クロム酸—飽和ジカルボン酸浴における 光沢クロムメッキの生成†

江 口 晴 一 郎*

Formation of Electro-deposits of Bright Chromium from Chromic Acid Bath, containing Saturated Dicarboxylic Acids

Studies on Electrodeposits of Chromium from Oxalic Acid Bath (Part 1)

Seiichiro EGUCHI*

The author discussed the possibility of formation of bright chromium electrodeposits from chromic acid bath containing a great amount of saturated dicarboxylic acids, and the following conclusion was drawn.

A bright chromium deposit was not satisfactorily obtained from the plating bath of chromic acid containing a great amount of succinic or adipic acid. However, an excellent deposit was obtained from the bath, in which was dissolved a great amount of malonic or oxalic acid. In particular, the bath containing oxalic acid between them gave the deposit having higher throwing power.

1. ま え が き

現在、工業的に用いられているクロムメッキ浴いわゆるサージェント浴¹⁾は、多量の6価のクロムイオンを含んでいるために廃液処理など公害に大きな問題がある。したがって、毒性の少ない3価のクロム塩溶液からのメッキ法の開発が望まれる。

従来、3価のクロムメッキについての研究²⁾も多いが工業化されたものはない。クロム酸溶液にシュウ酸などの飽和ジカルボン酸を添加すれば、低原子価 Cr イオン(主としてCr³⁺イオン)が生成されることはよく知られ、クロムメッキ浴のCr³⁺イオンの濃度の調節にシュウ酸などの添加が利用されている。3価のクロムイオンからのクロムメッキの実用化という問題はクロム酸による公害の問題を緩和できることが期待できる。

本研究においては、クロム酸溶液に多量のシュウ酸を添加することにより、3価のクロムイオンを主成分とするクロムメッキ浴の実用化について予備的な実験を行なったところ、適当な条件ですぐれた光沢メッキの得られることがわかったので報告する。

2. 実 験 方 法

2-1 試 薬

高純度の無水クロム酸、シュウ酸また試薬用のマロン

酸、コハク酸およびアジピン酸を用いてクロムメッキ液を作成した。なお一部の実験には工業用クロム酸およびシュウ酸を用いた。

2-2 メッキ液の作成

① クロム酸—シュウ酸浴

無水クロム酸を蒸留水に溶解し、一たん液の温度を約30°Cに保った後、除々にシュウ酸を添加して溶解した。

② その他の飽和ジカルボン酸添加浴

クロム酸—マロン酸浴の場合はクロム酸溶液の温度を約60°Cに保ったのち、マロン酸を除々に添加して溶解した。また、コハク酸およびアジピン酸の場合は、シュウ酸あるいはマロン酸と異なり、これらの有機酸がクロム酸と激しく反応しないために、クロム酸溶液に、それぞれ一定量の有機酸を一度に添加して溶解した。

なお、硫酸、亜セレン酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどは、特別の場合を除き飽和ジカルボン酸を添加する前にあらかじめクロム酸溶液に添加した。

2-3 メッキ液の分析

メッキ液の6価のクロムは過マンガン酸カリウム法によって定量した。また6価のクロムイオン以外の低原子価イオン(主として3価のクロムイオンと思われる)はいったん6価のクロムに酸化したのち定量した。

2-4 メッキ試料の前処理

ハルセル試験には市販の青棒でバフ研摩した銅板(65mm×10mm×0.3mm)を、メッキ試験にはバフ研摩した銅板(15mm×20mm×0.3mm・表面積約6cm²)を用いた。メッキ前に試料は炭酸ナトリウム45g/l、表面活

† シュウ酸浴からのクロムメッキの研究(第1報)

* 大阪府立工業奨励館東大阪分館(東大阪市高井田中)
Ind. Res. Inst., Osaka Pref.

第1表 硫酸が少ない場合の電着状態

実験 例 No.	メッキ液の組成 (g/l)	メッキ液中の CrO ₃ の濃度 (g/l)	メッキ液中の H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ Oの濃度 (g/l)	出2 PH	ハルセル試験による電着物の状態と 均一電着性 ※1	全 電 流 (A)
1-1	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ O 32	185	7.9	0.17		6
1-2	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ O 63	172	14.6	0.25		6
1-3	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ O 126	156	22.9	0.35		6
1-4	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ O 252	116	43.7	1.07		6
1-5	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ O 336	92	56.2	1.25		6
1-6	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ O 450	66	69.7	1.52		5
1-7	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ O 500	56	74.9	1.18		6
1-8	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ O 600	39	83.7	1.26		4
1-9	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ O 756	1.6	103.1	0.57		4
1-10	※3 CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ O 1008	5.8		-0.07		4
2-1	※4 CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ・2H ₂ O 500	52	76.2	1.19		6

※1 ハルセル試験片のメッキ状態、符号は次の通りである。

	光 沢		電着ムラ		紅色をおびた黄色		わずかに黒
	暗灰色		黒色		黄色		灰色
	黄灰色		青灰色		白色		乳灰色
	無メッキ						

※2 メッキ液の温度16°Cの値

※3 シュウ酸がCrO₃5.8g/lに相当する量だけ過剰に溶解している※4 CrO₃を蒸留水に溶解したのち、BaCO₃gを添加してろ過した液にH₂C₂O₄・2H₂Oを溶解したメッキ浴

※5 陽極材料は鉛

性剤0.5g/l、70～90°Cの溶液中で電流密度8～12Amp/dm²で陰極電解脱脂を行なったのち、水洗、弱塩酸溶液浸セキ、水洗の順で処理を行なった。

2-5 陽極材料

陽極は、ハルセル試験には鉛板(65mm×70mm×2.0mm)を、メッキ試験には2板の鉛板(30mm×150mm×3mm)を使用した。また、実験の目的によっては白金板を使用した。

2-6 メッキ液の温度範囲および電解時間

ハルセル試験はポリエチレン樹脂製の270mlセルを用い、温度43～45°C、電流は主として6A、電解時間1minで行なった。また他の電流の場合は、電流量が、6A・minになる電解時間にした。

メッキ試験を行なう場合は、300mlのビーカーを使用し、液量は常に250mlにして、温度を15～50°Cの範囲に変化させた。また電流密度と電解時間との関係は2—30Amp/dm²・5min、40Amp/dm²・3min、50Amp/dm²・2min、60—70Amp/dm²・1min、100Amp/dm²・35sにした。

2-7 電解用電源

電解電源としては、単相全波セレン整流器(50V—70Amp)ならびに鉛蓄電池(50V—6Amp)を使用した。主として単相全波セレン整流器を用いた。

2-8 光沢の判定

クロムメッキの光沢性は目視によって判定した。なお、本実験において得られたクロムメッキの光沢性は、サージェント浴からのメッキ(青味のある光沢)と異なり、白味のある光沢であった。

3. 実験結果ならびに考察

3-1 ハルセル試験

A) クロム酸—シュウ酸浴

a) 硫酸が少ない場合

クロムメッキ浴の無水クロム酸の量を一定にして、シュウ酸の添加量を変化した場合のクロムメッキの状態を観察した結果を第1表(No. 1-1～1-10)に示す。第1表からわかるように光沢クロムメッキが得られる場合はクロム酸とシュウ酸との間に一定の濃度範囲があり、クロム酸200g/lに対してシュウ酸252～600g/lで光沢のよいクロムメッキが得ら

れた。すなわち、6価のクロムイオンが多すぎても、また3価のクロムイオンが多すぎても満足すべきクロムメッキは得られないことがわかった。

なお、これらのメッキ液中に含まれる硫酸は約0.15g/lであった。

上述のように、シュウ酸を添加したクロムメッキ浴においては、硫酸の量がサージェント浴(クロム酸：硫酸=100：1)に比べて非常に少ないにもかかわらず、光沢のよいクロムメッキが得られることがわかったので、硫

第2表 電着状態に及ぼす硫酸および添加剤の影響

※6 陽極材料は鉛板を用い、電流は6 Aで行なった。

第3表 電着状態に及ぼすクロム酸およびシュウ酸濃度の影響

※7 極板材料 白金

酸を全く含まないクロム酸溶液についてシュウ酸添加の影響を調べた。(第1表の実験 No. 2-1 参照)

第1表の結果よりクロムメッキ浴に硫酸が少なくともあるいは全く存在しない場合でも光沢クロムメッキが得られることがわかったが、このようなメッキ液では液の状態が不安定なためにメッキ液作成直後にはクロムメッキが電着せず、24h 以上メッキ液を放置しないとクロムメッキが得られない場合があった。

b) 硫酸濃度ならびに他の添加剤の影響

すでに述べたように、クロムメッキ液中に硫酸が存在しないとき、あるいはその量が非常に少ないときは電着状態の再現性が得られにくいことがわかった。したがって、クロム酸溶液に硫酸ならびに他の化合物を添加して溶解したのち、さらにシュウ酸を加えたメッキ浴について光沢クロムメッキ範囲に及ぼす硫酸濃度ならびに他の添加剤の影響を検討した。これを第2表に示す。第2表よりシュウ酸を添加したクロムメッキ浴においては、硫酸の量がサージェント浴に比べて非常に多いにもかかわらず均一電着性のよい光沢クロムメッキが得られることがわかった。また他の添加剤を添加しても同様な光沢クロムメッキが得られた。なおこれらの場合は、硫酸が非常に少ない場合と比較し、光沢メッキの生成は非常に再現性がよく、クロムメッキ液作成後数時間でクロムメ

第4表 クロム酸--マロン酸・コハク酸・アジピン酸浴

実験 記号 No.	メッキ液の組成 (g/l)	ハルセル試験による電着物の 状態と均一電着性 ※1
1	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ 200 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₄ 30	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ²
2	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ 200 H ₂ SO ₄ 2.5	4 A 20161412 10 8.0 6.0 4.0 2.0 1.0 Amp dm ²
3	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ 50	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ²
4	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ 100	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ² 黄色 紫色 黄色 淡紫色
5	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ 50 H ₂ SO ₄ 2.5	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ²
6	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ 100 H ₂ SO ₄ 2.5	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ²
7	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ 50	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ² 緑・黄色
8	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ 100	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ² 玉虫色 ラベン 色 紫がかつた 黄色
9	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ 50 H ₂ SO ₄ 2.5	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ²
10	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ 100 H ₂ SO ₄ 2.5	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ²

※8, 陽極材料 白金

キが可能であった。

c) 硫酸濃度を一定にした場合のクロム酸およびシュウ酸濃度の影響

前の結果より、硫酸が非常に少ないクロムメッキ液では、光沢クロムを得るのに、クロム酸とシュウ酸の間には一定の濃度範囲があることがわかった。したがってクロム酸の濃度を100g/l, 200g/l, 300g/lとし、それぞれの浴で硫酸を2.3g/lと一定にして、これに添加するシュウ酸の量を変化することによって光沢メッキ範囲がどのように変わるかを検討した。この結果は第3表に示す。第3表よりわかるようにクロム酸が100g/lの場合は、温足すべき均一電着性を与えるシュウ酸の添加量は200~250g/lであり、クロム酸が200g/lおよび300g/lの場合は、シュウ酸の添加量はそれぞれ300~600g/l, 300~900g/lであった。また、前述のように3価のクロムイオンが多い場合(No. 8')は光沢クロムメッキを得ることができなかった。

B) クロム酸--マロン酸浴

第5表 従来のクロムメッキ浴

実験 記号 No.	メッキ液の組成 (g/l)	ハルセル試験による電着物の 状態と均一電着性 ※1
1	CrO ₃ 200 H ₂ SO ₄ 2 Cr ³⁺ 2	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ²
2	CrO ₃ 200 H ₂ SO ₄ 4 Cr ³⁺ 2	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ²
3	CrO ₃ 200 H ₂ SO ₄ 8 Cr ³⁺ 2	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ²
4	CrO ₃ 200 Na ₂ SiF ₆ 7 Cr ³⁺ 2	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ²
5	CrO ₃ 250 H ₂ SO ₄ 0.9 Na ₂ SiF ₆ 7 Cr ³⁺ 3	6 A 30 21 15 12 9.0 6.0 4.0 3.0 1.5 Amp dm ²

※9 陽極材料、鉛

クロム酸溶液にマロン酸を添加したメッキ浴については、シュウ酸添加浴に比べクロムメッキの析出状態は一般に悪いことが認められたが、クロム酸--マロン酸浴に硫酸2.5g/l, 過硫酸アンモニウム30g/lを添加浴第4表のNo. 1, 2) は安定性のよい光沢クロムメッキが得られることがわかった。

C) コハク酸およびアジピン酸添加クロムメッキ浴、クロム酸溶液にコハク酸あるいはアジピン酸を溶解する場合は、コハク酸では100g/l, アジピン酸では50g/lの添加量で常温において沈殿物が認められた。

これらのメッキ液中に含まれる硫酸が非常に少ない(0.15g/l) 場合では、コハク酸およびアジピン酸添加浴ともに光沢クロムメッキを得ることはできなかったが、硫酸をそれぞれのクロムメッキ浴に2.5g/l一定にして添加したメッキ浴からは光沢クロムメッキが得られた。その場合の均一電着性は第4表(No. 5, 6, 9, 10) からわかるようにサージェント浴の場合とほとんど同じであった。このことより、コハク酸およびアジピン酸の均一電着性におよぼす効果は少ないことがわかった。

D) 従来のクロムメッキ浴の場合

前述の実験結果と比較するために従来のクロムメッキ浴について得られたクロムメッキの均一電着性を第5表に示した。

以上、これらのハルセル試験結果より、クロム酸溶液に多量のシュウ酸およびマロン酸を添加して作成したメッキ浴は、従来のクロムメッキ浴よりも光沢範囲が広く均一電着性がよいことがわかった。なおここで注目したことは、メッキ中に発生するミストは従来のクロム酸浴よりもはるかに刺激性が少なく、またメッキ液中の6価のクロムイオン濃度が低いので毒性が少ないことがわか

第6表 光沢メッキ範囲に及ぼす硫酸の影響

実験 記号 No.	メッキ液組成 (g/l)	陽極 材料	メッキ 液の温 度	光沢クロム メッキ範囲 (A/dm ²)
*4 1	CrO ₃ H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 200 500	白金	15°C 25°C 45°C	3~100 4~100 10~100
*10 2	CrO ₃ H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 200 500	鉛	25°C 45°C	4~100 10~100
3	〃	〃	25°C 45°C	4~100 10~100
4	〃	〃	25°C 45°C	5~100 15~100
5	〃	〃	25°C	12~100
6	CrO ₃ H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 200 NaOH 500 4	〃	25°C	6~100

*10 メッキ液中の H₂SO₄ (g/l)

No. 2 : 0.15 No. 3 : 0.5 No. 4 : 2 No. 5 : 4
No. 6 : 4

った。

3-2 メッキ試験

ハルセル試験によってクロム酸溶液に多量のシュウ酸あるいはマロン酸を添加した浴がクロムメッキの光沢範囲が広くまた均一電着性がよいことがわかった。しかし工業的にはシュウ酸を用いる方が経済的であるために、シュウ酸添加浴についてクロムメッキ試験を行なった。

A) 光沢メッキ範囲に及ぼす硫酸の影響

前のハルセル試験よりクロム酸にシュウ酸を添加したメッキ浴においては、硫酸の量が非常に少なくてもあるいは多くても光沢クロムメッキが得られることがわかった。したがってメッキ試験を行なった場合に、硫酸の濃度およびメッキ液の温度の違いによって電着状態がどのようになるかを検討した。これを第6表に示す。第6表より硫酸の濃度に関係なく広い電流密度範囲で光沢クロムメッキが得られることがわかった。メッキ液の温度に対して、光沢はそれが低い方がよかった。

B) 光沢メッキ範囲に及ぼす添加剤の影響

前の結果より、クロム酸にシュウ酸を添加したクロムメッキ浴に、添加剤を含んでいると光沢クロムが再現性よく得られた。したがってメッキ試験を行なった場合、添加剤の種類ならびにメッキ液の温度によって電着状態がどのようになるかを検討した。これを第7表に示した。第7表より、光沢クロムメッキが生成される電流密度範囲は添加剤の種類に関係しないことがわかった。またメッキ液の温度に対しては、それが低い方が一

第7表 光沢メッキ範囲に及ぼす添加剤の影響

実験 記号 No.	メッキ液組成 (g/l)	陽極 材料	メッキ 液の温 度	光沢クロム メッキ範囲 (A/dm ²)
1	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 500 Na ₂ SiF ₆ 0.5	白金	25°C 45°C	4~100 10~100
2	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 500 Na ₂ SiF ₆ 7.5	〃	25°C 45°C	10~100 15~100
3	*4 CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 500 Na ₂ SiF ₆ 7.5	〃	25°C 45°C	10~100 15~100
4	(工業用) CrO ₃ 250 (〃) 〃 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 600 Na ₂ SiF ₆ 6	鉛	25°C	4~100
5	(工業用) CrO ₃ 250 (〃) 〃 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 600 *11 Na ₂ SiF ₆ 35	鉛	25°C	10~100
6	CrO ₃ 250 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 600 Na ₂ SiF ₆ 6 NaOH 4 CO(NH ₂) ₂ 67	白金	25°C	5~100
*12 7	CrO ₃ 150 H ₂ C ₂ O ₅ ·2H ₂ O 450 CO(NH ₂) ₂ 200 NH ₄ OH(35%)12ml/l	〃	25°C 50°C	6~80 12~100
*12 8	(工業用) CrO ₃ 300 (〃) 〃 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 600 H ₃ BO ₄ 45 CO(NH ₂) ₂ 200	鉛	50°C	10~100
9	CrO ₃ 200 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 500 CO(NH ₂) ₂ 50	白金	25°C 45°C	5~100 15~100
*12 10	CrO ₃ 270 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 600 CO(NH ₂) ₂ 250	白金	50°C	15~100
11	(工業用) CrO ₃ 200 (〃) 〃 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 500 Na ₂ S·9H ₂ O 50	鉛	25°C	8~100
12	(工業用) CrO ₃ 200 (〃) 〃 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 500 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 30 NH ₄ OH(35%)10ml/l	〃	25°C	5~100
*13 13	CrO ₃ 250 H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O 550 Na ₂ SeO ₃ 2.5	白金	25°C	6~100

*11 Na₂SiF₆ 35g/l は溶解しないで、電解セルの底に沈殿する。

*12 鉛蓄電池、ただし 100A/dm² はセレン整流器

*13 ただし 150A/dm²・30s 光沢クロムメッキができる。このメッキ液の電流効率 (cr⁶⁺として) は平均 17.5% であった。

般に光沢メッキ範囲が広く、さらに光沢性もよかった。

なお、第6表、第7表における電解条件すなわち、電流密度が 70Amp/dm² および 100Amp/dm² で、電解時間が 2min 以上になると、試料の底部の周辺部がうすい灰色となったり、非常に小さな樹木状の電着物が生じる場合があった。

4. む す び

クロム酸溶液に多量の飽和ジカルボン酸を溶解したメッキ液からの光沢クロムメッキの可能性を検討した結果、次のようなことがわかった。

1) クロム酸溶液に、コハク酸およびアジピン酸を添加した溶液からは、満足すべき光沢クロムメッキは得られなかった。しかしマロン酸およびシュウ酸を溶解したクロム酸溶液からはすぐれた光沢クロムメッキが得られ、均一電着性もよいことがわかった。

2) 光沢クロムメッキを得るためには、クロム酸とシュウ酸を一定の濃度範囲に保つことが必要である。

3) クロム酸溶液にシュウ酸を添加してできるメッキ浴は多量のCr³⁺イオンを含んでおり、また電解中に発生する刺激性的なミストが非常に少なかった。このため従来のクロム酸法からのメッキ法よりも、公害をより緩和で

きることが期待できる。

4) クロムメッキは従来のサージェント浴よりも白味のある光沢を呈し、ハルセル試験による均一電着性は、従来のそれよりはるかにすぐれていることがわかった。

5) クロム酸にシュウ酸を添加して得られるメッキ液に、さらに硫酸、亜セレン酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの添加剤を加えると、これらの無機塩を加えない法と比べ光沢クロムメッキが得られやすいことがわかった。

6) クロム酸に多量のシュウ酸を添加した溶液は、従来のクロム酸—硫酸浴、クロム酸—ケイフッ酸浴と比較しCr³⁺イオンが非常に多く、しかも従来のメッキ浴では浴中に硫酸イオン、ケイフッ酸イオン、亜セレン酸、過硫酸アンモニウムおよび硫化ナトリウムなどが多量に存在すると光沢クロムメッキは得られないが、この新しいクロム酸—シュウ酸浴では、そのような添加剤の影響がほとんど認められないことは注目に値する。

文 献

- 1) G.J. Sargent, Trans. Am. Electrochem. Soc., 37, 479 (1920)
- 2) L. Domnikov, Metal Finishing, 64, No. 6, 107 (1966)

次 号 予 告

<研 究>

鑄鉄—ケイ素浸透に関する研究……………	三 谷 裕 康 (阪 大)
	他 1 名
金—ニッケル合金メッキの析出構造の研究……………	川 合 慧 (パイロット万年筆)
炎溶射した BaTiO ₃ の皮膜構造と誘電特性の関係……………	木 村 生 一 (釜 屋 電 機)
無電解コバルト—ニッケルおよび	
コバルト—ニッケル—リン合金メッキ膜のカタサについて……………	鷹 野 修 (姫 路 工 大)
テーパー式摩耗試験機によるアルミニウムの	
陽極酸化皮膜の耐摩耗性に関する研究……………	上 田 重 明 (早 大 鋳 研)
	他 2 名
電解重合による鉄板上への高分子皮膜の形成……………	浅 原 照 三 (東 大 生 研)
	他 2 名
気相反応による炭化ジルコニウム析出……………	高 橋 武 彦 (名 大)
	他 2 名