第 2 図

(註) 図中試料番号 3, 6, 9, 12, 15 は本実験と関係なきため除外す

第 4 表

試 番	片 号	状 況
1		一部点白斑生ず
2		変化認めず
3		変化認めず
4		微細な点白斑生ず
5		全面発錆す
6		暗灰色に変色微細な点白斑生ず

以上実験の結果塩水噴霧試験, 大気曝露試験共に最も良好の結果を示したものは亜鉛鍍金後, クローム酸処理を施し, さらに酸化処理を施したものであった。これは亜鉛鍍金層上面のクローム酸処理による被膜が更に一種

第 3 図

第 3 表

試 番	片 号	状 況
1		変化認めず
2		変化認めず
4		一部白斑生ず
5		変化認めず
7		全面発錆す
8		一部浸食す
10		全面白斑生ず
11		変化少し
13		一部変色す
14		変化認めず
16		一部白斑生ず, 全面変色
17		全 面 変 色

の酸化処理により安定化したためその耐蝕性が一層向上したものと思われ。なお防錆処理の後一回塗装せる場合は塩水噴霧試験では試料番号 2, 5, 14 が良好の結果を示し, 11 がこれに次ぎさらに 8 がこの次ぎとなる順序を示した。なお塩水試験結果の写真中(7)は比較的变化がないよう見えるがこれは全面的に赤錆発生しているもので黑白写真では, はっきり見えない。写真(17)は全面変色しているものである。また大気中曝露試験結果の写真(5)は全面発錆のため本写真では, 判然と認められない。

(31. 8. 10. 受理)

Al および Al 合金上のメッキの耐食性について (第 1 報) Salt Spray による防食効果

岸 松 平・山口 春千代*

On the Corrosion-Resistance of the Plated Al and Al-Alloys (1)
—On the Salt Spray Resistance—

Matsuhei KISHI and Haruchiyo YAMAGUCHI

The experiment on the salt spray resistance was carried out with the Al and Al-alloy casting, on which Cu, Ni and Cr are plated by single or multiple plating.

The experimental results show that both Ni and Cu-Ni plating are corroded rapidly by spraying.

The plating layer is protruded by the corrosion product which is produced on the surface of base metal due to long time spraying.

Cr-plating at the final process gives better anti-corrosive property to the alloy, even if it is plated by single plating.

I 緒 言

従来 Al 上のメッキの利用度のすくなかった理由の一つは、耐食性に信頼がおけなかったことである。すなわち Al は大気中において、かなりの耐食性を示す上に、これに陽極酸化を行うことにより、防食効果が一段と向上することは周知である。しかるにこのものに対して他の金属を電着するときは、腐食性因子の存在において、両者間に局部電池を構成する。この際 Al は陽性化しやすい金属であるから、メッキによって腐食を助長することになる。したがってこの種の金属をメッキによって耐食性を向上せしめんとすることは、容易にのぞみがたいことであるが¹⁾、より腐食し難いメッキ法を探究することも、Al 上のメッキを進歩せしめる上において必要なことである。著者らはこの種のメッキの、種々なる雰囲気における腐食的性質を系統的にしらべ、かつ耐食性を向上せしめるメッキ法を確立する目的のもとに、研究を進めつつあるが、本報告においては Al 合金鋳物上のメッキの Salt Spray による試験結果について述べる。

II 供試材料ならびに実験方法

A. 供試材料

実験に用いた材料は Al 合金鋳物 JIS 第2および第7種で、その成分は第1表のごときもので、試片の形状は $50 \times 35 \times 5$ mm である。

B. 試料の調整

試料の作成は次のような工程によって行った。

バフ研磨→水洗→Alkali dip→水洗→ HNO_3

第1表 供試材料の成分

成分%	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Al
種別						
第2種	3.5~4.5	0.2以下	—	4.0~5.0	0.8以下	残
第7種	3.5~4.5	1.0~2.0	0.2~0.5	1.0以下	0.8以下	〃

dip→水洗→Zincate Process→水洗→電着

Zincate Process²⁾は ZnO 20g/l, NaOH 120g/l の中に1~2分浸漬した。

メッキの種類

メッキは Ni, Cu-Ni, Ni-Cr, Cu-Ni-Cr および Cr の単層あるいは複層メッキで、その厚みは第2表のとおりである。

第2表 各種メッキの厚み (mm)

Ni メッキ				
記号 メッキ	A1	A2	A3	A4
Ni	0.003	0.006	0.012	0.018
Cu-Ni メッキ				
記号 メッキ	B1	B2	B3	
Cu	0.004	0.004	0.004	
Ni	0.003	0.006	0.012	
Ni-Cr メッキ				
記号 メッキ	C1	C2	C3	
Ni	0.003	0.006	0.012	
Cr	0.0003	0.0003	0.0003	
Cu-Ni-Cr メッキ ①				
記号 メッキ	D1	D2	D3	D4
Cu	0.004	0.004	0.004	0.004
Ni	0.003	0.006	0.012	0.018
Cr	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
Cu-Ni-Cr メッキ ②				
記号 メッキ	D'1	D'2	D'3	D'4
Cu	0.008	0.016	0.024	
Ni	0.012	0.012	0.012	
Cr	0.0003	0.0003	0.0003	
Cr メッキ				
記号 メッキ	E1	E2	E3	E4
Cr	0.003	0.010	0.020	0.060

C. 実験の方法

上記のごとく調整した試料を塩水噴霧試験法³⁾により1日8時間曝霧し、そのまま16時間放置を、3~7日間くり返し行った。なおこの実験中における塩水噴霧試験機の諸条件を示せば第3表および第1図のごとくである。

第3表 塩水噴霧試験の諸条件

温 度(°C)		Nozzl 圧力 (Lb/in ²)	比 重	凝縮水 cc/hr	pH
塩 水	噴霧室				
34~37	33~35	13	1.030~ 1.032	0.6~0.9	6.6~7.0

* 工業技術院機械試験所

第1図 実験中の槽温度およびノズルの圧力の変化

III 実験結果

Ni および Cu-Ni メッキは、はじめ白色生成物があらわれ、曝霧時間が長くなるにつれて、部分的に鍍膜がもり上ってくる。しかしうすいメッキほどそれが多いようであるが、厚みの差の割合に影響はすくない。

これらのメッキに Cr を被覆したものは、耐食性が一段と向上し、腐食の様相も大分異っている。すなわち Ni のうすいものはある程度の腐食がみられるが、厚いものはほとんど腐食はみとめられない（7日間曝露）。また下地 Cu メッキの厚みは耐食性にさしたる影響を与えなかった。

Cr 単層メッキは7日間の曝露で、0.003mmのものは全面的に淡い白色生成物があらわれ、0.009 mm のものはわずかに白色小斑点が認められた。しかし Ni または Cu-Ni メッキにおけるがごとき、メッキと素地の中間に侵食して、鍍膜をもり上げるような現象は全く見られない。0.018 mm 以上のものは、ことごとく耐食的で、なんらの変化も認められなかった。写真1～2は3日間の腐食試験結果で、同じく写真3～6は7日間の腐食試験結果を示すものである。

写真1 Ni メッキ (Salt spray 3日間)

A 1 A 2 A 3 A 4

写真2 Cu-Ni メッキ (Salt spray 3日間)

B 1 B 2 B 3

写真3 Ni-Cr メッキ (Salt spray 7日間)

C 1 C 2 C 3

写真4 Cu-Ni-Cr メッキ (Salt spray 7日間)

D 1 D 2 D 4 D 4

写真5 Cu-Ni-Cr メッキ (Salt spray 7日間)

D'1 D'2 D'3

写真6 Cr メッキ (Salt spray 7日間)

E 1 E 2 E 3 E 4

IV 結果の考察

これらの結果からみて、当然疑問に思われることは、

i) Ni または Cu-Ni メッキにおいて、厚みがいろいろ異なるにもかかわらず、耐食性があまり変わらないこと。

ii) 最上層に極くうすい Cr を施すことにより、耐食性が一段と向上することならびに Cr 単層メッキが、特に耐食性がすぐれていること。

である。以上の疑問点を次のごとく考察してみた。

鋳物に巣が存在するであろうことは、想像に難くないが、表面をバフで充分に研磨仕上げた状態は巣らしきものはほとんど見あたらない。しかしこれを染色滲透探傷法⁴⁾によって調べると写真7でわかるように無数のピ

写真7 染色滲透法による欠陥の検出

(a)

(b)

ピンホールが存在し、(このすべてがピンホールであるかは疑問であるが) 研磨仕上げの方法により大分異なる。

すなわち写真7の(a)は

素材→シェーパー→#200バフ→トリポリ→青棒仕上げ
同じく(b)は、

素材→#120バフ→#200バフ→トリポリ→青棒仕上げ

である。そこでこの両者が電着にどのような影響を与えるかを確認すべく、同一条件でCuおよびNiを電着してみた。その結果(b)は前述のとおり肉眼的にはピンホールらしきものは認められないが、(a)ははっきりとピンホールが認められ、これを顕微鏡でのぞくと、中央部にはメッキが析出されていない。写真8はそのピ

写真8 メッキのピンホールの状態

素地 Al

×325

ンホールを示す。すなわちバフ研磨を入念に行ったものは、巣が埋均らされて微小化するものであろう。したがってメッキを厚づけしても、ピンホールを埋めることはないから、耐食性の向上しないことは想像に難くない。このことは次の検討によって証明される。

素材の欠陥の比較的小さい圧延板を用いてこれを入念に研磨仕上げし、Cu および Ni メッキを行い、同様の Salt Spray Test を行ったところ、厚みに伴って次第に耐食性が向上するところが見られた。この結果を写真9～10に示す。

写真9 Al 圧延板上の Cu メッキの腐食

(Salt spray 3日間) 註. 白色の部分が腐食を示す

メッキ
時間

5

10

20 (min)

メッキ
時間

30

60

90 (min)

写真10 Al 圧延板上の Ni メッキの腐食

(Salt spray 3日間)

メッキ
時間

5

10

20 (min)

メッキ
時間

30

60

90 (min)

写真8に示すとき穴は例外であるが、この実験に供した試料はたとえ厚メッキのものでも、そのほとんどが素地まで通ずるピンホールが存在するものと思われる。したがって最初に述べた Al 上のメッキの腐食の根本になる電池作用が成立つわけである。Al が陽性になりやすいことは電極電位が低いからで、電池作用は両者の金属の電位が接近するほど緩慢であることはいうまでもない。ここにメッキに使用した Cu, Ni および Cr を比較してみると、Cu が最もはなはだしく、Ni, Cr の順で、Cr メッキが素地 Al を腐食し難いことは、常識的にうなずける。

次に Ni 上に Cr をうすづけした場合の効果の原因であるが、Al の防食処理法として古くから Bauer-Voger 法⁵⁾、MBV 法⁶⁾、EW 法⁷⁾などが知られている。これらの方法はみなクロム酸塩を用いているが、クロム酸の場合もこれに近い効果があるであろうことは想像に難くない。すなわち Cr 浴に浸漬中、素地露出箇所は酸化が促進されて、一時的には耐え得る皮膜を生成するものと思われる。この点についてはさらに研究を進めつつあるので、次回に報告する予定である。

V 結 言

以上の結果をまとめると次のとおりである。

- 1) Al 合金鋳物には Ni および Cu-Ni メッキは耐食性がきわめて悪い。また下地に Cu メッキを施しても耐食性は望めない。
- 2) Ni 上に Cr を被覆することにより、耐食性は向上する。
- 3) Cr の単層メッキが耐蝕性は最も良好である。
- 4) 耐食メッキとしては Ni-Cr において、Ni 0.01 mm

以上、Cr 0.0003 mm 前後を必要とする。Cr メッキにおいては 0.006 mm 以上で、このものは上記 Ni-Cr より耐食性がすぐれている。0.015 mm のものはかなりの苛酷な使用状態においても耐え得るであろう。

文 献

- 1) Bernard E. Bunce: Metal Finish., 52 (1954), No. 1 p. 70
- 2) G. L. J. Bailey: Metal Finish., 49 (1951), No. 12 p. 66, W. G. Zelly: Metal Finish., 51 (1953), No. 12 p. 74
- 3) JIS Z2371
- 4) 吉田進, 田村皖司, 機械試験所所報, 8 (1954), 12, 9 (1955), 1
- 5) O. Bauer und O. Vogel, Mitt. K. Materialprüf., 33 (1915), 146
- 6) G. Eckert, Hausz, V. A. W. und Erptwerk A. G., 3 (1931), 349
- 7) H. Neunzig, Aluminium, 19 (1937), 2; 21 (1939), 510 (31. 8. 16 受理)

高分子有機化合物の熔射 (第7報)

(エポキシレジン熔射皮膜の検討)

長 坂 秀 雄*・小野寺 陽 子*・武 井 武*

Flame Spraying of Highpolymers (Past 7) (On the Spraying of Epoxy Resin)

Hideo NAGASAKA, Yoko ONODERA, Takeshi TAKEI

In the case of epoxy resin Spraying, it is essentially important to complete the curing after spraying in order to obtain chemically and physically superior film.

Therefore the authors tried to get a method "how to complete the curing" and could catch the condition of it by the following experiment.

- i) Determination of free phthalic unhydride, accelerator of condensation, in each step of material preparation, spraying and curing.
- ii) Measurement of corrosion resistivity in the course of curing.
- iii) Measurement of hardness in the course of curing.

緒 言

完全にキュアを完了したエポキシレジンはかなりすぐれた物理的ならびに化学的性質を示すが、キュア不充分的ものは、はなはだこの性質が悪い。そこでエポキシレジンに熔射してでき上がったライニング製品は常に完全キュアの状態にならなければならない。

われわれが行っているエポキシレジン熔射においては、エポキシレジンに硬化促進剤として無水フタル酸、充てん材として FeO_2 を混合し、これを熔射原料として用いているので、一般の塗料の場合とキュア条件もかなり異っている。そこでわれわれは次の3つの項目について、熔射法によった場合のエポキシレジンのキュア状況をしらべた。

- (1) 原料調合、熔射、キュアの各段階における遊離

* 科学研究所