硝酸処理によるベルト研磨ステンレス鋼の耐食性改善

木 谷 滋*

Improvement of the Corrosion Resistance of the Belt-ground Stainless Steels by Nitric Acid Treatment

Shigeru KIYA*

The effects of immersion or electrolysis in nitric acid solutions on the corrosion resistance of stainless steels ground using an abrasive belt and polishing oil were studied by immersing plate specimens of SUS 430, SUS 430LX, and SUS 304 belt-ground using a sulfurized mineral oil in 5~30mass% HNO_3 for 60min or by electrolyzing them in 10mass% HNO_3 for 8-16s at 50 or 60°C. Corrosion resistance of samples was evaluated by a modified ferroxyl test and salt spraying followed by drying and wetting (SDW) rusting tests. We found that immersion in 10-20mass% HNO_3 was more effective than that in 30mass% HNO_3 and that cathodic or alternating electrolysis was more effective than anodic electrolysis in improving corrosion resistance of samples. XPS showed that effective immersion and effective electrolysis in nitric acid solution decreased sulfur content in the surface film. Corrosion resistance is presumed improved by repassivation after dissolution of the original surface film containing sulfur in nitric acid solution.

Key Words : Stainless Steel, Corrosion Resistance, Sulfurized Mineral Oil, Belt-grinding, Nitric Acid

1. 緒 言

研磨ベルトを用いて研磨目のある表面に仕上げたステンレス鋼板¹⁾は意匠性を重視する建材等の用途に用いられることが多く、屋外の厳しい腐食性環境に暴された場合の発錆が懸念される。筆者はかつて、研磨ベルトを用いて研磨仕上げたステンレス鋼板の耐食性が研磨油の種類によって異なり、特に硫化鉱油のように硫黄を含有する研磨油を使用した場合に耐食性がかなり劣化することがあることを報告した²⁾。これは研磨中のステンレス鋼表面で起きるトライボ化学反応³⁾によって硫化物を含む酸化皮膜が生成するためと推測される。そこで、本報告では表面に硫化物が生成したステンレス鋼の耐食性を硝酸中への浸漬処理または硝酸中での電解処理によって改善する方法について調べた。

2. 実験方法

2. 1 供試材

供試材として表1に示す5種類のステンレス鋼板を用いた。これらは工業規模のベルト研磨装置を用いてJIS G 4305の規定によるNo.4仕上げされたものであり、研磨油として硫化鉱油または無添加鉱油を用いた。

2. 2 硝酸浸漬および硝酸電解処理

供試材より60×80mmの大きさの試験片を切出し、5, 10, 20, または30mass% HNO_3 (50°C) 中に60分間

* 住友金属工業㈱ 直江津製造所 (〒942-8510 新潟県上越市港町2-12-1)

Naoetsu Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd. (2-12-1, Minato-cho, Joetsu-shi, Niigata 942-8510)

浸漬処理した。一方、定電流電解装置と関数発生器を用いて50°C, 10mass% HNO_3 中で電流密度を20~500A/m²に変えて、交番電解処理(陰極電解と陽極電解の繰り返し)、陰極電解処理または陽極電解処理した。浸漬処理および電解処理中の試験片の電位をSCEを参照電極として測定した。

2. 3 耐食性評価試験法

上記の硝酸処理前後の試験片の耐食性を、溶出鉄イオンの存在の有無を調べるためのフェロキシル試験^{4)~6)}を応用したステンレス鋼の耐食性試験⁷⁾(以下、単にフェロキシル試験と呼ぶ)および人工海水噴霧・乾燥・湿潤発錆試験(以下、Salt spraying followed by Drying and Wetting rusting testを省略してSDW試験と呼ぶ)⁸⁾によって調査した。

2. 3. 1 フェロキシル試験

50×50mmの大きさに切ったろ紙(東洋ろ紙No.1)の一端をプラスチック製ピンセットでつまんでフェロキシル試験溶液に浸漬し、垂直に引き上げて3~5秒間保持して流れ落ちる液を除いた後、水平に置いた試験片表面上に気泡が入らないように乗せた。そのままSUS 430およびSUS 430LXの場合には3分間、SUS 304の場合には10分間保持した後、再びろ紙の一端をつまんで試験面より引きはがし、水中で試験溶液の残存が無くなるまで十分に洗浄した。乾燥後、青色斑点の程度をJIS H 8502-1982(めっきの耐食性試験)の標準図により、レイティングナンバー(R. N.)で評価した。なお、フェロキシル試験溶液として100cm³中にK₃Fe(CN)₆ 3g, K₄Fe(CN)₆・3H₂O 3g, NaCl 3g (SUS 430の場合),

Table 1 Chemical compositions of steels (mass%) and polishing oils used.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Polishing oil
SUS 430	0.071	0.26	0.35	0.024	0.001	16.22	0.07	0.01	0.01	—	S. M. O.
SUS 430	0.064	0.35	0.26	0.025	0.001	16.18	0.09	0.01	0.01	—	M. O.
SUS 430LX	0.019	0.44	0.72	0.034	0.001	16.54	0.08	<0.01	0.39	0.47	S. M. O.
SUS 430LX	0.019	0.43	0.52	0.025	0.001	16.51	0.09	<0.01	0.35	0.44	M. O.
SUS 304	0.064	0.39	1.17	0.023	0.004	18.24	8.19	<0.01	0.01	—	S. M. O.

<Note> S. M. O. : Sulfurized mineral oil, M. O. : Mineral oil (not sulfurized)

Table 2 Composition of the artificial sea water used (g/dm³).

NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	NaHCO ₃
28	5	7	2.4	0.2

4g (SUS 430LX の場合) または 8g (SUS 304 の場合), 1.2mol/dm³ HCl 3cm³ を含む水溶液を使用し, 試験は温度制御した室内で実施した。

2. 3. 2 SDW試験

表 2 に示す組成の人工海水を日本理化学器械(株)製クロマトスプレー (NRK097-19S 型) および空気ポンプを用いて噴霧し, あらかじめヒートプレートを用いて 60~70℃ に加熱した大きさ 60×80mm の試験片に液滴状に付着させると同時に乾燥させた。人工海水塩の付着した試験片を恒温恒湿槽に入れ, 温度 30℃, 相対湿度 50% で 3 日間保持して発錆させた。発錆程度の評価は JIS H 8502-1982 の標準図により, R. N. で評価した。なお, 人工海水塩の付着量は 20±1g/m² となるように人工海水の噴霧時間および噴霧用空気圧力を調節した。

2. 4 表面分析

硝酸浸漬処理または硝酸電解処理前後の試験片表面を XPS (X 線光電子分光分析法) で分析し, 硫化物の存在程度を定性的に調べた。

3. 実験結果

硫化鉱油を用いて研磨したステンレス鋼板およびそれを硝酸浸漬処理または硝酸電解処理したもののフェロキシル試験結果を表 3, 図 1 および図 2 に示す。表 3 より分かるように, いずれの鋼種についても硝酸浸漬処理によってフェロキシル試験による R. N. が大きくなり, 耐食性が改善された。ただし, その程度は鋼種および硝酸濃度によって異なり, フェライト系ステンレス鋼の SUS 430 と SUS 430LX については, 比較的低濃度の 5~20mass% で耐食性改善効果が大きかったが, オーステナイト系ステンレス鋼の SUS 304 については 10~20 mass% の濃度が最適であった。また, 図 1 および図 2 より分かるように, ごく短時間の硝酸中電解処理によっても耐食性が改善された。ただし, この場合にも鋼種および電解条件によって改善効果は異なり, 陽極電解のみ

Table 3 Rating numbers by the ferroxyl test of SUS 430, SUS 430LX and SUS 304 belt-ground using a sulfurized mineral oil with or without immersion in 5~30mass% HNO₃ for 60min at 50℃.

Steel	Conc. of HNO ₃ (mass%)				N. I.
	5	10	20	30	
SUS 430	9	9	7	5	4
SUS 430LX	9	9	9.5	7	5
SUS 304	8	10	9.8	8	5

<Note>

N. I. : Not immersed in HNO₃ solution, Ferroxy test solution : K₃Fe (CN)₆ 3g + K₄Fe (CN)₆ · 3H₂O 3g + NaCl 3g (for SUS 430), 4g (for SUS 430LX) or 8g (for SUS 304) + 1.2mol/dm³ HCl 3cm³ in 100cm³ of the solution, Testing temperature : 23℃, Exposing period : 3min (for SUS 430 and SUS 430LX), 10min (for SUS 304).

Fig. 1 Effect of the electrolysis conditions on the corrosion resistance by the ferroxyl test for SUS 430 belt-ground using a sulfurized mineral oil [Electrolyte : 10mass % HNO₃ (50℃), Ferroxy test solution : K₃Fe (CN)₆ 3g + K₄Fe (CN)₆ · 3H₂O 3g + NaCl 3g + 1.2mol/dm³ HCl 3cm³ in 100cm³ of the solution, Testing temperature : 23℃, Exposing period : 3min].

に比べて交番電解や陰極電解のみの方が耐食性改善効果が大きい傾向が認められた。また, 20~50A/m² のような比較的低電流密度の処理によっても大きな改善効果

が得られることが分かった。

次に、表 1 に示した 5 種類の供試材およびそれらを 60℃、30mass% HNO_3 に 1 時間浸漬処理したものを SDW 試験し、発錆の程度を R. N. で評価した結果を表 4 に示す。また、SUS 430 の試験後の外観を図 3 に示す。表および写真より明らかなように、いずれの鋼種、研磨油についても、60℃、30mass% HNO_3 に 1 時間浸

漬処理することによって発錆が大幅に減少した。

図 4 は硝酸浸漬処理または硝酸電解処理前後の試験片表面の XPS による分析結果を示している。これより、硝酸浸漬処理の場合は硝酸濃度が 10mass% で表面の硫化物が大きく減少したが、30mass% ではあまり減少しないこと、および硝酸電解処理の場合は交番電解と陰極電解で硫化物が大きく減少し、陽極電解ではあまり減少しないことがわかる。

Fig. 2 Effect of the electrolysis conditions on the corrosion resistance by the ferroxyl test for SUS 430LX and SUS 304 belt-ground using a sulfurized mineral oil [Electrolyte : 10mass% HNO_3 (50℃), Ferroxy test solution : $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 3g + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3g + NaCl 4g (for SUS 430LX) or 8g (for SUS 304) + 1.2 mol/dm³ HCl 3cm³ in 100cm³ of the solution, Testing temperature : 23℃, Exposing period : 3 min (for SUS 430LX) or 10min (for SUS 304)].

Table 4 Result of the SDW rusting test for SUS 430, SUS 430LX and SUS 304 belt-ground using a sulfurized mineral oil or a mineral oil with or without immersion in 30mass% HNO_3 for 60min at 60℃.

Steel	Polishing oil	Immersion in 30mass% HNO_3	R. N. by SDW test
SUS 430	S. M. O.	Not immersed	1
		Immersed	5 ~ 6
	M. O.	Not immersed	3
		Immersed	8
SUS 430LX	S. M. O.	Not immersed	2
		Immersed	5 ~ 6
	M. O.	Not immersed	4
		Immersed	9.8
SUS 304	S. M. O.	Not immersed	2
		Immersed	5 ~ 6

< Note >
S. M. O. : Sulfurized mineral oil,
M. O. : Mineral oil,
Amount of the artificial sea water salt applied : 20g/m²,
Rusting atmosphere : 30℃, 50%R. H.,
Exposing period : 3 d.

Fig. 3 Appearance of the rusted specimens by the SDW rusting test for SUS 430 belt-ground using a sulfurized mineral oil or a mineral oil with or without immersion in 30mass% HNO_3 for 60min at 60℃.

Fig. 4 Result of the sulfide analysis by XPS for SUS 430 belt-ground using a sulfurized mineral oil or a mineral oil with or without immersion in 10mass% or 30 mass% HNO₃ for 60min at 50°C, or electrolysis in 10mass% HNO₃ at 50°C.

4. 考 察

研磨したステンレス鋼の耐食性についてはすでに多くの研究が行われており、湿式研磨に比べて乾式研磨した場合の耐食性が劣ること^{9)・10)}、表面粗度が粗いほど耐食性が悪いこと^{11)~14)}などが知られている。また、研磨後に硝酸中に浸漬することによって表面酸化皮膜のCr濃度が増加し、耐食性が向上することも既に知られている^{9)・10)}。ただし、これらは研磨油を用いた工業的なベルト研磨に関するものではないようである。

図1および図2の実験結果によれば、陽極電解のみに比べて交番電解や陰極電解のみの方がフェロキシル試験に対する耐食性改善効果が大きく、確実に得られる傾向が認められた。なお、フェロキシル試験は臨海工業地域で行ったフェライト系ステンレス鋼光輝焼鈍(BA)材の大気暴露試験と良い相関性(相関係数0.841)を示したので、本実験での耐食性改善により大気腐食(発錆)が軽減することが期待される。一方、図4のXPS表面分析結果より、硝酸中での交番電解および陰極電解が陽極電解に比べて表面の硫化物の溶解に有効であることが判明した。また、図5および図6は図1に示した硝酸中電解処理におけるSUS 430の電位変化の例を示してい

Fig. 5 Potential-time curves of SUS 430 belt-ground using a sulfurized mineral oil by the alternating electrolysis in 10mass% HNO₃ solution.

Fig. 6 Potential-time curves of SUS 430 belt-ground using sulfurized mineral oil by the cathodic or the anodic electrolysis in 10mass% HNO₃ solution.

る。これらの電位変化で特に注目されるのは、交番電解における陽極電解時の電位が陽極電解のみにおける電位に比べてかなり貴な値を示したことであり、これは前者の場合には陽極電解の前に陰極電解を行ったためと考えられる。すなわち、陰極電解の過程で硫黄を含む、耐食性の劣る表面皮膜が溶解し、次の陽極電解においてCr含有率が高く、耐食性の優れる表面皮膜が再生するために貴な電位を示すものと推測される。一方、後者の陽極電解のみの場合には表面皮膜の溶解はあまり起こらず、耐食性の劣る表面皮膜が残存するため、比較的卑な電位を示すものと推測される。また、電流密度20A/m²で交番電解した場合に陽極電解時の電位が電流密度50A/m²の場合ほど貴な値にならなかったのは、陰極電解に

Fig. 7 Effect of the potential of the electrolysis in 12mass% HNO_3 solution on the dissolution rate of stainless steels polished with an abrasive paper.

おける表面皮膜の溶解が不十分であったためと推測される。ところで、湿式研磨したステンレス鋼の硝酸中電解による溶解速度の電位依存性について筆者らが行った実験結果によれば、図7に示すように、SUS 430等のステンレス鋼は -0.2V vs. SCE より卑な電位域と 1.2V vs. SCE より貴な電位域で溶解する¹⁵⁾。本研究の実験では、SUS 430について電流密度を $20\sim 500\text{A/m}^2$ の範囲に変えて電解したが、陽極電解のみの場合には電流密度が 500A/m^2 においても電位は $1.04\sim 1.15\text{V vs. SCE}$ であり、電流密度が 200A/m^2 以下での電位はすべて 0.60V vs. SCE より卑であった。これより、陽極電解のみでは表面の溶解が起こりにくいことが推測される。一方、陰極電解または交番電解の陰極電解における最も卑な電位は電流密度が $20\sim 500\text{A/m}^2$ の範囲で $-0.40\sim -0.58\text{V vs. SCE}$ であり、表面の溶解が起こり得ることが推測される。なお、図7に示した硝酸中定電位電解によるステンレス鋼の溶解機構は、 1.2V vs. SCE より貴な電位域ではいわゆる過不動態溶解により表面皮膜または素地のCrが6価のCrのイオンとして溶解し、 -0.2V vs. SCE より卑な電位域ではいわゆる活性溶解が起きるものと推測される。

図8は表3に示した硝酸浸漬処理材の処理中の自然電位の測定結果としてSUS 430LXの例を示している。この場合には、5、10および20mass%硝酸中で電位が一度卑方向へ大きく変化した後貴方向へ移行したが、30mass%硝酸中では卑方向へ変化することなく貴方向へ移行した。電位が卑方向へ変化するの、ベルト研磨で生じた表面皮膜の大部分が硝酸中で溶解するためと推測され、その後新しい不動態皮膜が再生するために電位が貴方向へ移行するものと考えられる。硝酸濃度が30mass%の場合に電位が卑方向へ変化しないのは、ベルト研磨で生じた酸化皮膜の多くが残存したまま酸化皮膜が成長するためと推測される。その結果、表3に示した

Fig. 8 Potential-time curves of SUS 430LX belt-ground using a sulfurized mineral oil by the immersion in 5~30mass% HNO_3 at 50°C .

ように、ベルト研磨で生成した表面が溶解した5、10および20mass%硝酸処理材の耐食性が大きく改善され、30mass%硝酸処理材はあまり改善されなかったものと推測される。なお、無添加鉱油を用いてベルト研磨したステンレス鋼の硝酸中での自然電位も硫化鉱油の場合と同様の挙動を示したが、卑方向への電位の変化は無添加鉱油より硫化鉱油の方が起こりやすく、変化の程度も大きい傾向がみられた。また、電位が卑方向へ変化するまでに要する時間は硫化鉱油と無添加鉱油であり差が無く、電位が卑方向へ変化した後貴方向へ移行する速さは硫化鉱油の場合の方が無添加鉱油より速かった。ベルト研磨したステンレス鋼の耐食性を改善するための硝酸濃度は、処理時間を短くするためには濃い方がよいが、濃すぎるとベルト研磨で生じた表面皮膜が十分に除去されないこともあるので10mass%程度が最適と考えられる。なお、表4および図3で示したSDW試験において、ベルト研磨したステンレス鋼の耐食性が30mass%硝酸への浸漬処理によって大きく改善されたのは、処理温度が 60°C と比較的高いためと推測される。以上の硝酸処理実験結果より、ベルト研磨したステンレス鋼の塩化物環境における耐食性を改善するためには、腐食の起点となる硫化物等を多く含む表面皮膜を溶解することが重要であり、そのための適切な処理条件の設定が必要であることがわかった。

5. 結 言

ベルト研磨したステンレス鋼の耐食性を硝酸中への浸漬処理または硝酸中での電解処理によって改善する方法を検討した結果、以下のことが判明した。

(1) 硫化鉱油または無添加鉱油を用いて研磨したSUS 430、SUS 430LXおよびSUS 304を硝酸水溶液に浸漬することにより耐食性を改善できる。耐食性改善効果は鋼種お

よび硝酸濃度によって異なり, SUS 430 および SUS 430 LX の場合には比較的低濃度の 5 ~ 20mass% 硝酸による改善効果が大きく, 30mass% 硝酸では効果が小さい。また, SUS 304 の場合には 10 ~ 20mass% 硝酸の効果が大きい。これは, 硝酸中で耐食性の劣る表面が溶解した後, 耐食性の優れる酸化皮膜が形成されるためと推測される。

(2) 硫化鉱油を用いて研磨した SUS 430, SUS 430 LX および SUS 304 を 10mass% 硝酸中で電解処理することにより, 耐食性を改善できる。耐食性改善効果は陽極電解のみに比べて交番電解または陰極電解のみの方が大きい。これは, 陰極電解の過程で, 硫化物を含む表面酸化皮膜が溶解するためと推測される。

謝 辞

本論文の執筆にあたり, 貴重な御助言をいただきました大阪府立大学山川宏二教授に厚く御礼申し上げます。

(Received February 6, 1998 ; Accepted April 30, 1998)

文 献

- 1) 長谷川正義監修 ; ステンレス鋼便覧, p. 628 (日刊工業新聞

社, 1973)

- 2) 木谷 滋, 御所窪賢一 ; 材料と環境, **42**, 219 (1993)
- 3) 桜井俊男 ; 新版潤滑の物理化学, p. 247 (幸書房, 1978)
- 4) ASTM A380-78
- 5) JIS H 8617-1977
- 6) JIS H 8663-1961
- 7) 木谷 滋 ; 表面技術, **47**, 873 (1996)
- 8) 小林未子夫, 木谷 滋, 根本力男, 藤原最仁, 金子 智, 栗本昭仁 ; 腐食防食 '85, p. 135 (腐食防食協会, 1985)
- 9) 柴田俊夫, 竹山太郎 ; 第 19 回腐食防食シンポジウム資料, p. 23 (腐食防食協会, 1978)
- 10) 大串徹太郎 ; 材料と環境, **42**, 653 (1993)
- 11) 長谷川正義監修 ; ステンレス鋼便覧, p. 345 (日刊工業新聞社, 1973)
- 12) 中田潮雄 ; 表面技術, **43**, 1009 (1992)
- 13) 木谷 滋 ; 第 97 回腐食防食シンポジウム資料, p. 45 (腐食防食協会, 1993)
- 14) 本田正春, 畠中省三, 松本 徹, 玉田明宏 ; 第 41 回腐食防食討論会資料, p. 67 (腐食防食協会, 1994)
- 15) 木谷 滋, 林 美生, 小島寿男 ; 第 39 回腐食防食討論会予稿集, p. 323 (腐食防食協会, 1992)