

論 文

ステンレス鋼板の交番電解エッチングによる粗面化挙動

守 田 芳 和* 和 泉 圭 二** 清 水 剛***

Behavior of Surface Roughening in Stainless Steel Sheet Caused
by Alternating Current Etching

Yoshikazu Morita, Keiji Izumi, Takeshi Shimizu

Synopsis :

Surface roughening behavior of fine-hemispherically roughened surface of SUS304 stainless steel sheets by alternating current (AC) etching in FeCl_3 solutions is studied. The results obtained are as follows :

- (1) Fine-hemispherically roughened surfaces can be formed under the following conditions, FeCl_3 contents : 20mass%, anode etching electric current : 3.0kA/m^2 , cathode etching electric current : 1.0kA/m^2 , frequency : 2.5~5.0Hz.
- (2) The anode etching electric current needs to be kept in pitting region and the cathode etching electric current needs to be kept in $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ reaction region and H_2 generation reaction region, for forming the properly roughened surfaces.
- (3) The passive film thickness after AC etching is different at depending on the portion of etching surface. At the protruding portions of roughened surfaces is thinner, but at the bottom of pit portions that is thicker.
- (4) The Cr content of passive film at the bottom of pit portions is higher than that at the protruding portions, and then the passive film at the bottom of pit portions is more protective than that at the protruding portions.
- (5) The formation of the passive film is apparently related to hydrogen discharge during the cathodic half-cycle, whereas the pits formed during the anodic half-cycle.

1. 緒 言

近年、耐食性や意匠性などの機能性向上を目的として建材や家電製品などには塗装を施したステンレス鋼板が使用されるようになってきている¹⁾。住宅やビルの外壁パネルに使用される材料には、メンテナンスフリーの観点から、数十年の使用に耐える耐候性・耐食性・耐汚染性が要求されている。また、トンネル内装材のような道路施設材料には、繰り返し洗浄に耐える耐垢付き性、火災発生時の耐燃焼性・無煙性が要求されている²⁾。しかし、現在多く用いられている有機樹脂塗料では、これら

要求特性を必ずしも満足できていない。このような経緯から、塗料メーカーでは、無機系塗料の開発を進めてきている^{2,3)}。

一方、ステンレス鋼板と無機系塗料などの被覆物との密着性向上を目的に、ショットブラストによるステンレス鋼板の粗面化処理が広く行なわれている⁴⁾。しかしながら、板厚が薄い場合、ショットブラスト時の歪みが著しく、適用は板厚が厚い材料に限られるといった問題がある。また、ショットブラスト処理によりステンレス鋼板の耐食性が低下することも報告されている^{3,4)}。そこで、著者らは、板厚が薄い場合でも粗面化処理が可能な交番電解エッチングによるステンレス鋼

*表面処理研究部 表面処理第二研究チーム 主任研究員

**表面処理研究部 主任研究員

***表面処理研究部 表面処理第一研究チーム チームリーダー

板の粗面化処理を検討してきた^{5,6)}。この方法であれば、耐食性を低下させることなく粗面を形成することが可能である。本報では、粗面化挙動におよぼす交番電解エッチングの各種処理条件の影響について調査した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 交番電解エッチング方法

供試材には、板厚が0.4mmのNo.2B仕上げのSUS304を用いた。その化学成分をTable 1に示す。また、供試材の表面および断面形態をFig. 1に示す。交番電解エッチングは、酸溶液中でFig. 2に示す条件で行い、対極にはSUS316を用いた。処理条件は、処理液濃度、処理時間(t)、アノード電解時間(T_A)、カソード電解時間(T_C)、周波数(f)、アノード電流密度(D_A)およびカソード電流密度(D_C)を変化させた。なお、液温は50℃一定とした。

Table 1 Chemical composition of test specimen. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.05	0.62	1.12	0.032	0.003	8.58	18.18

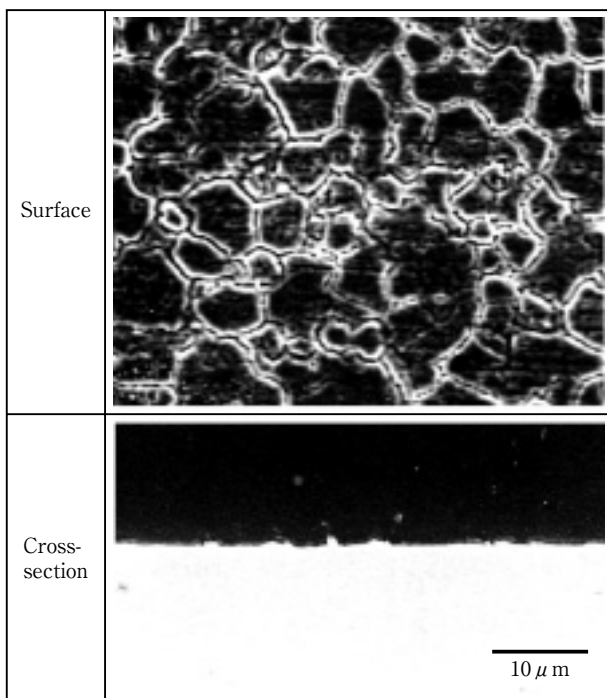


Fig. 1 Surface and cross-section morphology of SUS304 No.2B finished.

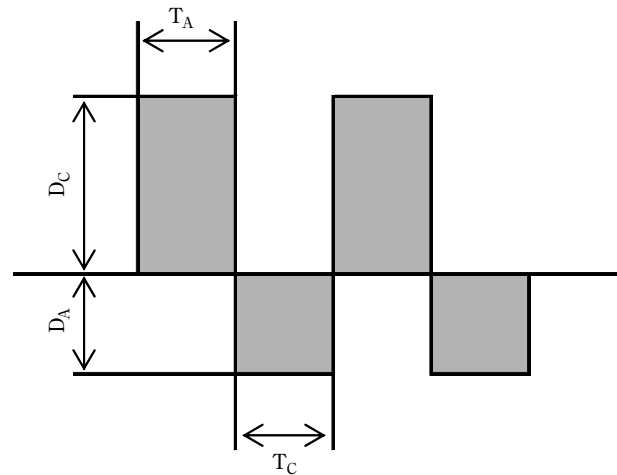


Fig. 2 Schematic model of Alternating current (AC) etching.

- D_A : Anode etching electric current
- D_C : Cathode etching electric current
- Frequency: $(T_A + T_C)^{-1}$
- T_A : Keeping time for Anode etching
- T_C : Keeping time for Catode etching

2.2 交番電解エッチング材の特性評価

各種の処理条件で交番電解エッチングした材料の表面および断面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

交番電解エッチング後の不動態皮膜は、透過型電子顕微鏡 (TEM) および走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて調査した。TEMおよびSTEM観察用の薄膜試料は、供試材を樹脂に接着、切断、研磨、ならびにディンプルを行い、最後にArイオンミリングにより作製した。TEMおよびSTEM像は、日本電子製JEM-2010F型電界放射型透過電子顕微鏡を用いて加速電圧200kVで撮影した。エネルギー分散型X線分光 (EDS) は、NORAN社製のUTW型Si (Li) 半導体検出器を用いて、ビーム径1 nmで行った。

また、交番電解エッチング時の鋼板表面での電極反応を調査するため、電解液中でのアノードおよびカソード分極を測定した。参照極に飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。

3. 実験結果

3.1 粗面化形態におよぼす交番電解エッチング条件の影響

ステンレス基材の粗面化処理によって良好な塗料密着

性を確保するためには、Fig. 3 に示すように平均径 1 ~ 3 μm の半球状のピットを表面全面に形成することが必要である。この理想的な表面形態を得るための指標として、各種処理条件が粗面化挙動におよぼす影響について調査した。

交番電解エッチングは、電解液の種類、周波数、 D_A および D_C の設定が重要と考えられる。そこで、これらの条件を変化させた場合の粗面化形態を調査した。

3.1.1 電解液の種類の影響

交番電解エッチングに適した電解液を選択するためステンレス鋼のエッチング液として一般に使用されている

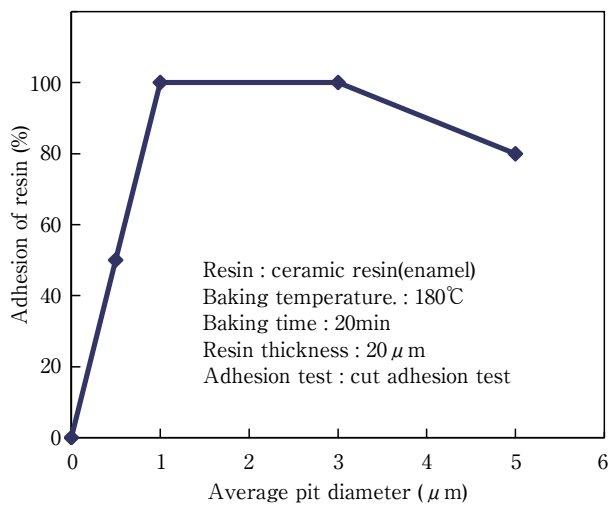


Fig. 3 Influence of adhesion of resin on average pit diameter.

処理液を検討した。HCl, HNO₃, H₂SO₄ および FeCl₃ の各種電解液を用いて、 D_A および $D_C = 1.0\text{kA}/\text{m}^2$ 、周波数 = 0.5Hz、処理時間 = 120s の条件で交番電解エッチングを行った。Fig. 4 に HCl, HNO₃ および H₂SO₄ を用いた場合、Fig. 5 に FeCl₃ を用いた場合に得られる交番電解エッチング処理後の表面および断面SEM像を示す。

電解液に HCl を用いた場合、全面溶解してピットの形成はほとんど認められない。一方、HNO₃ のようにステンレス鋼の酸化作用を促進するアニオン種を含む溶液を電解液に用いた場合には、無数の微細なピットの形成が認められたが、得られたピットは非常に浅くなっていた。これらに対し、濃度 20mass% の FeCl₃ 水溶液を電解液に用いた場合は、ピットの未形成部が存在するものの、半球状に近い深みのあるピットの形成が認められた。しかし、FeCl₃ 濃度が 10mass% の低濃度の場合は、浅いピットだけが形成される状態となり、逆に、30mass% の高濃度では、全面溶解して、ピットが形成されなくなった。

以上の結果から、No.2B 仕上げの SUS304 に半球状の微細なピットを形成できる可能性のある電解液は、20mass% 近傍の濃度範囲の FeCl₃ 水溶液が適していることがわかった。そこで、以下、20mass% FeCl₃ 水溶液を用いて、粗面化形態におよぼす周波数、 D_A 、および D_C の影響について調査した。

3.1.2 周波数の影響

$D_A = D_C = 1.0\text{kA}/\text{m}^2$ 、処理時間 = 120s 一定とし、周波

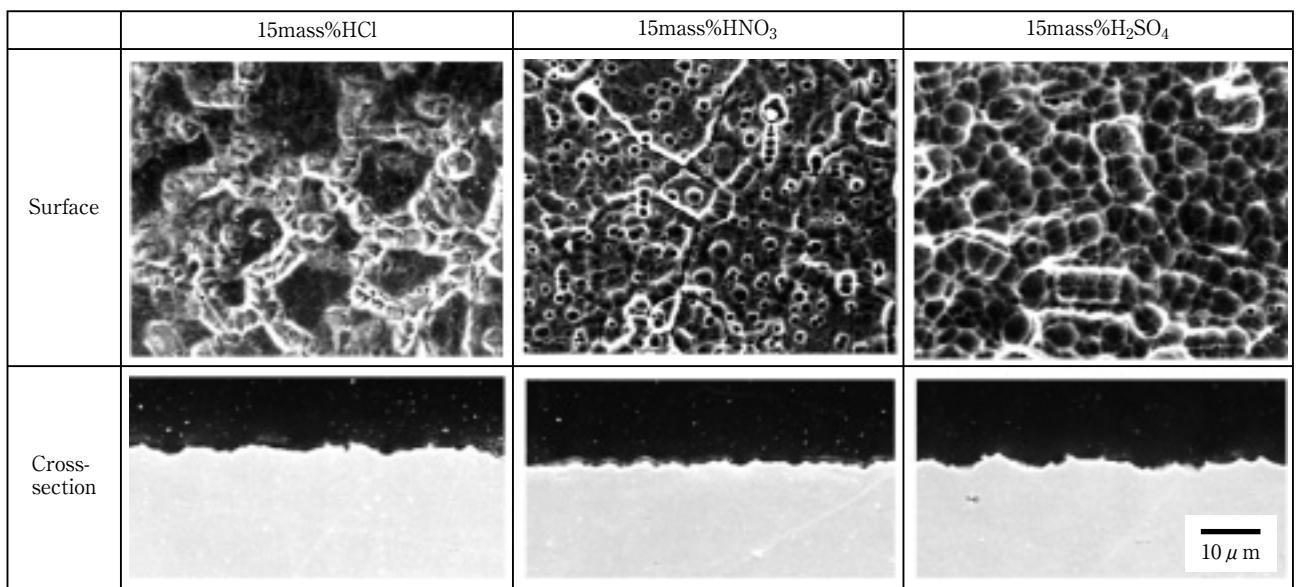


Fig. 4 Influence of etching solutions on surface morphology of SUS304 after AC etching. ($D_A = D_C = 1.0\text{kA}/\text{m}^2$, frequency = 0.5Hz, treatment time = 120s)

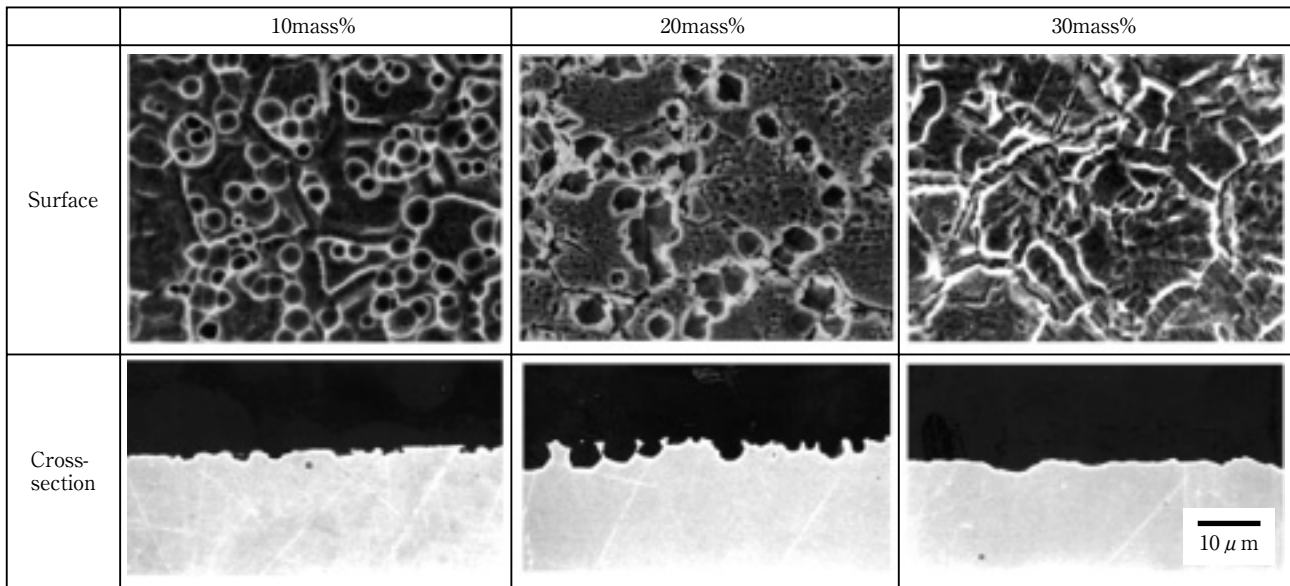


Fig. 5 Influence of FeCl_3 content on surface and cross-section morphology of SUS304 after AC etching. ($D_A=D_C=1.0\text{kA/m}^2$, frequency=0.5Hz, treatment time=120s)

数を1.0~10.0Hzの間で変化させた場合の粗面化形態におよぼす周波数の影響をFig. 6に示す。周波数が1.0~5.0Hzの範囲では、周波数の増加に伴い、処理面に形成されるピットは微細化し、かつ、ピット数が増加した。しかし、10Hzまで増大すると、ピットが形成されなくなった。

3.1.3 D_C の影響

交番電解エッチング法で処理面の全面にピットを形成させるには、カソード電解での H_2 発生反応によるピット未形成部の活性化が重要と考えられる。そこで、周

波数=2.5Hz, $D_A=1.0\text{kA/m}^2$, 処理時間=120s一定として、 D_C を0.3, 1.0および 2.0kA/m^2 と変化させて、粗面化形態におよぼす D_C の影響を調べた。その結果をFig. 7に示す。

$D_C=0.3\text{kA/m}^2$ では部分的に非常に大きな深いピットが形成されるが、 $D_C=1.0\text{kA/m}^2$ では半球状の微細なピットが形成される。一方、 $D_C=2.0\text{kA/m}^2$ では大きくて浅いピットが形成される。

以上の結果から、交番電解エッチングにおけるカソード電解は、微細なピットの形成を行う上で重要なファク

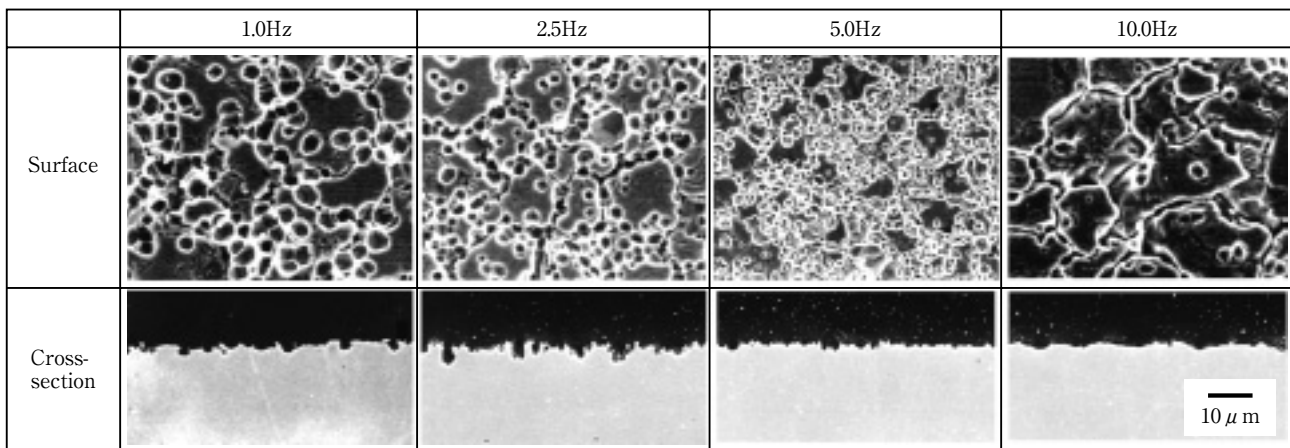


Fig. 6 Influence of frequency on surface morphology of SUS304 after AC etching. (FeCl_3 content=20mass%, $D_A=D_C=1.0\text{kA/m}^2$, $T_A=T_C$, treatment time=120s)

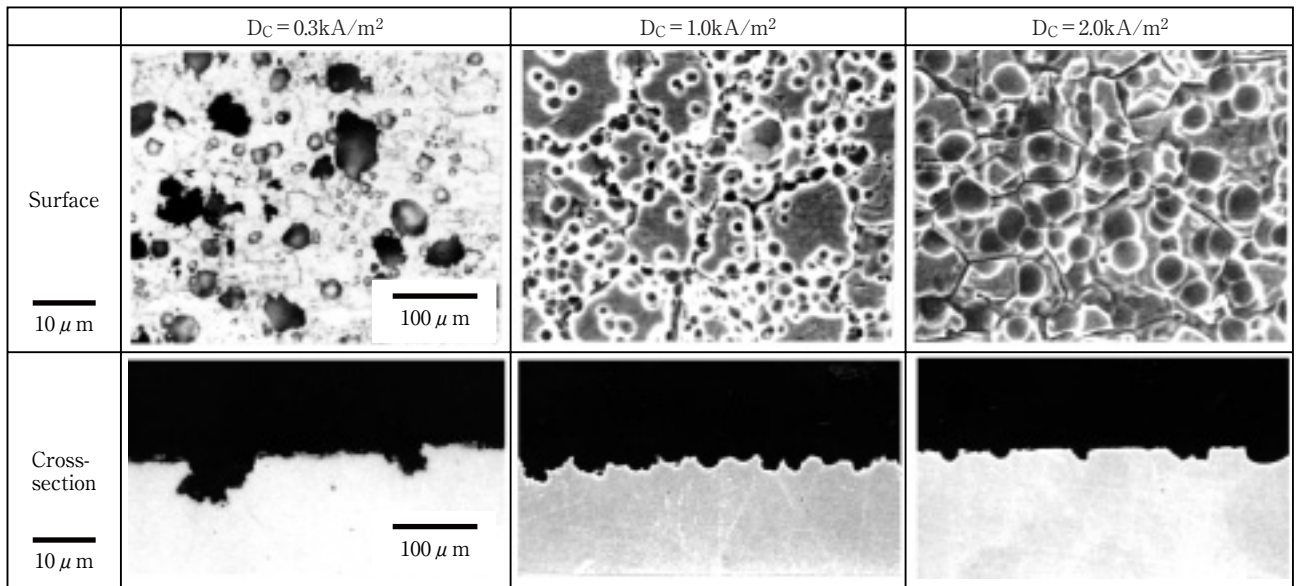


Fig. 7 Influence of D_C on surface and cross-section morphology of SUS304 after AC etching. (FeCl_3 content=20mass%, $D_A=1.0 \text{ kA/m}^2$, frequency=2.5Hz, treatment time=120s)

ターであり、 1.0 kA/m^2 の近傍で半球状の微細なピットを形成することができることがわかる。

3.1.4 D_A の影響

アノード側の電解は、ステンレス鋼板表面の溶解なのでピットの形態に大きく影響をおよぼすと考えられる。そこで、周波数=2.5Hz, $D_C = 1.0 \text{ kA/m}^2$ 一定とし、 D_A を1.0~7.0kA/m²まで変化させて、処理面の全域にピットが

成形されるまでの電解処理時間の影響を調べた。 $D_A = 1.0, 3.0$ および 5.0 kA/m^2 で処理した場合の表面および断面形態をFig. 8に示す。また、 D_A と粗面化処理に必要な処理時間の関係をFig. 9に示す。 $D_A = 1.0 \text{ kA/m}^2$ の場合は、処理時間が240s必要だが、 $D_A = 5.0 \text{ kA/m}^2$ まで増大させると45sと短くなる。しかし、それ以上 D_A を増大させても必要な処理時間は減少しない。

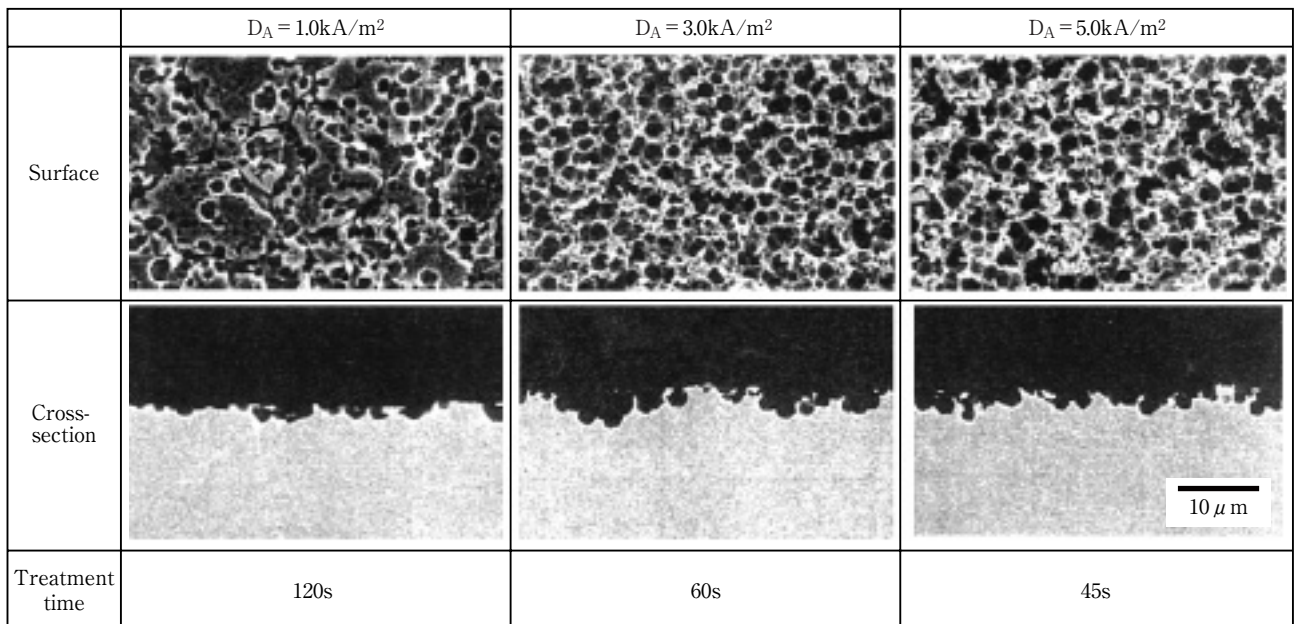


Fig. 8 Effect of anode current density (D_A) on roughing treatment of stainless steel in AC etching in 20mass% FeCl_3 . ($D_C=1.0 \text{ kA/m}^2$, Frequency=2.5Hz)

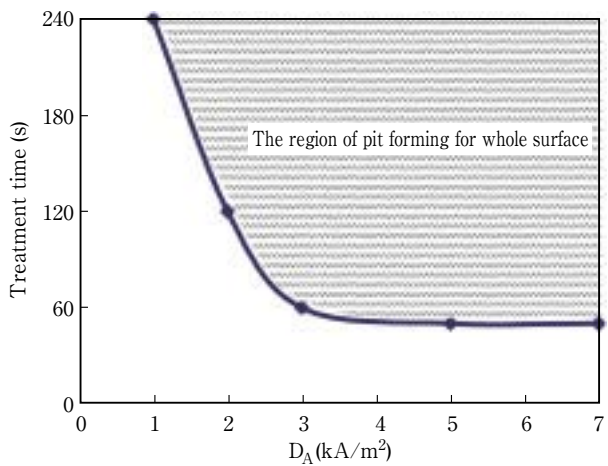


Fig. 9 Relationship between D_A and treatment time for the region of pit forming for whole surface. (FeCl₃ content=20mass%, D_C =1.0kA/m², frequency=2.5Hz)

以上の結果から、各種エッチング条件が粗面形態におよぼす影響はTable 2のようにまとめることができる。

3.2 TEMによる不動態皮膜の構造解析

次に、半球状の微細なピットが得られるTable 3の条件で交番電解エッチングしたSUS304の断面TEM像を

Table 3 Suitable condition of AC etching for SUS304 No.2B finished.

FeCl ₃ content	20mass%
Anode etching electric current	3.0kA/m ²
Cathode etching electric current	1.0kA/m ²
Frequency	2.5Hz
Treatment time	45s
Treatment temperature	50°C

Table 2 Effects of electrolytic conditions on roughing treatment of SUS304 in FeCl₃ solution at 50°C

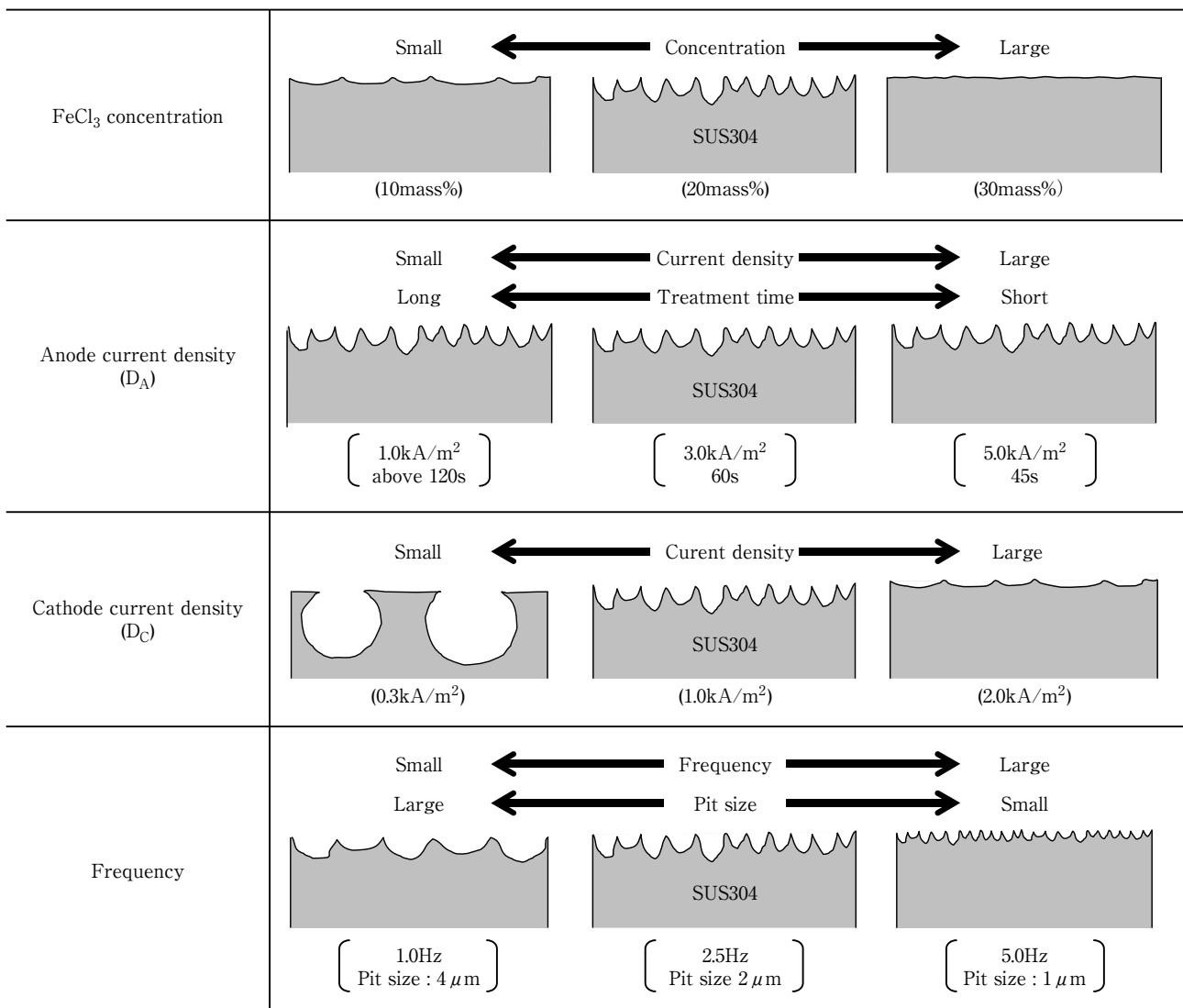


Fig.10に示す。図中に記した記号1（視野1）が粗面の突起部に、記号2（視野2）がピット底部に対応する。これらの拡大図を交番電解エッチング前の試料と比較してSTEM像としてFig.11に示す。(a)は、交番電解エッチング前のNo.2B仕上げ材の場合、(b)および(c)は、Fig.10の視野1および視野2の場合をそれぞれ示す。いずれも不動態皮膜の形成状態が明瞭に観察されるが、電解エッチング後の不動態皮膜の厚みは突起部とピット底部によって著しく異なっている。そこでFig.11の視野における不動態皮膜の厚みをSTEM像から見積るとともにSTEM-EDXにより成分を調査した。不動態皮膜の厚みをFig.12に示す。No.2B仕上げ材の不動態皮膜の厚みは約4nmであり、通常のステンレス鋼板の不動態皮膜の厚み（1～5nm）⁷⁾の範囲となっている。

一方、交番電解エッチングによって形成された粗面の突起部（視野1）の不動態皮膜の厚みは、エッチング前の約1/2である約2nmであり、ピット底部（視野2）の不動態皮膜の厚みは、約13nmとエッチング前に比べ3倍以上の厚みになっている。

次に、Fig.11に示した交番電解エッチング前後におけ

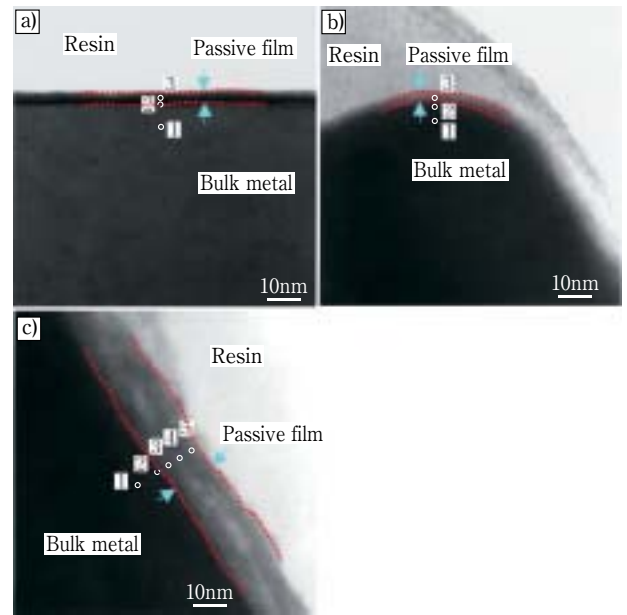


Fig.11 Cross-sectional STEM micrographs of SUS304 at the same points of Fig.10. a) no-treatment (No.2B finished), b) and c) at the point of No.1 and No.2 in Fig.10, respectively. (The numerical labels indicate the point of analysis, No.1 : Bulk metal, No.2 : apparent metal and No.3~5 : passive film)

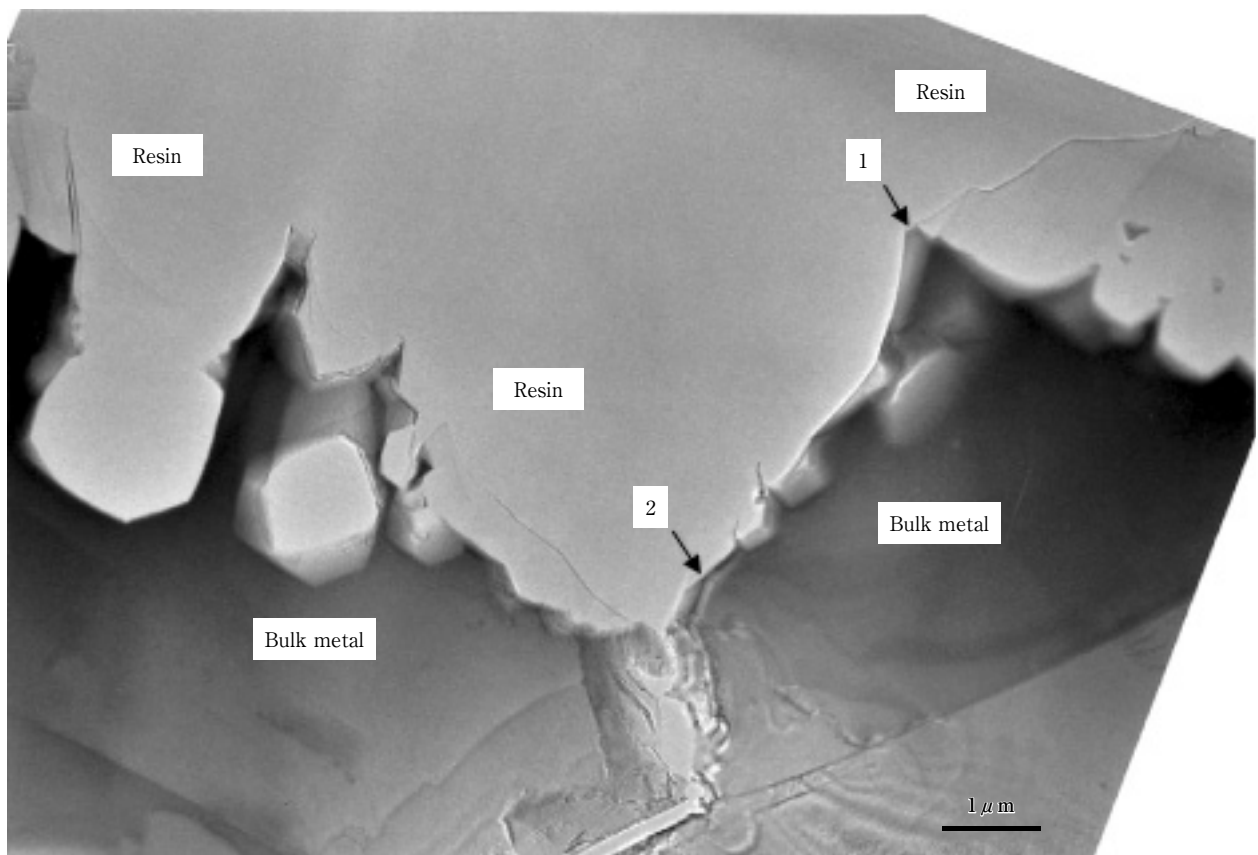


Fig.10 Cross-sectional TEM micrograph of SUS304 after AC etching. The numerical labels indicate the point of analysis (No.1 : protruding portion, No.2 : bottom of pit portion). (FeCl₃ content=20mass%, D_A=3.0kA/m², D_C=1.0kA/m², frequency=2.5Hz, treatment time=45s)

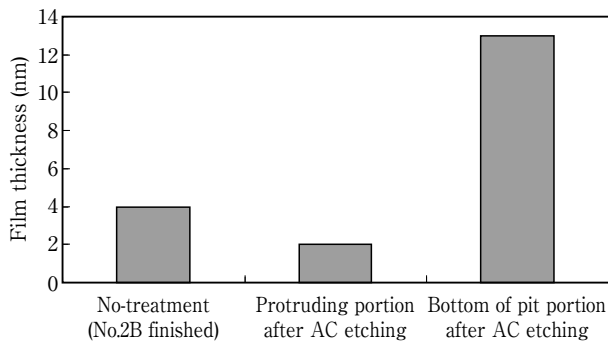


Fig.12 Comparison of passive film thickness.

るバルク金属、不動態皮膜-バルク金属界面および不動態皮膜の組成を分析した結果をFig.13に示す。

No.2B仕上げ材の不動態皮膜中のCr濃度は、約30mass%であり、バルク金属に比べ濃化している。一方、交番電解エッチング後においては、粗面の突起部（視野1）で約40mass%、ピット底部（視野2）で約60mass%とさらに濃化している。また、不動態皮膜が厚くなっているピット底部は、不動態皮膜の深さ方向での成分はほとんど変化していないことがわかる。不動態皮膜中のCr/Fe比は、No.2B材で0.46であるが、交番電解エッチングにより増大し、エッチングによって形成された粗面の突起部では約0.9、ピット底部では約2.2となっている。

交流電解不動態化法⁸⁾によりSUS304鋼に形成された不動態皮膜は、処理前や直流のアノード電解処理によって形成された不動態皮膜に比べて厚くなり、また、不動態皮膜中にCrが濃化することが述べられている。本交番電解エッチングにおいても同様に不動態皮膜が厚くなり、Cr濃度が高くなるものと考えられる。

4. 考察

交番電解エッチング条件が粗面化挙動におよぼす影響について電極反応から考察した。

4.1 処理液濃度が粗面化挙動におよぼす影響

3.1.1項に示したように、 FeCl_3 濃度が適正範囲から逸脱すると粗面化処理面全面に浅いピットを形成する現象や、全面溶解となって半球状の微細なピットが形成されない現象がみられた。このことから、 FeCl_3 濃度によって電解液による不動態化作用のレベルが変化していることが予想された。そこで処理液濃度によって粗面の形態が異なる理由について調査するため、液温 50°C 、濃度10、20および30mass%の FeCl_3 水溶液中でのNo.2B仕上

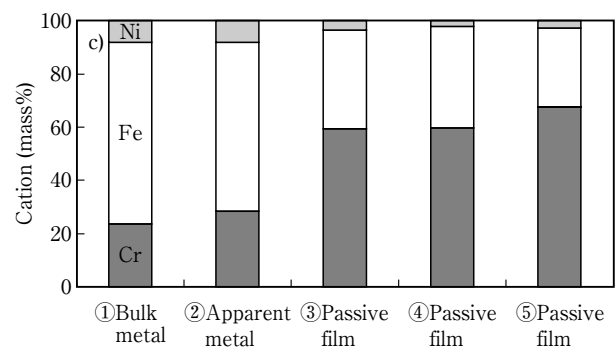
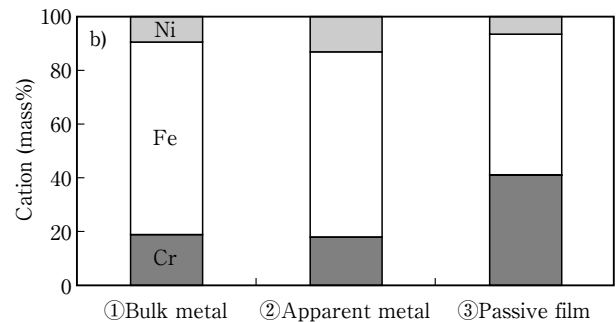
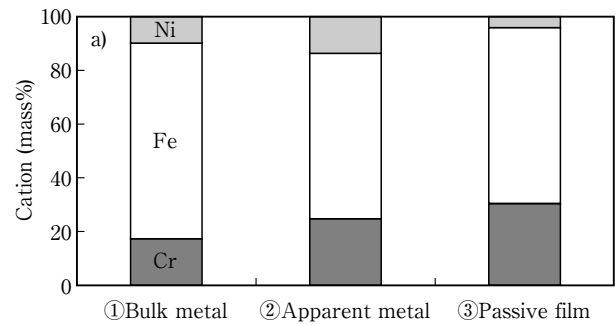


Fig.13 STEM-EDX results from passive films formed in AC etching. a) no-treatment (No.2B finished), b) protruding portion and c) bottom of pit portion in Fig.11 respectively.

げのSUS304のサイクリック・ボルタンメトリーを測定した。得られたサイクリック・ボルタモグラムと各電解液濃度における交番電解エッチングで形成された表面形態をFig.14に示す。

交番電解エッチングによって全面にピットが形成される10および20mass%では、ループ状のサイクリック・ボルタモグラムとなる。特に、半球状の微細なピットが全面に形成される20mass%においては、ループが大きくなっている。一方、ピットが形成されず全面溶解を示す30mass%においては、ループは観察されなかった。

FeCl_3 濃度が低い10mass%では、20mass%の場合に比べアノード分極が大きく、不動態化作用が強まる傾向

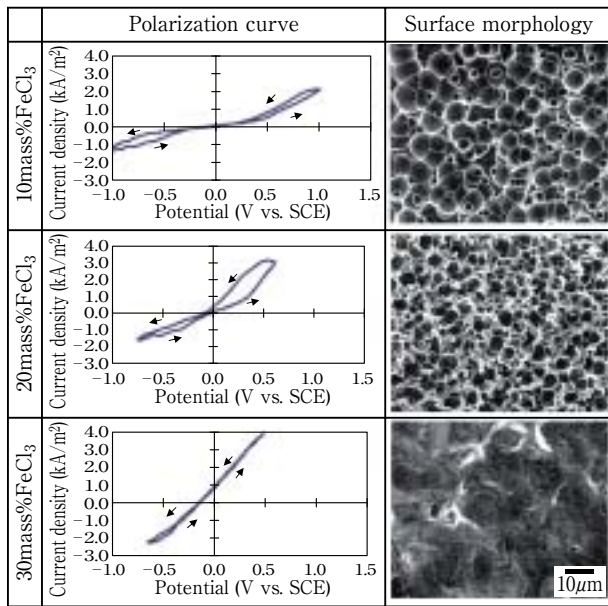


Fig.14 Relation between polarization curves for SUS304 and surface morphologies after AC etching treatment in 10, 20 and 30mass% FeCl₃ solutions. (temperature=50℃, potential sweep late=0.1V/s)

にあることがわかる。一般に、不動態化作用が強くなると、ピット状の腐食が抑制される傾向にあるため、10mass%の場合、浅いピット形態を示したのはこのことが原因と考えられる。また、この現象は、Fig. 4 に示したように不動態化作用のある他の電解液で行った場合も浅いピットしか形成されていないことから理由づけられる。一方、FeCl₃濃度が30mass%の場合に処理面が全面溶解したのは、Fig.14に示すように、アノード分極曲線において、溶解電流が電位に対して一次関数的に増大しており、不動態皮膜が溶解に対する抵抗を示さなかった結果、全面溶解となったことが示唆される。

以上のことから、ステンレス鋼板表面全面に半球状の微細なピットを形成させるためには、電解液の不動態化作用のレベルが重要なファクターであることが明らかである。

4.2 Fe³⁺およびD_Cが粗面化挙動におよぼす影響

3.1節での検討結果から、電解液にFeCl₃を用いなければ半球状の微細なピットをもった粗面化面が得られないことがわかっている。このことから、Fe³⁺イオンが鋼板表面に半球状の微細なピットを均一に形成させる上で重要な役割を果たしていると考えられる。

そこで、交番電解エッチングにおけるFe³⁺の影響を明確にするためにFe³⁺およびFe²⁺を含有した水溶液中

で比較検討を行った。電解液として、FeCl₃およびFeCl₂をそれぞれ20mass%含有した水溶液を使用した。試験液のpHを0.4、液温を50℃に設定して、アノード・カソード分極曲線を採取した。電位の掃引速度は、50mV/sで行った。

得られた分極曲線の結果をもとにD_Cを変化させて交番電解エッチングを行った。処理条件として、D_A=3.0kA/m²、周波数=2.5Hz、処理時間=120sで一定とし、D_Cとして、Fig.15に示すように以下の値を設定した。
 ①Fe³⁺+e⁻→Fe²⁺還元領域であり、H₂発生領域ではない0.5kA/m²、
 ②Fe³⁺のFe²⁺、Feへの還元と考えられる領域、
 ③Fe³⁺のFe²⁺、Feへの還元と考えられる領域でしかもH₂発生量が多い領域であり、一部Feの析出する3.0kA/m²および④FeCl₂電解液でFe²⁺の還元とH₂発生が起こる領域である1.0kA/m²。

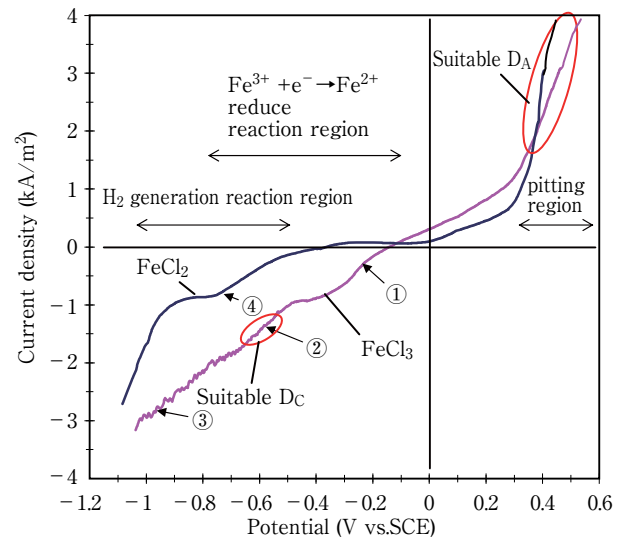


Fig.15 Polarization curves of SUS304 No.2B finished in FeCl₃ and FeCl₂ solutions. (FeCl₃ content = 20mass%, FeCl₂ content = 20mass%, pH = 0.4, temperature = 50℃, potential sweep rate = 50mV/s)

これらの条件で電解エッチングした場合の表面形態をFig.16に示す。Fe³⁺+e⁻→Fe²⁺還元反応領域であるが、H₂発生領域に到達していない領域では、部分孔食を示す形態となり、10µmを超えるピットが局所的に形成され、大部分の領域は、ピットが形成されなかった。ここでは、H₂発生に伴うピット内のpH上昇が起こらないため、溶解した金属イオンと水酸イオンとの結合による皮膜が形成されないことと、ピット未発生部に対してはH₂発生による活性化が行えず、新しいピット発生の起

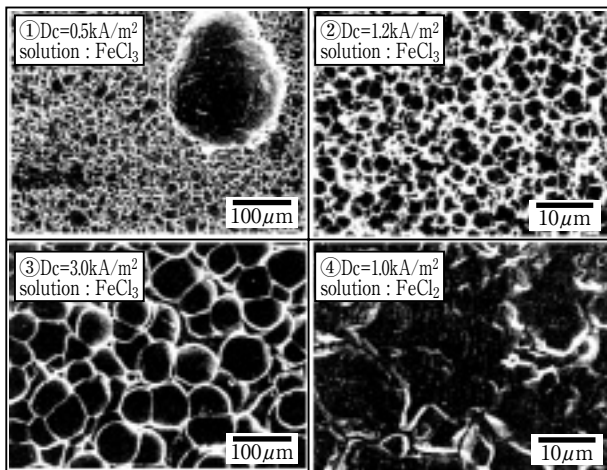


Fig.16 Effect of cathode current density (D_c) on roughing treatment of stainless steel in AC etching in 20mass% $FeCl_3$ and $FeCl_2$.
(pH=0.4, $D_A=3.0kA/m^2$, frequency = 2.5Hz, temperature = 50°C, treatment time=120s)

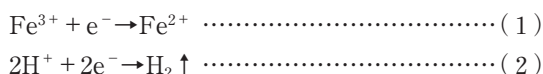
点が形成されないものと考えられる。その結果、すでに形成されたピットがアノード電解時に繰り返し溶解されるため、局所的な大きなピットが形成されるものと考えられる。

一方、 H_2 発生量が比較的少ない H_2 還元反応領域②においては、処理面全面に半球状のピットを有する粗面化形態が得られた。この場合は、 H_2 発生によるピット内のpH上昇によりピット内に溶解した金属イオンが水酸イオンと結合することで皮膜を形成するものと考えられる。また、さらに H_2 発生量が多くなった③では、広くて浅いピットが処理面全面に形成された。一方、 Fe^{3+} を含まない電解液である $FeCl_2$ 中で発生した④では、ピットが形成されなかった。

以上の結果から、ステンレス鋼板表面に微細なピットを形成させるためには、 Fe^{3+} が含まれる水溶液中で、ピitting領域と $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ への還元反応および H_2 還元反応の混在する領域で交番電解することが重要であることがわかった。

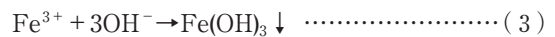
4.3 粗面化におけるピット発生メカニズム

Fig.15に示した $FeCl_3$ の分極曲線におけるカソード反応は、(1)式に示す Fe^{3+} の還元反応と(2)式に示す H_2 発生反応があり、(1)式の反応の方が優先的に起こることがわかっている⁹⁾。



したがって、カソード分極曲線にみられる浸せき電位からの電流の屈曲は、(1)式の Fe^{3+} の還元反応の影響であり、-0.56V vs. SCE付近にみられる分極曲線の電流増大が(2)式の H_2 発生反応の影響を受けていると考えられる。そして、図中の赤で囲んだ領域が3.1節で抽出したアノード・カソードの適正電解電流密度にあたり、カソード電解は、 H_2 発生量が適度である領域に設定されていることがわかる。したがって、交番電解によるステンレス鋼板のエッチングは、孔食領域(アノード電解) ⇔ H_2 発生量の少ない領域(カソード電解)での反応をステンレス鋼板上で繰り返している電解処理であることが理解できる。

Fe-Cr合金の溶解・不動態化過程において、過不動態溶解電位領域で、 Fe^{3+} 、 $Cr_2O_7^{2-}$ として溶解し、カソード電位でCrの化合物が生成することが報告されている¹⁰⁾。したがって、本交番電解処理においても、カソード電解時にCrの化合物が生成するものと考えられる。一方、電解液中の Fe^{3+} は、下記(3)によって $Fe(OH)_3$ の沈殿物を生じる。



分極の測定結果およびTEM観察の結果から考慮すると、交番電解エッチングによる粗面化は、Fig.17に示すメカニズムにより進行するものと考えられる。すなわち、アノード電解でピットが発生し、次のカソード電解で H_2 の発生が起きると、 H^+ イオンの移動が比較的スムーズに行われると考えられる未エッチング部に比べ、ピット内部では H^+ イオンの供給が遅いため、 H^+ イオン濃度の低下が発生、(3)式の反応が起こる領域までpHが上昇し、ピット内部にアノード電解時に溶出した金属イオンと水酸イオンが結合してピット内壁は、Cr化合物とFe化合物の混合した皮膜によって覆われる。アルミニウムの交番電解エッチングにおいても、カソード反応での H_2 の発生によりピット内で局部的にpH上昇が起こり、水酸イオンと Al^{3+} が反応してできた $Al(OH)_3$ がピットの保護の働きをすることが記載されている¹¹⁾。そして、

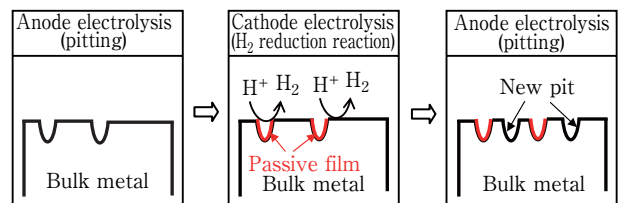


Fig.17 Schematic diagram of pitting generation of SUS304. 2B finished by AC etching in $FeCl_3$ solution.

再びアノード電解が行われる時に、この皮膜が保護作用をし、既に形成されているピット内部よりも H_2 発生により活性化されている未エッチング部が優先的に溶解され、その結果、新たなピットが形成されることになる。以上の反応を繰り返すことで、比較的短時間で半球状の微細なピット形成を処理面全面に施すことができると考えられる。さらに、不動態皮膜のSTEM-EDX分析の結果、Fig.13(c)に示したように、交番電解エッチング後のピット底部の不動態皮膜全域にCrが濃化していることから、カソード電解時に形成される皮膜は、Cr化合物の方がFe化合物よりも多いことがわかる。

以上の結果から、 D_c が $1.0\text{kA}/\text{m}^2$ 近傍に限定されるのは、 H_2 発生反応による活性化が行え、かつ、ピット内にCr化合物やFe化合物を形成する程度の H_2 発生反応が起こる条件であると考えられる。そして、その反応は、 $-0.6\sim-0.7\text{V vs. SCE}$ 付近の電位での電解に相当する。

5. 結 言

ステンレス鋼板表面に半球状の微細な凹凸を付与することを目的に、No.2B仕上げのSUS304に対して交番電解エッチングによる粗面化を検討し、粗面化挙動におよぼす各種条件の影響を調査した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 濃度 $20\text{mass}\%\text{FeCl}_3$ を電解液とし、アノード電解電流密度： $3.0\text{kA}/\text{m}^2$ 、カソード電解電流密度： $1.0\text{kA}/\text{m}^2$ 、周波数： $2.5\sim 5.0\text{Hz}$ の範囲で交番電解エッチングすることで、処理面全域に半球状の微細な凹凸面を形成することが可能である。
- (2) ステンレス鋼板表面に半球状の微細な凹凸面を形成するためには、アノード側で孔食領域、カソード側で $\text{Fe}^{3+}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ への還元反応と H_2 発生反応が混在する領域となるようにアノードおよびカソード電解電流密度の設定と、 $-0.6\sim-0.7\text{V vs. SCE}$ 付近の電位での電解を示す範囲に FeCl_3 濃度を調整することが必要である。
- (3) 粗面化表面のピット内部の不動態皮膜は、ピット未発生部よりCr濃度が高くなる。そのため、ピット内部の方が、ピット未発生部より保護作用の高い不動態皮膜が形成されていると考えられる。
- (4) 上記の不動態皮膜の性質の違いにより、交番電解時において、新たなピットは、すでに生じているピット部ではなく、ピット未発生部において発生し、その繰り返しにより、表面全体にわたり、ピットが形成されていくと考えられる。

参考文献

- 1) 飯泉省三：日新製鋼技報, 80 (2000), 1.
- 2) 西村三津雄：塗装技術, 33 (1994), 78.
- 3) 遠藤康彦：工業塗装, 167 (2000), 58.
- 4) 大坪文隆, 恵良秀則, 岸武勝彦, 寺崎俊夫, 秋山哲也：溶接学会全国大会講演概要, 67 (2000), 188.
- 5) 清水剛, 宮野勉, 和泉圭二：材料とプロセス, 15 (2002), 553.
- 6) 清水剛, 宮野勉, 和泉圭二：表面技術協会講演大会要旨集, 106 (2002), 253.
- 7) 杉本克久：鉄と鋼, 70 (1984), 637.
- 8) F.Mansfeld, S.H.Lin, L.Kwiatkowski：Modification of Passive films, (1994), 183
- 9) Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Marcel Pourbaix (1966)
- 10) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄：表面技術, 40 (1989), 938.
- 11) C.S.Lin, C.C.Chiu：Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005), 482