

アルミニウム合金への高速・耐摩耗Feめっき

梶野正樹, 鈴木憲一, 三浦房美

High Speed and Wear Resistant Iron Plating on Aluminum Alloy

Masaki Kajino, Kenichi Suzuki, Fusayoshi Miura

要 旨

エンジンの高性能・軽量化のニーズにより、部品のアルミニウム化が進んでおり、その耐摩耗表面処理の一つとして硬質Feめっきが使用されている。しかし、従来プロセスでは、めっき速度や浴安定性に問題があり、生産性が低いのが難点である。そこで、高速成膜が可能な不溶性陽極仕様のFeめっき技術開発を行い、以下の結果を得た。

尿素を硬質化添加剤として用い、めっき速度 $10\mu\text{m}/\text{min}$ 以上で、安定的にめっき作業が行える、硫酸第1鉄ベースの硬質Fe-N(窒素)めっき浴組成を見い出した。尿素はN等を皮膜に供給して硬化させる作用だけでなく、高いpH緩衝作用を有し、不溶性陽極上で生成して、浴に蓄積する Fe^{3+}

イオンの安定化にも寄与している。

しかし、良好な電析を維持するためには、 Fe^{3+} イオンの濃度を $2\text{g}/\text{L}$ 以下に管理する必要があり、同濃度をリアルタイムで監視できるセンサーを開発した。また、 Fe^{3+} イオンを Fe^{2+} イオンに戻す還元手段として、微細Fe粉を投入する方法を考案し、上記センサーとの組合せにより、 Fe^{3+} イオン濃度を $2\text{g}/\text{L}$ 以下に維持・管理できる見通しを得た。

得られるFe-N皮膜の硬さは、 $\text{Hv}500 \sim 700$ を有し、従来のFe-P皮膜と同等以上の摺動特性を有することを確認した。

今後、非腐食性環境で使用される各種摺動部品への適用が期待される。

Abstract

In recent years, many aluminum parts have been used for the higher performance and weight reduction of automobile engines. Wear resistant iron plating on aluminum parts is important technology to apply to automobile engines. However, conventional hard iron process had some problems such as the low deposition rate and solution instability, which affected the productivity. Therefore, we have developed a new iron plating process which has a high deposition rate and uses insoluble anodes. The results are summarized as follows;

Hard Fe-N coating was electrodeposited from a ferrous sulfate bath containing urea at a deposition rate of more than $10\mu\text{m}/\text{min}$. Urea had a remarkable advantage not only to harden coatings but also to buffer the pH of the bath. Additionally, urea stabilized

Fe^{3+} produced on the insoluble anode in continuous plating. However, Fe^{3+} concentration must be kept below $2\text{g}/\text{L}$ in order to maintain good plating condition. A Fe^{3+} ion sensor was developed to measure the Fe^{3+} concentration in real time, and fine-metallic Fe powders were applied to reduce Fe^{3+} to Fe^{2+} . As a result, the reduction was carried out rapidly and efficiently to put the powders in the bath. By both methods, we could keep the Fe^{3+} concentration in the bath below $2\text{g}/\text{L}$.

The wear resistance of the coating which has a hardness of $\text{Hv}500$ to 700 was better than that of the conventional Fe-P plating.

This coating is expected to be applied to various sliding parts in non-corrosive environment.

キーワード

鉄めっき, 尿素, 表面処理, 硬化, 耐摩耗性, Fe^{3+} イオン

1. はじめに

Feめっきは古くから確立された技術であるが、その用途は摩耗部品の肉盛りや、純Fe箔の作製などに限られていた。1980年代になると、Fe-Zn, Fe-MnなどのFe系合金めっき¹⁾が防錆鋼板用のめっきとして用いられるようになってきた。更に近年、アルミニウムエンジンで代表されるように、摺動部でのアルミニウム材同士の組合せが増加し、その焼付防止策として、片方のアルミニウム材にFeめっきを施す例が多くなっている。このためのFeめっきとしては、皮膜が硬質で^{2, 3)}、耐摩耗性に優れている必要がある。

Feめっき皮膜の硬質化は、めっき時に電流密度を極端に上げて、歪みの増加や、Fe水酸化物を巻込むことによって達成できるという報告³⁾もあるが、通常はPやCを共析して合金化させるのが一般的である⁴⁻⁷⁾。これらFe-PめっきやFe-Cめっきでは、PやCの供給源として亜リン酸や有機酸などを用いるが、浴中で分解が起こると、その生成物とFeイオンとが結合して沈殿が生じ易く、この防止のために浴管理が複雑となるのが難点である。一方、めっき膜の硬質化に、NiやCrなどの合金化⁸⁾も試みられているが、環境配慮の観点から、これらの元素との組合せは避けたい。

更に、今後は生産効率の向上、すなわち、めっきの高速成膜が求められているが、従来の消耗形のめっき陽極では、交換や補給に手間がかかるため、非消耗形の不溶性陽極とせざるを得ない。しかし、このために、浴中には3価のFeイオンが蓄積し易くなり、めっきを安定して行うことが難しくなる。

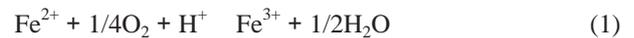
そこで、高速（成膜速度10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上）、耐摩耗（皮膜硬さHv500以上）、不溶性陽極仕様を目標に、新たなFeめっき法の検討を行い、Fe-N（窒素）めっき法を開発すると共に、その基本技術を確立した。ここでは、上記検討過程で新たに開発された技術を中心に、本めっき法の概要について述べる。

2. 高速・耐摩耗Feめっき浴の探索

2.1 Feめっき皮膜の硬質化

まず、硬質Feめっきとして、従来公知のFe-Pめっきについて、不溶性陽極の使用を前提とした高

速化（高電流密度化）が可能かどうか検討した。その結果、式(1)の空気酸化および、式(2)の陽極酸化によって生成したFe³⁺イオンが、P供給源の亜リン酸と結合して、容易に沈殿を生じることが分かった。さらに、亜リン酸自体も式(3)のように、不溶性陽極表面でリン酸に酸化されて消耗し易いことが分かり、Fe-Pめっきでは、不溶性陽極前提の高速化は困難であると判断された。



そこで、新たな添加剤（皮膜硬質化剤）を探索し、100種類を越える添加剤の中から、最終的に尿素（NH₂CONH₂）を見出した。尿素は、Feめっき膜を硬質化させると共に、浴のpH緩衝作用も有し、pH変動が大きくなり易い不溶性陽極使用時に、好適な添加剤である。更に、陽極酸化等を受けても、生成物はめっきに無害な炭酸ガスとアンモニウムイオンであり、浴の長寿命化にも有利である。

多くの予備検討から決定された標準浴組成を、電解条件とともにTable 1に示す。硫酸第1鉄濃度は、成膜速度10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上、すなわち、電流密度50A/dm²以上の高速めっきに対応できるように、400g/Lと高めている。硫酸アンモニウムの添加は、浴の導電性を高くして電圧上昇を抑え、電力ロスを小さくするためである。めっき浴のpHを2.0と低めに設定した理由は、式(1)および(2)で生成するFe³⁺イオンが、水酸化物となって沈殿（加水分解）するのを防止するためである。しかし、これにより、陰極上では、式(4)に示すH₂ガ

Table 1 Standard bath composition and operating conditions.

Chemicals	Conc. (g/L)	Condition	
FeSO ₄ · 7H ₂ O	400	pH	2.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	50	Temperature	60
NH ₂ CONH ₂	80	Current density	50A/dm ²

ス発生が起き易くなり、Fe析出の電流効率は70%程度に低下してしまうが、浴安定化上やむを得ない措置である。

Fig. 1に、めっき浴への尿素添加量と、得られるFeめっき膜の硬さの関係を示す。尿素無添加の浴から得られる純Fe皮膜の硬さは、Hv350程度であるが、尿素10～100g/Lの添加で、Hv500～600の硬質Feめっき膜となる。なお、このめっき膜に、熱処理を施すと、300付近で、皮膜硬さが極大(Hv700程度)となる現象が認められた。

2.2 不溶性陽極とFe³⁺イオンの生成

陽極を可溶性(金属Fe使用)とする従来めっきの場合は、式(5)で示されるFeの溶解反応が起こり、陰極(めっき面)で析出消費されたFe²⁺イオンとほぼ同量のFe²⁺イオンがめっき浴に補給される以外、特に不都合な反応は起こらない。

これに対し、本めっき法では、不溶性陽極上で、式(2)で示したFe²⁺イオンの酸化反応が主に起こり、副反応として式(6)の酸素発生が起こる。従って、本めっき法において解決すべき最大の課題は、前記酸化反応で多量に生成するFe³⁺イオンを、いかに早くFe²⁺イオンに還元するかである。この還元が遅れると、式(7)に示す加水分解反応によって水酸化Feの沈殿を生じ、浴が使用不能となる。

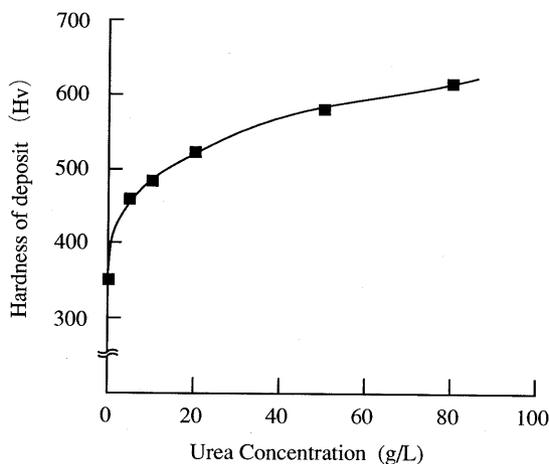


Fig. 1 Effect of urea concentration in bath on hardness of deposits.

ここで、Fe(OH)₃の溶解度積(K_{sp})を7.1 × 10⁻⁴⁰とすると⁹⁾、本めっきの標準条件であるpH2.0では、Fe³⁺イオンとして溶存できる濃度は7.1 × 10⁻⁴mol/L、すなわち0.04g/L、と極めてわずかである。実際には、尿素が共存することによる安定化効果が加わるため、Fe³⁺イオンの許容濃度は大幅に高くなるが、それでもFe³⁺イオンの最大管理濃度は2g/L、理想的には1g/L以下にする必要がある。

Fe³⁺イオンの生成効率は、陽極材料の種類や適用方法によっても変わる。Fig. 2は各種の不溶性陽極を用いてめっきを行った際に、浴中に蓄積するFe³⁺イオンの濃度変化を測定した結果である。PtやDSE(Pt・Irの酸化物被覆電極)などの通常の不溶性電極を用いると、80%以上の陽極効率でFe³⁺イオンが生成する。一方、グラッシーカーボンでは、3%程度の低い効率で、わずかにFe³⁺イオンが生成しただけであった。しかし、同電極表面はかなり激しく消耗しており、いわゆる、不溶性陽極としての使用は困難と判断された。更に、多孔性の膜でDSE等の不溶性陽極表面を覆うと、式(6)の酸素発生反応が主体となるという報告¹⁰⁾を追試したところ、Fe³⁺イオンの生成は半減し、その効果が確認された。しかし、この方式でも、生成するFe³⁺イオン濃度は前記管理基準を軽く越えてしまう。

従って、これ以降、不溶性陽極には通常のPt電極を用い、生成したFe³⁺イオンは高速かつ高効率

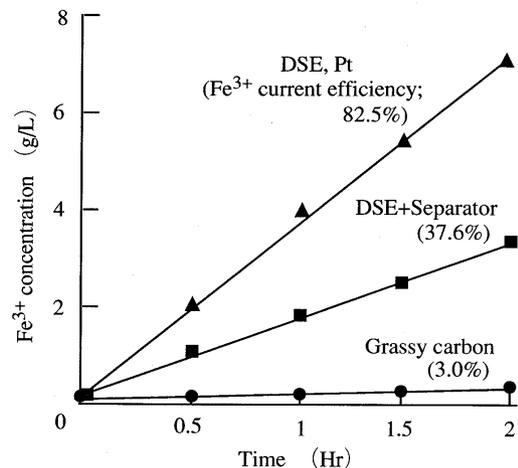


Fig. 2 Influence of anode materials on Fe³⁺ concentration after electrolysis.

還元することで対処することとした。

3. 高速Feめっきの浴管理

3.1 Fe³⁺イオンの検出法

Fe³⁺イオンの増加は、Fe(OH)₃を沈殿させるという致命的な弊害のほかに、めっき膜析出の電流効率を低下させる原因となる。Fe³⁺イオン濃度が0.2～8g/Lでは、電析効率は70から60%へと低下する。これはFeが析出する反応(8)よりも、同表面上でのFe³⁺イオンの還元反応(9)が優先するためである。



従って、通電時間あるいは電気量からめっき膜厚を管理する通常の方式では、浴中のFe³⁺イオン濃度の変動によって膜厚が変化してしまう。これを防止するためには、Fe³⁺イオン濃度を常に一定範囲に保つ浴管理システムが必要であり、その構築には、同イオン濃度をリアルタイムで検出し、還元工程にフィードバックするためのセンシング手段が重要になってくる。

そこで、電気化学的な検出手法に着目し、平衡電位計測法、分極抵抗法、および還元電流計測法について検討を行った。その結果、還元電流計測法に実用性を見いだした。

検出原理をFig. 3を用いて説明する。Fe²⁺イオンの一部がFe³⁺イオンに酸化した浴中に、一對の

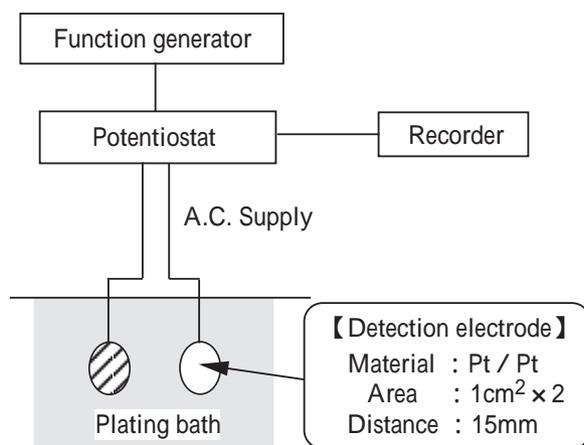


Fig. 3 Experimental apparatus of Fe³⁺ion detection.

Pt電極を浸漬し、数百mVの直流電圧を印加すると、陰極側では、式(9)の還元反応が、一方、陽極側では、式(2)の酸化反応が生じ、電流が流れる。

この時、反応速度の遅い、式(9)に律速された電流、すなわち、浴中のFe³⁺イオン濃度の関数としての電流が計測できる。印加電圧は直流でもよいが、ここでは分極による測定誤差を避けるため、陰極と陽極が一定周期で入れ替わるように交流(三角波)を使用した。

測定例をFig. 4に示す。適当な印加電圧(この場合400mV)を選択することにより、十分な感度で、Fe³⁺イオン濃度のリアルタイム検出が可能であることを確認した。

3.2 Fe³⁺イオンの還元法

不溶性陽極使用に伴って発生するFe³⁺イオンを、Fe²⁺イオンに戻す方法として、まず考えられるのは、陰極電解で還元反応を起こすことである。しかし、この方法で効率の良い還元を行わせるには、低電流密度還元にならざるを得ず、必要な陰極面積は被めっき物の100倍程度となり、実用性は乏しい。他に活性水素¹⁾、あるいは、アスコルビン酸等による化学的還元法もあるが、これらは還元のみで、めっきにより消費されたFe²⁺イオンの補給を行えないのが難点である。

そこで、本めっき法では、還元と補給を同時に行える、金属Feによる還元法を採用することにし

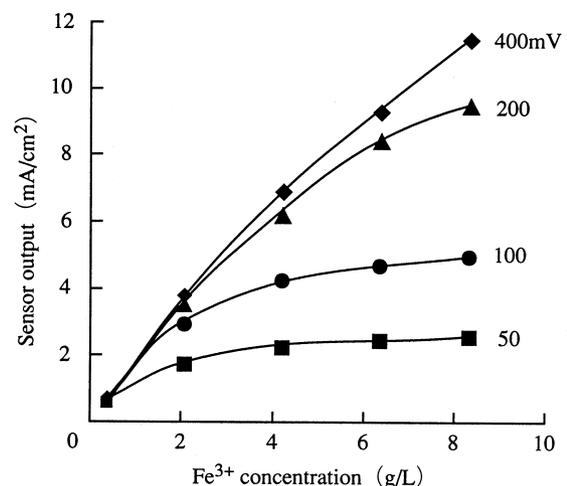


Fig. 4 Variation of Fe³⁺ ion sensor output with Fe³⁺ion concentration and applied voltage.

た。原理は式(10)に示す通りであり，1原子の金属Feが，2原子の Fe^{3+} イオンを還元して，3原子の Fe^{2+} イオンとなり，結果として1原子分 Fe^{2+} イオンが補給される。



上記反応は電気化学反応であるため，金属Feは塊や板状よりも，表面積が大きい粉末の方が反応は速やかである。Fig. 5に，各種粒度のアトマイズFe粉を用いた場合の還元曲線を示す。Fe粉投入量は式(10)に基づく理論量の2倍としたが，粒度325meshアンダー（粒径 $44\mu\text{m}$ 以下）のFe粉の場合，当初， 5.2g/L 存在した Fe^{3+} イオンは，10分程度で Fe^{2+} イオンに還元された。この時，溶解（補給）されたFe粉重量から算出される Fe^{2+} イオンへの還元効率は90%に達し，粒径が小さい程，高速・高効率還元となることが分かった。

しかし，従来のFeめっきでは，このような微細Fe粉を用いた報告例は見当たらない。恐らく，粒径が細かすぎて取扱いが面倒，あるいは投入時に浴中に沈まず表面を浮遊してしまう，などの問題があるためと思われる。

そこで，適当なバインダーを用いて微細Fe粉を顆粒化することを考えた。バインダーの条件として，1) めっき浴に溶解し易い，2) めっき浴成分で，めっきに害がない，3) Fe粉を腐食させない，などが挙げられるが，尿素はこれらの条件に全て

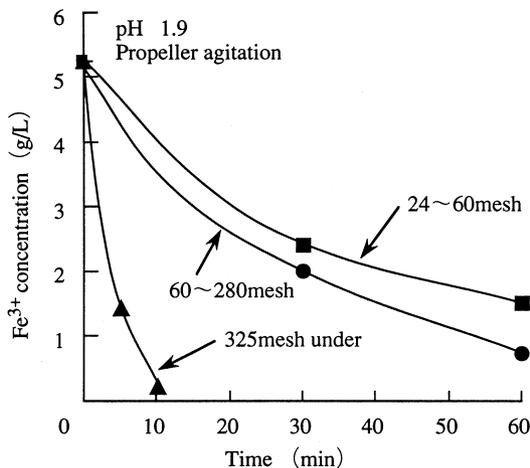


Fig. 5 Variation of Fe^{3+} ion concentration in bath with time and Fe particle size.

適合する。顆粒化は，尿素水溶液をFe粉と混ぜて振動を加える方式で行い，Fig. 6に示す顆粒状のFe粉を得た。この顆粒Fe粉は浴に投入されると速やかに解離し，Fig. 5の場合と変わらない速度で Fe^{3+} イオンを還元した。また，顆粒を大気中に数カ月放置しても発錆は見られず，尿素が防錆剤となっていることを確認した。

今回開発した Fe^{3+} イオン濃度センサー，および，微細Fe粉還元法を本めっきに適用する場合，概略はFig. 7に示した構成になる。めっき槽と還元補給槽は別個に設け，センサーによる監視で， Fe^{3+} イオンが低濃度に保たれためっき液がめっき槽に循環される。

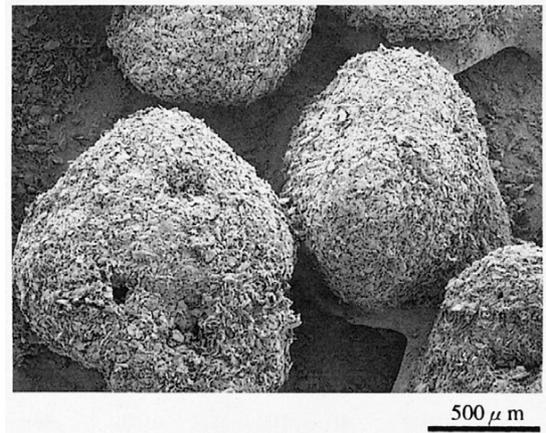


Fig. 6 SEM photograph of granulated Fe powders using urea.

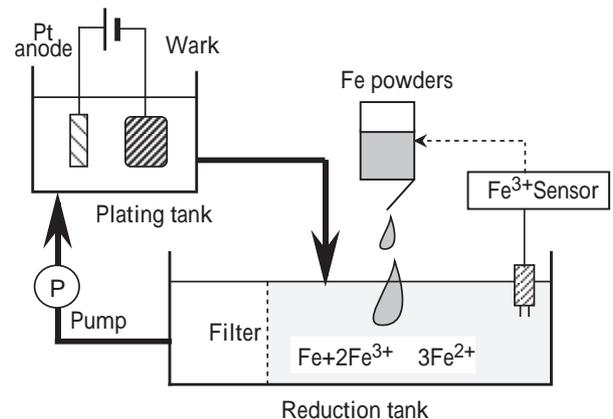


Fig. 7 Schematic illustration of the apparatus for solution control.

4. めっき皮膜の特性

4.1 皮膜の組成と構造

本めっき法では、浴に尿素を添加することで硬質皮膜を得ているが、硬質化の理由を探るため、皮膜の組成分析を行った。この結果をTable 2に示すが、尿素添加浴では各種の非金属元素の共析が多く、中でも、尿素 (NH_2CONH_2) が供給源と判断されるN (窒素) の共析が顕著である。そこで、「Fe-Cめっき」や「Fe-Pめっき」の例に習い、本法で開発しためっきを「Fe-Nめっき」と呼ぶ。

このめっき皮膜の結晶構造はX線回折の結果、純Feと同じ α -Fe (bcc構造)であった。また、薄膜試料の透過電子顕微鏡観察では、Fig. 8に示したように、大きさ数nm前後の FeFe_2O_4 (Magnetite)、または Fe_2O_3 (Maghemite) と考えられる酸化物粒子の析出が多く認められた。一方、窒化物は認められず、Nは固溶状態にあると思われる。硬質膜

Table 2 Chemical composition of deposits.

Urea (g/L)	H	C	N	O	S	Hardness (Hv)
0	0.015	<0.01	0.02	0.21	0.030	365
50	0.045	0.04	0.11	0.56	0.072	560
100	0.053	0.06	0.18	0.67	0.087	620

(wt%)

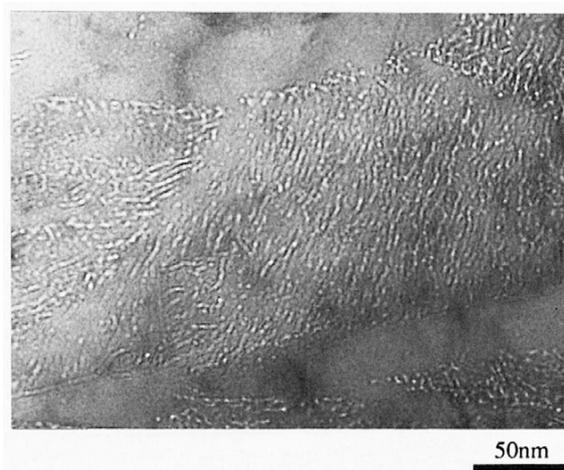


Fig. 8 TEM image of electrodeposited Fe-N coating.

では、この他に結晶粒の微細化や転位密度の増加なども観察され、皮膜の硬質化は多数要因の組合せ^{1,2)}によって図られていると推察される。

また、めっき過程で皮膜にクラックが発生する場合があるため、X線応力測定を実施した。その結果、Fe-N皮膜には20~30Kg/mm²程度の引張り応力が存在することが判明した。Fig. 9は、電解エッチングによってクラックを強調した後に、観察した光学顕微鏡写真であるが、皮膜表面と内部ではクラックの分布がやや異なっている。このクラックをオイルポケットとして潤滑に積極的に利用することが期待されるが、不要の場合は、応力減少剤の添加でクラックフリーにすることもできる。

4.2 皮膜の摺動特性

本めっき法で得られるFe-N皮膜の摺動特性を、ボールオンディスク摩擦摩耗試験機 (Fig. 10) により評価した。試料は、Alディスク基板 (A2017) 上に100 μm 以上の厚めっきを行った後、エメリー紙で研磨し、パフ仕上げした。相手材には1/4インチSUJ2ボールを用いた。摩耗試験では、潤滑剤としてn-ヘキサデカンを用い、試験中摺動面へ連続滴下した。摺動速度は10m/min、ボール荷重は5kgf、試験時間は60分とした。試験後、ディスクの摩耗痕の最大深さを測定し、めっき摩耗量とした。耐焼付き試験では、潤滑剤塗布量を減らすため、n-ヘキサデカンをヘキサンで50倍希釈し、

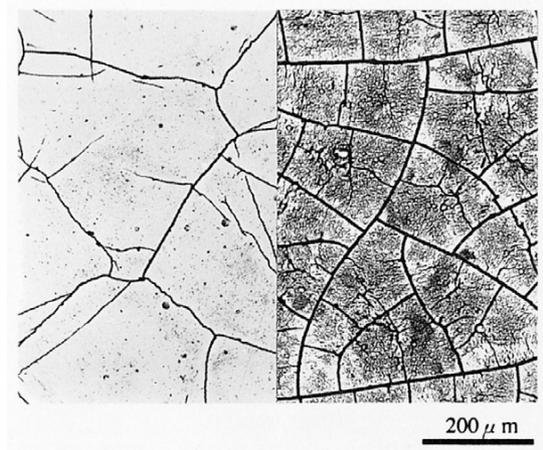


Fig. 9 Distribution of cracks on thick-plated Fe-N coating. (left:near surface, right:inner)

この中にめっきしたディスクを浸漬した後引き上げ、自然乾燥して試験に供した。摺動速度は5m/min、荷重は0.5kgfから1分毎に0.5kgf増加させ、摩擦力が急増した時点で焼付きと判定した。

評価めっき皮膜の作製条件、および硬さをTable 3に示す。Fe-N2が標準条件であり、Fe-N1は標準より尿素添加量を減らして硬さを抑えたもの、Fe-N3～5は浴温を下げたり、新たな添加剤を加えて、硬さをFe-Pめっきと同等以上に引き上げたものである。

摩耗試験の結果 (n = 2) をFig. 11に示す。めっき摩耗量は皮膜硬さでほぼ整理され、硬さ向上皮膜 (Fe-N3～5) では、Fe-Pめっきと同等以上の耐摩耗性が得られた。また、皮膜硬さが大きい程、SUJ2ボールの摩耗量も少なくなる傾向を示した。

耐焼付き試験の結果 (Fig. 11) は、前述の摩耗試験結果に比べてバラツキが大きい、硬質皮膜

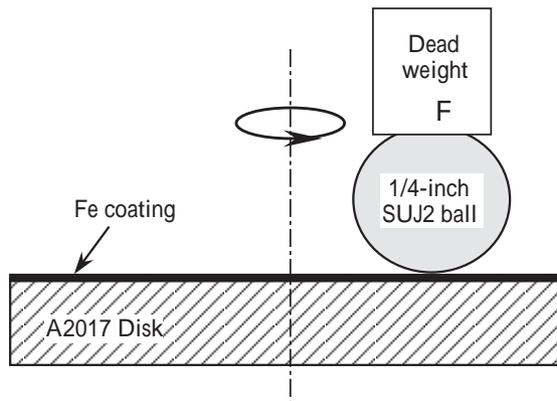


Fig. 10 Ball-on-disk type friction tester.

Table 3 Plating conditions.

Sample	Condition (g/L)	Hardness (Hv)
Fe-N1	urea: 50	550, 560
Fe-N2	urea: 80 (standard)	585, 585
Fe-N3	urea: 80, 45	690, 685
Fe-N4	urea: 80, additive A: 0.01	655, 655
Fe-N5	urea: 80, additive B: 0.05	680, 675
Fe-P	Fe-0.7wt%P, 5A/dm ²	650, 650

ほど焼付き荷重が高くなる傾向がみられ、硬さを向上させた皮膜 (Fe-N3～5) では、Fe-P皮膜と同等以上の耐焼付き性が得られることを確認した。

5. まとめ

不溶性陽極の使用を前提とした高速・耐摩耗Feめっき法の開発を行い、以下の結果を得た。

1) 尿素を硬質化添加剤として用い、めっき速度10 μ m/min以上で安定的にめっき作業が行える、硬質Fe-N (窒素)めっき浴組成を見い出した。

2) 尿素は、N等を皮膜に供給して硬質化する作用だけでなく、高いpH緩衝作用を有し、不溶性陽極上で生成して、浴に蓄積するFe³⁺イオンの安定化にも寄与している。

3) しかし、上記Fe³⁺イオン濃度は2g/L以下に管理する必要があり、Fe³⁺イオン濃度をリアルタイムで監視できるセンサーを開発した。

4) Fe³⁺イオンをFe²⁺イオンに戻す還元手段として、微細Fe粉を投入する方法を検討し、上記センサーとの組合せにより2g/L以下に浴管理できる見通しを得た。なお、微細Fe粉の取扱い性は、尿素水溶液をバインダーとして顆粒化することで大幅に向上した。

5) 得られるFe-N皮膜の硬さは、Hv500～700を有し、従来のFe-P皮膜と同等以上の摺動特性を有

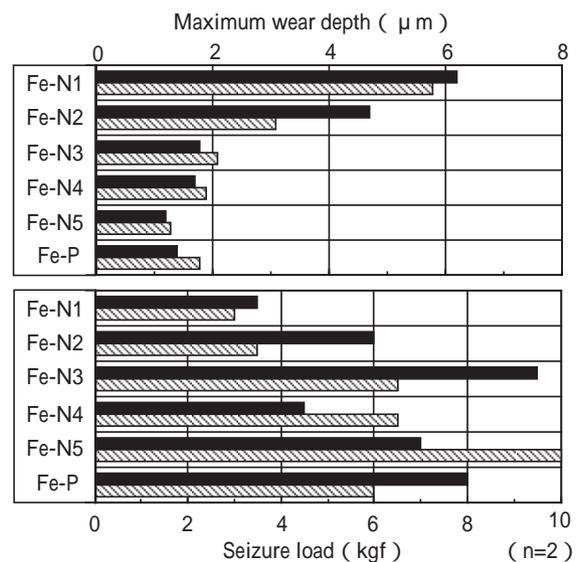


Fig. 11 Wear amounts(upper) and anti-seizure properties(lower) of Fe coatings.

することを確認した。

本めっき法は現在、小規模テストプラントによる実証試験が行われている。

最後に本研究を進めるにあたり、ご協力を頂いたトヨタ自動車株式会社第1, 第2材料技術部並びに第1エンジン技術部の関係各位に謝意を表します。また、当所機械2部の方々には貴重なご助言を、材料1部の岩永省吾氏、分析・計測部の妹尾与志木氏、近藤康仁氏には分析の協力をして頂いた。

参考文献

- 1) 福島久哲, 安谷屋武志, ほか : 金属表面技術, 34-9 (1983), 446 ~ 451
- 2) Shiyang, Chen., Jingying, You. : Plating and Surface Finishing, (1990), 66 ~ 68
- 3) 蜷川親任, 尾崎正, ほか : 特開昭59-13093
- 4) 内田廣記, 青柳義臣, ほか : 特開平2-70068
- 5) 峯岸知弘, 高谷松文, ほか : 特公昭56-18678
- 6) 伊崎昌信, 榎本英彦, ほか : 表面技術, 45-12(1994), 1302 ~ 1307
- 7) Haseeb, A. S. M. A. and Huq, M. Z. : Metal Finishing, (1997), 30 ~ 34
- 8) 青柳義臣, 小若正倫 : 表面技術, 40-3(1989), 453 ~ 457
- 9) 日本化学会 : 化学便覧, (1965), 1338, 丸善
- 10) 川崎博信, 吉田誠, ほか : 特開昭60-50199
- 11) 古賀秀晴, 阿部雅樹, ほか : 特開平7-118899
- 12) 高橋節雄 : まてりあ, 36-7(1997), 675 ~ 679

著者紹介



梶野正樹 Masaki Kajino

生年：1952年。

所属：ミクロ解析研究室。

分野：表面分析，電気化学に関する研究。

学会等：表面技術協会会員。



鈴木憲一 Kenichi Suzuki

生年：1946年。

所属：材料・加工基盤研究室。

分野：電気化学，湿式表面処理技術開発。

学会等：電気化学会，表面技術協会会員。



三浦房美 Fusayoshi Miura

生年：1952年。

所属：LB開発研究室。

分野：電池に関する研究。

学会等：電気化学会会員。