

原 著 論 文 (2)

シュウ酸カルシウム過飽和溶液から $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 被膜の生成

梶 田 勉

名古屋市工業研究所 〒456 名古屋市熱田区六番三丁目 4 番 41 号

(1989 年 2 月 2 日 受理)

Formation of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Films from Solutions Supersaturated with CaC_2O_4

Tsutomu KAJITA

Nagoya Municipal Industrial Research Institute
3-4-41 Rokubanchō, Atuta-ku, Nagoya 456

(Received February 2, 1989)

Calcium oxalate tri-hydrate films have been formed on stainless steel electrodes by polarizing them slightly cathodically in a dilute aqueous solution containing Ca^{2+} ions and dimethyl oxalate. The solutions were supersaturated with CaC_2O_4 , which was produced as a result of the hydrolysis of dimethyl oxalate and was sparingly soluble. Supersaturation was kept during the film formation. It was found that the electrodeposition rates of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were determined by the degree of supersaturation and current density. The degree of the supersaturation which depends on the concentration of reagents and the temperature, influenced on the electrodeposition rate to a greater extent than the current density. The films thus can be formed from the dilute aqueous solutions and at the very low current density.

1. 緒 言

水溶液中で難溶性化合物被膜を金属表面に生成する方法に、高い pH で難溶性となる化合物を低い pH で溶解し、カソード表面での pH 上昇による溶解度減少により被膜生成させた例は多くある。例えば、重リン酸アルミニウム水溶液からのリン酸アルミニウム被膜生成¹⁾があり、リン酸塩処理として普及しているリン酸亜鉛被膜生成はこの範ちゅうに入る。しかし、低い pH でも難溶性の化合物へはこの方法を適用できないので検討されていない。

著者は既に被膜成分の過飽和溶液中で、金属を微小電流によりカソード分極する方法で Co-Mn 複酸化物被膜²⁻³⁾を生成した。その主たる生成機構として、カソード表面での pH 上昇による溶解度の減少の結果、被膜成分が析出する機構を推定したが、その他、溶液中で生成した微粒子がカソード表面に移動し、凝集する機構の寄与も推定される。そこで、その点を詳細に検討する目的とシュウ酸イオン選択性電極あるいは減摩効果を目的とした耐食性金属の冷間加工用表面処理としての応用も

期待できるシュウ酸塩被膜生成を検討した。シュウ酸ジメチルエステル (以下 DMCO) が水溶液中でゆっくりと加水分解してシュウ酸を生成する反応を利用し、シュウ酸カルシウムの過飽和溶液を生成し、カソード分極したステンレス鋼表面にシュウ酸カルシウム被膜を生成できた。

2. 実 験

1) 被膜生成処理液

DMCO と硝酸カルシウムあるいは酢酸カルシウムの必要量をそれぞれ反応直前に純水に溶解後混合し、全量を 0.5 dm^3 とした。

2) 試験片

ステンレス鋼 (SUS 304, 厚さ 0.3 mm) の板をメタノール、アセトンの順で脱脂洗浄後使用。

3) 被膜生成方法

被膜生成処理液を入れた容器中に試験片を浸せきし、被膜生成処理中、白金を対極としてポテンショスタットあるいはガルバノスタットを使用して試験片の電位あるいは電流を一定に保持した。被膜生成量は被膜生成処理

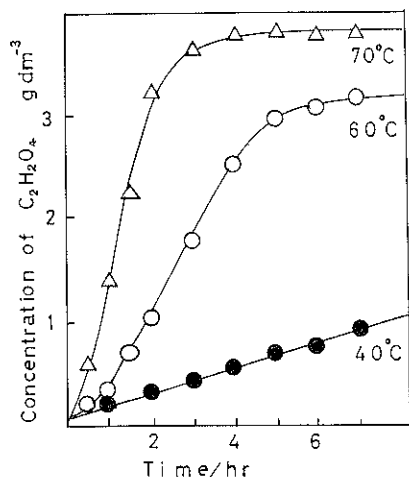


Fig. 1 Relation between concentration of $C_2H_2O_4$ and time for hydrolysis of DMO.

前後の試験片の重量差から算出した。

4) シュウ酸濃度の測定

イオンクロマトグラフィーにより、定量分析した。

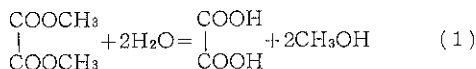
5) 微小粒子濃度の測定

光電光集計を使用し、光路長 20 mm の吸収セルに懸濁溶液をとり波長 660 nm の透過光量を吸光度の値で測定した。測定波長はカオリンを標準物とする用水の濁度測定法に従った (JIS Ko 101)。

3. 結果及び検討

3.1 被膜生成処理液

Fig. 1 に示す様に、シュウ酸の濃度は反応開始から時間の経過に従ってゆっくりと増加し、(1)式に示す



DMO の加水分解反応がゆっくりと進行することを示す。また、シュウ酸濃度の増加速度は温度の上昇に従って増大し、DMO の加水分解反応速度が温度の上昇に従って増大することを示す。

一方、硫酸カルシウムと DMO を含有した水溶液は 60°C の場合、反応開始後約 70 分で白濁し、時間の経過に従って沈殿となり、沈殿量は時間の経過に従って増加する。これはシュウ酸カルシウムの溶解度積が(2)式に

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.78 \times 10^{-9} \quad (18^\circ\text{C}) \quad (2)$$

示す様に小さく、微量のシュウ酸カルシウムの生成で溶液は飽和状態となり、引き続き生成されるシュウ酸により沈殿を生じながら、DMO の加水分解が終了するまで、溶液は過飽和状態に維持されると推定される。

3.2 被膜生成状況

シュウ酸カルシウムの溶解度積は小さいので $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオン濃度は小さい。しかし、溶解しているシュウ酸には(3)、(4)式に示す平衡関係がある。従って溶解し

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}^+]/[\text{C}_2\text{HO}_4^-] = 10^{-1.3} \quad (3)$$

$$[\text{C}_2\text{HO}_4^-][\text{H}^+]/[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4] = 10^{-4.2} \quad (4)$$

ている全シュウ酸の濃度は(5)式で示すことができる。

$$\begin{aligned} & [\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4] + [\text{C}_2\text{HO}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \\ &= ([\text{H}^+]^2 \times 10^{(1.3+4.2)} + [\text{H}^+] \times 10^{1.3} \\ & \quad + 1)[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \end{aligned} \quad (5)$$

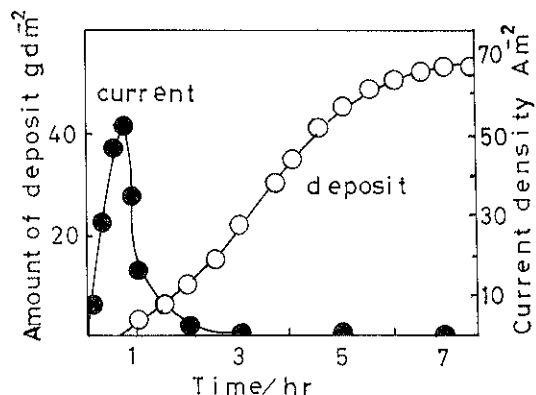
そのために水素イオン濃度が大きい程、全シュウ酸の濃度は増大し、シュウ酸カルシウムの溶解度も増大する。但し、(5)式から計算した値は $[\text{Ca}^{2+}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 、pH 2 で 5.8×10^{-7} 、pH 1.5 で $5.7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ と小さい。

この溶液中でステンレス鋼の電極電位は約 100 mV (vs. SCE) を示す。従って、この溶液中でステンレス鋼を 300 mV 以上カソード分極した場合、(6)式に示す還元反応により水素イオンは消費され、ステンレス鋼表



面の pH は上昇し、溶解度が減少してシュウ酸カルシウムが析出すると推定できる。

典型的な被膜生成状況及び電流密度の変化を Fig. 2 に示す。調製後、約 30 分後に被膜生成を開始し、その後、時間の経過に従って被膜生成量は増大する。一方、電流密度は時間の経過に従って急速に増大し、被膜生成開始時間に極大を示し、被膜生成量の増大に従って急速に減少する。この点はステンレス鋼表面にシュウ酸カルシウム被膜が生成し、被膜抵抗が増大するために電流密度は減少すると推定される。



DMO 10 g dm^{-3} ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 14 g dm^{-3} ;
-1000 mV vs. SCE; 60°C.

Fig. 2 Relation between amount of deposit or current density and time for formation of films by potentiostatic method.

一方、シュウ酸 7.5 gdm^{-3} と硝酸カルシウム 10 gdm^{-3} を混合した懸濁水溶液中でステンレス鋼をカソード分極した結果、被膜生成は確認できなかった。この点は被膜生成には過飽和あるいは飽和状態を維持する必要があることを示す。そして、被膜生成機構として溶液中で生成した微粒子が泳動あるいは拡散により表面に移動し、電荷の中和により凝集する機構より、カソード表面近傍での pH 上昇によりシュウ酸カルシウムの溶解度が減少し、析出する機構の寄与が大きいと推定できる。シュウ酸の場合でも溶液中に粒子が析出する点から、混合時点では高い飽和度になるが、高い飽和度に維持できないため被膜生成しないと推定される。

この点については Fig. 1 と 2 を比較すると明らかになる。被膜生成開始以前はシュウ酸の生成速度は小さく、被膜生成開始後はシュウ酸の生成速度と被膜生成速度とは比例関係がある。この点はシュウ酸の生成速度が大きい程、飽和度を高く維持する事ができ、被膜生成速度が大きくなることを示すと推定される。従って、シュウ酸と硝酸カルシウムの溶液からはシュウ酸の供給がな

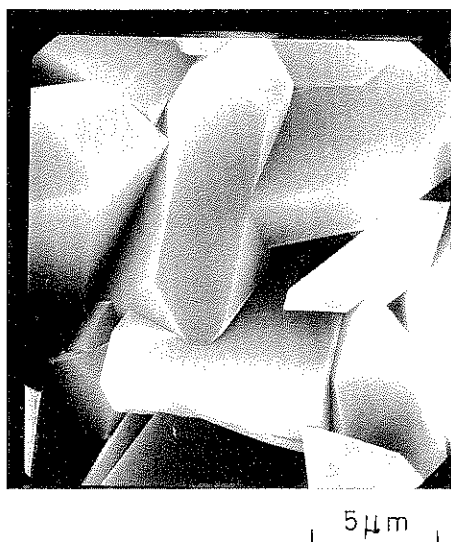


Fig. 3 SEM photo of cathodic deposit.

Table 1 Analytical composition of cathodic deposit.

Component %	Ca^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ratios (mol)
Weight found			
analytical value	22.6 ^{a)}	49.7 ^{b)}	1.0004
Calculated for			
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	22.0	48.4	1.0000
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27.4	60.2	1.0000

a) Titrimetry; b) Ion chromatography.

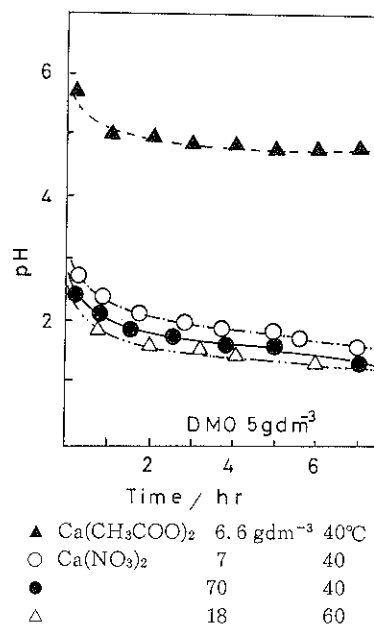
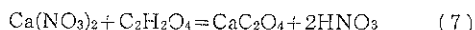


Fig. 4 Relation between pH of solutions and time.

く、被膜生成しない点からも、飽和度を高く維持するためにシュウ酸を供給する必要があることを示す。生成した被膜は密着性がよく、組成は Table 1 に示す様に、シュウ酸カルシウム 3 水和物と推定され、その顕微鏡観察像を Fig. 3 に示す。

3.3 処理液の pH 変化

Fig. 4 に示す様に反応開始から DMO の加水分解反応によるシュウ酸の生成あるいは (7) 式に示す沈殿反応



による硝酸の生成により、時間の経過に従って pH は低下する。そして被膜生成開始時間の pH は約 2 であり、(5) 式から計算した溶解度がゼロと考えられなくなり始める pH である。また、温度が高い程、あるいはカルシウムイオン濃度が增大する程、pH は低下する。

一方、酢酸カルシウムを使用した場合、(8) 式に示す



沈殿反応により酢酸が生成するため pH は低下しない。この場合は被膜生成速度は極めて小さい。両者の比較は被膜生成に pH の低下が必要であることを示す。しかし、シュウ酸と硝酸カルシウムの溶液でも (7) の沈殿反応が生じ pH は低下するが、シュウ酸の供給がなく被膜生成しない。この点からも、飽和度を高く維持するためにシュウ酸の供給と pH の低下が必要であることを示す。しかし、定電位法の場合、pH が高いと電流密度も小さいので定電流法による比較も必要である。

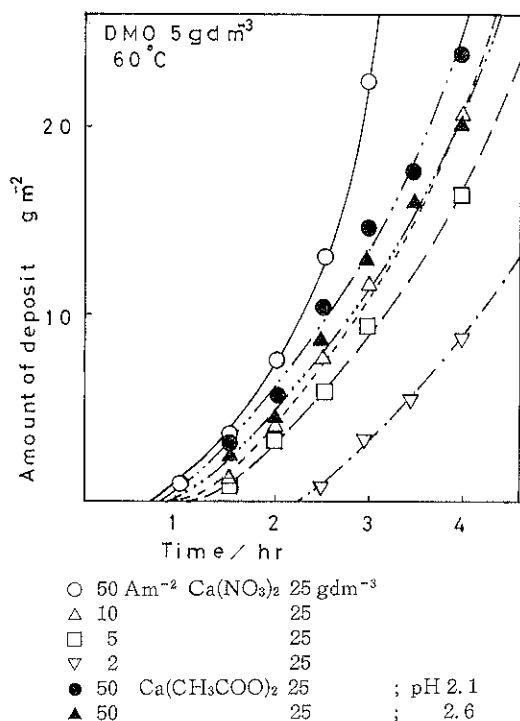


Fig. 5 Relation between amount of deposit and time for formation of films by galvanostatic method.

3.4 定電流法による被膜生成

Fig. 5 に示す様に、 5 Am^{-2} 以上では、硝酸カルシウムの場合は被膜生成が認められ、電流密度が大きくなる程、被膜生成速度は大きくなるが電流密度の差に比べ大きくない。特に被膜生成開始時間の差は小さい。この点は被膜生成開始には表面の pH 上昇より溶液の pH 低下が必要であることを示す。また、 2 Am^{-2} の微小電流でも被膜生成は可能であるが、pH が低くなるため、ステンレス鋼が溶出するので被膜生成開始直前に試験片を浸せきする必要がある。

酢酸カルシウム (pH 調整なし)、酢酸カルシウムで溶液調整時に pH を酢酸で 4.5 に調整した場合、あるいはギ酸カルシウム (溶液の pH 4.2) の場合、いずれも溶液は沈殿を生成するが被膜生成は 4 時間で $50 \sim 80 \text{ mgm}^{-2}$ と極めて小さく、付着力も弱い。しかし、硝酸で pH 2.6 あるいは 2.1 に調整した場合は被膜生成が認められ、pH が低い程被膜生成開始も早い。この点は pH 低下が被膜生成には必要であることを示す。

pH 低下による効果としては加水分解反応速度の増加と溶解度の増加が推定される。エステル加水分解反応は酸により触媒作用を受けることが知られている。従って pH が低い程、加水分解反応速度は増大する。DMO

加水分解反応によるシュウ酸の供給と沈殿反応による消費との差により、シュウ酸カルシウムの過飽和度は決まるので加水分解反応速度が大きい程、過飽和度は大きくなる。また、溶解度が大きい程、過飽和になり易いことが知られているので pH が低下する程、過飽和になり易くなる二つの効果によると推定される。但し、pH が低くなるために、ステンレス鋼の溶出を防止できる大きさの電流密度の大きさが必要であり、白金を使用した場合は 1 A m^{-2} で被膜生成が可能である。

3.5 溶液中の微粒化濃度の変化

Fig. 1 に示す様に、硝酸カルシウムでは 2~4 時間ではシュウ酸の生成速度は大きい。しかし、時間に対する微粒化濃度変化を吸光度変化で示すと、Fig. 6 に示す様に、硝酸カルシウムでは微粒化濃度は懸濁後、時間の経過に従って減少するが、pH の高い酢酸カルシウムでは粒子濃度は高い。この点については過飽和度の低い溶液からは微粒子が生成しやすいことが知られている。従って、pH が高いため溶解度の小さい酢酸カルシウム溶液は過飽和度になりにくい、硝酸カルシウムでは pH が低いので溶解度が大きく過飽和になり易い。懸濁後、時間の経過に従ってこの傾向は大きくなる。この結果、酢酸カルシウム溶液は硝酸カルシウム溶液より微粒となり凝集沈殿しにくくすると推定される。皮膜生成可能な溶液は過飽和度が大きいことを示す。

3.6 DMO 濃度の影響

Fig. 7 に示す様に、DMO 濃度の増大に従って、被膜生成開始は早くなり、その後の被膜生成速度増大の度

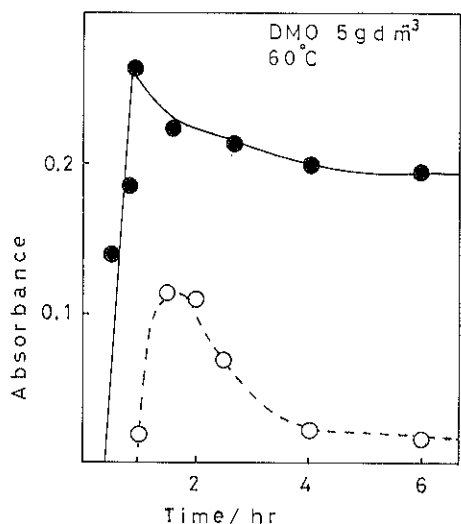
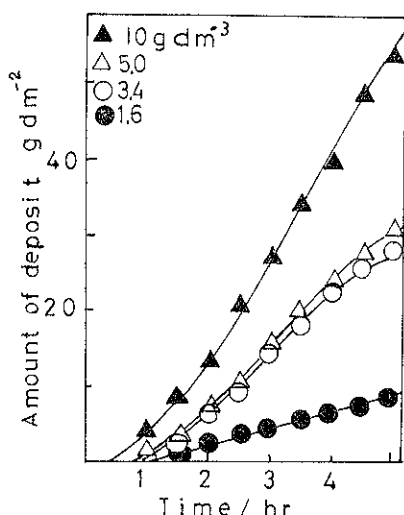


Fig. 6 Relation between absorbance of solutions at 660 nm and time.



$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 7 g dm^{-3} ; -800 mV vs. SCE ; 60°C .

Fig. 7 Relation between amount of deposit and time for formation of films from solutions containing various concentrations of DMO.

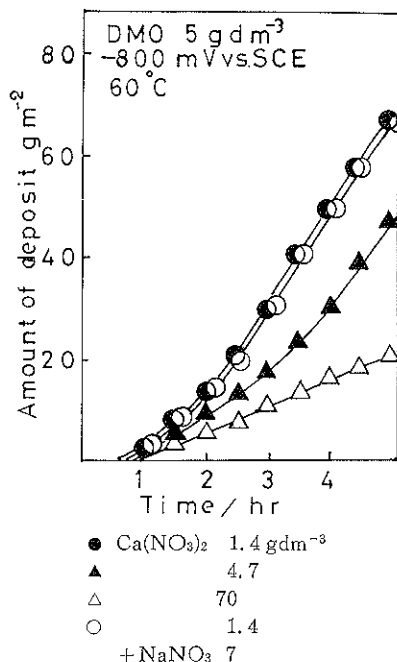


Fig. 8 Relation between amoune of deposit and time for formation of films from solutions containing various concentrations of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

合いも大きくなる。この点はシュウ酸の生成速度の増大により被膜生成可能な pH になる時間が短くなり、過飽和度が大きくなるためである。

特に、反応開始約 1 時間 30 分経過以後、濃度が大き

い程、被膜生成速度の増大が顕著になる。この点については、DMO 濃度の増大および沈殿反応による pH 低下により、時間の経過に従って、加速度的に加水分解反応速度が増大するためとそれに伴う溶解度の増大による過飽和になりやすい効果により、DMO 濃度が増大する程、高い飽和度に維持できるためと推定できる。

3.7 カルシウムイオン濃度の影響

Fig. 8 に示す様に、硝酸カルシウム濃度の増大に従って、被膜生成開始は遅くなり、被膜生成速度も減少する。一方、硝酸ナトリウムの添加は被膜生成速度に影響を与えない。この点は塩濃度の影響より、(2)式に示す溶解度積の関係からカルシウムイオン濃度の増大によりシュウ酸カルシウムの溶解度が減少するため過飽和になりにくくなる。従って被膜生成開始するのに必要な溶解度に達するためにはカルシウムイオン濃度が高い程、低い pH となる必要がある。そのために被膜生成開始時間は遅くなり、過飽和度の減少のために、その後の被膜生成速度も減少すると推定される。

3.8 電位および温度の影響

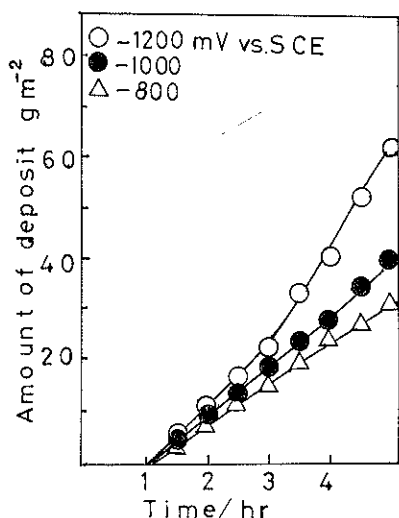
Fig. 9 に示す様に、ステンレス鋼の保持電位を低下させても被膜生成開始時間にほとんど影響しないが、保持電位の低下に従って、その後の被膜生成速度は増大し、時間の経過に従って被膜生成速度増大の度合は大きくなる。この点は電位が低いほど、水素イオンの還元反応速度は大きくなり、表面の pH が高くなるので被膜生成には有利になる。この傾向は溶液の pH が低くなる程、大きな水素イオンの還元反応速度を必要とすることを示すと推定される。しかし、被膜生成開始時間への影響が小さい点は被膜生成には過飽和度の増大が重要であり、表面の pH 上昇は僅かで十分であることを示す。

Fig. 10 に示す様に、温度の上昇に従い被膜生成開始は早くなり、被膜生成速度も増大する。これは DMO の加水分解速度が増大し、DMO 濃度が増大した場合と同様な理由と推定される。

3.9 生成機構

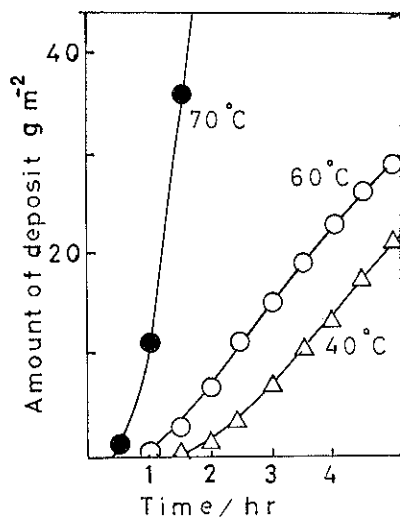
カルシウムイオンと DMO を含有する水溶液中でステンレス鋼をカソード分極して、シュウ酸カルシウム被膜を生成することが出来た。被膜生成機構としては溶液中に粒子が析出しても被膜生成速度は極めて小さい点から、溶液中で生成した粒子がカソード表面で電荷を失い凝集する機構の寄与は小さいと推定される。

過飽和度を高くする様に、pH、DMO 濃度、温度、カルシウムイオン濃度が影響する場合、被膜生成速度が大きくなる点から、カソード表面の pH 上昇により溶解度が減少し、溶解しているシュウ酸カルシウムが析出すると推定される。以下にその論拠を挙げる。



DMO 5 gdm⁻³; Ca(NO₃)₂ 7 gdm⁻³; 60°C.

Fig. 9 Relation between amount of deposit and time for formation of films at various potentials.



DMO 5 gdm⁻³; Ca(NO₃)₂ 7 gdm⁻³; -800 mV vs. SCE.

Fig. 10 Relation between amount of deposit and time for formation of films at various temperatures.

pH: pH の低下により, DMO の加水分解速度の増大とシュウ酸カルシウムの溶解度の増大により大きな過飽和度に維持できる。従って, pH の高い溶液は懸濁するが過飽和度は低く, 被膜生成速度は極めて小さい。しかし, pH が低下し溶解度が増大しても, シュウ酸の供給がないシュウ酸と硝酸カルシウムの懸濁水溶液からは

被膜生成しない点から, pH の低下は DMO の加水分解速度と溶解度を増大させ, 過飽和度を高い状態に維持する効果があると推定される。

DMO 濃度, 温度: DMO 濃度, 温度の増大に従って加水分解速度が大きくなる結果, 過飽和度を増大させ, 被膜生成速度が大きくなる。

カルシウムイオン濃度: カルシウムイオン濃度の増大は溶解度を減少させ被膜生成速度を減少させる。

電流密度は過飽和度が大きい場合は微小で十分被膜生成可能であり, 過飽和度の減少に従い, 大きな電流密度を必要とする。従って, 電流密度が大きくても過飽和度が小さければ被膜生成速度は極めて小さく, 律速段階は過飽和度である。但し, 溶液の pH が低下する程, 表面の pH 上昇に大きな電流密度を必要とし, また, 地金の溶出を防止する十分な電流密度が必要である。

以上の結果から過飽和度が被膜生成速度の律速段階であると推定でき, この点については Co-Mn 複酸化物被膜生成の場合と一致する。そのために DMO 分解によるシュウ酸の生成速度が被膜生成速度を決定する大きな要因となる。いずれの場合も生成機構としてはカソード表面での pH 上昇による溶解度の減少の結果, 被膜成分が析出する機構が推定される。従って, 飽和度を大きく維持すれば微小電流で被膜生成することができる。溶液中で生成した微粒子が電着する機構の寄与は小さいと推定される。

4. ま と め

シュウ酸ジメチルエステルの加水分解反応を利用して, シュウ酸カルシウムを過飽和に維持した溶液中で, ステンレス鋼をカソード分極して表面にシュウ酸カルシウム被膜を生成することができた。

被膜生成速度はシュウ酸ジメチルエステル濃度, 処理液の温度, カルシウムイオン濃度, 電流密度により影響を受ける。シュウ酸カルシウムの過飽和度を増大させる, DMO の加水分解速度と溶解度の増大は被膜生成速度を増大させる。電流密度の増大は被膜生成速度を増大させるが, 影響は小さく, 被膜生成速度の律速段階は過飽和度の大きさと推定される。極めて難溶性な化合物も飽和度を高く維持した溶液中に金属を浸せきし, 表面の溶解度を僅かに減少させる方法で, 難溶性化合物被膜を均一に付着性よく生成することができる。

文 献

- 1) 渡辺 孝, 垂水英一, 津田 精: 金属表面技術 27, 246 (1976); 27, 297 (1976).
- 2) 梶田 勉: 表面科学 9, 378 (1988).
- 3) 梶田 勉: 表面科学 10, 52 (1989).