

鉄 - タングステン合金めっき皮膜の耐磨耗性評価

松田喜樹*¹、野口裕臣*²

Wear Resistance of Fe-W Alloy Plating

Yoshiki MATSUDA and Hiroomi NOGUCHI

Industrial Technology Division, AITEC^{1,2}

鉄 - タングステン合金めっき皮膜を作製した。皮膜中のタングステンの含有量が約40～60wt%の皮膜が作製でき、電流効率は約30～40%であった。皮膜の硬さは約400～500HVが得られ、タングステン含有量の増加とともに硬くなる傾向を示したが、耐磨耗性はタングステン含有量の増加とともに減少する傾向を示した。また、熱処理温度を高くすることにより皮膜の硬さは上昇したが、逆に、耐磨耗性は低下した。

1. はじめに

これまで表面処理業界は、優れた皮膜特性を得るために有害な物質を多く用いていたが、最近では環境意識の高まりから、環境に負荷を与えない水準まで有害物質を低減した表面処理への転換と技術の開発が求められている。

工業用クロムめっきは、安価で耐磨耗性に優れた特性を有していることから各種機器の摺動部に使用されている。しかし、工業用クロムめっきは、めっき浴に有害な6価のクロム酸を多量に含んでいるため、クロムめっきに代わる耐磨耗性に優れた皮膜の開発が緊急な課題となっている。

合金めっき皮膜の耐磨耗性を向上させる方法としては、タングステンなどの硬質材をめっき皮膜に共析させる方法などが検討されている。しかし、タングステン単独では水溶液中から析出しないため、鉄族金属（鉄、コバルト、ニッケル）と誘起共析¹⁾させる必要がある。

筆者らは、これまでにタングステンをめっき皮膜に誘起共析させる金属として、ニッケルを用い、ニッケル - タングステン合金めっき皮膜を作製し、耐磨耗性に優れた特性を見出した^{2, 3)}。しかし、ニッケルは、金属アレルギーの問題やニッケル塩が環境汚染物質排出移動登録（PRTR）の対象物質になるなど使用環境が限定されつつある。

本研究では、鉄族金属から鉄を選びタングステンと誘起共析させ、鉄 - タングステン合金めっき皮膜の作製を試みた⁴⁾、さらに耐磨耗性皮膜としての可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 浴組成とめっき

昨年度の研究成果⁴⁾を基に、めっき浴を建浴した。その浴組成を表1に示す。

めっき槽は100×40×80mmのものをを用い、めっき液量は200mLとした。陽極には白金箔クラッドチタン板を用い、陰極側の真鍮板試験片（80mm×40mm）に皮膜を析出させた。

表1 鉄 - タングステン合金めっきの浴組成

硫酸アンモニウム鉄（ ） +	0.3mol/L
タングステン酸ナトリウム	
クエン酸三アンモニウム	0.3mol/L
L - アスコルビン酸ナトリウム	0.1mol/L
pH	6
浴温度	40

2.2 めっき皮膜の分析

めっきの皮膜組成は、表面からエネルギー分散型X線マイクロアナライザ（EDX）を用い、鉄及びタングステンの定量分析を行い、これを皮膜組成とした。また、めっき前後の試験片の質量変化からめっきの析出量を求め、これと皮膜組成の分析結果より電流効率を求めた。ただし、鉄は2価、タングステンは6価として計算した。

2.3 皮膜硬さ及び耐磨耗性の測定

めっき皮膜の硬さは、マイクロビッカース微小硬度計を用い、めっき表面を測定した。なお、測定荷重は素材

* 1 工業技術部 加工技術室

* 2 工業技術部 材料技術室

の影響を小さくするため 2.0×10^{-2} Nで行った。

耐磨耗性は往復運動平面磨耗試験により評価した。研磨紙SiC#400、荷重9.8Nで行い、磨耗減量を求めた。

2.4 皮膜構造分析

皮膜の結晶構造及び熱処理による構造変化を調べるため、CuK α 線を用いてX線回折(出力:40kV,30mA,2 θ = 30 $^{\circ}$ ~ 90 $^{\circ}$, 走査速度:2 $^{\circ}$ / min)を行った。熱処理温度は200、400、600及び800 $^{\circ}$ Cの4段階とし、いずれも40min保持した。

3 . 実験結果及び考察

3.1 浴組成が及ぼす皮膜組成と電流効率

表1に示す浴組成の金属塩とタングステン酸ナトリウムの比率を変え、めっきした皮膜中のタングステン量をEDXで測定した結果を図1に、電流効率を図2に示す。

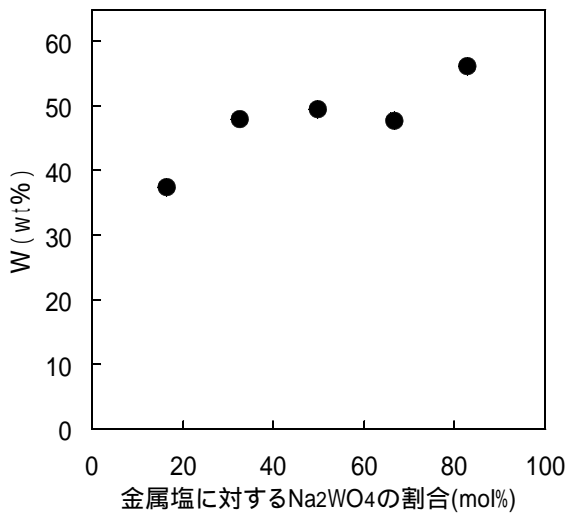


図1 浴組成のNa₂WO₄の割合と皮膜中のW含有量の関係

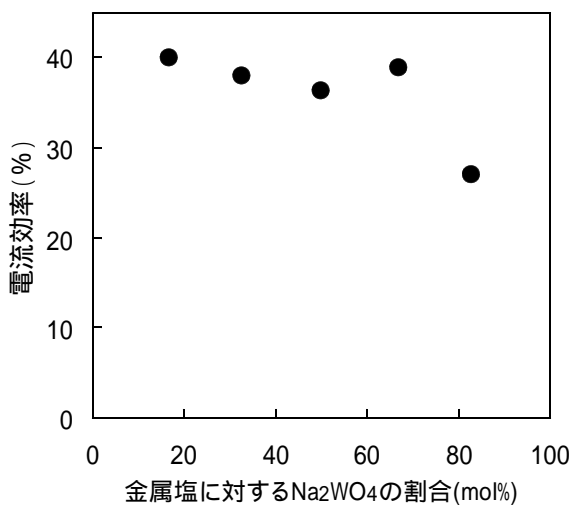


図2 浴組成のNa₂WO₄の割合と電流効率の関係

その結果、皮膜中にタングステンを約40~60wt%含有した皮膜を作製することができ、電流効率は約30~40%であった。皮膜中のタングステン含有率は、浴組成中のタングステン酸塩の割合によらず⁵⁾、電流効率が高くなるにつれて皮膜中のタングステン含有率は低下する傾向を示した。また、金属塩中のタングステン酸ナトリウムの割合が83mol%の場合には、電流効率が約30%まで低下したが、タングステン含有率は最も高い約55wt%となった。

3.2 皮膜の硬さと耐磨耗性

めっき皮膜の硬さを測定した結果を図3に示す。硬さは約400~500HVとなり、タングステン含有量の増加とともに硬くなる傾向を示した。

磨耗試験の結果を図4に示す。一般的に、磨耗減量は硬さの上昇に比例して減少するが、この皮膜は、逆に増

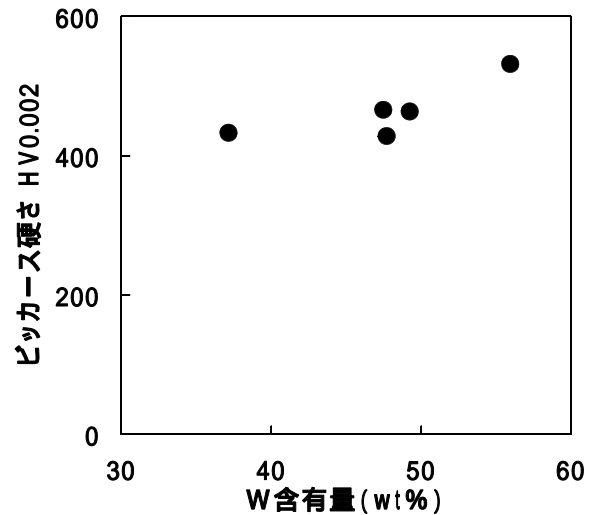


図3 めっき皮膜のW含有量と硬さの関係

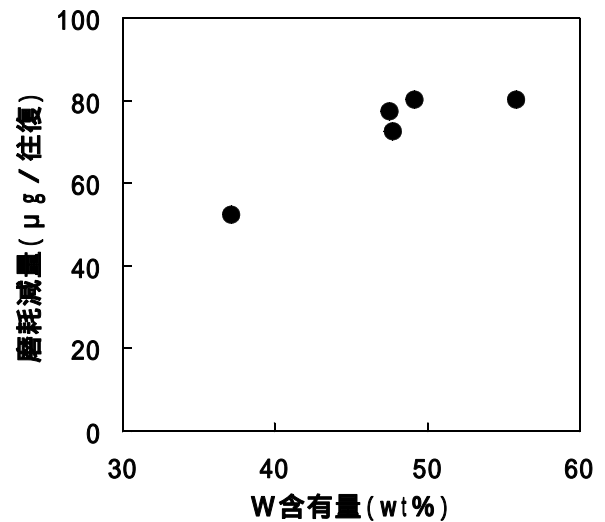


図4 めっき皮膜のW含有量と磨耗減量の関係

加する傾向を示した。この原因は、皮膜中の鉄とタングステンの結合状態に関係するものと推察できるがさらに検討する必要がある。

3.3 皮膜組成と皮膜構造

皮膜のX線回折像を図5に示す。回折強度はタングステン含有量に影響されず、いずれの試料もブロード状態になっており、鋭いピークが認められないことから非晶

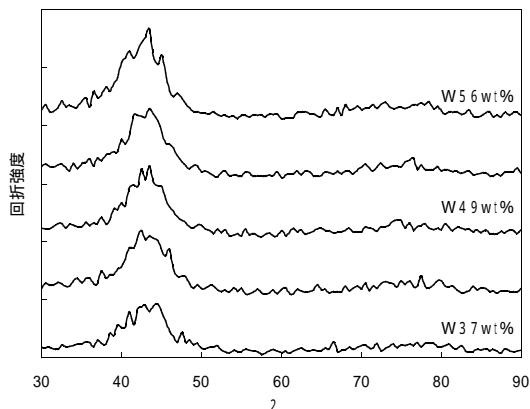


図5 Fe - W合金めっきのX線回折像

質構造になっているものと考えられる。そこで、熱処理により結晶化し、皮膜が硬化するか否かを検討した。熱処理実験には、タングステン含有量約50wt%の皮膜に熱処理を施した。硬さと耐磨耗性を測定した結果を、図6及び図7に示す。硬さは、熱処理温度が高くなるにしたがって向上し、800 で約750HVの硬さが得られた。

一方、耐磨耗性は400 が最も高く、磨耗減量は50 μ g / 1往復であったが、それ以上では、逆に耐磨耗性が低下した。これは、高温熱処理により、皮膜中の鉄の酸

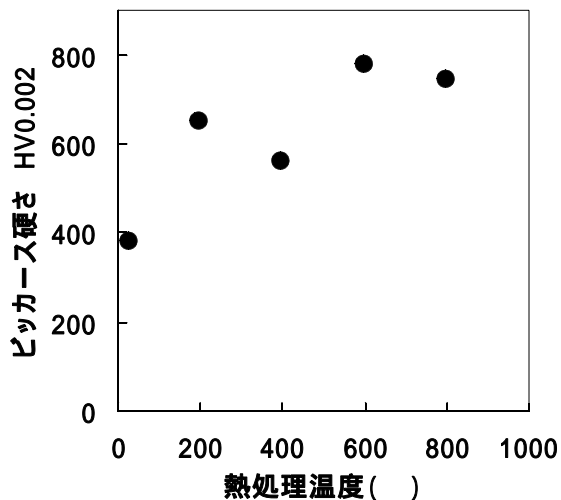


図6 熱処理温度が皮膜硬さへ及ぼす影響

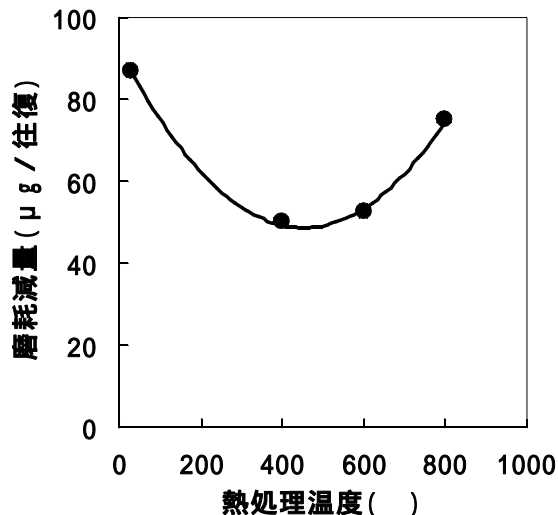


図7 熱処理温度が耐磨耗性へ及ぼす影響

化が進み、タングステンと鉄の結合が弱くなり耐磨耗性を低下させたものと考えられる。

3.4 タングステン含有量の低い皮膜作製の試み

図4に示すように、皮膜中のタングステン含有量の少ない皮膜の方が、耐磨耗性が高いという傾向が見られた。そこで、表1の合金めっき浴の還元剤をクエン酸ナトリウムに、鉄塩を硫酸鉄(II)に変えためっき組成浴を建設した。その組成を表2に示す。この浴によりめっきし

表2 鉄 - タングステン合金めっきの浴組成

硫酸鉄(II)	0.3mol/L
+ タングステン酸ナトリウム	
pH	6
クエン酸三ナトリウム	0.3mol/L
L - アスコルビン酸ナトリウム	0.1mol/L
浴温度	40

た皮膜のタングステン含有量を図8に、電流効率を図9に示す。その結果、電流効率は10%以下に低下したが、タングステンの含有量は50wt%まで上昇し、低含有量のタングステン皮膜の作製はできなかった。したがって、合金皮膜の金属組成には、めっき浴中の金属組成よりも大きな影響を与える要因があると考えられる。この皮膜の硬さを測定した結果を図10に、耐磨耗性を測定した結果を図11に示す。皮膜組成があまり変わらないため、硬さ及び耐磨耗性も、特に高い性能は得られなかった。

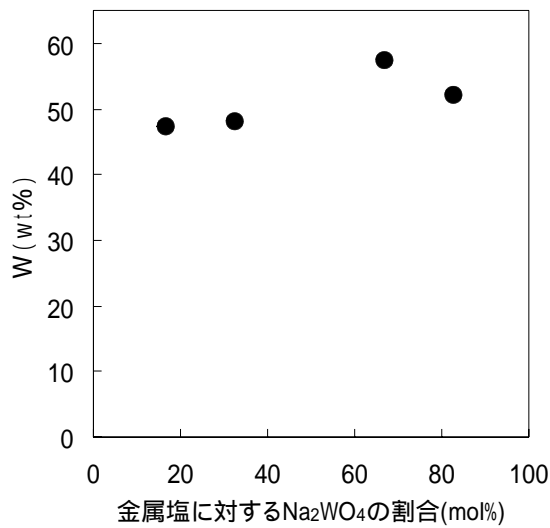


図8 浴組成のNa₂WO₄含有量と皮膜中のW含有量の関係

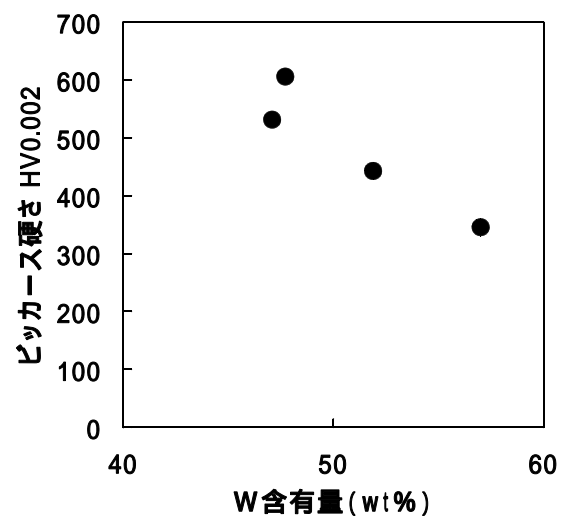


図10 皮膜中のW含有量と皮膜硬さの関係

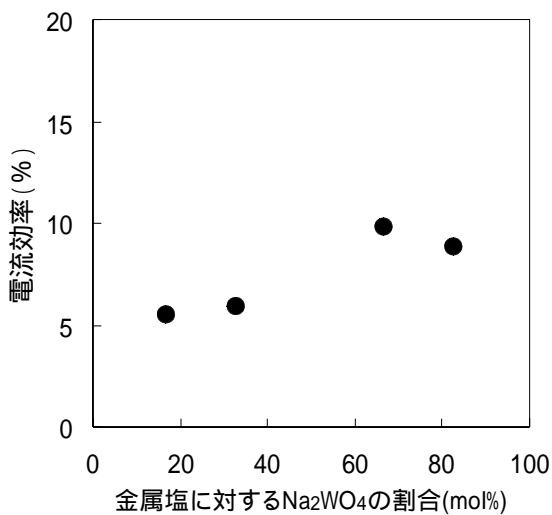


図9 浴組成のNa₂WO₄含有量と電流効率の関係

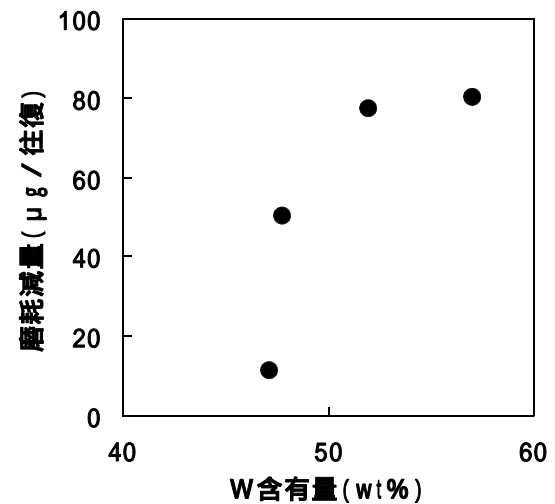


図11 皮膜中のW含有量と磨耗減量の関係

4. 結び

鉄 - タングステン合金めっきの浴組成を検討し、得られためっき皮膜を評価した。

タングステン含有量約40～60wt%の皮膜の作製が可能となった。硬さは約400～500HVが得られた。また、熱処理により硬さは向上したが、耐磨耗性はそれほど向上しなかった。この程度の硬さでは、現有のクロムめっき皮膜の代替としては不十分であることが分かった。したがって、この皮膜はクロムやニッケルの使用が制限される場面での利用に限られると考えられる。

文献

- 1) 秋山、福島、東：鉄と鋼、**72**, 918(1986)
- 2) 松田、吉野、野口：愛知県産業技術研究所研究報告、**1,45**(2002)
- 3) 松田、野口：愛知県産業技術研究所研究報告、**2,40**(2003)
- 4) 松田、野口：愛知県産業技術研究所研究報告、**3,44**(2004)
- 5) 小見、山本：金属表面技術、**24**, 428(1973)