太陽熱選択吸収用黒色 Cr-Co 合金めっき

生駒 宗久*， 福本 幸男*， 林 忠夫*

Solar Selective Black Cr-Co Alloy Coatings

Munehisa IKOMA*, Yukio FUKUMOTO*, Tadao HAYASHI*

Solar selective black Cr-Co alloy coatings have been prepared from the tri-valent chromium-formate/acetate or -oxalate baths containing a small amount of cobalt chloride. The black Cr-Co alloy coating electrodeposited with a plating time of about 1 min and at current densities from 15 to 50 Adm⁻² from the formate bath and that obtained at current densities from 30 to 50 Adm⁻² from the oxalate bath have a solar absorptance of 0.92-0.96 and thermal emittance of 0.10. The alloy coatings thus prepared also have excellent thermal stability. ESCA study reveals that the Cr and Co in the alloy coatings exist as oxides. The bath composition, especially its Co content, seems to affect the composition, thickness and therefore the optical characteristics of the alloy coatings.

1. 緒 言

金属表面上への黒色皮膜の作製は主に装飾の目的で行われてきたが、今日では、集熱板に用いる太陽熱選択吸収皮膜としての利用が注目されている。太陽熱選択吸収皮膜としてはすでに、黒色ニッケル、黒色クロム、合金めっき、亜鉛めっきの黒色クロメート処理、無電解法による黒色ニッケルめっきなど多くの黒色皮膜について検討されているが、光学特性ならびに耐食性などの点から黒色クロムめっきが最も適している。

クロム酸浴から得られる黒色クロムめっき皮膜は中間皮膜としてニッケルを使用した場合、吸収率>0.95、放射率<0.25 (300℃)で、皮膜厚さは約1800Åが適当であることが報告されている¹⁾。太陽熱選択吸収皮膜として黒色クロムめっきは特性が優れているが、このような黒色クロムめっき浴は通常クロム酸を主成分とするもの

で、6価クロムが公害対策上問題となる。

最近、石浜ら²⁾はギ酸ナトリウム-グリシンを主成分とする3価クロム浴にコバルト塩を添加することにより光学特性の優れた黒色 Cr-Co 合金皮膜が得られることを報告した。

各種の3価クロム浴を検討した結果、ギ酸ナトリウム-酢酸ナトリウムあるいはシュウ酸ナトリウムを含む3価クロム浴にコバルト塩を添加することにより、黒色 Cr-Co 合金皮膜が得られることがわかったので、本研究では、この2種類の浴の組成、電解条件と皮膜の組成、光学特性ならびに耐熱性の関連性を調べ、太陽熱選択吸収皮膜としての可能性を検討した。また、ESCAにより黒色皮膜中のクロムおよびコバルトの状態分析を行った。

2. 実験方法

本実験に用いた黒色めっき浴の組成を表1に示した。浴Aは建浴後2日間、浴Bは30℃で20時間熟成したものを使用した。試薬は市販特級品を用いた。浴Aからのめっきでは表面積36cm²の銅板上に半光沢ニッケルめっきしたものを、浴Bの場合は表面積9cm²の銅板上にワットニッケルめっきしたものを陰極として使用した。陽極には炭素板を用いた。合金組成は、白金陰極上に一定電気量により電着した合金皮膜を12M HClに溶解し、原子吸光法により成分を分析して求めた。

可視域での単色光反射率は、積分球反射装置を取り付けた自記分光光度計(日立EPS-3T)によりMgOを基準として測定した。赤外域での単色光反射率は、RF-1型反射測定装置を取り付けた赤外分光光度計(日本分光IRA-1)により測定した。吸収率αおよび放射率εの

Table 1 Composition of black Cr-Co alloy baths.

Composition	Bath A	Bath B
CrCl ₃ ·6H ₂ O	0.4M	0.2M
HCOONa	1 M	—
CH ₃ COONa	0.3M	—
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	—	0.4M
H ₃ BO ₃	—	0.5M
NH ₄ Cl	2 M	1.5M
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0—10g dm ⁻³	0—4g dm ⁻³

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

計算は次式にしたがって行なった。

$$\alpha = \int_{0.34}^{2.5} AM2(1-r_{VIS})d\lambda / \int_{0.34}^{2.5} AM2d\lambda$$

$$\varepsilon = \int_{2.5}^{25} BB_{100}(1-r_{IR})d\lambda / \int_{2.5}^{25} BB_{100}d\lambda$$

ここで AM2 は地表上での太陽エネルギー分布曲線, BB₁₀₀ は 100°C の黒体放射エネルギー分布曲線, r_{VIS} は可視域, r_{IR} は赤外域での単色光反射率。

また, 浴 A からの皮膜の放射率は, A E R D 放射率計(D and S 社)を用いて測定した。

E S C A スペクトルは, 入射 X 線として AlK α を用い, 装置内に存在する炭化水素化合物の C1S 電子の結合エネルギー(285.0eV)を基準にして求めた。測定は 10^{-8} ~ 10^{-7} Torr, 常温で行なった。E C S A およびデータ処理装置は, それぞれ E S-200 型, D S-100/32 型(ともに A E I 社)を用いた。

3. 結果と考察

3-1 光学特性に及ぼす浴中の Co 塩濃度の影響

図 1 には, Cr-Co 合金めっき皮膜の光学特性に及ぼす浴中の Co 塩濃度の影響を示した。浴 A から得られた Cr-Co 合金皮膜の吸収率は Co 塩濃度 1gdm⁻³ で最大値 0.96 を示し, 放射率は Co 塩濃度 3gdm⁻³ で最大値 0.35 を示した。浴 B の皮膜についても同様の傾向が認められた。浴中の Co 塩濃度の増大とともに皮膜中の Cr 含有率は減少し, 一方, Co 含有率は増大した。また, 皮膜中の Cr と Co の含有率の和は 100% にならなかった(図 1)。黒色 Cr-Co 合金皮膜中には黒色 Cr^{1), 2), 4)} と黒色 Co³⁾ の場合と同様に, Cr や Co 以外に酸素が存在すると考えられるが, これについては皮膜の E S C A による検討の項で述べる。

浴 A に Co 塩を 1gdm⁻³ 加えた浴から得られた黒色 Cr-Co 合金皮膜の重量は 7.2mgdm⁻² (吸収率 0.96, 放射率 0.15) となり, その厚さを計算により求めた結果, 約 1200Å と推定される(図 1)。また, 図 1 に見られる放

Fig. 2 Effect of current density on optical properties of the Cr-Co alloy deposits.

射率の増大は, 皮膜厚さの増加によるものと思われる。

3-2 電流密度の影響

黒色 Cr-Co 合金めっき皮膜の光学特性に及ぼす電流密度の影響を図 2 に示した。浴 A-1 (注 1) では 15~50Adm⁻² の電流密度範囲で均一な黒色皮膜が得られ, 吸収率は 0.95~0.96 と一定であった。また, 浴 B-1 では 30~50 Adm⁻² の電流密度範囲で均一な黒色皮膜が得られた。また, めっき皮膜の厚さを支配する電気量を一定 (50 Amindm⁻²) にした場合, 放射率は電流密度によって影響されずほぼ一定となることがわかった。

図 3 には, 合金組成と電流密度の関係を示した。黒色

Fig. 1 Effect of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentration on optical properties, composition and weight of alloys.

●; Bath A (pH 3, 30°C, 20Adm⁻², 2min)
▲; Bath B (pH 1, 30°C, 40Adm⁻², 2min)

Fig. 3 Effect of current density on the composition of Cr-Co alloy deposits

—; Bath A-1 (pH 3, 30°C)
---; Bath B-1 (pH 1, 30°C)

注 1) A-1 における数字 1 はめっき浴中の Co 塩濃度 (gdm⁻³) を示す。

皮膜が得られる電流密度範囲で、Cr と Co 含有率の和はほぼ一定で、浴A-1は浴B-1に比べCr含有率が高い皮膜を与える。これは、Crと有機酸塩の錯体の安定度の差によるものと思われる。以上の結果より、光学特性の優れた黒色Cr-Co合金皮膜を得るための最適電流密度範囲は、浴Aでは15~50Adm⁻²、浴Bでは30~50Adm⁻²であることがわかった。

3-3 めっき時間の影響

黒色Cr-Co合金皮膜の光学特性とめっき時間の関係を図4に示した。浴A-1ではめっき時間1.5minで吸収率は0.96となり、浴B-1では1.25minで吸収率は0.92~0.93となった。一方、放射率はめっき時間の増加、すなわち、皮膜厚さの増大により上昇した。めっき浴中のCo塩濃度が高いほど短いめっき時間で最高の吸収率に達し放射率の立ち上がりははやくなった。これは浴中のCo

Fig. 4 Solar absorbance and thermal emittance of black Cr-Co alloy deposits as a function of plating time.

Fig. 5 Characteristics of black Cr-Co alloy deposits. $\eta(T) = \alpha - \epsilon(T) \sigma T^4 / S$ $T = 373K$

塩濃度が高いほど陰極電流効率が向上することによるものと考えられる。最適めっき時間は、吸収率が最大で放射率ができるだけ低い値になる組み合わせによって決定される¹⁾。したがって、浴A-1では1.5min、浴B-1では1.25minとなる。

図5には、浴B-1から得られた黒色Cr-Co合金皮膜の特性を示した。皮膜の特性は吸収率 α 、放射率 ϵ 、両者の比 α/ϵ および変換効率 η で評価し、分光放射率曲線の値が0.5となる波長 λ_B に対してプロットした。 η は次の式⁶⁾から求めた。

$$\eta(T) = \alpha - \epsilon(T) \cdot \frac{\sigma T^4}{S}$$

ここで σ はステファン-ボルツマン定数、 S は太陽定数930Wm⁻²、 T は集熱器の作業温度、ここでは373K。

波長 λ_B が増すとともに吸収率は急激に増大したのち一定となり、放射率はほぼ直線的に増大した。したがって、吸収率と放射率の比は λ_B の増大に伴って減少する。変換効率は極大値を持つ曲線となり、 λ_B が3 μ m付近で最大値80%を示した。吸収率と放射率の比 α/ϵ と変換効率とは最大になる波長 λ_B が異なり、集熱器の作業温度が100°Cの場合、 α/ϵ が最大となる皮膜ではなく、変換効率 η が最大となる黒色皮膜を用いる必要があるものと考えられる。

3-4 ESCA による皮膜の検討

図6に黒色Cr-Co合金皮膜中のCoの光電子スペクトル(Co2P_{3/2})を示した。浴A-1、A-10およびB-1から得られた黒色皮膜には、イオン性Coの主スペクトルと金属性Coのスペクトル(777.8eV)が認められた。図6

Fig. 6 Co2P_{3/2} electron spectra of the Cr-Co alloy deposits.

に示したように黒色酸化コバルト (Co_3O_4 , 約 10% CoO) のスペクトルにはサテライトピークがないが、浴 A-1 および A-10 から得られた黒色皮膜は、イオン性 Co より約 5.5 eV 高い結合エネルギーをもつサテライトピークを示した。浴 B-1 から得られた黒色皮膜のスペクトルには明白なサテライトピークが現われなかった。

Co^{2+} と Co^{3+} 化合物の結合エネルギーはほぼ同じ値を示し、結合エネルギーだけで Co 化合物の酸化状態を決定するのは困難である⁷⁾。また、Co 化合物の化学シフトからも Ni 化合物の場合⁸⁾と同様、結合状態を決定できないが、しかし、黒色 Cr-Co 合金皮膜中の Co は、おそらく 2 価の酸化物の状態で存在しているものと考えられる。また、浴 A-1 および A-10 から得られた黒色皮膜中の Co 酸化物と金属性 Co の強度比は、それぞれ 2.6 および 2.0 であることから、浴中の Co 塩濃度が増すほど金属性 Co が析出しやすくなり、皮膜の吸収率および放射率を低下させるものと推論できる (図 1 参照)。

図 7 には、黒色 Cr-Co 合金皮膜中の Cr の光電子スペクトル ($\text{Cr}2\text{P}_{3/2}$) を示した。浴 A-1 および A-10 から得られた皮膜中の Cr のスペクトルには金属性 Cr のピーク (574.0 eV) が認められるが、浴 B-1 から得られた皮膜には金属性 Cr のスペクトルは認められなかった。また、皮膜中の Cr の主スペクトルの結合エネルギーは 577.2 eV である。横井ら⁹⁾によるとクロム酸-硫酸浴からの Cr 析出の過程で生ずるクロメート皮膜では 577.2 eV、3 価の Cr めっき浴からの皮膜では 577.0 eV の結合エネルギーが報告されている。したがって、黒色 Cr-Co 合金皮膜

中の Cr はクロメート皮膜中の Cr と同じ状態で存在すると考えられ、その結合エネルギーが Cr_2O_3 の Cr の結合エネルギー (576.5 eV) よりも大きいことから、 Cr_2O_3 よりもイオン性の高い化合物であると推定される。

図 8 と図 9 には、黒色皮膜中の酸素 (O1S) と炭素 (C1S) の光電子スペクトルを示した。酸素のスペクトルはオレージョンの主スペクトル (531.6 eV) とオキシレージョンのスペクトル (529.4 eV) から成ることがわかっ

Fig. 7 $\text{Cr}2\text{P}_{3/2}$ electron spectra of the Cr-Co alloy deposits.

Fig. 8 O1S electron spectra of the Cr-Co alloy deposits.

Fig. 9 C1S electron spectra of the Cr-Co alloy deposits.

Fig. 10 Influence of heating on solar absorbance and thermal emittance of the Cr-Co alloy deposits.

— ; As deposited

--- ; After heat-treatment (200°C, 5h in air)

Fig. 11 Influence of heating time on solar absorbance and thermal emittance of the Cr-Co alloy deposits (150°C, in air).

た。また、炭素のスペクトルは $[-\text{COO}-]$ に相当するスペクトル (288.9eV) から成り、浴 A-10 から得られた皮膜中には $[-\text{CO}-]$ のスペクトル (286.6eV) も認められた。これらのことは、Cr および Co と有機酸塩の錯体が電解中に解離せずに陰極に共析したと考えると説明できる。

3-5 黒色 Cr-Co 合金皮膜の耐熱性

平板集熱器の場合の空だきを考慮すると、皮膜の耐熱性は 200°C 以上で検討する必要がある。また、集熱器の作業温度で長時間安定であることも必要である。

浴 A から得られた黒色皮膜の耐熱試験の結果を図 10 に示した。耐熱試験は、空气中、200°C で 5h 行なった。Co 塩を 3gdm^{-3} 以上含む浴から得られた黒色皮膜の吸

収率は上記耐熱試験で 0.93~0.94 に増大した。一方、Co 塩濃度が 3gdm^{-3} 以下の浴から得られた黒色皮膜の放射率は減少した。また、Co 塩濃度が 3gdm^{-3} の浴から得られた黒色皮膜 (めっき時間 45s) を、空气中、350°C で 5h 加熱した結果、吸収率は 0.85、放射率は 0.07 となった。

図 11 には、黒色皮膜を空气中、150°C で長時間加熱した結果を示した。浴 A-3 では、めっき時間 45s で得られた皮膜の吸収率および放射率が 52h 加熱後、それぞれ 0.94 および 0.08 となり、光学特性は向上した。浴 B-1 から得られた皮膜も 40h 加熱後、吸収率が向上し、これらの黒色皮膜は熱安定性にもすぐれていることがわかった。

4. 結 言

太陽熱選択吸収皮膜の開発を目的として、3 価 Cr 浴を用い Cr-Co 合金電着を行い、次の結果が得られた。

- (1) 有機酸塩として 1M ギ酸ナトリウム-0.3M 酢酸ナトリウムあるいは 0.4M シュウ酸アンモニウムを含む 3 価 Cr 浴に Co 塩を添加することにより、光学特性の優れた黒色 Cr-Co 合金皮膜が得られた。
- (2) Cr-Co 合金皮膜の吸収率および放射率は、3 価 Cr 浴中の Co 塩濃度によって影響され、吸収率は Co 塩 1gdm^{-3} で、放射率は Co 塩 3gdm^{-3} で最大値を示すことがわかった。
- (3) ギ酸塩浴 (A-1) から適当な電解条件を選ぶことにより、吸収率 0.95~0.96、放射率 0.10 の光学特性をもつ皮膜が得られた。またシュウ酸アンモニウム添加浴 B-1 からは吸収率 0.92~0.93、放射率 0.10 (100°C) の光学特性をもつ皮膜が得られた。
- (4) 黒色皮膜中の Cr および Co は大部分酸化物の状態で存在し、Cr は Cr_2O_3 よりイオン性の高い化合物として、また、Co はおそらく 2 価の酸化物として存在するものと考えられる。また、浴 A から得られた皮膜中には金属状態の Cr および Co が含まれているが、浴 B からのものは金属状態の Cr を含んでいないことがわかった。
- (5) 浴 A-3 および浴 B-1 から得られた黒色 Cr-Co 合金皮膜は優れた耐熱性を示し、太陽熱選択吸収皮膜として利用できるものと思われる。

(1982-7-22 受理)

文 献

- 1) R.R. Sowell, D.M. Mattox; Optical Properties and Composition of Electroplated Black Chrome, *Plating and Surface Finishing*, **65**, [1], 50 (1978)
- 2) A. Ishihama, T. Hayashi; Electrodeposition of Black Chromium-Cobalt Alloys from Trivalent Chromium Baths, *Bull. Univ. Osaka Pref. Ser. A*,

- 29, [1], 33, (1980)
- 3) A. Ignatiev, P.O'Neill, G. Zajac; The Surface Microstructure Optical Properties Relationship in Solar Absorbers: Black Chrome, *Solar Energy Materials*, **1**, 69 (1979)
- 4) C.M. Lampert, J. Washburn; Microstructure of a Black Chrome Solar Selective Absorber, *ibid.*, **1**, 81 (1979)
- 5) G. Gerlagh, J. Melse, J. Van Ruler; Black Cobalt as Selective Black Coating for Solar Collectors, *Proc. 10th World Congress on Metal Finishing*, p. 187 (1980) Kyoto
- 6) K. Gindele, M. Köhl, M. Mast; Messtechnische Charakterisierung und Optimierung von Selektiven Solarabsorberschichten, *Metalloberfläche*, **34**, 516 (1980)
- 7) Y. Okamoto, H. Nakano, T. Imanaka, S. Teranishi; X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Catalysts-Supported Cobalt Catalysts, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1163 (1975)
- 8) L.J. Matienzo, L.I. Yin, S.O. Grim, W.E. Swartz, Jr.; X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Nickel Compounds, *Inorg. Chem.*, **12**, 2762 (1973)
- 9) 横井昌幸, 江口晴一郎, 宮城政和, 小西三郎; 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, *金表誌*, **31**, 365 (1980)

Etching Compositions and Processes, Chemical Technology Review No. 210, Edited by M.J. Collie. Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A. (1982)

本書は1976年1月から1982年2月までの5カ年間に米国で公開された関連特許文献に基づいた技術情報の解説書である。300頁に亘って収められている主な項目は下記のようなものであるが、その内容には半導体工業の分野での応用に関するものが多いのは、当然とはいえ注目される。したがってエッチングの対象となる素材も、金属、合金類はもちろん、シリコンをはじめ酸化物などを含む半導体物質から有機物に至るまで、多種多様である。またその方法も、プラズマ法やイオン法などが登場し、これまでの液相法中心のエッチングから、気相法を含めた

多彩な手法が試みられつつあり、最近のエッチングの発展を知る上に参考になろう。なお本書は次の項目から成っている。

1) 金属、合金および金属酸化物のエッチング、2) シリコン含有物質のエッチング、3) 周期律Ⅲ—Ⅳグループの物質のエッチング、4) ポリマーのエッチング、5) クリーニングおよびストリッピングの組成と操作、6) ケミカルポリッシングおよびブライティング、7) 再生、活性化および回収。

(東京工業大学佐治 孝)