に要する仕事量にて表わされる密着度 (Adhesiveness) を測定した。

測定の方法は、直径を d とする引抜き部を引張りして溶射皮膜から引き離すときの荷重・伸び曲線に囲まれる面積を求め、これを仕事量 $W \text{ kg} \cdot \text{m}$ に換算し、 $W \text{ kg} \cdot \text{m}$ を引抜き部の溶射面積 $\frac{\pi}{4} d^2$ で除した値、すなわち、 $W / \frac{\pi}{4} d^2 \text{ kg} \cdot \text{m} / \text{cm}^2$ を溶射皮膜の密着度とした。

引抜き部の直径 d を 2.0, 1.0, および 0.5cm とした試験片を用い、モリブデンをボンディング・コートとした13クロムステンレン鋼の溶射皮膜について、同一の治具を用いて実測した結果、いずれの場合にも最大値は約

0.8 $\text{kg} \cdot \text{m} / \text{cm}^2$ 、平均値 0.33 $\text{kg} \cdot \text{m} / \text{cm}^2$ となった。

この実験によって $W / \frac{\pi}{4} d^2 = \text{Constant}$ なることが証明でき、溶射皮膜の密着度を $W / \frac{\pi}{4} d^2$ としてよいことが明らかになった。

終りに本研究の遂行にあたり、本学部松村孝、堤靖和の両君の協力を感謝する。

(本研究の一部を昭和34年11月7日、本協会・日本化学会共催の神戸講演会にて発表) (1960-2-13受理)

文 献

- (1) Donald E. Hacker, Welding J., **37**, March, 231 (1958)

Micro-corrosion-o-scope について

後 藤 健 一*

Micro-corrosion-o-scope

Kenichi GOTO*

Micro-corrosion-o-scope is constructed for the purpose of observing the process of corrosion which occurs on the metal surface microscopically. This method is applied for such cases a water drop-metal surface system, gelatine drop-metal surface system, gelatine layer-metal surface system, etc. Treating the specimens electrographically, the corrosion proceeds rapidly. The initial anode position of mild steel surface prepared by dry polishing or that of crystal surface can be observed using potassium ferricyanide as an anodic indicator. The difference of adsorbing ability of crystals of mild steel surface is photographed too.

1. ま え が き

Micro-corrosion-o-scope とは、金属表面上の発サビ (アノード) の位置やその変化の状況は顕微鏡視野中において陽極指示薬による着色状況下で観測しようとする目的で作ったものである。このために陽極指示薬入りのゼラチン滴を目的とする金属面上に滴下し、これによって形成される酸素濃淡電池系で陽極となる個所を顕微鏡的に観察し、写真をとるという操作を行なうのであって金属に対する発色指示薬には Yagoda の文献に記載されているものを利用すればよい。鉄系にはフェリシアニ化カリウムを使用する。

これを軟鋼面—サビ止油膜—ゼラチン滴系に応用する場合、粘度の高い油剤や強いサビ止添加剤をふくむ油膜では陽極の出現に時間を費すので、このような場合には一種のエレクトログラフイー (Electrography) になるが、第1図のように油膜を塗布した軟鋼板を陽極とし、ゼラチン滴に適当な陰極 (白金線や孔付金属板など) を

接触させてこの間に適当な直流を通じる。このようにすれば陽極ハンの出現を促進でき、数秒ないし数分間で陽極ハン出現の経過を観察できる。これが通電による強制発サビ法である。

以上のような方法によって観察した二三の興味ある写真を示し解説を試みたい。

2. 実 験 方 法

実験装置およびその略図は第1図および写真1~2に示すとおりである。

第1図 Micro-corrosion-o-scope 略図

* 日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台)
Nihon Univ., Fac. of Science & Technology

軟鋼板—ゼラチン滴系で使用した材質は、0.03%低炭素鋼(写真8, a))および0.15%低炭素鋼(写真3)で、大キサはともに $20 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$ である。これをエメリー紙により乾式研磨したり²⁾、酸化クロムパフ仕上げのうえ、5%ピクリン酸アルコールや硝酸アルコールでエッチし組織面を露出したりして試験に供した。

ゼラチン液の調製においては、日皮・ボン・ゼラチンを使用し、その水溶液中に指示薬としてフェノール・フタレイン溶液(粉末 1g にエタノール100cc)を 0.5cc, 1N のフェリシアン化カリウム水溶液 0.2cc を加えた。ゼラチンの濃度は水 100cc に 2g である。(調製上の注意点については、本誌, 11, 3 (1960) の筆者報文を参照されたい。)³⁾

観測する面としては、a) 軟鋼面—水滴系, b) 軟鋼面—ゼラチン滴系, c) 軟鋼面—油膜—ゼラチン滴(もしくはゼラチン層)系(通電の有無)などが考えられるが、その各個について写真を示しながら説明する。

なお、写真はアサヒ・ペンタックスで顕微鏡用アタツチメントにより写した。露出は全部 1sec, フジフィルム SS 使用。拡大率は写真中の矢印の幅で示す。

3. 実験結果

軟鋼板面のような金属表面をエメリー紙布により空気中で乾式研磨した面は、そのアササにより凹凸の状態も異なり、界面化学的な性質も研磨直後面と経時面では異なる²⁾。また、その凹凸の状態を顕微鏡的に観察すると、白波の波頭のようにさざくれている⁴⁾。このような面に

水滴が付着して、酸素濃淡電池を形成し、その滴の中心部にアノードを生じ、周辺部がカソードになるような場合において、さらにその微細部分を考えたとき、一番先にアノード化するような部分はどこと考えられるか。この疑問をつぎのような Micro-corrosion-o-scope による実験から観察してみる。写真3, a), b) は、0.15%低炭素鋼板をエメリー研磨、酸化クロムパフ仕上げののち 5%硝酸アルコールで数秒間エッチングし、水洗乾燥した面に、鋭い針先でかるく十文字をつけ、その交差点に水滴をおとし、室温で 20min 程度放置し、その前の状態を写真3, a) にあとの状態をb) に示した。交差点にみられた、ヒッカキによるさざくれが、ただちにアノードになり溶解消失したと、さらに時間とともに、条コン部も組織面露出部も茶カッ色に変化してゆくのが認められた。

なお、この写真では、陽極指示薬としてのフェリシアン化カリウムを加えてないただの蒸留水滴を付着しているので、陽極ハンは写っていない。

つぎに、乾式研磨直後の面に、フェリシアン化カリウム含有水滴をおとしその中心部に顕微鏡のピントを合わせると、滴下後間もなく緑青色の陽極ハンの現われ、その現われ方は写真4に示すように、研磨条コンの深いものに先に現われる。

写真5は、同じく乾式研磨直後面に、ゼラチン滴(フェリシアン化カリウム含有)をおとし、白金線を陰極にして滴頂にさしこみ、通電(直流, 1.6V, 0.1mA)し、4min を経過したものである。条コンに沿って先に出た陽極ハンのオーバーラップし、出おくれた付近の小さな陽極ハンをおおってしまう経過が写されている。

写真6は同じ面に60#, スピンドル油の薄膜が存在する場合で、陽極ハンの1例である。

写真7は0.03%低炭素鋼の組織を露出させ、かるくナイフの先でこすり、付いた条コン上にゼラチン滴をおとし、さざくれたところが青緑色の陽極ハンの出現するところを写した。

写真8a), b) はそれぞれ0.03%低

写真 1

写真 2

写真 1~2 通電による強制発サビの実験状況の 1 例

写真 3 a

写真 3 b

写真 4

写真 5

写真 6

写真 7

写真 8 a

写真 8 b

写真 9

炭素鋼および0.15%低炭素鋼をエメリー紙仕上ゲ、酸化クロムパフ仕上ゲ、5%硝酸アルコール・エッチングにより、組織面を露出させ、その上にゼラチン滴をおとし顕微鏡のピントを合わせ、陽極ハンが現われたとき、す早くロ紙でゼラチン滴を吸取り、写真をとったもの。うすいゼラチン膜と青緑色陽極ハン（中心部）とによる干渉ジマがみえる。アノード化は粒間と鉍サイ部から始まる。

写真9は0.03%低炭素鋼を0.5%ピクリン酸アルコール中に40min浸セキしたもの、組織の結晶面の差異によってピクリン酸の吸着の性能の異なるために現われたもので、黄色を帯びている。

写真10は、同上の材料を、ピクリン酸5%アルコール中にメチレン・ブルーを添加し、その中でエッチング、花模様がメチレンブルーの吸着したところ。水洗するとかびみが残る。

写真11, 強制通電方式による油膜塗布面よりのアノード

写真 11 a

写真 11 b

写真 10

ドの出現状態、乾式研摩面—油膜—ゼラチン層系で、油剤は60#, スピンドル油にソルビタン・モノ・オレエート系サビ止メ添加剤0.1%を加え、塗布してある。供試材質は0.15%低炭素鋼で、1.6V, 0.1mAの通電による。0.1%ではあまり効いていない。

4. 結 論

以上の写真から判断されることを要約すると、つぎのようなことが言える。

(1) 乾式研摩仕上面では研摩条コンの深いところやその交差点などがアノードになりやすく、条コンに沿って陽極ハン点がならぶことが多い。そのため一定容積のゼラチン滴の油膜との接触面中に出現するアノードの分布がしばしばポリア・エッゲンベルゲル型になるのはこのためと思われる。³⁾

(2) 金属組織の露出した面では、その結晶粒界や鉍サイ部分などがまず陽極化しやすく、アノードとなる部分である。これは粒間腐食の第一歩と考えられる。

(3) 研摩変質層の方が、エッチングによる結晶組織を露出させた面よりも容易に陽極ハンが出る。

(4) 結晶組織面で、各結晶粒子はその構造によって極性分子に対する親和性、吸着性が異なる時期がある。腐食性、溶解性においてもそうである。

(5) 強制通電の標準化は目下検討中であるが、ここにかかげた例では 4min までの経過を写すのが限度で、これ以上になると陽極ハクがひどく出てあまり差がわからない。サビ止油の判定に定性的に利用できる。

(この研究は昭和34年6月、本協会研究発表大会で発

表したものの一部である。実験に協力された篠敏夫君に感謝する)(1960—2—23 受理)

文 献

- (1) Yagoda, I.E.C. Anal. Ed., 5, 135 (1943)
- (2) 後藤, 本誌, 9, 267 (1958)
- (3) 後藤他, 本誌, 11, 2 (1960)
- (4) 山崎, 本誌, 10, 161 (1959)

フェロキシル試験液と電着ニッケルとの反応

小 西 三 郎*

Chemical Reaction Between Ferroxyl Test Solution and Electrodeposited Nickel

Saburo KONISHI*

Ferroxyl test has conventionally been adopted for testing electrodeposited nickel, but it is not always good method, because ferroxyl test solution dissolves nickel. The mechanism of the ferroxyl test solution to dissolve plated nickel is not known. Therefore, many experiments to make the mechanism clear were carried out.

Result: As shown in the following equations, $K_3Fe(CN)_6$ acts as an oxidizing agent and under the presence of NaCl, dissolves the plated nickel to form the ferrocyanide and ferricyanide.

The oxidizing action of $K_3Fe(CN)_6$ in this case is more vigorous than dissolved oxygen in the testing solution.

1. ま え が き

フェロキシル試験は、ニッケルメッキの検査方法として、従来から広く用いられている。また、鉄素地上のニッケルおよびクロムメッキ日本工業標準規格 JIS H 0422 (旧規格) および JIS H 8612 (新規格) にも採用されている。しかしながらフェロキシル試験の腐食の機構が明瞭でない。ゆえに、筆者は、フェロキシル試験の機構を推察すべく、次のような実験を行ない、満足すべき結果を得たのでここに報告する。

2. 実 験 方 法

2-1 電着ニッケルハクのフェロキシル試験による腐食量の測定

2-1-1 電着ニッケルハクの作成

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 240g/l, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 45g/l, H_3BO_3 30

g/l, 1.5ジ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウム 7g/l, ホルマリン 2cc/l のメッキ液にて、pH 4.8, 陰極電流密度 3A/dm², 温度 45°C のメッキ条件において、青棒研磨した銅板に、ニッケルストライクメッキ後、重クロム酸カリ溶液にて処理し、よく水洗し、5μ, 10μ, 15μ, 20μ の厚サのメッキを行ない、コバを切断し、ニッケルメッキをハク離して、ニッケルハクを作った。

試料の大キサは 0.2dm² (2cm×5cm×2) である。

2-1-2 フェロキシル試験液および試験方法

第1表に示すような20種類の試験液を作成し、東洋口紙 No. 2 を 0.2dm² よりやや大きく (2.1cm×5.1cm×2) 切断し、これに試験液をしみ込ませ、10min 間試料に密着せしめて後、試料は水洗し、シアン化ナトリウム溶液にて腐食生成物を完全に除去し、水洗、乾燥して、その重量減を化学テンビンにより測定した。なお、口紙にしみ込ませる試験液の量には注意し、できうるかぎり一定になるように留意した。東洋口紙 No. 2, 2.1cm×5.1cm×2 にしみ込んだ試験液の量は、0.6±0.1g であ

* 布施市立工芸指導所 (布施市高井田中 1 の 38)
Fuse Industrial Art Research Inst.