

UDC 621.794.6 : 669.146.99-416 : 669.687 : 620.197.2

論 文

ブリキのクロメート皮膜組成について*

前田 重義**・小俣 裕保**・朝野秀次郎

On the Structure of Chromium Oxide Film on the Surface of Tinplate

Shigeyoshi MAEDA, Hiroyasu OMATA, and Hidejiro ASANO

Synopsis:

The structure of passivated film on electrolytic tinplate by a cathodic treatment in a dichromate solution has been investigated by anodic potential measurement and Auger-electron spectroscopy.

According to the analysis of the peak shifts between three peaks of chromium observed in Auger-electron spectrum, the passivated film substantially consists of chromium oxide. Further, a new interpretation to estimate the hydration degree of chromium oxide by analysis of chemical effect of the spectrum was proposed.

1. 緒 言

電気メッキブリキは、耐食性、塗料密着性あるいは半田性などをよくするため、メッキ後クロメート陰極処理が施されているが、このクロメート皮膜の組成、構造については、現在なお明らかになっていない。BRITTON¹⁾は、電気化学的測定によつて、皮膜が主として、酸化クロムから成ることを示したが、ROCQUET²⁾³⁾、や RAUCH⁴⁾らは、酸化クロムと金属クロムの二層から成ると主張し、BRITTON もその後 Cr^0 の存在を仮定した方が実験結果をより合理的に解釈できるとしている。一方、BECKER⁵⁾は、皮膜を化学的剝離法によつてしらべ、金属クロムはなくて、酸化クロムと水和酸化クロムの二層であると述べている。しかしながら、これまでの研究は、皮膜の解析が、いずれも電気化学的方法や化学的方法に基づいており、皮膜組成を直接検証したものではない*。そこで本報告では、最近表面の極薄層の解析に威力を発揮しているオージェ電子分光法を、従来の電気化学的手法と併用し、皮膜組成の解明を試みた。

2. 実 験 方 法

2.1 クロメート処理

原板のブリキは、硫酸すず浴（フェロスタン浴）からサーキュレーションセルを用いて、メッキされたもので

* 本研究の発表（1975年）後、ESGAを用いて皮膜組成を解析した例が報告された。

抵抗加熱で表面すずを熔融した光沢ブリキ（通称25番ブリキ、目付量 0.22 lbs/ベース・ボックス）である。これを以下に示す条件で、クロメート陰極処理した。

クロメート処理	処 理 浴 : $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 25 g/l
	pH : 4.0, 6.0
	温 度 : 45°C, 90°C
	電流密度 : 2 A/dm ²
	処理時間 : 1, 4, 7 sec

処理温度は、通常 45°C であるが、高温処理（90°C）も行なつた。

一部の試料については、クロメート処理後、 10^{-3} mm Hg の真空中で、200°C, 30 min 加熱して実験に供した。

2.2 クロム付着量の測定

試料を、リン酸ソーダ+カセイソーダ溶液中で、2～3 min 煮沸後、更に硫酸（80°C）で 2 min 処理して表面クロムを剝離し、両液を合せて、ジフェニルカルバジット法により、全クロム量を比色定量した。

2.3 陽分極曲線の測定

表面クロムを電気化学的に剝離する際の挙動をしらべるため、中性溶液中で、定電位法、および定電流法によるアノード酸化曲線を測定した。電解液としては、pH 7.4 のリン酸塩緩衝液（ $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$ ）を用い、白金板対極を用いた。電解面積は 10 mm × 10 mm で、定電位法では電位走査速度 67 mV/min、定電流法では 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ でそれぞれ測定を行なつた。

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 4 月 28 日受付 (Received Apr. 28, 1977)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

2.4 酸化すず量の測定

0.001M-HBr (pH 2.8, N₂ 飽和) 溶液中で, 白金板を対極として, 定電流 (50 μ A/cm²) 還元法によって, 酸化すず量を求めた。

2.2, 2.3, 2.4 のいずれの試料も 3 枚測定し, 平均値を取った。

2.5 オージェ電子分光測定

2.5.1 オージェ電子測定条件

試料表面をそのまま, およびアルゴンスパッターして, 表層を薄く剝離したものについて, 以下の条件で測定した。(Ar スパッター: 7×10^{-5} Torr Ar, 7 min)

一次電圧: 2kV

変調電圧: 5V p-p (3×10^4 Hz)

ビーム径: 100 μ m ϕ

電圧掃引速度: 10 eV/s

試料電流: 35~45 μ A

真空度: $3 \sim 7 \times 10^{-8}$ Torr

2.5.2 オージェ電子分光用標準試料

金属クロムとしては, 純度 99.999% のものを用い, α -Cr₂O₃ は, これを空气中で 500°C, 10 min 加熱することにより作製した。また Cr(OH)₃ は, 塩化クロム水溶液に, カセイソーダを添加し, 生成した水酸化物を, 水洗乾燥することによって作製した。

3. 実験結果

3.1 電気化学的測定

3.1.1 クロメート皮膜のアノード酸化

Fig. 1 は, pH 7.4 のリン酸塩緩衝液中で, クロメート処理ブリキを, 定電位アノード酸化したときの, 電位-電流曲線である。クロメート処理ブリキでは, +0.68V の位置に, シャープな電流ピークが観察されるが, クロメート処理していないブリキ, あるいは, クロメート処理ブリキを, 一度アノード酸化したものでは, この電流ピークは, 観測されない。したがってこのピーク電流は, クロムの酸化によるものであり, 一度アノード酸化したものでは, それ以上の酸化は起こらないことを示している。

クロメート処理ブリキのアノード酸化に対して, 先駆的研究を行なった BRITTON¹⁾は, 次に示す酸化還元電位⁹⁾から, この電流ピークを, 3 価のクロムが, 6 価の可溶性酸化物に酸化する反応とみなした。



$$E = 1.378 - 0.059 \text{ pH}$$

$$E = 0.941 \text{ Vvs.NHE} = 0.697 \text{ Vvs. SCE (at pH 7.4)}$$

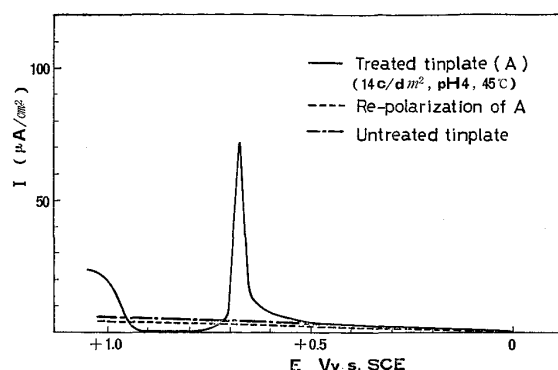
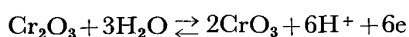


Fig. 1. Anodic polarization curves in a solution of pH 7.4 for tinplates with and without surface chromium (potentiostatic method).

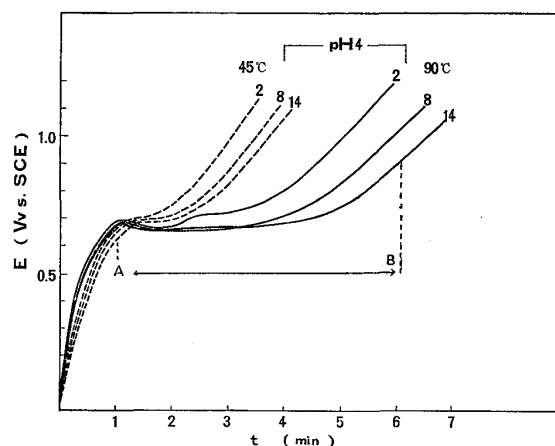


Fig. 2. Anodic polarization curves in a solution of pH 7.4 for tinplates prepared in various cathodic treatments (galvanostatic method).

$$E = 1.303 - 0.059 \text{ pH}$$

$$E = 0.62 \text{ Vvs.SCE (at pH 7.4)}$$

Fig. 2 は, 定電流アノード酸化したときの, 電位-時間曲線である。クロムの酸化物が, 完全に酸化し終ると, 電位は直線的に上昇する。したがって電位の直線の上昇が始まるまでの電気量 (図の A-B 間) から, クロムの付着量が求められる。Table 1 にその結果をまとめて示した。

Fig. 2 のアノード酸化波をよく観察すると, 二つのグループに分類できることがわかる。すなわち,

グループ A: 停滞電位が, +0.69V~0.70V と高く, かつ停滞時間が短いもの (低温処理材に多い)。

グループ B: 停滞電位初期に, 小さいピークがあり, 停滞電位は, 約 0.65V で, 時間の長いもの (高温処理材に多い)。

Fig. 3 は, クロムの化学分析値 (タテ軸) と, アノード

Table 1. Characteristics of surface chromium on the cathodic treated tinplates.

Film characteristic			Cr-Chem. Analysis $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Electrochemical characteristics				Sample No.
pH	Temp.	Charge		Cr-amount mc/cm^2	Cr-calc. $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Current efficiency %	Arrest pot. V	
4	45°C	2C/dm ²	0.55	3.16	0.57	97.8	0.71	A1
		8	0.71	3.46	0.62	114	0.70	A4
		14	0.75	3.76	0.65	115	0.70	A7
	90°C	2	0.60	5.98	1.07	56.2	0.65~0.70	B1
		8	1.05	7.64	1.36	72.0	0.65	B4
		14	1.05	8.40	1.51	69.4	0.64	B7
6	45°C	2	0.37	2.63	0.47	78.8	0.69	C1
		8	0.40	1.92	0.34	116	0.69	C4
		14	0.50	3.73	0.67	74.8	0.69	C7
	90°C	2	0.58	6.66	1.19	48.7	0.65~0.70	D1
		8	0.77	7.63	1.36	55.8	0.65	D4
		14	1.12	8.53	1.52	73.7	0.65	D7

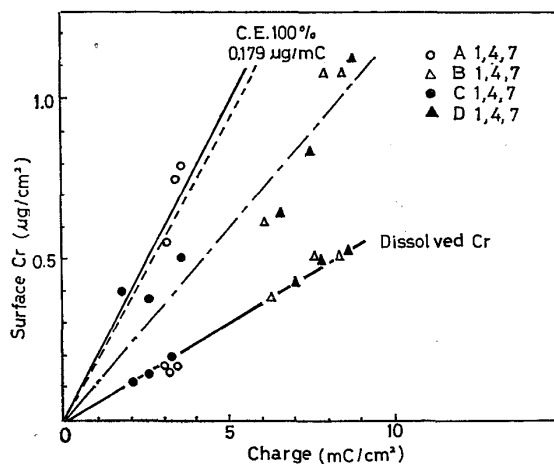


Fig. 3. Relation between the quantity of surface chromium and amount of charge in cathodic treatment.

酸化によつて求めたクロム量とを対比したものである。この場合、Aグループ(A 1.4.7, C 1.4.7)とBグループ(B 1.4.7, D 1.4.7)とは、明らかに二つのグループに別れ、低温型(グループA)は、100%近い電流効率で酸化されるが、高温型(グループB)は、電流効率が低く BRITTON のデータ¹⁾(C.E. 56%)に近い値となっている。しかし電解液中に溶離してくるクロム量は、A, B両グループとも同一直線上にあり、かつその値は、クロム付着量(化学分析値)に比べると1/2~1/4に過ぎない。このことは6価に酸化されたクロムに、溶液中に溶離してくるものと、表面に付着したまま残るものとがあることを示している(BRITTONも指摘している¹⁾)。

クロムの酸化効率、高温型において100%より小さい理由の一つは、アノード酸化時に、すず、またはすず

酸化物の酸化($\text{Sn} \rightarrow \text{SnO}$ or SnO_2 , $\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$)が起ることによる⁴⁾。

これらの結果から、クロメート皮膜組成について、以下のように考えられる。

(1) 皮膜は主として、クロムの3価の酸化物から成るが、高温で化学処理されたものは、より卑のアノード停滞電位を示すことから、無水(もしくは水和程度の低い)クロム酸化物が主体で、一方低温処理されたものはより貴の電位を示すことから、水和酸化クロムが主体と推定される。

(2) クロメート処理を強化(処理時間大)すると、クロム付着量が増加し、pHが高くなると減少する。しかし、処理電気量およびpHと、クロム組成との関係は電位からは明らかでない。

3.1.2 すず酸化膜のカソード還元

Fig. 4は、すず酸化膜のカソード還元曲線を示している。これから

(1) 酸化すずを還元するに必要な電気量(すなわち酸化すず量)は、クロメート処理の浴温が高くなると、著しく少なくなる。また浴温が高い場合、クロメート処理の電気量に応じて、酸化すず量は減少しているが、浴温の低い場合は、その影響は明瞭でない。

(2) 酸化すずの還元のピーク電位は、処理温度が低い場合、pHおよび処理電気量に無関係に、 -0.58V の電位を示す。一方高温処理のものは、ピーク電位は、より卑になり、かつ処理を強化するほど、 $-0.58 \rightarrow -0.72\text{V}$ と卑になる。

(3) 次の酸化還元電位¹⁰⁾から推定すると、クロメート処理の温度の高いものでは SnO 、処理温度の低いも

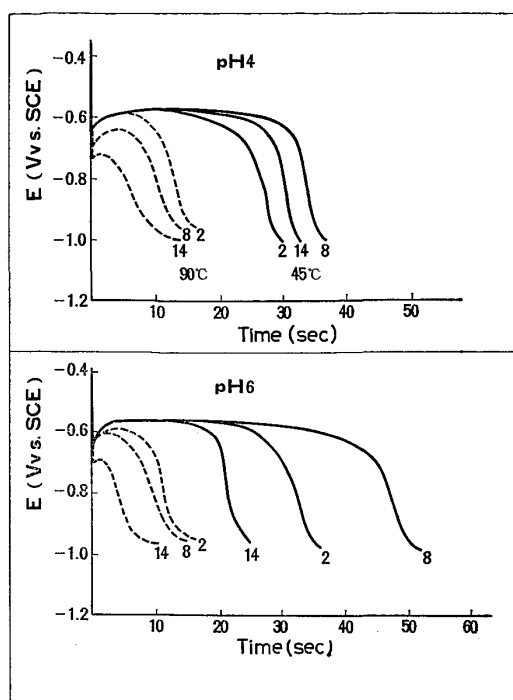
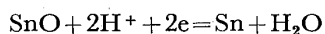


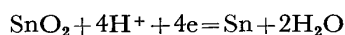
Fig. 4. Cathodic reduction curves of the surface tin oxide in HBr solution of pH 2.8.

のでは, SnO_2 に近い組成と思われる.



$$E = -0.104 - 0.059 \text{ pH}$$

$$E = -0.62 \text{ V vs. SCE (at pH 2.8)}$$



$$E = -0.008 - 0.059 \text{ pH}$$

$$E = -0.53 \text{ V vs. SCE (at pH 2.8)}$$

3.1.3 真空加熱後のクロメート皮膜と酸化すず皮膜
クロメート処理したブリキを, 真空中で, 200°C , 30 min 加熱したものについての, クロム皮膜のアノード酸化波, およびすず酸化膜のカソード還元波を Fig. 5 に示した. これから

(1) 真空中加熱によつて, 低温でクロメートされたものはすべて, クロムの酸化電位が卑 ($0.69\text{V} \rightarrow 0.63\text{V}$) になり, かつその停帯時間も長くなつて (電流効率の低下), 高温で処理されたものの特徴を示すようになる.

(2) すず酸化膜のカソードピーク電位も卑 ($-0.58\text{V} \rightarrow -0.65\text{V}$) になり, これも高温処理材のそれに近くなる.

(3) 高温で処理されたものを, 同じく真空加熱した場合は, クロムのアノード酸化で, 停帯初期のピーク電位が消失し, 停帯時間が長くなる. (図は省略)

真空加熱によつて, クロム酸化物の脱水 ($2\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$) および地のすずの拡散による酸化すずの還元 ($\text{SnO}_2 + \text{Sn} \rightarrow 2\text{SnO}$) が予想される. このことか

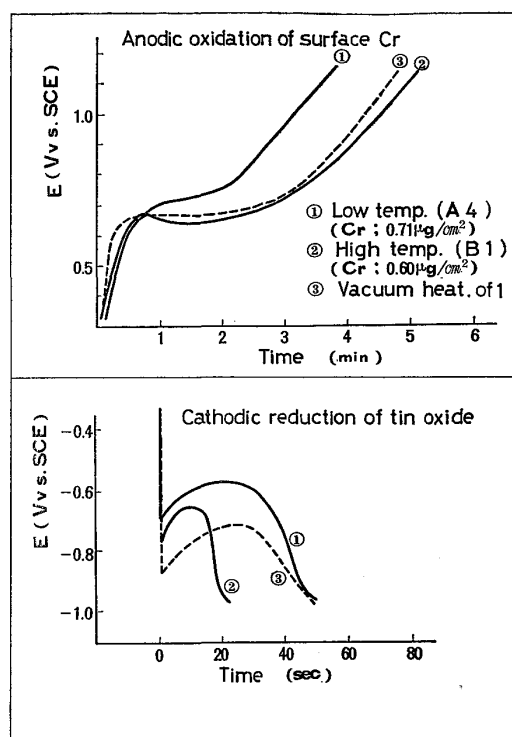


Fig. 5. Changes in surface characteristics of the cathodic treated tinplate due to a vacuum heating.

ら 3.1.1 および 3.1.2 において推定された皮膜組成すなわち, クロメート皮膜は, 水和程度の異なる 3 種のクロム酸化物から成り, 高温処理材では, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n : 小) と SnO , 低温処理材では, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n : 大) と SnO_2 から成ることがうらづけられている.

3.2 オージェ電子分光による皮膜組成の解析

3.2.1 ピークシフトによる解析

Fig. 6 は, クロメート処理ブリキのオージェ電子スペクトラムの一例を示している. Fig. 7 は, 標準試料 (金属 Cr, Cr_2O_3 および $\text{Cr}(\text{OH})_3$) のスペクトラムである.

クロムは, 三つのピーク (487eV , $526 \sim 7\text{eV}$, $568 \sim 7\text{eV}$) を示すが, 化合物になると, このピークがシフトすることが認められる¹¹⁾. このエネルギーシフトをより明確に比較するため, それぞれの二つのピーク差を取つて示したのが Table 2 である.

表からまずわかることは, ブリキのクロメート皮膜には金属クロムはなく, 酸化クロム (無水および水和) が主体であるということである. アルゴンスパッター後も変わらないことは, 内層にも金属クロムはないことを示している. しかし, 無水酸化物か水和酸化クロムかは標準試料 ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{Cr}(\text{OH})_3$) に差がないことから, エネルギーシフトによつては区別できない. またクロメ

Table 2. Chemical shift in Auger electron spectrum for surface chromium on tinplates.

Energy shift		$L_3M_{2,3}M_{2,3}-L_3M_{2,3}M_{4,5}$		$L_2M_{2,3}M_{4,5}-L_3M_{4,5}M_{4,5}$	
Treating					
pH4	2C/dm ²	37	(39)	46	(44)
	8	39	(39)	45	(45)
45°C	14	39	(39)	45	(44)
pH4	2	39	(39)	44	(45)
	8	39	(39)	44	(44)
90°C	14	39	(39)	45	(45)
α -Cr ₂ O ₃		39		45	
Cr(OH) ₃		39		45	
Metal Cr		41		41	

() : Ar-Sputter

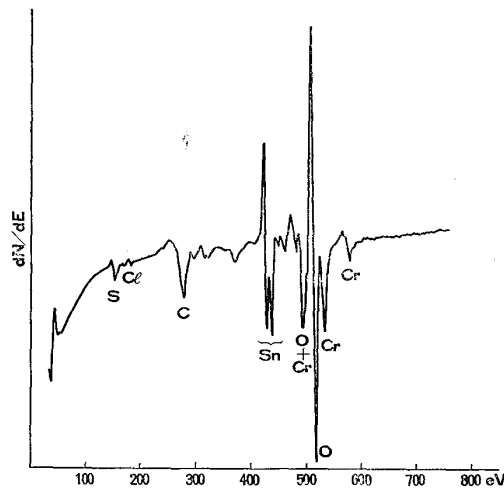


Fig. 6. Auger-spectrum of the surface film on a cathodic treated tinplate (A-4).

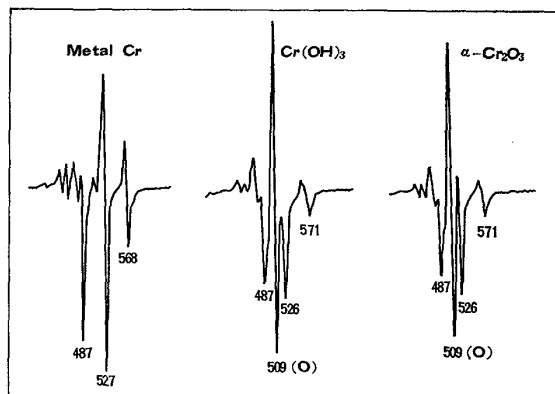


Fig. 7. Energy shifts of Cr-Auger peaks.

ート処理条件の影響も明らかでない。

3.2.2 ピーク強度による解析

オージェピーク強度から、表面皮膜内の Cr, O および Sn の各元素の存在比を求め、これを Fig. 8, 9 に示し

た。この際、各元素のピーク強度 (peak-peak) は、それぞれの標準試料 (Cr は金属クロム, Sn は金属すず, O は MgO) によつて補正した値を用い、皮膜が Cr + Sn + O からのみ成る (実際は H が存在するが、H はオージェ電子を発生せずかつ重量も少ないため無視している) として、Cr + Sn + O に対する比として示した¹¹⁾。図より

(1) 高温クロメート処理材は、低温処理材に比べ、Cr の割合が多く、Sn が少ない。

(2) 処理電気量が大きくなると、Cr が増し、Sn が減少する。

(3) 処理浴の pH によつては、皮膜内の Cr, Sn および O の存在比はほとんど変わらない。

(4) O の存在比はクロメート処理条件にほとんどよらず一定である。

(5) アルゴンスパッターすると、Cr, O が減少し、Sn が増える。

次に Fig. 10 は、表面クロム分析値と、オージェによる Cr の存在比との関係をプロットしたものである。オージェピーク強度から得られた Cr の値は、オージェ電子の脱出深さ ($\approx 10 \text{ \AA}$) によつて限定された極く表層の

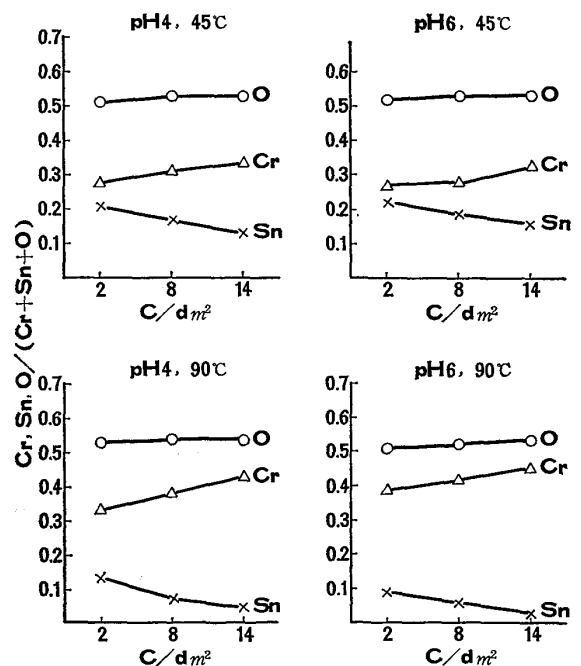


Fig. 8. Effect of temperature, pH and amount of charge in cathodic treatment on a "presence ratio" of Cr, Sn and O in the surface film before Ar sputtering.

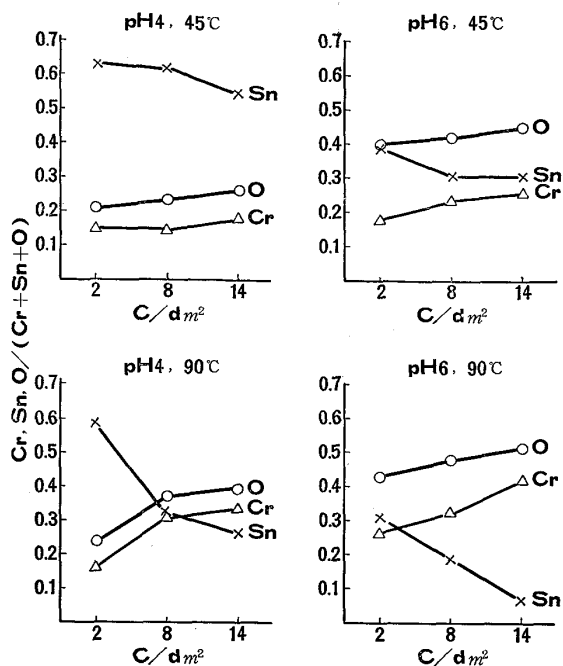


Fig. 9. Effect of temperature, pH and amount of charge in cathodic treatment on a "presence-ratio" of Cr, Sn and O in the surface film after Ar sputtering.

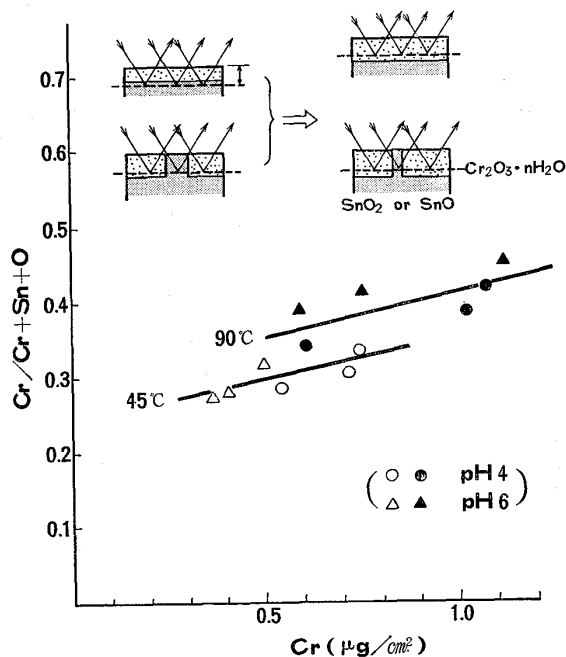


Fig. 10. Relation between surface chromium obtained by the chemical analysis and a "presence ratio" of chromium.

情報であるが、分析値は、皮膜全量 ($1\mu\text{g}$ で約 $50\text{\AA}$) であることを念頭において結果をみる必要があるが、図より、表面クロムの分析値に比例して、Cr の存在比がやや増大すること、およびクロメート処理温度の高いものと、低いものとで、2本の別の直線に別れることがわ

Table 3. Ratio of Auger-peak intensities.

	$\frac{[\text{O}_{\text{p-p}}]}{[\text{Cr}_{\text{p-p}}]} (526)$	$\frac{[\text{O}_{\text{p-p}}]}{[\text{Cr}_{\text{B-p}}]} (526)$
Cr_2O_3	0.86	1.03
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	1.37	1.08
$\frac{[\text{O}/\text{Cr}]\text{Cr}(\text{OH})_3}{[\text{O}/\text{Cr}]\text{Cr}_2\text{O}_3}$	1.60	1.05

P-p : Peak to peak
B-p : Base to peak

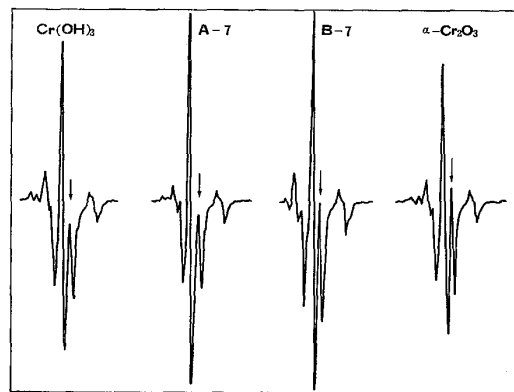


Fig. 11. Chemical effects (change in peak shape) of Auger spectrum for tinplates.

かる。この理由としては

(1) 皮膜にピンホール (酸化すず層の露出部) があり、クロメート処理の強化 (電気量大、温度大) によって、ピンホールが減少する。

(2) クロム酸化物の組成が異なる (Cr_2O_3 では $\text{Cr}/\text{O}=2/3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ では $\text{Cr}/\text{O}=1/3$) ことによる。

の二つの理由が考えられる。いずれが主原因かは、この結果からは判別できない。

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ と Cr_2O_3 とでは、 O/Cr に2倍の差があるため、この比により、組成が推定できないかと考えた。Table 3は、標準の $\text{Cr}(\text{OH})_3$ および Cr_2O_3 とで、 O/Cr を比較したものである。これによると、標準試料での O/Cr の比は、Peak-peak で比較して 1.6、一方 Base-peak (下方) でみて 1.05 にしかならず、理論値 (2.0) より小さい。この理由は明らかでないが、少なくともピーク強度比から、組成の違いを推定するのは困難である。

3.2.3 ピーク形状 (ケミカルエフェクト) による解析

Fig. 11 は、クロメート皮膜のケミカルエフェクトを示すものである。いまOによる 509eV のピークと、Cr の 526eV のピークとの中間にある上向きのピークの位

置 (図の矢印) に注目すると、クロメート皮膜では、このピーク高さが、いずれの試料においても、 Cr_2O_3 のそれと、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ のその中間に位置 (図では二例のみ示す) することがわかった。この中間の上ピークは、O (509 eV) と Cr (526 eV) のピークの拡がりに影響される。すなわち、これらのピークの幅が大きくなると、この中間ピークは低くなる。ピークの拡がりをも含めたピーク形状は、一般にケミカルエフェクトと呼ばれているが¹²⁾、この解析は未だ定量的に行なわれていない。Cr (OH)₃ と Cr_2O_3 とで、ピークの拡がりが異なることは Cr の 2 次電子のエネルギーが、結合している O 原子によって影響され、Cr-OH と Cr-O とで差があることを示しているものと考えられる。そこでこの O (509 eV) と Cr (526 eV) の中間のピークの位置をベースラインを基準にして求め、各試料について示したのが、Fig. 12, 13 である。

プリキのクロメート皮膜におけるこのピーク位置は、すべて $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{Cr}(\text{OH})_3$ とを結ぶ線の中に位置し (各ピーク位置は、分りやすいように、 Cr_2O_3 と Cr (OH)₃ との間を結ぶ斜線上に示した。) しかもクロメート処理条件によつて、ある一定の傾向を示していることがわかる。更に、アルゴンスパッターによつて、表層 ($\approx 10\text{\AA}$) を剝離したものでは、この位置は、一様に上方へ移動し、 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 側に接近する。このようにオーグエピークの形状が、クロメート処理条件によつて規則正しく変化していることは、これがクロム酸化物の組成の違い (水和程度) を反映しているものとみなされる。図か

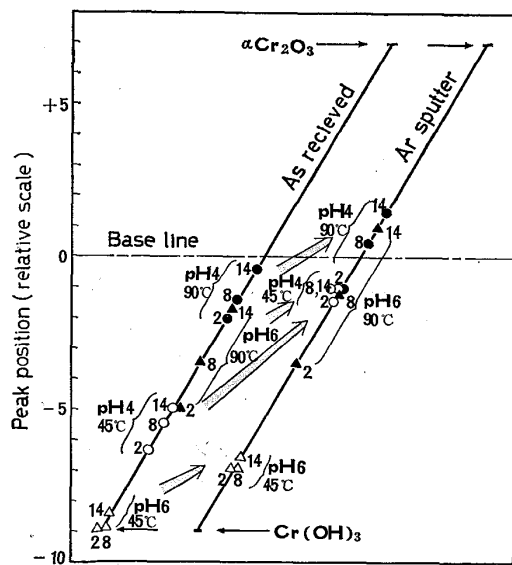


Fig. 12. Effects of cathodic treatment on the chemical effect of Auger spectrum (the upper peak position between O (509) peak and Cr (526) peak).

ら、定性的に、高温クロメート処理材では、そのクロム酸化物は、水和程度が低く、一方低温処理材では高い、また内層ほど、無水物が多くなることがいえる。この結果は 3.1 の電気化学的測定の結果をうらづけている。

厳密な方法ではないが、中間ピークの位置が、クロム

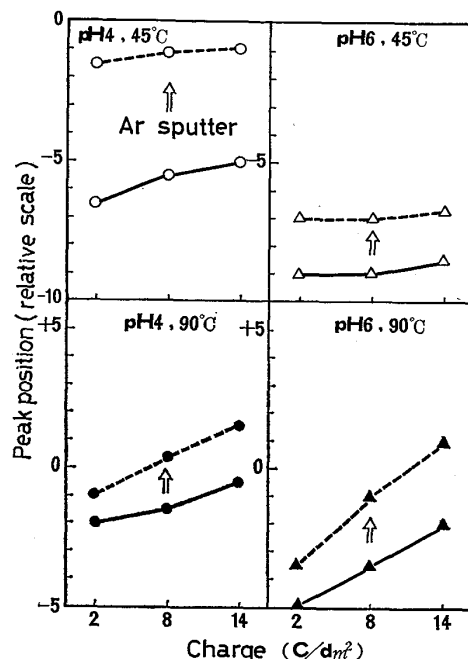


Fig. 13. Quantitation representation of the figure 12.

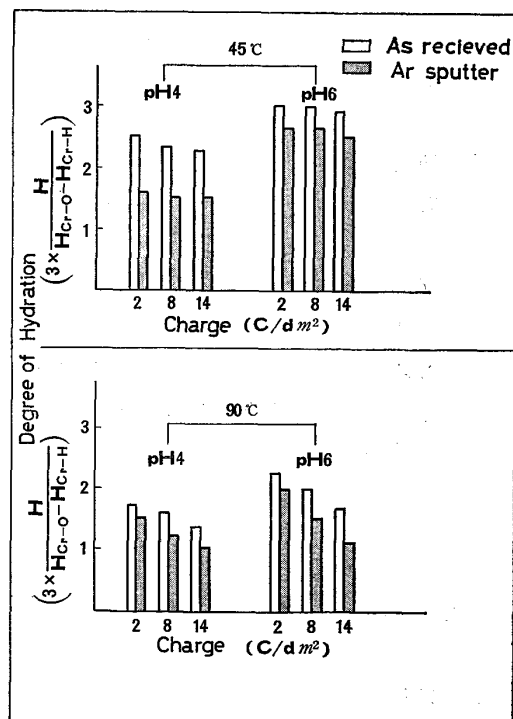


Fig. 14. Hydration degree of the surface chromium oxide deduced by the chemical effect of Auger spectrum.

酸化物の水和程度に比例すると仮定し、クロム酸化物を $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0 : \text{Cr}_2\text{O}_3$, $n=3 : \text{Cr}(\text{OH})_3$) とし、この n 値を求めたものが、Fig. 14 である。これから、クロメート処理条件の違いによる皮膜組成について、次のように整理される。

(1) クロメート処理の温度を高くすると、皮膜は無水の酸化クロムに近い組成となる。

(2) 同じく処理浴の pH を低くすると、皮膜は無水の酸化クロムに近づく。

(3) 陰極処理の電流量を大にすると、同じく無水の酸化クロムに近づく。

(4) 皮膜の外層は、水和の酸化クロムに、内層になるほど、無水の酸化クロムに近い組成を有する。

4. 考 察

ブリキのクロメート皮膜が、3 価の酸化クロムのみから成るのか、金属クロムとの二層から成るのかについては従来の研究者の見解はいまだ一致していない¹³⁾。

ROCQUET²⁾³⁾, RAUCH⁴⁾などは、皮膜の主成分は金属クロムであると主張しているが、前者は、熱アルカリに不溶で、熱硫酸に溶解するのは、金属クロムであるということを前提としており、後者は、アノード酸化において実測されたクロムの酸化電流効率が、すずの酸化に必要とする分と補償してもなお、 $\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ の電荷移動を考慮しないと、合理的に説明できないことを、その根拠としている。BRITTON は、初めクロムの酸化還元電位から、皮膜の主成分を、3 価の酸化クロムとしたが¹⁾、その後の報告では、TFS 皮膜との類似性、アルカリ処理前後の電流効率の変化などから、金属クロムの存在を推定している⁵⁾。一方 BECKER⁶⁾ は、ブロム-メタノール剥離法による実験で、アルカリに不溶で、かつ熱硫酸に可溶なクロム (ROCQUET によれば金属クロム) は、同時にブロムメタノールにもまた不溶である事実 (金属クロムは、ブロムメタノールに可溶) から、金属クロムは、ほとんどなくて、皮膜は水和酸化クロム (アルカリ可溶) と、無水酸化クロム (アルカリ不溶、熱硫酸可溶) の二層から成ると主張している。本実験の結果は、この BECKER のいう組成を支持している。

ブリキのクロメート処理は、一般に低い濃度 (2~3% の重クロム酸ソーダ)、高い pH (4~5)、低い電流密度 (2A/dm²) で行なわれるが、この条件は、たとえば TFS-CT (ティンフリースチール) や、クロムメッキの条件、すなわち、高濃度 (5~20% のクロム酸)、低い pH (0~2)、添加剤 (硫酸根、けい弗酸根) あり、高い電流密度 (20~50 A/dm²) の条件とは著しく異なる。ROCQUET

ら¹⁴⁾は、すずの水素過電圧が高いことを、金属クロムの析出に有利な条件としているが、金属クロムの析出は、発生した原子状水素によるという説もあること¹⁵⁾、また金属クロムの析出には、電極表面を覆うクロムのオール化合物のオール結合を切断する役目としての、 SO_4^{2-} (または SiF_6^{2-}) イオンのペネトレーション効果が必要なこと¹⁶⁾などを考え合せると、pH が高く、かつこのようなアニオンのない、重クロム酸ソーダ単独の電解では、金属クロムの析出は著しく困難であると考えられる。

本実験のオージェ電子分光では、金属クロムの存在が確認されなかつたが、その後 ESCA を用いて、金属クロムの存在が報告されている⁷⁾⁸⁾。しかしその量は極めて少なく、LEROY⁸⁾によると、本実験と同じ電解条件 (2A/dm², 通常の CDC ブリキの電解条件) で生成した皮膜では、金属クロムの量は、皮膜全体の 3% に過ぎない (非常に電流密度を高く ((10A/dm²)) したもののでも、約 10%)。また有賀などによると、熱アルカリ抽出後の表面クロム (ROCQUET によれば、金属クロム) も、金属クロムのピークが、わずかに検出されているものの、大部分は酸化クロムから成っている⁷⁾。

ところで、各種の元素について、その分析感度を ESCA とオージェとで比較した BRILLSON¹⁷⁾によると、クロムについては、オージェより ESCA が約 2 倍感度がよい。また本実験では、深さ方向の解析は一点のみなので、微量の金属クロムを検出し得なかつたことは考えられる。しかし検出されたこと¹⁸⁾、必ずしも実質的皮膜成分を構成していることにはならない。ちなみに、1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の Cr は皮膜厚さにすると約 50 Å ($\text{Cr}(\text{OH})_3$, 比重: 4 として) であるが、その 3% は、1.5 Å である。クロムのイオン半径が、0.85 Å であることから、これは均一被覆層として、1 原子層以下にしか相当せず、これからは金属クロムが、実質的な皮膜構成成分といえないことは明らかである (おそらく、少量の金属クロムが、特定の個所に島状に散在している状態であろう)。これらのことから、CDC ブリキの表面クロムは、実質的に酸化クロム (水和程度の異なる酸化物) から構成されていると結論される。

岡田¹⁶⁾によると、金属表面に電解析出したクロム水和酸化物は、オール橋またはオキソ橋によつて巨大分子化する。これを考慮して、ブリキの表面皮膜を模式的に図示すると、Fig. 15 のごとく考えられる。

最後に、本実験で試みたケミカルエフェクトによる酸化クロムの状態分析に関しては、O(509)~Cr(526) の幅間ピークが、O ピークの括りの他に、O/Cr の相対的感度 (強度比) にも影響されると推測されること、並びに

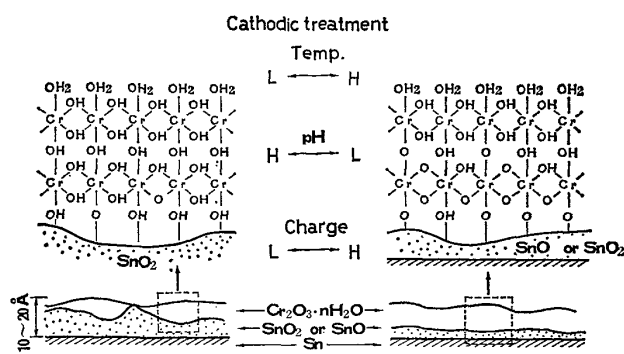


Fig. 15. Schematic representation of the structure of the surface chromium on tinplates.

前述のように O/Cr 比が, Cr_2O_3 と $\text{Cr}(\text{OH})_3$ とで理論値と合わないなど明確でない点があり, 今後検討を要する問題である。

5. 結 論

ブリキのクロメート皮膜組成を, 電気化学的方法およびオージェ電子分光によつてしらべ, 次のことを明らかにした。

(1) 皮膜は主として 3 価の水和酸化クロムから成り表面では, 水和程度が高く, 内層ほど無水物に近い組成で構成されている。

(2) クロメート処理の浴温が高く, 処理時間が長く(電気量大), かつ pH が低くなると, 生成皮膜の水和程度が小さくなり, その逆では大きくなる。

(3) 酸化せず皮膜は, 低温の処理では SnO_2 , 高温の処理では SnO に近い組成と推定される。

(4) オージェピークのケミカルエフェクトを解析することによつて, クロム酸化物の水和程度を推定する方法を提案した。

文 献

- 1) S. C. BRITTON: Brit. Corros. J., 1(1965), p. 91
- 2) P. ROCQUET and P. AUBRUN: Corros. Treatment, Protection Finition, 16(1968), p. 229
- 3) P. ROCQUET and P. AUBRUN: Brit. Corros. J., 5(1970), p. 193
- 4) S. E. RAUCH Jr. and R. N. STEINBICKER: J. Electrochem. Soc., 120(1973), p. 735
- 5) S. C. BRITTON: Brit. Corros. J., 10(1975), p. 85
- 6) J. BECKER: J. Electrochem. Soc., 117(1970), p. 1211
- 7) 有賀慶司, 西條謹二: 金属表面技術, 27(1976), p. 7
- 8) V. LEROY, J. P. SERVAIS, L. HABRAKEN, L. RENARD, J. LEMPEREUR, and S. A. COCKERILL: "Secondary Ion Mass Analysis, Auger and Photoelectron Spectrometry of Passivation Layers on Tinplate" 1st International Tinplate Conference, 1976
- 9) T. MARKOVIC and Z. POVLIC: Werkstoffe Korrosion, 14(1963), p. 947
- 10) M. PAURBAIX: "Atlas d' Equilibres Electrochimiques" (1963), p. 425
- 11) 岡田秀弥, 小川洋之, 小俣裕保: 第 73 回日本金属学会, 秋季講演大会要旨集 (1973), p. 273
- 12) 中山勝矢: 表面, 9 (1971), p. 724
- 13) E. N. SOEPENBERG, H. G. VRIJBURG, and A. C. SPRIT: "Investigation on The Kinetics and Mechanism of The Formation of Cathodic Dichromate Passivation Films on Electrolytic Tinplate" 1st International Tinplate Conference, 1976
- 14) P. ROCQUET and P. AUBRUN: J. Electrochem. Soc., 122(1975), p. 861
- 15) C. A. SNAVELY: J. Electrochem. Soc., 96 (1949), p. 347
- 16) 岡田秀弥: 「金属電着の電気化学的研究」学位論文 (1962), p. 139
- 17) L. J. BRILLSON and G. P. CEASER: J. Appl. Phys., 47(1976), p. 4195
- 18) Ph. J. AUBRUN and G. A. PENNERA: "Coulometric Determination of the Metallic Chromium Content in Tinplate Passivation Films" 1st International Tinplate Conference (1976)