研 究 ノ ー ト

低濃度クロムメッキ液からのクロムメッキ表面の 顕微鏡による観察†

小 西 三 郎*・只 腰 光 章**

Microscopic Observation of Chromium Deposits Surface from Low Concentration Chromium Plating Solution

Chromium Plating from Low Concentration CrO_3 Baths (Part 12)

Saburo KONISHI and Mituaki TADAGOSHI

1. ま え が き

クロムメッキの表面状態は、外観上非常に重要であるばかりではなく、メッキに発生するクラックは装飾メッキの耐食性および機能メッキとしての工業用クロムメッキにおいても重要である。前者ではフリークラッククロムメッキ¹⁾、二重クロムメッキ²⁾ またはマイクロクロッククロムメッキ³⁾ などがあり、ともに耐食性が良好なクロムメッキとしてよく知られている。後者としては潤滑性と耐摩耗性が良好なポーラスクロムメッキがある⁴⁾。

高濃度慣用クロムメッキ浴からのクロムメッキの表面状態については、よく研究され^{5),6)}、一般的にもよく知られている^{7),8)} が低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキについては、ほとんど発表されていない。したがって、ここでは低濃度クロムメッキ液から得られたクロムメッキの表面状態について検討した。

2. 実 験 方 法

本実験で使用したクロムメッキ試料は、試料各部の電流密度分布が均一になるようなメッキ装置を用い、浴組成とメッキ条件を変化し、クロムメッキの電流効率を測定する目的で作成したメッキ厚さが約 30μ のクロムメッキである⁹⁾。

表面の観察は、日本光学㈱の光学顕微鏡 G-H と自動露出顕微鏡写真撮影装置 AFM を用い写真撮影を行な

い、また一部の試料は日本電子㈱ JSM-2 型走査型電子顕微鏡で写真撮影を行ない検討した。

3. 実験結果および考察

3-1 表面状態

3-1-1 浴組成の影響

クロム酸濃度 50g/l の低濃度クロムメッキ浴で硫酸とケイフッ化ナトリウム濃度をそれぞれ変化し、浴温 55°C 、電流密度 50A/dm^2 でメッキした試料表面の代表的な顕微鏡写真は写真1に示した。

触媒濃度が低いクロムメッキ液からの電着物はクロメートを含んだカッ色のクロムメッキとなる¹⁰⁾が、これは顕微鏡的にも粗雑(写真1のA)である。触媒濃度が適当な光沢範囲¹⁰⁾から得られたクロムメッキは平滑であり、クラックが明りょうに見られる(写真1のB)。触媒濃度が高いクロムメッキ液からのクロムメッキは光沢がよくなかった¹⁰⁾が、これは写真1のCに見られるように、シワ状の析出物であることがわかる。

同様のメッキ条件でクロム酸/硫酸/ケイフッ化ナトリウムが $100/1/1$ のクロムメッキ液からのクロムメッキはクロム酸濃度が 25g/l までは上記のクロム酸濃度が 50g/l の場合と何ら変わらない表面状態のクロムメッキが得られる¹⁰⁾ことは顕微鏡観察でもいえる。しかし、クロム酸濃度が 12.5g/l 浴からのクロムメッキは顕微鏡的には粗雑である。

3-1-2 メッキ条件の影響

クロム酸 50g/l 、硫酸 0.5g/l 、ケイフッ化ナトリウム 0.5g/l の低濃度クロムメッキ液で浴温と電流密度を変化して得られたクロムメッキの表面状態の代表的な顕微鏡写真は写真2に示した。

これらの写真からも明らかなように、低濃度クロムメッキ液からのクロムメッキの表面状態は従来の高濃度慣

† 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12報)、前報(第11報):金属表面技術, 25, 8 (1974)

* 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)

Osaka Prefectural Industrial Research Institute.

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

用浴からのクロムメッキの表面状態と何ら変わらないことがわかる。すなわち低温高電流密度のメッキ条件で得られたしもふり状のクロムメッキ¹⁰⁾は写真2のAに見られるようにコブ状の析出物であり、適当な浴温と電流密度で得られた光沢クロムメッキは平滑でクラックが存在(写真2のB)し、高温低電流密度の乳白クロムメッキはマット状の析出物であり、クラックは見当たらない(写真2のC)。

写真1 低濃度クロムメッキ液からのクロムメッキの表面触媒濃度の影響
($\text{CrO}_3 50\text{g/l}$, 55°C , 50A/dm^2)

写真2 低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキの外観メッキ条件の影響
($\text{CrO}_3 50\text{g/l}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 0.5\text{g/l}$, $\text{Na}_2\text{SiF}_6 0.5\text{g/l}$)

写真3 光沢クロムメッキの表面
A 焦点 B 焦点より15μm近づける C 焦点より15μm遠ざける

3-2 クラック

3-2-1 クラックパターン

低濃度クロムメッキ液からのクロムメッキには上述のように光沢範囲においてクラックが明りょうに観察されるが、これを光学顕微鏡で詳細に観察した場合に興味ある結果が得られた。

写真3は明りょうにクラックが観察された焦点距離(写真3のA)より焦点距離をある範囲内で移動する

と、明りょうではないが別の細かい陰陽が逆転したパターン(写真3のBおよびC)が出現する。この写真は10倍の対物レンズと15倍の接眼レンズを用い、顕微鏡の試料ステージにダイヤルゲージを取りつけ、クラックが明りょうに観察された位置より $\pm 15\mu$ 試料ステージを上下に移動して撮影した写真である。この場合のメッキ試料はクロム酸50g/l、硫酸0.5g/l、ケイフッ化ナトリウム0.5g/lの低濃度クロムメッキ液で浴温 50°C 、電流密度 30A/dm^2 でクロムメッキを行なったものであるが、このような現象は低濃度クロムメッキ浴からの光沢クロムメッキに特有のものではなく、従来の慣用高濃度クロムメッキ液からの光沢クロムメッキにおいても見られる。

このような現象は、写真1の光沢クロムメッキおよび今までに発表されている光沢クロムメッキの表面顕微鏡写真にも見られる^{9), 11), 12)}。たとえば、林⁹⁾が発表しているケイフッ化浴からの光沢クロムメッキの顕微鏡写真においては、鮮明なクラックと不鮮明なパターンが同時に見られるものがあるが、これについて林は“成長しつつあるクラックと消滅しつつあるクラック”と形容している。

写真4はこのようなクロムメッキの表面の走査型電子顕

微鏡写真であるが、明りょうなクラックに対して光学顕微鏡で見られた不鮮明なパターンに相当するものはあまり明りょうではない。しかし、倍率1000倍の走査型電子顕微鏡写真で見られる左上から右下にかけて見られる不鮮明な陰影がこれに相当しているものと考えられる。

いずれにしても、これらは光沢クロムメッキのクラック以外の表面状態を表わしていることはまちがいのない事実であるが、これは次報で詳しく報告する予定である。

3-2-2 浴組成の影響

図1はクロム酸濃度が50g/lの低濃度クロムメッキ液で硫酸とケイフ化ナトリウム濃度を変化し、浴温55°C、電流密度50A/dm²のメッキ条件で得られたクロムメッキの表面を光学顕微鏡で観察した場合に鮮明に見られたクラック数である。ここではクラック数は1mm²当たりの網目数で表示した¹⁸⁾。現在はクロムメッキのクラックは一般的には単位長さ、たとえば、1cmまたは1inを横切るクラックの本数でよく表わされているが、これはマイクロクラッククロムメッキのようにクラックが細かい場合にはよいが、本実験のようにクラックが非常に疎なものから密なものまでを取り扱わなければならない場合には不都合であるので、本実験では撮影した顕微鏡写真よりクラックの網目数を読み取り、1mm²当たりの網目数で比較した。

結果には多少のバラツキが見られるが、全体的な傾向としては触媒濃度が高いほどクラックは密になることがわかる。この傾向は慣用高濃度浴からのクロムメッキでも同様である。

クロム酸/硫酸/ケイフ化ナトリウムが100/1/1低濃度クロムメッキ液からのクロムメッキはクロム酸濃度が25g/lまではクロム酸濃度が50g/lからのクロムメッキと大差はなかった。

クラック幅については、メッキ条件が一定であれば浴組成にはほとんど関係せず、1.0~1.5μであった。

図1 浴組成とクラック数/mm²の関係

3-2-3 メッキ条件の影響

図2はクロム酸50g/l、硫酸0.5g/l、ケイフ化ナトリウム0.5g/lの低濃度クロムメッキ液で浴温と電流密度を変化して得られたクロムメッキのクラック数である。一般にクロムメッキのクラックは慣用高濃度浴からのクロムメッキにおいても光沢範囲で見られ、低温低電流密度ほど細かく、高温高電流密度で疎となり、しもふりおよび乳白範囲では見られないが、低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキもまったく同様の傾向を示していることは図2より明らかである。

クラック幅については、低温低電流密度のクラックが細かいものでは、約1μ、高温高電流密度でクラックが疎になるほど太くなり、約2μくらいとなる。

林⁹⁾はケイフ化浴からのクロムメッキのクラックのレプリカ法による電子顕微鏡写真を発表しており、この場合にクラックの片側に“複雑な構造”が見受けられたとしているが、われわれの走査型電子顕微鏡写真では写真4に見られるように、“複雑な構造”のクラックは認められなかった。

3-2-4 低濃度クロムメッキ浴と慣用クロムメッキ浴からのクロムメッキのクラックの比較

低濃度クロムメッキ浴からのクロムメッキのクラックと、慣用クロムメッキ液からのクロムメッキのクラックを比較すればつぎのようになる。

浴温55°C、電流密度50A/dm²のメッキ条件で得られ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

写真4 走査型電子顕微鏡による光沢クロムメッキの表面写真

図2 メッキ条件とクラック数/mm²の関係

のクラックは、それぞれ120/mm²および270/mm²であった。これと同様のメッキ条件におけるクロム酸/硫酸/ケイフ化ナトリウムが100/1/1のクロム酸濃度が25~50g/lの低濃度クロムメッキ液からのクロムメッキのクラックと比較すると、サージント浴からのクロムメッキのクラック数とはほぼ同様であるが、ケイフ化浴からのクロムメッキに比べると相当に疎であることがわかる。また、クロム酸190g/l、硫酸1.1g/l、ケイフ化ナトリウム5.0g/lのマイクロクラッククロムメッキ浴¹⁴⁾で浴温45°C、電流密度15A/dm²のメッキ条件で得られたクロムメッキのクラックは2000/mm²と非常に細かいが、前述の低濃度クロムメッキ液で浴温45°C、電流密度15A/dm²のメッキ条件で得られたクロムメッキのクラックは約330/mm²であり、マイクロクラッククロムメッキのはほぼ1/6でしかない。さらに電流密度が低い7.5A/dm²では、低濃度クロムメッキ浴からでも約750/mm²のクラックとなるが、これでもなお疎である。

低濃度クロムメッキ液からのクロムメッキは、クロム酸濃度が低く、またケイフ化物も含有されているので、現在のマイクロクラッククロムメッキに相当するクラックの細かいクロムメッキが得られるのではないかと期待したが、この目的は達せられなかった。低濃度クロム浴からでも触媒濃度を高くすれば、クラックはより細くなることは図1からも明らかであり、このような浴組成で低温、低電流密度でメッキすればクラックの細かいクロムメッキは得られるが、光沢範囲¹⁰⁾、被覆力¹⁵⁾および電流効率⁹⁾などすべての点で問題がある。

4. 結 論

低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキの表面状態を

光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いて観察し、つぎのような結果を得た。

(1) クロム酸濃度を50g/lと一定にし、硫酸およびケイフ化ナトリウムの触媒濃度を变化した場合のクロムメッキの表面は、触媒濃度が低い場合には顕微鏡的にも粗雑であるが、触媒濃度が適当であれば平滑でクラックが見られる。触媒濃度が高くなればシワ状の析出物となる。

(2) 適当な触媒濃度の低濃度クロムメッキ液から浴温と電流密度を变化して得られたクロムメッキの表面状態は、従来の高濃度慣用浴からのクロムメッキと同様であり、しもふりではコブ状の析出物、光沢範囲では平滑でクラックがあり、乳白ではマット状でクラックはない。

(3) クラック数についても同様であり、光沢範囲において低温低電流密度で細かく、高温高電流密度で疎となる。

(4) クロム酸/硫酸/ケイフ化ナトリウムが100/1/1での低濃度クロム液からのクロムメッキと慣用高濃度クロムメッキ液からのクロムメッキのクラック数を比較した場合、サージント浴と同じであり、ケイフ化浴に比べれば約1/2である。また、マイクロクラッククロムメッキ浴と比較すれば約1/6である。

(5) 光沢クロムメッキの表面を光学および走査型電子顕微鏡で観察した場合、明りょうなクラック以外に非常に興味あるパターンが観察されたが、これについては次報で詳しく報告する。(1973-8-1 受理)

(昭和47年5月、本協会第45回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) R. Dow, Plating, **40**, 987 (1953)
- 2) E. J. Seyb, Products Finishing, **23**, 10, 64 (1959)
- 3) W. H. Safranek, Plating, **51**, 543 (1964)
- 4) T. G. Coyle, Proc. Amer. Electroplater's Soc., **32**, 20 (1944)
- 5) 石田武男, クロムメッキに関する研究, (学位論文)
- 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)
- 7) P. Morisset, Chromium Plating, p. 197 (1954, Robert Draper Ltd.)
- 8) 岸松平, クロムめっき, p. 219 (昭39, 日刊工業)
- 9) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, **23**, 632 (1972)
- 10) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, **23**, 585 (1972)
- 11) A. G. Gray, Modern Electroplating, p. 178 (1953, John Wiley & Sons, Inc.)
- 12) R. A. Lowenheim, Modern Electroplating, 2nd Ed., p. 113 (1963, John Wiley & Sons, Inc.)
- 13) エム・ア・シュルウゲル, ソ連機械生産通報, No. 8, 52 (1955); 村田信記, 文献抄録, p. 97 (1956年4月号)
- 14) 堀 竜蔵, 本誌現報, 69-9, p. 15 (1969)
- 15) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, **23**, 10, 590 (1972)