

ステンレス発色皮膜の性質に及ぼす 発色条件の影響

曾根雄二*・吉岡啓一*・栃原美佐子*²・橋本 修*

Effects of Coloring Conditions on the Properties of the Film for Colored Stainless Steels

Yuji SONE, Keiichi YOSHIOKA, Misao TOCHIHARA and Osamu HASHIMOTO

Synopsis:

Colored films on the stainless steel, formed by the alternating current electrolyzing (ACE) method and the conventional one (INCO method), have been studied to clarify the differences in the structure, rub resistance and polarization resistance of them. In the ACE method, the effects of electrolyzing patterns on the color tone and polarization resistance of the film have been investigated.

The results obtained are as follows;

(1) The film formed by the ACE method has the higher Cr content, the more uniform Cr dispersion and the better rub resistance than that of the conventional one.

(2) The polarization resistance of the film measured by AC impedance method is proportional to its thickness, and is higher in the ACE method than that in the conventional one.

(3) The growth behaviour of the film by the ACE method depends on the electrolyzing condition for coloring; increasing type of electrolysis current leads to thinner thickness and higher polarization resistance of the film in comparison with those obtained by the decreasing pattern.

Key words: stainless steel; surface analysis; coloring; colored film; color tone; AC impedance method; electrolyzing pattern.

1. 緒 言

ステンレス冷延鋼板の用途は、建設、土木、自動車、車両、厨房、浴槽、家庭用品など多くの分野にわたっているが、最近の需要が顕著に拡大している用途に建設分野がある。この中でもとくに建材の需要増加が著しい。従来は塗装鋼板やアルミ製品などが建材の中心であったが、近年の嗜好の高級化の反映から建材においても意匠化傾向が強くなってきた。このような趨勢に対応して、従来、主に内装材に使用されてきたが、最近では外装材にも拡大し、また有色ステンレスも使用されてきている。有色ステンレスとしては塗装ステンレスや化学発色ステンレスがあるが、前者は主として屋根材に後者は内外装材に使用されている。

塗装ステンレスは塗膜という不透明な皮膜に覆われているため、素材表面の特徴を生かせないという欠点があ

るが、化学発色ステンレスはその表面に生成するごく薄いクロム水酸化物皮膜の干渉作用に基づく発色であるため、ステンレスの特徴である種々の表面仕上げ（例えば、ヘアライン、鏡面研磨、エッチング）による美しい素地を生かすことができ、より多様な意匠化が可能という利点を生かしている。

ステンレスの化学発色法としては、主として INCO 社が開発した方法¹⁾（以下、従来法と称する）と筆者らの開発した電解法に基づく交番電流電解法²⁾の2種類が知られているが、発色皮膜の色調、耐食性、耐摩耗性などの性質は発色条件により影響を大きく受けやすい。そこで本研究では、上記の発色法の違いによる発色皮膜と耐摩耗性の差異を明らかにし、かつ交番電流電解法の電解条件が発色皮膜構造に及ぼす影響を明確にすることを目的として、表面観察、機器分析、膜厚測定および交流インピーダンス法により発色皮膜を調べるとともに、発

昭和 63 年 11 月本会講演大会で一部発表 平成 2 年 11 月 16 日受付 (Received Nov. 16, 1990)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1-50 Asanagi-cho Nishinomiya 662)

*² 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

色皮膜構造に関して考察した。

2. 実験方法

2.1 従来法の発色条件³⁾

従来法は着色と硬膜をおのおの別の溶液で行う2液2工程である。着色は80°Cの混酸(490 g/l 硫酸+250 g/l 無水クロム酸)に供試材を浸漬することにより行った。色調は浸漬時間により制御し所定のものを得た。硬膜は40°Cの溶液(2.5 g/l 硫酸+250 g/l 無水クロム酸)の中で、480 A/m²の電流密度にて7 minの陰極電解により行った。

2.2 交番電流電解法の発色条件

交番電流電解法はFig. 1に示すように、発色溶液(60°C, 450 g/l 硫酸+300 g/l 無水クロム酸)の中で、白金板を対極として供試材との間で陽極電解と陰極電解を交互に組み合わせた交番電解を一定回数行うもので、着色と硬膜を1液1工程で行った。色調の制御は陽極電解と陰極電解の電流密度を一定($i^+ = i^- = 10$ A/m²)とした定電流条件で単位電解時間($t^+ = 10 \sim 20$ s, $t^- = 5 \sim 10$ s)と繰返し数(N)の組合せで行った。また、発色に要する電解の全電気量を一定として陽極電解と陰極電解の電流密度を段階的に変化させ、発色皮膜の性質(膜厚、色調、構造)に及ぼす電解条件の影響を調べた。なお、従来法の場合は硬膜処理を行わなかった。また、供試材はいずれの発色法とも建材用として通常多用されているSUS304の光輝焼鈍(BA)材と鏡面研磨材である。

2.3 機器分析

2種類の発色法の違いによる発色皮膜構造の差異を走査型電子顕微鏡(SEM)およびマイクロオージェ分光分析(μ -AES)により調べた。SEMは日立製(S-530)で加速電圧は10 kV、また、 μ -AESはアルバックファイ製(PH1595)で加速電圧は25 kV、スパッタリングにはアルゴンガスを使用した。

2.4 摩耗試験

耐摩耗性は、回転式摺動摩耗試験機(荷重:500 g, 研

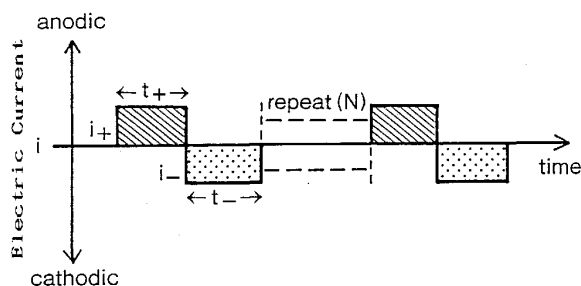
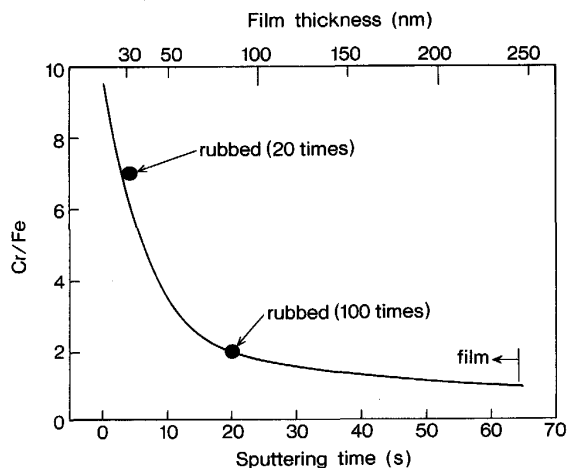


Fig. 1. Alternating current electrolyzing method.



The arrows in the figure show Cr/Fe of the surface rubbed with each number of rubbing in alternating electrolyzing method.

Fig. 2. An example of Cr/Fe profile in the gold-colored film by GDS.

磨紙:0.5 μ m 酸化クロム)で発色皮膜の表面を規定回数研磨し、研磨により研削された膜厚を以下の要領により求め評価した。まず、GDS(改良型グロー放電発光分光分析)⁴⁾にて420 V・50 mAの条件でスパッタリング時間を変えたサンプルにつき、おのおののスパッタリング量を粗度計で測定してスパッタリング時間とスパッタリング量の関係を求めた。さらに、摩耗試験前の発色皮膜中のCr/Fe比の深さ方向のプロファイルをGDSにて求め、先に求めたスパッタリング速度からCr/Fe比を膜厚分布に換算した。つぎに摩耗試験後の研磨表面のGDSによるCr/Fe比より研削膜厚を算出した。この膜厚が小さいほど、耐摩耗性は優れると評価した。Fig. 2にGDS分析による発色皮膜中のCr/Fe比のプロファイルから摩耗回数が20回と100回の場合の研削膜厚を求めた例を示す。ゴールドとブルーの発色皮膜のGDSによるスパッタリング速度は色調によらず従来法(硬膜あり)では8.7 nm/s、また交番電流電解法では7.2 nm/sであった。

2.5 交流インピーダンス測定

交番電流電解法における発色皮膜性状におよぼす発色電解条件の差異を検討するため、発色溶液(60°C, 450 g/l 硫酸+300 g/l 無水クロム酸)中で、鏡面材の発色皮膜について交流(AC)インピーダンス法⁵⁾により5 000 Hzから0.5 Hzまでの周波数応答を測定した。また、従来法による鏡面材の発色皮膜についても測定した。装置の概略をFig. 3に示す。使用した機器は次のとおりである。制御用コンピューターはヒューレットパッカーカード製HP-85、プロッターはヒューレットパッカーカード製7225Bである。周波数特性分析器はエヌエフ回路

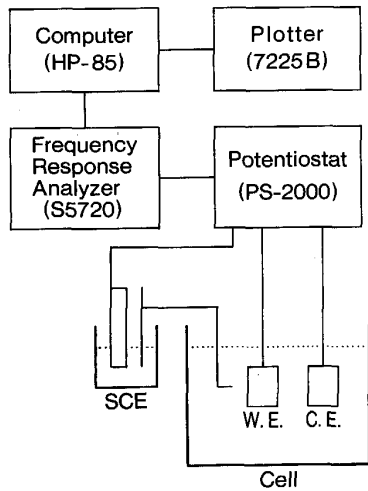


Fig. 3. Device for AC impedance measurement.

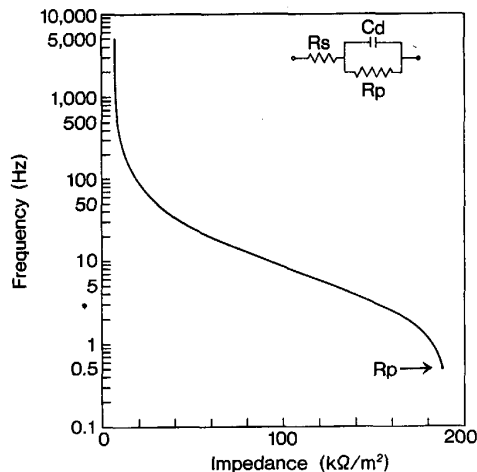
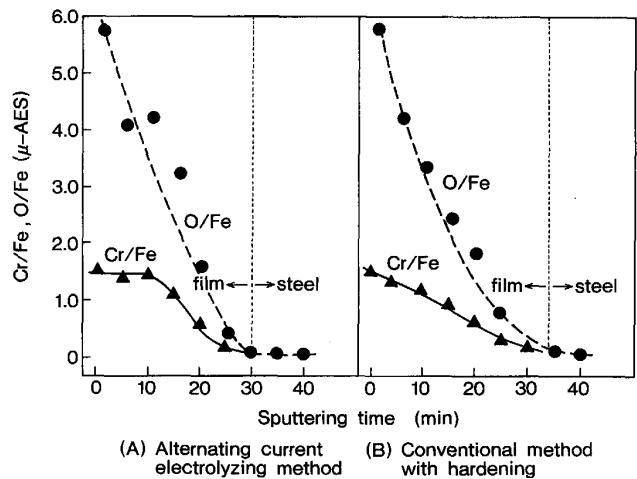


Fig. 4. An example of bode diagram measured for the black-colored film formed by alternating current electrolyzing method.

設計ブロック製 S-5720 で、ポテンショスタットは東方技研製 PS-2000 である。試料の測定面積は $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 、測定時間は 1 min 30 s であった。この方法では電極界面のファラデーインピーダンス (ZF) は 0 Hz の周波数での分極抵抗 (R_p) である。Fig. 4 に示すようにボーデ線図を用いて、ここでは 0.5 Hz の周波数での分極抵抗を R_p とした。これは、この周波数以下ではノイズが多く測定できなかったためである。この場合、 $R_p = 185 (\text{k} \Omega/\text{m}^2)$ であった。また、図中に等価回路を示す。 R_p は分極抵抗、 C_d は電気二重層容量、また R_s は溶液抵抗である。

なお、膜厚は多重干渉縞の顕微鏡観察⁶⁾により計測した。

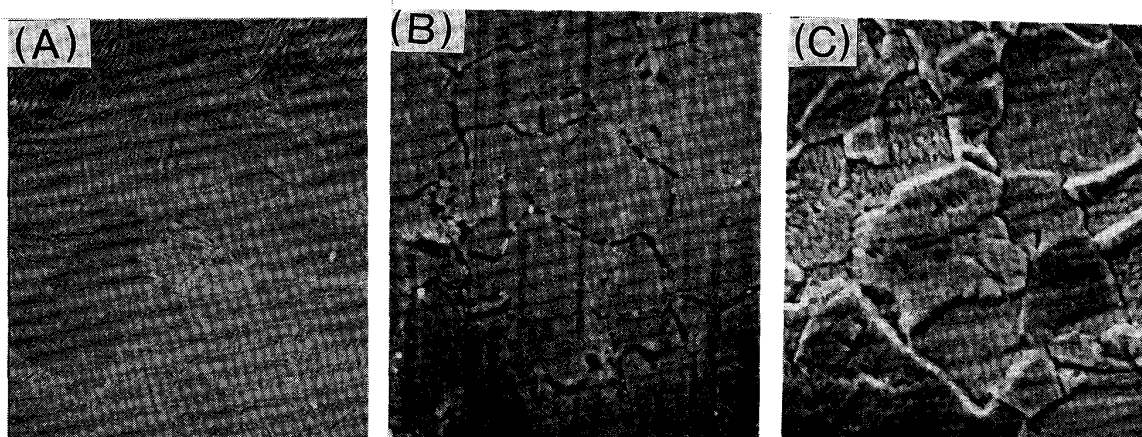
Fig. 5. Depth profiles of Cr/Fe and O/Fe ratio in the gold-colored film measured by μ -AES.

3. 実験結果

3.1 発色皮膜分析

マイクロオージェ分光分析を用いて、従来法（硬膜あり）と交番電流電解法により形成された BA 材のブルーとゴールド色皮膜について発色皮膜の膜厚方向の Cr/Fe 比の分布を調べた。また、発色皮膜は酸化物であることが報告⁷⁾されているので、O/Fe 比の膜厚方向の分布も調べた。ゴールド色皮膜の結果を Fig. 5 に示す。

クロムの分布を Cr/Fe 比と比較すると、交番電流電解法の皮膜は従来法のそれに比べ皮膜中のクロム濃度が高くその分布が均一である。皮膜中の O/Fe 比が素地中のそれに比べて著しく大きいことおよび上述の発色法による Cr/Fe 比の分布挙動の差異から、交流電流電解法でクロム濃度のより高いクロム酸化物が皮膜全体にわたって均一に形成していると考えられる。また、ブルー色皮膜の膜厚はゴールド色皮膜のそれに比べて小さいものの、その膜厚方向の Cr/Fe 比と O/Fe 比の分布挙動の両発色法による差異はゴールド色皮膜の場合と同様であった。なお、Fig. 5 の μ -AES による Cr/Fe プロフィールが Fig. 2 の GDS のそれと異なることについてはわからない。つぎにそれぞれの発色方法により発色した BA 材の表面についての SEM 観察結果を Photo. 1 に未発色材とともに示す。従来法により発色した表面では発色素材の結晶粒界に沿って溝ができており、また粒内にも食孔状の穴が認められる。これに対して交番電流電解法により発色した表面では発色素材の結晶粒界、粒内を問わず食孔状の穴はなく、筋状の凹凸が明瞭に観察される。このことは表面は平らでなく起伏に富んだ表面性状であることを示している。



(A) Alternating current electrolyzing method

(B) Conventional method with hardening

(C) No coloring

Photo. 1. Surface of the colored films observed by SEM.

10 μm

Table 1. Worn thickness of colored film after the rubbing test.

Color	Blue		Gold	
Number of rubbing	20 times	100 times	20 times	100 times
Alternating current electrolyzing method	36	50	32	86
Conventional method	44	70	87	110

3・2 耐摩耗性

従来法と交番電流電解法のそれぞれのブルーおよびゴールド色皮膜について Table 1 に摩耗試験による研削膜厚を示す。ブルーおよびゴールド色皮膜のいずれの場合も、交番電流電解法の研削膜厚は従来法のそれらより小さい。このことから、交番電流電解法の皮膜の方が耐摩耗性に優れていると考えられる。この原因も交番電流電解法の皮膜の方がクロム濃度のそれより高いクロム酸化物が皮膜中に均一に分布していることによるものと考えられる。

3・3 交流インピーダンス法による皮膜抵抗測定

従来法のブルーおよびゴールドと交番電流電解法のブラック、ブルーおよびゴールド色の皮膜について、測定した R_p と膜厚の関係を Fig. 6 に示す。ブラック・ブルー・ゴールド各色につき複数のサンプルを測定した。 R_p と膜厚の間には正の相関があり、その相関係数は発色法によらずほぼ同一である。発色皮膜は酸化物⁷⁾であるため絶縁性が高いと考えられる。このために R_p と膜厚は正の相関を示したものと考えられる。同一膜厚で比較すると従来法の R_p は交番電流電解法のそれに比べて小さい。

3・4 交番電流電解条件の発色皮膜に及ぼす影響

発色に要する全電流量を一定にした条件下で、電解電

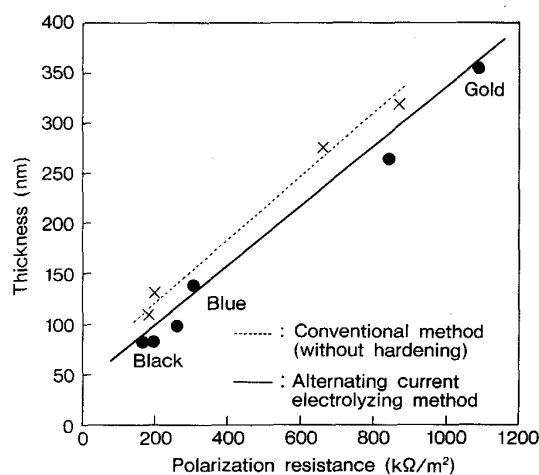


Fig. 6. The relation between the polarization resistance and film thickness.

流を発色開始時の i_1 から終了時の i_2 まで段階的に変化させ発色した場合の色調 (L , a , b 値) の測定結果を Table 2 に示す。電解電流は 9 A/m^2 から $15 \cdot 20 \text{ A/m}^2$ へと段階的に増加していく増加型、また、 $15 \cdot 20 \text{ A/m}^2$ から 9 A/m^2 へと減少していく減少型の 2 とおりで変化させ、両者の特性を比較した。電解電流の変化方法は陽極電解 (20 s) と陰極電解 (5 s) からなる交番電解ごとに電解電流差 (最大電解電流と最小電解電流との差) を

Table 2. The effect of electrolyzing pattern on the color tone of colored film.

No.	Q (C/m^2)	i_1 (A/m^2)	i_2 (A/m^2)	Type*	L	a	b	Color
1	8 175	15	9	D	57.3	-5.93	+16.0	Gold
2		9	15	I	60.3	-6.22	+13.1	
3	9 925	20	9	D	53.8	-2.57	+40.2	Bronze
4		9	20	I	59.9	-5.60	+33.1	

* I : Increasing type of electrolysis current
D : Decreasing type of electrolysis current

交番電流電解の繰返し数 (27) で割った値, すなわち単位交番電解ごとに $0.22 A/m^2$ ($9 \sim 15 A/m^2$ の範囲で変化させた場合) および $0.41 A/m^2$ ($9 \sim 20 A/m^2$ の範囲で変化させた場合) ずつ変化させた。

Table 2 の測定結果から同一電気量で発色しても電解条件によって色調は異なることがわかる。これらの実験材の色はブロンズおよびゴールドであり, これらの色調では L, a, b 値の中では b 値がとくに影響を受けやすく, 発色が進むと一般に b 値が大きくなる。b 値の相互比較から, 発色の全電気量の大小によらずいずれも増加型電解電流発色の方が減少型に比べ b 値は小さく, 発色は遅延していることがわかる。

Fig. 7 に増加型および減少型電解電流で発色させた場合の膜厚と R_p の関係を示す。○と●, □と■はそれぞれ 8 175, 9 925 C/m^2 の場合であり, ○と□は増加型, ●と■は減少型電解電流発色を示す。この図から膜厚を同一全電気量で比較すると, 増加型電解電流発色の方が減少型の場合に比べ膜厚は薄いことがわかる。さらに, R_p を同一全電気量で比較した場合, 増加型電流発色の方が減少型の場合に比べ R_p は大きい。つまり増加型電解電流発色の方が同一電気量では膜厚は薄い, R_p は大きい。

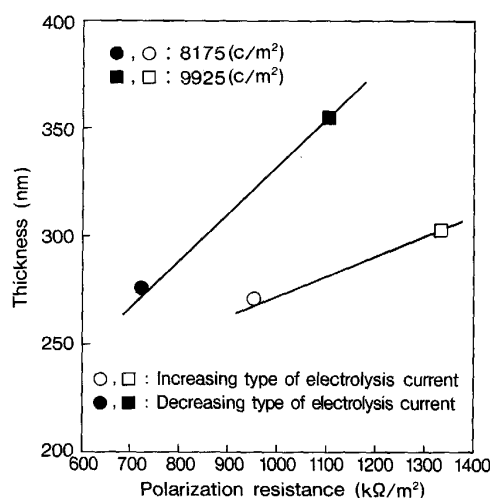


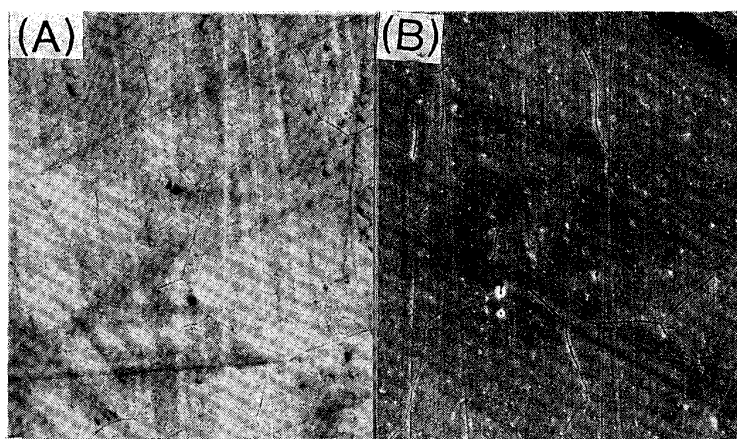
Fig. 7. The relation between the polarization resistance and the film thickness formed by different electrolyzing patterns of coloring.

Photo. 2 に鏡面材の増加型および減少型電解電流発色皮膜の走査電子顕微鏡 (SEM) による観察結果を示す。増加型電解電流発色の皮膜表面は減少型の場合に比べ, 表面皮膜の間隔が小さいことがわかる。

4. 考 察

4.1 発色法による表面性状の違い

従来法での発色した表面に観察された溝および食孔状の穴あきが生じる原因は浸漬発色に基づくものとしてつぎのように考えられる。すなわち従来法では素材を発色溶液に浸漬するのでアノード反応とカソード反応とが表面の異なる二つの領域で同時にそれぞれ起こることになる。この場合表面の結晶粒界は粒内に比べより溶解しやすいためアノード反応である素地の溶解が結晶粒界で選



(A) Decreasing type of electrolysis current
(B) Increasing type of electrolysis current

Photo. 2. Scanning electron micrographs on surface of the colored films formed by different electrolyzing patterns of coloring.

10 μm

挾的に起こり、カソード反応は粒内で起こることになる。このため、結晶粒界が発色初期に選択的に浸食される結果、素地の結晶粒界に沿って溝ができるものと考えられる。発色溶液中の電位測定から、その自然電位は +1.2 (V vs. SCE) という結晶粒界から溶出の起こる状態にあり、この時期から粒内では発色皮膜が発生しはじめると考えられる。また粒内で食孔状の穴あきが生じる原因は介在物などの欠陥部でより溶解しやすく、アノード反応とカソード反応が粒内で部分的に生じるためと考えられる。一方、交番電流電解法は電解法であるため、陽極電解でアノード反応が、陰極電解でカソード反応が粒内粒界を問わず表面全域で起こるため、発色した表面には上記の不均一が生じないものと考えられる。

また発色皮膜の分析結果から交番電流電解法では従来法に比べ皮膜中でクロム濃度のより高いクロム酸化物が皮膜全体にわたって形成しているが、この原因については以下のように考えられる。すなわち、交番電流電解法では皮膜が積み上げられて形成していくものと考えられ、陽極電解と陰極電解を交互に繰り返すため発色皮膜の深さ方向のクロム濃度が皮膜全体にわたって均一になる。一方、従来法では硬膜前後で比べると硬膜後の方が表面のクロム濃度はより高いことから、硬膜処理によるクロム酸化物の析出は表面近傍のみに限定されている。したがって、クロム濃度が表面から急激に減少するものと考えられる。

4.2 交流インピーダンス法による R_p の検討

Photo. 1 の SEM 観察写真によれば、従来法の発色皮膜 (硬膜なし) は交番電流電解法の場合に比べて、粒界浸食や粒内の食孔が存在することから、これらの欠陥部ではステンレス鋼素地が底部分では露出しているため同一膜厚でも R_p が小さくなったものと考えられる。

ここで R_p の内容を検討する。この R_p は自然電位からたかだか数 10 mV の狭い範囲内では $E = I \times R_p$ (E : 電位, I : 電流密度) という直線則で表されるものである。この E は電極反応を考えると過電圧と呼ばれ、一定電流を流す場合には過電圧は R_p と正比例するので、過電圧 (E) を吟味することで R_p の物理的意味を考察できる。過電圧には次の三つがあることが知られている⁸⁾。すなわち、拡散や反応に伴う濃度過電圧、金属イオンなどの電荷キャリアーが電極界面を横断して遷移反応や電荷移動を起こす場合の電荷移動過電圧および電極表面に皮膜が存在するため電気抵抗を有するときに生じる抵抗過電圧である。

また溶液も高濃度であり溶液抵抗は $1 \Omega/\text{m}$ 程度と小さいので R_p が濃度過電圧に起因するとは考えられな

い。 R_p と膜厚の間には正比例の関係があるという実験結果は、 R_p は主として抵抗過電圧に基づくことを強く示唆している。したがって、ここで測定した R_p は発色皮膜の電気抵抗であるものと考えられる。また、この R_p は大きいほど、発色皮膜はより欠陥の少ないものになると考えられる。このことから、同一膜厚で比較すると従来法材より交番電流電解材の R_p が大きいことの理由は発色皮膜の抵抗の大きい方が素地が露出している割合は小さい。したがって従来法材より交番電流電解材の皮膜の方がより緻密なためであると考えられる。

4.3 電流発色条件の発色皮膜生成におよぼす影響

同一電流量でも増加型あるいは減少型電解電流発色という電気条件の違いで膜厚および皮膜抵抗が大きく異なることから、発色皮膜の緻密性、すなわち皮膜の成長挙動が電解発色条件によって大きく影響を受けることが示唆される。また、Photo. 2 に観察されたように、初期の発色電流が大きい場合では小さい場合に比べ皮膜表面の起伏はより広くなるとの結果も得られており、電解パターンにより皮膜の成長挙動が変化することを示している。しかし、電解条件の皮膜の緻密性に対する影響機構については現在のところ明らかでなく今後の大きな検討項目の一つと考えられる。

5. 結 言

発色法の差異によるステンレス発色皮膜の性質の違いおよび交番電流電解法の電解条件が皮膜に及ぼす影響について調べた結果、次の結論が得られた。

- (1) 従来の発色法に比べ交番電流電解法の発色皮膜はクロムの分布が均一で耐摩耗性にも優れている。
- (2) 発色皮膜についての交流インピーダンス法を用いた分極抵抗の測定から皮膜厚と分極抵抗は正の相関関係があり、この分極抵抗は皮膜の電気抵抗と考えられる。
- (3) 電解条件の違いにより発色皮膜の成長挙動が異なる。増加型電解電流発色の方が減少型のそれに比べて、皮膜厚は小であるのに皮膜の電気抵抗は大である。

文 献

- 1) 高村久雄: ステンレス, **31** (1987), p. 1
- 2) 曾根雄二, 石井美佐子, 吉岡啓一, 橋本 修, 倉橋速生, 広野種生: 川崎製鉄技報, **21** (1983), p. 34
- 3) 辻敬之助, 中川洋一: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1017
- 4) 大橋善治, 古主泰子, 角山浩三: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1344
- 5) 杉本克久, 結城正弘: 日本金属学会会報, **23** (1987), p. 19
- 6) 田幸敏治: 光学的測定ハンドブック (1975), p. 223 [朝倉書店]
- 7) 根本力男, 堀岡勝彦: 防食技術, **35** (1986), p. 124
- 8) 沖 猛雄: 金属電気化学 (1978), p. 49 [共立出版]