

電 解 研 磨 の 新 展 開

New Aspects of Electropolishing

(化)技術部 製品開発課
山 添 勝 巳

Recently "clean" surface in process equipment is required for high purity products. Our Electropolishing (EP) method gives more smooth and chemically stable surface than electro/mechanical polishing. The surface conditions or properties of EP surface such as scratch, roughness and corrosion resistance can be detected by using various new surface analyzers. It has been applied not only to the equipment of petero-chemical industries but also to the equipment of nuclear, semiconductor, food, medical and paper manufacturing industries.

ま え が き

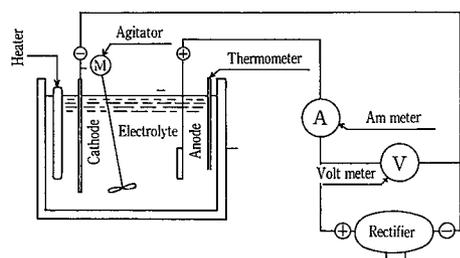
当社では過去十数年にわたって、主要製品のひとつである大型反応機などステンレス鋼製機器内面に付着防止の目的から電解研磨を施工してきた。最近、製品の高純度化の傾向から、クリーンな表面を有する機器が要求されるようになり、電解研磨が目的に合致しているということで注目され始めた。事実、化学工業以外にも原子力、半導体、薬品、食品等の業界にかなりのニーズが出てきている。

従来より、金属表面への電解研磨の特長として、その光沢のある外観より、付着防止、洗浄性の向上、耐食性の向上などが言われてきたが、近年表面のマイクロ分析技術が進歩し、すぐれた性質を持つことが確認された。

ここでは、電解研磨面の表面特性を最近の分析技術の成果をふまえて説明するとともに、電解研磨技術の新しい用途例を紹介する。

1. クリーンな表面とは

最近、話題になっているクリーンな表面とはいかなるものか。大気中にあるステンレス鋼のような金属表面は通常内部の組成と異なり、酸化層および有機、無機の汚染層より構成されている。クリーンな表面とは厳密な意味では、酸化層、汚染層も存在しない純粋金属表面を言うが、これは高真空中のみで可能な状態で、実用機器では種々雰囲気に接するため、このような状態にすることは不可能に近い。実用機器では雰囲気によっては腐食などの表面反応が起り、時々刻々、状態が変化していくこともある。ここでクリーンな表面とは、プロセス流体に接する前も汚染が少く、接してから不純物の吸着、付着、腐食の起らない化学的に安定な面を言う。通常、ステンレス鋼製の容器はバフなどの機械研磨が施工されている。当社の電解研磨は機械研磨に比べ、クリーンな表面であることを次に紹介する。



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

2. 電解研磨の機構

当社の電解研磨は電気化学的反応に基づき、外部電流によって金属表面を平滑および光沢化させる方法である。その基本概念図を第1図に示す。

被研磨物を直流電源の陽極に接続し、それを電解液中で陰極と相対させ、所定の外部電流を流すことにより、被研磨物の表面の微小凹凸を除去し、光沢化させる。

電解液は被研磨金属の種類により異なるが、当社では、オーステナイト系ステンレス鋼材を対象に強酸系のものを使用している。

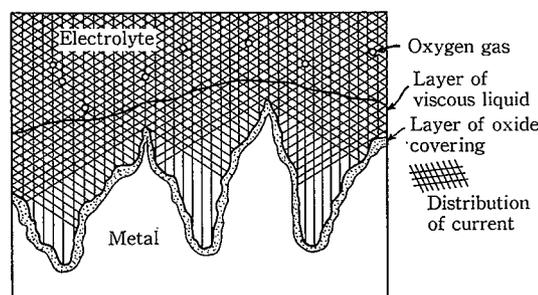
電解研磨の機構は現在のところ次のように考えられている。

2. 1 マクロ的平滑化

第2図に示されるように陽極面(被研磨面)は、電解開始直後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が速くなり、次第に金属面は平滑化する。粘性層は、数~数10 μ の厚さであり、1 μ 以下のうねりを除去することは困難である。

2. 2 ミクロ的平滑化

電解研磨面にいわゆる光沢が出る理由がこのマイクロ平滑化である。0.01 μ 以下の微小凹凸の平滑化は電解研磨時に生成と溶解を繰り返す酸化皮膜によるものと考えられている。この酸化皮膜は100 \AA 程度の厚さで多孔質であると言われており、この穴を通して金属の溶出が行われるため、金属組織や組成偏析等に基づく不均一溶解を抑制し、ミクロ的均一な表面を得るために重要な役割を果しているといえる。この酸化皮膜の生成によるミクロ的平滑化、均一化が



第2図 電解研磨の機構
Fig. 2 Mechanism of electropolishing

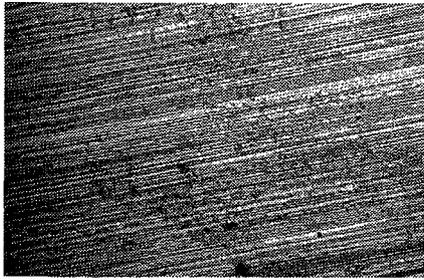


写真1 #320機械研磨面
Photo.1 #320 Mechanical polished surface
($\times 400$)

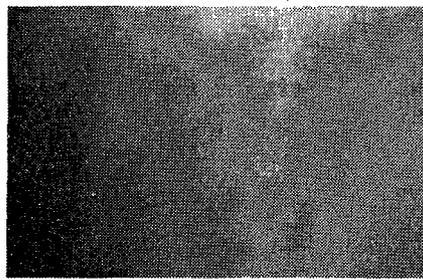


写真2 電解研磨面 (EP-3)
Photo.2 Electropolished surface (EP-3)
($\times 400$)

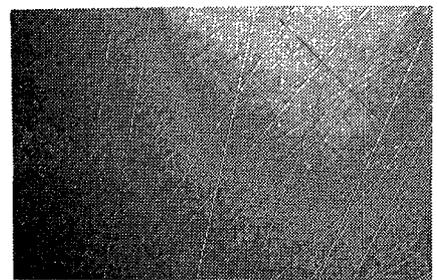


写真3 ME法 (#1500) による研磨面
Photo.3 Surface of ME method (#1500)
($\times 400$)

最近のクリーンな表面の創成に非常に注目されている点である。この酸化皮膜の生成は、特有の電解液、電解条件においてのみ起る。

3. 電解研磨面の形態観察

3.1 目視観察の問題点

電解研磨面は独特の光沢を有する。ここで光沢の物理的な意味を考察してみる。光沢を有する面は光をよく反射する。光を全反射する表面の条件は、表面に 0.2μ 以上の凹凸が存在しないことである。これは可視光線の波長 ($0.4 \sim 0.8 \mu$) の四分の一の凹凸では乱反射ににくいという理由による。逆に細かい砥粒で磨いた面は、見かけ上鏡面であっても、 0.2μ 以下の微小凹凸が多数存在する。当社の電解研磨面のように、 1μ 程度のうねりがある面は 100% 鏡面とはならないが、微小凹凸が除去され光沢が出ている。電解研磨面と鏡面に磨いた機械研磨面とどちらがクリーンな表面であるかは、表面の物性に関する問題であり、目視では判断できないことを次節にて考察する。

3.2 微分干渉顕微鏡写真

微分干渉顕微鏡は干渉光を用いて、分解能以下の微小凹凸 (0.01μ 程度) を観察できる顕微鏡である。写真1に電解研磨前の #320 バフ研磨したもの、写真2に写真1のものを電解研磨したもの (当社のグレードで EP-3) の微分干渉顕微鏡写真を示す。#320 バフ研磨は、砥粒の条こん、細かい金属粉が見える。電解研磨後のものは、ほとんど平滑である。この平滑面は前述の酸化皮膜の生成により生じるもので当社電解研磨の特長である。

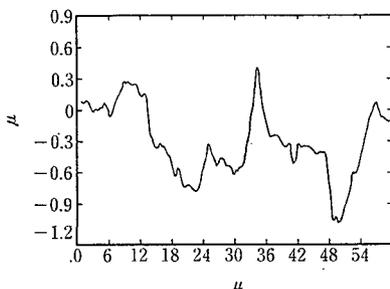
電解研磨には硝酸ソーダ等の中性液を用いて、砥粒研磨と電解を同時に行う研磨方法 (以後 ME 法と称する) がある。写真3に #1500 程度の砥粒を用いて ME 法で施工した表面を示す。目視上は鏡面に近く、細かい金属粉は除去さ

れているが、砥粒の条こんが多数見られる。当社の電解研磨のようなミクロ的平滑面を得るためには、酸化皮膜の生成にある程度の時間と特定の電解液が必要であり、ME 法では、砥粒の擦過作用の方が勝り、酸化皮膜の生成も不十分であるため、条こんを除去するだけの条件が満足されていないと思われる。

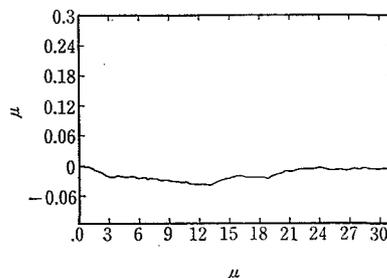
3.3 表面粗さ

表面の凹凸を測定する場合、通常触針式の粗さ計を用いる。実用機器の測定に使用される携帯用のものでは最大粗さ表示で 0.1μ 程度が検出限界である。従ってこのような粗さ計を用いても電解研磨と機械研磨の表面形状の相違は区別しにくい。両研磨の大きな相違は表面粗さ曲線の高周波成分 (微小凹凸) と低周波成分 (うねり) にある。上記の粗さ計ではうねり成分のみ強調されるため、必ずしも表面物性を比較する上で適当でないように思われる。最近、表面粗さに対してもオンゲストローム単位の精度が要求されるようになり、各種分析機器が開発されている。ここでは走査型電子顕微鏡の原理を応用した表面粗さ装置 (エリオニクス社製 EMM-3000) のデータを紹介する。縦倍率を 20 万倍、横倍率を 5000 倍程度に拡大できるもので、表面のオンゲストローム単位の微小凹凸を測定できる。第3図に #320 バフ研磨のもの、第4図に #320 バフを電解研磨したもの (EP-3)、第5図に #1500 砥粒を用いて ME 法で研磨したものを示す。これらは 3.2 節の写真の断面形状を数 10μ 幅で表示したものである。電解研磨面は 0.01μ 以下の凹凸しかないことが確認された。第5図のものは目視上鏡面であるが、百分の数 μ 程度の凹凸があることがわかる。

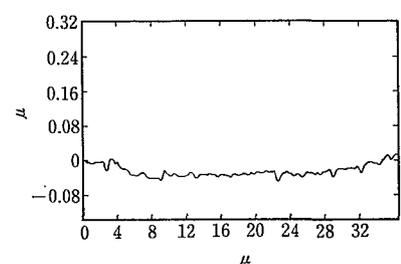
写真および表面粗さより、電解研磨面の実表面積の小さいことがわかる。第1表にエタンの単分子吸着法による各種研磨面の粗度因子の違いを示す。ここでいう粗度因子は



第3図 #320 バフ面の表面粗さ
Fig. 3 Surface roughness of #320 buff



第4図 電解研磨面の表面粗さ (EP-3)
Fig. 4 Surface roughness of electropolishing (EP-3)



第5図 ME法 (#1500) の表面粗さ
Fig. 5 Surface roughness of ME method (#1500)

表面積と幾何的見かけ表面積の比を示すものである。電解研磨面はガラスに匹敵するほどに表面積は小さい。また#320バフ面、酸洗い面の表面積が大きいのは、微小凹凸、金属粉等の影響が大きいためである。表面積の大小は、付着、吸着、イオン溶出等に密接に関連するものであり、クリーンな表面創成のためには表面積の小さいことが必要条件となる。

4. 表面層の元素分析

最近の分析技術の発達により、表面の数原子層の元素分析が可能になった。オージェ電子分光分析装置(AES)は表面に電子線を照射することによりたたき出される元素固有のオージェ電子を検出することにより上記分析を可能にしたものである。第6図に#320バフ研磨とそれを電解研磨したもの(EP-3)のAESによる分析結果を示す。縦軸に金属3元素の原子%, 横軸にアルゴンによるスパッタリング時間を示す。電解研磨面とバフ研磨面との相違は、ごく表層部にあり、前者は後者に比べかなりCrリッチになっている。このことは電解研磨面が化学的安定な方向に表面改質されていることを示すものである。ME法により鏡面に仕上げた表面は#320バフと同様な傾向を示すことより、電解研磨と言うより機械研磨の特長が強く出ているように思われる。

5. 電解研磨の物性

前章の基礎分析の結果、電解研磨面はバフ研磨など機械研磨に比べて化学的に安定であることが推定される。次にこれを確認するための実験を行ったので報告する。

5.1 表面層の発錆性

ステンレス鋼は通常発錆しないが、高温で酸化し、表面を鉄リッチにすると錆易くなる。また発錆するためには、起点となるMnSなどの介在物の存在が必要である。SUS304材を用いて各種表面処理をしたものを高温酸化し、室温に放置して発錆の状態を調査した。電解研磨したもの以外は、通常のパフ研磨、鏡面摩き、酸洗い、ME施工のものはすべて発錆した。写真4に#1500程度に鏡面に磨いた

面の発錆部の顕微鏡写真を示す。条こんに沿って発錆していることより、この部分に発錆を促進する成分が集中していることがうかがえる。電解研磨面はその後1年以上にわたって発錆しないことが確認されている。電解研磨することにより表面がクロムリッチになること、MnSなどの介在物が除去されることを考えれば当然の結果と言える。

5.2 鉄イオン溶出性

高純度製品には金属イオンの溶出を嫌うプロセスが多い。そこで各種研磨面について鉄イオン溶出性を調査した。表面の数原子層の化学的特性を比較するため、pH5程度のごく薄い酸に各種研磨したサンプルを全浸漬し、オルトフェナントロリン法により、液中に溶出した微量鉄分を比色分析した。第7図にSUS304、第8図にSUS316の結果を示す。縦軸1目盛が約1原子層程度の溶出であるため、テスト前後の表面は不変であった。機械研磨面のグレードの違いによる鉄イオン溶出量の違いは、おそらく実表面積の差であろうと推定される。電解研磨面の鉄溶出性の少いのは、砥粒の条こんにがないため表面積が小さく、化学的安定な方向に表面改質が行われているためであろう。機械研磨は、バフグレードにより大きく変化する。条こんの形状、大きさ、金属バリの多少が、表面積、化学的安定性に大きく影響するためである。これに比べ、電解研磨面はグレード(電解研磨前のバフの番手の差)により変化しない。これは、電解研磨されることにより、下地処理の如何にかかわらず、化学的不安定な微小凹凸が除去されていることが主要因であろう。化学的物性は、目視では判断で

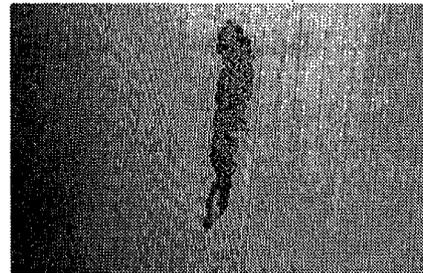
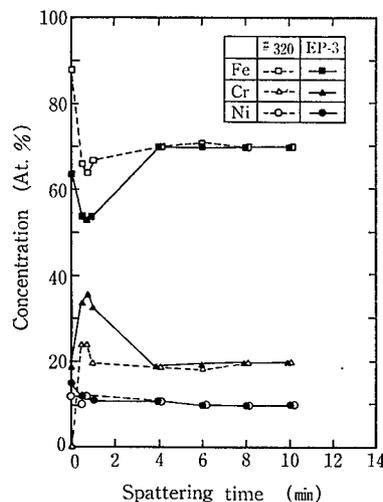


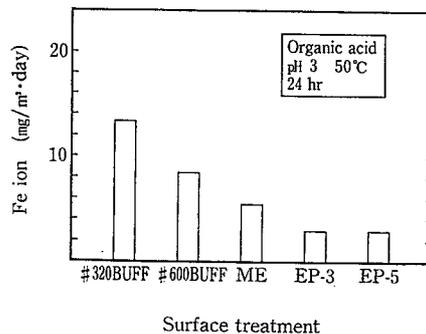
写真4
鏡面機械研磨上に生じた錆
Photo. 4
Rust on mirror mechanical polished surface



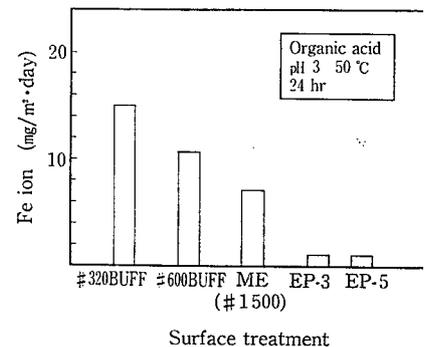
第6図 AESによるSUS316の不動態皮膜の組成分析
Fig. 6 Results of surface analysis of SUS316 by AES

第1表
種々表面の粗度因子⁴⁾
Table 1
Roughness factor of various surfaces

Surface treatment	Roughness factor
SUS pickling	4
SUS #320 buff	3
SUS electropolishing	1.1
Glass	1.05



第7図 SUS304の鉄溶出量
Fig. 7 Dissolved Fe ion of SUS304



第8図 SUS316の鉄溶出量
Fig. 8 Dissolved Fe ion of SUS316

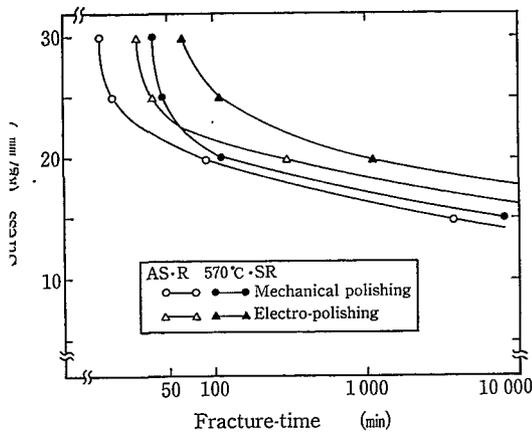


図9 SUS 304材における負荷応力-破断時間曲線 (測定値は3~5点の平均)

fig. 9 Curve of stress-fracture time

ないミクロの領域で決定されるといえる。

3 表面の残留応力

バフ研磨などの機械研磨方法は、表面に塑性変形を加えることによって初期の目的を達成するものであるため、どうしても表面に残留応力が発生する。それは材料の疲れ強さ、摩耗あるいは応力腐食割れに影響を与える重要な因子となる。

そこでオーステナイト系ステンレス鋼に対し、X線応力測定法により種々の表面処理を行った表面の残留応力を調べた。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、それが応力状態より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10 μ 程度の深さまでに存在する応力の平均値)を求めるものである。測定結果を第2表に示す。

#150および#300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、バフ砥粒が小さくなるにつれ、その量は小さくなる傾向を示す。

またバフ研磨したものを、更に酸洗い、あるいは電解研磨すれば、表面層を無応力状態で除去するために残留応力が減少する。特に電解研磨は表面層を厚く除去するため、表面層はすべて圧縮応力になっている。

以上のことから、表面を電解研磨すれば、耐応力腐食割れ性の改善が期待できる。

ここで、42%塩化マグネシウム溶液154 $^{\circ}$ C沸騰条件下で応力腐食割れ試験をした結果を第9図に示す。SUS 304において電解研磨した試験片の破断までの時間は機械研磨試料の約2~3倍に及んでいる。

電解研磨の用途

電解研磨することにより、機械研磨などでは得られない材質、平滑、化学的安定な表面が得られることがわかった。電解研磨の特長を要約すると次のとおりとなる。

- 1) 電解研磨することにより、機械研磨後の最終工程では容易に除去できないごみ、金属粉、油脂分、塩素イオン、アルカリイオンなどを除去できる。
- 2) 表面の微小凹凸が除去できるため、ミクロの平滑であるから、実表面積が小さく、内容物からのコンタミ、

第2表 X線による残留応力測定

Table 2 Results of measured residual stress by X ray

Surface treatment	Residual stress (kg/mm ²)	
	Parallel in line with buffing	At 90 $^{\circ}$ to buffing
#150	29.6	-40.6
#150+AC ¹⁾	9.6	-43.7
#150+EP ²⁾ (EP-1)	-10.5	-19.5
#320	11.8	-39.1
#320+AC	-6.8	-63.5
#320+EP(EP-3)	-7.5	-22.5

[Notes] 1) Pickling 2) Electro polishing

付着、吸着の確率が小さい。また鋭い凸部が無いため、上記原因となる起点が少い。

3) 電解による表面改質により化学的安定な表面になっている。当社のように強酸の電解液を使用していると、酸洗いの効果も相乗される。

これらの特長を生かして、次に述べるような用途に電解研磨が利用されている。

6.1 重合機内面の付着防止

重合機におけるポリマーの付着は品質、製品純度の低下を招くので、付着の進行しない間に運転停止をし、洗浄しなければならない。従って洗浄のため、稼働率低下により製品のコスト高になる。

付着防止は重要な問題である。付着の機構についてはいまだに不明確で、現象に基づいた仮説の領域を脱していないのが現状である。すなわち、極く表層部の物性、ポリマーの性質、分散剤の種類などにより付着し易さは異なり、また付着後の状態は缶体の構造、伝熱、流れの状態で大幅に異なってくる。しかし、本質的に付着防止には付着の起点を無くすることが重要である。容器内面に問題を絞ると、付着の起点を少なくするには、実表面積が小さいこと、内容物に対して化学的安定な面であることが必要である。

重合機のような大型機器類はステンレス鋼製が一般的であり、付着防止の表面処理として、電解研磨が採用されているのは以上の理由からである。当社の数多くの実績から、塩化ビニール系では特に鏡面機械研磨よりも付着しにくいことが実証されている。これも、電解研磨面のすぐれた表面物性によるものであろう。

6.2 原子力工業

原子炉における点検作業者の放射線被爆増大の主な原因は、一次系構造材料から冷却水に放出した極く微量の腐食生成物が放射化されて、生成した⁶⁰Co, ⁵⁸Co, ⁵⁴Mn, ⁵⁹Feなどの核種であると考えられている。この放射性腐食生成物の発生量の低減は、原子力工業での重要な課題の一つである。ここでも、電解研磨面の水中での化学的な安定性が評価され、利用されている。当社でも一次冷却水配管系に数多くの実績を有している。

6.3 半導体工業

半導体の集積度が増すにつれて、ICチップの線幅がサブミクロンのオーダーになり、有害物質のコンタミが電気特性を阻害し、製造時の歩留りの低下の大きな要因となってきている。これらのコンタミは容器内面からも起り得るので、クリーンな機器、配管が要求されてきている。特

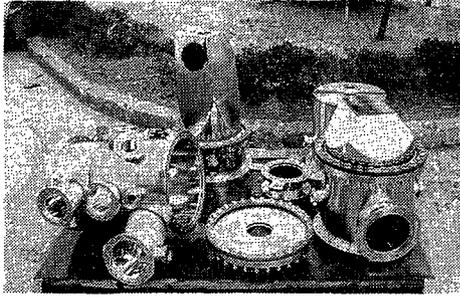


写真 5 高真空蒸着装置
Photo.5 The high vacuum evaporation equipment

に、高純度ガス供給系の配管ラインは、耐食性、強度、ガスに対する安定度などにより、ステンレス材が使用されているが、従来の機械研磨管、酸洗い管に代って電解研磨管が注目されるようになった。電解研磨面のミクロの平滑性、化学的安定性が評価され始めたためであろう。

配管系のみならず、高純度ガスプロセス全体が対象となるため、液化タンク、ポンプ、バルブ類も電解研磨する必要がある。

更に最近有機系材料が主として用いられている超純水プロセスにも、微生物コロニーを作らない突き合せ溶接や、熱殺菌の可能な、イオン溶出の少ないステンレス製電解研磨が検討され始めている。

半導体の製造には高真空の蒸着装置が使用されている。高性能のものを得るためには、 10^{-10} Torr 以下の超高真空が必要であるが、このような高真空の場合、容器内面に吸着された微量ガスでも、所定到達真空に達する時間にかなり影響を及ぼす。真空容器内面を電解研磨すれば、表面積が小さくなり、表面の凸部のガス吸着起点も少いため、到達真空排気時間が短くなると予想される。また容器内面に付着した蒸着物質の洗浄を容易にすることも可能となる。写真 5 に真空蒸着装置の電解研磨施工例を示す。

6.4 食品工業

食品工業では、微量の金属イオンの溶出が製品に悪影響を与えることがよくある。例として清酒では微量の鉄イオンが酒と反応して錯塩を作り、変色、味が劣化する。当社で開発した生酒限外ろ過装置には、電解研磨を応用した特殊処理が施工されており、容器、配管内面よりの鉄イオンを極小に抑えている。写真 6 に生酒限外ろ過装置を示す。

6.5 その他

以上のほかにも、製紙工業では、高品質の紙を製造する

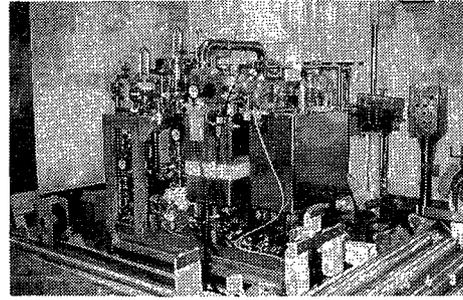


写真 6 生酒製造用限外ろ過装置
Photo.6 The ultrafiltration equipment for production of non pasteurized SAKE

ために、コンタミの少ない平滑な内面を有する機械が必要である。医薬品製造プロセスでも、機械研磨のパフ粉、金属粉は嫌われる。更に、乾燥機の棚板などにも乾燥物の離型性を良くするために採用されている。

当社では、 150 m^3 の大型容器から小ネジに到るまで、大小、種々形状の物を電解研磨した実績がある。

電解研磨はその光沢故に目視で検査されることが多いが、施工目的は化学的な用途が主である。実用材料では、表面に非金属介在物などの不純物が含まれており、電解研磨後、溶出した跡が目立ったり、ガスによる条こんなどにより、部分的に光沢が落ちることもあるが、機械研磨面が十分除去されていれば、化学的に安定と考えられる。従って電解研磨面は鏡面仕上げの機械研磨面とは本質的に異なることに留意する必要がある。

むすび

以上、当社の電解研磨について、ミクロ的な見地からの物性調査を行い、化学的な特性が機械研磨などに比べて優れていることを紹介した。種々の業界でクリーンな表面のニーズが出てきたのはごく最近のことで、目的もさまざままで、効果が確認されるにはまだ時間を要するものもあると思われる。当社では、今後さらに、顧客のニーズに合致した、よりグレードの高い表面処理技術の開発に努める所存である。

〔参考文献〕

- 1) 神鋼フアドラー技報 Vol. 29. No. 1
- 2) 神鋼フアドラー・ニュース Vol. 24. No. 2
- 3) 藤原ほか：防食技術 Vol. 36 (1987)
- 4) 高分子学会：接着理論と応用、丸善