硫酸中における定電位パルス波によるSUS430鋼の着色

袁 本鎮*, 興戸 正純**, 沖 猛雄**

Study on Coloring of SUS430 Stainless Steel by Means of Potential-pulse Method in Sulfuric Acid Solution

YUAN Ben-zhen*, Masazumi OKIDO** and Takeo OKI**

Key Words : Stainless Steel, Potential-pulse, Coloring

1. 緒 言

近年、ステンレス鋼の応用が拡大するとともにより良い性質の素材が望まれている。ステンレス鋼の表面着色技術においては、特に化学と電気化学的手法を用いて着色皮膜を生成させ、その耐食性付与と装飾性の向上が注目されてきた^{1)~3)}。その中で硫酸-クロム酸水溶液浸せき着色法 (INCO着色法) が実用化されているが、クロム酸による廃液処理等が問題として残っている。

そこで、本研究においては、無公害のステンレス鋼着色法の開発を目的として実験を行った。SUS430ステンレス鋼を硫酸水溶液中において定電位パルス波により分極し、試料表面の着色を考察した。浴温、硫酸濃度及びパルス波形などの条件が着色皮膜の生成に及ぼす影響についても検討を行った。

2. 実験方法

供試材には市販のSUS430鋼棒材を用い、1073K、1hの熱処理を行った。棒材を試験片に切り出し、表面を2000番までの湿式研磨後、アセトン脱脂して実験に供した。着色処理は0.5~5kmol m⁻³硫酸水溶液中、298~353Kで行った。参照電極にはSCE電極、対極には白金線を用いた。ポテンショスタットで試料電極の電位を一定に制御し、そこに定電位パルス波を加えた。電流および電位波形はシンクロスコープ (NF回路係製, DS-334) で観察し、プロットした。生成した着色皮膜はオージェ (日本電子係製, JAMP-10S) 分析に供した。

3. 実験結果および考察

本実験に用いた定電位パルスの波形を図1aに示す。

* 名古屋大学大学院 (〒464 愛知県名古屋市千種区不老町) Graduate School, Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464)

** 名古屋大学工学部 (〒464 愛知県名古屋市千種区不老町) Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464)

定電位パルス着色処理においては開始電位 (E_0), アノードパルス電位と時間 (ΔE_+ と t_+), カソードパルス電位と時間 (ΔE_- と t_-) を着色皮膜の生成に対するパラメータとした。SUS430鋼は0.5~5kmol m⁻³硫酸水溶液中、活性電位域あるいは過不動態化電位域においては溶解が生ずる。そこで最初、試料電極電位 E_0 を不動態化電位の0.40Vに設定した。その後、 ΔE_+ , t_+ , ΔE_- , t_- を調整し着色処理を行った。その結果、SUS430ステンレス鋼は0.5~5kmol m⁻³ H₂SO₄, 298~353Kで、パルス波の電位差 ΔE とパルス時間 t を調整することにより着色皮膜を得ることができた。例えば、353K, 5kmol m⁻³ H₂SO₄水溶液中で、 $\Delta E_- = 0.40V$, $\Delta E_+ = 0.35 \sim 0.50V$ の場合、時間と共に青色、黄色、緑色、黒色の皮膜が得られた。しかし、 t が0.5s以上になると着色皮膜が得られなかった。 t が10⁻²s以下になると着色速度が非常に遅くなることが分かった。

定電位パルス波に応答した電流波形を図1b~dに示す。溶液は5kmol m⁻³ H₂SO₄, 浴温は353K, t_+ と t_- は0.1sであった。 ΔE_+ を0.40Vの一定値とし、 ΔE_- が0, 0.10, 0.40Vと変わるとともに試料表面では金属光沢 (着色皮膜なし), 薄灰色皮膜, 金色皮膜が形成された。各電流波形を比べて見ると、 ΔE_- が0Vの時、電流波形のマイナス分が非常に小さく、 ΔE_- が0.10V, 0.40Vになるとともに電流波形のマイナス分が大きくなる傾向にあった。それと同時に着色皮膜が現れた。これは生成したクロム酸イオンが還元されて表面皮膜になりやすいためと推定される。また、着色皮膜の生成と同時に皮膜表面のCr含有率が高くなり、それにしたがってCrの過不動態反応が生じやすくなるためにプラス電流も上がるものと考えられる。

不動態化電位領域で生成した表面不動態皮膜は厚さ ≤ 5nmの透明なものであり、過不動態域で分極すると着色皮膜の生成が期待される。ここで、クロム酸を添加しない硫酸水溶液中の過不動態電位では、Crの過不動態反応速度が速いため着色皮膜が得られなかった。しかし、

Fig. 1 Pulse potential used in this experiment and variations of current waveform with ΔE - in 5 kmol m^{-3} H_2SO_4 , 353K.

定電位パルス波を加えながら分極したところ着色皮膜が形成された。353K, $5\text{ kmol m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中, 10 Vs^{-1} の電位走査速度でシンクロスコープにより測定したSUS430鋼の分極曲線を図1に示す。そこで, ステンレス鋼中のCr成分に関する反応は式(1)の示すように表される。図2の反応を(1)式と対応させると, 0.85Vからプラスの方へ過不動態化反応, 0.40Vからマイナスの方へ還元反応が起こるものと考えられる。

図2の示すようなCrの過不動態化反応電位域とクロム酸イオンの還元電位域が見られるような条件では, ステンレス鋼のパルス電位域を変化させ着色皮膜が得られた。

図3はAES分析により着色したステンレス鋼の表面組成を示す。この皮膜は酸素の含有率が高い。皮膜中でのCr含有率はFeより高い。皮膜/合金の界面近傍ではFeの含有率が増加しCrの含有率が低下し, 合金組成に近づくことが分かった。このように, 定電位パルス法で形成させた表面皮膜中ではCrの含有率が高いことが分かった。

4. 結 論

SUS430 ステンレス 鋼 は298 ~ 353K, 0.5 ~ 5

Fig. 2 Polarization curve of SUS430 in 5 kmol m^{-3} H_2SO_4 , 353K.

Fig. 3 Composition-depth profiles of the colored surface film on SUS430.

kmol m^{-3} 硫酸水溶液中, 定電位パルス法により着色皮膜が形成される。これはアノード電位パルス波での過不動態化溶解とカソード電位パルス波でのCr酸化物の還元析出によるものと考えられる。カソード電位が0Vから0.40Vに増加するとともに皮膜の形成速度が増加する。パルス時間は0.01s~0.2sで光沢のある皮膜が得られるが, 0.5s以上になると皮膜の溶解量が増加するため着色皮膜は得られない。AES分析により, この着色皮膜中にはCr含有率が高いことが分かった。

(1988-9-14 受理)

文 献

1) 辻敬之助, 中川洋一; 鉄と鋼, 66, 1017(1980)
2) T. E. Evans, A. C. Hart and A. N. Skedgell; Trans. Inst. Metal Finishing, 51, 108(1973)
3) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄; 金属表面技術, 39, 505 (1988)