

## ステンレス鋼の六価クロムフリー電解研磨技術の開発

— 毒劇物を用いないステンレス鋼の電解研磨 —

出口貴久\* 河西敏雄\*\*

### Development of Sixivalent Chromate-Free Electrolytic Polishing Method of Stainless Steel

— Electrolytic Polishing of Stainless Steel without using Poisonous and Deleterious Substances —

DEGUCHI Takahisa\*, KASAI Toshio\*\*

#### 抄録

ステンレス鋼SUS304の電解研磨に適用できる毒劇物を含まない電解液組成の検討を行った。エチレングリコール系の非水溶液と水溶液を比較すると、どちらも光沢度の向上は認められ、研磨速度は水を含む方が優位であった。そこでエチレングリコールと水の比率が1:1で塩化ナトリウム、クエン酸からなる電解液を使用した。電解条件（電圧、温度、時間）を適切に調整してステンレス鋼SUS304板が鏡面光沢度Gs（60°）500以上の高品位な鏡面に仕上がることを示した。

キーワード：電解研磨，ステンレス鋼，エチレングリコール，塩化ナトリウム，クエン酸

## 1 はじめに

電解研磨で使用される電解液に関しては、作業安全性や環境保護の観点から規制強化が見込まれる。今後は未使用の電解液の組成だけでなく、加工中そして廃棄時の組成にも安全性が求められると思われる。使用前は安全性に優れた電解液であっても、加工を開始すると金属との化学反応によって危険な電解液に変化することも十分考えられる。特にステンレス鋼の電解研磨においては、ステンレス鋼に含まれるクロムに起因する六価クロムの生成が懸念される。

従来、ステンレス鋼の電解研磨では、リン酸－硫酸系電解液<sup>1)</sup>を使用することが一般的であった。この系の電解液に含まれる硫酸は劇物であり、作業安全性から代替電解液の探索が一つの課題となっている。

一方、これまでに著者らはチタンをエチレングリコール－塩化ナトリウム溶液で電解研磨できる技術の開発に成功している<sup>2)</sup>。この電解液は毒劇物を含まず、常温では引火性もない安全な電解液である。そして、この電解液をステンレス鋼の電解研磨に適用し、加工後、六価クロムが検出されなかったことを報告してきた<sup>3)</sup>。しかし、安全性については確認したものの、光沢度を中心とした研磨性能については未検討であった。

本研究では、エチレングリコール－塩化ナトリウム溶液をステンレス鋼の電解研磨に適用した場合の研磨性能について評価を行った。さらにリン酸－硫酸系電解液と同等以上の光沢度を得ることを目指して液組成の改良を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 研磨試料

研磨試料は、ステンレス鋼 SUS304 板からシャーリング加工機で帯状（15mm×100mm）に切り

\* 試験研究室 生産技術担当

\*\* (株)河西研磨技術特別研究室

出したものを用いた。そしてエタノール中で超音波洗浄後、図1に示すようにフッ素樹脂テープ（日東電工，ニトフロン粘着テープ）でマスクングすることにより研磨面積を 50mm×15mm に調整した。

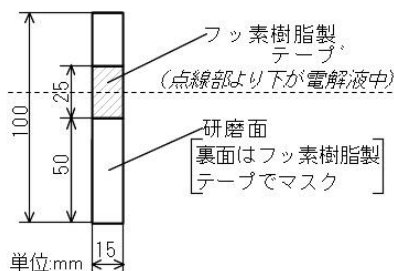


図1 研磨試料

## 2.2 実験装置

電解研磨装置の構成を図2に示す。電源は直流電源（Metronix, Model MSV120A-5, 最大電流 5A）を用いた。電解槽にはガラス製角形容器（100mm×100mm×100mm）を用い、陽極の研磨試料は槽の中央に配置した。一方、陰極には板厚 0.2mm のステンレス板 SUS304 を角形容器の壁面に研磨試料と対向するように沿わせて配置した。

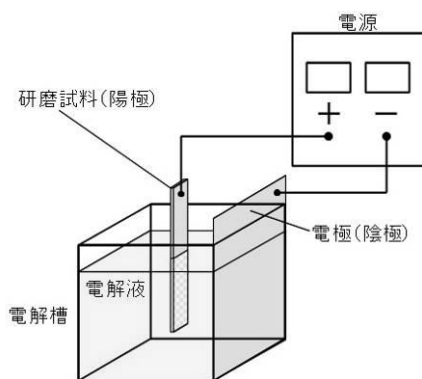


図2 電解研磨装置

## 2.3 研磨面の評価

研磨面の評価では、光沢計（日本電色，VGS-300A）による光沢度測定を行った。光沢度は、鏡面光沢度測定方法（JIS Z 8741）による測定角度 60°（入射角 60°、受光角 60°）の鏡面反射で測定した。

測定では、研磨面の中央部を4回測定し、平均値を算出した。なお、電解条件によっては中央部と端部が不均一に研磨され、また、孔状のピット（欠陥）が生じる場合もあり、中央部の光沢度で

は評価できない場合がある。それを避けるため、目視観察によって均一性が確認された研磨面の光沢度を評価するようにした。

## 2.4 研磨目標

ステンレス鋼の電解研磨では、リン酸と硫酸の混酸に酸化剤、粘度向上剤、界面活性剤等を添加した電解液<sup>1)</sup>を使用することが多い。そこでとりあえずリン酸（420mL）－硫酸（180mL）溶液（液温度：60℃）を使用し、電圧 5V で3分間の電解研磨を行った。全面が均一な鏡面になり、研磨前の光沢度 151 は研磨後に光沢度 519 まで向上した。そこで、本研究では光沢度 500 以上に仕上げられることを目安にし、これを毒劇物を含まない電解液で達成することを目標とした。

## 2.5 実験方法

### 2.5.1 エチレングリコール系電解液の適用

これまでにチタンの電解研磨で水を含まないエチレングリコール－塩化ナトリウム溶液（以下「EG-NaCl 非水溶液」）を用いて鏡面研磨ができることを示してきた<sup>2)</sup>。また、モリブデンに対してはエチレングリコールと水の比率が 1:1 の水－エチレングリコール－塩化ナトリウム（以下「EG-NaCl 水溶液」）で顕著な鏡面研磨効果のあることを示してきた<sup>4)</sup>。

ここでは両電解液をステンレス鋼に適用してみた。実験操作として電解液の温度を 20℃ に調整し、所定の電圧のもとで攪拌せずに静止状態で3分間の電解研磨を行った。印加電圧は 5V から 30V まで 5V ごとに変化させた。なお、電圧の上限は電解電流が一瞬でも電源の最大電流 5A を超えない範囲とした。

電解液の組成を表1に示す。なお、溶質の塩化ナトリウムの濃度は、EG-NaCl 非水溶液で飽和溶液に近く、EG-NaCl 水溶液は水 300mL に対する飽和量の 80%程度に設定した。

表1 電解液組成

	溶媒	溶質
EG-NaCl 非水溶液	エチレングリコール 600mL	塩化ナトリウム 40g
EG-NaCl 水溶液	水 300mL エチレングリコール 300mL	塩化ナトリウム 60g

### 2.5.2 クエン酸添加の検討

EG-NaCl 水溶液によるモリブデンの電解研磨では、陰極からの気泡発生による液の濁りが問題であった。これはクエン酸の添加によって抑制することができた<sup>4)</sup>。ステンレス鋼でもこの効果が得られることを確認するため、クエン酸添加の有無による電解液の状態の比較を行った。なお、添加量は表1の組成に対してクエン酸一水和物 40g とした。

### 2.5.3 電解液温度、電解時間の検討

リン酸-硫酸系電解液は、液温度 50~100℃の比較的高温で使用されている<sup>1)5)</sup>。エチレングリコール系溶液については、常温 20℃以上で使用することとし、低温側で使用するなど安全性を考慮して温度範囲を 20~60℃とした。

さらに、効果のあった電解液、電圧、液温度を用いて電解時間を 3分、6分、9分と変えて電解研磨実験を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 EG-NaCl 非水溶液、EG-NaCl 水溶液による電解研磨

一定電圧のもとで電解研磨を行い、EG-NaCl 非水溶液と EG-NaCl 水溶液の比較を行った。各電圧における3分間の電解研磨後の光沢度を図3に示す。

最初の 5V のときはそれぞれ光沢度 17、36 と研磨前の光沢度 151 より小さかった。それが EG-NaCl 非水溶液では 15V 以上、EG-NaCl 水溶液では 10V 以上になると研磨前の光沢度以上になった。両電解液とも研磨効果はあることが確認された。しかし、いずれの電圧においても光沢度は EG-NaCl 水溶液の方が優れるので、本研究では EG-NaCl 水溶液についてさらに検討を進めた。

研磨面の目視観察によれば、低電圧側のとき研磨面端部に光沢部が現れ、電圧を上げるとそれが中央部へと拡がり、全面が光沢面になる。さらに電圧を上げると端部に白い曇り部分が現れるようになり、研磨面端部と中央部の電流密度の差異が原因しているものと推察された。この曇り部分が現れたのが、両電解液とも電圧 20V であった。

また、EG-NaCl 水溶液では 15V 以上になるとピットが発生することもあった。したがって均一な光沢が得られる 10V を最適値とした。しかし、EG-NaCl 水溶液を使用して電圧 10V で電解研磨したときの光沢度は 194 と研磨前の 151 と比較してわずかな上昇でしかない。

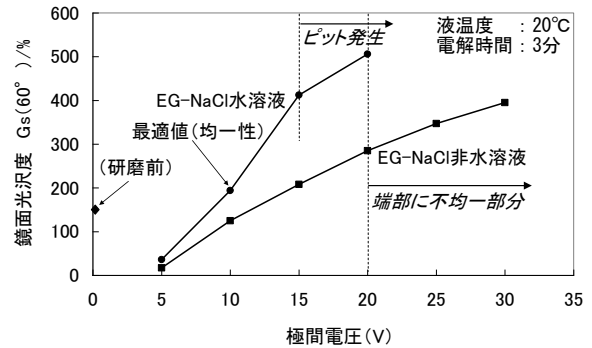


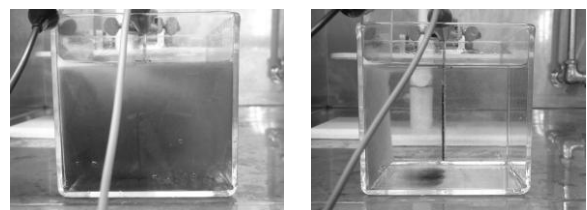
図3 各電圧における電解研磨後の光沢度

### 3.2 クエン酸添加の効果

前項で選択した EG-NaCl 水溶液を使用して電圧 10V で電解研磨したときの様子を図4 (a) に示す。電解液は、陰極で激しく発生した気泡が、液中を浮遊し生成物と混じり濁ってくる。

EG-NaCl 水溶液にクエン酸を加えて同条件で電解研磨したときの電解液の様子を図4 (b) に示す。電解中の電解液の状態はクエン酸添加によって、濁りが大幅に改善できた。気泡が研磨部分に滞留し、均一性の阻害やピット発生の原因となる可能性があったことから、クエン酸を添加し陰極の気泡を抑えることが好ましいと考えた。

これより水 (300mL) -エチレングリコール (300mL) -NaCl (60g) -クエン酸 (40g) 、印加電圧 10V、3分間研磨が適すると判断した。しかし光沢度は 155 にとどまりクエン酸添加によって電解液の濁り抑制はできたが、光沢度が無添加より悪化してしまった。



(a) クエン酸無添加液 (b) クエン酸添加液

図4 液状態 (電解研磨中) の相違

### 3.3 電解液温度、電解時間の検討結果

上述の電解液を用いて温度 20～60℃の間で 3 分間電解研磨したときの光沢度の変化を図 5 に示す。液温度を上げることにより光沢度はほぼ上昇していくという結果を得た。ただし、60℃では光沢度の数値は高いものの、多数のピットがみられたので 40℃が最適と考えた。このときの光沢度は 335 であった。

さらに、この電圧 10V、液温度 40℃で電解時間を長くしたときの光沢度の変化を図 6 に示す。電解時間 9 分で光沢度は 537 と 500 以上となった。このときの研磨面を図 7 に示す。光沢度で評価した場合、従来のリン酸-硫酸系電解液より時間は要したが、同レベルの品質を実現できることが確認できた。

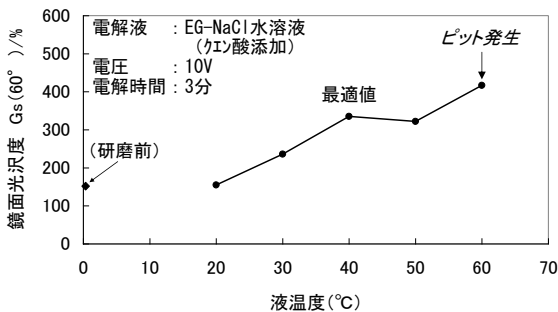


図 5 各温度における電解研磨後の光沢度

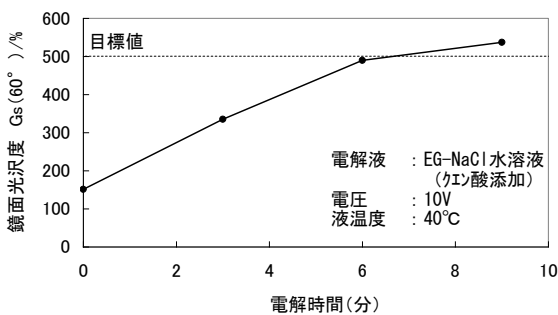


図 6 光沢度の時間変化



図 7 研磨面

### 4 まとめ

50mm×15mm の面積のステンレス鋼 SUS304 板の電解研磨を行った。エチレングリコール系電解液の液組成、電解条件について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 水を含まない EG-NaCl 非水溶液、水を含む EG-NaCl 水溶液の両液とも光沢度向上の効果があった。

(2) EG-NaCl 非水溶液、EG-NaCl 水溶液を比較すると EG-NaCl 水溶液の方が光沢化の進行は速い。

(3) EG-NaCl 水溶液にクエン酸を添加することにより、陰極から発生する気泡による液の濁りを抑制することができた。これにより気泡付着による研磨面の品質悪化を軽減することが期待できる。

(4) クエン酸を添加した EG-NaCl 水溶液で電解液温度 40℃の条件を適用したとき、従来のリン酸-硫酸系電解液と比べて、光沢化の進行は 2～3 倍遅いものの、同レベルの光沢度 500 以上を達成することができた。

この電解液は毒劇物を含まず、従来のものと比べて現場での取り扱いが容易で安全性に優れる。

今後は、使用後の電解液の分析を進め、さらに安全な電解液組成の開発を目指す。

### 謝 辞

本研究を進めるに当たり、御指導いただきました近森邦夫氏に感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) 間宮, 山口, 渡辺: 化学研磨と電解研磨, 槇書店, (1997) 102
- 2) 出口, 森田: 医療用インプラント等のためのチタン系材料の表面処理技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **3**, (2005) 161
- 3) 出口, 鈴木, 河西: 金属材料研磨とそのときの廃液組成について, 2009 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 419
- 4) 出口: 電子顕微鏡用アパーチャーの微細孔加工技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **8**, (2010) 68
- 5) 金属表面技術協会編: 化学表面加工法, 朝倉書店, (1970) 258