

交番電位パルス電解によるステンレス鋼板の常温着色方法

桜井 一生*・小倉 興太郎*²

Room Temperature-Coloration of Stainless Steel by Alternating Potential Pulse Method

Kazuo SAKURAI and Kotaro OGURA

Synopsis : A film exhibiting interference colors is formed on stainless steel when immersed in a hot solution containing chromic and sulfuric acids, and the applied process is known as the "INCO" method. In this method, the driving force of the coloring reaction is mainly caused by the thermal energy, and the reaction should be performed at elevated temperature (about 80°C). The reproducibility of colors obtained is very poor since it is very difficult to terminate the coloring reaction immediately, to maintain high temperature, and to treat such aggressive solution. Therefore, the coloration of stainless steel is expected to take place at room temperature. In the present study, the coloring reaction was carried out in a chromic and sulfuric acid solution by applying alternating potential pulses at room temperature, and a relatively large-sized electrolytic cell was used to aim an industrialization. The uniformity of the colored film was sensitively dependent on the distribution of current rush in the solution. The sort and brightness of the colors thus produced stood well in comparison with those obtained by the conventional coloring at high temperature.

Key words : stainless steel ; electrochemical coloring ; alternating potential pulse method ; room temperature-coloring.

1. 緒言

近年、ステンレス鋼の用途拡大により、金属光沢が持つ冷たさを解消した意匠性に富む素材が要求されるようになってきた。その一つとして、ステンレス鋼板の表面肌を残したまま着色する技術が実用化されている。この着色方法には湿式酸化法¹⁾²⁾、高温酸化法³⁾およびスパッタリング法⁴⁾⁵⁾があるが、工業的にはクロム酸と硫酸混合水溶液を着色液とする湿式酸化法が主流である。これはINCO法⁶⁾⁷⁾として広く知られ、ステンレス鋼板を80~85°Cの着色液に浸漬することにより、厚み0.02~0.36 μ m厚のクロムの酸化皮膜を生成させ干渉色を得る方法である。

しかし、このプロセスは高温の着色液中でのステンレス鋼板とクロム酸の酸化還元反応を利用するため、着色反応の停止方法が適正でないとい色調変動や模様を生じ易い。また、皮膜生成速度を高めるために着色液の温度をさらに上げると、着色液の濃度変化や温度の不均一を招き、色調の均一性や再現性が乏しくなり、また、溶液の取扱いやエネルギーコストなどに問題を生じる⁷⁾⁸⁾。

この他の湿式着色技術として、直流電解や交流電解を基本とする電気化学的製造方法が報告されている^{9)~13)}。しかし、これらの方法はいずれも電解液の温度が50~80°Cと高温であるため問題が残される。そこで、われわれは¹⁴⁾、常温(25°C)で着色反応が進行する定電位パルス電解によ

る着色プロセスをビーカーレベルで開発した。本研究では、この方法によるステンレス鋼板の着色を工業的規模で適用するために、電解槽をスケールアップし、それに伴う諸問題およびその解決策について検討した。

2. 実験

2.1 供試材および電解液

供試材はTable 1に示す化学組成の商用工程のSUS304 (BA/1mm)鋼板から幅0.4~0.15mで長さ0.3mのものを切り出し用いた。なお、供試材は工業的規模のINCO法による着色と同様に脱脂洗浄等の前処理は行わず受け取りのままで実験に供した。

着色用の電解液は、試薬特級の無水クロム酸と硫酸を用いて2.5kmol/m³CrO₃と5.0kmol/m³H₂SO₄の混合水溶液を調製した。硬膜処理用の電解液としては、2.5kmol/m³CrO₃と0.25kmol/m³H₃PO₄の混合水溶液を使用した。

2.2 実験装置

実験装置の概略図をFig. 1に示す。電解槽は、I (0.17

Table 1. Chemical composition of steel used. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
0.05	0.49	0.81	0.031	0.008	18.30	8.57	bal.

平成6年11月7日受付 平成7年6月19日受理 (Received on Nov. 7, 1994; Accepted on June 19, 1995)

* 日新製鋼(株)周南製鋼所(Shunan Works, Nisshin Steel Co. Ltd., 4976 Nomuraminamimachi Shinnanyo 746)

* 2 山口大学工学部(Faculty of Engineering, Yamaguchi University)

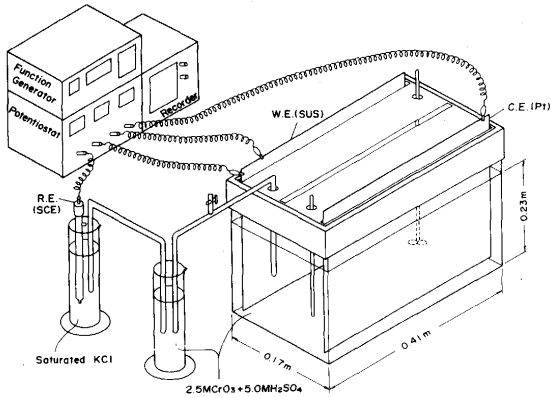


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

mL×0.4mW×0.26mD/テフロン製), II (0.15mL×0.3mW×0.27mD/ガラス製)の二種類の矩形電解槽を用いた。対極は、Ti板にPt箔(10 μ mt)を溶着したものと供試材と同じSUS304鋼板を用いた。実験は常温(30 $^{\circ}$ C)の液温で行い、電解処理には定電位電解装置(北斗電工(株)製HA-320)と関数発生器(北斗電工(株)製HB-105)を用いた。

2・3 実験方法

着色試験に先立ち常温(30 $^{\circ}$ C)の電解液中での供試材の分極特性を測定し、自然電極電位と過不動態溶解開始電位を求めた。これより、自然電極電位に近い電位(E_L)と過不動態溶解開始電位より貴な電位(E_H)をパルス強度(E_H-E_L)として設定した。

皮膜生成(速度、均一性)におよぼす分極条件の影響を検討するため、パルス条件($E_H, E_L, T_H/T_L$)を変えて着色処理を行った。電解時間は、ピーカー実験¹⁴⁾で金色の得られた16minとした。この電解時間は、着色可能な範囲のほぼ中央値であり、パルス条件の変更に伴う皮膜生成速度の変化を色調変化として捕らえやすくするために選定した。

着色材はINCO法と同じく、硬膜処理用の電解液中で陰極電解(0.5A/dm²-5min)することによって硬膜処理した。種々の条件で生成した着色皮膜および硬膜処理した皮膜は、分光測色計(ミノルタカメラ(株)製CM-2002:C光源, 2 $^{\circ}$ 視野)を使用し、L*a*b*表色系での測色値の変化により評価した。

つぎに、電解槽条件の色調均一性におよぼす影響因子として、供試材への給電位置、供試材と対極面積、極間距離、対極材質などを検討した。さらに、最適な着色パルス条件および電解槽条件で得られた色調と従来のINCO法で得られた色調を比較検討した。

3. 実験結果

3・1 色調におよぼす分極条件の影響

3・1・1 分極特性

Fig. 2は走査速度0.1V/minで得られた供試材、クロム、

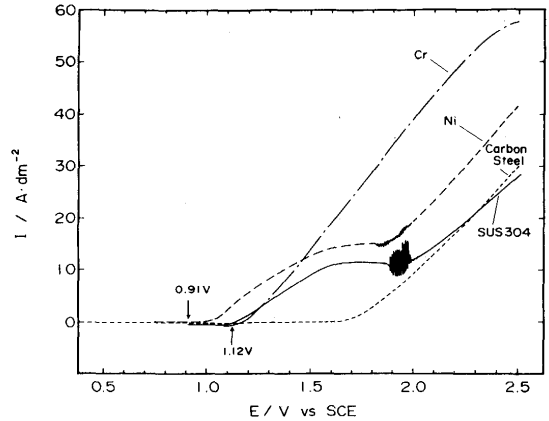


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves of SUS304, Ni, Cr and carbon steel electrodes in an aqueous solution containing 2.5kmol/m³ chromic and 5kmol/m³ sulphuric acids at 30 $^{\circ}$ C. Scan rate: 0.1V/min.

ニッケル、およびリムド鋼のアノード分極曲線である。なお、SUS304の自然電極電位は浸漬後10分間で安定し、その値は約0.91V(vs SCE)であった。SUS304の過不動態溶解開始電位は約1.12V(vs SCE)であり、電極電位の上昇に伴い過不動態電流は限界電流に近づいた。さらにアノード分極すると酸素発生が起こると同時に電流の振動が観察された。同図には、比較としてクロム、ニッケルおよびリムド鋼の分極挙動も示したが、SUS304の過不動態溶解開始電位はクロムのそれに近く、一方、貴な電位における分極特性はニッケルのそれに類似していることがわかる。

3・1・2 E_H と色調

パルス電位に対する電流応答の一例をFig. 3に示す。パルス条件($E_H, E_L, T_H/T_L$)を変えると電流値は異なるが類似した波形の電流応答が得られた。Fig. 4は、 E_H を1.12~1.26V(vs SCE)の範囲で変化させ、 E_L を自然電極電位に近い0.92V(vs SCE)とし、 T_H と T_L を10sとして着色した結果である。 E_H がもっとも卑な電位の1.12Vでは、着色は得られず元の金属光沢を呈していた。 E_H を貴方向にすると色調は皮膜の厚い方向(金→赤→青→緑→)へ変化し、 E_H が1.20Vで本

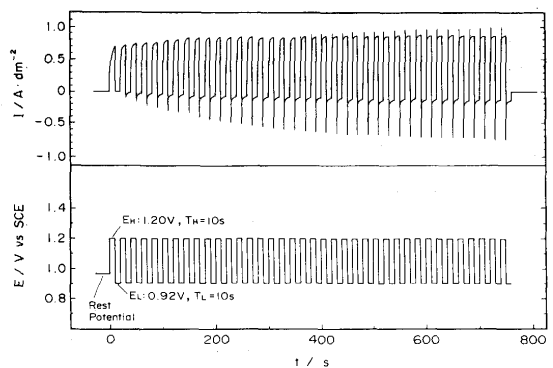


Fig. 3. Response current of alternating potential pulses with the amplitude of 0.28V($E_H=1.20V, E_L=0.92V$) and width of 10s at T_H and 10s at T_L .

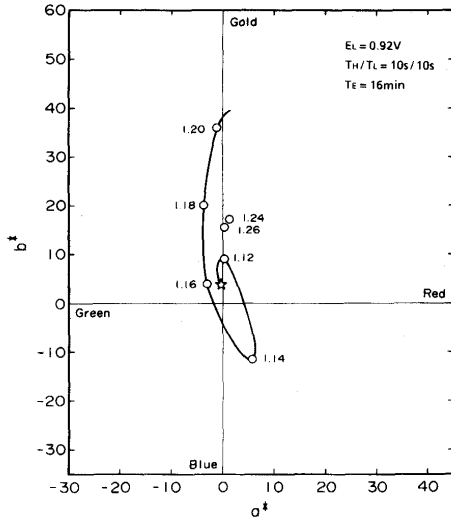


Fig. 4. A color change (represented by CIE L*a*b*) as a function of E_H . The values in the figure denote the potential (V vs SCE). (☆) denotes the color index of before treatment.

条件中でもっとも厚い皮膜の色調(金)となった。しかし、 E_H を1.24, 1.26Vとさらに貴側に分極すると、図から明らかなように指数値は曲線からずれ鈍い色調となった。この場合、供試材端部は生成皮膜が溶解したと思われる灰色の色調を呈していた。

3.1.3 E_L と色調

Fig. 5は、 E_L を1.12~ -0.72 V (vs SCE)の範囲で変化させ、 E_H を1.20V (vs SCE)とし、 T_H と T_L を10sにして電解したときの色調を示す。なお、図中には -0.72 Vの値は未着色のため示していない。 E_L が1.12Vともっとも貴な電位では、皮膜の薄い色調(薄茶)を呈し、 E_L を卑方向にすると色調は皮膜の厚い方向へ変化した。 E_L が 0.72 と 0.82 Vにおい

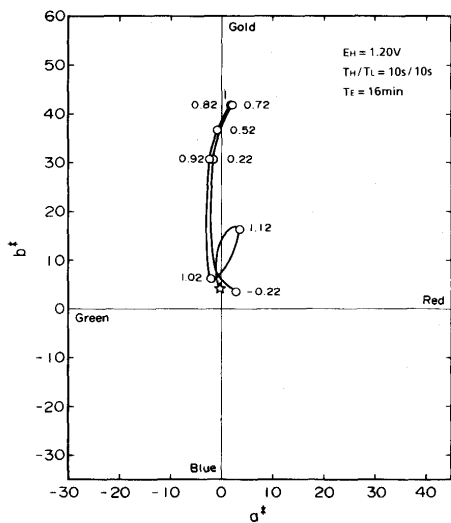


Fig. 5. A color change as a function of E_L . The values in the figure denote the potential (V vs SCE). (☆) denotes the color index of before treatment.

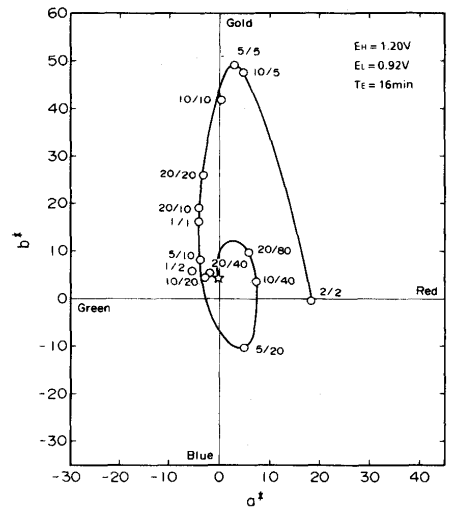


Fig. 6. A color change as a function of T_H/T_L . The values in the figure denote the T_H (s)/ T_L (s), which are the durations polarized at E_H and E_L , respectively. (☆) denotes the color index of before treatment.

て、本条件中でもっとも皮膜の厚い色調(金)となった。しかし、 E_L をさらに卑側に分極すると皮膜の色調は逆に薄い方向に移した。 E_L を -0.72 Vとして分極すると供試材からガス発生が認められた。この場合、着色は得られず肌荒れを呈した。

3.1.4 T_H/T_L と色調

Fig. 6は、 T_H/T_L を1/4~2/1の範囲で変化させ、 E_H を1.20V (vs SCE)、 E_L を0.92V (vs SCE)として着色した結果である。 T_H/T_L が大きくなるにつれて(1/4→1/1)色調は皮膜の厚い方向に変化した。2/1では異なった挙動を示した。 $T_H/T_L=1$ の条件で、時間を20→10→5→2sと短くすると、皮膜の厚い色調に変化した。すなわち、2sで皮膜の厚い色調(赤色)で、1sで皮膜の薄い色調(金)となった。さらに 10^{-3} sとした場合には、未着色で肌荒れもなく元の素材と何ら変化のない外観を呈した。

3.2 色調におよぼす電解槽条件の影響

3.2.1 攪拌

E_H を1.20V (vs SCE)、 E_L を0.92V (vs SCE)、 T_H と T_L はともに10sとしたパルス条件にて16min電解処理した。攪拌は液面変動を抑えた回転数(270rpm)で行った。無攪拌の場合、試験片の主体色は金色であったが、電解槽の気液界面から液側に向けて半月状に異なる色調が認められた。溶液の攪拌によって、この色むらは完全に解消された。

3.2.2 供試材と対極の相互配置

電解槽IおよびIIにおいて、色調均一性におよぼす供試材と対極の相互配置関係の影響を検討した。電解条件および攪拌条件は前項と同じである。その結果の一例をFig. 7に示す。もっとも色調が不均一であったのは、条件Aに示す両面電解を行い、かつ供試材を槽底部より浮かせた場合であった。均一な色調が得られた条件はB, E, Fであった。な

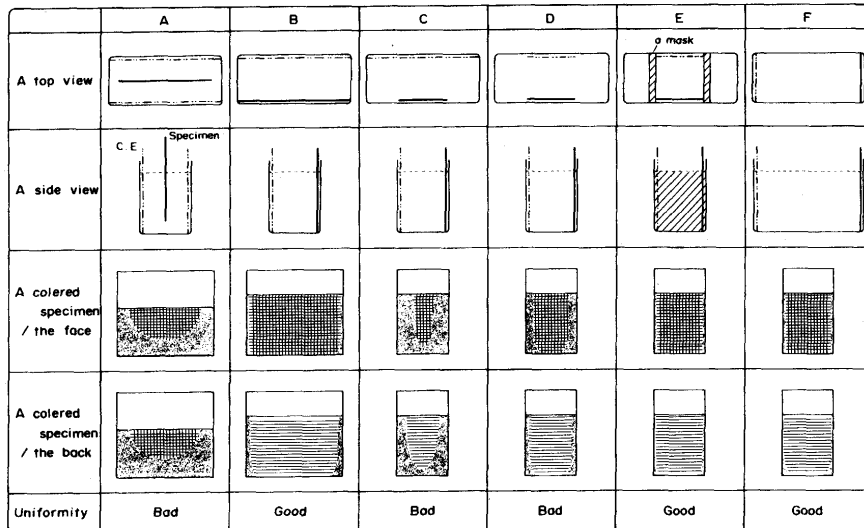


Fig. 7. The position of the specimen and counter electrode in the electrolytic cell, and a color change as a function of the uniformity of the color.

The checked portion (#####) of the specimen denotes a desired color, and the other parts denote unclear color.

お、条件Eではエッジマスクを使用した。これは電解槽自体の槽壁を絶縁壁として利用せずに、供試材と対極との端部に絶縁板を配置して電流線分布の均一化を図るものである。これらの良好な場合の共通条件は、供試材と対極の浸漬部での投影面積が同一で、しかも供試材と対極の両端部から裏面まで絶縁壁に接触している点である。

つぎに、電解槽IIを用いて0.15m幅の供試材と同寸法の対極をいずれの端部も槽壁に接触するよう設置し、極間距離を0.3mから0.075mまで変化させて着色反応を行った。極間距離と色調ならびに電流密度の関係をTable 2に示す。極間距離を0.3mから0.15mまで短くすると、色調は皮膜の厚くなる方向へ変化し(薄い金), E_H の応答電流 I_H が増加した。しかし、極間距離をさらに短くすると(0.075m), 明度(L値)の低下とともに鈍い金色となり、端部で皮膜の溶解が認められた。この場合、 I_H はさらに増加した。

3.2.3 供試材への給電位置と対極材質

電解槽Iに0.4m幅の供試材と同寸法のPt製対極を設置し

Table 2. The values of $L^*a^*b^*$, and response current as a function of the distance between the specimen and counter electrode.

Distance (m)	Current Density*1)		Color Index			Color
	I_H ($A \cdot dm^{-2}$)	I_L ($A \cdot dm^{-2}$)	L^*	a^*	b^*	
0.300	0.19	0.06	67.36	-2.80	10.32	Greenish gold
0.225	0.26	0.06	72.57	-3.32	17.12	Gold
0.150	0.27	0.06	72.72	-3.35	16.67	Gold
0.075	0.39	0.05	70.33	0.53	16.83	Not Clear

*1) I_H and I_L are the response current densities to the pulses of E_H and E_L , respectively.

て、これらの中央部一点のみの給電と両端を含む3点給電時における供試材の色調均一性を検討した。パルス条件および攪拌条件は前項と同じとした。電解時間は25minと長めに設定し、給電位置の色調均一性におよぼす影響がわかり易いようにした。その結果、一点給電では供試材中央部に色調の遅れ(赤味の強い緑色)と端部に色調の進み(黄緑

Table 3. Change of color uniformity with power supply systems.

Location	1 point-power supply system				3 point-power supply system			
	L^*	a^*	b^*	$\Delta E^* *1)$	L^*	a^*	b^*	$\Delta E^* *1)$
1	60.47	-16.02	16.14	6.02	59.10	-15.87	20.87	1.22
2	60.17	-15.74	14.76	4.62	59.27	-15.76	21.07	0.99
3	60.88	-16.83	19.95	9.90	58.85	-15.75	22.08	1.04
4	58.81	-12.56	5.34	5.89	59.84	-16.03	20.93	0.91
5	58.54	-12.09	4.08	7.24	59.93	-15.96	21.92	0.14
6	60.20	-15.68	10.14	0.00	59.83	-16.02	21.84	0.00
7	59.00	-12.28	5.10	6.20	60.19	-16.27	21.91	0.44
8	58.05	-10.92	1.28	10.28	60.02	-15.90	22.01	0.28
9	60.55	-15.58	11.77	1.67	59.53	-15.94	21.21	0.70
10	60.32	-14.93	12.48	2.46	59.42	-16.05	21.77	0.42
11	60.55	-14.94	12.26	2.27	59.13	-15.31	19.87	2.21
12	61.77	-16.79	19.44	9.50	58.57	-15.06	19.77	2.61
Average	59.94	-14.53	11.06	5.50	59.47	-15.83	21.27	0.91

*1) $\Delta E = \{(L^*_e - L^*_n)^2 + (a^*_e - a^*_n)^2 + (b^*_e - b^*_n)^2\}^{1/2}$

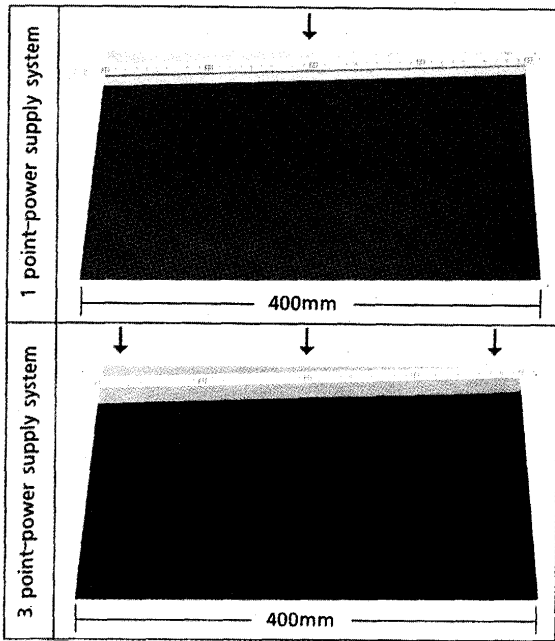


Fig. 8. Photographs of colored specimens obtained by power supply systems.

色)が認められたが、3点給電ではこれではなく均一な色調(緑色)であった。各供試材の着色部を幅方向4分割、縦方向3分割した面の中央での測色値をTable 3に、その外観写真をFig. 8に示す。

対極材質としてPt(不溶性)、SUS304(溶性)を比較使用したが、着色プロセスは対極の材質に依存しなかった。なお、SUS304では長時間の使用により表面に黒い皮膜が生成したが、供試材の着色には支障なかった。

4. 考察

4.1 着色パルス条件

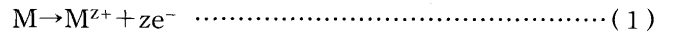
本実験で用いた供試材はビーカー実験¹⁴⁾のもの(0.002m²)よりも約50倍(最大0.092m²)大きかったが、着色パルス条件はそれとほぼ同一であった。E_Hを1.20V(vs SCE)で皮膜生成速度がもっとも速かった。E_Hを1.12V(vs SCE)よりも卑にすると供試材のアノード溶解が抑制されて未着色となった。一方、貴側に大きく分極すると鈍い色調となった。これは、過多のアノード溶解のために生成皮膜が部分的に溶解したことによるものである。一方、E_Lにも皮膜生成速度が最大となるパルス電位が存在した。E_Lを水素発生域まで分極すると着色は得られなかった。これは、供試材表面が肌荒れを起こしていることから、生成皮膜が電気化学的に還元され消滅したためと考えられる。

皮膜生成反応はT_H/T_L=1の場合もっとも促進されたが、これは後述するようにアノード反応とカソード反応がほぼ等しい速度で進行したためと考えられる。また、皮膜生成速度はパルス周波数とともに増加したが、パルス周波数をさらに高めると皮膜生成は抑制された。これは、以下で考

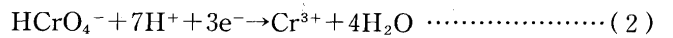
察するように、クロム酸イオンの電極界面への拡散が十分起こる前にカソード分極が終了するため、カソードでのクロム酸イオンの濃度が低下し、還元物質であるCr³⁺イオンの濃度が低下するためである。

EVANS¹⁵⁾は、高温の着色中におけるステンレス鋼の自然浸漬による皮膜生成機構として、次のアノード反応、カソード反応および皮膜生成反応を提案している。

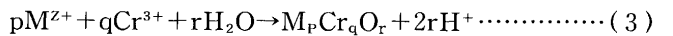
<アノード反応>



<カソード反応>



<皮膜生成反応>



このような酸化還元反応は高温の着色液中では進行するが、常温では極めて長時間を要す。実験によると30°Cの着色液中では約20hの浸漬で茶色の着色が得られ、80°Cでは同様な着色は5min程度で得られた。本方法において皮膜生成反応が進行するのは、カソード電位パルスとアノード電位パルスを与えることにより、それぞれカソード反応とアノード反応を外部から強制的に促進させたためである。カソード反応が極端に優勢になると反応(1)によるM^{z+}イオン濃度が低下し、また、アノード反応が優勢になるとクロム酸イオン還元によるCr³⁺イオンの濃度が不足する。このため、皮膜生成反応の速度はE_H、E_L、T_H/T_Lの値に依存する。

結局、E_Hを1.20V(vs SCE)、E_Lを0.7~0.9V(vs SCE)、T_HとT_Lをともに5~10sとした電位パルス条件下において、皮膜生成速度および色調均一性の観点から優れた着色が得られることがわかった。

4.2 電解槽条件と色調均一性の関係

本研究の結果から、均一な着色鋼板を得るためには、槽内の電流線分布を均一にするように設計する必要があることがわかった。特に、電流線分布の偏りを生じ易い供試材端部で色調差が顕著であった。これを防ぐために、供試材と対極の投影面積を同一とし、さらにエッジマスクを使用した。この方法により、一つの電解槽で種々の寸法の供試材の均一着色が可能となった。また、電流線分布は電解液の攪拌による電極表面からの発生ガスの除去、供試材の面積増大に伴うIR降下低減のための給電位置の分散化などによってさらに均一化された。

極間距離と皮膜生成速度との関係において、極間距離が大きい場合には、色調の均一性は良いが皮膜生成速度が遅かった。極間距離が小さくなると、鮮明な色調は得られず供試材端部に皮膜溶解とともにL値の低下を来した。これは、極間距離が大きいと電解液のIR降下の影響を受け、小さ

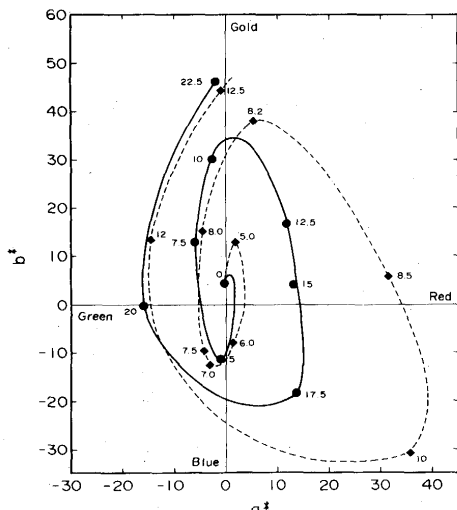


Fig. 9. Comparison of the color change obtained by this (●), and INCO method (◆). The values in the figure denote the electrolysis time (min). ($E_H=1.20V, E_L=0.90V, T_H=T_L=10s$)

くし過ぎると電流線が不均一となるためと考えられる。一般に、電解反応は電極間距離が小さい方が効率的であるが、極端に短くし過ぎると対極での反応の影響を受け電流線は不均一となる¹⁶⁾。極間距離の影響については、さらに検討する必要がある。

工業的規模のINCO法においても、特に緑色の均一着色は得難いものであり、その鋼板内の色差は ΔE^* で約3程度と言われている。一方、Table 3に示したように本電解法による3点給電時の着色材(緑)の色差は ΔE^* で約2であることから、色調均一性はINCO法と遜色ないものと言える。

4.3 本電解法とINCO法による色調の比較

E_H を1.20V, E_L を0.90V, T_H と T_L を10sとした電位パルス条件で電解時間を変えて着色した。INCO法による着色は、本電解法と同じ組成の80°Cの着色液を用いて行った。これらの着色方法で得られた着色材の硬膜処理後の測色値を処理時間に対応させてFig. 9に示す。本法とINCO法で得られた色調を目視で評価する限り顕著な差は認められなかったが、測色値では赤色の彩度に差が認められた。Fig.10に本法による着色供試材の外観写真の一例を示す。これは、0.15m幅の供試材を使用し、着色後、下部のみに硬膜処理を実施したものである。

このように本常温着色法は、INCO法と同様に各色が着色可能であり、その色調もINCO法でのものと目視ならびに測色値で評価する限り遜色のないものであった。

5. 結言

工業的規模に近い条件下で、常温(30°C)のクロム酸と硫酸混合水溶液中でのパルス電解によるステンレス鋼板の着色を試みた結果、次のことが明らかになった。

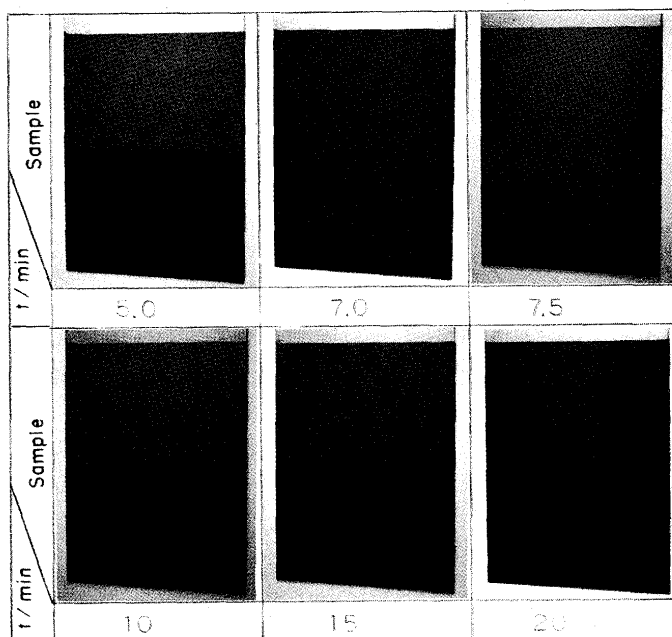


Fig. 10. Photographs of colored specimens, and the coloring conditions were the same as those shown in Fig.9.

(1) E_H を1.20V (vs SCE), E_L を0.7~0.9V (vs SCE), T_H と T_L を5~10sとした電位パルス条件において、皮膜生成速度および色調均一性の観点から優れた着色が得られた。

(2) 着色の均一性は槽内の電流線分布の均一性と密接に関係した。電流線は供試材と同一寸法の対極を使用し、供試材と対極の周囲を絶縁板で囲むことで均一化された。

(3) 本常温着色法で得られた着色供試材の色調は、従来のINCO法でのものと目視ならびに測色値で評価する限り遜色のないものであった。

文 献

- 1) 辻 敬之助, 中川洋一: 鉄と鋼, 66 (1980), p.1017
- 2) 出口武典: 表面技術, 41 (1990), p.21
- 3) U.S.Pat., No.3125471 (1964)
- 4) 伊藤 毅: 表面技術, 3 (1990), p.63
- 5) 中本一成, 森 末徳, 桑野知矩, 菅原義弘, 楨本 守: 日新技報, 64 (1991), p.66
- 6) T.E.Evans, A.C.Hart, H.James and V.A.Smith: Trans.Inst. Metal Finishing, 50 (1972), p.77
- 7) R.Blower and T.E.Evans: Sheet Metal Ind., 51 (1974), p.230
- 8) 高張友夫, 大塚 進: 鉄と鋼, 75 (1989), p.918
- 9) C.E.Naylor: Plating, 2 (1950), p.153
- 10) 曾根雄二, 清水佳代子, 倉橋速生, 石井美佐子, 蓮野貞夫, 鈴木重治: 材料とプロセス, 1 (1988), p.689
- 11) 袁 本鎮, 奥戸正純, 沖 猛雄: 表面技術, 41 (1990), p.131
- 12) 藤本慎司, 柴田俊夫, 和田浩司: 鉄と鋼, 77 (1991), p.334
- 13) K.Ogura, M.Tsujigo, K.Sakurai and J.Yano: J.Electrochem. Soc., 5 (1993), p.1311
- 14) K.Ogura, K.Sakurai and S.Uehara: J.Electrochem.Soc., 141 (1994), p.648
- 15) T.E.Evans: Corros.Sci., 17 (1977), p.10
- 16) 例えば, 森 輝雄: 連続表面処理技術, (1980), p.495 [株式会社技術センター]