クロムメッキ液中の F の自動制御†

小 西 三 郎*・久保田 保 隆**

Self-regulating Chromium Plating Baths for Fluoride

Chromium Plating from Low Concentration CrO_3 Baths (Part 7)

Saburo KONISHI and Yasutaka KUBOTA

Studies were made on the self-regulation of fluoride concentration in the chromium plating baths saturated with CaF_2 , to which Ca^{2+} had been added. The following results were obtained: (1) Because of the character of weak acid salt, CaF_2 had a very higher solubility in a solution of low pH value such as the chromium plating bath than in the aqueous solution. (2) By the addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to the chromium plating bath, the concentration of fluoride was optionally self-regulated in the bath. (3) The decrease in the solubility of fluoride complied with the "effects of common ion" when the change in value of pH was considerably slight. (4) For instance, the solubility of CaF_2 was 5.5 g/l in a chromium plating bath containing 250 g/l of CrO_3 , which would be a self-regulating bath for fluoride by the addition of a small amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The solubility of CaF_2 was 2.5 g/l in a low concentration chromium plating bath containing 50 g/l of CrO_3 . Since the optimum concentration of CaF_2 in this solution is 0.6 g/l, 20 g/l of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ should be added for the preparation of self-regulating bath; however, under such conditions, chromium deposits were of coarse structure owing to the generation of dichromate.

1. ま え が き

現在工業的に使用されているクロムメッキ浴はクロム酸溶液中に SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} または F^- などの触媒イオンの適量が添加された溶液である。これらのクロムメッキ液から良好なクロムメッキを得るためにはこれらの触媒濃度はクロム酸濃度に対して非常に重要である。このことは現在われわれが実験中の低濃度クロムメッキ浴においても例外ではない^{1)~5)}。

クロムメッキ液中のこれらの触媒濃度の管理は分析によっても行なうことができるが、自動的に管理をしようとする目的で開発されたのが自動制御浴である。この歴史は古く1936年に最初の特許⁶⁾が SO_4^{2-} の自動制御浴として発表されている。これはクロムメッキ液中でも溶解度が比較的低い硫酸ストロンチウムを溶解度以上に添加

し、これに可溶性のストロンチウム塩を加え、いわゆる“共通イオンの影響”によってクロムメッキ液中の SO_4 濃度を一定に保たしめようとするものである。その後ケイフッ化浴が開発され、 SiF_6^{2-} の濃度も同様な方法によって自動制御する^{7) SRHS 浴^{8),9)}} が現在の代表的な自動制御クロムメッキ浴となっている。その他の自動制御浴としては硫酸カルシウムとカルシウムイオンによってクロムメッキ液中の SO_4^{2-} を自動制御するとともに、このカルシウムの添加量を利用してこれをテトラクロメート浴として利用する試みも発表されている¹⁰⁾。

このような自動制御浴からのクロムメッキの利点については多くの発表があるが、浴組成については特許^{6),7)} では添加薬品の種類と量については代表的な組成が発表されているけれども、このような条件でクロムメッキ浴を建浴した場合の有効触媒濃度については少ししか述べられていない。その他、2, 3 の報告^{10)~12)} もあるが、これらも断片的であり、まとまった報告は見当たらない。さらにこれらは高濃度のクロムメッキ液についてであり、現在われわれが実験中のクロム酸濃度が低いクロムメッキ液での自動制御浴については皆無である。

したがってわれわれは低濃度クロムメッキ液での自動制御浴の開発を目的とし、自動制御浴の理論についても

† 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7報), 前報 (第6報): 金属表面技術, **24**, 213 (1973)

* 大阪府立工業技術研究所東大阪分所 (大阪府東大阪市高井田中1—38) Industrial Research Institute Osaka Prefecture

** 奥野製薬工業株式会社 (大阪府大阪市城東区放出中1—38) Okuno Chemical Industry Co., Ltd.

若干の検討を加えることにした。ここではまず最初にF⁻の自動制御浴について報告するが、順次SO₄²⁻およびSiF₆²⁻の自動制御浴についても発表する予定である。

2. 実験方法

2-1 クロムメッキ液中でのフッ化カルシウムの溶解度の測定手順

クロム酸濃度が0~400g/lの溶液500mlにフッ化カルシウムを溶解度以上(10g/l)を加え、これに一定量のカルシウムを添加した場合の溶液中に溶解しているフッ化カルシウムの濃度を測定した。カルシウムの添加はフッ化カルシウムの水溶液では塩化カルシウムを用いたが、クロム酸溶液中では水酸化カルシウムを使用した。というのは、水溶液中への水酸化カルシウムの添加は、水酸化カルシウムは溶解度が低いのみならず、溶液のpHが上昇するために不都合であり、一方クロムメッキ液中への塩化カルシウムの添加はクロムメッキ液としては適さないからである。

実験はすべて試薬特級を使用し、酸性溶液中でフッ化物を取り扱うので密栓できるポリエチレン試薬ビンを使用し、恒温水槽中で所定の温度に±1°C以内に保持した。最初のフッ化カルシウムの添加後は一度温度を65°Cまで上昇し、一晩放冷し、翌朝上澄ミ液の一定量を採取し、室温における溶解度を測定した。その後温度を35°Cから10°C間隔で上昇し、所定の温度でのフッ化カルシウムの溶解度を測定したが、この場合所定の温度まではできるだけ速く上昇し、その温度で2h保持した。この間初めの1h30minまでは10minごとに試料溶液をよく振りまぜ、最後の30minは静止し上澄ミ液を採取し分析した。この操作は所定量のカルシウムの添加のたびにこなした。

2-2 フッ化カルシウムの定量方法

フッ化カルシウムの定量は前報¹⁴⁾で発表した Orion Research Inc. のフッ素電極とイオンメータによる方法で行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 クロムメッキ液中のフッ化カルシウムの溶解度

図1はクロム酸濃度が0~400g/l溶液で浴温を変化した場合のフッ化カルシウムの溶解度を示している。これからも明らかなようにフッ化カルシウムの溶解度はクロム酸濃度が一定であれば浴温にあまり影響されないこと、またクロム酸濃度の上昇とともにフッ化カルシウムの溶解度も増加するが、クロム酸濃度が250g/lで最大の溶解度を示し、それ以上のクロム酸濃度では逆に溶解度は減少している。

クロムメッキ液中のフッ化カルシウムの溶解度について

図1 CrO₃溶液中のCaF₂の溶解度

てはKrishnanら¹⁸⁾の報告がある。彼らの実験ではクロムメッキ液中でのフッ化カルシウムの溶解度はクロム酸濃度と浴温の上昇によって増加し、クロム酸濃度200~250g/lのクロムメッキ液で浴温を45°Cから65°Cに変化した場合のフッ化カルシウムの溶解度は1.5g/lから3.0g/lになったと報告している。しかしわれわれの実験ではこのような条件ではフッ化カルシウムの溶解度は5.5g/l前後ではほぼ一定であった。Krishnanらの実験ではどのような方法でクロムメッキ液中のフッ化カルシウムの定量を行なっているのかは明らかではなく、また発表されている値も相当にラフである。これは従来まではクロムメッキ液中のフッ化物を正確に定量できる方法がなかったのでやむをえないことも考えられる。これに対してわれわれの実験ではフッ化カルシウムの定量にはフッ素電極を使用し、これは前報¹⁴⁾でも報告したようにクロムメッキ液中のフッ化物は正確に定量できるし、また相当数多くの実験を行なっているのでこの数値は十分に信頼できると確信している。

水溶液中のフッ化カルシウムの溶解度については非常に小さいので図1では明らかではないけれども、われわれのフッ素電極による測定結果でもたとえば21°Cで0.0165g/l、50°Cで0.0196g/lであり、発表¹⁵⁾されている18°Cでの0.0016g/100gH₂O、26°Cでの0.0017g/100gH₂Oと大差はなかった。フッ化カルシウムの水溶液中のフッ素濃度をフッ素電極で測定する場合には問題がある¹⁶⁾ともいわれているが、われわれの実験では別に問題は感じなかった。水溶液中のフッ化カルシウムの溶解度はクロムメッキ液中のフッ化カルシウムの溶解度に比べると非常に少なく数百分の1である。これについてはつぎのように考えられる¹⁷⁾。

一般に難溶性化合物の溶解度はその溶液のpHに関係する。いまこれをフッ化カルシウムCaF₂について考えれば、

図2 いろいろのpHおよびクロム酸溶液中の難溶性塩の溶解度

であるが、F⁻イオンは塩基性であるのでつぎのような平衡も考えられる。

そこで全体の平衡は、

となる。H⁺を加えると平衡(2)は左辺にかたよりF⁻は消失するため平衡(1)は右辺にずれてフッ化カルシウムの解離が進行する。ゆえにH⁺イオンを加えると結局フッ化カルシウムの溶解度は大きくなるということになる。

この場合のフッ化カルシウムの溶解度Sの値は

$$S = [Ca^{2+}] = \frac{[F^-]}{2} + \frac{[HF]}{2} \dots\dots\dots(4)$$

であるので、(1)、(2)式を用い[F⁻]と[HF]を消去すると、

$$S = \sqrt[3]{\frac{s}{4} \left(\frac{[H^+]}{K_A} + 1 \right)^2} \dots\dots\dots(5)$$

となる。これはフッ化カルシウムのような2価-1価の塩の場合であるが、2価-2価の塩である硫酸ストロンチウムや硫酸カルシウムでは同様の方法により、

$$S = \sqrt{s \left(\frac{[H^+]}{K_A} + 1 \right)} \dots\dots\dots(6)$$

ケイフッ化ナトリウムやケイフッ化カリウムでは、これをいま仮りに1価-2価の塩であるとすれば、

図3 25g/lのCa(OH)₂を添加したCrO₃水溶液中のCaF₂の溶解度の変化

$$S = \sqrt[3]{\frac{s}{4} \left(\frac{[H^+]}{K_A} + 1 \right)} \dots\dots\dots(7)$$

となる。これらを表1に示したように発表されている¹⁵⁾ おおのの溶解度積sと酸の解離定数K_Aを用いてpHと溶解度Sの関係を示めしたのが、図2の左側の図である。しかしケイフッ化水素酸のK_Aは不明であるが、これは強酸⁴⁾であるので、ここでは硫酸と同じK_Aを使用して計算してある。これらからも明らかなように、難溶性塩の溶解度はpH<pK_Aを境として急激に増加することがわかる。すなわちフッ化カルシウムのような弱酸の塩の酸性溶液中での溶解度はその塩の酸解離定数K_Aが少であるほど大であり、これに対して強酸の塩である硫酸ストロンチウム、硫酸カルシウムやケイフッ化塩ではpHの影響は受けにくいことがわかる。

図2の右側にはわれわれが測定した常温のクロム酸溶液中でのいろいろの難溶性化合物の溶解度と発表されている硫酸カルシウムの溶解度¹⁰⁾である。図2にはわれわれが実測したクロム酸溶液のpH⁴⁾をも記入しておいた。左側の計算値と右側の実測値には多少の相違は見られるが、その傾向はよく一致している。いくぶんの相違についてはクロム酸溶液のpHや添加難溶性塩の解離にも問題があり、その上クロム酸濃度や添加塩類の濃度の増加によるイオン強度の増加によってクロム酸や塩類の

表 1

溶解度積 s		酸の解離定数 K _A	
CaF ₂	3.4×10 ⁻¹¹	HF	7.2×10 ⁻⁴
SrSO ₄	3.8×10 ⁻⁷	H ₂ SO ₄ K ₁	4×10 ⁻¹ (?)
CaSO ₄	2.2×10 ⁻⁴	K ₂	1.2×10 ⁻²
K ₂ SiF ₆	8.6×10 ⁻⁷	H ₂ SiF ₆ の解離定数は不明であるのでH ₂ SO ₄ と同じ値を使用した。	
Na ₂ SiF ₆	1.3×10 ⁻⁴

図4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した CrO_3 水溶液中の CaF_2 の溶解度の変化

活量係数は微妙に変化するが、活量は一定に保とうとするので、その溶解度もまたそれに相当して変化するためであると考えられる。

3-2 カルシウム塩の添加によるフッ化カルシウムの溶解度の減少

図3はフッ化カルシウムを溶解度以上に加えたクロム酸溶液に25g/lの水酸化カルシウムを添加した場合のフッ化カルシウムの溶解度を示している。これと図1を比較するとフッ化カルシウムの溶解度は明らかに低下している。けれどもクロム酸濃度と浴温に対する影響はカルシウムの無添加の場合と同様の傾向を示している。

図4はクロム酸濃度が0~400g/l溶液での水酸化カルシウムの添加量によるフッ化カルシウムの溶解度の変化を示している。これは浴温が55°Cでの結果であるが、前にも述べたようにフッ化カルシウムの溶解度は浴温にはあまり影響されないで、この図4はほぼすべての浴温でのクロムメッキ液中でのフッ化カルシウムの溶解度であると見なしてもさしつかえないと思われる。これはフッ化物の自動制御浴において有利な条件である。というのは、一般に自動制御クロムメッキ浴なるものはメッキ適温でちょうど適量の触媒が溶解していなければならない。一般にクロムメッキ液は作業中は適温に保持されるが、夜間などには放冷され翌朝ふたたび浴温は適温まで上昇するというくりかえしで用いられる条件が多く、浴温によって溶解度が低くなっていると浴温が規定の条件になっても触媒の溶解はどうしても遅れがちとなり触媒の不足の現象が見られることがある。その一例はある自動制御クロムメッキ液においては触媒濃度を標準量にあげるためには、50°Cで5hが必要であるともいわれている¹⁸⁾。しかしフッ化カルシウムを使用した自動制御浴ではこのような心配はないということである。

図5は図4の関係を添加カルシウム濃度とフッ化カル

図5 クロムメッキ液中の CaF_2 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加による溶解度の減少

図6 CaF_2 飽和水溶液に Ca^{2+} を添加した場合の CaF_2 の溶解度の変化

シウムの溶解度を両対数グラフで表わしたものである。

図6はフッ化カルシウムの飽和水溶液に塩化カルシウムを添加した場合のフッ化カルシウムの溶解度の減少を両対数グラフで示してある。この場合、図中に破線で示したのは発表されている¹⁹⁾フッ化カルシウムの溶解度積 $[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$ (18°C) から質量作用の法則を用いて計算したフッ化カルシウム溶解度の減少量である。この場合の実測値と計算値はカルシウム濃度が低い範囲においてはよく一致しているが、添加カルシウム濃度が高くなるにつれてその差はやや大きくなっている。しかしこの差は比較的小さいのでその原因についてはここでは省略するが、次報の SO_4^{2-} の自動制御浴でまててくわしく説明することにする。

図5のクロムメッキ液中でのフッ化カルシウムの溶解度の減少はカルシウムの添加量が少ない範囲においては上記の事実とよく一致するが、カルシウムの添加量が多くなった場合にはフッ化カルシウムの溶解度は非常に減少し、上記の結果と矛盾することになる。これについては、クロムメッキ液の場合には前にも述べたようにカルシウムの添加は水酸化カルシウムを使用しているのでカルシウムクロメートが生成し試料溶液のpHは当然上昇しているはずである。図7はいろいろの濃度のクロム酸溶液20mlを1N水酸化ナトリウム溶液で滴定した場合

図7 クロムメッキ液の滴定曲線とクロメートの組成

のpH-滴定曲線であり、この場合に生成するクロメートの組成を示している。すなわちテトラクロメート $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ およびトリクロメート $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ のようなクロメートの組成では溶液のpHは比較的低いが、ジクロメート $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ やモノクロメート CrO_4^{2-} になるとpHは相当高くなっていることがわかる。

図5にはこれらの関係をも記入しておいたが、これからも明らかなように、カルシウムの添加量の多い範囲におけるフッ化カルシウムの溶解度の減少は溶液のpHが上昇するための現象であることがわかる。これは前に述べた図2の結果からも明らかである。すなわちこの範囲におけるフッ化カルシウムの溶解度の減少はカルシウムイオンによる共通イオンの影響よりもpHに支配されているということになる。

3-3 フッ化物の自動制御クロムメッキ浴

フッ化物は古くからクロムメッキの触媒として使用され、これを単独で用いる場合と硫酸と併用して用いる場合があるが、そのいずれの場合においてもクロム酸濃度が250 g/l 前後のクロムメッキ液ではフッ素濃度としては5 g/l 以下である^{19)~21)}。したがって上記のような方法を利用すればフッ化物の自動制御クロムメッキ浴を作ることができ、目的通りのクロムメッキを得ることができた。

現在われわれが実験中のクロム酸濃度が50 g/l の低濃度クロムメッキ液においても上記の実験結果からフッ化物濃度の自動制御浴ができるはずである。低濃度クロムメッキ液における最適フッ化物濃度については、一般的にはどのような無機フッ素化合物を使用してもフッ素濃度が同じであれば得られるクロムメッキには大きな差はないようである。クロム酸50 g/l の低濃度クロムメッキ液での適正浴組成は、

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

である^{12)~5)}ので、これに当量のフッ化カルシウムの濃度は0.62 g/l となる。このような濃度にフッ化カルシウム

を自動制御するためには図4から明らかなように約20 g/l の水酸化カルシウムを添加しなければならない。このような浴組成のクロムメッキ液を建浴し、メッキ実験を行なったが良好なクロムメッキは得ることはできなかった。これは図5からも明らかなように、20 g/l の水酸化カルシウムは0.27 mol の水酸化カルシウムに相当するので、このようなクロムメッキ液はジクロメート $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ に近い組織となっておりpHが高くなっていたためである。高濃度浴においても良好なクロムメッキが得られる浴組成はせいぜいテトラクロメート浴までであるといわれている²²⁾が、低濃度クロムメッキ液の場合でもほぼ同様のことがいえるようである。

本実験においてはフッ化物中でもっとも溶解度が小さいフッ化カルシウムを使用し、低濃度クロムメッキ浴における自動制御浴の開発を目的とし検討したが目的は達することはできなかった。フッ化カルシウムよりも溶解度の低いフッ化物はなく、またもしかりにあったとしても弱酸の塩であるフッ化物であるかぎりにおいては前に述べたようにpHの低いクロムメッキ液では溶解度が非常に大きくなることは明らかである。またこれを制御するカルシウム塩にしても水酸化カルシウム以外にクロムメッキに悪影響をおよぼさないようなアニオンを持ったカルシウム塩は見当たらない。したがって低濃度クロムメッキ液のフッ化物の自動制御浴は残念ながらできないということになる。

4. 結 論

クロムメッキ液におけるフッ化物の自動制御浴の開発を目的にした実験を行ないつぎのような結果を得た。

(1) クロムメッキ液中へのフッ化カルシウムの溶解度はクロム酸濃度が約250 g/l で最高の溶解度を示すが、これは水溶液中でのフッ化カルシウムの溶解度の数百倍である。このような現象はフッ化カルシウムのような弱酸の塩は水溶液中では溶解度が低くてもクロムメッキ液のような強酸性溶液中では溶解度は大きく増加するためである。

(2) クロムメッキ液中のフッ化カルシウムの溶解度は浴温にはあまり影響されない。これは自動制御浴において有利な条件である。

(3) これらの溶液に適当量の水酸化カルシウムを添加するとフッ素濃度は共通イオンの影響によりほぼ計算値通りに減少させることができる。したがってこの方法によりクロムメッキ液中のフッ素濃度は任意の濃度に自動制御することができる。

(4) けれども多量の水酸化カルシウムの添加はそれに相当するクロメートが生成しpHが上昇するので、このような条件においては共通イオンの影響以外にpHの上

昇によるフッ化カルシウムの溶解度の大きな減少が見られる。しかしこのような溶液はクロムメッキ液としては適さない。

(5) フッ化カルシウムと水酸化カルシウムを使用したフッ化物の自動制御クロムメッキ液は高濃度クロム酸浴ではクロムメッキ液として十分に使用できるが、低濃度クロム酸浴ではクロムメッキ液としては使用できない。というのはフッ素濃度を低濃度浴に最適の濃度に保持するためには相当量の水酸化カルシウムの添加が必要であり、そのためにクロムメッキ液のpHが上昇してしまうからである。

(1973—2—26 受理)

文 献

- 1) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, **23**, 10, 585 (1972)
- 2) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, **23**, 10, 596 (1972)
- 3) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, **23**, 11, 632 (1972)
- 4) 小西三郎, 只腰光章, 久保田保隆, 本誌, **24**, 3, 132 (1973)
- 5) 小西三郎, 野村 義夫, 実務表面技術, 73-2, P. 65 (1972)
- 6) H. S. Lukens, USP 2, 042, 611 (1936)
- 7) J. E. Stareck, USP 2, 640, 022 (1953)
- 8) Metal & Thermit Corp. "Unichrome SRHS Chromium Plating Process CR-110"
- 9) Metal & Thermit Corp. "Unichrome Bright Crack-Free Chromium Plating Solution CF-520"
- 10) L. Dominikov, Metal Finishing, **61**, 11, 65 (1963)
- 11) J. Gabriel, Galvanotechnik, **56**, 714 (1965)
- 12) N. V. Parthasaradhy ら, Metal Finishing, **68**, 10, 67 (1970)
- 13) R. M. Krishnan ら, Metal Finishing, **69**, 9, 59 (1971)
- 14) 小西三郎, 只腰光章, 久保田保隆, 本誌, **24**, 4, 213 (1973)
- 15) たとえば化学便覧など
- 16) R. A. Durst ら, "Ion Selective Electrodes" P. 168, National Bureau of Standard Special Publication 314 (1969)
- 17) G. Charlot; 曾根興三ら訳, "定性分析化学", I, P. 117, 共立全書 (昭46)
- 18) ウエムラジャーナル, No. 40, P. 14 (1971)
- 19) たとえば P. Morisset ら, "Chromium Plating" Robert Draper Ltd. (1954) など
- 20) N. V. Partnasaradhy, Metal Finishing, **65**, 9, 63 (1967)
- 21) N. V. Partnasaradhy, Metal Finishing, **65**, 10, 70 (1967)
- 22) E. Uhling ら, Metalloberfläche, **20**, 269 (1966)

研究論文の投稿のすすめ

本誌には「研究」および「研究ノート」の欄があります。

現在研究を進めているもの、またすでに研究を終えたものに関し、ご投稿くださるようお願いします。

- 「研究」は英文抄録が必要で、本文字数10,000字以内、図・表および写真は10個以内です。
- 「研究ノート」は英文抄録は不要で、本文字数5,000字以内、図・表および写真は5個以内です。「研究ノート」は速報性を旨としておりますので、比較的早く掲載になります。

※原稿用紙は所定のものがありますのでご購入ください。(300字詰, 40枚つづり 1冊100円)

詳細は本号 426 ページをご覧ください。事務局までお問合せください。