remain the Large Parts of Plate-film	Induce Holes on the Ground	"
Wt. Decrease after 92 Days g/dm ²	25.0727	12.6700	27.5676	23.1900	18.8465	12.0465	17.6400	17.6053