3-3 添加物を含むメッキ浴のメッキ条件

以上の添加実験によって、添加物の効果の認められたものについて、さらに詳細にメッキ条件を調べた結果について数例をつぎに示す。この添加浴はつぎの成分浴である。

- (1) $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SiF}_6\text{-KNO}_3$
- (2) $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SiF}_6\text{-N}_2\text{NO}_3$
- (3) $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SiF}_6\text{-HNO}_3$
- (4) $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SiF}_6\text{-HCOOH}$

これらの添加浴について、浴組成、電流密度、浴温の黒色度に及ぼす影響を調べ、この黒色範囲を求めた結果を第1, 2, 3, 4図に示した。クロム酸濃度は、いずれも 300g/l とし、 H_2SiF_6 $1, 3, 5\text{g/l}$ 、浴温 $5\sim 25^\circ\text{C}$ 、 Dk $10\sim 100\text{A/dm}^2$ とした。そのほかは前述の実験方法によった。

以上の結果より、黒色範囲についてつぎのことが認められた。

- (1) 酸を添加するよりは、同じ酸根を含む塩を添加した方が有効である。
- (2) ケイフッ酸の量は 1g/l 程度がよく、多くなると黒色範囲を減ずる。

(3) 添加物は $3\sim 5\text{g/l}$ 程度がよく、多くても少なくても影響を受けやすい。

(4) 浴温は低いほどよく、 10°C 以上になると黒色範囲を減ずる。

(5) Dk は最低 30A/dm^2 で 50A/dm^2 以上がよい。

(6) 添加物の種類によっては青色を帯びるものがあり、また、かなり大きなクラックを伴ってハク離する傾向のものも認められた。

4. 総 括

以上の結果を総括するとつぎのようになる。

(1) ケイフッ酸浴による黒色クロムメッキの黒色度には硝酸、ギ酸イオンの添加が有効であった。また金属イオンではバリウムが効果が認められたが、そのほかには効果のあるものは見られなかった。

(2) これらを添加した浴については、ケイフッ酸 1g/l 、添加物 $3\sim 5\text{g/l}$ で、浴温 10°C 以下、 Dk $30\sim 50\text{A/dm}^2$ の範囲が最も良好であった。(1968-4-27 受理)

(昭和42年5月、本協会第35回学術講演大会にて発表)

ケイフッ酸系黒色クロムメッキ浴の改良†

青 谷 薫*・飛 弾 康 則**

Modification of Black Chromium Plating Bath Containing Hydrogen Silicofluoride

Studies on Colored Chromium Plating (Part 3)

Kaoru AOTANI* Yasunori HIDA**

Addition of nitric ions to the black chromium plating bath containing hydrogen silicofluoride was most effective for blackness of platings as described in the previous report (Part 2). Then, platings from the bath containing hydrogen silicofluoride and nitric ions were studied and it was observed that the bath was very stable and gave platings, having extremely good characteristics.

The results obtained were as follows.

- (1) Thermal resistance: Resistant at 500°C for 5hr. on nickel plated substrate.
- (2) Adhesion: Satisfactory results in tape-test and 180° bending test.
- (3) Wear resistance: Lower than that of nickel platings, and much lower than that of chromium platings (equivalent to a few divisions of the latter).
- (4) Hardness: Lower than that of nickel platings.
- (5) Adhesion of paints: Satisfactory results for some kinds of paints.
- (6) Corrosion resistance: No rust was observed in continuous salt-spray test for 64hr.

1. 緒 言

第2報において、無水クロム酸—ケイフッ酸浴による

† 有色クロムメッキの研究 (第3報)

* 日本技術開発(株)表面技研(東京都小平津田町)
Japan Engineering Developments Co., Ltd.

** 愛工電化(株)(東京都目黒区緑ヶ丘)
Aiko Denka Co., Ltd.

黒色クロムメッキの黒色度を改良するために、本系浴にさらに種々の触媒根あるいは添加剤を加え、その黒色度に対する影響を検討した結果、硝酸イオン添加が最も有効であることを見出し、この添加浴組成とメッキ条件の範囲を詳細に検討した。

本報では、この結果に基づいて、無水クロム酸—ケイフッ酸—硝酸を基本とする浴を考察し、この浴による中

(a) 電気量 3400 Ah のとき (b) 電気量 6500 Ah のとき
第1図 浴温およびDkによる電流効率の変化

第2図 浴温およびDkによるツキマワリの変化

規模試験を行ない、あわせてこれよりえられたメッキ皮膜の特性を試験した結果を報告する。

2. 本系浴の特性

2-1 メッキ浴およびメッキ装置

建浴組成は、前報の結果より CrO_3 300g/l, SiF_6^{2-} 1g/l, NO_3^- 3g/l を基本組成とした、またクロム酸には微量の硫酸分が含まれ、この硫酸分は、黒色クロムメッキの黒色度にきわめて有害な結果を及ぼすことが前報で認められているので、クロム酸溶解後硫酸イオンを除去するだけの炭酸バリウムを添加し、十分カクハンして反応させた後、 SiF_6^{2-} と NO_3^- とを添加した。

中規模試験に用いたメッキ槽は 53cm×43cm×55cm の塩ビ槽でこれに 70l のメッキ浴を建浴した。メッキ槽内部には浴温を調節できるように周囲に冷却用コイルを巻き冷凍機に接続した。陽極は硬鉛を両側におき、中央に陰極を引掛けるようにし、陰陽極間の距離を約 7～8 cm とした。メッキ液は建浴後常温のまま 500Ah の空電解を行なった後実験に供し、実験条件は浴温 0～30°C, Dk 30～100 A/dm² とした。

2-2 メッキ浴特性

上記の浴についてメッキ浴特性を求めると共に、連続電解によるメッキの色調、浴組成、電流効率、ツキマワリなどの変化を求め、浴の使用による変化について検討した。

(1) 色調

メッキ条件によってメッキの色調は異なり、低温では光沢なく、浴温が 10°C を過ぎると光沢を帯びるようにな

る。色調は低温で grayish black であるが、10°C を過ぎると bluish black となり、さらに 20°C を過ぎると brownish black に変動し、また試料周辺部に色調ムラをわずかに生ずるようになる。電流密度は大きい方が黒色度は大きく、色調ムラの生成は少なくなる。

連続電解によって色調の範囲は多少変動し、たとえば bluish black の生成範囲は高温部に移動するようである。

一般に、色調ムラを生じない均一の色調を与えるメッキ条件として、低温、高電流密度が良好であった。

(2) 浴組成

浴組成は、上記のように 3 成分よりなるが、クロム酸はクロム析出に応じて補給し、ケイフッ酸も、前報に示したようにわずかに電消費費される。今連続電解の途中で液を採取し分析した結果つぎの値が得られた。(第1表)

この結果メッキ浴組成は、分析誤差内で CrO_3 , NO_3^- はほとんど変らなかったが SiF_6^{2-} は減少している。また Cr^{3+} が減少しているが、これは黒色クロムにはあまり重要な影響はない。

(3) 電流効率

2×2.5cm 軟鋼板試片に、浴温 15°C および 30°C で黒色クロムメッキ層の電解による重量増加を 20min までの時間で求めたところ、Dk の大キサにかかわらず、メッキ重量は、時間と共に直線的に生長することが認められた。

さらに、5cm×10cm 鉄板に銅—ニッケルメッキを施した後、30min 間黒色クロムメッキを行なって重量増加より電流効率を算出した結果、第1図の結果が得られた。これによるといずれも低く、浴温の低いほどまた Dk の増すほど電流効率は低くなることが認められる。また第1図(a)と第1図(b)を比較すればわかるように連続電解によって電流効率は多少低下する傾向がある。

(4) ツキマワリ

10cm×5cm 鉄板を 78° に折り曲げ、下地にニッケルメッキを施した後、試験槽により 2 枚の陽極の間に各 8cm の距離に引掛け、内面及び外面をそれぞれ陽極板に対置させて各 5min 間電解し、電解後極板の内面の折り曲げ部のメッキ不着部分を除くツキマワリ幅を求めて、その

第1表 浴組成の電解による変動

電気量 (Ah)		1,500	3,000	6,500
浴成分				
CrO_3	g/l	295	295	298
Cr^{3+}		0.9	0.9	0
SiF_6^{2-}		0.9	0.7	0.5
NO_3^-		3.5	4.0	3.9

第3図 ツキマワリの電解による変動

長さをもメッキ条件によるツキマワリの比較値とした。すなわち、この値の大きいほどツキマワリはよいことになる。浴温 0, 8, 20, 30°C, Dk 30, 50, 100 A/dm² について得られた結果を第2図に示す。得られた結果より浴温の低いほど、また Dk の大きいほどツキマワリは良好であった。

つぎに連続電解によるツキマワリの変化を同様の方法で求めたところ、第3図の結果が得られた。この結果電解によってツキマワリは多少上昇する傾向が認められた。

これより電流効率とツキマワリは相反関係にあり、電流効率の高い条件ではツキマワリは悪く、電解によって電流効率は低下の傾向にあるが、ツキマワリは増加の傾向となることが認められた。

3. メッキ皮膜の特性

3-1 物理的性質

3-1-1 メッキ条件によるクラックの生成

黒色クロムメッキの使用上、最も大きい問題はクラックの発生によるメッキのハク離で、耐摩耗性を著しく低下する。黒色クロムメッキ層は、酸化物を含むクロムメッキ層といわれるが、機械的な衝撃、熱膨張差、電着応力の発生などによって、クラックを発生するものと考えられる。

試料は 10cm×5cm 鉄板にニッケルメッキを行なった上に試験槽によって浴温、Dk の条件を変えて黒色クロムメッキを施した、メッキ厚さは電流効率によって算出し、平均 1μ, 2.5μ, 10μ のものとし、これを150倍および600倍の金属顕微鏡で観察してクラックの状態を調べた結果第4図のようなクラックの分布図が得られた。

図より、メッキ厚さ 1μ のものは、ほぼ浴温 15°C 以上でクラックの発生が認められるが、それ以下では600倍でも確認できない。またクラックの大キサは Dk の大なるほどあらかる傾向があるが、いずれもきわめて微細である。2.5μ の厚さではほぼ全面にクラックが発生するが、低温の範囲および高温、低 Dk 範囲ではクラックは認められない。クラックの大キサは大部分の範囲で大きくなる。10μ の厚さではほとんど全部クラックが発生し、高 Dk、高温でハク離するようになるが、0°C の試料ではク

第4図 浴温および Dk によるクラックの分布状態

ラックはきわめて細く、また 100 A/dm² のものでは生じていない。

これらの結果から低温、高 Dk の条件ではクラックの発生を生じにくく、またメッキ厚さが大きいほど発生範囲を増すことが認められる。

3-1-2 加熱によるクラックの発生と耐熱性

上記試料を 100°C—5h 空気に加熱した結果、試料全面に細いクラックが発生するが、メッキによってすでにクラックの発生している試料も、同様に細いクラックが発生する。このクラックは電着によって生じたものよりもきわめて細いが、メッキ厚さによって大キサが異なり厚いものほど大きい。0.25μ 以下のメッキ厚さのものは、クラックは600倍顕微鏡によって識別できる程度の細さで、150倍では見えない。これ以上のメッキ厚さでは、150倍で識別することができ、メッキ厚さに応じてクラックの大キサは次第に大きくなり、1μ 以上になると、クラックのスキ間まで 150 倍で明瞭に認められるようになる。

さらに、同一試料を 200°C—5h, 300°C—5h ずつ順次空気で加熱しても、この間には顕微鏡によって 100°C の場合とほとんど変化が認められない。さらに同一試料を 500°C—5h 加熱すると表面の酸化が始まり、メッキ厚さ 0.5μ 以下のものは著しく、また鉄素地のものは拡散

第5図 浴温およびDkによる
カタサの変化(Hv)

第6図 浴温およびDkによる
摩耗量の変化(mg)

により黒色は退色し、手でこすると表面から黒粉となつてとれる。しかし色は鈍い黒色で、大部分のメッキ層は残留したままである。

鉄素地にニッケルメッキを施したものは、鉄素地のものより耐熱性は大きくあまり変化をみない。またメッキによりクラックの発生した試料では、メッキ厚サが大きくなると、500°C—5hの加熱によってニッケル層からハク離しやすくなる。

以上のことから、黒色クロムメッキの耐熱性は

(1) 300°C—5hまでの加熱では微細なクラックを生ずるが、外観その他には何ら変化は認められない。

(2) ニッケル素地のものを500°Cに加熱すると、メッキによりクラックの生じているものではハク離の傾向がある。クラックのないものはハク離することはない。

(3) 鉄素地のものでは酸化が始まり、メッキ厚サの薄いもので著しいので、1μ以上のメッキ厚サが必要である。ニッケル素地のものでは、500°Cまでの加熱による耐熱性は十分であるが、色は退色する。

3-1-3 密着性

密着性はテープ試験と折り曲げ試験とによった。試料はメッキ厚サ1μおよび2.5μのもので表面にクラックの生じたものもあったが、セロテープ試験の結果は何ら異常はない。さらに加熱によってクラックの生じたものについても同様異常はなかった。ただ500°C加熱のものでメッキ厚サが薄く酸化を受けたものは黒粉が付着するが、大部分のメッキ層はハク離しない。またメッキによりクラックの生じているものでは、500°Cに加熱するとクラックより内部に酸化が進み、その部分のみハク離するものもあったが、メッキ層全部がハク離することではなく、黒色は保たれていた。

折り曲げ試験は180°に1回折り曲げ往復させるものであるが、折り曲げの外角部では、いずれもほとんどハク離しない。しかし内角部は圧縮に弱くいずれもハク離を生じた。

3-1-4 カタサ

浴温 0~30°C, Dk 30~100A/dm²の条件で30min間メッキした試料について、荷重 100 g でマイクロビッカースによりカタサを測定した。測定には同一試料より3点を測定して平均値をとった結果を第5図に示す。また同時に測定した光沢ニッケルメッキのカタサは472であった。

これよりカタサは浴温が高いほどDkが高いほど大きくなるが、光沢ニ

ッケルメッキのカタサと比較すると、かなり低い値がえられた。

3-1-5 耐摩耗性

上記の同一試料について、3000 rpm のフェルトにより、4kgの荷重で研磨すると、メッキ面は光沢を生ずるが耐摩耗性はかなり認められた。

これを大越式迅速摩耗試験機によって、つぎの条件で摩耗試験を行なった。摩耗量は回転円板 (SKS 硬鋼, カタサ60~61) を試料板に3kgの荷量でおしつけ、摩擦速度 0.208m/s で 100m の摩耗距離回転させたとき、試料面に生ずる摩耗コン幅を測定して計算したもので、第6図の値がえられた。また同時に測定した光沢ニッケルメッキの摩耗量は 0.0416mg であった。

さらに荷重 2.25kg, 摩擦距離 33.3m, 摩擦速度 0.208 m/s でえた摩耗量は 0.00555mg, 同様クロムメッキは 0.00287mg であった。

これより耐摩耗性は、浴温が高いほど、Dkが高いほど大きい。光沢ニッケルメッキと比較すると、その上下の間にあるが、全体としてニッケルメッキより低く、クロムメッキの数倍の摩耗量であった。またヒッカキ傷に対してはきわめて弱く、硝酸塩の種類によってはきわめてろいものも認められた。

第2表 黒色クロムメッキ層の分光分析結果 (半定量値)

元 素	半定量値 (ppm)		元 素	半定量値 (ppm)	
	No.1	No.2		No. 1	No. 2
Al	200	250	In	15	15
Na	100	60	Cd	7	5
Ti	40	35	Zn	4	4
Ag	20	10	Ga	15	10
Cu	15	50	Au	10	5
Fe	30	30	Ba	15	10
Si	25	35	Ni	3	3
Mg	30	70	Sn	3	3
Mn	15	15	Ca	100	100
Pb	15	10

第7図 黒色クロムメッキ層のX線回折図

3-1-6 塗膜の密着性

黒色クロムメッキ面に透明アクリル焼付塗料（焼付 180°C, 30min）、アミノアルキッド焼付塗料（120°C, 30min）、エポキシ常温乾燥塗料（60°C, 6h）を塗装し、それぞれゴバン目試験、ヒツカキカタサ試験、耐衝撃性試験を行なった。その結果アクリル塗料はいずれの試験にも問題はなかったが、アミノアルキッド塗料ではいずれも悪く、エポキシ塗料は耐衝撃試験にキ裂、割レを生じた。

3-2 化学的性質

3-2-1 化学組成とX線構造

黒色クロムメッキ層をはがしてクロム分の化学分析を行なった結果60~70%の値が得られた。さらにこれを分光分析したところ、第2表のようにクロム以外には微量の不純物成分しか認められない。したがって残分は金属分ではなくて気体元素と考えられる。

そこでつぎに黒色クロムメッキ層を背面反射法によってX線回折を行なったところ、第7図のようにクロムの(110)、(200)、(211)、(310)、(222)面による回折環がほぼ明瞭に認められたが、他のクロム以外の線は認められなかった。従来、黒色クロムメッキ層は、酸化物を含むクロムメッキであるといわれているが、ここでは明確

な結論は得られなかった。

3-2-2 耐食性試験

10cm×5cm 鉄板上に銅メッキ 24μ、ニッケルメッキ 10μを施した後、クロムメッキ 0.5μと本系浴による黒色クロムメッキ 1.2μをそれぞれ5枚ずつメッキし、64hの連続塩水噴霧試験を行なった。その結果全表面積 500 cm²に対してサビの発生する点は前者3の点に対して、後者はすべて認められなかった。

3-2-3 耐酸性

塩酸に対して溶解するが、メッキ条件によって溶解に難易があり、たとえば0°C, 50A/dm²のものは50% HClに難溶に対し、30°C, 100A/dm²のものは20% HClにも易溶である。メッキ条件によってメッキ組成が異なるため耐塩酸に難易を生ずるものと考えられる。

4. 総 括

ケイフッ酸—硝酸系黒色クロムメッキ浴を検討した結果、メッキ浴特性は十分で安定性あり、また得られたメッキ層についてつぎのことを確認した。

(1) 耐熱性はニッケルメッキ素地の場合 500°C—5hの加熱試験に耐える。

(2) 密着性はテープ試験および180度折り曲げ試験に対して十分である。

(3) 耐摩耗性はニッケルメッキより低く、クロムメッキの数倍の摩耗量であった。しかしヒツカキ傷に対してはきわめて弱い。カタサはニッケルよりかなり低い値を示した。

(4) 塗膜の密着性は塗料の種類によって完全に得られる。

(5) 耐食性は塩水噴霧試験で連続64hでサビの発生を認めなかった。

本研究において、援助を与えられた日立製作所武蔵工場および職業訓練大学校、電々公社電気通信研究所の方々に感謝の意を表する。(1968—4—27受理)

(昭和42年11月、本協会第36回学術講演大会にて発表)

〔新刊紹介〕

金属表面处理技術文献集（昭和42年版）

本書は昭和42年1月から12月までの間に発行された『科学技術文献速報』全シリーズの中より、金属表面处理に関するものを選択、再編成したもので、4,118件の文献を抄録してある。

この抄録の対象となった文献は49カ国、30万件に及び、関連文献の一大集成となっている。情報を完全にす

る上で利用度が高い。さらに本書に収められた文献の原文はすべて本書の発行所に保管されており、閲覧、複写が可能であることも大きな魅力である。

B5版、398ページ、2,000円

発行：日本科学技術情報センター（東京都千代田区永田町2-5-2 Tel. 東京 (03) 581-6411）