

Fe-Ni-W 合金めっき皮膜の耐食性に及ぼす熱処理の影響

石川 祥久^{a,b,*}, 吉原 佐知雄^a, 石橋 翔太^a, 松澤 篤央^a, 及川 渉^b

^a 宇都宮大学 大学院工学研究科 (〒 321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2)

^b 日本プレーテック(株) (〒 329-2756 栃木県那須塩原市西三島 7-334)

The Effect of Heat-Treatment on the Corrosion Resistance of a Fe-Ni-W Plated Film

Yoshifusa ISHIKAWA^{a,b,*}, Sachio YOSHIHARA^a, Shota ISHIBASHI^a, Atsuo MATSUZAWA^a and Wataru OIKAWA^b

^a Graduate School of Engineering, Utsunomiya University(7-1-2, Yoto Utsunomiya-shi, Tochigi 321-8585)

^b Nippon Platec Co., Ltd.(7-334, Nishimishima, Nasushiobara-shi, Tochigi 329-2756)

Fe-Ni-W alloy electrodeposited films were prepared in a plating bath under various concentrations of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0.012 mol/dm³, 0.06 mol/dm³, 0.12 mol/dm³, 0.18 mol/dm³, 0.24 mol/dm³. The film corrosion behavior was evaluated using their polarization curves obtained in 3 wt% NaCl solution. Electrodeposited films with composition ratio of Fe: 37.40 at%, Ni: 23.39 at%, W: 39.17 at% were prepared under concentrations of 0.24 mol/dm³ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pH7.8. The plated film showed no passivation behavior from the anodic polarization curve. However, after heat treatment at 220 °C, 4 h in air, this treated film exhibited distinct passivation behavior.

Keywords : Fe-Ni-W Plating, Heat Treatment, Amorphous, Corrosion Resistance

1. 緒 言

プラスチック射出成型にアルミニウム合金製金型を用いると、アルミニウム合金の良好な切削性からその加工時間を短縮できる。また、熱伝導性の良いアルミニウム合金を用いることにより、成形サイクルタイムの短縮、そり変形量の低減¹⁾がなされ、品質的・コスト的に有利である。耐久性についてはアルミニウム合金の表面硬さは低く、表面処理による改善が必要となる。

金型の表面処理には、耐摩耗性、離型性、鏡面磨き性、耐熱性、耐食性などが要求される²⁾。射出成型時にPVCや難燃剤添加樹脂などでは浸食性のガスが発生³⁾することがある。また、鉄系表面処理膜では空気中の水分がキャビティの表面に付着して酸化鉄(錆び)を発生する可能性が高い。そのため皮膜の耐食性を把握することは重要である。

我々はアルミニウム合金製金型の表面硬化処理として、以前より鉄系合金めっきによる表面改質を検討している。その中の一つであるFe-Cr合金めっき皮膜は、耐摩耗性に優れる⁴⁾。また、合金めっき皮膜成分のクロムが酸素と結びつくことにより不動態皮膜を形成することで耐食性にも優れる。一方、塩化物に対する耐食性は改善の必要があり新たな皮膜を検討している。

この問題に対し我々は、アモルファス構造を有しているFe-Ni-W合金めっき皮膜を検討している。Fe-Ni-W合金めっき皮膜は、既に報告⁵⁾したように優れた耐摩耗性を有している。アモルファス構造は一般的に表面の化学的活性の均一性

から、不動態皮膜を形成しやすく高い耐食性が期待できる⁶⁾。

本稿では、浴への $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 添加量を変えた5種の皮膜作製条件で得られたFe-Ni-W合金めっき皮膜(以下、皮膜)の、3 wt% NaCl腐食溶液中における耐食性を、分極曲線測定により評価した。また、射出成型用金型の操業条件を想定し、皮膜に大気中で220 °C、4時間の熱処理を行った試料についても、その分極挙動に及ぼす熱処理の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 皮膜の作製

実験には、電気化学測定システム(北斗電工, HZ-5000)を用い、対極にステンレス極板(SUS316)を用い、作用極に有効面積が1 cm × 1 cmになるようマスキングを施したアルミニウム合金(A2017)を使用した。アルミニウム合金の前処理は、既報⁵⁾同様にダブルジンケート処理を実施した。めっき電析条件は、電流密度を50 mA/cm²とし、電解時間40 minとした。浴温度は75 °Cとした。500 ml ビーカーを用い、攪拌子サイズ15 mm、攪拌速度300 rpmにてマグチックスターラーによる攪拌を行った。めっき浴組成は皮膜中のタンゲステン濃度が皮膜の分極特性に影響を与えることを考慮して、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の浴中濃度を0.012 mol/dm³ ~ 0.24 mol/dm³の範囲で変化させた。また、そのほかの組成は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.036 mol/dm³, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mol/dm³, $\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{CO}_2)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.187 mol/dm³, $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.024 mol/dm³, H_3BO_3 0.162 mol/dm³を一定とした。pHはそれぞれの浴中の $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 濃度において、0.012 mol/dm³で5.1, 0.06 mol/dm³で6.9, 0.12 mol/dm³で7.4, 0.18 mol/dm³で7.6, 0.24 mol/dm³で7.8であった。本報ではそれぞれのめっき浴条件を、

* E-mail : yoshifusa_i@n-platec.com

浴中 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 濃度で区別し、 0.012 mol/dm^3 を条件(A), 0.06 mol/dm^3 を条件(B), 0.12 mol/dm^3 を条件(C), 0.18 mol/dm^3 を条件(D), および 0.24 mol/dm^3 を条件(E)と表現する。各条件で得られた皮膜は Fe-Ni-W (A), Fe-Ni-W (B), Fe-Ni-W (C), Fe-Ni-W (D) および Fe-Ni-W (E) と呼ぶ。めっき液は Fe イオンの酸化や電解による消費を考慮し、試験ごとに新規に建浴し用いた。実験には各条件で得られた皮膜のめっきままの皮膜と、同条件で作製した皮膜に電気炉で大気中 220°C , 4 時間熱処理を施したものをを用いた。

2. 2 皮膜の組成および構造

皮膜構造は XRD (リガク, RINT2100) を用いて, Cu 管球, 走査範囲 $20 \sim 100^\circ$, 走査速度 $4^\circ/\text{min}$ にて, 皮膜の X 線回折波形を取得し, 熱処理前後でピーク形状の変化を確認した。表面形状の観察は FE-SEM (日立, S4500) 及び皮膜中の元素含有率は EDX (堀場製作所, EMAX-5770W) を用いて求めた。断面厚さは試料を切断し, エポキシ樹脂で固定した後, バフ研磨を行い, デジタルマイクロスコープ(キーエンス, VHX-100) にて測定した。皮膜の最表面の定性分析については, 全自動走査型 X 線光電子分光装置 (Physical Electronics, X-tool 以下, XPS) により X 線源に $\text{AlK}\alpha$ を用い, 照射径 $\phi 214 \mu\text{m}$ で X 線出力 50 W, 光電子取り出し角 45° で広域光電子スペクトルを測定した。その後, 着目元素 (Fe, Ni, W, O) についてエッチングレート 2 nm/min (SiO_2 換算) で Ar^+ (1 keV) スパッタを行いながら一定深さ毎に狭域光電子スペクトルの測定を行った。深さ方向の終点は O 濃度が減少しベース濃度となる深さまでとした。熱処理後の皮膜外観の変化は FE-SEM/EDX (日立, S4500) を用いて観察した。

2. 3 分極曲線測定

耐食性試験として腐食水溶液中での LSV 測定を行い, その分極曲線より耐食性の評価を行った。実験条件として作用極には各めっき浴条件で得られた皮膜, 対極に Pt 電極, 参照電極に Ag/AgCl 飽和 KCl 電極を使用した。試験溶液には 3 wt% NaCl 腐食溶液を使用し, 大気開放条件の下で測定を行った。自然電位にて 30 min 浸漬させた後, 走査速度 10 mV/s で +2 V までアノード分極した。次に試験片および試験溶液を交換し, 自然電位にて 30 min 浸漬させた後, 走査速度 10 mV/s で -2 V までカソード分極した。腐食電位と腐食電流密度はターフェル外挿法を用いて算出した。

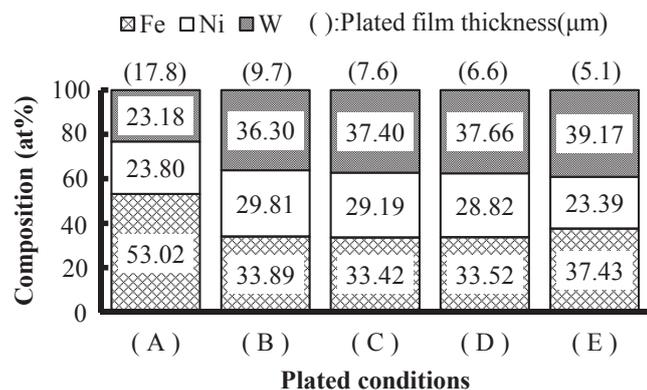


Fig. 1 Fe-Ni-W alloy film composition.

3. 実験結果

3. 1 皮膜の組成および構造

図 1 に各めっき浴条件で得られた皮膜に対する EDX による各元素の含有率を示した。Fe-Ni-W (A) と Fe-Ni-W (B) を比較すると, 浴中の $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を増加させたときの皮膜中の W 含有量は $23.18 \text{ at}\%$ から $36.30 \text{ at}\%$ に増加した。その後 Fe-Ni-W (C), (D), (E) の順に皮膜中の W 含有量は約 $37.40 \text{ at}\%$, から $39.17 \text{ at}\%$ とわずかに増加した。図中の括弧は断面での皮膜厚さ測定値を示す。Fe-Ni-W (A) で $17.8 \mu\text{m}$ と最も厚く, Fe-Ni-W (B) $9.7 \mu\text{m}$, (C) $7.6 \mu\text{m}$, (D) $6.6 \mu\text{m}$, (E) $5.1 \mu\text{m}$ と得られた皮膜の厚みは減少した。

図 2 に得られた皮膜の熱処理前における X 線回折結果, 図 3 に熱処理後の X 線回折結果を示した。皮膜は熱処理前後においていずれもブロードなピークを示した。Fe-Ni-W (D), (E) では熱処理により Iron-Nickel (110) に対応するピーク強度が, それぞれの熱処理前と比較して高くなる傾向を示した。また, 熱処理前の Fe-Ni-W (E) および熱処理後の Fe-Ni-W (B), (C), (D), (E) では基板である Al に対応するピークが検出

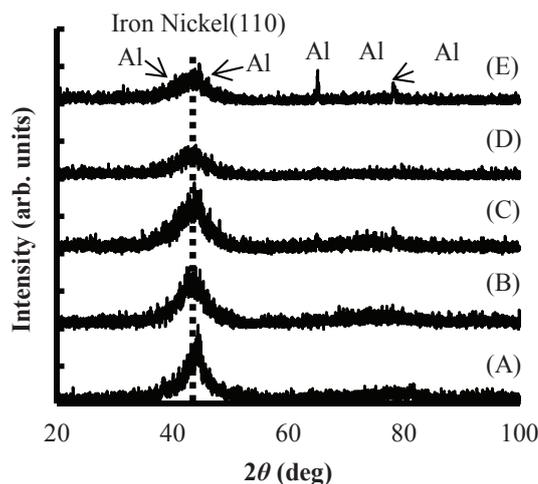


Fig. 2 XRD patterns of the Fe-Ni-W alloy film, (A), (B), (C), (D) and (E) as deposited.

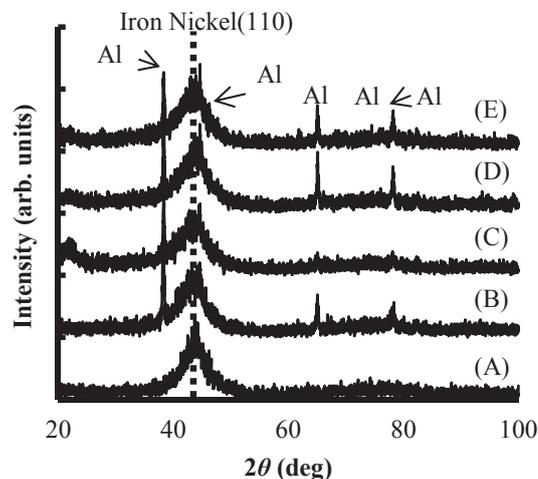


Fig. 3 XRD patterns of the Fe-Ni-W alloy film, (A), (B), (C), (D) and (E) after heat treatment.

された。

図4にめっきまの、図5に熱処理後の各皮膜のSEMによる外観観察結果を示す。Fe-Ni-W (A), (B)で粒子状の析出が確認され、Fe-Ni-W (C)→(D)→(E)の順に平坦な表面状態が得られた。Fe-Ni-W (A), (B)では熱処理前後とも皮膜表面に明確なクラックは確認されなかった。Fe-Ni-W (C)では熱処理後に皮膜にクラックが発生した。Fe-Ni-W (D)では熱処理前から皮膜にクラックが存在し、熱処理後にクラックが増加した。Fe-Ni-W (E)では熱処理後にのみ皮膜にクラックが存在した。

図6にめっきまの、図7に熱処理後の皮膜の代表として、Fe-Ni-W (C)のXPSによる深さ方向の組成分布解析結果を示す。Feの定量計算に用いたFe2p光電子スペクトルはNiLMMオージェスペクトルと重なるため、Feの組成比は実際より高めに見積もられている。図6の酸素濃度からめっきまのFe-Ni-W (C)中の酸素濃度がほぼ一定(ベース濃度)となるまでの厚さ(以下、酸化物層厚さ)は約10 nmであり、Fe-Ni-W (C)内部の組成比と比較すると酸化物層内のWの組成比が低くなっている。酸化物層とFe-Ni-W (C)内部の境界ではNiの濃化が見られている。酸化物層からNi濃化層を経て皮膜内部に至るまでWの組成比は増加しており、Fe-Ni-W (C)内部へ約20 nm 進んだ地点でFe, Ni, Wの各組成比はほぼ横ばいとなった。図7の酸素濃度から熱処理を施したFe-Ni-W (C)の酸化物層の厚さは約20 nmとめっきまと比較

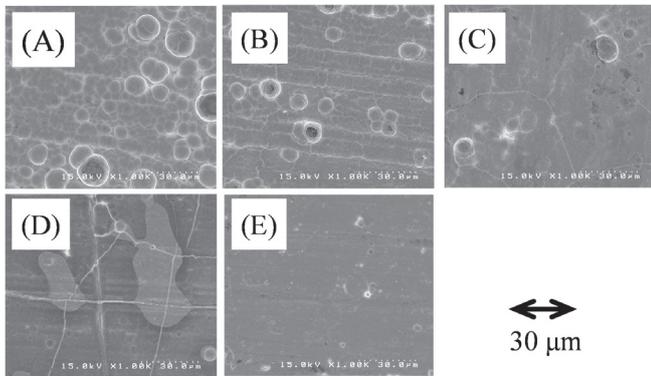


Fig. 4 SEM images of as deposited Fe-Ni-W alloy film (A), (B), (C), (D) and (E).

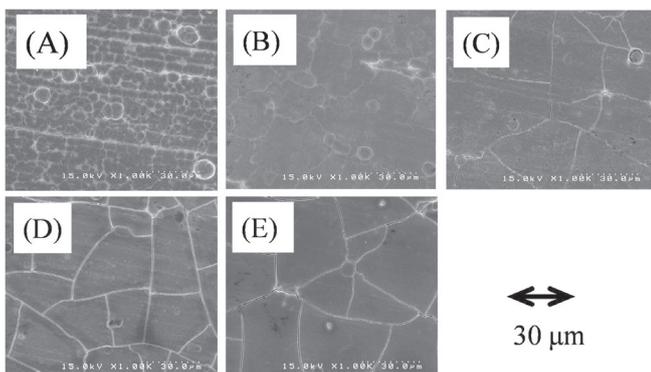


Fig. 5 SEM images of Fe-Ni-W alloy film (A), (B), (C), (D) and (E) after heat treatment for 4 hours at 220 °C.

較し厚くなっている。熱処理後のOのベース濃度が図6と比較し上昇しているのは、クラックが発生しクラック側面が酸化された影響とみられる。酸化物層内の組成はFeが主であり、酸化物層とFe-Ni-W (C)内部の境界にめっきま同様にNiの濃化がみられる。Wの組成比に関してもめっきま同様にNi濃化層の下層まで徐々に増加している。Fe-Ni-W (C)内部へ約25 nm 進んだ地点でFe, Ni, Wの各組成比はほぼ横ばいとなった。Fe-Ni-W (A), (B), (D)および(E)でもFe-Ni-W (C)と同様に酸化物層内の組成はFeが主であり、NiおよびWの皮膜内組成比の挙動もFe-Ni-W (C)と同様の傾向であった。

図8に各皮膜のXPSによる最表面からの深さ方向解析から得られた酸化物層厚さを示した。皮膜のめっきまの状態(□)では、酸化物層の厚みはいずれも約10 nm (SiO₂換算)であった。熱処理後(■)の酸化皮膜厚さは、Fe-Ni-W (A)では約70 nm (SiO₂換算)と最も厚く、Fe-Ni-W (B), (C), (D), (E)においては、Fe-Ni-W (B)で約15 nm (SiO₂換算)、Fe-Ni-W (C)で約20 nm (SiO₂換算)、Fe-Ni-W (D)と(E)で約40 nm (SiO₂換算)であった。

3. 2 分極曲線による腐食特性評価

図9にめっきまの各皮膜に対する分極曲線測定結果を示した。自然電位からアノード分極すると酸化電流が電位の貴

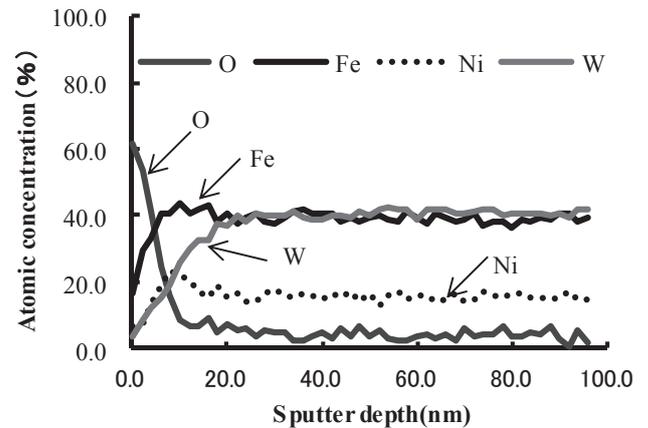


Fig. 6 Depth profile analysis of the outermost surface of the Fe-Ni-W (C) alloy film as deposited.

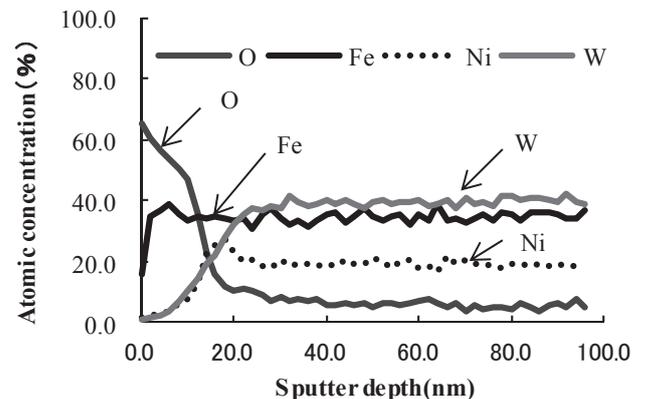


Fig. 7 Depth profile analysis of the outermost surface of the Fe-Ni-W (C) alloy film after heat treatment.

側へのシフトとともに大きくなっており、皮膜中の金属が活性溶解している。各皮膜に対する腐食電位を W 含有量で比較すると、Fe-Ni-W (A) で -0.5830 V, (B) -0.5910 V, (C) -0.6010 V, (D) -0.5690 V および (E) -0.6160 V で大きな差や傾向は見られなかった。

各皮膜に対する腐食電流密度を比較すると、Fe-Ni-W (A) では 2.99×10^{-4} A/cm², (B) では 3.60×10^{-4} A/cm² であり、Fe-Ni-W (C), (D) および (E) では $1.02 \sim 6.20 \times 10^{-5}$ A/cm² であった。Fe-Ni-W (A), (B) と比較して Fe-Ni-W (C), (D) および (E) は腐食電流密度が低くなった。

図 10 に熱処理後の分極曲線測定結果を示した。皮膜の腐食電位は $-0.647 \sim -0.740$ V と熱処理前の腐食電位 -0.5690 V ~ -0.6160 V と比較してやや卑側にシフトした。アノード分極曲線より Fe-Ni-W (C), (D), (E) では、アノード電流密度はターフェルの式に従い増大する(活性溶解)が、その後電流密度が急減し停滞する領域(不動態域)を示した。Fe-Ni-W (A) では 2 V まで活性溶解が継続し、Fe-Ni-W (B) ではその不動態域は狭く不安定であった。Fe-Ni-W (B), (C),

(D), (E) において、電位を貴にシフトしていくと活性溶解域を経てピーク電流値(臨界不動態化電流密度)に達し、それ以上電位を貴にシフトすると電流が減少する電位(フラウデ電位)を示した。フラウデ電位は、(B) 約 -0.30 V, (C) 約 -0.50 V, (E) 約 -0.57 V, (D) 約 -0.63 V の順に卑側に移動する傾向を示した。過不動態溶解開始電位は (B) 0.069 V, (C) 0.068 V, (D) 0.066 V, (E) 0.071 V で、(B) \sim (E) 間に大きな差はなかった。不動態化維持電流密度は Fe-Ni-W (C) で約 2.1×10^{-3} A/cm², Fe-Ni-W (D) で約 7.2×10^{-4} A/cm², Fe-Ni-W (E) で約 2.1×10^{-4} A/cm² と (C) $>$ (D) $>$ (E) の順で低くなる傾向を示した。

4. 考 察

4. 1 皮膜の皮膜組成・構造・外観に及ぼす熱処理の影響

図 1 より Fe-Ni-W (B), (C), (D) および (E) と比較し Fe-Ni-W (A) のみ、皮膜中の W 含有量が少なく Fe が主体の皮膜組成となった。クエン酸の酸解離定数 pK_{a3} が 6.4⁷⁾ 付近に存在することからクエン酸-タングステン錯体の存在状態がその前後で異なることにより、浴の pH が 5.1 である Fe-Ni-W (A) に対し、浴の pH が 6.9 以上である Fe-Ni-W (B), (C), (D), および (E) で皮膜組成に大きく差が出たと考えられる。Fe-Ni-W (B), (C), (D), および (E) では浴への $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 添加量が増加するに伴わずかに皮膜中の W 含有量が増加するが、皮膜組成比への影響は小さかった。

皮膜厚さは Fe-Ni-W (A), (B), (C), (D) および (E) の順に減少した。皮膜厚さの減少の原因は、単独では電析しない W 酸イオンが浴中に多いと、Fe および Ni イオンの拡散において抵抗成分として働き、電流効率が低下するためと考えられる。

図 2, 図 3 より Iron-Nickel (110) に対応するピークはブロードであり、いずれもアモルファス構造になっていると考えら

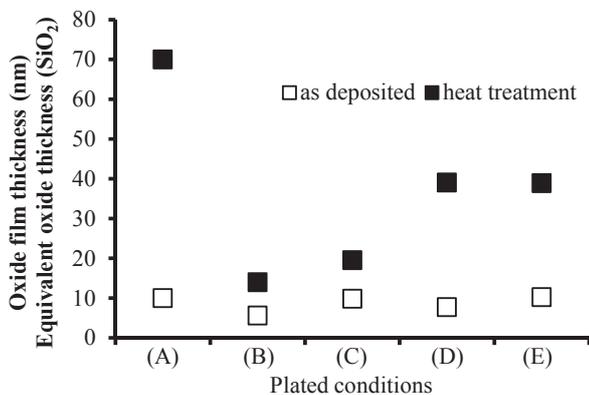


Fig. 8 Oxide layer thickness of each alloy plated film.

	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)
Fe-Ni-W (A)	-0.5830	2.99×10^{-4}
Fe-Ni-W (B)	-0.5910	3.60×10^{-4}
Fe-Ni-W (C)	-0.6010	1.02×10^{-5}
Fe-Ni-W (D)	-0.5690	1.05×10^{-5}
Fe-Ni-W (E)	-0.6160	6.20×10^{-5}

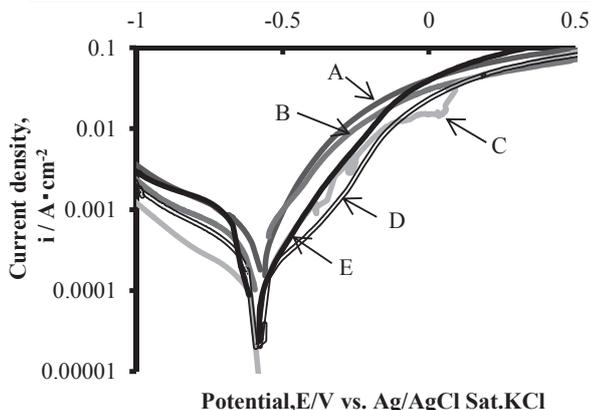


Fig. 9 Polarization curve measurement results of each alloy film as deposited.

	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)
Fe-Ni-W (A)	-0.669	9.40×10^{-5}
Fe-Ni-W (B)	-0.694	1.14×10^{-4}
Fe-Ni-W (C)	-0.647	1.50×10^{-4}
Fe-Ni-W (D)	-0.683	1.69×10^{-4}
Fe-Ni-W (E)	-0.740	8.58×10^{-5}

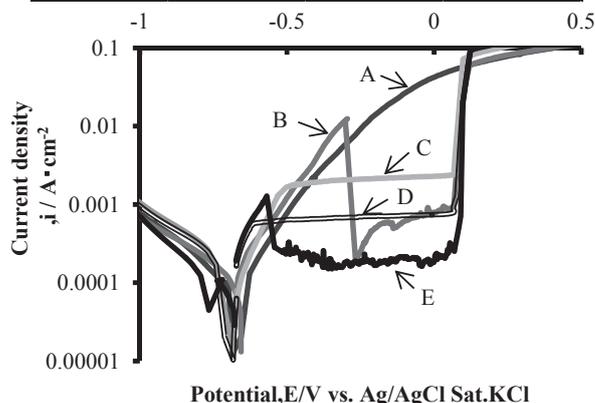


Fig. 10 Polarization curve measurement results of each alloy film after heat treatment.

れる。Fe-Ni-W(D)および(E)は熱処理により Iron-Nickel(110)に対応するピーク強度が、それぞれの熱処理前と比較して高くなる傾向を示している。めっきままの皮膜では、誘起共析型⁹⁾でアモルファス化がなされている。それとともに、皮膜の熱処理後に Iron-Nickel (110)に対応するピーク強度が強くなったことから、めっきままの皮膜では金属原子間に水素が取り込まれ結晶化度が下がっていると考えられる。われわれは、めっきままの皮膜は水素を含有し、熱処理により脱離⁵⁾することを報告している。

液体から急冷して作製されたアモルファス合金などでは、急冷されたままではアモルファスとして最も安定な状態にはなく原子の再配列が起こりうるような温度まで加熱すると、より安定なアモルファス状態に構造が変化する。この現象を構造緩和¹⁰⁾と呼ぶ。福室ら⁸⁾によると、CuやRhの電析皮膜では、再結晶温度以下で粒成長がみられ、これは水素脱離による金属原子の拡散によるものとしている。

また、熱処理後のFe-Ni-W(B),(C),(D),(E)において下地のAlに対応するピークが検出された。これは、熱処理による皮膜の収縮によりクラックが発生したこと、皮膜厚さが薄いことが関係していると考えられる。

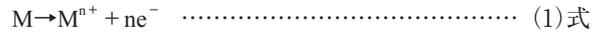
図4、図5から作製条件ごとに熱処理前後の皮膜表面状態を比較すると、Fe-Ni-W(C),(D),(E)では熱処理後にクラックが発生または増加した。クラックの発生要因としては、熱処理による皮膜と基材の膨張・収縮差による影響と、水素脱離に伴う皮膜の引張応力の上昇¹¹⁾が一因と考えられる。各条件で得られた皮膜厚さに差があるため断定はできないが、電流効率が低い皮膜ほどクラックが発生する傾向にある。熱処理前後におけるX線回折波形の変化の大きさから、単位皮膜体積中の水素量が多いと予想されるFe-Ni-W(E)において、めっきままの状態では明確なクラックが確認できなかったのは、得られた皮膜厚さが薄く、水素侵入による皮膜の内部応力が小さくFe-Ni-W(C),(D)と比較してクラックが入りにくかったためと考えられる。

図6、図7から熱処理に伴い皮膜は表面にFe主体の酸化物層を形成した。図8に示したようにFe-Ni-W(A)の熱処理後の酸化皮膜は、Fe-Ni-W(B),(C),(D)および(E)と比較して厚くなった。これは、図1に示したようにFe-Ni-W(A)のFeの組成比が53.02 at%とFe-Ni-W(B),(C),(D)および(E)と比較して高いことが関係していると考えられる。皮膜組成がほぼ同じFe-Ni-W(B),(C),(D)および(E)では、図8より(E)≧(D)>(C)>(B)の順で厚い酸化物層を形成している。Fe-Ni-W(B),(C),(D)および(E)で比較すると、図1よりめっき時の膜厚が小さいつまり、電流効率が低い皮膜ほど厚い酸化物層を形成していると考えられる。福室ら⁸⁾によると、Cu電析膜では皮膜中の水素濃度が高いほど水素放出に伴う構造変化が大きいと報告されている。各条件で得られた皮膜厚さに差があるため断定はできないが、Fe-Ni-Wでも同様であると仮定すると、皮膜組成がほぼ同じFe-Ni-W(B),(C),(D)および(E)では、電流効率が低い皮膜ほど酸化物層が厚いことから、単位体積中の水素濃度が高く、水素放出に伴う構造の変化が大きかったのではないかと推測される。

4.2 皮膜の耐食性に及ぼす熱処理の影響

図9よりめっきままの皮膜における分極曲線の測定結果では不動態域を示していない。また、図2および図3よりめっきままの皮膜には金属原子間に水素原子が侵入していることが推測される。

一般的な中性水溶液中での腐食では、金属原子(M)の腐食に伴い次式の反応が起きている¹²⁾。



鉄の腐食反応を例に挙げると、(2)式の水酸化物イオンが鉄イオンと結合しFe(OH)₂が鉄表面に析出する。さらに溶液中の溶存酸素によりFe(OH)₃を形成し水を失い、FeOOHまたはFe₂O₃が生じる。生じたFeOOHまたはFe₂O₃が緻密な層を形成するとき、腐食速度が低い不動態と呼ばれる状態になる。また、下平¹²⁾は鉄表面に生じたFe(OH)₃皮膜は、水素イオンまたは水酸化物イオンによって溶解され消失するとしている。

Fe-Ni-Wのめっきままの皮膜においては、アノード分極に伴い金属原子間に存在する水素原子が、均一な不動態皮膜の形成を妨げたと考えられる。

皮膜の腐食電流密度はFe-Ni-W(A),(B)では2.99~3.60×10⁻⁴ A/cm²であり、Fe-Ni-W(C),(D),(E)では1.02×10⁻⁵ A/cm²から6.20×10⁻⁵ A/cm²であり、Fe-Ni-W(A),(B)と比較してFe-Ni-W(C),(D),(E)では低くなった。これは図4に示したように、Fe-Ni-W(A),(B)では粒子状の析出であるのに対し、(C),(D),(E)では平滑な表面であることから、反応表面積が小さくなったことや、図1および図2に示したように皮膜組成や構造が異なることが要因として挙げられる。

一方、熱処理後の皮膜の腐食電位は、図10よりめっきまま(図9)と比較すると、やや卑側にシフトした。これは熱処理に伴う水素放出によって反応表面の構造が変化したため、であると考えられる。

熱処理後のFe-Ni-W(C),(D),(E)では広い不動態域を示した。Fe-Ni-W(A)では不動態域を示さなかった。Fe-Ni-W(B)の不動態域は狭く不安定であった。

不動態化維持電流密度はFe-Ni-W(C)約2.1×10⁻³ A/cm²>(D)約7.0×10⁻⁴ A/cm²>(E)約2.1×10⁻⁴ A/cm²の順で低くなった。図1より皮膜の組成比がほぼ同じFe-Ni-W(C),(D)間で(D)の方が、不動態維持電流が低くなった。これは、図8よりFe-Ni-W(C)に比べ、(D)の方が酸化物層の形成しやすさが関係していると考えられる。酸化物層の厚さがほぼ同じFe-Ni-W(D),(E)間で(E)の方が、不動態化維持電流が低くなった。これは、図1よりFe-Ni-W(D)に比べ(E)の方がFe,Wの組成比がわずかに高く、Niの組成比が低いことに関係していると考えられる。

Fe-Ni-W(A)が不動態域を示さなかったのは、図1より他と比較してW含有量の少ないことが関係していると考えられる。Fe-Ni-Wにおいて、皮膜が不動態域を示すためには、一定以上の皮膜中のW含有量が必要であることが示唆された。

また、図1より電流効率が低い皮膜ほど不動態化維持電流密度が低くなっていることから、より詳細な検討を要するが、

今回作製した Fe-Ni-W においては、熱処理に伴う構造緩和が大きいほど、より安定的な不動態皮膜を形成しやすい表面状態になると考えられる。

アノード分極曲線上の特性値において、不動態域(不動態化完了電位からフラード電位まで)が広く、かつ不動態化維持電流密度が小さいほど耐食性が良いとされる¹³⁾。さらに臨界不動態化電流密度が低ければ、酸化力の弱い環境中でも不動態化することができる。今回条件(E)で作製した皮膜においては Fe-Ni-W (E)が最も耐食性に優れていると結論できる。耐食性に最適な構造変化後の皮膜の状態については、今後詳細な検討を要する。

今回用いた Fe-Ni-W の皮膜に熱を加えることで耐食性が増す性質は、射出成型用金型の操業を想定した場合、有利である。

5. 結 言

アルミニウム合金製金型の表面処理を前提とした Fe-Ni-W 合金めっき皮膜の成膜特性および耐食性を検討した。Na₂WO₄·2H₂O 添加量と pH の異なる 5 種の皮膜作製条件、条件(A) Na₂WO₄·2H₂O 添加量 0.012 mol/dm³, pH 5.1, 条件(B) Na₂WO₄·2H₂O 添加量 0.06 mol/dm³, pH 6.9, 条件(C) Na₂WO₄·2H₂O 添加量 0.12 mol/dm³, pH 7.4, 条件(D) Na₂WO₄·2H₂O 添加量 0.18 mol/dm³, pH 7.6 および条件(E) Na₂WO₄·2H₂O 添加量 0.24 mol/dm³, pH 7.8 で得られた Fe-Ni-W 合金めっき皮膜のめっきままおよび大気中 220 °C, 4 時間の熱処理を施した試験片を作製し、3 wt% NaCl 腐食溶液中における耐食性を分極曲線測定により評価した。

① Fe-Ni-W 合金めっき皮膜は、浴への Na₂WO₄·2H₂O 添加量を変えた 5 種の皮膜作製条件において、W 含有量約 19.3 ~ 39.6 at% の皮膜が得られた。浴への Na₂WO₄·2H₂O 添加量は pH 6.9 ~ 7.8 の範囲で皮膜中の W 含有量への影響は小さく、電流効率に影響する。

②めっきまの Fe-Ni-W 合金めっき皮膜は、不動態化領域

を示さなかった。腐食電位は大きな差はなかった。腐食電流密度は Fe-Ni-W (A), (B)の皮膜よりも Fe-Ni-W (C), (D)および(E)の方が低くなった。

③ Fe-Ni-W 合金めっき皮膜に熱処理を施すことにより、Fe-Ni-W 作製条件(C), (D), (E)で不動態化領域を示した。条件(E)で作製した皮膜において広い不動態域を示し不動態維持電流密度が最も低く、耐食性に優れていた。

(Received December 27, 2015 ; Accepted October 31, 2016)

文 献

- 1) H. Yamagata, S. Takai, M. Nikawa, W. Oikawa ; *Journal of the JSTP*, **53**, (613), 125 (2012).
- 2) 型技術協会 型寿命向上研究委員会編 ; 金型高品質化のための表面改質, p. 2 (日刊工業新聞社, 2009).
- 3) 金型編集部会編 ; 金型技術シリーズ1 射出成型用金型, p. 151 (素形材センター, 1999).
- 4) W. Oikawa, E. Takeuchi, A. Takumi, T. Zenbayashi, Y. Ishikawa, F. Komuro, H. Kabasawa ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn*, **57**, 643 (2006).
- 5) Y. Ishikawa, S. Yoshihara, S. Ishibashi, T. Akiba, W. Oikawa ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66**, 472 (2015).
- 6) 増本 健, 渡辺 徹 ; アモルファスめっき法とその応用, p. 3 (日刊工業新聞社, 1990).
- 7) 日本化学会編 ; 化学便覧 基礎編 第6刷, p. 1055 (丸善, 1966).
- 8) N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda, Y. Fukai ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn*, **63**, 222 (2012).
- 9) T. Watanabe ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **38**, 210 (1987).
- 10) 堂山昌男, 山本良一 ; アモルファス材料, p. 42 (東京大学出版会, 1985).
- 11) H. Almadadi, M. Ahmadi, M. Aliofkhaezrai, S. R. Younesi ; *Materials and Design*, **30**, 1356 (2009).
- 12) 下平三郎 ; 腐食・防食の材料科学, p. 29 (アグネ技術センター, 1999).
- 13) 杉本克久 ; 金属腐食工学, p. 109 (内田老鶴圃, 2009).