電析非晶質 Cr および非晶質 Cr 2 元合金の耐食性

降 屋 久* 田 辺 良 美*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 11 (1982), pp. 1042-1048

The Corrosion Resistance of Electrodeposited Amorphous Cr and Amorphous Binary Cr Alloys

Hisashi Furuya* and Yoshimi Tanabe*

This report describes the corrosion resistance of electrodeposited amorphous chromium and amorphous binary chromium alloys. The structure of electrodeposited chromium became crystalline or amorphous according to the condition of electrodeposition. Amorphous binary chromium alloys—Cr-W, Cr-Mo, and Cr-Fe—were obtained from the baths for amorphous chromium deposition in which W, Mo, or Fe ions were added. First, the corrosion resistance of amorphous chromium was compared with that of crystalline chromium to investigate the effect of the structure of electrodeposited chromium on the corrosion resistance. Then, the corrosion resistance of amorphous binary chromium alloys were compared with that of amorphous chromium to investigate the influence of alloying elements on the corrosion resistance. The corrosion resistance was examined by the electrochemical method. Anodic polarization curves were measured by the potentiodynamic method with the potential sweep rate of 2.0×10^{-3} V/s in 1 kmol/m³ HCl and 1 kmol/m³ H₂SO₄ in air at room temperature. The polarization curves showed that crystalline chromium was passivated only by anodic polarization, whereas amorphous chromium and binary chromium alloys were passivated spontaneously in the solutions. Accordingly, the corrosion resistance of electrodeposited chromium was improved remarkably by the structure change from a crystalline state to an amorphous state. Furthermore, the corrosion resistance of the amorphous binary chromium alloys was superior to that of amorphous chromium.

(Received June 9, 1982)

I. 緒 言

非晶質金属の耐食性については、液体急冷法によって作製された多くの金属-半金属系合金⁽¹⁾や金属-金属系合金⁽²⁾、電気めっき法によって作製された Ni-P 合金⁽³⁾などで検討が行なわれ、ある種の非晶質合金については、結晶質金属に比べ、耐食性が非常に優れていることが明らかにされている⁽⁴⁾。非晶質金属の耐食性の良否は、成分元素によって大きく異なるが、結晶質金属に比べ耐食性がすぐれている理由として次の点が上げられている。すなわち、不動態皮膜を形成する際の溶解速度が、結晶質金属より非晶質金属の方が速いため、非晶質金属では、耐食性にすぐれた成分からなる不動態皮膜をすみやかに形成することができる⁽⁵⁾。また、非晶質合金には結晶質金属のように結晶粒界や偏析、転位などの格子欠陥が存在しないため、非晶質金属表面上に形成された不動態皮膜は均一性にすぐれ、結晶質金属にみられるような局部的な腐食が起りにくくなる⁽⁵⁾などである。また最近では、ESCA による表面皮膜の検討も行なわれ⁽⁶⁾⁽⁷⁾、耐食性に及ぼす添加元素の影響や表

面皮膜の組成、表面皮膜厚さなどについて詳細に調べられるようになっている。

本研究では、電析法によって作製された非晶質 Cr 膜と結晶質 Cr 膜、非晶質 Cr 2 元合金膜の耐食性について電気化学的な測定を行ない、構造の差異に基づく耐食性の良否および耐食性に与える添加元素の影響について検討することを目的とした。単金属で作製された非晶質は、今回の電析 Cr のほかに蒸着法によって数例報告されているにすぎない。しかし、これら報告された単金属非晶質は厳密には 1 元素から形成されていない。すなわち、電析非晶質 Cr 膜を含めて、水素や酸素などの軽元素が単金属非晶質の形成に重要な役割を果たしていることが知られている⁽⁸⁾。電析 Cr 膜の場合、得られる Cr 膜の構造変化には水素が関与している⁽⁹⁾。この際電析条件や浴組成の変化によって、結晶質の Cr 膜、非晶質単相の Cr 膜あるいは非晶質相中に微結晶を含む Cr 膜が作製できること⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾から、これらの耐食性を調べることによりその構造依存性を検討することができる。また、液体急冷法などの方法では Cr 基の非晶質合金が得られていないため、その合金元素の耐食性におよ

* 東京都立大学工学部工業化学科 (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Tokyo)

ばす影響を調べることはできない。したがって本合金を用い合金元素の耐食性におよぼす機能を知ることは興味あることである。

II. 実験方法

1. 試料作製方法

各種の Cr めっき浴組成と電析条件を Table 1 に示す。めっき浴の建浴方法は前報⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾で詳述した。浴中の $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4^{2-}$ は 50 : 1 とした。 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (クエン酸ニアンモニウム) は Cr^{6+} を Cr^{3+} にするための還元剤で、その添加量を調整して、 Cr^{3+} 濃度 50%, 40%, 5% の各浴を作製した。作製される Cr めっき膜の構造は、電流密度と浴中の Cr^{3+} 濃度に影響された⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。50% Cr^{3+} 浴の場合、良好なめっき膜が得られる電流密度範囲 ($1.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$) においては Cr 膜はすべて非晶質であり、40% Cr^{3+} 浴の場合、低電流密度 ($5.0 \times 10^3 \sim 約 1.2 \times 10^4 \text{ A/m}^2$) では非晶質単相、高電流密度 ($約 1.2 \times 10^4 \sim 2.1 \times 10^4 \text{ A/m}^2$) では非晶質相中に微結晶が混在する組織となった。耐食性試験に供した試料には、50% Cr^{3+} 浴より $1.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ で得られた非晶質 Cr 膜と、40% Cr^{3+} 浴より $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ で得られた非晶質 Cr 膜、 $1.8 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ で得られた非晶質相中に微結晶を含む Cr 膜および 5% Cr^{3+} 浴より $1.0 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ で得られたクラックのない結晶質 Cr 膜を用いた。

非晶質 Cr 2 元合金については、50% Cr^{3+} 浴を基本浴とし、同様な電析条件で作製した。耐食性試験に供した試料には、Cr-7.8at%W と Cr-2.3at%Mo、Cr-2.1at%Fe の各非晶質合金膜を用いた。Cr-7.8at%W 合金膜は、50% Cr^{3+} 浴に $\text{WO}_3 : 100 \text{ kg/m}^3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 : 100 \text{ kg/m}^3$ を含有するめっき浴から電流密度 $2.1 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ で得た。Cr-2.3at%Mo 合金膜は、 $\text{MoO}_3 : 10 \text{ kg/m}^3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 : 10 \text{ kg/m}^3$ を含有するめっき浴から $2.1 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ で、また Cr-2.1at%Fe 合金膜は、 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 15 \text{ kg/m}^3$ を含有するめっき浴から $1.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ で得た。非晶質 Cr 2 元合金膜中の合金元素含有量は、めっき浴中の合金元素濃度や電流密度などによって影響されるが、ここではその詳細については省略した⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

Cr 膜と Cr-W 合金膜は希硝酸により、また Cr-Mo 合金膜はクロム酸混液、Cr-Fe 合金膜は濃硝酸によりそれぞれ

素地銅を完全に溶解し、めっき膜を剥離して耐食性試験試料とした。

2. 耐食性試験試片の形状と寸法

耐食性試験試片の形状と寸法を Fig.1 に示した。めっき膜を素地銅より剥離した後、めっき膜の素地面側にエナメルコーティングをしてアクリル板上に接着する。次に銀ペーストを用い銅線とめっき膜を接続する。さらに、接続部分を含めてエナメルコーティングによって測定面積を 20 mm^2 に設定し、耐食性試験試片とした。測定面積を設定する場合、めっき膜の割れや微小な穴などが設定面内に含まれないようにする。さもないとアノード分極曲線測定の際、これらの欠陥に基づく過剰な電流が測定され、正確な電流値が得られないことになる。

Fig.1 Size and shape of the specimen for the corrosion resistance test. (dimension in mm)

3. 耐食性試験方法

めっき膜の耐食性試験は電気化学的方法によって行なった。アノード分極曲線は、腐食溶液の入った 100 cm^3 ビーカーをセルとし、参照電極に飽和カロメル電極(SCE)を用い、ポテンショダイナミック法によって測定した。腐食液には、特級試薬および蒸留水を用いて調整した 1 kmol/m^3 (1 N) HCl と 1 kmol/m^3 (1 M) H_2SO_4 を用いた。自然腐食電位の経時変化は、腐食溶液の入った 100 cm^3 ビーカーに測定用試片を設定した後、 5 A/m^2 で 300 s (5 min) 間カソード電解を行ない、めっき膜剥離の際試料面上に生じた保

Table 1 Bath composition and operating conditions.

	CrO_3 (kg/m^3)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (kg/m^3)	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (kg/m^3)	pH	C.D. (A/m^2)	Bath temp. (K)
50% Cr^{3+} bath	200	5.3	300	8.0	1.5×10^4	333
40% Cr^{3+} bath	200	5.3	150	3.0	1.0×10^4 1.8×10^4	333
5% Cr^{3+} bath	200	5.3	4.6	0.5	1.0×10^3	293

Cathode plate : annealed Cu polycrystal plate (25 mm × 20 mm)

Anode plate : Pt plate (25 mm × 20 mm)

護皮膜を完全に破壊し測定を開始した。測定開始 5.4 ks (90 min) 後、自然腐食電位の経時変化の測定を終了し、その時点の自然腐食電位からアノード電位域へ電位走査速度 2.0×10^{-3} V/s で分極曲線を測定した。

4. 透過電顕観察

各めっき膜の構造は、透過電顕観察によって調べた。Cr 膜と Cr-W, Cr-Mo 合金膜の電顕観察用薄膜試料作製のための電解研磨液には 2%NaOH 溶液を用い、Cr-Fe 合金膜には、過塩素酸系研磨液を用いて薄膜化⁽¹¹⁾し、電顕観察に供した。

III. 実験結果と考察

1. 供試材料の透過電顕観察

本研究で耐食性試験に用いた Cr 膜の透過電顕像の一例を Photo.1 に示す。Photo.1(a)は、5%Cr³⁺ 浴より電流密度 1.0×10^3 A/m² で得られた Cr めっき膜で、このめっき膜は結晶質である。回折像は bcc Cr の N パターンを示し、明視野像中には結晶粒界が観察されることから、この Cr 膜は、数百 nm 程度の亜結晶粒からなる結晶質 Cr 膜であることがわかる。Photo.1(b), (c)は、40%Cr³⁺ 浴よりそれぞれ電流密度 1.8×10^4 A/m², 1.0×10^4 A/m² で得られた Cr めっき膜で、(b)は、非晶質相中に立方体状微結晶を含み⁽¹⁴⁾、(c)は、非晶質単相である。(b)の回折像中には、非晶質相に基づくブロードな回折リングのほかに微結晶に基づく回折ハン点が現われ、この回折ハン点を解析した結果、立方体状微結晶は bcc Cr であることがわかった。またここには他の非晶質 Cr 膜や非晶質 Cr 2 元合金膜の観察例を示さないが、これらの膜はすべて Photo.1(c) に示した透過電顕像および回折像と同様であった。

2. 構造の異なる電析 Cr 膜の耐食性

Fig.2 に、非晶質 Cr 膜(c)と非晶質相中に微結晶を含む Cr 膜(b)および結晶質 Cr 膜(a)の 1 kmol/m³ HCl 中での自然腐食電位の経時変化を示す。これらの試料は、それぞれ Photo.1 で示した 3 つの試料と同じである。結晶質 Cr 膜では、時間の変化に伴う自然腐食電位の大きな変化は認められなかった。これは、1 kmol/m³ HCl 中では結晶質 Cr 膜表面上に不動態皮膜が形成されないためで、測定を開始し数時間後にはこの試料は完全に溶解してしまった。一方、非晶質 Cr 膜と非晶質相中に微結晶を含む Cr 膜の場合には、カソード電解終了後ただちに不動態皮膜を形成し始め、自己不動態化する。その結果、自然腐食電位は時間の経過に伴い上昇し、安定な不動態皮膜を形成してほぼ一定となった。このように結晶質 Cr 膜が短時間で溶

Fig.2 The change in the corrosion potential of crystalline Cr (a), amorphous Cr with fine crystalline Cr (b), and amorphous Cr (c) in 1 kmol/m³ HCl.

Photo.1 Bright field images and electron diffraction patterns of crystalline Cr (a), amorphous Cr with fine crystalline Cr (b), and amorphous Cr (c).

解してしまうのに対し、非晶質 Cr 膜が不動態皮膜を形成し得るのは、後述するような皮膜の均一性によるだけでなく、結晶質と非晶質との構造に依存する初期溶解速度に差があるためと考えられる⁽⁶⁾。すなわち、非晶質の場合は初期溶解速度が速く均一な不動態皮膜をすみやかに形成するが、結晶質の場合には初期溶解速度が遅く、不動態皮膜を形成することができないと推察される。また、非晶質単相の Cr 膜の方が、微結晶を含む非晶質 Cr 膜に比べ自然腐食電位が高くなっているが、これは、非晶質単相の Cr 膜上に形成される不動態皮膜が均一性に優れているのに対し、非晶質相中に微結晶を含む Cr 膜上に形成された不動態皮膜中には、微結晶と非晶質相の境界で不動態皮膜に欠陥部分が生じ、そのため非晶質単相上の不動態皮膜に比べ均一性が劣るためと考えられる。

Fig. 3 に、1 kmol/m³ HCl 中で測定した前述の 3 試料のアノード分極曲線を示す。図より明らかな様に、結晶質 Cr 膜と非晶質 Cr 膜のアノード分極曲線は明らかに異なっていた。すなわち結晶質 Cr 膜の場合、活性化領域を経た後不動態化するのに対し、非晶質相中に微結晶を含む Cr 膜や非晶質単相 Cr 膜では、アノード分極曲線測定開始時にすでに自己不動態化をしているため、活性化領域が存在していなかった。なお、ここで得られた結晶質 Cr 膜のアノード分極曲線は、Sugimoto, Sawada⁽¹⁵⁾が、焼なましした純 Cr 板のアノード分極曲線を 1 kmol/m³ HCl 中で測定

Fig. 3 Anodic polarization curves of crystalline Cr (a), amorphous Cr with fine crystalline Cr (b), and amorphous Cr (c), measured in 1 kmol/m³ HCl.

した結果と同様であった。ステンレス⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾や Fe-Cr 合金⁽¹⁸⁾および Cr が添加された Fe 基非晶質合金⁽⁶⁾上に形成された不動態皮膜の組成について報告された結果から推察して、不動態領域において電析 Cr 膜上に形成されている皮膜の組成は、Cr 膜の結晶構造に関係なく $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^{(6)(16)~(18)}であると考えられる。しかし、不動態領域での電流密度を比較すると、結晶質 Cr 膜、微結晶を含む非晶質 Cr 膜、非晶質単相 Cr 膜の順で低くなっている。この実験事実は、先程自然腐食電位の経時変化のところで述べたのと同様、Cr 膜の構造によって形成される不動態皮膜の均一性に差異が生じたことに起因すると考えられる。すなわち、結晶質 Cr 膜上に形成された不動態皮膜中には、結晶粒界や高転位密度部分などの格子欠陥に起因して皮膜の不連続部分が生じ、これら欠陥部分での溶解が他のような皮膜部分に比べ激しいため、測定される電流密度は高くなる。一方、非晶質 Cr 膜上に形成された不動態皮膜中には不連続部分は存在せず、すべて一律な皮膜となるため、測定される電流密度は結晶質 Cr 膜に比べ低い値を示すと考えられる。以上の結果から、電析 Cr めっき膜の耐食性は、その構造が結晶質から非晶質に変化することによって大きく向上することが明らかとなった。

Fig. 2 で用いた 3 試料の自然腐食電位の経時変化を 1 kmol/m³ H₂SO₄ 中で測定した結果を Fig. 4 に示す。1 kmol/m³ H₂SO₄ 中での測定結果は、1 kmol/m³ HCl 中で測定した結果と同様であった。すなわち、結晶質 Cr 膜が、不動態皮膜を形成せず完全に溶解してしまうのに対し、微結晶を含む非晶質 Cr 膜や非晶質単相 Cr 膜では自己不動態化し、その自然腐食電位は時間に伴い上昇し一定となった。また一定値に達した自然腐食電位の値を 1 kmol/m³ HCl 中で測定した結果と比べると、非晶質単相 Cr 膜についてはほぼ同様な値を示し、他の 2 つの試料については、

Fig. 4 The change in the corrosion potential of crystalline Cr (a), amorphous Cr with fine crystalline Cr (b), and amorphous Cr (c) in 1 kmol/m³ H₂SO₄.

Fig. 5 Anodic polarization curves of crystalline Cr (a), amorphous Cr with fine crystalline Cr (b), and amorphous Cr (c), measured in 1 kmol/m³ H₂SO₄.

1 kmol/m³ H₂SO₄ 中で測定された値の方が高かった。

Fig. 5 に、1 kmol/m³ H₂SO₄ 中で測定した前述の 3 試料のアノード分極曲線を示す。各試料のアノード分極曲線は、1 kmol/m³ HCl 中で測定された曲線と同様であり、この結果からも Cr 膜の構造が結晶質から非晶質に変化することによって耐食性が著しく向上することが分かる。

3. 非晶質 Cr 膜および非晶質 Cr 2 元合金膜の耐食性

Fig. 6 に、50%Cr³⁺ 浴を基本浴として作製した非晶質 Cr 膜 (c) および Cr-7.8at%W (a), Cr-2.3at%Mo (b), Cr-2.1at%Fe (d) の各種非晶質 2 元合金膜の自然腐食電位の経時変化を 1 kmol/m³ HCl 中で測定した結果を示す。この場合の非晶質 Cr 膜は、40%Cr³⁺ 浴より得られた前節で述べた非晶質 Cr 膜とは異なる作製条件で得られたものであり、この非晶質 Cr 膜の自然腐食電位は 40%Cr³⁺ 浴より得られた非晶質 Cr 膜の値より高くなっている。このように、同じ非晶質状態でありながら Cr 膜の自然腐食電位に違いが現われるのは、膜中の水素吸蔵量や試料表面の粗さ⁽¹¹⁾の違いなどが影響していると思われるが、その詳細は明らかでない。測定開始 5.4 ks 後の自然腐食電位は、Cr-2.1at%Fe 合金膜の場合を除き、W や Mo が Cr 膜に合金化されることにより Cr 単独の場合より高くなった。このように、W や Mo の添加によって自然腐食電位が貴側にシフトする傾向は、Fe-xMo-13P-7C や Fe-xW-13P-7C

Fig. 6 The change in the corrosion potential of amorphous Cr-7.8at%W (a), Cr-2.3at%Mo (b), Cr (c), and Cr-2.1at%Fe (d) in 1 kmol/m³ HCl.

非晶質合金などで^{(19)~(21)}測定された結果と同様であった。一方、Cr-2.1at%Fe 合金膜の自然腐食電位は Cr 単独膜の値に比べ低くなった。この場合、電析法以外の方法で Cr 基の Cr-Fe 非晶質合金は作製されておらず、したがってその耐食性に与える Fe の影響については明らかでないため、ここで得られた結果を他と比較することはできない。ただし、液体急冷法で作製された Fe 基合金である Fe-xCr-13P-7C^{(22) (23)}を Fe-Cr 擬 2 元合金とみなして考えれば、この合金の自然腐食電位は Fe 量の増加すなわち Cr 量の減少によって卑側にシフトしている。このことから、電析 Cr-Fe 非晶質合金膜の結果も同様な傾向を示していると考えることができる。

Fig. 6 で用いた非晶質 Cr 膜および非晶質 Cr 2 元合金膜のアノード分極曲線を 1 kmol/m³ HCl 中で測定した結果を Fig. 7 に示す。W や Mo を含む非晶質 Cr 2 元合金膜のアノード分極曲線は、非晶質 Cr 膜の曲線と同様であったが、Cr-2.1at%Fe 合金膜では、不動電位領域での電流密度が他の 3 試料の値に比べ低い値となり、Cr-2.1at%Fe 合金膜が他の試料に比べ耐食性にすぐれていることを示している。W や Mo が非晶質合金に添加されることによって、非晶質合金の耐食性が向上することは知られているが^{(19) (24)}、特に耐食性に及ぼす Mo の役割については、非晶質合金^{(11) (25)}ばかりでなく Mo を含むステンレス^{(15)~(17)}の検討によって詳細に調べられている。すなわち、耐食性に寄与する Mo の機能は、Mo 自身による保護皮膜の形成や保護皮膜中への Mo の混入にあるのではなく、強力な保護皮膜の形成の助長や形成速度の増大、保護皮膜の厚さの増加などにあることがわかっている。W についてはその機能を詳細に検討した報告は見当たらないが、おそらく Mo と同様の機能を果たしていると考えられる。また、Fe の機能については、Cr 基の非晶質合金が作製されておらず、耐食性のデータがないため直接検討を進めることができないが、液体

Fig.7 Anodic polarization curves of amorphous Cr-7.8at%W (a), Cr (b), Cr-2.3at%Mo (c), and Cr-2.1at%Fe (d), measured in 1 kmol/m³ HCl.

急冷法で得た Fe 基非晶質合金の Fe-xCr-13P-7C や溶融法で得た Cr-Fe 合金, ステンレス鋼のデータを演繹して解釈すれば, 純 Cr 上に形成された皮膜より Cr-Fe 合金膜上に形成された皮膜の方が厚くなる傾向にあること⁽⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽²⁶⁾や, 溶解速度が Cr に比べ Fe の方が速いこと⁽²⁷⁾, 不動態領域において Cr-Fe 合金上に形成された皮膜の組成が $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3x-2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ である⁽⁶⁾⁽¹⁸⁾ことなどから推察して, 電析 Cr-Fe 非晶質合金膜において耐食性に与える Fe の機能は, Mo や W の役割と類似しており, 強力な保護皮膜である $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3x-2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の形成を補助する役割を果たしていると考えられる。

電析非晶質 Cr 膜や非晶質 Cr 2 元合金膜上に形成される不動態皮膜の組成は, 以上で述べた各合金元素の機能を考慮して, すべて $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3x-2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であると考えられる。ただし, 合金の場合, 皮膜中には Cr 以外に微量の合金元素が含まれていると考えられる⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽²⁵⁾⁽²⁸⁾。従って, アノード分極曲線上に現われた Cr 膜および Cr 2 元合金膜の耐食性の優劣は, 形成された皮膜の厚さや, 分極中に起こる不動態皮膜の破壊を修復する速さ⁽²²⁾などに依存するものと考えられる。すなわち, 非晶質 Cr 2 元合金膜上に形成された皮膜は非晶質 Cr 膜上に形成された皮膜に比べ厚く, また皮膜の形成速度も速く, 不動態皮膜の破壊に対する修復能力もすぐれていると考えられる。

各種非晶質膜の自然腐食電位の経時変化を 1 kmol/m³

H_2SO_4 中で測定した結果を Fig.8 に示す。1 kmol/m³ HCl 中で測定した結果と同様 Cr-2.1at%Fe 合金膜の場合を除き, Cr 膜より Cr 2 元合金膜の自然腐食電位は高くなっている。また, 1 kmol/m³ H_2SO_4 中で測定された自然腐食電位は, 1 kmol/m³ HCl 中で測定された電位より全体的に高い値を示した。

各種非晶質膜のアノード分極曲線を 1 kmol/m³ H_2SO_4 中で測定した結果を Fig.9 に示す。これらのアノード分

Fig.8 The change in the corrosion potential of amorphous Cr-2.3at%Mo (a), Cr-7.8at%W (b), Cr (c), and Cr-2.1at%Fe (d) in 1 kmol/m³ H_2SO_4 .

Fig.9 Anodic polarization curves of amorphous Cr (a), Cr-7.8at%W (b), Cr-2.3at%Mo, and Cr-2.1at%Fe, measured in 1 kmol/m³ H_2SO_4 .

極曲線は、合金化による耐食性向上効果をよく示している。すなわち、Cr に W, Mo, Fe を合金化することにより、不動態皮膜形成時の電流密度は順次低い値となった。このような合金化による耐食性の向上は、 $1\text{ kmol/m}^3\text{ HCl}$ 中での測定結果において考察した理由に基づくものと考えられる。また、これら合金膜中に含まれる合金量は、W, Mo, Fe の順で低く、かつ不動態領域での電流密度もこの順で低くなっていることから、電析非晶質 Cr 2 元合金膜の耐食性向上に与える合金元素の寄与は、W, Mo, Fe の順で大きくなることがわかった。さらに、個々の合金元素の機能を詳細に調べるためには、合金元素濃度の異なる非晶質合金膜の耐食性を検討する必要があるが、これについては今後の検討課題としたい。

IV. ま と め

電析非晶質 Cr 膜および非晶質 Cr 2 元合金膜の耐食性を電気化学的方法で検討し、以下の結果を得た。

(1) $1\text{ kmol/m}^3\text{ HCl}$ 中および $1\text{ kmol/m}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ 中では、結晶質 Cr 膜がアノード分極によって不動態化するのに対し、微結晶を含む非晶質 Cr 膜や非晶質単相 Cr 膜は自己不動態化した。これは、電析 Cr 膜の構造の相違に起因し Cr 膜の初期溶解速度に差異が生じるためと考えられる。

(2) 不動態領域での電流密度は、非晶質 Cr 膜より結晶質 Cr 膜が高く、Cr 膜の構造の違いによって形成された不動態皮膜の均一性に差異があることを示唆した。

(3) 各種非晶質 Cr 2 元合金膜は、 $1\text{ kmol/m}^3\text{ HCl}$ 中および $1\text{ kmol/m}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ 中ですべて自己不動態化した。そして、 $1\text{ kmol/m}^3\text{ HCl}$ 中での Cr-W 合金の場合を除き、W, Mo, Fe の添加により非晶質 Cr 2 元合金膜の耐食性は明らかに向上した。これは、W, Mo, Fe などの添加元素が、 $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3x-2}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ と予想される不動態皮膜の形成やその厚さ増加を促進増大させる機能を有するためと考えられる。また、耐食性向上に寄与する順序は、W, Mo, Fe の順に高くなった。

終わりに、本研究において、分極曲線測定の便宜をはかっていただいた東京都立大学工業化学科 森 健実氏に感謝致します。また、本研究は文部省科学研究費補助金特別研究によって行なったものであり、深く感謝致します。

文 献

- (1) たとえば、K.Hashimoto, K.Asami and T. Masumoto : Corros. Sci., **19**(1979), 857.

- (2) M.Naka, K.Hashimoto and T.Masumoto : J. Non-Crystalline Solids, **30**(1978), 29.
(3) 増井寛二 : 金属表面技術, **32**(1981), 626.
(4) たとえば、K.Hashimoto, M.Naka, K.Asami and T.Masumoto : Boshoku Gijutsu, **27**(1978), 279.
(5) K.Hashimoto, K.Osada, T.Masumoto and S. Shimodaira : Corros. Sci., **16**(1976), 71.
(6) K.Asami, K.Hashimoto, T.Masumoto and S. Shimodaira : Corros. Sci., **16**(1976), 909.
(7) K.Asami, K.Hashimoto and S.Shimodaira : Corros. Sci., **17**(1977), 713.
(8) N.Yoshida and F.E.Fujita : J.Phys. F.Metal Phys., **2**(1972), 1009.
(9) 田辺良美, 降屋 久, 渡辺 徹 : アモルファス材料物性昭和 56 年度研究成果報告書, (1982・3), 69.
(10) H.Furuya, N.Hasegawa, T.Watanabe and Y. Tanabe : Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, (1981), 93.
(11) 降屋 久, 見崎吉成, 田辺良美 : 金属表面技術, **32**(1981), 631.
(12) 降屋 久, 田辺良美, 渡辺 徹 : 金属表面技術協会第 63 回学術講演大会要旨集, (1981・3), 36.
(13) 降屋 久, 篠原 悟, 田辺良美 : 金属表面技術協会第 65 回学術講演大会要旨集, (1982・3), 14.
(14) 降屋 久, 長谷川直也, 見崎吉成, 田辺良美 : 金属表面技術, **32**(1981), 637.
(15) K.Sugimoto and Y.Sawada : Corros. Sci., **17**(1977), 425.
(16) K.Hashimoto, K.Asami and K.Teramoto : Corros. Sci., **19**(1979), 3.
(17) K.Hashimoto and K.Asami : Corros.Sci., **19**(1979), 251.
(18) K.Asami, K.Hashimoto and S.Shimodaira : Corros. Sci., **18**(1978), 151.
(19) M.Naka, K.Hashimoto and T.Masumoto : J. Non-Crystalline Solids, **29**(1978), 61.
(20) M.Naka, K.Hashimoto, A.Inoue and T. Masumoto : J.Non-Crystalline Solids, **31**(1979), 347.
(21) M.Naka, K.Hashimoto and T.Masumoto : J.Non-Crystalline Solids, **34**(1979), 257.
(22) 奈賀正明, 橋本功二, 増本 健 : 日本金属学会誌, **38**(1974), 835.
(23) M.Naka, K.Hashimoto and T.Masumoto : Corrosion, **32**(1976), 146.
(24) M.Naka, K.Hashimoto and T.Masumoto : J. Non-Crystalline Solids, **31**(1979), 355.
(25) K.Hashimoto, M.Naka, K.Asami and T. Masumoto : Corros. Sci., **19**(1979), 165.
(26) I.Olefjord and H.Fischmeister : Corros. Sci., **15**(1975), 697.
(27) G.Okamoto and T.Shibata : Corros.Sci., **10**(1970), 371.
(28) K.Hashimoto, M.Kasaya, K.Asami and T. Masumoto : Boshoku Gijutsu, **26**(1977), 445.