ジメチルホルムアミド浴からの Fe-Cr 合金めっき

古川 直治*・林 忠夫*

Electrodeposition of Iron-Chromium Alloys from an Aqueous Dimethylformamide Bath

Naoki FURUKAWA* and Tadao HAYASHI*

Iron-Chromium alloys of a wide range of composition have been electrodeposited from a 40% (v/v) dimethylformamide bath containing FeCl_2 and CrCl_3 with a total concentration of 0.8 M. The deposition potential of chromium in the dimethylformamide bath was found to be less noble than those of hydrogen and iron, and the maximum current efficiency of chromium deposition was obtained at higher current densities than that of iron deposition. Chromium content in the Fe-Cr deposit increased with increasing molar ratio of Cr/Fe in the alloy bath and a smooth, white-gray and bright deposit was obtained under these conditions. When the electrolysis was carried out at the current densities larger than the diffusion controlled current of iron deposition, chromium content in the Fe-Cr alloy deposit was found to be more than 15%. Both the current efficiency of chromium deposition and the chromium content in the alloy deposits decreased with increasing temperature up to 60°C, but the composition of Fe-Cr alloy was found to be insensitive to the change in pH 1 to 2.5. Fe-Cr alloys having higher Cr content were obtained at temperature below 20°C, but the alloy deposit was found to be matt, rough and brittle. The microscopic examination of the Fe-Cr alloy deposits revealed that a spherical nodular growth was observed on the initial smooth layer and the roughening of the surface was pronounced with an increase in the deposition time. Fe-Cr alloy deposits (10~60% Cr) up to about 20 μm can be obtained from a 40% dimethylformamide bath (pH 1~2.5) with the Cr/Fe molar ratio of 0.5/0.3~0.6/0.2 using the current densities of 50~500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 20~40°C.

1. 緒 言

Cr と Fe, Ni 及び Co などの鉄族金属との合金めっきについては、古くから研究が行われている^{1)が}、めっき浴、電解条件及び合金皮膜の性質などに問題があり、現在まで実用化されたものはない²⁾³⁾。また、これらの Cr 合金の電着機構に関する研究も少ない。

最近、Ward ら⁴⁾は、塩化クロムのジメチルホルムアミド (DMF) 水溶液が Cr の電着に対しすぐれた緩衝作用をもつことを見いだした。その後、著者ら⁵⁾は、この DMF 浴を用いて Ni-Cr 合金の電着機構を検討し、また、Chisholm ら⁶⁾は、同種の浴を用い Cr 含有率68%までの Ni-Cr 合金の電着条件を明らかにした。このような Cr の電着に対する DMF 水溶液の特性は、他の Cr 合金めっきにも適用できるものと考えられる。本研究では、Fe(II) 及び Cr(III) の塩化物を主成分とする DMF 浴からの Fe-Cr 合金の電着について、合金組成、陰極電流効率及び合金めっきの表面状態に及ぼす電解条件の影響を電気化学的方法により検討した。

2. 実験方法

2-1 めっき浴

表 1 に、本実験に用いた合金めっき浴の組成を示した。合金めっき浴は、浴中の Fe/Cr モル比を変え、 Fe^{2+} 及び Cr^{3+} イオン濃度の和が一定となるように調整した。なお、塩化第二クロムは、緑色の塩を用いた。

2-2 電解装置及び測定方法

電解槽として、円筒型のガラス容器 (500ml) を用いた。陽極には炭素棒を用い、ガラスフィルター付きのガラス管の中に入れ陰極室と隔てた。陰極として、合金組成ならびにカソード分極曲線の測定には先端及び液面の

Table 1 Composition of Fe-Cr alloy plating baths.

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{*1}$ (M)	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
NaCl (M)	0.4						
NH_4Cl (M)	0.4						
H_3BO_3 (M)	0.15						
DMF ^{*2} (g/l)	400						

*1; Green modification

*2; N,N-Dimethylformamide

* 大阪府立大学工学部 (〒591 堺市百舌鳥梅町4-804)
College of Eng., Univ. of Osaka Prefecture
4-804, Mozu-Umemachi, Sakai-shi, Osaka 591

部分をガラスで絶縁した白金線($\phi 1\text{mm}$)を用い、また、合金めっきの表面状態の観察には電解研磨した圧延銅板($\phi 11\text{mm}$)を用いた。

合金電着は、直流電源(高砂製作所製 GPO50-2 型)を用い定電流法で行い、回路に電量計(北斗電工製 HF-102型)を接続して電気を測定するとともに、電位差計(日亜計器製 NP-PM-1型)を用い、飽和甘こう電極(SCE)を照合電極として陰極電位を測定した。また、ポテンショスタット(日亜計器製 NPG-1000 型)を用い、カソード分極曲線の測定を行った。電解は静止状態で行った。

Fig. 1 Effect of current density on the electro-deposition of Fe-Cr alloys (pH 2, 30°C).

Bath ; Curve A : 0.5M FeCl_2 + 0.3M CrCl_3
 Curve B : 0.3M FeCl_2 + 0.5M CrCl_3
 Curve C : 0.2M FeCl_2 + 0.6M CrCl_3

Fig. 2 Relationship between Cr content in alloy deposits and in baths in the electro-deposition of Fe-Cr alloys (pH 2, 30°C).

2-3 合金組成及び陰極電流効率

白金陰極に、一定電気量(50~90C $\cdot\text{cm}^{-2}$)で電着した Fe-Cr 合金を 12N HCl に溶解したのち、溶液をアルカリ性にして $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿を分離し、 CrO_4^{2-} イオンの吸収スペクトル(375nm)を測定して Cr を定量した。Fe は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿を再溶解したのち EDTA 滴定法により定量し、合金組成を求めた。合金組成、電解の電気量ならびに Fe^{2+} 及び Cr^{3+} イオンの電気化学当量から陰極電流効率を求めた。

3. 結果及び考察

3-1 合金組成及び陰極電流効率

図 1 に、Fe/Cr モル比が異なる浴から電着した Fe-Cr 合金の組成及び電流効率に及ぼす電流密度の影響を示した。Fe-Cr 合金は、約 $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上の電流密度で電着し、電流密度が増すとともに Fe 次いで Cr の電流効率が增大し、ともに最大値を経て減少した。Cr の電流効率の最大値は、常に Fe より高電流密度側に現れ、 Cr^{3+} イオン濃度が低い浴ほど高電流密度側に移行する傾向が認められた。また、浴中の Fe^{2+} 及び Cr^{3+} イオン濃度が増すとともに、それぞれ、Fe 及び Cr の電流効率が增大するが、約 $120\sim 150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下の電流密度では、いずれの浴においても Cr の電流効率は Fe より低くなり、合金としての電流効率は Cr^{3+} イオン濃度が高い浴ほど低くなる。一方、合金めっきの Fe 及び Cr の含有率は、電流密度ならびに浴組成に対するそれぞれの

Fig. 3 Effect of pH on the electrodeposition of Fe-Cr alloy.

(Current density ; $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 30°C)
 Bath ; 0.3M FeCl_2 + 0.5M CrCl_3

金属の電流効率の変化に対応していることが認められる。

次に、Fe/Cr モル比の異なる各種の浴について、30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ から 700 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流密度で電着した合金めっきの Cr 含有率とめっき浴の Cr 含有率との関係を、図 2 に示した。合金めっきの Cr 含有率は、常にめっき浴の Cr 含有率より低くなり電流密度が増すとともに合金組成が浴組成に接近する傾向が認められた。以上の結果、合金めっきの Cr 含有率は電流密度ならびに浴中の Cr^{3+} イオン濃度が増すとともに増大し、めっき皮膜の外観も Fe 含有率が高い場合の黒灰色から Cr 含有量の増加につれて灰白色へと変化することがわかった。

図 3 に、Fe/Cr モル比 0.3/0.5 の浴における合金組成及び電流効率と浴の pH との関係を示した。pH 1~2.5 の範囲では、Fe 及び Cr の電流効率の大きな変化は認められず、Cr 含有率約 20% の平滑な合金めっきが得られた。pH が 1 以下になると、水素発生速度が増大するため Fe 及び Cr の電流効率が急激に低下し、Fe 含有率の高いめっきが得られた。一方、pH が 2.5 以上になると、Fe 及び Cr の電流効率が徐々に低下し、pH 3.5 以上でめっき表面は灰色を帯び、もろく、密着性の悪いめっき皮膜が生じた。

図 4 に、Fe/Cr モル比 0.3/0.5 の浴における合金組成及び電流効率と浴温との関係を示した。Fe の電流効率は浴温が 5°C 以上で増大し 50~60°C 以上で減少したが、Cr の電流効率は浴温の上昇により常に減少した。Fe の

電流効率が高温で減少するのは、水素発生速度が大きくなるためと考えられる。一方、Cr は H_2 より約 700 mV, Fe より約 150 mV 卑な析出電位をもち(図 5), Fe より高電流密度領域で析出するので(図 1), 浴温が上昇した場合、 H_2 及び Fe の析出速度は常に Cr より大きくなり Cr の電流効率は増大しないと思われる。浴温が約 20°C 以下では Cr 含有率 35% 以上の Fe-Cr 合金めっきが得られたが、もろく、灰色の無光沢めっきであった。一方、浴温 20~50°C では平滑で灰白色の光沢ないし半光沢のめっきが得られたが、約 50°C 以上では Fe 含有率が 80% を越え、このようなめっき皮膜は空気中で赤さびが生じやすいことがわかった。

3-2 カソード分極特性

図 5 に、Fe-Cr, Fe 及び Cr めっき浴ならびに Fe^{2+} 及び Cr^{3+} イオンを含まない DMF 水溶液の白金電極上での定電位カソード分極曲線(a~d)ならびに電流効率から求めた Fe 及び Cr 電着の分担電流(e 及び f)を示した。

Fe-Cr めっき浴の分極曲線(a)には、 E_1 (-0.25V), E_2 (-0.7V), E_3 (-0.85V) 及び E_4 (-1.25V) で電流上昇の停滞ともなう形状の変化が認められる。Fe-Cr 合金は、Cr の分担電流(i_{Cr} , 曲線 f)が立ち上がる約 -0.9V で電着しはじめ(Cr 含有率約 1%), また、 i_{Cr} は

Fig. 4 Effect of temperature on the electro-deposition of Fe-Cr alloy (Current density; 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pH 2).

Bath; 0.3M FeCl_2 +0.5M CrCl_3

Fig. 5 Cathodic polarization curves obtained on Pt electrode in various electrolytes (pH 2, 30°C).

Curve a~d; Total current (i_{Total})

a: 0.4M FeCl_2 +0.4M CrCl_3 , b: DMF solution only, c: 0.4M FeCl_2 , d: 0.4M CrCl_3

Curve e and f; Partial current of iron and chromium deposition (i_{Fe} and i_{Cr}) in the same electrolyte as curve a

Fe 電着の分担電流 i_{Fe} (曲線 e) より卑な電位で上昇することが認められた。曲線 a のカソード電流が E_1 から立ち上がるとともに白金電極から水素が発生した。水素ガスは、 E_1 - E_2 の電位領域では電極表面に付着しているが、電位が E_2 より卑になるとともに脱離しカソード電流の急激な上昇が認められた。このような白金電極上での水素の発生状態の変化に伴う E_2 での分極曲線の変化は、金属イオンを含まない DMF 水溶液においても認められた (曲線 b)。また、曲線 a の E_1 - E_2 の電位領域では金属の電着は認められないことから、 E_2 における分極曲線の形状の変化は白金電極上での水素の発生反応に関連するものと考えられる。

曲線 a の E_3 の電位は、Fe めっき浴の分極曲線 (c) において電流の極小が現れる電位 ($-0.9V$) 及び合金電着における i_{Fe} (曲線 e) が上昇する電位 (約 $-0.8V$) とほぼ一致することから、 E_3 では、Fe の電析速度が大きくなるとともに水素発生が抑制され、全電流の極小が現れたものと考えられる。また、曲線 a の E_4 におけるカソード電流は、この電位での Fe めっき浴のカソード電流 (曲線 c) と合金電着における i_{Cr} (曲線 f) との和にほぼ等しいことから、 E_4 より卑な電位での電流の立ち上がりは、Cr の電析速度が大きくなることによって

現れたものと考えられる。

一方、Cr めっき浴のカソード分極曲線 (d) には、 E_5 (約 $-0.6 \sim -0.7V$) 及び E_6 (約 $-1.15V$) で電流上昇の停滞が認められる。 E_5 より貴な電位での電流は、白金上での水素発生電流と考えられるが、 E_5 より卑な電位での電流は金属イオンを含まない浴の電流 (曲線 b) と比べるとかなり大きい。Cr の電着は、約 $-0.9V$ より貴な電位では起こらないこと及び Cr^{3+}/Cr^{2+} 系の標準電位が $-0.686V$ (vs. SCE) であることから⁷⁾、 E_5 より卑な電位では白金上で水素発生とともに Cr^{3+} イオンの Cr^{2+} イオンへの還元が起こるものと考えられる。また、曲線 d の E_6 における電流は、この電位での水素発生電流 (曲線 b) と i_{Cr} との和にほぼ等しいことから、 E_6 より卑な電位での電流の立ち上がりは、Cr の電析速度が大きくなることによって現れたものと考えられる。

次に、図 6 に、Fe/Cr モル比の異なる浴のカソード分極曲線について、全電流 (i_{Total}) と、これに対応する Fe 及び Cr の電着の分担電流 (i_{Fe} 及び i_{Cr}) を示した。

i_{Fe} 及び i_{Cr} の値は、それぞれ、 Fe^{2+} 及び Cr^{3+} イオ

Fig. 6 Total- and partial current density vs. potential curves in the electrodeposition of Fe-Cr alloys (pH 2, 30°C).

Bath ; Fig. a : 0.6M $FeCl_2$ + 0.2M $CrCl_3$

Fig. b : 0.5M $FeCl_2$ + 0.3M $CrCl_3$

Fig. c : 0.3M $FeCl_2$ + 0.5M $CrCl_3$

Fig. d : 0.2M $FeCl_2$ + 0.6M $CrCl_3$

Fig. 7 Photomicrographs of Fe-Cr alloy electrodeposits obtained on copper substrate (pH 2, 30°C).

Bath ; 0.3M $FeCl_2$ + 0.5M $CrCl_3$

Current density ; A : 12mA·cm⁻², B : 50mA·cm⁻²,

C : 100mA·cm⁻², D : 250mA·cm⁻²,

E : 500mA·cm⁻²

Quantity of electricity : 30C·cm⁻²

ンの濃度が低い浴ほど小さいことがわかる。また、いずれの浴においても、 i_{Fe} 及び i_{Cr} はそれぞれの金属が電着しはじめると直線的に立ち上がるが、電位が卑に移るとともにその分極曲線は卑な電位側へ曲がる。このような分極曲線の傾きの変化は、 Fe^{2+} 及び Cr^{3+} イオンの拡散のおくれに基づく濃度分極の増大によるものと考えられる。

また、図6において、Fe/Cr モル比0.6/0.2及び0.5/0.3の浴(図a及びb)では全電位領域で i_{Fe} は i_{Cr} より大きい。一方、Fe/Cr モル比0.3/0.5及び0.2/0.6の浴(図c及びd)では卑な電位領域で i_{Cr} が i_{Fe} より大きくなることが認められる。合金の電着が起こる約-0.9Vより卑な電位領域の i_{Total} には水素発生電流が含まれているため、浴組成の変化に伴う i_{Total} の大きな変化は現れないが、白金電極上で Cr^{3+} イオンの Cr^{2+} イオンへの還元が起こると考えられる約-0.7Vから-0.8Vの i_{Total} は、 Cr^{3+} イオン濃度が高い浴ほど大きくなる。以上のFe/Cr モル比の変化に伴う i_{Fe} 及び i_{Cr} の変化は、図1及び図2における浴組成ならびに電流密度に対する合金組成の変化に対応し、特に i_{Cr} が i_{Fe} より大きくなる電着条件のもとでCr含有率約15%以上の合金が得られることがわかった。

3-3 表面状態

図7に、電解研磨した銅板上に、Fe/Cr モル比0.3/0.5の浴から種々の電流密度で一定電気量($30C \cdot cm^{-2}$)の電着を行った合金めっき表面の顕微鏡写真を示した。

電流密度 $12mA \cdot cm^{-2}$ では、粒状析出物が独立して成長していることがわかる。 $30 \sim 50mA \cdot cm^{-2}$ までは、合金のCr含有率が低く(3~8%)、めっきは黒灰色、無光沢であるが、電流密度が約 $50mA \cdot cm^{-2} \sim$ 約 $500mA \cdot cm^{-2}$ では、合金のCr含有率が増すとともに外観は灰色、半光沢から灰白色、光沢に変化した。また、硬く、緻密な組織のめっき皮膜が得られた。約 $500mA \cdot cm^{-2}$ 以上では半光沢となり、約 $700mA \cdot cm^{-2}$ 以上では均一なめっきは得られなかった。次に、めっき時間を変えた場合の合金めっきの外観を図8に示した。電流密度 $30mA \cdot cm^{-2}$ では、電着初期(30秒後)には独立した粒状析出物が認められるが、厚さが増すとともに個々の粒子が接し、灰色、無光沢の平滑なめっきが生ずる。一方、 $100mA \cdot cm^{-2}$ では30秒後にクラックの無い光沢めっきとなるが、厚さが増すとクラックが生じた。厚さが約 $20\mu m$ になると平滑なめっき層の上に局部的に大きな半球状のこぶ状析出が起こり、表面は次第に粗く、半光沢になることが認められた。このようなめっき厚さの増大に伴うこぶ状析出は、他の電流密度ならびにFe/Cr モル比の

異なる浴においても認められ、平滑な合金の電着がめっき厚さによって制限されることがわかった。

4. 結 言

$FeCl_2$ 及び $CrCl_3$ ($Fe^{2+} + Cr^{3+} = 0.8M$) を主成分とする40% (v/v) DMF 水溶液からのFe-Cr合金の電着について検討し、次の結果を得た。

(1) Fe-Cr合金の電着において、Crは H_2 及びFeより卑な電位で析出し、合金は約 $10mA \cdot cm^{-2}$ 以上の電流密度で電着する。合金のCr含有率は常にめっき浴中の Cr^{3+} イオン濃度より低く、電流密度が増すとともに合金組成が浴組成に近くなる。

(2) 浴中の Fe^{2+} 及び Cr^{3+} イオン濃度が増すとともに、それぞれ、Fe及びCrの析出速度が大きくなり合金めっきの各成分の含有率が増す。

(3) 約 $5^\circ C$ から約 $60^\circ C$ までの範囲では、浴温が高くなるとともに合金めっきのFe含有率は増大し、一方、Cr含有率は減少する。

(4) 浴のpHが1~2.5の範囲では合金電着の電流効率ならびに合金組成に大きな変化は認められない。

(5) Cr含有率10~60%、厚さ約 $20\mu m$ までのFe-Cr合金めっきは、Fe/Crモル比0.3/0.5~0.2

Fig. 8 Photomicrographs of Fe-Cr alloy electrodeposits obtained on copper substrate (pH 2, $30^\circ C$).

Bath ; 0.3M $FeCl_2$ + 0.5M $CrCl_3$

Deposition time ; A : 30 sec, B : 5 min, C : 30 min

/0.6の浴から, pH 1~2.5, 温度20~40°C, 電流密度50~500mA・cm⁻²の条件で得られる。電流密度ならびにCr³⁺イオン濃度の増加とともに合金のCr含有率が増大し, めっき表面は, Fe含有率の高い場合の灰色, 半光沢から灰白色, 光沢へと変化し, ち密な組織のめっき皮膜となる。
(1977-12-2 受理)

文 献

- 1) A. Brenner ; Electrodeposition of Alloys, Vol. II, p. 110 (1963, Academic Press, New York)
- 2) C. U. Chisholm ; The Electrodeposition of Ternary Iron-Chromium-Nickel Alloys-A Critical Review, Electrodepos. Surface Treat., 1, 367(1972/73)
- 3) R.D. Srivastava, R. C. Mukerjee ; Electrodeposition of Binary Alloys ; An Account of Recent Developments, J. Applied Electrochemistry, 6, 321 (1976)
- 4) J. J. B. Ward, I. R. A. Christie ; The Electrodeposition of Chromium from Trivalent Salts, Trans. Inst. Metal Finishing, 49, 148 (1971)
- 5) 林 忠夫, 西川治良 ; ジメチルホルムアミド浴からのNi-Cr合金メッキ, 本誌 25, 660 (1974)
- 6) C. U. Chisholm, G. Watson ; Factors Affecting Chromium-Nickel Alloys Deposited from a Methanol-Dimethylformamide Bath, Electrodepos. Surface Treat., 2, 381 (1973/74)
- 7) M. Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, p. 256(1966, Pergamon Press, Oxford)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

金属表面技術の進歩とアカデミック研究会に思う

岡 田 秀 彌 (新 日 鐵)

<総 説>

透明導電性膜の作製とその応用

大 本 修 (芝 工 大)

<研 究>

硫酸銅めっき浴からの光沢銅めっきに及ぼす浴組成の影響

小 西 三 郎 (大 阪 工 技)
他 3 名

蒸着中の基板材料の温度上昇

小 坂 雅 夫 (工 学 院 大)

食塩水中におけるチタンすき間の微小 pH ガラス電極による pH 測定

北 村 公 一 (宇 都 宮 大)
他 1 名

二段電解による不透明発色陽極酸化皮膜の生成

島 尻 芳 文 (昭 和 ア ル ミ)

硫酸ニッケル水溶液中でのアルミニウム陽極酸化皮膜のカソード分極特性に及ぼす電解質の影響

佐 藤 敏 彦 (芝 工 大)
他 1 名

<講 義>

電極界面における物質移動
——電流密度と濃度勾配の関係について——

小 島 薫 (茨 城 工 専)
他 1 名