

鉄合金めっき皮膜の耐食性評価

松田喜樹^{*1}、綿野哲寛^{*1}、水野金儀^{*1}、黒澤和芳^{*1}

Corrosion resistance of Fe-based Alloy Plating

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

鉄 - マンガン合金めっき、鉄 - モリブデン合金めっき、鉄 - 硫黄合金めっき、鉄 - リン合金めっき皮膜を作製した。これら合金組成を変えて作製した各皮膜について、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開始後 1 時間で赤さびが発生し、塩水噴霧試験による耐食性の比較は困難であった。そのため、電気化学測定による耐食性の評価を試みた。各合金めっき皮膜のアノード分極測定を行い、電流密度を測定した。鉄のみの場合よりも鉄合金めっき皮膜に流れる電流密度が小さくなる傾向を示し、耐食性の向上が見られた。

1. はじめに

従来の表面処理プロセスには有害な物質が多く用いられている。しかしながら、最近の環境意識の高まりから、有害物質を全く使用しない、もしくは環境に負荷を及ぼさない水準まで有害物質の使用量を低減できる新たな表面処理技術が求められている。

筆者らは、これまでに身近な金属で構造材料に多く用いられている鉄に着目して、鉄 - タングステン合金めっき皮膜¹⁾を作製した。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、腐食しにくい傾向にあった。しかし、1 時間の塩水噴霧試験による耐食性試験ではあまり良い結果が得られなかった。

そこで、これらの結果を勘案するとともに、鉄合金めっきが得られ、耐食性の可能性がある合金元素を見出すことを試みた。本研究では、合金元素としてマンガン、モリブデン、硫黄、リンを添加した鉄合金めっき皮膜を作製し、それらの耐食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

鉄 - マンガン合金めっき皮膜は、表 1 に示す浴組成²⁾で、硫酸鉄と硫酸マンガンの割合及び pH を変えて作製した。鉄 - モリブデン合金めっきは、鉄 - タングステンめっき浴のタングステン酸ナトリウムをモリブデン酸

アンモニウムに変えた表 2 に示す浴組成で作製した。鉄 - 硫黄合金めっきは、ニッケル - 硫黄合金めっき³⁾を参考に表 3 に示す浴組成で行った。鉄 - リン合金めっきは表 4 に示す浴組成⁴⁾で作製した。

表 1 鉄 - マンガン合金めっきの浴組成

硫酸アンモニウム鉄 ()	
+	0.3mol/L
硫酸マンガン	
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	0.3mol/L
pH5 ~ 7、浴温度 40、電流密度 5A/dm ²	

表 2 鉄 - モリブデン合金めっきの浴組成

硫酸鉄 ()	
+	0.3mol/L
硫酸マンガン	
モリブデン酸アンモニウム	0.3mol/L
L - アスコルビン酸ナトリウム	0.1mol/L
pH5、浴温度 40、電流密度 2.5A/dm ²	

表 3 鉄 - 硫黄合金めっきの浴組成

硫酸鉄 ()	0.25mol/L
硫酸アンモニウム	0.25mol/L
クエン酸ナトリウム	0.05mol/L
チオ硫酸ナトリウム	0.01 ~ 0.03mol/L
pH3、浴温度 30、電流密度 1 A/dm ²	

表 4 鉄 - リン合金めっきの浴組成

硫酸鉄 ()	1.3 mol/L
塩化鉄 ()	0.17mol/L
ほう酸	0.65mol/L
次亜リン酸ナトリウム	0.05 ~ 1.5 mol/L
pH3、浴温度 40、電流密度 0.6A/dm ²	

*1 工業技術部 加工技術室

各めっきは、40×100×80mm のめっき槽を用い、200mL のめっき液で40×80mm の黄銅製試験片上に鉄合金めっき皮膜を作製した。

2.2 皮膜の組成と電流効率

皮膜の組成は、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザを用いて測定した。電流効率は、金属が析出するために消費された電流量を皮膜組成とめっき前後の質量差より求め、これと実際に流した電流量から算出した。

2.3 耐食性評価

耐食性は、JIS Z 2371 の塩水噴霧試験により評価した。この方法の他に、アノード分極測定による電気化学的方法も用いた。一般に、金属を電解液中に浸漬してしばらく置くと、表面の酸化反応と還元反応が平衡し、自然電位を示す。この電位を外部電源を用いて変化させることを分極と言ひ、アノード側に分極させることにより平衡が崩れて電流が流れ始め、金属の腐食が進行する。このアノード分極測定の方法の概要を **図 1** に示す。各鉄合金めっき皮膜表面を 10×10mm を残してマスキングし、40×100×80mm 槽内の 5%NaCl 溶液 200mL に浸漬した。対極には白金箔を貼ったチタン板を用いた。自然電位からアノード側に 20mV/s の速度で電位を下げ分極させて、分極電位と単位面積当たりの電流値を測定した。

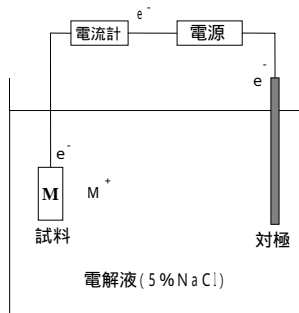


図 1 分極測定の概要図

3 . 実験結果及び考察

3.1 鉄 - マンガン合金めっき

マンガンを用いためっき浴の組成やめっき条件を変えてもめっき皮膜中にはマンガンがほとんど入らなかった。また、その時の電流効率を **図 2** に示す。pH が低くなると鉄の溶解度が上がる傾向があることから、pH5 の浴では電流効率が高くなった。浴組成によらず鉄しか析出しないことから、電流効率はめっき浴組成中の鉄塩の割合に影響し、硫酸アンモニウム鉄 () の濃度が低いと電流効率が下がるものと考えられる。また、pH を変えたときのめっき皮膜外観を **図 3** に示す。皮膜組成がほぼ鉄であることから、pH が変わっても外観はほとんど

変化しなかった。

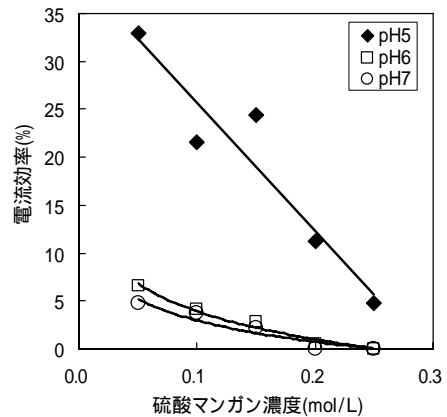


図 2 鉄 - マンガン合金めっきの硫酸マンガン濃度と電流効率の関係



図 3 鉄 - マンガン合金めっきの外観

3.2 鉄 - モリブデン合金めっき

図 4 に示すように、皮膜中のモリブデン量は比較的多く、最大で約 90wt% になった。また、その時の電流効率を **図 5** に示す。電流効率はかなり低く、鉄が析出しにくい浴組成になっていると考えられる。このような皮膜が生成したのは、モリブデンが多く析出したのではなく、鉄があまり析出しなかったためと考えられる。また、皮膜の外観を **図 6** に示す。モリブデンの割合が多くなると干渉色を帯びた色調傾向が見られることから、不動態膜を形成している可能性がある。

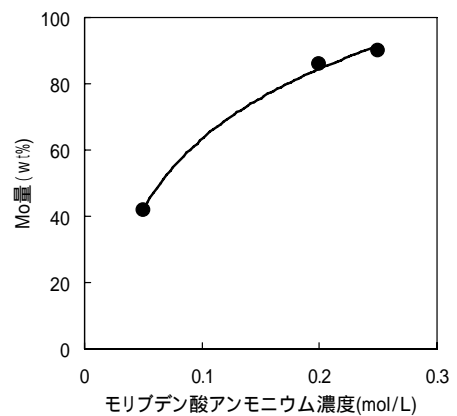


図 4 鉄 - モリブデン合金めっきのモリブデン酸アンモニウムと皮膜中のモリブデン量の関係

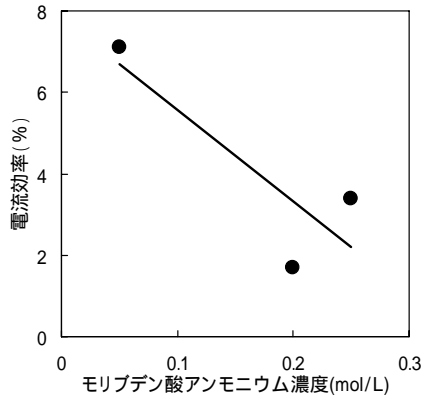


図5 鉄 - モリブデン合金めっきのモリブデン酸アンモニウム濃度と電流効率の関係



図6 鉄 - モリブデン合金めっきの外観

3.3 鉄 - 硫黄合金めっき

めっき皮膜中の硫黄量を図7に示す。硫黄の含有量はめっき浴中のチオ硫酸ナトリウム濃度の上昇に伴い、40wt%近くまで増加した。めっき外観を図8に示す。硫黄の濃度が高いと皮膜外観が黒ずんでいるため、一部硫化鉄となっている可能性が考えられる。電流効率はいずれの硫

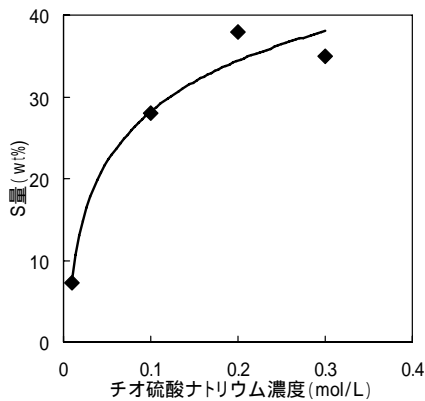


図7 鉄 - 硫黄合金めっきのチオ硫酸ナトリウム濃度と皮膜中の硫黄量の関係



図8 鉄 - 硫黄合金めっきの外観

黄濃度でも60%以上と高い値を示した。

3.4 鉄 - リン合金めっき

皮膜中のリン含有量を図9に示す。リンは約3~7wt%となった。電流効率は90%以上とかなり高く、皮膜の析出に次亜リン酸ナトリウムが還元剤として寄与した可能性が考えられる。そのめっき外観を図10に示す。リン含有量の割合が高くなると、金属光沢が減少する傾向が認められた。

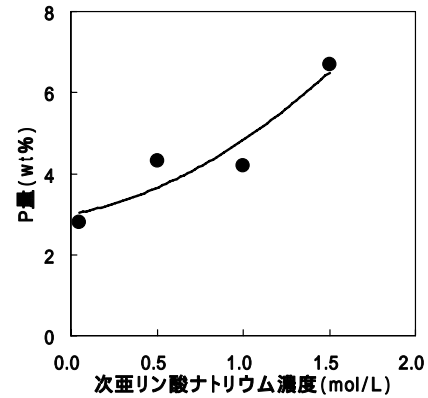


図9 鉄 - リン合金めっきの次亜リン酸ナトリウム濃度と皮膜中のリン量の関係



図10 鉄 - リン合金めっきの外観

3.5 耐食性評価

図11に、各合金めっきの浴組成で作製した皮膜及び鋼板の塩水噴霧試験後の外観を示す。いずれの合金皮膜及び鋼板も、1時間の塩水噴霧により赤さびの発生が認められた。鉄 - モリブデン合金めっき皮膜の赤さびの発

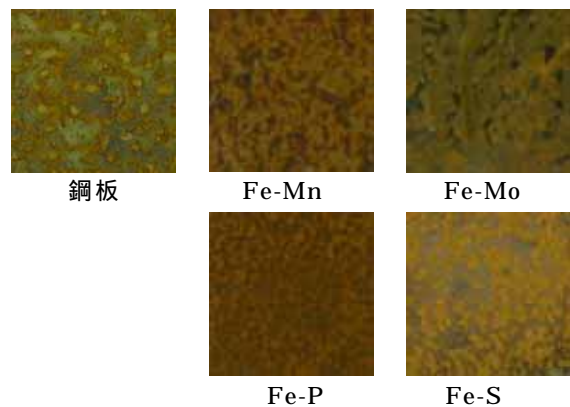


図11 各合金めっき皮膜及び鋼板の塩水噴霧1時間後の外観

生状態は目視でやや少ないように見えるが、いずれも全面に赤さびが発生しており、赤さびの発生時間と皮膜組成との間に明瞭な差異は認められなかった。

そこで、皮膜組成による耐食性の違いを定量的に調べるため、電気化学的試験を行った。なお、鉄 - 硫黄合金めっき及び鉄 - リン合金めっき皮膜については、含有元素割合の異なるめっき皮膜が得られたので、それぞれについて調べた。鉄 - 硫黄合金めっき皮膜と鉄 - リン合金めっき皮膜について、得られた分極電圧と単位面積当たりの電流値との関係を、それぞれ図 1 2、1 3 に示す。比較のため、鋼板の結果も合わせて示した。

図 1 2 の鉄 - 硫黄合金めっきでは、硫黄の含有量の多い皮膜 (38wt%) では鉄とほぼ同じ挙動を示したが、含有量が 7、15wt% では、分極による電流値の上昇が途中で減少に転じ、電流値の増加が抑えられる傾向を示した。一方、鉄 - リン合金めっきについては、図 1 3 に示すようにリンの含有量の低い 3wt% の皮膜では硫黄の場合と同様の傾向を示したが、リン 7wt% では、鉄と比較して全体的に電流値が低い値を示した。一旦上昇した電流値が減少したのは、不動態膜が表面に形成され、電流が流れにくくなったためと考えられる。

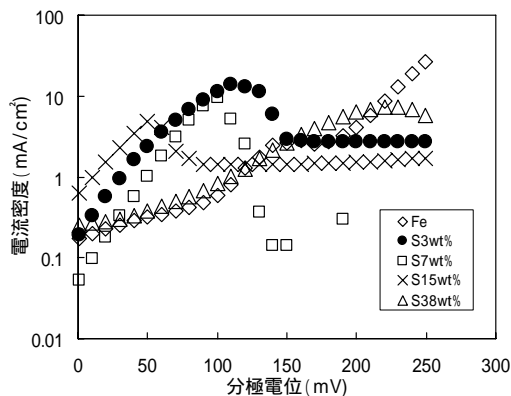


図 1 2 鉄 - 硫黄合金めっきのアノード分極

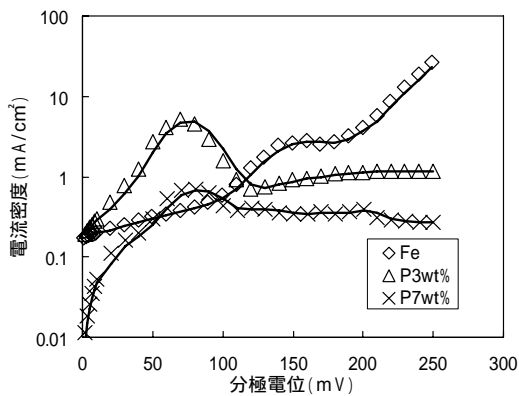


図 1 3 鉄 - リン合金めっきのアノード分極

次に、鉄 - モリブデン、鉄 - マンガンの合金めっきに加え、昨年度行った鉄 - タングステン合金めっきについても、アノード分極を測定した。これらの結果をまとめて図 1 4 に示す。モリブデン、マンガン、タングステン合金のいずれのめっきも、鉄と比較して分極電流値が低くなっている。このことは、腐食電流が流れにくいことを示しており、いずれの合金めっき皮膜も、鉄よりも優れた耐食性をもつと推測される。塩水噴霧試験では、いずれの合金めっき皮膜も顕著な違いは見られなかったが、このアノード分極測定では、添加元素による耐食性効果への影響を詳細に調べることができた。

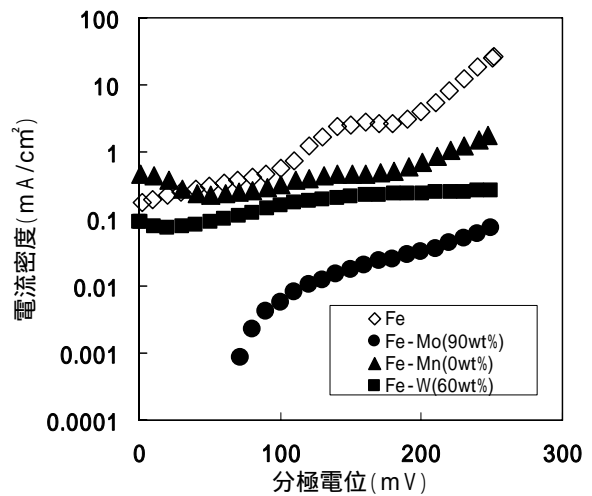


図 1 4 鉄 - 合金めっきのアノード分極

4. 結び

マンガン、モリブデン、硫黄、リンと鉄の合金めっき皮膜を作製した。いずれの合金めっき皮膜も塩水噴霧試験では十分な耐食性を示さなかった。電気化学的方法による評価では、添加元素や添加量により異なった腐食電流対分極電位の関係が得られ、特に鉄 - モリブデン合金めっき皮膜は低い電流値が得られた。また、これらの関係を詳細、系統的に調べることにより、耐食性に優れた合金めっき皮膜の作製が可能になるとと思われる。

文献

- 1) 松田, 黒澤, 水野: 愛知県産業技術研究所研究報告, 5, 34 (2006)
- 2) 秋山, 福島ほか: 金属表面技術, 39, 730 (1988)
- 3) 成田, 渡邊: 表面技術, 42, 559 (1991)
- 4) 佐伯, 村越, 佐藤: 表面技術協会第 114 回講演大会要旨集, 23 (2000)