

# 希土類元素による鋳鉄の表面処理

樋尾勝也\*, 柴田周治\*, 丸林良嗣\*\*

## Surface treatment of Cast Iron by Rare Earth Element

Katsuya HIO, Shuji SHIBATA and Ryoji MARUBAYASHI

### 1. はじめに

金属材料の耐食性を向上させる表面処理手法として、クロメート処理が一般に利用されてきたが、処理液に発がん性を有する6価クロムを含んでいるため、その代替処理技術が求められている。したがって、現在では6価クロムを使用せず、3価クロムを用いたクロメート処理に移行している。しかしながら、耐食性、色調などの面で6価クロメートに比べて要求される性能が得られておらず、将来的にはクロムフリーの処理方法にシフトしていくと考えられている。

鉄鋼の分野においては、既存のクロメート処理に置き換わる表面処理手法として、希土類化合物を鋼材表面に析出させ、その耐食性を向上させる試みがなされている<sup>1-3)</sup>が実用化には達していない。

本研究においては、クロメート処理におけるクロムイオンと同様に水溶液中で安定な沈殿物を形成しやすい物質として、無害である希土類イオンに注目をした。そこで、鋳鉄表面に電気化学的に希土類化合物を析出させ、安定した希土類保護層を生成させることによって、耐食性の向上について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 定電位電解

表面処理を施す鋳鉄には、球状黒鉛鋳鉄を使用

した。縦 60mm×横 25mm、厚さ 7mm のサイズの板材を使用し、縦方向上部から 5mm の中央に  $\phi$  3mm 電極棒用の孔を開けた。エメリー紙にて # 1200 まで研磨し、定電位電解用の供試材とした。

表面処理を行う希土類元素には、比較的安価であり、毒性のないセリウム (Ce) を選択した。水溶液の種類には、硝酸セリウム ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を使用し、温度 398K、濃度を 0.05M とした。電解装置を用い、印加電圧 3V、電解時間 3.6ks の条件で定電位電解を行い、Ce 化合物皮膜の生成を試みた。

複合サイクル試験により耐食性の評価を行った。JIS H 8502 (めっきの耐食性試験方法) に準拠し、塩水噴霧工程、乾燥工程、湿潤工程を 1 サイクルとし、12 サイクル (合計 345.6ks) 行った。試験前後の重量変化量を測定した。

#### 2. 2 定電流電解

定電流電解における表面処理についても検討するため、10mm×10mm に切り出した球状黒鉛鋳鉄と、絶縁物で被覆した銅線の先をはんだ付けをしてエポキシ樹脂に埋込んだ。この場合、測定面積 100mm<sup>2</sup> だけが露出され電極面となる。この試料をエメリー紙にて # 1200 まで研磨し、定電流電解用の供試材とした。

定電流電解は、定電位電解用と同様に温度 398K の 0.05M の硝酸セリウム水溶液を用い、電流密度 0.2mA・mm<sup>-2</sup> 一定とし 3.6ks 保持した。

分極曲線の測定により耐食性の評価を行った。表面処理を施した定電流電解用の供試材を使用し、温度 398K、3.5%NaCl 水溶液中で自然電位より

\* 金属研究室

\*\* 電子・機械研究課

カソード方向へ電位掃引速度を  $0.67\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  で分極<sup>4)</sup>させた。引き続き、自然電位よりアノード方向へ同じ掃引速度で分極させた。なお、参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 定電位電解

図1に電解により生成された皮膜の SEM 観察結果を示す。生成膜が成長し過ぎており、皮膜に亀裂が生じている。また、丸く黒い部分は球状黒鉛であり、黒鉛の表面上には皮膜の生成が不十分となっている。黒鉛の存在する個所では、Ce 化合物皮膜が密着不良となり、均一な皮膜の生成が得られなかった。

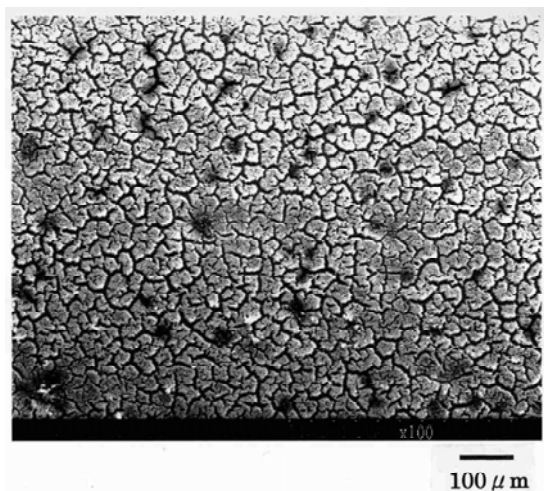


図1 生成された皮膜の電子顕微鏡写真

図2に皮膜表面の EDX 分析結果を示す。Ce が鉄の表面に検出されていることが確認でき、Ce 化合物が表面に形成された。この化合物は Ce 水酸化物と考えられ<sup>5)</sup>、難溶性の金属水酸化物のため、耐食性に寄与するものと思われる。しかしながら、図1より均質性および緻密性に乏しいことから、表面処理後、773K、7.2ks の熱処理を施した。熱処理によって厚く生成した皮膜が剥がれ、極表面層に Ce の拡散層が存在することが EDX 分析より確認された。

図3に複合サイクル試験の結果を示す。Ce による表面処理をした試料 (Ce 処理材) は未処理材に比べて、耐食性が向上した。しかし、Ce 処理材に熱処理をした試料 (熱処理材) は未処理材

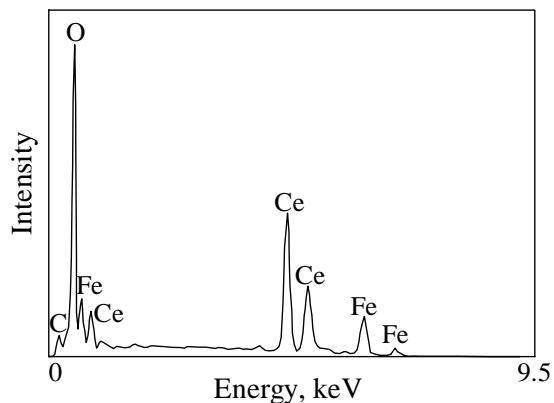


図2 生成された皮膜のEDX分析結果

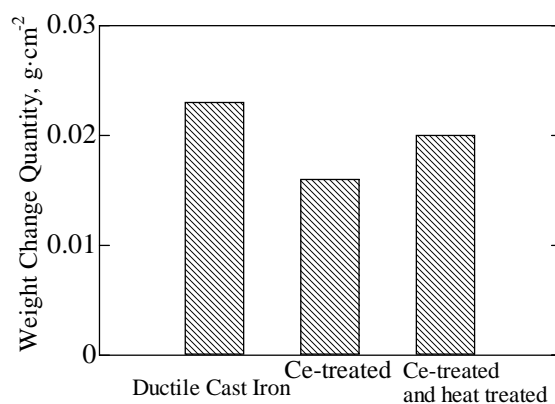


図3 複合サイクル試験結果

よりも若干良好ながらも、Ce 処理材よりも耐食性が劣化した。これは Ce 水酸化物が酸化されることによって、密着性の低下が見られ、皮膜が剥離したことによるものと考えられる。しかし、熱処理材は未処理材に比べれば若干の耐食性の向上が見られたが、これは鉄基地中に Ce 原子が拡散されて鉄の腐食を抑制したものである。

#### 3.2 定電流電解

定電位電解により生成させた皮膜においては、均質性および緻密性に問題があることが判明した。通常めっきの場合、膜厚制御が容易であることから、定電流電解が一般的に行われている。そこで、電流を制御することにより、微量の電流を流しながら電解を行う定電流電解により皮膜生成を行った。

図4にアノード・カソード分極曲線の結果を示す。Ce 処理材では未処理材に比べて、カソード

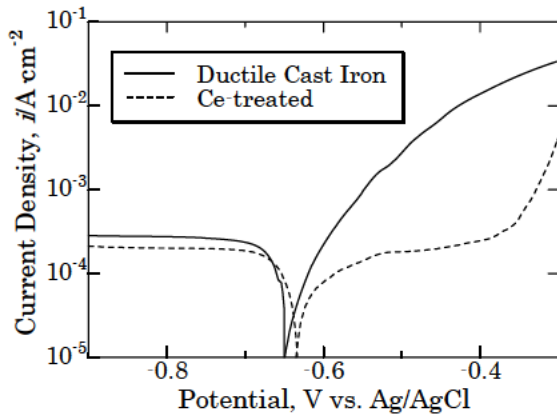


図4 アノード・カソード分極曲線

反応が抑制された。また、アノード反応は Ce 処理により著しく向上した。約-0.42V までは Ce 水酸化物の保護皮膜により、良好な耐食性を示した。この約-0.55V ~ -0.42V 間の微小なアノード電流の変化から、比較的、均質かつ緻密な皮膜が生成したことによるものと考えられる。しかし、それ以上の電位になると、急激な電流密度の上昇が見られたが、皮膜が破壊されたことによるものと考えられる。

#### 4. まとめ

球状黒鉛鋳鉄の耐食性の向上を目的として、鋳鉄表面に定電位・定電流電解により、希土類元素である Ce の化合物を生成させた。その耐食性の評価を複合サイクル試験および分極曲線により検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 定電位電解により生成した Ce 化合物皮膜は、

均質性および緻密性に乏しいながらも、未処理材よりも耐食性が向上する。しかし、皮膜改善のため熱処理を施すと耐食性の低下が見られる。  
 (2) 定電流電解により生成した Ce 皮膜処理材は、分極曲線において一定の電位間アノード反応が抑制される。これは、安定な保護皮膜によるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) Ryan, N, E : " Rare earths in high and low temperature corrosion protection" . Rare Earths 1992, 389-405(1991)
- 2) S. Virtanen et al. : " A Surface Analytical and Electrochemical Study on the Role of Cerium in the Chemical Surface Treatment of Stainless Steels" . Corrosion Science., 39(10-11), 1897-1913(1997)
- 3) S. Böhm et al. : " Kinetic and Mechanistic Studies of Rare Earth-Rich Protective Film Formation Using *In Situ* Ellipsometry " . J. Electrochem Soc., 147(9), 3286-3293(2000)
- 4) 田橋和典 : " 球状黒鉛鋳鉄の熱処理による電気化学的特性への影響" . 第 140 回全国講演大会講演概要集, 142-143(2002)
- 5) Y. Kobayashi et al. : " Effect of  $SO_4^{2-}$  on the corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on galvanized steel" Electrochimica, 51, 4236-4242(2006)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています。)

