

## 常温水和物融体を溶媒とする新しい金属めっき技術の開発

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 教授 邑瀬 邦明

共同研究者 京都大学大学院工学研究科 助教 北田 敦

共同研究者 京都大学大学院工学研究科 准教授 深見 一弘

### 1. 緒言

結晶水を含む固体金属塩には、その融点が比較的 low、常温において融解するものがある。これらは一般に水和物融体 (hydrate melts; 以下、HM と表記) と呼ばれ、その物理化学的性質は古くから研究されている<sup>1-4)</sup>が、工学的応用例は少なかった。これに対し、Yamada らは最近、リチウム系の HM が水系リチウムイオン電池の電解液へ活用し得ることを提案し<sup>5)</sup> HM が再認識される契機となった。

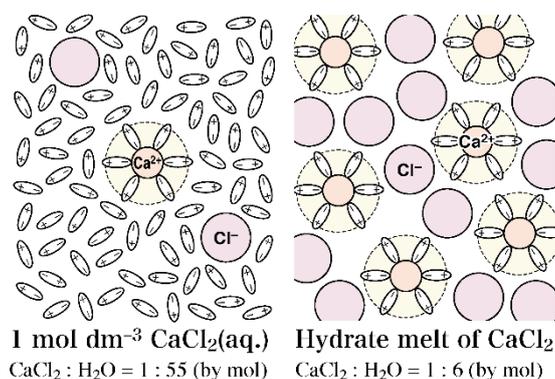


図 1 通常の濃度の水溶液 (左) と水和物融体 (右) の概念図

代表研究者のグループは、単純な無機カチオンと無機アニオンから構成される安価な HM として、塩化カルシウム  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  や塩化リチウム  $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  のような 2 族や 1 族金属のハロゲン化物に着目し、これを電気めっきの溶媒に用いることを立案した。図 1 に示すように、通常の金属塩濃度 (例えば  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) の水溶液に含まれる水分子は、その大部分が溶質との相互作用のない「自由水」である。これに対し、HM における水分子のほとんどは金属イオンと相互作用しており、「自由水」に比べて熱力学的にも速度論的にも活性の低い状態にある。このことにより、種々の卑な金属の電気めっきにおいて、それと競合する水素共析 (水の還元による水素発生) や、それにとまなう水素脆性の発現を抑制できると期待される。また、HM を構成するハロゲン化物イオンは配位子として作用し、めっき浴設計の幅を広げることにもできる。図 2 は  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  系の HM に対する塩化銀  $\text{AgCl}$  の溶解度である。本来は水に対して難溶性の  $\text{AgCl}$  が、塩化物錯体を形成することで、 $n=9$  において最大  $44.4 \text{ mmol dm}^{-3}$  の溶解度を示した<sup>6)</sup>。この濃度は、環境負荷の大きなシアンを含む市販の銀 (Ag) の置換めっき浴と同レベルである。実際にこの HM を使って銅板に対する Ag 置換めっきを試みたところ、特別な添加剤を用いなくても平滑な結

晶性 Ag 皮膜が得られることを見いだした<sup>6)</sup>。この結果は、高電流密度に対応した電気接点のシアンフリー表面処理技術として有望であり、研究代表者らはこの HM に関する知的所有権を申請している<sup>7)</sup>。

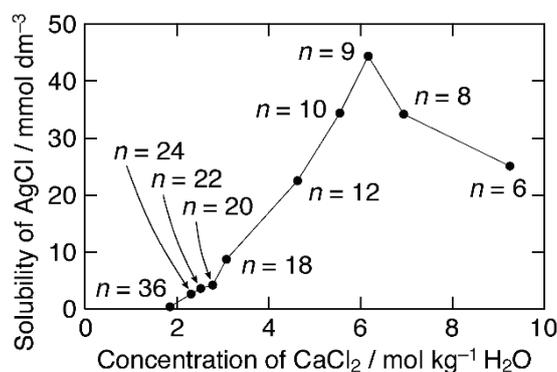


図2 CaCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O 系の水和物融体に対する塩化銀の溶解度

以上の経緯のもと、本研究では鋼系の素材に対する3価クロムめっき溶媒として、この HM を展開することを目的とした。クロムめっき皮膜は硬度、耐摩耗性、耐食性などの点で優れた特性をもち、工業製品の表面処理として幅広く使われている。代表的なクロムめっき浴はサージェント浴と呼ばれる硫酸酸性の6価クロム浴であり、毒性が高く環境負荷が大きい。このことから、毒性の低い3価のクロム塩を用いる代替技術が開発され、膜厚が薄くてよい装飾用途の3価クロムめっき浴がすでに実用化されている<sup>8,9)</sup>。一方で、硬質クロムめっきと一般に呼ばれる硬度や耐摩耗性が求められる用途（圧延ロールの表面処理など）については、現状の3価クロムめっきは皮膜物性やめっき速度の面で不十分であり、6価クロムめっきの代替技術として完成されていない。3価クロムめっきは、めっき浴中に含まれる有機配位子の影響により、皮膜中に炭素が共析することでめっき膜が脆くなる。このため、硬質クロムとして満足する性能を得ることができずにいる<sup>9)</sup>。また、クロムの標準電極電位 (Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>0</sup>) は  $-0.74 \text{ V vs. SHE}$  (標準水素電極基準) と卑であり、電析時に水素発生をともなうため電流効率が低い。電流効率を向上させる目的で、電位窓の広い非水溶媒（有機溶媒やイオン液体）を使った3価クロムめっきが報告されているが<sup>10-12)</sup>、炭素共析による性能低下、排液処理コスト、溶媒コストなどを考慮すると工業プロセスとしての実用は難しいと思われる。これに対し、水溶液系の HM は、水溶液でありながら水素発生を抑制できると期待される。溶媒が有機物質を含まないため、炭素が共析する可能性は低い。また、既に述べたように、溶媒が安価なことも魅力的であり、特に CaCl<sub>2</sub> は、融雪剤として利用されていることから推察されるように、環境負荷が小さく排水基準もない物質である。

研究代表者らは、本研究の開始時点ですでに、主として LiCl·nH<sub>2</sub>O 系の HM に3価の塩化クロム6水和物 CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O を溶かした浴を用い、金属 Cr の電析が可能であることを見いだしている<sup>13,14)</sup> が、そのめっき外観は必ずしも良好ではなかった。そこで本研究で

は特に、 $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  系の HM を用いる場合について、添加剤の利用を含め、平滑で光沢をもつクロム皮膜を電析させるための条件を探索した。ここでは皮膜の炭素含量、硬度、耐摩耗性といった硬質クロムめっきに要求される皮膜物性も調べた。

## 2. 実験方法

### 2. 1 めっき浴の建浴と製膜

めっき浴には  $0.75 \text{ mol dm}^{-3} \text{CrCl}_3$ 、 $4.68 \text{ mol dm}^{-3} \text{CaCl}_2$ 、 $0.49 \text{ mol dm}^{-3}$  ホウ酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  および界面活性剤を含む水溶液 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の組成に相当；以下、単に「HM 浴」と表記) を用いた。浴温は  $40^\circ\text{C}$  とし、浴の攪拌は行っていない。めっきの下地基板 (カソード) には冷間圧延鋼板 ( $65 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 、厚さ  $0.3 \text{ mm}$ ) を、対極 (アノード) にはカーボン電極 ( $65 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 、厚さ  $3 \text{ mm}$ ) をそれぞれ用いた。基板の前処理として、脱脂 (奥野製薬工業製、エースクリーン 801,  $50^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ min}$ )、水洗、酸洗浄 (35%塩酸, 室温,  $1 \text{ min}$ )、水洗をこの順序で行った。基板をめっき浴に浸漬し、電流密度  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  で  $1 \text{ min}$  のアノード分極処理のあと、カソード分極して電析を始めた。また、比較対象としてサージェント浴 (以下、「6 価クロム浴」と表記)、およびカルボン酸を錯化剤とする市販の 3 価クロムめっき浴 (以下、「カルボン酸浴」と表記) からの電析クロム皮膜も用意した。

めっき後の皮膜の熱処理は、大気雰囲気下  $200 \sim 600^\circ\text{C}$  の温度範囲で行った。

### 2. 2 皮膜の解析

めっき皮膜の表面および断面形態は電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した。化学状態は X 線光電子分光 (XPS) により調べた。皮膜中の炭素および酸素の含量は、基板から剥離した皮膜について、炭素・硫黄分析装置および酸素・窒素・硫黄分析装置を使った燃焼法により定量した。結晶構造は、基板から剥離した皮膜をメノウ乳鉢で粉碎し、粉末 X 線回折により解析した。皮膜の硬度は、ビッカース硬度計を用いて断面に対して荷重  $50 \text{ gf}$  の条件で計測した。また、耐摩耗性は、スガ摩耗試験機を用いた加重  $2000 \text{ gf}$ 、研磨紙 #240、往復回数 500 回の摩耗試験後、皮膜の重量減少 (摩耗量) を実測することで評価した。めっき皮膜の摩擦係数は、荷重変動型摩擦摩耗試験機 (測定子は直径  $10 \text{ mm}$  の SUS ボール) を用いて荷重  $100 \text{ gf}$ 、摺動速度  $5 \text{ mm s}^{-1}$ 、摺動距離  $15 \text{ mm}$  の条件で測定した。

### 2. 3 めっき浴の解析

紫外-可視分光光度計を用いて、 $\text{CaCl}_2$  と  $\text{CrCl}_3$  を含む水溶液における Cr(III) 種の吸収スペクトルを測定し、イオン種の存在状態を考察した。溶液は非常に濃い深緑色を呈するため、測定には通常より短い光路長  $1 \text{ mm}$  の無蛍光石英セルを用いた。

### 3. 実験結果

#### 3. 1 めっき皮膜の外観と形態

既報<sup>13)</sup>の Appendix にあるように、 $\text{CaCl}_2$  と  $\text{CrCl}_3$  のみを含む HM 浴からは黒色外観のクロム皮膜しか得られない。ホウ酸と界面活性剤を加えることで均一な光沢外観の皮膜が得られるようになった。図 3 に電流密度  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  で 60 min 電析して得られた皮膜の表面および断面 SEM 像を示す。皮膜表面には、6 価クロムめっきと同様のマイクロクラックが確認された。断面 SEM 像からは、皮膜が均一で緻密な析出形態をもつことがわかった。

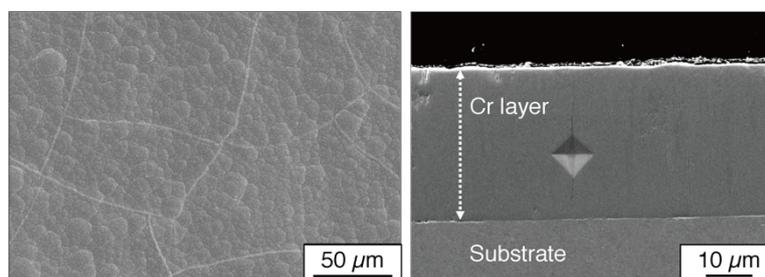


図 3 HM 浴から得られた皮膜の膜面 (左) および断面 (右) の SEM 画像

#### 3. 2 めっき速度と電流効率

電流密度を  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  に保ち、電析時間を 10 min から 120 min の範囲で変化させ、皮膜の断面観察から膜厚の時間変化を測定した。その結果、膜厚は電析時間に対して線形に増加し、厚さ  $100 \mu\text{m}$  以上の厚付けが可能とわかった。見積もられる製膜速度は約  $32 \mu\text{m h}^{-1}$  であり、これは現行の 6 価クロムめっきに匹敵するものであった。

本 HM 浴と 6 価クロム浴について、めっき膜厚から算出した複数の異なる電流密度での製膜速度を図 4 に示す。HM 浴におけるクロム電析の電流効率は 60~70% であり、6 価クロム浴の約 4 倍であった。自由水の減少により、実際に水素発生が大きく抑制されることが実験的に確かめられた。

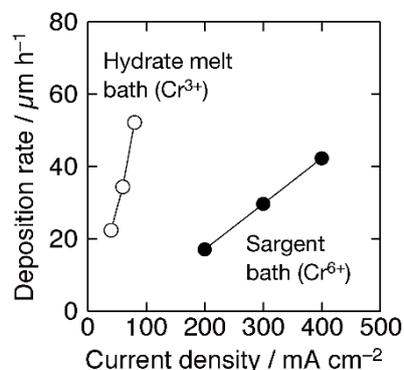


図 4 HM 浴および 6 価クロム浴における電流密度と製膜速度の関係

### 3. 3 めっき皮膜の硬度と耐摩耗性

HM 浴から電析したクロム皮膜を熱処理した際の皮膜硬度の変化を図 5 に示す。熱処理前の硬度は 1026 HV であり、6 価クロムめっきと同等の非常に高い値であった。温度 200 ~600°C の範囲で 1 時間の熱処理を行っても、HM 浴から得られた皮膜の硬度はほとんど低下せず、いずれも 1000 HV 程度であった。これに対し、6 価クロム浴から得られためっき皮膜の硬度は、結晶粒成長（後述）のため熱処理により低下した。一方、カルボン酸浴から得られためっき皮膜の硬度は熱処理により上昇した。これは、共析している炭素分による炭化クロムの形成<sup>15,16)</sup>によるものである。HM 浴から得られる皮膜の硬度変化が小さい原因については後述する。

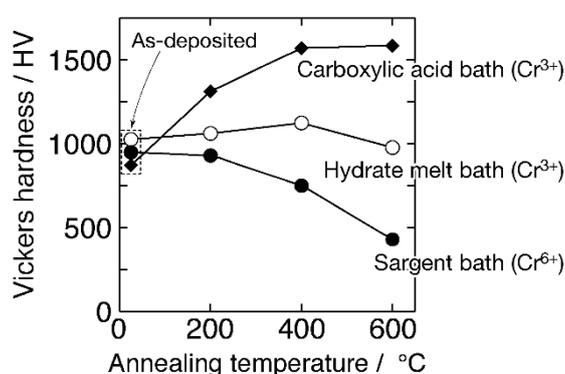


図 5 各浴から得られた皮膜の硬度に対する熱処理温度依存性

皮膜の耐摩耗試験を行ったところ、HM 浴から得られたクロムめっき皮膜（熱処理前）の摩耗量は 3.0 mg であり、6 価クロムめっき皮膜（2.7 mg）に匹敵する値を示した。カルボン酸浴からの皮膜の摩耗量は 5.0 mg であった。温度 500 °C で 1 時間の熱処理を行ったあとの摩耗量は、6 価クロムめっきにおいて 21.1 mg に増大したのに対し、HM 浴では 6.8 mg と変化は小さかった。カルボン酸浴からの皮膜では、熱処理後の摩耗量が 1.9 mg に低下し、耐摩耗性に改善がみられた。しかし、摩耗試験後の摩耗痕を FE-SEM により観察したところ、カルボン酸浴からの皮膜の摩耗痕には部分的な欠損が見られ、熱処理により皮膜が脆くなっていることがわかった。これに対し、HM 浴や 6 価クロム浴からの皮膜には欠損は見られなかった。次節で述べるように、HM 浴からのクロムめっき皮膜は炭素の共析が少ないため、皮膜物性が向上したと考えられる。

### 3. 4 皮膜の同定

図 6 に XPS 測定の高さ方向における C1s スペクトルを示す。皮膜のエッチングには SiO<sub>2</sub> 換算 3 nm min<sup>-1</sup> のスパッタ速度に相当するアルゴンイオンガンを使い、1 min のスパッタ処理ごとにスペクトルを得た。汚染炭化水素に由来する束縛エネルギー 284.8 eV のピークを横軸の補正に用いた。HM 浴から得られた皮膜では、エッチングにより明確な C1s

ピークが観測されなくなった。これに対し、カルボン酸浴からの皮膜では、スパッタ後に Cr-C に帰属されるピーク (283 eV) が観測された<sup>17)</sup>。

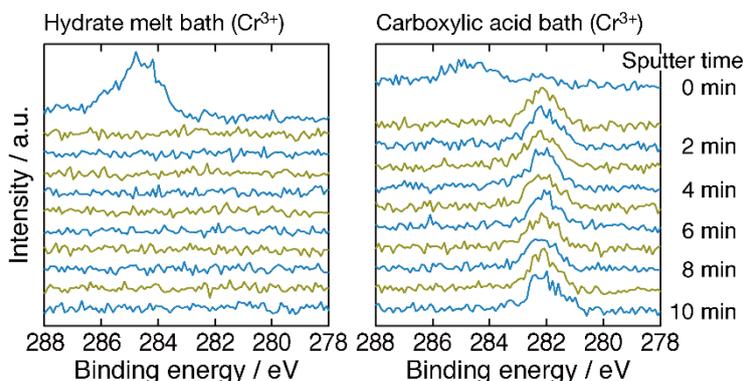


図6 HM 浴およびカルボン酸浴から得られた皮膜の XPS スペクトル

燃焼法によりめっき皮膜中の炭素および酸素含量を定量したところ、HM 浴からの皮膜では炭素が 0.22 wt%、酸素が 1.75 wt%であった。これに対し、カルボン酸浴からの皮膜の炭素含量は 2.60 wt%と高かった（酸素は 0.80%）。また、6 価クロム浴からの皮膜では炭素が 0.0042 wt%、酸素が 0.67 wt%であった。これらの結果から、HM 浴では従来の 3 価クロムめっきにくらべて大幅に炭素の共析が抑制されている一方で、酸素含量はいくぶん大きくなることがわかった。強いキレート能をもつ錯化剤を含有しない HM 浴では、微量の水酸化クロムが生成し皮膜中に取り込まれることで酸素含量が大きくなったと考えられる。

図 7 に HM 浴から得られた皮膜についての粉末 X 線回折測定の結果を示す。カルボン酸浴から得られる皮膜は炭素の共析のため一般に非晶質である<sup>15,16)</sup>が、HM 浴からの皮膜は、6 価クロム浴からの皮膜と同様、熱処理前においても結晶性であることがわかる。ただし、析出する金属クロム相は、 $\delta$  相が主相であった。温度 300 °C、1 時間の熱処理により、 $\delta$  相は熱力学的に安定な  $\alpha$  相 (bcc 構造) へと完全に変化した。

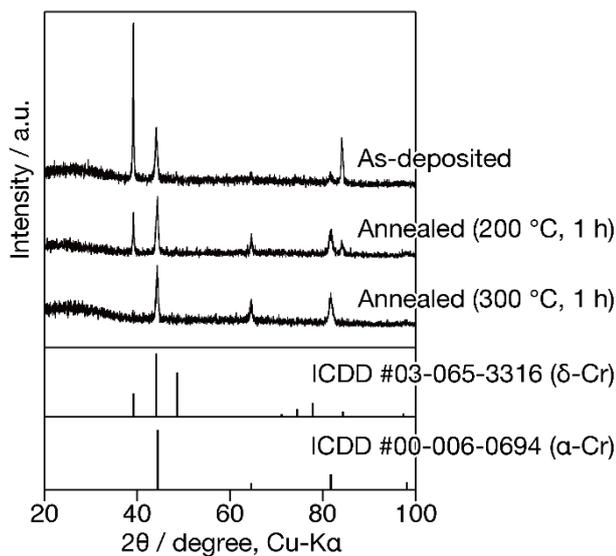


図7 HM 浴から得られた皮膜の熱処理前後の XRD パターン

### 3. 5 めっき浴中の化学種

4つの異なる  $\text{CaCl}_2$  濃度をもつ  $0.75 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CrCl}_3$  水溶液の吸収スペクトルを図 8 に

示す。なお、ここでの吸光度は一般的な光路長 10 mm に換算した値である。CaCl<sub>2</sub>を含まない (0 mol dm<sup>-3</sup>) 場合のスペクトルには、波長 422 および 585 nm に水和イオン [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> に基づく吸収極大が観測された。一般に 3 価クロムの水和イオンからは、速度論的に金属クロムを電析できない。これに対し、CaCl<sub>2</sub>濃度の増大とともに吸収帯は高波長側 (低エネルギー側) へとシフトした。これは、水和イオンを構成している水分子の一部が塩化物イオンと置換されたためと考えられる<sup>18)</sup>。このように、HM 浴における Cr(III) 種は、配位子置換により還元されやすい溶存状態になっていると考えられる。また、ホウ酸や界面活性剤の添加は、吸収スペクトルに変化を与えないこともわかった。

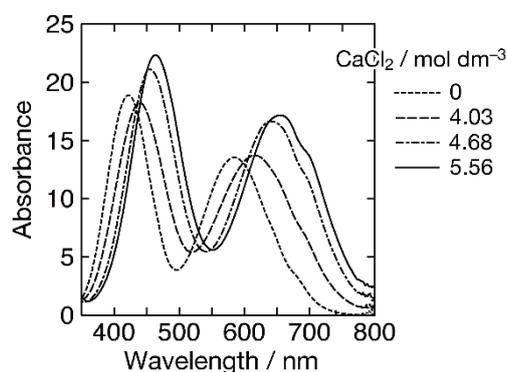


図 8 CaCl<sub>2</sub>濃度変化に対する紫外-可視吸収スペクトルの変化

#### 4. 考察

6 価クロムめっき皮膜は一般に、熱処理によって硬度が低下し、それが粒成長によるものであることが知られている。本研究で比較のために用意した 6 価クロムからの皮膜の XRD 測定を行い、その 110 回折線の半値幅から Scherrer 式を用いて平均結晶粒径を見積もったところ、熱処理 (温度 500 °C、1 時間) により粒径は 13 nm から 26 nm へと増大していた。これに対し、HM 浴から得られたクロム皮膜は、熱処理による硬度低下が小さかった。理由の 1 つとして、微量に含まれる水酸化クロムにより、粒成長が阻害されることが考えられる。また、 $\delta$  相から  $\alpha$  相への変化が結晶粒成長を抑制している可能性もある。熱処理前 ( $\delta$  相) の 210 回折と熱処理後 ( $\alpha$  相) の 110 回折から同様に粒径を見積もったところ、いずれの粒径も 13 nm となり、ほとんど粒成長していないことを実際に確認した。HM 浴から得られた皮膜を熱処理した場合の耐摩耗性の低下が小さいのも、粒成長がわずかであることに由来すると思われる。

HM 浴から  $\delta$  相のクロム皮膜が得られる理由は明らかではない。有機溶媒を用いた 3 価クロムめっき皮膜を熱処理した場合<sup>10)</sup> や、物理蒸着によって得られる金属クロムの微粒子<sup>19,20)</sup> において、 $\delta$  相が得られると報告されている。自由水の少ない場での結晶化が、 $\delta$  相の発現に関与している可能性もある。どのような条件で  $\delta$  相が得られるのか、詳細な研究が待たれる。

## 5. 結言

CaCl<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O 系の HM を溶媒とする新しい硬質 3 価クロムめっきについて調べた。ここでは、ホウ酸と界面活性剤の添加によって光沢めっき外観を得ることに成功した。カルボン酸を錯化剤とする従来型の 3 価クロムめっきと比較して、炭素含有量が低く、結晶性の金属クロム相が得られた。水素発生抑制により、電流効率は従来の 3 価クロムめっきや 6 価クロムめっきを大きく上回る 60~70% に達した。めっき皮膜の硬度および耐摩耗性は硬質 6 価クロムめっきと同等であり、加えて熱処理による変化が小さいという点で 6 価クロムめっきに対する優位性が認められた。このように、HM 浴からの 3 価クロムめっきは、硬質クロムめっきとしての実用に資する皮膜特性をもつことがわかった。

## 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団より 2019 年度技術研究助成の支援を受けて実施されました。また、研究は吉兼祐介氏（奥野製薬工業株式会社）、瀬戸寛生氏（同）、片山順一氏（同）、長尾敏光氏（同）ならびに大澤療平氏（京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 修士 2 回生）と共同で行いました。ここに記して感謝いたします。

## 参考文献

- 1) C. A. Angell, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1224 (1965).
- 2) C. T. Moynihan, C. R. Smalley, C. A. Angell, and E. J. Sare, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2287 (1969).
- 3) C. A. Angell and J. C. Tucker, *J. Phys. Chem.*, **78**, 278 (1974).
- 4) 出来成人, 大多和政憲, 金治幸雄, 日本化学会誌, 1623 (1979).
- 5) Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Takeyama, and A. Yamada, *Nature Energy*, **1**, 16129 (2016).
- 6) K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami, and K. Murase, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, D409 (2019).
- 7) 北田 敦, 安達 謙, 邑瀬邦明, 特開 2019-123927, 令和元年 7 月 25 日.
- 8) 森河 務, 表面技術, **68**, 14 (2017).
- 9) 長尾敏光, 片山順一, 表面技術, **69**, 226 (2018).
- 10) 津留壽昭, 竹中 巖, 小林繁夫, 乾 忠孝, 金属表面技術, **28**, 85 (1977).
- 11) 津留壽昭, 小林繁夫, 楠原公規, 乾 忠孝, 金属表面技術, **34**, 12 (1983).
- 12) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, *Chem. Eur. J.*, **10**, 3769 (2004).
- 13) K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami, and K. Murase, *Electrochim. Acta*, **338**, 135873 (2020).
- 14) 安達 謙, 京都大学博士学位論文, 2019 [DOI: 10.14989/doctor.k22068]

- 15) 森河 務, 横井昌幸, 江口晴一郎, 福本幸男, 表面技術, **42**, 100 (1991).
- 16) 高谷松文, 松永正久, 大高徹雄, 金属表面技術, **37**, 621 (1986).
- 17) 森河 務, 横井昌幸, 江口晴一郎, 福本幸男, 表面技術, **42**, 95 (1991).
- 18) M. J. Bjerrum and J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand.*, **44**, 358 (1977).
- 19) I. Nishida and K. Kimoto, *Thin Solid Films*, **23**, 179 (1974).
- 20) C. J. Doherty, J. M. Poate, and R. J. H. Voorhoeve, *J. Appl. Phys.*, **48**, 2050 (1977).

#### 本研究の成果を公表した論文

- ・吉兼祐介, 瀬戸寛生, 片山順一, 長尾敏光, 大澤燎平, 北田 敦, 邑瀬邦明, 濃厚塩化カルシウム水溶液からの硬質3価クロムめっき, 表面技術, **71**, 815 (2020).
- ・北田 敦, 邑瀬邦明, 濃厚水溶液は表面処理を変えるか?, 表面技術, **71**, 723 (2020).