

X線光電子分光法によるCr-C合金めっきの検討

Surface Analysis of Cr-C Alloy Plating by XPS

森河 務* 横井 昌幸* 江口晴一郎**
Tsutomu Morikawa Masayuki Yokoi Seiichiro Eguchi

Abstracts

Changes in surface constituents and appearance of Cr-C alloy films deposited from Cr(III) sulfate-oxalate bath with plating conditions were investigated by XPS and Hull-cell test.

Carbon content in Cr-C alloy deposits increased with increase in $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ concentration and bath temperature, and decreased with increase in current density. Cr-C alloy deposits containing less oxygen gave a bright smooth appearance. Using 0.5M Cr(III) sulfate bath with addition of 0.2M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, adjusting the pH at 2.0 and bath temperature of 30°C and applying current density at 20A/dm² were the optimum conditions for depositing bright Cr-C alloy films containing much amounts of carbon and less oxygen.

1. 緒言

有機錯化剤を含むクロムめっき浴からは、非晶質構造を有するCr-C合金めっきが得られる¹⁻⁵⁾。この非晶質Cr-C合金めっきは加熱によって硬化し、高温下で耐摩耗性を要求される部品、金型、ロールなどに有効な表面処理として工業化が進められている^{1,2)}。

Cr-C合金めっき浴としては、クロム酸水溶液にシュウ酸あるいはギ酸を反応させた3価クロムと6価クロムイオンの混合浴^{1,2)}、ギ酸を含んだ3価クロム浴³⁾、種々の有機錯化剤を添加した3価クロム浴⁴⁾などがあり、いずれの浴でもCr-C合金めっきを得られることが報告されている。

本報告では、硫酸クロム(III)-シュウ酸アンモニウム浴からのCr-C合金めっきについて、めっき皮膜の外観ならびに表面皮膜組成とその化学状態への電着条件の影響をX線光電子分光法(XPS)およびハルセル試験を用いて検討し、酸素含有量が少なく、共析炭素量が多い光沢めっきの析出条件を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 めっき浴の調整方法

めっき浴は0.5M硫酸クロム(Crとして1M)+1M硫酸アンモニウム溶液を基本浴とし、これにシュウ酸アンモニウムを添加し、90°Cで10~20分間加熱、冷却したの

ちpH調整した。試薬1級(関東化学製Cr量23%)の硫酸クロムを用い、溶液中のCr量は原子吸光法で確認した。pH調整には12M硫酸ならびに28%アンモニア水を用いた。

2.2 ハルセル試験

ハルセル試験は、陽極にグラファイト板、陰極に圧延銅板(厚さ0.2mm)を使用し、シュウ酸アンモニウム添加量0.2M、浴温30°C、浴のpH2.0を基本条件として液量267mL、通電電流10A、電解時間40秒、無かくはんで行なった。

2.3 XPS測定

XPS測定用試料は素地として銅板(面積1cm²)を用い、めっき液をスタラーでゆるやかにかくはんしながらシュウ酸アンモニウム添加量0.2M、浴温30°C、浴のpH2.0、電流密度20A/dm²を基本条件として5~10分間電析した。陽極には、白金板あるいはグラファイト板を用い、めっき液量300mLとした。

XPS測定は入射X線をMgK α 線とするX線光電子分光装置(島津製作所製ESCA850型)を用い、出力10kV、30mA、真空度 1×10^{-5} Pa以下で行った。Ar⁺エッチングは、加速電圧2kV、ビーム電流20mAで、 4×10^{-4} Paで行った。なお、この条件では銅の蒸着膜のエッチング速度は約5nm/minであった。各元素の光電子スペクトルの結合エネルギーは炭素化合物を285.0eVとして補正した。

2.4 表面皮膜組成

めっき皮膜の表面組成は、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XPSスペクトルを用い、次式により算出した。

* 材料技術部 表面機能研究室

** 堺技術センター

$$C_a = \frac{(I_a/S_a)}{\sum (I_i/S_i)}$$

- (C_a: 元素 a の含有率 (at%),
- S_a: 元素 a のスペクトル面積強度,
- I_a: 元素 a のスペクトル感度係数
- (C_{1s}=1.0, O_{1s}=2.85, Cr_{2p_{3/2}}=7.6)
- S_i: 各スペクトル成分の面積強度
- I_i: 各スペクトル成分の感度係数)

C_{1s}スペクトルには、数種の炭素化合物のピークが認められる。このためスペクトルをGauss関数に近似して波形解析を行い、各スペクトルの面積強度を表面組成の計算に用いた。

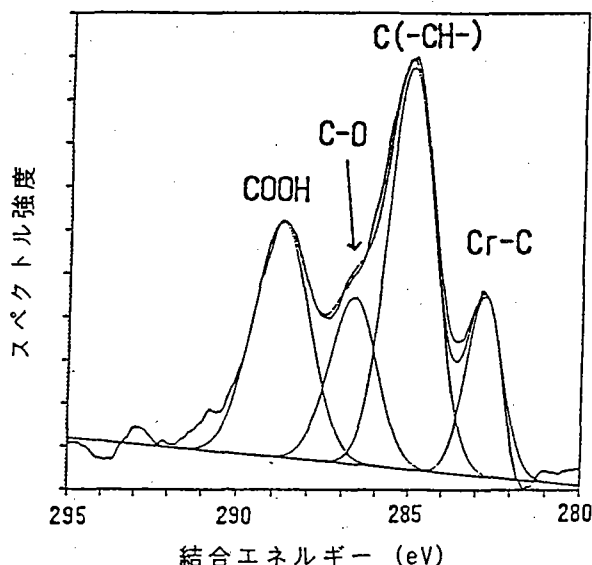


図1 シュウ酸浴からのクロムめっきのC_{1s}スペクトル解析
 Analysis of C_{1s} spectrum of Cr deposited from oxalate bath
 ((NH₄)₂C₂O₄·H₂O 0.2M, 30°C, pH2.0, 20A/dm²)

図1には、シュウ酸添加浴からのクロムめっきのC_{1s}スペクトル解析例を示す。C_{1s}スペクトルでは汚染有機物に起因する285eVのピーク以外に289eV, 283eVにピークが認められた。289eVのピークはカルボン酸の炭素(-COOH)に特有の結合エネルギー位置にあり、1分間のAr⁺エッチングで消失することから表面に吸着しているCr(III)カルボン酸錯体に同定できる。また、波形解析で認められた約287eVのピークは、シュウ酸の還元生成物(C=OあるいはC-OHなど)に同定され、このピークもAr⁺エッチングで消失する。一方、283eVのピークはその結合エネルギーから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おり、L.Ramqvistら⁶⁾による炭化クロムのケミカルシフトに一致している。

283eVの炭素、すなわちCr-CはAr⁺エッチングによっても生成する可能性が考えられるが、シュウ酸アンモニ

ウム添加浴からのクロムめっきでは283eVのピークがAr⁺エッチングする前から認められること、さらに長時間のAr⁺エッチングによっても283eVの強度はほとんど変化しないことより、Cr-Cに相当する283eVの炭素は、クロムめっき過程で共析した皮膜成分である⁴⁾(以下合金化炭素と呼ぶ)。

Cr_{2p_{3/2}}スペクトルでは、金属クロム、炭化クロムの結合エネルギーのケミカルシフトは小さく、これを分離することはできない。そこで、めっき皮膜中における炭素とクロムの原子比(C₂₈₃/Cr₅₇₄)を求める場合には、574eV付近のスペクトルピーク強度(以下これを金属性Cr₅₇₄と呼ぶ)を面積強度に換算し求めた(面積強度=2.156×ピーク強度)。

表1 ESCAスペクトルにおける各種化合物の結合エネルギー
 Binding energies in the photoelectron spectroscopy

化合物	Cr _{2p_{3/2}}	O _{1s}	C _{1s}
Cr	573.8		
Cr ₂ O ₃	576.7	530.6	
K[Cr(H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄) ₂].3H ₂ O	577.9	532.8	289.4
K ₃ [Cr(C ₂ O ₄) ₃ .3H ₂ O	577.6	531.8	288.9
[Cr(gly) ₃].H ₂ O	576.9	531.3	288.1
[Cr(urea) ₆].Cl ₃ .H ₂ O	578.3	532.4	289.9
Cr ₂ (SO ₄) ₃ .xH ₂ O	578.7	532.4	
CrO ₃	579.2	530.8	
C(グラファイト)			284.3
C(-CH ₂ -)			285.0
C-O			286~287.5
C=O			288~288.5
COOH			289~289.5

表1に本報告に関連する各種化合物の測定結果を示す。これらの試料として、市販されている化合物は市販の試薬を、クロム錯塩については文献⁷⁾に従い合成したものをを用いた。

3. 結果と考察

3.1 ハルセル試験によるクロムめっきの外観

図2に硫酸クロム(III)-シュウ酸アンモニウム浴からのハルセルパターンを示した。シュウ酸アンモニウム濃度が増加すると、めっきの光沢範囲は高電流密度側に広がる傾向を示した。さらに添加量が増加すると光沢めっきの最低析出電流密度は高電流密度側にシフトし、めっき皮膜は薄くなり、その外観は白色金属光沢から黒い色調に変化した。また、めっきの光沢範囲は、浴温の上昇にともない高電流密度側に、浴pHの増加にともない低電流密度側にシフトした。

3.2 XPSスペクトルと表面皮膜組成

3.2.1 シュウ酸アンモニウム濃度の影響

図3に、シュウ酸アンモニウム濃度を変えた場合の代

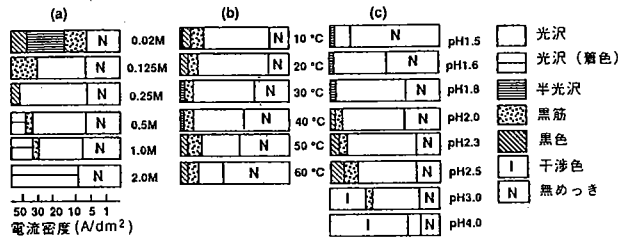


図2 硫酸クロム(III)-シュウ酸アンモニウム浴からのクロムめっきのハルセルパターン

- (a) シュウ酸アンモニウム濃度の影響 (30°C, pH2.0)
- (b) 浴温の影響 ((NH₄)₂C₂O₄·H₂O 0.2M, pH2.0)
- (c) pHの影響 ((NH₄)₂C₂O₄·H₂O 0.2M, 30°C)

Hull cell patterns of Cr deposited from chromium (III) sulfate-ammonium oxalate baths

- a) Effect of concentration of ammonium-oxalate (30°C, pH2.0)
- b) Effect of bath temperature ((NH₄)₂C₂O₄·H₂O 0.2M, pH2.0)
- c) Effect of bath pH ((NH₄)₂C₂O₄·H₂O 0.2M, 30°C)

典型的なXPSスペクトルを示した。C_{1s}スペクトルには、汚染有機物の炭素に相当する285eV, 吸着したカルボン酸の炭素に対応する289eVおよび合金化炭素に起因する283eVにピークが認められる。シュウ酸アンモニウム添加量が増加するとともに、283eVのピーク強度は増加した。1分間のAr⁺エッチングしたスペクトルでは、289eVのピークは消失するが、283eVのピーク強度は増加する。これは、カルボン酸イオンは皮膜表面に吸着して存在するが、めっき皮膜中炭素は合金化炭素であることを示している。また、この合金化炭素は、シュウ酸アンモニウム濃度の増加とともに増加する。

O_{1s}スペクトルでは、シュウ酸アンモニウム濃度が増加すると、ピーク位置は高結合エネルギー側にシフトする傾向が認められ、532.2eVと530.5eV付近のピークが明瞭になる。Ar⁺エッチングによりスペクトル強度は減少し、530.5eVのピークだけが観察される。532.2eVのピークは水酸化物および吸着したカルボン酸イオンの酸素に起因し、530.5eVのピークはクロムめっき表面のクロム酸化物に起因すると考えられる。

Cr_{2p_{3/2}}スペクトルでは、シュウ酸アンモニウム添加量が増加するとイオン性クロムに起因する578eV付近のスペクトル強度は減少し、金属性クロムに起因する574eV付近のスペクトル強度が増加した。Ar⁺エッチングにより、この傾向はさらに明瞭となった。これらのことより、シュウ酸アンモニウムの添加は金属クロムへの還元を促進するのであろう。

図4には、XPSスペクトルより求めた表面組成変化を示す。シュウ酸アンモニウム濃度が増加するとともにCr

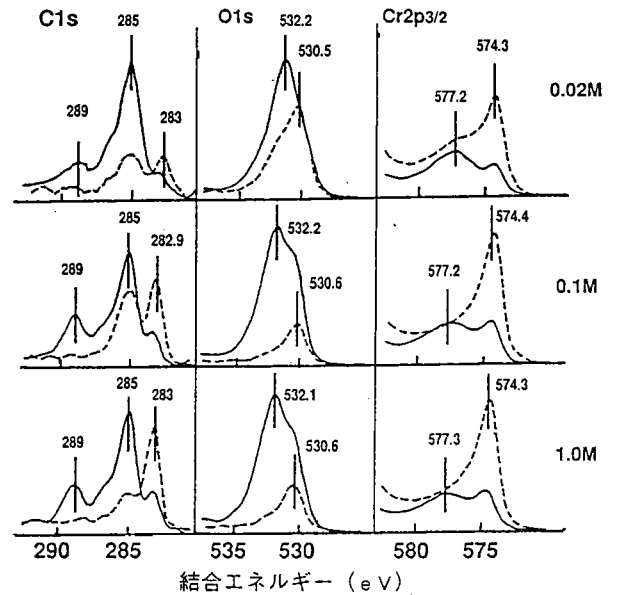


図3 シュウ酸アンモニウム濃度によるESCAスペクトルの変化 (30°C, pH2.0, 20A/dm², Ar⁺エッチング—0分間,1分間)

Changes in ESCA spectra of Cr deposits with (NH₄)₂C₂O₄·H₂O concentration

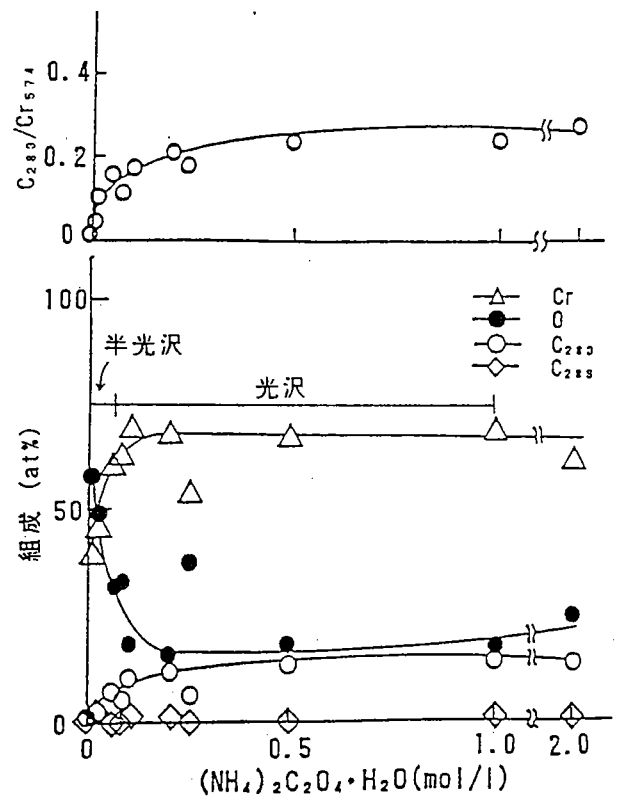


図4 シュウ酸アンモニウム濃度による表面組成とC₂₈₃/Cr₅₇₄比の変化

(30°C, pH2.0, 20A/dm², Ar⁺エッチング1分間)

Changes in surface constituents of Cr deposits and C₂₈₃/Cr₅₇₄ ratio with (NH₄)₂C₂O₄·H₂O concentration

量（イオン性Cr₅₇₈+金属性Cr₅₇₄）ならびにC₂₈₃量は増加し、酸素（O）量は減少するが、0.2M以上ではそれぞれほぼ一定値を示した。図2のハルセルパターンのシュウ酸濃度による変化と対応させると、O量が多い領域はめっき皮膜の外観は半光沢で黒い筋が認められ、O量が約40%以下の領域は光沢めっきになっている。

3. 2. 2 電流密度の影響

図5に、めっき電流密度によるXPSスペクトル変化を示す。C_{1s}スペクトルにおいては、電流密度が増加すると合金化炭素による283eVのピーク強度は減少した。一方、O_{1s}スペクトルのピーク強度は増加し、金属性Cr₅₇₄に起因するピークも強度が減少した。

図6に、XPSスペクトルより求めた表面組成の変化を示した。20A/dm²までは、電流密度が増加するにつれて、C₂₈₃量、Cr量（イオン性Cr₅₇₈+金属性Cr₅₇₄）は増加しO量は減少する。しかし、それ以上の電流密度になるとC₂₈₃量、Cr量は減少しO量は増加する。図2のハルセルパターンとその組成変化はよく対応しており、O量が低く、Cr量が高い領域は光沢めっき範囲であるがO量が40%以上の領域では黒色あるいは半光沢である。

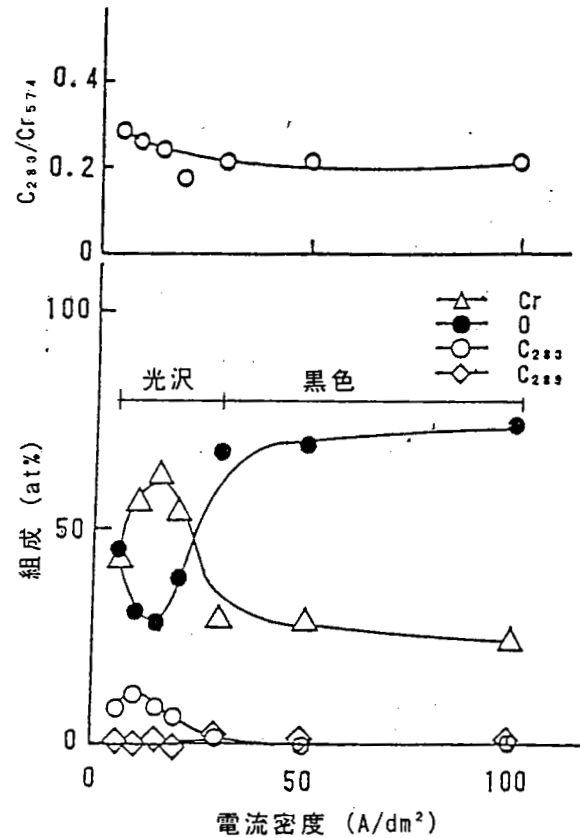


図6 電流密度による表面組成とC₂₈₃/Cr₅₇₄比の変化
((NH₄)₂C₂O₄·H₂O 0.2M, 30°C, pH2.0,
Ar⁺エッチング1分間)

Changes in surface constituents of Cr deposits and C₂₈₃/Cr₅₇₄ ratio with the plating current density

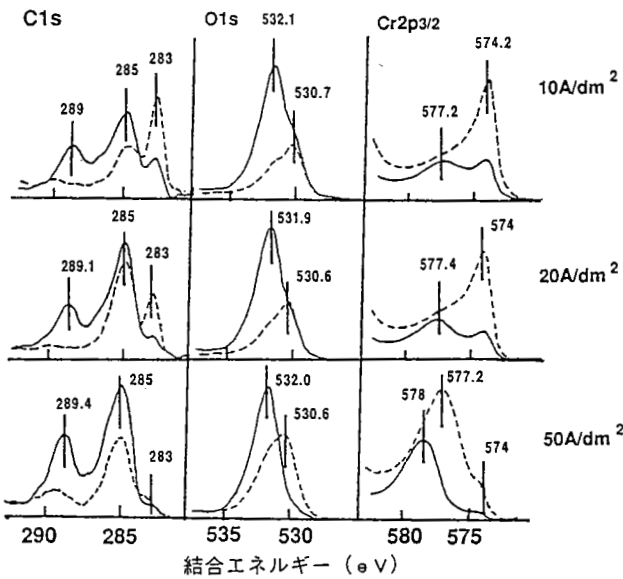


図5 電流密度によるESCAスペクトルの変化
((NH₄)₂C₂O₄·H₂O 0.2M, 30°C, pH2.0,
Ar⁺エッチング— 0分, ----- 1分間)

Changes in ESCA spectra of Cr deposits with the plating current density

3. 2. 3 浴温の影響

図7に、XPSスペクトルの浴温による変化を示す。30°Cにおいては、金属性クロムに起因するピーク強度が高い。一方、10°C、50°CではAr⁺エッチングしても、イオン性クロムに起因するスペクトルピーク位置にブロードな広がりが見られる。また、エッチングによるO_{1s}スペクトル強度の減少割合は30°Cの場合に最も大きかった。

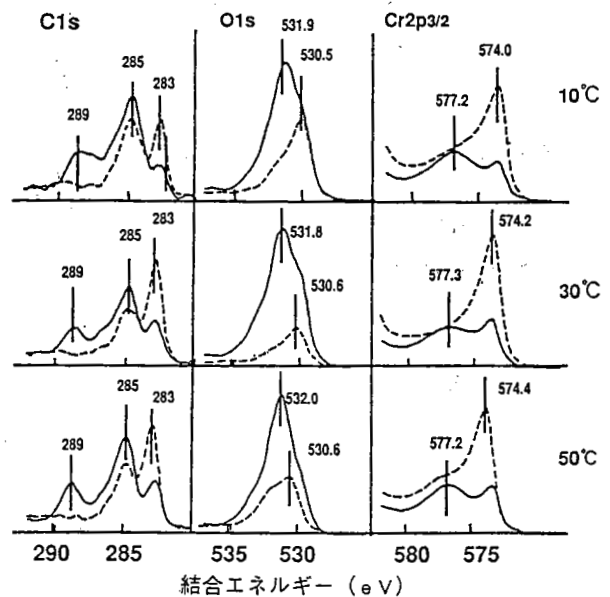


図7 浴温によるESCAスペクトルの変化
((NH₄)₂C₂O₄·H₂O 0.2M, pH2.0, 20A/dm²
Ar⁺エッチング— 0分間, ----- 1分間)

Changes in ESCA spectra of Cr deposits with the bath temperature

図8には、XPSスペクトルより求めた表面組成の変化を示す。温度が高くなるにしたがって C_{283} 量、Cr量（イオン性 Cr_{578} +金属性 Cr_{574} ）は増加し、一方、O量は減少する。しかし、 $30^{\circ}C$ 以上になると C_{283} 量、Cr量は逆に減少し、一方、O量は増加した。 $10^{\circ}C$ から $60^{\circ}C$ の温度範囲では光沢めっきであった。

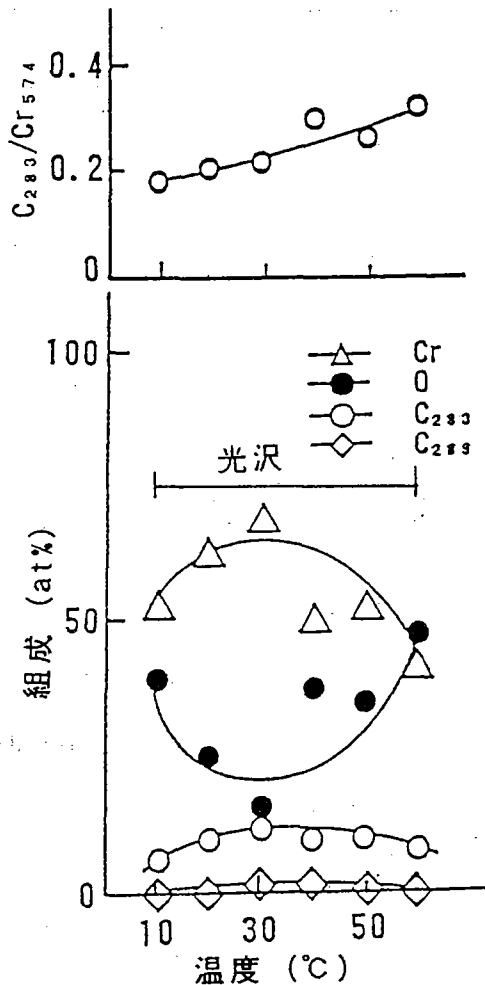


図8 浴温による表面組成と C_{283}/Cr_{574} 比の変化
 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 0.2M, pH2.0, $20A/dm^2$
 Ar^+ エッチング1分間

Changes in surface constituents of Cr deposits and C_{283}/Cr_{574} ratio with the bath temperature

3.3 電着条件と C_{283}/Cr_{574} 原子比

図4, 図6, 図8には、各図の上部に合金化炭素成分である C_{283} と金属性 Cr_{574} のスペクトル強度より計算される C_{283}/Cr_{574} 比を示した。

C_{283} スペクトルは、シュウ酸アンモニウム添加浴の全てで観察され、シュウ酸アンモニウムはCr-C合金めっきを得る錯化剤として有効であることがわかる。

図4に示したように、シュウ酸アンモニウム濃度が増加すると、 C_{283}/Cr_{574} 比は、その初期に急激に増加したが $0.1M$ 以上ではほぼ一定値0.2を示した。また、図6に示したように C_{283}/Cr_{574} 比は、電流密度によっても影響を受

けており、低電流密度範囲でやや高く、 $20A/dm^2$ 以上ではほとんど一定であった。電流密度が高い場合には、O量ならびにイオン性クロムは増加するが、合金成分である C_{283}/Cr_{574} は一定であることは興味深い。図8に示したように浴温が上昇すると C_{283}/Cr_{574} 比は増加する傾向が認められた。

めっきの光沢範囲とめっき皮膜のO量は、前節で述べたように一定の関係が認められたが、 C_{283}/Cr_{574} 比とめっきの光沢範囲には、関係は見いだせなかった。

なお、皮膜中の C_{283}/Cr_{574} 比の電着条件による変化は、めっき皮膜中の炭素含有量の分析値とほぼ一致していた⁵⁾。また、その傾向は他の金属-非金属(P, S, Bなどメタロイド)系の非晶質合金めっきにおけるメタロイドの共析量に与える電解条件の影響と一致していた^{8, 11)}。

4. 結論

硫酸クロム(III)-シュウ酸アンモニウム浴から得られるCr-C合金めっきの表面組成と外観の電着条件による変化をXPSおよびハルセル試験によって調べた。

Cr-C合金めっき皮膜中の炭素含有量はシュウ酸アンモニウム濃度の増加、浴温の上昇に伴って増加するが、電流密度が高くなると減少した。Cr-C合金めっきの外観は、表面組成の酸素含有量が少ないほど光沢性は優れていた。酸素含有量が少なく、共析炭素量が多い光沢Cr-C合金めっきの析出条件は、シュウ酸アンモニウム添加量0.2M, pH2.0, 浴温 $30^{\circ}C$, 電流密度 $20A/dm^2$ が最適であった。

参考文献

- 1) 森河 務, 江口晴一郎, 金属表面技術, **37**, 341(1986)
- 2) S.Hoshino, H.A.Laitinen, G.B.Hoflund, J.Electrochem. Soc., **133**, 681 (1985)
- 3) 高谷松文, 松永正久, 大高徹雄, 金属表面技術, **37**, 621 (1986)
- 4) 森河 務, 横井昌幸, 江口晴一郎, 福本幸男, 表面技術, **42**, 95 (1991)
- 5) 森河 務, 横井昌幸, 江口晴一郎, 福本幸男, 表面技術, **42**, 100 (1991)
- 6) L.Ramqvist, K.Harmin, G.Johansson, A.Fahlman, C.Nordling, J.Phys.Chem.Solids, **30**, 1835 (1969)
- 7) 日本化学会編, 実験化学講座 11, 62, 丸善, (1956)
- 8) A.Brenner, Electrodeposition of Alloys No2, 461, Academic Press (1963)
- 9) 増井寛二, 丸野重雄, 山田敏夫, 日本金属学会誌, **41**, 1130 (1977)
- 10) 山川宏二, 椿野晴繁, 秋吉浩一, 井上博之, 吉本勝利, 金属表面技術, **38**, 285 (1987)
- 11) 渡辺 徹, 金山孝範, 表面技術, **40**, 425 (1989)