クロム析出過程における素地金属の状態と 陰極皮膜のX線電子分光法による検討

横井 昌幸*・江口晴一郎*・宮城 政和*・小西 三郎*

ESCA Studies on Changes in Cathode Films Formed by Cathodic Polarization in a CrO_3 Solution and Their Nickel Substrate

Masayuki YOKOI*, Seiichiro EGUCHI*, Masakazu MIYAGI* and Saburo KONISHI*

Using X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA), the surface compositions of the nickel substrates and the cathode films formed in chromic acid solutions were examined as functions of the cathode potential. In the potential range more positive than $-0.75\text{V}_{\text{vs. SCE}}$, where cathodic etching of substrate metal takes place, nickel oxide films formed on the substrate were reduced to metallic nickel and the cathode films consisted of a trivalent chromium compound containing bound water. In the range more negative than -0.75V , the substrate was covered with oxidized nickel and the cathode film was analysed to be a trivalent chromium compound equivalent to $\text{CrO}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$. Further, the hexavalent chromium compound was found on top of the cathode films. At the potential where chromium metal deposits, the oxidized nickel layer was again reduced to metallic nickel. Thus, it is likely that the changes in the surface composition of the nickel substrate play an important role in chromium deposition.

1. 緒 言

六価クロムめっき浴中における陰分極電流電位曲線は、浴の pH・触媒の種類あるいはその濃度により複雑な挙動を示すが、これはクロム電着過程で素地金属上に形成される陰極皮膜が電解電位により変化するためと考えられ、その化学的構造あるいは組成が検討されている^{1), 2), 3)}。そして現在では陰極皮膜は水酸基、触媒アニオン(SO_4^{2-} など)と低原子価のクロムのアコ多核錯化合物を主とするものであらうと考えられている。しかしながら皮膜構造の知見に加えて、皮膜下の素地金属の状態変化を知ることともクロム析出機構の解明に際し重要であると考えられる。特に陰極腐食現象あるいはクロム析出電位の素地金属による違いなどの理解に役立つと思われる。そこで ESCA を利用し、素地金属および陰極皮膜の電解電位による状態変化を調べたので報告する。

2. 実験方法

2-1 電解条件

素地金属はワット浴からの電着ニッケルとし、これを

十分水洗して陰極試料とした。電解はポテンシオスタットおよび電位加減装置を用い、所定の電位までゆっくりと($3000\text{s/v} \sim 480\text{s/v}$)、自然電位より掃引し、回路を切った後、陰極試料を取り出し水洗したものを ESCA の試料とした。

電解浴は主に純クロム酸溶液(CrO_3 55g/l)とし、比較のため硫酸添加浴(CrO_3 250g/l, H_2SO_4 2.5g/l)を用いた。浴温はすべて 30°C とし、電解セルはガラス隔膜つきのものを用いた。

2-2 ESCA 測定

ESCA 装置およびデータ処理装置はそれぞれ ES-200 型、DS-100/32 型 (AEI 社製)を用いた。入射 X 線は $\text{AlK}\alpha$ および $\text{MgK}\alpha$ を用い、各元素の光電子スペクトルは装置内に存在する炭化水素化合物の C 1s 電子の結合エネルギー(285.0eV)を基準にして測定した。また測定は $10^{-6} \sim 10^{-7}\text{Torr}$ 、常温で行なった。なお Ar^+ イオンスパッターエッチングは $1\mu\text{A}$, 1kV の条件で行なった。

2-3 クロムおよびニッケル化合物の ESCA スペクトル

陰極皮膜形成過程で反応に関与すると思われる既知の化合物について測定した。表 1 にはクロム化合物の $\text{Cr } 2\text{P } 3/2$ と $\text{O } 1\text{S}$ およびニッケル化合物の $\text{Ni } 2\text{P } 3/2$ と $\text{O } 1\text{S}$ 結合エネルギー値を示した。 $\text{Cr } 2\text{P } 3/2$ については金属クロムでは 574.0eV 、 CrO_3 では 579.8eV であった。参考

* 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 Takaida-Naka, Higashi Osaka-shi, Osaka 577)

のために示した三価クロム化合物では、その構造により結合エネルギー値がそれぞれ少しずつ異なり、特に Cr_2O_3 は他のクロム化合物に比較し小さかった。一部、文献値⁴⁾を引用したが基準エネルギーの取り方が異なるため、絶対値を比較することは困難であった。

3. 結果および考察

3-1 ニッケル素地の状態変化

純クロム酸水溶液中での陰分極電流電位曲線は、図1(1)に示したように -0.45V 付近から立ち上がり、 -0.75V 付近に変曲点 $\left(\frac{d^2i}{dE^2} = 0\right)$ が観察され、この電位付近か

Table 1 Binding energies and binding energy shifts in photoelectron spectroscopy

Compound	Cr2P3/2(eV)	$\Delta\text{Eb}/\text{Cr}(\text{eV})$	OIS(eV)
Cr	574.0	0	
$\text{Cr}(\text{OH})_3$		2.9-3.1*	
Cr_2O_3	576.5	2.5	530.4
$\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	578	4.0	532.5
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	578.8	4.8	532.5
CrO_3	579.8	5.8	530.8
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	579.8	5.8	530.6
	Ni2P3/2	$\Delta\text{Eb}/\text{Ni}$	$(0^{2-})(\text{OH}^-)$
Ni	852.8	0	
NiO	855.6	2.8	529.1*
Ni-O-OH		3.0*	530.3*532.0*
NiSO_4		3.2*	
$\text{Ni}(\text{OH})_2$		3.4-3.7*	530.9*

* literature⁴⁾

Fig. 1 Current-voltage curves measured in (1) CrO_3 (55g/l) and (2) CrO_3 (250g/l) + H_2SO_4 (2.5g/l)

ら水素発生反応が抑制され始める^{3),5)}。図2にはこの溶液中で種々の電解電位で作成した陰極皮膜下のニッケルの ESCA スペクトルを示した。ニッケルのスペクトル (Ni 2P 3/2) は金属性ニッケルを示す主スペクトル (852.8eV) とこれよりも高い結合エネルギー (イオン性ニッケル) のブロードなスペクトルから成っている。 $-0.35\text{V} \sim -0.60\text{V}$ の電位領域では浸せきのそれよりもイオン性ニッケルの割合が低くなっているが、 -0.75V に達すると逆にイオン性ニッケル (856.3eV) の存在が明瞭になっている。 -0.75V より卑な電位ではニッケルのスペクトルは観察されず、皮膜厚さの増加が考えられた。

硫酸添加浴の場合は図1(2)に見られるように -0.4V 付近から電流が立ち上がり振動電流が観察されるが、 -0.7V 付近でこの現象は見られなくなる。この振動現象は硫酸イオンにより陰極皮膜が溶解と生成を繰り返すことによると考えられている³⁾。図3にはニッケル素地のスペクトルを示した。硫酸添加浴でも、純クロム酸溶液の場合と同様の状態変化を示すことがわかる。いずれの溶液でも一定の電位領域で金属性ニッケルが著しく増加したが、特に硫酸添加浴でそれが著しい。井川⁶⁾ は振動電流が見られる電位領域では陰極腐食が起こり、硫酸イオンが多いほどそれが著しいことを報告している。金属性ニッケルが明瞭になる電位領域は陰極腐食が起こる電位領域に対応しており、素地ニッケルが金属性

Fig. 2 Ni 2P3/2 electron spectra of Ni electrode measured (A) before electrolysis, and after electrolysis at potentials (B) -0.35V , (C) -0.6V and (D) -0.75V . The solution used was 55g/l CrO_3

Fig. 3 Ni 2P 3/2 electron spectra of the Ni electrodes obtained after cathodic polarization in $\text{CrO}_3(250\text{g/l}) + \text{H}_2\text{SO}_4(2.5\text{g/l})$ at potentials
A : +1.3V, B : +0.5V (dipping), C : -0.35V, D : -0.7V, E : -0.82V.

Fig. 4 Cr 2P 3/2 and O 1S electron spectra obtained for the cathode films formed on Ni in CrO_3 solution at potentials
A : +0.45V (dipping), B : -0.6V, C : -0.85V and D : -1.05V.

を増す原因が陰極腐食にあると推定される。

また電流電位曲線とスペクトルの変化を比較対照すると、純クロム酸溶液中では電流抑制現象が、硫酸添加浴では振動現象の停止が、イオン性ニッケルの増加と対応していることがわかる。この現象は、皮膜構造の変質および皮膜と素地金属との相互作用が始まることによると考えられる。なおイオン性ニッケルの結合エネルギーは3.5~3.7eVと高く、イオン性が大きいことがわかる。これは表1を参照すると、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ などの陰極腐食生成物ではないかと思われる。

3-2 皮膜中のクロムおよび酸素のスペクトル

図4には純クロム酸溶液中で作成した皮膜中のクロムおよび酸素の電解電位による状態変化の様子を示した。これらのスペクトルにおいて、六価クロム(579.8eV)がある一定の電解電位(-0.75V)より卑な領域で検出された。ここではスペクトルを示さなかったが硫酸添加浴では-0.8Vより卑な電位領域で検出され、これはこれらの電位付近から六価クロムが皮膜として固着し始めることを示している。またこの電位領域は、3-1項で述べたイオン性ニッケルが増加する電位領域に対応している。

Fig. 5 Relationship between cathodic potential and composition of cathodic film.

図5には純クロム酸溶液中で作成した皮膜について、クロムおよび酸素のスペクトル強度比が電解電位により変化する様子を示した。強度比は処理電位の低下とともに徐々に減少し、これは皮膜中の酸素量がクロム量に比

較し少なくなることを示している。また参考のため各元素のスペクトル強度の変化も示した。なおスペクトルの強度には面積を採用した。

クロム酸溶液中における三価クロムはアコ錯体として存在し、この錯体は水素イオン濃度の低下に伴い、プロトシス反応によりヒドロキシ化する。さらにオレシオンを起こし、オキシ化合物に変化することが知られている^{7),8)}。岡田⁹⁾は、陰極皮膜内でこのオキシ化反応が進行し、きわめて架橋度の高いオキシ化合物が形成されることを推定したが、上の結果はこのようなことを示していると思われる。

3-3 陰極皮膜下層の状態

純クロム酸溶液の場合、 -0.75V より卑な電位で処理した試料では皮膜が厚く成長しているため、素地金属の情報が得られないので、 -0.95V にて作成した皮膜についてスパッタリングおよび高温の水酸化ナトリウムによる処理($\text{NaOH } 10\text{mol/l } 90^\circ\text{C}$, 10分間)により皮膜を除去して下層の状態を調べた。

図6にはスパッタリングにより各元素のピーク強度の割合が変化する様子を示した。初期のスパッタリングの過程で酸素の割合が著しく減少し、クロムは逆に増加した。また素地ニッケルの情報も得られ、これは皮膜上の吸着水分子および装置内で付着した炭化水素化合物が除去されたためと思われる。なおスパッター時間が4分間付近の時、クロムと酸素のスペクトル強度比は約1.3となり皮膜中の原子比はほぼ1:3であることが推定された^{注)}。近藤ら¹¹⁾は金属クロム析出時に生成する水和酸

Fig. 6 Depth profile of the composition of cathodic film produced at -0.95V (vs. SCE).

化クロム皮膜の構造を検討し、示性式として $\text{CrO}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ を提案しているが、この結果とよく一致している。さらにスパッタリングの進行に伴い、クロム化合物の割合は減少し、イオン性ニッケルの割合は増加した。一方、素地の金属性ニッケルの割合はほぼ直線的に増加し、皮膜が徐々に削られていることがわかる。

図7にはニッケルのスペクトルを示した。金属性ニッケルとイオン性ニッケルは常に同時に検出され、イオン性ニッケルは素地金属の近傍に存在すると考えられる。イオン性ニッケルの結合エネルギーは金属ニッケルのそれと比較し、約 3.0eV 高く、図2および図3で観察されたイオン性ニッケルより結合エネルギーが小さい。この原因として、イオン性ニッケルの状態が異なること、およびスパッタリングにより還元されることが考えられ

注) スペクトル強度 $I_{Aq,Mg}$ と皮膜中の元素の数密度

n_A との関係式は、 $I_{Aq,Mg} = G_{Aq,Mg} \cdot \rho_{Aq,Mg} \cdot n_A \cdot A_{Aq,Mg} (1 - e^{-t/A_{Aq,Mg}}) e^{-l_c/A_{Aq,Mg}}$ を用いた^{9),10)}。 $I_{Aq,Mg}$: 元素Aの量子状態qの電子のスペクトル強度, Mg はX線源のターゲット材料, $G_{Aq,Mg}$: 試料表面の形状および分析器の明るさ, $\rho_{Aq,Mg}$: 光イオン化断面積, n_A : 元素Aの数密度, $A_{Aq,Mg}$: 測定される電子の脱出深さ, t : 皮膜厚さ, l_c : 汚染層の厚さ。

Fig. 7 Ni $2P_{3/2}$ electron spectra of cathode film etched by Argon ion sputtering for A; 4min. B; 33min and C; 100min, the cathode film being formed at -0.95V .

る。

図8にはクロムおよび酸素のスペクトルを示した。クロムは六価クロム(579.8eV)が除去され、低結合エネルギー側にシフトし、そのエネルギー値は577.2eVであった。一方酸素も同様のシフトをしたが、このスペクトルは530.4eVの結合エネルギーを有するスペクトル成分を含んでいる。これは Cr_2O_3 のそれに等しく、部分的には Cr_2O_3 に相当する化合物が存在すると思われる。

ところで、このような低結合エネルギー側へのシフトは試料を装置内で加熱した場合にも観察されること、および実際にスパッタリングにより結合水が除去されると考えられることから、水分子の除去による結果であると思われる。

ここで注目すべきことは、スパッタリング過程で観察されたクロム化合物のクロムの結合エネルギー(577.2eV)が実際のクロムめっき上のクロム化合物のそれとほぼ等しいことである。たとえば硫酸添加浴(CrO_3 200g/l, H_2SO_4 2.0g/l, 電流密度25A/dm², 浴温50°C, 2分間)で得られたクロムめっきでは、577.2eV、三価のクロムめっき浴では577.0eVであった。これらは Cr_2O_3 のクロムの結合エネルギー(576.5eV)よりも大きく、したがって、 Cr_2O_3 よりもイオン性の高い化合物であると考えられる。

図9にはアルカリ処理により皮膜を除去した場合のクロムとニッケルのスペクトルを示した。クロムについては、-0.96Vで40min電解したものおよび-1.1Vで処理したもので金属クロム(574.0eV)が検出された。ニッケルについては、金属クロムが析出した試料ではイオン性ニッケルがほとんど観察されず、あたかもニッケルめっき試料をスパッタリングした場合ようになった。一方、金属クロムが検出されない場合(-1.0V)にはイオン性ニッケルの量が著しく増加し、アルカリ処理により素地が酸化されている。これらのことからニッケル素地上に析出した金属クロムはきわめて微量であるが、均一にニッケル表面を覆っていると考えられる。さらに金属クロムが析出し始める直前まで存在したイオン性ニッケルが金属クロムの析出とともに突然消失したが、この原因は明らかでは

Fig. 8 Cr 2P 3/2 and O 1s electron spectra of cathodic film etched for A; 0, B; 33min, C; 100min, the cathode film was formed at -0.95V.

Fig. 9 Ni 2P 3/2 and Cr 2P 3/2 electron spectra of cathodic films immersed in 10N NaOH (90°C, 10min) solution at different potentials. A; -0.96V(40min.) B; -1.0V C; -1.1V

なく、ニッケルイオンはクロムが析出し始めるプロセスにおいてクロムとともに金属ニッケルに還元され、クロム析出に対して重要な役割を果たしている可能性がある。

4. 結 論

陰極皮膜下の金属の状態および皮膜を ESCA により検討したが、その結果、純クロム酸溶液中では電流が抑制され始めるまでの領域で、硫酸添加浴では振動電流が停止するまでの電位領域で、素地表面のニッケルはイオン性を失い金属性を帯びた。これらの現象が見られる電位領域が陰極腐食の起こる電位領域に一致するため、この原因は陰極腐食と密接な関連があると思われる。

この領域よりも卑な電位では皮膜下層にイオン性ニッケルが存在し、これは陰極腐食生成物が皮膜の素地に近い側でクロム化合物中に取り込まれたものであると考えられる。また皮膜は部分的に Cr_2O_3 に相当する化合物を含んでいるにしても、それよりもよりイオン性の高いクロム化合物であることが考えられた。さらに皮膜下層のニッケルイオンは金属クロムの析出とともに消失し、クロム析出の過程で何らかの役割を果たしているのではないかと考えられた。

末尾であるが、本研究は(財)自転車産業振興技術研究所より委託された研究の一部を含み、便宜を図られた磯村光男氏に厚く御礼申し上げる。

(昭和53年11月、本協会第58回学術講演会にて発表)

(1979—10—15 受理)

本論文中の非 S I 単位の S I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位による値
圧 力	Torr	1Torr=101325/760 Pa
電流密度	A/dm ²	1A/dm ² =100A/m ²

文 献

- 1) 永山政一，泉谷雅清；錯塩化学的にみたクロムめっき反応の機構，金表誌，**21**，505 (1970)
- 2) 木村肇；クロム電着機構に関する研究，大阪府大学位論文 (1971)
- 3) 岡田秀弥；クロム電着機構に関する研究，北大学位論文 (1962)
- 4) 金野英隆；表面分析のための XPS における化学シフトデータ，金表誌，**29**，425 (1978)
- 5) 泉谷雅清，永山政一；硫酸を含むクロム酸溶液中における鉄の分極特性，金表誌，**25**，119 (1974)
- 6) 井川進；各種素地金属のクロムめっき浴中での陰極腐食，金表誌，**20**，553 (1969)
- 7) M.R. Holmes, G.R. Sherwood & S.M. Sokolski ; Chemistry of Low Valence Chromium Compounds as Related to Reproducibility in Plating Baths, Metal Finishing, **65**, 83 (1967)
- 8) 川村亮；クロムなめしと鞣液の挙動，電気化学，**32**，574 (1964)
- 9) A.W. Czanderna ; Methods of Surface Analysis vol. 1, p. 110, (1975, Elsevier)
- 10) K. Asami and K. Hashimoto ; Corros. Sci., **17**，559 (1977)
- 11) 近藤嘉一，松林宏；クロム酸溶液の電解還元で生成する水和酸化物の構造について，金表誌，**28**，223 (1977)

(*359ページより文献つづく)

- 29) J.A. Slane, S.P. Clough and J.K. Nappier ; Characterization of the Surface of Good and Poor Paintably Colled Rolled Steel, Met. Trans., **9A**, Dec, 1839 (1978)
- 30) S.P. Clough, U.C. Johnson ; Corrosion Resistance of Painted Auto Body Steel, the PHI Interface, **2** (4) 3 (1979)
- 31) 前田重義，鈴木堅市，林知彦；未発表
- 32) 前田重義，朝野秀次郎；リン酸塩処理後電着塗装した鋼板の耐食性に対する原板の製造条件の影響，鉄と鋼，**63** (2) 321 (1977)
- 33) L.J. Brown, Silicates as Cleaners in the Production of Tinplate, Plating, Feb., 225 (1966)
- 34) 野村義一郎，荒瀬健一，佐藤台三；連続鋳造材より

製造したブリキのテンパーカラーについて，鉄と鋼，**63**，873 (1977)

- 35) 蛇目達志，原富啓，松島敏，高野宏，神原繁雄；連鋳材の鋼成分とぶりきの耐食性について，鉄と鋼，**66**，(2) A85 (1980)
- 36) 盛山博一，吉岡治，河村宏明，西條謹二，乾恒夫，筒井信行；箱型焼鈍した連続鋳造ぶりきの耐食性について，鉄と鋼，**66** (2) A89 (1980)
- 37) 望月一雄，番典二，原田俟一；ぶりきの耐食性におよぼすキルド鋼組成の影響，鉄と鋼，**66** (2) A93 (1980)
- 38) 小西元幸，小原隆史，橋本弘，田中智夫；冷延鋼板のはんだ濡れ性に及ぼす表面組成の影響，鉄と鋼，**65** S938 (1979)