定電位法によるクロム酸溶液の分極特性[†]

井 川 進*

Polarization Characteristics of Chromic Acid solution by Potentiostatic Method

Studies on Chromium Bath (Part 5)

Susumu IGAWA

Polarization characteristics of the solution of chromic acid were examined by current-time curves determined by potentiostatic method. The following results were obtained :

1) The electrodeposition of black chromium plating gradually proceeded in the aqueous solution of single chromic acid, but the deposition was remarkably promoted by addition of a small amount of fluorides.

2) In the solution containing fluorides, the tendency to deposit black chromium plating was greater with the drop of the bath temperature and that to deposit metallic chromium plating was greater with the rise of the bath temperature.

3) In the solution containing sulfuric acid, the electrode reaction for electrodeposition of chromium was more promoted with the drop of the bath temperature.

1. 緒 言

前報^{1),2)}において、電位走査法によるクロム酸溶液の分極特性について検討し、黒色クロムメッキ電着反応は水和酸化クロム皮膜電着の段階を経過して起こり、金属クロムメッキ電着反応はほとんどの場合が、水和酸化クロム皮膜電着の段階を経過せずに起こることを明らかにした。

本報においては、このようなクロム酸溶液における分極挙動をさらに詳しく検討するために、定電位電解法によって分極特性におよぼす各種のアニオンの影響、電解条件の影響を調べた。

2. 実 験

2-1 試 片

厚サ 0.5mm の銅板を、第 1 図の (b) に示すように、70mm × 30mm の大きさに切断して用いた。青棒で仕上げ研磨を行ない、アルコール、アセトンで脱脂して用いた。

2-2 電解装置

電解槽は第 3 報^{3),4)}で使用したものを用いた。結線図は第 1 図の (a) に示すような

第 1 図 測定装置および試料

[†] クロムメッキの研究 (第 5 報), 前報 (第 4 報): 金属表面技術, 22, 117 (1971)

* 上村工業株式会社中央研究所 (大阪府枚方市出口)
Central Research Laboratory. C. Uyemura & Co., Ltd.

写真 1 (a) ×3,000

第2図 純クロム酸溶液の電流—時間曲線

もので、ポテンショスタットを用いて一定の電位に分極させ、電解電流の時間的変化を調べた。電流—時間曲線の記録にはペン書きレコーダー(東亜電波製 EPR-2TB)を用いた。照合電極は甘コウ電極を用い、使用したクロム酸濃度は 300 g/l である。

3. 実験結果および考察

第2図に純クロム酸溶液の電流—時間曲線を示した。電解開始と同時に電解電流は徐々に減少していき、あまり明りょうでないが、分極電位が -1000 mV のときに $2 \sim 3 \text{ h}$ 、 -1100 mV では $0.5 \sim 1 \text{ h}$ のところで電解電流の極小値が認められた。分極電位が -1000 mV のときの陰極皮膜の外観の変化を第1表に、陰極皮膜の電子顕微鏡写真を写真1の(a)~(d)に示した。

陰極試片は所定の時間まで電解した陰極試片を、クロム酸溶液から取り出して、水洗、乾燥し、外観の変化を観察、電子顕微鏡写真の試料とした。

電解を開始すると、ただちに水和酸化クロム皮膜が電着してくる。電解初期の皮膜は平滑で緻密である。電解を続けていくと、水和酸化クロム皮膜は成長して厚くなり、表面にキ裂が発生してくる。(写真(a))。2 h 電解した試料はさらにキ裂が増加し、粗雑になり、外観も干渉色からカッ色を呈するようになる(写真(b))。さらに電解を続けていくと表面はさらにこまかく割れていく(写真(c))。電解時間が4 hに達すると陰極皮膜の外観

第3図 ケイフ化ナトリウム添加浴の電流—時間曲線

も黒色に変化し、水和酸化クロム皮膜が黒色クロムメッキに変化したことがわかり、表面の状態も小粒子の集合体に変化する(写真(d))。

このように純クロム酸溶液においては電解開始と同時に水和酸化クロム皮膜が電着し、成長していくにしたがって電解電流は徐々に減少していき、電解電流の極小値付近で水和酸化クロム皮膜が黒色クロムメッキに還元されてくると、電解電流は徐々に増加してくることがわかる。

純クロム酸溶液においては、金属クロムメッキ電着反応が円滑に進行せずに、金属クロムメッキ電着反応の中間段階で停滞して、陰極還元の中間生成物である水和酸化クロム皮膜、黒色クロムメッキを電着する傾向が著しく、金属クロムメッキ電着反応の速度がきわめて遅いと考えられる。

第3図にケイフ化ナトリウムを 0.1 g/l 添加し、分極電位が -1100 mV のときの電流—時間曲線を示した。また、陰極皮膜の外観の変化を第2表に、陰極皮膜の電

第1表 純クロム酸溶液中での陰極皮膜の外観

電解時間 (h)	0.5	1	2	3	4	5	6
外観の変化	干渉色	濃干渉色	カッ色	淡黒色	黒色	黒色	黒色
電顕写真の記号		a	b	c	d

(b) $\times 1,000$ (c) $\times 1,000$ (d) $\times 3,000$

子顕微鏡写真を写真1の(e)~(j)に示した。

電解開始と同時に水和酸化クロム皮膜が電着し、成長していくにしたがって電解電流は急激に減少していく。電解時間が30 sのところでは希薄でキ裂のない干渉色を呈する皮膜であったが、電解時間が1 minのところでは濃干渉色を呈し、キ裂が発生している(写真(e))。さらに電解を続けていくと水和酸化クロム皮膜は成長し、厚くなり、黒色クロムメッキへの還元反応が始まるので、電解電流は極小値を示し、黒色クロムメッキ電着反応の進行にしたがって電解電流は増加していく。電解電流が極小値をとるときに水和酸化クロム皮膜の外観はきわめて濃い干渉色を示し、キ裂の数も増加している(写真(f))。極小値を経過し、電解電流が増加するにしたがって皮膜の外観もうすい黒色を呈し、黒色クロムメッキに還元されていき、表面の状態は不規則な形状の粒子でおおわれている(写真(g), (h))。電解時間が10min, 20minと長くなってくると外観は黒色に変わり、表面の状態も小粒子の集合体で電解時間が長くなると成長していくことがわかる(写真(i), (j))。

第2表 ケイフ化ナトリウム添加浴の陰極皮膜の外観

電解時間 (min)	1	2	3	4	10	20
外 観 の 変 化	干渉色	濃干渉色	淡黒色	黒色	黒色	黒色
電顕写真の記号	e	f	g	h	i	j

このようにケイフ化ナトリウムを0.1 g/l 添加したクロム酸溶液は、純クロム酸溶液の場合と同じように、電解開始から電解電流が極小値をとるまでの経過時間内では、水和酸化クロム皮膜が電着し、成長していくが、極小値以後の経過時間では水和酸化クロム皮膜が黒色クロムメッキに還元され、成長していくことがわかる。しかし、純クロム酸溶液の場合と著しく異なるのは、きわめてわずかな量のケイフ化ナトリウムを添加することによって、水和酸化クロム皮膜から黒色クロムメッキへの還元反応が著しく促進されることである。また、純クロム酸溶液においては、電解電流のほとんどが水素発生反応に消費されて、電着物に消費される電流効率は1%以下であると言われているが⁵⁾、フッ化物を添加した黒色クロムメッキ浴においては、10%程度の電流効率になると言われている⁶⁾。このように少量のフッ化物を添加したクロム酸溶液は電着速度が促進されることがわかる。

水和酸化クロム皮膜が黒色クロムメッキに還元されると、電解電流は第3図のように極大値、極小値とくり返し、ゆるやかな振動電流が流れていく。これは添加したケイフ化ナトリウムの量が少ないために、黒色クロムメッキに還元された電極上にある種の皮膜の生成、還元などの変化のくり返しが起こるのでないかと考えられる。

第4図にフッ化ナトリウムを0.1 g/l 添加し、浴温度

(e) ×1,000

(f) ×1,000

(g) ×3,000

(h) ×3,000

(i) ×10,000

(j) ×10,000

第4図 フッ化ナトリウム添加浴の電流—時間曲線

第3表 ケイフッ化ナトリウム添加浴の陰極皮膜の外観

電 解 時 間 (s)	3	5	8	11	20	80
外 観 の 変 化	干渉色	濃干渉色	光沢	光沢	若干粗化	粗化
電顕写真の記号		k	l	m	n	o

を変化させたときの電流—時間曲線を示した。浴温度が 15°C のときには 1～2 min, 30°C のときには 2～3 min のところで電解電流の極小値を示した。45°C, 60°C においては極小値は示さず, 水和酸化クロム皮膜の電着のみで, この電解時間内においては黒色クロムメッキへの還元反応は起こっていないことがわかった。このように浴温度が高くなると黒色クロムメッキへの還元反応は遅くなることがわかる。

第5図にケイフッ化ナトリウムを, 5 g/l 添加したときの電流—時間曲線を示した。浴温度が 50°C のときの陰極皮膜の外観の変化を第3表に, 陰極皮膜の電子顕微鏡写真を写真1の(k)～(o)に示した。

この場合には浴温度によって電極反応の内容には著しい差異があった。温度が低いときには黒色クロムメッキ, 温度が高いときには金属クロムメッキが電着しやすくなる傾向があることがわかる。

浴温度が 20°C のときには第3図の場合と同じように, 電解開始から電解電流が極小値をとるまでの経過時間内では, 水和酸

第5図 ケイフッ化ナトリウム添加浴の電流—時間曲線

(k) ×3,000

(l) ×3,000

(m) ×3,000

(n) ×3,000

(o) ×3,000

第6図 ケイフッ化ナトリウム添加浴の電流—時間曲線

第7図 硫酸添加浴の電流—時間曲線

化クロム皮膜が電着し、成長していき、極小値以後の経過時間においては、水和酸化クロム皮膜が黒色クロムメッキへ還元される反応である。しかし、添加量が著しく増加しているの、電極反応は促進されて、極小値までの電解時間は著しく短くなっている。また、電着速度は速くなって、電流効率が高くなっていることがわかった。

浴温度が 50°C の場合には、電解電流は明りょうな屈曲点を経過した後に、極小値に達している。このときの電極反応の内容を検討してみると、電解開始から屈曲点までの経過時間内にはチ密で平滑な水和酸化クロム皮膜が電着している。さらに電解を続けていくと、水和酸化クロム皮膜は厚く成長し、キ裂が発生して、屈曲点付近で金属クロムメッキに還元される(写真(k))。屈曲点から極小値までの経過時間内において、肉眼で観察した結果では光沢面であるが、電子顕微鏡で観察した結果ではコゲの核になる小さい点が見られる(写真(l))。極小値付近においてはさらに多くのコゲの核の発生が認められ(写真(m))、電解時間の経過とともにしだいに大きく成長していくことがわかった。(写真(n), (o))。

この場合の極小値は、浴温度が低いときに起こる水和酸化クロム皮膜が黒色クロムメッキに還元される反応とは異なって、光沢クロムメッキ面上にコゲが発生して電極表面が粗化されるために、電解電流が増加していくためであると考えられる。電解条件がコゲを発生せず、光沢面を維持するのに適当であれば、第6図の-1100mVの場合のように、電解電流は増加せずにはば一定の値を保っている。

第6図にケイフッ化ナトリウムを 10g/l 添加したとき

の電流—時間曲線を示した。分極電位が -1100 mV、-1200mV の場合には、水和酸化クロム皮膜が金属クロムメッキに還元されるために生じる屈曲点が観察された。-1300mV の場合には電極反応の変化が速くなり、明りょうな屈曲点を観察することはできなかった。-1100mV の場合には、電流密度が光沢クロムメッキを電着するのに適当な範囲であるので、陰極においてコゲが生ぜず、電解電流はほぼ一定の値を保っている。-1200 mV、-1300 mV の場合には陰極面にコゲが生じてくるので、陰極は粗化されて電解電流は増加してくる。

一般にフッ化物添加浴においては第3図、第4図の場合のように、添加量が少ないときには純クロム酸溶液の場合と同じように、黒色クロムメッキを電着する。しかし、第5図の場合のように添加量が増加したときには、浴温度によって電極反応の内容は異なってくる。浴温度が低いときには黒色クロムメッキが、浴温度が高いときには金属クロムメッキを電着しようとする傾向が強くなってくる。添加量がさらに増加してくると、より低い浴温度においても金属クロムメッキを電着しようとする傾向が強くなってくる。このようにフッ化物の添加量を増加していくと、金属クロムメッキ電着反応は促進され、円滑に進行していく傾向があることがわかる。

第7図に硫酸を 4g/l 添加したときの電流—時間曲線を示した。一般に、硫酸添加浴は無水クロムと硫酸の重量比が 100 : 1 前後が標準とされ、実用に供されているので、硫酸の添加量が 4g/l の場合のように、金属クロムメッキ電着反応を営むのに十分な量であるときには、電解を開始すると、ただちに金属クロムメッキを電着し、水和酸化クロム皮膜の電着は観察されず第5図、第

第8図 硫酸添加浴の電流—時間曲線

6図の場合に観察された電解電流の屈曲点は認められなかった。分極電位が -1000 mV, -1100 mV の場合には、電解電流は徐々に減少し、一定の値に近づいていく。 -1200 mV, -1300 mV の場合には、電解電流は徐々に増加していく。これは光沢クロムメッキ面上にコゲが発生し、電極面が粗化していくためであると考えられる。

硫酸の添加量が少なく、金属クロムメッキを電着するのに不十分であれば、水和酸化クロム皮膜を電着し、分極特性は純クロム酸溶液の分極特性に似てくる。また、ある電解条件において水和酸化クロム皮膜が電着するが、または金属クロムメッキを電着するかの過渡的な硫酸の濃度範囲においては、まず最初に、水和酸化クロム皮膜が電着した後に金属クロムメッキに還元されるが、その間の電解時間は不規則であるが、フッ化物添加浴の場合に比較すると、きわめて長いことがわかった。

第8図に硫酸を 1 g/l 添加したときの電流—時間曲線を示した。分極電位が -1100 mV の場合には、電解開始と同時に電解電流は徐々に減少していき、やがて一定の電流値に近づいていく。この間に水和酸化クロム皮膜が電着し、成長していく。電解時間が約20min経過したところで電解電流の急激な減少が起こっている。ここにおいて、水和酸化クロム皮膜が金属クロムメッキに還元されて、それ以後の経過時間においては金属クロムメッキ電着反応が続いていくことがわかった。

フッ化物添加浴においては水和酸化クロム皮膜が電着してから、金属クロムメッキに還元されるまでの経過時間は第5図、第6図の場合のようにきわめて短い時間である。しかし、硫酸添加浴の場合には、第8図の場合のようにフッ化物添加浴に比較して、長い時間を要する場合が多い。

第9図 電極表面の外観図

分極電位が -1300 mV の場合には、電着開始と同時に水和酸化クロム皮膜が電着し、比較的短い経過時間で金属クロムメッキに還元されている。しかし、いったん金属クロムメッキに還元されると、ただちに電極表面にコゲが発生し、電極表面が粗化されていくので電解電流は増加していく。

第9図に硫酸添加浴とケイフ化ナトリウム添加浴との陰極表面の外観図を示した。図中に示されたそれぞれの電解条件で、1 min 電解したときの陰極表面の外観を示した。ケイフ化ナトリウム添加浴の場合には、分極電位が卑になるほど、浴温度が低くなるほど、黒色クロムメッキを、また浴温度が高くなるにしたがって金属クロムメッキを電着しようとする傾向があることがわかる。硫酸添加浴の場合には、浴温度が低くなるにしたがって金属クロムメッキ電着反応は促進されることがわかった。

4. 結 論

定電位法によって電流時間曲線を作製し、クロム酸溶液の分極特性を検討した結果、つぎのことがわかった。

1. 純クロム酸溶液の場合には黒色クロムメッキ電着反応は徐々に進行するが、少量のフッ化物を添加すると著しく促進される。
2. フッ化物添加浴は浴温度が低くなっていくにしたがって黒色クロムメッキ、高くなっていくにしたがって金属クロムメッキを電着していく傾向がある。
3. 硫酸添加浴は浴温度が低くなるにしたがって、金属クロムメッキ電着反応が促進される。

(1971—8—12 受理)

(昭和46年5月、本協会第43回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 井川 進, 本誌, **21**, 655 (1970)
- 2) 井川 進, 本誌, **22**, 17 (1971)
- 3) 井川 進, 本誌, **22**, 29 (1971)
- 4) 林 禎一, ケイフ化ナトリウム添加クロムメッキ浴に関する研究
- 5) Z. A. Soloveva, Yu. S. Petrova, and A. T. Vagramyan. Zhur. Priklad Khim **34**, 2007(1961)
- 6) 青谷 薫, 飛弾康則, 本誌, **19**, 404 (1968)