

酸化チタン光触媒を用いた
Fe-Cr 合金めっきの光カソード防食の検討

大和弘之 吉原佐知雄 白樫高史 及川 渉 工藤南海夫

酸化チタン光触媒を用いた Fe-Cr 合金めっきの光カソード防食の検討

大和弘之*, 吉原佐知雄*, 白樫高史*, 及川 渉**, 工藤南海夫**

*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)

**日本プレーテック株式会社 (〒329-2756 栃木県那須郡西那須野町西三島 7-334)

Analysis on the Photocathodic Anti-Corrosion of Fe-Cr Alloy Plated Surface with the Aid of TiO₂ Photocatalyst

Hiroyuki YAMATO*, Sachio YOSHIHARA*, Takashi SHIRAKASHI*,
Wataru OIKAWA** and Namio KUDO**

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

**NIPPON PLATEC Co., Ltd. (7-334, Nishimishima, Nishinasuno-machi, Nasu-gun, Tochigi 329-2756)

Key Words: Photocathodic Anti-Corrosion, TiO₂ Photocatalyst, Fe-Cr Alloy Plating, QCM

1. 緒 言

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など、さまざまなものが実用化されている^{1)~3)}。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り、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^{3)~4)}。本研究においては、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⁵⁾により *in situ* 観測し定量的な評価を行った。さらに SEM, EDX などによる表面分析法を併用し、その光触媒の防食効果について検討した。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. 方 法

2.1 試料作製方法

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: 5 MHz, 表面積: 1.37 cm², MAX-TEK 社製) 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 1 Hz 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 40 g/dm³, 塩基性硫酸クロム(III) 120 g/dm³, ギ酸アンモニウム 55 g/dm³, シュウ酸アンモニウム 10 g/dm³, 塩化カリウム 54 g/dm³, 塩化アンモニウム 54 g/dm³, ホウ酸 40 g/dm³ を主成分とした電解浴 (アトテックジャパン製) 中で、対極に炭素電極 (親日化テクノカーボン製) を用いて、液温 40°C, 電流密度 25.5 mA/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 (ANELVA, SPF-430 H) を用いて、アルゴンガス流量 30 sccm, RF 出力 150 W の条件で、90 分間スパッタリングを行い作製した。

2.2 耐食性試験

耐食性試験は、腐食溶液に、1 wt% 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、酸化チタン側にのみ Xe ランプ光 (ウシオ電機製 XS-10201, 全光強度: 17.4 mW/cm²) を照射して光カソード防食の効果を評価した。さらに SEM (日立社製 S-4500), EDX (堀場製作所製 EMAX-5770 W) により、このときの表面モルフォロジー変化を観察した。

3. 結果と考察

Fe-Cr 合金めっきを施した QCM 金電極を試料として耐食試

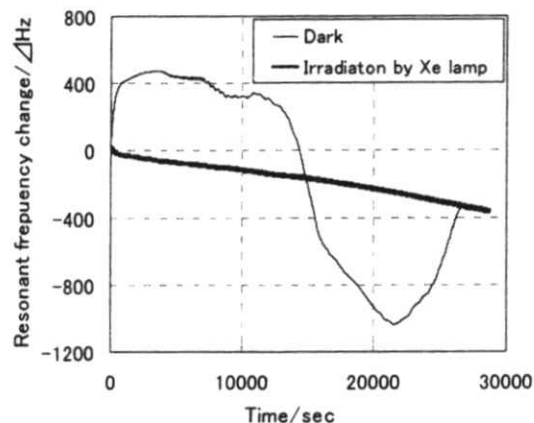


Fig. 1 Frequency shift of QCM during anti-corrosion test for Fe-Cr alloy plated surface in 1wt% NaCl aqueous solution with or without irradiation by Xe lamp.

Table 1 Concentration of each elements of the Fe-Cr alloy plated surface before or after anti-corrosion test by EDX analysis.

	content/mass%					
	O	Si	Cl	Cr	Fe	Au
Before anticorrosion test	12.61	0.00	0.00	9.57	72.10	5.72
After anti-corrosion test in dark	56.52	0.22	0.00	3.54	29.94	9.78
After anti-corrosion test with irradiation by Xe lamp	24.59	0.00	0.00	5.50	57.96	11.95

験を行った際の共振周波数変化を図1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行わない条件下、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に保持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図2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、腐食試験前のめっき皮膜の状態を保持しており、酸化物などの形成も抑制されていることがわかった。

4. 結 論

金電極上に施したFe-Cr合金めっき皮膜を1wt%食塩水中に浸漬させると、酸化物形成をともなった腐食が進行し、その後腐

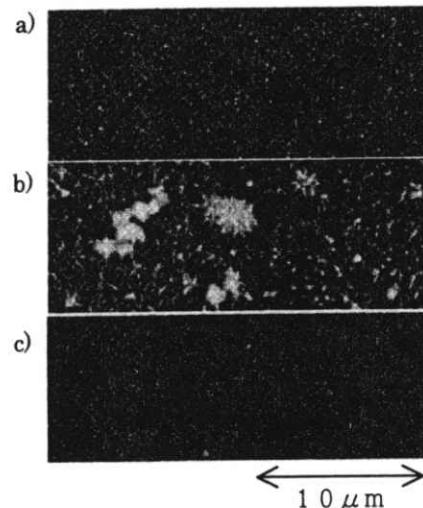


Fig. 2 SEM photographs for the surface of Fe-Cr alloy plated surface before or after anti-corrosion test.

- (a) Before anti-corrosion test.
- (b) After anti-corrosion test in dark.
- (c) After anti-corrosion test with irradiation by Xe lamp.

食皮膜の破壊によって皮膜の劣化が進行することが、QCMの測定より明らかとなった。

一方、この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。

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。

(Received June 15, 2001; Accepted July 25, 2001)

文 献

- 1) 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣; 光触媒の世界 (工業調査会, 1998)
- 2) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也; 光クリーン革命 (CMC, 1997)
- 3) 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)
- 4) 小西知義, 辻川茂男; *Zairyo-to-Kankyo*, 46, 709 (1997)
- 5) 瀬尾真浩; 表面技術, 45, 1003 (1994)