

# 表面処理と特性

## Characteristic of Surface Treated Metal and Glass

化工機事業部 製品開発室  
高橋 治 司  
Haruji Takahashi

This paper outlines the fundamental characteristics such as physical properties, chemical composition and mechanical properties of electropolished stainless steel surfaces.

It also, introduces corrosion resistance and physical properties of a silver ion exchanged glass surface.

本稿は電解研磨表面の物性、化学成分、機械的性質等の基礎特性を概略する。

また銀イオン交換したガラス表面の耐食性、物性をも紹介する。

### まえがき

当社では石油化学工業、医薬品工業、食品工業等の金属製反応機、貯槽、並びに配管類の内外面に表面処理を施工している。表面処理の目的は 1)美観の向上 2)均一な不働態化皮膜の形成による耐食性の向上 3)内容物の付着性防止 または内容物の除去洗浄性の向上等であり、商品価値を高めることにある。採用している表面処理方法として(1)バフ研磨 (2)酸洗研磨 (3)電解研磨等がある。一方ガラス製機器のガラス面の耐水性向上並びに合成樹脂等の製造時、内容物ポリマーのガラス面付着防止を目的に特殊表面処理を行なっている。処理方法として、ガラス中のアルカリイオンを Ag イオンで置換する、いわゆるイオン交換処理方法を自社で開発し、ガラス製機器に採用している。今回はこれらの表面処理の中から、当社の特長であるステンレス鋼の電解研磨並びにガラスの表面処理(イオン交換処理)を取り上げる。ステンレス鋼の電解研磨<sup>1)</sup>ガラスの表面処理<sup>2)</sup>については本誌でも過去に記述したが、近年の調査結果や明らかになりつつある表面組成の変化等を追加した。ここでは処理方法の特長、原理、性能および適用機器等について簡単に紹介する。

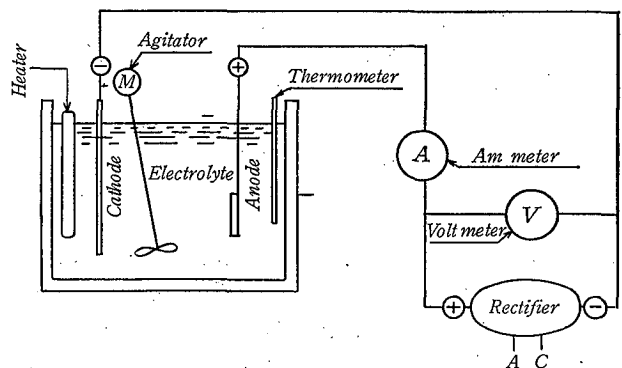
## 1. ステンレス鋼の電解研磨

### 1.1. 特長

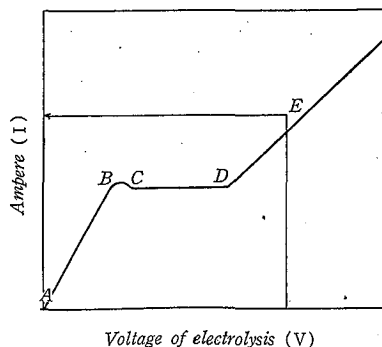
ベルト研磨、バフ研磨等の機械研磨は金属の被研磨面を切削または塑性変形させ平滑化や光沢化をはかるのに対して、電解研磨は電解液中で被研磨面を電気化学的方法により、平滑化と光沢化を同時に得る方法である。したがって電解研磨の主な長所としては 1)細かな凹凸を除く能力がすぐれている 2)複雑な形状のものでも比較的容易に研磨できる 3)研磨面に加工歪が生じない 4)研磨面に均一な酸化皮膜が生じやすいため耐食性の向上が期待できる 5)形状によっては量産化も比較的容易である 等を挙げることができる。これに対して短所としては 1)設備費がかかる 2)熱処理、加工形状によって研磨に難易の差が生ずる 3)圧延傷、打ち傷、条痕等は研磨されにくい 4)ブローホール、非金属介在物、微小ワレ等は研磨によって顕在化する 5)ピットが生じやすい 等が挙げられる。

### 1.2. 原理

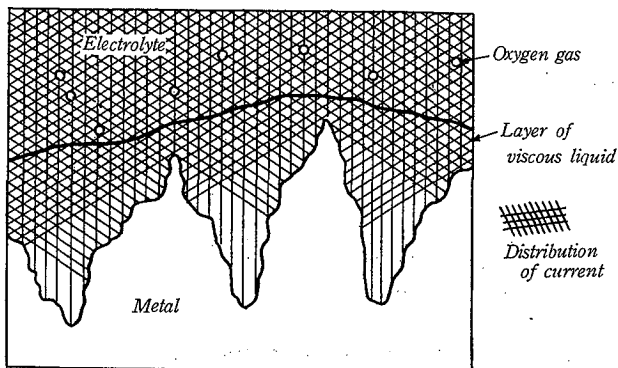
電解研磨は金属面の凹凸を平滑にする平滑化と光沢化が並行して生起するといわれるが、その機構の理論化はまだ確立されていない<sup>3)4)</sup>。しかし現象として次の事が観察される。一般に第1図の回路において、電圧を漸次上昇させてゆくと、しだいに陽極からは酸素ガスがまた陰極からは水素ガスが発生する。これにともなって流れる電流にも変化がみられ第2図のような曲線が得られる。この曲線は被研磨物や電解液の違いによって変化するので電解特性曲線と呼ばれる。この曲線のABでは電圧の上昇とともに金属の溶出がおり、CDでは金属の溶出と不働態化がくりかえされており、DEでは酸素の発生の増加とあいまって金属の溶出がおこる領域である。これらの領域の中で電解研磨が適しているのはCDであるが、一般に右の方へずれてCDE域まで研磨が可能である。また電解研磨において金



第1図 電解研磨の電気回路  
Fig. 1 Circuit of electropolishing



第2図  
電解特性曲線  
Fig. 2  
Characteristic curve of electrolysis,



第3図 電解研磨の機構  
Fig. 3 Mechanism of electropolishing

属表面の平滑化の機構については諸説があるが、次の説が有力である<sup>5)</sup>。第3図に示すように陽極面(被研磨物)は電解開始まもなく溶解した金属イオンを多量に含む粘性の大きな液層でおおわれる。金属表面の凹部は凸部に比べて溶出金属イオンの粘性液から電解液中への拡散速度が遅くなり、流れる電流も小さい。そのため凹部より凸部の溶解速度は速くなり、しだいに金属表面は平滑化するといわれる。

### 1.3. 性能

#### 1.3.1. 研磨面の金属組成変化

ステンレス鋼の表面には100Å以下のきわめて薄い不動態皮膜が存在する。Fe-18Cr-8Ni鋼の場合不動態化が定常状態に達している時はこの不動態皮膜<sup>6)</sup>中のFe, Cr, Niの存在形態は次のようにいわれている。FeはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはα-γ FeOOHなどのFeと同じ酸化状態(Fe<sup>3+</sup>)にあり、CrはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のCrと同じ酸化状態(Cr<sup>3+</sup>)にあり、NiはNi(OH)<sub>2</sub>中のNiと同じ状態(Ni<sup>2+</sup>)にある。かつ不動態皮膜が酸化物と水酸化物からなる多層皮膜、あるいはMOOHで表わされるオキシ酸化物の単層皮膜であるとされている。また鳥岡、丹羽<sup>7)</sup>はSUS304ステンレス鋼をエメリー研磨した後、硫酸-リン酸-グリセリンよりなる電解液を用いて電解を行ない研磨面の表面状態を電子回折により調べて、非晶質酸化皮膜を確認し、その酸化膜は鉄に対してCr含有量の多いγ-(FeCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であると推定している。すなわち合金中の鉄はより多く電解液中に溶解し、表面は鉄含有量が少なく、逆にクロムやニッケル量が多くなり耐食性をもつにいたるとしている。一方当社でもオージェ電子分光法とイオンスパッタ法を併用し厚さ方向の組成分布を測定し、SUS316材等で電解研磨面の皮膜中のCr濃度が増加している事を確認している。

#### 1.3.2. 研磨面の残留応力

バフ研磨等の機械的研磨方法は金属表面に塑性変形を加えることによって、所期の目的を達するため、表面に残留応力が発生する。そこで当社ではオーステナイト系ステンレス鋼SUS304に種々の表面処理を行ないその表面の残留応力をX線応力測定法により測定した。X線応力測定法の原理はBRAGGの回折条件に基づくものでX線回折により結晶面間隔を測定し、それが無応力状態とどの程度変化しているかにより表面に存在する応力(表面から10μ程度の深さまで存在する応力の平均値)を求めめるものである。

第1表 X線による残留応力測定  
Table 1 Results of measured residual stress by X Ray

Surface treatment	Residual stress (kg/mm <sup>2</sup> )	
	Parallel in line with buffing	At 90° to buffing
#150	29.6	-40.6
#150+AC <sup>1)</sup>	9.6	-43.7
#150+EP <sup>2)</sup>	-10.5	-19.5
#320	11.8	-39.1
#320+AC	-6.8	-63.5
#320+EP	-7.5	-22.5

(NOTES) 1) Pickling 2) Electro polishing

測定結果を第1表に示す。

#150および#320バフの場合、バフ目に平行な方向で引張の残留応力を示し、バフの砥粒が小さくなるにしたがいその値は小さくなる傾向を示す。またバフ研磨したものをさらに酸洗あるいは電解研磨すると表面層が無応力状態で除去されるために残留応力は減少する。特に電解研磨は表面層を厚く除去するために表面は全て圧縮応力になっている。これらの残留圧縮応力は応力腐食割れや、疲れ強さ等に良い影響を与える大きな因子である。

#### 1.3.3. 研磨面のぬれ性

固体表面にある原子や分子は原子価力あるいは分子価力が飽和していないから内部の原子や分子に比べて余分のエネルギーをもっている。それゆえ固体表面に液体が接触するとエネルギーを少しでも小さくするような現象がおこる。この現象が「ぬれ」といわれる。当社では電解研磨面が各種液媒体に対してどのようなぬれ性を持っているかを調査した。

ぬれ性は接触角測定器を用いて、研磨表面に純水、グリセリンおよびスチレンモノマー等を接触させた場合の接触角を第2表に示す。SUS304とSUS316とではSUS304の方が大きな接触角を示す傾向にあるが、いずれの鋼種もバフ研磨に比べて電解研磨の接触角は小さくなる。これらのことが研磨表面にポリマーが付着する度合や付着物の除去洗浄に影響を与えるものと考えられる。

第2表 接触角測定結果(測定時の温度28°C)  
Table 2 Result of measured contact angle (28°C)

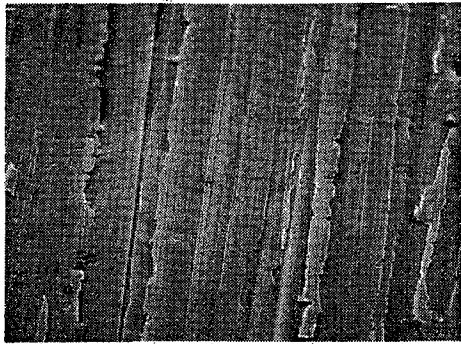
(Unit=Degree)

Surface treatment	Contact angle.							
	SUS 304				SUS 316			
	Rmax (μ)	Pure water	Glycerine	Styrene monomer	Rmax (μ)	Pure water	Glycerine	Styrene monomer
#150	3.8	115.5	104.5	33.3	3.3	109.5	105.5	32.2
#150+EP	2.0	74.1	68.2	11.0	1.9	48.3	46.0	15.5
#320	1.8	112.2	102.8	43.3	1.3	90.0	91.5	34.7
#320+EP	1.0	80.2	75.7	16.5	0.9	55.0	52.5	13.0
#400	0.9	91.6	93.8	32.5	0.8	79.0	78.1	27.3
#400+EP	0.8	80.6	63.7	13.2	0.8	67.0	61.7	12.8
GL	0.9	7.0	15.0	Unable to measure <sup>1)</sup>	—	—	—	—

(NOTES) 1) Unable to measure because solvents diffused too quickly on surface of glass.

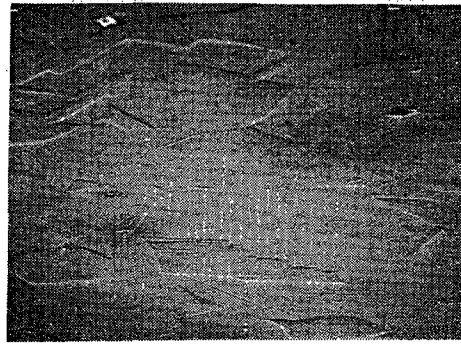
#### 1.3.4. 研磨前後の表面状況

電解研磨は機械研磨に比べて金属表面の大きな凹凸を除去する効率に劣る。したがって要求される表面仕上を得る



×1000(SEM)

写真1  
#320機械研磨面  
Photo.1  
#320 Mechanical polished surface



×1000(SEM)

写真2  
電解研磨面  
Photo.2  
Electropolished surface

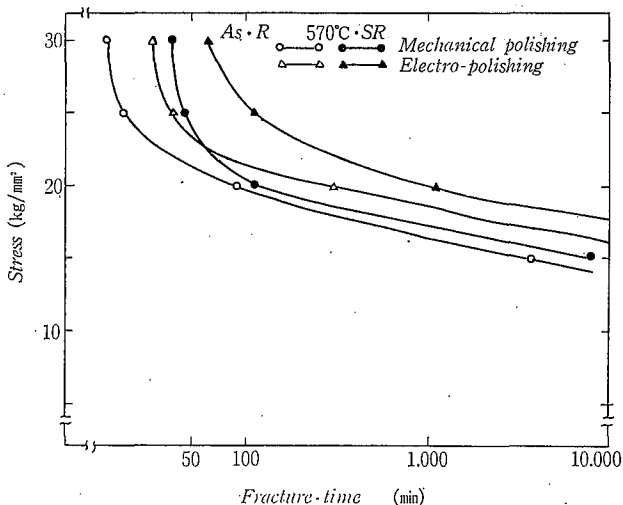
ために電解研磨前に機械研磨で大きな凹凸を調整することが普通である。この凹凸を調整した機械研磨面と、これに所定の電解条件を施した時の表面状況を走査型電子顕微鏡で観察した結果の一例を写真1, 2に示す。両者の表面状況に違いがあることがわかる。電解研磨面には機械研磨の砥粒による条痕は残っているが、ミクロの凹凸が除去されている。

#### 1.4. 耐食性

電解研磨表面が耐食性に与える影響について当社の試験結果をもとに示す。

##### 1.4.1. 応力腐食割れ

機械研磨ならびに電解研磨を施したSUS304の試料を、42%塩化マグネシウム溶液中に浸漬し、154°Cの沸騰条件下で比較テストを行なった結果を第4図に示す。電解研磨を施した試料は破壊までの所要時間が機械研磨試料の約4



第4図 SUS304材における負荷応力-破断時間曲線  
(測定値は3~5点の平均)

Fig. 4. Curve of stress-fracture time

倍長くなる。このことは 1)電解研磨を施した表面層はクロムおよびニッケルの濃縮が機械研磨表面層に比べて高い 2)電解研磨表面層の皮膜は機械研磨の皮膜より緻密である 等のことが考えられる。

#### 1.4.2. 付着性

金属表面に関するポリマー付着の研究は古くから行われている。たとえば塩化ビニールポリマーが重合機内面に付着する場合の要因として次の事項が挙げられる。1)重合機の材質や表面状況 2)モノマーや触媒の種類 3)攪拌条件等である。現在のところ、金属の材質については、系統的な整理は十分に行われていないが、ポリマー付着の少ない金属として銀、黄銅、モネル、クロム、ニッケル等があり、逆に付着しやすいものとして、軟鋼、プラチナ、マグネシウム等がある<sup>9)</sup>。また表面状態も重要な因子であり、特に平滑度の影響が大きいことも知られている。当社で実施したポリ塩化ビニールの懸濁重合の場合SUS304に関する付着テストでは電解研磨は機械研磨仕上よりも付着量が少なく、また皮膜除去が容易であった。一方実用面ではこれ迄100台以上の納入でこの事実が認められている。重合機でのポリマー付着の最大原因は重合機内表面で重合が起ることであり、1)壁がモノマーで濡れる 2)壁面で重合が開始する過程から成り立っている。またステンレス鋼はガラスに比べて表面が親油状であるため攪拌が強すぎてモノマー滴表面の保護コロイド膜が破壊されたり、逆に攪拌が弱すぎてモノマーが層分離を起こすことによって、壁がモノマーと直接接しやすくなる状態になることは好ましくないといわれる<sup>9)</sup>。

一方当社では、機械研磨ならびに電解研磨面に対する純水、グリセリンの濡れ性を接触角測定器で測定し、電解研磨面の方が機械研磨面より親水性であることを前記のように把握した。それゆえポリ塩化ビニール懸濁重合において、皮膜除去の容易性の点で、電解研磨の方が機械研磨より優れている一因と考えている。

#### 1.5. 適用機器類

昭和50年より当社製品に電解研磨仕上を適用している主な機器としては、反応機器、醗酵タンク、注射液攪拌槽、配管等がある。使用目的としては、1)缶内洗浄効果の向上 2)機械研磨時混入する不純物の除去 3)菌の滞留減少等が主である。一方近年原子力関連の機器類の内面または外面に汚染除去、性能向上の目的で電解研磨仕上げが要求されだしてきている。

## 2. ガラス表面のイオン交換処理

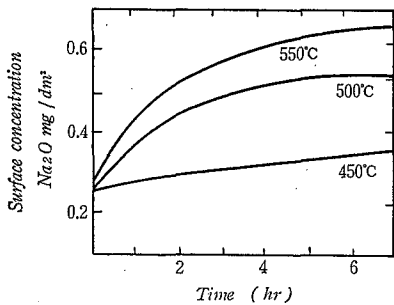
### 2.1. 特長

ガラスにイオン交換性があることは古くから知られている。当社ではガラスライニング用ガラスの中に含有されているナトリウム(Na<sup>+</sup>)イオンを銀(Ag<sup>+</sup>)イオンで置換する方法を開発し採用している。イオン交換処理を施工したガラス面の特長は 1)耐水性が著しく向上 2)ポリマー付着防止の効果が向上 3)機械的ならびに熱的特性は変化しない等であり、短所としてはイオン交換層が薄いことである。

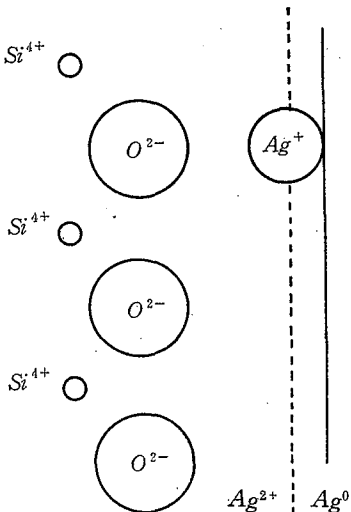
### 2.2. 原理

通常のケイ酸塩ガラスを構成している正負イオンの結合を考えると各イオンのイオンポテンシャル<sup>10)</sup>から O<sup>2-</sup>に対

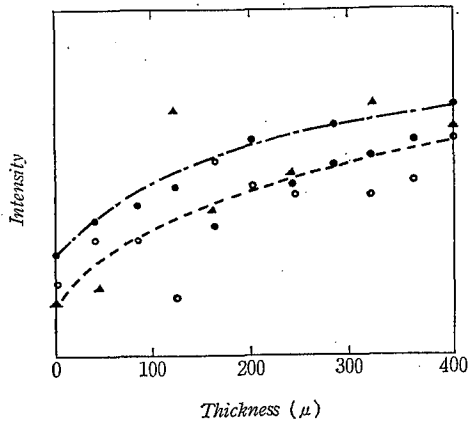
する陽イオンの結合エネルギーは  $S^{4+}$  の 10.0,  $Ca^{2+}$  の 2.0 に対して,  $Na^+$  は 1.0 と小さく, ガラス中の網目形成イオンおよび 2 価以上の陽イオンは構造中で一定の位置に固定されているが,  $Na^+$  だけは  $O^{2-}$  との結合が弱くガラスが固化した状態においても熱振動によって一つの空孔から他の空孔へと容易に移動を行なっている。そのためガラスを高温で Ag の塩類と接しておくことでガラス中に Ag が拡散して着色することが知られている。Ag の塩類と粘土とを混ぜた泥漿状ペーストをガラス表面に塗布し, 高温熱処理してガラス表面を着色する方法に利用されている。この現象は次式に示す交換現象であり Ag イオンはガラス構造を大きく変えることなく, Na イオンと容易に置換することが認められている。 $Na^+(g) + Ag^+(S) = Na^+(S) + Ag^+(g)$  (g: ガラス, s: 溶融塩) そしてこの Ag イオンが Na イオンと容易に交換できるのは,  $Na^+$  の配位数 6, イオン半径  $0.97\text{\AA}$  に対して  $Ag^+$  の配位数 6, イオン半径  $0.97\text{\AA}$  と電荷ならびにイオン半径が等しく, かつ配位数が等しいことによっている。当社のライニングガラス組成にはイオン交換促進成分が含まれており, また金属イオンとガラス中のアルカリイオンとの交換は温度が高いほど活発に進み,  $200^\circ\text{C}$  以上ではガラス内部のアルカリイオンは熱運動がはげしく第 5 図<sup>11)</sup>のようにガラス表面に移動し Ag イオンとの置換が容易に行われる。一方この Ag-Na イオン交換においてガラス中へ入った Ag イオンは  $O$  イオンの場の影響で電子分布密度に変化がおこる。その結果次式のようにガラス表面とその反対側のガラス内部では電子密度に偏差が生ずる。 $Ag^+ \rightarrow \frac{1}{2} Ag^{2+} + \frac{1}{2} Ag^0$  すなわち第 6 図のようにガラス表面では Ag イオンの左半分は  $O^{2-}$  の影響を受け, あたかも  $Ag^{2+}$  のようになり右半分はあたかも中性



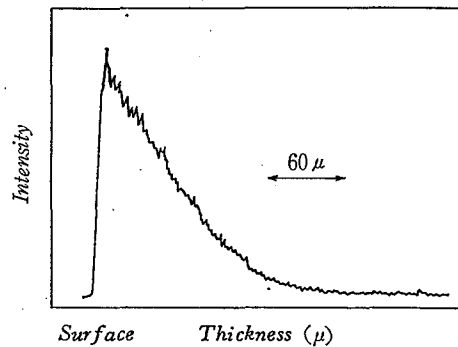
第 5 図 加熱処理温度・時間とガラス表面の  $Na_2O$  濃度  
Fig. 5 Relation of  $Na_2O$  concentration and heat treatment Temp-Time of glass



第 6 図 ガラス表面における  $Ag^+$  の分極  
Fig. 6  $Ag^+$  polarization on surface treated glass



第 7 図 処理後のガラス表面層の Na の点分析  
Fig. 7 Result of EPMA (Na)



第 8 図 処理後のガラス表面の Ag の線分析  
Fig. 8 Result of EPMA (Ag)

の Ag 原子のようになる。すなわち Na イオンとイオン交換した Ag イオンはガラス表面では Ag 金属としての働きを示すと考えられる。一方イオン交換技術としては Ag の塩類で Ag 含有量が高く, イオン交換量の多いものを選び, これに脱アルカリ作用のある酸化クロムと水とを加えてペースト状とする。これをガラス表面に塗布し乾燥後, 高温で処理する方法を採用している。

### 2.3. 性能

ガラス表面の Ag-Na イオン交換を確認するために EPMA による表面層の Na 点分析及 Ag の線分析を行なった結果を第 7, 8 図に示す。イオン交換前の Na の点分析結果はかなりばらついているが処理後の表面層の脱アルカリの状況を知ることができる。一方 Ag の拡散状態は Na 分布と対照的に表面が密で内部に向かって減少しており, これらの図からこの処理による Ag-Na イオンの相互置換の様子を知ることができる。

### 2.4. 耐食性

ガラス表面を Ag-Na イオン交換処理したガラス表面の

第 3 表 表面処理前後のガラスの耐食性(単位: mm/Yr)

Table 3 Corrosion resistance of treated and not treated glass surfaces. (Unit:mm/Yr)

Condition	Glass A		Glass B	
	Not treated	treated	Not treated	treated
$H_2O$ , B. P (V. P)	0.091	0.011	0.396	0.012
20% $HCl$ , B. P (V. P)	0.109	0.068	0.193	0.074
20% $HNO_3$ , B. P (V. P)	0.023	0.010	—	—
30% $H_2SO_4$ , B. P (L. P)	0.069	0.052	—	—
70% $H_3PO_4$ , B. P (L. P)	0.268	0.186	—	—
1N $NaOH$ , $80^\circ\text{C}$ (L, P)	0.336	0.343	0.726	0.719

第4表 重合液組成および重合条件  
Table 4 Composition and conditions of PVC polymerization

Polymerization condition	VC: Water (Ratio)	Speed of addition (BPO)/VC (%)	Speed of addition (PVA)/VC (%)	Temperature (°C)	Time (Hr)	agitation speed. (r.p.m)
I	1:1	0.5	2.5	55~60	7	約 400
II	1:1.5	0.5	2.0	〃	〃	〃
III	1:1.6	0.5	0.5	〃	〃	〃

Remark PVA: Degree of polymerization 2,000 saponification value 88

第5表 表面処理グラスライニングの付着試験結果  
Table 5 Result of adhesion test of treated glass with PVC

Condition of polymerization	Type of lining glass	Polymerization cycle	Test result,
I	Glass B Glass B-1(Treated)	10	効果あり, Glass B, 気液界面に厚く強く付着 Glass B-1, 部分的に付着 除去容易
II	〃	14	効果あり, Glass B, 気液界面に広く固く付着 Glass B-1, は付着せず
III	〃	12	効果あり, Glass B, 気液界面に広く強く付着 Glass B-1, はほとんど付着せず
II	Glass A Glass A-1(Treated)	23	効果あり, Glass A は重合11回より付着傾向, 界面付近ブロック状, 液面下膜状付着 Glass A-1, 部分的に膜状付着, 両者付着力差大
III	Glass A Glass B-1(Treated)	28	効果あり, Glass A, 重合11回より付着, 界面 付近ブロック状, 液面下膜状付着大 Glass B-1, 重合24回より部分的付着, 付着力小
III	Glass A Glass A-1(Treated) Glass B-1(Treated)	23	効果あり, Glass A, 重合12回より付着, 液面 全面にわたってブロック状, 膜状付着, 付着力 大, 付着順序 Glass A>Glass A-1≥Glass B-1

耐食性を知ることは、ガラス表面に均一な Ag イオンが形成されているか否かを確認するために重要である。そこで処理条件を変えた各種試料について耐水テストを行なった。その結果は試料ごとに程度の差はあるがいずれも処理前に比べて相当の改善がみられ、処理効果の有効性が確認できた。また純水以外の各種の酸およびアルカリについてもテストを行なった。第3表はこれらのうち重合機用ガラスA, Bについて処理前後の耐食性比較を示したものである。この表から耐水性の著しい改善以外に耐酸性にも若干の効果があることを知ることができる。しかし耐アルカリ性には全く効果がないこともわかる。

### 2.5. 付着防止性

イオン交換処理がポリマー付着防止に有効であるか否かを確認するために、当社では公知の処方をもとに、ポリ塩化ビニールの懸濁重合テストを行なった。重合には市販のVCモノマー、蒸留水、BPO(過酸化ベンゾイル)、PVA(ポリビニルアルコール)を用い第4表に示す重合液組成と重合条件のもとで実験室規模でテストを行なった。第5表に表面処理ガラスの付着テスト結果を示す。ガラスのイオン交換処理はこのようなテスト条件下ではポリマー付着防止に有効であることがわかった。このことは前記のPVCポリマー重合においてポリマー付着の少ない金属と

して銀が有効であることとよく一致している。

### 2.6. その他の特性

イオン交換処理後のガラスに関する耐食性、ポリマー付着性、以外の機械的ならびに熱的特性がどのように変化するかを処理前後の試料について、1)落下球による衝撃強度 2)高降伏点鋼をベースメタルとしての引張強度および曲げ強度 3)振り強度 4)耐熱衝撃強度等のテストを行ったが、処理前後の差はみだすことはできなかった。

### 2.7. 適用機器類

約10年前よりPVCの懸濁ならびに乳化重合機、またはABSの乳化重合機のガラス面に表面処理を実施してから今日まで重合機、攪拌翼等に処理しユーザー各位に提供させていただいている。一方近年はステンレス製重合機や冷却管にもグラスライニングし、さらにイオン交換処理を施し、ポリマー付着防止ならびにスケール除去洗浄の向上を目的に使用していただくケースが増加してきている。

### 3. むすび

本稿において、金属製重合機器類の表面処理技術の中から、電解研磨と、グラスライニング機器の

ガラス表面のイオン交換処理について、主として性能ならびにポリマー付着防止等を述べてみた。当社では物体表面に関する分析機器の発達にともない両者のデータを補充してゆくとともに、新しい表面処理の検討を進めている。

ユーザー各位が重合機類の表面処理について選定される際の参考になれば幸いである。

#### 【参考文献】

- 1) 神鋼ファウドラ-ニュース Vol. 19 No. 1
- 2) 神鋼ファウドラ-ニュース Vol. 20 No. 3, 4
- 3) 神鋼ファウドラ-ニュース Vol. 17 No. 3
- 4) 神鋼ファウドラ-ニュース Vol. 17 No. 4
- 5) 永山: 日本金属学会会報12 (1973)
- 6) 河原: 電気学会論文誌97巻11号 昭和52-11
- 7) J. EDMADS: J. ELECTRODEP TECK SOC, 28 (1952)
- 8) 杉本ほか: 日本金属学会誌 Vol. 38 (1973)
- 9) 島岡, 丹羽: 日本金属学会誌 Vol. 17 (1963)
- 10) 安井ほか: 化学工学第7回 秋季要旨集 (1973)
- 11) 北村: ポリマー付着について (信越化学工業)
- 12) F.G. Smith: Physical Geochemistry, Addison-wesley (1963)
- 13) G. Korányi: Surface Properties of Silicate Glass P 81 Akadémiai Kiadó Budapest (1963)