

Fe-Cr合金めっきの光カソード防食とその評価技術

吉原 佐知雄

宇都宮大学大学院

Fe-Cr合金めっきの光カソード防食とその評価技術

吉原 佐知雄*
Sachio YOSHIHARA

光カソード防食を耐摩耗性にすぐれ、すでにレース用オートバイのブレーキディスクに用いられ高い評価を得ている、Fe-Cr合金めっき皮膜に対して適用し、その腐食過程を水晶振動子マイクロバランス(QCM)法により *in situ* 観測し定量的な評価を行った例について解説する

キーワード：耐食性試験，評価方法，腐食，大気海水，金属被覆，表面処理，めっき，光カソード防食，酸化チタン

1. はじめに

一般的に鉄などの金属材料はさびるのが常識であり、日本で金属の防食に費やされている費用は、GNPの1%以上にのぼるとされている¹⁾。より効果的な防食法の確立は、金属の寿命をより伸ばすことにつながる。これは消費型社会から循環型社会への転換が求められている今日、まさに求められている種類の技術であると考えられる。

酸化チタンは、光触媒や光電極として、種々の用途に活用されている材料である。その特性を活かした機能には、有機物の分解をはじめとして、超親水性や光電変換など、またそれらを併用したもの等、様々なものが実用化されている²⁻⁴⁾。その機能の一つとして、最近着目されているものに、光カソード防食がある。図1に示すように、光カソード防食は光を駆動力とし防食を行う手法である。光触媒を用いた光カソード防食システムを構築することができれば、太陽光を用いたメンテナンスフリーの防食システムを作り上げることができるのではないだろうか。汎用されている304ステンレス鋼にこの手法を適用した例も報告されている⁵⁾。

本講座においては、この光カソード防食を耐摩耗性にすぐれ、すでにレース用オートバイのブレーキディスクに用いられ高い評価を得ている、Fe-Cr合金めっき皮膜に対して適用し、その腐食過程を水晶振動子マイクロバランス(QCM)法⁶⁾により *in situ* 観測し定量的な評価を行った例について解説する。本手法は、摺動部などの従来困難であった箇所に対する防食に有効である。

2.1節では、酸化チタンによる水溶液中におけるFe-Cr合金めっき皮膜への光カソード防食効果について解説し、2.2節においては、酸化チタンを用いた防食法の

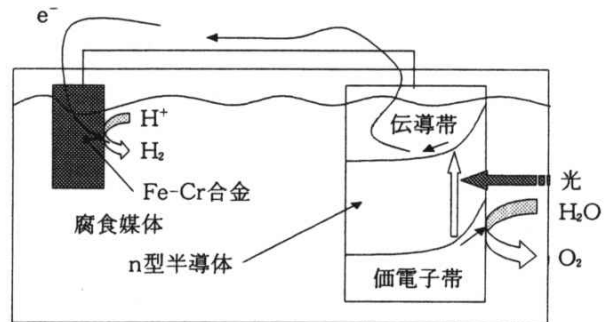


図1 光カソード防食の原理

1つの展開として、開回路系における酸化チタン光触媒を用いた防食効果の検討について、2.3節では、より実用環境に近い高温高湿下におけるFe-Cr合金めっき皮膜のTiO₂光触媒を用いた防食について解説した。

2.1 閉回路系における酸化チタン光触媒を用いた防食効果の検討^{7,8)}

試料は、QCMに使用する金蒸着が施されたATカットクリスタル基板(共振周波数: 5MHz、表面積: 1.37cm²)上にFe-Cr合金めっきを施して作製した。このQCMにおいて、共振周波数1Hzの増加は、 1.77×10^{-8} g/cm²の質量減少に対応する。Fe-Cr合金めっきは、硫酸第一鉄40g/dm³、塩基性硫酸クロム(III)120g/dm³、ギ酸アンモニウム55g/dm³、シュウ酸アンモニウム10g/dm³、塩化カリウム54g/dm³、塩化アンモニウム54g/dm³、ホウ酸40g/dm³を主成分とした電解浴中で、対極に炭素電極を用いて、液温40℃、電流密度25.5mA/cm²で4分間、定電流電解により行った。

また、光カソード防食用の酸化チタンは、石英ガラス基板の上にRFスパッタリング装置を用いて、アルゴンガス流量30sccm(standard cc square minutes), RF出力

* 宇都宮大学大学院 (〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東7-1-2) 工学博士
Graduate School of Engineering, Utsunomiya University (7-1-2, Yoto, Utsunomiya-shi, Tochigi, 321-8585, JAPAN) Doctor of Engineering

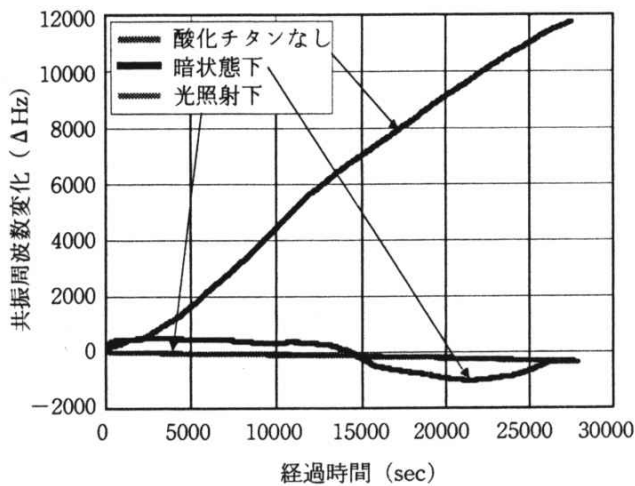


図2 耐食性試験時における共振周波数変化

150Wの条件で、90分間スパッタリングを行い作製した。

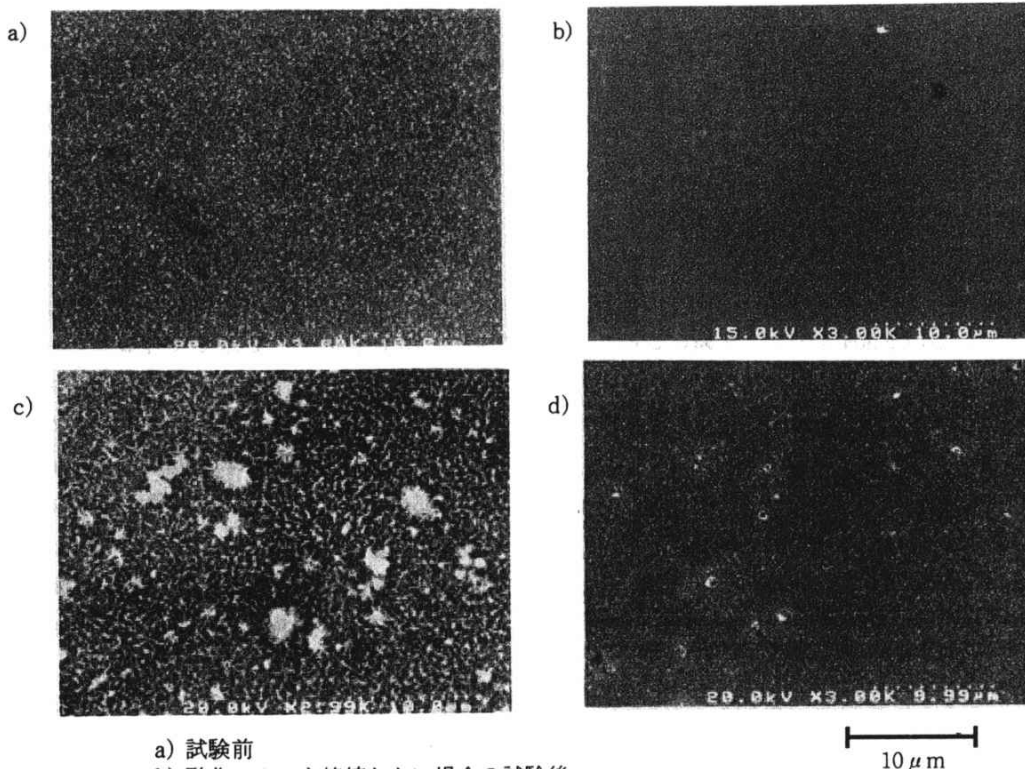
耐食性試験は、腐食溶液に、1wt%の食塩水を用い、その溶液中にFe-Cr合金めっきを施したQCM電極と酸化チタン基板を結線して浸漬させ、酸化チタン側のみXeランプ光を照射して光カソード防食の効果を評価した。さらにSEMにより、このときの表面モルフォロジー変化を観察した。

Fe-Cr合金めっきを施したQCM金電極を試料として耐食試験を行った際の共振周波数変化を図2に示した。共振周波数の増加は基板質量の減少を示し、逆に共振周波数の減少は基板質量の増加を示している。結線した酸

化チタンに光照射をしない条件下、すなわち光カソード防食を施していない条件でのFe-Cr合金めっきの腐食過程は、初期においてわずかに質量減少を生じ、一定時間経過後に急激な質量増加を示した後、連続的に質量が減少する傾向を示した。この結果から、食塩水中でのFe-Cr合金の腐食反応は、溶出による質量減少-腐食生成物の形成による質量増加-再溶出による質量の減少の過程を経て進行すると考えられる。一方で、結線した酸化チタンにXeランプ光を照射し、光カソード防食を施した場合のQCM測定の結果では、大きな周波数変化は見られず、わずかずつ周波数が減少する傾向を示した。この周波数減少に関しては、Xeランプ照射による溶液の温度上昇のためにQCMの温度特性から予想されるものと、微量の腐食生成物の生成によるものが、考えられる。

また、試験後のQCM基板の表面を観測したところ、結線した酸化チタンに光照射をしていないFe-Cr合金めっき皮膜では、腐食がかなり進行しており、皮膜が溶出して下地の金が露出している状態であるのが確認できた。一方で、結線した酸化チタンに光照射をして光カソード防食を施したものは、ほとんど腐食が進行しておらず、試験前のFe-Cr合金めっき皮膜が、ほぼそのままの状態で見保されているのがわかった。

この表面を、走査型電子顕微鏡を用いて、より詳細に観察した結果を写真1に示した。光照射を施していないものは、表面が荒れて試験前の平滑な状態が消失してい



a) 試験前
b) 酸化チタンを接続しない場合の試験後
c) 暗状態下における試験後
d) 光照射下における試験後(光カソード防食適用下)

写真1 耐食性試験前後におけるSEM写真

表1 耐食性試験前後におけるEDX分析結果

	原子数濃度 [%]					
	O	Si	Cl	Cr	Fe	Au
試験前	12.61	0.00	0.00	9.57	72.10	5.72
耐食性試験後 (酸化チタンなし)	0.00	0.94	0.00	0.03	0.27	98.76
耐食性試験後 (暗状態下)	56.25	0.22	0.00	3.54	29.94	9.78
耐食性試験後 (光照射下)	24.59	0.00	0.00	5.50	57.96	11.95

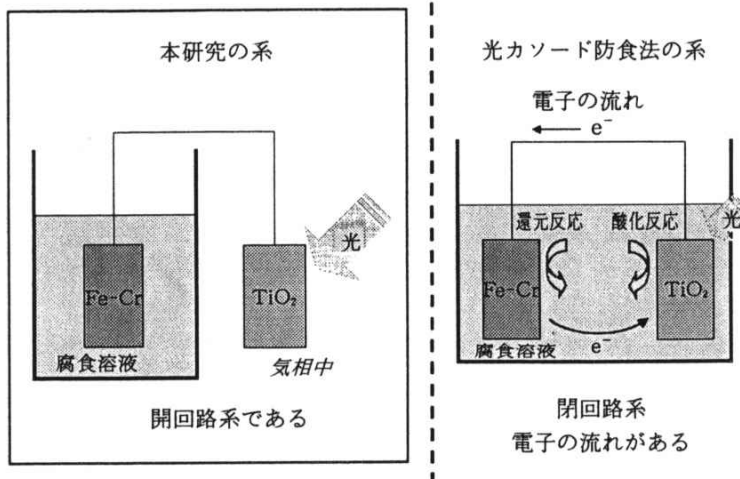


図3 本研究の特徴

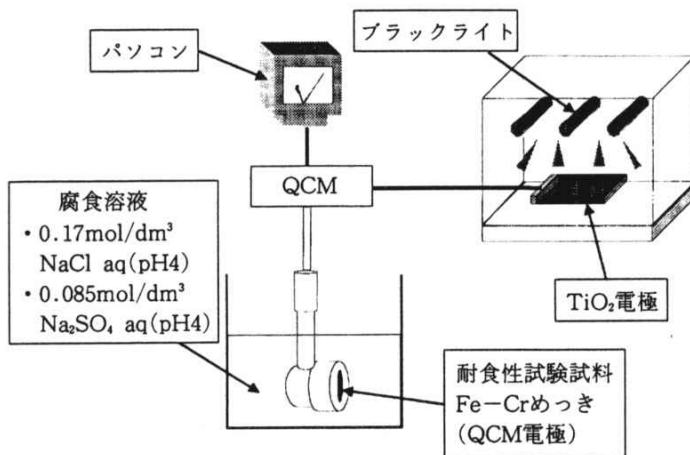


図4 TiO₂電極とRFスパッタリング装置

るのに対して、光を照射して光カソード防食を施したものは、試験前とほとんど変わらない表面形状を保持していることがわかる。表1に、これらの表面に対するEDXによる測定結果を示した。光照射を施していないものは、試験前に比べて、多量の酸素の増加が認められたのに対して、光を照射して光カソード防食を施したものは、このような大きな酸素の増加は認められなかった。これらの結果から光カソード防食は、SEMにおいて観察される微細な領域においてさえも、腐食試験前のめ

き皮膜の状態を保持しており、酸化物等の形成も抑制されていることがわかる。

2.2 開回路系における酸化チタン光触媒を用いた防食効果の検討⁹⁾

2.1とは別に、我々は光カソード防食法とは異なる防食効果を発見した。光カソード防食法は酸化チタン表面でアノード反応が、被防食金属表面でカソード反応が起こる一種の電池を形成する。これは酸化チタン、被防食金属ともに同一の液中に設置している場合に成り立つ。一方、本節では酸化チタンは気相に、被防食金属は液相に設置した。この系は開回路系(図3)と考えられるので、光カソード防食は機能しないと考えられていた。しかし、この系においても、酸化チタンに光を照射することによる防食効果が確認された。本節では酸化チタン光触媒を用いた新しい防食効果について触れる。

耐食性試験装置図を図4に示す。耐食性試験装置はTiO₂電極を気相中に設置し、QCM電極を腐食溶液に浸漬している。腐食溶液の液量は200mLとした。TiO₂電極とQCM電極はリード線により結線した。TiO₂電極側は暗状態下、もしくはブラックライト照射下の条件に置き、それぞれの条件における腐食の進行をQCM法により解析した。腐食溶液は溶存酸素濃度を揃えるために、あらかじめ30分間のエアレーション、もしくは窒素脱気を行ったものを用いた。腐食溶液のpH調整は、NaCl水溶液では0.1M HCl水溶液を用い、Na₂SO₄水溶液では0.1M H₂SO₄水溶液を用いた。

耐食性試験時の電位変化を測定した。電位の測定は図4の耐食性試験装置にSCEを追加し、Fe-Cr合金めっき試料の自然電位の経時変化を測定した。腐食溶液は曝気したpH4、0.17mol/dm³ NaCl水溶液を用いた。また、Fe-Cr合金めっきの代わりに、SUS430電極の自然電位変化も測定した。SUS430電極の自然電位測定時にはpH3 0.17mol/dm³ NaCl水溶液を腐食溶液として用いた。

図5にpH4、0.17mol/dm³ NaCl水溶液(曝気)を腐食溶液に用いた場合のQCMシフトを示す。ここでの共振周波数の増加は、試料表面における質量の減少を示し、共振周波数の減少は質量の増加を示している。TiO₂暗状態下の試料は、はじめ共振周波数が減少し、その後大きな共振周波数の増加が観測された。はじめの共振周波数の減少は、腐食生成物の成長のためと考えられ、その後の共振周波数の増加は、不動態皮膜の破壊に基づく孔食反応により、めっき皮膜の溶出速度が大きくなったためであると考えられる。一方、TiO₂光照射下の試料は共振周波数の変化が小さく、腐食の進行が抑えられて

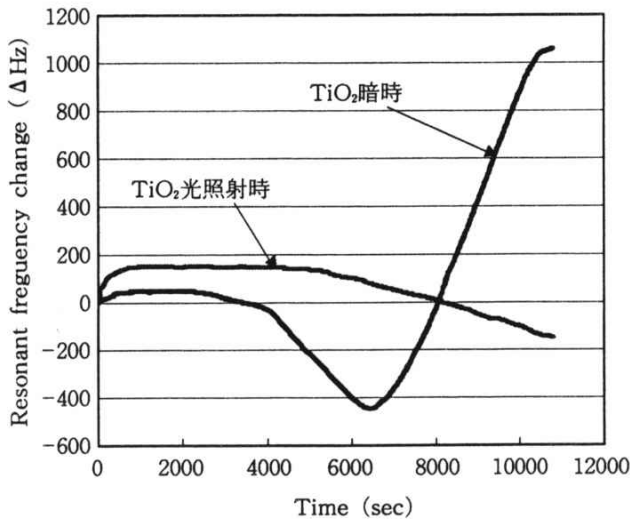


図5 耐食性試験時の共振周波数変化
pH4, 0.17mol/dm³ NaCl 水溶液、曝気

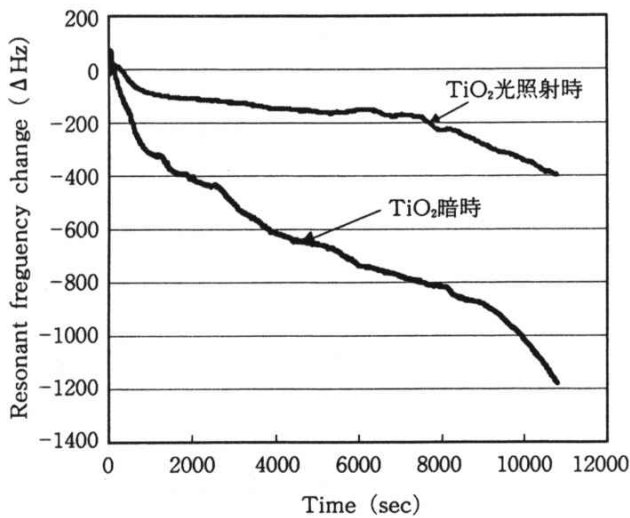
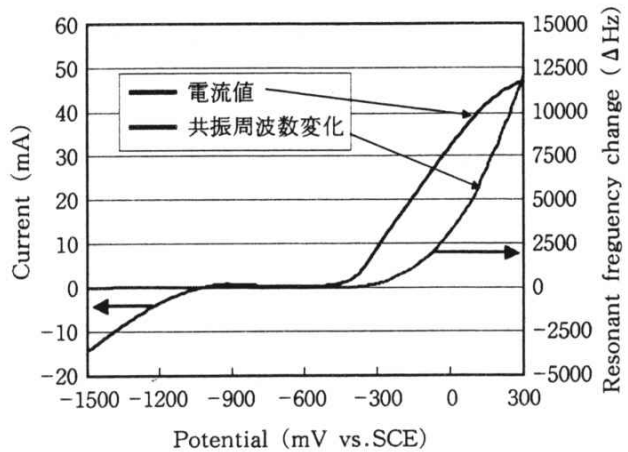


図6 耐食性試験時の共振周波数変化
0.085mol/dm³ Na₂SO₄ 水溶液、曝気

いると考えられる。

耐食性試験後の試料表面観察によると、暗状態下の試料では局部的に腐食が進行し、一部では下地の金が露出していた。また、暗時の試料では孔食の発生がみとめられた。照射下の試料でも局部的に腐食が進行していたが、下地の金の露出は見られず、明らかな孔食の発生も認められなかった。耐食性試験後の試料表面の観察からも、TiO₂に光を照射することによる防食効果が認められた。

図6にpH4、0.085mol/dm³ Na₂SO₄水溶液中(曝気)におけるQCMシフトを示す。Cl⁻イオンの存在しない条件として、Na₂SO₄水溶液を選択した。ここでは、連続的な共振周波数の減少が観測された。これはCl⁻イオンが存在しないことで、めっき皮膜の溶出よりも腐食生成物の成長が優先するためであると考えられる。この条件でもTiO₂照射下の試料の方が共振周波数の変化が小



電流電位曲線とQCM共振周波数変化の関係(曝気)

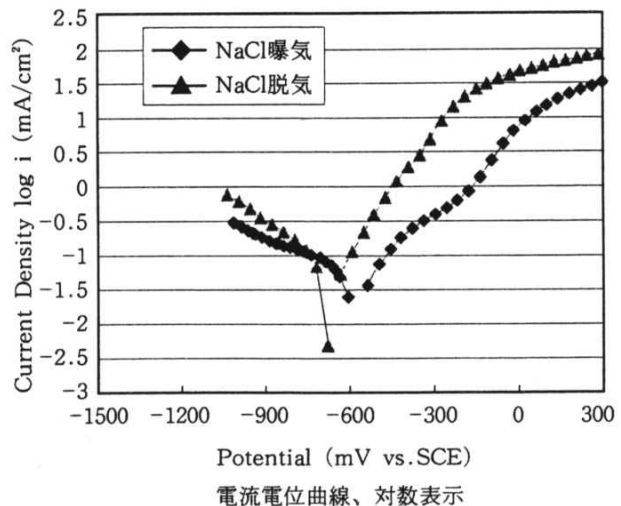


図7 Fe-Cr合金めっきの電流電位曲線

さく、TiO₂への照射による腐食の抑制効果がみられた。

Fe-Cr合金めっき皮膜の自然電位変化を測定し、腐食の進行状況の把握を試みた。基本的なデータとして、図7に0.17mol/dm³ NaCl水溶液中におけるFe-Cr合金めっき皮膜の電流電位曲線を示す。pH4 1wt% NaCl水溶液中(曝気)におけるFe-Cr合金めっき皮膜の腐食電位は、約-575mV vs. SCEである。図8に酸化チタンを気相に設置した場合のFe-Cr合金めっき皮膜の自然電位変化を示す。酸化チタンに光を照射した場合、Fe-Cr合金めっきの電位がより卑に保たれることが確認された。より卑な電位を保っているということは腐食の抑制を示しているものと考えられる。酸化チタン電極を気相に設置した開回路系における、照射下の酸化チタンによるFe-Cr合金めっきに対する防食効果が確認できた。また、光を照射した酸化チタン電極を接続したFe-Cr合金めっきは電位の卑化がみられ、酸化チタン電極がFe-Cr合金めっき皮膜に対して何らかの作用を及ぼしているものと考えられる。

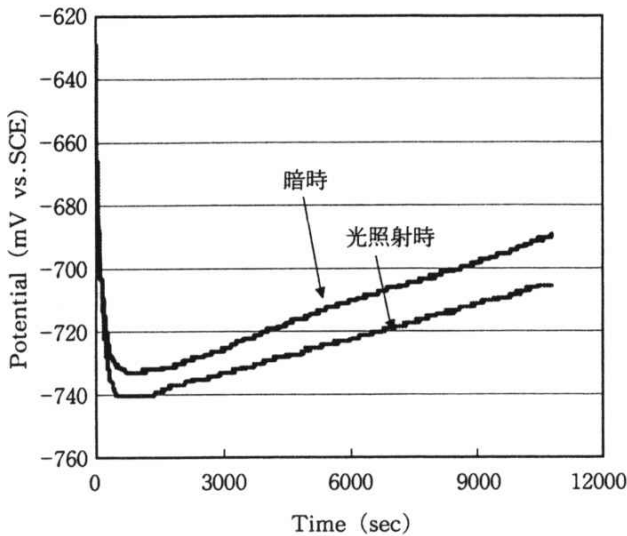


図8 耐食性試験時の電位変化
pH4, 0.17mol/dm³ NaCl水溶液、曝気

2.3 高温高湿下におけるFe-Cr合金めっき皮膜のTiO₂光触媒を用いた防食^{10,11)}

高温、高湿条件下におけるTiO₂を用いた防食の検討を行った。Fe-Cr合金めっき皮膜はブレーキディスクなど、屋外環境に暴露される環境で使用されることが予想される。この屋外暴露環境のひとつの加速試験として、高温高湿条件下における耐食性試験を行った。本節のポイントは、Fe-Cr合金めっき皮膜、酸化チタン電極共に気相中に置いていることである。高湿度の空気中ではFe-Cr合金めっき皮膜表面はごく薄い水膜に覆われていることが予想される。そう考えるとこのような系も2.2と同じ開回路系であると考えられ、光カソード防食は機能しないものと考えられる。このような高温高湿の空気中におけるTiO₂に光を照射することによる防食効果の検討を、QCM法を用いて行った。

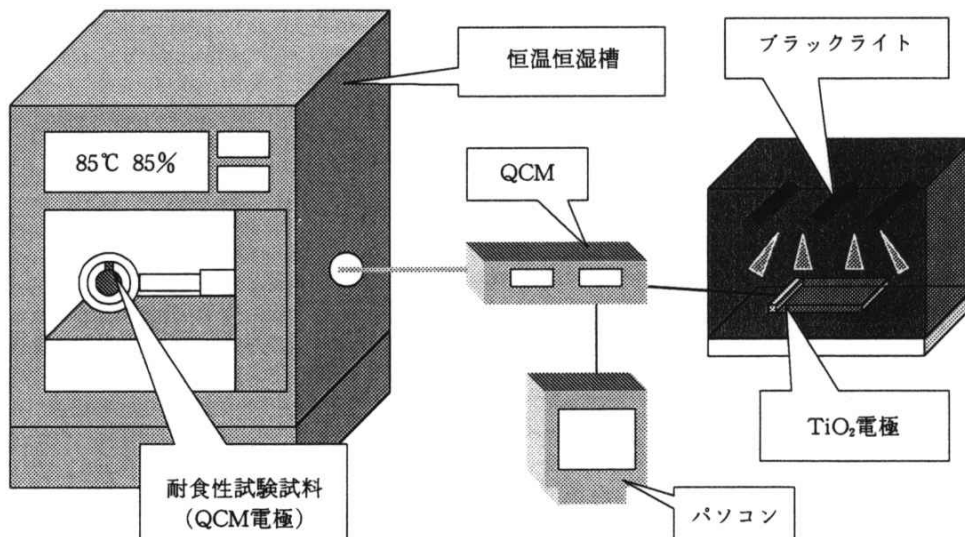


図9 高温高湿下における耐食性試験装置

QCM(Au)基板にFe-Crめっきを定電流電解法にて、電流密度25mA/cm²、240secの条件で施したものを耐食性試験試料とした。耐食性試験装置図を図9に示す。耐食性試験は、小型環境試験器(ESPEC SH-221)に耐食性試験試料を入れ、ブラックライト光を照射したTiO₂電極を接続した試料と、接続していない試料の腐食挙動を比較することにより行った。表面状態の分析はSEM、EDXにより行い、試料表面での質量変化をQCMの共振周波数変化によりモニターした。小型環境試験器内の温度、湿度条件はプログラム運転により85℃、85%に7時間保持した。また、ブランクとしてめっきを施していない、QCM(Au)基板の共振周波数変化を測定した。

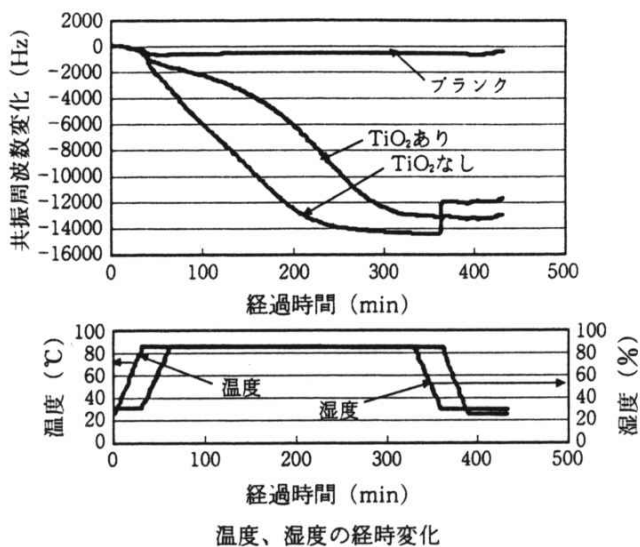
各試料の耐食性試験時における、共振周波数変化を図10に示す。共振周波数の変化は、いずれの試料でも大幅な減少が見られる。ここでの共振周波数の減少の要因は、吸湿と腐食生成物の成長の二つが考えられる。

TiO₂電極を接続した試料と接続していない試料の共振周波数変化を比較すると、TiO₂電極を接続した試料の方が共振周波数の減少が比較的少ない。耐食性試験後の表面状態の観察を行ったところ、TiO₂電極を接続した試料では一部さびていない部分が見られたが、TiO₂電極を接続していない試料ではめっき面全体にさびが発生していた。

以上の結果より、Fe-Cr合金めっきを高温高湿条件に置いた場合でも、TiO₂光触媒による、Fe-Cr合金めっきの防食効果が確認された。

3. おわりに

Fe-Cr合金めっき皮膜に対して光カソード防食を施すことによって、皮膜の劣化を抑制することができ、SEMにおいて観察される微細領域においてさえも形状の変化が見られなかった。



「TiO₂」ありはブラックライト光を照射したTiO₂を接続している。ブランクはめっきを施していないAuQCM電極を用いて測定した。

図10 耐食性試験時の共振周波数変化

これらの結果から、光カソード防食がFe-Cr合金めっき皮膜の腐食の抑制に有効な手法であることが確認できた。

また、開回路系においても、酸化チタン光触媒がFe-Cr合金めっきに対して何らかの防食作用を及ぼすことが明らかになった。そのメカニズムは従来考えられていた光カソード防食という考え方とは全く異なるものと考えられる。

光を照射した酸化チタン電極を接続することにより、Fe-Cr合金めっきの溶出量の抑制効果があることがQCMを併用した実験により明らかになった。また、光

を照射した酸化チタン電極を接続したFe-Cr合金めっき電極は電位の卑化がみられ、ここからも酸化チタンが開回路系においても被防食金属になんらかの作用を及ぼしていることが示唆された。

このように光カソード防食法が機能しない系においても、酸化チタン光触媒はFe-Cr合金めっきに対して、防食効果を及ぼすことがわかった。この機能により、より様々な環境中においても酸化チタンによる防食の効果が期待できることがわかった。

現在のところ、このような開回路系における防食効果のメカニズムを明らかにするところまでは至っていない。今後の展開に期待したい。

引用文献

- 1) 腐食コスト調査委員会; 材料と環境, 50, p.490~512 (2001)
- 2) 竹内浩士, 村澤真夫, 指宿堯嗣; 光触媒の世界, 工業調査会 (1998)
- 3) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也; 光クリーン革命, CMC (1997)
- 4) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也; 光触媒のしくみ, 日本実業出版社 (2000)
- 5) 小西知義, 辻川茂男; Zairyo-to-Kankyo, 46, p.709 (1997)
- 6) 瀬尾真浩; 表面技術, 45, p.1003 (1994)
- 7) 大和弘之, 吉原佐知雄, 白樫高史, 及川 渉, 工藤南海夫; 表面技術, 52, p.649~650 (2001)
- 8) 大和弘之, 久保田賢治, 吉原佐知雄, 白樫高史, 及川 渉, 工藤南海夫; 表面技術協会第105回講演大会要旨集, p.354~355 (2002)
- 9) 飯村 勝, 大和弘之, 吉原佐知雄, 白樫高史; 第9回シンポジウム光触媒反応最近の展開予稿集, p.172~173 (2002)
- 10) 久保田賢治, 大和弘之, 飯村 勝, 吉原佐知雄, 白樫高史, 及川 渉, 工藤南海夫; 表面技術協会第107回講演大会要旨集, p.141~142 (2003)
- 11) 久保田賢治, 大和弘之, 飯村 勝, 吉原佐知雄, 白樫高史, 及川 渉, 工藤南海夫; 第9回シンポジウム光触媒反応最近の展開予稿集, p.174~175 (2002)

受理日: 平成16年12月13日