(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 Ferroxy 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、青棒研摩した銅板に、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.

第1表 フェロキシル試験液 (g/l)

記号	$K_3Fe(CN)_6$	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	NaCl
a	0	10	60
b	2.5	"	"
c	5	"	"
d	10	"	"
e	20	"	"
f	40	"	"
g	10	0	"
h	"	10	"
i	"	20	"
j	"	40	"
k	"	10	0
l	"	"	0.5
m	"	"	1
n	"	"	2
o	"	"	60
p	"	"	120
q	"	"	240
r	0	0	60
s	"	10	0
t	10	0	0

第2表 フェロキシル試験液中の各単独成分によるニッケルの腐食量 m/g 0.2 dm²/10 min

試験液	ニッケルメッキの厚さ			
	5 μ	10 μ	15 μ	20 μ
r	0.0	0.0	0.0	0.0
s	0.0	0.0	0.0	0.0
t	0.0	0.0	0.0	0.0

第3表 ニッケルメッキのフェロキシル試験による腐食量 mg/0.2 dm²/10min

素地	ニッケルメッキの厚さ				
	0 (素地のまま)	5 μ	10 μ	15 μ	20 μ
鉄 (250#エメリー研磨)	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5
銅 (青棒研磨)	0.4	0.7	0.6	0.5	0.2
黄銅 (青棒研磨)	0.0	0.5	0.4	0.5	0.3

る。

腐食量は mg/0.2dm²/10min の単位であらわした。

2-2 ニッケルメッキのフェロキシル試験液による腐食量の測定

2-1 においては、テンピンの感度をよくするために、ニッケルメッキハクを使用した。普通のニッケルメッキ試料とは異なるかも知れないので、250#エメリーで研磨した鉄板、青棒で研磨した銅および黄銅板に普通の方法でニッケルメッキを行ない腐食量を測定した。使用フェロキシル試験液は、 $K_3Fe(CN)_6$ 10g/l、 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 10g/l、NaCl 60g/l である。

2-3 溶存酸素の影響

一般に腐食機構を論ずる場合——特に中性溶液において——腐食液中の溶存酸素の影響は重要である。ゆえに次のような実験によりフェロキシル試験液中の溶存酸素の影響をしらべた。

2-3-1 試料

2-1-1 に同じ、ただし、メッキの厚さは 5μ のみ。

2-3-2 試験液

(a) 窒素ポンベより、ピログロールおよび硫酸により洗浄した窒素ガスを約 30min 間 20cc のフェロキシル試験液 ($K_3Fe(CN)_6$ 10g/l、 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 10g/l、NaCl 60g/l) および $K_3Fe(CN)_6$ 10g/l の溶液に通し、溶存酸素を完全に除去した試験液

(b) 空気飽和の (a) と同様のフェロキシル試験液。

2-3-3 試験方法

上記の試験液に試料を浸セキした。浸セキ中は腐食生成物が蓄積し、その脱落が液のカミヤゼ条件により異なり、したがってその腐食減量に大きく影響することがわかったので試験中はガスの吹込みを行わず密センをして放置した。腐食減量は 2-1-2 と同様の方法により測定した。

2-4 塩水浸セキ試験および塩水噴霧試験によるニッケルハクの腐食量の測定

2-1-1 と同様の試料につき、3%塩化ナトリウム溶液に常温で 24hr 浸セキした試料と、塩水噴霧試験装置で 3%塩化ナトリウムを 1hr 噴霧させ、24hr 放置を 4回

第1図 $K_3Fe(CN)_6$ の影響

第2図 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ の影響

第3図 NaCl の影響

第4表 フェロキシル試験液中の溶存酸素の影響

試 験 液		浸セキ時間	窒 素 飽 和 溶 液	空 気 飽 和 溶 液
$K_3Fe(CN)_6$	10 g/l	30 min	5.4 mg/0.2 dm ² /30min	5.0 mg/0.2 dm ² /30min
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	10 g/l	1 hr	6.9 mg/0.2 dm ² /hr	7.8 mg/0.2 dm ² /hr
NaCl	60 g/l			
$K_3Fe(CN)_6$	10 g/l	1 hr	0.0 mg/0.2 dm ² /hr	0.1 mg/0.2 dm ² /hr

第5表 塩水浸セキ試験および塩水噴霧試験によるニッケルメッキの腐食量

メッキの厚サ	5 μ	10 μ	15 μ	20 μ
試験方法				
塩水浸セキ試験 (mg/0.2 dm ² /day)	0.0	0.0	0.0	0.0
塩水噴霧試験 (mg/0.2 dm ² /4day)	0.3 0.3	0.9 * 0.6 *	0.1 0.1	0.1 0.1

* 実験中の不注意により試料が互いに接していた。

くり返した試料の腐食量を測定した。

3. 実験結果

実験結果は第1～3図および第2～5表のとおりである。

これらの実験中、フェロキシル試験液で腐食されたニッケルハクには、試験前には存在しなかった細孔が多肉眼で見受けられた。一方、塩水噴霧試験による試料は第5表に見られるように、メッキの厚サ 10 μ の試料は実験中の不注意によりお互いに触れ合い、外観も他の計料と異なりいちじるしく変色しており、腐食量も 0.6～0.9mg/0.2dm² であったがフェロキシル試験によるような細孔は肉眼では発見することができなかった。

4. 実験結果に対する考察

以上の実験結果より次のことがわかる。

(1) ニッケルメッキ試料でもニッケルメッキハクでもフェロキシル試料液による腐食量には大差はない。

(2) フェロキシル試験液中の溶存酸素はその腐食量に大きな影響はない。

(3) NaCl 60g/l の溶液においては、腐食量は、 $K_3Fe(CN)_6$ の濃度に比例して増大する。

(4) $K_3Fe(CN)_6$ 10g/l の溶液においては、NaCl 約2g/l 以下においては、ニッケルの腐食量は、その濃度に比例するが、2g/l 以上では、ほとんど一定である。

(5) $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ の濃度は、ニッケルの腐食量に関係はない。

(6) $K_3Fe(CN)_6$ 、 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ および NaCl の各単独溶液は、この程度の時間では、ニッケルをほとんど腐食しない。腐食には、 $K_3Fe(CN)_6$ と NaCl とが必

要である。

(7) 3% NaCl 溶液に、24hr 浸セキしてもニッケルはほとんど腐食されない。

(8) 塩水噴霧試験による腐食量は、4日間で、フェロキシル試験液 ($K_3Fe(CN)_6$ 10g/l, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 10g/l, NaCl 60g/l) による腐食量よりも小である。しかし、前述のように試料が互いに接触しているような条件では、フェロキシル試験液による腐食量より多くなるが、フェロキシル試験の腐食のような細穴は見受けすることはできない。

(9) 一般に腐食量は、ニッケルメッキの厚サが増大すれば、減少する。

ニッケルメッキの腐食量と、 $K_3Fe(CN)_6$ と NaCl との関係を検討すれば次のような結果を得る。

すなわち、前述のように、東洋ロ紙 No.2, 5.1cm×2.1cm×2 にしみ込んだフェロキシル試験液の量は約0.6±0.1g なので、いまこれを 0.6cc とすれば、この中に含まれるフェロキシル試験液 ($K_3Fe(CN)_6$ 10g/l, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 10g/l, NaCl 60g/l) 中の各成分は、 $K_3Fe(CN)_6$ および $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ は約0.006gで、NaCl は約0.036g となる。いまフェロキシル試験の反応を

とすれば*) 上記の条件において、腐食されるニッケルの量は、5.4mgとなる。またこの反応において、NaClが触媒的に作用するとすれば $2NaCl \equiv Ni$ であり、ニッケル 5.4mg を腐食するに必要な NaCl は、0.00109gとなり、これをもとのフェロキシル試験液の濃度にすれば約1.8g/l となる。これらの数値は、前述の実験結果とよく一致する。すなわち

* フェロキシル試験をニッケルメッキを行なった試料に実施する場合、フェロキシル試験紙の黄色が退色するのを観察することができる。フェロキシル試験液に $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ を添加せずともフェロキシル試験の結果には関係はないので、いま、 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ を添加しないフェロキシル試験液すなわ $K_3Fe(CN)_6$ 10g/l, NaCl 60g/l ちの試験液につき、ニッケルメッキを行なった試験片にフェロキシル試験を実施する場合、ニッケルメッキに密着せる部分の黄色は退色するがニッケルメッキに接していない部分は退色しない。この試験紙を水洗することなく

がフェロキシル試験の腐食の当量関係式であり、第1～3図中の“ $K_3Fe(CN)_6$ よりの計算値”，“ $NaCl$ よりの計算値”とあるのは、この式より計算したものである。

ゆえに、フェロキシル試験による金属の腐食は、従来から考えられていたように、 $K_3Fe(CN)_6$ は、単なる発色剤ではなく、酸化剤として作用し、 $NaCl$ の存在のもとに、 $Fe(CN)_6^{---}$ が $Fe(CN)_6^{=}$ になるまで金属を酸化溶解せしめることがわかる。この酸化作用は、フェロキシル試験液中の溶存酸素の酸化作用よりもはるかに強いゆえにこの場合の腐食の溶存酸素の影響は、無視できるものと思われる。

Evans¹⁾は、鉄板上の塩溶液の滴による腐食機構の実験において、フェロキシル試験を利用しているが、この場合に、 $K_3Fe(CN)_6$ の量を非常に少なくしないと、それ自身カソードの刺激剤 Stimulator として作用し、溶存酸素の影響を奪い、腐食の機構の観察が間違われると言っている。このことは、本実験に大いに参考となった。

フェロキシル試験の信頼性については、従来からいろいろ議論されているが、それは、ニッケルメッキを腐食し、薄い析出物は、本当の多孔性よりも多く観察され、明らかに試験前に存在しなかった細孔をもあらわすからである²⁾。フェロキシル試験液 ($K_3Fe(CN)_6$ 10g/l, $NaCl$ 100g/l) によるニッケル (電解析出物) の腐食量は、 $0.01g/dm^2/hr$ ³⁾ であるとも言われている。しかし本実験によれば、フェロキシル試験による腐食量は、その厚さにより減少していることがわかる。フェロキシル試験による青色ハン点は、素地の鉄が露出しなければ現われないので、電解中にできた素地まで達している細孔は、もちろんハン点として現われるが、これ以外にフェロキシル試験により作られた細孔中、素地に達したものが、やはり青色ハン点として現われる。実際フェロキシル試験のハン点数とメッキの厚さとの間には、比較的、再現性のある双曲線の結果が得られるのは、これらの理由によるものと考えられる。

これに対し、塩水噴霧試験によるニッケルメッキの腐食は、ニッケルメッキの表面がほぼ一様に腐食されるので、その結果として、メッキの厚さとサビの出る日数とはほぼ直線の結果を得るものと考えられる。

フェロキシル試験の再現性は、フェロキシル試験によ

るニッケルメッキの腐食量を一定にすれば得られるのでこれに関係のある条件、すなわち

i) 試験液の組成 特に $K_3Fe(CN)_6$ の濃度

ii) 試験紙にしみ込ませる試験液の量

には十分注意する必要がある。なおその他の条件として試験液の pH を 4～9 まで変化せしめ、また試験の温度を 10～30°C まで変化せしめて実験を行なったが前二者のような大きな影響はない。時間も 5min 以上ではほとんど大差はない。

最後に一つ大きく問題となるのは、クロメッキ後のフェロキシル試験についてである。この場合は、ニッケルメッキが非常に薄くても、クロムメッキ直後の試料はフェロキシル試験を実施しても、ハン点数が少ない。時間の経過とともに、クロムメッキ以前のハン点近くまで増加する。これは、クロムメッキ中にできたクロメート皮膜が時間とともに破壊されるためと思われる。しかしクロムメッキそれ自身は、ニッケルメッキのようにフェロキシル試験液にはほとんど腐食されないで、ハン点数はいくぶん少ない。新らしい“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 8612 において、メッキの種類をニッケルメッキとクロムを最終メッキとする2種類に分け、フェロキシル試験のハン点数を別にしたのは当を得ていると思われる。しかし、ある試料がクロムメッキ後どれだけの時間が経っているか不明の場合も多いので、クロムメッキの試料については、酸化マグネシウムをペースト状にしたものでクロメート皮膜を除去し、フェロキシル試験を実施しなければ、再現性のある結果は得がたい。

5. おわりに

フェロキシル試験の腐食機構について実験を行なった結果、フェロキシル試験液中の $K_3Fe(CN)_6$ が酸化剤として働き、 $NaCl$ の存在のもとにニッケルメッキが溶解され、フェリシアン化物およびフェロシアン化物となることが明らかとなった。この場合の $K_3Fe(CN)_6$ の酸化剤としての作用は、試験液中の溶存酸素の因子よりもはるかに大きいものである。

なお本実験を遂行するに当たり種々指導をたまわった大阪府立大学石田武男教授、岡田秀弥先生、京都大学日根文男博士に対して厚く感謝の意を表するものである。(1960-2-29受理)

文 献

- (1) U. R. Evans, Korrosion und Metallschutz 6, 74, (1930)
- (2) 筆者訳、有孔度とフェロキシル試験 (金属表面技術協会メッキ部会、メッキ技術資料、1959年1月号)
- (3) Nathaniel Hall 氏よりの私信

Ag^+ , N^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} にて処理してみると、黄色の退色せる部分は明らかに $Fe(CN)_6^{=}$ となっているに反し、黄色の部分は、 $Fe(CN)_6^{---}$ のままである。ニッケルメッキ以外の鉄、銅、亜鉛、カドミウムなどについても同様の結果が得られるがクロムメッキ、ガラス、プラスチック製品などにおいては不変である。ゆえにある種の金属については $Fe(CN)_6^{---} \rightarrow Fe(CN)_6^{=}$
 $Me \rightarrow Me^+$ (Me は一価の金属)
がフェロキシル試験の反応ではないかと考えられる