アルカリ化成処理による鉄鋼の黒染皮膜の諸特性

稲 垣 伸 夫*

Properties of Blackening Film of Steel by Chemical Treatment in Alkaline Solution

Nobuo INAGAKI*

Some properties of blackening films which are widely used as an inexpensive surface treatment for the precise parts of cameras, typewriters, communication equipments etc. have been investigated. The film was prepared on the surface of the steel by chemical treatment in an alkaline solution, consisting of 45% NaOH, 7% NaNO₃, 3.5% NaNO₂, and 3.5% Na₃PO₄, at the temperature range of 140–145°C. The film with 1–2 μm in thickness consisted of closely packed, fine magnetite (Fe₃O₄) particles, their diameter being about 100Å. The color of the film became uniform in five minutes treatment and its reflex rate of 340–700 nm spectrum was 5% for the MgO white plate. The corrosion resistance given by the blackening film was not particularly excellent, and the film required further treatment of anticorrosive oil coating to protect from rust in atmospheric service.

1. 緒 言

鉄鋼のアルカリ化成酸化皮膜は、一般に“鉄の黒染め”として古くから知られている。皮膜の色調は漆黒色であり、厚さが1~2μmと薄く均一で処理材の寸法精度を損なわないことから、カメラ、タイプライタ及び通信用端末機器などの精密機器部品の表面処理膜として用いられることが多い。また皮膜が耐熱性を有することから、銃身、点火栓、石油コンロの金具などにも用いられ、その適用範囲はきわめて広い。

黒染皮膜の物理化学的諸特性を明らかにすることは、工業的見地からも極めて重要である。しかるにその処理方法や処理品の取扱いに関する概説^{1),2)}はあるが、皮膜自体についての研究報告は少なく、わずかに友野³⁾、石綿⁴⁾により皮膜の耐食性などについて報告されているにすぎない。

本報では、黒染皮膜の物理化学的諸性質、及び防せい油有無による耐食性の違いなどについての研究結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2-1 皮膜の作成法

表1にアルカリ化成処理工程の概要及び実験に用いた化成処理液の組成濃度を示す。処理温度は140~145°C 処理時間は5~240分とした。

60×80mm, 厚さ1mmの冷間圧延鋼板 (JIS SPC材)

* 日本電信電話公社 茨城電気通信研究所 (〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根)
Nippon Telegraph and Telephone Pub. Cor.
Ibaraki Electrical Communication Lab.
Shirokata-Shirane, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki 319-11

及び線径0.45mmのピアノ線 (JIS SWRS材) コイルばねの表面に黒染皮膜を作成し試料とした。

2-2 結晶構造及び厚さ

i) 結晶構造 皮膜の結晶構造は電子回折及びX線回折により、皮膜を削りとりアルコール中で分散させた試料、もしくは、板状試料で実験を行なった。

ii) 皮膜厚さ 処理時間と皮膜厚さの関係を、光学顕微鏡、SEM、XMA 及び重量法で測定した。

2-3 色調及び反射率

皮膜の色調は JIS 標準色票 (JISZ 8721) で評価した。また反射率は分光分析光度計を用い、酸化マグネシウム白色板を対照として 340~700nm での反射率を測定した。

2-4 硬度

皮膜は薄く、皮膜自体の硬度は測定不可能である。したがって皮膜有無による表面硬度差をマイクロビッカース硬度計 5g 荷重で測定し、皮膜硬度を評価した。

Table 1 Procedure of alkaline blackening treatment.

* Solution composition

NaOH	45%
NaNO ₃	7%
NaNO ₂	3.5%
Na ₃ PO ₄	3.5%

2-5 陽分極曲線及び還元曲線

電気化学的特性測定用の試料は、化成処理した冷間圧延板から $12 \times 20 \text{ mm}$ を切り出し、上端に測定用リード線を取りつけた。測定に際しては 1 cm^2 の測定面を残して他の部分は耐酸塗料で被覆した。陽分極曲線測定は $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で、還元曲線は $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ 及び $0.15 \text{ N H}_3\text{BO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中で測定した。測定前にアルゴンガスを通して溶液中の溶存酸素を除き、測定中も容器の空間をアルゴンガスで満たした。ガスは高純度圧縮アルゴンガスを用い、使用に際してはアルカリ性ピロガロール溶液を通して微量酸素を除いてから電解槽に導いた⁵⁾。陽分極曲線測定にはポテンシオスタット(日亜計器製HP-1000型)を用い、走査速度は 50 mV/min とした。自動還元曲線は自然電極電位の時間変化から求めた。皮膜が自動還元され電位が急激に変化するまでの時間を、自動還元時間として皮膜の安定性評価に用いた。いずれの測定でも、照合電極には飽和甘コウ電極を用い、測定温度は 25°C 一定とした。

2-6 発せい試験

黒染皮膜の防せい力を塩水噴霧試験、湿度試験及び大気ふんい気暴露試験で測定した。塩水噴霧試験はJIS 2311に基づき、 NaCl 濃度 5% 、試料角度 75° 、試験温度 35°C の条件で連続噴霧し、経過時間とさび発生率との関係を求めた。判定する面は $60 \times 80 \text{ mm}$ 試料の中心部 $50 \times 50 \text{ mm}$ の部分とした。発生率は百分率で表示し、点せいについては10点で 0.1% とした。試料数は10枚とした。

黒染皮膜自体の耐食性はグリセリンと水で調湿したデ

(a) X-ray diffraction pattern

(b) Electron micrograph and electron diffraction pattern

Fig. 1 X-ray and electron diffraction patterns of blackening film.

シケータ中で18ヶ月間放置し、湿度と発せい量との関係から求めた。試料数、評価法は塩水噴霧試験に準じた。

黒染処理をほどしたコイルばねを田園地帯、工業地帯に設置した百葉箱中で暴露し、大気ふんい気中でのさび発生にともなう特性劣下を測定した。特性値はばね荷重試験機を用い、ばねを所定長まで伸ばすに必要なとする荷重から求めた。

3. 実験結果及び考察

3-1 結晶構造及び粒度

図1に皮膜のX線回折、電顕観察及び電子回折結果を示す。皮膜はスピネル構造を有しており、(311)、(200)のピークから格子定数を求めると $8.396 \text{ \AA}$ であり、共沈法⁶⁾で得られる Fe_3O_4 の値と一致した。

電顕写真でも見られるように皮膜は微細な粒子の集まりであり、このことを反映してX線回折ピークもブロードになっている。(311)ピークの半価幅からscherrerの式⁷⁾を適用してその粒度を計算すると、 $100 \text{ \AA}$ 前後の粒子であることがわかる。皮膜が $100 \text{ \AA}$ 前後のマグネタイト微粒子の集合したち密な膜であることは、防せい油を吸着、保持するには有利な点である。

3-2 皮膜の厚さ

i) 光学顕微鏡による測定 試料を傾斜させ樹脂にうめ込み、膜厚方向を拡大して観察した。図2(a)は試料の傾斜角度を膜厚の5倍にした際の観察写真である。

ii) SEMによる測定 試料を研磨して断面方向をSEMで観察した結果を図2(b)に示す。導電性の差から黒染部分は明るく光り、その厚さを測定することが可能である。しかしSEMではエッジ部反射効果⁸⁾があるため膜厚を過大評価する恐れがある。

iii) XMAによる測定 試料表面にまずCuを真空蒸着し、さらにCuを数 μm 電気めっきした後研磨し、断面直角方向をXMAでCu、Feの分析を行ない、両元素の大きく変化する間隔を皮膜厚さとした。この方法ではXMAのスポットの大きさで精度が決ってくる。本実験に用いたスポット径は $2 \mu\text{m}$ である。

iv) 重量法による測定 黒染皮膜を硫酸溶液中で溶解

(a) Micrograph

(b) SEM

Fig. 2 Cross-section of blackening film, observed by (a) optical micrograph, (b) SEM.

させ、その重量減から皮膜厚さを求めた。この際皮膜比重は Fe_3O_4 の 5.20 とした。

図 3 に各測定法によって測定した皮膜厚さと処理時間の関係を示す。皮膜厚さは処理時間とともに増加するが $2\mu\text{m}$ ではほぼ飽和する。また 60 分以上処理したものは表面にスマット状のものが付着することがある。

3-3 色調と反射率

黒染皮膜は色調が黒く重厚感があり、光の反射が少ないことが特長とされ、各種の分野で利用されている。JIS 標準色標によれば、皮膜の色調は、色彩 0、色度 2 である。反射率は $340\sim 700\text{nm}$ で測定した。酸化マグネシウム白色板対照で 5% 程度の反射率で、長波長側で若干小さくなっている。図 4 には処理時間に伴う反射率の変化を示す。処理開始 5 分後には色調がほぼ一定になることがわかる。

3-4 硬度と耐摩耗性

友野²⁾は黒染皮膜を $30\mu\text{m}$ 程度まで成長させ、マイクロビッカース硬度計で測定し、Hv で $143\sim 160$ であったと報告している。本研究では最も厚い皮膜が $2\mu\text{m}$ 程度で皮膜硬度の直接測定は不可能であった。そこで皮膜有無による表面硬度の差から皮膜の硬度を推定した。SPC 材で 20 分長化成処理した試料で表面硬度が Hv 153 ± 5 、同一試料表面から硫酸で皮膜を除去した試料で Hv 149 ± 5 であった。この測定値は 10 試料で各 5 点、合計 50 測定の平均値である。また同一試料で皮膜の耐摩耗性をテーバ式摩耗試験機を用い評価した。荷重 200g、回転数 2000 回での摩耗深さは皮膜の有無に関係せず約 $1.5\mu\text{m}$ であった。これらの結果は、黒染皮膜は SPC 素材と同程度の硬度であり、皮膜自体では素材の耐摩耗性を向上させ得るものでないことを示している。したがって皮膜は取扱いの不注意により傷がつきやすい欠点を持っている。

3-5 陽分極曲線及び還元曲線

図 5 に 20 分間化成処理した皮膜の陽分極曲線を示す。皮膜を溶液に浸せきしたときの自然電極電位は $410\sim 430\text{mV}$ であり、前川ら⁹⁾の焼結法で作成した Fe_3O_4 での測定値とはほぼ一致している。しかし不働態保持電流は 0.1

mA/cm^2 であり、低級酸化物の存在が予想される。 1.5V 近くの酸素発生領域まで分極させた皮膜をふたたび負の方向に走査させた場合、曲線(b)となり、曲線(a)よりわずかながら低い電流値となる。これは皮膜が陽極酸化され安定化したためと考えられる。自然電極電位付近になると電流が小さくなり、遂には負の方向に電流が流れ、いわゆる negative loop¹⁰⁾を示す。これはこの電位以下では陽極酸化電流に比べて、陰極還元電流の方が大きいことを示すものである。この間の皮膜破壊の総括反応は結局次のように考えられる。

皮膜が完全に還元し、素地鉄が現われると、電流は瞬間的に正方向となり鉄本来の分極特性を示す。ここで負方向に流れる電気量は皮膜厚さに比例する量である。

図 6 に各種溶液中での自然電極電位の時間変化を示す。 H_2SO_4 、 Na_2SO_4 中では浸せき初期の電位は図に示すように $+0.4\text{V}$ 強の貴な電位を示すが、一定時間後、電位は急変する。これは皮膜が自動還元反応によって破壊されることに対応している。この皮膜破壊までの時間は皮膜の安定性を示すパラメータとして利用できる¹¹⁾。図 7 に $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 中での自動還元時間と皮膜厚さの関係を

Fig. 4 Effect of treatment time on the reflex rate of 530 nm spectrum for mild steel.

Fig. 3 Effect of treatment time on the film thickness.

Fig. 5 Anodic polarization curve of the blackening film in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$.

示す。皮膜が厚くなるにしたがい還元時間が長くなる傾向にある。すなわち細孔、欠陥の少ない安定な皮膜になってくる。しかしそのばらつきはかなり大きく、厚さ $2\mu\text{m}$ のものでも、短時間で皮膜が溶解し、破壊する場合もある。図6において $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaB}_4\text{O}_7$ 溶液中では -0.2V 付近でほぼ安定しており、実験では5時間経過後もほぼ同電位を示していた。このことは本溶液中では皮膜が安定であり、皮膜の自動還元反応がほとんど進行していないためと考えられる。

3-6 防せい力

i) 塩水噴霧試験 図8に黒染皮膜の塩水噴霧試験結果を示す。試料は素材及び4, 20, 60分の皮膜生成処理を行なったものである。皮膜厚さは同時に作成した試料で重量法により求めた。すなわち各処理時間に対応して、 $0.5, 1.2, 1.5\mu\text{m}$ であった。またここで用いた防せい油は軟質さび止め油 (JIS NP-2相当品) である。

防せい油を塗布しない場合はいずれの試料も10分以下の短時間で全面にさびが発生するが、塗布した場合はさびの発生率は処理時間が長いほど、すなわち皮膜が厚くなるほど低くなる。これは厚い皮膜ほど防せい油を長時間安定に保持していることに対応している。すなわち黒染皮膜の防せい力は防せい油の塗布によって始めて実用

に耐え得るものになるといえる。ここで皮膜厚さが $1.5\mu\text{m}$ 以上になった場合は、防せい力がほぼ同等となる。皮膜を厚くすべく処理時間を長くすることは、スマット発生の原因ともなり、良質な皮膜が得られない。したがって黒染皮膜生成の実用的な処理時間は20~30分である。

ii) 湿度試験 一定相対湿度の中に18ヶ月間静置し、湿度と発せい率の関係を求めた。相対湿度60%以下では発せせず、60%以上で湿度の増加とともに発せい率が増加した。これは Barton ら¹²⁾の報告している腐食と湿度の関係と一致している。

iii) 大気ふんい気暴露試験 図9に黒染処理を20分間施したコイルばねについて、防せい油有無による大気暴露試験結果を示す。暴露場所は武蔵野市研究所屋上と川崎市小島町の工場屋上である。両所の大気汚染度の違いは、アルカリ汙紙法による SO_2 濃度で前者は、 $0.09\text{mg/day}/100\text{cm}^2$ 、後者は、 $0.88\text{mg/day}/100\text{cm}^2$ であり、約10倍の汚染度の差がある。防せい油を施ささない試料は工業地帯で、暴露1~2ヶ月目から特性が劣下しはじめ、5~6ヶ月で急激に劣下し、その劣下量は約100~150gに及ぶ。それ以降になると劣下量はやや飽和する。また田園地帯でも工業地帯ほどではないが、徐々に劣下しており、1年間で70~90gの荷重劣下が見られた。いずれ

Fig. 6 Auto-reduction curves of blackening film in several solutions.

Fig. 7 Relation between auto-reduction time and blackening film thickness.

Fig. 8 Effect of salt spray testing time on the rate of rust area of blackening film covered with anticorrosive oil.

Fig. 9 Relation between the exposure period in atmosphere and the extending force of spring coil treated blackening.

も、暴露5〜7ヶ月目の特性劣下が著しいが、これはこの時期が梅雨期にあたり、試料表面が湿潤しており腐食しやすい時期のためと考えられる。

一方防せい油を塗布した試料では、工業地帯でも特性劣下はほとんどみられず、十分実用に耐え得ることを示している。このことは、黒染皮膜は防せい油塗布により、その防せい力が格段に向上することを意味しており、塩水噴霧試験結果を裏づけている。

4. 結 論

アルカリ化成処理による鉄鋼の黒染皮膜の諸特性について検討した結果、次の結論を得た。

(1) 黒染皮膜はマグネタイト構造を有する鉄酸化物で、粒径 $100\text{\AA}$ 前後の微粒子が集合した密な皮膜であり、その厚さは $1\sim 2\mu\text{m}$ である。

(2) 化成処理5分程度で均一な黒色を呈し、反射率は5%以下であり、光学用機器の表面処理に適している。

(3) 硬度は軟鋼板程度であり、皮膜自体の耐摩耗性は期待できない。

(4) 陽分極曲線は皮膜が Fe_3O_4 を主成分であることを示している。また自動還元曲線から皮膜の安定性を評価し得ることを明らかにした。

(5) 皮膜自体の防せい力は期待できないが、防せい油の塗布により、皮膜の特徴が活かされ、かなり長期間の防せい力を得ることができる。

本研究を行なうにあたり終始御指導いただいた茨城電気通信研究所、佐藤寿彦博士、また発せし試験などに御協力いただいた武蔵野電気通信研究所、西畑三樹男博士、竹越良治氏に深く感謝の意を表します。

(1977-11-11 受理)

(昭和46年5月、本協会第43回講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 中野俊介; 鉄の黒染め法, 本誌, **6**, 160 (1955)
- 2) David Fishlock; Metal Colouring, p.225 (1962, Robert Draper Ltd)
- 3) 友野理平; 鉄の黒色酸化皮膜について, 金属化学, **6**, 289 (1969)
- 4) 石綿利夫; 鉄の着色, 金属材料, **7**, [11], 31 (1968)
- 5) 吉原秀雄, 稲垣伸夫; 熱処理した18-8ステンレス鋼の電気化学的性質, 本誌, **26**, 173 (1975)
- 9) 佐藤寿彦, 杉原真, 斎藤実; スピネル型微粒子フェライトの生成, 工化誌, **65**, 52 (1962)
- 7) 松村源太郎訳; カリティ X線回折要論, p.101 (1961, アグネ)
- 8) 紀本静雄, 橋本寛; 走査電子顕微鏡の原理と特長, 日本金属学会会報, **10**, 93 (1971)
- 9) 前川立夫, 中島宣雄; 鉄とその酸化物の陽極分極特性について, 日本金属学会誌, **28**, 684 (1964)
- 10) C.Edeleanu; A Potentiostat technique for studying the Acid Resistance of Alloy steels; J.Iron Steel Inst., **188**, 122 (1958)
- 11) 朝野秀次郎, 前田重義; 鉄酸化膜の自動還元挙動と初期錆との関係, 防食技術, **19**, 243 (1970)
- 12) Von K.Barton und Z.Bartonora; Über den beschleunigenden Einfluß von Schwefeldioxid und Wasser auf die Atmosphärische Korrosion von verrosteten Eisen, Werkstoff und Korrosion, **20**, 216 (1969)

“有機皮膜”特集号 原稿募集について

本誌編集委員会では、今秋、10号に“有機皮膜”特集号の発行を企画いたしております。

有機皮膜はそれ自体の特性の向上によって、基材である金属材料と皮膜の構成材料である高分子との複合材の性能を上げ、耐久性や美観を付与する目的をもっています。塗料物性、塗膜物性、塗装性、仕上げ、外観、耐久性、接着性、化成処理と塗膜密着性などが、この分野に入るといえます。

“有機皮膜”特集号は、塗料、塗装、防錆油、ライニングコーティングなど金属表面に施された有機皮膜に関する問題、さらに、有機物を含む複合皮

膜など、新しい分野も包含した幅広い内容にいたいと存じます。そこでただ今、これらに関する「研究」「研究ノート」「資料」などの特集号の投稿原稿を募集いたしておりますので、どうぞふるって御投稿下さい。

なお原稿は、「有機皮膜特集号掲載希望」と明記して、御送付下さい。特集号投稿原稿の締切は、6月28日(水)までといたします。

また、投稿の際の詳細な規定は、すべて『金属表面技術投稿規定』に準じます。投稿原稿の特集号への採否は本誌編集委員会に御一任下さい。