

ギ酸添加浴を用いた高効率高速クロムめっき

II. 光沢クロムめっき形成に及ぼす電極表面の 3価クロムイオン濃度の影響

矢吹 彰広*, 安部 了介*, 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 II. Influence of Chromium Ion Concentration in the Vicinity of the Cathode on the Appearance of Chromium Deposits

Akihiro YABUKI*, Ryosuke ABE* 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 the Sargent bath, a widely-used device for chromium plating, 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. In this paper, the concentration of Cr^{3+} ion in the vicinity of the cathode in a formic acid bath was estimated from the current density, the aging time of the bath and the rotating speed of the rotating disk electrode (RDE) apparatus. The results show that Cr^{3+} concentration plays the most important role in determining the appearance of the deposited metal. The effect of formic acid and sulfuric acid on the chromium deposit was investigated, and the optimum Cr^{3+} concentration in the vicinity of the cathode on the chromium deposition process was determined. Taking these results into account, the conditions required for obtaining a bright deposit with a high current efficiency at a high deposition rate could be predicted, resulting in a bright deposit with a current efficiency of 64.8% at a deposition rate of $17.1\mu\text{m}/\text{min}$.

Key Words : High Current Efficiency, High Speed Deposition, Chromium Ion Concentration, Current Density, Rotating Disk Electrode

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めっきは、めっき時の電流効率が非常に低いことや、割れやピンホールを含むという問題点がある。それらを改善したギ酸添加浴が提案された¹⁾。しかし、高効率で光沢めっき皮膜が得られる条件、めっき浴成分の変動にともなう影響などについては不明な点があり、工業的な利用にあたって、これらを把握することが望まれる。

前報²⁾では静止および回転試験片にギ酸添加浴中でクロムめっきを行い、めっき液のエイジング時間、電流密度、回転速度がめっきの電流効率、析出速度に大きな影響を及ぼすことを見出した。電流密度を上昇させると、めっきの析出速度および電流効率は上昇した。また、回転試験片では静止に比べて、高い電流効率で光沢めっきが得られた。電流密度が高

過ぎたり、めっき液のエイジング時間が長いと、灰色めっきが析出した。めっき液内の3価クロムイオン濃度の経時変化や試験片回転によるかく拌の影響を検討した結果、めっきの析出状態には3価クロムイオンおよびギ酸の濃度が大きく関与していることが推測された。

クロム析出における3価クロムイオンの役割について、Müllerは3価のクロムを含むカソード皮膜(クロミック・クロメート皮膜ともいう)を中間体として、たとえば $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ (クロミック・クロメート皮膜) $\rightarrow \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^0$ のような過程を経て、クロム電着が進行することを提唱した³⁾。一方、めっきの光沢をよくするためには、 $1 \sim 7 \text{ g}/\text{dm}^3$ 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⁾。永山らによれば Cr^{3+} のヒドロキソアコ多核錯体が電子移動反応によって Cr^{2+} 錯体を經由して金属クロムになるとされている⁵⁾。

本報では、めっき時の電極表面近傍の3価のクロムイオン濃度を電流密度、めっき液のエイジング時間、回転ディスク

電極装置の回転速度から推算し、それと金属クロムの析出状態との関係を調べる。さらに、析出に及ぼすギ酸および硫酸の働きを調べ、金属クロム析出プロセスにおける電極表面の3価クロムイオン濃度の影響を明らかにする。その結果にもとづいて、高効率高速クロムめっきが得られる条件を予測し、実際にめっきを行ってそれを検証する。

2. 実験方法

試験には静止試験片(15×15mm)および回転ディスク電極装置²⁾に取り付ける回転試験片(ϕ 10mm)を用いた。

めっき液にはギ酸添加浴を用いた。液組成は無水クロム酸 100g/dm³、硫酸 5g/dm³、ギ酸 20cm³/dm³である。めっき液の作製後、これを30°Cに1~24時間保持するエージング処理を行った後にめっきに使用した。また、ギ酸の影響を調べるために、ギ酸を含まないめっき液でめっきを行った。さらに硫酸の影響について調べるため、硫酸濃度を変化させためっき液を用いた。試験片材料には炭素鋼(S55C)を用いた。

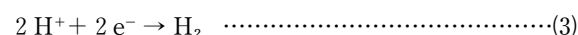
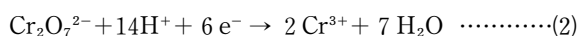
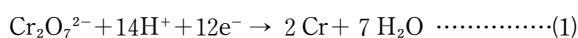
めっき法としては、ガルバノスタットを用いて定電流法で行い、その電流密度は0~300A/dm²とした。なお、めっき液のエージング時間の影響を調べる場合には、めっき時間やめっき時に生成する3価クロム濃度変化の影響を小さくするため、めっき時間は5分間あるいはそれ以下とした。

めっきの評価は、析出速度、電流効率、ならびに目視および走査型電子顕微鏡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重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. 結果と考察

3.1 電極表面の3価クロムイオン濃度の計算法

ギ酸添加浴中で電流を流すと、電極表面では以下に示す金属クロムの析出、3価のクロムイオンの生成、水素の発生の反応が生じる。



(1)、(2)式に示すように、6価のクロムイオンは金属クロムあるいは3価のクロムイオンに還元される。3価のクロムイオンへの還元割合が多くなると、金属クロムの析出が少なくなり、電流効率は低下する。すなわち、3価クロムイオンへの還元反応は金属クロム析出の競争反応である。金属クロムの析出に関しては、3価のクロムイオンが存在しないと析出せず²⁾、その形成にはある濃度以上の量が必要であり、光沢めっきが得られるのは一定の濃度範囲に限られた。このように3価のクロムイオンは金属クロムの析出を助けるものとして働くが、その濃度が高くなると、逆に析出を阻害すると考えられる。したがって、“金属クロムの析出は電極表面での3価のクロムイオンに支配される”と推定した。すなわち、光沢めっきを高速で析出させるには、電極表面近傍の3価のクロムイオン濃度を求め、これによるクロムめっきの析出状態との関係を検討する必要がある。

表面近傍におけるこれらのイオンの収支を図1(上図)に示す。金属クロムの析出については、6価のクロムが0価のクロム金属まで還元される(a)。同時に、水素イオンが水素分子となる反応も起こっている(d)。6価クロムイオンが電極表面で金属から電子を受け取り、3価クロムイオンになり、再び液中へ脱離する(b)。そのため、表面近傍で3価のクロムイオン濃度が上昇すると、バルクとの間に濃度差が生じて、3価のクロムイオンはバルク(金属表面から離れた沖合)に向かって拡散する(c)。このときの拡散境界層内の3価のクロムイオンの濃度分布を示したのが、図1(下図)である。ただし、拡散層の厚さを δ (dm)、表面近傍の3価のクロムイオン濃度を C_s (mol/dm³)、バルクでのクロムイオン濃度を C_b (mol/dm³)とする。

ここで、拡散境界層内の試験片表面近傍に α ($\alpha \gg \delta$)の厚さを持った領域を考え、この領域内の3価のクロムイオン濃度を求める。この領域における3価のクロムイオンの蓄積量は、生成過程(b)による増加と拡散過程(c)による減少によって(4)式のように表される。

$$\alpha \frac{dC_s}{dt} = \frac{e}{zF} i - D \frac{dC_s}{dx} \quad \dots\dots\dots(4)$$

ただし、 α は想定している領域の厚さ(dm)、 C_s はこの領域中のCr³⁺の濃度(mol/dm³)、 t はめっき時間(s)、 e は流れた全電流に対するCr⁶⁺からCr³⁺への還元で使用された電流の割合、 z はCr⁶⁺からCr³⁺への還元にもともなう価数の変化(eq/mol=3)、 F はファラデー定数(C/eq=96500)、 i は電流密度(A/dm²)、 D は拡散係数(dm²/s)、 x は試験片表面から沖合へ向かう距離(dm)である。

定常状態では、3価のクロムイオン濃度の変化、すなわち(4)式の左辺の dC_s/dt は0である。また、図1(下図)において、拡散境界層内の3価のクロムイオンの濃度勾配、すなわち dC_s/dx は $(C_s - C_b)/\delta$ で近似できる。これらを、(4)式に代入すると、この領域内の3価のクロムイオン濃度として

$$C_s = C_b + \frac{e}{DzF} \delta i = C_b + k\delta i \quad \dots\dots\dots(5)$$

が得られる。この式で C_b はバルク中の3価のクロムイオン濃度(mol/dm³)であり、ギ酸添加浴では、ギ酸とクロム酸の反応によりこの3価のクロムイオン濃度が時間とともに変化する。その濃度の経時変化を実際に測定したところ²⁾、(6)式のようにエージング時間 t^* (h)の関数として表すことができた。

$$C_b = 5.75 \times 10^{-2} t^{*0.439} \quad \dots\dots\dots(6)$$

また、回転電極の拡散層の厚さ δ については以下の式で表される⁶⁾。

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad \dots\dots\dots(7)$$

ただし、 ν は動粘度(dm²/s)、 ω は角速度(s⁻¹)であり $2\pi N/60$ (N は回転数、rpm)である。 ν についてはオストワルド粘度計を用いて本めっき液を測定し、 8.34×10^{-3} dm²/sを得た。

拡散係数 D については、CrO₃を緩衝溶液に注入してその移動係数を電気泳動法により印加電圧の関数として求め、それを電圧0Vまで外挿することにより、 1.8×10^{-8} dm²/sを得た。 e (Cr⁶⁺→Cr³⁺に費やされた電気量の割合)の値につい

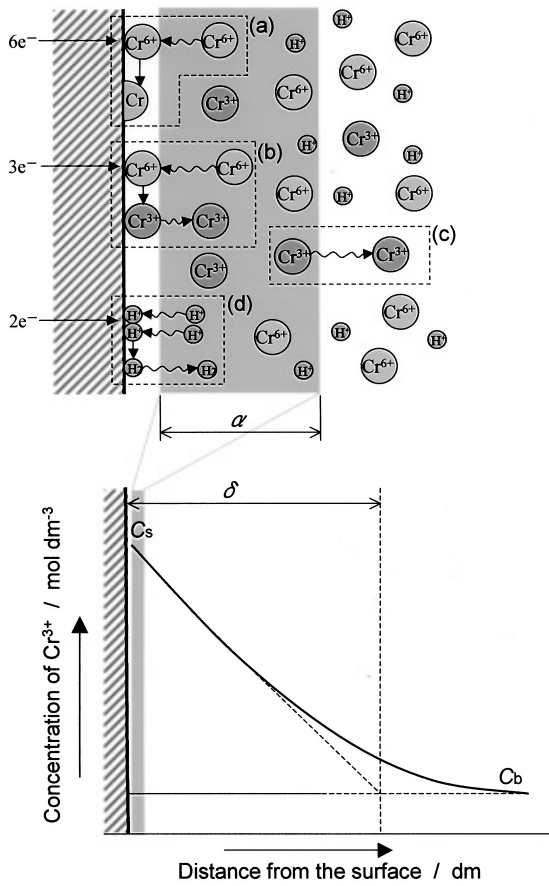


Fig. 1 Mass balance of various ions (upper) and the concentration distribution of Cr³⁺ in the vicinity of cathode (lower).

ては、ここでは一定と仮定し、(5)式中の e/DzF を k と置き、 k を求めた。境界条件としては初めてめっきが析出し始めるときの電流密度²⁾ を利用した。

図2はエージング時間の異なるめっき液について電流密度と析出速度との関係を示した図である。エージング時間が異なると、すなわちバルクにおける3価のクロムイオン濃度が異なると、金属クロムが析出し始める電流密度が異なっている。エージング1時間および24時間のめっき液において金属クロムの析出が始まる時の表面近傍の3価クロムイオン濃度 $C_{s0(1)}$ 、 $C_{s0(24)}$ を(5)式を用いて表すと以下ようになる。

$$C_{s0(1)} = C_{b(1)} + k\delta_{(1500)}i_{0(1)} \dots\dots\dots(8)$$

$$C_{s0(24)} = C_{b(24)} + k\delta_{(1500)}i_{0(24)} \dots\dots\dots(9)$$

ただし、 $i_{0(1)}$ 、 $i_{0(24)}$ はめっきが始まる時の電流密度(図2のエージング1時間、24時間のx軸切片の電流密度)、 δ (1500)は回転数1500rpmの時の拡散層厚さ((7)式で決定)である。ここで、 $C_{s0(1)}$ と $C_{s0(24)}$ は等しいと仮定して、 k を求めた。

$$C_{s0(1)} = C_{s0(24)} \dots\dots\dots(10)$$

$$C_{b(1)} + k\delta_{(1500)}i_{0(1)} = C_{b(24)} + k\delta_{(1500)}i_{0(24)} \dots\dots\dots(11)$$

C_b および δ 、 i_0 の値を(11)式へ代入して得られた $k=0.409 \text{ mol s cm}^{-2} \text{ C}^{-1}$ から C_s は次式で与えられる。

$$C_s = C_b + 0.409\delta i \dots\dots\dots(12)$$

この式によって算出された C_{s0} は、 0.3 mol/dm^3 となった。他のエージング時間と回転数、すなわち回転数1500rpmで

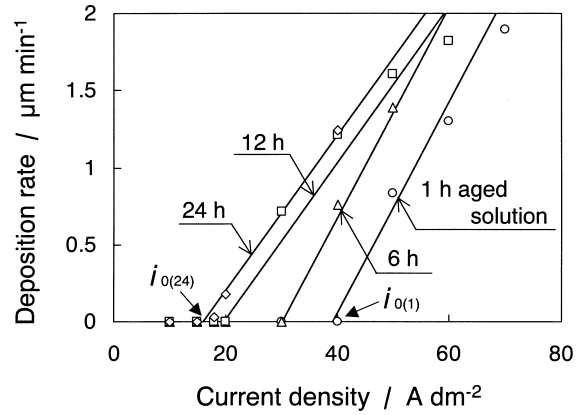


Fig. 2 Relationship between the current density and the deposition rate at rotating speed of 1500 rpm in the formic acid bath aged with various times.

エージング6、12、18時間および回転数4000rpmでエージング1、6、12、18、24時間において得られた k を用いて計算したところ、 C_{s0} はすべての条件でほぼ一致した。したがって、クロム析出が始まる時の表面近傍の3価クロムイオンの濃度は等しい。

次に、得られた k と拡散係数 D から e を計算すると0.21であった。前報²⁾で報告した、最高電流効率55%から考えると、 e は0~0.45(45%は100%から55%を引いた値)の範囲にあるはずであり、さらに水素の発生を考慮すると、 e は0~0.3程度と推測される。得られた値($e=0.21$)はその範囲にあるので、 e が一定であるとの仮定は妥当であると思われる。

以上述べてきたように、物質移動過程での電極表面の3価のクロムイオン濃度の推算式を得て、金属クロムの析出が始まる時のその濃度を算出したところ、それら濃度の値はめっき液のエージング時間および試験片の回転数が異なる場合においてもほぼ一致した。この一致は電極表面の3価クロムイオンは金属クロムの析出を支配しているという推定と、それから導いた C_s の計算式が正しいことを意味する。さらに、この推定が適用できる範囲を広げるために、光沢/灰色めっきが析出する条件についても3価のクロムイオンが関係していることを明らかにしなければならない。

3. 2 光沢/灰色めっき析出の条件

光沢めっきと灰色めっきの表面の電子顕微鏡写真を図3に示す。光沢めっきでは平滑な面が、灰色めっきでは直径3~7μmの粒子の形成が観察された。両者を比較すると、灰色めっきになるのは3価クロムイオン濃度の上昇がもたらしたクロムの異常析出によるものと考えられる。

前報²⁾では、回転数1500rpmの条件下での灰色めっきの析出はエージング時間に依存することを示した。図4に回転数1500rpmでの各エージング時間において、(12)式の計算によって求めた表面濃度 C_s とめっきの表面状態の関係を示す。図中の×はめっきが析出しない条件、○は光沢めっき、●は灰色めっきが析出する条件であり、それぞれの範囲をI、II、IIIと表した。ここで、析出開始濃度を C_{s0} 、灰色めっきとなる濃度を C_{sII} と定義した。金属クロムの析出が始まると

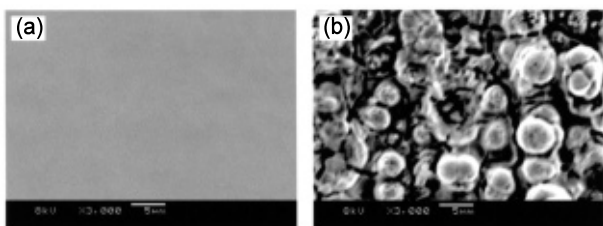


Fig. 3 Scanning electron micrograph of the bright deposit (a) and gray deposit (b).

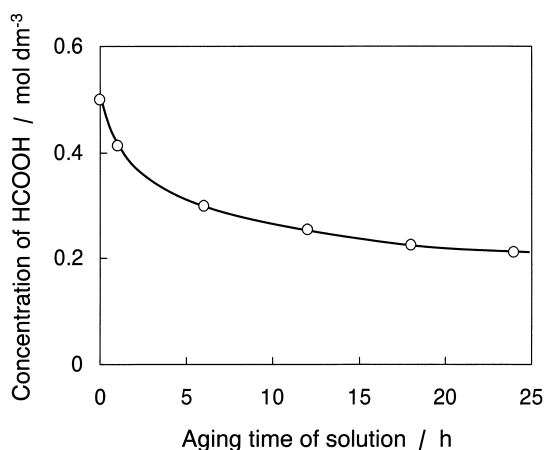
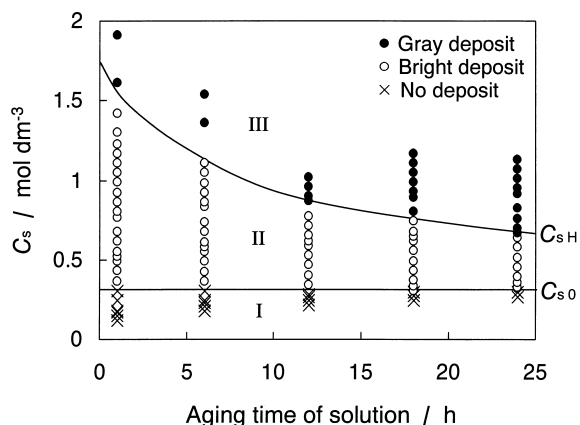


Fig. 5 Relationship between the formic acid concentration and the aging time of the bath.

Fig. 4 Appearance of the deposits obtained under various condition in the formic acid bath. (Rotating speed : 1500 rpm)

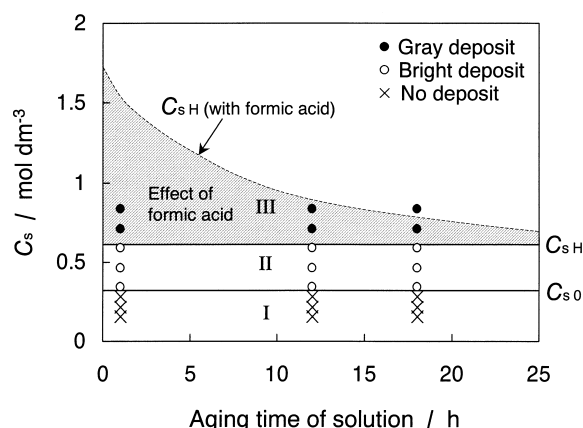


Fig. 6 Appearance of the deposits obtained in the formic acid-free bath aged with various times. (Rotating speed : 1500 rpm)

きの C_s は、すべてのエージング時間で同じ値を示している。一方、灰色めっきとなる濃度 C_{sH} についてはエージング時間とともに低下している。

前報²⁾で報告したように、ギ酸と6価のクロムイオンとの反応によって、3価のクロムイオンが生成し、その濃度は時間の経過とともに上昇する。これと同時にギ酸は消費されている。生成した3価のクロムイオン濃度から計算で求めたギ酸の濃度変化を図5に示す。この曲線は、図4における C_{sH} の曲線の形状に酷似している。したがって、光沢めっき/灰色めっきの形成には電極表面の3価クロムイオン濃度だけでなく、めっき液中のギ酸濃度も深く関係していると考えられる。ギ酸には6価のクロムを3価に還元する働きだけでなく、それ自身が光沢めっき/灰色めっきの上限を上昇させる働きがあるものと考えられる。

ギ酸濃度の影響を確認するために、ギ酸を含まないめっき液でめっきの状態を調べた。めっき液にギ酸が含まれていないので、エージングの効果はないと思われるが、ギ酸以外の条件を全く同一にして比較するため、試験ではあえてエージング処理しためっき液を用い、電流密度を変化させて試験を行った。各エージング時間において計算から求めた C_s とめっきの状態を図6に示す。図中の記号の意味は図4のそれらと同一である。ギ酸の影響を示すため、ギ酸がある場合の光沢めっきと灰色めっきの境界 C_{sH} (図4) を点線で同図に示し、その差を網かけで示した。ギ酸を含まないめっき液では、灰色めっきが析出し始める C_{sH} がギ酸添加浴と比較して低くなり、エージング時間に関係なく一定値 0.6 mol/dm^3

を示した。エージング1時間のギ酸添加浴(図中の点線)ではギ酸濃度は高く、ギ酸のない場合と比べて、電極表面の3価クロムイオン濃度が2倍以上の条件においても光沢めっきが得られる。したがって、ギ酸は光沢めっきに対する3価のクロムイオン濃度 C_s の範囲を拡大する働きがあることが確認された。

なお、めっきが析出する濃度 C_{s0} はギ酸がない場合でも 0.3 mol/dm^3 となり、ギ酸のある場合と同一の値であった。これはクロムの析出の開始にはギ酸は関係していないことを示している。

3.3 硫酸の影響

ギ酸添加浴からギ酸を取り除いためっき液で硫酸濃度を2倍にしたもの、および全く添加していないめっき液でめっき試験を行った。それぞれのめっき液における、計算から求めた電極表面近傍の3価のクロムイオン濃度と析出状態との関係を図7に示す。めっき液中の硫酸濃度を高くすると、 C_{s0} は高くなった。硫酸を添加しなかった場合は、めっきはわずかに析出したが、光沢めっきは得られなかった。この結果は硫酸をある程度添加しないとききれいなめっきが析出しないとの報告⁷⁾と一致している。

以上より、金属クロム析出の開始については硫酸の濃度に

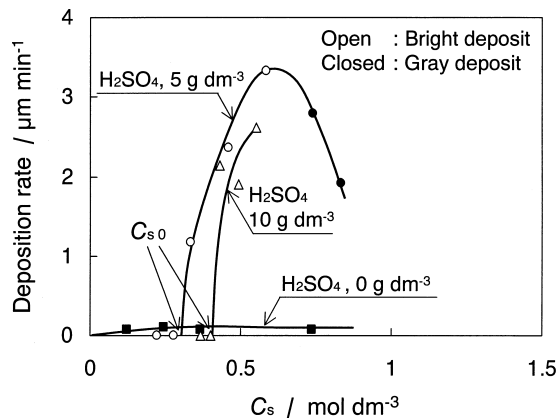


Fig. 7 Effect of sulfuric acid concentration on the deposit rate and the appearance of deposits in the formic acid-free bath aged for 1 h. (Rotating speed : 1500 rpm)

よってクロムが析出する3価クロムイオン濃度 C_{s0} が変わることが確認された。硫酸の濃度を2倍にしても C_{s0} が2倍にならなかったのは表面近傍での濃度がバルクほど上昇しなかったためであると考えられる。従来、硫酸の役割はクロミック・クロメート皮膜の厚みや均一性を制御すると言われている⁵⁾。この皮膜を介して6価のクロムイオンは中間錯体となり、析出することからも、めっき析出の開始には硫酸濃度が関係すると思われる。

ここで、表面近傍の硫酸濃度はバルクの濃度とほぼ等しいとすると、 0.05 mol/dm^3 となる。この値とめっき析出が開始するときの表面近傍の3価のクロムイオン濃度 $C_{s0} = 0.3 \text{ mol/dm}^3$ およびギ酸添加のないめっき液での光沢めっき/灰色めっきの境界の濃度 $C_{sH} = 0.6 \text{ mol/dm}^3$ との比はそれぞれ、1対6、1対12となる。これは、後述するクロムの析出に関する重要な数値である。

4. 光沢めっき析出のための3価クロムイオン濃度適正範囲

前節で得られた知見から、金属クロムの析出には試験片表面近傍に存在する3価のクロムイオンが重要な役割を為していることが明らかになった。さらに、硫酸やギ酸が複雑に関与していることも分かった。これらの因子の間の相互作用の詳細は不明のところが多いが、高い電流効率と高い析出速度で光沢クロムめっきを得るためのクロムイオン濃度の最適条件は以下のようにまとめられる。

- (1) 触媒の硫酸は、単独で試験片表面に吸着しているのではなく、たとえば永山ら⁵⁾がその存在を示唆した3価クロムイオンの重合体と結合した状態で表面に吸着している。
- (2) この重合-結合体は、モル比(硫酸/3価クロムイオン)が1対6から1対12までの間の組成のめっき液に接しているとき触媒機能を発揮して光沢めっきを析出させる。
- (3) ギ酸は、この重合-結合体と結合し、めっき液中のモル比(硫酸/3価クロムイオン)が1対12を超えても、光沢めっきを析出させる触媒としての機能を維持させる。

回転数の電流効率に対する複雑な影響²⁾については、次のように説明される。回転数を上げると灰色めっきから光沢

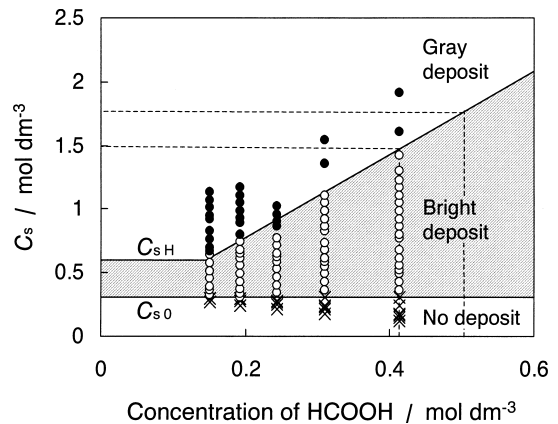


Fig. 8 Relationship between the formic acid concentration and the Cr^{3+} concentration (C_s) in the vicinity of cathode.

めっきに変わったのは(エージング24時間, 120 A/dm^2), 回転数の上昇にもなう拡散の促進によって3価クロムイオンの濃度が光沢めっき域まで下がったためである。さらに回転数を上げると析出しなくなった(エージング1時間, 40 A/dm^2)のは、ギ酸は十分残っていたものの硫酸/3価クロムイオン濃度が1対6以下に下がってしまったためである。

また、3価クロムを用いたギ酸浴⁶⁾によると、ギ酸存在下では3価のクロムからの析出もあると思われるが、6価のクロムイオンに比べて、3価のクロムイオンは少ないため、本研究で用いたギ酸添加浴では6価のクロムイオンからの析出が支配的であると思われる。

5. 高効率高速クロムめっき法

3価のクロムイオン濃度の推算, 光沢/灰色めっきの生成範囲, 金属クロムの析出開始などについての考察から, 光沢クロムめっきの析出速度および電流効率を上昇させるには, 次のようにめっき条件を決定すればよいと考えられる。

電流密度が低いと、水素発生反応が電解電流の多くを占めるため、クロム析出の電流効率が低くなる⁴⁾。したがって、電流効率を上昇させるためには、電流密度を上昇させればよい。しかし、電流密度を上昇させると、表面近傍での C_s が上昇し、光沢めっきの範囲から外れる。これを解決するには、

1. めっき液をかく拌して表面近傍の3価のクロムイオンの拡散を促して C_s を下げる、
2. 光沢めっきが得られる限界値 C_{sH} を上げるためにギ酸を添加する、

の操作を行えばよい。これらの条件を具体的に決定するために、まずギ酸濃度とエージング時間との関係(図5)を用いて、図4の横軸をギ酸濃度に変換した(図8)。この図の網かけ部の領域($C_{s0} < C_s < C_{sH}$)が光沢めっき析出の範囲であり、ギ酸の濃度が高いほどその幅が広い。本実験条件の中でギ酸濃度が最も高いのはエージング時間0のときである。このときのギ酸濃度 0.50 mol/dm^3 、およびこれに対応する $C_{sH} = 1.75 \text{ mol/dm}^3$ と、比較のために取り上げたエージング1時間におけるギ酸濃度 0.41 mol/dm^3 、 $C_{sH} = 1.50 \text{ mol/dm}^3$ を図8に点線で示した。次に図9の縦軸にこれらの C_{sH} および C_{s0} (0.30 mol/dm^3)の値をとり、それらの間を横軸に関

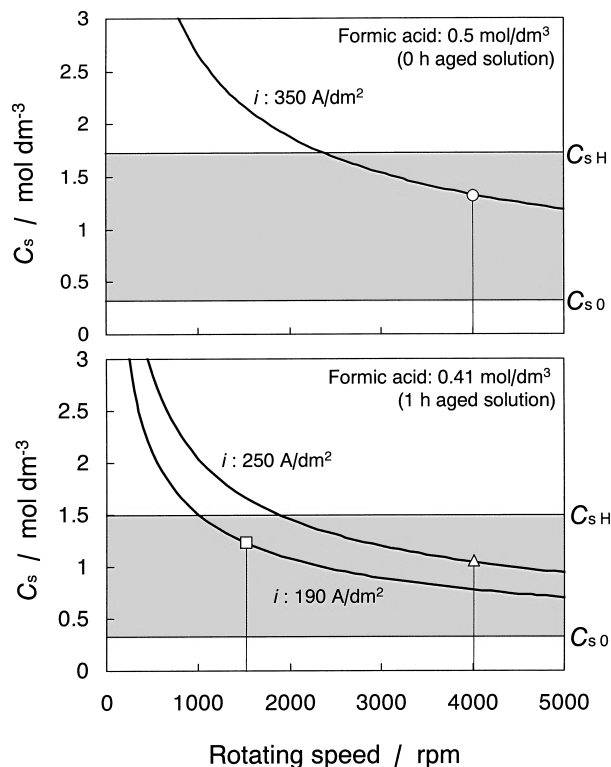


Fig. 9 Relationship between the rotating speed and the Cr^{3+} concentration (C_s) in the vicinity of cathode. C_s were calculated at 190, 250 and 350 A dm^{-2} in the bath aged for 0 and 1 h. Meshed area shows the concentration range of Cr^{3+} in the vicinity of cathode for bright deposits.

係なく網かけで示した。 C_s がこの領域内であれば光沢めっきが得られる。最後に、横軸の電極回転数は、電流密度とともに(12)式にしたがって C_s を決定するので、それらの関係を図9の上図(電流密度: 350 A/dm^2)および下図(250, 190 A/dm^2)に示した。これらの線上で、しかも C_s が網かけの領域内にあるような回転数でめっきを行えば、光沢めっきが得られるはずである。実際に以下のような条件でめっきを行い、そのとき得られためっきの状態および電流効率、析出速度を記した。

条件1: エージング0時間, 電流密度 350 A/dm^2 , 電極回転数 4000 rpm(図9の○)

結果: 光沢, 電流効率 64.8%, 析出速度 17.1 $\mu\text{m/min}$

条件2: エージング1時間, 電流密度 250 A/dm^2 , 電極回転数 4000 rpm(図9の△)

結果: 光沢, 電流効率 62.1%, 析出速度 11.7 $\mu\text{m/min}$

条件3: エージング1時間, 電流密度 190 A/dm^2 , 電極回転数 1500 rpm(図9の□)

結果: 光沢, 電流効率 48.9%, 析出速度 7.0 $\mu\text{m/min}$

予測どおり、めっき条件が網かけの範囲内であれば、光沢めっきが析出した。また、電流効率および析出速度については、3条件(○, □, △)を比較すると、電流密度が最も高い条件で最高値(64.8%, 17.1 $\mu\text{m/min}$)が得られた。これは通常のサージェント浴での値(20%以下, 約0.4 $\mu\text{m/min}$ (25 A/dm^2 の場合))⁹⁾の約3倍および40倍である。

6. 結 言

本研究では、めっき時の電極表面近傍の3価のクロムイオン濃度を電流密度、めっき液のエージング時間、物質移動から算出し、これと金属クロムの析出状態との関係を調べ、以下の知見を得た。

- (1) クロムの析出時の表面近傍の3価のクロムイオン濃度が主にめっきの析出状態を支配している。
- (2) 光沢めっきは、表面近傍の3価クロムイオン濃度がある一定の範囲内にあるときに析出する。
- (3) そのときの電流効率および析出速度は電流密度が高いほど高くなる。

本実験条件下では、最高電流効率64.8%、最高析出速度17.1 $\mu\text{m/min}$ で光沢めっきを析出させることができた。

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、修論研究生の伴陽輔、本田知広、矢口裕章、迫川友博、山上広義の諸君に深く感謝の意を表します。

(Received May 16, 2003; Accepted November 12, 2003)

文 献

- 1) S. Hoshino, H. A. Laitinen and G. B. Hoflund; *J. Electrochemical Society*, **133**, 681 (1986)
- 2) 矢吹彰広, 菰田進一郎, 松村昌信; 表面技術, **55**, 65 (2004)
- 3) Müller; *Z. Electrochem*, **50**, 172 (1944)
- 4) 岸松平; クロムめっき, p. 23 (日刊工業新聞社, 1966)
- 5) 永山政一, 泉谷雅清; 金属表面技術, **21**, 505 (1970)
- 6) Y. G. Levich; *Physicochemical Hydrodynamics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1962)
- 7) めっき技術便覧編集委員会; めっき技術便覧, p. 130 (日刊工業新聞社, 1959)
- 8) 高谷松文, 松永正久, 大高徹雄; 金属表面技術, **37**, 621 (1986)
- 9) めっき技術便覧編集委員会; めっき技術便覧, p. 211 (日刊工業新聞社, 1971)