シュウ酸浴からの Al_2O_3 複合 Cr-C 合金めっき

森河 務^{a,*}, 中出 卓男^a

^a (地独)大阪府立産業技術総合研究所 (〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)

Electrodeposition of Al_2O_3 Composite Cr-C Alloy Coatings from Oxalic Bath

Tsutomu MORIKAWA^{a,*} and Takuo NAKADE^a

^a Technology Research Institute of Osaka Prefecture(2-7-1, Ayumino, Izumi-shi, Osaka 594-1157)

Electrodeposited Al_2O_3 composite Cr-C alloy coatings were produced from an oxalic acid bath prepared by adding oxalic acid to a hot CrO_3 solution. Chromium ions in the oxalic bath include Cr^{3+} oxalate complex and Cr^{6+} ions. The Al_2O_3 particles were co-deposited easily along with the Cr-C alloy coating from the oxalic bath. The content was controlled up to about 3 wt% by plating conditions. The Al_2O_3 contents of the coatings decreased with current density and increased with bath temperature. The added amount of oxalic acid at make-up of the bath increased the Al_2O_3 contents of the coatings. The co-deposition mechanism was supported with a two-step adsorption mechanism proposed by Guglielmi, but the adsorption of Al_2O_3 to the cathode in the oxalic bath was much weaker than that of either Ni composite plating or Cr composite plating.

Keywords : Al_2O_3 Composite Coating, Cr-C Alloy Plating, Oxalic Chromium Bath

1. 緒 言

めっきの摩耗特性を向上させる一つの方法としては、めっき皮膜中に硬質粒子や潤滑性粒子を複合化させることが有効である。クロムめっきをマトリックスとする複合めっきについては、6価クロム浴に報告^{1)~10)}がみられるが、複合めっきが得られたもの^{2)~4)}、共析量は1%程度と微量なもの^{5)~8)}、複合化が困難^{9),10)}の報告があり、その複合化条件は明確になっていない。この理由は、6価クロムめっき液がクロム酸を主とした強酸性溶液であること、Cr析出の電流密度が高いこと、Cr析出効率が低く電極表面で激しい水素発生が起こっていること、析出過程で電極表面にクロミッククロメート前駆体が形成されそれを介してCrが還元析出すること¹¹⁾などが関係し、それらが粒子共析に影響しているためと考えられる。一方、クロムめっき液に3価クロムめっき浴を用いた場合には、複合めっきは比較的に得やすく、 SiC ¹²⁾、 Al_2O_3 ^{13),14)}、ダイヤモンド¹⁵⁾などを含む報告がある。

我々は、クロム酸溶液にシュウ酸を添加し、6価クロムイオンの70%以上を3価クロムイオンへ還元して建浴するシュウ酸浴を開発した^{16)~21)}。この浴から得られるめっき皮膜は、炭素を約2wt%含んだCr-C合金めっき皮膜であり、非晶質構造で耐食性が従来のクロムめっきより優れている。また、皮膜の硬さは、析出状態で約1100HVと高く、600℃程度の熱処理を施すことにより約1800HVまで高めることができる¹⁶⁾。しかし、このめっき膜は厚さが3μmを超えると表面に凸粒子が発生し、膜厚の増加とともに粗面化してしまう。このため、めっき膜の厚みは10μmが限界であり、

その工業的な用途は限られていた。膜厚が数μmレベルで耐摩耗性を発揮させるには、膜質の改良が不可欠であり、その改善として硬質粒子の複合化が有効になると考えられた。しかし、6価クロムと3価クロムイオンが共存した浴から、複合めっきを得られるという報告はない。

本報告では、3価クロムと6価クロムイオンが混合しているシュウ酸浴からのアルミナ複合Cr-C合金めっきの作製条件について検討した。

2. 実験方法

2.1 めっき液複合めっき装置

めっき浴としては、クロム酸200g/L、シュウ酸300~640g/L(基本添加量640g/L、残留 Cr^{6+} 濃度16g/L)、硫酸アンモニウム75g/Lを用いた。めっき液の調製方法は、文献¹⁷⁾に従った。めっき液を調製した後、アルミナ粒子(ユニオンカーバイド社製、粒子径約0.3μm、密度3.97g/cm³、以下アルミナを Al_2O_3 と称す)を0~200g/L添加した。Cr-C合金めっき膜の基本的条件は、浴温40~70℃(基本温度60℃)、電流密度5~40A/dm²(基本電流密度20A/dm²)、pH約1.5とした。めっき液のpH調整には、1+1硫酸溶液あるいは28%アンモニア水を用いた。

めっき素地には光沢ニッケルめっき(ワット浴ベース、45℃、2A/dm²、時間30分間)を施した圧延銅板(20mm×25mm×0.2mm)を、陽極には鉛板を用いた。

複合めっき装置には、図1に示すめっき液吹き上げ式の電解槽を用いた。めっき液量は500cm³とし、チューブ式ローラーポンプを用いて流量約0.9L/min(電極面の流速約45cm/min)で、めっき液を循環した。めっき前に液中の Al_2O_3 微粒子の分散を安定化させるため、30分間以上にわたって液を

* E-mail : morikawa@tri-osaka.jp

対流させ、その後にめっき実験を行った。

作製しためっき皮膜の表面および断面観察には、走査型電子顕微鏡(株エリオニクス製 ERAX-3000)を用いた。めっき皮膜中の Al_2O_3 共析量については、SEM 付属の EDX 分析(非 ZAF 補正)により、Al の含有量(at%)を求め、めっき皮膜中の Al_2O_3 粒子含有率(wt% および vol%)に換算した。

3. 結果と考察

3. 1 複合 Cr-C 合金めっきの外観

Al_2O_3 粒子を 50 g/L 添加したシュウ酸浴からの Cr-C 合金めっき皮膜の表面および断面の状態および EDX 分析における Al Ka 線像を図 2 に示す。めっき皮膜の表面には、Cr-C 合金めっきに特有な凸状の粒子が見られ、それに加えて数 μm レベルの微粒子が認められた。この微粒子は Al Ka 線の発生位置に一致しており、 Al_2O_3 であることを確認した。めっき実験で用いた Al_2O_3 の公称サイズは約 0.3 μm であるが、共析した Al_2O_3 粒子サイズはそれよりも大きい。このことか

Fig. 1 Schematic view of composite plating apparatus.

Fig. 2 SEM and Al Ka mapping image of Al_2O_3 composite Cr-C alloy coating. (Al_2O_3 50 g/L, 60 $^{\circ}\text{C}$, 20 A/dm 2)

ら、めっき液中で Al_2O_3 粒子の一部は凝集し、それを含んだ状態で共析している。試料断面の観察によると Al_2O_3 は、厚み方向に均一に分散していた。以上の結果より、6 価クロムと 3 価クロムイオンが共存しているシュウ酸浴から Al_2O_3 複合 Cr-C 合金めっき皮膜を得ることが可能であることがわかった。

3. 2 めっき液中 Al_2O_3 濃度と皮膜中 Al_2O_3 共析量の関係

めっき液中 Al_2O_3 濃度とめっき皮膜中 Al_2O_3 共析量の関係を図 3 に示す。めっき液への Al_2O_3 添加量の増加につれて皮膜中の Al_2O_3 共析量は増加したが、100 g/L 以上では飽和した。この傾向は、一般的な複合めっきにおいても見られる。なお、めっき液中の Al_2O_3 濃度を増加させ、200 g/L 以上にしてみると、皮膜の析出は不均一で粗となり、つき回りも不十分な状態になった。

3. 3 めっき条件が及ぼす Al_2O_3 共析量への影響

電流密度が Al_2O_3 共析量に及ぼす影響を図 4 に示す。複合めっきにおいて、電流密度の共析量への影響は複雑である²²⁾。分散粒子が電極と親和性を有する場合には、その共析量は電流密度が低い場合に高く、親和性がない場合には皮膜の析出とともに粒子の析出量は増加する。シュウ酸浴からのクロムめっきでは、電流密度が増加すると Al_2O_3 共析量は明確に減少し、電流密度 25 A/dm 2 以上で一定となった。Narayan による 6 価クロム浴のサージェント浴でのグラファイト共析の報

Fig. 3 Relationship between Al_2O_3 content in the coating and Al_2O_3 concentration in the bath. (60 $^{\circ}\text{C}$, 20 A/dm 2)

Fig. 4 Relationship between Al_2O_3 content in the coating and current densities. (Al_2O_3 50 g/L, 60 $^{\circ}\text{C}$)

告²⁾によると、グラファイト共析量は電流密度の影響は小さく、ほぼ一定とされている。また、高谷らによる3価クロム浴でのSiC共析においては、電流密度によって共析量が増減することが報告されている¹²⁾。粒子共析は、電流密度による電流効率の変化にも関係すると思われる。シュウ酸基本浴からのCr-C合金めっき析出の電流効率は、電流密度が高くなると低下する¹⁹⁾。この点を踏まえると、電流密度が高くなると水素発生が激しくなり Al_2O_3 粒子の電極への接近が抑制され、 Al_2O_3 共析量が減少したと考えられる。

電流密度 20 A/dm^2 と 40 A/dm^2 でめっきした場合における浴温と Al_2O_3 共析量の関係を図5に示す。浴温が増加すると共析粒子量はいずれの場合も増加した。Narayanによるサージェントクロムめっきへのグラファイト粒子の共析²⁾においては、浴温が増加すると析出量は増加したが、 50°C 以上ではほぼ一定と報告されている。シュウ酸浴からのCr-C合金めっきにおいては、浴温が増加するとめっき析出の電流効率は改善する¹⁹⁾。したがって、水素ガスの発生量の低下とめっき析出速度の増大によって、 Al_2O_3 粒子の共析量が増加したと考えられる。

めっき液の流速と Al_2O_3 共析量の関係を図6に示す。シュウ酸浴においては、液の流速を変化させても Al_2O_3 共析への影響は小さかった。これは、シュウ酸浴では析出の電流効率が低く、電極表面で多量のガス発生し、既にかくはん状態にあり、流速の影響は現れなかったと考えられる。

3. 4 複合 Cr-C 合金めっきの生成機構

シュウ酸浴における建浴時のシュウ酸添加量と皮膜中への Al_2O_3 共析量の関係を図7に示す。浴中へのシュウ酸の添加量が増加するとめっき皮膜に共析する Al_2O_3 共析量は増加した。シュウ酸浴の建浴においては、加温したクロム酸溶液へシュウ酸を添加して建浴する。この操作で6価クロムイオンは3価クロムイオンへ一定比率で還元され¹⁷⁾、3価クロムイオンはシュウ酸と種々の錯体を形成して存在している¹⁸⁾。シュウ酸の添加量が 200 g/L 以下(残留 Cr^{6+} 75 g/L 以上)の場合には、6価クロムイオン濃度は高く、電極上に黄色のクロメート膜が成長するのみで満足なめっき皮膜は得られない。一方、シュウ酸の添加量を 300 g/L 以上(残留 Cr^{6+} 濃度 62 g/L 以下)にすると、クロメート膜の生成は認められなくなり、クロムめっきが得られるようになる。良好な光沢めっきが得

られる添加量は、シュウ酸 $520 \sim 680 \text{ g/L}$ (残留 Cr^{6+} 濃度 $32 \sim 12 \text{ g/L}$) である¹⁷⁾。めっき皮膜中の Al_2O_3 共析量が、シュウ酸添加量の増加につれて増えたのは、液中に残留する6価クロムイオン濃度が減少し、クロメート膜の生成がなくなり、 Al_2O_3 の電極表面への吸着が阻害されなくなったためと考えられる。参考として、 Al_2O_3 を 50 g/L 添加したサージェント浴からクロムめっきを電析させ、その表面を観察した。この場合、共析粒子は、ほとんど認められず、6価クロム浴から Al_2O_3 複合クロムめっきの形成は困難であった。サージェント浴で Al_2O_3 濃度を 50 g/L 以上へ増加させると、試料中心部付近ではめっきの析出が阻害され、めっきが析出せず、素地が露出した部分も現れた。これは、クロムめっきの析出にあたっての前駆体としてのクロミッククロメートの生成が微粒子濃度の増加により阻害され、その形成が不十分になったためと思われる。シュウ酸浴からのCr-C合金めっきでは複合めっきが容易であり、3価クロムめっき浴の挙動に類似している点が多い²¹⁾ことから、Cr-C合金はめっき液中の3価クロム錯体から析出している可能性が大きい。

めっき浴中の微粒子がめっき皮膜へ共析する機構としては、Guglielmiの理論^{22),23)}で検討されている。シュウ酸浴からの複合めっきで、その機構が成り立つかについて以下の式を元に検証した。

Fig. 6 Relationship between Al_2O_3 content in the coating and flow rate. (Al_2O_3 50 g/L , 60°C , 20 A/dm^2)

Fig. 5 Relationship between Al_2O_3 content in the coating and bath temperature. (Al_2O_3 50 g/L , ● : 20 A/dm^2 , ○ : 40 A/dm^2)

Fig. 7 Relationship between Al_2O_3 content in the coating and the added amount of oxalic acid at the make-up of the bath. (Al_2O_3 50 g/L , 60°C , 20 A/dm^2)

$$\frac{C}{\infty} = \frac{W \cdot i_0}{n \cdot F \cdot d \cdot V_0} \cdot e^{(A-B)\eta} \cdot \left(\frac{1}{k} + C \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 C ：浴中の粒子濃度(vol%)、 α ：析出物中の粒子濃度(vol%)、 W ：析出金属の原子量、 n ：原子価、 F ：ファラデー定数、 d ：密度、 A ：金属の析出に関数定数、 V_0 、 B ：粒子共析に関する定数、 i_0 ：析出する金属の交換電流密度、 η ：過電圧、 k ：吸着定数である。

このモデルに従う場合、 C/α と C の間には直線関係が成り立つ。 Al_2O_3 濃度を变化させた場合の皮膜の Al_2O_3 共析量を元に、 C と C/α の関係を図8に示す。両者間には直線関係が成立し、 $1/k = \text{約} -1.5$ へ収束していた。この関係が得られたことは、シュウ酸浴からの複合めっきもGuglielmiの2段階吸着機構に従って Al_2O_3 が共析していることを示唆する。なお、この $1/k$ 値は、SiC複合Niめっきの約 $-0.12^{22)}$ 、3価クロムめっき浴からのSiC複合Crめっきの約 $-0.92^{12)}$ 、6価クロムめっき浴からのグラファイト複合Crめっきの約 $-0.95^{2)}$ に比べて大きな負値であった。このことより、シュウ酸浴からのCr-C合金めっきの複合化は、他の系に比べて Al_2O_3 のカソードへの吸着が弱い状況と考えられる。

4. 結 論

シュウ酸浴からの Al_2O_3 複合Cr-C合金めっき作製の可能性について検討した。シュウ酸浴は3価クロムイオンと6価クロムイオンが混合した浴であるが、 Al_2O_3 複合Cr-C合金

Fig. 8 Relationship between of C and C/α of Al_2O_3 composite Cr-C alloy coatings.

めっきを容易に作製できた。めっき皮膜中の Al_2O_3 共析量は、めっき液中の Al_2O_3 濃度の増加につれて増え、100 g/L以上で飽和した。めっき条件による Al_2O_3 共析量への影響としては、電流密度の増加によって減少、浴温の増加で増加し、流速の影響は小さいことがわかった。なお、建浴時のシュウ酸添加量を増加させると Al_2O_3 共析量は増加した。 Al_2O_3 複合Cr-C合金めっきの粒子取り込みは、Guglielmiの二段吸着機構を示唆する結果となったが、形成過程の Al_2O_3 の吸着は弱いと考えられた。

(Received July 7, 2016 ; Accepted August 9, 2016)

文 献

- 1) M. Takaya ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **39**, 292 (1988).
- 2) R. Narayan, B. H. Narayan ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1704 (1981).
- 3) R. Narayan, S. Chattopadhyay ; *Surf. Tech.*, **16**, 227 (1982).
- 4) R. Narayan, S. Singh ; *Metal Finishing*, No.3, 45 (1983).
- 5) J. P. Young ; *Plating and Surface Finishing*, **14**, 348 (1975).
- 6) V. P. Greco, W. Baldauf ; *Plating*, No.3, 250 (1968).
- 7) M. Takaya, K. Terashima, T. Minegishi, M. Matsunaga ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **38**, 185 (1987).
- 8) S. Ke-Ning, H. Xin-Ning, Z. Ji-Hai, W. Ji-Ren ; *Wear*, **196**, 295 (1996).
- 9) E. A. Brandes, D. Goldthrope ; *Metallurgia*, **457**, 165 (1967).
- 10) C. A. Addition, E. C. Kedward ; *Trans. Inst. Met. Fin.*, **55**, 41 (1977).
- 11) T. Morikawa ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **60**, 780 (2009).
- 12) M. Takaya, M. Matsunaga, T. Otaka ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **38**, 97 (1987).
- 13) M. Takaya, M. Matsunaga, T. Otaka ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **40**, 490 (1989).
- 14) Z. Zeng, J. Zhang ; *Surf. Coat. Tech.*, **202**, 2725 (2008).
- 15) M. Takaya, M. Matsunaga, T. Otaka ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **37**, 671 (1986).
- 16) T. Morikawa, S. Eguchi ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **37**, 341 (1986).
- 17) S. Eguchi, T. Yoshida ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **33**, 272 (1982).
- 18) S. Eguchi, M. Yokoi, T. Yoshida ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **33**, 109 (1982).
- 19) S. Eguchi, M. Yokoi ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **33**, 136 (1984).
- 20) S. Eguchi, T. Morikawa, M. Yokoi ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **35**, 104 (1984).
- 21) 江口晴一郎 ; 大阪府立工業研究所報告, **81**, 1 (1982).
- 22) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順 ; 複合めっき, p.54 (日刊工業, 1989).
- 23) N. J. Guglielmi ; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972).