

論 文

フェライトおよびオーステナイト系ステンレス鋼の着色皮膜に関する分析

© 1986 ISIJ

中村 義一*・平山 恵一*2・前釜 安孝*3

Analysis of Colored Films on Ferritic and Austenitic Stainless Steels

Yoshikazu NAKAMURA, Shigekazu HIRAYAMA and Yasutaka MAEGAMA

Synopsis:

The characteristics of colored films on Type 304, Type 430 and Type 329J1 stainless steel formed in a solution containing chromic and sulphuric acid at 80°C were studied.

The composition and structure of each colored film were examined using Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) and Transmission Electron Microscope (TEM).

An uniform and bright color film was formed on Type 304, however, a dark color was observed on Type 430 and Type 329J1. It was found that the nature of films depends upon the corrosion resistance of each stainless steel against a treatment solution. A lot of pits were found in the grains on Type 430. On the contrary little corrosion occurred in that on Type 304. Corrosion local cells brought about a preferential growth of films near grain boundary. The uneven thickness of colored film on ferritic stainless steels is thought to give rise to the optical dispersion and to decline reflectance. Therefore, a dark color is observed.

1. 緒 言

ステンレス鋼の着色皮膜処理法は INCO 法¹⁾ に代表され、 $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中に浸せきすることにより表面に着色皮膜を形成している。着色皮膜形成のプロセスについて T. E. EVANS らは、ステンレス鋼を処理溶液中に浸せきするとミクロな領域で局部電池を構成し、アノード部で素地の溶出、カソード部で析出が起こって着色皮膜が成長すると考えている²⁾³⁾。

着色処理によつて形成されたカラーステンレス鋼の発色現象は、着色皮膜の表面反射光と、着色皮膜/素地界面からの反射光との干渉による干渉色として説明され、INCO 法では処理溶液中における皮膜形成に対応するステンレス鋼の自然電極電位の変化で色調すなわち着色皮膜の厚さを制御している。

しかし、同一条件で処理しても SUS 304 系では彩度の高い色調のカラーステンレス鋼が得られるのに対し SUS 430 系では一般的に暗い色調となることや⁴⁾、同一素材でもバフ研磨と電解研磨の前処理によつても異なる色調となることなどについてはその現象を説明する定説

がない。

そこで本研究では、SUS 304, SUS 329J1 SUS 430 の三鋼種を用いて INCO 法により着色処理をおこない、それぞれの着色皮膜を SIMS, TEM 等で観察し、皮膜構造を解明すると同時に、着色皮膜形成におよぼす被着色材の組成・表面状態の影響および、着色皮膜の光学的性質との関連について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示す。板厚 0.8 mm の試料を 5 cm 角に切り出し、真空炉で 1000°C, 1 h 焼鈍し、結晶粒を 10~30 μm に粗大化させたのち、前処理として a) Cr_2O_3 によるバフ研磨 b) クロム酸-りん酸溶液による電解研磨の二通りの処理をおこない、着色処理前に MgO を用いて⁵⁾脱脂して供試料とした。

また、表面応力状態の着色皮膜形成におよぼす影響について検討するために、圧延機で圧延を施し応力状態を変化させて実験をおこなった。

昭和 60 年 4 月・10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 12 月 5 日受付 (Received Dec. 5, 1985)

* 防衛大学校機械工学教室 工博 (Department of Mechanical Engineering, The National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu Yokosuka 239)

*2 防衛大学校機械工学教室 (Department of Mechanical Engineering, The National Defense Academy)

*3 防衛大学校機械工学教室 (現: 防衛庁) (Department of Mechanical Engineering, The National Defense Academy, Now Japan Defense Agency)

Table 1. Chemical compositions of samples (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N (ppm)
SUS 304	0.060	0.62	1.01	0.030	0.011	8.32	18.16	0.10	0.09	568
SUS 430	0.062	0.31	0.48	0.023	0.007	0.15	16.13	—	0.02	293
SUS 329J1	0.011	0.54	0.39	0.032	0.008	4.42	24.68	1.82	0.12	1300

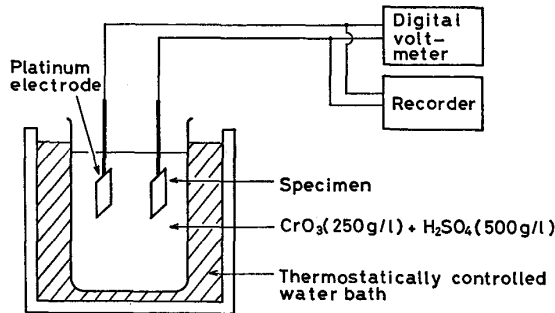


Fig. 1. Experimental apparatus for the formation of the colored stainless steel.

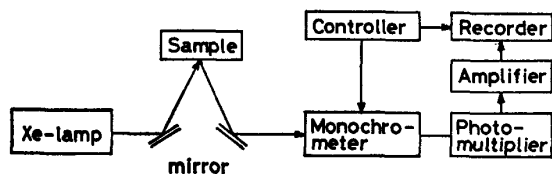


Fig. 2. Block diagram of the experimental setup to measure reflectance spectrum.

2.2 着色処理

着色処理の実験装置を Fig. 1 に示す。CrO₃ (250 g/l) + H₂SO₄ (500 g/l) からなる着色処理溶液を恒温槽で温度 80°C 一定としたのち、Ti 支持棒を用いて試料を処理溶液中に浸せきし、浴中における試料の自然電極電位の時間変化を Pt 電極を基準電極として測定した。自然電極電位の変化量が所定の値に達した時点で試料を引き上げ、以後の処理をおこなわないものと、ここまでの着色処理に引き続き CrO₃ (250 g/l) + りん酸 (2.5 g/l) 溶液中で陰極処理 (0.3~0.5 A/dm², 8 min) をおこなう (以後、この処理を硬膜処理という) 二通りの着色処理をおこなった。

2.3 光学的測定

カラーステンレス鋼の光学的特性を反射分光分析法⁶⁾により測定した。測定装置の構成を Fig. 2 に示す。光源のスペクトル <A>、試料のスペクトル を測定することによつて、試料の反射スペクトル <C> は、<C> = /<A> から求めた。

2.4 皮膜分析

着色皮膜の組成分析には、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), EDS (Energy Dispersive Syst-

em) を用い構造分析には、TEM (Transmission Electron Microscope), ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を使用した。この際、着色皮膜の剝離には、臭素—メタノール法を用いた。

SIMS の測定条件は、一次イオン源として O₂, 加速電圧 5 kV, 試料電流 0.5 μA/600 μmφ でおこない、この条件下でステンレス鋼に対するスパッタリング率は干渉顕微鏡観察の結果から約 25 Å/min であった。また、試料中に含まれる Fe, Cr の原子濃度比は二次イオン強度比を次式により補正して求めた。

$$\frac{N^*_{Cr^+}}{N^*_{Fe^+}} = \frac{S_{Cr^+}}{S_{Fe^+}} \cdot \frac{M_{Cr^+}}{M_{Fe^+}} \cdot \frac{N_{Cr^+}}{N_{Fe^+}}$$

ここで

N*_{Fe+}, N*_{Cr+}: 試料中の Fe, Cr の原子濃度

S_{Fe+}, S_{Cr+}: Fe, Cr の二次イオン放出能

M_{Fe+}, M_{Cr+}: ⁵⁶Fe, ⁵²Cr の同位体存在比

N_{Fe+}, N_{Cr+}: Fe, Cr の二次イオン強度

本研究においては S_{Cr+}/S_{Fe+} の値は「4」として計算した⁷⁾。

また、TSEE (Thermally Stimulated Exoelectron Emission) については、真空度 ~10⁻⁸ torr 雰囲気中で試料に MoK_α 線を照射して励起したのち、昇温速度 0.5°C/s で 500°C まで加熱し、その過程に放出されるエキソ電子を MCP (Micro-Channel Plate) で検出した。

3. 実験結果および考察

3.1 鋼種によるポテンシャル-時間曲線の相違

三鋼種の試料を処理溶液中に浸せきした際の自然電極電位の時間変化を Fig. 3 に示す。SUS 304 が最も卑電位側で反応し、SUS 329J1, SUS 430 の順に貴電位側で反応しており、処理液に対する反応性は、SUS 304 が最も高い。SUS 304 では、ポテンシャル曲線の極小点からの電位差 (ΔV) が 6 mV で青色、12.75 mV で金色、17.5 mV で緑色のカラーステンレス鋼が得られたが、他の二鋼種についてはどの電位差で処理しても SUS 304 ほどの彩やかな色調のものは得られなかつたので、SUS 304 と同電位差で浸せき処理をおこない比較した。

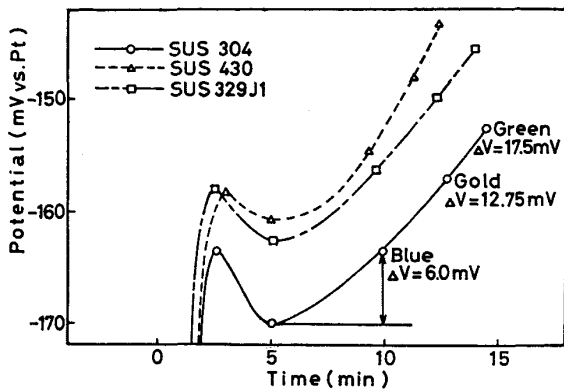


Fig. 3. Potential variation of stainless steels during the chemical treatment and coloring potential for each steel.

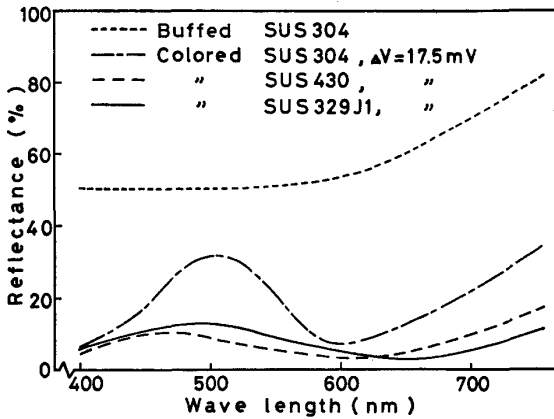


Fig. 4. Reflectance spectra from buffed and colored stainless steels.

3.2 カラステンレス鋼の光反射特性におよぼす諸因子

3.2.1 色調におよぼす鋼種の影響

カラステンレス鋼の可視光領域における反射スペクトルの一例を Fig. 4 に示す。研磨した SUS 304 からの反射スペクトルは可視光領域で高反射率を示し特定波長でのピークは存在しない。一方、 $\Delta V=17.5\text{ mV}$ で着色処理を施した SUS 304 では特定波長(ここでは緑色に対応する 520 nm)に明瞭なピークをもつた強い反射スペクトルが観察されるが、SUS 430, SUS 329J1 においては、全波長領域にわたって反射率が小さく、特定波長に対するピークも弱い。このことは肉眼において、SUS 304 の着色皮膜が明るく彩やかであるのに対し、SUS 430, SUS 329J1 のそれが灰色がかつた暗い色調となることと対応している。それぞれの着色皮膜の膜厚を SIMS により測定した結果、いずれも約 3000 \AA であり、色調に差異を生ずる因子は膜厚以外にあると考えられる。

カラステンレス鋼の光学顕微鏡観察の結果、SUS 304 では着色処理によつて素地側に双晶構造が現れその

上に比較的均質な着色皮膜が形成されている。これに対して SUS 430 では、粒界と粒内にピットを生じその部分では光学顕微鏡で観察すると黒色となつており肉眼で見た場合灰色がかつた暗い色調となる原因と思われる。また、SUS 329J1 については肉眼では灰色がかつた色として映るが、光学顕微鏡で観察すると α 相と γ 相上で明らかに異なる着色皮膜が形成されている。SUS 329J1 について更に EPMA で α 相と γ 相の判別をおこなないながらそれぞれの相上での着色過程を追つていくと、 γ 相の方が α 相に比べて早く着色していくことが観察された。

3.2.2 色調におよぼす前処理の影響

前処理の影響については、バフ研磨材の方が電解研磨材に比べて反射スペクトルの反射率が高く、肉眼でみても明るい色調のカラーステンレス鋼となる。これは、電解研磨面が電解処理によつて小さいピットを生じるのに対してバフ研磨面は平滑であり、着色皮膜が形成された場合でも、皮膜/素地界面での反射率を高く維持することができるためである。

色むらについて観察すると電解研磨したものには起こらないが、バフ研磨したものには色むらが発生した。光輝焼鈍材の状態に浸せきしたものと、バフ研磨後に浸せきしたものとで明瞭に色調に差を生じていることから、

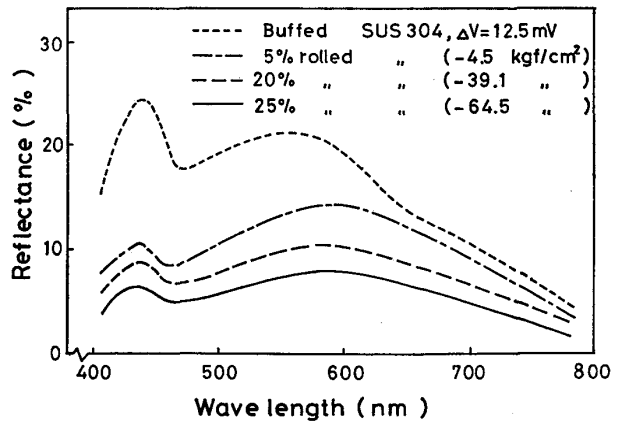
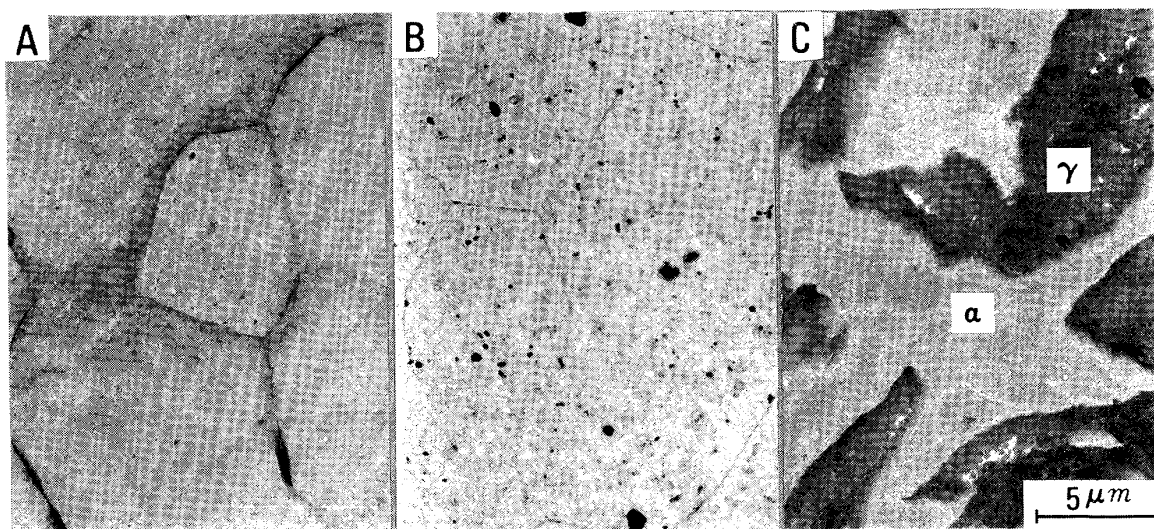


Fig. 5. Effect of residual stress on reflectance spectrum.

Table 2. The state of chemical bonding of the colored films by ESCA (at%).

	O			Cr	Fe
	Main peak	M-O	M-OH	+3	+2 and +3
SUS 304	75.24	(64.2)	(27.5)	16.52	2.62
SUS 430	71.95	(68.3)	(26.7)	18.82	5.25
SUS 329J1	73.00	(75.5)	(19.1)	17.89	2.86

M-O : Oxygen analyzed as oxide-constituent (wt%)
M-OH : Oxygen analyzed as hydrate-constituent (wt%)



(A) SUS 304 (B) SUS 430 (C) SUS 329J1

Photo. 1. Transmission electron micrograph of colored film formed on various stainless steels.

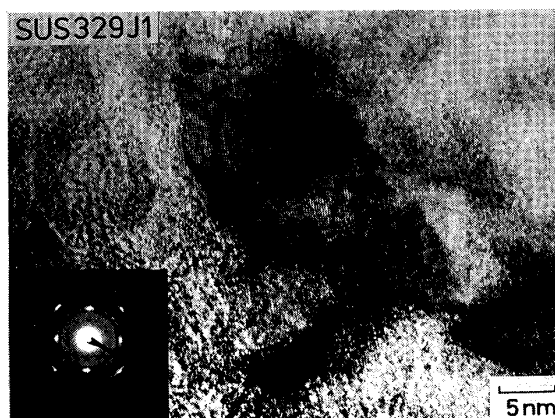


Photo. 2. High magnification transmission electron micrograph of colored film, showing lattice image.

研磨むらで残った素材表面が部分的に反射スペクトルに影響して色むらを生じている。また、表面の応力状態を圧縮応力で 0~60 kgf/cm² の範囲で段階的に変化させて浸せきした結果、Fig. 5 に示すように圧縮応力が加わるにつれ暗い色調となることからバフ研磨によつて生じた応力状態の不均一性にも影響されるが研磨むらに比べるとその影響は小さい。一方、電解研磨したものに色むらを生じなかつたのは、これらの影響を受けることなく、均一に表面が研磨されたためである。

3.2.3 色調におよぼす硬膜処理の影響

硬膜処理をおこなわない着色皮膜は TEM 観察等によると微細な多孔質構造をしており、油よごれ等がその部分に付着して変色してしまうと、それを取り除くことは容易ではない。これに対して硬膜処理をおこなうと、多孔質な皮膜構造はその孔の部分に Cr 化合物で埋められ Cr 濃度の高い着色皮膜となる。この硬膜処理の過程

で約 1 mV のポテンシャル変化に相当する色の变化を生じた。これは、硬膜処理によつて着色皮膜の厚さが厚くなつたためであり、従つて硬膜処理をおこなつて所望のカラーを得るためには、硬膜処理によつて生ずる色の变化をみこして一段階の着色処理を早目に切り上げなければならぬ。

3.3 着色皮膜の分析

3.3.1 皮膜の構造分析

(1) ESCA による分析

ESCA による着色皮膜 ($\Delta V=17.5$ mV, 非硬膜処理) の定量分析結果を Table 2 に示す。着色皮膜表面には、ステンレス鋼素材に含まれるすべての元素が観察されるが、その主要成分は Cr, Fe, O 元素であり、酸素は全体の約 2/3 以上を占めている。その酸素の状態は含有量の約 2/3 が金属酸化物として存在し残りは水和して、-OH として存在している。

(2) TEM による分析

剥離した着色皮膜の TEM 像を Photo. 1 に示す。SUS 304 の着色皮膜は、粒界を除けば均質であるが、SUS 430 では粒内においてもピットの影響によつて形成された皮膜が観察される。SUS 329J1 では γ 相と α 相上で形成される皮膜の構造が明らかに異なる。Photo. 1 の TEM 像から γ 相上に形成される皮膜は α 相上に形成される皮膜に比べて厚く、このことは SUS 304 と SUS 430 を比較してもいえることであるが二相ステンレス鋼における γ 相と α 相については更に顕著である。Photo. 2 に SUS 329J1 の γ 相上に形成された着色皮膜の高分解能電顕写真を示す。皮膜は微細な多孔質

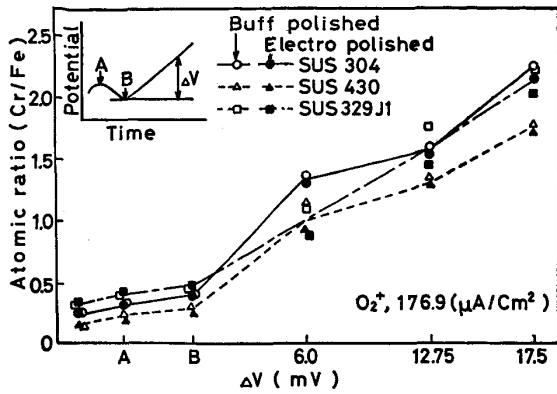


Fig. 6. Variation of atomic ratio (Cr/Fe) on the surface of colored films during coloring process.

電子線回折の回折像は、各リングが幅広になるが、これは皮膜が微結晶体を含んだ非晶質体であること、および皮膜の厚さ方向に組成が変化しているためであり、その構造は $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ のスピネル型に最も近い構造をもっていた。この回折パターンは三鋼種に共通であり、それぞれの着色皮膜の厚さに差はあるものの、結晶構造そのものは同一となつていると考えられる。

3.3.2 組成分析

(1) SIMS による分析

a) 着色過程における着色皮膜表面の組成変化

着色過程における着色皮膜の Cr/Fe 比の変化を、Fig. 6 に示す。ポテンシャル曲線が極小値から上昇する変化に対応して Cr/Fe 比は増加しており、この範囲で Cr 化合物が析出し、Cr 濃度が素地に比べて急激に高くなつている。Cr/Fe 比は、SUS 304 が SUS 430 より高く、前処理の違いでみるとバフ研磨材が電解研磨材より高い傾向を示している。これを色調と対比してみると、暗い色調の着色皮膜ほど Cr/Fe 比の値が低くなつており、着色皮膜中の Fe 量が多くなるほど暗い色調となつている。一方、処理溶液中の Fe イオン濃度を変化させて着色処理した場合、Fe イオン濃度が高いほど着色皮膜中の Fe 量も多くなり、着色材の彩度は低くなるという報告もある⁸⁾。

b) 着色皮膜の深さ方向への組成変化

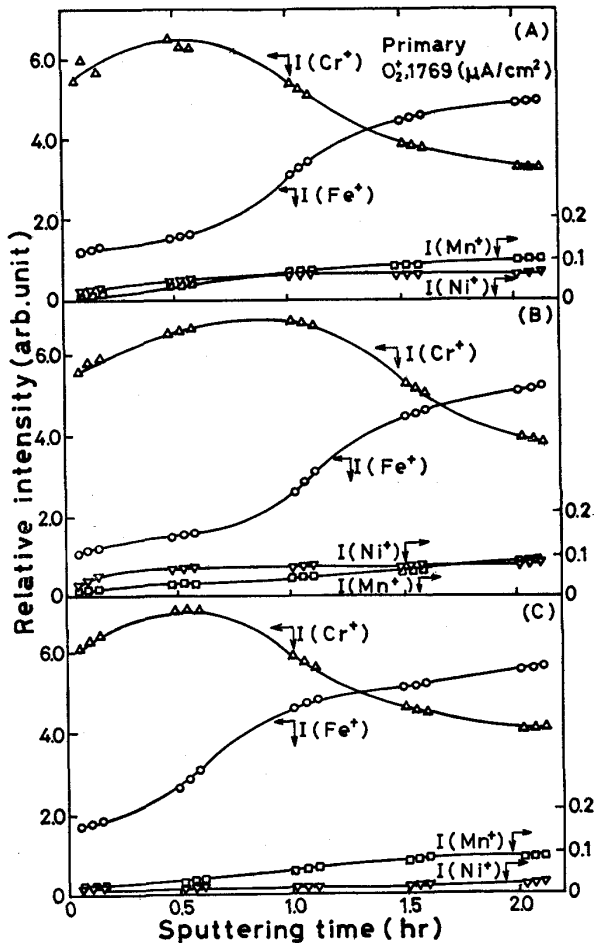
着色皮膜の深さ方向への組成変化を Fig. 7 に示す。Cr の二次イオン強度 $I(\text{Cr}^+)$ は表面直下で最大となり素地に近づくと減少するのに対して Fe の二次イオン強度 $I(\text{Fe}^+)$ は着色皮膜表面で最小で素地に近づくと増加している。その他 Ni, Si, Mn 等素材に含まれる微量元素についても着色皮膜中にすべて存在し、その挙動は $I(\text{Fe}^+)$ と同様であつた。

硬膜処理した着色皮膜の $I(\text{Fe}^+)$, $I(\text{Ni}^+)$, $I(\text{Mn}^+)$ については、硬膜処理をおこなわないものと様であるが $I(\text{Cr}^+)$ だけは強度が高くなつている。鋼種別に $I(\text{Fe}^+)$ の挙動を比較すると、着色皮膜表面から深さ方向への増加曲線の立ち上がり方が、SUS 304 に比べて SUS 430 の方が皮膜表面側に近づいており、着色皮膜中に含まれる Fe 量の多いことを示している。

各元素のイオン強度が一定となるまでのスパッタリング時間を用いて着色皮膜の膜厚を計算した結果、青色で約 1000 Å, 金色で 1700 Å, 緑色で 3000 Å であつた。

c) 着色皮膜の二次イオン強度 $I(\text{OH}^-)$ および熱刺激エキソ電子放出 (TSEE)⁹⁾

TEM 像によつて観察された着色皮膜の多孔質構造を硬膜処理した着色皮膜と硬膜処理しない着色皮膜からの



(A) SUS 304 without hardening ($V=17.5$ mV)
 (B) SUS 304 hardening ($V=17.5$ mV)
 (C) SUS 430 without hardening ($V=17.5$ mV)

Fig. 7. In-depth analysis of colored film by SIMS.

構造であり、部分的に電子線回折による格子像が観察されることから、微結晶を含んだ皮膜構造を有している。この格子像は、粒界近傍の比較的厚い皮膜で観察され、その他の均質な皮膜部分では観察されなかつた。

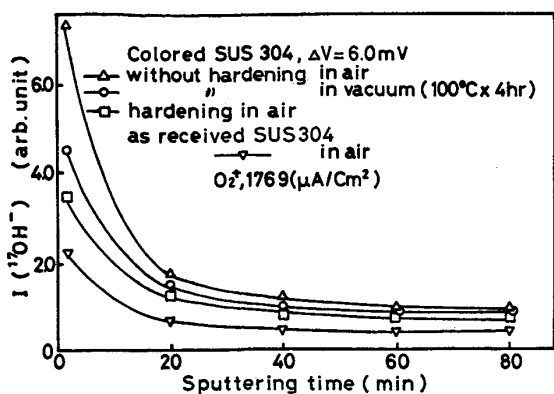


Fig. 8. Variation of secondary ion intensity $I(OH^-)$ of colored films in various treatment.

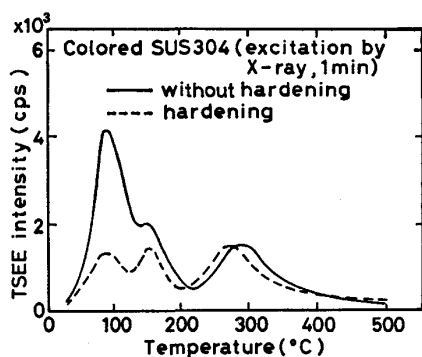


Fig. 9. Thermally stimulated exoelectron emission glow curves from the colored film with and without hardening treatment.

$I(OH^-)$ および TSEE を測定することにより確認した。それぞれの結果について Fig. 8, 9 に示す。硬膜処理した着色皮膜に比べて処理しない着色皮膜の方が $I(OH^-)$ および TSEE 強度とも高い値を示しており、多孔質構造による表面積の増加すなわち吸着層の増加にもなる現象と思われる。

(2) EDS 分析

剝離した着色皮膜の EDS 分析結果を Table 3 に示す。Fe, Cr, Ni の組成比については SIMS の結果とほぼ同じ値を示している。各鋼種に特徴的にみられる粒界およびピット周りの着色皮膜と粒上に形成された着色皮膜の EDS 分析結果を Fig. 10 に示す。それぞれを比較すると、すでに述べた構成元素以外の偏析はなく放出 X 線強度のみが異なっている。これは、測定部分の重量すなわち着色皮膜の膜厚に依存するものであり、粒界およびピット周りの微小領域で局部電池が優先的に構成され、他の部分に比べて厚い着色皮膜が形成されたものと思われる。

3.3.3 着色皮膜と光の反射特性との関係

各鋼種上での着色皮膜形成機構および、その光の反射

Table 3. The proportion of Fe, Cr and Ni in the colored films by EDS (wt%).

	SUS 304	SUS 430	SUS 329 J 1	
			Austenite	Ferrite
Cr	58.55	63.63	60.25	65.00
Fe	30.12	34.38	28.43	27.57
Ni	11.33	1.99	11.32	7.43

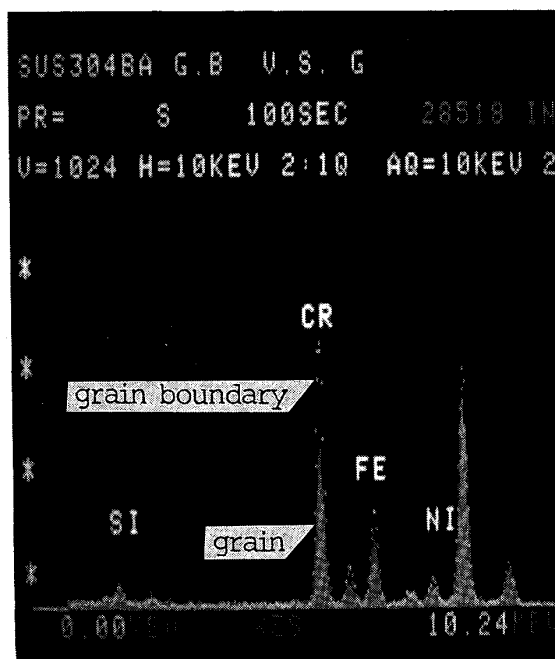


Fig. 10. EDS analysis of colored films around grain boundary and on grain.

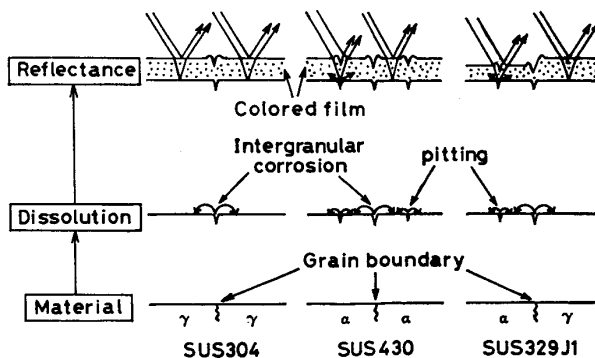


Fig. 11. The model of film growth and the influence of colored film on optical nature.

特性との関係について考察すると Fig. 11 に示すようなモデルが考えられる。T. E. EVANS ら²⁾の局部電池のモデルは、すべての鋼種に共通な基本的機構として考えられることであり、以下述べようとする機構はそれ以外に各鋼種に特有なものとして考えられる現象についてである。

SUS 304 では、 $CrO_3 + H_2SO_4$ 溶液中で優先的に粒界

腐食が起り、結晶粒界がアノードになるのに対して粒内はカソードとなり、溶液中に溶け出した素材金属イオンおよび処理液中の Cr イオンで粒内に着色皮膜が形成される。粒内にもマイクロな局部電池が構成され多孔質な着色皮膜となることはすでに述べたとおりであるが、局部電池は粒界近傍に優先的に構成され、形成される着色皮膜は粒界近傍が粒内に比べて厚くなる。これに対して SUS 430 では粒界腐食とともに粒内にピットが生じることによつて、そのピット周りでは同様な理由で厚い着色皮膜が形成され、SUS 304 に比べるとピットが生じた分だけ不均質な着色皮膜となる。SUS 329J1 では溶出過程は他鋼種と同じであるが、 γ 相が α 相に比べて電気化学的反応性が高いために、 α 相に比べ γ 相上に優先して着色皮膜が形成され、 γ 相上の着色皮膜が α 相上に比べて厚い膜構造となる。

それぞれの光の反射を観察すると、SUS 304 では比較的平滑な皮膜/素地界面で反射がおこり強い反射光によつて干渉色は明るく彩やかなものとなる。これに対して、SUS 430 ではピット等により SUS 304 より皮膜/素地界面が平滑でなく、その部分では反射の際に光が散乱することによつて正反射光が減少し干渉色は灰色がかつた色調となる。SUS 329J1 については各相上で着色皮膜の厚さが異なるためにそれぞれの干渉色を示すが、それぞれの干渉色が異なるために、肉眼では結晶粒の大きさ $10\sim 30\ \mu\text{m}$ という微小領域で色の混合現象により灰色がかつた色となる。

4. 結 論

カラーステンレス鋼の着色皮膜におよぼす鋼種の影響について以下の結果を得た。

1) 着色皮膜には素材に含まれるすべての元素が含まれるものの主要組成は O, Fe, Cr であり、Cr/Fe 比は

浸せき時間とともに増加し、Cr リッチな皮膜組成となる。その組成比は着色皮膜の厚さ方向で異なり、皮膜の結晶構造は均一とはいえないが、Cr, Fe の大部分はスピネル型酸化物である。

2) 着色皮膜の形成は、鋼種の耐硫酸性に関連し、耐硫酸性の高い γ 系では、粒界をのぞくと比較的平滑な素地表面を維持して、その上に着色皮膜が形成されるのに対して、 α 系では粒内においてもピットが生じ、素地表面が荒れるとともに着色皮膜も厚さに差のある皮膜構造となる。

3) 光の反射特性におよぼす要因には、着色皮膜中に含まれる Fe 量の他に、着色皮膜/素地界面の荒さが影響する。耐硫酸性の低い α 系では、処理溶液によつて界面の腐食が進み、その部分では光の散乱が起こつて暗い色調の原因となる。

最後に、本研究をおこなうに当たり、試料提供および有益なる御助言を賜つた、日本金属工業(株)および日本金属(株)の関係各位に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 特許公報 48-11243, クロム合金の処理法 (International Nickel Ltd.)
- 2) T. E. EVANS, A. C. HART and A. N. SKEDGELL: Trans. IMF, 51 (1973), p. 108
- 3) T. E. EVANS: Corros. Sci., 17 (1977), p. 105
- 4) 近藤透一, 高張友夫: 鉄と鋼, 63 (1977), S 398
- 5) 大橋信昭 (私信)
- 6) 吉永 弘: 応用分光学ハンドブック (1973), p. 923 [朝倉書店]
- 7) 鎌田 仁: 最新の鉄鋼状態分析 (1979), p. 222 [アグネ]
- 8) 大橋秀次, 神余隆義, 吉井紹泰: 金属表面技術協会講演要旨 (1985 年 3 月), p. 46
- 9) 中村義一, 平山恵一, 前釜安孝, 緑川雅久: 日本金属学会講演概要 (1985 年 10 月), p. 318