研 究 論 文

電析 Cr-Mo 合金皮膜の結晶構造と耐食性

趙 灵 源*, 姚 素 薇**, 小若 正倫***

Effect of Crystal Structure on the Corrosion Resistance of Electrodeposited Cr-Mo Alloys

Lingyuan ZHAO*, Suwei YAO** and Masamichi KOWAKA***

An investigation of electrodeposited chromium-molybdenum alloy films was undertaken to determine the effect of crystal structure on corrosion behavior. X-ray (Cu-K α) analysis was employed to investigate the crystal structure. Anodic polarization curves and immersion tests in 5 % sulfuric acid solution at 30 and 60 °C were performed, and pitting potentials in 3 % sodium chloride solution at 30 °C were observed.

It was found that films with excellent corrosion resistant were formed by electrolysis at bath temperatures at 30 and 70 °C and cathode current densities of 20~100 A/dm² in solutions containing molybdate. Films deposited at a bath temperature at 50 °C and suitable cathode current density were bright, but had poor corrosion resistance and dissolved out in a few minutes in 5 % sulfuric acid solution at 60 °C. It was shown that in this type of crystal structure the well-oriented Cr {222} face was parallel to the substrate. However, corrosion of this type of film can be improved by passivation treatment in water containing oxygen or in nitric acid solution.

Key Words : Electrodeposition, Cr-Mo Alloy, Corrosion, Crystal Structure

1. 緒 言

電析合金に関する研究は古くから行われてきたが種々の困難さのためそれらの実用化は極めて限定されている。合金めっきに関する研究のうち Cr-Mo 合金についての研究は比較的少なく、すでに報告されているものとしては高硬度、高耐摩耗性に関するものと^{1),2)}、Mo を 1.4 wt % 含んだ電着膜³⁾と非晶質化による耐食性に関するものがある⁴⁾。

本研究は、電析法による Cr-Mo 合金皮膜の作製条件を検討し、電着膜の構造と耐食性の関係を明らかにする目的で行ったものである。

2. 実 験 方 法

実験に用いた電解浴組成はサージェント浴を基本とし CrO₃=300 g/L, H₂SO₄=3 g/L, Na₂MoO₄・2 H₂O=75~213 g/L とし、Cr³⁺ を 2 g/L に保つようにシュウ酸を

5.2 g/L 添加した。試薬はすべて市販の特級を使用し、イオン交換水に溶解した。電解槽 (1 dm³) は恒温槽中に設置され、浴の温度は 30, 40, 50, 60 および 70 ± 2 °C の各温度で電解した。素地は銅板 (30 × 34 × 0.3 mm) で、陽極は白金被覆チタン網 (35 × 85 mm) を用いた。しかし、腐食試験および電気化学的測定用としては、素地材料として SUS 304 あるいは SUS 316 ステンレス鋼を用いた。陰極電流密度は 20~300 A/dm²、電解時間は 20~120 分の各電流密度、各時間で行い、電解中は液のかくはんを行った。素地は脱脂酸洗し、その後電析した。

電着膜の表面および断面を光学顕微鏡にて観察し、さらに X 線回折法により結晶構造を判定した。電着膜中の Cr および Mo 含有量は原子吸光法によって測定し、その分布状態は EPMA 法により調べた。硬さについては微小硬度計により測定した。内部応力はスパイラル鍍金応力計 (株式会社鍍金試験器製) にて測定した。

浸せき腐食試験では電着膜を 30 および 60 °C の 5 % 硫酸中に 100~120 時間浸せきし、その腐食減量を測定した。また、同一条件下で北斗電工製自動分極測定装置 HZ-1 A を用い、高純度窒素ガスを溶液中に導入して脱気後電着膜のアノード分極曲線を求めた。電位の走査速度は 1 mV/s である。孔食電位は 30 °C の 3 % 食塩水中に

* 現在 中国科学院上海冶金研究所
Shanghai Institute of Metallurgy, Shanghai.

** 現在 中国天津大学応用化学系
Dept. of Applied Chemistry, Tenjin Univ.

*** 上村工業株式会社中央研究所 (〒573 大阪府枚方市出口1-5-1)
Central Research Laboratory, C. Uyemura & Co., Ltd. (5-1, Deguchi 1-chome, Hirakata-shi, Osaka 573)

Fig. 1 Effect of electrodeposition on the crystal structure of Cr-Mo alloy films obtained by the bath temperature of 30~70°C and the current density of 30 A/dm² by using X-ray diffraction method. (a, b, c are 70, 50, and 30°C, respectively)

て測定した。ただし、JISG 0577-1981 に準拠して電流密度 100 μ A/cm² の電位を孔食電位とした。

3. 実験結果と考察

3.1 電着膜の構造

X線回折法により皮膜構造を調べた結果を図1に示す。図中(b)は浴温度50°C、陰極電流密度 30 A/dm² にて電析した皮膜で、Cr {110} 面に相当する位置にピークが現れておらず、Cr {222} 面に相当する位置に極めて高いピークが生じている。このことは、電着膜は{222}面が素地に平行で、その配向性が極めて強い構造であることを意味する。(c)は低温浴(30°C)にて電析した皮膜のX線回折図形で、特定の強い配向性が無く、ASTM データカードとはほぼ同一の結晶図形を示す。高温浴(70°C)における電着膜も(a)に示すように、(c)と同様に特定の強い配向性がない。中間温度浴(40および60°C)において電析した皮膜の回折図形は省略したが、(b)と同様になお Cr {222} 配向性の強い構造をとった。しかし、40および60°Cで電析する場合は、わずかの電析条件の変化によって皮膜構造が変化しやすく、特定の配向性を示さず、低温浴で得られる皮膜(c)と同様の構造を示す場合があった。

図2は浴中 Mo 塩が 75 g/L の浴より電析した Cr-Mo 合金皮膜の結晶配向性におよぼす浴温度および陰極電流密度の影響を示す。その結果は上述と同様に、結晶配向性は電析浴温度および陰極電流密度依存性が大きい。すなわち、図中A領域においては、Cr {222} 配向性が極めて強いが、高電流密度がB領域になると、Cr {222} ピーク高さは低下し、ブロードな形状になり、結晶粒の微細化が認められる。C領域では特定の強い配向性がなく、D領域ではそれらの中間的な関係が示される。浴中

Fig. 2 Effect of temperatures and cathode current densities of the bath containing molybdate of 75 g/L on the crystal structure of electrodeposited Cr-Mo alloys.

Fig. 3 Change in Cr(222) peak height of X-ray diffraction pattern of electrodeposited Cr-Mo alloys obtained from a bath containing molybdate of 75 g/L.

の Mo 塩量を 213 g/L まで増加してもこの傾向は変わらないが、Cr {222} の配向性を示す浴温度範囲は狭くなり、最終的には50°Cに限定されるようになる。電流密度の小さいめっき条件で得られる電着膜は Cr {222} の配向性が強い傾向が認められる。

図3は種々の電析条件で作製した電着膜のX線回折における Cr {222} ピークの高さの変化を示す。浴温度30および70°Cで電析した皮膜では Cr {222} に相当するピークは現れないが、浴温度50°Cにおける電着膜は、低電

(a)

(b)

Fig. 4 Microphotographs of electrodeposited Cr-Mo alloys obtained from a bath containing molybdate of 75 g/L.

流密度では高いピークが現れ, Cr {222} 配向性が最も強くなる。しかし, 電流密度の増大とともにX線回折ピークの高さは低下し, かつブロードになる。このことは結晶の微細化によるものである。

3.2 電着膜の表面状態

図4 a, b はCr-Mo 合金皮膜の光学顕微鏡による観察結果を示す。電着膜の表面状態は浴温度および陰極電流密度に依存するが, 45~55℃の範囲では極めて優れた金属光沢を示し, 高温浴および低温浴での電着膜は白梨地である。電着膜の表面および断面のクラックの状況を調べた結果, 45~55℃の範囲での電着膜には, 表面および断面にクラックが見られるが, 高温浴および低温浴での電着膜には, いずれもクラックが見られない。

3.3 電着膜の組成

図5 に電着膜の断面のEPMA法による組成分析の結果を示す。浴中Mo 塩の量は125 g/L で, 陰極電流密度は50 A/dm², 浴温度60℃の場合の電着膜中のCr およびMo の分布状態である。いずれの金属も厚さ方向に均一に分布していることが分かる。

Fig. 5 EPMA analysis of electrodeposited Cr-Mo alloys.

図6 は電着膜中Mo 含有量におよぼす浴中Mo 塩量の影響を示す。浴中Mo 塩量の増加とともに電着膜中のMo 含有量は増加するが, 最大値を経た後に逆に減

Fig. 6 Relationship between the amount of molybdate in the bath and that of molybdenum in the electrodeposited alloy films.

少する傾向がある。図中の点線は、組成参照線であり、この線上では浴中金属イオン組成と析出合金組成が等しくなることを意味する。電着膜中の Mo 含有量はこの線の下に位置し、低濃度側にある。浴中 Mo 濃度比の増加とともに電着合金中の Mo 含有量は増加するが、皮膜中の Mo 濃度は浴中 Mo 濃度比よりもいずれの条件でも低くなっている。このことは、Cr は Mo よりも貴な金属であるためと考えられる。電着膜中の Mo 含有量は電解浴温度に依存し、浴温度 50℃において電析した皮膜中の Mo 含有量は 40 および 60℃の浴温度において電析した皮膜よりも少なく、かつ、この傾向は浴中の Mo 量が多くても同様である。

3.4 陰極電流効率

陰極電流効率におよぼす浴温度および電流密度の影響を調べた結果、Cr の電流効率は浴温度 30℃では約 30%で、浴温度の上昇とともに低下し、70℃では 5%にまで低下する。同様に Mo の電流効率は約 0.7 から 0.1%まで低下する。Cr の陰極電流効率は実験の範囲では電流密度の増加とともにわずかに増加する傾向がある。

3.5 電着膜の加熱による結晶構造の変化

浴温度 50℃で電析した皮膜は Cr {222} 面が多結晶銅板素地面に平行な配向性の強い結晶構造をとることは図 1 に示した通りである。この皮膜を真空中で加熱した後の X 線回折結果によれば 700℃までの加熱では構造の変化は全く認められない。即ち Cr {222} の配向は極めて安定な構造であることが分かる。

3.6 電着膜の硬さと内部応力

電着膜の硬さは極めて高く、表 1 に微小硬度計による測定結果を示す。硬さは浴中の Mo 量および浴温度に依存するが、低温で、高濃度浴から得られた皮膜ほど高い硬さを示す。その値は約 1000~1500 VHN である。

Table 1 Effect of bath temperatures on the microhardness of electrodeposited alloys.

Molybdate (g/L) in bath	VHN (100g)	
	75	170
Bath temperature (°C)		
30	1228	1431
40	1055	1286
50	971	844
60	774	685

Current density: 30A/dm²

このように高い硬さを示すことがこの電着膜が耐摩耗性皮膜として使用されている理由でもある。電析条件と電着膜の内部応力の関係を調べたが、浴温度 30 および 40℃における電着膜は膜厚の増加とともに内部応力は低下するが、50℃における電着膜は逆に内部応力は増加した。

3.7 電着 Cr-Mo 合金の耐食性

図 7 に電着膜の 60℃の 5%硫酸溶液における浸せき試験結果を示す。電析浴温度が 40, 50 および 60℃における電着膜は硫酸に浸せきすれば短時間で溶失し、素地のステンレス鋼板が露出する。このことは、主として、Cr {222} 面が素地に平行に並んだ、配向性の強い皮膜で (図 2 A 領域)、原子密度も粗であるため、極めて耐食性に乏しい皮膜であると考えられる。高電流密度における電着膜 (B 領域) は微細な結晶粒となるが耐食性に乏しい。表 2 は 40℃の 10% FeCl₃・6H₂O 溶液における浸せき試験の結果である。中間の電析浴温度にて得られた皮膜は耐食性に乏しいが、低温および高温にて得られた皮膜は優れた耐食性を示す。このことは、硫酸中における腐食試験の結果と同様な傾向である。電析浴中の Mo 塩量が多い浴から得られた電着膜の場合も同様の結果が得られた。

クロムを含む合金は、一般に優れた耐食性を示すことが多くの研究の結果明らかにされている。そして、それ

Fig. 7 Effect of bath temperatures of electrodeposited Cr-Mo alloys on the corrosion rate in 5% sulfuric acid solution at 60°C for 120 hours.

Table 2 Effect of bath temperatures on the corrosion rate of electrodeposited Cr-Mo alloys in 10 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution at 40 °C for 24 hours.

Current density (A/dm^2)	30	50
(g/m ² h)		
Bath temperature (°C)		
30	1.84	1.88
40	6.59	5.50
50	4.78	5.84
60	2.31	2.43
70	1.14	1.51

は腐食環境で水和オキシ水酸化クロムより成る不動態皮膜の生成によるとされている⁵⁾。そして、X線光電子分光法によって皮膜中にCrが濃縮していることが確認されている。MoはCrと共存するとき耐食性改善に著しく貢献する。Moの作用としては不明な点が多く、皮膜中に存在するとは必ずしも認められていなかったが、その作用としては、皮膜中にCrの濃縮を促進することによって耐食性を向上していると考えられるようになった^{6),7)}。

なお、このような耐食性に関与した電着膜の構造と組成の詳細については今後の研究に待たねばならない。

3.8 電着膜のアノード分極曲線

通常電着膜にはピンホールやクラックが存在し素地の一部が露出し、ガルバニ電池作用のためアノード分極曲線が不正確になる危険性がある。そのため実験に先立ち、5 %硫酸中における種々の素地金属 (Cu, Pt, SUS 304, 316) の陽分極曲線を求めるとともに、これら素地上での電着膜のアノード分極曲線を求めた。その結果、ステンレス鋼上での電着膜のアノード分極曲線は素地の影響が小さいことを確認した。したがって、電着膜の電気化学的測定用には素地として SUS 316 ステンレス鋼を用いた。

図8は電着Cr-Mo合金皮膜の30°Cの5 %硫酸溶液におけるアノード分極曲線を示す。この電着膜は電析浴中のMo塩の濃度が75 g/Lで、陰極電流密度は50 A/dm^2 で得られたものである。不動態化電流密度は電析浴温度が40, 50および60°Cにて析出した皮膜では高く、30および70°Cにて析出した皮膜では低くなる。また、不動態保持電流密度も同様に低下している。これらの結果は浸せき試験結果とよい対応をしている。

図9は更に厳しい環境として、60°Cの5 %硫酸溶液中におけるアノード分極曲線を示す。しかし、浴温度40, 50および60°Cで陰極電流密度30 A/dm^2 で電着した皮膜は硫酸溶液に浸せきすれば瞬時に溶失するため(図7)本実験の場合試料を前もって不動態化処理をした後に測定した。図9ではいずれも、安定な不動態化領域のアノード分極曲線を示す。さらに本実験では、浴中Mo塩の濃度を変えた浴から得られた電着膜についても実験したが、以上の結果と同様の傾向を示した。

Fig. 8 Anodic polarization curves of various electrodeposited Cr-Mo alloys obtained from a bath containing molybdate of 75 g/L and cathode current density of 50 A/dm^2 , in 5 % H_2SO_4 at 30 °C. Sweep rate : 1 mV/s.

Fig. 9 Anodic polarization curves of various electrodeposited Cr-Mo alloys obtained from a bath containing molybdate of 75 g/L and current density of 30 A/dm^2 , in 5 % H_2SO_4 at 60 °C. Sweep rate : 1 mV/s.

3.9 電着Cr-Mo合金皮膜の孔食電位

図10は電析浴中のMo塩濃度が75 g/Lの浴より電析した皮膜の30°Cの3 % NaCl 溶液における孔食電位を示す。実験では素地として銅板を用いた。電析浴温度が40および50°Cにて得られた皮膜の孔食電位は卑で、30および70°Cにて電析した皮膜の孔食電位は貴であり、耐食性

Fig.10 Pitting potential of electrodeposited Cr-Mo alloys in 3 % NaCl solution at 30 °C.

の良否の境界に位置している浴温度60℃で得られた皮膜の孔食電位はその中間にある。この結果は図7の浸せき試験結果とよい対応をしている。しかし、電着時の陰極電流密度の影響はあまり認められない。以上の電析浴中のMo塩の濃度の増加による皮膜の耐孔食性の変化は、前述の3.7の浸せき試験の結果と同様の傾向を示した。

3.10 電着膜の不働態化処理

特定の電析条件、例えば浴温度50℃、陰極電流密度50 A/dm²で作製したCr-Mo合金皮膜は60℃の5%硫酸溶液中にて瞬時に溶失する。この皮膜は既に述べたようにCr{222}面の結晶配向性が強い。この状態の電着膜を溶存酸素を含んだ水、あるいは10~50%硝酸溶液に数分間浸せきし、不働態化処理を行えば、耐食性が向上し、上記の硫酸溶液中で100時間の浸せき試験に耐えられるようになる。表3にそれらの結果を示す。浴温度30℃で電析した皮膜は、電着したままの状態でも十分な耐食性を示すが、浴温度50℃で電析した皮膜(図2A領域)は不働態化処理をして初めて耐食性を示すようになる。

4. 結 言

電析によるCr-Mo合金皮膜の結晶構造と耐食性につ

Table 3 Corrosion rate of electrodeposited alloys after passivation treatment in 5 % sulfuric acid solution at 60 °C.

Bath temperature (°C)	(g/m²h)		
	30	50	
Passivation treatment*	No	Water containing O ₂	10% HNO ₃
Current density (A/dm²)			
10	0.232	0.362	
20	0.275	0.318	0.281
30	0.193	0.413	0.596
50	0.107	0.512	0.662
70		0.517	
100		0.571	0.118

* Passivation treatment

Water containing O₂: immersion for 1min

10% HNO₃: immersion for 1min

いて研究し次の結論を得た。

1) 電析 Cr-Mo 合金皮膜は、浴中の Mo 塩の濃度が 75 g/L の場合、浴温度65℃以上もしくは35℃以下で得られる電着膜は特異な配向性は無いが、35~65℃の浴温で得られる皮膜は強い{222}配向を示す。ただし電流密度が60 A/dm²以上では結晶が微細化し、配向性が明確でなくなる。結晶配向性が強いものは熱処理を行っても変化しなかった。{222}配向を示す電着膜は耐食性が乏しい傾向があった。

2) 電着 Cr-Mo 合金皮膜は45~55℃で得られたものは優れた金属光沢を示すが、表面及び断面にクラックが生じる。その他の浴温で得られた皮膜は白梨地であるが、クラックはない。

3) 電着 Cr-Mo 合金皮膜は、浴温度60℃では、皮膜中の Mo 量は浴中の Mo 量の増加とともに増加するが、浴温40および50℃のものは浴中の Mo 量が多すぎるとむしろ減少する。皮膜中の最大 Mo 量は4 wt %であった。

4) 電着 Cr-Mo 合金皮膜の硬さは浴中の Mo 量及び浴温度に依存し、低温及び高濃度浴から得られたものほど高い値を示した。

5) 浴温度30℃及び40℃において得られた電着膜は膜厚の増加とともに内部応力は低下するが、50℃におけるものは逆に高くなる。

6) 60℃、5%硫酸溶液での浸せき試験、及び40℃FeCl₃・6H₂O溶液での浸せき試験では、40~50℃の浴から得られたものは耐食性に乏しい。しかし、低温浴及び高温浴から得られたものは優れた耐食性を示した。また、孔食電位の測定結果も同様の傾向を示した。

7) 耐食性の低い配向性の強い電着 Cr-Mo 合金皮膜は10~50%硝酸溶液に数分浸せきし、不働態化処理を行うと高い耐食性を示すようになる。

8) Cr めっきはクラックが発生する欠点があるが、少量の Mo を添加することにより、クラックフリーの皮膜を得ることができる。

(1988-4-1 受理)

文 献

- 1) 青谷 薫, 西本瑞雄; 金属表面技術, **21**, 356 (1970)
- 2) B. Shenoi and K. Indira; *Metal Finishing*, **63**, 56, 94 (1965)
- 3) M.A. Shluger, Yu.V. Pozdeeva and L.D. Tok; *Zashchita Metallov*, **17**, 468 (1981)
- 4) 降屋 久, 田辺良美; 日本金属学会誌, **46**, 1042 (1982)
- 5) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira; *Corr. Sci.*, **18**, 151 (1978)
- 6) A. Yaniv, J.B. Lumsden and R.W. Stahle; *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 490 (1977)
- 7) K. Hashimoto, M. Naka, K. Asami and T. Masumoto; *Corr. Sci.*, **19**, 165 (1979)