

(257) 電解クロム酸処理鋼板の皮膜組成について

東洋製鋼・東洋鋼鋅綜合研究所 近藤嘉一 野比楷夫

○小池一孝

1. 緒言 希薄クロム酸水溶液中で陰極電解処理した軟鋼板上の皮膜は主として上層のクロム水和酸化物と下層の金属クロムの2層よりなる。上層の水和酸化物中のCr量については化学分析、蛍光X線法により精度良く測定できる。一方O量については通常の溶融法による酸素分析、および加熱、化学処理による重量減測定、赤外吸収によるOHの定量などが考えられるが、酸化皮膜が薄いので精度が悪く、また間接的にしか測定できない。本研究ではX線マイクロアナライザーによる水和酸化物中のO、Crを定量する場合の測定条件の影響を調べ、この結果と化学処理による重量減より求めた値とを比較し、水和酸化物の組成について検討した。

2. 実験方法 試料は軟鋼板を少量の硫酸、弗化物を含む希薄クロム酸水溶液中で電解処理して作成し、試料の酸化皮膜中のCr量は $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/dm}^2$ の範囲に変化せしめた。X線マイクロアナライザーは島津ARL-EMX 2型で、回析結晶はCrK α 用にLiF、CrL α 、OK α 用にKAPを用いた。標準試料として鋼板にクロムメッキを施し、これを 900°C 、3min 酸素雰囲気中で加熱し、表面に $1.5 \mu\text{m}$ ほどの Cr_2O_3 を生成させたものと、電解クロム、 Al_2O_3 を用いた。加速電圧は特別な場合を除いて10KV、試料電流 $0.5 \mu\text{A}$ 、ビーム径 200μ とし、また測定中試料を 6 mm/sec で回転させた。化学処理による重量減は試料を 7.5N NaOH水溶液中で 95°C 、10min浸漬した前後の重量差で求めた。

3. 実験結果 酸化皮膜層のCr、Oをマイクロアナライザーで定量する場合、標準試料は試料に組成の近い Cr_2O_3 が適し、また酸化皮膜層が薄いので加速電圧は低くする必要がある。マイクロアナライザーで求めたOK α の標準試料(Cr_2O_3)に対する相対強度は蛍光X線法で求めた酸化皮膜中のCr量と図1のように直線関係になり、この範囲では皮膜の厚みに関係なく組成を求めることができる。そこでOK α の吸収が非常に大きいことを考慮し、試料、および標準試料のOK α 強度にPhilibertの吸収補正を行ない、OK α の相対強度とCrK α の相対強度から酸化皮膜中のOとCrの割合を求めると表1のようになる。皮膜量の少ない試料を除いてOは45~50%になり、この値が水和酸化物は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と考えられる。しかし 7.5N NaOH 溶液浸漬による重量減で、酸化皮膜量は皮膜中のCr量の約3倍になり、推定される皮膜組成はマイクロアナライザーの結果と異なる。試料を 100°C 、真空中(10^{-5} mmHg)で加熱した場合に重量減を生ずるが、マイクロアナライザーで検出されるO量に変化はなく、したがってマイクロアナライザーでは高真空とビーム照射により水分が放出するものと考えられる。

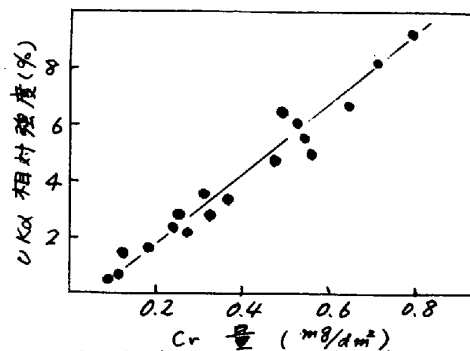
図1. 酸化皮膜中のCr量とOK α 強度の関係。

表1. マイクロアナライザーによる酸化皮膜中のOとCrの割合

試料	皮膜中のCr量 (mg/dm^2)	Cr%	O%
A	0.14	59.2	40.8
B	0.23	54.0	46.0
C	0.30	52.2	47.8
D	0.47	50.7	49.3
E	0.50	54.7	45.3
F	1.01	51.1	48.9