

ステンレス鋼の高耐食化のためのアノード処理条件の検討

Examination of Anodization Conditions to Enhance the Corrosion Resistance of Stainless Steel

今岡 睦明

Mutsuharu Imaoka

機械素材研究所 無機材料担当

ステンレス鋼への電解研磨は、表面に平滑性を付与して意匠性が高まるほか、アノード処理であることから耐食性能の向上が期待されている。SUS304 材を硫酸－りん酸電解液を用いて電流密度 0.05～50A/dm² の範囲でアノード処理した場合の平滑さや耐孔食性に与える影響を評価したところ、アノード電解処理後の算術平均粗さが大きいほど孔食電位が高い傾向が見られた。

1. はじめに

ステンレス鋼は腐食に耐える鉄鋼材料として社会に不可欠な素材になっている。腐食・防食に関する企業からの問合せは多く、評価技術の向上・改善を進めながら技術支援を積極的に進める必要がある。

ステンレス鋼を機械加工した材料に対して、電解研磨等の処理によって表面に平滑性を付与して意匠性を高める表面処理法がある。電解研磨は陽極(アノード)処理であるため、表面の溶解反応による加工変質層除去だけでなく、酸化皮膜形成による耐食性向上効果を図ることも可能である^{1)~4)}。

電解研磨は、外部電源を用いて被研磨材料をアノードの溶解作用で一般に平滑・光沢化するために行われる。通常は溶解作用の最適な電位域で一定電圧(定電位)処理している。アノード分極条件を適切に設定できれば、平滑・光沢化以外にクロム濃縮層の厚膜化や酸化膜(不働態皮膜)の形成等を意図的に狙うことも可能であり、結果として耐食性能のさらなる向上が期待できる。

本検討では電解液を硫酸・りん酸混合液とし、アノード処理による平滑・光沢化機能と耐食性能の評価を行った。

2. 実験方法

アノードにおける挙動を把握するため、ステンレス鋼をアノード分極して、硫酸－りん酸系電解液に対する電圧－電流密度曲線(アノード分極曲線)を得た。硫酸－りん酸系電解液は、オーステナイト系ステンレス鋼の電解研磨用として利用される組成³⁾である。使用した硫酸(95%以上)、りん酸(85%以上)は特級である。調製した電解液は硫酸とりん酸の混合液とし、容積比で硫酸：りん酸が25：75、33：67、50：50、75：25、90：10の5種類を用意した。使用したステンレス鋼はSUS304-2B材を#800の耐水研磨紙で磨いたものとした。SUS304-2B材の化学成分を表1に示す。

分極測定は全自動分極装置(北斗電工製VMP3)を用い、参照電極には飽和カロメル電極を使用した。電位はSCE基準で示した。分極測定後の試料の表面粗さ測定は形状測定顕微鏡(キーエンス製VK-9500)の粗さ測定機能を使って、算術平均粗さRaを測定した。分極測定後の電解液中の金属成分分析はICP発光分光分析装置(SII ナノテクノロジー製SPS3100H24)で定量した。

表1 試験片の化学成分

化学成分(mass%)							
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.06	0.63	0.82	0.032	0.003	8.08	18.36	bal.

3. 結果と考察

3.1 硫酸-りん酸系電解液に対するアノード分極

硫酸-りん酸系電解液に対するアノード分極曲線を得た。測定条件は液温度 30°C、自然電位測定(10 分間)後に自然電位から試験開始し、掃引速度 50mV/分とした。測定結果を図 1 に示す。

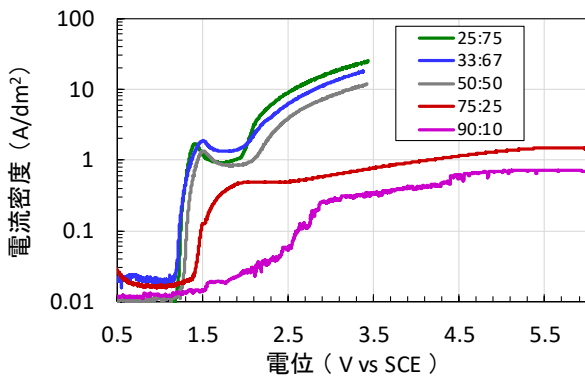


図 1 硫酸-りん酸系溶液に対する SUS304 のアノード分極曲線

図 1 より、硫酸：りん酸=25：75、33：67、50：50 の場合には、電位が 1.3V 付近までは電流密度換算で 0.1 A/dm² 未満であったものが、1.3V 付近から電流値が急激に上昇し、いったん 1A/dm² 付近で安定してから、2.0V 付近より再び上昇する挙動を示した。一方、75：25 の場合は、1.4V～1.9V 付近で電流の急激な上昇が起こったものの、その後の電位変化に対して電流の上昇傾向はわずかだった。90：10 の場合も電流の急激な上昇は 1.5～2.8V 程度で見られるが、25：75 のような挙動とは少し異なるものであった。

3.2 定電流電解による影響

試料に定電流処理を 30 分間行い、所定の電流密度における表面状態を観察した。電解開始時の液温度は 30°C である。

3.2.1 表面粗さ

硫酸：りん酸が 33：67 の場合で電流密度を 0.5～10A/dm² で処理した試料表面と、75：25 の場合で電流密度を 0.05～1A/dm² で処理した試料表面の走査電子顕微鏡(SEM)像を図 2 に示す。2B 仕上げ材であるため、処理前の試料は目視ではやや光沢のある表面として観察され、SEM で観察すれば結晶粒界が容易に観察できる。これに電解処理を行うと、硫酸：りん酸が 33：67 の場合では電流密度が 1A/dm² までは結晶粒界が観察できた。ただし、電流密度が高くなるほど粒界の幅が広がっている状況が観察された。電流密度をさらに高くすると、結晶粒界が不明瞭になるとともに面全体の凹凸が小さくなり、10A/dm² では粒界が区別できず、凹凸も非常に小さくなった。このような状況は、硫酸：りん酸が 25：75 や 50：50 の場合でも同様であった。一方、硫酸：りん酸が 75：25 の場合では、0.1A/dm² までは結晶粒界が観察でき、電流密度が高くなるほど粒界の幅が広がっている状況が観察された。電流密度をさらに高くすると、結晶粒界は不明瞭となるものの、面全体に球状の凹みが多数現れ、滑らかさは得られていない。目視では鏡面光沢は得られなかった。

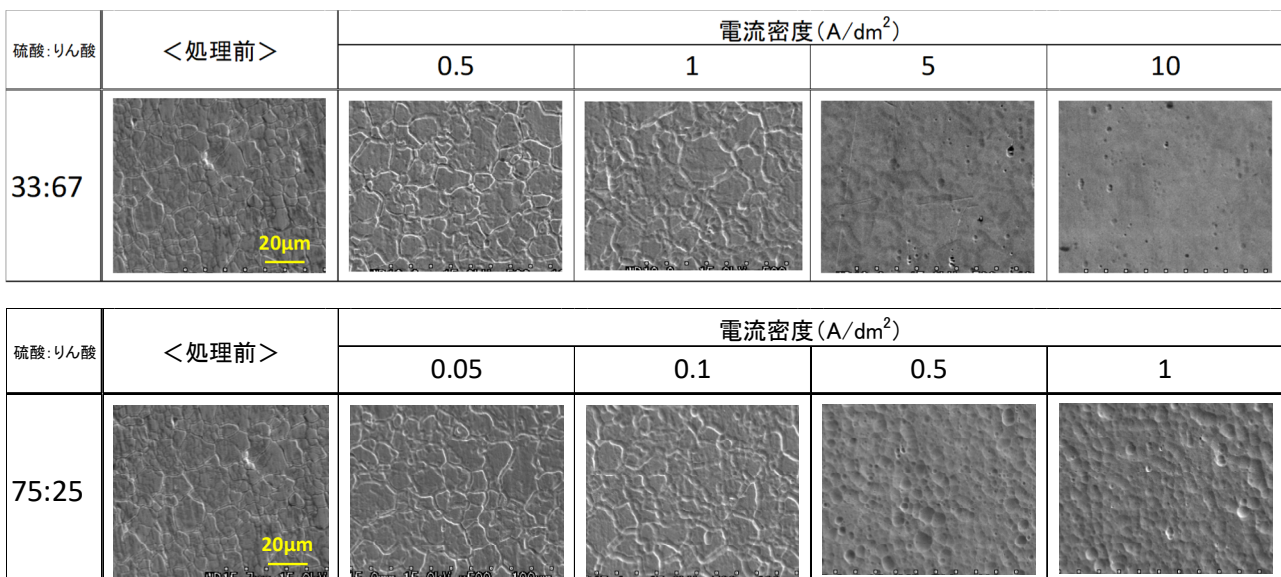


図 2 硫酸-りん酸系電解液で定電流処理を 30 分間行った試料表面の SEM 像
上図 硫酸：りん酸=33：67 の場合、下図 硫酸：りん酸=75：25 の場合

これらの表面粗さ測定結果を図3に示す。硫酸：りん酸が25：75、33：67、50：50の場合には、Raは電流密度1A/dm²が最も大きく、電流密度が高いほどRaは小さくなった。目視では、電流密度5A/dm²以上において鏡面光沢が得られた。硫酸：りん酸が75：25の場合には、Raは電流密度0.1A/dm²が最も大きく、鏡面光沢を得られた試料はなかった。ちなみに、未処理の2B材のRaは0.20μmであったことから、研磨の形態について、電流密度5A/dm²以上では鏡面に近づく研磨<マイクロ研磨>、電流密度1A/dm²以下では表面を荒らす研磨<マクロ研磨>が進行したものと区別できそうである。

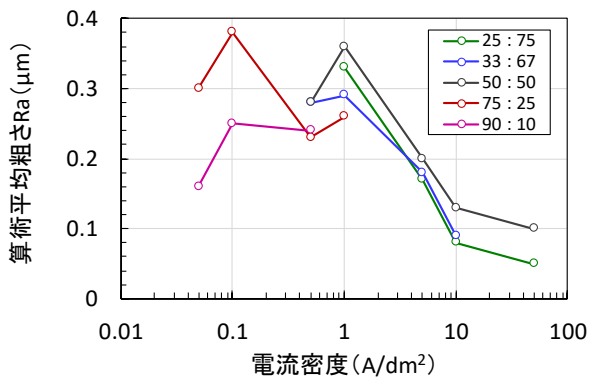


図3 アノード電解処理した試料の表面粗さ

3.2.2 電解液中に溶出した成分

アノード電解処理時に溶出した成分を採取し、ICP発光分光分析装置で定量した。対象元素はSUS304の主要成分である鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)とした。なお、金属成分の選択的な溶出状況を確認するため、定量した3成分の定量合計値に対するクロム量の割合(クロム溶出割合)を算出した。図4に算出結果を示

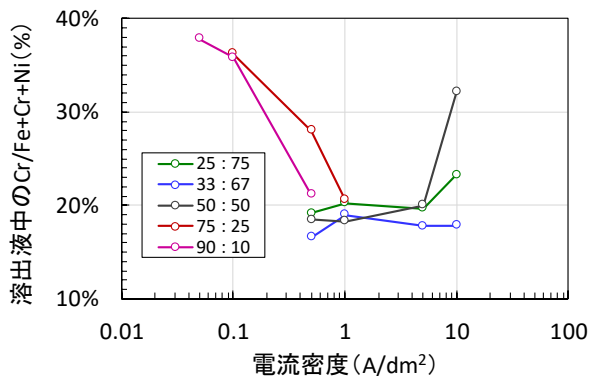


図4 アノード電解時の溶出成分に占めるクロムの割合

す。今回供した試料中のクロム含有率は18.4%であったが、硫酸：りん酸=75：25、90：10の処理ではクロム溶出割合が素材中のクロム含有率よりも高く、電流密度が低くなるほどクロム溶出割合が増加する傾向が見られた。また、25：75、50：50の処理では、電流密度が高くなるほどクロム溶出割合が高くなる傾向が見られた。

3.3 孔食電位

作製した試料の孔食電位を測定した。孔食電位は、塩化ナトリウム水溶液3.5m/m%中における動電位法によるアノード分極測定を行い、電流密度100μA/cm²に対応する電位を孔食電位とした。溶液温度30°Cで自然電位測定(10分間)後に自然電位から試験開始し、掃引速度は20mV/分とした(JISG0577準拠)。孔食電位測定結果を図5に示す。

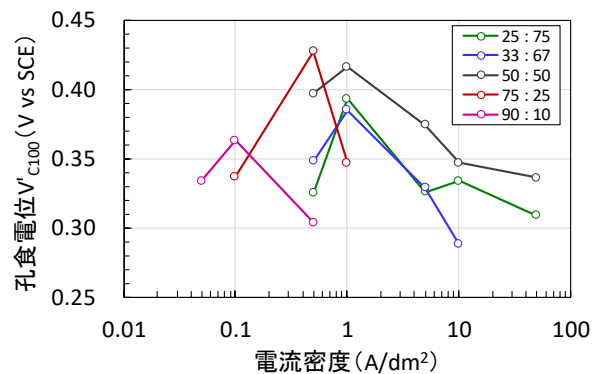


図5 アノード電解処理した試料の孔食電位

硫酸：りん酸が25：75、33：67、50：50の処理では、電流密度が1A/dm²で孔食電位が最も高くなった。また、75：25では0.5A/dm²で最高を示した。なお、SUS304-2B材は、未処理の状態では孔食電位が0.2~0.3Vであり、電解処理によって上昇しているものと考えている。

ここで、今回測定した孔食電位について、算術平均粗さRaとの関係(図6)と、クロム溶出割合との関係(図7)をプロットすると、孔食電位とRaは良い相関を示し、Raが大きいほど孔食電位が高い傾向が見られた。一方、孔食電位とクロム溶出割合は相関が認められなかった。アノード処理によって高耐食化を図る場合は、処理後の表面粗さを指標として、Raが大きくな

る条件を選定することで、耐食性能を高められることがわかった。

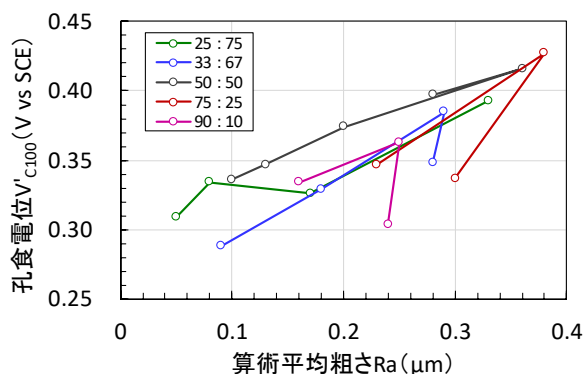


図6 孔食電位と算術平均粗さ Ra の関係

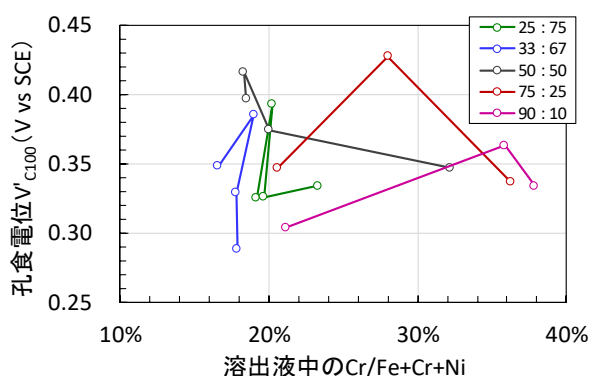


図7 孔食電位と電解時クロム溶出割合の関係

4. おわりに

実験から得られた結果を整理すると以下のとおりであった。

- ・硫酸一りん酸溶液で SUS304 材にアノード分極を行い、電解処理が表面粗さや合金成分溶出に及ぼす影響を確認することができた。
 - ・アノード電解処理後の Ra と孔食電位は良い相関関係があり、Ra が大きいほど孔食電位が高い傾向が見られることを確認した。
 - ・アノード処理によって高耐食化を図る場合は、処理後の Ra を指標として、Ra が大きくなる条件を選定することで、耐食性能を高められることがわかった。
- 表面粗さと孔食電位の関係についてはさらに考察を進めるとともに、硫酸一りん酸系以外の電解液についても評価を進めていきたい。

謝 辞

本研究は、公益財団法人 JKA から競輪等の収益の一部である自転車等機械工業振興事業の補助を受けた設備を利用して行いました。

文 献

- 1) 佐治孝; 電解研磨と化学研磨の機構, 金属表面技術, 14, p.129-134(1963).
- 2) 松本誠臣; ステンレス鋼の電解研磨, 金属表面技術, 12, p.11-13(1961).
- 3) 金子智, 佐藤義和; ステンレス鋼の化学的な研磨法の現状, 表面技術, 41(3), p.17-20 (1990).
- 4) 現場のための表面処理技術ハンドブック, 日本表面処理機材工業会(2007).