

鉄 - タングステン合金めっき皮膜の耐食性評価

松田喜樹^{*1}、黒澤和芳^{*1}、水野金儀^{*1}

Corrosion Resistance Evaluation of Fe-W Alloy Plating

Yoshiki MATSUDA^{*1}, Kazuyoshi KUROSAWA^{*1} and Kaneyoshi MIZUNO^{*1}Industrial Technology Division, AITEC^{*1}

鉄 - タングステン合金めっき皮膜を作製した。浴組成及び浴 pH を変えて作製した皮膜について、それぞれ塩水噴霧試験を行い耐食性を評価した。いずれのめっき皮膜上にも試験 1 時間で赤さびが発生した。塩水噴霧試験では差が見られなかったため、電気化学的試験による腐食電流の流れ易さから耐食性の評価を試みた。各皮膜の分極測定を行い、低い浴 pH で作製した皮膜は電流が流れ易く、高い電流効率が得られた。

1. はじめに

これまで表面処理業界では、優れためっき皮膜特性を得るため有害な物質を多く用いる傾向があったが、最近では環境対策意識の高まりから、地球環境に負荷を与えない水準まで有害物質の使用量を低減した表面処理技術が求められている。

筆者らは、これまでタングステンをめっき皮膜の成分の一つとして合金めっき皮膜の作製を検討してきた^{1),2)}。タングステン自体は単独では水溶液中から析出しないが、鉄族金属(鉄、コバルト、ニッケル)とは誘起共析する³⁾。その鉄族金属のうち、鉄を用いて鉄 - タングステン合金めっき皮膜を作製⁴⁾したが、その皮膜は錆び易い鉄を用いているにもかかわらず、屋内に長期間放置しても錆が発生せず、腐食しにくい傾向があった。

そこで本研究では、鉄 - タングステン合金めっき皮膜を作製し、耐食性皮膜としての可能性を検討した。

2. 実験方法

昨年度の研究結果⁴⁾から、表 1 に示す浴組成を基本としてめっき浴を建浴した。めっき浴の pH を 6 として硫酸アンモニウム鉄()とタングステン酸ナトリウムのそれぞれの濃度を 0.05mol/L から 0.25mol/L まで変え、合計が 0.30mol/L となるようにしたものと、硫酸アンモニウム鉄()を 0.05mol/L、タングステン酸ナトリウムを 0.25mol/L として、pH4 から pH10 まで変えたものについて、40mm × 80mm の黄銅製試験片上に鉄 - タングステン合金めっ

き皮膜を作製した。

耐食性は塩水噴霧試験により評価を行い、比較のため鋼板 (SPCC) も評価した。

また、腐食電流の流れ易さから耐食性を評価するため、電気化学的試験としてカソード分極を行った。塩水噴霧試験と同様に表 1 の鉄 - タングステン合金めっきの基本浴に 10mm × 10mm の鋼材 (SS400) の試験片を浸漬し、自然電位からカソード側に 20mV/s の速度で電位を下げ分極させて皮膜を形成させ、その分極電位とその時の単位面積当りに流れる電流値を測定した。これにより電流効率や分極抵抗を調べた。

表 1 鉄 - タングステン合金めっきの基本浴組成とめっき条件

硫酸アンモニウム鉄() + タングステン酸ナトリウム	0.3mol/L
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	4 ~ 10
浴温度	40

*1 工業技術部 加工技術室

3. 実験結果及び考察

3.1 塩水噴霧試験

図1、2に各浴組成で作製した皮膜の塩水噴霧試験による外観を示す。塩水噴霧1時間でいずれの皮膜及び鋼板も赤さびの発生が認められた。浴pH10で作製した皮膜

は細かい赤さびが全面に発生した。それ以外の皮膜は1つの赤さびは大きいが、腐食していない箇所もあるなど、浴組成やpHの違いにより外観のさびの出方に差が認められた。

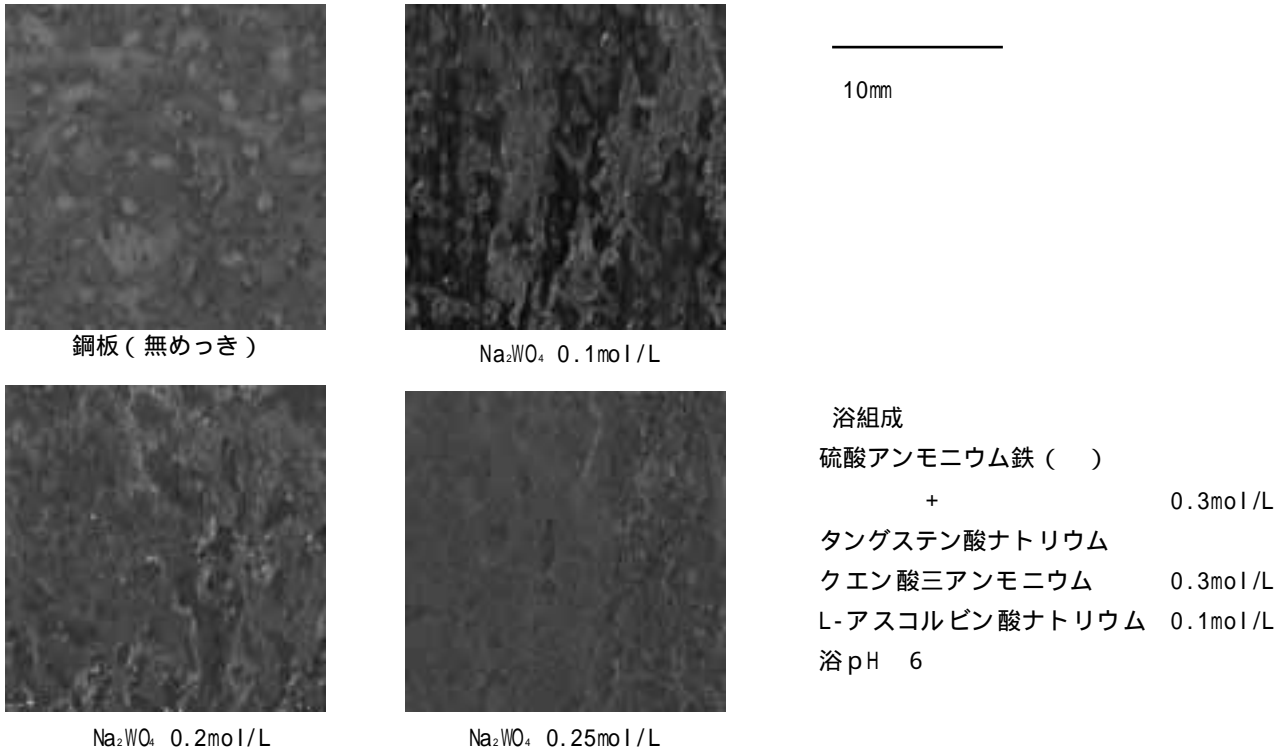


図1 各組成で作製した皮膜の塩水噴霧試験1時間後の外観(その1)

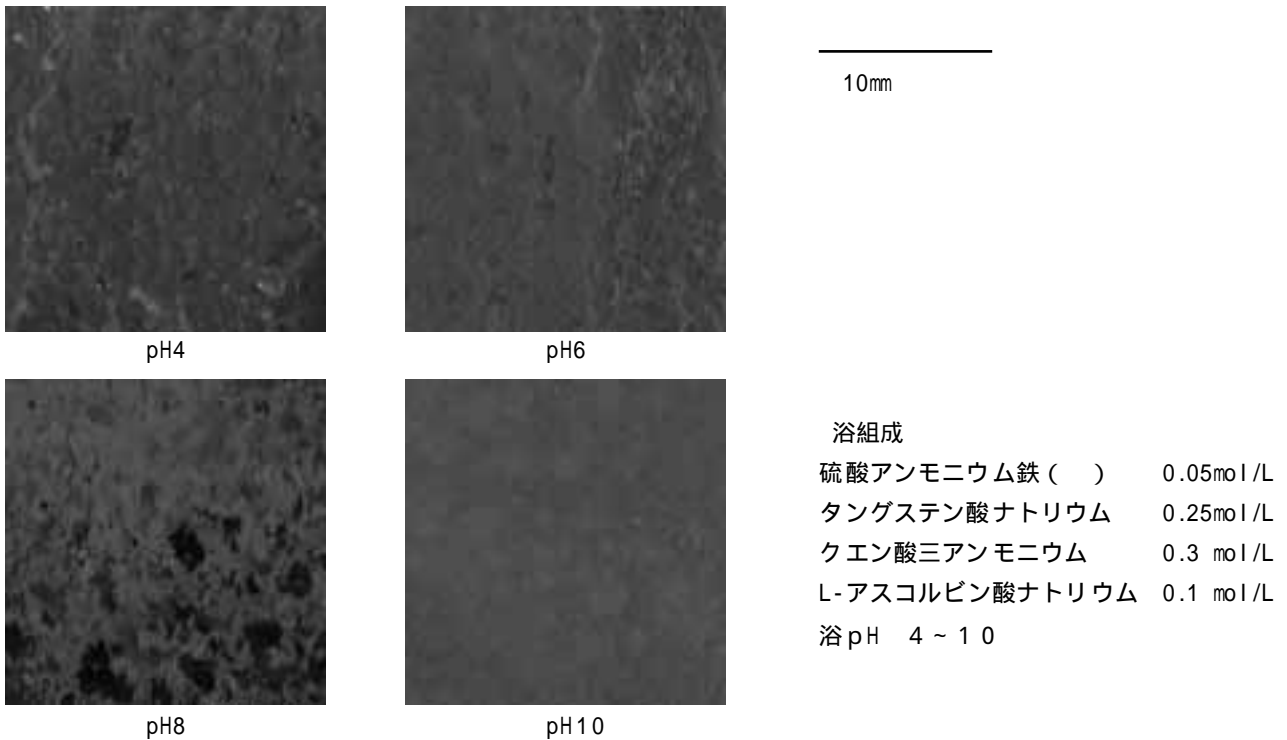


図2 各組成で作製した皮膜の塩水噴霧試験1時間後の外観(その2)

3.2 分極測定

いずれの組成で作製した皮膜も塩水噴霧試験による赤さびの発生時間に差が認められなかったため、電気化学的試験による評価を試みた。めっき浴pHを6としてめっき浴中のタングステン酸ナトリウムと硫酸アンモニウム鉄(II)の割合を変えた場合の分極測定の結果を図3に示す。タングステン酸ナトリウム0.20mol/L以下の浴では分極電位が0.3Vになると電流密度が上昇し始めるが、0.

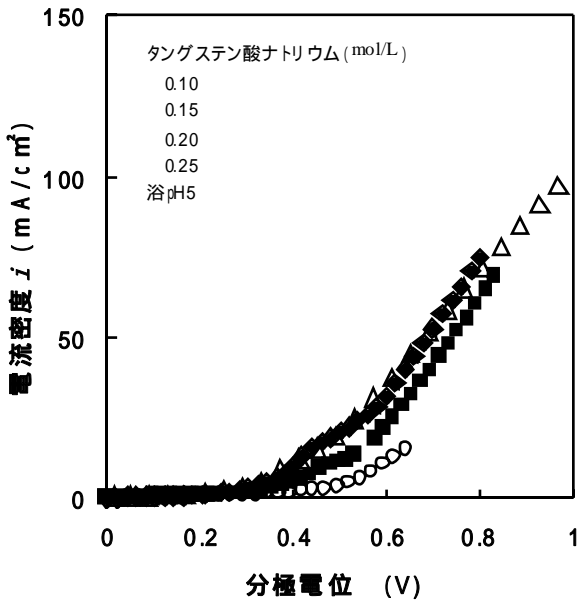


図3 各浴組成による分極電位と電流密度の関係

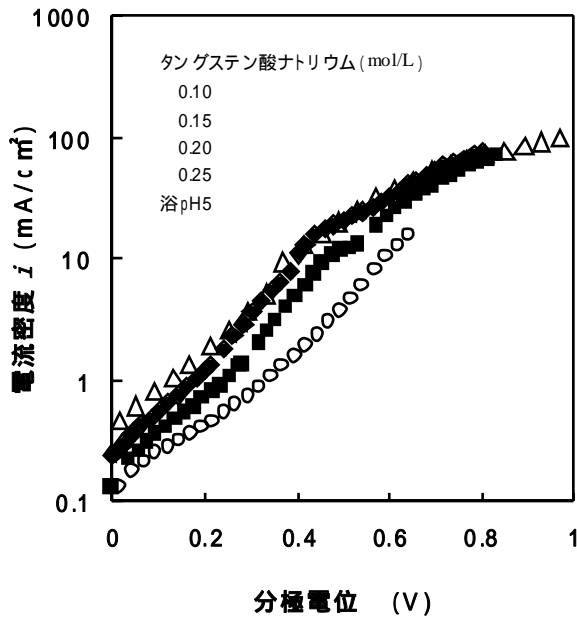


図4 各浴組成による分極電位と電流密度の関係

25mol/Lの浴では分極電位が0.5V以上で電流密度が増加した。このため、タングステン酸ナトリウムの割合が大きい浴組成では、電流が流れにくく電流効率が悪いと考えられる。

一般に、電流密度が小さい範囲では分極電位と電流密度*i*の間には、 $\eta = b + a \log |i|$ の関係があると考えられている⁵⁾。そこで、図3の電流密度を対数で表示した結果を図4に示す。電流密度の小さい範囲では、分極電位と電流密度の関係はほぼ直線関係を示している。同じ分極で電流密度が小さいということは、腐食電流も流れにくく、腐食しにくいことが考えられるが、この結果からは塩水噴霧試験による皮膜の耐食性との関連性を結びつけることができず、あまり大きな差は認められないものと考えられた。

次に、この分極測定の結果を踏まえて、硫酸アンモニウム鉄(II)を0.05mol/L、タングステン酸ナトリウムを0.25mol/Lとして浴のpHを4から10まで変えて分極測定を行った結果を図5に示す。pH4では分極電位0.2Vで電流密度が増加をし始めたが、それ以上のpHでは0.5Vで増加を始めた。このことから、電流効率はpHの低い浴組成で増大することが分かった。図4の場合と同様に電流密度を対数で表示した結果を図6に示す。pH6以上の浴では電流密度は低い値を示したが、pH4の浴で比較的電流密度が高い値を示した。しかしながら、塩水噴霧試験によるこれら皮膜のさび発生状態にはあまり差がなく、耐食性に影響を及ぼす要因は他にあると考えられる。

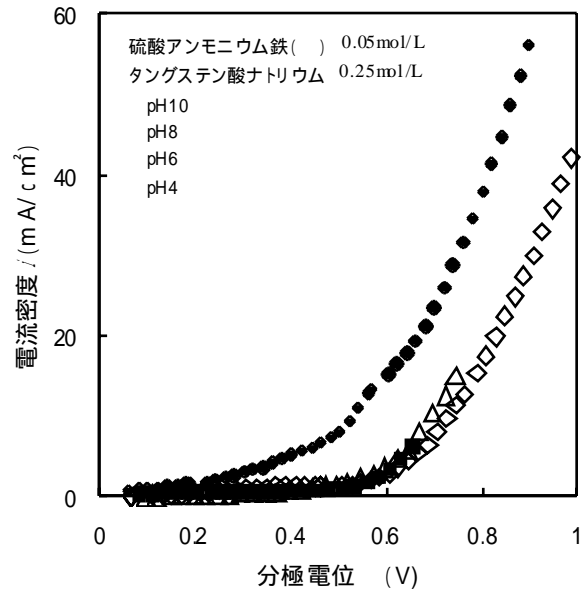


図5 各浴pHによる分極電位と電流密度の関係

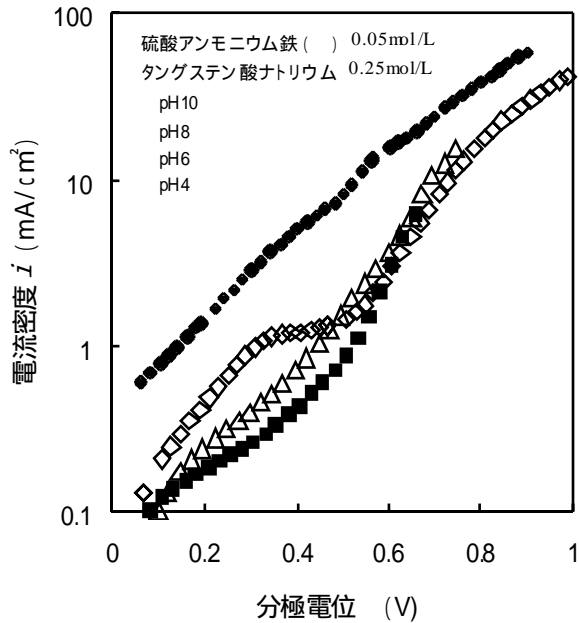


図6 各浴pHによる分極電位と電流密度の関係

4. 結び

鉄 - タングステン合金めっき皮膜を作製し、耐食性を評価した。塩水噴霧試験を1時間行って赤さびが発生しており、現段階では耐食性皮膜として用いるのは難しいと思われる。耐食性は、鋼板と鉄 - タングステン合金めっき皮膜との差は見られないが、室内で曝露した状態では明らかに鉄 - タングステン合金めっき皮膜の方が錆びにくいなどの状態を示したことから、新たに耐食性に及ぼす浴組成並びに他の合金元素による皮膜作製条件を検討する必要がある。

文献

- 1) 松田, 吉野, 野口: 愛知県産業技術研究所研究報告, 1, 45(2002)
- 2) 松田, 野口: 愛知県産業技術研究所研究報告, 2, 40(2003)
- 3) 秋山, 福島, 東: 鉄と鋼, 72, 918(1986)
- 4) 松田, 野口: 愛知県産業技術研究所研究報告, 4, 34(2005)
- 5) 例えば, 沖猛雄: 金属電気化学, P57(1969), 共立出版