

文 献

- 1) 「ステンレス建築構造設計施工基準・同解説」, (社) ステンレス構造建築協会, (1995)
- 2) 「新ステンレス鋼利用技術指針」, 建設省建築研究所・ステンレス協会, (1993)

- 3) 計良光一郎: 第151・152回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, (1994), p.199
- 4) 計良光一郎・志村保美: 「ステンレス鋼建築構造物とそのケーススタディ」ステンレス協会「ステンレスと建築 S-a」No.90, (1993)

(平成7年7月3日受付)

技術・研究
トピックス

方形波電位パルス法によるステンレス鋼の着色

藤本 慎司・柴田 俊夫 / 大阪大学工学部

ステンレス鋼の表面に干渉色を示す厚い (およそ $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$) 酸化物皮膜を生成して着色できることは広く知られており, 建築内外装材・家電製品などの用途に需要がある¹⁾。工業的には化学法による着色皮膜生成として, INCO法²⁾³⁾に基づくプロセスが実用されている。INCO法では硫酸と6価の酸化クロムの混合水溶液を 80°C 程度に保った浴中で, Cr^{6+} の強い酸化力によるステンレス鋼の溶解と同時に Cr^{6+} の Cr^{3+} への還元によって酸化物/水酸化物からなる皮膜を生成すると考えられている。このとき, 色調すなわち干渉色は膜厚により決定され, 約 $0.05 \mu\text{m}$ から $0.3 \mu\text{m}$ の範囲で, ひとつおりの色調が得られる。現在, 小物を対象としたバッチ式と, 薄板コイルによる連続プラントにより操作されているが⁴⁾⁵⁾, 基本的には処理浴での浸漬時間を制御することによって色調を調整している。なお, 実際には皮膜を安定化するために, この後に硬膜処理と呼ばれる直流電解プロセスを要する¹⁾。

これらのなかで, 沖ら⁶⁾はクロム酸を含まない酸またはアルカリ浴中にて, 2つの電位で交互に繰り返し分極することにより, INCO法同様の干渉色を示す皮膜を生成できることを報告した。この方法では図1に示すように, 印加電位に方形波状の電位変調を与えながら定電位電解を数分から

発色過程の概要

この皮膜生成反応は電気化学反応に基づくので電解プロセスへの置き換えが可能で, すでにいくつかの方法が提案されているが⁷⁾⁸⁾, いずれもINCO法と同様の電気化学反応を電解プロセスにより制御しているものと考えられる。こ

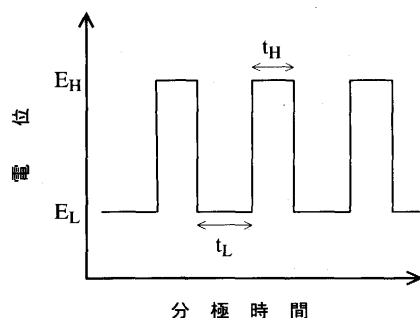
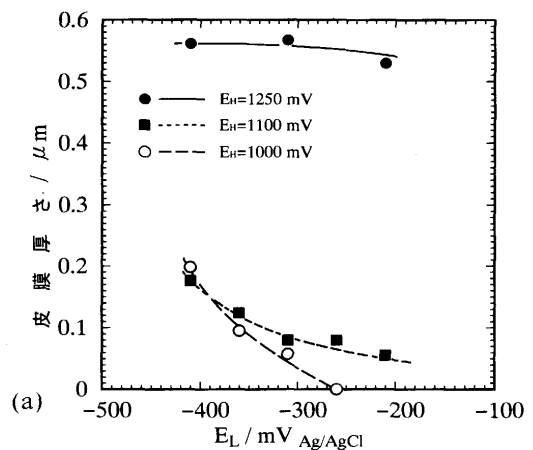
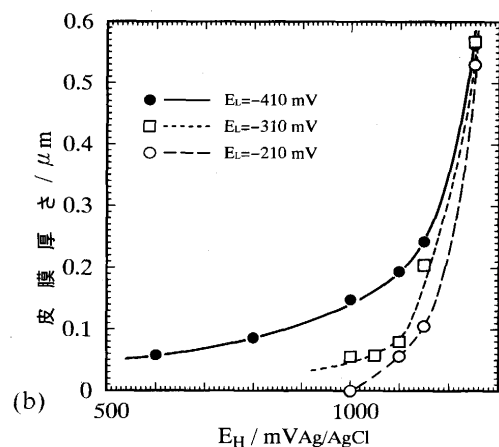


図1 方形波電位パルス法での変調電位



(a)



(b)

図2 方形波電位パルス法によって, SUS304鋼に生成する皮膜厚さと変調電位との関係。処理液は 50°C , $10\text{N H}_2\text{SO}_4$, パルス幅, $t_L = t_H = 0.04\text{s}$, 処理時間は 20min 。(a) E_H を固定, (b) E_L を固定

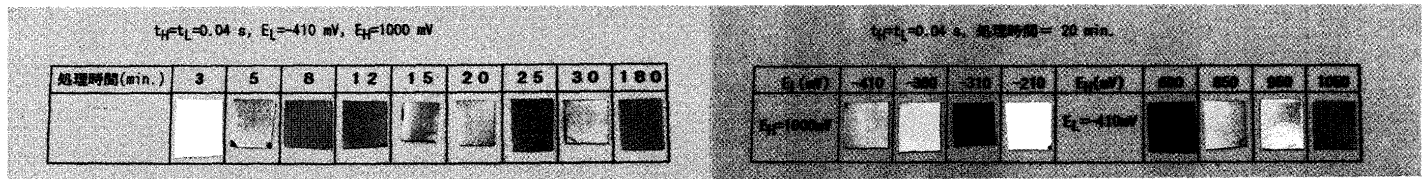
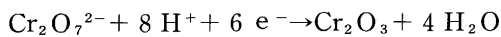


図3 SUS304鋼に生成した着色皮膜の例。処理液は50°C, 10N H₂SO₄

数10分行う。このとき、高い方の電位、E_H、と低い方の電位、E_L、とをクロムの活性態、不動態あるいは過不動態にて調節することによりさまざまな厚さの皮膜を生成できる。この反応機構について、沖らは、INCO法と同様に、E_Hでは、ステンレス鋼中のクロムの過不動態溶解によってCr₂O₇²⁻イオンを生成し、さらにE_Lにて、



等の還元反応によりクロムのオキシ酸化物などを生成すると考察している。ところで、我々はこの現象を詳細に検討した結果、これとは異なる反応にて同様の皮膜を生成できることを見いだした^{9)~11)}。図2¹¹⁾はE_LとE_Hの値の組み合わせをさまざまに変化させたときの、膜厚の変化を示している。これより、E_Lがクロムの不動態電位域の-310、-210 mV (Ag/AgCl電極基準)にある場合、E_Hが1050mV以上のクロムの過不動態電位域にて皮膜が厚く生成している。このときの反応機構は、E_Hで過不動態溶解したクロムのE_Lでの還元皮膜生成と考えられる。

一方、E_Hを不動態電位域の1000mV以下の電位に固定して、E_Lを変化させると、E_Lがクロムの活性態となる-250 mV以下で皮膜を生成し、活性溶解速度が極大を示す-400 mV付近で膜厚は最大となる。この場合、過不動態溶解したCr⁶⁺の還元による皮膜生成は不可能である。さらに、電位依存性あるいは分極電流挙動を詳細に検討したところ、E_Lにて鉄、ニッケルとともに活性溶解したクロムイオンが不動態電位域にあるE_Hにてさらに酸化してクロムを主体とした酸化物・水酸化物層を生成すると結論した。この反応機構は定電位にていくつかのアノード過程を経る不動態皮膜の生成挙動と類似しており、通常数10 Å程度までしか成長しないステンレス鋼の不動態皮膜がこのように厚くなることは注目される。

皮膜の性質・構造

この皮膜は膜厚によってさまざまな干渉色を呈するが、図3に発色の例を示す。色調は、分極条件および処理時間から再現性良く制御できる。INCO法では膜厚は約0.3 μm以下に限定されるため色調に限りがあるが、方形波電位パルス法では処理時間次第で数 μmに達する皮膜を生成することも可能である。厚い皮膜を生成して高次の干渉を生じさせ、可視光の波長内にて多数の色を呈することも可能で、この写真からは明らかでないが視角度によってさまざまに

変化する複雑な色調を得たり、あるいは同じ色でも深みのある色彩を得ることも可能である。

この皮膜の構造については現在調査中であるが、XPS分析によると、皮膜の化学組成は主にクロムからなる、鉄、ニッケルを含む水酸化物ないし酸化物である。さらに、生成した皮膜の断面薄片を透過電子顕微鏡にて観察¹¹⁾したところ、INCO法により生成した皮膜¹²⁾同様、数nmの微細な結晶質の粒子が集積した極めて多孔質な構造を持つことがわかった。一方、皮膜の成長速度は膜厚には依存せず、すなわちこの皮膜は後続の反応に必要な物質移動の妨げにならないことを意味している。従って、水分子やイオン種が容易に透過できるので、この皮膜には耐食性を向上させる働きはない。しかしながら、この微細な空隙を埋める処理により優れた耐食性をもたらすことが可能である。

以上のように、方形波電位パルス法によってクロムイオンを含まない浴中でアノード過程に基づく着色皮膜の生成が明らかとなったが、同様の過程でNi-Cr合金にも着色皮膜が生成できることも最近明らかにした¹³⁾。この皮膜の応用として、着色のみならず、ポーラスな構造を生かした機能化の実現を期待している。さらに、この皮膜の生成過程はステンレス鋼に生成する通常の不動態皮膜と類似しており、なお未解明の部分が残る不動態化過程の理解への一助ともなるのではないかと考えている。

文 献

- 1) 辻 敬之助, 中川洋一: 鉄と鋼, **66** (1980), p.1017
- 2) T. E. Evans, A. C. Hart and A. N. Skedgell: Trans. Inst. Met. Finishing, **51** (1973), p.108
- 3) R. Blower and T. E. Evans: Sheet Metal Ind. **51**(1974), p.230
- 4) 竹内 武, 片山喜一郎, 皆藤秀雄: 鉄と鋼, **70** (1984), S. 335
- 5) 高張友夫, 大塚 進: 鉄と鋼, **75** (1989), p.918
- 6) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄: 表面技術, **39**(1988), p.505
- 7) 曾根雄二, 吉岡啓一, 栃原美佐子, 橋本 修: 鉄と鋼, **77**(1991), p.1367
- 8) K.Ogura, M. Tsujigo, K. Sakurai and J. Yano: J. Electrochem. Soc., **140** (1993), p.1311
- 9) 藤本慎司, 柴田俊夫, 和田浩司: 鉄と鋼, **77** (1991), 1192
- 10) S. Fujimoto, T. Shibata, K. Wada and T. Tsutae: Corrosion Science, **35** (1993), p.147
- 11) S. Fujimoto and T. Shibata: Materials Science Forum, **185-188** (1995), p.741
- 12) R. C. Furneaux, G. E. Thompson and G. C. Wood: Corrosion Science, **21** (1981), p.23
- 13) 藤本慎司, 柴田俊夫, 中津裕之, 畑 誠治: 第42回腐食防食討論会講演集, (1995), B-203

(平成7年7月7日受付)