クロムめっきにおけるアニオンの触媒作用

小西 三郎*・加藤 進*・由利 隆英**

The Role of Anions in Chromium Plating

Saburo KONISHI, Susumu KATO and Takahide YURI

The effects of anions in chromic acid bath have been investigated on the appearance of deposits and current efficiency. Effective anion species in chromium plating were found to have an ability either to penetrate into the cathodic film or to dissolve it. From the values of pH in the vicinity of the cathode and of pK of anions, neutral anions such as SO_4^{2-} and F^- are supposed to penetrate into the cathodic film and acidic ($\text{pK} < 2$) anions such as HSO_4^- , HMF_6^{X-1} and HF_2^- to dissolve the film. These anions, therefore, play an important role as catalytic anions in chromium plating. However, if the bath does not contain enough amount of these anions or pH value of the bath is low because of the low concentration of CrO_3 , the neutral anions cannot readily penetrate into the film, while the number of acidic anions decreases. Excess of anions or low pH values of the bath, on the other hand, accelerate unnecessarily the penetration and dissolution actions of the anions. In these two cases, good deposits of chromium cannot be obtained. Empirically known facts on the effective anions in chromium plating can be thus explained in terms of the penetration and dissolution actions of the anions on the cathode.

1. ま え が き

低濃度クロムめっき浴においても、触媒アニオンは従来の高濃度クロムめっき浴の場合と同様 SO_4^{2-} と SiF_6^{2-} を併用することによって良好なクロムめっきが得られ¹⁾、またアニオン/ CrO_3 の比も高濃度浴と大差²⁾はなかった。

クロムめっきにおける触媒アニオンについては、実用的な見地と電析機構から多くの研究があるが、その作用にはまだ不明なところが多い。したがって、本研究では CrO_3 濃度を变化した溶液に、いろいろのアニオンを添加し、クロム電析に及ぼす触媒作用について検討した。

2. 実 験 方 法

BaCO_3 を添加し、 SO_4^{2-} を除去した CrO_3 水溶液に、いろいろのアニオン類を添加しめっきを行なった。めっき条件は、断りのないかぎり浴温 55°C 、電流密度 $50\text{A}/\text{dm}^2$ でめっき時間は 1hr であるが、電流密度を变化した場合には $50\text{A hr}/\text{dm}^2$ と通電量を一定とした。析出物は光沢～灰色の金属クロムめっき、クロム合金めっき、かっ～黒色の非金属析出物とまったく析出物が得られない4種類に分類することができるので、その状態を明示して単位面積当たりの重量であらわした。しかし析出物

が光沢や灰色のクロムめっきやクロムめっきがまったく得られない場合には電流効率であらわすのが妥当であると考えられるので、電流効率も併記することにした。

3. 実 験 結 果

3-1 一般に触媒作用があるといわれているアニオン

図1は、 CrO_3 濃度 $25\sim 400\text{g}/\text{l}$ 溶液に一般に触媒作用があるといわれているアニオンを順次添加した浴からのクロムめっきの外観、析出物重量及び電流効率である。 SO_4^{2-} は CrO_3 濃度に関係なく、ある濃度範囲で光沢めっきが得られるが、 SiF_6^{2-} や F^- では CrO_3 $125\text{g}/\text{l}$ 以上でないと光沢めっきは得られない。 Cl^- は CrO_3 $125\text{g}/\text{l}$ 以下ではかっ色の非金属析出物のみしか得られないが、 CrO_3 $250\text{g}/\text{l}$ 以上では灰色の金属クロムが良好な電流効率で得られる。これらのアニオンの電流効率に及ぼす影響は、アニオンの種類と CrO_3 濃度によって異なるが、アニオン濃度が低いときには電流効率は低いが、添加量の増加とともに上昇し、ある極大を経て、ついにはクロムめっきが得られなくなることは共通している。

この過程で観察される現象は、触媒濃度が低い場合には電流のほとんどすべてが H_2 の発生に費やされ、浴中には Cr^{3+} の生成も少ないが、触媒濃度の増加とともに Cr^{3+} が生成し、金属クロムが電析しはじめ、ある触媒濃度で最高の電流効率でクロムめっきが得られる。更に触媒濃度が高くなると Cr^{3+} の生成が多くなり、 H_2 の発生とクロムめっきの電流効率は減少し、ついには全電流は Cr^{3+} の生成のみに消費され、クロムめっきは析出しなくなる。このような $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ 、 $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ と $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$ の共役反応下でのクロム電析に及ぼす CrO_3 と SO_4^{2-}

* 大阪府立工業技術研究所 (〒577 東大阪市高井田中1-38)

Osaka Prefectural Industrial Research Institute
1-38, Takaidanaka, Higashi-Osaka

** 奥野製薬工業株式会社 (〒500 大阪市鶴見区放出東1-10)
Okuno Chemical Industry Co., Ltd.
1-10, Hanaten Higashi, Tsurumi-ku, Osaka

の関係については詳しく報告³⁾されているが、 SO_4^{2-} 以外の触媒アニオンについても同様のことがいえる。

図2は、図1より最高の電流効率で金属クロムめっきが得られるアニオン/ CrO_3 と、クロムめっきが析出しなくなるアニオン/ CrO_3 の関係を mol 比で示した。最高の電流効率が得られるアニオン/ CrO_3 は、 CrO_3 濃度に関係なくほぼ一定で SO_4^{2-} 、 SiF_6^{2-} と Cl^- では $1/100 \sim 2/100$ である。 F^- は $6/100 \sim 12/100$ であり、 SiF_6^{2-} についても、いまこれを F として取り扱えば F^- の場合と同様 $6/100 \sim 12/100$ となる。逆に F^- の場合にも 6F を 1mol とすれば他のアニオン類と同様 $1/100 \sim 2/100$ で最高の電流効率となる。 6F を 1mol としたのは、 F^- はめっき液中の Cr^{3+} と錯イオン CrF_6^{3-} を形成⁴⁾ していると考えたからである。このように考えると従来からクロムめっきの触媒としてよく使用されてきたすべてのアニオン/ CrO_3 は $1/100 \sim 2/100$ で最高の電流効率が得られることになる。

クロムめっきが析出しなくなるアニオン/ CrO_3 は、 CrO_3 濃度が低い場合には大であるが、 CrO_3 200g/l 以上ではほぼ一定であり、 SO_4^{2-} と Cl^- 、 SiF_6^{2-} と F^- は同じである。

クロムめっきの電流効率は、低温浴や高電流密度では上昇するが、最高の電流効率を示すアニオン/ CrO_3 は浴

温や電流密度には関係しない³⁾。しかしクロムめっきが析出しなくなるアニオン/ CrO_3 は低温、高電流密度で大となる³⁾。

3-2 SO_4^{2-} とフッ素化合物を併用した場合

図3は、 SO_4^{2-} を含まない浴と含む浴にいろいろのフッ素化合物を添加した場合であり、添加量は F の濃度で示した。 SO_4^{2-} を含まない CrO_3 50g/l 浴では、すべて灰色の金属クロム析出物しか得られないが、 SO_4^{2-} 併用浴では F 濃度が 2g/l 以内で良好な電流効率で光沢クロムが得られた。 SO_4^{2-} 無添加の CrO_3 250g/l 浴では BF_4^- のみが灰色の金属析出物で電流効率も低かったが、 SO_4^{2-} 併用浴ではすべてのフッ素化合物のある一定の F 濃度で電流効率、外観がともに良好なクロムめっきが得られた。

最高の電流効率が得られる F/CrO_3 は、 CrO_3 濃度や SO_4^{2-} の有無にかかわらず $6/100 \sim 12/100$ である。このことは BF_4^- を除き、ここで使用したフッ素化合物は MF_6^{x-} であらわすことができるので $\text{MF}_6^{x-}/\text{CrO}_3$ は $1/100 \sim 2/100$ となる。このように考えれば $\text{BF}_4^-/\text{CrO}_3 = 1/100 \sim 2/100$ で最高の電流効率を示さなければならないが、 $4\text{F}/\text{CrO}_3$ と $6\text{F}/\text{CrO}_3$ は図にも示したように、互いに重複した範囲にあるので、この結果からは断定しにくい。

3-3 その他のアニオン

ClO_4^- は CrO_3 250g/l 浴で $\text{ClO}_4^-/\text{CrO}_3 = 3/100$ のとき灰色の金属クロム、 CrO_3 400g/l 浴では $5/100 \sim 7/100$ で光沢クロムが良好な電流効率で得られた。 NH_4SO_3^- は CrO_3 250g/l 浴で $\text{NH}_4\text{SO}_3^-/\text{CrO}_3 = 1/10$ で光沢クロムが得られた。 NO_3^- は、すべての条件でただ黒色の非金属析出物が低い電流効率で得られたのみである。 PO_4^{3-} はかっ色の非金属析出物のみであるが、 PO_3^{3-} と $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ では電流効率は非常に低かったけれども灰色の金属クロム析出物が得られた。 H_3BO_3 はかっ色の非金属析出物が良好な電流効率で得られた。 CH_3COO^- は CrO_3 250g/l 浴で $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CrO}_3$ が $1/10$ 以上で黒色非金属析出物しか得られないが、クロール酢酸類では分子中に Cl の多いものほど良好な電流効率で金属クロムが析出した。し

Fig. 1 Effects of CrO_3 and catalytic anion concentration on surface appearance, weight of deposits and current efficiency of chromium plating.

Fig. 2 Relation between CrO_3 and anion/ CrO_3 for maximum (A) or zero (B) current efficiency.

かし CrO_3 50g/l 浴ではともにかっ色の非金属析出物しか得られなかった。

図4は SeO_4^{2-} の場合である。 SeO_4^{2-} はクロムめっきの触媒とはならない⁽⁵⁾ともいわれているが、Taubald⁽⁶⁾は浴温が 50°C 以下では触媒となり、良好な電流効率で Cr-Se 合金めっきが得られることを発見し、その電析機構をカソード分極曲線から検討している。本実験においても浴温が 55°C では黒色析出物しか得られなかったが、 30°C においては $\text{SeO}_4^{2-}/\text{CrO}_3 = 1/100 \sim 10/100$ で良好な効率のもとに光沢 Cr-Se 合金めっきが得られた。 SeO_4^{2-} と化学的性質が似ている TeO_4^{2-} について SeO_4^{2-} と同条件で実験したが、すべての条件でかっ色の非金属析出物が得られたのみであった。

4. 考 察

一般にクロムめっきにおけるアニオンの触媒作用については、陰極表面に生成するヒドロキシアコクロムの多核錯体のカソード皮膜（以下この皮膜を単にカソード皮膜という）へのアニオンのペネトレートと、その適当な溶解作用で説明されている^{(7)~(14)}が、本実験結果は、このことをより詳しく説明することが可能である。

Cr^{3+} ヒドロゾルへのアニオンのペネトレートは ClO_4^-

$< \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^-$ ⁽¹⁵⁾、また Cr^{3+} への配位は $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^-$ ⁽¹⁶⁾ の順に強いといわれている。ここでは本実験に関係するアニオンしか列挙しなかったが、これらからカソード皮膜にペネレートしない Cr^{3+} に配位しにくいアニオンはクロムめっきの触媒とはなりにくいといえるが、逆にペネレートしないしは配位しやすいアニオンが触媒としての作用があるとは断定できない。

一般にクロムめっきの触媒は、アニオン/ CrO_3 であらわされるが、具体的にはどのようなアニオン種がカソード皮膜にペネレートし、またどのようなアニオン種がカソード皮膜の溶解に関与しているかは明瞭ではない。本実験では最高の電流効率が得られたアニオン/ CrO_3 は SO_4^{2-} 、 Cl^- や MF_6^{2-} であらわされるようなフッ素錯イオンでは $1/100 \sim 2/100$ 、 F^- やいろいろのフッ素錯イオンでも F/CrO_3 であらわせば $6/100 \sim 12/100$ で最高の電流効率が得られた。その他のアニオンでも触媒となったアニオン/ CrO_3 は、ある一定の比で最高の電流効率を示した。これらのことから SO_4^{2-} 、 Cl^- や MF_6^{2-} と CrO_3 の比が $1/100 \sim 2/100$ で最高の電流効率を示したのは偶然と考えられる。しかし、すべてのフッ素化合物で $\text{F}/\text{CrO}_3 = 6/100 \sim 12/100$ で最高の電流効率が得られたことについては、クロムめっき液の陰極近傍の pH が 6 以上^{(12),(17)} であるといわれていることと、これらのフッ素錯イオンは pH が 6 以上では F^- となっている^{(18),(19)} という事実から偶然ではないと考えられる。すなわち、どのようなフッ素化合物を触媒として使用してもカソード皮膜中にペネレートするアニオン種は中性の F^- ではないかと思われる。 SO_4^{2-} を触媒とした場合には、カソード皮膜中のクロムと SO_4^{2-} の比が 3/1 のときに最高の電流効率でクロムめっきが得られるといわれている⁽¹¹⁾が、同様に他のアニオンにおいてもカソード皮膜にペネレートするアニオンは中性のアニオン種であり、最高の電流効率が得られるアニオン/ CrO_3 が一定であるのは、この比の場合にカ

Fig. 3 Surface appearance and current efficiency of chromium deposits from baths containing various fluorides with or without SO_4 .

Fig. 4 Effects of SeO_4 on appearance and weight of deposit. (number in figure is CrO_3 concentration g/l-bath temperature $^\circ\text{C}$ -current density A/dm^2)

ソード皮膜中のクロムとアニオンの比も常に一定となるためと考えられる。

陰極近傍の pH は、このように高いにもかかわらず、クロムめっき液の pH は約 1 以下ではないとクロムめっきが析出しないのは、カソード皮膜の溶解にはこれらのアニオン以外に pH が低いクロム酸が必要である²⁰⁾といわれている。このような強酸性溶液では、 SO_4^{2-} では HSO_4^- 、フッ素錯イオンでは HMF_6^{x-1} や HF_2^- など²¹⁾の酸性アニオン種となっている。これらのアニオン種や CrO_3 濃度及び浴温が高い溶液ではカソード皮膜の溶解作用が大きい³⁾ので、アニオン濃度が高くなればカソード皮膜のすべてを溶解してしまうので、クロムめっきが得られなくなり、また、クロムめっきが得られなくなるアニオン/ CrO_3 は浴温及び CrO_3 濃度が高くなれば小となる。アニオンの種類によってクロムめっきが得られなくなるアニオン/ CrO_3 が異なるのは、酸性アニオン種によるカソード皮膜の溶解作用の相違によって説明することができる。

以上のことから、クロムめっきの触媒となり得るアニオンは、カソード皮膜にペネトレートする中性アニオン種と、その皮膜を溶解し得る酸性アニオン種、すなわち解離指数が小さい $\text{pK} < 2$ の強酸のアニオンでなければならないことが、表 1 から明らかである。

Table 1 pK_1 and pK_2 of acids used in this experiment.

Reference	22)		23)		24)		25)	
Acid	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2
HClO_4					—	8	s.a.	
HCl	(—7)				—	7		
H_2SO_4		1.92	0.4	1.92	—	3		2.0
H_2SeO_4		1.95			—	3		
H_2TeO_4	7.8	10.3	6.22	7.70		7.46		
HNO_3					—	16		
HNO_2	3.15		3.40					
HSO_3NH_2	0.99							
H_2F_2							0.4	
HF	3.14		3.14		3.18			
H_2SiF_6							s.a.	
HBF_4							s.a.	
H_3PO_4	2.15	7.20	2.12	7.21	2.1	7.2	2.1	7.2
H_3PO_3			1.80	6.15	1.8	6.2	1.5-1.8	6.2-6.8
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1.7	1.75	0.85	1.96	1	2	1.0	1.9
H_3BO_3	9.23		9.24		9.2			
CH_3COOH	4.757		4.76		4.756			
CH_2ClCOOH	2.866		2.86		2.86			
CHCl_2COOH	1.29				1.25			
CCl_3COOH	0.1				0.66			

s.a.=strong acid

ClO_4^- は一般に配位しにくいので、クロムめっきの触媒とはならない^{7),8)}といわれているが、 ClO_4^- が配位した錯体も知られ^{25),26)}、 HClO_4 は強酸であるので、ある条件ではクロムめっきが可能であったと考えられる。 NO_3^- も一般に配位しにくい、 ClO_4^- よりもペネトレートしやすい¹⁵⁾のにクロムめっきの触媒とならなかったのは、 NO_3^- が陰極において電解還元され、その pK が 3.2 の HNO_2 となるためであろう。 PO_4^{3-} には触媒作用がまったくなかったのに PO_3^{3-} や $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ では電流効率は非常に低かったが、金属クロム析出物が得られたのは、 H_3PO_4 の pK_1 が 2 以上であるのに対して H_3PO_3 や $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の pK_1 は 2 以下であったためであろう。 H_3BO_3 では厚いカソード皮膜が生成し、この中にはホウ素が確認できたが、 H_3BO_3 の pK は 9 以上と高いので、この皮膜を溶解することができないために厚い皮膜として成長したと思われる。 CH_3COO^- はカソード皮膜中にペネトレートすることは認められている¹⁵⁾が、 CH_3COOH の pK は 4.8 であるので触媒とはならない。しかしクロル酢酸類のような強酸のアニオンではカソード皮膜の溶解作用があるために触媒となり得た。

SeO_4^{2-} には触媒作用があったが、 TeO_4^{2-} になかったのは、 H_2SeO_4 の pK_1 は非常に小さいのに対して H_2TeO_4 の pK_1 は 7 前後と相当に大きい²⁴⁾ためである。 HF の pK は 3 以上であるにもかかわらず、クロムめっきの触媒となり得たのは、前にも述べたようにクロムめっき液中の Cr^{3+} と CrF_6^{3-} を形成し、これが他のフッ素錯イオンと同様、塩基性の弱いアニオンとすれば、その酸の pK_1 は低く、また FeF_6^{3-} のように酸性溶液中では Fe^{3+} と HF に分解している²⁷⁾としても、 HF はクロムめっき液のような強酸性溶液中では HF_2^- として存在し、その pK は -0.4 と小さいのでクロムめっきの触媒となり得たと考えられる。

以上の考察は、本実験結果及び従来からクロムめっきの触媒作用があるといわれているアニオンとそうでないアニオンの区別をはば矛盾なく説明することができる。

唯一の例外は、 pK が 2.8 の CH_2ClCOOH に触媒作用があったことであるが、この他にも CrO_3 濃度が高い溶液や浴温が

低い場合にはクロムめっきの触媒となり得たアニオンでも、 CrO_3 濃度が低い場合や浴温が高いときには触媒とはならなかった多くのアニオンがあった。また、 CrO_3 濃度が低い浴ではクロムめっきの触媒とはならなかったカソード皮膜にペネトレートする CH_3COO^- やホウ酸イオンと pK が低い HClO_4 や HSO_3NH_2 などの異種のアニオンを併用した浴について実験を行なったけれどもクロムめっきの触媒とはならなかった。これらの現象についてはまだ説明できない。

5. 結 論

クロムめっきの触媒について研究を行ない、次のような結論が得られた。

1) クロムめっきの触媒となり得るアニオンは、カソード皮膜中にペネトレートするアニオン種とこの皮膜を溶解できるアニオン種を持つアニオンでなければならぬ。

2) このカソード皮膜にペネトレートするアニオン種は、クロムめっき液のカソード近傍の pH から考え、中性のイオン種、例えば SO_4^{2-} やいろいろのフッ素錯イオンにおいても F^- であると考えられる。

3) また、このカソード皮膜を溶解させるためにはクロム酸以外に塩基性の弱いアニオン種、例えば HSO_4^- , HMF_6^{2-} または HF_2^- のような pK が2以下の強酸のアニオン種が必要である。

4) 以上の考察は、本実験の結果及び従来からクロムめっきの触媒としての作用があるといわれているアニオンとそうでないアニオンの区別をほぼ矛盾なく説明することができる。

(1976-6-12 受理)

文 献

- 小西三郎, 只腰光章; 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, 本誌, **23**, 585 (1972)
- 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 (1962, 学位論文)
- Z.A. Solovyev; 金谷泰宏, 日根文男訳, クロム電析の際の共役反応速度, 文献抄録, 1962年7月号 p. 18 (1962, 電気鍍金研究会)
- J.W. Mellor; A Comprehensive Treatise on Inorganic & Theoretical Chemistry, XI, p. 364 (1930)
- E. Raub; Über das Verhalten von Selen in galvanischen Bädern, Metalloberfläche, **22**, [1] (1968); **23**, [2] 37 (1969)
- K. Taubald; Zur Verchromung Über die Wirkung von Selensäure bei der elektrolytischen Abscheidung von Cr/Se Legierungen, Galvanotechnik, **64**, 184 (1973)
- 岡田秀弥; 金属電着に関する電気化学的研究 (1961, 学位論文)
- 木村 肇; クロム電着機構に関する研究 (1971, 学位論文)
- 乾 恒夫, 藤本輝則, 岡 雄彦, 筒井信行; トレーサー法によるクロム酸溶液の電解還元で生成するクロム水和酸化皮膜の挙動, 本誌, **23**, 276 (1972)
- 乾 恒夫, 藤本輝則; クロム酸溶液の電解還元で生成する水和酸化皮膜中への硫酸基の共析, 本誌, **23**, 525 (1972)
- 乾 恒夫, 藤本輝則; 回転電極による電解クロム酸処理皮膜の生成挙動, 本誌, **23**, 709 (1972)
- N.E. Ryan; The Mechanism of Chromium Deposition, Metal Finishing, **63**, [1], 46; [2], 73 (1965)
- 永山政一, 泉谷雅清; 錯塩化学的にみたクロムメッキの反応機構, 本誌, **21**, 505 (1970)
- 泉谷雅清, 田村哲平, 永山政一; クロム酸溶液中における白金カソード分極特性とクロム電析機構, 日本化学会誌, **94**, 2275 (1973)
- A.W. Thomas, F.C. Wicklen; The Nature of Chromium Oxychloride Hydrosols, J. Am. Chem. Soc., **56**, 794 (1934)
- 川村 亮; クロムなめしと鞣液の挙動, 電気化学, **32**, 574 (1974)
- H. Feigl, L. Kandler, I. Reinhold; Über die bei der Kathodischen Reduktion von Chromsäure auftretenden Deckschichten, Metalloberfläche, **17**, 229 (1963)
- M.S. Frant; Fluoride in Chromium Plating Bath; Determination of Activity and Concentration, Plating, **54**, 702 (1967)
- 小西三郎, 只腰光章, 久保田保隆; フッ素電極によるクロムメッキ液中のフッ化物およびケイフッ化物の挙動, 本誌, **24**, 132 (1973)
- Y.Y. Matulis; Theory and Practice of Chromium Electroplating, p. 17 (1965, Academy of Science of The USSR)
- G. Charlot; 曾根興三, 田中元治訳, 定性分析化学, II, p. 369 (昭和46年, 共立出版)
- 日本化学会編; 化学便覧基礎編, II, p. 994 (1975, 丸善)
- N.A. Lange; Handbook of Chemistry, p. 1198 (1961, McGraw Hill Book Co., Inc.)
- A. Albert; 松浦 貞訳, イオン定数, p. 144 (昭和38年, 丸善)
- K.C. Jorgensen; 山寺秀雄, 中原勝儼訳, 無機錯体の化学, p. 36 (昭和45年, 共立出版)
- R. Ringbom; 田中信行訳, 錯形成反応, p. 4 (昭和40年, 産業図書)
- G. Charlot; 曾根興三, 田中元治訳, 定性分析化学, II, p. 80 (昭和46年, 共立出版)