SUS 430ステンレス鋼の定電位パルス法による着色皮膜の形成

袁 本鎮*，興戸 正純**，沖 猛雄**

Formation of Colored Film on the Surface of SUS 430 Stainless Steel by the Potential-Pulse Method

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

A colored surface film can be formed on SUS 430 stainless steel in 0.5 ~10kmol m⁻³ H₂SO₄ from 298K to 353K using the potential-pulse method. It was showed that the rate of formation of the colored film increased as sulphuric acid concentrations or solution temperature increased. The pulse potential range for getting a fine color film on SUS 430 was 0~0.95V (vs. SCE), and the pulse time was 10s⁻³~0.2s. The rate of formation of the film decreased as the pulse time decreased from 10⁻³s, and no color film was formed at pulse times ≥ 0.5s. The surface film tended to be nonadherent at anodic pulse potentials above 1.0V. This can be explained by considering that the film be dissolved into solution at the more anodic potential. AES analysis showed that the film formed was Cr-rich and Fe-deficient comparing with the matrix. It is suggested that Cr₂O₇²⁻ ions were formed at the anodic pulse-time, and Cr oxide was deposited by reduction of Cr₂O₇²⁻ at the cathodic pulse-time.

Key Words : Potential-Pulse Method, SUS 430 Stainless Steel, Surface Film, Coloring

1. 緒 言

ステンレス鋼の耐食性と装飾性とその表面皮膜に依存していることがよく知られている。近年、種々の酸化処理及び不動態化処理によって、より厚い表面皮膜を形成させることによるステンレス鋼性質の向上が試みられている^{1)~3)}。前報⁴⁾においては、アルカリ水溶液中の定電位電解による着色を報告した。その方法では、過不動態化電位近傍において定電位分極することにより光沢のある着色皮膜が得られた。ところで、ステンレス鋼は酸性及び中性水溶液中における不動態化電位域では表面皮膜が厚く成長しにくく、過不動態化域ではクロム酸イオンの生成に伴い溶解が生ずる^{3),5)}。そのため、酸性水溶液中の過不動態化電位近傍でのアノード分極によっては、アルカリ水溶液中で得られるような着色皮膜を形成させることが困難となっている。

そこで本研究では、ステンレス鋼着色皮膜の形成を研究の目的として、SUS 430ステンレス鋼を硫酸水溶液中、定電位パルス法で分極することにより着色皮膜を形成させることを試みた。試料に印加するパルス波のパルス電位、パルス時間と硫酸濃度及び溶液温度などの電解条件に対する着色皮膜の生成について検討した。さらに、オージェ分析(AES)により着色皮膜の組成を調べた。

Table 1 Chemical composition of SUS 430 specimen(wt%).

C	Cr	Si	Mn	P	S
0.04	16.18	0.29	0.27	0.025	0.003

2. 実験方法

供試材としては、市販のSUS 430鋼の棒材(12mmφ)を用いた。その化学組成を表1に示す。SUS 430鋼をAr雰囲気中において1073Kの温度で1hの熱処理後、研削により約5mm厚さの電極試験片に切り出した。電極表面は、2000番までのエメリーペーパーで研磨後、蒸留水洗浄、アセトン脱脂した後、テフロンホルダーに装着して実験に供した。電極面積は0.48cm²であった。

電解液としては298~353K、0.5~10kmol m⁻³の硫酸水溶液を用いた。電位は飽和カロメル電極(SCE)を参照電極として測定した。対極には白金線を使用した。

電解着色処理はポテンショスタットと信号発生器を用いて試料電極の電位を制御し、図1に示すような定電位パルス波を重畳して行った。ここで、定電位パルス波形のパラメータとしては、分極開始電位(E₀)、アノードパルス電位(E₊)とアノードパルス時間(t₊)、カソードパルス(E₋)電位とカソードパルス時間(t₋)および電解時間tを用いた。

ステンレス鋼の活性溶解を防ぐために、以後すべての試料電極の開始電位E₀を不動態電位域の0.40Vに設定した。信号発生器によりE₊、t₊、E₋、t₋を調整し、着色皮膜の形成を観察した。また、180°曲げ加工後の割

* 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, Chigusa-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, Chigusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464)

Fig. 1 Pulse potential waveform used in the experiment.

れ有無により皮膜の密着性を評価した。本実験に用いた定電位パルス波形及び電流波形はメモリー付きのシンクロスコープを用いて観察し、レコーダーに記録した。

得られた着色皮膜はオージェ分析(AES)(JAMP-10S, 日本電子㈱製)に供した。AES分析条件は電子銃加速電圧10kV, 試料電流2 μ A, 真空度 $\leq 5 \times 10^{-7}$ Paとした。また、アルゴンイオンスパッタリングにより皮膜深さ方向の分析を行った。

3. 実験結果

3. 1 試料の分極挙動と着色皮膜の形成

5 kmol m⁻³ H₂SO₄, 353 Kで得られたSUS 430鋼のアノード分極曲線を図2に示す。電位掃引速度は20 mVmin⁻¹とした。図2より, SUS 430鋼の活性溶解の電位域は-0.38~0 V, 不動態電位域はほぼ0~0.85 Vであることがわかった。0.85 V以上の電位においては過不動態化反応による急激な電流の立ち上がりが見れた。

不動態電位域で定電位分極を行ったところ, 電極表面には着色皮膜が得られなかった。また, 過不動態域で分極しても, クロム酸イオンの生成と溶液中への溶解のため, 着色皮膜は得られなかった。しかし, 硫酸濃度0.5~10kmol m⁻³, 溶液温度298~353 Kにおいて, ある一定の定電位パルス波を重畳して分極すると, SUS 430

Fig. 2 Anodic polarization curve of SUS 430 stainless steel measured with a sweep rate of 20mV min⁻¹ in 5kmol m⁻³ H₂SO₄, 353K.

Table 2 Variation of surface colors for SUS 430 with polarization time in 5kmol m⁻³ H₂SO₄, 353K. (E₋=0V, E₊=0.90V, t₋=t₊=0.10s)

time	8	12	14	16	18	20
color	blue	golden	red	purple	green	golden
time	25	33	38	43	50	60
color	purple	green	golden	purple	black	black

鋼の表面に着色皮膜が形成された。この条件内では, 溶液温度が高いほど或いは硫酸濃度が濃いほど, 着色皮膜の生成速度が速くなる傾向を示した。溶液温度が333 K, 硫酸濃度が5 kmol m⁻³以上では, 成長速度が速くなり光沢のある皮膜が形成された。また, 定電位パルス波の波形についてはパルス電位範囲を-0.20V~1.00V, パルス時間を0.001s~0.2sとすれば光沢と密着性の良い皮膜が得られた。しかし, E₋<-0.20 Vで得られた皮膜は不均一になり, E₊>1.00 Vでは皮膜の密着性が低下する傾向にあった。パルス時間の影響については, t₊=t₋≥0.5sでは着色皮膜が形成されなかった。また, 0.001s以下では, 皮膜の形成速度が遅くなることが分かった。

SUS 430鋼においてE₋=0 V, E₊=0.90 V, t₊=t₋=0.10sの条件で, 電解時間t'に応じて着色皮膜の表面色調は表2の示すように変化した。ここで, 時間の増加と共に青色, 金色, 赤色, 紫色, 緑色, および黒色の表面色調が現れた。通常のクロム酸水溶液中の浸せき着色法(INCO)では, 浸せき時間が長くなると皮膜が粗雑になりパウダリング現象が生じ, 着色液による皮膜の溶解も進み, 均一な着色皮膜を得ることができないといわれる¹⁾。アルカリ水溶液中での電解着色法においても同じような傾向を示し, 黒色皮膜が得られなかった²⁾。しかし, 本実験の定電位パルス法においては, 表2に示すような金色から緑色の順に, 電解時間8~18minの第一干渉ステージ, 20~33minの第二干渉ステージ, 38~43minの第三干渉ステージと変化した後, 50minからの黒色ステージが現れた。すなわち, この定電位パルス着色法を用いて, より厚い皮膜が得られることが分かった。

3. 2 定電位パルス波による電流波形の応答

定電位パルス波のパルス電位及びパルス時間が着色皮膜の形成に及ぼす影響を検討するために定電位パルス波に対応した電流波形を測定した。

図3にはカソードパルス電位E₋=0 V一定とした場合のアノードパルス電位E₊の増加による電流波形の変化を示す。着色条件は硫酸濃度5 kmol m⁻³, 溶液温度353 K, パルス時間(t₊, t₋)0.10s, 電解時間20minとした。E₊が0.60 Vの時には, 過不動態化反応は起こらず, 応答した電流も非常に低く, 着色皮膜も形成されなかった。E₊が0.85, 1.00 Vと増加するとともに, 電流も増加し, 試料表面には着色皮膜が形成された。ただ

し、 $E_+ = 1.00\text{V}$ で形成した皮膜の密着性が若干低下した。これはアノード電位が高く過不動態化反応による表面溶解量が多すぎたためであると考えられる。

次に、 E_+ を 0.90V の一定値とし、 E_- の変化に伴う電流波形を図4に示す。電解時間は 20min とした。 E_- を $0.40, 0.30, 0\text{V}$ と変化させると、 20min 電解の後には試料表面にそれぞれ金属光沢（着色皮膜なし）、薄灰色皮膜、金色皮膜が形成された。各電流波形は 0.40V の時には小さく、 E_- が低下するとともに電流波形も大きくなる傾向を示した。

一方、パルス時間（ t_+ 、 t_- ）もパルス電位（ E_+ 、 E_- ）と同様、着色皮膜の形成に大きな影響を与えた。良好な

Fig. 3 Variation of current waveforms with E_+ in $5\text{kmol m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$, 353K . ($E_- = 0\text{V}$, $t' = 20\text{min}$)

Fig. 4 Variation of current waveforms with E_- in $5\text{kmol m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$, 353K . ($E_+ = 0.90\text{V}$, $t' = 20\text{min}$)

着色皮膜形成のためのパルス時間範囲は $0.001 \sim 0.2\text{s}$ であったが、この範囲でパルス時間を変化させ得られた電流波形を図5に示す。この図はすべて電解時間 $t' = 15\text{min}$ 後の電流波形である。図5bはアノードパルス時間（ t_+ ）とカソードパルス時間（ t_- ）が同じ 0.05s でのパルス波形である。 t_+ が 0.01s になると、図5aに示すように、アノード電流はほぼ変化しなく、カソード電流波形は図5bと比べてその電流値が相対的に低くなった。一方、 t_- が 0.01s になると、アノード電流が若干低下したが、カソード電流は増加した。図5のa,b,cの条件において、 15min 電解を施した後の表面色調はそれぞれ青灰色、緑

Fig. 5 Variation of current waveforms with pulse time t_+ and t_- in $5\text{kmol m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$, 353K . ($E_- = 0\text{V}$, $E_+ = 0.90\text{V}$, $t' = 15\text{min}$)

Fig. 6 Variation of current waveforms with polarization time t' in $5\text{kmol m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$, 353K . ($E_- = 0\text{V}$, $E_+ = 0.90\text{V}$, $t_- = t_+ = 0.10\text{s}$)

Fig. 7 Composition-depth profiles of SUS 430 polarized in 5kmol m^{-3} H_2SO_4 , 353K.

($E_- = 0\text{V}$, $E_+ = 0.90\text{V}$, $t_- = t_+ = 0.10\text{s}$, $t' = 30\text{min}$)

色および黒色になった。すなわち図5のa, b, cの順に表面皮膜が厚くなったことを意味している。

$E_+ = 0.90\text{V}$, $E_- = 0\text{V}$, $t_+ = t_- = 0.10\text{s}$ において電解時間 t' と共に電流波形は図6に示すように変化した。図6aにおいてはまだ着色皮膜が形成されておらず、電流が電解時間によらず非常に低かった。しかし、電解時間が10min, 30minと増加すると着色皮膜が形成され電流も増加した。これは皮膜の形成により、表面が粗くなり表面積が増加して電流も増加したものと推定される。

3.3 着色皮膜の組成

着色処理 $E_+ = 0.90\text{V}$, $E_- = 0\text{V}$, $t_+ = t_- = 0.10\text{s}$, $t' = 30\text{min}$ の条件で形成された表面皮膜の深さ方向の組成のAES分析結果を図7に示す。図7の縦軸は分析試料と標準試料から得られたオーグメント強度 (I と I_{std}) の比率により計算した原子濃度である。標準厚さの試料により、アルゴンイオンの皮膜スパッタリング速度は約 15nm min^{-1} であった。 15nm min^{-1} のスパッタリング速度で計算して、この皮膜の厚さはおおよそ $0.5\mu\text{m}$ であり、通常の着色皮膜⁶⁾より厚くなっていることが分かった。皮膜中のCr含有率はFeより高く、皮膜/下地の界面近傍ではFeの含有率が上昇し、Crの含有率が低下して、合金の組成に近づいた。皮膜中の酸素含有率は約60%~70%であり、CrとFeの混合水和酸化物中の酸素比率に相当している。このように、定電位パルス分極法により形成された表面着色皮膜は高Cr含有率を有することが明らかになった。

図7と同じパルス条件において、電解時間を1hにして形成した皮膜の組成を図8に示す。この皮膜の組成変化は図7とよく類似しており、表面皮膜内ではCrの含有率が高い。皮膜の厚さはおおよそ $1.0\mu\text{m}$ であり、電解時間30minで形成した皮膜に対して約2倍に厚くなっている。このように電解時間を増加させることにより表面皮膜を厚く形成することができ、皮膜中のCr含有率も高いことがこの定電位パルス法の特徴である。

Fig. 8 Composition-depth profiles of SUS 430 polarized in 5kmol m^{-3} H_2SO_4 , 353K.

($E_- = 0\text{V}$, $E_+ = 0.90\text{V}$, $t_- = t_+ = 0.10\text{s}$, $t' = 60\text{min}$)

4. 考 察

FeとCrを主成分とするステンレス鋼の過不動態化反応は純Crとはほぼ同じ電位から生じ過不動態化反応は $\text{Cr}_2\text{O}_3^{2-}$ の生成反応に密接に関連するといわれている^{8)~10)}。Beckら⁸⁾は、この電極表面は金属/皮膜/水溶液のような構造を持ち、金属/皮膜の表面では金属の酸化反応、皮膜/溶液の界面では過不動態化反応が生じていると報告している。また、このようにして形成された表面皮膜中はFe(III)とCr(III)の混合水和酸化物が存在していると考えている^{7), 8)}。皮膜の表面ではクロム酸イオンが生成し水溶液中へ溶解する。一方、酸性水溶液中でのクロム酸イオンの還元反応については、サイクリックボルタンメトリーによる検討がなされている^{9), 10)}。その結果、約0.5Vから卑な電位ではCr(III)の還元が生ずるか¹⁰⁾、あるいはCr(III)の水和酸化物が生ずるものと考えられている⁹⁾。

本実験では、図7と図8に示すように、硫酸水溶液中定電位パルス電解によりステンレス鋼の表面にはCrの含有率の高い着色皮膜が形成された。この表面皮膜の形成は、皮膜/溶液の界面でのクロム酸イオンの生成と還元に関連するものと推定される。アノードパルス電位 E_+ とカソードパルス電位 E_- での分極挙動を究明するために、電位走査速度 10V s^{-1} でサイクリックボルタンメトリーを測定した。シンクロスコープにより測定した電流-電位曲線を図9に示す。皮膜の表面でのCr成分に関する反応は式(1)で表される。

図9の各電位における反応を(1)式と対応させると、約0.85Vより貴な電位では(1)式の右方向への過不動態化反応、0.40Vより卑な電位では(1)式の左方向への還元反応が起こるものと考えられる。本実験のパルス電解においては、 E_+ が0.85V以下あるいは E_- が0.40V以上では着

Fig. 9 Cyclic voltammogram of SUS 430 obtained with a sweep rate of 10 V s^{-1} in $5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 353 K .

色皮膜が得られなかったことを考えると、(1)式の過不動態化反応と Cr(III) の生成反応とが十分に生じないと着色皮膜が得られないといえる。図9の示すような Cr の過不動態化反応電位域との $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の還元電位域が見られるような電位域 ($E_+ > 0.85 \text{ V}$, $E_- < 0.40 \text{ V}$) では、ステンレス鋼のアノードパルス電位とカソードパルス電位を変化させ応答した電流波形が大きくなり着色皮膜も形成された。このように、アノード電位では $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と Fe^{3+} が表面から溶液中へ溶解し、カソード電位では $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ のみが還元して酸化皮膜が形成されるものと考えられる。そのため、アノード電位とカソード電位を交互に印加することにより、図7と図8の示すように得られた皮膜の Cr 含有率が高くなったものと考えられる。

パルス時間もこの表面皮膜の形成に大きな影響を与えている。パルス時間 (t_+ と t_-) は $0.001 \text{ s} \sim 0.2 \text{ s}$ の範囲においてのみ着色皮膜が形成される。このパルス時間範囲内では図5に示すように、アノードパルス時間が短くなってもアノード電流は変化しないが、対応するカソード電流はより短時間で生成した $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 濃度が低くなるため小さくなっている。逆に、カソードパルス時間が短くなると、皮膜表面で生成した $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の濃度が増加するためカソード電流も高くなった。アノード電位では試料の下地における金属から酸化物への酸化および皮膜表面での $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 生成反応が起こるが、適当にアノードパルス時間を増加することにより表面皮膜の成長速度が増加す

る効果を得られている。しかし、アノードパルス時間が 0.5 s 以上になると、着色皮膜の形成ができなくなる。これはアノードパルス時間が増加し過不動態化反応による表面の溶解量が皮膜の形成量より多くなるためであるものと考えられる。

5. 結 言

SUS 430ステンレス鋼は硫酸水溶液中で定電位パルス波により着色電解を行い、以下の結果を得た。

1. SUS 430鋼は $298 \sim 353 \text{ K}$, $0.5 \sim 10 \text{ kmol m}^{-3}$ の硫酸水溶液中、定電位パルス波により分極着色皮膜が形成される。これはアノードパルス電位での過不動態反応とカソードパルス電位での Cr 酸化物の析出によるものと考えられる。
2. パルス時間は $0.001 \sim 0.2 \text{ s}$ で光沢のいい着色皮膜が得られるが、 0.5 s 以上になると皮膜の溶解量が増加するため着色皮膜が形成されない。パルス電位は $-0.20 \sim 0.95 \text{ V}$ の電位範囲では、 E_+ と E_- が増加するとともに皮膜の成長速度が速くなった。 E_+ が 1.0 V 以上になると、過不動態化反応により皮膜の密着性が低下する傾向にあった。
3. AES分析結果により、この皮膜中の Fe 含有率が低く Cr の含有率が高い。この表面着色皮膜が通常の着色皮膜より厚くなっていることが分かった。

(1989-3-1 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) 根元力男, 堀岡勝彦; 防食技術, 35, 124 (1986)
- 4) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄; 金属表面技術, 39, 505 (1988)
- 5) 袁 本鎮, 興戸正純, 沖 猛雄; 金属表面技術協会第78回講演大会講演要旨集, p.200 (1988)
- 6) Yuan Ben-zhen, M. Okido and T. Oki; *J. Applied Electrochem.*, to be submitted
- 7) T. Heumann and H. S. Panesar; *J. Electrochem. Soc.*, 110, 628 (1963)
- 8) F. Bech, H. Schulz and B. Jansen; *Electrochim. Acta.*, 31, 1131 (1986)
- 9) 李 柱根, 関根太郎; 電気化学, 44, 176 (1976)
- 10) A. F. Diaz and D. Schermer; *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2571 (1985)