3価クロムめっき浴からのCr-P-C合金めっき

中出卓男*, 佐藤幸弘*, 森河 務*, 横井昌幸*

Electrodeposition of Cr-P-C Alloy Film from Trivalent Chromium Bath

Takuo NAKADE*, Yukihiro SATO*, Tsutomu MORIKAWA* and Masayuki YOKOI*

Electrodeposition of Cr-P-C alloy film from a trivalent chromium bath containing CrCl_3 , glycine, hypophosphite, and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as main components was studied using a double compartment cell separated by a cation exchange membrane. Bright Cr-P-C films with a maximum deposition current efficiency of 10% were obtained from a pH 1.0 bath at a current density of $16\text{A}/\text{dm}^2$. P content in the film increased to 20at% with increasing hypophosphite concentration in the bath, while C content was about 2at% throughout our plating conditions. X-ray diffraction showed that the as-deposited film was amorphous and crystallized in heat treatment exceeding 600°C , raising film hardness from 500HV to 1500HV.

Key Words: Cr-P-C Alloy, Cation Exchange Membrane, Amorphous, Trivalent Chromium Bath

1. はじめに

クロムめっきは、耐食性、耐摩耗性、耐指紋性などに優れており各種ロール、装飾めっきの仕上げめっきなどとして工業的に広く用いられている。めっき浴の主成分が6価クロムであり、またクロム酸ミストを避けられないため、代替クロムめっきとして毒性の低い3価クロムめっき浴からのめっきやNi-W合金めっきなどが試みられている^{1)~3)}。

非晶質合金は、その均一な組成と構造のために局部腐食に対して優れた耐食性を有しており、特にクロム系合金は、リンおよび炭素の添加によって自己不動態化が促進され高耐食性を発揮する⁴⁾。湿式めっき法による非晶質Cr-C合金めっきは、シュウ酸あるいはギ酸の3価クロム錯体を含む6価クロムめっき浴から得られ、耐塩酸性が向上することが報告されているが¹⁾、めっき浴が不安定で寿命が短いなどの工業化に際しての問題を抱えている。近年、リンおよび炭素を含むクロムめっきが3価クロムめっき浴から可能であることが報告された^{5), 6)}。しかし、めっき浴の主成分である3価クロム、次亜リン酸塩、および有機酸のアノードでの酸化分解については、考慮していないなどその詳細は未解明である。

これまで著者らは、カチオン交換膜を備えた電解セルを用いて、2価クロムめっき浴からのCr-P-C合金めっきが可能であることを報告した⁷⁾。得られためっき皮膜は、従来のクロムめっきに比べて耐塩酸性に優れていたが、その析出電流効率は1%程度にすぎず、まためっき

皮膜は厚さが $1\mu\text{m}$ 以上のものは得られなかった。グリシンを錯化剤とする3価クロム浴においては、比較的高い析出電流効率でクロムめっきが得られている^{1), 8)}。そこで、グリシンを錯化剤とする3価クロム浴を基本浴とし、P供給源として次亜リン酸ナトリウムを添加した浴からのCr-P-C合金めっき皮膜について検討した。ここでは、めっき皮膜のP含有率と析出電流効率に及ぼす浴pH、めっき電流密度、次亜リン酸ナトリウム濃度などのめっき条件の影響を調べた。さらに得られためっき皮膜の成長形態、化学状態と結晶構造、熱処理による皮膜硬さの変化について検討した。

2. 実験方法

2. 1 めっき槽およびめっき浴組成

めっき槽には、カソード室500mL、アノード室1000mLの矩形電解槽を用いた。カソード室とアノード室は、カチオン交換膜（旭硝子製、セレミオンCMW、45mm×45mm）で隔て、アノードでの3価クロムと次亜リン酸ナトリウムの酸化ならびに塩素ガスの発生を防いだ。カソードには圧延銅板（25×20mm）を、アノードには白金板（50×50mm）を用いた。めっきの基本浴組成は、塩化クロム300g/L、錯化剤としてグリシン50g/L、リン供給源として次亜リン酸ナトリウム20g/L、pH緩衝剤としてホウ酸30g/L、電導性塩として硫酸アンモニウム116g/Lとした。アノード液は、硫酸溶液 $0.25\times 10^3\text{mol}/\text{m}^3$ とした。標準めっき条件は、電流密度 $12\text{A}/\text{dm}^2$ 、浴温 30°C 、カソード液pH 1.0とした。

2. 2 めっき皮膜組成と化学状態の測定

皮膜中のP含有率は、エネルギー分散型X線分析装置（フィリップス製EDAX 9900型）を用いて測定し、炭素の含有率は、迅速炭素・硫黄分析装置（LECO製

* 大阪府立産業技術総合研究所（〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野2-7-1）
Technology Research Inst. of Osaka Pref. (2-7-1, Ayumino, Izumi-shi, Osaka 594-1157)

Fig. 1 Effect of current density on phosphorus and carbon content and current efficiency of Cr-P-C alloy film from trivalent chromium plating bath.

Bath composition : CrCl₃ 300g/L + NaPH₂O₂ 20g/L + H₃BO₃ 30g/L + Glycine 50g/L + (NH₄)₂SO₄ 116g/L (pH 1.0, 30°C, 30min)

● : P content, △ : C content,
○ : current efficiency

Fig. 2 Effect of NaPH₂O₂ concentration on phosphorus content and current efficiency of Cr-P-C alloy film from trivalent chromium plating bath.

Bath composition : CrCl₃ 300g/L + H₃BO₃ 30g/L + Glycine 50g/L + (NH₄)₂SO₄ 116g/L (pH 1.0, 12A/dm², 30min)

CS-244型)を用いて測定した。皮膜に共析した元素の存在状態は、MgK α 線を励起源とするX線光電子分光分析装置(島島津製作所製 ESCA-3300)を用いて測定した。測定に際しては、あらかじめ10分間 Ar エッチングを行った。

2. 3 熱処理によるめっき皮膜の構造変化

熱処理は、圧延銅板上に80 μ mのCr-P-C合金めっきを施した試料をAr雰囲気中の電気炉で200~900°Cの種々の温度で1時間保持して行った。放冷した後、常温でめっき皮膜の硬さおよび構造を調べた。めっき皮膜の硬さは、試料をエポキシ樹脂に埋め込み固化させた後、エメリー研磨#240~1200、バフ研磨(Al₂O₃ 1~0.3 μ m)を順次行い、皮膜断面をマイクロビッカース硬度計(徠明石製作所製D型)を用いて測定した。皮膜の構造は、X線回折装置(理学電機製RINT 1500, ターゲット: Cu, 管電圧40kV, 管電流200mA)を用いて調べ、熱処理温度による皮膜構造の変化を検討した。熱分析には、示差走査熱量天秤(セイコー電子工業製DSC 320u型)を用い、窒素雰囲気中、昇温速度20°C/minの条件で測定した。試料には、あらかじめ下地銅板を濃硝酸でよく離除去した厚さ約80 μ mの皮膜を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 P含有率と析出電流効率に及ぼすめっき条件の影響

3. 1. 1 めっき電流密度の影響

あらかじめ基本浴を用いてハルセル試験を行い、めっき外観を調べたところ光沢電流密度範囲は10~16A/

dm²であった。そこで、前述のめっき槽を用い10~16A/dm²の範囲内の種々の電流密度でめっきを行い、皮膜中のP, C含有率および析出電流効率を調べた。図1にその結果を示す。電流密度の増加とともにP含有率は約19at%から13at%へとほぼ直線的に減少し、一方、析出電流効率は約6%から10%へと増加した。また、C含有率は、電流密度を変化させても約2at%ではほぼ一定値であった。

3. 1. 2 次亜リン酸ナトリウム濃度の影響

次亜リン酸ナトリウム濃度による皮膜中のP含有率の変化を図2に示す。P含有率は、めっき浴中の次亜リン酸ナトリウム濃度とともに増加するが、20g/L以上の領域では約20at%であった。一方、析出電流効率は次亜リン酸ナトリウム濃度の増加に伴い減少し、20g/L以上ではほぼ一定となった。電解液中に次亜リン酸ナトリウムを含まない場合には、金属光沢を有する皮膜は得られなかった。

3. 1. 3 浴 pH の影響

浴 pH による皮膜中のP含有率および析出電流効率の変化を図3に示す。P含有率はpH 0.4では25at%であった。pH 0.7になると15at%へと減少し、さらにpHが増加するとP含有率は再び増加した。析出電流効率は、pH 1.0において極大値を示し、それより低いあるいは高いpHにおいては急激に減少した。このような挙動は、次亜リン酸イオンの電極表面への吸着、還元反応の機構、クロム-グリシン錯体のpHによる安定性に起因すると考えられるが明らかではない。

3. 2 めっき皮膜の成長形態

Cr-P-C合金皮膜の外観は、めっき厚さ約5 μ mまで

Fig. 3 Effect of bath pH on phosphorus content and current efficiency of Cr-P-C alloy film from trivalent chromium plating bath.

Bath composition : CrCl_3 300g/L + NaPH_2O_2 20 g/L + H_3BO_3 30g/L + Glycine 50g/L + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 116g/L (12A/dm², 30°C, 30min)

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the surface of Cr-P-C alloy films with various thickness of (a) 1.5 μm , (b) 3.5 μm , (c) 30 μm and (d) 50 μm

は金属光沢を有する。しかし、5 μm 以上になると次第に半光沢となり、10 μm 以上では光沢は失われた。めっき皮膜表面のSEM写真を図4に示す。めっき皮膜の表面には多数のクラックが認められた。厚さが5 μm 以下では、比較的平滑であるが、10 μm を越えると表面は粒状となり、50 μm 以上となると粗面化した。

めっき厚さ約100 μm のCr-P-C合金めっき皮膜の断面の光学顕微鏡写真を図5に示す。厚さが50 μm までは、比較的密な皮膜であるが、それ以上の領域では、デンドライト状の成長形態が認められた。めっき表面では、反応種の濃度拡散層が形成されることが考えられ、この

Fig. 5 Optical micrograph of the cross section of Cr-P-C alloy film obtained at 12A/dm² from trivalent chromium plating bath.

Fig. 6 ESCA spectra of Cr-P-C alloy film measured after 10min. Ar etching.

Film composition : P 20at%, C 2at%

場合めっき反応速度は表面形状の凸部で大きくなり、一方凹部では小さくなる⁹⁾。また、めっき皮膜中には、リン、炭素さらに微量の酸素までも含まれており、めっき析出過程ではこれらの元素の表面濃度がわずかな表面形状の凹凸などに起因して不均一になる場合も考えられる。これらはいずれもめっき表面の粒状化あるいは粗面化を促す要因と考えられるが、その詳細は明らかではない。

3. 3 めっき皮膜中の炭素、リンの存在状態

めっき皮膜のC 1s, P 2p ESCAスペクトルを図6に示す。P 2p スペクトルにおける129.5eVのピークは、金属リン化合物のスペクトル位置と、C 1s スペクトルに

Fig. 7 Effect of heating temperature on hardness of Cr-P-C alloy, Cr-C alloy and Cr plating.
 □: Cr-P-C alloy plating (P: 20at%, C: 2 at%)
 ●: Cr-C alloy plating (C: 14.6at%)
 ▲: Cr plating (surgant bath)

おける 283eV のピークは金属炭化物のスペクトル位置と一致しており、得られた皮膜は、Cr-P-C 合金めっき皮膜と結論できる。

3. 4 加熱処理によるめっき皮膜の構造変化

Cr-P-C 合金めっきの熱処理温度による皮膜の硬さ変化を図 7 に示す。図中には比較のためサージェント浴からのクロムおよび Cr-C 合金めっきの熱処理温度と皮膜の硬さの関係も示した²⁾。サージェント浴からのクロムめっき皮膜は、めっきしたままでは硬さ 900HV であるが、加熱温度の上昇とともに軟化し、600°C でその硬さは 400HV に低下する。また、Cr-C 合金めっき皮膜は、めっきしたままではその硬さは 1100HV であるが、熱処理温度の上昇とともにその硬さは増加し、600°C で最大硬さ約 2000HV となり、700°C 以上では約 1000HV に急激に低下する。一方、Cr-P-C 合金めっき皮膜は、めっきしたままではその硬さは 500HV 程度でサージェント浴からのクロムめっきや Cr-C 合金めっきよりも低い値である。しかし、熱処理を行うとその硬さは増加し、600°C で約 1500HV に達した。熱処理温度が 800°C でもその硬さの低下は認められなかった。したがって、Cr-P-C 合金めっきは高温でもその硬さを維持することが期待される。

熱処理温度による皮膜の X 線回折パターンの変化を図 8 に示す。めっきしたままの状態から熱処理温度 500°C までは、 $2\theta = 45^\circ$ 付近にブロードなピークのみであり、結晶に基づくピークは認められなかった。熱処理温度が

Fig. 8 Changes in X-ray diffraction patterns of Cr-P-C alloy deposits with heat treatment for 1 h at given temperature.

Film composition: P 20at%, C 2at%

○: Cr, ●: $\text{Cr}_6\text{C}_{0.45}\text{P}_{2.55}$, □: Cr_2O_3 , ▲: Cr_3P

Fig. 9 Differential scanning calorimetry spectrum of Cr-P-C alloy film.

Film composition: P 20at%, C 2at%

Thickness: 80 μm

600°C では $2\theta = 25, 33, 55^\circ$ 付近に Cr_2O_3 のピークが認められ、700°C 以上になると $\text{Cr}_6\text{C}_{0.45}\text{P}_{2.55}$ 、Cr および Cr_3P のピークが認められるようになった。

皮膜の示差熱分析の結果を図 9 に示す。加熱により 650°C、700°C 付近から発熱反応によるピークの立ち上がりが認められた。図 8 において 650°C の加熱処理で明瞭になる回折ピークは、 Cr_2O_3 によるものであることから 650°C 付近の発熱ピークは Cr_2O_3 の生成に起因する。同様に、700°C 付近から立ち上がるピークは、 $\text{Cr}_6\text{C}_{0.45}\text{P}_{2.55}$ 、Cr および Cr_3P の結晶化によるものでこれらの結晶化温度が近接しているためショルダーをもつピークとなっていると考えられる。これらのことから、加熱処理による皮膜の硬化現象は、非晶質構造からのクロム化合物結晶の析出によると結論される。

4. 結 論

塩化クロム、次亜リン酸ナトリウムおよびグリシンを主成分とする 3 価クロムめっき浴から約 10% の析出電

流効率で Cr-P-C 合金皮膜の電析が可能であった。その構造は、非晶質構造であり、めっき直後の皮膜の硬さは、500HV であった。熱処理を行うと常温での皮膜硬さは増大し、600℃での熱処理によって1500HV に達し、さらに800℃での熱処理によっても軟化することなく高硬度を維持した。

(Received January 21, 1998 ; Accepted June 1, 1998)

文 献

- 1) S. Hoshino, H. A. Laitinen, G. B. Hoflund ; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 681 (1986)
- 2) 森河 務, 横井昌幸, 江口晴一郎, 福本幸男 ; 表面技術, **42**, 100 (1991)
- 3) 小見 崇, 中村雅彦, 山本 久 ; 表面技術, **39**, 47 (1988)
- 4) 増本 建, 深道和明編 ; アモルファス合金その物性と応用, p. 324 (アグネ, 1981)
- 5) J. Hwang ; *Plating and Surface Finishing*, **78** (5), 118 (1991)
- 6) B. A. Deneve, S. B. Lalvani ; *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 341 (1992)
- 7) 中出卓男 ; 表面技術協会第94回講演大会要旨集, p. 117 (1996)
- 8) 水谷芳樹 ; 金属表面技術, **32**, 86 (1981)
- 9) 青柿良一, 牧野 徹 ; 金属表面技術, **34**, 486 (1983)