アルミニウム並びにアルミニウム合金の前処理と直接メッキ

金 沢 純 一*

Studies on Direct Electro-Plating and Surface Treatment of Aluminium and Aluminium Alloy

Junichi KANAZAWA

The electro-plating of aluminum and its alloy has been so far considered to be hard. To get over this difficulty, the two studies were carried out, one of which was the treatment by conc. HNO_3 , and the other zincate. In this study, after reviewing the above-mentioned methods, the author found out that the former was better when treated for a long time than for a short time, and the manganate processes, was also as good as in the case of chromate. The same result was also obtained by treating after the electro-polishing.

I 緒 論

アルミニウムおよびその合金へのメッキは従来困難とされていた。この困難さを克服するため前処理法の研究が行われてきた。その一は濃硝酸処理法であり、その二は金属酸塩処理法である。亜鉛酸塩処理については1951年米国材料試験協会が既に推奨している。本研究では亜鉛酸塩以外の金属酸塩処理法を見出そうとした。その結果マンガン・クロム酸塩処理もまたすぐれた前処理液であることがわかった。すなわちアルミニウムへのニッケルメッキでは、マンガン酸塩処理が亜鉛酸塩処理より光沢にすぐれたメッキが得られ、ジュラルミン・ESDへのメッキではマンガン・クロム酸塩処理が亜鉛酸塩処理と同様な良好メッキが得られる。第三の処理法は電解研磨後金属酸塩処理法である。この方法によるときは金属酸塩処理法による場合より一層光沢にすぐれたメッキが得られるのみでなく、メッキ時間が極めて短縮される。この処理法でも亜鉛酸塩の外にクロム・マンガンの金属酸塩がすぐれた結果を示す。

以上の三処理法についてその優劣をみると第1よりは第2、さらに第3とよい結果を示している。これらの処理とメッキの機構については最後に簡単な考察を試みた。

1 実験材料およびその成分

材 料 及 び 成 分

成分(%)	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn	Cr	Al
材 料								
アルミニウム	0.10	0.22	0.09	0.04	—	—	—	残部
ジュラルミン	0.10	0.77	4.27	0.70	—	—	—	残部
E S D	0.34	—	2.42	1.33	0.18	7.12	0.13	残部

実験に使用したアルミニウムの厚さは 0.5 mm・ジュラルミン・ESD の厚さは 1 mm で大きさは何れも 20 × 25 mm のものである。

2 メッキ液および処方

単体メッキとして銅・ニッケル・合金メッキとして真鍮・青銅を選んだ。メッキ液は普通メッキ液を用いた。

a 銅メッキ液

CuCN	11.3g	S.G	1.07
NaCN	17.0g		pH9.6以上
Na_2CO_3	7.5	水	500g

b ニッケルメッキ液

$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	37.5g	S.G	1.14
NH_4Cl	7.5		pH 9.6 以上
H_3BO_3	7.5		
水	500		

c 真鍮メッキ液

CuCN	30g	S.G	1.12
$\text{Zn}(\text{CN})_2$	7.5	pH	9.6以上
NaCN	45.5g	Na_2CO_3	15.0g
水	500		

d 青銅メッキ液

CuCN	18.8g	S.G	1.12
Na_2SnO_3	14.8	pH	9.6以上
NaCN	28.1	水	500g

3 メッキ結果試験

a 剝離試験、メッキした材料を万力に挟み直角に曲げて剝離しない場合を1回とかぞえ、元の状態に復して2回、さらに反対に曲げて剝離した場合を3回として剝離の強弱の度合を表した。アルミニウムでは4回で材料が破れ、ジュラルミン・ESDでは1回で破壊した。若し直角に曲げる以前に剝離を生じた時は曲げた角度で示し

* 熊谷女子高等学校

た。

b ピンホール試験，飽和食塩水に24時間浸漬し，その表面に生ずる水酸化アルミニウムの白色綿状の斑点を1cm²当りの数によって表した。

c 光沢試験，全く肉眼によった。

d その他，陽極板は市販の電気銅板，ニッケル板，真鍮（四六真鍮），青銅をメッキ板と同等の大きさにして用いた。アルミニウム・ジュラルミン等のメッキ時のホルダーはアルミニウムピンセットを使用した。

B メッキ方法

I 濃硝酸処理法

実験方法，アルミニウム・ジュラルミン・ESDを熱苛性ソーダ液に浸漬し盛に水素が発生した時取り出し水洗いせず直ちに濃硝酸（比重1.42）中に入れ1～12時間浸漬し，水洗してメッキした。一般に短時間濃硝酸処理より長時間処理の場合良好メッキが得られる。

a 銅メッキ

アルミニウムおよびESDは浴温度・電流密度・メッキ時間の如何にかかわらずブツを生じ易く，30°の曲げに対して剝離し易い。ジュラルミンは10時間濃硝酸処理の場合相当よいメッキができるように見えるがピンホールが多い。濃硝酸処理では満足すべきメッキは得られない。

b ニッケルメッキ

濃硝酸処理時間とニッケルメッキ

メッキ条件			浴温度		10°		30°		50°C	
電流密度	濃硝酸処理時間	メッキ時間	Al	D	E	S	Al	D	E	S
0.75	5時	40分	×	×	×	×	×	×	×	×
	10	〃	×	×	×	×	×	×	×	×
1.00	5	〃	×	×	×	×	×	×	×	×
	1.25	5	×	×	×	×	×	×	×	×
1.25	5	40	×	×	×	×	×	×	×	×
	7	〃	×	×	×	×	×	×	×	×
2.5 A/dm ²	10	〃	×	×	×	×	×	×	×	×
	10	40	×	×	×	×	×	×	×	×

濃硝酸処理とメッキ試験結果

種 類	濃硝酸処理時間	光 沢	曲げ剝離	ピンホール
アルミニウム	10	よい	25°	0
ジュラルミン	5	よい	30°	0.1
	10	やや暗い	45°	0
E S D	5	よい	30°	0.2
	10	やや暗い	45°	0

ニッケルメッキではアルミニウム・ジュラルミン・ESD 共浴温度 30°C 以上で10時間処理がよい。

第1図 ジュラルミンの長短処理と鍍着範囲（浴温度10°～20°C）

斜線の範囲は短時間処理，白線の範囲は長時間処理，長時間処理の方が広く安定している

ESD とも長時間処理で満足すべき光沢メッキが得られる。アルミニウムでは10°C以下の低温では濃硝酸処理時間の如何にかかわらず光沢メッキは得られない。30°C以上，10時間処理で光沢メッキが得られるようになる。ジュラルミン・ESD では5時間以上でメッキが得られるが10時間処理の方が曲げ剝離に強く，ピンホールのないメッキが得られる。

ジュラルミンの濃硝酸処理と剝離試験

濃硝酸 処 理		浴温度	10°	20°	30°	40°	50°
電流密度							
5 時間	0.25A/dm ²	(8) 25°	(5) 60°	(3) 80°	(3) 70°	(3) 70°	
	0.5	(2) 30°	(2) 60°	(2) 90°	(1) 80°	(1) 70°	
	0.75	(1) 30°	(1) 60°	(1) 90°	(1) 80°	—	
	1.00	(1) 40°	(1) 60°	—	—	—	
	1.25	—	—	—	—	—	
10時間	0.25	(12) 80°	(8) 80°	(8) 90°	(6) 90°	(4) 80°	
	0.5	(6) 90°	(6) 90°	(6) 90°	(3) 90°	(3) 80°	
	0.75	(6) 90°	(6) 90°	(6) 90°	(2) 90°	(1) 80°	
	1.00	(4) 90°	(4) 90°	(3) 90°	—	—	
	1.25	(2) 80°	(2) 80°	—	—	—	

() 内の数字はメッキ時間を示す。

ジュラルミンの濃硝酸処理とピンホール試験

濃硝酸 処 理	電流密度	浴温度	10°	20°	30°	40°	50°C
5時間	0.25A/dm ²		1.5	1.5	1.2	0.5	1.0
	0.5		1.5	1.2	0.5	0.7	1.1
	0.75		1.6	1.4	1.0	1.3	—
	1.00		1.7	1.4	—	—	—
	1.25		—	—	—	—	—
10時間	0.25		1.1	1.0	1.0	0.2	0.4
	0.5		1.0	0.4	0	0.1	0.3
	0.75		1.3	0.4	0	0.3	0.6
	1.00		1.5	0.9	0.3	—	—
	1.25		1.7	1.3	—	—	—

メッキ結果、浴温度40℃電流密度1.9A/dm²、メッキ時間40分でえられた光沢メッキについて試験した結果、アルミニウムでは25°で剝離するがピンホールは全然認められない。ジュラルミン、ESDは10時間処理では光沢がやや暗いが曲げ剝離・ピンホールにすぐれたメッキがえられる。5時間処理の場合は剝離・ピンホールにおいてやや劣る。すなわち10時間処理の方が5時間処理よりよいメッキが得られる。

c 真鍮メッキ

アルミニウムは長短濃硝酸処理いずれの場合も良好なメッキがえられない。ジュラルミン・ESDでは5時間濃硝酸処理で良好なメッキがえられる。また短時間、長時間処理について鍍着範囲をみると、短時間処理では速やかにメッキがえられるがブツを生じ易く、剝離し易い。ピンホールの数もやや多い光沢は長時間処理よりも明るい。

メッキ時間の安定性剝離試験・ピンホール試験の結果より長時間濃硝酸処理が短時間処理より遙かによく浴温度30℃・電流密度が0.5~0.75A/dm²で最も良好なメッキがえられる。

ESDではジュラルミンとほぼ同様の結果であるがピンホール皆無のメッキはえられない。

d 青銅メッキ

真鍮メッキの場合とほとんど同様結果をえた。すなわ

亜塩酸塩液の処方と亜鉛の析出

種 類	A	B	C	D	E
処 方					
Zn O	5g/l	10g/l	15g/l	25g/l	50g/l
Na OH	45	45	45	50	50
Zn O	1	1	1	1	1
Na OH	9	4.5	3	2	
Znの析出	不均一に析出			均一に析出	

各種金属酸塩処理と実験結果（金属酸塩名を金属酸化物で表した）

種類	メッキ	金属酸化物	MnO ₂	Zn O	Cr ₂ O ₃	Cr O ₃	Fe ₂ O ₃	SnO ₂	Pb ₃ O ₄	Cu O
アルミニウム	銅		○	◎	×	×	×	×	×	×
	ニ ッ ケ ル		◎	◎	×	×	×	×	×	×
	真 鍮		○	◎	×	×	×	×	×	×
	青 銅		×	◎	×	×	×	×	×	×
ジュラルミン	銅		○	◎	×	×	×	×	×	×
	ニ ッ ケ ル		◎	◎	◎	×	×	×	×	×
	真 鍮		◎	◎	◎	×	×	×	×	×
	青 銅		○	◎	◎	×	×	×	×	×
ESD	銅		◎	◎	◎	×	×	×	×	×
	ニ ッ ケ ル		◎	◎	◎	×	×	×	×	×
	真 鍮		×	◎	◎	×	×	×	×	×
	青 銅		×	◎	×	×	×	×	×	×

アルミニウム処理の浴温度、電流密度とメッキ範囲

処 理	電流密度 浴温度	0.25	0.5	0.75	1A/dm ²
マンガン 酸 塩	10° C	10-25分	4-8分	3-4分	2 分
	20	5-25	3-6	3-6	×
	30	5-10	3-6	3	×
	40	3- 7	2-3	×	×
亜 鉛 酸 塩	10° C	12-25分	5-7分	2-3分	2 分
	20	6-26	3-7	3-6	×
	30	6-12	3-7	3	×
	40	3- 8	2-3	×	×

マンガン、亜鉛酸塩処理の比較（ ）内はメッキ時間

処 理	試験	浴温度	10 (6)	20 (5)	30 (5)	40° C (3)
マンガン 酸 塩	光 沢		よい	よい	よい	よい
	剝 離		1 回	1 回	1 回	1 回
	ピンホール		5	3.8	2.5	3.8
亜鉛 酸 塩	光 沢		やや暗い	よい	よい	よい
	剝 離		4 回	4 回	4 回	3 回
	ピンホール		5	1.1	0	3

() 内はメッキ時間分を示す、電流密度0.5A/dm²

ちアルミニウムは濃硝酸処理では満足すべきメッキは得られないが、ジュラルミン、ESD では短時間処理の場合、30~40℃、0.25~0.75A/dm²でメッキ時間が2~5分でメッキがえられ長時間処理の場合は3~15分とメッキ時間が長くなっている。しかしジュラルミン、ESDともピンホール皆無のメッキはえられない。

II 金属酸塩処理法

ASTM では市販カセイソーダ(76% Na₂O, 525g/l)、酸化亜鉛200g/lにアルミニウムを浸漬することを奨めている。本研究では酸化亜鉛以外の金属酸化物MnO₂、Cr₂O₃、CrO₃、Fe₂O₃、SnO₂、Pb₃O₄、CuO等の酸化物とカセイソーダで金属酸塩を造って熱カセイソーダ処理したアルミニウムを15~35秒浸漬し水洗い後メッキした。ジュラルミン、ESD は熱カセイソーダ中その合金である鉄、銅等の酸化物のため黒色になるので、これを濃硝酸中に浸漬して酸化物を

ESDへの三処理と銅メッキ $Dk=0.5A/dm^2$

処 理	試験		浴温度	10°	20°	30°	40°C
	光沢	剥離	ピンホール				
マンガン 酸 塩	光沢	剥離	ピンホール	よい(30)	よい(30)	よい(20)	よい(20)
				1回	1回	1回	1回
				3.2	1.3	0	5
亜 鉛 酸 塩	光沢	剥離	ピンホール	やや暗い(20)	やや暗い(15)	よい(15)	よい(15)
				1回	1回	1回	1回
				2	1	0	0
ク ロ ム 酸 塩	光沢	剥離	ピンホール	よい(30)	よい(30)	よい(20)	よい(20)
				1回	1回	1回	1回
				2.8	1.3	0.1	6

() 内はメッキ時間分を示す。

溶解し去った後水洗し、金属酸塩処理してメッキした。

a 各種金属酸塩処理液の調製と予備実験

1 亜鉛酸塩液の調製と亜鉛の析出

酸化亜鉛とカセイソーダを以下に述べるように調製しその中にアルミニウムを浸漬して亜鉛の析出状態を調べた。

2 亜鉛酸塩以外の金属酸塩の調製

前実験の結果に基づき金属酸化物とカセイソーダとの

比を25g/l・50g/lに調合した。

3 各種金属酸塩処理と予備実験

メッキ条件、室温、電流密度 $0.5A/dm^2$ メッキ時間任意

以上の結果より一般にマンガン、亜鉛、クロム酸塩処理が良好である。

a 銅メッキ

1) アルミニウムへのメッキ・浴温度 $10\sim40^{\circ}C$ 、電流密度 $0.25\sim1.0A/dm^2$ におけるメッキ時間ではマンガン、亜鉛酸塩ともほぼ同様であるがメッキ結果では亜鉛酸塩処理の方が遙かにすぐれている。特に $30^{\circ}C$ 、 $0.5A/dm^2$ では理想的なメッキがえられる。

2) ジュラルミン、ESDへのメッキ

ジュラルミンにはマンガン、亜鉛酸塩処理とも良好メッキがえられる。しかし亜鉛酸塩処理は剥離、ピンホールにマンガン酸塩処理よりすぐれたメッキをうる。ESDへのメッキではマンガン、亜鉛、クロム酸塩処理とも全く同様のメッキをうる事ができる。

b ニッケルメッキ

ニッケルメッキでは銅メッキと同じようにアルミニウムにはマンガン、亜鉛酸塩、ジュラルミンにはマンガン、

亜鉛、クロムの三処理液がよい。ESDもジュラルミンと同様である。メッキ時間を比較するとマンガン、クロム酸塩処理の方が亜鉛酸塩より安定性をもっている。結果試験においては優劣がほとんど見あたらない。

c 青銅メッキ

アルミニウム、ESDには亜鉛酸塩処理のみがよく、ジュラルミンにはマンガン亜鉛・クロム酸塩がよかった、アルミニウムESDの亜鉛酸塩処理ではアルミニウムの方が剥離・ピンホール光沢に遙かにすぐれている。しかし両者とも $30\sim40^{\circ}C$ 、 $0.25\sim0.75A/dm^2$ でメッキするときはピンホール皆無のメッキがえ

第2図 ジュラルミンへの三処理とメッキ範囲(20° 及び $30^{\circ}C$)

金 属 酸 塩 処 理 と メ ッ キ

種 類	メッキ				銅メッキ				ニッケルメッキ				真鍮メッキ				青銅メッキ			
	順位	金	酸	属	適	順位	金	酸	属	適	順位	金	酸	属	適	順位	金	酸	属	適
アルミニウム	1	亜	鉛	◎	1	マン	ガン	◎	1	マン	ガン	◎	1	亜	鉛	◎	1	亜	鉛	◎
	2	マン	ガン	○	1	亜	鉛	◎	2	マン	ガン	◎	2	マン	ガン	◎				
ジュラルミン	1	亜	鉛	◎	1	マン	ガン	◎	1	マン	ガン	◎	1	マン	ガン	◎	1	亜	鉛	◎
	1	マン	ガン	◎	1	亜	鉛	◎	1	亜	鉛	◎	1	亜	鉛	◎	2	マン	ガン	○
	1	ク	ロ	ム	◎	1	ク	ロ	ム	◎	1	ク	ロ	ム	◎	2	ク	ロ	ム	○
E S D	1	亜	鉛	◎	1	亜	鉛	◎	1	マン	ガン	○	1	マン	ガン	○	1	亜	鉛	◎
	1	マン	ガン	◎	1	マン	ガン	◎	1	マン	ガン	○	1	亜	鉛	○				
	1	ク	ロ	ム	◎	1	ク	ロ	ム	◎	1	ク	ロ	ム	○					

られる。ジュラルミンに対する三処理液では亜鉛酸塩処理が最もよくマンガン、クロムが同程度によい。

d 金属酸塩処理と適否の順位

Ⅲ 電解研磨・金属酸塩処理法

水洗い後 H_3PO_4 (比重1.30)で陰極電解研磨(電流密度1.5

A/dm^2 , 研磨時間20秒)した場合は熱カセイソーダ処理後研磨した場合よりメッキ結果が良いが陽極研磨した場合は良くない。金属酸塩処理ではマンガン・亜鉛クロム酸塩処理がよい。

a 銅メッキ

水洗い→陰極電解研磨→金属酸塩→メッキと $NaOH$ →陰極電解研磨→金属酸塩→メッキの結果をアルミニウムについてみるとつぎに示すような結果がえられた。

ジュラルミンもアルミニウムと同様である。ESD では亜鉛酸塩のみよい。ジュラルミン, ESD共熱カセイソーダ処理の際黒色の酸化物で被われるので研磨前に濃硝酸処理して除去せねばならない。

b ニッケルメッキ

アルミニウム, ESDともマンガン, 亜鉛酸塩処理がよく, ジュラルミンにはさらにクロム酸塩処理もよい。こ

処 理	試験	金属酸塩					
		Mn O ₂	Zn O	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Pb ₃ O ₄	Cu O
水洗い	光 沢	よい	よい	よい	よい	よい	よい
	剥 離	3.5回	3.5回	3.5回	2 回	30回	1 回
	ピンホール	0.1	0	1.5	2.1	3	3
熱か性 ソーダ	光 沢	暗い	やや暗い	×	×	×	×
	剥 離	4 回	4 回	×	×	×	×
	ピンホール	0.1	0	×	×	×	×

メッキ条件 浴温度 20°C Dk=0.25A/dm² メッキ時間 4分

ジュラルミンの三処理と鍍着時間

処 理	浴温度	電流密度			
		0.25	0.5	0.75	1.0 A/dm ²
マンガン酸塩	10°C	8~ 分	7~ 分	7~ 分	5 分
	20	7~	3~	3~	2~
	30	5~	3~	2~	1~
亜鉛酸塩	10	33~	30~	26~	23~
	20	23~	22~	18~	15~
	30	18~	15~	13~	10~
クロム酸塩	10	13~	10~	7~	4~
	20	5~	3~	2~	2~
	30	5~	4~	2~	1~

れら三処理液の鍍着におよぼす時間はマンガン・クロム酸塩処理が亜鉛酸塩処理より遙かに短い。

電 解 研 磨 処 理 と 適 否 の 順 位
金 属 酸 塩

種類	研 磨	メッキ 金属酸塩	銅			ニ ッ ケ ル			真 鍮			青 銅		
			順位	金 酸	属 塩	適 否	順位	金 酸	属 塩	適 否	順位	金 酸	属 塩	適 否
アルミニウム	陰 極	水 洗	1	亜 鉛	◎	1	マンガン	◎	1	マンガン	◎	1	亜 鉛	◎
			1	マンガン	◎	2	亜 鉛	◎	1	亜 鉛	◎	2	マンガン	◎
	陰 極	Na OH	2	亜 鉛	◎	2	亜 鉛	◎	2	マンガン	◎	2	亜 鉛	◎
			2	マンガン	◎	2	マンガン	◎	2	亜 鉛	◎	3	マンガン	○
ジュラルミン	陰 極	水 洗	1	マンガン	◎	1	クロム	◎	1	クロム	◎	1	亜 鉛	◎
			1	亜 鉛	◎	1	マンガン	◎	1	マンガン	◎	2	マンガン	○
	陰 極	Na OH	2	マンガン	◎	2	クロム	◎		×			×	
			2	亜 鉛	◎	2	マンガン	◎						
ESD	陰 極	Na OH	1	亜 鉛	◎	1	マンガン	◎	2	亜 鉛	◎	2	亜 鉛	◎
	陽 極	Na OH	2	亜 鉛	◎	2	亜 鉛	◎		×			×	

c 真鍮メッキおよび青銅メッキ

アルミニウムジュラルミンには、亜鉛、マンガン酸塩処理がよくジュラルミンにクロム酸塩が一般によい。ESDでは亜鉛酸塩処理のみがよい。

d H_3PO_4 による電解研磨と金属酸塩処理のまとめ、

IV メッキに対する前処理法と考察

a 濃硝酸処理に対する考察

濃硝酸長時間処理が短時間処理より曲げ剝離に強固な理由は長時間浸漬中に電気化学的にとけるためその表面に凹凸を生じメッキはそれに引掛った状態で鍍着する。

b 亜鉛、マンガン・クロム酸塩処理では金属酸塩中の金属すなわち亜鉛・マンガン・クロム等とアルミニウ

ムが置換反応を起しその金属がアルミニウムの表面に析出しメッキはその金属との間で行われる。亜鉛酸塩では

マンガン酸塩処理では

c 陰極電解電解処理と金属酸塩処理、陰極研磨でアルミニウム表面の強固な酸化皮膜を還元して金属酸塩との置換を容易にし金属を析出せしめるためである。陽極研磨では却って酸化皮膜を生ぜせしめるためメッキは困難となる。(31.9.3 受理)

アルミペースト用アルミニウム粉末に関する実験

麻 田 宏**・堀 口 泰 裕*

A Study on Aluminium Powder in Aluminium Paste

Hiroshi ASADA Yasuhiro HORIGUCHI

We investigated the microphotographical figure, rate of reflecting power of light and corrosion resistance of aluminium powder contained in aluminium paste (made in England, Germany and Japan), and the following results were obtained.

Small amount of massive particles were observed among the fine leaflike aluminium powder.

The ratio of reflection of "Alpaste" (made in England) was of highest value. By the corrosion test measuring dissolving rate of powder in 5% hydrochloric acid solution, the powder made in Japan was excellent next came that of Germany and then that of England. However, the effect of organic solvent existed in the paste and size of aluminium powder were out of consideration.

I 緒 言

近時日本および欧米においてアルミニウム粉末を有機剤とねり合せたアルペーストを顔料とせる塗料が用いられるようになった。これはかなりの耐久性を持つといわれている。今回の実験においてはアルミニウムペーストのアルミニウム粉末について、光線の反射輝度、粒子の形状、および耐食性を試験し、特に英国製品と他社の製品を比較してみた。なお本実験前に各粉末は一定時間100°C以下の低温処理により有機剤を飛散せしめた。

II 試験材料および試験方法

実験せる粉末は、日本製三秤印 #600・200 メッシュ、

第1図 N F計による結果

第1表 N F 計 に よ る 結 果

粉 末	日 本 製 200メッシュ	同 250メッシュ	同 325メッシュ	同 325メッシュ以上	英 国 アルペースト	ド イ ツ 製 アルミペースト
反射のヨミ	70	53	87	85	90	80

* 東京大学理工学研究所