

第2章 炭素を誘起共析した合金めっき

2.1 シュウ酸浴からのクロムめっき皮膜の硬さ

2.1.1 緒言

クロム酸溶液にシュウ酸を添加した浴（以後、シュウ酸浴と称す）からのクロムめっきは、従来のクロムめっき浴（以後、サージェント浴と称す）からのクロムめっきに比べて光沢性や耐食性に優れている¹⁻⁴⁾。著者らは、シュウ酸浴からのクロムめっきについて検討し、めっき皮膜に炭素が含有されることを見いだした⁵⁾。

本節では、炭素を誘起共析するクロムめっきの可能性とめっき皮膜の機械的特性を明らかにする目的で、シュウ酸浴からのクロムめっき皮膜の硬さや炭素含有量とめっき条件との関係、含有される炭素の化学状態と皮膜の結晶構造などについて検討した。

2.1.2 実験方法

めっきの基本浴の組成は、2Mクロム酸、5.1Mシュウ酸、0.66M硫酸アンモニウムとした。この場合には、めっき浴の残留 Cr^{6+} 濃度は0.31Mとなる。表面観察ならびに硬さ測定の試料作製では、ミスト防止剤（上村工業製ノンミスト）2.5g/dm³を添加した浴を用いた。標準的なめっき条件は電流密度20A/dm²、浴温60℃、pH2.0とした。

硬さの測定試料には、光沢ニッケルめっきした圧延銅板および鉄鋼板（25×20×0.2mm）上に10～15μmのクロムめっきを行ったものを用いた。硬さ測定にはマイクロビッカース硬度計（明石製作所製D型）を使用して、加重25gfの条件で測定した。なお、試料表面が粗なものについては研磨した後、硬さを測定した。

700℃以上の加熱処理を施す試料はウッド浴を用いて厚さ約1μmのニッケルめっきした鉄鋼（20×10mm）を素地とし、クロムめっき（厚さ約15μ

m) , 研磨 , 再びクロムめっきの工程を繰り返して全クロムめっきの厚さが50 ~ 80 μm になるように作製した。比較するためのサージェント浴からのクロムめっきの試料は , 鉄鋼上に浴温50 , 50A/dm²の条件で直接クロムめっきを行うことにより作製した。

炭素含有量を測定する試料は圧延銅板に直接クロムめっきを行うことにより作製した。炭素含有量の測定には , 迅速自動炭素測定装置 (国際電気製VK-3B型) を用いた。

熱分析の試料には , 圧延銅板にクロムめっきした後 , 硝酸で下地銅板を除去しためっき薄膜を用いた。熱分析には示差走査熱量天秤 (理学電機製DSC10型) を用いて , Ar雰囲気中 , 昇温速度20 /minの条件で測定した。X線回折にはクロムめっきを10 μm 以上施した圧延銅板を試料とし , X線回折蛍光共用装置 (理学電機製ガイガーフレックス3015型) を用い , ターゲット:Cr , フィルター:V , 管電圧35kV , 管電流15mAの条件で測定した。X線光電子スペクトルにはESCA装置 (AEI社製ES200型) を用い , AlK 線を励起源として測定した。

2.1.3 結果と考察

2.1.3.1 めっき皮膜の表面形態

光沢ニッケルめっき面を素地として , シュウ酸浴から種々の厚さのクロムをめっきした試料表面の走査型電子顕微鏡写真を図2.1に示す。サージェント浴からのクロムめっきは厚さが0.5 μm 以上になると微細なクラックを有しためっき皮膜となるが , シュウ酸浴からのクロムめっきでは , めっき厚さにかかわらずクラックは認められなかった。シュウ酸浴からのクロムめっきは , めっき厚さが5 μm までは表面形態に大きな変化は認められないが , めっき厚さが10 μm を越えると球状の析出物を生じる。この球状の析出物は , めっき皮膜の成長とともに大きくなり , めっき厚さが20 μm を越えると表面状態は凹凸面となり , その外観は梨地状になる。このような表面形態の差違は浴中のクロムイオンの種類の相違から生ずると思われるが , これについては後で述べる。

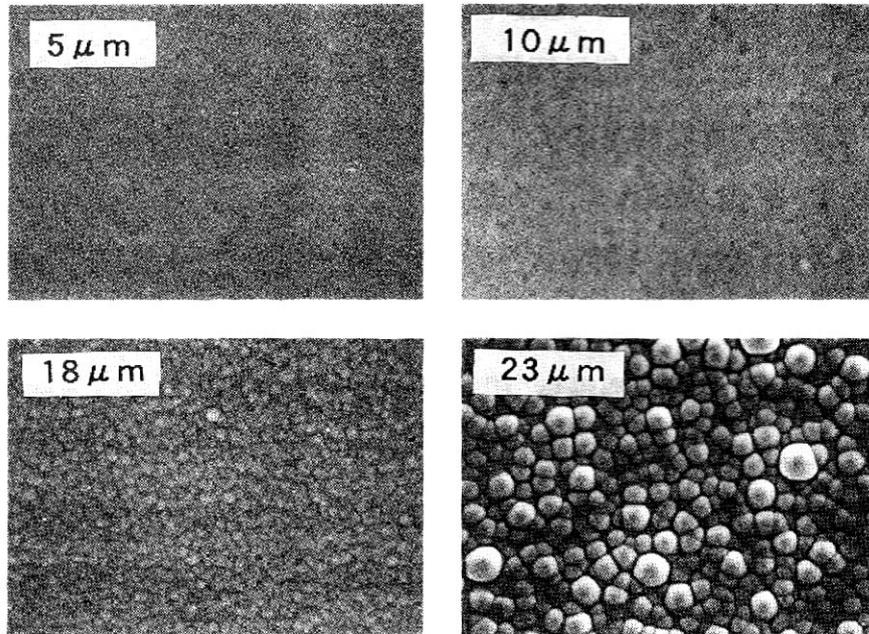


Fig. 2.1. Scanning electron micrographs of the surface of Cr deposits with various thickness on the bright nickel deposits.

2.1.3.2 加熱処理によるめっき皮膜の硬さの変化

サージエント浴とシュウ酸浴からのクロムめっきの加熱温度と硬さの関係を図2.2に示す。シュウ酸浴からのクロムめっきのマイクロビカース硬さはHv約1100で、サージエント浴からのクロムめっきの硬さHv900より高い値であった。めっき皮膜を加熱処理する場合、サージエント浴からのクロムめっき皮膜は加熱温度の上昇とともに軟化し、600℃でその硬さはHv400に低下した。一方、シュウ酸浴からのクロムめっき皮膜の硬さは、300℃までは変化がほとんど認められないが、300℃以上になると急激に増加した。600℃ではめっき皮膜の硬さはHv約2000となり、加熱処理前のめっき皮膜の硬さの約2倍の値となった。加熱温度が700℃以上になると、めっき皮膜は軟化しその硬さはHv1000に低下した。このような変化は後に述べるめっき皮膜の構造変化に基づいて説明できる。

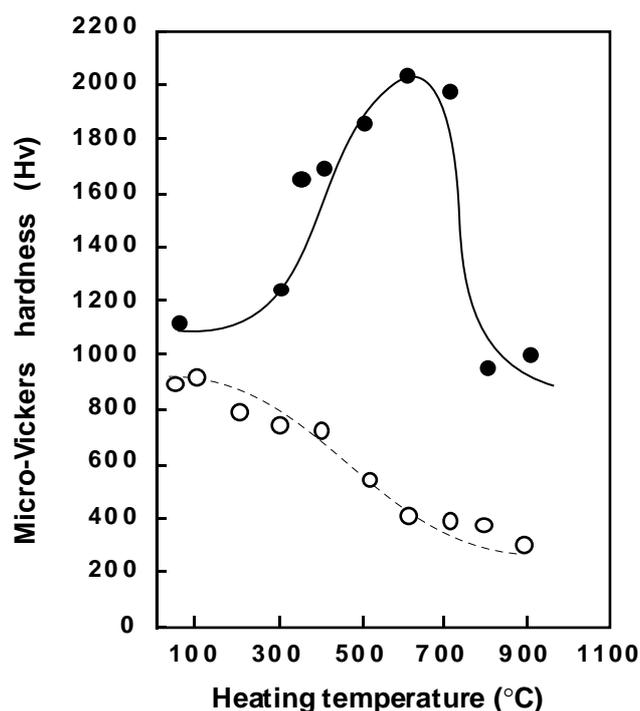


Fig.2.2 Effect of heating temperature on hardness of Cr deposits.

Heating time :1 h

Oxalic acid bath : 2M CrO₃, 5.1M H₂C₂O₄·H₂O, 0.66M (NH₄)₂SO₄
pH2.0, 60°C, 20A/d m²

Sargent's bath : 2.5M CrO₃, 0.03M H₂SO₄, 50°C, 50A/ dm²

2.1.3.3 めっき皮膜の硬さと炭素含有量に及ぼすめっき条件の影響

一般に金属の炭化物は元の金属よりも硬く、皮膜への炭素の含有がクロムめっきの硬さを増加させる原因の一つであると考えられる。ここでは、めっき条件が硬さに及ぼす影響を検討するとともに、皮膜中の炭素含有量との関係について考察する。

めっき皮膜の硬さならびに炭素含有量に及ぼすめっき浴へのシュウ酸添加量の影響を図2.3に示す。皮膜の硬さに対してシュウ酸添加量は大きな影響を与えないことがわかった。クロムめっきを350 で加熱処理すると、その硬さはシュウ酸添加量の増加につれてわずかに減少する傾向を示した。シュウ酸浴では添加するシュウ酸によってCr⁶⁺の一部がCr³⁺に還元されるため、シュウ酸添加量の増加につれて、めっき浴に残存するCr⁶⁺濃度は低下する³⁾。図の上側のX軸には、シュウ酸添加に対応して残存したCr⁶⁺濃度を示す。シュウ酸浴では、クロム酸

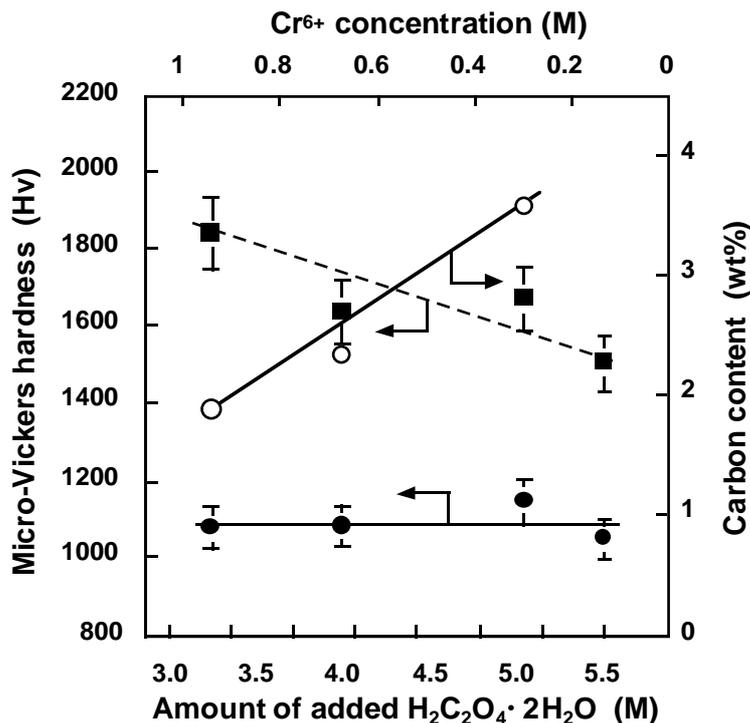


Fig.2.3 Effect of the addition of oxalic acid on hardness and carbon content of Cr deposits obtained from oxalic acid bath.

●: as deposited, ■: heat-treated at 350°C, ○: carbon content

の還元反応に作用しなかった過剰のシュウ酸は Cr^{3+} イオンと錯体を形成し、シュウ酸クロム(III)錯体 ($[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{ox}_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{ox}]^+$ など, $\text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) として存在している²⁾。めっき浴へのシュウ酸添加量の増加につれて炭素含有量は増加し、最大3.8wt%(14.6at%)の皮膜が得られた。サージェント浴ではクロム酸イオンが電極で還元されることにより、3価のクロムを主成分とするクロミッククロメート皮膜が電極上に形成され、この皮膜を介してクロムめっきは成長すると言われている。シュウ酸浴では浴中のシュウ酸錯体が皮膜の光沢性に大きく影響する、めっき浴の Cr^{6+} 濃度は低いほど光沢性が良くなる、めっき表面にクロミッククロメート皮膜の有色皮膜が認められない、浴温の上昇とともに電流効率が增加する、電流密度が高くなると電流効率が低下する、クロムめっきの表面形態にはクラックが認められないなどクロム酸イオンからのクロムめっきの特徴とは著しく異なっている。さらに、シュウ酸浴では浴中のクロムイオンの86%がクロム(III)錯体であり、まためっき皮膜中に炭素が含有されることから、シュウ酸浴からのクロムめっきはクロム(III)錯体から電析している可能性が高い

と考えられる。

シュウ酸添加量が3.2M～5.6Mの浴 (Cr^{6+} 濃度0.23～0.92M) で、浴pH1.5以上では $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加しなくても光沢めっきが生成する。しかし、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は溶液の伝導度ならびに電流効率や耐不純物性等の改善のために一定量必要である³⁾。めっき皮膜の硬さと炭素含有量に及ぼすめっき浴の硫酸アンモニウム濃度の影響を図2.4に示す。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度が高くなると皮膜の炭素含有量は減少した。このような変化は、硫酸イオンの増加によりめっき浴中の錯体の平衡が影響を受けるために生じており、炭素の共析が錯体に強く依存することが考えられる。クロムめっきの硬さは浴中の硫酸アンモニウム濃度が変化しても、ほとんど影響を受けなかった。350 で加熱処理を行うと、硫酸アンモニウム濃度が高くなると硬さはわずかに増加する傾向を示したが、600 の加熱ではその傾向は小さくなった。

めっき浴における Cr^{6+} 濃度 / 全クロム濃度を0.16と一定にした条件で、全クロム濃度を1.4～2.4Mの範囲で変化させてクロムめっきの硬さを検討したが、

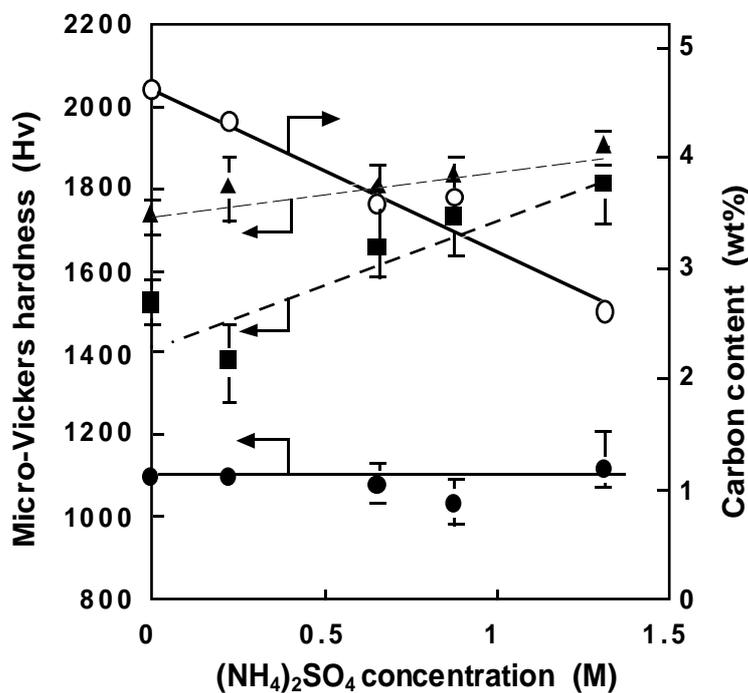


Fig.2.4 Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ concentration on hardness and carbon content of Cr deposits obtained from oxalic acid bath.

●: as deposited, ■: heat-treated at 350°C,
▲: heat-treated at 600°C, ○: carbon content

全クロム濃度の依存性は認められなかった。工業用クロムのように厚いめっきが必要で長時間電解する場合には、アノードで Cr^{3+} Cr^{6+} 酸化反応による Cr^{6+} 濃度の増大とめっきによる全クロム濃度の低下が生じる。しかし、それらの濃度の変化がめっき皮膜の硬さにおよぼす影響は小さいため、硬さが一様のめっき皮膜を連続して得ることができると考えられる。

サージェント浴からのクロムめっきでは浴温や電流密度がめっき皮膜の硬さに強く影響する。このため、硬質のクロムめっき皮膜を得るために一定の範囲内の温度ならびに電流密度でめっきが行われている⁶⁾。シュウ酸浴からのめっき皮膜の硬さおよび炭素含有量に及ぼす浴温の影響を図2.5に示す。めっき皮膜の炭素含有量は浴温の上昇につれて増加する傾向を示した。硬さは浴温の上昇とともにわずかに増加したが、350℃で加熱処理した場合は、浴温40℃以上で浴温の上昇とともに低下する傾向を示した。めっき皮膜の硬さおよび炭素含有量に及ぼす電流密度の影響を図2.6に示す。電流密度が $10\text{A}/\text{dm}^2$ より低い場合には、黒味があった有色のクロムめっき皮膜しか析出せず、硬さは大きなばらつきを示した。

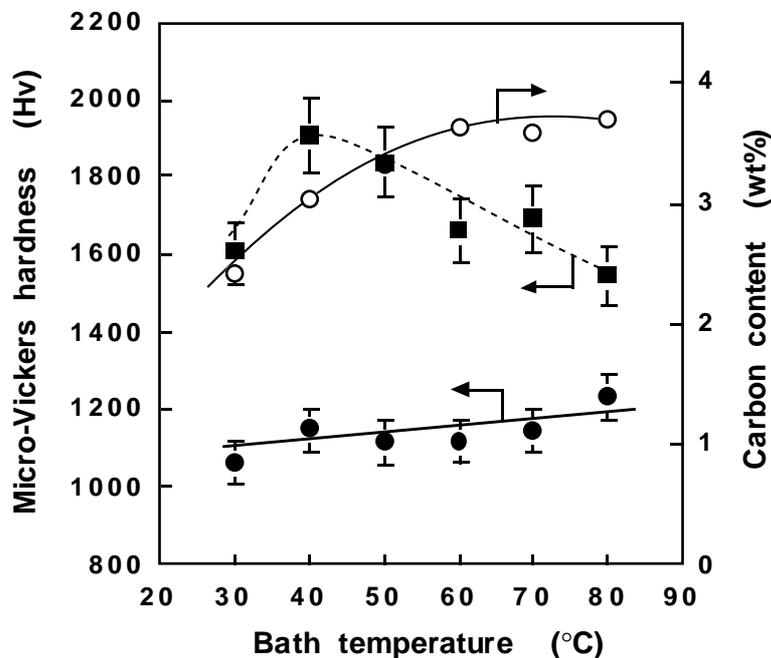


Fig.2.5 Effect of bath temperature on hardness and carbon content of Cr deposits obtained from oxalic acid bath.

● : as deposited, ■ : heat-treated at 350°C, ○ : carbon content

一方、 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 以上ではめっき皮膜の硬さは電流密度が増加してもあまり変化しなかった。めっき皮膜の硬さおよび炭素含有量に及ぼす浴pHの影響を図2.7に示す。めっき皮膜の炭素含有量は浴pHが上昇するとわずかに減少する傾向を示した。一方、めっきの硬さは浴pHの上昇につれてわずかに減少した。pH0.5以下では激しい水素発生が起こりめっきは不均一となるため、その硬さは一定の値を示さなかった。

以上で述べたように、めっき皮膜の炭素含有量が増加しても、めっき皮膜の硬さはほとんど影響を受けなかった。しかし、加熱処理しためっき皮膜では炭素含有量が増加するにつれて硬さはわずかに減少する傾向を示した。これは加熱による皮膜の構造変化がめっき皮膜の組成に影響されることを示している。これについては後に述べる。

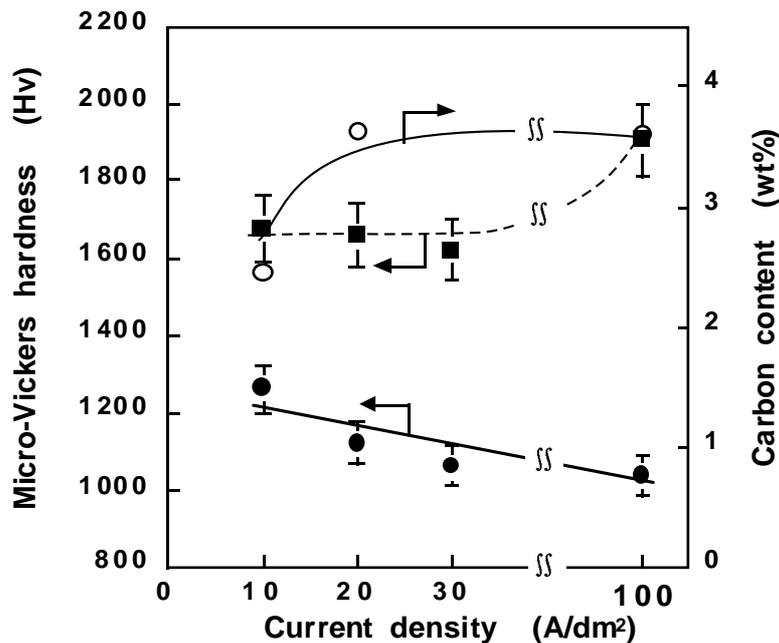


Fig.2.6 Effect of current density on hardness and carbon content of Cr deposits obtained from oxalic acid bath.

●: as deposited, ■: heat-t treated at 350°C, ○: carbon content

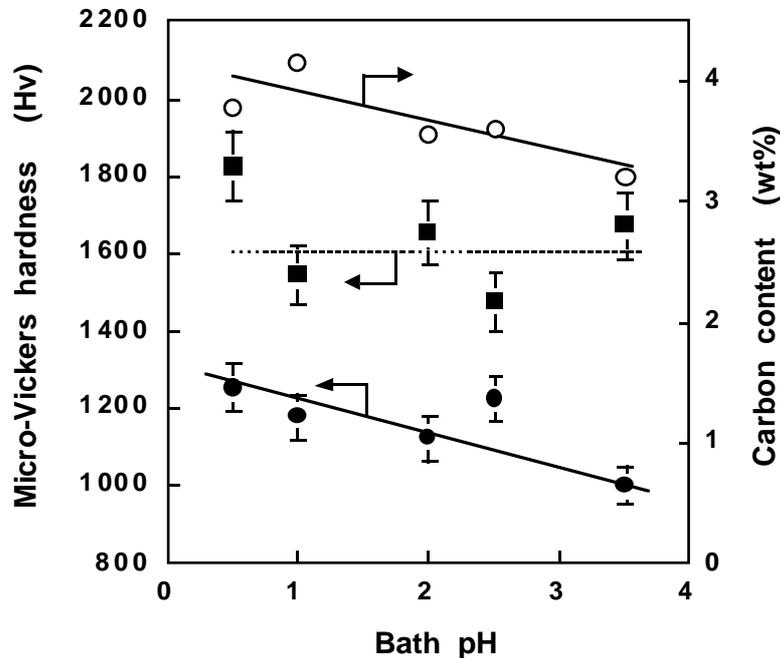


Fig.2.7 Effect of bath pH on hardness and carbon content of Cr deposits obtained from oxalic acid bath.

●: as deposited, ■: heat-treated at 350°C, ○: carbon content

2.1.3.4 めっき皮膜に含有される炭素の化学状態

めっき皮膜中の炭素がシュウ酸のまま不純物としてめっき皮膜に共析するのか、それともシュウ酸が炭素に還元され合金めっきの成分として共析するのかは、炭素を誘起共析した合金めっきが水溶液から作製できる可能性を示す上で重要な問題である。一般に、めっき浴中の化学成分がめっき皮膜に不純物として取り込まれる場合には、その含有量は数ppm～数百ppm程度であり、シュウ酸浴からめっきしたクロム皮膜中の炭素含有量に較べるとはるかに低い値である。また、炭素含有量は浴中へのシュウ酸添加量の増加、浴温の上昇ならびに浴pHの低下につれて増加する傾向を示した。このような皮膜組成へのめっき条件の影響は、非金属誘起共析型Ni-P合金めっきのリンの共析挙動と同様の傾向である。したがって、シュウ酸浴からのクロムめっきの炭素はCr-C合金めっきとしての誘起共析である可能性が高いと考えられる。そこで皮膜中での炭素の化学状態についてX線光電子分光法により詳細に検討した。

サージェント浴ならびにシュウ酸浴から得られたクロムめっき皮膜のC1sスペクトルを図2.8に示す。285eVに位置するピークは、装置内に存在する汚染有機化合物に相当する。サージェント浴からのクロムめっきの表面においては、285eVのピーク以外にはピークはほとんど認められない。一方、シュウ酸浴からのクロムめっきでは、285eVのピーク以外に289eVと283eVに明確なピークが認められた。289eVのピークは有機化合物のカルボキシル基の炭素に特有の値⁶⁾であることより、めっき表面に残存したシュウ酸イオンの炭素に同定できる。283eVのピークは炭素 - 炭素の結合 (285eV) に比べて結合エネルギーが小さく、炭素がそれ自身より電気陰性度が小さい元素と結合した状態で存在することを示している。この結合エネルギーの位置は金属の炭化物の炭素に相当する⁸⁾。したがって、めっき皮膜に共析した炭素の一部はクロムと結合し、クロム炭化物として存在すると結論できる。

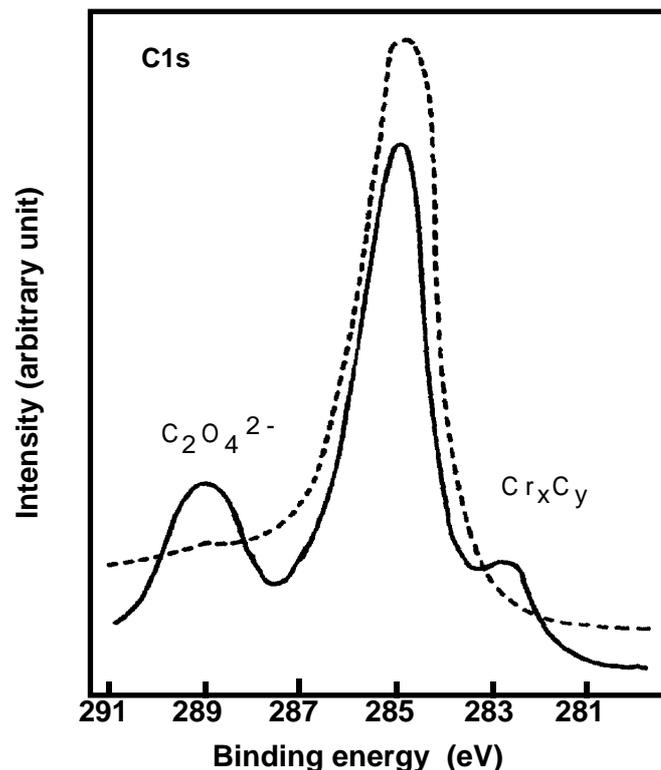


Fig.2.8 ESCA spectra of Cr deposits.
 ———: Oxalic acid bath
 - - - -: Sargent's bath

炭化クロム Cr_7C_3 の硬さは約 $\text{Hv}1450^{7)}$ と報告され、金属クロムよりかなり硬い。シュウ酸浴のクロムめっきが、サージェント浴からのクロムめっきより硬くなる理由は、クロムめっき時に炭素の一部がクロム炭化物となって共析するためであると考えられる。

2.1.3.5 めっき皮膜の構造に及ぼす加熱の影響

シュウ酸浴から得られたクロムめっき皮膜のX線回折図形を図2.9に示す。めっき皮膜の回折図Aはブロードな非晶質パターンであった。非晶質合金は加熱すると結晶化し、最終的には状態図に示される安定相に変化する。このような相変態が生じると、合金の機械的性質は大きく変化する⁸⁾。

シュウ酸浴から得られたクロムめっき皮膜の示差熱分析 (DSC) の結果を図2.10に示す。加熱により2度の発熱反応が認められた。250~350 の発熱反応では、めっき皮膜の炭素含有量の増加につれて、その発熱ピーク温度の高温側へのシフトと発熱量の増加が認められた。また600 の発熱反応では、炭素量の増加につれてその発熱ピーク温度はわずかに低温側にシフトした。

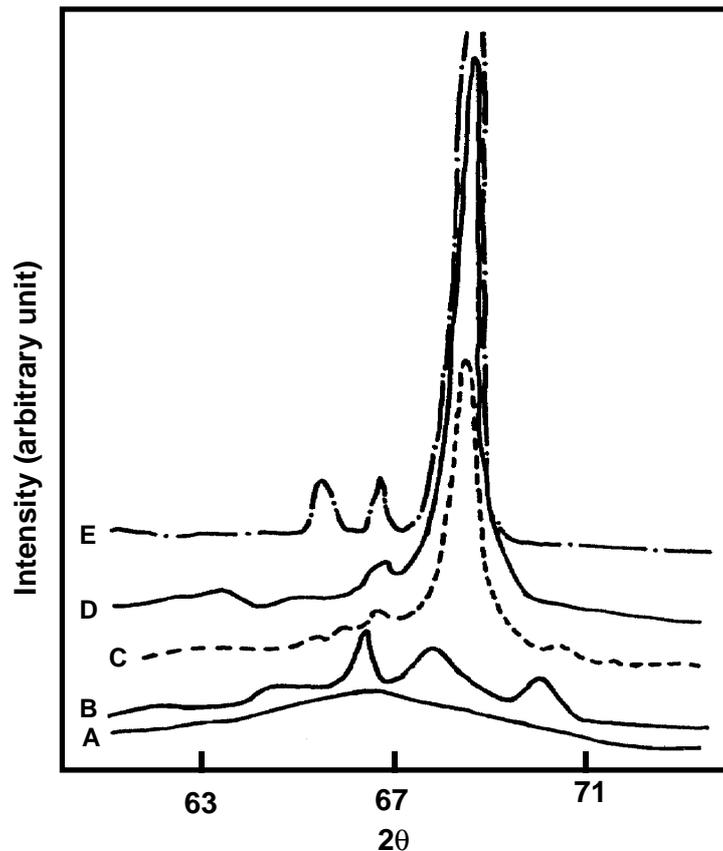


Fig.2.9 X-ray diffraction patterns of as deposited and the heat-treated Cr deposits obtained from oxalic acid bath.

A: as deposited, heat-treated at B:250°C, C: 300°C, D: 400°C, E: 700°C

各加熱処理温度で1時間処理しためっき皮膜のX線回折図形を図2.9B～Eに示す。めっき皮膜は250～300℃で結晶化し、400℃では金属クロムの強い回折線を示した。この温度は熱分析の第1の発熱の温度領域であり、非晶質状態からのクロムの結晶析出に対応することがわかった。この温度領域は図2.2に示した加熱処理による硬さの変化が最も著しい温度領域である。したがって、加熱処理によるめっき皮膜の硬化現象は非晶質からのクロム結晶の析出による硬化現象であると結論される。700℃では炭化クロム(Cr_7C_3)の回折線が認められることより、600℃領域における発熱はクロム炭化物の結晶化が関係すると考えられる。700℃以上におけるめっき皮膜の軟化は、X線回折線の強度の増加と半値幅の減少が認められることより、析出したクロム結晶の成長による内部歪みの軽減に基づくと考えられる。なお、加熱処理後のめっき皮膜の硬さが炭素含有量の増加とともにわずかに減少するのは、加熱による結晶化温度と形成したクロム結晶粒の大きさが皮膜の炭素含有量に影響されるためと考えられる。

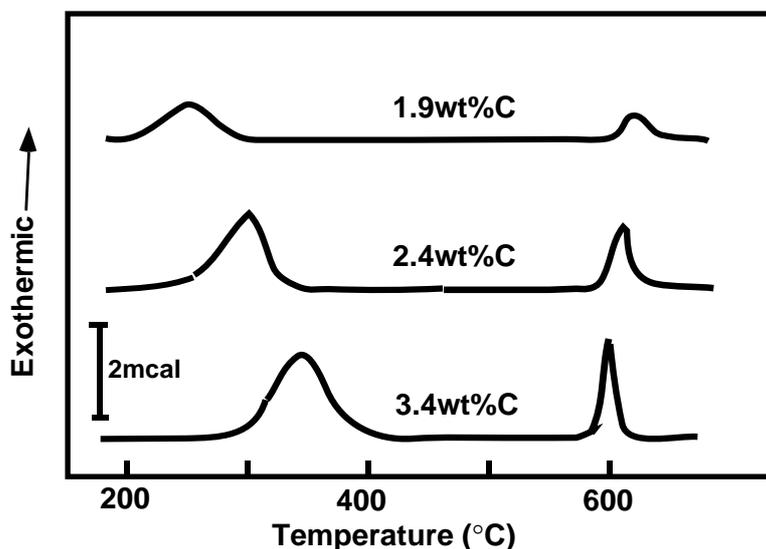


Fig.2.10 Differential scanning calorimetry of Cr deposits obtained from oxalic acid bath.

2.1.4 総括

本節では、炭素を誘起共析するクロムめっきの可能性とその機械的特性を探る目的で、シュウ酸浴から得られたクロムめっき皮膜の硬さに及ぼすめっき条件の影響、めっき皮膜の硬さと炭素含有量の関係、含有される炭素の化学状態とめっき皮膜の結晶構造などについて検討した。その結果得られた知見を総括すると、以下の通りである。

- (1) シュウ酸浴からのクロムめっきの硬さは、めっき浴の組成ならびに電着条件にあまり影響されず、マイクロビッカース硬さHv約1100である。
- (2) クロムめっき皮膜中には炭素が2～4wt%含まれている。めっき皮膜の炭素含有量はシュウ酸の添加量の増加ならびに浴温の上昇とともに増加し、硫酸アンモニウム濃度の増大ならびに浴pHの上昇につれて減少する。
- (3) めっき皮膜の硬さに及ぼす炭素含有量の影響はめっきした状態ではあまり大きくない。しかし、加熱処理を行うと炭素含有量の増加につれてめっき皮膜の硬さはわずかに減少する傾向がある。
- (4) クロムめっきの表面に存在する炭素の一部はクロム炭化物の炭素として存在しており、水溶液から炭素を誘起共析したCr-C合金めっきが得られる。
- (5) シュウ酸浴からのクロムめっきを加熱処理すると、300～350℃で著しく硬化し、600℃付近で最高値Hv約2000となる。700℃以上で加熱処理すると、その硬さはHv約1000に軟化する。
- (6) シュウ酸浴からのクロムめっきは非晶質構造を有する。めっき皮膜を加熱すると2度の発熱反応が観察される。300℃における発熱は非晶質からのクロム結晶の析出に相当し、また600℃の発熱は炭化クロムの析出に相当しており、このような変化が加熱処理によるめっき皮膜の硬さの変化に対応している。