 研 究

集合組織の存在する電析クロムのX線による応力測定[†]

稲垣 雅一*・上田 重朋**

Stress Measurement of Preferred Orientation of Electrodeposited Chromium by X-ray

Studies on Preferred Orientation and Internal Stress of Electrodeposited Chromium (Part 2)

Masakazu INAGAKI and Shigetomo UEDA

The stresses of ordinary {211} plane and low angle {200} plane of electrodeposited chromium were measured by X-ray. The deposit had been obtained under current densities of 30 and 40Amp/dm² and at 30~70°C from Sargent Bath containing 250g/l of CrO₃ and 2.5g/l of H₂SO₄.

The following conclusions were drawn from the experiments ;

- (1) The stress measurement of the low angle {200} plane was the most desirable method for the preferred orientation of such an electrodeposited chromium.
- (2) On the surface of electrodeposited chromium, there existed compressive stress, which was related with high preferred orientation. The compressive stress was gradually changed to the tensile stress with the approach to the copper base.
- (3) The closest relation was found between bath temperature and stress. The highest compressive stress was observed at 40 and 50°C.

1. ま え が き

前報¹⁾においては電流密度、浴温度と集合組織の関係について検討した。すなわち浴温度50°Cを中心として、非常に高い<111>配向を持つ電析クロムが得られ、これより温度が増加しても、また減少してもランダム方位を持つようになり、電流密度はこれらの配向性のあまり影響しないことを報告した。

電析金属の内部応力²⁾については、以前から数多くの研究が行なわれ、電析クロムには大きな引張応力^{3),4)}が存在し、これが素地金属の変形やクロムのクラックの原因になると考えられている。本報では電析クロムの集合組織が内部応力と大きな関係にあるのではないかと考え、この内部応力をX線回折による応力測定法から検討

したので、この結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 素地試片

素地試片は前報¹⁾と同じ厚サ(1mm)の純銅板を40mm×30mmの大きさに切りだし、真空炉中で350°C、1h保持をし、ヒズミ取り焼ナマシを行ない、その後X線による応力測定でヒズミの無いことを確認し、アセトンで脱脂、10%塩酸中に浸セキ、水洗して用いた。

2-2 電解装置

電解槽は幅、長さ、高さとも150mmの大きさの塩化ビニル製のものを用い、電解液は2.5lである。電源装置は平滑直流を生じる定電圧電流電源を用い、波形はシンクロスコープで確認した。

2-3 クロムの電析

電解液は前報¹⁾と同じ無水クロム酸250g/l、硫酸2.5g/lのサージェント浴で、電析条件は電流密度20A/dm²の場合は浴温度30°C、電流密度30A/dm²の場合は浴温度30°C、40°C、50°C、60°C、65°C、電流密度40A/dm²の場合は浴温度30°C、40°C、50°C、60°C、65°C

[†] 電析クロムの集合組織と内部応力に関する研究(第2報)、前報(第1報): 金属表面技術, 23, 678(1972)

* 早稲田大学鋳物研究所(東京都新宿区戸塚1-500) Castings Research Laboratory, Waseda Univ.,

** 早稲田大学理工学部() Waseda Univ., Fac. of Science and Eng.

第1図 焼ナマシをした銅板の 2θ - $\sin^2\Psi$ 図

C, 70°C の範囲とした。

クロムの厚さは約 14.5μ 一定とした。

2-4 X線による応力測定

応力測定は $\sin^2\Psi$ 法で、回折面はクロムの {211} 面と {200} 面を用いた。2つの回折面を用いたのは、{211} 面に集合組織の影響が著しく出るため、この影響の比較のすくない {200} 面をも用いて両者を比較することにある。

{211} 面の場合は理学電機製平行ビーム型応力測定専用機（ストレンフレックス）で、X線回折は Cr-K α 線を用い、管電圧 25kV、管電流 4mA、時定数 8s の条件で、入射角 Ψ を 0° から 50° までの範囲で 2° から 5° おきに変化させた。

{200} 面についてはセメントタイトの応力測定に使われている低角度回折による応力測定法⁵⁾を、極点図試料台を用いて行なった。この場合ヒズミ感度が落ちるが、入射角 Ψ を細かく取ること、またX線強度を大きくして統計の変動をできるだけ小さくして、測定誤差をへらすようにつとめた。X線回折は理学電機製ローターフレックス（5kW型）で、Crの回転ターゲットを用い、管電圧 40kV、管電流を 60mA~100mA、時定数を 8s、フルスケールを 1000~4000c. p. s. とした。

ピーク位置の決定は半幅法で、応力の計算式は求める応力を σ とすると、

$$\sigma = -\frac{E \cot \theta_0}{2(1+\nu)} \frac{\partial 2\theta\psi}{\partial \sin^2\psi} \frac{\pi}{180} \dots\dots\dots (1)$$

である。ここでは E ヤング率、 ν はポアソン比、 θ_0 はヒズミの存在しない場合のブラッグ角、 $2\theta\psi$ は入射角 Ψ の場合のブラッグ角で、 $-E \cot \theta_0 / 2(1+\nu)$ に $\pi/180$ をかけた値が計算の係数である。{211} 面ではこの値は -31.74kg/mm^2 、{200} 面では -100.68kg/mm^2 となり、ヤング率 E は $18,500\text{kg/mm}^2$ 、ポアソン比 ν は 0.225 を用いた。

なお素地として用いた銅板の無応力を確認するための応力測定は、Co のターゲットを使用し、Cu の {400} 面

第2図 電析クロムの 2θ - $\sin^2\Psi$ 図 第3図 電析クロムの 2θ - $\sin^2\Psi$ 図

について、管電圧 28kV、管電流 8mA の条件で行なった。ヤング率 E は $12,770\text{kg/mm}^2$ 、ポアソン比 ν は 0.364で、係数は -11.85kg/mm^2 である。

3. 実験結果および考察

3-1 銅素地板の応力測定

第1図に素地として用いた銅板の 2θ - $\sin^2\Psi$ 図を示す。最小二乗法を用いて傾きを求めるとゼロであり、応力は存在しないことがわかる。したがってヒズミ取り焼ナマシは完全である。

3-2 {211}面による応力測定

実験結果の代表的な例として、第2図に浴温度 50°C 、電流密度 30A/dm^2 、第3図に浴温度 30°C 、電流密度 20A/dm^2 の条件による試片の、 2θ - $\sin^2\Psi$ 図を示す。

第2図の浴温度 50°C 、電流密度 30A/dm^2 の条件は、前報¹⁾で述べたように集合性の高い試片が得られるのであるから、X線が侵入する深さまでにはランダム方位の結晶は存在しない。平均侵入深さでは、線吸収係数 μ' を用いて表わすと $t \approx \frac{1}{2}\mu'$ と⁶⁾なり、クロムのターゲットでクロムを測定すると、入射角 Ψ が 0° の場合には約 8.8μ 、 45° の場合には 6.2μ 、 60° の場合には 0° のときの半分の値 4.4μ となる。

この第2図の 2θ - $\sin^2\Psi$ 図の傾きが正であり、応力

第4図 電析クロムの 2θ - $\sin^2\Psi$ 図 第5図 電析クロムの 2θ - $\sin^2\Psi$ 図

を計算すると約 800kg/mm^2 の圧縮応力を持っていることになるが、この条件では一般に引張応力が存在すると報告^{9,10)} されているので、{211} 面だけの応力測定からはこの値の解釈は困難である。

なお {211} 面の反射強度最大の2点を結んで、引張応力を求める方法も報告⁷⁾ されているが、あとで述べる {200} 面による測定結果と考え合わせると、さらに検討が必要と思われる。

第3図ではランダムな方位を向いている結晶が存在し、集合性の強い部分では必ず圧縮の傾向、ランダムな方位のところでは引張の傾向を示している。ここで集合性の強い部分とは、第2図の場合と対応しており、 $\sin^2\Psi$ で0.05から2.0、0.65から0.8の範囲である。この第3図から、部分、部分の傾きを求めることはできるが、全体の傾きを求めることはできず応力は決定できない。

{211} 面の応力測定の解釈は {200} 面による測定によってはっきりする。

3—3 {200} 面による応力測定

第4図に浴温度 50°C 、電流密度 30A/dm^2 の条件による試片の、第5図に浴温度 30°C 、電流密度 20A/dm^2 の条件による試片の 2θ - $\sin^2\Psi$ 図を示す。

最初に第5図であるが、このグラフの傾向は表面から

第6図 表面層の内部応力、{200} 面

の応力傾斜を持っている場合と考えられる。つまり入射角 Ψ が 0° に近いほど、3—2 で述べたように表面層よりより深いクロム層まで測定しているが、 Ψ が増加するにしたがって表面に近い層を測定することになる。したがってこの第5図から、銅素地に近いクロム層は引張応力を持っており、表面に近くなるにしたがって圧縮応力を持つようになると解釈できる。

集合組織が存在すると、 $\sin^2\Psi$ で0.7を中心にしてしか回折線は存在しないはずであるが、第4図では $\sin^2\Psi$ が0から0.03まで、銅素地に近いランダム方位のクロムからの回折線が、X線の出力を上げたためえられ、この範囲では大きな引張応力、表面では圧縮応力となっている。

これらの結果より、{211} 面の測定結果も理解できる。つまり第2図では、表面層からの回折線をとらえて 2θ を測定しているのだから、圧縮応力になっている。第3図では表面層はわずかに圧縮応力であるが、それほど集合性が強くないので、ランダムな方位からの回折線もえられ、その部分が引張応力となっている。

3—5 でこれらのグラフから (1) 式を用いて計算した応力値について述べることにする。 2θ - $\sin^2\Psi$ の傾きの求め方は、{211} 面では $\sin^2\Psi$ が0.65から0.75まで変化したときの 2θ の変化で表面層の応力とし、また銅に近いクロム層の応力は、回折線が存在する場合は $\sin^2\Psi$ が0.3から0.6まで変化したときの 2θ の変化で、存在しないときは $\sin^2\Psi$ が0.18から0.63まで変化した場合の 2θ 変化で求めることにした。{200} 面については、 $\sin^2\Psi$ が0から0.25まで変化したときの 2θ の変化で銅

第7図 表面層の内部応力, {211} 面

第8図 銅素地に近い層の内部応力, {200} 面

に近い層の応力を, $\sin^2 \psi$ が0.5から0.75まで変化したときの 2θ の変化で表面層の応力を求めることにした。

これらの方法にはそれぞれ問題も存在するが, 応力値の一つの目安と考えることができる。

3-4 集合組織と内部応力

3-2, 3-3 の測定結果より 集合性の強い電析クロムの表面層では圧縮の応力, 銅素地に近いクロムでは引張の応力を持っていることがわかった。また集合性が強くなくても, 集合組織がすこしでも存在すればその部分は圧縮である。また表面が第2図のような完全な集合組織になっていても, 銅素地から 4μ くらいまでのクロムはランダムな方位を向いていることを, X線回折による反射強度測定から確認しているのが⁹⁾, ランダムな方位の結晶は引張応力を持っている。したがってこのような応力の引張から圧縮への変化が, 電析クロムのクラックの原因になるとも考えられる。これについては次報¹⁰⁾で報告する。

機械的測定法との対応であるが, 小西^{2), 9)}らは工業用クロムメッキなどの比較的厚いクロムでは, 圧縮応力になっていると述べているので, 機械的測定法の感度から考えても本実験結果は不思議なことではない。

なお次報¹⁰⁾で述べるが使用整流器の波形が不完全な直流であると, 厚さがふえても引張応力のままであるので波形の違いにも注意が必要である。

3-5 測定応力値

第6図に{200}面の, 第7図に{211}面の測定による表面応力値を示す。また第8図に{200}面の, 第9図に{211}面の銅に近いクロム層の応力値を示す。ここで銅に近い層とは, 銅よりの厚さ約 4μ のクロムと考えればよいと思う。

両回折面とも表面層が大きい圧縮応力の場合, 内部は大きな引張応力になっており, 応力の平衡が保たれているようである。

同一試片において回折面を変化させると, 応力値も変化することが知られている⁹⁾が, 本実験結果ではその差は大きく, また応力値自体も大きな値であり, 今後, さらに精度の高い実験を行ない, これらについての検討が必要である。しかし今まで引張応力だけと考えられていた電析クロムに, 圧縮応力が存在していることは今後重要な問題となろう。

4. 結 論

無水クロム酸250g/l, 硫酸2.5g/l のサージェント浴

第9図 銅素地に近い層の内部応力, {211} 面

からの平滑直流を用いた厚さ約 14.5μ の電析クロムについて、X線による{211}面、{200}面の応力測定を行ない、つぎの結論を得た。

- (1) 生長集合組織の存在する電析クロムでは、{200}面を用いる低次面応力測定は、{211}面での測定結果の解釈が困難な場合、有効な方法である。
- (2) 浴温度 50°C を中心にしてえられる集合性の高い電析クロムの表面には圧縮応力が存在しており、素地の銅に近いランダムなクロム層では、今まで報告されている引張応力であった。したがって圧縮応力と集合組織は密接に関係している。
- (3) 浴温度が 50°C から高温側および低温側へ変化した場合えられる、集合性の低い電析クロムでは、集合性の高いクロムに比べて表面の圧縮応力は非常に低く、また素地の銅に近いクロム層の引張応力も低い。電流密度は温度に比べて応力への影響は少ない。

(1972—6—13 受理)

(昭和47年5月、本協会第45回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 上田重朋, 稲垣雅一, 金属表面技術, **23**, 678 (1972)
- 2) 小西三郎, 金属表面技術, **21**, 470 (1970)
- 3) 小西三郎, 金属表面技術, **13**, 50 (1962)
- 4) 小西三郎, 金属表面技術, **13**, 339 (1962)
- 5) 英崇英, 福良二郎, 藤原晴夫, 機械学会 論文集, **35**, 237 (1969)
- 6) 林建吉, 機械学会第300回講習会教材, P. 1 (1968, 日本機械学会)
- 7) 白岩俊男, 阪本喜保, 住友金属, **23**, 515 (1971)
- 8) 平修二, 林敏二郎, 浦川信夫, 金属学会誌, **35**, 189 (1971)
- 9) 上田重朋, 稲垣雅一, 本会第43回大会予稿集
- 10) 上田重朋, 稲垣雅一, **23**, 696 (1972)

電析クロムの集合組織とその内部応力におよぼす

電源波形の影響†

稲 垣 雅 一*・上 田 重 朋**

Effects of Rectified Wave Form on Preferred Orientation and Internal Stress on Electrodeposited Chromium

Studies on Preferred Orientation and Internal Stress of Electrodeposited Chromium (Part 3)

Masakazu INAGAKI and Shigetomo UEDA

Studies were made on the effects of rectified wave form on preferred orientation and internal stress of the chromium electrodeposited from Sargent Bath under current density of $30\text{Amp}/\text{dm}^2$ and at 50°C .

The results obtained were summarized as follows :

- (1) The high preferred orientation of $\langle 111 \rangle$ was obtained from smoothed D. C. and a deposit of random orientation was obtained from imperfect D. C.
- (2) The grain diameter of the deposit from smoothed D. C. was $317\text{\AA}$ and that from imperfect D. C. was $2718\text{\AA}$.
- (3) Cracks were produced on the surface of deposit from imperfect D. C.
- (4) Tensile stress was found on the surface of deposit from imperfect D. C. ; whereas, compressive stress was found on that from smoothed D. C.

† 電析クロムの集合組織と内部応力に関する研究 (第3報), 前報 (第2報): 金属表面技術, **23**, 692 (1972)

* 早稲田大学鋳物研究所 (東京都新宿区戸塚1—500) Castings Research Laboratory, Waseda Univ.,

** 早稲田大学理工学部 () Waseda Univ., Fac of Science and Eng.