l-アスコルビン酸とクエン酸を含む硫酸浴からの Feめっきの硬度と炭素含有率

伊崎 昌伸*, 榎本 英彦*, 小見 崇**

Hardness and Carbon Content of Fe Electroplate from Sulfate Bath Containing *l*-Ascorbic Acid and Citric Acid

Masanobu IZAKI*, Hidehiko ENOMOTO* and Takashi OMI**

Key Words : Fe-C Alloy, Sulfate Bath

1. 緒 言

Feめっきは、現在ガラスモールド、レコードスタンブ、印刷板などの耐摩耗用部品の電鍍や鉄鋼部品の補修などに用いられている¹⁾。工業的には、硫酸浴、塩化物浴、ホウフッ化物浴などが用いられている¹⁾。これらの浴から得られるFeめっき皮膜の硬度はHv150から500²⁾であり、耐摩耗用皮膜として広く用いられているCrめっきやNi-P合金めっきなどに比べると硬度は低い。また、Solov'evおよびGogish-Klushinらは、硫酸浴や塩化物浴にギ酸やクエン酸を添加することにより、0.6~0.7重量%の炭素を共析したHv 800から1100のFe皮膜が得られることを報告している³⁾が、詳細は明らかではない。

我々は、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、高い電流効率で、約Hv 800のFe-C合金皮膜が得られることを見出した。本報では、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、工業的に用いられている硫酸浴¹⁾およびGogishらの浴³⁾について電流効率、得られるめっき皮膜の硬度および組織について比較検討した結果を報告する。

2. 実験方法

実験に用いためっき浴の組成と電解条件を表1に示す。めっき浴は特級試薬を蒸留純水に溶解して作成した。陽極には市販の冷間圧延鋼板(JIS SPCC材)を用いた。陰極板は実験により異なり、表面観察、EPMAによる炭素分析用にはCu板、断面観察用にはSPCC鋼板、また燃焼法による炭素分析用には、めっき皮膜をはがしや

Table 1 Bath compositions and plating conditions.

Bath composition (g/L)	Conventional Bath	Gogish's Bath	Our bath
Iron (II) Sulfate	250	278	40
Citric acid		100	1.2
Sodium Chloride		50	
<i>l</i> -ascorbic acid			3.0
pH	2.5	5.5	2.5
Current density(A/dm ²)	4	1	3
Temperature (°C)	35	25	50

すいSUS 304ステンレス鋼板を用いた。陰極板の大きさはいずれも2.0cm×2.0cmである。通電量はクーロンメーターにより測定した。めっき皮膜の表面および断面の硬度は、ビッカース硬度計を用い荷重25gで測定した。断面調整によるめっき皮膜の損傷を防ぐために、Feめっき後に約50μmのNiめっき(硫酸ニッケル240g/L、塩化ニッケル45g/L、ホウ酸30g/L、浴温50℃、pH4.0、陰極電流密度4A/dm²)を行った。圧痕の大きさはSEMを用いて測定し、観察倍率は最小目盛りが10μmのマイクロスケールを用いて校正した。めっき皮膜全体のC含有率は燃焼法により、また微小部のC含有率はEPMAにより測定した。以後、C含有率はすべて重量%で示す。EPMAによるC定量はZAF法により計算し、標準物質には99.9%鉄板とグラファイトを用いた。燃焼法によるC定量の標準物質には、日本鉄鋼協会の炭素含有率0.32%と0.875%の2種の組成の標準鉄鋼を用いた。いくつかの試料についてEPMA法と燃焼法によりC量を測定した結果、測定値の差は5%以内であった。

3. 結果と考察

図1に各浴から776coulomb/cm²電解して得られためっき皮膜の表面の2次電子像を示す。硫酸第一鉄のみの浴からの皮膜は灰色無光沢の外観を有し、表面の凹凸も大きく、表面硬度はHv 372であった。電流効率は約

* 大阪市立工業研究所 (〒536 大阪府大阪市城東区森之宮1-6-50)

Osaka Municipal Tech. Res. Inst. (6-50, Morinomiya 1-chome, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536)

** 大阪府立大学工学部 (〒591 大阪府堺市百舌鳥梅町4-804)
College of Eng., Univ. of Osaka Pref. (804, Mozu-Umemachi 4-cho, Sakai-shi, Osaka 591)

Fig. 1 Scanning electron micrographs of the surface of the deposits from conventional bath (a), Gogish's bath (b) and our bath (c).

Fig. 2 Relationship between Hardness, C content and thickness of electroplated Fe-C alloy.

80%であったが、めっき時間と共にめっき浴の色は透明薄緑色から黄色へと変化した後、黄色沈殿が生成した。電解せず放置した場合も、めっき浴は同様な変化を示した。

Gogishらの浴²⁾からの皮膜は半光沢の外観を有し、表面は約0.15 μmの微細な凸と0.8 μmの凸が混在し、不均一であった。電流効率は0.8%と非常に低く、776 coulomb/cm²電解してもめっきの平均膜厚はわずか約2.3 μmであった。このため、皮膜の表面硬度は素地の銅板とほぼ同じHv118であった。EPMAにより求めた皮膜のC含有率は0.64%で、Safranekが報告している値³⁾とほぼ一致していた。めっき浴の色は黄色の強い黄緑色で、めっきおよび放置の影響は認められなかった。

少量のクエン酸とL-アスコルビン酸を添加した硫酸浴

からの皮膜は黒色光沢の外観を有し、表面は0.1 μm以下の極めて微小な凸からなっており、均一であった。表面硬度は約Hv 800であった。下地から機械的にはくりした皮膜について燃焼法により求めたC含有率は1.04%であった。電流効率は約70%で、めっき浴の色は透明薄緑色で、めっきおよび放置の影響は認められなかった。以上のように、少量のクエン酸とL-アスコルビン酸を添加した硫酸浴から、約70%の電流効率で約Hv 800のFe-C合金皮膜が得られることがわかった。そこで、次に、このFe-C合金皮膜が均一かどうかを調べるために、膜厚に伴う硬度、C含有率の変化を測定した。

図2にめっき皮膜の硬度、C含有率と膜厚の関係を示す。膜厚が22, 68, 116, 177 μmの点で硬度、C含有率を測定した。これらの膜厚はそれぞれ、めっき開始後45 min, 2h30min, 4h, 6h15minに相当する。めっき皮膜の硬度はHv 812±20, C含有率は0.994±0.13%でほぼ一定で、膜厚に依存しなかった。

4. 結 言

少量のL-アスコルビン酸とクエ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Hv 800のFe-C合金めっきが得られた。

なお、本研究を行うに当たり、EPMA測定をして頂いたノムラテクノリサーチ(株)の野村広敏氏、池田篤美氏、仲井啓治氏に深く謝意を表します。

(1989-8-30 受理)

文 献

- 1) 電気鍍金研究会; めっき教本, p.137 (日刊工業新聞社, 1986)
- 2) W. H. Safranek; The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, p.196 (AESF, 1986)
- 3) W. H. Safranek; The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, p.199 (AESF, 1986)