- (2) 須賀 肇, 日本ゴム協会誌, **475**, 5 (1963)
- (3) ASTM Designation, E-187-61 T, Conducting Natural Light (Sunlight and Daylight) Exposure under Glass
- (4) Standard Method for the Determination of the Colour Fastness of Tetiles, Second Edition (1960), 49. The Society of Dyers and Colourists
- (5) Newland G. C., Schulken R. M. Jr., Tamblyn

- J. W., Optimum mounting angle for outdoor weathering of plastics, Materials Research Standard, **3** (6) 487~488 (1963)
- (6) Arnold J. Eickhoff and Richard S. Hunter, Measurement of the Fading Rate of Paint, N.B.S. Research Paper RP 1478, **28**, 791 (1942)
- (7) 深谷, 計量管理, **463**, 12 (1955)
- (8) 「日本気候表」, 「外国気候表」気象庁

クロムのペーパープレイティング†

友野理平*・八木永治*・富樫佳泰*

Studies on Chromium Vapor Plating

Rihei TOMONO*, Eiji YAGI* and Yoshihiro TOGASHI*

Vapor deposition of chromium was conducted by using dicumene chromium. Metallic chromium coating having thickness of 80~100 μ was obtained on iron or glass specimens by heating the compound at 300~325°C.

The following chemical reaction was observed on the deposited coating.

1. The cross section of vapor deposited chromium consists of very fine band structure, which cannot be observed on the section of electrodeposited chromium.
2. The surface of the vapor deposited chromium is very smooth and bright. The reflectivity of the surface is 90% on the coating of 80 μ thickness.
3. Hardness of the vapor deposited chromium is Hv 1604~1854, which is much higher than that of electrodeposited chromium.
4. Weight, surface roughness, and reflectivity of vapor deposited chromium on glass specimen were measured after dipping it for 24 h at room temperature in conc. HCl, H₂SO₄ (1:1) or aqua regia. Their values were not changed as compared with those of before dipping. Electrodeposited chromium is very easily soluble in conc. HCl or aqua regia, while vapor deposited chromium is insoluble in the above chemicals.

1. 緒 言

本報は、ジキュメンクロミウム(Dicumene Chromium 以下 DCC と略す)の熱分解を利用して、クロムのペーパープレイティングを行なった結果の一部を、第1報として報告したものである。

この研究についての報文は Union Carbide Chemicals Co. のもの²⁾のほか、W. H. Metzger, Jr.³⁾のものや Battle Memorial Institute のものがあるが、きわめて

短文なものであって、詳細は不明である。

筆者らは、Union Carbide Chemicals Co. から DCC をもらい受け、メッキして得られた金属クロムの耐薬品性、顕微鏡組織、カタサなどを調査し、電気メッキクロムと比較したところ、かなり異なった性質を持つものであることを認めた。

2. 実験方法

2-1 薬品

実験に用いた DCC は、第1図に示す構造を持ち、イソプロピルベンゼンとクロムから成るサンドウィッチ化合物で、その性質を第1表に示す⁴⁾。エチレングリコー

† ペーパープレイティングに関する研究(第1報)

* 京都府立中小企業指導所(京都市下京区西七条八幡町) Ind. Res. Inst., Kyoto Pref.

第1図
Dicumen-chromium

ルに近い粘度を持つ暗褐色の液体で、不活性気体で置換された褐色ガラス瓶に入り、プラスチックの栓で、写真1に示すような包装がなされている。この包装からもわかるように、輸送中に爆発するような危険性がないので、ニッケルカルボニルなどに比べると取扱いやすい。

空気にふれると Dicumen Chromium Hydroxide に変化するので、取扱いは窒素⁵⁾の中で行なった。300°C付近で熱分解し、Cr と Cumen (C_9H_{12}) に分解する。

DCC は、液体時、皮膚や粘膜にふれると激しい毒性を呈するので、特に目に入らないように万全の注意が必要である。また、気化したものは、直接吸いこむと猛毒となるから注意が必要であるが、爆発などの危険はほとんどない。

窒素気や装置の中を不活性気体で置換するには、市販の窒素またはアルゴンを、シリカゲル乾燥塔を通したものをを用いた。

2-2 装置

DCC の熱分解装置には、ガスフローシステム、パッチシステムがあり、試料の加熱には、高周波炉を用いるもの、抵抗式電気炉を用いるものなどがある⁶⁾。

それぞれの方法には一長一短があって、われわれは薬品分解効率のよいパッチシステム、高周波加熱法を用い、分解は減圧下で行なった。装置の概略は第2図のよう、熱分解室をオイルバスでつつみ、さらにオイルをマントルヒーターで加熱した。熱分解室をオイルバスで

a: 外装 (鉄板製)
b: 内装 (厚紙製上, 底面鉄板)
c: 褐色ガラス瓶, プラスチック栓
d: 衝撃よけつめのもの (外装, 内装ガラス瓶の間にいずれも密に詰められていた)

写真1 DCC の包装

a: 熱電対
b: きりこみに熱電対を止める
c: 16φmm×40mm

写真2 試験片

つつんだのは、発生した DCC のペーパーの温度低下を防ぐため、こうすることによって、発生したペーパーが効率よく試料に達することができた。

高周波加熱は、オイルバスの外部からオイルを通して行なうようにした。未分解の DCC は、空気冷却管で冷却還流させ、分解生成物であるキュメンを主とした低沸点のものだけ、コールドラップにみちびいた。コールドトラップは、フロン冷凍機で -20°C に冷却した。

2-3 試験片の温度測定

DCC の熱分解は、300~325°C で行なわれるから、試験片の温度を測定する方法について種々検討の結果、写真2に示すように、クロメルアルメル熱電対の先端を、試料にきり込みを入れて埋込む方式をとり、埋込んだ部

第1表 ジキュメンクロミウムの性質

分子量	292.4
見掛け比重 20/20°C	1.1208
沸点 760 mmHg (分解時)	297.2°C
50 "	223°C
10 "	191°C
蒸気圧 20°C	< 0.01 mmHg
凝固点	-21.8°C
絶対粘度 25°C	41 cps
比熱 12°C	0.37 カロリー/g/°C
蒸発熱 200°C	130 BTU/ポンド
250°C	116 BTU/ポンド
膨脹係数 20°C	0.00058
ガロン当りの重さ 20°C	9.27 ポンド
引火点 (オープンカップ法)	162.8°C

第2図 装置の概要

分は試験が終了することに切断して廃棄した。また、写真3のような試料については、熱電対の先端を平らに加工し、ビス止めとした。

2-4 試験片および熱分解条件

実験に用いた試験片の材質はS-50C(中炭素鋼)で径16mm、長さ40mmに切断し、研摩、脱脂、酸洗い、中和、水洗い、真空乾燥して用いた。ガラス上にメッキする場合は、写真3のように、鉄角材上にビス止めしてサンドウィッチ状とし、高周波加熱が間接的に行なわれるようにした。用いたガラス板は、市販の顕微鏡用スライドガラスで、(硫酸)+(重クロム酸カリ)洗浄液で十分洗い、中和、水洗い、乾燥して用いた。

2-5 カタサ測定

明石製作所製微量カタサ計を用い、荷重50gで測定した。

2-6 クラックおよびピンホールについて

硫酸銅200g、硫酸(96%)75gを蒸留水に溶解して1lとし、この電解液の中で極間電圧0.3Vで15min、試料を陰極とし、陽極には銅板を用い、常温電解した⁷⁾。電流は、クロムのクラックに集中して流れ、クラック部に銅が析出することを利用し、析出した銅を顕微鏡で観察した。

2-7 反射率の測定

NFアラサ計を用い、付属のアルミ蒸着標準反射鏡

写真3 ガラス板上に高周波加熱でペーパークロムメッキを行なうためサンドウィッチ状にした試験片

を、反射率100%と仮定して比較した。

2-8 表面アラサの変化

デルタ表面アラサ測定機(東京精密製)を用い、縦10,000倍、横20倍で測定した。

2-9 耐酸性について

写真3に示したような方法で、ガラス板の上に約70~85μメッキを行ない、濃塩酸、硫酸(1:1)、硝酸(1:1)、王水に常温(20~30℃)で24h浸セキし。浸セキ前後の重量変化、反射率の変化、表面アラサの変化をしらべた。

3. 実験結果および考察

熱分解は、所定量のDCCを窒素函の中でD(第2図参照)に採取し、不活性ガスで、第2図に示す装置全体の空気を置換してから真空ポンプで内部を減圧にし、実験を始めた。

DCCの熱分解温度は、310~325℃とし、ペーパー発生温度を、150~175℃(第1表参照)とした。ペーパーの発生は、減圧で行なう方が低い温度でDCCが沸騰し、能率もよく、また、ペーパー発生容器中でDCCの分解がおきないので非常に有利だ。

ペーパーの発生は、120℃付近から盛んで、150℃付近までは、ペーパーの温度を追うように試験片の温度を上昇させ、150℃以上はすみやかに310℃とした。

300℃付近より盛んに熱分解がおこり、コールドトラップ(H)には、無色透明の分解生成物が凝縮した。終点は外部から観察し、DCCが完全に分解された時をもって判定した。分解が終わったならば、減圧しながら常温まで放冷して試験片を取出した。

DCCの分解効率試験片の重量増加から算出し、いずれも80~94%を示した。分解残査はほとんどなく、使用したDCCの2%以下である。

メッキ所要時間は4hで、81μのものが得られた。

a: 樹脂
b: ペーパークロムメッキ層(層状組織)
c: 素地面
d: 樹脂

写真4 ペーパークロムメッキ断面図, 81μ, ×480

a: 樹脂
b: 電気クロムメッキ層(黒色部はクラック)
c: 鉄素地

写真5 電気クロムメッキ断面図 94μ, ×480

写真6 ペーパークロムメッキのクラックに電析した銅(黒色部分)×42

第2表 ペーパークロムメッキの耐酸性

酸の種類	試片No.	重量変化		表面アラサ 常温 24h 後	反 射 率	
		浸セキ前	浸セキ後 常温 24h 後		浸セキ前	浸セキ後 常温 24h 後
HCl conc.	1	4.4515	4.4515	変化なし	92%	92%
	2	3.9510	3.9510	〃	〃	〃
H ₂ SO ₄ (1:1)	1	4.4515	4.4515	〃	〃	〃
	2	3.9510	3.9510	〃	〃	〃
3HCl+HNO ₃ (王 水)	1	4.4515	4.4515	〃	〃	〃
	2	3.9510	3.9510	〃	〃	〃
HNO ₃ (1:1)	1	4.4515	4.4515	〃	〃	〃
	2	3.9510	3.9510	〃	〃	〃

写真7 電気クロムメッキのクラック部に電析した銅(黒色部分)×42

ペーパープレイティングによって得られるクロムの断面組織は、写真4のようであった。

写真5は、鉄試験片の上にサーチャント浴を用い、94 μ の電気クロムメッキを行なったものの断面である。

両者を比較すると、写真5には、電気クロムメッキ特有のクラックがあるが、写真4には、素地金属に並行な層状組織がある。この層状組織は、拡大写真から測定するとメッキ厚サ0.8~0.9 μ ごとにあらわれ、時間的には2~3minごとに一本生成している。

層状組織発生の原因は、試験片表面における温度の周期的変化によるDCCの完全熱分解と、不完全熱分解(または未分解)の繰返しが考えられる。またクラックをみるため硫酸銅電解液中で電解し、顕微鏡観察したところ、ペーパープレイティングにより得られたクロムメ

ッキには、写真6のようにクラックがみられ、電気クロムメッキには、写真7のようなクラックがみられた。

ペーパープレイティングにより得られたクロムメッキは層状組織であるため、非常に平滑性がよく、光沢の良い原因となっているものと推定される。たとえばガラス板の上に80 μ メッキしたものは、92%の反射率を示し、そのアラサは写真8に示すようであった。

ペーパープレイティングによって得られたクロムメッキのカタサは、H_{MV} 1607~1854を示し、電気クロムメッキのH_{MV} 900~1200よりかなり高い。また圧痕を顕微鏡観察したところ、写真9のように周辺および内部にクラックがみられ、モロサが推定される。

酸に対する反応では、第2表に示すようにまったく変化がみられず、従来の電気クロムメッキにくらべて、耐酸性が非常に高いことを示している。

4. 結 論

Dicumenchromium (Union Carbide Chemicals Co. 製)の熱分解を利用して、クロムのペーパープレイティングを行ない、得られたクロムについて二三の検討を実施し、次のことがらを知った。

- 得られたクロムの断面には層状組織が認められ、電着クロムの断面とはかなり異なっている。
- メッキがかなり厚くなっても(80 μ)メッキ面は

a: メツキ前のガラス
b: メツキ後(試料I)
c: " (試料II)

写真8 厚サ80 μ のペーパークロムメッキ面のアラサ(ガラス上)縦10,000倍,横20倍

写真9 ビッカース圧痕×84(内部および周辺に割れがみられる)

文 献

- 平滑度が高く、反射率も 92% で鏡面に近い。
- (c) カタサは H_{MV} 1607~1854 で、電解クロムの H_{MV} 900~1200 にくらべると高く、モロサも大きいようである。
- (d) 塩酸、硫酸、硝酸、王水に浸セキしてもほとんど侵されず、電解クロムにくらべるとすぐれた耐酸性を示した。
- (e) クラックの発生状況は、電解クロムよりも少ない。

(1965.1.16 受理)

- (1)(6) 友野, 本誌, 15, No. 3, 113 (1964)
- (2) Chromium Plating with Dicumen Chromium, Union Carbide Chemicals Co.
- (3) W.H. Metzger, Jr., Plating, 49, No. 11, 1176 (1962)
- (4) U.C.C. 社資料
- (5) 近畿化学工業会有機金属部会編, 有機金属の化学と応用 (昭37)
- (7) 友野, 防錆管理, 7, No. 1, p. 6 (昭38)
- (8) C.F.Powell, I.E.Campbell, B.W.Gonser, Vapor Plating 1955 (New York)

特 許

特許題目
公告番号, 公告日付, 出願人
請求範囲
(抄録者名)
表題は原文どおり, 本文は本会の用語規定による

蒸着材料を局部的に蒸発させる真空蒸着法。

特公昭39-2380, 昭39.3.7 日本電信電話公社

1. 蒸着する材質体を収容してある溶解用ボートの底部近くに、蒸着用ヒーターを並立させ、その先端部分を特に近接させることにより、該溶解用ボートに流通する電流によって溶解した前記材質体が該先端部分を毛細管的に上昇して、該ヒーターを流通する電流によって蒸発することを特徴とする。

(連沼)

アルミニウムの電解研摩方法

特公昭39-2772, 昭29.3.17 栗田工業株式会社

1. 硫酸 75~80%, リン酸 15~20%, 水約 5% の電解液を使用して、アルミニウムまたはその合金を陽極として電解研摩する方法。

(連沼)

耐食性被覆物の形成方法

特公昭39-2773, 昭39.3.17 ゼネラル・エレクトリック・コムパニー

1. 融点が少なくとも 600°C であり、金属組成物中の少なくとも 50mol % が原子番号 23-29, 41-47, および 73-79 である一郡の金属の少なくとも一つである金属組成物上にホウ化物被覆を形成せしめるに当り、外部電気回路を介してホウ素陽極に連結された陰極としての該金属組成物と、実質的に酸素不存在下に約 600~800°C の温度に維持され、かつ少なくとも 1 種のアルカリ金属フルオロボレートより成る溶融塩電解質を含む電解槽を形成せしめ、陰極における電流密度がホウ化被覆の形成期間中毎平方デシメートル当り 3 アンペアを超えないように制御し、金属組成物上に所望の厚サのホウ化物被覆が

形成された後に電流を断つことを特徴とする方法。

(連沼)

電 滲 装 置

特公昭39-2477, 昭39.3.17 ジャパックス株式会社

1. 高真空に保たれた気密容器内に、拡散しようとする金属粉末その他拡散物質を散布せしめた被処理体を配置し、該被処理体に対向して荷電粒子放射装置を設け、該放射装置と前記被処理体間に電界を印加する電源を接続して、前記放射装置からの荷電粒子を加速集中させて、被処理体に照射せしめることを特徴とする。

(連沼)

電 解 装 置

特公昭39-2778, 昭39.3.17 ジャパックス株式会社

1. 2つの電極を微細な間隙を隔てて相対向せしめ、前記一方の電極内部に形成された電解流路を前記間隙に開口せしめることにより電解液供給装置から供給される電解液を間隙に噴流介在せしめ、前記電極間に対向方向の送りと与える送り機構によって間隙を維持させると共に加工用電源装置からの直流電力を前記電極間に供給し電解作用を生ぜしめるようにした電解装置において、前記間隙の変動により変化する供給電解液の液圧変動検出装置を電解液供給管路に設け、該検出装置の検出に応じて変更制御される供給加工電力の電源制御装置を加工電力供給回路に設けたことを特徴とする装置。

(連沼)

リン酸塩被覆浴

特公昭39-2777, 昭39.3.17 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー

1. ニトロソ芳香族化合物またはアゾ芳香族化合物を含有して成ることを特徴とするクロロ炭化水素溶媒を含む事実上無水のリン酸塩被覆浴。

(連沼)