

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

無機工業化学研究室 大和弘之

1. 緒言

金属の電位を不活性態域まで卑にして腐食を防ぐカソード防食において、十分卑な光電位を持つ n 型半導体を用いることにより、非犠牲アノードとして機能する光カソード防食が行える可能性がある。一方、n 型半導体である酸化チタンは光触媒として様々な基材に担持することで脱臭、抗菌、防汚の効果が得られる為、その実用化が急速に進展している。そこで本研究においては、耐摩耗性にすぐれた Fe-Cr 合金めっきに対して光カソード防食を試み、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。さらに SEM, EDX 等による表面分析法を併用し、その光触媒的防食効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作製法

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: 5MHz、表面積: 1.37cm²、MAXTEK 社製) 上に Fe-Cr 合金めっきを施し作製した。Fe-Cr 合金めっきは、表 1 に示した組成の電解浴中で、対極に炭素電極を用いて、液温 40℃、電流密度 25.5mA/cm² で 240 秒間、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、石英ガラス基板上に RF スパッタリング装置 (ANELVA, SPF-430H) を用いて、アルゴンガス流量 30sccm, RF 出力 150W の条件で、90 分間スパッタリングを行い作製した。

表 1 めっき浴組成

硫酸第一鉄 FeSO ₄]]	40 g/dm ³
塩基性硫酸クロム []	120 g/dm ³
ギ酸アンモニウム HCOONH ₄]	55 g/dm ³
シュウ酸アンモニウム [(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄]	10 g/dm ³
塩化カリウム KCl]	54 g/dm ³
塩化アンモニウム NH ₄ Cl]	54 g/dm ³
ホウ酸 H ₃ BO ₃]	40 g/dm ³

2.2 耐食性試験

耐食性試験は、腐食溶液として、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、Xe ランプ光 (酸化チタン側のみ) の照射を行った場合と、光照射を行わなかった場合を比較することにより、光カソード防食の効果を評価した。さらに SEM, EDX 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 合金めっきの腐食反応は、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、わずかずつ共振周波数が減少する傾向を示した。この共振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ことが確認できた。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保持されていることがわかった。この表面を SEM 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。更に、これらの表面を EDX により測定した結果から、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、酸化物等の形成も抑制されていることがわかった。

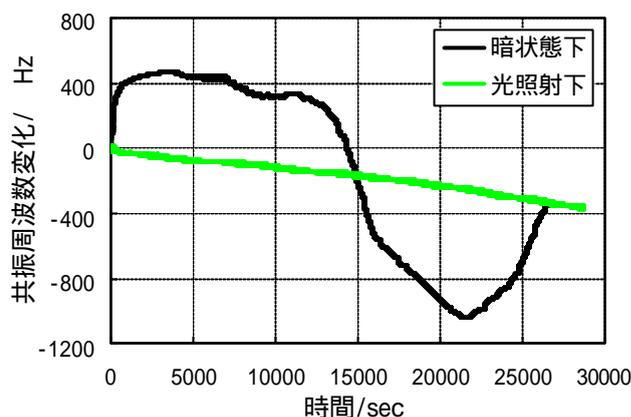


図 1 1 wt% 食塩水中における Fe Cr 合金めっきの腐食過程における共振周波数変化

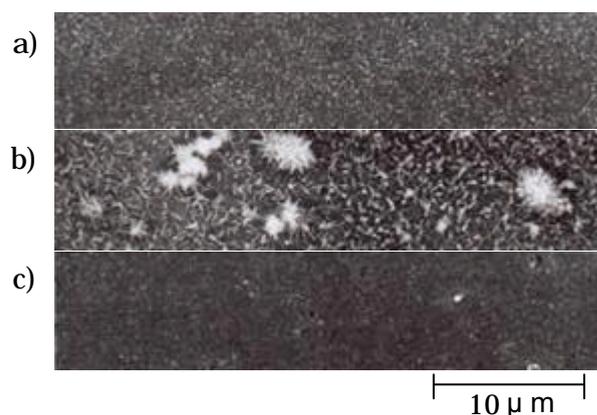


図 2 1 wt% 食塩水中の耐食性試験前後の Fe Cr 合金めっき表面 SEM 写真
a) 耐食性試験前
b) 耐食性試験後 - 暗状態下
c) 耐食性試験後 - 光照射下

4 . 結論

金電極上に施した Fe Cr 合金めっき皮膜を 1 wt% 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。