アーク溶接に伴うステンレススチール変色の観察と新規除去剤の除去効果

松石 早矢,^{a,*} 北折 典之,^a 大西 則彦^b

^a 東京工業高等専門学校 物質工学科 (〒193-0997 東京都八王子市市町田 1220-2)

^b 伯東株式会社 四日市研究所 (〒510-0007 三重県四日市市別名 6-6-9)

Observation of the Stainless Steel Discoloration Caused by the Arc-welding and Removal Effect of the New Removing Agent

Saya MATSUISHI,^{a,*} Noriyuki KITAORI,^a and Norihiko OHNISHI^b

^a Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo National College of Technology (1220-2 Kunugida-machi, Hachioji, Tokyo 193-0997, Japan)

^b Yokkaichi-Lab, Hakuto Co., Ltd. (6-6-9 Betsumeji, Yokkaichi, Mie 510-0007, Japan)

* Corresponding author: matsuishi@kitaori.net

ABSTRACT

Stainless steel is preventive enough against rust, and is widely put to practical use because of the excellence in its material in aspects of sanitation. Junctions of the material change their color owing to high temperature in carrying out joining work by arc-welding. By performing the analysis of the portions where colors are changed and its execution together with high temperature accompanied with weldment, iron is isolated to be changed in its color. Based upon these results, a reagent with both higher safety and higher removal rate than conventional chemicals allowing change of color to be removed has been developed.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Stainless Steel, Discoloration, Welding, Removing Agent

1. 緒 言

ステンレスは、鉄にクロムやニッケルなどの元素を添加した合金で、人体への安全性と一般環境下での耐食性が高く、かつ安価な素材であるために、電器製品や建築材料、機械材料など幅広く利用されている^{1,2}。ステンレスを加工接合する際は、アーク溶接、レーザー溶接等が用いられる。溶接加工は容易ではあるが、完全に接合するためにはステンレス材料を溶融するため溶接部位が高温となり、Fig. 1に示すようにスケールと呼ばれる変色部位が生じる。この変色は、電食などの原因となり耐食性が損なわれる可能性がある上、ステンレスの最大の長所である金属光沢を失うとともに美観を損ない、その商品価値を大きく低下させてしまうことから、工業分野では、スケールが除去されている³。その除去方法としては、一般的に電解研磨法や浸漬処理法が行われている。電解研磨法は、電解液の中に浸したステンレス片と電極の間に直流の電圧を加えることで処理する方法⁴、他の方法に比べスケールを綺麗に除去することが出来るが、特殊な機械を使用する必要がある、かつ処理効率が悪い。一方、浸漬処理法は、他の機材を使用する必要がなく簡便に除去を行うことが出来る。しかし、その処理に用いられる除去剤には、フッ化水素酸や硝酸等の大量の毒劇物が含有されており⁵⁻⁷、使用者への安全性が懸念されている。またその廃液の処理は環境負荷が大きく問題となっている^{8,9}。

そこで我々は、毒劇物の含有量を減らした新規スケール除去剤の開発を行った。具体的には、フッ化水素酸を

Figure 1. (Color online) Change in stainless steel surface color by welding.

全く使用せずに、硝酸の含有量を毒劇物取扱法の基準より低い10%未満にした、新規の浸漬処理法用スケール除去剤を試作し、実際にアーク溶接に伴うステンレススチールの変色を除去し、その能力が充分あることを確認することを目標とした。

本論文では、我々が開発したスケール除去剤の中にスケールが生じているステンレス片を浸漬し処理を行い、独自の評価方法にてスケールが除去出来ているのか判定した。通常、工業分野にてスケールが除去出来ているかは目視によって判断される。そこで、変色部の可視光領域の表面反射率を測定することで、色彩的变化を観察し

Table 1. Composition table of treatment solution.

Nitric acid [wt%]	Organic acid A [wt%]	Organic acid B [wt%]	Inorganic acid [wt%]	Chelating agent [wt%]	Nitrate [wt%]	Surfactant [wt%]	Water [wt%]
9.4	17.5	1.0	5.0	0.2	1.5	3.5	61.9

た。また、スケールが生じた溶接部位は、ステンレスの溶接の際に溶融し酸化されたことで組成が大きく変化していると考えられる。そこで、変色部位の組成を ESCA および XRD により確認し、スケールがステンレスに影響を及ぼしている範囲、また原因物質を調べた。その後、開発した除去剤にて処理したことで変色部の組成に変化が生じたか測定を行った。

2. 実験方法

フッ素酸を全く含まず、硝酸の含有量を 10% 未満にしたスケール除去剤を開発した。その成分を Table 1 に示した。硝酸を 9.4% とし、硝酸の添加量を減らした分、複数の有機酸および無機酸を配合することで、除去能力を補っている。また、キレート剤を添加することで、除去された変色原因物質の再付着を防止することを図っている。さらに、界面活性剤を添加することで、ステンレスと除去剤を接触させやすくし、各成分の効力を向上させるように工夫している。次いで、この除去剤のスケール除去能力の評価を行った。

試験片として、2B 法により表面仕上げした SUS304 をアーク溶接により接合し、変色が生じたものを用いた。2B 法とは、冷間圧延後、熱処理、酸洗し、適度な光沢をあたえる程度の軽い冷間圧延を施す方法である。やや光沢がある仕上がりとなり、一般用材、建材に広く用いられている表面処理法である。なお、試験片のサイズは 3.00 cm × 4.00 cm × 0.28 cm である。作製したスケール除去剤 150 g を 300 mL ビーカーに入れ、Fig. 2 に示すように、試験片の下半分を除去剤の中に浸し、宙に浮くようにクリップと紐を用いて固定し 1 時間浸漬し、スケールの除去処理を行った。

スケールの除去能力は、除去試験前後の試験片の溶接部位の表面反射率を、分光式色差計（日本電色製、NF333）にて可視光領域である 400–700 nm の範囲内で測定し評価した。具体的には、測定範囲は、8 mm 径プローブを使用し、各試験片でスケールの生じていた部分を 4 回ずつ測定し、その平均値を算出することで、表面反射率を求めた。また、比較として電解研磨法にてスケールを除去した試験片も同様に測定した。

次に、ESCA（アルバック・ファイ株式会社製、Model5600）により除去前の試験片を測定し、スケールの組成を分析した。測定対象元素は、SUS304 の組成を考慮し、鉄、クロム、ニッケル、酸素とした¹⁰。測定条件は、イオンガンのビームボルテージは 3 kV とし、スパッタ面積は 3 × 3 mm に設定、100 nm ごとに元のステンレスの組成と一致するまで測定し、深さ方向のプロファイルを求めた。その後、除去試験した試験片の分析を同様にを行った。

Figure 2. (Color online) Operation figure of removal test. **Figure 3.** (Color online) Color change in before and after of the removing.

さらに、XRD（ブルカー・エイエックスエス株式会社製、D8 ADVANCE）によりスケールの表面部の組成変化について調べた。除去試験前後の試験片を 2θ が 30–60° の範囲内にて測定した。なお、X線源は $\text{CuK}\alpha_1$ とした。

3. 結果および考察

開発したスケール除去剤により処理した試験片の写真を、処理前の試験片の写真と合わせて Fig. 3 に示す。除去試験を行う前は、溶接部位が赤黒色に変色しており、その周囲をも熱されることで変色されていることがわかる。一方、除去試験を行ったところ、除去剤に浸漬している部分は変色がなくなり、元のステンレスの色である銀白色を示し、かつ光沢をも発現されていた。これらのことから、目視において十分にスケールを除去できていることが示された。また、開発したスケール除去剤により処理した後の表面反射率測定結果を Fig. 4 に示す。スケールが生じている試験片の表面反射率は、可視光領域である測定波長内において約 15% と低い値を示しており、目視の暗色と一致することがわかる。一方、除去剤に浸漬した試験片の表面反射率は、今回の測定波長の範囲ではい

Figure 4. (Color online) Removing effect of the stainless steel discoloration by chemical treatment.

ずれも 30–40% と高い値を示しており、金属光沢が蘇り明色となっていることがわかった。また、この値は、電解研磨法にてスケールの除去を行った試験片の測定結果とほぼ同程度であることから、開発したスケール除去剤は、電解研磨法にて処理を行った時と同等にスケールを除去出来ることがわかった。スケール除去が電解研磨と同等以上の効果を示した理由は、硝酸以外の無機酸と界面活性剤の効果であると考えている。キレート剤や有機酸の添加はスケールの再付着を防止するために添加している。また、目視による判断と表面反射率の測定結果が対応していることから、スケールの除去の目安を、個人差のある目視による判断でなく、表面反射率によって数値的に解析できることを見出した。

スケールの組成変化を調べるために、ESCAにて、スケールの深さ方向の組成比を測定した。Figure 5 にスケールが生じている部分の測定結果と、除去試験を行った後の試験片の測定結果を合わせて示す。スケールが生じている部位の最表面は、酸素と鉄のみ存在していた。深さ 100 nm 付近から鉄の組成比が低下するとともに、クロムの組成比が上昇し、約 300 nm が最も高くなっていることがわかった。さらに深くなると、鉄の組成比が増加、クロムの組成比が減少して、表面には存在がほとんど確認できなかったニッケルが出現し、深さ 1000–1500 nm 付近にて元のステンレスの組成の各元素の組成比にほぼ一致した。また酸素の組成は、表面から内部に向かい減少を続け、最終的にほぼゼロに近づいた。測定結果から、スケールは、溶接に伴う熱の影響で深さ 1500 nm 付近まで、ステンレスの組成比に影響を及ぼしていることがわかった。さらに、興味ある結果として、スケールが生じている試験片では、最表面～深さ 100 nm は鉄と酸素のみの層、深さ 100–300 nm はクロムの成分が多くなっている鉄、クロム、酸素で構成される層、深さ 300–1000 nm はクロムの成分が多くとなっている鉄、クロム、ニッケル、酸素で構成される層、深さ 1000–1500 nm は微量ながらも酸化しているステンレスの層、深さ 1500 nm 以上は、元のステンレスの層という 5 層より構成されていることが観察された。1 層目の溶接部位 100 nm までの最表面層に鉄と酸素しか元素が存在しない理由は、溶接に伴う高温で、酸化

Figure 5. (Color online) ESCA depth profiles of before and after of a chemical treatment.

に伴い元のステンレスから鉄が最表面に浮遊したのではないかと考えられる。ステンレスを構成する元素の中で鉄が一番酸化しやすいことがその機動力になっているものと思われる。2層目にクロム元素が多い理由は、鉄元素の表面への上昇に伴って、鉄元素の次に多く、また軽量のクロムが元のステンレスから浮き出るためであると考えられる。ステンレスを溶接すると鉄とクロムが浮き出し、酸化するといった知見もあり¹¹、本研究で使用した 2B 法で表面仕上げした SUS304 の溶接においても、その現象が確認されたといえる。一方、除去試験を行った試験片を測定した結果、表面近傍を除き酸素の存在がなく、元のステンレスの組成比と一致していることが分かった。このことから、開発した除去剤に浸漬処理することでスケールを構成していた深さ 1000–1500 nm までの層が除去され、試験片の組成変化からもスケールの除去が行えたことが示された。

さらに、ステンレスの表面層の構造を調べるために、除去試験前後のスケール部位の XRD による測定を行い、その結果を Fig. 6 に示した。除去試験前の試験片では、 $2\theta = 43.5^\circ, 50.5^\circ$ に大きなピークが観測された。これらのピークは、 $\text{FeCr}_{0.29}\text{Ni}_{0.16}\text{C}_{0.06}$ の回折パターンと一致し、ステンレス合金が確認できた。なお、スケールの存在する試験片の分析結果において下地のステンレスのピークが検出された理由としては、XRD は膜厚 $3\mu\text{m}$ 以上の試料を分析することができるため、溶接により形成されたスケールの膜厚が $3\mu\text{m}$ 未満の薄いものであることを示唆している。この結果は、上記の ESCA での測定により示されたスケールの厚みと一致している。また、 $2\theta = 33.0^\circ, 35.5^\circ$ にもピークが検出された。この 2 つのピークは d 値から、鉄の酸化物である Fe_2O_3 (ヘマタイト) と同定された。 Fe_2O_3 は赤錆とも呼ばれ、その名のとおりに赤色をしている。このことから溶接部位の赤みの原因は Fe_2O_3 であると考えられる。除去処理を行った試験片の測定結果では、

Figure 6. (Color online) XRD pattern of before and after of a chemical treatment.

Fe_2O_3 のピークが検出されず、下地のステンレスのピークのみ検出された。このことから、XRDで測定不能な範囲までスケールを除去出来ていることがわかる。以上のESCAおよびXRD法の結果より、開発した除去剤によって、スケールを除去できたことが組成変化からも目視同様に観察することが出来た。

4. 結 論

ステンレスを溶接加工すると、スケールと呼ばれる変色部位が生じる。このスケールを浸漬処理法により除去する際、フッ化水素酸や硝酸などの毒劇物が多量に含有しているスケール除去剤が一般に使用されており、使用者への安全性や環境負荷の点から問題視されていた。そこで、我々は、フッ化水素酸を一切含有せず、また硝酸

の含有量が少ない（毒劇物取扱法基準値以下）スケール除去剤を開発した。本稿では、スケール除去剤の効果を新たな手法にて評価した結果、目視と可視光領域の反射率から、今回開発したスケール除去剤の能力は、一般的にスケール除去に使われている電解法に匹敵するものであることがわかった。また、ESCAにより測定した結果、スケールは、最表面に鉄、300 nm付近にクロムが浮き出ており、酸素が存在する構造となっていた。変色部位の深さは約1500 nmほどであった。ESCAで除去処理によってこの層が除去できていることを確認した。加えて、XRDにより、スケールが付着している試験片では、ステンレスのピークの他に、 Fe_2O_3 （ヘマタイト）の存在が観測され、変色の主な原因が Fe_2O_3 であることがわかった。除去処理後は、この Fe_2O_3 が検出されず、スケール除去出来ていることがXRDからも示された。

以上より、ステンレスの溶接により生じるスケールを十分に除去することが出来る毒劇物の使用量を減らしたスケール除去剤が開発でき、加えてその解析と評価方法について興味ある知見を得ることができた。

文 献

1. S. Takahashi, H. Shimizu, and H. Inoue, *Saitama-ken Sangyou Gijutsu Sougou center Kenkyu-houkoku*, **6**, 153 (2008). [in Japanese]
2. W. Harada, T. Adachi, and T. Nagoya, *Nissin-seikou Gihou*, **82**, 16 (2001). [in Japanese]
3. M. Yamamoto, *Yousetsu-gijutsu*, **49**, 94 (2001). [in Japanese]
4. T. Harada, *J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol.*, **54**, 87 (2007). [in Japanese]
5. T. Shimomura, S. Ohto, and H. Watanabe, Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2001-49474.
6. J. W. Hill, *Weld. J.*, **81**, 40 (2002).
7. W. F. Kladnig, *J. Iron Steel Res. Int.*, **15**, 1 (2008).
8. H. Uesugi, Y. Hara, F. Tanno, T. Nakamura, and E. Shibata, *The Iron and Steel Institute of Japan*, **88**, 580 (2002). [in Japanese]
9. J. L. Galvez, J. Dufour, C. Negro, and F. Lopez-Moteles, *Chem. Eng.-New York*, **136**, 116 (2008).
10. S. Kajikawa, Y. Isobe, and M. Okado, *J. Jpn. Inst. Metals*, **74**, 119 (2010). [in Japanese]
11. H. Uesugi, T. Suganaka, M. Fujiwara, Y. Kuwauchi, and M. Hirano, *Appl. Energy*, **80**, 213 (2005).