銅—ニッケル—クロムおよび二重ニッケル—クロムメッキ の局部電池作用について (その2)[†]

斎 藤 圃*・中 村 実*

Galvanic Effects in Copper-Nickel-Chromium and Duplex Nickel-Chromium Coatings (Section 2)

Mamoru SAITO*, Minoru NAKAMURA*

From the curves of cathodic and anodic polarization of composite metals except chromium in two kinds of multi-layer coating (copper-nickel-chromium and duplex nickel-chromium) in various corrosive solutions, local corrosion cell effect between copper and bright nickel as well as that between semibright nickel and bright nickel were presumed. The same types of corrosive solution as in the previous report were used.

Furthermore, open-circuit and closed-circuit corrosion rates of each couple were compared by means of corrosion loss weighing.

As a result, the following conclusions were obtained.

1. In copper-bright nickel cell, copper is cathodically protected effectively by bright nickel in sulfuric acid solutions. The same couple is less active in acid salt solution and almost ineffective in CASS Test solutions.
2. In duplex nickel cell, semibright nickel is effectively protected by bright nickel in any other solutions than sulfurous acid solution.

1. 緒 言

前報¹⁾では、各種腐食溶液中での銅、ニッケル、クロムメッキの自然電極電位—時間曲線と単独腐食量—時間曲線を求めて、銅—光沢ニッケルおよび半光沢ニッケル—光沢ニッケルの局部電池作用について、二三の可能性を推測した。

しかし、自然電極電位の測定結果から知られるのは、これらの電池対の開路電位差であって、実際に電池が短絡状態にある場合の、短絡電位や短絡電流の大キサ、あるいは該当する電池反応が、陰極支配型か陽極支配型かを知らるためには、腐食溶液中での各メッキ金属の分極曲線を求めてみる必要がある。この場合に定電位回路を用いる方法もあるが、所期の目的には定電流法で十分と考えるので、定電流回路を用いて分極電位—電流密度曲線を描き、各電池対の防食作用を推測した。

また、これらの基礎的なデータを確認する意味で、同一面積の電池対について、開路状態と閉路状態の腐食量を比較した。

2. 実験方法

[†] 裝飾クロムメッキの耐食性に関する研究 (第5報)

* 関東学院事業部 (横浜市金沢区六浦町)

Kanto Gakuin Jigyobu

2-1 腐食溶液

前報¹⁾の実験で使用したと同様の腐食溶液を使用する。すなわち、5% NaCl (pH 3.2, 35°C), CASS 溶液 (pH 3.1, 50°C), 0.1N H₂SO₄ (20°C), 0.1N H₂SO₃ (20°C) などの4種類である。

2-2 試験片

前報の実験で使用したと同じもので、厚サ 0.3mm, 30×30mm の銅板に、次に示すメッキ浴から 50μ の厚サにメッキを行ない、メッキ後に 20×20mm の表面を残して絶縁塗料を塗布する。ニッケルメッキの種類としては、前報に述べた理由から、イオウを含まないニッケル群とイオウを含む光沢ニッケル群から、代表的な1種類ずつを選ぶことにする。

銅 (記号 Cu); シアン化銅浴, 65°C, 3 A/dm²

半光沢ニッケル (記号 SNI); ワット浴+1cc/l ホルマリン, 55°C, 4 A/dm²

光沢ニッケル (記号 BNI); ワット浴+15g/l NTS+0.2g/l ブチンジオール, 55°C, 4 A/dm²

2-3 分極曲線

第1図の装置を用いて、各メッキ金属の陽極および陰極分極曲線を求めた。試片の前処理としては、マグネシアペーストで脱脂するだけで、とくに活性化処理を行なわない。試片を腐食溶液中に入れてから、ほぼ安定な電位に達したのちに、陰極または陽極電流を与えて分極電

位を読む。多くの場合、電流値を変えてから 1 min 以内に定常値に達する。また、カクハンの影響をしらべるために、空気飽和状態で測定中は液を静止させた場合と、測定中に空気を送入 (3 cc/s) してカクハンした場合について二通りの測定を行なう。ただし亜硫酸溶液の場合には、空気の入をいっさい行なわない。

2-4 単独腐食量と接触腐食量の比較

第 2 図に示したように、腐食溶液を含む 2l のビーカーの中に、二組の同一電池対を浸セキ、一方は閉路状態に、他方は開路状態にしておく。試験片は、いずれも絶縁塗料を塗る前に正確にヒョウ量しておく。

腐食時間は 24 h とし、亜硫酸溶液以外は、8 h 空気カクハンを行ない、16 h 放置する。24 h 後にとり出した試片は、絶縁塗膜を溶剤で、腐食生成物を濃塩酸で除去してから再ヒョウ量し、腐食減量を求める。

3. 実験結果および考察

3-1 分極曲線

第 3 図は、5% NaCl (pH 3.2, 35°C) 中の分極曲線である。自然電位 (あるいは腐食電位) より貴方向に伸びた曲線はすべて陽極分極曲線であり、卑方向に伸びた曲線はすべて陰極分極曲線である。

この溶液中での Cu-BNi および SNi-BNi 電池においては、カクハンの有無に関係なく BNi が陽極となる。したがって、BNi の陽極曲線と SNi および Cu の陰極

凡例 {
 —×—銅メッキ (Cu)
 —△—イオウを含まない半光沢ニッケルメッキ (SNi)
 —○—イオウを含む半光沢ニッケルメッキ (BNi)

第 3 図 5% NaCl (pH 3.2, 35°C) 中の分極曲線

凡例 {
 —×—銅メッキ (Cu)
 —△—イオウを含まない半光沢ニッケルメッキ (SNi)
 —○—イオウを含む半光沢ニッケルメッキ (BNi)

第 4 図 CASS 溶液 (pH 3.1, 50°C) 中の分極曲線

曲線との交点 O, O' は、それぞれの電池対での短絡電位 E, E' と短絡電流密度 I, I' を与える。ただし、溶液中の IR 降下は無視できるものと仮定する。

この場合、陰極防食法の原理を考慮すれば、一般に該当電池の短絡電位と陰極金属の腐食電位との差がなほと、陰極金属は有効に防食される。厳密には、陰極金属の陽極部分の開路電位と接触電池の短絡電位が一致すれば、陰極金属の腐食反応は停止する。したがって、陰極金属が局部電池作用により有効に防食されるためには、局部電池の開路電圧が大で、しかも電池反応が陰極支配型に近いことが条件となる。

第 3 図 a においては、両電池反応とも典型的な陰極支配型であり、100 mV 以上の開路電圧を持つから、いずれの場合も陰極金属 (Cu または SNi) は有効に防食されよう。ただし、以下同様両極の面積は同一に仮定してあり、両者の面積がいちじるしく異なる場合には、当然

第5図 0.1N H₂SO₄ (20°C) 中の分極曲線

面積の小さな極に支配される。

第3図bでは、いずれもほぼ混合支配型となるが、電池電流は、a図に比べて大きくなる。これは、カクハンによって陰極への水素イオンまたは溶存酸素の補給速度が高まり、陰極での拡散限界電流が大きくなるからである。第4図 (CASS 溶液) では、第3図の場合に比べて陰極拡散電流がいちじるしく大きくなっているが、これは Petrocelli²⁾ も指摘したように第二銅イオンの還元反応に相当する。まず、SNi-BNi 電池では、カクハンの有無に関係なくほぼ完全な陰極支配型であり、十分な開路電圧を持つので、この溶液中では二重ニッケルメッキがきわめて有効であることを示している。一方 Cu-BNi 電池では、両者の腐食電位が接近している上に、混合支配型に近いから、この溶液中での局部電池作用は期待できない。

第5図 (0.1N H₂SO₄) では、Cu-BNi 電池の開路電圧は約 300 mV もあり、しかもカクハンに関係なく典型的な陰極支配型であるから、この溶液中では Cu は BNi によってほぼ完全に陰極防食されと考えられる。

SNi-BNi 電池では、前者に比べて開路電圧は半分以下になるが、電池電流は前者よりも大きい。この場合には、とくにカクハンしたときに、やや混合支配型に近づくが、十分な開路電圧を持つので、SNi が BNi によって有効に防食されよう。

第6図 (0.1N H₂SO₃) において、Cu の陰極曲線はきわめて大きな過電圧を示す。このために、前報で報じたように、この溶液中での Cu の腐食量はごくわずかである。また、同様の理由で Cu-BNi 電池の開路電圧は 200 mV を超えるにもかかわらず電池電流 I' は非常に小さい。したがって Cu は BNi との接触によってますます腐食速度が減少するが、BNi の腐食電流にはほとんど影響を及ぼさない。

第6図 0.1N H₂SO₃ (20°C) 中の分極曲線

なお、この溶液中でのニッケルの陽極曲線は、いずれも通常の Tafel 線を与える曲線とならないが、これはおそらくニッケルの溶解が化学反応を伴うからである。

SNi-BNi 電池の短絡電流 I は、前者の I' よりもはるかに大きい。しかし、この場合の開路電圧は非常に小さい上に、この溶液中では SNi と BNi の種類によって極性の転換する可能性もあるので、二重ニッケルメッキの効果は期待できない。

3-2 単独腐食量と接触腐食量の比較

以上に述べた分極曲線図から、各腐食溶液中での二つの局部電池作用を、やや具体的に推測することができたが、さらにこれらの結果を確認するために、第2図に示した方法で各電池対の開路状態における腐食量 (単独腐食量) と閉路状態における腐食量 (接触腐食量) を測定した。結果は第1表に示してある。試片の露出面積は 4 cm² だが、腐食量は mg/cm² で表わした。

また、いずれの溶液中でも BNi が陽極側になるので、便宜上二つの電池対における防食効果を、Cu または SNi の 単独腐食量/接触腐食量 の値で表わし、第2表に示した。たとえば第2表において、CASS 溶液での SNi-BNi 電池の防食効果が 20 であるが、これは CASS

第1表 各種腐食溶液中における Cu-BNi および SNi-BNi 電池対の 単独腐食量と 接触腐食量の比較 (単位 mg/cm²)

Cu-BNi	5% NaCl pH 3.2, 35°C		CASS 溶液 pH 3.1, 50°C		0.1N H ₂ SO ₄ 20°C		0.1N H ₂ SO ₃ 20°C	
	Cu	BNi	Cu	BNi	Cu	BNi	Cu	BNi
単独腐食量	0.65	1.57	6.70	4.68	1.22	1.25	0.13	4.73
接触腐食量	0.40	2.00	6.33	5.75	0.05	2.42	0.02	4.85
SNi-BNi	SNi	BNi	SNi	BNi	SNi	BNi	SNi	BNi
単独腐食量	1.38	1.60	3.53	4.00	2.00	1.32	5.10	5.05
接触腐食量	0.10	3.05	0.18	7.93	0.42	3.15	4.68	5.30

第2表 各種溶液中の Cu-BNi および SNi-BNi 電池の防食効果

(数字は SNi または Cu の 単独腐食量 接触腐食量)

電池対	溶液	5% NaCl	CASS溶液	0.1N H ₂ SO ₄	0.1N H ₂ SO ₃
Cu-BNi		1.6	1.1	24.4	5.6
SNi-BNi		13.8	20.0	4.8	1.1

溶液中で SNi が BNi と接触することにより、SNi の腐食量が単独の場合の 1/20 に減少することを意味する。

第1表と第2表から、次のような結論が得られる。

(i) Cu-BNi 電池では、二つのイオウ酸化物溶液中において、Cu が BNi によってきわめて有効に陰極防食される。これらの溶液中で、Cu の腐食量は BNi のそれよりも小さく、とくに亜硫酸溶液中では Cu の腐食量が極端に小さい。酸性食塩溶液中では、分極曲線図から予想されるほどの局部電池作用を示さないが、これはおそらく腐食中の電位変化に起因すると思われる。しかし、この溶液中での Cu の単独腐食量は光沢ニッケルのそれよりも小さい。また、CASS 溶液中では、Cu-BNi 電池の開路電圧が小で局部電池作用がほとんどないという分極曲線図からの予想と一致した結果を示した。さらに、この溶液中では Cu の単独腐食量が BNi のそれよりもいくぶん大きいので、CASS 試験またはこれに類似した腐食試験（たとえばコロドコート試験）に対しては、銅—ニッケル—クロムメッキは、同一厚サの光沢ニッケル—クロムメッキよりも不利になることが推定される。

(ii) SNi-BNi 電池では、亜硫酸溶液の場合をのぞき SNi が BNi によって有効に陰極防食される。とくに酸

性食塩溶液、CASS 溶液中では局部電池効果が高い上に SNi は BNi よりも不活性である。したがって、これらの塩化物溶液を使用した腐食試験またはこれに近い腐食環境では、二重ニッケル—クロムメッキが非常に効果的であると予想される。

4. 結 言

代表的な銅、半光沢ニッケル（イオウを含まない）、光沢ニッケル（イオウを含む）について、異なる腐食溶液中での分極曲線を求めて、銅—光沢ニッケルおよび半光沢ニッケル—光沢ニッケル電池の防食効果を予想し、さらに溶液中でのそれぞれの電池対の単独腐食量、接触腐食量を実測してみると、一部をのぞいてほぼ推定されるおりの結果を得た。

結論をまとめると次のようになる。

(i) 銅—光沢ニッケル電池では、少なくともイオウ酸化物溶液中で、銅が光沢ニッケルにより有効に陰極防食される。酢酸々性食塩溶液中では、分極曲線図から予想されるほどの効果はなく、とくに CASS 溶液中では局部電池作用がほとんどない。

(ii) 二重ニッケル電池では、亜硫酸溶液の場合をのぞいて、半光沢ニッケルが光沢ニッケルにより有効に陰極防食される。(本協会第25回講演大会にて一部を発表)
(1962.6.23 受理)

文 献

- (1) 筆者ら、本誌
- (2) Petrocelli 他, Plating, 49, 50 (1962)

ク ロ ム メ ッ キ の カ タ サ

石 田 武 男*

Hardness of Chromium Plate

Takeo ISHIDA*

One of the features of chromium plate is its extremely high hardness. In the present study, the hardness of chromium plated surface was measured by Vickers hardness tester and scratch hardness tester. It was found that both methods gave the same trend in the hardness of chromium deposit.

The hardness of the chromium deposit is greatly influenced by the plating condition and heat treatment. Investigated here are bath temperature, current density, composition of bath, and temperature of heat treatment.

The conclusions summerized are as follows.

The conditions suitable for the preparation of bright deposit were found to be favorable to obtain hard deposits.

The hardest deposit was produced when the ratio of CrO₃/H₂SO₄ by weight was 70~80 in the

* 大阪府立大学工学部（堺市百舌鳥梅町4丁） Univ. of Osaka Prefecture, College of Engineering