と、試験片の最初のアラサが大きいほど除去量が多いのは、前述の大きいメディアを使用した場合と同じ因子によるものと考えられる。

研磨時間 35 hr について表面アラサの相違によるアラサの除去量を示すと第 9 図で、小さいメディアでコンパウンドとして炭酸ナトリウムを使用した場合は同じアラサの除去量で、研磨時間 1, 10 hr の場合と違った傾向の除去量を示すのは、研磨に伴って生じた研磨材の破片および切削粉が穴の中につまり、メディアの切削刃は山以外は研磨しないためと考えられる。小さいメディアでオレイン酸ナトリウムをコンパウンドとした場合は、大きいアラサから 23.5 μ まで同じ除去量であり、15.6 μ となると除去量の減少するのは、前述の因子と同様であると考えられる。大きいメディアおよび大きいメディアに研磨媒質を添加した場合は、最初の表面アラサが小さいと除去量の少ない傾向が研磨時間 1, 10 hr の場合より著しく現われるのは、前述のように研磨材粉、切削粉が穴につまり、狭いスキマは研磨されがたい現象が特に強く影響するためと考えられる。以上述べた考察は多くの諸因子中の数因子で他にも多くの原因がある。

6. ま と め

以上のように表面アラサ標準片を使用し、バレル研磨によるアラサの除去量およびアラサの形状について実験

した結果を要約すれば次のようである。

(1) 前加工面削り取り用コンパウンドとして 1 % 炭酸ナトリウムを使用すると、研磨後のアラサの山は丸味形でアラサの除去量は少ない。

(2) 前加工面削り取り用コンパウンドとして 2 % オレイン酸ナトリウムを使うと、研磨量およびアラサの除去量は多く、アラサの山は水平形となり、山と谷との間は最初と異なった形状となる。

(3) 仕上用コンパウンドである 2 % ステアリン酸ナトリウムは、2 % オレイン酸ナトリウムの場合よりアラサの除去量がやや少なく、アラサの山は水平あるいは丸味形となり、山と谷との間は最初と異なった形状となる。

(4) 大きいメディアを使用するとアラサの除去量は多く、アラサの山は水平、凹凸のある水平あるいは丸味形など複雑な形状となり、山と谷との間には凹凸が認められる。

(5) 研磨媒質を添加するとアラサの山と山とのスキマも研磨され、研磨粒子の切削刃により全表面はナン地面となり、アラサの除去量は約 5 % 増加する。

(6) 研磨量の多いコンパウンドを使用するとアラサの除去量も多い。
(1960-5-13 受理)

文 献

(1) 松永正久, バレル仕上法, 149 (1959)

硬質陽極処理の処理条件について

吉 村 収* 里 村 曙* 天 野 隆 三* 伊 藤 竜 平*

Processing Factors in Hard Anodizing

Osamu YOSHIMURA, Akira SATOMURA, Ryuzo AMANO and Ryuhei ITO

Main processing factors in hard anodizing, such as temperature, current density, kind of alloy, and bath composition, were investigated.

Conditions: Bath composition (1) Sulfuric acid 100 g/l + Oxalic acid 15 g/l

Bath composition (2) Sulfuric acid 380 g/l + Oxalic acid 10 g/l

Bath temperature -5~+10°C

Current density (D. C.) 2.0~4.0 A/dm²

Kind of alloy 61 S, 24 S, AC4A (Silumin), AC4B

The relations between bath voltage and anodizing time are shown in Figs. 2, 5, 7, 9, and 10, from which it was found that the higher the temp., the lower the current density, and the lower the bath concentration, the easier and the thicker was the coating forming. It was also found that v. s. temperature relations, especially with 61 S alloy, could be represented by the following equation:

$$\frac{x_1 - x}{y_1 - y} = mx + C$$

"Burning" and its prevention was also discussed.

* 新三菱重工業株式会社名古屋航空機製作所 (名古屋市港区大江町10番地)

Mitsubishi Heavy-Industries, Reorganized, Ltd. Nagoya Aircraft Works.

1. ま え が き

アルミニウム合金の表面に堅い皮膜を施してすぐれた耐摩耗性を与えることができれば、その軽量、耐食性、加工性などのすぐれた面をさらに活用することができるのはいうまでもない。この目的に対して幾つかの処理方法が行なわれているが、硬質クロムメッキと並んで硬質陽極処理はその代表的なものである。

この処理については多くの文献¹⁾³⁾⁴⁾⁷⁾⁸⁾に詳しい紹介があり、わが国でも各所で活発に研究が行なわれている現状である。しかし Sweet⁵⁾も述べているように、文献は豊富にもかかわらず、実施するとするとあまり役に立つものがなく、難問題になやまされるのである。

筆者らは 61S, 24S, 鋳造合金 AC4A, AC4B の 4 種のアルミニウム合金について処理条件の研究を行なったので、その一部をとりまとめて報告する。

2. 実 験 方 法

実験装置の概要を第1図に示す。仕様は次のようである。

試験槽 ステンレス製

300×250×250mm (内容 13l)

冷凍機 新三菱 1/2HP 冷凍機

電 源 150V, 30A, 自動定電流装置付ベルトロー

カクハンはプロペラまたは空気カクハンをを用いた。液温は $-5^{\circ}\text{C} \sim +10^{\circ}\text{C}$ の範囲で実験した。ヒッカケは純アルミニウム線を用い、ブスバーにネジ止めとした。

電解液は硫酸とシュウ酸の混合液を用いた。前処理は普通の陽極酸化と同様であるが、脱脂後デオキシダイザーを用いて自然の酸化膜を除いた。後処理としては

①試片, ②鉛陰極, ③温度計, ④カクハン用空気吹込管, ⑤温度調節器, ⑥ステンレス槽, ⑦保温用外箱, ⑧冷却蛇管

第1図 実験装置

① 化成皮膜
② 成長層 (growth)
③ 浸透層

第4図 化成皮膜の成長層と浸透層の説明

冷水で洗い、室温で乾燥し、封孔処理は行なわなかった。

3. 実験結果とその解析

3-1 液温、電流密度の影響

硬質陽極処理の作業条件を理解するには、液温、電流密度、液濃度、材質などの主要因子について、その影響を知らなければならない。そのうち液温と電流密度の影響をしらべるために次の実験を行なった。

液組成 硫酸 100g/l + シュウ酸 15g/l

試 片 61S-T4, 100×100×1 mm²(注)

注) 以下ことわりのない場合、試片寸法はすべてこの寸法である。

直流定電流方式として電流密度を $3\text{A}/\text{dm}^2$ とした。以上の条件で液温を $-5^{\circ}\text{C} \sim +10^{\circ}\text{C}$ の間に变化して 80V まで電解した

とき、第2図のような電圧—時間曲線が得られた。なおこの図は各々3枚の試片についての平均値によって描いたものである。この図によれば液温が低いほど開

第1表 膜厚と成長層、浸透層

試 料	皮膜厚サ μ	成長層 μ	浸透層 μ
第2図(1)	70	38	32
第2図(2)	68	36	29
第2図(3)	76	40	36
第2図(4)	80	39	41
第2図(5)	84	39	45
第2図(6)	98	43	57
第5図(1)	85	39	46
第5図(2)	70	32	38
第5図(3)	75	37	38
第5図(4)	60	29	31

第2図 液温の変化による電圧—時間曲線($3\text{A}/\text{dm}^2$ 定電流)

第5図 電流密度と液温を变化したときの電圧—時間曲線

第3図 時間と膜厚の関係

(カッコ内の数字は第2図に対応する)

第6図 通過電流量と膜厚の関係 (カッコ内の数字は第5図に対応する)

始電圧（定電流に切り換えた時の電圧）は高く、電圧の上昇が早いことが認められる。80 V まで処理した各試片の膜厚を各試片の 5 カ所で測り、その平均値を求めると、第 1 表のとおりである。膜厚の測定には断面を顕微鏡により測る方法を用いた。

この膜厚の値と処理時間の関係は第 3 図のとおりである。液温の高いものは多少低いようであるが、この広い温度範囲の膜厚がほぼ直線上に乗ってくることは興味深い。すなわちこの試験の範囲では皮膜厚さは処理時間つまり通過電氣量にほぼ直線的に比例して増加している。なお皮膜の生成による寸法変化を調べた結果を第 1 表に示す。

表中で成長層、浸透層とあるのは第 4 図に示す意味である。表に示すように寸法増加（成長層）は生成皮膜厚のほぼ半分にあたるのがみられた。この測定の方法であるが、皮膜厚さは前述のように顕微鏡により求め、寸法増加は処理前後の板厚の差をマイクロメーターにより求め、両者より算出した。

次に電流密度を $2.0 \sim 4.0 \text{ A/dm}^2$ に変化させ、前と同様に 80 V まで処理した結果を第 5 図、第 1 表、第 6 図に示す。第 5 図の電圧—時間曲線を見ると電流密度が高いほど開始電圧も高く、電圧の上昇が速いことがみとめられる。つまり電圧—時間の関係において温度を下げることに電流密度を上げることとはよく似た傾向にある。第 6 図に通過電氣量と皮膜厚さの関係を示す。第 3 図と同様に通過電氣量に比例した膜厚の増加がみられる。第 5 図と第 6 図から定電流で同じ電圧まで処理する場合、温度が高いほど、また電流密度が低いほど厚い皮膜が得られることが明らかである。温度が高いとき、あるいは電流密度が低いときほど電氣量に比べて電圧の上昇が遅いためである。

第 3 図と第 6 図を検討してみると、この実験の範囲では電解液の溶解作用で膜厚が減る量ははなはだ少ないように考えられる。これは膜厚の値が $\text{A} \cdot \text{min/dm}^2$ 当たり 0.34μ あるいはそれ以上を示していることから考えられるところである。

3-2 液組成および材質の影響

液組成としては次の 2 種類を用いた。これを便宜上、低濃度浴、高濃度浴と名づける。

低濃度浴……硫酸 100 g/l + シュウ酸 15 g/l

高濃度浴……硫酸 380 g/l + シュウ酸 10 g/l

材質としては 61S, 24S, 鋳造合金 AC4A, AC4B の 4 種について実験を行なった。

61S 合金は低濃度浴でも高濃度浴でも皮膜化成が可能であった。第 7 図にその電圧—時間曲線を示す。この図

第 7 図 濃度を変えたときの電圧—時間曲線

第 8 図 通過電氣量と膜厚

第 9 図 24S 合金の電圧—時間曲線

に示されるように高濃度浴の方が電圧の上がり方が早いことがみとめられた。開始電圧については液温や電流密度の変化と異なり、低濃度浴の場合の方が高く、同温度の低濃度、高濃度両曲線は交点を生ずる。このような傾向は注目すべき点と考える。第 8 図に $-5^\circ\text{C} \sim +5^\circ\text{C}$ の温度範囲で化成した皮膜の厚さを示す。これによれば高濃度浴の皮膜の方がわずかに厚い傾向がみとめられる。

直流で低濃度浴を用いた場合、24S 合金は処理が困難で、成功することができなかった。しかし 61S より困難ではあるが、高濃度浴を用いた場合は皮膜を化成することができた。この高濃度浴において化成を行なったときの電圧—時間曲線の一例を第 9 図に示す。図の A 点までは電流を徐々に上げているが、24S 合金はこのように注意深く処理しないと、後述の電食 (burning) を起こすためである。第 9 図で特異な点は B 点のような変曲点が出ることである。比較的高い温度では B 点が明らかな変曲点を示さず、なめらかに移行するが、ある電圧以上には上らないのである。皮膜厚さは第 8 図のように通過電氣量にほぼ直線的に増加しており、B 点以後も増加している。しかし B 点以後定電流電解を続けると外観に明らかな変化が認められた。すなわち B 点以後では表面に小さなハン点が一面に現われ、表面のアラサは著しく大きくなる。B 点付近で定電流をやめ、電流を下げてはば一定の電圧で処理する方法を試みたが、この方法の場合は上述のようなハン点は現われず、皮膜は黒味を増しており表面のアラサも著しい変化を示さなかった。まだ確認を得ていないが、このハン点現象は皮膜の劣化を示すものではないかと考えている。

第10図 鑄造試片の電圧—時間曲線
(AC4A, 3A/dm²)

第11図 電圧—時間曲線の規則性 (数値は第2表参照)

第12図 電食に対する電流の制御

第2表 電圧—時間曲線の規則性
(第11図参照)

時間 (min)	(x_1-x) の値	電 圧 (V)	(y_1-y) の値	$\frac{(x_1-x)}{(y_1-y)}$ の値
80 (x_1)		120 (y_1)		
70	10	73	47	0.213
60	20	52	68	0.293
50	30	42	78	0.384
40	40	36	84	0.476
30	50	32	88	0.568
20	60	29	91	0.660
10	70	27	93	0.752
0	80	26	94	0.850

$$\frac{x_1 - x}{y_1 - y} = mx + C \dots \dots \dots ①$$

ここに y : 電圧, x : 時間, x_1, y_1 は曲線上の一点の座標, m, C は定数

①式は変形, 座標変換により

$$x'y' = K \dots \dots \dots ②$$

の形となしうるから, 原曲線は時間軸, 電圧軸に平行な漸近線をもつ直角双曲線をなしていることがわかる。61S合金では常にこの実験式が適用できることは興味あることである。この性質は61Sに特有のものであるのか, あるいは一般的にどの材質でもある程度は適用できるものかはまだ明らかではない。しかし24S合金の場合でも第9図のA~B間, すなわち正常な定電流処理の部分ではほぼ①式が適用できることが確かめられた。AC4AおよびAC4Bの場合は①式と著しく異なる。しかし40V付近までの初期の曲線はほぼ①式であらわすことができるようである。このような結果から一つの仮説が考えられる。すなわち①式のような曲線を描くのが硬質陽極処理の最も正常な電圧変化であり, これから大きく外れる場合は著しい異常な処理状態とする考えである。もしこのように考えるなら, 第9図B点以後, 第10図などはいずれも正常な処理状態ではないということになる。

3-4 電食 (burning) について

硬質陽極処理を実際に行なう場合, 電食は最も厄介な問題の一つである。これについては詳しい報告もないのであるが, 福島⁹⁾はスルファミン酸陽極処理に関して

った。これは液の浸食作用によって溶解したためであろう。

鑄造合金 AC4A および AC4B の試片は 50×100×5 mm の寸法のものを使用した。直流定電流法で低濃度浴を用いたときは, 24S と同様に皮膜をうることができなかった。しかし高濃度浴では順調に皮膜を化成することができた。AC4A と AC4B では処理の経過や生成皮膜の外観, 性質などほとんど変らなかった。AC4A についての電圧—時間曲線を第10図に示す。61S などと比べて電圧の上がり方が直線的であるのが注目される。AC4A と AC4B の皮膜は灰色で, カタサは 61S より低く, 24S の皮膜とほぼ同じである。処理により表面は非常に荒れる。処理前の表面アラサ 5 S であったものが処理後約 21 S になった。写真のように素地皮膜界面の凹凸がはなはだしく正確な膜厚を求めるのが困難であった (写真 1~3 参照)。また鑄造合金に施した皮膜はピンホールが多く, 塩水噴霧試験によると 24hr 以内に白色腐食を認めるほどである。

3-3 定電流電解法における電圧—時間曲線について

硬質陽極処理の電圧—時間曲線は 第2図, 第5図, 第7図のように美しいものもあり, 第9図や第10図のような形を示すこともある。この曲線の形は材質によって特異なものであると考えることもできる。しかし筆者らの検討結果によると別の考えも成立するように思う。

61S 合金の電圧時間曲線が最も美しい曲線を示すのでこの曲線についてその性質をしらべてみた。その結果, ほぼ適用できる実験式をうることができた。これを事例により説明すると第2表および第11図のようである。すなわち時間を x とし電圧を y とし, x に対し $\frac{x_1-x}{y_1-y}$ の値を結ぶと第11図のように直線上に乗ってくる。(x_1 および y_1 は曲線上の一点の座標である。この図では 80min 120V である)。この性質は直ちに次式で表わすことができる。

写真1 AC4A $\times 100(\times \frac{1}{2})$ 写真2 24S $\times 100(\times \frac{1}{2})$ 写真3 61S $\times 100(\times \frac{1}{2})$

同様な現象について報告している。電食とは筆者らが通常便宜的に用いている語であるが、電流が局部的に（まれには全面的に起こるが）集中し、皮膜が溶解してゆく現象である。はなはだしいときは下地金属も急速に溶出してしまうのであるから重大である。一般には処理する品物が非常に厚サの薄いとき、材料にはなはだしい偏析のあるとき、マスク（部分的にテープなどでおおい、皮膜の生成を防ぐ処置）の不良、カクハンの不十分などによって起こりやすいことがあげられる。しかし電流密度、温度などの処理条件が非常に影響をすることも常に経験している。材料も大きな影響をもつことは明白で、前述のように61Sに比べ24Sははなはだ電食を起こしやすく、低濃度浴では皮膜の生長も不可能なほどである。高濃度浴においても第9図A点まで低い電流密度からきわめて徐々に上げてゆかないと電食を起こしてしまう。つまりA点までは低電流密度で初期皮膜の成長と安定をはからなければならなかったのである。第9図B点以後も全面的に進行する一種の電食と考えられるように思う。このように電食の起こりやすい時期はきわめて初期と電圧の高くなった時期とである。電食が起こると電流計の振レが著しくなるので、電流計を注意していると早期に発見できる。電食の発生を知ったときは直ちに電流を下げて、低い電流密度からやり直すか、あるいは全く新しい試片でやり直すより仕方がなかった。初期の電食は最も始末のわるいものであるから、これを防ぐため各材質について経験的に最初の電流密度の上げ方を決定する必要がある。これは生産設備について経験したことであるが、初期の電食事故が多いため調査したところ、カクハン程度や液の新旧なども若干の影響があるようであったが、前述の電流操作が最も有効であった。そのときの状況を第12図に示す。図は電流の変化を示すが、(a)に示すように設定電流値に切換エ（すなわちA～B）のとき瞬間的に大電流が流れるため、電食がこのときに発生していたのである。これを第12図(b)のように低い電流密度で一定時間（すなわち第12図(b)A～B間）処理した後設定電流に切換える方法を行なった結果、この電食不良をほとんどなくすることができた。この設定電流に切換えるまでの電流操作は処理材質などにより経験的に決定されるものであることは前述のとおりである。以上の経験から

初期に起こる電食は、初めにできた細密な皮膜に不均一な部分があるため、電流の集中が起こるのが原因であろうと考えられる。第12図(b)の場合は、初期皮膜の急速な成長を抑えてその均一化を促す効果によるものと考えられる。この操作を行なうことによって設定電流切換エ時の大電流に耐えることができた。

4. 考 察

硬質陽極処理の作業因子ははなはだ複雑で、研究すべきことはまことに多い。本実験は処理条件の解明を目的としたが、まだはなはだ不充分である。しかし直流定電流による以上の実験は硬質陽極処理の基礎的な資料として多くの問題を提起していると考えられる。

直流定電流電解法では電圧の著しい上昇が伴うので、設備上、操作上の困難が多い。実験結果から温度が高いほど、電流密度が小さいほど厚い皮膜を得やすく、作業が容易であり、電食が少なく、経済的であることが認められる。濃度の低いことも類似的傾向があるが、電食を起こしやすい。

次に電圧—時間曲線であるが、61Sの場合のように美しい規則性がみられることは興味深い、Wernick²⁾は皮膜底部に溶解生成物が蓄積するために電圧が上昇すると説明しているが、この考えはかなり良く電圧の傾向を説明できるようである。

電圧—時間曲線を検討してみるといろいろの処理方法が考えられる。宮田⁶⁾は定電力の処理法を述べているが電力、すなわち発熱量を平均化する意味もありおもしろいものと思う。またある程度以上の電圧になったら定電流をやめ、電圧一定で処理する方法も膜厚増加に有効であろう。近着の外誌¹⁰⁾に報ぜられている Toro-process は高温、大電流を用いて驚異的短時間に皮膜を生成するといわれるが、可能であれば処理条件としておもしろいものであろう。

最後に24S合金などが低濃度浴で処理できず高濃度浴で処理できることはなぜであろうか。液濃度が高いと浸食力が大きく、電流通過が容易で、電流の集中を防ぐのが原因ではあるまいか。

5. 結 論

61S, 24S, AC4A, AC4B, 4種の材質について直流定電流法により硬質陽極処理の処理条件を検討した結果は次のようである。

(1) 61Sにつき $-5^{\circ}\text{C}\sim+10^{\circ}\text{C}$ の範囲で温度を変化したときの電圧—時間曲線を求めた。また電流密度を $2.0\sim4.0\text{ A/dm}^2$ に変化したときの電圧—時間曲線を求めた。

(2) 低濃度浴 (硫酸 100g/l + シュウ酸 15g/l) と高濃度浴 (硫酸 380g/l + シュウ酸 10g/l) の2種の浴について処理実験を行なった。その結果61Sは両液で処理可能であった。24S, AC4A および AC4B は低濃度浴では皮膜が得られなかったが、高濃度で皮膜を得ることができた。

(3) 61Sについて電圧時間曲線を検討し次の実験式を得た。

$$\frac{x_1 - x}{y_1 - y} = mx + C$$

24Sについても本式が適用できることがわかった。

(4) 電食とその防止法を検討した。初期の電食には低い電流密度で皮膜の安定化をはかることが有効であった。(1960-5-16 受理)

文 献

- (1) F.G.Gillig, Study of Hard Anodizing for Aluminium Alloys W.A.D.C. (1953)
Tech. Report P. B. 11320 U.S.A. (1953)
- (2) S.Wernick, R.Pinner, Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys (1956)
- (3) 友野理平, 本誌, 9, 460 (1958)
- (4) 福島敏郎, アルミニウム鋳物合金の硬質陽極酸化, 東京都立工業奨励館報告, No. 8, 55 (1959)
- (5) A. E. Sweet, Practical Aspects of Aluminium Hard-Coating, Plating, Nov. 1191 (1957)
- (6) 宮田聰, 金属, 29, 918 (1959)
- (7) 岸石重成, アルミニウム合金に対する硬質陽極処理の研究, 三菱技報, 12, [1] 77 (1960)
- (8) 角田一男, 鍍金技術研究会技術資料, XXXV, (1959) (35年5月)
- (9) 福島敏郎, 本誌, 11, 136 (1960)
- (10) Mater. in Design Eng., April, 9 (1960)

光沢ニッケルメッキの添加剤について†

清水 輝 夫* 浅田 幸 作*

Bright Nickel Plating with Some Addition Agents

Teruo SHIMIZU, Kosaku ASADA

Levelling action on bright nickel plating, with saccharine, naphthalenedisulfonic acid and butyrdiol as addition agents, was studied by microphotography. Levelling ratio was increased in proportion to the quantity of butyrdiol and decreased inversely to the quantity of current density and magnitude of notched angle on the surface of base metal (copper). Residual stress in metals electrodeposited from watts type bright nickel plating bath with saccharine, ethylenecyanhydriin, gelatin and butyrdiol were measured by Hoar method. When saccharine and naphthalenedisulfonic acid, were added, compressive stress remained in the electrodeposit, but when added ethylenecyanhydriin, gelatin and butyrdiol, tensile stress remained.

1. 緒 言

硫酸ニッケルメッキ浴の添加剤について、第1報では主として光沢作用のあるサッカリンと他の添加剤とを併用したメッキの光沢現象を報告したのであるが、その後添加剤のうちで非常に平滑化作用のある添加剤が使用されるようになり、D.Gardner¹⁾ はアセチレン系の炭化水素を用いて、その平滑化作用の効果を、また Ernst

Raub²⁾ はある市販品を使用して平滑化作用の現象を報告している。また E. Bertorelle, J. R. Bellabone, C. Bordonali³⁾ 3氏はプロパギルアルコール、ブチンジオールなどの添加は鏡面光沢を呈すると報じている。

われわれはこの平滑化作用のある添加剤を選定してその効果を調べ、さらにその添加剤がいかにメッキ皮膜の内部ヒズミに及ぼすかを調べた。メッキ皮膜の内部ヒズミについてはいろいろ実験され報告されている⁴⁾⁵⁾。われわれの実験は Hoar の実験方法を用いて、サッカリン、ナフタリンスルホン酸ナトリウム、ブチンジオール、ゼラチン、エチレンシアンヒドリンなどを添加してメッキ皮膜の応力を測定した結果を報告する。

† 添加剤とレベリング作用および内部ヒズミへの影響 (第2報)

* 名古屋市工業研究所 (名古屋市熱田区六番町3-24)
The Nagoya Municipal Industrial Institute