クロムメッキの被覆力†

小西三郎*・只腰光章**

Covering Power of Chromium Plating

Chromium plating from Low Concentration CrO_3 Baths (Part 3)

Saburo KONISHI and Mitsuaki TADAGOSHI

The covering powers of chromium platings from both of the plating baths of low and high concentrations were studied.

The following results were obtained :

- (1) The covering power by the Hull Cell Test was much higher in the bath of low concentration than in that of high concentration.
- (2) On the contrary, the covering power by the parallel or bend cathode process was lower in the bath of low concentration than in that of high concentration.
- (3) The above two contradictory phenomena were due to the fact that the current was likely to be concentrated along the edges of the specimen so that the current density in the center was lowered; and the lowering degree of the current density was greater in the bath of low concentration than in that of high concentration.

1. ま え が き

装飾クロムメッキにおいて、メッキの光沢におとらず重要なものに被覆力がある。高濃度クロム酸の慣用浴からのクロムメッキの被覆力についてはよく知られている^{1),2)}が、クロム酸濃度が50g/l以下のクロムメッキ浴からのクロムメッキの被覆力については、ほとんど知られていない。

われわれは前報³⁾において、低濃度クロムメッキ浴からのクロムメッキは慣用高濃度浴からのクロムメッキに比べ、ハルセル試験では低電流密度部分の無メッキの範囲が小さいことを知った。この結果からいえば、低濃度浴の被覆力は高濃度浴よりも良好であるということになる。しかしビーカ試験からでは、このようなことはあまり明りょうではなかった。これらのことをさらに深く検討するために、低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキ

の被覆力について実験した。

2. 実験方法

クロムメッキの被覆力を測定するにはいろいろの方法があるが、今回はつぎのような3つの方法により比較した。実験に使用したメッキ液は、第1報³⁾と同様、いろいろ浴組成を変えたクロム酸濃度50g/l以下のクロムメッキ浴であり、対照浴としてサージャント浴、ケイフッ化浴についても実験した。

2-1 平行陰極法

ここでは林⁴⁾がケイフッ化浴からのクロムメッキの被覆力を測定した平行陰極法をそのまま使用し、低濃度クロム酸浴からのクロムメッキの被覆力におよぼす触媒濃度の影響について実験した。すなわち1 lのビーカの中央に第1図左に示したような平行陰極を左右両側の陽極(陰極と同じの大きさ)と平行に挿入し、浴温 $55 \pm 1^\circ\text{C}$ 、平均電流密度 $39\text{A}/\text{dm}^2$ で3 min メッキした。被覆力は向かい合った面にメッキされた面積の全面積の%で表わした。これらの条件は林の実験と同一の条件である。

2-2 屈曲陰極法

代表的な浴組成とメッキ条件における被覆力は第1図右に示したような屈曲陰極を使用し、クロムメッキを行ない、凹面部にメッキされた面積の全面積の%で表わした。

† 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3報)、前報(第2報): 金属表面技術, **23**, 590 (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

** 奥野製薬工業(株)(大阪府大阪市城東区放出中1-38) Okuno Chemical Industry Co., Ltd.

第1図 被覆力測定試料 (単位 mm)

2-3 ハルセル試験

実験は兼松⁵⁾が発表しているような方法で浴温を制御した普通ハルセル、穴の位置をいろいろ変えた改良ハルセル、およびハルセル試験片を78度に折り曲げた Rousselot⁶⁾の方法などで、低電流密度部分の無メッキ範囲より被覆力を比較した。

3. 実験結果と考察

3-1 平行陰極法によるクロムメッキの被覆力

第2図はクロム酸50g/l浴とクロム酸250g/l浴に硫酸とケイフ化ナトリウムを $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CrO}_3$ と $\text{Na}_2\text{SiF}_6/\text{CrO}_3$ を同じ割合で添加した場合の、平行陰極法による被覆力を示している。クロム酸250g/l浴のデータは林⁴⁾の発表によるものであるが、その代表的な浴組成、たとえば硫酸2.5g/lのサージェント浴では75%、硫酸1.5g/l、ケイフ化ナトリウム5g/lのケイフ化浴では60%とわれわれの実験でも林の発表している被覆力と同様の結果が得られ、この方法は再現性のよいことがわかった。

一般にクロムメッキの被覆力は第2図にも見られるように、触媒濃度が低いほど良好である。しかし触媒濃度があまりに低く過ぎるとカッ色または黒色のクロメート皮膜が生成し外観はよくない。光沢範囲内における最高の被覆力は高濃度ケイフ化浴では85%であり、これは硫酸0.5~1.5g/l、ケイフ化ナトリウム5~10g/lと比較的広い範囲で得られる。クロム酸50g/l浴でも硫酸0.1g/l、ケイフ化ナトリウム1g/lで75%の被覆力が得られるが、その光沢範囲は非常に狭い。前報³⁾で推奨した浴組成、すなわち、

CrO_3	50g/l
H_2SO_4	0.3~0.5g/l
Na_2SiF_6	0.5~0.75g/l

では40~50%の被覆力しか得られないということは残念なことである。

両浴を比較した場合、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CrO}_3$ および $\text{Na}_2\text{SiF}_6/\text{CrO}_3$ の比が大きくなると、高濃度浴では被覆力は相当

第2図 平行陰極によるケイフ化浴と低クロム酸浴の等被覆力曲線の比較 (55°C; 39A/dm²; 3 min)

に低下するが、低濃度浴ではあまり低下しない。しかし、低濃度浴ではその範囲は光沢範囲ではないので実用的には意味はないが、被覆力という点では興味がある。

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SiF}_6/\text{CrO}_3$ の比を 1/1/100 として浴濃度を变化した場合の被覆力は、クロム酸濃度25~50g/l では大きな変化はなかったが、クロム酸12.5g/l 浴では被覆力も低下した。

3-2 屈曲陰極によるクロムメッキの被覆力

屈曲陰極による被覆力の測定は第3図に示したような代表的な浴組成とメッキ条件で行なった。結果はサージェント浴がもっともよく、ケイフ化浴がこれにつぎ、低濃度クロム酸浴からのクロムメッキの被覆力はこれらの浴に比べてよくなく、とくに低温、低電流密度においてよくないことがわかる。しかし高温、高電流密度では相当に改善され、ケイフ化浴の被覆力に近くなる。また低濃度浴でも硫酸を少なくし、ケイフ化ナトリウムの濃度を高くしたほうが、低温、低電流密度での被覆力がよくなることがわかる。

3-3 ハルセルによるクロムメッキの被覆力

前にも述べたように、ハルセル試験では常用、改良ハルセルにかかわらず、低濃度クロム酸浴からのクロムメッキは、高濃度慣用クロムメッキ浴に比べ低電流密度部分の無メッキ範囲は少なかった。この現象はとくに高温

第3図 屈曲陰極による被覆力の比較

で著しい。

けれども上述のように、平行陰極法や屈曲陰極法では高濃度クロム酸浴に比べて低濃度クロム酸浴からのクロムメッキの被覆力はかなり悪い。したがってこれらについて、いろいろ検討した。

3—3—1 改良ハルセルの穴の位置と被覆力

第4図はハルセルにあけた穴の位置と数を変化した場合のクロムメッキの状態を示している。穴の大きさは第1報³⁾と同様であるが、Iは第1報で使用した改良ハルセルより両端にさらにもう一列四個ずつの穴をあけてある。II以下は、この穴を適当に接着ビニールテープによってシールしたハルセルを使用して実験した。I～VIIはハルセルの狭い方の側面の穴はそのままとし、広い方の側面の穴を陰極の低電流密度に近いほうから順次シールしていった。Iにおいては、ハルセル試験片の全面にクロムメッキが析出するが、穴をシールしていくにしたがい順次無メッキの部分が増加するが、V～VIIでは無メッキの部分は一定となる。これはVIIIのように側面の中央に2列の穴をあけた場合、(Branciaroliの改良ハルセルはこれと同じような位置に穴をあけている)、IXのように狭い面の穴を全部シールし、広い面の低電流密度側のみ穴をあけた場合およびXの常用ハルセルで浴温を制御した場合も同様な結果となっている。

興味ある現象はハルセルの狭い面の穴はそのままにして、広い面の陰極に近いところのみ穴をあけたXIと広い面の陽極側と陰極側の両端に穴をあけたXIIの場合である。この場合にはハルセル試験片の全面にクロムメッキがつくことである。この現象は電流が陽極に近い穴から一旦ハルセル外に出てふたたび陰極に近い穴からハ

第4図 ハルセルの穴の位置と被覆力

ルセル内にもどり、ハルセル試験片の低電流密度部分にもクロムメッキが析出するものと考えられる。

以上の実験はクロム酸 50g/l、硫酸 0.5g/l、ケイフ化ナトリウム 0.5g/l の低濃度クロム酸浴で浴温 55°C、総電流 15A、メッキ時間 2 min の条件で行なったものであるが、サーチャント浴で行なってもほぼ同様の傾向を示すが、V～Xにおいてはやはりサーチャント浴のほうが無メッキの部分がやや多いようである。

3—3—2 浴温を制御した普通ハルセルでの被覆力

浴温を兼松が発表しているような方法⁵⁾で制御した普通ハルセルでの実験結果は、第5図に示したようであり、やはり低濃度クロム酸浴がもっともよく、つぎがサーチャント浴であり、ケイフ化浴があまりよくない。またこの傾向は高温浴ほど明瞭であることがわかる。

3—3—3 Rousselot 法による被覆力⁶⁾

Rousselot 法によるハルセルを使用した78度屈曲陰極試験においても、第6図に示したような上記と同様の結果となる。

3—4 ハルセル試験による被覆力とビーカ試験での被覆力の差違

以上の実験結果から明らかなように、ハルセル試験ではどのような方法でも低濃度クロム酸浴からのクロムメッキの被覆力は高濃度慣用浴からのクロムメッキに比べて良好な結果を示すが、ビーカ試験での平行陰極法および屈曲陰極法で被覆力を測定すれば逆の結果となる。

ハルセル試験とビーカ試験での違いは、メッキ条件的に考えた場合、ハルセル試験では試験片の裏面は器壁に密着されているので、絶縁された状態にあるが、ビーカ試験の場合には両面にメッキがつくので、この影響ではないかと考え、平行陰極、屈曲陰極ともに被覆力の対象外の面を絶縁被覆しメッキをした。しかし全体的には被覆力はやや向上したが、やはり低濃度クロムメッキ浴からのクロムメッキの被覆力はサーチャント浴およびケイフ化浴より劣っていた。

第5図 浴温を制御した普通ハルセル試験 (15A×2 min)

第6図 ハルセルによる78度屈曲陰極試験 (15A×2 min)

この原因追求のヒントは、低濃度クロムメッキ液の予備電解中、陰極試料の周縁部には樹枝状のクロムメッキが発生しやすいということを発見したことである。したがって一定時間予備電解後のサージェント浴、ケイフッ化浴および低濃度クロムメッキ浴で陰極両極の面積を1:1と同様にして、浴温55°Cで電流密度50A/dm²で約30μのクロムメッキを行なった。結果は写真1に見られるように、ケイフッ化浴やサージェント浴からのクロムメッキには周縁部の部分にコブ状の析出物が見られるだけであるが、低濃度クロム酸浴からのクロムメッキは周縁部に樹枝状のメッキが発生する。しかしこれらの現象はほんの周縁部に見られるだけであり、周縁部以外は平滑なクロムメッキが得られることは高濃度、低濃度浴ともに同じである。ということは、電流は低濃度浴では高濃度浴に比べて試料の周縁部や先端部により集中されるので、それだけ試料の凹部などの電流密度が低くなり、したがって被覆力がよくないということになる。このような現象はピーカ試験の場合には大きく、ハルセル試験のような電解槽では試料の周縁部への電流の集中はピーカ試験の場合に比べて少ないことが予想される。

したがって、Rousselot⁶⁾により行なわれたハルセルでの78度屈曲陰極法を改良したつぎのような方法でクロムメッキの被覆力を比較した。実験は第7図に示したような方法で、陽極の大きさはハルセル試験の場合と同様のものを使用し、陰極の大きさはb=10~50mmと変化した。陰極の平均電流密度は30A/dm²と一定としたが、陽極の平均電流密度は陰極の大きさによって変化することもあることである。なお浴温は55°Cで、メッキ時間は2minである。

被覆力は(b-a)/b×100で表わしたが、この数値の大きいものほど被覆力は良好である。

結果は第8図に示したように、b=50mmの場合は3—3—3と同様であり、低濃度クロム酸浴からのクロムメッキの被覆力がもっともよく、つぎがサージェント浴であり、ケイフッ化浴がよくない。これはb=40mmでも同様であるが、b=30mm付近では3つの浴ともほぼ同様の被覆力を示すようになり、b=20mm以下ではこの関係は逆転し、サージェント浴の被覆力がもっともよくなり、b=10mmでは無メッキの部分がなく、つぎがケイフッ化浴で低濃度クロム酸浴ではもっとも悪くな

る。第8図中の破線はサージェント浴で浴温38°C、陰極平均電流密度8A/dm²でのRousselot⁶⁾の実験結果であるが参考までに併記した。

以上の実験結果からもわかるように、試料の周縁部や先端部に電流が集中しにくい条件b=40~50mmでは低濃度クロムメッキ浴からのクロムメッキでも被覆力は良好であるが、試料の周縁部や先端部に電流が集中しやすいような条件b=10~20mmでは、それだけ試料の中央部の電流密度が低下するので、低濃度クロム酸浴からのクロムメッキの被覆力は低下するものと考えられる。

しかし、この前提条件としてはクロムメッキが析出する最低電流密度は高濃度浴に比べて低濃度浴のほうが低いか、または少なくとも同程度である必要がある。これについては、次報の電流効率でくわしく述べるけれど

写真1 低濃度クロムメッキ液 (CrO₃50g/l, H₂SO₄0.5g/l, Na₂SiF₆0.5g/l) からの厚クロムメッキ (55°C, 50A/dm², 1h)

第7図 実験装置と試料の大きさ

も、低濃度クロムメッキ浴からのクロムメッキは慣用のサージャント浴やケイフッ化浴に比べて低電流密度での電流効率は良好であり、またクロムメッキが析出するための最低電流密度もサージャント浴やケイフッ化浴に比べて低い。これはとくに高温浴で明りょうである。これらの浴中、高温低電流密度で電流効率が悪く、またクロムメッキが析出する最低電流密度の高いのはケイフッ化浴である。このことは本実験のビーカおよびハルセル試験のいずれにおいても観察されたことである。

いずれにしても実際のメッキ条件ではビーカ試験の場合と同様試料の周縁部や先端部に電流が集中しやすいので、ハルセル試験で良好な被覆力が得られたとしても、それは必ずしも有利な条件ではないことは事実である。

4. 結 論

低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキの被覆力をビーカ試験による平行陰極法、屈曲陰極法およびいろいろのハルセル試験法でサージャント浴、ケイフッ化浴と比較し、つぎのような結果が得られた。

(1) 平行陰極法でクロム酸 50g/l 浴での触媒濃度の被覆力におよぼす影響を調べたところ光沢範囲内の最高の被覆力は、硫酸 0.1g/l、ケイフッ化ナトリウム 1.0g/l で

第8図 ハルセルにおける78度屈曲陰極法で陰極試料の大きさを変えた場合の被覆力の変化

75%と比較的高い値が得られるが、この浴組成での光沢範囲は非常に狭い。光沢範囲が比較的大い浴組成 硫酸 0.5g/l、ケイフッ化ナトリウム 0.5g/l では被覆力は40～50%である。ちなみに、この方法によるサージャント浴やケイフッ化浴では被覆力は75～85%である。

(2) ビーカ試験での屈曲陰極法での被覆力でもサージャント浴がもっとも良好であり、ケイフッ化浴はやや劣るが低濃度クロム酸浴はこれに比べてかなり悪い。

(3) ハルセル試験による被覆力は、普通ハルセル、改良ハルセルで穴の位置を変えたものおよび78度屈曲法のいずれにおいても、低濃度クロム酸浴のほうがサージャント浴やケイフッ化浴に比べて良好であった。

(4) ビーカ試験とハルセル試験による被覆力の差については、ビーカ試験では低濃度浴は高濃度浴に比べ試料の周縁部やエッジの部分に電流が集中しやすく、したがって試料の中央部の電流密度が低くなるために被覆力が低下するものと考えられる。(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 ら "Chromium Plating" P. 50, Robert Draper Ltd. (1954)
- 2) 岸松平, "クロムめっき", P. 60, 日刊工業 (昭和39年)
- 3) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, **23**, 584 (1972)
- 4) 林禎一, "ケイフッ化ナトリウム添加クロムメッキ浴に関する研究"
- 5) 兼松弘ら, 本誌実務表面技術, 71—6, P. 280 (1971)
- 6) R. H. Rousselot, Metal Finishing, **53**, 5, 50 (1955)