Fe-Cr 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 哲史^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-Cr Plated Film

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

^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)

Keywords : Fe-Cr Plating, Aluminum, Heat Treatment, Corrosion Resistance

1. 緒 言

アルミニウム合金を射出成型用金型に使う技術は、良好な切削性による短納期化¹⁾、鉄鋼材料と比較して良好な熱伝導性による成型サイクルタイムの短縮²⁾などにより、近年適用が拡大している。一方でアルミニウム合金の表面硬さが低いという欠点により耐久性について懸念があるため様々な表面硬化処理が提案されている。例えばその一つとして Fe-Cr 合金めっき皮膜(以下、Fe-Cr)による被覆処理がある^{3),4)}。この処理は金型以外に自動二輪車用ブレーキディスクなどには実用化^{3),4)}されているが、金型に適用する場合の知見は十分ではない。

射出成型では、キャビティの冷却などに伴う結露が生じること、樹脂材料に PVC や難燃剤添加樹脂を用いた場合などでは浸食性のガスが発生し腐食させるなど、特有の問題がある⁵⁾。また、射出成型は高温・高圧の樹脂が流動する、そのため加熱による皮膜の耐食性、腐食挙動の変化を把握することは重要である。

本報では、腐食挙動の確認に LSV (Linear Sweep Voltammetry : リニアスイープボルタンメトリ)を用いた。LSV 測定では、掃引時に電極電位を一定の速度で変化させ、それにより生じる電流を測定することができる。得られる電流-電位曲線から、電極表面での化学反応(腐食反応)を推測することができる。

Fe-Cr の熱処理後のサンプルにおける LSV 測定にて、めっきままと比べ熱処理後の腐食電位が貴にシフトし、腐食電流密度が低下、広い不動態域を示すなど明確な差が生じた。この理由として、表面直下に Cr の濃化層が形成されていることを新たに見出した。これらの知見は、現在適用が拡大している射出成型金型の操業条件を想定した場合、耐食性を左右する重要な結果であると考えられたので報告する。

2. 実験方法

作製に用いためっき浴は、イオン交換水に硫酸鉄(Ⅱ)七水和物($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を 0.144 mol/dm^3 、塩基性硫酸クロム($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$)を 0.727 mol/dm^3 、ギ酸アンモニウム(HCOONH_4)を 0.872 mol/dm^3 、しゅう酸アンモニウム一水和物($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を 0.070 mol/dm^3 、塩化カリウム(KCl)を 0.724 mol/dm^3 、塩化アンモニウム(NH_4Cl)を 1.010 mol/dm^3 、ほう酸(H_3BO_3)を 0.162 mol/dm^3 溶かしたものを用いた。めっき液は全ての薬品を溶解させた後、約 3 時間攪拌後 pH を確認し、塩酸(HCl)で 2.5 以下になるよう調整した。

その後、 10 A/dm^2 、 $30 \sim 35^\circ\text{C}$ で約 1 時間電解を行ったのち試験に使用した。基材には A2017 材 ($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$)を用いた。基材のめっき前処理はダブルジネケート法⁶⁾を用い、第二ジネケート処理後水洗し、直接 Fe-Cr を施した。電解条件は、陽極にカーボン極板を用いて電流密度 80 mA/cm^2 で処理時間 25 min とした。得られた Fe-Cr は結晶質で、FE-SEM (日立, S4500) 及び EDX (堀場製作所, EMAX-5770W)を用いて組成分析した結果、Fe と Cr の組成比が Fe 88.8 at%, Cr 11.2 at% であった。

Fe-Cr には射出成型用金型の操業条件を想定し、めっき処理後に大気中 220°C で 4 時間熱処理を施した。

3. 評価方法

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 Al $K\alpha$ 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° で各試料の表面について広域光電子スペクトルを測定した。その後、着目元素 (Fe, O, Cr) 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。

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

耐食性の評価は、作用極には Fe-Cr を施した A2017 材、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 水溶液 (pH 5.6) 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。次に同条件で作製した新たな試験片及び試験溶液に交換し、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。

4. 実験結果及び考察

図 1 に XPS によるめっきままの Fe-Cr 最表面から深さ方向への定性分析結果を示す。めっきままの Fe-Cr では最表面から Fe, Cr, O の各元素とも検出され、皮膜深部に向かうにつれ、O 濃度が徐々に低下し Fe および Cr 濃度が増加する。

図 2 に XPS による熱処理後の Fe-Cr 最表面から深さ方向への定性分析結果を示す。熱処理後の Fe-Cr では最表面に Cr は検出されず、最表面の酸化層は Fe が主体であることが分かった。最表面から深さ方向に約 20 nm 向かった地点で Cr が検出された。その後 40 nm 付近から Cr 濃度はほぼ横ばいとなり、酸素濃度が徐々に低下するに伴い Fe 濃度の上昇がみられた。40 nm 付近では Fe と Cr 濃度の比から、Cr の濃化層が存在することが確認される。

Fig. 1 Depth profile analysis of the outermost surface of the Fe-Cr alloy film as deposited by XPS.

Fig. 2 Depth profile analysis of the outermost surface of the Fe-Cr alloy film after heat treatment by XPS.

最表面に Fe 酸化物が存在し、その下層に Cr 酸化物が濃化しているのは、Cr 含有量が 11.2 at% と低いため、合金表面に Cr_2O_3 の保護膜が形成されず、Fe 酸化物中の Fe^{2+} の拡散が速いため Fe 酸化物の成長が早く、表層で Fe 酸化物が Cr_2O_3 を覆ったためと考えられる⁷⁾。一方、Fe-Cr と表面酸化物の界面では、Cr がその酸素との親和力の大きさから内部酸化され析出し、 Cr_2O_3 中の Cr^{3+} の拡散は遅いため Fe 酸化物の下層で成長し濃化したと考えられる。このような Fe 酸化物層下層の Cr 濃化層の形成は、電解条件の調整のみでは得づらく、大気中熱処理による特徴と考えられる。

図 3 にめっきままの Fe-Cr (灰色実線) 及び熱処理後の Fe-Cr (黒実線) の 3 wt% NaCl 水溶液中での LSV 測定結果を示す。めっきままの Fe-Cr の腐食電位は -0.94 V、腐食電流密度は $2.0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ であった。腐食電位からアノード分極していくと、電位をアノード側に走査しても電流密度の増加がみられない範囲が現れる。その後 -0.64 V 付近で電流の増加がみられ、-0.5 V 付近まで緩やかに電流が増加し、-0.5 V を超えると急激な電流の増加がみられた。

参照電極が Ag/AgCl (飽和 KCl, 25 °C) のときの Fe/Fe²⁺ の標準電極電位が約 -0.64 V (Ag/AgCl) であり、Cr/Cr³⁺ では -0.94 V (Ag/AgCl) となる。

このことから、Fe-Cr の腐食挙動は、まず皮膜中から Cr が溶出し、表面に水和オキシ水酸化クロム (CrOOH) が生成し、一時的に Fe-Cr の溶解を抑制したと考えられる⁸⁾。その後電位が Fe の腐食電位に到達すると、Fe の溶出が起き始める。鉄の溶解後も CrOOH は保持され、電流の上昇を妨げたと考えられる。-0.5 V に到達すると、Fe-Cr は、Fe, Cr が高原子価金属イオンとして激しく溶解したと考えられる。

熱処理後の Fe-Cr (黒実線) の腐食電位は -0.66 V と、めっきまま (灰色実線、腐食電位 -0.94 V) と比較して貴側にシフトした。腐食電流密度は $3.1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ であった。腐食電位からアノード側に電位を走査すると、まず皮膜は活性溶解する。その後 -0.5 V 付近で急激な電流の低下がみられ、その後電位を走査しても緩やかにしか電流が上昇しない不動態域を示した。不動態維持電流密度は約 $6 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ であった。その後 +0.2 V 付近で、急激な電流の増加がみられた。

熱処理後の Fe-Cr において熱処理前と比較して腐食電位が

Fig. 3 Polarization curve measurement results of Fe-Cr alloy film as deposited and after heat treatment.

貴にシフトし、腐食電流密度が低下したのは、熱処理後の Fe-Cr の最表面は厚い Fe 主体の酸化物層を形成したためだと考えられる。

図 3 において熱処理後の Fe-Cr は不働態域を示した。図 2 に示した最表面の Fe 酸化物層が溶解除去されたのちに、表面に緻密な水和オキシ水酸化クロム (CrOOH) 層が生成し、不働態化したと考えられる。Fe-Cr において安定な耐食性を得るためには Cr 濃度は 16 at% 以上必要とされている⁸⁾。熱処理後に広い不働態域を示した理由は、図 2 に示したように Fe 酸化物下層の Cr は濃化されており、そのため安定な不働態皮膜を形成しやすい濃度になったと考えられる。

5. ま と め

Fe-Cr のめっきまま及び後処理としての熱処理後で、腐食水溶液中での LSV 測定を行うことにより腐食挙動を検討した結果以下の知見を得た。

- ① Cr を 11.2 at% 含む Fe-Cr に大気中 220 ℃、4 時間の熱処理を施すと、最表面に Fe 酸化物を形成し、Fe 酸化物と Fe-Cr 母体の界面に Cr 酸化物の濃化層を形成する。
- ② Fe-Cr に大気中 220 ℃、4 時間の熱処理を行うことによ

り、腐食電位が貴にシフトし、腐食電流密度の低下がみられた。Cr 酸化物の濃化層を形成することにより、その濃度が安定な不働態皮膜の形成に適したものになったと考えられる。

(Received December 26, 2016 ; Accepted February 6, 2017)

文 献

- 1) T. Iwasawa, Y. Fukushima, H. Kuroiwa, T. Kaburagi ; 群馬県立産業技術センター研究報告 (2012).
- 2) H. Yamagata, S. Takai, M. Nikawa, W. Oikawa ; *Journal of the JSTP*, **53**, (613), 125 (2012).
- 3) W. Oikawa, T. Zenbayashi, E. Takeuchi, A. Takumi ; *Sokeizai*, **46**, (12), 1 (2005).
- 4) W. Oikawa, E. Takeuchi, A. Takumi, T. Zenbayashi, Y. Ishikawa, H. Komuro, H. Kabasawa ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 643 (2006).
- 5) 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).
- 6) 表面技術協会編 ; 表面技術便覧, p.383 (日刊工業新聞社, 1998).
- 7) M. Kikuchi ; *Sanyo Technical Report*, **21**, (1), 11 (2014).
- 8) 下平三郎 ; 腐食・防食の材料科学, p. 215 (アグネ技術センター, 1997).