

ステンレス鋼着色液の劣化挙動

© 1989 ISIJ

論 文

高張友夫*・大塚

進*²

Deterioration Behavior of Colouring Solution for Stainless Steel

Tomoo TAKAHARI and Susumu OHTSUKA

Synopsis:

Colouring solution (composed with CrO_3 : 250g/l and H_2SO_4 : 500g/l) used to colouring method for stainless steels that was developed at Birmingham research institute of International Nickel Corp. is deteriorated according to increase of amounts of colouring treatments.

Deteriorated colouring solution caused troubles of elongation of colouring time e.g. falldown of production efficiency and missing clarity of coloured films. So, deterioration behavior and restoration method of colouring ability of the colouring solution were studied. The results are as follows;

(1) Deterioration was caused by consumptions of chromic and sulfuric acid that were main components of the colouring solution.

(2) And more than 12 g/l of chromium (III) ion, the colouring solution deteriorated the colouring times delayed.

(3) Colouring times turned back to the former level when amounts of consumed chromic and sulfuric acids were added into the deteriorated colouring solution.

(4) But the colouring times were not recovered for the solutions contained with more than 12 g/l chromium (III) ions even if chromic and sulfuric acids were added.

Key words: stainless steel; colouring solution; chromic acid; sulfuric acid; metal ions; colouring time; deterioration; recovery.

1. 緒 言

ステンレス鋼を加熱した無水クロム酸と硫酸の水溶液に浸漬しておくことで種々の色相に着色することは古くから知られていた¹⁾。しかし、着色した皮膜が脆く、同じ色を再現性よく着色できないためにほとんど実用化されていなかった。インターナショナル・ニッケル社（以下 INCO と略称）のバーミンガム（英国）の研究所では、この方法をもとに着色制御法²⁾と着色皮膜硬化処理法³⁾を開発した。これにより、工業的規模での着色ステンレスの製造が可能になった。この技術は昭和 49 年頃から日本にも技術導入され、技術開発や用途開発が活発に行われている⁴⁾⁵⁾。しかし、着色に使用されている無水クロム酸-硫酸水溶液は、着色処理量の増加にともない、しだいに劣化する。そのため、同じ色彩に着色する時間が長くなり、色彩の透明感がなくなり、黒味を帯びるようになる。すなわち、生産能率がおちると共に、色彩の

品質管理上問題があつた。これまで T. E. EVANS を中心に着色皮膜組成着色反応機構については詳細な研究がなされているが^{6)~8)}、着色液の劣化挙動についてはほとんど調べられていなかった。わずかに INCO の製造マニュアル⁹⁾に、着色液中の無水クロム酸濃度および全酸度が一定値以下になつたら建浴し直すという対策が述べられていることと大橋ら¹⁰⁾が着色液中の鉄イオンの影響について調べられているにすぎなかった。そこで着色液の管理法を確立するため、着色時間の長くなる原因について検討した。その結果、着色能力回復法についても対策が得られたので報告する。

2. 着色方法の概要

Fig. 1 に INCO の着色プロセスを示す^{1)~3)}。ステンレス鋼板を脱脂後、70~80°C に加熱した無水クロム酸 (250 g/l) と硫酸 (500 g/l) の水溶液に浸漬する。時間とともに茶、青、金、赤、緑色の順に着色する。同じ色

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 5 月 18 日受付 (Received May 18, 1988)

* 新日本製鉄(株)分析研究センター 工博 (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*2 新日本製鉄(株)素材第三研究センター (Materials Research Lab.-III, Nippon Steel Corp.)

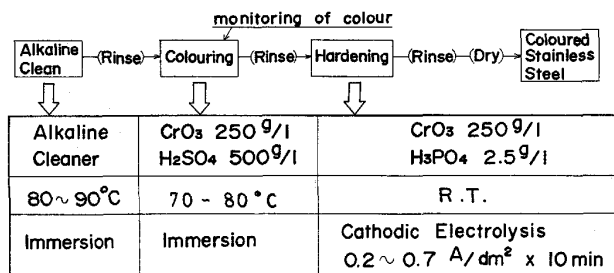
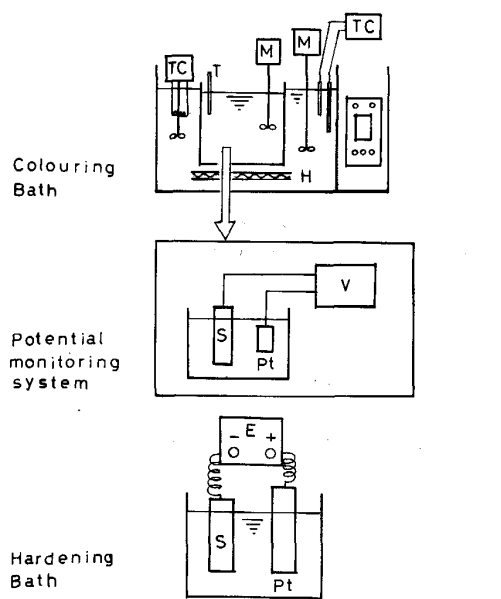


Fig. 1. Flow diagram for colouring on stainless steel (INCO's method).

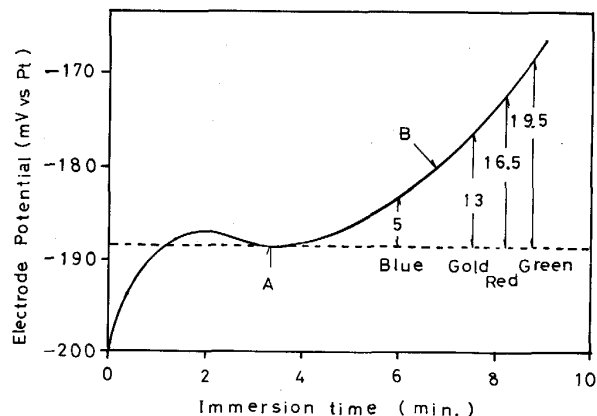


TC: Temperature controller M: Stirrer T: Thermometer
V: Digital voltmeter S: Specimen Pt: Pt electrode E: DC electric source

Fig. 2. Colouring apparatus.

彩を再現性よく着色するには、Fig. 2 に示した着色制御システムを用いる。高インピーダンスの電位計 (V) のプラス端子を白金黒付白金電極に、マイナス端子を被着色材であるステンレス鋼板 (S) に接続し、着色皮膜の生成程度を白金電極を参照電極として電位変化を測定すると、Fig. 3 の電位-時間曲線が得られる。通常電位の測定には、飽和甘汞電極 (SCE) 等の参照電極を用いるが、高温の着色液に浸漬して用いるため、化学的に安定な白金電極を用いる。

Fig. 3 の A を変曲点電位とよび、着色開始点を示す。B を着色電位といい、A と B の差すなわち着色電位差が色相とほぼ対応する。この電位差は、ステンレス鋼板の表面性状や着色液の成分濃度、温度により微妙に変わるため、厳密に再現性のよい着色ステンレスを得るには、被着色材の一部を用いて Fig. 3 の曲線をえがき、あら



A: Inflection potential
B-A: Colouring potential difference

Fig. 3. Relationship between electrode potential and immersion time.

かじめ所望する色相の着色電位差を求めておく。被着色材を浸漬し、上記の電位に達したとき、着色液から引き上げて水洗することにより、目的の色相の着色ステンレス鋼板を得る。つぎに、着色したステンレス鋼板を陰極とし、チタンやステンレス板を陽極に接続し、無水クロム酸 (250 g/l) とりん酸 (2.5 g/l) の水溶液中で直流陰極電解を行う。

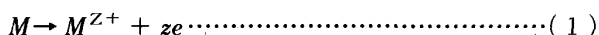
3. 着色皮膜生成機構

T. E. EVANS ら⁷⁾の検討により、着色皮膜はクロム 19.6 wt% 鉄 11.7 wt%、ニッケル 2.1 wt% および含水量 5~10 wt% の組成の 5 μm くらいのスピネル型の微結晶から構成されていることが判明している。すなわち、皮膜は、(Cr, Fe)₂O₃·(Fe, Ni)O·XH₂O の組成である。皮膜は着色直後は多孔質 (径 10~20 nm) で、全体に占める孔の割合は約 25% と大きく、強くこすると容易に剝離する。直流陰極電解を行うことにより、この脆い皮膜が硬化し、実用上問題のない耐摩耗性を有するようになる。

皮膜は、それ自身が干渉皮膜であり、金属/皮膜界面からの反射光と、皮膜/空気界面の反射光の干渉によって色がつき、皮膜が厚くなるに従って、茶、青、金、赤、緑色および隣り合った 2 色の連続した中間色を呈する。

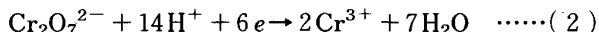
T. E. EVANS ら^{7,8)}は、着色皮膜が多孔質であることと、ステンレス鋼板を加熱した無水クロム酸と硫酸の水溶液に浸漬すると、着色電位差が増加するに従って、着色ステンレス鋼板の重量が指数関数的に減少することから、次の着色皮膜生成機構を提案している。

着色皮膜の孔の基底部すなわち、金属/着色液界面では、ステンレス鋼板は(1)の陽極反応により溶解する。

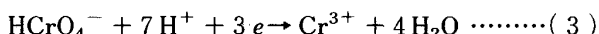


ここで生成した金属イオン M^{Z+} [クロム(III), 鉄(III), ニッケル(II)]は拡散により, 孔の開口部へ運ばれる.

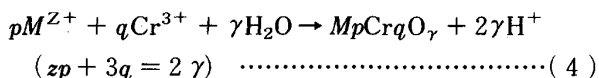
一方, 孔の開口部付近では(1)の反応にみ合った陰極反応(2)がおき, 重クロム酸イオンが還元されてクロム(III)が生成する.



ただし, 着色皮膜となる核の生成は, このような強酸性ではおこり得ないので孔の開口部の極近傍では pH が大きくなり, (3)の反応がおきる



さらに, 着色皮膜/着色液界面で金属イオン M^{Z+} とクロム(III)イオンの水和反応がおこり, 皮膜が生成する.



しかし, この反応機構では, 着色液中の酸濃度の減少などの劣化現象については明確な説明はなされていなかった.

4. 実験装置および方法

4.1 供試材

Table 1 に示す成分の光輝焼鈍仕上げのステンレス鋼板 (SUS304) を使用した. 寸法は $50 \times 50 \times 0.4$ mm とした.

4.2 装置

着色は 351 容のガラス槽中で行った. これを Fig. 2 に示したように, 温度調節器 (TC), 攪拌機 (M), ヒーター (H) を付属した恒温水槽に入れ, 着色液温度を $75^\circ C$ とし, 温度変動を $\pm 0.05^\circ C$ 以内に入るようにした.

電位計 (V) には理化電機製 R-10 型を用いた. 参照電極は INCO の製造マニュアル⁹⁾に従い, 白金黒付白金電極を用いた.

4.3 劣化着色液調製方法

無水クロム酸 250 g/l と硫酸 500 g/l の水溶液に Table 1 の組成のステンレス鋼板を溶解して劣化着色液とした. これは T. E. EVANS ら^{7,8)}の着色反応により, ステンレス鋼板の重量が減少するという報告にもとづいている. ただし, 共存する金属イオンの影響をみる場合には, 次の各イオン溶液を調製直後の無水クロム酸-硫

酸水溶液に添加して使用した.

(1)クロム(III)イオン;硫酸クロム $[Cr_2(SO_4)_3]$ の溶解度が小さいために, 水酸化クロム $[Cr(OH)_3]$ を硫酸溶液に溶解し, ほぼ中和して添加した.

(2)鉄(III)イオン;加熱した無水クロム酸-硫酸水溶液はクロム酸が酸化剤として働くため, 鉄(II)イオンは存在していない. このため純鉄を硫酸に溶解後, 過酸化水素で酸化し, 鉄(III)イオンとして添加した.

(3)ニッケル(II)イオン;硫酸ニッケル $[NiSO_4]$ 溶液を添加した.

4.4 着色液分析方法

(1)無水クロム酸;着色液 10 ml をとり, 水で 250 ml に希釈, この 10 ml を分取し, 以下 JISG1217^{-1981 11)} に準じてクロム(VI)を定量し CrO_3 に換算した.

(2)硫酸¹²⁾;着色液 10 ml をメスフラスコにとり, 水で 100 ml に希釈し, これから 5 ml を分取. Zn-EDTA 溶液 $[ZnO (4 g/l) + EDTA \cdot 2 Na \text{ 塩} (16.5 g/l)]$ 10 ml を加えて鉄(III)イオンをマスクングし, 1 N 水酸化ナトリウム標準溶液で電位差滴定し, pH 4.5 における滴定量を硫酸と 1 次解離した重クロム酸を中和するのに要した量 (V_N ml) とした.

別に上記メスフラスコから分取した着色液中の無水クロム酸濃度を上記の(1)の方法で分析し, 次式から酸として存在している硫酸濃度を求めた.

$$H_2SO_4 (g/l) = \frac{49 \{N \cdot f \cdot V_N - 0.01 [CrO_3] V_S\}}{V_S} \dots\dots\dots (5)$$

ここで, N ; 水酸化ナトリウム溶液の規定濃度, f ; その溶液の力価, V_S ; 希釈した試料溶液中に含まれる着色液の量, $[CrO_3]$; 無水クロム酸濃度 (g/l)

(3)クロム(III)イオン;着色液 10 ml をとり, 水で約 200 ml に希釈. アンモニアアルカリ性として煮沸放冷後ろ過する. 沈殿を洗浄し, 25% 硫酸水溶液に溶解し, 水で 200 ml に希釈. 煮沸後硝酸銀と過硫酸アンモニウムを添加. 以下 JISG1217⁻¹⁹⁸¹ に準じて定量した.

(4)鉄(III)およびニッケル(II)イオン;着色液 10 ml をとり, 10% 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH 8.5 とした.

生じた沈殿をろ過し, 洗浄後塩酸 10 ml に溶解. 以下原子吸光分析法により, 鉄鋼およびフェロアロイ分析法¹³⁾に準じて定量した.

Table 1. Chemical components of sample.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	N
wt%	0.063	0.50	0.85	0.030	0.005	18.16	8.67	0.12	0.13	0.01	0.048

4.5 着色時間測定方法

Fig. 3 に示した電位-時間曲線の着色電位差が 5 mV (青色) および 19 mV (緑色) になるまでの時間をおのこの電位差における着色時間とした。ただし、着色液の劣化の程度により、同一の着色電位差で色相の変わることが考えられたが、実際には、目視でわずかに色彩が変わる程度であった。

5. 実験結果

5.1 着色液の劣化と着色ステンレス鋼板重量減の関係

前述 3 の着色反応によるステンレス鋼板の重量減を確認するため、Table 1 の SUS304 光輝焼鈍材を 75°C に加熱した着色液に浸漬し、各色相別に重量減を測定した。その結果、Table 2 に示したように、茶、青、金、赤、緑色と色の進行とともに重量減はしだいに大きくなることを確かめた。

従って、大量の着色処理を行って着色溶液を使い込んだ状態を短時間に再現するために、4.3 にしたがって調製した劣化着色液を用い、ステンレス鋼の溶解量と、着色時間および着色液の組成変化の関係を調べた。その結果、Fig. 4 に示したように、溶解量の多くなるほど着色時間は長くなることを確かめた。

これらの着色液中の硫酸および無水クロム酸に換算し

Table 2. Weight loss of stainless steel sheet on one side by the colouring reaction.

Colouring potential (mV)	Hue	Weight loss (g/m ²)				\bar{X}
5	Blue	0.23	0.27	0.25	0.25	
11	Gold	0.74	0.74	0.74	0.74	
16	Red	1.26	1.22		1.24	
19	Purple	1.32	1.30	1.32	1.31	
21	Green	1.69	1.78		1.74	

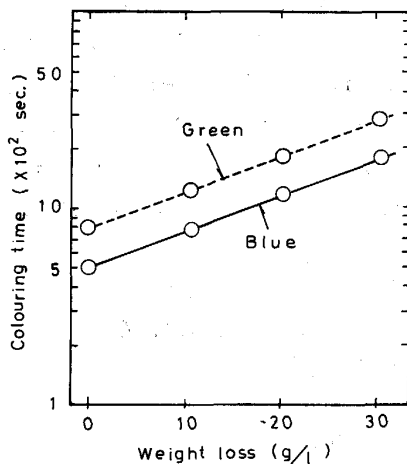


Fig. 4. Relationship between colouring time and weight loss.

たクロム (VI) 濃度を 4.4 の分析法によつて分析したところ、Fig. 5 に示したように、主成分であるこれらの酸が溶解量に比例して減少していることがわかった。

また、上記劣化着色液中の金属イオン量を分析したところ、Fig. 6 の関係が得られた。

以上の結果から、着色液の劣化とは無水クロム酸および硫酸濃度が減少し、共存金属イオンが増加して、着色時間が長くなることであることを確認した。

5.2 着色時間におよぼす酸濃度の影響

5.2.1 無水クロム酸濃度の影響

まず、着色時間におよぼす無水クロム酸濃度の影響を調べるために、硫酸を 521 g/l と一定とし、無水クロム酸を 180~270 g/l となるように添加した着色液をつくり、75°C に加熱して着色時間を調べた。その結果、Fig. 7 に示したように、無水クロム酸濃度が減少するに

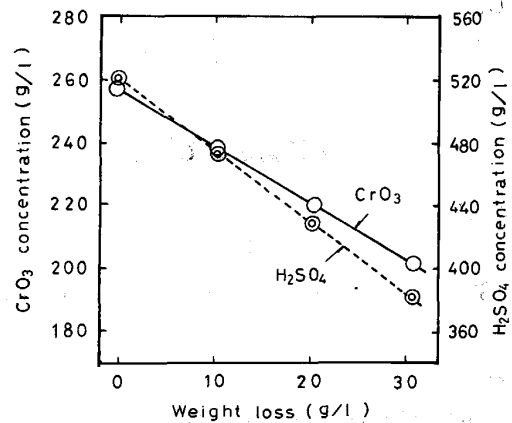


Fig. 5. Effect of weight loss for components of colouring solution.

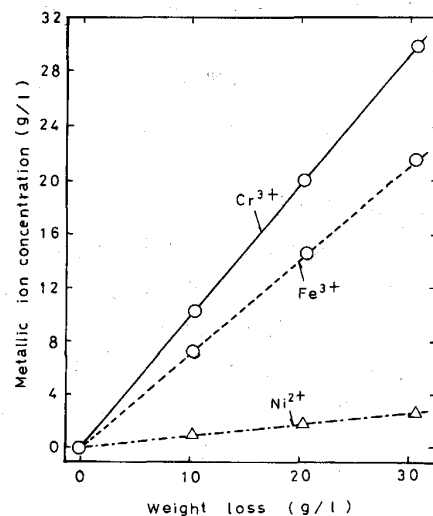


Fig. 6. Relationship between metallic ions concentration in colouring solution and weight loss of SUS304 sheet.

従って着色時間は長くなることがわかった。無水クロム酸が 250 g/l から 247.5 g/l すなわち 0.025 mol/l 減少すると、着色時間は 3.3% 長くなった。

5.2.2 硫酸濃度の影響

無水クロム酸濃度を 257 g/l と一定として、硫酸濃度を 450~550 g/l と変化させた着色液について、5.2.1 と同様に測定し、Fig. 8 を得た。これから、硫酸濃度が減少すると、無水クロム酸と同様に着色時間は長くなることがわかった。硫酸 500 g/l から 495 g/l, すなわち 0.05 mol/l 減少すると着色時間は 3.9% 長くなった。

以上の結果から、着色時間の延長はほぼ一定とすると硫酸の方が重クロム酸より濃度の減少量は多く、着色液の劣化への影響も大きいことがわかった。

5.3 着色時間におよぼす共存金属イオンの影響

5.3.1 クロム (III) イオン濃度の影響

共存する金属イオンの着色時間に対する影響をしらべるため、無水クロム酸 250 g/l-硫酸 500 g/l の水溶液に、4.3 (1) で述べたクロム (III) イオンを 0~30 g/l とするよう添加した。この各着色液を用いてステンレス

鋼板を着色し、5 mV (青) および 19 mV (緑) に着色するまでの時間を調べた。その結果、Fig. 9 に示したようにクロム (III) イオンが、12 g/l までは着色時間はわずかしき変化しないが、12 g/l 以上になるとクロム (III) イオン濃度に比例して長くなることがわかった。

5.3.2 その他の共存金属イオン濃度の影響

ニッケル (II) イオンについても同様に、0 g/l から、着色作業現場の廃棄前の劣化着色液に含まれている濃度 3 g/l となるように硫酸ニッケル (NiSO₄) を添加した溶液について調べたが、着色時間への影響はなかった。

着色液中の鉄イオンは、酸化剤である重クロム酸によつて酸化され 3 価として存在している。このため、鉄 (III) イオンを 0~20 g/l まで濃度を変えて調べたが、同様に着色時間に対する影響はなかった。しかし、鉄 (III) イオン濃度が高くなると、着色した色彩の透明感がなくなり、黒味を帯びることが経験的に知られており、大橋ら¹⁰⁾も彩度に対して影響があると報告している。鉄 (III) イオンも、この意味から着色液の劣化の原因の一つである。

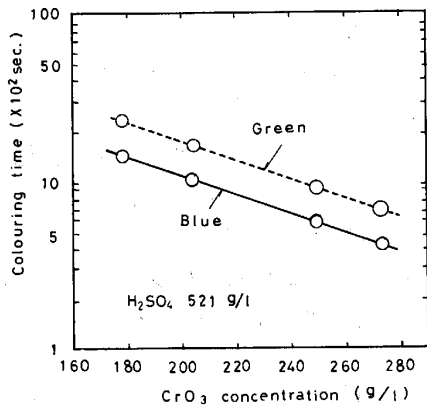


Fig. 7. Effect of CrO₃ concentrations for colouring time.

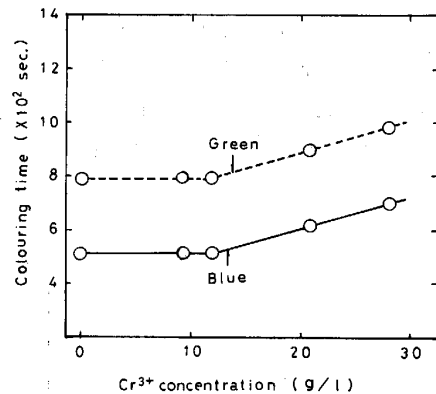


Fig. 9. Effect of Cr (III) ion concentrations in the solution for colouring times.

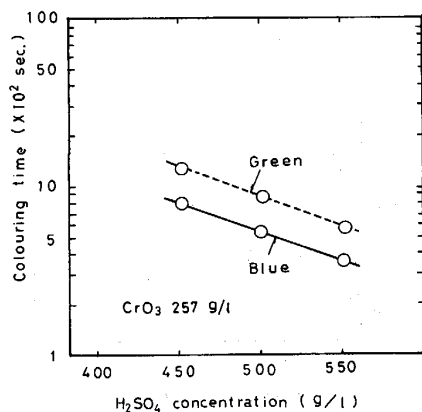


Fig. 8. Effect of H₂SO₄ concentration for colouring time.

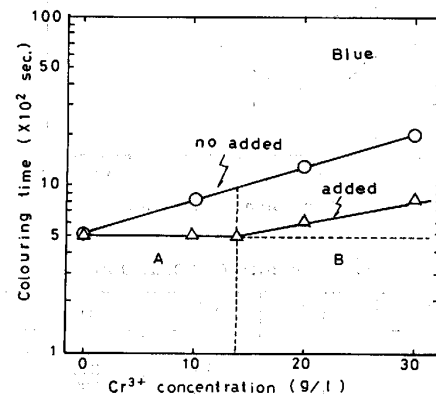


Fig. 10. Restriction of colouring ability by addition of chromic and sulfuric acids into the deteriorated colouring solution.

5.4 着色能力回復のための酸補給の効果

着色反応によつて、酸が消費されたため着色時間が延びるのであれば、この減少分だけ無水クロム酸と硫酸を補給することにより、着色時間は元に戻るはずである。

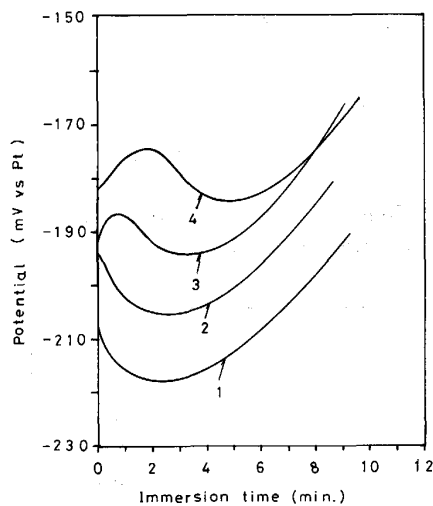
これを証明するために、4.3で述べた劣化着色液に、不足している無水クロム酸および硫酸濃度を4.4の方法によつて分析し、その分を補給した溶液をつくり、ステンレス鋼板を浸漬して着色時間を調べた。

劣化着色液への各酸の補給は、無水クロム酸および硫酸を添加後、過剰の水分を蒸発させてもとの着色液量に戻す方法で行った。その結果を Fig. 10 に示す。

Fig. 10 には酸を補給しない場合を併記したが、劣化前の着色液と同じ酸濃度にするにより、着色時間は長くなり一定に保たれることを確かめた。これから、着色液の劣化は、重クロム酸および硫酸が主原因であることを確認した。しかし、劣化がすすみ着色液中のクロム(III)イオンが12 g/l以上になると、Fig. 9と同様着色時間は酸を補給してもしだいに長くなった。

6. 考 察

着色液中でのステンレス鋼板の着色反応の様子は、Fig. 3に示した電位-時間曲線により明らかにすることができる。このため、Fig. 11に示した組成の劣化着色液を用いて着色したときの電位-時間曲線の比較を行つ



Components of solutions (g/l)

No.	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	CrO ₃	H ₂ SO ₄
1	0	0	0	257	521
2	4.5	3.2	0.4	249	500
3	10	7.1	0.9	239	475
4	25	17.9	2.3	211	406

Fig. 11. Effect of Cr (III) ion concentrations for potential time curves.

た。

その結果を Fig. 11 に示す。これから、着色液の劣化に応じて変曲点電位に到達する時間が遅くなると共に、変曲点電位は貴になるが、着色液の劣化の程度が図中の曲線4に示すように、かなり大きい場合には、着色電位差の増加割合、すなわち変曲点以降の曲線の勾配も小さくなることがわかった。

T. E. EVANS ら⁷⁾⁸⁾は、ステンレス鋼板を加熱した無水クロム酸-硫酸溶液に浸漬すると直ちに過不働態となり、鋼板表面にもとから存在する酸化膜が溶解し、ついで3に述べたように下地金属の溶解がおきると述べている⁸⁾。

Fig. 11 のはじめの極大点は、これらの反応によつて生じたものであり、それらの溶解速度は、硫酸や無水クロム酸の溶解して生成した重クロム酸濃度が減少すると遅くなる。すなわち EVANS らの反応機構の反応式(1)の速度が遅くなるのであるが、反応式(2)と(3)の速度も遅れるために、Fig. 7 および Fig. 8 の着色時間が長くなったものと考えられる。変曲点電位が着色液の劣化によつて貴になる原因を調べるために、無水クロム酸、硫酸、クロム(III)、鉄(III)イオン濃度を変えた着色液をつくり、変曲点電位におよぼす影響を調べた。その結果、無水クロム酸は硫酸500 g/l共存下で192~306 g/lまで濃度を変えても変曲点電位は変化しなかつた。硫酸は濃度が下がると変曲点電位はより貴になつたが、無水クロム酸300 g/l共存下で、400~525 g/lと変化しても変曲点電位は10 mV程度貴の方向へ移行しただけであつた。また鉄(III)イオンも Fig. 12 に示した

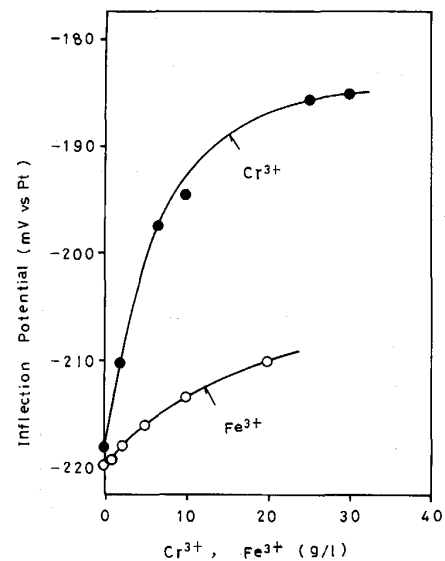


Fig. 12. Relationship between Cr (III) and Fe (III) ions concentrations and inflection potentials.

ように濃度が増すと変曲点電位は、より貴になつたが、0~20 g/l (無水クロム酸 300 g/l, 硫酸 500 g/l 一定) に対して 10 mV 程度の変動であつた。クロム (III) イオンは、無水クロム酸、硫酸濃度を一定にし、0~25 g/l と変化させたが濃度が増すと、変曲点電位は指数関数的に貴の方向に移行した。このため、Fig. 11 の電位-時間曲線の変化は、着色液中の酸濃度の減少と共に、クロム (III) イオンの存在が大きく影響することがわかつた。しかし、変曲点電位がより貴になつても着色液の劣化の程度の小さい場合は着色時間は必ずしも長くなるとは限らない。Fig. 11 の曲線 1 と 2 に示すように、クロム (III) イオンのため変曲点電位はより貴になるが、酸の消費量が少なく、変曲点電位以降の曲線の勾配もほとんど変わらないため、着色時間は長くない。Fig. 10 の酸を添加した場合は、無水クロム酸と硫酸の濃度は初期濃度と同じであり、そのために着色時間は一定となつていて考えられる。

しかし、クロム (III) 12 g/l 以上になると Fig. 11 の曲線 4 に示したように、変曲点電位以降の曲線の勾配はゆるくなり、着色電位差が 5 mV に到達するまでの浸漬時間はより長くなる。変曲点電位も、Fig. 12 にみられるように変化が小さくなつていて、おそらく、EVANS らの反応式 (2) と (3) の反応速度が共存するクロム (III) イオンにより抑制されるためと推定される。

7. 結 論

ステンレス鋼板を無水クロム酸 (250 g/l) と硫酸 (500 g/l) の加熱溶液に浸漬して着色する場合の着色液の劣化原因について検討した。

その結果、着色時間がのびるのは、着色反応によつてステンレス鋼板が溶解することによる硫酸の消耗と、無

水クロム酸が溶解して生成した重クロム酸イオンがクロム (III) イオンへ還元され消費されるためであることがわかつた。酸が原因であることは、減少した分を補給して、初期の濃度に戻すことにより、着色時間が元へ戻ることにより確認した。

着色液中に共存する主な金属イオンのうち、クロム (III) イオンが主として着色時間の延長に影響することがわかつた。クロム (III) イオン濃度が 12 g/l 以内であれば、同時に消費した酸を補給することにより影響を打ち消すことができるが、12 g/l 以上では着色時間は元へ戻らなかつた。

なお、本研究を遂行するにあたり、新日本製鉄(株)光製鉄所の近藤秀一氏および有金宏氏に協力していただいた。お礼を申し上げます。

文 献

- 1) R. BLOWER and T. E. EVANS: Sheet Metal Ind. 51 (1974), p. 230
- 2) A. N. SKEDGELL: 特開昭 48-11243
- 3) A. C. HART: 特開昭 46-7308
- 4) 丸林 浩, 瀬戸克己, 中川洋一: 日新製鋼技報, 40 (1979), p. 55
- 5) 東京メタルアート産業(株)技術部: ステンレス, 20 (1976) 2, p. 5
- 6) T. E. EVANS, A. C. HART, H. JAMES and V. A. SMITH: Trans. IMF, 50 (1972), p. 77
- 7) T. E. EVANS, A. C. HART and A. N. SKEDGELL: Trans. IMF, 51 (1973), p. 108
- 8) T. E. EVANS: Corrosion Science, 17 (1977), p. 105
- 9) INCO, Production Manual 私信
- 10) 大橋秀次, 神余隆義, 吉井紹泰: 金属表面技術協会第 71 回学術講演会要旨集 28A-9 (1985)
- 11) 日本工業規格 JISG1217¹⁹⁸¹
- 12) 高張友夫, 大塚 進: 鉄と鋼, 75 (1989), p. 181
- 13) 鉄鋼および原材料の原子吸光分析法 (日本鉄鋼協会編) (1975), p. 70, p. 186