

# フッ素添加中性塩水溶液を用いたステンレス鋼の電解式表面改質法

山本正登<sup>1)</sup> 王 榮 光<sup>1)</sup>\* 土取 功<sup>1)</sup>\*\*  
 佐藤直子<sup>1)</sup>\*\*\* 中井 誠<sup>2)</sup>

## 1. 緒 言

ステンレス鋼の優れた耐食性は、クロムリッチな基材に加え、製造工程の最終段階における連続焼鈍・酸洗時や機械加工後に形成された厚さ数 nm の酸化(水酸化)クロムを主体とする不動態皮膜によるものである。勿論、不動態皮膜は化学的に安定で欠陥が少なく、また緻密なほど腐食が起こりにくい。一方、塩化物イオンはこの不動態皮膜を破壊する作用が強く、微量でもステンレス鋼表面の欠陥部から溶解を誘起し、孔食を発生させる。特にステンレス鋼の溶接加工後には、酸化スケールとその周辺に熱影響部(溶接焼け)が形成され、耐食性が著しく低下する。これらの熱影響部を除去するため、従来から毒劇物の硝フッ酸による酸洗が長年に亘り採用されて来たが、再不動態化の観点からすれば不十分であり、環境面からも適切な処理とは言い難い。これを改善するため、基材により多くの Cr、Ni や Mo などの元素を添加し、炭素含有量を減らした鋼種も開発されているが、高価になることは避けられず、より安価でより高い耐食性を付与出来る表面改質法の開発が求められている。

ステンレス鋼の不動態皮膜に関して化学安定性の向上や欠陥数の減少に伴う緻密化を図るため、多くの表面改質法が試みられてきた。柴田ら<sup>(1)-(4)</sup>は、硝フッ酸溶液中で SUS304 鋼に電解処理を施し、その耐孔食性を大幅に向上させた。こ

れは、フッ素が鉄イオンを溶出させ皮膜中のクロム量を濃縮させたためと解釈している。また、石見ら<sup>(5)</sup>は、数種類の有機酸に過酸化水を加えた溶液で SUS304 鋼に電解研磨を施し、耐孔食性向上を実現した。また、原ら<sup>(6)-(8)</sup>は、弱酸性 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液の中で電解処理によってステンレス鋼表面に露出している MnS を除去することによって SUS316L 鋼の耐食性を改善した。また、王<sup>(9)</sup>は、中性食塩水中で超音波を利用して SUS304 鋼表層の介在物を除去することによって孔食電位の上昇を実現した。

著者(山本ら)は危険な硝フッ酸に代る安心、安全な溶接焼けの除去方法として“中性塩電解焼け取り法”を開発し、30余年に亘り普及に努めてきた<sup>(10)(11)</sup>。図 1 に中性塩電解法による焼け取り作業風景を示す。

さらに、この中性塩電解焼け取り法を進化させる過程で、中性塩電解液に特定な元素を配合し、ステンレス鋼を電解処理すると、その耐食性を大幅に向上できる可能性が見出されてきた。そこで、2014、2015年度に経済産業省の「戦略的基盤技術高度化支援事業」に採択され、耐塩素孔食性が飛躍的に向上する機構の解明、電解液の組成と電解処理条件の検討を加え、“ステンレス鋼の電解式表面改質法”を開発し、低コストで高耐食性を付与できるハンディーな手法として実用中である。本稿では、本技術の概要、ステンレス鋼の耐食性の評価結果および耐食性向上の機構について紹介する。

## 2. 開 発 技 術

本技術では、フッ素化合物を配合した中性塩電解液をベースに、電解条件を工夫することで、ステンレス鋼表面に安定で緻密な不動態皮膜を形成させた。その実施概要を図 2 に示す。具体的には電源器の正極をステンレス鋼に、負極は吸水性の布(モップ)を被覆した電極に接続し、モップに中性の電解液を染み込ませて、処理対象に軽く当てて図 3 に示す交直重畳電圧を印加して数秒間摺動させた。

モップで被覆した電極をステンレス鋼に当てると電気が流れる。最初の正電圧を印加した際には、中性塩の水溶液は電

\* 株式会社ケミカル山本：1)社長 2)部長

\*\* 広島工業大学工学部機械システム工学科：1)教授

\*\*\* 国立研究開発法人産業技術総合研究所 製造技術研究部門：1)研究員

Electrolytic Surface Treatment Method for Stainless Steel by Aqueous Solution of Neutral Salt Containing Fluorine; Masato Yamamoto\*, Rongguang Wang\*\*, Isao Tsuchitori\*\*, Naoko Sato\*\*\* and Makoto Nakai\* (\*Chemical Yamamoto Co. Ltd. \*\*Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima Institute of Technology. \*\*\*Advanced Manufacturing Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) 2018年8月24日受理[doi:10.2320/materia.58.38]

気分解によりステンレス鋼の表面に酸(H<sup>+</sup>)が生成し、表面の既存皮膜を溶解する。また、水の電気分解により酸素が発生し、地肌が出た表面を直ちに酸化して不動態皮膜を再生する。図3に示すように印加時間(10.6 ms)の長く電圧が高い陽極側(ステンレス鋼)では、溶液中のフッ素イオンが一旦生成した皮膜の酸素原子や水酸基と置換する。鉄やニッケルのフッ素錯イオンは溶解しやすいため溶液に溶け出し、クロムとフッ素は可溶性イオンになりにくくクロムフッ化物として皮膜に残り<sup>(12)</sup>、クロムの比率が増大する。一方、印加時間(3.7 ms)が短く電圧も小さい陰極側(ステンレス鋼)では、皮膜の一部の還元があるものの、皮膜の深い所のフッ素イオンの表面への引き戻しは少なく、皮膜中のフッ素の大部分は残留する。また、交直重畳電圧を一定時間(サイクル)に印加することで、皮膜中のフッ素の侵入が深くなり、クロムの濃縮が顕著になる。また、フッ素イオンは皮膜中の鉄やニッケルの溶解を促進する作用があり<sup>(13)</sup>、クロムの濃縮をもたら



図1 電解法による焼け取り作業状況。

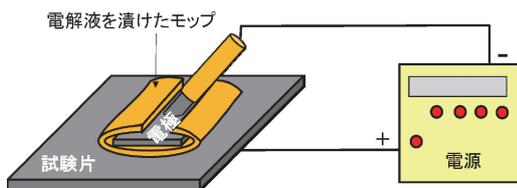


図2 電解処理実施の模式図。

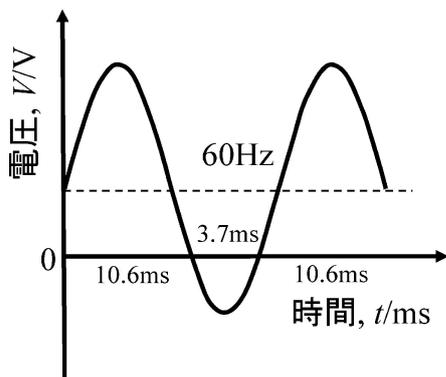


図3 交直重畳電圧の波形。

す。勿論、この方法は、ワイヤブラシで不動態皮膜を削り取った箇所などや焼けのある所の不動態化処理にも適用でき、新たな補修方法の提供に繋がる。本技術では、交流電圧で皮膜の形成が困難であり、直流電圧で表面が溶解され過ぎて白ボケが生じ易く仕上がりに難があるため、交流電圧や直流電圧を採用しなかった。

以下では、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の表面研磨をしていない2B試験片(以下2B材と略す)および#2000研磨試験片(以下2000材と略す)を例とし、電解処理前後の表面・断面観察、成分分析、耐食性評価およびメカニズム等について説明する。

### 3. 不動態皮膜の観察・分析

SEMによる表面観察では、電解処理後の2B材表面(図4(a))の溝が侵食によってさらに鮮明になり、また研磨試験片表面に局所溶解が見られた。このような局所溶解は、皮膜の欠陥部(介在物, 加工誘起マルテンサイト等)が除去され、電解処理によって再不動態化が生じ、均一かつ緻密な皮膜の形成に繋がる。また、FE-TEMによる断面観察では、両材とも処理前後で皮膜厚さに大差がなく、3~4 nm程度と見られた。一方、2B材表面に現れた溝部(図4(a))の断面を観察したところ、図4(b), (c)に示すように処理前の膜厚にばらつ

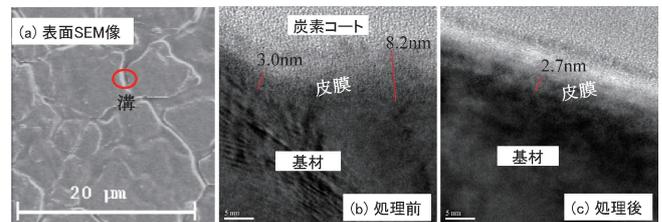


図4 SUS304鋼2B材の電解処理後の表面形態(a: SEM像)および電解処理前後の溝近傍での不動態皮膜の断面形態(b, c: TEM像)。

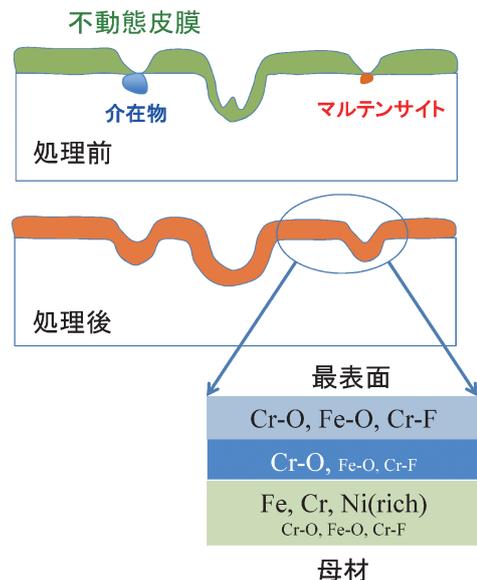


図5 電解処理後の不動態皮膜の成分分布の模式図。

きが大きいことに比べ、電解処理によってそれは均一化された。また、電子線エネルギー損失分光法(EELS)分析では、皮膜から酸素が検出されるとともに皮膜中のクロム/鉄比率が母材のそれより明らかに高いことが確認された。XPSによる深さ方向分析によると、皮膜中のクロムとフッ素が濃化し、一部クロムフッ化物になっていると考えられる。図5に不動態皮膜の成分構造概念を示す。いずれの試料も最表面から順次に素地の金属成分以外に鉄・クロム主体の酸化物、クロム主体の酸化物が特徴である。また、TOF-SIMS分析では、皮膜の中に侵入したフッ素は、主にフッ素イオン(F<sup>-</sup>)となるが、僅かなC<sub>2</sub>F<sup>2-</sup>も認められる。フッ素イオンは、主にクロムと結合したものと推測される。

#### 4. 耐食性評価

図6には、JISG 0578に準じ、酸性FeCl<sub>3</sub>水溶液中に24時間浸漬した各種試験片の腐食速度を示す。2B材の場合には、電解処理後の腐食速度は未電解処理に比べると約1/3まで減少した。一方、2000材の場合では、電解処理材の腐食速度は未処理材の1/2程度まで減少した。また、未処理材の場合では、2B材の腐食速度は2000材より低い。表面観察では、電解処理後の試験片表面に現れた腐食痕跡は未処理のそれより少ない。

図7には、JISG 0577に準じ、1.0M NaCl水溶液中で測定

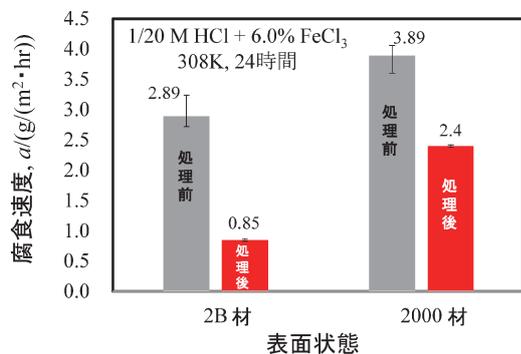


図6 電解処理前後のSUS304鋼の腐食速度。

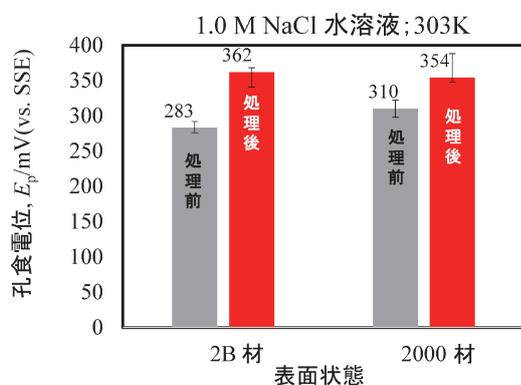


図7 電解処理前後のSUS304鋼の孔食電位。

された分極曲線から得られた孔食電位を示す。2B材の場合では、未処理表面に比べて電解処理によって未処理材の孔食電位は79 mV上昇の362 mVとなった。一方、2000材の場合では、電解処理の孔食電位は未処理材の電位より44 mV高い。また、未処理材の場合では、2B材の孔食電位は2000材より低い。これらの結果より、2B材や2000材ともに、電解処理による耐食性向上効果が認められた。

#### 5. 電解処理による耐食性向上の機構

フッ素化合物添加の中性塩水溶液に電解処理を施したステンレス鋼の耐孔食性の向上は、電解処理による表面の不純物や介在物の除去、既存の不動態皮膜が溶解除去された後に緻密で均一な不動態皮膜の再生、再生不動態皮膜中のクロムの濃化、安定なクロムフッ化物の生成、更の不動態皮膜中のフッ素の存在が、塩化物イオンのステンレス鋼表面へのアタックをブロックすることなどによるものと考えられる。2000材と2B材で電解処理効果の程度に違いが見られるが、ステンレス表面の粗さや研磨材の残存等の影響が考えられる。

#### 6. 実用状況および特許

フッ素化合物配合の中性塩電解液を用いたステンレス鋼の電解式表面改質法は、食品機械、化学反応槽、水門、エスカレーターのメンテナンス(さび除去、耐食性増強など)等に適用され、適用事例は増加の一途をたどっている。また製品製造時の高品質仕上げ(使用材料以上の耐食性付与)を目的とした適用にも注目が集まっており、今後ステンレス鋼が採用される幅広い分野へ適用が拡大すると考えられる。本技術に関連した特許も取得済み<sup>(11)(14)(15)</sup>である。

#### 文 献

- (1) 柴田俊夫, 山崎 修, 松浦 修, 藤本慎司: 表面技術, **50** (1999), 453-59.
- (2) 柴田俊夫, 山崎 修, 藤本慎司: Zairyo-to-Kankyo, **48** (1999), 41-46.
- (3) 柴田俊夫, 山崎 修, 藤本慎司: Zairyo-to-Kankyo, **48** (1999), 155-161.
- (4) 山崎 修, 柴田俊夫: Zairyo-to-Kankyo, **48**(1999), 569-574.
- (5) 石見清隆, 井田義明, 津高文幸, 杉本克久: 表面技術, **67** (2016), 150-158.
- (6) N. Hara, K. Hirabayashi, Y. Sugawara and I. Muto: Int. J. Corros., **2012**(2012), ID 482730.
- (7) 原 信義: Zairyo-to-Kankyo, **63**(2014), 132-137.
- (8) 原 信義: まてりあ, **55**(2016), 207-214.
- (9) R. Wang: Corrosion Engineering, Science and Technology, **51** (2016), 201-210.
- (10) 山本正登, 林 慶治: 特許第3484525号.
- (11) 山本正登: 特許第4218000号, 特許第4678612号.
- (12) 春名 匠, 柴田俊夫, 沖 孝広: Zairyo-to-Kankyo, **43** (1994), 331-335.
- (13) 山崎 修: Zairyo-to-Kankyo, **43**(1994), 265-271.
- (14) 山本正登, 中井 誠: 特許第6167411号.
- (15) 山本正登, 後藤卓弘, 常吉紀久士: 特許第5747268号.