

日新製鋼 市川研究所 ○内田和子 出口武典

1. 緒言

クロメート処理は耐食性を向上させる処理として広く実施されているが、その耐食性向上の機構について調べられている例は少ない¹⁾。先に、クロメート処理の基本的な一連の反応とされる、被処理金属の溶解、Cr⁶⁺の還元、界面pHの上昇、pH上昇にともなうCr³⁺などの沈澱のうち、最後の沈澱反応について調べ、Cr³⁺とZn²⁺とが共存することにより、沈澱反応が生じやすくなること、またCr⁶⁺もCr³⁺-Zn²⁺と共存することにより、その沈澱率が増加することを報告した^{2),3)}。今回、このようにして生成されるクロメート皮膜の耐食性向上に寄与する機構について、分極挙動から検討した。

2. 実験方法

溶融亜鉛めっき鋼板(60g/m²)の無処理材、クロメート処理材、あるいは合成沈澱物を塗布したものを供試材とし、3.5%NaCl溶液中(大気開放、脱気)あるいは、Na₂Cr₂O₇·2H₂Oを添加したNaCl溶液中(大気開放)で電位走査法(S.R.1000sec/V)により分極させ、その挙動を調べた。

3. 実験結果と考察

- 1) 無処理材(大気開放、脱気)とクロメート処理材の測定結果から、浸漬電位に差はないが、クロメート処理により酸素還元反応が抑制され、アノード反応もわずかに抑制されることがわかる(Fig.1)。
- 2) Cr⁶⁺を吸着した水和酸化クロムには酸素還元反応の抑制が認められるが、Cr³⁺のみから合成した水和酸化クロムには認められない(Fig.2)。
- 3) Cr⁶⁺添加食塩溶液中での無処理材の分極挙動は、クロメート処理材のCr⁶⁺無添加食塩溶液中での分極挙動と類似している。また、熱水可溶分(主としてFree Cr⁶⁺)を除去した後もクロメート処理材は、無処理材(脱気)より浸漬電位は数10mV貴であるが、分極挙動は良く類似し、カソード反応が抑制されている。

耐食性向上に対するクロメート皮膜の作用としては、熱水可溶性Cr⁶⁺による酸素還元反応の抑制のみならず、Cr⁶⁺つまりCr₂O₇²⁻が吸着したCr³⁺やZn²⁺からの水和酸化物による同様な抑制があげられる。後者の抑制機構としては、Cr₂O₇²⁻が吸着するため水和酸化物層が負に帯電し、 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ のOH⁻イオンの輸送を低くし、透過を押えているものと推定される。水和酸化物はCr₂O₇²⁻の担体として、また、緻密で欠陥のない皮膜を形成する上で重要な役割を担っていると考えられる。

参考文献 1) 余村, 高野, 安谷屋, 原, 鉄と鋼 70, S1127(1984)

2) 内田, 出口, 片山, 鉄と鋼 70, S1072(1984)

3) 内田, 渡辺, 出口, 鉄と鋼 71, S1270(1985)

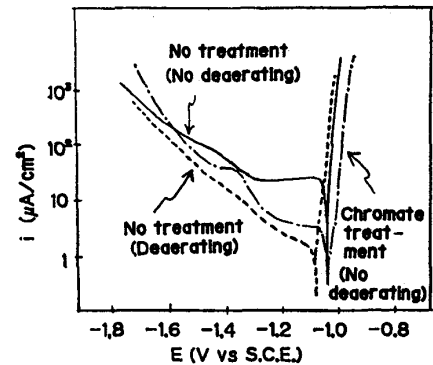


Fig.1 Polarization curves of no treated and chromate treated samples

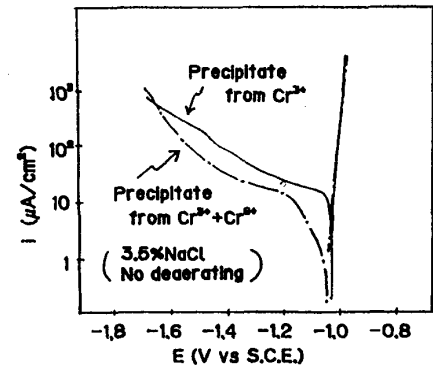


Fig.2 Polarization curves of synthetic precipitate coated samples

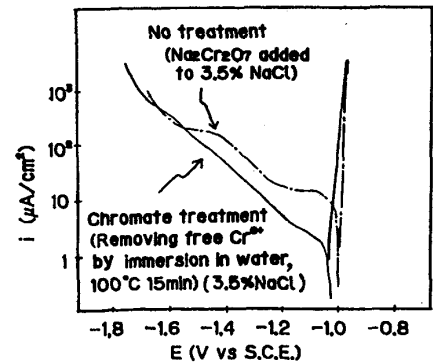


Fig.3 Effects of adding Cr⁶⁺ to NaCl and removing free Cr⁶⁺ from chromate treated sample