ステンレス鋼の海洋構造物に対する 重クロム酸塩系電解処理の適用

金子 智*, 佐藤 義和*

Application of Electrochemical Conversion in Bichromate Solution to Stainless Construction in Marine Environment

Satoru KANEKO* and Yoshikazu SATOH*

Key Words : Stainless Steel, Electrochemical Conversion, Bichromate Solution,
Corrosion Resistance, Seawater

ステンレス鋼の耐局部腐食性を高める表面処理として、重クロム酸塩水溶液中で電解処理する方法が提案されており、この方法を中心にステンレス鋼に対する同種のクロム酸塩処理について解説する。

1. まえがき

海洋開発、臨海地域の開発、船舶など、海水と直接関わる設備、機器などの金属材料は、過酷な腐食条件に耐えるものでなくてはならない。海水環境における汎用ステンレス鋼の耐食性については、すでに多くの資料で明らかにされているように、塩化物イオンの作用による孔食あるいはすきま腐食発生のため、必ずしも適正材料とは言い難い。その防止策として、材料に対しては有効元素であるクロム、ニッケル、モリブデンなどを多量に添加する高合金化が一般的に行われている。しかし、特に高クロム化、高モリブデン化は製造上の問題をともない、また製品コストの上昇も加わるので経済的な実用材料とは言い難いものとなる。

一方、ステンレス鋼を表面処理によって腐食を

防止しようとする試みは極めて少ないが、硝酸による不動態化処理は、ステンレス鋼の表面処理の最も基本的なものの一つともいえる。実用面ではステンレス鋼に対するNiめっき、Cuめっきなどから発展し、着色ステンレス鋼¹⁾、塗装ステンレス鋼²⁾、異種金属被覆ステンレス鋼³⁾などが意匠、防食の観点から実用されている。最近では、ステンレス鋼表面の特性を生かし、さらに耐食性を高めるために、合金化とともに表面処理、表面改質⁴⁾による方法などがいろいろ提案されている。水野ら⁵⁾は汎用ステンレス鋼に対して表面処理により高い耐塩化物腐食性を与えるために、十余年来実験を重ね、重クロム酸塩を主成分とする水溶液中で、ステンレス鋼をアノード処理の後、カソード処理を行うことによって、耐食性が飛躍的に向上することを見出した。この方法をACC(Anodic and Cathodic Chromatingの略)処理と名付けた。この方法によって処理したステンレス鋼は、単に表面処理による物理的な遮断効果を持つものではなく、電気化学的な効果、すなわち、カソード反応抑制作用を持つとしている。この方法は、亜鉛めっき鋼板に適用されるクロメート処理^{6), 7)}と同系統と考えられる。畠中ら⁸⁾はクロム酸-モリブデン酸塩系においてステンレス鋼を電解処理する方法を提案している。それらの耐食機構については、未だ十分な検討が成されているとはいえ

* 日本金属工業(株)研究開発本部 (〒229 神奈川県相模原市大山町1-30)

Nippon Metal Industry Co., Ltd.(1-30 Ohyama-cho, Sagami-hara-shi, Kanagawa 229)

ない。本報告では、ステンレス鋼の防食用の表面処理について、これまでの知見を整理するとともにACC処理（以下AC処理と略記）に関する腐食データを追加し、さらにAC処理過程における交流インピーダンス特性についても若干検討したのでこれらを紹介し参考に供したい。

2. ステンレス鋼の硝酸、クロム酸塩系による防食処理

すでに述べたようにステンレス鋼の不働態化処理はよく知られているが、これは硝酸処理によって表面皮膜の状態が改善されることによる。すなわち、柴田⁹⁾および瀬尾ら¹⁰⁾は表面解析から表面がCr-richとなっていることを明らかにし、さらに柴田¹¹⁾は、ステンレス鋼の硝酸処理は孔食電位を貴にし、耐孔食性を高めることを報告している。表面のCr濃度を高めることは、酸化剤の還元を抑制することにつながる¹²⁾。クロム酸塩系での処理は、クロメート処理^{6), 7)}で知られるように、表面のCr濃度を比較的厚い層として形成させることに他ならず、耐食性を高める方法と解釈することができる。なお、ステンレス鋼に対する代表的なクロム酸塩系による処理には、硫酸との混合系での着色¹⁾が挙げられ、内外装材として広く利用されている。これは形成されるCr-richの酸化皮膜の厚さを制御して、光の干渉現象を利用したもので、不働態皮膜よりも厚いことから、ある程度環境を遮断する効果もあるが、皮膜欠陥部を、その後のカソード処理による補修によって補

強していることによる効果も考えられる。しかし、上述の処理では、過酷な腐食環境としての海水に対しての耐食性はまだ不十分と言わざるを得ない。一方、今井ら¹³⁾は、ステンレス鋼に対し硝酸－クロム酸塩系での浸せき処理は孔食電位を高め、海浜地区における耐さび性を高めることを報告している。また、畠中ら⁸⁾は、クロム酸塩－モリブデン酸塩系による処理法を提案し、処理皮膜についてはMo酸化物が主体であるとしている。なお、多賀ら¹⁴⁾はAC皮膜の着色を避ける方法について、さらに検討を始めている。

3. AC 処理条件－開発の経緯－

水野ら⁵⁾の開発したAC処理は、重クロム酸塩－硫酸クロム－クエン酸塩混合系でステンレス鋼を電解処理（アノードおよびカソード処理）する方法であるが、主として長期間の天然海水による腐食試験を行い、その効果を確認しながら電解液の化学組成を決定した経緯がある。すなわち、この組成に至るまでの経過をSUS 430についてまとめた結果を図1に示したが、現在の電解液の組成は、10%(NH₄)₂Cr₂O₇ + 2%Cr₂(SO₄)₃ + 0.2%クエン酸鉄アンモニウムの混合液が基本となっている。10%(NH₄)₂Cr₂O₇のみの処理でも未処理に比較し耐食性に対して効果はあるが、これにCr₂(SO₄)₃を加えた二元系、さらにクエン酸鉄アンモニウムを加えた三元系電解液とすることによって、ステンレス鋼の海水環境における腐食発生までの時間が大幅に延長することが知られる。

図1 SUS 430の耐食性におよぼす AC 処理条件の影響（水野ら）

4. AC 処理表面の電気化学的性質

4. 1 孔食電位

ステンレス鋼の耐海水性が AC 処理によって大幅に改善されることが腐食試験で確認されたが、3.5%NaCl 溶液、30℃における孔食電位 ($V'_{c, 100}$) については未処理材の場合より 0.1V 程度貴となるだけであり、腐食試験の結果との対応が明瞭でない。これは、孔食電位の測定過程で処理皮膜がアノード分極による電極表面の pH 低下したため破壊されることによるものと考えられ、必ずしも妥当な結果となっていないものと推定される。しかし、畠中ら⁸⁾のモリブデン酸塩-クロム酸塩系のカソード処理した 19Cr ステンレス鋼では 1.2V_{sce} と高い孔食電位を報告している。

4. 2 カソード分極特性

3.5%NaCl 溶液、30℃における AC 処理した SUS 304 のカソード分極曲線は、カソード電解処理の時間とともにカソード分極性が高められることが特徴的である。天然海水、20℃における SUS 304 のカソード分極曲線は図 2¹⁵⁾ に示すように、自然電極電位でみると AC 処理材が -0.1V_{sce} で未処理材より卑であり、限界電流密度についても AC 処理材の方が 1 桁以上低い。そのことは AC 処理表面ではカソード反応が抑制されていることを示している。また、都竹ら¹⁵⁾は SUS 304 の天然海水中における限界電流密度の温度依存性を

-0.7V_{sce} において比較した。結果は図 3 に示すように、未処理の場合は温度の影響はほぼ直線的であるが、AC 処理材は、40℃までは 30mA/cm² 程度の低い値を示し、さらに高温側においては未処理の場合と同様な傾向で電流密度が増加している。これは低温の条件でカソード反応の抑制効果が顕著であることを示唆している。すなわち、溶存酸素の還元を抑制し、ひいてはアノード溶解反応を抑制していることになる。

4. 3 すきま腐食特性電位

上述したアノード分極の問題が解決されてはいないが、SUS 304 の AC 処理材および未処理材 (2B 仕上げ) の組合せ (AC/AC, AC/未処理, 未処理/未処理) によってすきまを形成した試料 (SUS 304) の天然海水、20℃におけるすきま腐食電位 V_{crev} およびすきま腐食停止電位 E_R は図 4 に示すように、AC/AC および AC/未処理のすき

図 3 AC 処理した SUS 304 の海水中におけるカソード限界電流の温度依存性 (都竹ら)

図 2 SUS 304 の海水中におけるカソード分極曲線 (都竹ら)

まは、未処理/未処理の場合に比し貴な電位となっている。特に E_R が 0.1V 高いことは AC 処理材の特徴といえる。

4. 4 海水中における自然電極電位

海水中において AC 処理材の自然電極電位を長時間追跡すると、ステンレス鋼は通常は貴方向に移行し孔食電位に近づくのが一般的である¹⁶⁾が、AC 処理を施すことによって図 5 に示すように、その傾向が時間的に遅くなることも耐食性に関係しているものと考えられる。

4. 5 交流インピーダンス特性

AC 処理材の耐すきま腐食性を実験室的に定量評価するために、すきま付き電極を用いて 3.5%

NaCl+1%FeCl₃ 溶液、25℃で各種ステンレス鋼について 2 電極法による交流インピーダンス (R_c) を 40 日にわたり測定した結果は、すきま腐食発生は R_c 値の急激な低下によって示され、腐食発生までの時間には、いずれの鋼種にも AC 処理の効果が認められる。特に合金量の高い鋼種ほどその傾向が強い⁵⁾。

4. 6 AC 処理材の SSRT 特性

SUS 304 について 20%NaCl+1%Na₂Cr₂O₇・2H₂O 水溶液（沸騰）中において SSRT 試験（歪み速度 $\dot{\epsilon}=2.8\times10^{-6}s^{-1}$ ）を行い、応力腐食割れ感受性におよぼす AC 処理の影響を調べた。結果は図 6 に示すように AC 処理材の方が破断強度が高く、応力腐食割れに対しても抵抗性を有していることが知られる。なお、本条件が沸騰状態であることから、低温の条件下においてはさらに処理の効果が明瞭にえられるものと考えている。

図 4 AC 処理した SUS 304 の海水中におけるすきま腐食特性電位（都竹ら）

図 5 SUS 304 の海水中における E_{corr} におよぼす AC 処理の影響（都竹ら）

5. 実装置における AC 処理材の耐食性

すでに板状の試験片についての一般的な海水腐食試験の結果は報告⁵⁾している。本報では、AC

図 6 AC 処理した SUS 304 の 20%NaCl SCC 試験液中における SSRT 曲線

表 1 海水淡水化装置の環境条件			
	海水取水 緩衝池	エバポレータ	
		第 1 段	第 2 段
NaCl 濃度 (%)	3.4	6.8	7
pH	8.3	7.5	—
DO (ppm)	6～8	<0.1	0
Temp. (℃)	14～26	82	45

表2 海水淡水化装置内におけるステンレス鋼の耐食性におよぼす AC処理の影響
(マルチクレビス付与, 1年間)
すきま腐食発生率 (%) および最大侵食深さ (μm)

鋼種	AC処理	海水取水 緩衝池		エバポレータ			
				第1段		第2段	
		発生率 (%)	最大深さ (μm)	発生率 (%)	最大深さ (μm)	発生率 (%)	最大深さ (μm)
304	未処理	18	—	98	143	45	81
	全面AC	5	80	0	0	0	0
	部分AC	3	43	70	100	35	59
316	未処理	13	80	93	45	98	65
	全面AC	0	23	0	0	0	0
	部分AC	38	85	18	35	3	70
444	未処理	10	277	53	68	20	140
	全面AC	0	0	3	84	0	0
	部分AC	5	240	20	88	5	47
329J1	未処理	0	0	0	0	0	0

処理したステンレス鋼をさらに実装置内、配管など、実際の使用条件において適用した場合と AC 処理した板に応力付与、プレス加工などを加え、特殊な形状にした場合の耐食性を検討するために実海水の腐食試験を実施した結果を紹介したい。

5. 1 海水淡水化装置における腐食試験

海水淡水化装置において、表1に示すように、それぞれ環境条件の異なる海水取水緩衝池、第1段および第7段エバポレータにて SUS 304, 316, 444 および SUS 329J1 (寸法いずれも 2 t×50×50 mm) をマルチクレビスを付与し、スプール状態で1年間供試した。その結果は、表2に示すように未処理材では SUS 329J1 を除き、他の鋼種は腐食した。エバポレータのように高温、高濃度 Cl の条件においては腐食がはげしい。このような条件において AC 処理は効果的に作用している。しかし部分処理では不十分であることが知られる。

5. 2 天然海水による配管フランジ部の腐食試験および水槽中の腐食試験

SUS 304, 316, 444 および SUS 329J1 について AC 処理した短管、板状および特殊形状品を用い、フランジ部におけるすきま腐食を、また SUS 304, 316 について金網、プレス成形、ラス板などを供試し、加工などの影響を呉海岸の海水で調査した。

(1) 配管の海水ループ試験

前に記した 4 鋼種の AC 処理試料 (寸法 76.3 φ × 2 t×1000mm, フランジ: 155 φ × 2 t) から

表3 ステンレス鋼海水配管の耐食性に及ぼす AC 処理の影響
自然海水 (呉), 管内平均流速: 1.3m/s, 5 カ月

鋼種	処理	管 継手溶接部	フランジ部	
			アスベスト	テフロン
304	AC	○	●	△
316	—	○	●	△
	AC	○	●	△
444	—	○	△	—
	AC	○	○	—
329J1	—	○	○	○
	AC	○	○	○

○: 腐食なし, △: 若干腐食, ●: 腐食

成る配管ループ (平均管内流速 1.3m/s) において、フランジ部に対してアスベストおよびテフロンシートを用い、すきま腐食に対するパッキング材質の影響とフランジ溶接部の耐食性を 5 カ月にわたり調査した。結果は表3に示すように、フランジ継手部は腐食せず AC 処理の効果は明らかでないが、フランジ面ではアスベストの場合が腐食が強く、AC 処理の効果は 444 の場合に認められる。

(2) 特殊形状品の海水浸せき試験

AC 処理材に対してラス加工、プレス加工などを適用した場合は、表4に示すように、板試料では溶接あるいはグラインダーにより部分研削を施しても AC 処理部分が存在すると耐食性が得られる。また特殊形状品については、表5に示すよう

表 4 ステンレス鋼溶接材の耐海水性におよぼす AC 処理の影響（呉海岸，7 カ月）
すきま腐食個数（クレビス数 40 個）

供試状態	処 理	304	316	329J1	444
板	未 処 理	8	11	0	0
	AC 全面	0	0	0	0
溶接のまま	未 処 理	40	17	—	—
	デスケール	40	32	0	0
	〃 +AC	0	0	0	0
AC 処理 + 溶接	溶接のまま	0	0	—	—
	デスケール	0	0	0	0
	〃 +AC	0	0	0	0

表 5 ステンレス鋼特殊形状品の耐海水性に対する AC 処理の効果

(自然海水，7 カ月)			
形 状	鋼 種	未処理	AC 処理
金 網	304	●	○
	316	●	○
ラ ス 板	304 加工/AC	—	○
	AC/加工	—	●
	316 加工/AC	—	○
	AC/加工	—	●
深絞り加工	304 絞り比 1.56	● SCC	○
	1.84	● SCC	○
	2.00	● SCC	○
	316 絞り比 1.56	○	○
	1.84	○	○
	2.00	○	○
スクラッチ付与	304	—	○
	316	—	○

○：腐食なし，●：腐食

に，AC 処理した試料は，ラス加工の場合のように，処理後の強度の加工を受けた場合に腐食するが，AC 処理の効果があることが知られた。応力腐食割れに対しても，深絞り試料の未処理材 SUS 304 に割れが生じたが，AC 処理によって抑制されることが知られる。

(3) プレート式熱交における温海水試験⁵⁾

各種ステンレス鋼薄板に対して AC 処理を施し，小型プレート式伝熱板に成形加工して 50℃ の温海水の通水試験を 28 カ月間行った結果では，SUS 329J1，NTK M 6 (20Cr-25Ni-6 Mo) などの高級鋼種は，AC 処理材はもとより未処理材にも腐食は認められていないが，SUS 304，316 の耐食性は AC 処理により改善されるという。

表 6 AC 電解処理した SUS 304 の大気ばくろ試験結果

那覇市，3 年間			
鋼 種	処 理	さび面積率 (%)	Rating No
SUS 304	—	6.4	3
	AC	0	10

6. 耐さび性

6. 1 スポットさび試験

ステンレス鋼の耐さび性を評価するには，実環境においてばくろ試験を実施することが最も良いといわれるほど，まだ定まった促進試験が確立されてはいない。しかし小林ら¹⁷⁾の提案するスポットさび試験によって AC 処理材の耐さび性を評価してみた。ここで，スポットさび試験とは液滴径の異なる人工海水を表面に滴下し，湿潤環境（相対湿度 52%，25℃）に保持するものであり，さびが発生する液滴径の臨界値をもって評価している。SUS 304 の処理材は短期間で，しかも臨界径が 1.2mm と小さい。AC 処理材は液滴径 12mm でも両鋼種ともに 44 日間保持しても発錆を認めなかった。これは，未処理の SUS 329J1 より良好で，NTK M 6 (20Cr-25Ni-6 Mo) などに匹敵する。

6. 2 海洋雰囲気におけるばくろ試験

すでに愛知県衣浦港岸壁でのばくろ試験結果を報告したが，ここではつぎの 2 地区でのばくろ試験結果を紹介したい。

(1) 沖縄地区ばくろ試験

那覇市内の建屋屋上に SUS 403 および 316 について 4 年間ばくろし，AC 処理の効果調べたが，未処理材は 1 年ですでにさびの発生をみるに対して AC 処理材はまったく変化が見られなかった (表 6)。

(2) 実海域におけるばくろ試験

駿河湾の大井川沖合に敷設された建設省海洋総合技術研究施設の屋上（海面上 14m）で建設省建築研究所によるばくろ試験¹⁸⁾が 1984 年から 3 年間実施されたが，追加用の試験片を支持するために SUS 316 製のクリンプ金網 (1.6mm φ，9mm 網目) に AC 処理を施し 2 年間 (1985～1987) 使用した。その結果，試験片としての 304，316 に

はさび発生があったが、金網には全くさびを認めなかった。

今井ら¹³⁾の硝酸－重クロム酸塩系による処理も Cl^- イオンによる局部腐食を抑制し大気腐食に対して効果的であり、畠中ら⁸⁾のクロム酸－モリブデン酸塩系による処理も複合サイクル試験で同様に良好な結果を得ており、海塩粒子によるさびに対して、この種の処理の効果は明確であるといえる。

7. クロム酸系溶液中におけるステンレス鋼の電気化学的性質

重クロム酸塩系におけるステンレス鋼を電解処理することによって得られる耐食皮膜の成膜過程における特性を把握するために、SUS 304、2 mm ϕ を用い、10 % CrO_3 水溶液及び10 % $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液（いずれも室温）中での電解条件と交流インピーダンス特性との関係を検討した。

7. 1 分極特性

図7¹⁹⁾にアノード及びカソード分極曲線（sweep rate 40 mV/min）を示す。 CrO_3 では濃度の増加はカソード域で外部電流を増加させている。一方、10 % CrO_3 と10 % $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ で薬液種の相違を比

較すると、基本的には両者は同じものであることが理解できるが、 Cr_2O_7 はアノード及びカソード側いずれも外部電流が低く、分極が大きくなっている。カソード分極曲線においては電流の増加する電位が CrO_3 の場合より less noble に移行している。なお、限界電流の観測される領域においては、両溶液とも小さなピークが認められる。

7. 2 交流インピーダンス特性

定電流電解処理を想定し、+1, -1 V $_{\text{sce}}$ 及び自然電位 E_{corr} における交流インピーダンス特性を測定（10 kHz～10 mHz（10点）、振幅 10 mV、積分回数 10 回、定電位分極下）し、Cole-Cole 図（図8¹⁹⁾）を作成した。+1 Vにおいては10 % CrO_3 の場合には容量性半円と誘導性半円が観測され、電荷移動抵抗及び皮膜形成に間接的に関与するものに対応しているものと考えられる。 Cr_2O_7 では容量性半円と直線部分が認められ、電荷移動と物質移動の二つの反応が関与するものと思われる。皮膜抵抗は13.3 k Ωcm^2 と高い値である。-1 V $_{\text{sce}}$ においては両溶液とも二つの容量性半円が測定され、低周波地域ループについては、 CrO_3 の場合は皮膜形成に関連したものに、 Cr_2O_7 の場合は負性抵抗を有する半円となり、電気二重層容量と電荷移動抵抗に関係しているものと考えられる。皮膜抵抗は1.5 k Ωcm^2 と10 %

図7 Cr(VI) 溶液中における SUS 304 の分極曲線（金子，佐藤）

図8 SUS 304 の Cr(VI) 溶液中における Cole-Cole 図（金子，佐藤）

CrO₃ の場合より著しく高い。 E_{corr} (+0.8Vsce) ではCrO₃ の場合のみであるが、Cole-Cole 図は容量性半円となった。

8. あとがき

ステンレス鋼を表面処理によって腐食性のきびしい海水環境に適用しようとする試みの一つとして重クロム酸塩系による電解化成処理について述べた。これはカソード反応抑制型のものと理解されるが、実用化のためには、化成皮膜の長期間における安定性の確認ならびにスケールアップについての検討など、今後明らかにしなければならない課題もある。

謝 辞

本報告で述べた海水腐食試験には、石川島播磨重工業(株)技術研究所 部長 川本輝明氏にご尽力いただいた。ここに記して感謝の意を表します。

(1922-4-9 受理)

文 献

- 1) 渡辺知己, 三井 攻; 金属材料, 15, (10), 122 (1975)
- 2) 加藤良一, 川原栄治, 伊木田孝夫, 前北杲彦, 中野和幸; 日新製鋼技報, 第49号, p.104 (1983)
- 3) 伊東建次郎, 大橋秀次, 吉井紹泰, 衣笠雅普; 材料とプロセス, 2, 666 (1989)
- 4) 伊藤 勲; 第35回腐食防食討論会概要集, p. 7 (1988)

- 5) 水野 誠, 金子 智, 多賀清高, 都竹克二; 日本金属学会会報, 26, 520 (1987)
- 6) 泉谷雅清, 永山政一; 金属表面技術, 23, (3), 118 (1974)
- 7) 久松敬弘, 高村由美子; 金属表面技術, 18, 394 (1967)
- 8) 畠中信夫, 竹内 武, 出口武典; 鉄と鋼, 72, S1335 (1986)
- 9) 柴田俊夫, 竹山太郎; 腐食防食協会第19回腐食防食シンポジウム資料, p.23 (1978)
- 10) 瀬尾真浩, 佐藤教男; 腐食防食協会第19回腐食防食シンポジウム資料, p. 2 (1978)
- 11) 柴田俊夫; 腐食防食協会第57回腐食防食シンポジウム資料, p.34 (1984)
- 12) T. Ishikawa and G. Okamoto; *Proc. of 1st ICMC.*, p.104 (1961)
- 13) 今井八郎, 増子 昇; 腐食防食協会第57回腐食防食シンポジウム資料, p.22 (1964)
- 14) 多賀清高, 水野 誠; 表面技術協会第84回講演大会講演要旨集, p.195 (1991)
- 15) 都竹克二, 多賀清高, 竹田誠一, 金子 智; 第33回腐食防食討論会講演予稿集, p.131 (1986)
- 16) M. Akashi, Y. Imamura, T. Kawamoto and Y. Shinozaki; *Boshoku Gijutsu*, 24, p.31 (1975)
- 17) 小林未米夫, 木谷 滋, 根本力男, 藤原最仁, 金子 智, 栗本昭仁; 腐食防食協会'85春期学術講演大会講演予稿集, p.135 (1985)
- 18) ステンレス協会腐食専門委員会; ステンレス, 33, (10), 32 (1989)
- 19) 金子 智, 佐藤義和; 表面技術協会第7回各種表面処理材の耐食性評価専門部会資料, p.43 (1990)
- 20) 水流 徹; 防食技術, 28, 134 (1979)
- 21) 杉本克久, 沢田可信; 防食技術, 24, 669 (1975)