硫酸第一鉄水溶液からの電析 Fe-C 合金膜の構造と硬度

伊崎 昌伸* 榎本 英彦* 小見 崇**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 6 (1992), pp. 636-640

Structure and Hardness of Fe-C Alloy Film Electrodeposited from an Iron Sulfate Electrolyte

Masanobu Izaki*, Hidehiko Enomoto* and Takashi Omi**

*Osaka Municipal Technical Research Institute, Osaka

**Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai

Structure and Hardness of a recently found Fe-1 mass% C alloy film electrodeposited from an Iron (II) sulfate electrolyte containing small amounts of citric acid and L-ascorbic acid were studied by X-ray diffraction, electron-microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and measurement of micro-Vickers hardness. The Fe-C alloy film, up to 200 μm in thickness, showed the hardness of Hv812 at room temperature. Also, the Fe-C alloy had a single martensitic structure, which was tetragonal with $a=0.2862\text{ nm}$, $c=0.2910\text{ nm}$. It was elucidated by ESCA and X-ray diffraction that the alloy did not contain any iron-hydroxides.

(Received January 10, 1992)

Keywords: iron-carbon-alloy, electrodeposition, martensitic structure

I. 緒 言

電析 Fe 膜は、現在ガラスモールド、レコードスタンパー、印刷板などの複雑形状の耐摩耗用部材の電鍍や鉄鋼部品の補修などに用いられている⁽¹⁾。工業的に用いられている電析 Fe 膜の硬度は Hv150 から 500 で、現在耐摩耗膜として用いられている電析 Cr 膜、Ni-P 合金電析膜よりもかなり低い。そのため、電析 Fe 膜の硬度を増加させる目的で、膜中への Fe の水酸化物の共析や C 共析による Fe-C 合金化などが検討されてきた⁽¹⁾。

水溶液からの Fe-C 合金膜の電析についての研究は非常に少なく、わずかに Gogish-Klushin らの報告⁽²⁾が見られるだけである。彼らは、塩化ナトリウムとクエン酸を添加した硫酸第一鉄水溶液もしくはグリセロールと砂糖を添加した塩化第一鉄水溶液から C を 0.64 から 0.70 mass% 含有した Fe-C 合金膜を得て、これらの合金膜が Hv1000 の硬度を示すことを報告している。しかし、彼らの、Fe-C 合金の電析電流効率率は 0.8% と著しく低いため、工業的な応用は難しいと考えられる。

一方、我々は⁽³⁾、少量のクエン酸と L-アスコルビン酸を添加した硫酸第一鉄水溶液から、約 70% の電流効率で、約 Hv800 の Fe-1 mass% C 合金膜が得られることを見いだした。本報では、上述の水溶液から得られる Fe-C 合金膜の硬度と構造について硬度測定、X 線回折、透過型電

子顕微鏡観察、光電子分光分析を用いて研究した結果を報告する。比較のために、工業的に用いられている Fe 電析膜についても同様な実験を行った。

II. 実 験 方 法

Fe-C 合金膜および Fe 膜の作成に用いた電解液の組成と電解条件を Table 1 に示す。電解液はナカライテスク(株)製特級試薬の硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、クエン酸、L-アスコルビン酸を蒸留純水に溶解して作成した。pH 調整は行わなかった。陽極には市販の冷間圧延鋼板 (JIS SPCC 鋼板) を用いた。陰極には 2 cm $\times$ 2 cm、厚さ 0.3 mm の SPCC 鋼板もしくは SUS304 ステンレス鋼板を用い、実験により使い分けた。電解槽として 1 dm³ ビーカーを用いた。

電析膜中の平均 C 含量率は燃焼法により、また微小部

Table 1 Bath compositions and plating conditions.

Bath composition (kg $\cdot$ m ⁻³)	Fe bath	Fe-C bath
Iron (II) Sulfate	250	40
Citric acid	—	1.2
L-ascorbic acid	—	3.0
pH	2.5	2.5
Current density (A $\cdot$ m ⁻²)	400	300
Temperature (K)	308	323

* 大阪市立工業研究所

** 大阪府立大学工学部金属工学科

の C 含有率は EPMA により測定した。燃焼法による C 分析は、膜を下地金属から機械的にはくり後、堀場製作所製 EMIA-1110 を用い、助燃剤に W 粉末、標準物質に日本鉄鋼協会製の C 含有率 0.32% および 0.875% の標準鉄鋼を用いて行った。EPMA による C 分析は、島津製作所製 EPMA-8705Q2 を用い、ZAF 補正計算法により行った。標準物質にはグラファイトと 99.9 mass% Fe を用いた。いくつかの試料について、EPMA 法と燃焼法により測定した C 含有率は、両者の平均値に対して $\pm 2.5\%$ 以内で一致した。

電析膜の表面形態は走査型電子顕微鏡(以後 SEM)で観察した。膜の断面硬度は荷重 0.245 N のマイクロビッカース硬度を測定した。圧痕の大きさは SEM で観察して測定し、倍率は最小スケール 10 μm のマイクロスケールで校正した。膜の構造は、X 線回折、透過型電子顕微鏡による電子線回折、光電子分光分析により調べた。X 線回折は、マックスイエンス製 MXP₁₈ を用い、グラファイト湾曲モノクロメータを用いて単色化した強力 CuK α 線 (50 kV, 250 mA) によるディフラクトメータ法により行った。回折角の校正には半導体級 Si 粉末、同定には JCPDS カードを用いた。透過型電子顕微鏡(以後 TEM)による観察と電子線回折は、日本電子(株)製 JEM-1200EX を用い、加速電圧 120 kV で行った。回折角の校正は金箔の回折像により行い、回折角はフォトメータを用いて読み取った。電子顕微鏡観察用試料は、電析膜を金属下地からはくり後、過塩素酸+エタノール溶液で電解研磨して作製した。光電子分光分析は、島津製作所製 ESCA-750 を用い、入射 X 線には MgK α (8 kV, 30 mA) を用いた。結合エネルギーは装置内 C1s ピークの結合エネルギーを 284.6 eV として校正した。

III. 結果と考察

1. Fe-C 合金膜の表面形態, C 含有率, 硬度

Table 1 の液から SUS304 ステンレス鋼板上に電析させた Fe 膜および Fe-C 合金膜の表面形態を Fig. 1 に示す。電解時間は共に約 25.2 ks で、膜厚は約 200 μm である。硫酸第一鉄のみの電解液からの Fe 膜は約 80% の電流効率

で電析した。その外観は灰色無光沢で、表面は約 10 μm の大きな角張った起伏からなっている。この Fe 膜表面について測定したビッカース硬度は約 Hv372 であった。作成直後の電解液の色は透明薄緑色であったが、電解時間とともに黄色に変化した後、黄色沈澱を生成した。電解せず、放置した場合にも同様な経時変化が見られた。この黄色沈澱をろ別し X 線回折を行った結果、FeOOH であった。これより、電解液の黄変や沈澱生成は、液中の Fe²⁺ が Fe³⁺ に大気酸化されたためと考えられる。

クエン酸と L-アスコルビン酸を添加した電解液からの Fe-C 合金膜は約 70% の電流効率で電析した。その外観は黒色光沢で、表面は約 0.05 μm の微細な粒状の起伏からなっていた。電解液の色は電解時間および放置時間によらず透明薄緑色のままであった。アスコルビン酸は Fe³⁺ から Fe²⁺ への還元力が非常に強いことが知られている⁽⁴⁾。また、アスコルビン酸を除いた Table 1 の Fe-C 液を放置すると透明薄緑色から黄色に変色するが、アスコルビン酸を添加すると再度透明薄緑色に戻った。したがって、この電解液の場合、大気酸化により生成した Fe³⁺ が、アスコルビン酸により Fe²⁺ に還元されるものと考えられる。Fe-C 合金膜を SUS304 ステンレス鋼板から機械的にはくりして燃焼法により測定した C 含有率は 1.0 mass% であった。また、Fe-C 合金膜表面について測定したビッカース硬度は約 800 であった。

Fig. 2 に、Fe-C 合金膜および Fe 膜の厚さに伴う断面硬度の変化を示す。膜厚はいずれも約 200 μm で、Fe-C 合金膜の場合、測定点は膜厚 22, 68, 116, 177 μm (それぞれ電解時間, 2.7, 9.0, 14.4, 22.5 ks) である。下地は SPCC 鋼板で、電析膜上の層は保護のために施した光沢 Ni 電析膜である。Fe-C 合金膜については EPMA で求めた C 含有率も示した。分析の際の電子ビーム径は約 5 μm で、測定間隔(最低 46 μm)に比べ十分小さいので、分析領域の重なりはない。Fe 膜の硬度は膜厚によらず Hv370 ではば一定であった。電解中に電解液の変色や沈澱が生じたが、硬度にはその影響は認められない。Fe-C 合金膜の硬度は、膜厚によらず約 Hv810, C 含有率は 1.0 mass% ではば一定であった。以上のように、Fe-C 合金膜は、Fe 膜の 2 倍以上の硬度を示した。そこで、この原因

Fig. 1 Scanning electron micrographs of the surface of Fe (a) and Fe-C alloy (b) electrodeposits.

Fig. 2 Relationship between hardness and thickness of Fe (a) and Fe-C alloy (b) electrodeposits.

を調べるために、Fe-C 合金膜の構造を調べた。

2. Fe-C 合金膜の構造

Fig. 3 に Fe-C 合金膜および Fe 膜の粉末 X 線回折図形を示す。図中上部に、Fe の室温での平衡相である α Fe の回折位置を示した。Fe 膜 (Fig. 3(a)) の回折角は、いずれも α Fe と一致した。回折線から求めた格子定数は 0.2866 nm で、JCPDS カードの値 (0.28664 nm)⁽⁵⁾ と一致している。Fe-C 合金膜 (Fig. 3(b)) の回折角も α Fe とほぼ一致しているが、いくつかの回折線にショルダーが認められる。この点については後で詳しく述べる。Fe-C 系平衡状態図⁽⁶⁾によると Fe-1 mass% C 合金の室温での平衡相は α Fe + Fe₃C である。Fig. 3(c) は、Fe-C 合金膜を平衡状態図の γ 相領域である 1223 K に加熱し 3.6 ks 保持後、室温

(300 K) まで炉冷して測定した X 線回折図形である。 α Fe の回折線に加え Fe₃C の回折線 (図中▲印)⁽⁷⁾ も明瞭に認められる。このことからみると、電析したままの Fe-C 合金膜は C を Fe₃C の形で含有していない。

溶製の Fe-C 鋼では、 γ Fe の状態から急冷することにより、平衡相ではなく体心正方晶のマルテンサイト相が生成することが知られている。マルテンサイト相は α Fe と回折線の位置に近いが、体心正方晶であるため、各回折線が 2 本に分離する。そこで、Fig. 3 の Fe-C 合金膜の回折線を詳細に観察すると、 α Fe の (200), (211) に相当する回折線にショルダーがある。

Fig. 4 に Fe-C 合金膜の (200), (211) 回折線の拡大図を示す。本実験の X 線回折法では $\text{CuK}\alpha_1$ と $\text{CuK}\alpha_2$ による回折線が含まれる。そのため、回折ピークの形状を簡単かつ正確に知るために、Fig. 4 の回折ピークはコンピュータ処理により $\text{CuK}\alpha_2$ 回折を除去したものを示した。(200) 回折ではピークの低角度側に、また (211) 回折ではピークの高角度側にショルダーが存在する。そこで、コンピュータを用いて両回折線のピーク分離を行った。回折線のプロファイルをガウス関数とローレンツ関数からなる pseudo-Voigt 関数⁽⁸⁾ で近似し、それら関数の比、ピーク位置、半値幅、強度を変数として最小二乗法によりピーク分離を精密化した。その結果、各ピークは、図示したピークに分離できた。このことは、(002), (200) および (112), (211) の面間隔が異なることを示しており、Fe-C 合金が体心立方格子 (bcc) の α Fe ではなく、体心正方晶 (bct) のマルテンサイト相であることを示している。そこで、(110), (002), (200), (112), (211) 回折線から格子定数を求めると、 $a=0.2862$ nm, $c=0.2878$ nm, $c/a=1.006$ となった。

また、この点についてさらに詳細に検討するために、

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Fe (a) and Fe-C alloy electrodeposit before (b) and after heating at 1223 K (c).

Fig. 4 Profile and deconvolution of diffracted X-ray lines from Fe-C alloy electrodeposit.

Fe 膜および Fe-C 合金膜の TEM による明視野観察と電子線回折を行った結果を Fig. 5 に示す。Fe 膜は約 200 nm から 1000 nm の結晶粒からなっている (Fig. 5(a))。

Fig. 5(b) は中央付近の矢印で示した結晶粒の制限視野回折像である。明瞭なスポット・パターンが得られ、図のように α Fe により指数付けできた。一方、Fe-C 合金膜では、幅約 20 nm の筋状の結晶粒が認められるが、析出物などは認められない (Fig. 5(c))。制限視野回折を行っても、結晶粒が微細であるため、スポットとはならず回折リングとなった (Fig. 5(d))。回折リングは、内側から、それぞれ面間隔 $d=0.200$ nm, 0.144 nm, 0.117 nm に相当し、 α Fe とはほぼ一致している。しかし、図の (200), (002) および (112), (211) に示すように $d=0.144$ nm, 0.117 nm のリングは明瞭に 2 本に分離しており、bct 構造であることを示している。そこで、これらの回折線から、格子定数を求めると $a=0.284$ nm, $c=0.291$ nm, $c/a=1.026$ となる。以上のことから、Fe-C 合金は bct 構造のマルテンサイト相単相と考えられたが、X 線回折と電子線回折で格子定数が異なっていた。

マルテンサイト相では、Fe 原子は (000), $(1/2, 1/2, 1/2)$, C は $(0, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$ などに存在し、Fe 原子と C 原子が $\langle 001 \rangle$ 方向に一列に並ぶ。その結果、格子定数 a , c および軸比 c/a は C 含有率とともに変化する。溶製 Fe-C 鋼の場合、本合金膜と同じ Fe-1 mass% C 組成で

Fig. 5 Transmission electron micrographs and diffraction patterns of Fe (a)(b) and Fe-C alloy (c)(d) electrodeposits.

Fig. 6 C1s, O1s, Fe2p spectra for Fe (a) and Fe-C alloy (b) electrodeposits.

は $a=0.284$ nm, $c=0.298$ nm, $c/a=1.045$ となる⁽⁹⁾ことが報告されており、電析 Fe-C 合金膜について X 線回折、電子線回折により求めた値より軸比が大きい。しかし、マルテンサイト相の軸比は、室温 (300 K) よりも 123 K の低温の方が小さいことが種々の Fe-C 鋼および合金鋼について報告されている⁽¹⁰⁾。Fe-Mn-1 mass% C 鋼の室温 (300 K) での軸比は、Mn を含有しない Fe-1 mass% C 鋼と同じ約 1.045 であるが、123 K での軸比は約 1.03 と小さい。この値は電子線回折で求めた Fe-C 合金膜の軸比 (1.026) とほぼ等しい。溶製の Fe-C 鋼の軸比の減少は、C 原子が本来の位置である (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0) だけでなく (0, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) および (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 1/2) にも存在するためと考えられている。また、この合金を 300 K に加熱すると軸比が再度増大する。これは、C 原子が本来の位置に戻るためと考えられている⁽¹⁰⁾。

本実験で行った X 線回折や電子線回折では、格子中の C 原子の位置に関する情報は得られない。しかし、以上のことから、Fe-C 合金電析膜のマルテンサイト相では、C 原子は (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0) だけでなく (0, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) および (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 1/2) にも存在している低温状態にあるものと推察される。また、電子線回折の方が X 線回折よりも軸比が大きかったのは、電子線照射による膜の昇温、下地金属からのはくりや電解研磨による薄膜化に伴う応力緩和や表面緩和に起因する薄膜特有の高温状態⁽¹¹⁾が生じ、他の位置に存在した C 原子が (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0) に移動したためと推察される。

Fe 電析膜では、Fe の水酸化物が共析し、硬度に大きな影響をおよぼすことが報告されている。Fig. 3 の X 線回折図形では、Fe の水酸化物の回折線は認められなかったが、さらに詳細に検討するため、ESCA を用い、Fe 膜および Fe-C 合金膜中の Fe, O, C の状態を調べた。Fig. 6 に 2.4 ks, Ar スパッタリング後の膜の Fe, O, C の光電子スペクトルを示す。Fe および Fe-C 合金膜ともに、O のピークは認められず、水酸化物の共析はないものと考えられる。C1s1/2 スペクトルを見ると、Fe-C 合金膜では、

Fe 膜でも存在する 284.6 eV のピークに加え、283.0 eV にピーク (図中矢印のピーク) が存在する。284.6 eV のピークは装置内の C から生じている。炭化物中の C や Cr-C 合金電析膜中の C のエネルギーは、装置内 C のエネルギー (284.6 eV) よりも低い結合エネルギーを示すことが報告されている⁽¹²⁾。このことから、283.0 eV の C のピークは、Fe-C 合金膜中の C と Fe との化学的相互作用によって生じたものと考えられる。

N. 結 論

少量のクエン酸と L-アスコルビン酸を添加した硫酸第一鉄水溶液から得られる Fe-1 mass% C 合金膜の硬度、構造を、X 線回折、電子線回折および光電子分光分析などにより調べた。電析した Fe-1 mass% C 合金膜の硬度は Hv812 であった。また、Fe-C 合金膜は、 $a=0.2862$ nm, $c=0.2878$ nm, $c/a=1.006$ の体心正方晶のマルテンサイト相単相であることが明らかとなった。Fe-C 合金膜中に O の存在は認められず、Fe の水酸化物の共析はないものと考えられた。

本論文を執筆するにあたり多くの有益な助言を頂いた龍谷大学理工学部助教授 江南和幸博士に感謝致します。また、EPMA 分析に御協力頂いたノムラテクノリサーチ(株) 仲井啓治氏に感謝致します。

文 献

- (1) W. H. Safranek: *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, (1986), p. 195.
- (2) W. H. Safranek: *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, (1986), p. 200.
- (3) 伊崎昌伸, 榎本英彦, 小見 崇: 表面技術, **40**(1989), 1304.
- (4) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典 7, 共立出版, (1959), 409.
- (5) JCPDS カード, 6-0696.
- (6) M. Hansen: *Constitution of Binary alloys*, 2nd Edition, GENIUM, (1985), 354.
- (7) JCPDS カード, 34-1.
- (8) 泉 富士夫: 応用物理, **59**(1990), 2.
- (9) 門間改三: 鉄鋼材料学, 実教出版, (1972), 159.
- (10) クルジュモフ, ウテフスキー, エンティン: 鉄鋼の相変態, 西山善次監修, 江南和幸訳, アグネ技術センター, (1983), 140.
- (11) R. M. Vook and M. A. Otooni: J. Appl. Phys., **39**(1968), 2471.
- (12) G. E. Muilenberg: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, (1978), 39.