

過酸化水素溶液による金属表面処理について*

川 村 弘 一**

Koichi Kawamura: On the Treatment of Metal Surface by Hydrogen Peroxide Solutions. Aqueous solutions of hydrogen peroxide, acids and other additional reagents were used for descaling, chemical polishing and etching of several metals and alloys. Measurements were carried out on stainless steels, heat-resisting steels, plain carbon steels, and many alloy of copper, titanium, nickel, magnesium, aluminium or lead. Metals and their oxides dissolved in the aqueous solutions of hydrogen peroxide containing the additional components of adequate quantity more easily than in ordinary acids. The most suitable proportion of the components of solutions and the optimum experimental conditions, with which excellent results of descaling, chemical etching and polishing can be realized, were determined.

(Received May 26, 1960)

I. 緒 言

過酸化水素と酸およびその他の物質との混合溶液である過酸化水素溶液は、その組成の選択、使用方法如何によつては金属、または炭化物、酸化物などの無機化合物を強力に溶解する性質を有しており⁽¹⁾、この性質を利用し、従来の酸洗法で脱スケール困難な不銹鋼、耐熱鋼、およびその他の Ni 合金、Ni-Cr 合金、金属チタニウムなどの金属の脱スケールに適する溶液組成の選択、あるいは従来の化学研磨法では精密な仕上げの困難な鉄鋼、不銹鋼、耐熱鋼、銅、ニッケル、アルミニウム、チタニウム、マグネシウム、鉛合金などの金属の化学研磨に適する溶液組成の選択、さらにマクロ腐蝕法としては従来の腐蝕液では腐蝕の困難な不銹鋼、耐熱鋼、耐熱合金などのマクロ腐蝕に適する溶液組成の選択、またミクロ組織顕出法は従来煩雑、非能率的な機械的研磨作業を必要としていたので、これについても過酸化水素溶液法の使用について検討した。

本報においては各目的、各金属に適応する過酸化水素溶液法の溶液組成について述べる。なお最近に至つて類似の過酸化水素溶液を使用する金属表面処理法に関する報告

(2)~(4) が二三見られるに至つた。

II. 実 験 供 試 料

脱スケール、化学研磨、化学腐蝕の各実験に使用した金属の主な化学成分は Table 1 に示す通りである。なお脱スケールのための試料は実際製品の圧延材より切断し、15×15×30 mm の形状とし、表面はヘール仕上げを行ない、電気マッフル炉を使用し、空気雰囲気中で加熱し、不銹鋼、耐熱鋼は 1050±20°C、Ni 合金は 1200±20°C、金属チタニウムは 800±20°C 各 1 hr 加熱を行なつた。化学研磨のための試料は 50×20×3 mm の形状にし、表面はヘール仕上げを行ない、ベンゾールにて脱脂後使用した。化学腐蝕のための試料はグラインダー研磨後直ちにベルト・サーフェーサー(エメリー・ペーパー 120)により 1 回で仕上げた。

III. 実 験 方 法

脱スケールならびに化学研磨に適する溶液組成の選択については文献(1)に示した過酸化水素溶液の鉄鋼、鉄合金、非鉄合金に対する溶解力の検討結果からそれぞれに適応する混合溶液を選択した。またその混合割合には脱スケールならびに化学研磨に適する一定の可能範囲があるので、それについて溶液組成を表わす 3 元状態図を作製し、これの各濃度点の混合溶液について、一定時間試験片を浸漬し、脱スケール、化学研磨の状態を検討し、その結果から各目的のための実用的可能領域を作図した。溶液温度は 25±

(3) P.H. Margulies: Iron Age, **175**(1955), 71.

(4) Metalworking Report: American Machinist, **103**(1959), 3.

** 住友金属工業車輛鑄鍛事業部

* 1953年10月本会仙台大会および1954年4月本会東京大会に一部発表; 1959年11月鉄鋼協会大阪大会に一部発表; 過酸化水素溶液による金属表面処理について(第1報)

(1) 川村: 分析化学, **2**(1953), 347.

(2) W.A. Marshall: Metal Finishing, **50**(1952), 78.

2°C で処理時間は脱スケール 30 min, 化学研磨 10 min を最大限度とし実施した。

H₂O₂-HCl-H₂O 系においても脱スケール効果を有しており, その脱スケール可能領域の分布状態を示すと Fig.2 の通りである。

Table 1 Chemical composition of specimens.

Specimens	Chemical composition (%)							
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	W
Metallic-Ni (NA)	0.05	0.08	0.16	0.03	99.24			
〃 (NB)	0.08	0.10	0.31	0.05	98.92			
Heat resistant steel 1301	0.41	1.37			13.66	15.38		2.22
Heat resistant steel Timken 16-25-6	0.08	0.56	1.70		26.24	16.74	5.85	(N) 0.147
Heat resistant steel 19-9 D.L.	0.31	0.74	1.07	(Nb) 0.43	9.60	19.80	1.59	1.28
Heat resistant steel 25 Cr-20 Ni	0.11	0.76	0.025		21.90	25.45		
Heat resistant steel 25 Cr-14 Ni	0.13	1.12	1.39		13.07	25.62		
Heat resistant alloy N 155	0.12	0.73	1.42		20.43	21.41	Co 20.12	
Heat resistant alloy Nimonic 80 A	0.02	0.65	2.46	(Al) 0.96	73.19	17.29	(Co) 1.96	(Ti) 2.31
Heat resistant alloy S 816	0.40	0.78	1.52	(Co) 42.66 (Nb) 3.86	20.16	19.69	4.21	4.18
18-8 Stainless steel	0.10	0.73	0.84		8.32	19.45		
Pb-Si alloy	(Pb) 93.35	0.25	(Sb) 5.98					
Pb-Sn alloy	(Pb) 83.28	(Sn) 15.04						
Pb-Sn-Sb alloy	(Pb) 92.38	(Sn) 1.50	(Sb) 6.10					
L.C. steel	0.21	0.28	0.61	0.17		0.07		
M.C. steel	0.35	0.29	0.61	0.16		0.08		
H.C. steel	0.60	0.30	0.63	0.14		0.09		
Si-Mn steel	0.60	1.64	0.91	0.15		0.09		
Cr-steel	0.52	0.31	0.55	0.17		0.96		
Ni-Cr (L.C.) steel	0.29	0.17	0.50	0.12	2.68	0.79		
Ni-Cr (H.C.) steel	1.10	0.21	1.15	0.14	1.37	1.23		
Cr-Mo steel	0.24	0.37	0.52	0.16		1.33	1.52	

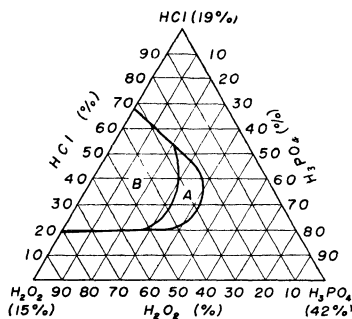
IV. 脱スケールの溶液組成

耐熱鋼, Ni 合金, 金属チタニウムに対しては H₂O₂-HCl-H₃PO₄ 系が効果を有し, 地金の侵蝕が少く脱スケールも迅速で美しい仕上がり得られた。それらの脱スケール可能な溶液組成には一定の領域があり, その分布の状態の一例を 3 元組成図で示すと Fig.1 の通りである。

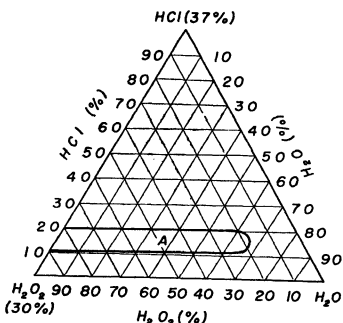
A の領域は地金の侵蝕量が約 20 min の浸漬で 2.5/100 mm 以下で最も少く実用的な溶液組成である。B 領域は脱スケール能力は有するも地金の侵蝕量が大きく, その上 H₂O₂ の分解消耗の傾向も大きく脱スケール条件としては好適ではない。A および B 以外の領域は脱スケール能力を殆んど示さない。金属 Ni, Ni 合金に対しても Fig.1 に示した溶液組成で脱スケール可能であるが, 全く H₃PO₄ を省略した

通りである。

A 領域は脱スケール所要時間約 15 min でしかも地金の侵蝕量は 1/100mm 以下で良好な溶液組成である。この場合 HCl 濃度が脱スケール能力ならびに地金の溶解量に最も大きく影響し, HCl 濃度大なる程比例



A : Descaling range (best condition)
B :
Fig.1 Solution composition of descaling range in H₂O₂-HCl-H₃PO₄ system for Timken 16-25-6 and 1301 (heat resistant steel).



A : Descaling range (best condition)
Fig.2 Solution composition of descaling range in H₂O₂-HCl-H₂O system for metallic-Ni (NA or NB).

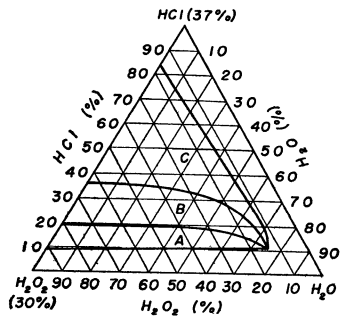
的に大なる傾向を有した。金属チタニウムについては他の金属とは脱スケール可能領域の分布状態が異なり, H₂O₂ (30%), HCl (37%), H₃PO₄ (85%) の各等量の混合組成附近のみに脱スケール可能な領域を有し, この割合から外れるにしたがつて脱スケール能力が低下する傾向を有した。

次に HF の一定量を含む H₂O₂-HCl-H₂O 系の脱スケール溶液は耐熱合金の N-155, Nimonic 80 A, S-816, 耐熱鋼の Timken 16-25-6, 1301, 19-9 DL, ならびに 18-8 不銹鋼に対し効果を有した。なおこの系における HF の存在は反応の安定性と脱スケールを一層容易にする効果を有し HF (40%) の存在量は容量で 10% とし, 実験を行なった。

耐熱合金 N-155, Nimonic 80 A, S-816 に対する脱スケール可能な溶液組成を Fig.3 に, 18-8 不銹鋼, 耐熱鋼の 1301 に対する溶液組成を Fig.4 に示した。

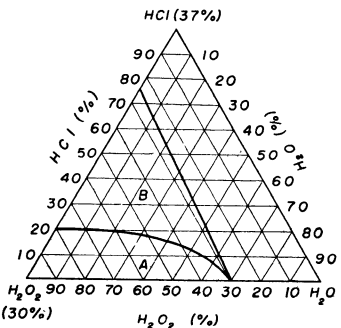
A の領域は地金の侵蝕量が約 30min の浸漬で 3/100 mm 以下で最も少く実用的な溶液組成である。Fig. 3 の B, C 領域, Fig. 4 の B 領域は脱スケール能力は有するも地金の侵蝕量が大で、その上 H₂O₂ の分解消耗の傾向も大で脱スケール条件としては適当ではない。

V. 化学研磨の溶液組成



A: Descaling range (best condition)
B: "
C: "

Fig. 3 Solution composition of descaling range in H₂O₂-HCl-H₂O (containing HF) system for N-155, Nimonic 80 A and S-816 (heat resistant alloy).



A: Descaling range (best condition)
B: "
C: "

Fig. 4 Solution composition of descaling range in H₂O₂-HCl-H₂O (containing HF) system for 18-8 stainless steel and 1301 (heat resistant steel).

た。なおマグネシウムに対しても同様の溶液組成において研磨効果を有した。

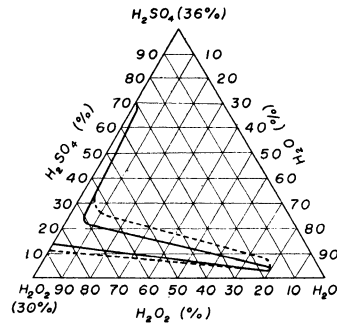
A の領域が研磨可能な領域で、試験片を 2~5 min 浸漬すると鏡面に近い光沢面が得られる。これに過酸を 0.5% (wt) 添加すると B 領域の如くその研磨領域は拡大された。

次に H₂O₂-HF-H₂O 系の研磨可能な溶液を Fig. 6 に示した。A の領域に研磨可能な領域を示したが、この系による場合は H₂O₂-H₂SO₄-H₂O 系に比較し、より広い範囲の研磨可能な領域が存在し良好であった。

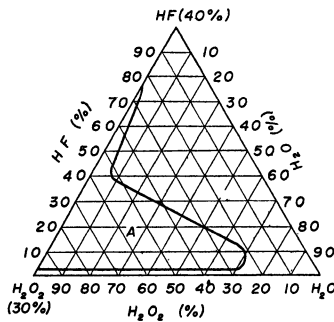
不銹鋼, 耐熱鋼に対しては従来の方法では良好な化学研磨結果を望むことは殆んど不可能であった。本法では H₂O₂-HCl-H₂O 系が良好で、鏡面にまで研磨の出来る良

低炭素鋼, 中炭素鋼, 低炭素低合金鋼に対しては H₂O₂-H₂SO₄-H₂O 系, H₂O₂-HF-H₂O 系が良好で HCl, HNO₃ などの混合溶液においては溶解反応は強いが研磨効果は認められなかった。なお低炭素鋼, 中炭素鋼, 低炭素低合金鋼に対しては殆んど同一の溶液組成で研磨が可能であった。この場合鉄鋼中の炭素の含有量によつて光沢度に差異があつた。すなわち、0.6% C 附近を限度とし、それ以上の C 量の試験片は光沢度が悪くなる傾向を示した。低炭素鋼に対する H₂O₂-H₂SO₄-H₂O 系の研磨可能な溶液組成を Fig. 5 に示した。

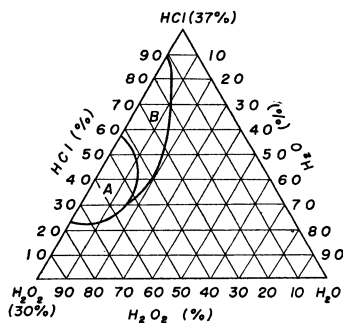
好な条件範囲のあることを認めた。18-8 不銹鋼, 耐熱鋼の 1301, 25Cr-20Ni に対する研磨可能な溶液組成を Fig. 7



Polishable range
Polishable range under the addition of oxalic acid (0.5%)
Fig. 5 Solution composition of polishable range in H₂O₂-H₂SO₄-H₂O system for L.C. steel.



A: Polishable range
Fig. 6 Solution composition of polishable range in H₂O₂-HF-H₂O system for L.C. steel.



A: Polishable range
B: Effective range for development of macro-structure
Fig. 7 Solution composition of polishable range in H₂O₂-HCl-H₂O system for 18-8 stainless steel and heat resistant steel.

に示した。処理時間は約 30 sec で反応が強く液温も上昇するので溶液は水槽の中で水冷しつつ実施した。

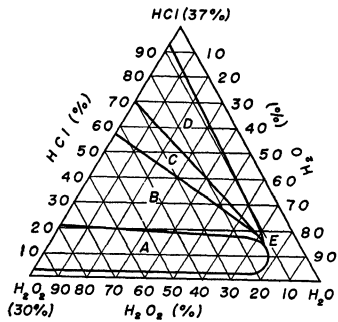
研磨可能な領域は A の部分である。A より HCl の混合割合が大になるにしたがつて (B 領域) マクロ組織の顕出する傾向の強いことを認めた。なお HF 一定量の添加は反応の安定化と H₂O₂ の分解を防止する抑制効果を有し良好であった。

銅, 銅合金については H₂O₂-HCl-H₂O 系が研磨効果を有し、鏡面研磨の出来る良好な条件範囲のあることを認めた。純銅に対する研磨可能な溶液組成を Fig. 8 に示した。

A の領域が最も良好な研磨溶液組成であり、B は研磨効果を有する領域ではあるが反応が強く必要以上に地金を溶解し、操作的にも困難な領域である。C の領域は地金の溶解が最も大でまた研磨面を得ることは出来ない。D の部分は地金を徐々に溶解するのみで研磨面は得られない。E の部分は殆んど反応を起さない。以上のように H₂O₂, 酸, H₂O の間の混合割合の差異は金属との反応を種々変化させる。この傾向、この分布状態は過酸化水素溶液法による脱スケールおよび化学研

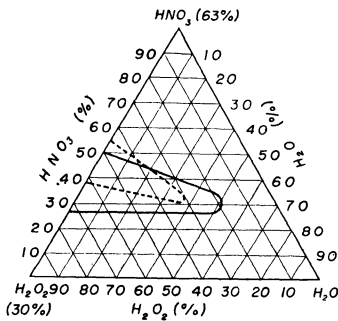
面を得ることは出来ない。D の部分は地金を徐々に溶解するのみで研磨面は得られない。E の部分は殆んど反応を起さない。以上のように H₂O₂, 酸, H₂O の間の混合割合の差異は金属との反応を種々変化させる。この傾向、この分布状態は過酸化水素溶液法による脱スケールおよび化学研

磨の殆んどの場合に共通であり、銅に対する化学研磨の場合、特にその傾向が明瞭に現われたのでここに示した。



- A: Best polishable range
- B: Median polishable range
- C: Bad polishable range
- D: Unpolishable range (weak reaction)
- E: Unpolishable range (non-reaction)

Fig. 8 Solution composition of polishable range in H_2O_2 -HCl- H_2O system for metallic-Cu.

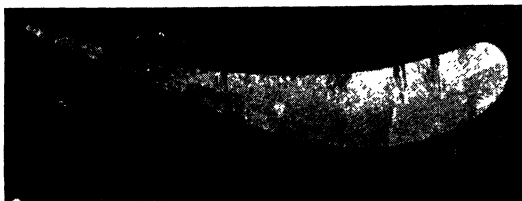


- Polishable range for Pb-alloy
- Polishable range for Metallic-Ni

Fig. 9 Solution composition of polishable range in H_2O_2 - HNO_3 - H_2O system for Pb-alloy and metallic-Ni.

量を含み、HF(40%)10~30%、 H_2O_2 (30%)20%以上、残部は H_2O の混合組成の常温の溶液中に1~2min浸漬することにより鏡面研磨が可能である。

VI. 化学腐蝕の溶液組成



18-8 Stainless steel (as cast)

Photo.1 Macro-structure of specimen developed by H_2O_2 -HCl- H_2O solution.

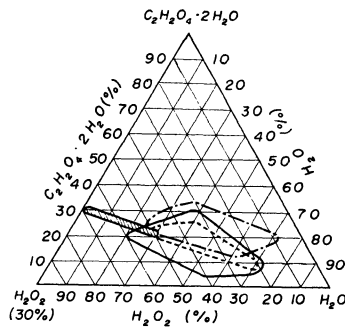
従来の方法ではマクロ腐蝕の困難な18-8不銹鋼、耐熱鋼のTimken 16-25-6, 25Cr-14Ni, 耐熱合金のN-155,

ニッケル、鉛、鉛合金に対しては H_2O_2 - HNO_3 - H_2O 系の溶液組成が良好でFig.9に研磨可能な溶液組成を示した。

ニッケルに対してはAの領域、Pb, Pb-Si, Pb-Sn, Pb-Sn-Sbに対してはBの領域が最も良好な研磨効果を有した。その他アルミニウムに対しても電解研磨を施した場合と同程度の鏡面光沢の得られることを認めた。使用酸としては H_3PO_4 が良好で、処理温度は80°以上の加熱により好結果を得た。

チタニウムに対してはHClを3.5%程度含む H_2O_2 -HF- H_2O 系において良好な研磨効果を有する領域を認めた。HClの一定

S-816, Nimonic 80 Aを対象にマクロ組織の顕出の出来る溶液組成を求めた。その結果、前述の如くこれら金属の

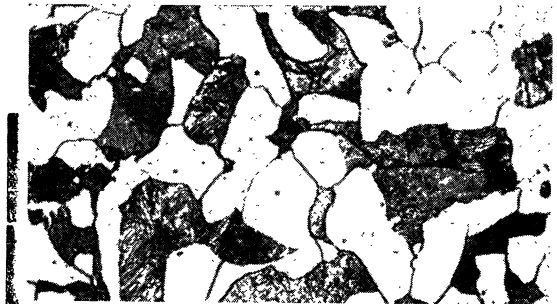


- A. Effective range for C steel and Si-Mn steel
- B. Effective range for Ni-Cr(L.C.) steel
- C. Effective range for Ni-Cr(H.C.) steel
- D. Effective range for Cr steel and Cr-Mo steel

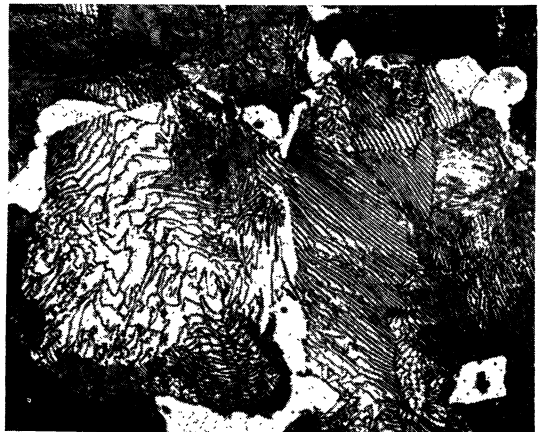
Fig.10 Solution composition of effective range in H_2O_2 - $C_2H_2O_4$ - H_2O system for development of microstructure of steel.

化学研磨可能な溶液組成を示すFig.7のA領域に隣接するB領域にマクロ組織顕出可能な溶液組成を見出した。

Photo.1に得られたマクロ腐蝕の状態を示した。さらに大物製品の合理的なマクロ腐蝕法の確立を図り、過酸化水素溶液を脱脂縮か或いは筆などで必要な部分に塗布することにより目的を達する簡略な方法を見出した。



Medium C steel (normalized) ×500



High C steel (normalized) ×500

Photo.2 Micro-structure of specimens developed by H_2O_2 - $C_2H_2O_4$ - H_2O solution.

各種炭素鋼、低合金鋼に対するマイクロ組織顕出法の溶液組成として、鉄鋼の化学研磨組成である硝酸を含む H_2O_2 -

$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系および $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HF-H}_2\text{O}$ 系を使用して顕微鏡組織頭出に適する条件の検討を行なった。 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系が良好で、その溶液組成を Fig. 10 に示した。処理温度は $30\sim 70^\circ$ である。

Fig. 10 の如く鋼種によつて組織頭出可能領域は多少の差異は認められたが傾向的に大きく異なるものは殆んどなく、ただ高炭素 Ni-Cr 鋼の溶液組成のみ傾向を異にした。

$\text{H}_2\text{O}_2\text{-HF-H}_2\text{O}$ 系の場合は一般に各鋼種の研磨に対しては極めて効果を有していたが、組織の頭出としては腐蝕がやや浅くなる傾向を有し、これを再度 Picral 腐蝕することにより鮮明なマイクロ組織の頭出が可能であつた。各鋼種に適する溶液組成は Fig. 6 の化学研磨可能領域と殆んど一致した。

以上の方法で得られた二三のマイクロ組織の状態は Photo. 2 の通りで、従来のバフ研磨-Nital 腐蝕法と殆んどその仕上り程度に差は認められなかつた。

VII. 総 括

(1) 耐熱鋼，耐熱合金，不銹鋼，ニッケル合金，金属チタニウムに対する脱スケール可能の溶液組成の領域を求

め、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl-H}_3\text{PO}_4$ 系の混合溶液と一定量の HF を含有する $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 系の混合溶液が効果を有することを認め、良好な脱スケールのための溶液組成を得た。

(2) 鉄鋼，不銹鋼，耐熱鋼，銅，ニッケル，アルミニウム，チタニウム，マグネシウム，鉛，鉛合金に対する研磨状態の得られる溶液組成の領域を求め、良好な化学研磨のための溶液組成を得た。

(3) 不銹鋼，耐熱鋼，耐熱合金を対象にマクロ組織頭出に適する溶液組成の領域を求め、マクロ組織の頭出のための溶液組成を得た。

また顕微鏡組織頭出法について鉄鋼を対象に検討し、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系および $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HF-H}_2\text{O}$ 系の溶液組成が研磨と同時に顕微鏡組織の頭出が可能であることを認め、好適な溶液組成の条件を確立した。

終りに臨み、本研究を行なうにあつて御指導を賜つた大阪大学渡瀬武男教授、ならびに御鞭撻と御便宜を頂いた当社技術調査役三井三郎博士、中央技術研究所副所長住友元夫博士、宮内弘平研究部長、主任研究員鈴木和郎博士に対し深甚なる感謝の意を表します。また実験に際し協力された数井良一氏に謝意を表します。