

令和 6 年 5 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14446

研究課題名（和文）濃厚水溶液系めっき浴が開拓する新規クロム系合金めっき

研究課題名（英文）Development of Novel Chromium Alloy Platings by Using Highly Concentrated Aqueous Solutions

研究代表者

安達 謙（Adachi, Ken）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10880057

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：新規のクロム合金めっきの創製を目的として、濃厚塩化物浴における各種金属の電析挙動を調査し、クロムとの共析が期待される金属種について合金めっき試験を行った。濃厚塩化物浴において各種金属の電極電位は希薄浴よりも卑にシフトし、報告されている錯体種の熱力学データと大きく異なるものも見られた。これらの金属イオンは未報告の錯体種として存在していることが示唆される。クロムとの共析が可能な金属種として、クロム-亜鉛の組み合わせについて注目した共析試験を行った。この系ではクロムと亜鉛が交互に堆積した積層構造を有する金属膜が得られ、本手法のみで作製されるユニークなめっき皮膜であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

濃厚塩化物浴における各種金属の電析挙動を系統的に調査することで、金属電析浴としての濃厚水溶液系の利用可能性および有用性を明らかにできた。本研究を足がかりとして、新たな金属めっき素材の開発が進展すると期待される。また、クロム-亜鉛の組み合わせからなる共析膜は、従来法では得られない特異な層状構造を有する。これらの耐腐食性および物性や、共析機構について今後明らかにすることで、合金電析膜の構造と物性の関係についても新たな側面を明らかにできる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：With the aim of developing new chromium alloy plating, the electrodeposition behaviour of various metals in concentrated chloride baths was investigated and alloy plating tests were carried out on metal species expected to co-deposit with chromium. The electrode potentials of several metals in concentrated chloride baths were shifted lower than those in dilute baths, and some of them differed significantly from the thermodynamic data of reported complex species. It is suggested that these metal ions exist as unreported complex species. The co-deposition studies focused on the chromium-zinc combination as a metal species capable of co-depositing with chromium. In this system, a metallic film with a stacked structure of alternating chromium and zinc deposits was obtained, which was found to be a unique plating film produced only by this method.

研究分野：電気化学

キーワード：クロムめっき 合金めっき 濃厚水溶液 亜鉛めっき

1. 研究開始当初の背景

クロムめっきは、耐摩耗性・耐腐食性・意匠性を兼ね備える素材として幅広い用途を持ち、とくに、工業用クロムめっきと称される硬質皮膜は製造業において欠かせない役割を担う。クロムは「卑」な金属であり、電析に浴分解反応であるプロトン(H⁺)還元を伴うために、電解時にカソード近傍の局所 pH が上昇する。その際に Cr(III)や Cr(II)は水酸化物系の高分子体として容易に析出し、電気化学的に不活性なポリマー層が発生する。六価クロム浴ではポリマー層の成長が抑制されるためにクロムめっきが可能であるが、添加剤等を含まない三価クロム浴では分厚く発達するポリマー層に阻まれ、クロムめっきを得ることはできない。三価クロム浴からクロム電析を可能にするためには、浴の電気分解を引き金とする水酸化物系ポリマー体の析出を抑制することが不可欠である。

塩化カルシウム(CaCl₂)など特定の金属塩を飽和に近い高濃度で含む濃厚水溶液は、ほとんどの水分子が溶質イオンに強力に配位するために、水溶液でありながら自由水が枯渇した環境を与える。この系を電解浴として使用した場合には、水-溶質イオン間の強い相互作用のために浴の電気分解が抑制され、カソード近傍での pH 上昇が抑制される。また、希薄系で成り立つ Debye-Hückel 則が適用されず溶質の活量係数は 1 から大きく外れた値となり、とくに H⁺の活量係数は数千に至るまで異常に大きくなる。このために、H⁺の実在濃度が小さい場合でも高濃度の塩酸や硫酸に匹敵する負の pH が得られる。加えて、溶質イオンが多量に存在するために優れた錯体形成能も併せ持つ。これらの特徴はいずれも、三価クロム浴からクロムめっきを得る上で障壁となるカソード近傍の pH 上昇による水酸化物系ポリマーの発生を抑制するように機能する。申請者は、濃厚塩化物水溶液にクロム塩を加えた濃厚系三価クロム浴を用いて、従来の六価クロム浴で得られるものと同等の物性を有する結晶性のクロム皮膜を得ることに成功し、硬質クロムめっきを三価クロム浴から得る方法を世界に先駆けて示した。

濃厚系三価クロム浴であればクロムと近い還元電位をもつ多くの異種金属と共析が可能となり、従来は得られなかった酸化物や炭化物を含まないクロム合金めっきが可能になると期待される。クロムと合金めっきを形成できる金属種や組成範囲を実際にどの程度まで拡大できるかは未解明である。

2. 研究の目的

濃厚系三価クロムめっき浴をベースとして異種金属イオンを加えた合金めっき浴を調製し、新規クロム系合金めっきの開発に取り組む。電気化学測定によりクロムと多様な異種金属イオンの共析挙動に関して系統的な調査を行い、得られる合金めっきの組成や物性と合わせて整理する。これまでのクロム合金めっきの試みでは非金属相を巻き込んだ複合めっきしか得られないが、濃厚水溶液を活用する本手法は従来法と異なるメカニズムによりクロム電析が可能となるために、不純物成分の少ないクロム合金めっきが得られると期待される。

3. 研究の方法

本研究は以下の 2 項目の検討により遂行された。

<単体金属の電気化学挙動の検討>

クロムと合金めっきが可能な金属種のスクリーニングとして、濃厚塩化物浴における単体金属の電気化学測定を行なった。濃厚塩化物浴として主に塩化カルシウムや塩化リチウムの水溶液を用いた。電気化学測定は三電極法を用いて、作用極および対極として Pt、参照電極として銀塩化銀電極(3.33M KCl)を用いた。

<合金めっき試験>

めっき浴組成を主なパラメータとして電気化学測定およびめっき試験を行い、合金めっきが可能な条件を系統的に調べる。クロムと還元析出電位が近い金属群(たとえば Zn, Mn, Fe)に対して優先的に共析挙動を調べ、その他の金属群(たとえば Mo, Ni, W)に対しても同様の調査を行う。得られた結果に基づきクロムと異種金属の共析機構について検討する。

4. 研究成果

濃厚塩化カルシウム水溶液中における各種単体金属の還元挙動に関して、リニアスイープボルタンメトリーにより得られた分極曲線を図 1 に示した。Sn, Ni, Pb, Co, In, Fe といった金属は $-0.4\sim-0.8\text{V}$ の電位で還元されるようになり、それぞれ還元電位が近づいた。これは、濃厚塩化物浴中においては各金属イオンが塩化物錯体を形成し安定化するためにアコイオンと比べて還元電位が卑にシフトしたためと考えられるが、塩化物錯体の熱力学データから予想される還元電位と必ずしも一致しない。濃厚系のみで安定に存在する未報告の塩化物錯体種として存在することや、錯体の活量が想定から大きく外れた値となることが原因として考えられる。

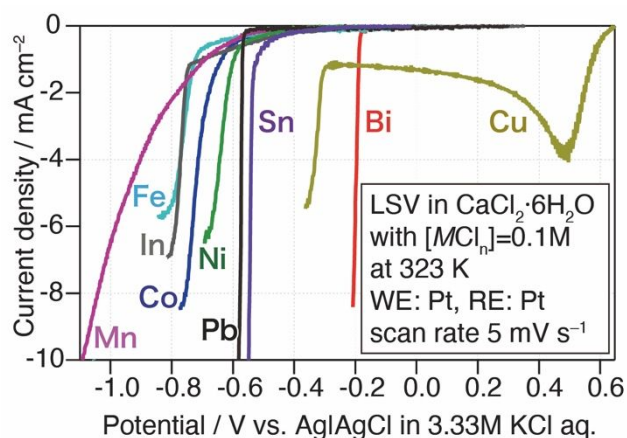


図 1 濃厚塩化物浴における単体金属のカソード分極曲線

各種単体金属の濃厚塩化カルシウム水溶液中における還元挙動に基づき、クロムとの共析が期待される金属種について共析試験を行った。クロムと析出電位が 0.4V 程度となる金属種との共析においては、もろい黒色の析出物が得られる傾向がみられた。このことは、酸化物あるいは水酸化物が皮膜中に取り込まれたことを示唆しており、電極-電解液界面での局所 pH の上昇のためと考えられる。検討した金属種のうち、比較的卑な電位で還元される亜鉛(Zn)との共析試験においては、密着性の良い灰色の電析膜が得られた(図 2)。皮膜の XRD パターンはクロムと亜鉛の両金属の単体のピークを含んでいるが、それぞれ特定の結晶方位への配向がみられ、組織観察の結果それぞれの相が交互に積層する微細構造を持つ金属膜であることが分かった。クロムと亜鉛は融点が大きくなることから類似の構造を乾式法で得ることは難しく、またクロムの電析が可能なめっき浴種は数種に限定される。すなわち、本手法でのみ作製が可能なユニークな電析膜が得られることがわかった。今後は本電析膜の耐食性や物性などの検討を行う予定である。

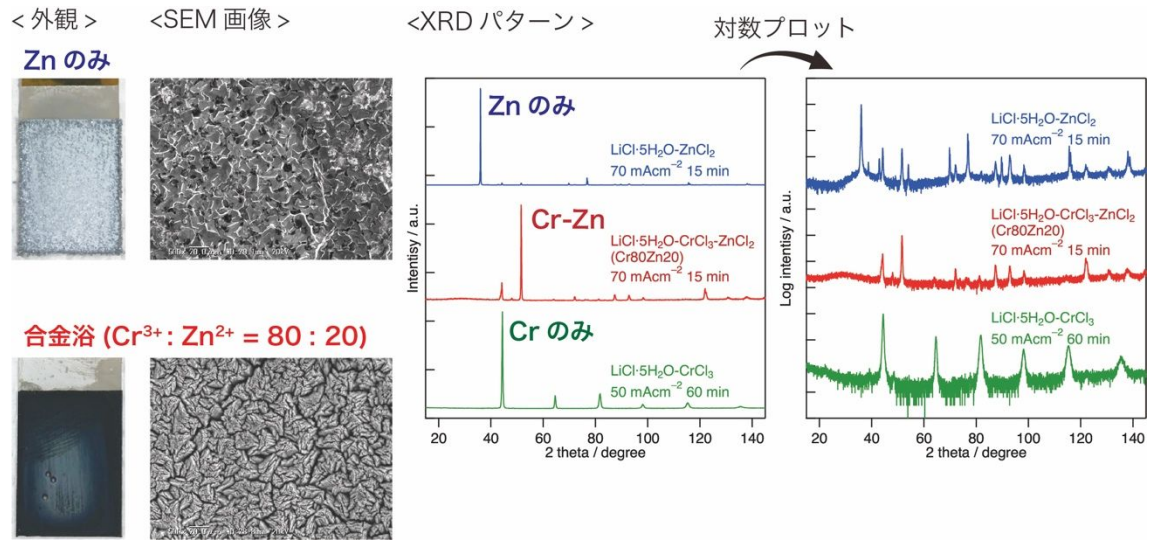


図2 クロム-亜鉛合金めっき試験の結果; 電析物の外観, SEM 画像および XRD パターン

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------