クロムメッキの外観におよぼす浴組成と メッキ条件の影響†

小 西 三 郎*・只 腰 光 章**

Effects of Bath Compositions and Plating Conditions on Appearance of Chromium Plating

Chromium Plating from Low Concentration CrO_3 Baths (Part 1)

Saburo KONISHI and Mitsuaki TADAGOSHI

Experiments were conducted to find the optimum bath composition and plating condition for obtaining a bright chromium plating from CrO_3 baths of concentrations lower than 50 g/l.

The following results were obtained :

- (1) The optimum bath composition for bright chromium plating was $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SiF}_6=100/1/1$ and the concentration of CrO_3 was 25~50 g/l.
- (2) The plating conditions seemed to be almost the same as those of the normal bath of 250 g/l CrO_3 . However, the range for brightness was narrower with the decrease in CrO_3 concentration of the bath.
- (3) Chromate films appeared on the surface of the chromium plating from CrO_3 baths of low concentrations. The films could be removed by dipping for a short period in the plating bath after deposition.

1. はじめに

現在、工業的に使用されているクロムメッキ浴の組成は無水クロム酸250g/l に2.5g/l の硫酸を加えたサージント浴、または0.5~1.5g/l の硫酸と5~10g/l のケイフ化ナトリウムを加えたケイフ化浴である。

最近、メッキにおける公害問題がやかましくなり、排水中のクロムはシアンと同様メッキ排水の規制上重要な成分であり、水質汚濁防止法では六価クロムは0.5ppm以下、全クロムも2ppm以下に規制されている。

クロムメッキにおける公害対策の一つとしては、以前には三価クロム浴からのクロムメッキも研究されたが、全クロム排水として規制されている今日ではあまり有効な方法でないばかりでなく、三価クロム浴からのクロムメッキは現在工業的に行なうにはまだ技術的にも相当の問題がある。

以上のような理由から、われわれはクロムメッキにおける公害対策の一つとして低濃度クロム酸溶液からのク

ロムメッキについて検討することにした。現在、工業的に使用されているクロムメッキ浴中のクロム酸濃度は前にも述べたように250g/l が標準であり、せいぜい工業的に使用できうる限界は180g/l であるとされている。

低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキについては、現在のクロムメッキの研究過程で多くの人達によって断片的には検討されてきたが、まとまった報告は今までのところ見当たらない。しかし一般的傾向としてはつぎのようなことがいわれている。すなわち低濃度クロム酸浴からのクロムメッキは、光沢は比較的良好であるが光沢範囲が狭く、電流効率は比較的良好であるが、均一電着性はよくない。またメッキ液の電気伝導度は小さいので浴電圧が高く、したがって浴温の管理がむずかしく、さらにメッキ液の組成の変動が激しいことがあげられる^{1),2)}。

しかし低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキは、クロム酸のくみ出しが少なくなり、公害対策上非常に魅力があるばかりではなく、使用クロム酸量が少なくなるので経済的にも有利である。

以上のように、低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキについては、技術的な問題点が多いが、現在においてはメッキ公害対策上重要なテーマであるので、あえてこの問題に取り組んだ。以下これらの実験結果について、逐次報告する予定であるが、今回はその第1報として、低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキの外観におよぼ

† 低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキに関する研究(第1報)

* 大阪府立工業奨励館東大阪分館(大阪府東大阪市高井田中1—38) Industrial Research Institute Osaka Prefecture

** 奥野製薬工業(株)(大阪府大阪市城東区放出中1—48) Okuno Chemical Industry Co. Ltd.

す浴組成とメッキ条件について発表する。

光沢クロムメッキにおいて、まず重要なのは光沢範囲である。現在使用されている高濃度浴では、浴組成と浴温および電流密度の変化により、焼ケ、しもふり、光沢、乳白および無メッキの範囲が明らかにされているが、低濃度クロム酸浴からのクロムメッキについてはくわしく報告されたものはない。

ゆえにわれわれは、クロム酸濃度50g/l以下のクロムメッキ浴から光沢クロムメッキを得るための浴組成と、メッキ条件から検討することにした。

2. 実 験

2-1 浴 組 成

実験はクロム酸濃度50g/l以下の浴に触媒として硫酸とケイフ化ナトリウムの濃度をいろいろ変化して最適浴組成を求めた。対照浴は現在工業的に広く使用されているサーチャント浴およびケイフ化浴である。

実験に使用した薬品は、無水クロム酸は工業用 JIS K 1402であり、硫酸とケイフ化ナトリウムは試薬1級である。なおメッキ中に発生する有害なミストを防止するためには、フッ素系の表面活性剤トップシャット（奥野製薬）を使用した。

2-2 メッキ試験

2-2-1 改良ハルセル^{3),4)}によるメッキ試験

普通のハルセル試験でもクロム酸250g/lのメッキ液ではメッキ中の浴温はあまり上昇しないが、クロム酸濃度が低くなると電導度が小さくなり、液抵抗が増加するので浴電圧が高くなり、したがってメッキ中に浴温が上昇する。この対策としてはいろいろ考案されている^{3)~5)}がわれわれは“改良ハルセル”^{3),4)}を使用することにした。

“改良ハルセル”はハルセル側面の広いほうに6個、狭いほうの面に4個の直径 $\frac{1}{2}$ inの穴をあけたものであるが、われわれの使用した改良ハルセルは第1図に示したような条件で直径1cmの穴を多数あけたものである。これを1.5lのメッキ液中に浸し、ハルセル内にはマグネチックスターラを回転子を入れ、これによってカキマゼを行ない、ハルセル内外のメッキ液をよく流通させることによってメッキ中の浴温の上昇をできるだけ少なくした。メッキ槽としては初め鉄ホウロウ容器を使用した

常用ハルセル

改良ハルセル

第1図 常用ハルセルと改良ハルセルの比較

が、マグネチックスターラによるカキマゼが思うようにできなかったため、アルミニウム容器（市販洗面器）に塩ビシートをライニングしたものを使用した。メッキ液の加温は加温型のマグネチックスターラで行なったが、市販の加温型のマグネチックスターラでは温度制御ができないので、加熱回路にスライダックを入れ浴温が一定になるようにした。

陰極は厚さ0.2mmの市販の銅板をバフ研磨したのち、普通の前処理後メッキした。陽極はハルセル用の波形鉛-スズ陽極を使用した。総電流およびメッキ時間については15A, 2minを標準とした。

2-2-2 ビーカ試験

ビーカ試験には1lのビーカを使用し、中央部に20×25mm（表面積0.1dm²）の研磨後普通の前処理を行なった厚さ0.2mmの銅板を陰極とし、左右には同じ大きさ（20×25×3mm）のスズ鉛合金を陽極としてメッキした。浴温は35~70°Cで5°C間隔、電流密度は10~100A/dm²で10A/dm²間隔で変化した。メッキはすべて30Aminと同一条件で行なった。なおこの場合にもメッキ液はマグネチックスターラでカキマゼを行ない、浴温が常に一定となるよう留意した。

2-2-3 後 処 理

一般にクロム酸濃度が低いメッキ液からのクロムメッキには、表面にクロメート皮膜が残存し、これは普通の水洗では除去できにくい傾向がある。この皮膜は水に濡れていればわかりにくい、乾燥すれば明りょうになる。しかしこの皮膜はメッキ終了後しばらく（15~30s）浴中に浸セキしておくか、またはメッキ後約5%の

第2図 改良ハルセル試験による低濃度クロムメッキ浴 (CrO_3 50g/l) からのクロムメッキの外観

硫酸に浸セキすることにより除去できる。

本実験では前者の方法によりクロムメート皮膜を除去した。

3. 実験結果および考察

3-1 ハルセル試験

3-1-1 改良ハルセルによるメッキ試験

第1図は総電流15Aでメッキ時間2minで常用ハルセルと改良ハルセルでクロムメッキを行なった場合の浴温の上昇とメッキの外観を比較したものである。すなわち常用ハルセルを用いてサーチャント浴でメッキした場合の浴温の上昇は3～6°Cであるが、クロム酸が50g/lの低濃度浴では19～26°Cも浴温が上昇する。これに対して改良ハルセルではサーチャント浴で1°C以下、50g/lのクロム酸浴でも5°C以下の浴温の上昇にとどまる。このように改良ハルセルはクロムメッキのような高電流密度を使用し、また浴温がメッキの性質に大きく影響するような場合には都合がよい。この実験ではメッキ液の液量は容器の都合上1.5lであったが、大きな容器を使用し液量を増加すれば低濃度クロム酸浴でもさらに浴温の上昇は少なくできることは明らかである。

メッキの外観についても、改良ハルセルを使用すれば常用ハルセルの場合に比べてメッキ範囲が広くなり、観察しやすくなる。この原因については浴温の安定化以外に側面にあけた穴の位置によるハルセル試験片上の電流密度分布が大きく影響していることは明らかであるが、これについては次報の被覆力でくわしく報告する予定である。

3-1-2 浴組成およびメッキ条件の影響

浴中のクロム酸濃度を50g/lと一定とし、硫酸とケイフッ化ナトリウムの添加量をそれぞれ変化した場合の改良ハルセルによるメッキの外観は第2図に示したようになる。

ケイフッ化ナトリウムを添加していない硫酸のみ0.3～0.5g/l添加した浴では、電流密度の高い部分にカッ色の比較的厚いクロムメート皮膜の生成が見られる。この皮膜は前に述べたような処理によっても除去できない。この皮膜は第2図にも見られるように、硫酸量を多くするか、または少量のケイフッ化ナトリウムの添加によりなくなる。

改良ハルセル試験の結果では、

CrO_3	50g/l
H_2SO_4	0.5g/l
Na_2SiF_6	0.5g/l

付近の浴組成が良好な結果を示すようであり、硫酸が多くなれば低電流密度の無メッキ部分が多くなり、ケイフッ化ナトリウムが多くなれば高い電流密度部分がしもふり状のメッキとなる。

浴温については、45～50°Cでは光沢は非常に良好であるが、高電流密度部分に焼ケが発生し、粗雑なメッキとなりやすい。55～60°Cでは光沢も良好であり、焼ケもほとんど見られない。65°C以上ではメッキは乳白となり光沢は低下し、低電流密度の無メッキ部分が広くなる傾向にある。

$\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SiF}_6$ の比を100/1/1と一定とした場合の浴濃度の影響は第3図に示したようになる。クロム

第3図 改良ハルセル試験による浴濃度と浴温の影響 (15A × 2 min)

酸濃度25g/l までにはほぼ満足すべき結果が得られるが、クロム酸濃度が低くなるにつれて高電流密度部分の焼ケがしだいに多くなる。クロム酸12.5g/l ではもはや光沢範囲はなく、高電流密度部分にも無メッキの範囲が出現するようになる。

サージント浴およびケイフ化浴からのクロムメッキの改良ハルセル試験によるメッキの外観を第2図および第3図にも併記したが、これらに比べ低濃度クロム酸浴からのクロムメッキはあまり見劣りするようなものではない。しかし一般的傾向としては、低濃度浴は高電流密度部に焼ケの発生が見られる反面、低電流密度の無メッキ部分が少ない。これはとくに高温浴において明らかである。また低濃度クロム酸浴からのクロムメッキでは、ハルセル試験片の無メッキの部分にクロメート皮膜が必ず残存する。この皮膜は前述の方法などによっては除去されない。この皮膜は触媒濃度が低いサージント浴やケイフ化浴で見られるようなものではなく、これらの浴に塩化物が混入した場合に銅素地が侵されたような外観をしているので、はじめはこのような現象ではないかと思ったが、ぬれている間に機械的にこすることにより簡単に除去することができた。もちろん銅素地はぜんぜん侵されてはいなかった。

第4図 硫酸とケイフ化ナトリウムのクロムメッキの外観におよぼす影響 (55°C, 50A/dm²)

3-2 ビーカ試験

3-2-1 浴組成の影響

クロム酸50g/l で、硫酸とケイフ化ナトリウムの濃度をそれぞれ変化した場合、浴温55°C、電流密度50A/dm²のメッキ条件でメッキしたクロムの外観は第4図に示した。第4図の上は林の発表⁹⁾によるケイフ化浴での硫酸とケイフ化ナトリウムの濃度を変化した場合の外観であり、両者を対比するためにH₂SO₄/CrO₃およびNa₂SiF₆/CrO₃は同一のスケールで画いた。

これからまず明らかなことは、クロム酸250g/l 浴では光沢範囲は相当に広いが、クロム酸50g/l 浴ではこれに比べて光沢範囲が相当に狭いことがわかる。触媒濃度が低くなれば、光沢がなくなり、ついにはカッ色ないし黒色メッキとなることは両浴ともに同様である。低濃度浴ではケイフ化ナトリウムが1g/l 以上となると光沢が悪くなり、装飾クロムメッキとしては不適当な外観となる。硫酸およびケイフ化ナトリウムの量が多くなるとコバに焼ケが生じやすい。これらのことから、クロム

第5図 代表的浴組成からのクロムメッキの光沢範囲

酸50g/l 浴で推奨される浴組成はつぎのようであり、改良ハルセル試験で得られた条件とはほとんど同様である。

CrO ₃	50g/l
H ₂ SO ₄	0.3~0.5g/l
Na ₂ SiF ₆	0.5~0.75g/l

3—2—2 メッキ条件の影響

代表的な浴組成のクロムメッキ液で浴温と電流密度を変化した場合のピーカ試験によるメッキの外観は第5図に示した。図中にはわれわれが行なったサーチャント浴およびケイフ化浴からのクロムメッキの外観も示してある。

クロム酸50g/l、硫酸0.5g/l 浴では光沢範囲は狭く、高電流密度ではハルセル試験で見られた場合と同様の、カッ色の比較的厚いクロメート皮膜を含んだメッキとなる。クロム酸25g/l、硫酸0.25g/l では光沢範囲はさらに狭くなり、クロメート皮膜が生成する範囲は低電流密度に移り、高電流密度では粗雑なメッキとなる。

CrO₃/H₂SO₄/Na₂SiF₆ を100/1/1 とした場合、クロム酸50g/l 浴では高濃度浴には劣るけれども、相当広い光沢範囲がある。クロム酸37.5g/l 浴ではこれより光沢範囲はいくぶん狭くなり、クロム酸25g/l 浴では非常に狭くなる。これらの傾向は前述のハルセル試験の場合と同様であるが、ハルセル試験ではこれほど明りょうな結果は得られない。クロム酸12.5g/l 浴では光沢メッキは35~40°Cの浴温で10A/dm² 以下の電流密度のごく限られ

た範囲でしか得られず、その他の条件では粗雑なクロムメッキしか得られないばかりではなく、低温で電流密度が高くなるとクロムは析出しなくなる。

前記の浴組成より硫酸を少なくし、ケイフ化ナトリウムを多く添加した浴、すなわちクロム酸50g/l、硫酸0.3g/l、ケイフ化ナトリウム0.75g/lの浴組成では100/1/1の浴組成に比べて高電流密度部分の焼ケは少なくなる傾向にあるが、中間の電流密度においてしもふり状の光沢不良の範囲が浴温の高い部分に張出している。これはクロム酸濃度が37.5g/l 浴でも同様の傾向を示している。

3—3 改良ハルセル試験とピーカ試験の比較

以上述べたように、改良ハルセル試験とピーカ試験の結果は同一の傾向を示すが、やはりピーカ試験での結果のほうがわかりやすい。しかしピーカ試験の結果とハルセル試験の結果をよく比較観察しておけば、一枚のハルセル試験片からでもいろいろの現象は十分に読み取ることが可能である。

この実験でハルセル試験とピーカ試験で比較的差异が見られたことは、高温低電流密度の無メッキの範囲である。すなわち常用ハルセル、改良ハルセルともに、低濃度クロム酸浴からのクロムメッキは、高濃度クロム酸浴からのクロムメッキに比べて低電流密度部分の無メッキの範囲が相当に小さいにもかかわらず、ピーカ試験ではこの現象が明りょうには現われていないことである。こ

れはクロムメッキの被覆力に関係があるので次報で検討することにする。

低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキにはクロメート皮膜が残存し、これはクロムメッキ液中にしばらく浸セキしておくことにより除去できることは前にも述べたとおりであるが、ハルセル試験ではこの時間がビーカ試験に比べて短くてもよい。すなわちハルセル試験の場合では、普通の方法により電流を切ってからハルセル試験片を取り出しても、クロメート皮膜はほとんど付着していない。これはハルセル試験ではビーカ試験に比べて、その取り出しに時間がかかることにも多少は原因するであろうが、ハルセル試験ではマグネチックスターラによるメッキ液のカキマゼがビーカ試験の場合に比べて強力であるため、クロメート皮膜の除去も速いのではないかと考えられる。

クロムメッキ中に発生するミスト防止のために加えるトップシャットの添加量は、クロム酸 250g/l 浴ではその使用説明書にあるように2~3 ml/lが必要であるが、クロム酸濃度が低いメッキ液では少なくてよく、ほぼクロム酸濃度の $1/100$ の添加量でよいようである。

4. 結 論

クロムメッキにおける公害対策の一つとして、低濃度クロム酸浴からのクロムメッキについて実験し、つぎのような結果が得られた。

(1) クロム酸濃度が50g/l 以下のクロムメッキ浴でも硫酸とケイフ化ナトリウムの濃度が適当であれば、比較的広い光沢範囲がある。

(2) 現段階で推奨できる浴組成は $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SiF}_6$ が 100/1/1 であり、クロム酸濃度は50~37.5g/l のクロムメッキ浴である。

(3) しかしこれらの低濃度クロム酸浴からのクロムメッキは、現在使用されているサージント浴やケイフ化浴からのクロムメッキに比べれば高電流密度で焼ケが発生しやすい傾向がある。

(4) クロム酸50g/l 以下の低濃度クロムメッキ浴からのクロムメッキは、メッキ終了と同時に浴から引きあげると表面にうすいクロメート皮膜が残存し、これは水洗で除去できないが、メッキ終了後はしばらくその浴中に浸セキしておくで除去される。(1972-4-6 受理)
(昭和46年11月、本協会第44回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) P. Morisset, "Chromium Plating" P. 79 Robert Draper Ltd. (1954)
- 2) 岸松平, "クロムめっき", P. 13, 日刊工業 (昭和39年)
- 3) J. Branciaroli, Plating, 46, 3, 257 (1959)
- 4) W. Nohs, "The Hull Cell" P. 16, Robert Draper Ltd. (1966)
- 5) 兼松弘ら, 本誌実務表面技術, 71-6, P. 280 (1971)
- 6) 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", 学位論文

クロムメッキの浴電圧†

小 西 三 郎*・只 腰 光 章**

Bath Voltage of Chromium Plating

Chromium Plating from Low Concentration CrO_3 Baths (Part 2)

Saburo KONISHI and Mitsuaki TADAGOSHI

The bath voltages of chromium plating were studied at various concentrations of CrO_3 and under various plating conditions.

The following results were obtained :

(1) A higher bath voltage was required for a CrO_3 bath of lower concentration. When the voltage of CrO_3 250 g/l bath was taken as the standard, the voltage required was about 2 times for 50 g/l bath, about 4 times for 25 g/l bath, and about 6 times for 12.5 g/l bath at 1 l beaker test.

† 低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキに関する研究 (第2報), 前報 (第1報): 金属表面技術, 23, 584 (1972)

* 大阪府立工業奨励館東大阪分館 (大阪府東大阪市高井田中1-38)

Industrial Research Institute Osaka Prefecture

** 奥野製業工業(株) (大阪府大阪市城東区放出中1-48) Okuno Chemical Industry Co., Ltd.