え、2N カセイソーダ規定液を液の色が濃青色となるまで加え、数分放置して色の変らないことを確認した後、吸引漏斗を用いてろ過し、沈殿を蒸留水を用いて3回程度洗浄する。洗浄液とろ液を一緒にして N/10 塩酸規定液で滴定する。液の色が青色から無色および黄色から赤色となる点の各滴定値 A および B_{cc} を読み、液の色が赤色になった点を滴定の終点とする。

〔計算法〕 フェノールスルホン酸 (g/l) :

$$(B-A) \times 0.696f$$

f : N/10 塩酸規定液の力価

金属表面技術協会第19回講演大会〔(昭34-6-11)明治大学〕において講演 (1956.8.3 受理)

文 献

- (1) 岸 松平, 光沢ニッケルメッキ講習会テキスト, (昭29)
- (2) 山之内昭夫, 米山高範, 本誌 9, 292 (1958)
- (3) 石川 強, 富士電機社内報告
- (4) 船久保英一, 有機化合物確認法 p. 41 (昭29 養賢堂)

アルミニウムおよびアルミニウム合金上の クロムメッキの密着性について

吉岡正三*・山本 久*・喜田博三**

On the Adhesion of Cr plates on Al and Al Alloys

Shozo YOSHIOKA*, Hisashi YAMAMOTO*, Hirozo KIDA**

The strength of adhesion of Cr layer electrodeposited on zinc-clad Al and Al alloys was compared, respecting to the different methods of treatment as follows: (1) Heat treatment at 380°C for 20 min. in vacuum or in cracked town gas atmosphere was done after Zn intermediate electrodeposit was formed from cyanide bath on substrata which had been previously etched with some one of six kinds of acidic or alkaline solution. (2) Heat treatment was not done.

The results were: (1) On pure Al plate, adhesion was found to be pretty firm regardless of the heat treatment and the kind of etching reagent. (2) On Al Alloys of D (17 S), SD (24 S) and ESD (75 S), heating in vacuum was effective for the stronger adhesion independently of the kind of etching reagent, though in the case of absence of heat treatment, the exfoliation was occasionally found preceding the fracture of substratum in bending test. (3) Heating in cracked town gas gave considerable improvement in regard to the adhesion, but the effect was not so remarkable as that of heating in vacuum.

1. 緒 言

アルミニウムおよびアルミニウム合金面上のクロムメッキについては、従来より種々の方法が試みられ報告されているが¹⁾²⁾著者らはクロムメッキの密着性をよくする一つの試みとして、市販アルミニウム 17S, 25S, 75S のアルミニウム合金面を6種類の前処理液で処理後、亜鉛中間メッキを施した後、加熱処理をしてその上にクロムメッキをつけて見たところ、アルミニウム合金について加熱処理による密着性の改良が見られたのでここに報

告する。

2. 実験方法

試料: 実験に使用したアルミニウムおよびアルミニウム合金試料の大キサは 40×20×1mm の板であって、その化学組成は第1表のとおりである。いずれも焼ナマ材を用いた。これら4種類の素材の上に次の順序に従っ

第1表

	Al	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Cr
市販アルミニウム	99.64	Tr	Tr	Tr	0.07	0.29	Tr	—
17S (D.)	R	4.0	0.5	0.7	0.7	0.08	—	—
24S (S.D.)	R	4.5	1.5	0.5	0.3	0.4	—	0.05
75S (E.S.D.)	R	1.6	2.5	0.2	—	0.5	5.6	0.3

* 大阪府立大学工学部 (大阪府堺市百舌鳥梅町)
Osaka Pref. Univ. College of Eng.

** 久保田鉄工K.K. (大阪市浪速区船出町)
Kubota Iron & Machine Works Co.

てクロムメッキをする。

素地→電解脱脂→水洗→前処理（6種類の液，後述）
→水洗→亜鉛シアン浴浸セキ→同液にて亜鉛メッキ（7μ）
→水洗→加熱（後述）→5% HNO₃ 液浸セキ→クロムメッキ（30μ）→水洗→乾燥

以下順を追って説明する。

2-1 前処理液

前処理液としてはアルミニウム合金に適していると従来報告されている NaOH 液，KOH + Na₃PO₄ 液，HNO₃+HF 液の他に，普通アルミニウムおよびアルミ合金の化学研磨液として用いられる H₃PO₃+HNO₃ 液を3種の濃度にかけて使って見た。以上6種類の前処理液の組成および処理条件を第2表に示す。

2-2 亜鉛浴浸セキおよび亜鉛メッキ

上記の条件で処理された試料は水洗後素早く亜鉛シアン浴につけ，引き続き同液にて亜鉛メッキを行なって7μの厚さをつける。浸セキ時間およびメッキ条件は次のとおりである。

亜鉛メッキ浴 Zn(CN)₂ 60 g/l
NaCN 35 g/l
NaOH 80 g/l

浸セキ時間 常温 アルミニウム：1～2min，アルミニウム合金：2～4min

メッキ条件 常温 2A/dm²，無カクハン，陽極亜鉛

2-3 加熱操作

亜鉛メッキ後水洗し良く乾燥させた後，都市ガス中あるいは真空中で加熱する。

(1) 950℃に加熱したNiO中を通して変成した都市ガスを石英管に通じ，この中で上記の試料を280℃，20min加熱する。変成ガスの組成は第3表のとおりである。

第4表 アルミニウム面上のクロムメッキの光沢および密着性

前処理液	中間亜鉛メッキ			クロムメッキ			クロムメッキの密着性		
	加熱せず	ガス中加熱	真空中加熱	加熱せず	ガス中加熱	真空中加熱	加熱せず	ガス中加熱	真空中加熱
H ₃ PO ₄ +HNO ₃ 高濃度	○	○	○	○	○	○	(1) 29 ○	(2) 26 ○	(60°) 29 ○
〃 中濃度	○	○	○	○	○	○	(1) 29 ○	(1) 25 ○	(1) 25 ○
〃 低濃度	○	○	○	○	△	○	(13) 29 ○	(1) 24 ○	*
HN ₃ +HF	○	○	○	○	○	○	(13) 21 ○	(1) 23 ○	(45°) 29 ○
KOH+Na ₃ PO ₄	○	○	○	○	○	○	(1) 31 ○	(6) 26 ○	(3) 30 ○
NaOH	○	○	○	○	○	○	(1) 29 ○	(1) 25 ○	(1) 29 ○
		○			×			(1) ×—3	*

メッキ状態 { ○ 光沢良好
△ 光沢やや良好
× 光沢悪い

(数字) 数字
○ 数字
△ 数字
×—数字

る。

2-5 密着性試験

(2) 真空中加熱 380℃，20min

2-4 クロムメッキ

上記の加熱処理後5% HNO₃ 液に浸けて表面を洗い30μの厚さのクロムメッキを施す

クロムメッキ浴 { CrO₃ 250g/l 30 A/dm²，50℃
H₂SO₄ 2.5g/l 陽極鉛

屈曲試験によってしらべた。片方向に90°曲げて1回，起して2回とした。なお90°曲げる以前にキ裂が見られる場合にはキ裂を生ずる時の曲げた角度を測った。

3. 実験結果および考察

上記の順序に従って，アルミニウムおよび17S，25S，75Sのアルミニウム合金面上に亜鉛メッキをつけ，これ

第2表 前処理液の種類および処理条件

組	成	使用温度	処理時間
1	H ₃ PO ₄ 66cc + HNO ₃ 34cc	80～90℃	20 sec
2	H ₃ PO ₄ 40% + HNO ₃ 20% H ₂ O + 40cc	80～90°	30 "
3	H ₃ PO ₄ 20% + HNO ₃ 10% H ₂ O + 70%	80～90°	1 min
4	HF 5% + HNO ₃ 5% H ₂ O + 90%	80～90°	1 "
5	KOH 56g/l + Na ₃ PO ₄ 18g/l	50～60°	2 "
6	NaOH 40g/l	50～60°	2 "

第3表 都市ガスの組成 (V%)

	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
都市ガス	2.2	1.2	9.2	5.2	20.1	24.6	Res
変成都市ガス	tr	tr	tr	18.0	8.2	55.5	Res

* 都市ガスを変成しない時

を變成都市ガス中あるいは真空中にて加熱したもの、一方加熱しないものの上にクロムメッキを施してその表面の光沢の肉眼的観察および屈曲試験を行なった。その結果を各素材毎に第4~7表に示す。

表示方法は表の下欄に示したが、たとえば(1)29○とは1回の曲げでキ裂を生じ29回の破断までハク離さないこ

と、(45°)X-2とは45°の曲げでキ裂を生じ2回でクロムメッキがハク離することを示す。

3-1 前処理とメッキの光沢

一般に、メッキ表面の状態はメッキ前の状態がメッキ後まで持ちこされるのであって、表面があらいざらざらの状態では光沢メッキを施しても光沢は出ない。ゆえに

第5表 17S 合金面上のクロムメッキのおよび光沢密着性

前 処 理 液	中間亜鉛メッキ			クロムメッキ			クロムメッキの密着性		
	加熱せず	ガス中熱	真空中熱	加熱せず	ガス中熱	真空中熱	加熱せず	ガス中加熱	真空中加熱
H ₃ PO ₄ +HNO ₃ 高濃度	○	△	○	△	△	△	(30°)×-2	×-2	(45°)×-2
〃 中濃度	○	△	○	○	○	△	(1) 5 ○	5 ○	(1) 5 ○
〃 低濃度	○	×	○	○	×	△	(50°) 6 ○	5 ○	*
HNO ₃ +HF	○	○	○	○	○	○	×-30°	(30°)×-2	×-2
KOH+Na ₃ PO ₄	○	○	○	△	○	○	(30°)×-1	(1) 5 △	(50°) 4 ○
NaOH	○	○	×	△	△	△	(50°)×-2	(1) 5 △	(50°) 4 △
		○			×			(1) 5 △	*

第6表 24S 合金面上のクロムメッキの光沢および密着性

前 処 理 液	中間亜鉛メッキ			クロムメッキ			クロムメッキの密着性		
	加熱せず	ガス中熱	真空中熱	加熱せず	ガス中熱	真空中熱	加熱せず	ガス中加熱	真空中加熱
H ₃ PO ₄ +HNO ₃ 高濃度	○	○	○	○	○	○	(1) 11 ○	(1) ×-2	(1) 11 ○
〃 中濃度	△	○	△	○	○	○	(1) 9 △	(2) 12 ○	(2) 14 ○
〃 低濃度	△	×	○	×	○	○	×-2	×-2	*
HNO ₃ +HF	△	○	○	△	○	○	(60°)×-2	(1) 8 ○	(3) 10 ○
KOH+Na ₃ PO ₄	○	○	○	○	○	○	(50°)×-6	(1) 9 △	(30°)×-3
NaOH	○	○	○	○	○	○	(1) 8 ○	(1) 10 △	(1) 11 ○
	△	○	○	△	○	△	(1) 12 △	(1) 12 ○	(60°) 13 ○
		○			△			×-1	*

第7表 75S 合金面上のクロムメッキの光沢と密着性

前 処 理 液	中間亜鉛メッキ			クロムメッキ			クロムメッキの密着性		
	加熱せず	ガス中熱	真空中熱	加熱せず	ガス中熱	真空中熱	加熱せず	ガス中加熱	真空中加熱
H ₃ PO ₄ +HNO ₃ 高濃度	○	○	○	○	○	○	(1) 10 ○	(45°) 4 △	(60°) 10 ○
〃 中濃度	○	○	○	○	△	○	(1) 8 ○	(30°) 5 ○	(2) 11 ○
〃 低濃度	○	○	○	○	△	○	(30°)×-1	(30°)×-1	*
HNO ₃ +HF	○	○	○	○	○	○	(1) ×-3	(30°) 5 △	(1) 10 ○
KOH+Na ₃ PO ₄	○	○	○	○	△	○	(60°)×-3	(75°) 5 ○	(1) 8 ○
NaOH	○	△	×	○	○	×	(30°) 8 ○	(60°) 5 △	(2) 11 ○
	○	○	○	△	○	×	(60°) 4 △	(30°) 5 ○	(1) 9 ○
		△			×			×-30°	*

素地面の平滑化の意味も含めて化学研磨液 $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ を使って見たが、その実験結果は第4~7表に示すように必ずしも常に光沢のよいものが得られなかった。

全体の傾向としては、 $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 液処理のときに亜鉛メッキ面、クロムメッキ面ともに光沢が一番よく、またアルカリ性液よりも酸性液の方が良い。次に加熱処理をすることは表面にうすい酸化膜を作り、これは希酸で洗って除去できるが、次のクロムメッキの光沢をやや悪くする場合があった。また後述のように、光沢のよい $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 処理のものが必ずしも密着性は良くなく、むしろ一番悪いようである。

3-2 前処理と密着性

3-2-1 アルミニウム (第4表参照)

市販アルミニウムでは密着性は前処理の種類によって大した相違は見られず素地の破断までハク離することがない。またガス中加熱、真空中加熱をしても密着性に変化は見られなかった。

3-2-2 17S 合金 (第5表参照)

加熱しないもの； $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ 液の中、低濃度以外は密着性が悪い。アルカリ性液処理の悪い原因は、この素材がCuを含むために前処理の際に黒色の膜 (CuO が主成分と思われる) を生じ、希酸で洗っても凹みのものがとれにくく、したがってこれが亜鉛の密着性を阻害するためと思われる。また $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 液処理の場合は、他のアルミニウム合金も含めて総じてクロムメッキ表面の光沢が良いのに密着性は悪い。

加熱したもの；アルカリ性処理のものは加熱することによって密着性がやや改善されている。酸性のものは変化ないが、加熱して表面光沢が悪くなっても密着は良い。

3-2-3 24S 合金、75S 合金 (第6, 7表参照)

加熱しないもの；これらの素材面上では、 $\text{HF} + \text{HNO}_3$ および $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ の低濃度の場合のように希酸処理のときに密着性が最も悪くハク離が激しい。75S は17S と同様にアルカリ性液による表面黒色化がはげしいが、Mg を含むこれら 24S, 75S は Cu の存在よりも Mg の存在の方が密着性の良否を左右する様であって、希酸性液によるマグネシウム化合物の生成が亜鉛の密着を悪くしているものと考えられる。

加熱したもの；真空加熱すると HF 系を除きいずれの場合も破断までハク離しなくなり加熱の効果がはっきりと見られる。変成都市ガス中で加熱した場合はこれほど顕著でないが、かなり密着性がよくなっている。またこの際 75S のみガス中加熱した時の破断回数が加熱前あるいは真空中加熱の時に比べて減っている。

次に、以上3種類のアルミニウム合金についてハク離した層の内側の面と素地の面を見ると、両方とも亜鉛が

ついていることが多く、したがってハク離は亜鉛層の間で起っているわけであるが、これは前処理液処理によって素地面にできた黒色生成物、あるいはマグネシウム化合物がそのまま亜鉛置換層に包まれることになり、素地への亜鉛層の密着を悪くしているためであろう。ところが真空中で加熱すると、アルミニウム合金地と、亜鉛層との間に拡散が起って固溶体を作りこれら不純物による障害を除去してしまうために密着性がよくなり、一方、変成都市ガス中で加熱するときは、このような拡散層を生じて密着をよくする効果と、逆にガスの吸収による素材のゼイ弱化 (75S の場合はこの影響が顕著と思われる) や亜鉛層のゼイ弱化が考えられ、この二つの相反する効果の和として真空中加熱に比べると密着性が悪いと考えられるのである。

第4~7表中の*印のものは都市ガスを変成しない場合の結果であるが、この時は酸化性ガスを含むために亜鉛表面層に厚い酸化層を生じ、それゆえに希酸処理を行っても、なおクロムと亜鉛の間がハク離して悪い結果を示している。

4. 結 論

(1) 市販アルミニウム (99.7%) 面上のクロムメッキの表面状態や密着性については、用いた前処理液の種類によっていちじるしい差は見られず、いずれの場合も破断までハク離しない。また加熱処理によっても変化がない。

(2) アルミニウム合金のクロムメッキについては、素地がCuを含むものはアルカリ性前処理液により、マグネシウムを含むものは希酸性前処理液による時に密着性が悪い。しかし亜鉛メッキ後真空中加熱をすると、これら密着性の悪いものも含めて前処理液の種類を問わず大體破断までハク離しないようになる。

(3) 亜鉛メッキ後の変成都市ガス中の加熱処理は、クロムメッキの密着性を多少改善するが真空中加熱ほどに顕著でない。

最後に、アルミニウム資材を提供して下さいました昭和アルミニウム株式会社潮田豊治技術課長にお礼申し上げます。なお、本研究費の一部は、軽金属奨学会研究資金によったものであって、ここに記して感謝の意を表する。

(金属表面技術協会第19回講演大会 昭和34年6月発表) (1959.8.10 受理)

文 献

- (1) 関 治助, 本誌, 6, 13 (1955)
- (2) 岸 松平, 本誌, 7, 276 (1956)
- (3) J. C. Withers and P. E. Ritt, Metal Finishing, 65, Jan., 53 (1958)