研 究

鋼板の1回掛けほうろうを目的とした Co-Mo 合金めっきの研究

蒲田 稔*, 吉田 誠**, 兼近 勝則***, 山本 二三夫****

A Study of Co-Mo Alloy Plating for Direct-on Enameling on Steel Sheet

Minoru KAMADA*, Makoto YOSHIDA**, Katsunori KANECHIKA***
and Fumio YAMAMOTO****

Co-Mo alloy plating from ammonium-citrate bath was studied for the purpose of developing a new pretreatment method for direct-on enameling on steel sheet.

The effect of plating conditions on the Co/Mo alloy ratio was studied first, and on the basis of the results, the effect of the Co/Mo ratio on adhesion for direct-on enameling was examined.

It was found that : 1) Co/Mo alloy ratio in the electrodeposit was affected by bath composition including the concentration ratio of CoSO_4 to Na-citrate, the ammonium hydroxide concentration and pH. 2) To obtain excellent adhesion for direct-on enameling, Co-Mo alloy deposits on steel sheet should have Co/Mo ratio of less than 1.4 : 1 and coating weight of more than 1.5g/m^2 for both Co and Mo.

1. 結 言

ほうろうは鋼と親和力の小さいガラス質の被覆であるため、鋼板にほうろう掛けを行う場合には、その密着性を確保するために、適切な前処理が行われなければならない。特に、上ゆう1回掛けほうろうを行う場合には、ほうろうメーカーにおける前処理の良否がその密着性に決定的な影響を及ぼすので密着不良などの問題を起し易く、コストの安い上ゆう1回掛けの普及が妨げられている一因となっている。以上のような情勢から、ほうろうメーカーでの前処理を省略できるような前処理済のほうろう用鋼板が開発できれば、その工業的価値は大きいで

あろうと考え、各種の表面処理法について探索した。その結果、Co-Mo 合金めっきが上ゆう1回掛けほうろうに対して良好な密着性を示し、上記目的の表面処理法として有望であることがわかったが、めっき条件によってはほうろう密着性が変動する現象が見られた。

そこで、Co-Mo 合金めっきにおけるめっきの各条件と Co/Mo 合金比との関係を調べるとともに、Co/Mo 合金比と上ゆう1回掛けほうろう密着性との関係を調べることにした。

2. 実 験 方 法

2-1 電気めっき方法

電気めっき浴としては、下記に示す Ernst ら¹⁾の検討したアンモニアアルカリ性クエン酸塩浴を基本浴組成として用い、各薬品の濃度を变化させて、その影響を調べた。

基本浴組成	硫酸コバルト	0.3M/l
	クエン酸ソーダ	0.3M/l
	モリブデン酸ソーダ	0.2M/l
	pH	10.5 (アンモニアで調整)

なお、Ernst らの実験では、アンモニアは pH 調整のため

* 新日本製鉄株式会社 技術研究所 (〒805 北九州市八幡東区 枝光1-1-1)

R&D Lab. II, Nippon Steel Corp. (1-1, Edamitsu, 1-chome, Yawata-Higashi-ku, Kitakyushu-shi 805)

** 新日本製鉄株式会社 八幡技術研究部 (同上)

Yawata Technical Research Div., Nippon Steel Corp. (ditto)

*** 新日本製鉄株式会社 設備技術本部 (同上)

PET Bureau, Nippon Steel Corp. (ditto)

**** 新日本製鉄株式会社 八幡製鉄所 (同上)

Yawata Works, Nippon Steel Corp. (ditto)

めにのみ用いているが、本実験ではアンモニアも一成分として検討を行ったので、pH の調整には NaOH または H_2SO_4 を用いた。浴調製には市販の特級試薬を用い、その所定量を蒸留水に溶解させ、24時間放置熟成後に電気めっき実験に供した。陽極には鉛板を用い、陰極には銅板を $100 \times 200\text{mm}$ に剪断して用いてその $100 \times 150\text{mm}$ の面積に電気めっきを行った。使用した銅板は、ほうろう試験を行う場合には表 1 に示す板厚 0.8mm の脱炭リムド鋼板を使用し、単にめっき実験のみを行う場合には板厚 0.3mm のぶき原板を使用した。電解条件は特記する場合を除いて、電流密度 20A/dm^2 、浴温 50°C 、電解時間 30s、かく拌なしの条件を用いた。得られた析出物中の Co および Mo の量は、アンモニア-醋酸アンモン溶液中で陽極電解によって析出物を剥離した後、ポーラログラフ法により定量した。

2-2 ほうろう試験方法

ゆう薬にはチタン白上ゆう薬（日本フェロー製 1553 B）を用いた。施ゆうはスプレー法によって行い、焼成後の膜厚が 0.1mm になるように施ゆう量を調整した。焼成は電気炉を用いて 830°C で 120 秒間大気中で行った。ほうろう密着性試験方法としては、米国ほうろう協会の提案した方法を用いた。すなわち、 $100\text{mm} \times 150\text{mm}$ のほうろう掛けした試験片を直径 25.4mm の鋼球ポンチを用い、 907kg の一定力でプレスしてほうろう板に変形を与え、ほうろうの剥離した部分を Adherence meter の 169 本の探針で電氣的に測定した。下地と短絡した針の数 n を読み、 $(169 - n/n) \times 100$ で密着性 (%) を表示した。数値が高いほど、ほうろう密着性が良好である。ほうろう試験には 2 枚の試験片を供試し、1 枚の試験片について 2 点の測定を行い、合計 4 点の測定値の平均で密着性を表示した。

3. 実験結果および考察

3-1 Co-Mo 合金めっき条件が Co/Mo 合金比に及ぼす影響

Co/Mo 合金比とほうろう密着性との関係の検討を行うに先立ち、Co-Mo 合金めっき各条件が Co/Mo 合金比に及ぼす影響を調べた。まず、基本浴組成について、浴中のアンモニア濃度、pH を変化させて Co-Mo 合金めっきの析出量との関係を調べた結果を図 1 に示す。図 1 から、次のことがわかった。

- (i) 浴の pH およびアンモニア濃度は Co-Mo 合金めっきの析出状況に対して大きな影響を及ぼす。
- (ii) pH は $10 \sim 11$ および $2 \sim 4$ の範囲でのみ、電流効率が高く、しかも金属光沢を有するめっきが得られる。
- (iii) pH が $10 \sim 11$ の範囲ではアンモニア濃度の増加にしたがって電流効率が高くなる。また、最高の電流

Table 1 Chemical composition of steel sheet* used for adherence test

Chemical composition (%)					
C	Mn	P	S	Cu	Si
0.005	0.32	0.018	0.008	0.04	0.001

* Decarburized rimmed-steel, 0.8mm thickness

Fig. 1 Effect of pH and ammonium hydroxide concentration on the weight of deposit

Bath composition : CoSO_4 0.3M/l, Na-citrate 0.3M/l, Na_2MoO_4 0.2M/l, pH of solutions were adjusted with H_2SO_4 and NaOH.

Bath temperature : 50°C

Current density : 20A/dm^2

Plating time : 30s

効率範囲がアンモニア濃度の増加とともに高 pH 側にずれる傾向が見られる。pH $3 \sim 4$ の範囲では逆にアンモニア濃度が低いほど電流効率が高くなる。

次に、pH を 10.5 と一定にし、アンモニア濃度と Co-Mo 合金めっきの析出量、Co/Mo 合金比との関係を調べた結果を図 2 に示す。図 2 より、浴中アンモニア濃度としては $1.2 \sim 1.8\text{M/l}$ の範囲で金属光沢のある電流効率の高い良好なめっきが得られることがわかる。アンモニア濃度 1.8M/l において最高の電流効率を示すとともに、Co/Mo 合金比が最も大きい。それよりアンモニア濃度が高くても、低くても電流効率が低下するとともに、Co/Mo 合金比も低下する傾向が見られる。

Fig. 2 Effect of ammonium hydroxide concentration on the weight of deposit and the Co/Mo alloy ratio (Bath composition : CoSO_4 0.3M/l, Na-citrate 0.3M/l, Na_2MoO_4 0.2M/l, pH 10.5)

図1および図2の結果から見れば、アンモニア濃度はCo-Mo合金析出に大きく影響するので、単にpH調整のために用いるのではなく、浴成分の1つとしてその濃度範囲を明確に規定する必要があるものと考えられる。したがって、以後の検討においては基本浴組成としてアンモニア濃度を1.8M/lと規定した。浴中クエン酸ソーダ濃度と析出量、Co/Mo合金比との関係を図3に示す。図3の結果から見れば、クエン酸ソーダ濃度が高くなるにしたがって電流効率が低下するとともにCo/Mo合金比が低下することがわかる。ただ、析出物の外観はクエン酸ソーダ濃度が硫酸コバルト濃度(0.3M/l)と同濃度ないしはやや高い場合に金属光沢が得られる。硫酸コバルト濃度と析出量、Co/Mo合金比との関係を図4に示す。図4の結果から、硫酸コバルト濃度が高くなるにしたがって電流効率が高くなるとともにCo/Mo合金比も高くなることがわかった。この場合、光沢のある良好な電着は硫酸コバルト濃度がクエン酸濃度と同濃度ないしはやや低い場合に得られる。この図4の結果は硫酸コバルト濃度とクエン酸ソーダ濃度との相対的な関係として見れば、図3の結果と同じ傾向を示しているといえる。モリブデン酸ソーダ濃度と析出量、Co/Mo合金比との関係を図5に示す。図5の結果から見れば、モリブデン酸ソーダ濃度が高くなると若干電流効率が低下する傾向が見られるものの、0.05~0.3M/lの濃度範囲にわたってすべて金属光沢の良好な電着を与え、Co/Mo合金比もほぼ一定値を与える。次に電流量を600C/dm²の一定条件に設定し、電流密度の影響を調べた結果を図6に示す。図6の結果から見れば、電流密度15A/dm²以上では金属光沢を有する良好な電着が得られるのに対し、15A/dm²以下では電流効率が極端に低下するとともに干渉色を有する析出物しか得られないことがわかる。15

Fig. 3 Effect of sodium citrate concentration on the weight of deposit and the Co/Mo alloy ratio (Bath composition : CoSO_4 0.3M/l, Na_2MoO_4 0.2M/l, NH_4OH 1.8M/l, pH 10.5)

Fig. 4 Effect of cobalt sulfate concentration on the weight of deposit and the Co/Mo alloy ratio (Bath composition : Na-citrate 0.3M/l, Na_2MoO_4 0.2M/l, NH_4OH 1.8M/l, pH 10.5)

A/dm²以上の電流密度範囲では電流効率、Co/Mo合金比に大きな変化は認められない。浴温の影響についてはデータを省略するが、浴温30~70℃の範囲にわたって電流効率、Co/Mo合金比に大きな影響を与えないことがわかった。

以上のCo-Mo合金めっきにおける浴組成、電解条件の検討結果から、Co/Mo合金比に対しては、硫酸コバルトとクエン酸ソーダとの濃度比、浴中アンモニア濃度およびpHが大きく影響することがわかった。Moは単独では電析が困難であり、鉄族金属(Fe, Co, Ni)との共存により、合金として誘起析出するという特異性を持った誘導型電析であるとされている^{2),3)}。したがって、その合金析出挙動はCo析出の挙動に大きく影響されるものと考えられる。本研究において、モリブデン酸ソーダ濃度がCo/Moの合金比に大きく影響しない結果から見て、上記クエン酸ソーダ、アンモニアなどの浴成分およびpHはCo²⁺に対する錯イオン形成にかかわっているものと考えられる。Ernstら¹⁾の報告中では、硫酸コ

Fig. 5 Effect of sodium molybdate concentration on the weight of deposit and the Co/Mo alloy ratio (Bath composition : CoSO_4 0.3M/l, Na-citrate 0.3M/l, NH_4OH 1.8M/l, pH 10.5)

バルトとクエン酸ソーダとの濃度比が Co/Mo 合金比に影響することが示されているものの、アンモニアは単に pH 調整に用いられているのみで、その濃度の影響は検討されていない。ただ、Ernst ら⁹⁾は Co^{++} などの金属イオンの錯イオン形成にアンモニアが関与するものとして下記の錯イオンを提案している。

Fig. 6 Effect of current density on the weight of deposit and the Co/Mo alloy ratio (Bath composition : CoSO_4 0.3M/l, Na-citrate 0.3M/l, Na_2MoO_4 0.2M/l, NH_4OH 1.8M/l, pH 10.5, quantity of electricity 600 C/dm²)

本研究の結果では、pH 10.5 の浴において金属光沢を有する良好な合金析出を得るためには、硫酸コバルト濃度 (0.3M/l) に対して 2 倍のアンモニア濃度 (0.6M/l) では不足であり、4 倍以上のアンモニア濃度 (1.2M/l) が必要であった。このことから、pH 10.5 のアルカリ浴において良好な合金析出を得るためには前記錯イオン構造においてすべて NH_3 で配位した構造を取る必要があるものと考えられる。

3-2 Co/Mo 合金比がほうろう密着性に及ぼす影響

3-1の実験結果から、Co/Mo 合金比を変更するために、表 2 に示すような浴組成、pH を選択して電気めっき実験を行うとともに、それら試験片について、上ゆう 1 回掛けでのほうろう密着性を調べた。なお、電気めっきの条件としては、電流密度 20 A/dm²、浴温 50℃ の一定条件を用いた。めっき時間と析出量、Co/Mo 合金比およびほうろう密着性との関係を図 7 に示す。表 2 および図 7 の結果から次のことがわかった。

- (i) Co/Mo の合金比が小さいほど (Mo 含有量が多いほど) ほうろう密着性は優れている。Co/Mo 合金比としては、1.4 以下が望ましい。
- (ii) (i) の合金比を得るためには、硫酸コバルト濃度をクエン酸ソーダ濃度よりやや小さくし、アンモニア濃度を 1.8M/l よりも若干低下させた浴を用いる必要がある。
- (iii) 析出量とほうろう密着性との間には密接な関係があり、良好な密着性を得るためには一定量以上の析出量を必要とする。この最低析出量は、Co/Mo 合金比によって若干変化するが、Co, Mo とほぼ 1.5g/m² と考えられる。
- (iv) Co/Mo 合金比が大きい場合 (2.2~2.4) には析出量を多くしても密着性が低下する傾向が見られ、かつ、密着性にばらつきが見られる。

以上の検討結果から、Co-Mo 合金めっきにおいて、Co/Mo 合金比を 1.4 以下とし、析出量を Co, Mo とともに 1.5g/m² 以上にすれば、上ゆう 1 回掛けほうろうに対して優れた密着性が得られることが明らかとなった。元来、Mo 金属やコバルト合金 (たとえばコバル) は電子工業部門において、電子管などのガラス気密封止金

Table 2 Bath composition used to prepare the testpieces for the evaluation of enamel adherence

Ingredient	Bath A	Bath B	Bath C	Bath D
CoSO_4	0.3M/l	0.3M/l	0.25M/l	0.3M/l
Na-citrate	0.2M/l	0.3M/l	0.3M/l	0.4M/l
Na_2MoO_4	0.2M/l	0.2M/l	0.2M/l	0.2M/l
NH_4OH	1.8M/l	1.8M/l	1.2M/l	1.2M/l
pH	10.5	10.5	10.0	10.5

Fig. 7 Effect of Co/Mo alloy ratio and weight of deposit on enamel adherence (Direct-on enameling)

属として多く使用されている。池田⁴⁾によれば、Mo に対してガラスは完全なぬれを示し、接触角は 0° に近くなることが見出されている。また、池田は^{5),6)} Co や Mo の酸化物はほうろうなどのガラス質となじみ易く、またそれらの中にとけこみ易いものとしている。したがって、Co-Mo 合金めっきにほうろう掛けを施した場合、Co や Mo の酸化物がほうろう質の中に溶解することによってほうろう層中の $-O-Si-O-$ のネットワーク結合を切断し、めっき層中の Co または Mo 原子が O 原子を介して Si と結合する化学的結合が生ずるものと考えられる。ただ、ほうろう密着性に対する寄与としては、別の実験で Co 単独を電気めっき（析出量 $5.5 \sim 16 \text{ g/m}^2$ ）した場合にほうろう密着性が 0% と極端に悪いことを確かめていること、本研究で Co/Mo 合金比が小さいほどほうろう密着性が良いことから、Mo の寄与が大きいものと考えられる。Co⁺⁺ はほうろうの密着性を向上させる金属として、下ゆうの中に添加されている金属であるが、この場合には Co⁺⁺ はほうろう焼成中に金属 Co として鋼板表面に不均一に析出し、鉄との局部電池作用で鉄の表面を粗化し、ほうろう密着性の向上に寄与しているものと考えられている^{7),8)}。Co を電気めっきした場合には鋼板表面が Co で均一に覆われるため、有効な局部電池が形成されず、ほうろう密着性の向上に寄与しないものと考えられる。

4. 結 言

Co-Mo 合金めっきの上ゆう 1 回掛けほうろう下地としての適性を確めるため、アンモニアアルカリ性クエン酸塩系 Co-Mo 合金めっきのめっき条件が Co/Mo の合金比に及ぼす影響を調べるとともに、その結果に基づいて Co/Mo 合金比がほうろう密着性に及ぼす影響を調べた。その結果、次のことがわかった。

- (1) アンモニアアルカリ性クエン酸塩系 Co-Mo 合金めっきにおいて、Co/Mo の合金比には、硫酸コバルトとクエン酸リーダとの濃度比、アンモニア濃度および pH が大きく影響する。
- (2) アンモニアは単に浴 pH の調整に用いるのではなく、浴中の 1 成分としてその濃度を管理する必要がある。
- (3) Co-Mo 合金めっきにおいて、上ゆう 1 回掛けほうろうで優れた密着性を得るためには、Co/Mo 合金比として 1.4 以下、Co および Mo 析出量としてそれぞれ 1.5 g/m^2 以上が必要である。

(1984-7-11 受理)

本論文中的非 SI 単位 of SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
長 さ	mm	1mm = 10^{-3} m
濃 度	M/l	1M/l = 1000mol/m ³
電流密度	A/dm ²	1A/dm ² = 100A/m ²
析 出 量	g /m ²	1g/m ² = 10^{-3} kg/m ²
電 気 量	C /dm ²	1C/dm ² = 100C/m ²

文 献

- 1) D.W. Ernst, R.F. Amlie and M.L. Holt ; *J. Electrochem. Soc.*, **102**, No. 8, 461 (1955)
- 2) 福島久哲, 東敬 ; 金表誌, **28**, No. 12, 627 (1978)
- 3) 福島久哲, 秋山徹也, 赤木進, 東敬 ; 日本金属学会誌, **42**, No. 10, 980 (1978)
- 4) 池田豊 ; 窯業協会誌, **72**, No. 2, 29 (1964)
- 5) 池田豊 ; 材料, **17**, 783 (1968)
- 6) 池田豊 ; *ibid.*, **17**, 979 (1968)
- 7) D.G. Moore, J.W. Pitts, J.C. Richmond and W.H. Harrison ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **37**, No. 1, 1 (1954)
- 8) 井本文夫, 松藤和雄, 下村隆良, 黒河照夫 ; 窯業協会誌, **91**, No. 6, 272 (1983)