

ギ酸添加浴を用いた高効率高速クロムめっき

I. 静止試験片と回転試験片

矢吹 彰広*, 菰田進一郎*, 松村 昌信*

*広島大学大学院 工学研究科 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1)

High-Efficient and High-Speed Chromium Deposition in a Formic Acid Bath

I. Static and Rotating Specimens

Akihiro YABUKI*, Shinichiro KOMODA* and Masanobu MATSUMURA*

*Graduate School of Engineering, Hiroshima University (1-4-1, Kagamiyama, Higashi-hiroshima-shi, Hiroshima 739-8527)

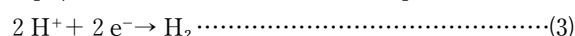
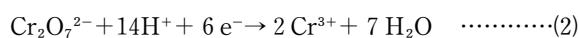
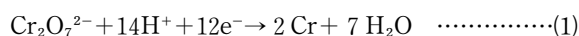
A defect associated with the use of a Sargent bath, a widely used chromium plating device, is the substantially lower current efficiency of chromium compared to that of other metals. It has been reported that the use of a formic acid bath leads to the production of amorphous-structured chromium deposits with a higher current efficiency. However, it is difficult to use this process commercially, because of difficulties involved in maintaining the bath. The purpose of this study was to examine in detail the conditions for chromium deposition in a formic acid bath with the objective of developing an optimum plating method with a higher current efficiency and a higher deposition rate. In order to realize a higher deposition rate, the effect of agitating the solution, via the use of a rotating disk electrode (RDE) apparatus, was examined. The findings show that the rate of deposition and current efficiency increased with increasing current density. By rotating the specimen, however, plating with bright surfaces was obtained more easily and under a wide variety of plating conditions. The appearance of the surface of the deposited chromium was affected by the current density, the aging time of the solution used, and the rotating speed. We conclude that the morphology of the deposited chromium is closely related to the Cr^{3+} concentration in the proximity of the surface of the specimen.

Key Words: Chromium, High Current Efficiency, High Speed Deposition, Formic Acid Bath, Aging Time

1. 緒 言

クロムめっきは、他のめっきに比べて非常に硬く、耐食性に優れ、鏡面のような光沢を持つことから、工業用、装飾用めっきに幅広く用いられている。一般に用いられているサージェント浴には、めっき時の電流効率が20%以下と低いことや、クラックやピンホールを含むという問題点がある。また、析出速度の高速化の要求もあり、浴の改善が望まれている。

クロムめっきの電流効率が、他のめっきと比較して著しく低い理由は、6価のクロムイオンが金属クロムに還元される反応(1式)と並行して、6価のクロムイオンが3価のクロムイオンに還元される反応(2式)と水素イオンが水素になる反応(3式)が生じるためである。



クロムめっきの電析機構については、6価のクロムイオンが金属クロムに還元されるプロセスに関して、Müller¹⁾がカソード皮膜(クロミック・クロメート皮膜とも言う)を中間体としてクロム電着が進行することを提唱した。板垣ら²⁾はこ

の中間体の存在を電気化学インピーダンス法を用いて確認している。OgburnとBrenner³⁾は、放射性同位元素⁵¹Crをトレーサーとして用いて、 Cr^{3+} イオンを含むサージェント浴中で実験を行い、電析した金属クロムが6価として浴中に存在していたクロムイオンに由来することを明らかにした。また、めっきの光沢を良くするためには、1~7 g/dm³程度の Cr^{3+} が電解液に含まれることが必要とされている⁴⁾。

工業的に用いられる高効率浴としてはサージェント浴に特殊な触媒を添加した浴が報告されているが⁵⁾、その場合でも25%程度であり、十分とは言えない。超高効率浴⁶⁾と呼ばれるものさえ40%程度である。高速めっきに広く用いられるのは、触媒を添加した浴である。析出速度には、電気伝導度⁶⁾、流動^{7),8)}が影響すると報告されている。Hoareは、浴を流動させ、電流効率が35%に上昇したと報告している⁹⁾。

めっき液にギ酸を添加したギ酸添加浴ではサージェント浴に比べて電流効率が高く、アモルファス構造のめっきが得られることが報告された¹⁰⁾。ところが、この浴はめっき液の管理が困難なため、工業的には用いにくく、高速化のめっき条件が望まれるが、これについては検討されていない。

本研究の目的は、ギ酸添加浴中におけるクロムの析出条件を調べ、最適なめっき条件を見出し、高効率で高速なめっき

法を確立することである。本報では、ギ酸添加浴におけるめっき条件および試験片の回転の効果について調べた。

2. 実験方法

めっき液にはギ酸添加浴¹⁰⁾を用いた。液組成は無水クロム酸 100 g/dm³、硫酸 5 g/dm³、ギ酸 20 cm³/dm³とした。ギ酸添加浴では、めっき液を作製した後に 30°C で 1~24 時間保持するエージング処理(以後、このようにめっき液を一定温度に保持し、めっき施工まで放置する時間をエージング時間と呼ぶ)を行った後にめっきに使用した。

静止試験片でのめっきでは、30°C でエージング処理しためっき液をビーカーに入れ、それに 15×15 mm の露出面積を持つ試験片を浸漬させて、めっきを行った。対極には白金電極を用いた。

回転試験片にめっきを行うために回転ディスク電極装置を用いた。概略図を図 1 に示す。めっき液が満たされたビーカー内に対極(白金板)を設置して、先端に試験片(φ 10 mm)を取り付けてディスク電極を浸漬した後に、0~4000 rpm の範囲で回転させてめっきを行った。静止、回転ともに試験片材料には炭素鋼(S 55 C)を用いた。

めっき法としては、ガルバノスタットを用いて定電流法で行い、その電流密度は 0~300 A/dm² とした。なお、めっき液のエージング時間の影響を調べる場合には、めっき時間やめっき時に生成する 3 価クロム濃度変化の影響を小さくするため、めっき時間は 5 分間あるいはそれ以内とした。

めっきの評価は、析出速度、電流効率、および目視による表面の観察によって行った。クロムめっきの電流効率については、6 価のクロムイオンが金属クロムに還元されるとし、めっき前後における試験片の質量変化とめっき時間ならびに電流値を用いて、計算によって求めた。

3. 結果

3.1 静止試験片での電流効率と析出速度

静止試験片において電流密度 40 A/dm² でめっきしたときの、エージング時間と電流効率との関係を図 2 に示す。同条件のめっき後の試験片表面の写真を図 3 に示す。なお、これ

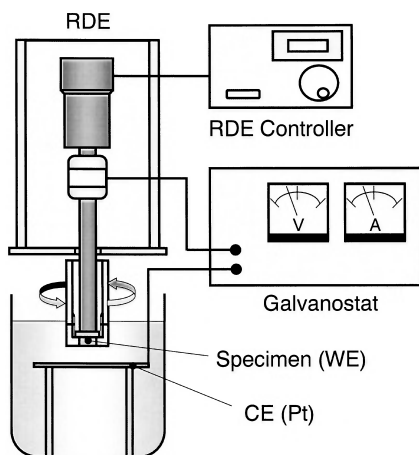


Fig. 1 Schematic diagram of the rotating disk electrode (RDE) apparatus.

ら写真の黒い部分は光沢部分であり、光を同一方向に反射しているため黒く見える。白い部分は白もしくは灰色の光沢のないめっきで、光を乱反射しているため白く見えている。これを総称して灰色めっきと呼ぶ。めっきの外観は図 2 中に白丸(光沢めっき)および黒丸(灰色めっき)で表した。エージング 1 時間における電流効率は 20% 程度であったが、エージング 12 時間では、電流効率が約 38% まで上昇し、それ以後の浴では、わずかに減少した。その外観は、エージング 12 時間までは試験片全体で光沢めっきが析出したが、18 時間のものでは試験片の外周部に灰色のめっきが析出するようになり、24 時間のめっき液ではその範囲が広がった。なお、光沢めっきの部分は、X 線回折によって、アモルファスであることが確認された¹⁰⁾。

エージング 1, 12, 24 時間のめっき液を用いてめっきを行った際の電流密度と電流効率との関係を図 4 (a) に、電流密度と析出速度との関係を図 4 (b) に示す。図中の白および黒のプロットの意味は図 2 と同一である。すべての条件において約 20 A/dm² 以上の電流密度で析出が始まったが、この析出開始時の電流密度はエージング時間によって互いに異なり一致しなかった。析出開始の電流密度付近では、電流密度の上昇とともに、電流効率は急激に上昇した。エージング 1 時間では 60 A/dm² 以上で電流効率は約 28% に達したが、その後は電流密度を上昇させてもわずかに上昇するのみであった。この場合は、すべて光沢めっきであり、従来の報告と一致した¹⁰⁾。エージング 12 時間では 40 A/dm² で電流効率が

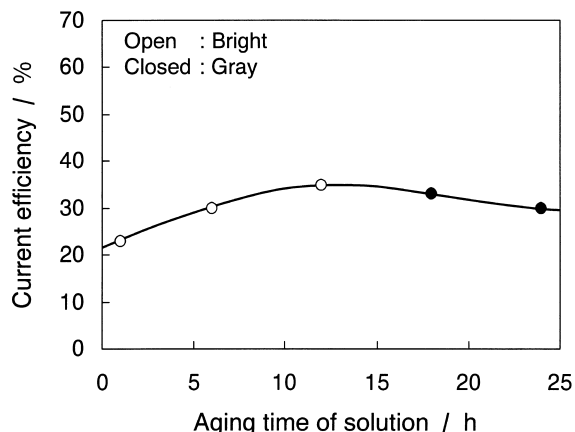


Fig. 2 Relationship between the aging time of solution and the current efficiency for Cr deposition on the static electrode at 40 A/dm².

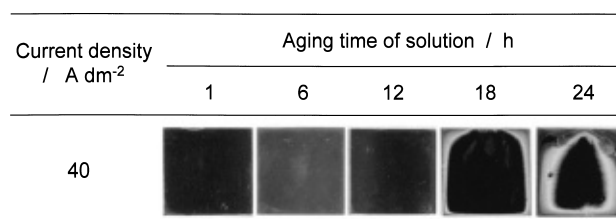


Fig. 3 Surface appearance of Cr deposited on a static electrode in the solution aged with various times. (Deposited area, 15×15 mm)

最高値の35%に達し、80 A/dm²から電流効率は低下した。電流効率が減少しためっき外観は、灰色めっきであった。エージング24時間のめっき液では、電流効率が40 A/dm²で30%に達した後、急激に低下した。この場合、電流密度30 A/dm²以下では光沢めっきが得られたが、それより高い電流密度では灰色めっきとなった。静止試験片で最高の電流効率を示した条件はエージング12時間のめっき液で、電流密度40~90 A/dm²の範囲であり、そのときの電流効率は35%であった。

析出速度については、図4(b)に示す通り、すべての条件において約20 A/dm²以上の電流密度で析出し、その電流密度の上昇とともに直線的に増加し、高電流密度では増加率が低下した。

以上の結果より、静止試験片では電流効率も析出速度も主に電流密度に支配される。光沢めっきが得られる範囲では、電流密度が高くなると析出速度は上昇し、それにともない、電流効率も上昇する。エージング時間の影響については、析出するめっき外観に大きな影響を及ぼし、エージング時間が長いと、灰色めっきになりやすい。光沢めっきが得られる条件下での最高電流効率は35%、そのときの析出速度は約2 μm/minであった。

3.2 回転試験片での電流効率と析出速度

回転ディスク電極装置で回転数を1500 rpmに設定して、40, 120 A/dm²の電流を流した場合のエージング時間と電流効率との関係を図5に示す。参考として静止試験片での結果を同図に点線で示した。これらの条件における試験片表面写真を図6に示す。

電流密度を静止試験片と同じ40 A/dm²に設定して、回転

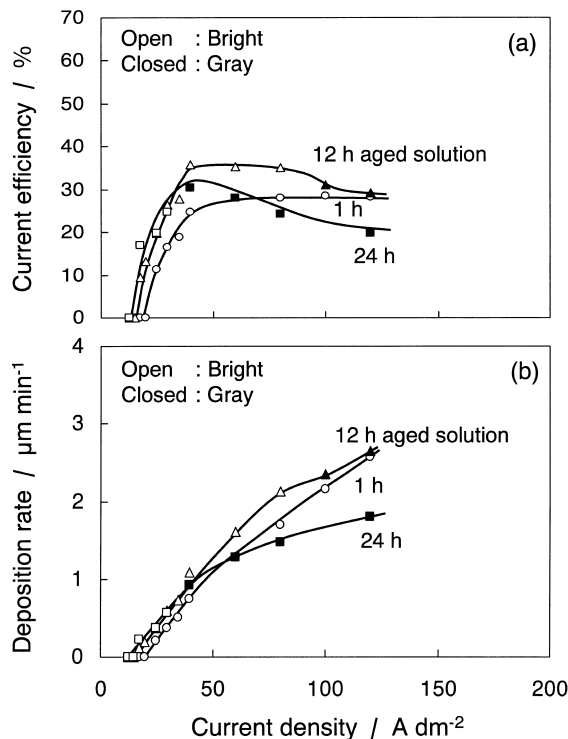


Fig. 4 Effect of current density on the current efficiency (a) and deposition rate (b) on the static electrode in solutions aged with various times.

数1500 rpmで試験片を回転させると、エージング1時間のめっき液では、金属クロムは全く析出しなかった。しかし、エージング時間が長いめっき液では、電流効率は急速に高くなり、エージング6時間で静止試験片と同じ電流効率に達した。それ以降も電流効率は徐々に上昇し、エージング24時間では約40%に達し、その後も静止試験片で見られたような電流効率の減少はなく、すべてのめっき液でめっき表面は光沢めっきであった。回転数1500 rpmで、電流密度を3倍の120 A/dm²に上昇させた場合、エージング1時間では、40 A/dm²の場合とは異なり電流効率は49%と高い値を示した。エージング6時間のめっき液では最大値51%に達した。これより長いエージング時間のめっき液ではめっきの外観は灰色めっきとなり、電流効率も急激に減少し、エージング24時間の液においては電流効率4%と著しく低い値を示した。この場合、めっき後にビーカーの底に、金属粉が認められ、試験片の回転によって、密着性の低い灰色めっきが剥がれ落ちたことも電流効率低下の一因である。

エージング1~24時間のめっき液における電流密度と電流効率との関係を図7(a)に、電流密度と析出速度との関係を図7(b)に示す。いずれのめっき液においても静止試験片の場合と同様に約20~40 A/dm²の電流密度以上で、めっきの析出が始まり、電流密度の上昇とともに電流効率も急激に上昇した。電流効率が50~55%に達すると、電流密度の上昇とともに電流効率が低下した。電流効率が上昇する範囲で

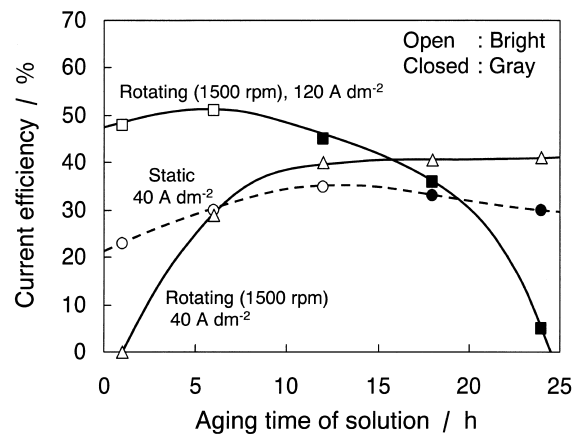


Fig. 5 Relationship between the aging time of solution and the current efficiency for Cr deposition on the rotating electrode.

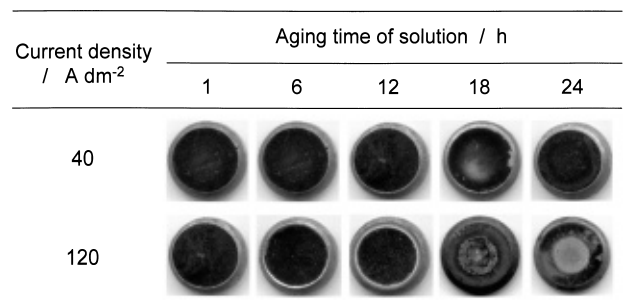


Fig. 6 Surface appearance of Cr deposited on the rotating electrode in the solutions aged with various times. (Rotating speed : 1500 rpm, Deposited area, φ10 mm)

のめっき外観は光沢を呈していたが、電流効率が最高に達した後は灰色めっきとなった。エージング時間とともに、電流効率が低い領域は低電流密度側に移動し、また、その範囲は狭くなった。

図7(b)に示したように、いずれのめっき液においても電流密度20~40 A/dm²でめっきが析出し始め、析出速度は直線的に上昇し、ほぼ同一の直線上に位置した。ただし、いずれの液においてもある電流密度以上ではめっき外観は灰色となり、析出速度、電流効率はともに低下した。

試験片を回転させることによって、光沢めっきが析出する電流密度の上限は上昇して、電流効率は最高55%に達し、そのときの析出速度は9 μm/minとなり、静止試験片で光沢めっきが得られる最高析出速度2 μm/min(図4(b)参照)に比べて高い値を示した。

エージング1時間および24時間のめっき液での各電流密度における電極の回転数と電流効率との関係を図8に示す。いずれのめっき液においても回転数の増加とともに電流効率は上昇しているが、エージング1時間、電流密度40 A/dm²では700 rpm以上に設定すると、めっきが析出しなくなった。しかし、電流密度120 A/dm²の場合は1000 rpmまでは電流効率は上昇し、それ以上ではほぼ一定となった。一方、エージング24時間のめっき液、電流密度120 A/dm²の場合では電流効率が上昇する回転数は2000 rpm以上であり、エージング1時間の場合と異なっていた。回転数4000 rpmではエージング1時間の場合と同じ電流効率となった。

以上の結果によると、試験片を回転させると、静止の場合

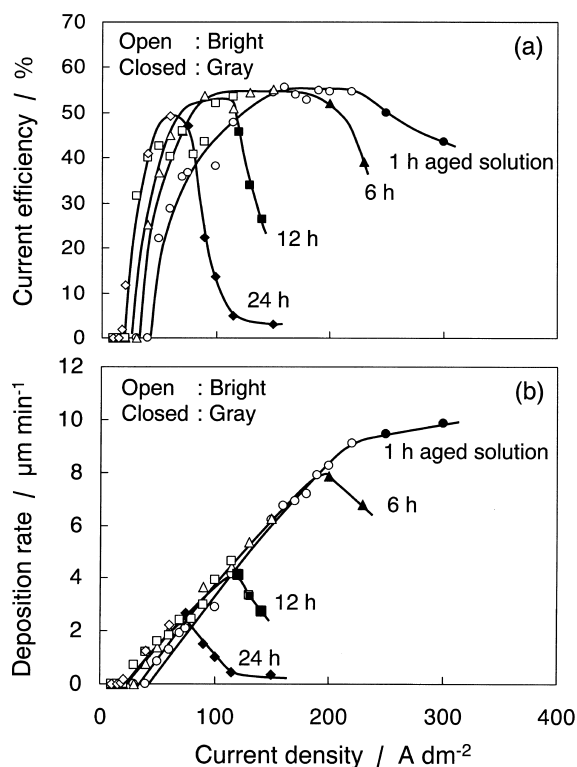


Fig. 7 Effect of current density on the current efficiency (a) and the deposition rate (b) on the rotating electrode in solutions aged with various times. (Rotating speed : 1500 rpm)

と比べて電流効率、析出速度が大きく改善された。これらは主に電流密度に支配され、電流密度が高くなると、析出速度は上昇し、それにともない、電流効率も上昇した。また、エージング時間は静止試験片の場合に比べて、電流効率に大きな影響を及ぼしたが、エージング時間が長いとめっき外観は灰色めっきとなる点は静止試験片と同様であった。電極の回転数を上昇させると、電流効率は上昇する傾向があるが、めっきの状態によってはかえって電流効率が下がったり、めっきが析出しない場合もあり、エージング時間とともにめっきの析出状態に大きな影響を与えることが分かった。

4. 考察

4.1 電流密度の効果

上述の試験結果から、電流密度はめっき時の析出速度、電流効率に大きな影響を及ぼすことが分かった。エージング1時間のめっき液での静止および回転試験片(1500 rpm, 4000 rpm)における析出速度と電流密度との関係(実験値)を図9に示す。図中には電流効率が20~100%の場合の理論析出速度を点線で示した。

理論値と実験値との違いは、実験では電流密度が低いとめっきの析出が起こらないことである。めっきが析出する最低電流密度は、試験片の回転数が高いほど高くなる。析出後は電流密度の上昇とともに電流効率は急激に上昇し、電流密度が100 A/dm²以上で流動下の電流効率は40%を越え、さらに電流密度を上昇させると、電流効率は60%に漸近する。回転数1500 rpmでは、ある電流密度に達すると、電流効率が低下し始める。

析出速度および電流効率が電流密度に依存する原因は、低電流密度では析出しにくいためであり、析出速度および電流効率を上昇させるためには高い電流密度でめっきすればよい。ただし、電流密度が高すぎると、別の原因で析出速度の上昇が飽和に近づき、それにとなくなって電流効率が低下する。また、図4、図7に示したように、エージング時間によって電流効率が低下する電流密度が異なるが、これは灰色めっきの析出にも関係しているように思われる。

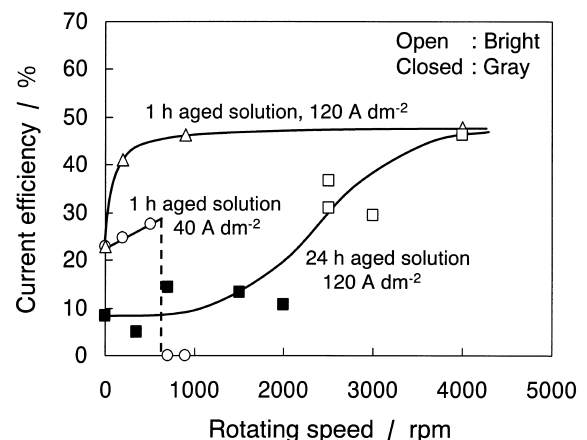


Fig. 8 Relationship between the current efficiency and the rotating speed of electrode at 40 and 120 A/dm² in solutions aged with various times.

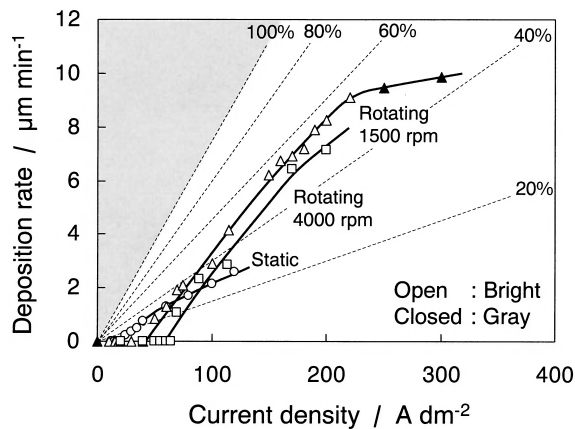
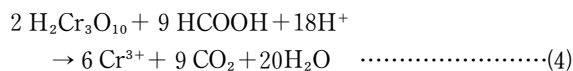


Fig. 9 Relationship between the current density and the deposition rate on the static and rotating electrode in solutions aged for 1 h.

4. 2 エージング時間の効果

めっき液のエージング時間は、析出速度、電流効率およびめっきの表面状態に大きな影響を及ぼした。ギ酸添加浴では(4)式に示すように、6価のクロムイオンがギ酸と反応するので、時間の経過とともに3価のクロムイオンが増加することが報告されている¹⁰⁾。



本研究に用いためっき液について、吸光度分析装置を用いて、3価クロムイオンの濃度の測定を行ったところ、図10に示すようにエージング時間とともに3価のクロムイオン濃度が上昇していることが確認された。従来の研究によると、金属クロムが析出するには適正な濃度の3価のクロムイオンが必要であると言われていることから、静止試験片上への析出挙動(図2)において、エージング時間12時間に至るまでは電流効率が上昇したのは、3価のクロムイオンが増加したためと考えられる。ところが、12時間以上では、3価のクロムイオン濃度は上昇しているにもかかわらず、電流効率が低下し、めっきは灰色めっきとなった。回転下においてもエージング時間が長くなると、電流効率は低下し、灰色めっきとなったが、低下し始めるときのエージング時間は異なった(図5)。電流効率が低下したのは、めっきの析出状態が変化したことと関係していると思われる。(4)式によると、6価のクロムイオンから3価のクロムイオンが生成されると同時に、ギ酸が消費されている。また、めっき液中のギ酸濃度が低い場合は、光沢めっきが得られなくなると報告されている¹⁰⁾。これらのことより、電流効率の低下には3価のクロムイオン濃度だけでなく、めっき液中のギ酸濃度の低下も関係していると考えられる。

4. 3 電極回転数の影響

電極の回転数は、電流効率、析出速度ばかりでなく、めっきの析出状態に大きな影響を与えた。図8に示すように電極の回転数の上昇とともに電流効率は上昇するが、ある回転数以上で光沢めっきが析出するようになったり、めっき液によっては回転数がある回転数以上では、めっきが析出しなくなる場合が見られた。

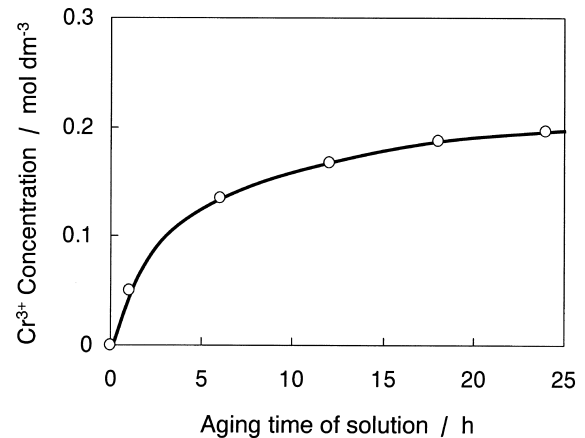


Fig. 10 Relationship between the aging time of solution and Cr^{3+} concentration in the solution.

試験片の回転が、その表面に析出するめっきの状態に影響を及ぼす理由は次のように考えられる。試験片を回転させると、試験片とめっき液との間に相対的な速度差が生じて、試験片の周囲のめっき液は流動する。回転数の増加は、試験片表面の拡散境界層の厚さを減少させて、試験片表面へのめっき液バルクからの物質移動を加速させる。ここで移動する物質としては、めっき液中の化合物や各種のイオンのうち、試験片表面で生成されるか消費される種でなくてはならない。また、回転数、すなわち物質移動速度によってその濃度が大きく変化するように、含有濃度の低い種でなくてはならない。これらの条件に適合する種として、(1)~(3)式によると、水素と3価のクロムイオンが挙げられる。3価クロムイオンは、クロムめっきの析出状態に強く関与することが報告されており⁴⁾、試験片を回転させることにより、物質移動が加速され、電極表面における3価のクロムイオンの濃度が変化し、その影響を受けてめっきの析出状態が変化したと考えられる。

5. 結 言

ギ酸添加浴を用いて、静止試験片および回転試験片にめっきを行い、以下の知見を得た。

- (1) 電流密度を上昇させると、静止、回転下ともにめっきの析出速度および電流効率は上昇した。
- (2) 回転では静止試験片に比べて、高い電流効率の光沢めっきが得られた。
- (3) 電流密度が高すぎたり、めっき液のエージング時間が長くなると、灰色めっきが析出した。

以上のように、ギ酸添加浴クロムめっきにおいては、エージング時間、試験片の回転(物質移動速度)、電流密度が相互に干渉しながら電流効率および析出速度に大きな影響を与えていることが明らかになった。高電流効率で高速にめっきをするためには、高い電流密度でめっきすればよいが、極端に高すぎる場合には、析出速度、電流効率は下がり、析出の状態も、灰色めっきとなる。また、めっきの析出状態には3価のクロムイオンやギ酸が影響を及ぼし、これらには最適な濃度が存在すると考えられる。析出速度、電流効率の高い光沢めっきを得るためには、浴の状態に応じた最適なめっき条件

を設定する必要があるとともに、その電析機構を明らかにする必要がある。

謝 辞

本研究の遂行に協力して頂いた広島大学化学工学講座の卒業生、修論研究生の高森俊行、内河 修、大熊宏和、中川 基、野島良一、庄 篤史、米田大介の諸君に深く感謝の意を表します。

(Received May 16, 2003 ; Accepted October 1, 2003)

文 献

- 1) Muller ; *Z. Electrochem.*, **50**, 172 (1944)
- 2) 板垣昌幸, 西岡明秀, 寺島慶一 ; *表面技術*, **51**, 72 (2000)
- 3) F. Ogburn and A. Brenner ; *J. Electrochemical Society*, **96**, 347 (1949)
- 4) 岸 松平 ; *クロムめっき*, p. 23 (日刊工業新聞社, 1966)
- 5) 渡辺和夫 ; *表面技術*, **50**, 149 (1999)
- 6) J. P. Hoare, M. A. LaBoda and A. H. Holden ; *Plating and Surface Finishing*, **101**, May (1982)
- 7) M. A. LaBoda, A. H. Holden and J. P. Hoare ; *J. Electrochemical Society*, **128**, 1709 (1980)
- 8) L. E. Vaaler, M. F. El-Shazly and E. W. Brooman ; *Plating and Surface Finishing*, **50**, August (1987)
- 9) J. P. Hoare ; *Plating and Surface Finishing*, **46**, Sept. (1989)
- 10) S. Hoshino, H. A. Laitinen and G. B. Hoflund ; *J. Electrochemical Society*, **133**, 681 (1986)

