可変周波数電源による hcp, bcc 構造クロムの析出

稲垣 雅一*・上田 重朋**

Electrodeposition of HCP and BCC Structure Chromium by Use of Variable Frequency Power Source

Masakazu INAGAKI and Shigetomo UEDA

The structures and surface states of chromium coatings electrodeposited by applying rippled direct current of various frequencies have been investigated by microscopy and X-ray diffraction. The current applied was obtained by amplifying and rectifying signals of a RC-oscillator. The bath was of Sargent type (50°C) and the cathode current density was 30 A/dm². The surface of chromium coatings varied from gray to bright via milky gray with increasing ripple frequency, and this was closely related to the current interruption time in unit Hertz. The gray chromium was of bcc and hcp mixed structures and the ratio of the hcp chromium increased in proportion to the current interruption time in unit Hertz. In previous works, it was found that the necessary factors for the deposition of the hcp type chromium were 1) high concentration of chromium acid in the bath, 2) low temperature of the bath, 3) high current density, and 4) use of pulsating and rippled current. But from the result of this paper, it was found that the application of rippled current with a long current interruption time (0.4 msec. in minimum) made it possible to deposit the hcp type chromium. The hardness of the coating decreased with increasing the ratio of the hcp type chromium.

1. 緒 言

無水クロム酸を用いて水溶液中から電析したクロムは普通 bcc 構造を持っている。しかしある特定の条件においては bcc 構造のクロムの他に hcp 構造, fcc 構造, α -Mn 型構造を持つクロムが析出することが知られている¹⁾。特に hcp 構造のクロムは低温の高クロム酸溶液において、高電流密度のパルス直流あるいは脈流を用いると析出しやすくと報告されている^{2), 3)}。このクロムは Cr H_x($x \approx 1$) という型をした水素化合物であり、比較的低温の加熱によって bcc 構造のクロムに変化する。またクロム酸溶液に酢酸などを加えた低温浴からも bcc 構造と hcp 構造の混在する黒色クロムが得られることも知られている³⁾。このような hcp 構造クロムの析出条件として共通するのは低温浴の使用であり、普通の作業条件である 50°C 前後での hcp 構造クロムの析出についての報告は見あたらない。

しかし著者らが、広域発振器の信号を大出力アンプで増幅したいろいろの周波数を持つ正弦波をセレン整流器によって全波整流し、その結果得られるリップルを持つ直流を使用してクロムを電析したところ、従来から報告

されている前記の条件を満たさなくても hcp 構造のクロムが析出することがわかった。そこで本研究では電解浴としてサージェント浴を用い、標準の 50°C の浴温で可変周波数電源を使用した場合に得られる hcp 構造および bcc 構造のクロムの析出条件および表面状態について述べる。

2. 実験方法

2-1 クロムのメッキ浴および電析条件

クロムの電析にはサージェント浴(無水クロム酸 250 g/l, 硫酸 2.5 g/l)を用いた。電流密度および浴温はそれぞれ 30 A/dm², 50°C 一定とし、電源波形の周波数のみを変化させた。クロムの厚さは平均 25 μ m とし、カタサの測定のみ約 60 μ m の試料を用いて 100g 荷重のマイクロビッカースカタサ計で求めた。厚さの測定は重量変化によった。なおクロムメッキ用の素地としては焼ナマシした純銅板を使用した。

2-2 電源波形および波形因子

実験回路の略図を図 1 に示す。可変周波数交流電源としては広域 RC 発振器(松下通信工業製 VP-7101A 型、発振可能周波数領域 10Hz $\sim$ 1 MHz)を 50Hz $\sim$ 5 kHz の範囲で使用し、この信号をオーディオアンプ(Dynaco stereo-400, 出力モノラル 8 Ω 負荷で 600W)で増幅し、その後セレン整流器(オリジン電機製 200K 型)で全波整流して直流電源とした。また波形の比較として商用 50Hz の電源および平滑直流電源も使用した。

* 早稲田大学大学院(新宿区西大久保4-170)
Graduate school Waseda Univ.

4-170, Nishiokubo, Shinjuku-ku, Tokyo

** 早稲田大学理工学部(同上)

Fac. of Science and Engineering, Waseda Univ.

電源波形の観測にはシンクロスコープ（岩崎通信機製 DS-5015型）を用い、電圧波形と電流波形を同時に記録した。電流波形については電流中断の割合および単位ヘルツ当たりでの電流中断時間もシンクロスコープ像から求めることにした。つまり図2に示すような模式的電流波形を考える。図中のAは単位ヘルツ当たりの電流通電時間、Bは単位ヘルツ当たりの電流中断時間であり、これから電流中断時間の割合は $B/(A+B)$ で得られる。

電流の脈動率の測定には図1の回路中の可動コイル型電流計（横河電機 2011型）によって電流平均値を、熱電型電流計（横河電機 2016型）によって電流実効値を求め、次の関係によって脈動率を算出した⁴⁾。脈動率を

Fig. 1 Schematic diagram of experiment.

Fig. 2 Current wave form.

Fig. 3 Voltage and current wave form, lower form is current (1.25A/DIV.) and upper is voltage (1.0V/DIV.).

ω とすると、

$$\omega = \sqrt{I_{\text{eff}}^2 / I_0^2 - 1} \dots \dots \dots (1)$$

であり、 I_0 は前記の可動コイル型電流計で求められる平均値、 I_{eff} は熱電型電流計で求められる実効値である。

2-3 皮膜中の hcp 構造および bcc 構造クロムの存在の確認

bcc 構造および hcp 構造クロムの存在の確認には X 線入射角が変化できる X 線応力測定装置（東芝 MDP-113 型）を用いた。特性 X 線は Cr-K α 線、X 線強度は 30kV-10mA である。回折面は bcc 構造クロム (211) 面と hcp 構造クロム (11 $\bar{2}$ 2) 面であり、0°, 20°, 30°, 40° および 50° の X 線入射角での両構造クロムのピーク強度を求め、その 5 点の平均値でもってそのリップル周波数での存在量を示すことにした。この方法では bcc 構造および hcp 構造クロムの皮膜中の存在割合の絶対的比較はできないが、リップル周波数の変化による両構造クロムの増減が定性的に比較できる。なお hcp 構造クロムの (11 $\bar{2}$ 2) 面の回折角度は、格子定数 $a = 2.717 \text{ \AA}$ 、軸比 $c/a = 1.628^{29)}$ を用いて面間隔から求めた。その場合回折角度は 2θ で 162.95° になる。

3. 実験結果および考察

3-1 電流波形がクロムの表面状態に与える影響

各周波数の下での電圧波形と電流波形のシンクロスコープ像を図3に示す。これらの図中にはそれぞれ2つの波形が見られるが、上の波形が電圧波形、下のが電流波形である。なお表示の周波数は全波整流後の値であり、発振器の周波数を f とすると $2f$ の関係にあり、以後リップル周波数と呼ぶことにする。

これらの波形を用いて銅板上にクロムを析出させたところ皮膜の表面状態に差が生じた。大きくわけてリップル周波数が 100Hz~300Hz では暗灰色、300Hz~1.4kHz では明灰色、1.4kHz~5kHz までは乳白色または光沢、5kHz 以上および平滑直流では鏡面光沢であった。これらの表面の顕微鏡写真の例を図4に示す。1.4kHz~5kHz の範囲では比較的光沢がよく、またクラックフリーであり、鏡面光沢になるとクラックが見られる。なお電流効率は暗灰色で約 15.5%、明灰色で約 18.0%、乳白色で約 15.0%、光沢で 16.5% が得られた。

図5に図2の方法で求めた電流中断時間の割合とリップル周波数の関係を示す。この電流中

断時間の割合はリップル周波数で 1 kHz まではほとんど一定であり、それ以上のリップル周波数になると約 10% 減少する。そして光沢面ほど電流中断時間の割合が低下する傾向はあるが、皮膜表面状態との間には明白な関係は見られなかった。

図 6 に単位ヘルツ当たりの電流中断時間 B とリップル周波数の関係を示す。リップル周波数が増加するにしたがって当然のことながら単位ヘルツ当たりの電流中断時間は減少し、この値が小さいほど皮膜表面の光沢が良好になる。またこの中断時間の大きいほど表面は明灰色から暗灰色に変化している。したがってこの結果から皮膜表面状態は、電流中断時間の割合よりも単位ヘルツ当たりの電流中断時間の影響を大きく受けていると考えられる。

次に図 1 の回路の 2 つの電流計の値から(1)式によって電流の脈動率を求めた。図 7 にリップル周波数と電流脈動率の関係を示す。脈動率は 1 kHz のリップル周波数まではほとんど一定であるが、1 kHz 以上になるとわずかに増加している。この結果から脈動率は同一の正弦波を用いた場合は周波数が変化しても大きく変化しないことがわかった。また皮膜の表面状態への影響はこの実験範囲では脈動率がほとんど一定であるためにわからない。

比較のために商用 50Hz 交流を全波整流して同一回路でクロムを析出した。この場合のクロムの表面は明灰色であり、脈動率は 79%，単位ヘルツ当たりの電流中断時間は 3.09 msec であり、発振器の場合での値 107.2% および 3.50 msec と異なっていた。これは交流波形の正弦波曲線をシンクロスコープから調べてみると、同じ 50Hz であるが発振器の正弦波曲線の立ち上がりが商用交流に比べて直線的に増加しているために生じたと思われる。またこの場合表面状態が異なっている理由は脈動率と単位ヘルツ当たりの電流中断時間の両方が変化しているため、この 2 つの効果であることは明らかであるが明白な結論は下せない。しかし電流波形がわずかに変化しても得られる皮膜の性質は大きく変化することがこの結果からわかった。

単相全波整流直流の電流脈動率の理論値は 48% であるのに対し、本実験結果では約 10% であった。これは負荷としてメッキ槽のかわりに単純な抵抗をつけて脈動率を測定すると理論値に近くなる。したがって脈動率の大きな原因はメッキ槽と容量のためであると思われる。なお Knödler⁵⁾はサージェント浴において脈動率が 105% をこすと周辺部にヤケを生じ、121% になると光沢が劣化す

Fig. 4 Surface of electrodeposited chromium.

Fig. 5 Relation between ripple frequency and rate of current interruption.

Fig. 6 Relation between ripple frequency and time of current interruption in unit Hertz.

Fig. 7 Relation between ripple frequency and ripple ratio of current.

ると述べている。しかし本実験結果では脈動率が109.8%でも非常に良好な鏡面光沢の場合もあり、前にも述べたように光沢は主に単位ヘルツ当たりの電流中断時間が小さくなるほど良くなっていた。したがって以上の結果から脈動率がほとんど一定の場合、表面の光沢は単位ヘルツ当たりの電流中断時間の影響を大きく受けると結論づけられる。脈動率の光沢への効果については、脈動率が変化するにしたがって単位ヘルツ当たりの電流中断時間も変わることが考えられ、その効果は実験ではわからない。

3-2 電流波形のhcp構造とbcc構造クロムの析出への影響

図8にリップル周波数200Hzでの試料へのX線入射角 ψ と回折強度の関係を示す。bcc構造クロムでは垂直入射の強度が最大で、入射角度が大きくなるにしたがい強度は減少し、 $\psi=30^\circ$ 以降で一定となる。ところがhcp構造クロムの回折強度は垂直入射で最小で、bcc構造クロムとは逆に入射角度が大きくなるにしたがいその強度は増加し、 $\psi=40^\circ$ 以降で一定となる。このように入射角度によって回折強度が異なるという結晶配向があった

Fig. 8 Relation between incident angle of X-ray beam and deflection intensity of hcp and bcc structure.

Fig. 9 Relation between ripple frequency of direct current and intensity of hcp and bcc current structure chromium.

が、この5点の平均値でもってそのリップル周波数での両構造クロムの回折強度とした。

図9にリップル周波数とhcp構造およびbcc構造クロムの回折強度の関係を示す。リップル周波数1.4kHz以上の試料では回折線はbcc構造クロムのみになり、さらに2.0kHz以上の場合、強い $\langle 111 \rangle$ 配向のために入射角 ψ で 20° を中心にしてしかbcc構造クロムのピークがあらわれない。そのために1.4kHz以下の試料のように5つの測定角度が取れないので、この比較は1.4kHzのリップル周波数までに限ることにした。この範囲においてhcp構造クロムの回折強度はリップル周波数が低いほど強く、このクロムは単位ヘルツ当たりの電流中断時間の多いほど析出しやすいことになる。それに対してbcc構造クロムはその逆の傾向にあった。

この単位ヘルツ当たりの電流中断時間の大小は陰極近傍の金属イオン濃度の時間的変化の大小に関係する。つまりこの中断時間が大きいほど一度析出によって消費された金属イオンが溶液沖合からの拡散によって補給されることになり、その結果陰極近傍での単位ヘルツ当たりの金属イオン濃度のゆらぎが大きくなる。またリップル周波数が増加して単位ヘルツ当たりの中断時間が減少することは、金属イオン濃度の析出による減少が中断時間が短いために補給されず、したがって陰極近傍での金属イオン濃度のゆらぎが電流通電時間、中断時間を通してあまり存在しないことになる。その極限が平滑直流である。たとえばリップル周波数で10kHzになると平滑直流からの試料との間に明らかな表面状態の差が見られないので、この周波数では平滑直流と陰極近傍の金属イオン濃度がほとんど同一のために析出過程が類似しており、皮膜生成への単位ヘルツ当たりの電流中断の影響はなくなっている。なおこの金属イオン濃度のゆらぎについては、交直重畳法での馬場⁴⁾の解説がある。その他、電流中断による皮膜の変化もhcp構造クロムの析出に関係すると考えられる。しかしながらこれらの詳細な

Fig. 10 Relation between ripple frequency of direct current and micro Vickers hardness.

効果についてはわからない。

前述の Knödler²⁾は無水クロム酸 400 g/l, 硫酸 4g/l の浴を用い, 浴温 11~41°C の範囲で hcp 構造のクロムを得, このクロムの析出には低温, 高濃度のクロム酸溶液で高電流密度のパルス電流の使用が必要であると結論している。また坂本¹⁾は a) 無水クロム酸 125g/l, 硫酸 1.25g/l, 浴温 20°C, 電流密度 60A/dm², b) 無水クロム酸 250g/l, 硫酸 2.5g/l, ショ糖 5 g/l, 浴温 20°C, 電流密度 60A/dm², c) 無水クロム酸 500g/l, 硫酸 5 g/l, 浴温 20°C, 電流密度 60A/dm², d) 無水クロム酸 750g/l, 硫酸 7.5g/l, 浴温 2~3°C, 電流密度 30 A/dm² という組成, 条件の 4 種の浴を用いて hcp 構造クロムの析出を検討し, hcp 構造のクロムの析出には 1) 低電解温度, 2) 高クロム酸濃度, 3) 高電流密度, 4) 脈動電流の使用という 4 つの条件が必要であると述べている。しかしながら本実験の結果では脈動電流の使用は必要であるが, 前記のそれ以外の条件が存在しなくても単位ヘルツ当たりの電流中断時間が 0.4msec をこせば 50°C のサージェント浴からでも hcp 構造のクロムが析出することがわかった。

本実験の結果, 皮膜中に hcp 構造のクロムが存在していると表面状態は暗灰色または明灰色であり, bcc 構造では乳白色あるいは光沢を持っており, 表面状態からも hcp 構造のクロムの存在が判断できる。

図10にリップル周波数とマイクロビッカースカタサの関係を示す。クロム皮膜のカタサは hcp 構造のクロムが存在すると, bcc 構造のクロムよりカタサは低くなる。これは hcp 構造クロムが CrHx という型をしたろい水素化物であるためと考えられる。また 1.4 kHz から 5.0 kHz で得られる皮膜はカタサが高く, クラックフリーである。

4. 結 論

広域 RC 発振器の信号をアンプで増幅, 全波整流した

直流電源を用いて, リップル周波数を 100Hz~10 kHz まで変化させ, サージェント浴において浴温, 電流密度をそれぞれ 50°C, 30A/dm² 一定としてクロムの電析を行ない, 皮膜中の hcp 構造および bcc 構造のクロムの生成条件, 表面状態をシンクロスコープ, 顕微鏡および X線回折法によって検討し, 次の結果を得た。

(1) 皮膜の表面状態はリップル周波数の影響を大きく受け, 周波数が増加するにしたがって暗灰色, 明灰色, 乳白色, 光沢と変化する。そしてこの原因は単位ヘルツ当たりの電流中断時間の大きさである。

(2) hcp 構造のクロムは単位ヘルツ当たりの電流中断時間の大きい脈動電流ほど析出しやすく, 従来から報告されている低電解温度, 高クロム酸濃度, 高電流密度の使用は必ずしも必要でないことがわかった。

(3) 皮膜中に hcp 構造のクロムが存在するとカタサは低下する。これは hcp 構造クロムがもろい水素化物であるためと考えられる。

最後に X線の使用について便宜をはかっていただいた東芝総合研究所に感謝いたします。(1975-12-8 受理)
(昭和50年11月, 本協会第52回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 坂本芳一; クロム電析物の結晶構造と析出条件, 日本金属学会誌, **36**, 450 (1972)
- 2) A. Knödler; Über die Bildung von Chromhydrid durch Elektrolyse und seine Struktur, Metalloberfläche, **17**, 161 (1963)
- 3) H. Okada, T. Ishida; Hexagonal Modification of Black Chromium Electro-deposit, Nature, **187**, 496 (1960)
- 4) 馬場宣良; 金属の電析に及ぼす電源波形の影響, 本誌, **22**, 535 (1972)
- 5) A. Knödler; Der Einfluß der Welligkeit des Gleichstromes, Galvanotechnik, **61**, 290 (1970)