

2.2 硫酸クロム(III)－カルボン酸塩浴からのクロムめっき

2.2.1 緒言

前節では、クロム酸にシュウ酸を添加したシュウ酸浴からのクロムめっきについて検討し、水溶液から炭素を共析した合金めっきが得られ、炭素の共析によってめっき皮膜が硬化することを明らかにした。シュウ酸浴からのクロムめっきはサージェント浴からとは電析の状況が異なっており、クロムはクロム(III)錯体から電析される可能性が高いと考えられる。従来、3価クロムめっき浴では種々のカルボン酸などの錯化剤が使用されてきたが、得られたクロムめっき皮膜への炭素の共析についてはほとんど明らかにされていない。

本節では、炭素を共析するのに有効な有機カルボン酸塩を選定し、さらにめっき皮膜内部の炭素の状態を特定する目的で、硫酸クロム(III)水溶液に各種カルボン酸塩を添加した浴からのクロムめっきについて、その外観ならびに表面組成を検討した。

2.2.2 実験方法

めっき浴は0.5M硫酸クロムと1M硫酸アンモニウム溶液を基本浴とし、これに種々のカルボン酸のアンモニウム塩を添加し、90℃で10～20分間加熱、冷却した後、pH2に調整したものである。硫酸クロムは試薬1級（関東化学製クロム含有量22wt%）を用い、溶液中のクロム濃度は原子吸光法で確認した。カルボン酸としては、シュウ酸、ギ酸、グリシン、マロン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酢酸、マレイン酸およびクエン酸を用いた。なお、pH調整には12M硫酸ならびに28%アンモニア水を用いた。

めっきの外観はハルセル試験で評価した。その条件は浴温30℃、液量267cm³、通電電流10A、電解時間40秒、無かくはんであり、アノードにカーボン板、カソードには圧延銅板を使用した。

X線光電子スペクトル測定の実験試料は素地として圧延銅板（5.4mmφ×0.1mm）を用い、めっき液をスターラーでゆっくりかくはんしながら電流密度20A/dm²で5～10分間電析したものである。アノードには白金板あるいはカー

ボン板を用い、めっき液量は 300cm^3 、浴温は 30°C とした。X線光電子スペクトル測定にはX線光電子分光装置（島津製作所製ESCA850型）を用い、MgK α 線を励起源として測定した。Ar $^+$ エッチングは加速電圧 2kV、電流20mA、真空度 $4\times 10^{-4}\text{Pa}$ の条件で行った。各元素の光電子スペクトルの結合エネルギーは装置内の汚染性有機物のC1s結合エネルギーのピーク位置を285.0eVとして補正した。めっき皮膜の表面組成の判定には、吸着イオンと有機性汚染物質の影響を除くためAr $^+$ エッチングを1分間行った後に測定したスペクトルを用いた。元素の定量値は各スペクトルの面積強度と相対感度係数(C1s=1.0, O1s=2.85, Cr2p $_{3/2}$ =7.6)を用いて計算した。C1sスペクトルでは数種の化合物のピークが認められたので、スペクトルをGauss関数に近似して波形解析を行い、その面積強度を計算に用いた。本研究に関連する各種化合物の測定結果を表2.1に示す。これらの試料としては、市販されている化合物については市販の試薬を用いた。また、クロム錯塩については文献¹⁰⁾に従って合成したものについて測定し、有機物は文献¹¹⁾に記載されたデータを引用した。

Compound	Cr2p $_{3/2}$	O1s	C1s
Cr	573.8		
Cr $_2\text{O}_3$	576.7	530.6	
K[Cr(H $_2\text{O}$) $_2$ (C $_2\text{O}_4$) $_2$] $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	577.9	532.8	289.4
K $_3$ [Cr(C $_2\text{O}_4$) $_3$] $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	577.6	531.8	288.9
[Cr(gly) $_3$] $\cdot \text{H}_2\text{O}$	576.9	531.6	288.1
[Cr(urea) $_6$] $\text{Cl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	578.3	532.4	289.9
CrSO $_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$	578.7	532.4	
CrO $_3$	579.2	530.8	
TiC			281.6
SiC			283.3
C(graphite)			284.3
C(-CH $_2$ -) *			285
C(-O)*			286-287.5
C(=O)*			288-288.5
COOH*			289-289.5

*:From literature 11

2.2.3 結果と考察

2.2.3.1 ハルセル試験によるめっきの外観

各めっき浴のハルセルパターンを図2.11に示す。硫酸アンモニウム基本浴からでも光沢クロムめっきは可能であるが、その光沢範囲は狭い。特に、低電流密度領域に黒色の条痕、高電流密度領域にめっき剥離などが認められた。

有機酸塩を添加すると、光沢めっきが得られる電流密度領域は基本浴の場合より拡大する。特に、シュウ酸、マロン酸およびグリシンを添加した浴においては、広い電流密度領域で光沢クロムめっきが得られた。また、グリコール酸や乳酸などのオキシカルボン酸を添加した浴からも光沢クロムめっきが形成されたが、その光沢範囲は狭く、半光沢状であった。酢酸、マレイン酸およびクエン酸などを添加した場合にはクロムめっきは析出しなかった。光沢めっきが得られる濃度はモノカルボン酸で1~2Mであり、ポリカルボン酸で約1Mであった。

クロムめっきが形成されるためには、電析可能なクロム(III)錯イオンが形成されるとともに、電析過程の中間体のクロム(II)錯体が安定化されることが必要と言われている¹²⁾。カルボン酸の種類によってめっきの外観が異なるのは、クロム(III)錯体およびクロム(II)錯体の構造と安定性が異なるためと考えられる。

2.2.3.2 クロムめっき皮膜の表面分析

各種錯化剤を含む溶液から得られたクロムめっき皮膜のX線光電子スペクトルを図2.12aおよび図2.12bに示す。図中の実線はめっきした試料をそのまま測定したものであり、破線はAr⁺エッチングを1分間行った試料のスペクトルである。カルボン酸を添加した浴から得られためっき皮膜のC1sスペクトルには285eV、289eVおよび283eVにピークが認められた。これらのスペクトルでは1分間のAr⁺エッチングを行うと289eVのピークは消失し、283eVのピーク強度は増加した。比較のためサージェント浴、基本浴および尿素添加浴についても示したが、これらのC1sスペクトルでは285eVのピークと289eV付近に小さなピークが見られるのみである。この場合も、1分間のAr⁺エッチングを行うと289eVのピークは消失する。なお、285eVのピークは装置内の汚染性有機物の炭素に起因する。めっき皮膜中の炭素の化学状態については後で考察する。

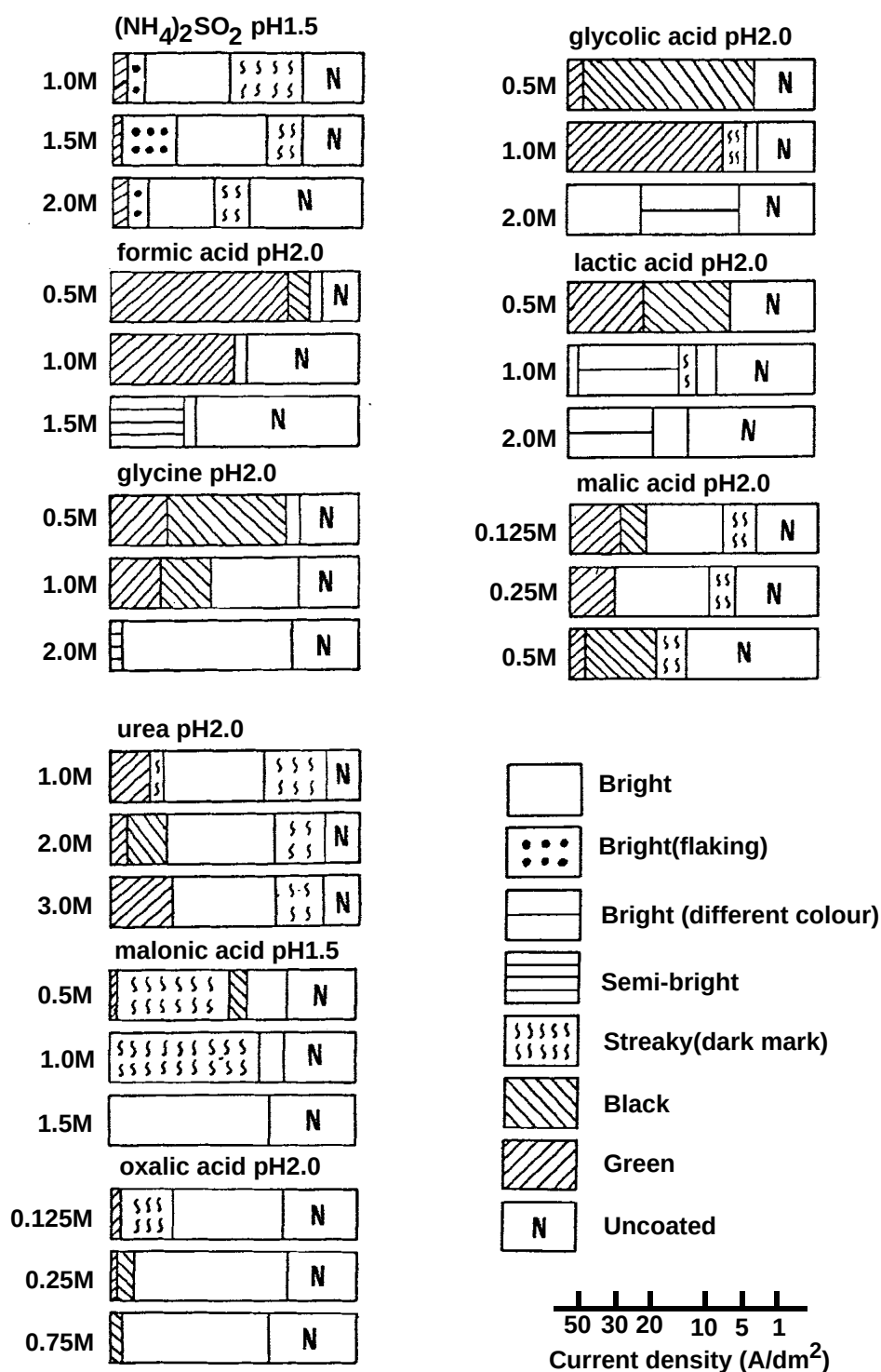


Fig.2.11 Hull cell patterns of Cr deposits from chromium(III) sulfate-carboxylate baths.

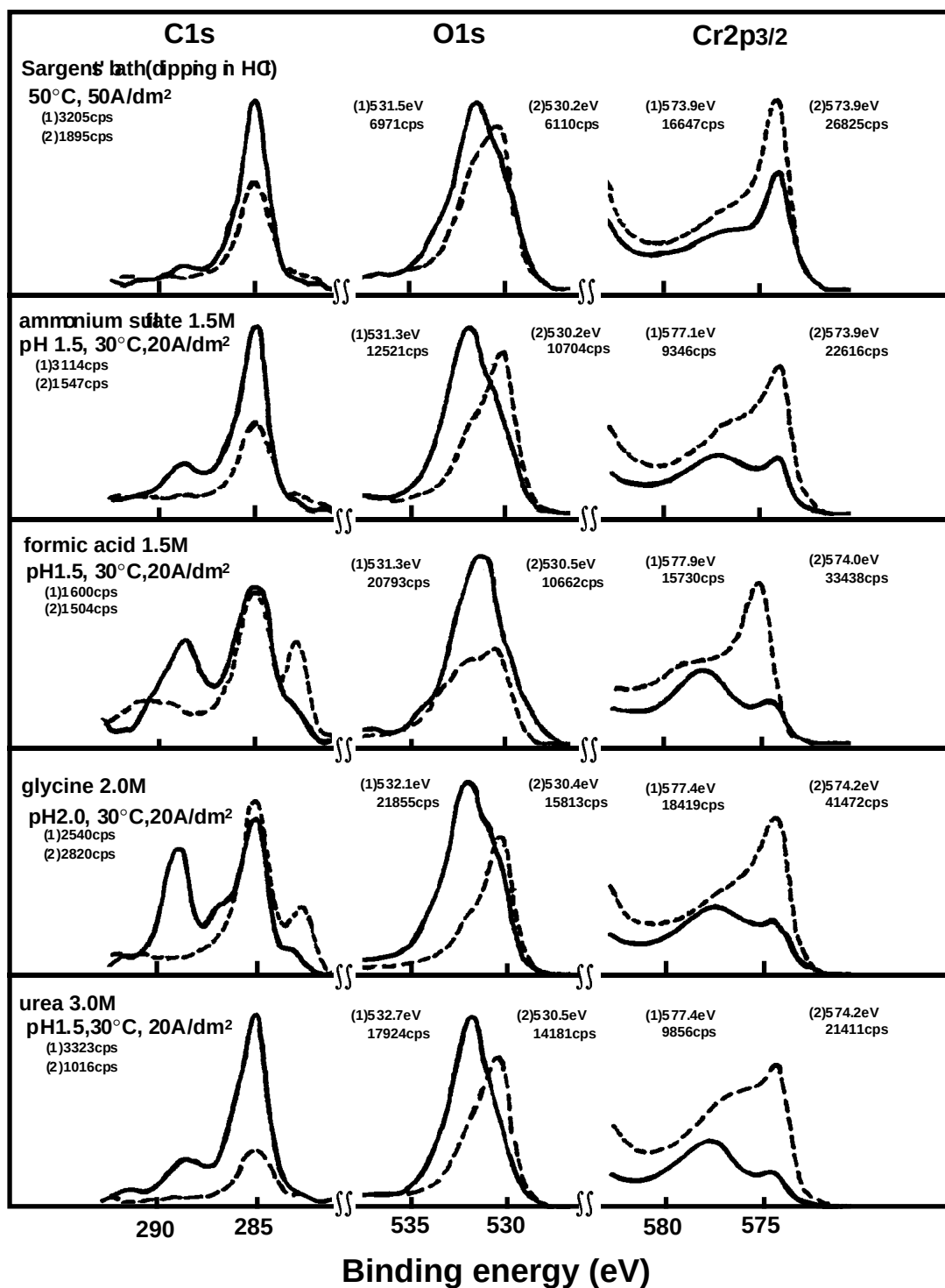


Fig.2.12 a ESCA spectra of Cr deposits.

———— : (1) as deposited

----- : (2) Ar⁺ etching for 1 min

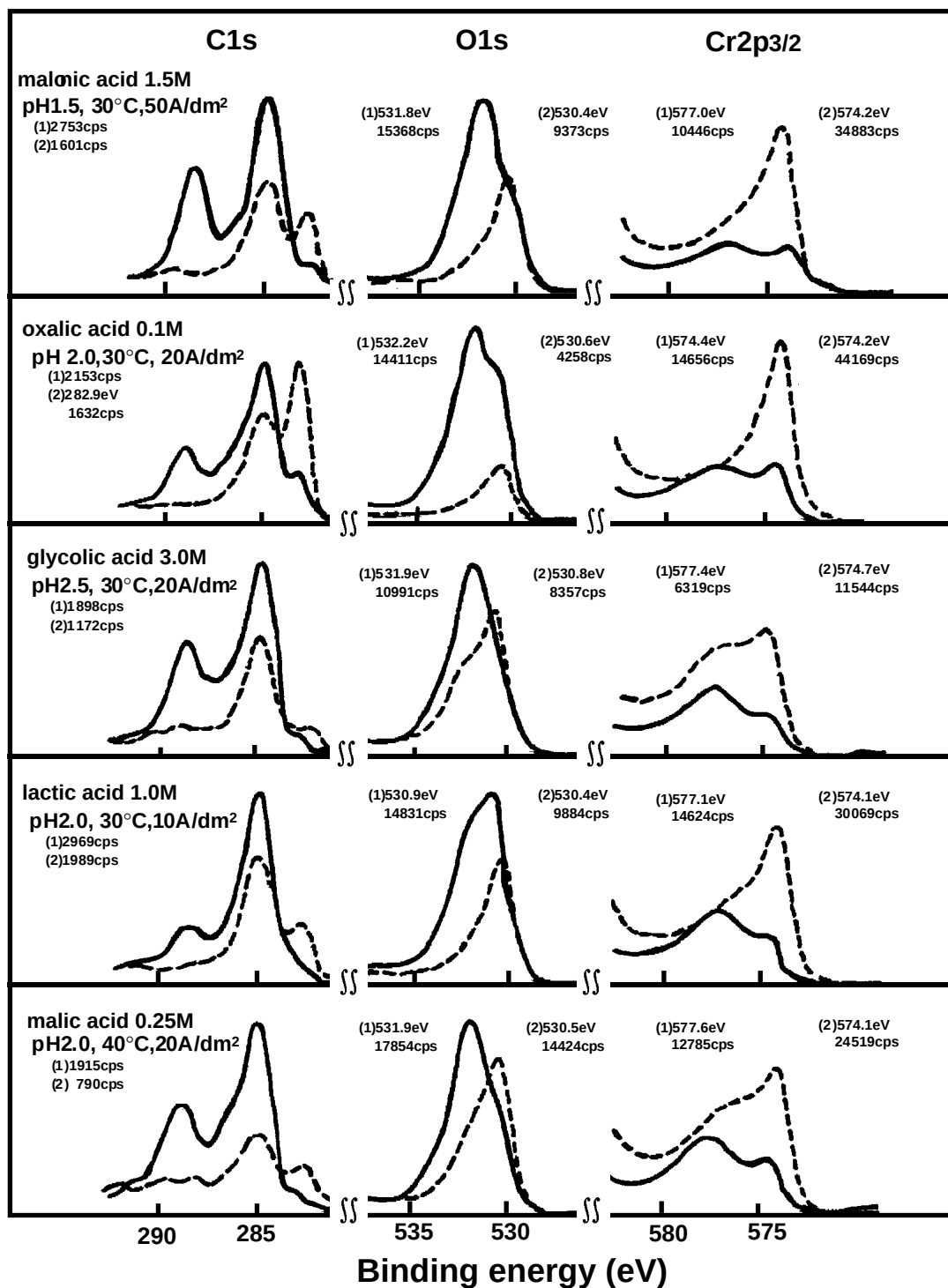


Fig.2.12b ESCA spectra of Cr deposits.

———— : (1) as deposited

----- : (2) Ar⁺ etching for 1 min

水酸化物、酸化物ならびに有機物（カルボキシル基、カルボニル基など）の酸素の化学シフトは小さいので、O1sスペクトルからこれらの状態を特定することはできなかった。しかし、酸素のスペクトル強度はカルボン酸の種類によって変化しており、ハルセルパターンにおいて光沢が優れていたシュウ酸、マロン酸およびグリシン添加浴のものでは、1分間のAr⁺エッチングするとO1sスペクトル強度は著しく減少した。

Cr2p_{3/2}スペクトルでは金属性クロム（約574eV）とイオン性の3価クロム（約578eV）が観測された。Ar⁺エッチングにより金属性クロムの割合は増加するが、その増加率はO1sスペクトル強度の減少が著しいものほど大きくなった。

各種カルボン酸を含む浴から得られたクロムめっきのX線光電子スペクトルのピーク強度から計算された表面組成を図2.13に示す。クロムは金属性とイオン性クロムを合わせたものである。なお、炭素は283eVと289eVのスペクトルに分けそれぞれの炭素含有量（以下、それぞれC₂₈₃量およびC₂₈₉量と称す）で示した。C₂₈₃量はカルボン酸の種類によって大きく異なっていた。

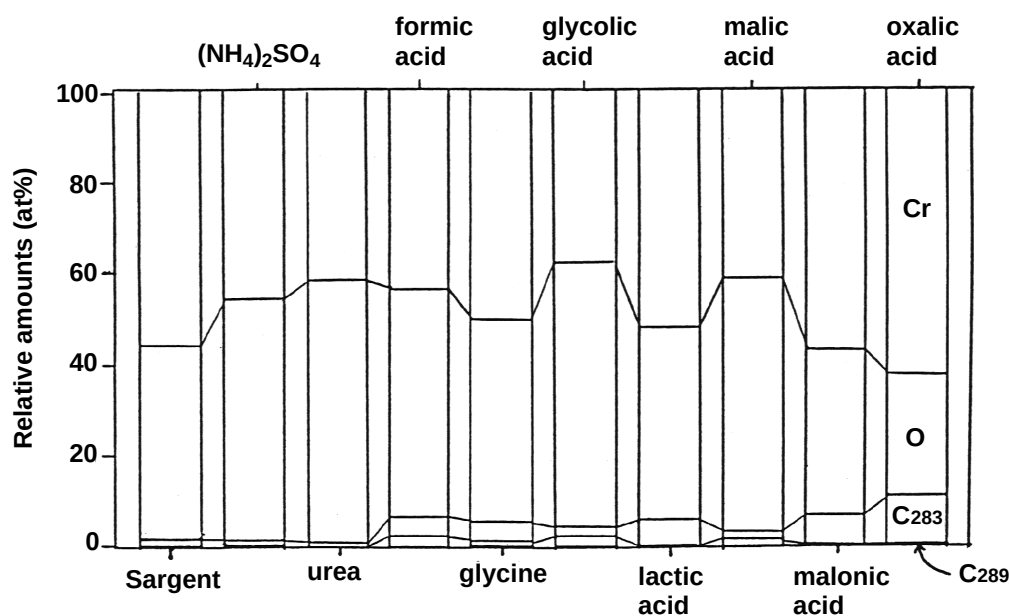


Fig.2.13 Surface constituents of Cr deposits.
(after Ar⁺ etching for 1min)

その順はシュウ酸>マロン酸>乳酸>グリシン>ギ酸>グリコール酸>リンゴ酸>尿素であった。クロム含有量もほぼ同じ順序で減少する。酸素含有量はクロム含有量あるいは C_{283} 量が高いものほど少なくなり、その順序は逆転する。この順序は図2.11に示したハルセルパターンにおいて得られた光沢めっき形成の広さの順序、シュウ酸～マロン酸～グリシン>グリコール酸～乳酸と共通していた。クロムめっきの光沢性はクロムめっきの C_{283} 量に関係することから、炭素を共析することによってクロムが電析しやすくなることが考えられる。

2.2.3.3 めっき皮膜中の炭素の化学状態

シュウ酸は光沢めっき範囲が広く、また C_{283} 量が高く、Cr-C合金めっきを得るために最も有効なカルボン酸であると結論される。そこで、シュウ酸を添加した浴からのクロムめっきの炭素について検討を進めた。

シュウ酸を添加した浴からのクロムめっきの $C1s$ スペクトル解析例を図2.14に示す。前述した289eVならびに283eVのピークが認められるが、波形解析を行うと、それ以外に287eV付近にもピークが認められた。289eVのピークはカルボキシル基の炭素に特有の結合エネルギー位置であり、めっき表面に吸着したCr(III)カルボン酸錯体の炭素に同定できる。また、波形解析で認められた約287eVのピークは、シュウ酸が部分的な還元によって生成したと思われる有機物の炭素（カルボニル基の炭素やヒドロキシル基をもつ炭素）に同定される。これらのピークは1分間の Ar^+ エッチングで消失することから、このような化合物はめっき皮膜の表面に吸着しているに過ぎず、めっき皮膜の内部には存在しないと考えられる。283eVのピークは炭素の電気陰性度より小さい元素と炭素が結合していることを示している。その結合エネルギー値はL.Ramqvistら¹³⁾による炭化クロムの炭素に一致することより、めっき時に共析した炭素の一部はクロム炭化物の炭素（Cr-C）として存在すると考えられる。

シュウ酸を添加した浴からのクロムめっきの Ar^+ エッチング時間に伴う $C1s$ スペクトル変化を図2.15に示す。エッチングを1分間行った試料の $C1s$ スペクトルでは、283eV、285eV以外のピークは消失するが、283eVのピーク強度は増加した。エッチングをさらに行うと、285eVのピークはしだいに小さくなるが、283eVのピークの強度はほとんど変化しなかった。 Ar^+ エッチング時間に伴うめっ

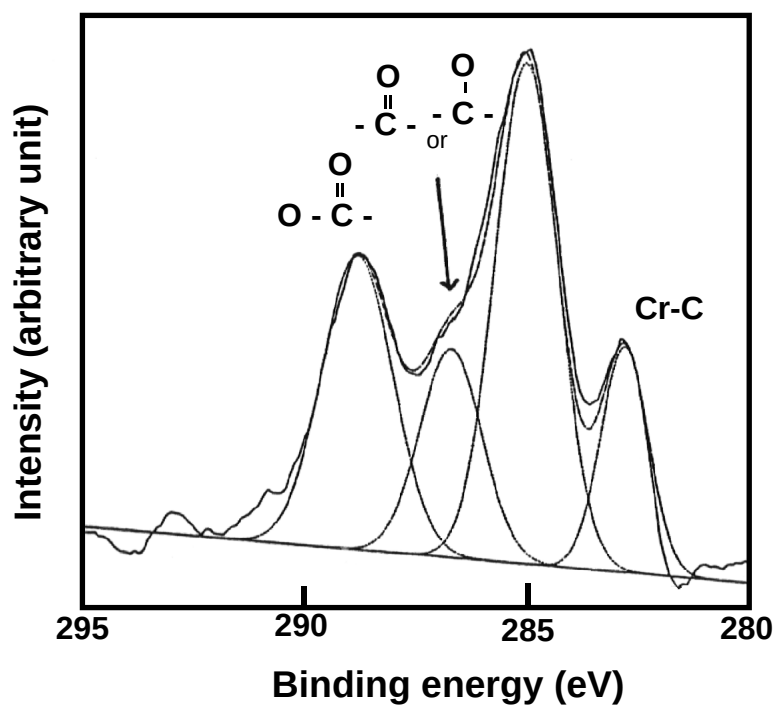


Fig.2.14 Analysis of C1s spectrum of Cr-C alloy deposit obtained from oxalate bath. ($0.2\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 2.0, 30°C , 20A/d m^2)

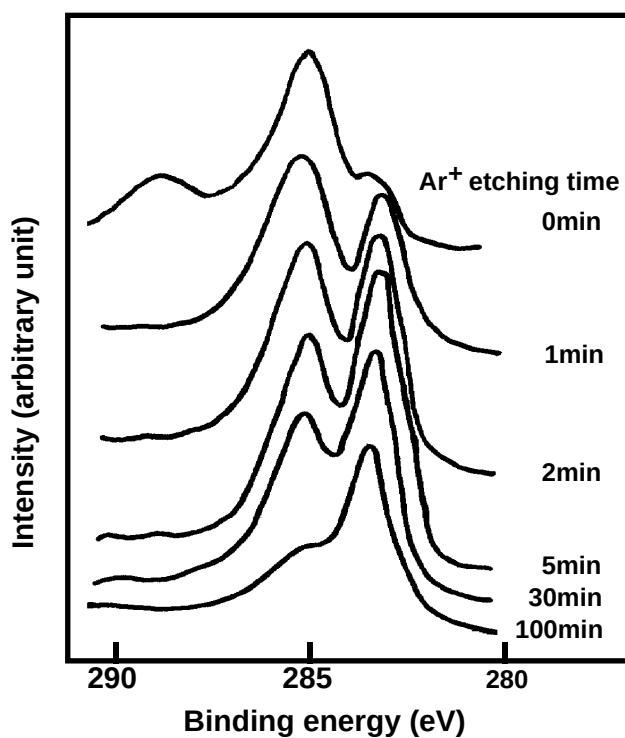


Fig.2.15 Changes in C1s spectra of Cr-C alloy deposit obtained from oxalate bath with Ar^+ etching time. ($0.2\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 2.0, 30°C , 20A/dm^2)

き皮膜の組成変化を図2.16に示す。エッチング時間が経過してもC₂₈₃量は著しく減少することなく、283eVの炭素はバルク中の成分であることが確認された。

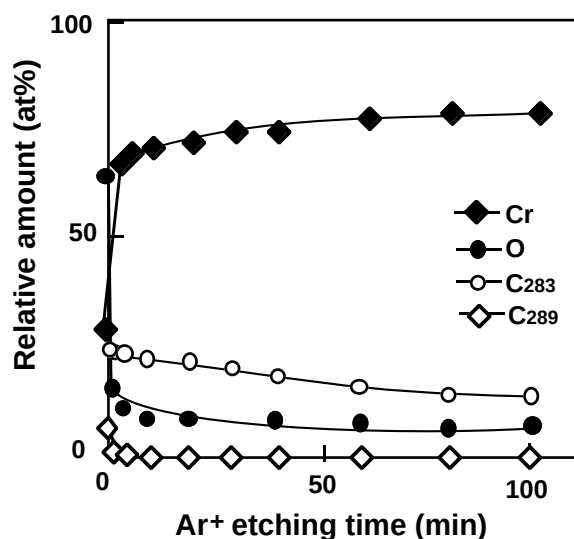


Fig.2.16 Changes in surface constituents of Cr-C alloy deposit obtained from oxalate bath with Ar⁺ etching time.

(0.2M (NH₄)₂C₂O₄, pH 2.0, 30°C, 20A/d m²)

炭素とクロムの生成エンタルピーは小さいため、Ar⁺エッチングによってクロムの炭化物が表面に生成する場合がある。99.99%金属クロムをAr⁺エッチングした場合のC1sスペクトルを図2.16に示す。Ar⁺エッチングを1～2分間したスペクトルには大きな変化は認められないが、5分間以上すると283eVにピークが認められた。さらに、長時間のエッチングを行うとその強度は著しく減少した。本研究のクロムめっきで検出されたクロム炭化物がAr⁺エッチングにより生成されることが考えられる。しかし、カルボン酸塩を添加した浴からのクロムめっきでは283eVのピークがめっきした状態で認められる、金属クロムを1分間Ar⁺エッチングする場合には283eVのピークは認められない、シュウ酸を添加した浴からのクロムめっきをAr⁺エッチングを長時間しても283eVのピーク強度は低下しないことなどから、283eVのクロム炭化物の炭素はクロムの電析過程で生成したものと結論できる。

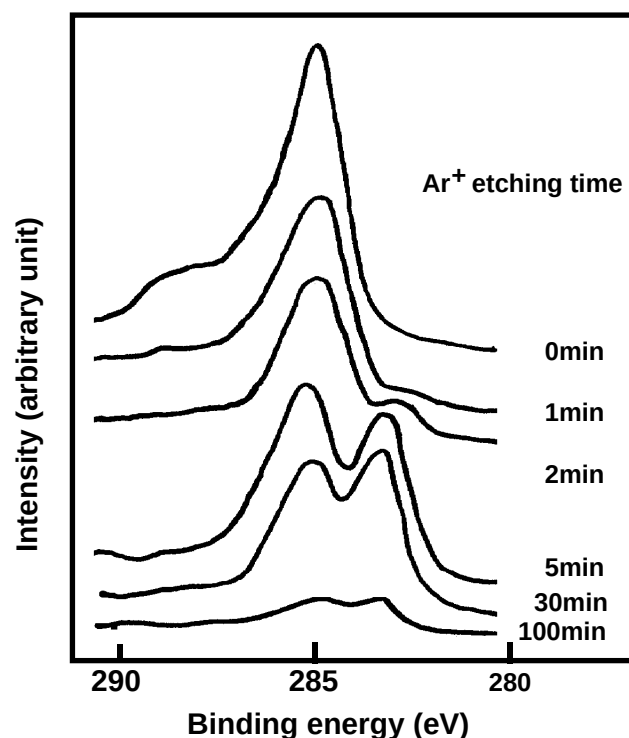


Fig.2.17 Changes in C1s spectra of 99.99% Cr metal with Ar^+ etching time.

クロムと結合した炭素が生成する場合、 $\text{Cr}2p_{3/2}$ スペクトルにも変化が現れると期待される。しかし、 $\text{Cr}2p_{3/2}$ スペクトルにおいては炭素と結合したクロム ($\text{Cr}-\text{C}$) に対応する明確なピークは認められなかった。この理由は、クロム炭化物の化学シフトが小さいため金属クロムのピークに重なるためと考えられる。なお、 C_{283} 量が高かったシュウ酸、マロン酸などの添加浴からのクロムめっきでは、 $\text{Cr}2p_{3/2}$ のピーク位置は金属クロムよりわずかに高結合エネルギー側にシフトすることが認められた。

2.2.4 総括

本節では、炭素を共析するのに有効な有機カルボン酸塩を選定およびめっき皮膜中の炭素の化学状態を特定する目的で、硫酸クロム(III)水溶液に各種カルボン酸塩を添加した浴からのクロムめっきについて、その外観ならびに表面組成、深さ方向の成分分布などを検討した。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) 硫酸クロム(III)水溶液にシュウ酸、マロン酸、グリシン、オキシカルボン酸などを添加した浴からは光沢クロムめっきを得ることができる。
- (2) クロムめっきの表面に存在する炭素はカルボキシル基の炭素、カルボニル基の炭素あるいはヒドロキシル基をもつ炭素とクロム炭化物の炭素である。
また、クロムめっき皮膜の内部に存在する炭素はクロム炭化物の炭素のみであり、硫酸クロム(III)水溶液にカルボン酸を添加した浴からは炭素を誘起共析したCr-C合金めっきが得られる。
- (3) シュウ酸を添加した浴からのクロムめっきは光沢性に優れるとともにその炭素含有量が最も高い。Cr-C合金めっきを得る有効なカルボン酸はシュウ酸である。