に深く感謝いたします。

(昭和45年5月、本協会第41回学術講演大会にて一部発表)
(1970-9-11 受理)

文 献

- 1) D. W. Pashley, *Phil. Mag.*, **4**, 324 (1959)
- 2) J. W. Matthews, *Phil. Mag.*, **4**, 1017 (1959)
- 3) D. W. Pashley, M. J. Stowell, *Phil. Mag.*, **8**, 1605 (1963)
- 4) M. H. Jacobs, M. J. Stowell, *Phil. Mag.*, **11**, 591 (1965)
- 5) K. Mihama, H. Miyahara, H. Aoe, *J. Phys. Soc. Japan*, **23**, 785 (1967)
- 6) T. Inuzuka, R. Ueda, *J. Phys. Soc. Japan*, **25**, 1299 (1968)
- 7) W. Coherane, *Proc. Phys. Soc.*, **48**, 723 (1936)
- 8) G. L. Finch, H. Wilman, L. Yang, *Discussion Faraday Soc.*, **A43**, 144 (1947)
- 9) S. Ogawa, J. Mizuno, D. Watanabe, F. E. Fujita, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 999 (1957)
- 10) E. M. Dickson, M. H. Jacobs, D. W. Pashley, *Phil. Mag.*, **11**, 575 (1965)
- 11) 吉沢 勲, 千早 正, 青谷 薫, 本誌, **21**, 416 (1970)
- 12) 吉沢 薫, 千早 正, 青谷 薫, 本誌投稿中
- 13) 鈴木 平, 丸川健三郎, 青木真人, 井村 徹, 生嶋明, 吉沢 勲, 桜井醇児, 橋本辰男, 日本物理学会秋期講演会予稿集, **1**, 121 (1963)
- 14) J. W. Mitchell, J. C. Chevviev, B. J. Hocky, J. P. Monaghan, Jr., *Canadian J. Phys.*, **45**, 453 (1967)
- 15) 青谷 薫, 吉沢 勲, 大和田健二, 千早 正, 野崎忠次郎, 本誌, **21**, 312 (1970)
- 16) M. H. Jacobs, D. W. Pashley, M. J. Stowell, *Phil. Mag.*, **13**, 129 (1966)
- 17) J. G. Aupress, J. V. Sandess, *Phil. Mag.*, **14**, 973 (1966)
- 18) G. A. Bassett, *Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy*, **1**, 270 (1960)
- 19) J. W. Matthews, *Phil. Mag.*, **4**, 1017 (1959)

クロムメッキ浴における陰極皮膜の検討[†]

井 川 進*

Studies on Cathodic Film Obtained from Chromium Plating Bath

Studies on Chromium Plating (Part 3)

Susumu IGAWA

The properties of the cathodic film obtained from aqueous solution of single chromic acid and that solution containing sulfuric acid or acetic acid were studied, and the following results were obtained.

(1) The appearances of the cathodic films obtained from aqueous solution of single chromic acid and that solution containing acetic acid were much different according to the conditions of electrolysis.

(2) The burning of the film obtained from that solution containing sulfuric acid depended upon the temperature of the bath. At lower temperatures, it consisted of fine particles and at higher temperatures, it was a mere convexity.

(3) Diffracted ray was not observed by X-ray diffractometry from bright chromium plating film; otherwise, the intensity of the ray was very weak showing the incomplete development of crystals.

(4) The descending order of the intensities of diffracted rays through the platings obtained from each of the above 3 kinds of baths under the current density of higher than 200 Amp/dm² was arranged as follows: [110] > [200] > [211]

1. 緒 言

第1報, 第2報で述べたように黒色クロムメッキは水和酸化クロム皮膜の段階を経て電着するが, 光沢クロムメッキはクロム皮膜の段階から, ただちに電着する

と考えられる。これらの陰極皮膜は電解条件, アニオンの種類, 添加量によって外観, 性質は大きく影響をうけた。そこで走査型電子顕微鏡を用いて外観の変化を観察し, X線回折法で結晶構造を検討した。

2. 実 験

2-1 試 片

第1図に示すように, 厚サ 0.5mmの銅板を70mm×

[†] クロムメッキの研究 (第3報)

前報(第2報): 金属表面技術, **22**, 17(1971)

* 上村工業(株)中央研究所(大阪府枚方市出口440)
Central Research Laboratory. C. Uyemura & Co., Ltd.

30mmの大きさに切断し、青棒で鏡面仕上げした。アルコール、アセトンで脱脂、水洗して用いた。

2-2 電解装置

電解槽は前報¹⁾で使用したものをを用いたが、外槽は浴組成の変動を避けるために内槽で幅 250 mm × 長さ 200 mm × 高さ 110 mm の寸法のものを用い、供試溶液は 2.5 l を用いた。

結線図は第2図に示すとおりで、電源としては定電流電解装置を用いた。電解時間は 30 min 間であり、電解後ただちに水洗乾燥し、実験に供した。

2-3 浴組成

電解液は無水クロム酸 300 g/l 単独と、それに酢酸 10 cc/l、硫酸 4 g/l をそれぞれ添加したものを使用した。

2-4 走査型電子顕微鏡試料作製

円形の電着部分の中央を 5 mm × 5 mm の大きさに切りとって、金蒸着を施して、2次電子像を観察した。使用機種は日本電子機製の JSM-2 型走査電子顕微鏡を使用した。

2-5 X線回折

結晶構造の決定には島津製作所製 VD-1 型、島津自記X線回折装置を使用した。照射X線は銅管球から銅K α 特性線を用いた。Divergence スリット 0.2 mm, Time Constant 2 S, ゴニオメーター送り速度 1°/min, チャート速度 1 cm/min, 管電圧 35KV, 管電流 15mA で実験を行なった。

3. 実験の結果

3-1 走査型電顕による表面状態の観察

3-1-1 純クロム酸溶液

クロム酸濃度 100, 200, 300, 400, 500 g/l、液温度 25, 45, 65°C についてそれぞれ検討したが、代表的な例としてクロム酸濃度 300 g/l で液温度 25, 65°C の場合について述べる。

液温度 25°C の場合の例を写真1の(a)~(j)に示す。(a)は電流密度 5 A/dm² の場合で金属状の光沢をもった美しい虹色の干渉色を示し

表面状態は若干の凹凸があるだけの、ち密な皮膜である。電流密度の増加とともに皮膜は厚く成長し、表面にキ裂が入ってくる(b)。このキ裂は最初は大きく割れているが、皮膜の成長とともに次第に細かく割れてくる。20 A/dm² で電解した場合(c)の場合は、試料表面

第1図 陰極試片の形状および寸法

を肉眼で観察しても粗であることがわかる。キ裂の形状は不規則である。(d)の外観は暗カッ色になって、表面のキ裂はますます細かくなっている。(e)の外観は薄い黒色になり、さらに細かく割れている。(f)は(e)を拡大したもので、皮膜が細かく割れて結晶化しかけていることがわかる。(g)は表面が均一な小粒子の集合であることを示している。(h)は(g)を拡大したもので結晶は割合に規則正しい小粒子であり、外観は黒色である。(i)は(g)に比較して、はるかに電流密度が大きいかかわりなく、結晶はあまり成長していないことがわかる。(j)は(i)を拡大したもので(h)に比較して、粒子の大きさはあまり差がないことがわかる。

液温度が 65°C の場合の例を写真上の(k)~(q)に示す。(k)は外観はカッ色である。干渉色を示していた水和酸化クロム皮膜が成長して厚くなり、キ裂が発生しはじめた時で、不規則な長方形に割れ目が入っている。(l)はさらに割れ目が不規則な形状になって、薄いりん片状の皮膜が重なり合っているようである。表面を肉眼で観察しても相当に粗く、光沢がない。(m)はさらに微細に割れかけて、結晶しかけていることを示している。(n)はさらに成長して明瞭に結晶らしい形をとりはじめている。(o)はややカッ色がかかった黒色であり、はっきりとした結晶の形を呈している。結晶の大きさは幅は約 2 μ で長さ約 10 μ の若干湾曲した立方体状をなしている(p)。電着物の結晶は直径 5 μ 程度の深い穴の周囲をややらせん形に取巻いて成長しているようである(q)。

3-1-2 酢酸添加浴

①: 定電流電解電源
日亜計器製 NC-5A
②: 陰極試料
③: 白金陽極

④: 電流計
⑤: 電圧計

第2図 定電流電解装置

(a) 25°C 5 A/dm²
×1,000 (b) 25°C 10 A/dm²
×10,000 (c) 25°C 20 A/dm²
×1,000 (d) 25°C 40 A/dm²
×1,000 (e) 25°C 60 A/dm²
×1,000 (f) 25°C 60 A/dm²
×10,000 (g) 25°C 100 A/dm²
×1,000 (h) 25°C 100 A/dm²
×10,000 (i) 25°C 250 A/dm²
×1,000 (j) 25°C 250 A/dm²
×10,000 (k) 65°C 20 A/dm²
×1,000 (l) 65°C 40 A/dm²
×1,000 (m) 65°C 150 A/dm²
×3,000 (n) 65°C 300 A/dm²
×3,000 (o) 65°C 400 A/dm²
×1,000 (p) 65°C 400 A/dm²
×10,000 (q) 65°C 400 A/dm²
×3,000

写真1 純クロム酸溶液における陰極皮膜の電子顕微鏡写真

代表的な例として浴温度 15, 50°C の場合についてそれぞれ述べる。

浴温度 15°C の場合の例を **写真2** の (a)~(f) に示す。電着試片の外観は10~300A/dm² の電流密度範囲にわたって黒色を呈していた。10~100A/dm² の電流密度範囲においては(a)と(b)に示すように外観はほとんど同じであり、不規則な突起による凹凸のある表面状態である。電流密度が 150 A/dm² 程度になってくると、(c)に示すように表面に数多くのクラックが発生してきた。200 A/dm² に達すると(d)に示すように丸味をおびた10μ程度の大きさの粒子のつらなりであることがわかる。300 A/dm² に達すると(e)に示すように表面に半球球状の隆起があらわれてくる。(f)は(e)を拡大したもので、小さい粒子の集合であることがわかる。

浴温度が 50°C の場合の例を **写真2** の (g)~(l) に示す。電流密度が 10 A/dm² の場合は外観はカッ色であり、皮膜にキ裂が入り、所々に直径が約5μ程度の丸い穴が散在している(g)。20 A/dm² で黒色クロムメッキに変化している(h)。40 A/dm² で表面は不規則な粒子のつらな

りである(i)。電流密度が増加すると、粒子はほぼ一定の大きさの突起になってくる(j)。300 A/dm² の場合には外観は黒色であり、表面は一定の大きさをもった粒子の集合であることがわかる(k)。(l)は(k)を拡大したもので、直径が約1μ程度の穴の周囲に結晶が成長していることがわかる。

3-1-3 硫酸添加浴

浴温度 30°C の場合の例を **写真3** の (a)~(j) に示す。10 A/dm² では鏡面光沢であり表面にクラックが発生している(a)。30 A/dm² で暗灰色の焦ゲが発生しかけたところで、無数のクラックが発生している鏡面光沢面上に、小さい粒子の集合である隆起が発生している(b)。(c)は(b)の隆起の部分拡大したもので直径が1μ程度の小さい粒子の集合であることがわかる。(d)は電流密度が増加して、全面が小粒子によってうめつくされたことを示している。(e)は(d)を拡大したもので小粒子の集合であることがわかる。

浴温度が 55°C の場合の例を **写真3** の (f)~(j) に示す。50 A/dm² の場合は鏡面光沢であり表面にクラックが見

(a) 15°C 30A/dm²
×10,000

(b) 15°C 100A/dm²
×10,000

(c) 15°C 150A/dm²
×300

(d) 15°C 200A/dm²
×10,000

(e) 15°C 300A/dm²
×1,000

(f) 15°C 300A/dm²
×10,000

(g) 50°C 10A/dm²
×3,000

(h) 50°C 20A/dm²
×10,000

(i) 50°C 40A/dm²
×10,000

(j) 50°C 70A/dm²
×10,000

(k) 50°C 150A/dm²
×1,000

(l) 50°C 300A/dm²
×10,000

写真2 酢酸添加浴における陰極皮膜の電子顕微鏡写真

られる(f)。100 A/dm² の場合は外観は銀白色になって焦ゲが発生しかけていることを示している。表面は亀甲状の模様の凸凹があることがわかる(g)。さらに電流密度が増加するにしたがって表面の所々に新たにさらに大きな隆起が発生しはじめている(h)。300 A/dm² の場合には隆起が大きく成長し、お互いに重なり合って成長している。外観は銀白色であった(i)。(i)は(i)を拡大したものである。隆起の表面はなめらかであるが、亀甲状の模様がみられる。

3-2 陰極皮膜のX線回折

3-2-1 純クロム酸溶液

液温度 25°C の場合の実験結果を 第3図 に示す。70 A/dm² で [110] 面があらわれ、80 A/dm² で [200] 面があらわれている。150 A/dm² では回折強度が [110], [200], [211] の順序であったのが、200 A/dm² 以上で [110] [211] [200] の順序に変わっている。

液温度が 65°C の場合には [200] 面が最初にあらわれ、150 A/dm² で回折強度が [200] [110] [211] の順序であったのが 200 A/dm² 以上では [110], [211],

第3図 純クロム酸溶液における陰極皮膜のX線回折図形

[200] の順序に変わっている (第4図)。

3-2-2 酢酸添加浴

液温度 30°C の場合の実験結果を 第5図 に示す。20

(a) 30°C 20A/dm²
×10,000

(b) 30°C 30A/dm²
×1,000

(c) 30°C 30A/dm²
×10,000

(d) 30°C 300A/dm²
×3,000

(e) 30°C 300A/dm²
×30,000

(f) 55°C 50A/dm²
×3,000

(g) 55°C 100A/dm²
×3,000

(h) 55°C 200A/dm²
×3,000

(i) 55°C 300A/dm²
×300

(j) 55°C 300A/dm²
×3,000

写真3 硫酸添加浴における陰極皮膜の電子顕微鏡写真

第4図 純クロム酸溶液中における陰極皮膜のX線回折図形

第5図 酢酸添加浴における陰極皮膜のX線回折図形

第6図 酢酸添加浴における陰極皮膜のX線回折図形

A/dm^2 で [110] が最初にあらわれ、 $50 A/dm^2$ で回折強度は [110], [200], [211] の順になり、電流密度の増加にしたがって成長していくことを示している。

液温度が $50^\circ C$ の場合の実験結果を第6図に示す。 $30^\circ C$ の場合とはほぼ同様な傾向である。

3-2-3 硫酸添加浴

液温度 $30^\circ C$ の場合の実験結果を第7図に示す。 $20 A/dm^2$ で回折強度は [220], [110] の順であった。 $30 A/dm^2$ 以上の場合は [110], [211], [200] の順であった。

液温度 $55^\circ C$ の場合の実験結果を第8図に示す。 $40 A/dm^2$ 以下の電流密度における鏡面光沢面においてはなんらの回折線もあらわれなかった。 $50 A/dm^2$ では [200] があらわれ、 $100 A/dm^2$ で [200], [110] の順であり、 $150 A/dm^2$ 以上では [110], [200], [211] の順であった。

4. 考 察

4-1 走査型電顕による陰極皮膜の表面観察

純クロム酸溶液中での陰極皮膜の状態は液温度、電流密度によって著しく変化する。 $25^\circ C$ の場合は水和酸化クロム皮膜が約 $60 A/dm^2$ で結晶化し、約 $100 A/dm^2$ で 1μ 程度の粒子になるが、電流密度がそれ以上に増加してもあまり成長しないが、 $65^\circ C$ の場合には約 $150 A/dm^2$ で結晶化し、電流密度が増加するにしたがって成長していき、約 $400 A/dm^2$ で幅約 2μ 程度、長さ 10μ 程度の立方体状の粒子に成長する。このように結晶の成長は温度によって影響されることがわかる。

酢酸添加浴の場合は純クロム酸溶液に比較すると、水

和酸化クロム皮膜から黒色クロムメッキへの変化ははるかに速く、 $10 \sim 20 A/dm^2$ で黒色クロムメッキに変化している。しかし結晶の大きさは純クロム酸に比較して発達していない。

硫酸添加浴の場合は電流密度が増加してくると、焦げが生じてくるが、その状態は $30^\circ C$ と $55^\circ C$ の場合とでは異なっている。 $30^\circ C$ の場合には小粒子が集合して盛り上って光沢面をうめていくが、 $55^\circ C$ の場合には表面に亀甲状の模様が生じ、それが成長して半円球状の隆起になり、それが一面に発生してくる。その隆起の表面に亀甲状の模様はあるが、比較的なめらかで、小粒子の集合でない単一の隆起であることを示している。

4-2 陰極皮膜のX線回折

黒色クロムメッキの分析の結果によると、クロムの含有量は $60 \sim 70\%$ であり、 Cr_2O_3 中のクロムが 68.4% であるから、 Cr_2O_3 が主成分であろうといわれている^{2),3)}。しかし黒色クロムメッキは Cr_2O_3 の回折線を示さず、金属クロムの回折線だけを示すのは、黒色クロムメッキ中の Cr_2O_3 の結晶の発達が悪いためであると考えられる。このことは純クロム酸溶液、酢酸添加浴の場合もほぼ同じような組成であろうと考えられる。また硫酸添加浴の光沢クロムメッキはまったく回折線を示さないか、または非常に弱かった。このことは光沢クロムメッキの金属クロムの結晶の発達が悪いためであると考えられる。しかし今まで述べた3つの浴の場合でも $200 A/dm^2$ 以上の電流密度においては、ASTM カードに示された各面の回折強度と同じ値が得られた。

5. 結 論

第7図 硫酸添加浴における陰極皮膜のX線回折図形

第8図 硫酸添加浴における陰極皮膜のX線回折図形

1. 純クロム酸溶液、酢酸添加浴においては陰極皮膜の外観は電解条件によって著しく変わる。
2. 硫酸添加浴においては、温度によって焦ゲの状態が異なり、低温の場合には小粒子の集合であり、高温では単一の隆起である。
3. 光沢クロムメッキはX線回折で回折線を示さないか、または微弱で結晶の発達が悪いことを示している。
4. 純クロム酸溶液、酢酸添加浴、硫酸添加浴において 200 A/dm² 以上の電流密度の場合、回折線強度は

[110], [200], [211] の順序で同じであった。

(昭和45年5月、本協会第41回学術講演大会にて発表)

(1970—9—14 受理)

文 献

- 1) 井川 進, 本誌, **20**, 553 (1969)
- 2) 吉沢 勲, 青谷 薫, 千原 正, 本誌, **20**, 57 (1969)
- 3) J. P. Branciaroli and P. G. Stutzman, Plating, **56**, 37 (1969)

金属表面技術関連規格集（増補改訂版）

本協会では昭和41年に＜金属表面技術関連規格集（J I S 集）＞を刊行いたしましたが、発行と同時に大きな反響を呼びました。

今般新しく＜増補改訂版＞を発行いたすことになり、初版に掲載できなかったものや改訂になったものなどの増補改訂をいたしました。印刷部数に制限がありますのでお早目にお申込み下さい。

形 式	B 5 版		
頁 数	約 900ページ	集録件数	77件
内 容	研磨関係 18件	電気メッキ関係	14件
	その他参考規格	36件	など
定 価	1部 { 会員 3,500円 一般 4,000円	申 込	下記申込書に記入の上、代金を添えてお申込み下さい。
申込送付先	東京都千代田区神田岩本町2	共同ビル	TEL (03)—252—3286
	社団法人	金 属 表 面 技 術 協 会	