
交番電流電解法による化学発色ステンレス「ルミナカラー」の開発

Development of Colored Stainless Steel "LUMINA COLOR" by Using Alternating Current Electrolyzing Method

曾根 雄二(Yuji Sone) 石井 美佐子(Misako Ishii) 吉岡 啓一(Keiichi Yoshioka) 橋本 修(Osamu Hashimoto) 倉橋 速生(Hayao Kurahashi) 広野 種生(Taneo Hirono)

要旨：

ステンレス鋼板の発色法として、従来のインコ法と全く異なる交番電流電解法を考案し、ルミナカラーを開発した。ルミナカラーの特徴は次のとおりである。(1)ルミナカラーは、交番電流電解法により硫酸・クロム酸浴中で、着色と硬膜を1液1工程で行うことが特徴で従来のインコ法の浸漬着色、硬膜処理という2液2工程とは異なる。(2)インコ法のブラック発色は別の専用溶液が必要であるが、交番法はブラック、ブロンズ、ブルー、ゴールドなどの色調を単一の溶液で発色できる。(3)ルミナカラーは耐食性に優れているので内装材のみならず外装材にも適する。

Synopsis：

A unique coloring process named the "alternating current electrolyzing method" has been developed, which is entirely different from the conventional, so called "INCO method" and has succeeded in producing colored stainless steel, "LUMINA COLOR". Features of LUMINA COLOR are as follows: (1) the INCO method used a two-solution and two-step process, i.e., coloring in a sulfuric acid-chromate solution and colored-oxide-film hardening by the cathodic electrolysis, whereas LUMINA COLOR is produced by a one-solution and one-step process using alternating current electrolyzing. (2) Alternating current electrolyzing method can produce stainless steel with several colors such as black, bronze, blue or gold only in a single solution, while coloring in black by the INCO method requires another specific solution. (3) Being superior in corrosion resistance, LUMINA COLOR is suitable for exterior panels in addition to interior decorative materials.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

交番電流電解法による化学発色ステンレス 「ルミナカラー」の開発*

川崎製鉄技報
21 (1989) 1, 34-38

Development of Colored Stainless Steel "LUMINA COLOR" by Using Alternating Current Electrolyzing Method



曽根 雄二
Yuji Sone

鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
主任研究員(課長補)・
工博



石井 美佐子
Misako Ishii

鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室



吉岡 啓一
Keiichi Yoshioka

鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
主任研究員(課長)・工
博



橋本 修

Osamu Hashimoto

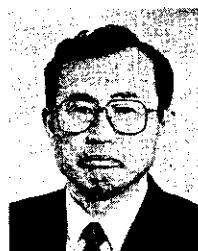
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
室長(部長補)・工博



倉橋 速生

Hayao Kurahashi

鉄鋼技術本部 ステン
レス技術部 主査(課
長)



広野 種生

Taneo Hirono

鉄鋼技術本部 ステン
レス技術部 主査(部
長)

要旨

ステンレス鋼板の発色法として、従来のインコ法と全く異なる交番電流電解法を考案し、ルミナカラーを開発した。ルミナカラーの特徴は次のとおりである。(1)ルミナカラーは、交番電流電解法により硫酸-クロム酸浴中で、着色と硬膜を1液1工程で行うことが特徴で従来のインコ法の浸漬着色、硬膜処理という2液2工程とは異なる。(2)インコ法のブラック発色は別の専用溶液が必要であるが、交番法はブラック、ブロンズ、ブルー、ゴールドなどの色調を単一の溶液で発色できる。(3)ルミナカラーは耐食性に優れているので内装材のみならず外装材にも適する。

Synopsis:

A unique coloring process named the "alternating current electrolyzing method" has been developed, which is entirely different from the conventional, so called "INCO method" and has succeeded in producing colored stainless steel, "LUMINA COLOR". Features of LUMINA COLOR are as follows:

- (1) The INCO method used a two-solution and two-step process, i.e., coloring in a sulfuric acid-chromate solution and colored-oxide-film hardening by the cathodic electrolysis, whereas LUMINA COLOR is produced by a one-solution and one-step process using alternating current electrolyzing.
- (2) Alternating current electrolyzing method can produce stainless steel with several colors such as black, bronze, blue or gold only in a single solution, while coloring in black by the INCO method requires another specific solution.
- (3) Being superior in corrosion resistance, LUMINA COLOR is suitable for exterior panels in addition to interior decorative materials.

1 緒 言

ステンレス冷延鋼板の用途は、建設、土木、自動車、車両、厨房、浴槽、家庭用品および鋼管類など多岐にわたっているが、最近需要が増加してきているのは自動車および建設分野であり、建設分野の中でもとりわけ建材の伸びが著しい。ステンレス建材としては高級感があるものの高価ということで敬遠され、従来は塗装鋼板やアルミ製品などが主体であった。しかし近年の嗜好の高級化に加え、都市再開発および住宅建設とあいまってステンレスの使用量が拡大してきている。

建材に対するこのような嗜好の高級化に対応して、ステンレスへの一層の高付加価値技術が開発されてきている。従来、エレベーター、エスカレーター、カーテンウォールといった内装材には主としてヘアライン材が使用されてきた。しかし、研摩技術の進歩によ

る各種鏡面材の開発、成形加工技術の進歩、さらにステンレス鋼が本来持つ耐食性の良さが認識された結果、内装材はもちろんのこと外装材にもこれらの適用例が増加してきている。

さらに最近の建材のすうせいとして意匠化傾向が強くなり、有色ステンレスが使用され始めた。主として屋根材に使用されている塗装ステンレス鋼板や化学発色ステンレス鋼が既存の塗装鋼板、ほうろろ、着色アルミ製品に対抗するものとして開発され、内外装に使用されつつある。塗装ステンレス鋼は不透明の塗膜に覆われるため、ステンレスの特徴の一つである耐食性機能しか有していないが、化学発色ステンレス鋼はステンレス表面での極めて薄い干涉皮膜の形成による発色であるため、高耐食性に加えステンレスの美麗な素地が生かされており、今後ますますその需要は増大するものと考えられる。

* 昭和63年10月27日原稿受付

この化学発色法では、INCO 社が開発した方法¹⁾（インコ法）が知られているが、筆者らはこのインコ法とは異なる独自の発色技術である交番電流電解法を考案し、本法で開発した製品はルミナカラー（ルミナ：光り輝く意）と命名された。本報では、交番電流電解法とインコ法とを比較し、発色方法、色調制御方法、色調および耐食性の差異について述べ、適用例を紹介する。

2 交番電流電解法の特徴

2.1 発色方法

交番電流電解法は着色と硬膜を 1 液 1 工程で行うのに対して、インコ法では着色と硬膜を各々別の溶液中で行う 2 液 2 工程である。比較のために、従来のインコ法の概略²⁾を示すと Fig. 1 のとおりである。被発色材の浸漬は、80°C という高温の溶液（代表例として、硫酸 490 g/l + 無水クロム酸 250 g/l から成る混酸）中で行われる。次工程の硬膜処理は硫酸浴の場合、40°C の溶液（硫酸 2.5 g/l + 無水クロム酸 250 g/l）の中で陰極電解により例えば 4.8 A/dm² × 7 分で行われる³⁾。

交番電流電解法では、Fig. 2 に示すように、発色溶液（組成例、硫酸 450 g/l + 無水クロム酸 300 g/l）中で対極を用いて被発色材を陽極電解と陰極電解とを交互に組み合わせて交番電解を一定回数行う。高濃度硫酸浴でも Cr の電析が可能なので、硬膜できる。これにより着色と硬膜を 1 液 1 工程で行えることが特徴である。

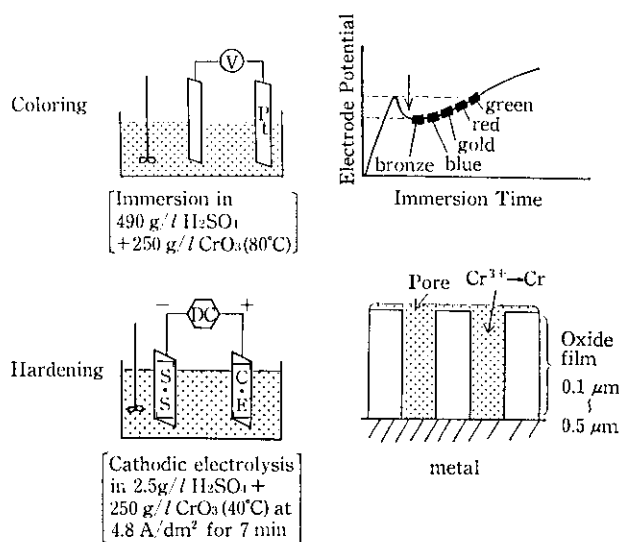


Fig. 1 Conventional (immersion) method by INCO

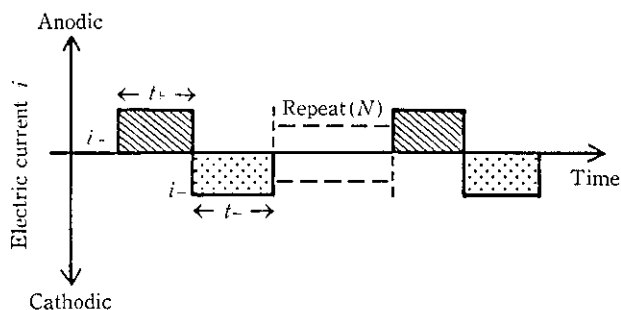


Fig. 2 Alternating current electrolyzing method for LUMINA COLOR

2.2 色調制御方法

交番電流電解法の色調制御法は従来のインコ法とは異なる。インコ法では Fig. 1 に示すように、着色用溶液中に浸漬する時間の変化により、短時間側よりブロンズ、ブルー、ゴールド、レッド、グリーンと長時間側へ色調が変化する。指定の色調を得るにはまずこの溶液中で安定とした白金板と被発色材との電位差を白金板を基準として測定する。基準点は Fig. 1 で矢印にて示す発色開始点のことである。つぎにこの点と色調ごとに求める電位差をあらかじめ各色ごとに求めておき、この値を管理することにより指定の色調を得ることができる。このため、色調制御には高精度の電位差管理が必要となる。

交番電流電解法の色調制御の例を Fig. 3 に示す。ここでは、陽極電解電流密度 (i_+) と陰極電解電流密度 (i_-) を共に 10 A/m² として、単位陽極電解時間 (t_+) と単位陰極電解時間 (t_-) を $t_+ = t_-$ とした条件で、合計電解時間を 20 分とし、繰り返し回数 (N) を 1~60 回と変化した。Fig. 3 のたて軸は試料の重量減少を示し、発色処理前後で直上皿天秤により 0.1 mg の精度で測定した値を示す。繰り返し回数が 60 回と多い場合はブロンズ色を発色し、この回数の減少（単位陽極電解時間 t_+ と単位陰極電解時間 t_- は長くなる）に伴いブラック、ブルー、ゴールド、レッド、グリーンの順に発色する。この例に示すように交番電流電解法では、陽極および陰極電解電流密度を一定とした定電流条件で単位電解時間 (t_+ , t_-) と繰り返し回数 (N) の組み合わせで色調を制御する。また、ブルー、ゴールドよりグリーンの方が重量減少が大きいの、膜厚が厚いためであり、ブロンズ、ブラック、ブルー、ゴールド、レッド、グリーンの順に膜厚は厚くなる。この発色順序はインコ法と変わらない。

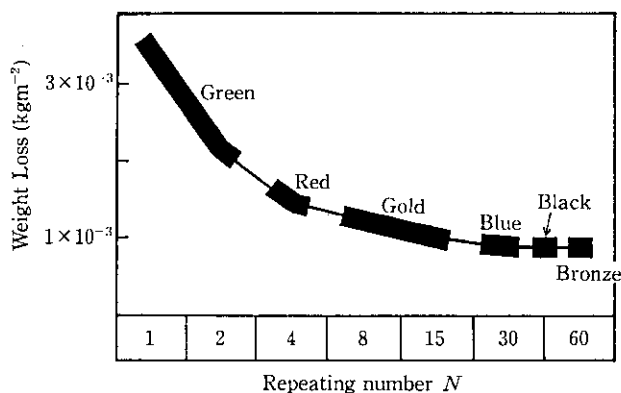


Fig. 3 Examples of coloring condition of LUMINA COLOR by alternating current electrolyzing method ($i_+ = i_- = 10$ A/m², total time 20 min, $t_+ = t_-$, 60°C)

2.3 発色機構

インコ法は Fig. 1 に示すように浸漬法であるため、ある時刻には表面の一部が陽極（アノード）となり素地の溶解を起こし、表面の別の個所が陰極（カソード）となる。その結果表面全体でアノード部とカソード部が平均的に 1:1 となるように発色反応は進行し、カソード部になったときにアノード部で溶解した Cr などの金属イオンおよびクロメートが還元反応を生じ陽極酸化皮膜を形成する。このようにインコ法では酸化皮膜の成長は人為的な制御が難しい。

交番電流電解法では Fig. 2 に示すように電解により表面全体が一定の電位に分極される結果、陽極電解で素地の溶解により Cr など

の金属イオンが表面近傍に均一に分布し、次の陰極分解で金属イオンならびにクロメートの還元により酸化皮膜になるとともにポアールが封孔されて硬膜が同時に行われる。この交番電解を繰り返すことで表面全体に均質な皮膜成長が行われる。このように交番電流電解法は電解条件で酸化皮膜の成長を制御することが出来る。

2.4 色調

2.4.1 色調の種類

上述したようにインコ法ではブロンズ、ブルー、ゴールドの順で発色するが、交番電流電解法ではブロンズ、ブラック、ブルー、ゴールドの順で、ブロンズとブルーの間にブラックが発色する。すな

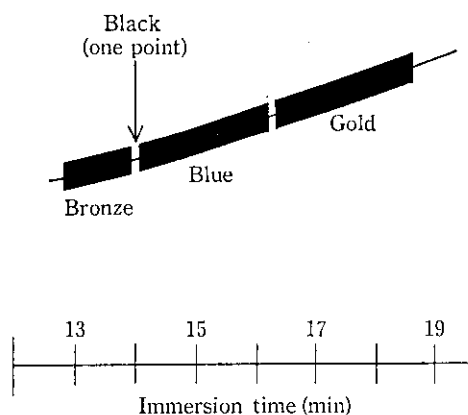


Fig. 4 Coloring of black in immersion method

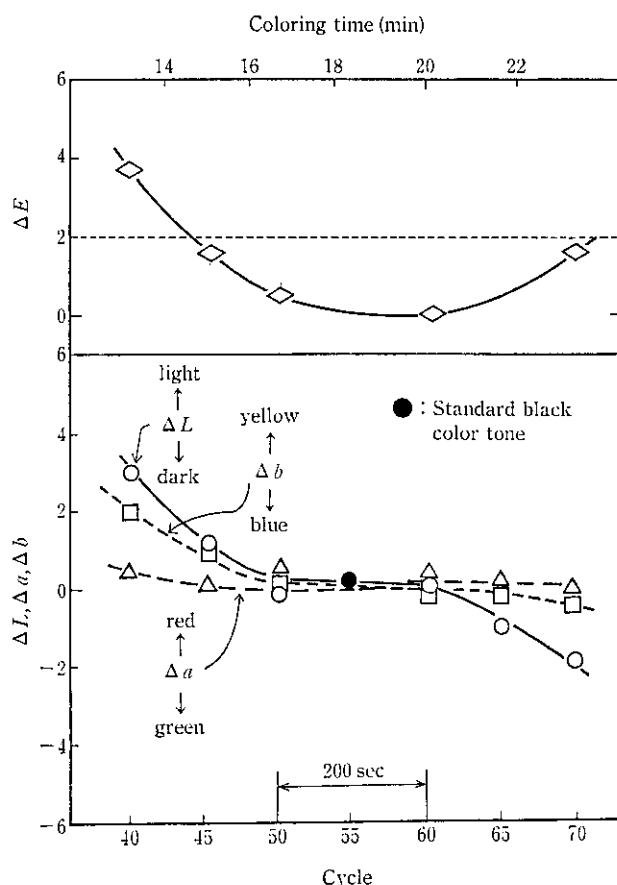


Fig. 5 An example of coloring of black in alternating current electrolyzing method

わち、インコ法でブラックを発色するにはこれ以外の色調用とは別の黒発色専用溶液を必要とする。同一液でブラックが発色しない原因は Fig. 4 に示すようにブロンズとブルーの発色浸漬時間の範囲は比較的広いのに反して、ブラックのそれはきわめて狭く、制御不能であるためであり、実用上は存在しないものとみなされている。

交番電流電解法のブラック発色例を Fig. 5 に示す。ここでは陽極および陰極電解電流密度 (i_+ , i_-) を 10 A/m², 単位陽極および単位陰極電解時間 (t_+ , t_-) を 10 秒とし、被発色材は SUS 304 のヘアーライン仕上材を用いた。図は、 $N=55$ を標準として N の違いによる色調の変化を色彩色差計により測色した結果をたて軸にまとめて、横軸の繰り返し数 (N) で整理した。測色データは CIE 表色系の L , a , b 値を用いた。

各値による色調の変化は次のとおりである。

暗, $\leftarrow L \rightarrow$ 大, 明

緑, $\leftarrow a \rightarrow$ 赤

青, $\leftarrow b \rightarrow$ 黄

ΔE は色差で、

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

で表され、 $\Delta E < 2$ の範囲では目視で色調の変化はないとされる (図中に点線で記す)。 ΔE , ΔL , Δa , Δb は $N=55$ の標準点よりの偏差を示す。 $N=50 \sim 60$ の範囲では $\Delta E < 0.5$ と低く、この間 200 秒を要するが、ブラックが安定に発色できる。

2.4.2 色調の鮮明さ

SUS 304 のヘアーライン仕上材を素材として交番電流電解法とインコ法でゴールドに発色させた場合の色調の違いを Table 1 にまとめた。インコ法に比較して交番電流電解法のゴールドの方が、 L 値は 2 高く、したがって明るく、 a 値は約 3 低く、したがって赤味が少なく、 b 値は平均値でみると約 8 高く黄色が強い。このことから交番電流電解法の方が明るく黄味が強く、鮮やかなゴールドであるといえる。この理由としては以下のように考えられる。インコ法では試料を溶液に浸漬すると、アノード溶解とカソード反応とが試料表面の異なる二つの領域で同時に各々起こることになる。この場合アノード反応である素地の溶解が選択的に結晶粒界で起こり、カソード反応は粒内で起こる。このため、結晶粒界が発色初期に選択的に浸食される結果、試料表面の凹凸が激しくなり外から進入する光の一部は乱反射してしまうので暗く感じられることになる。一方、交番電流電解法は電解法であるため、陽極電解でアノード反応が、陰極電解でカソード反応が粒内粒界を問わず表面全域で起こる。したがって、表面には凹凸が少なく乱反射はインコ法ほど激しくないと考えられる。インコ法と交番電流電解法とによる発色皮膜の走査形電子顕微鏡による観察結果を Photo 1 に示す。両法で明瞭に上述した差異が認められる。

さらにインコ法は浸漬法であるため、皮膜形成はもっぱら溶液中

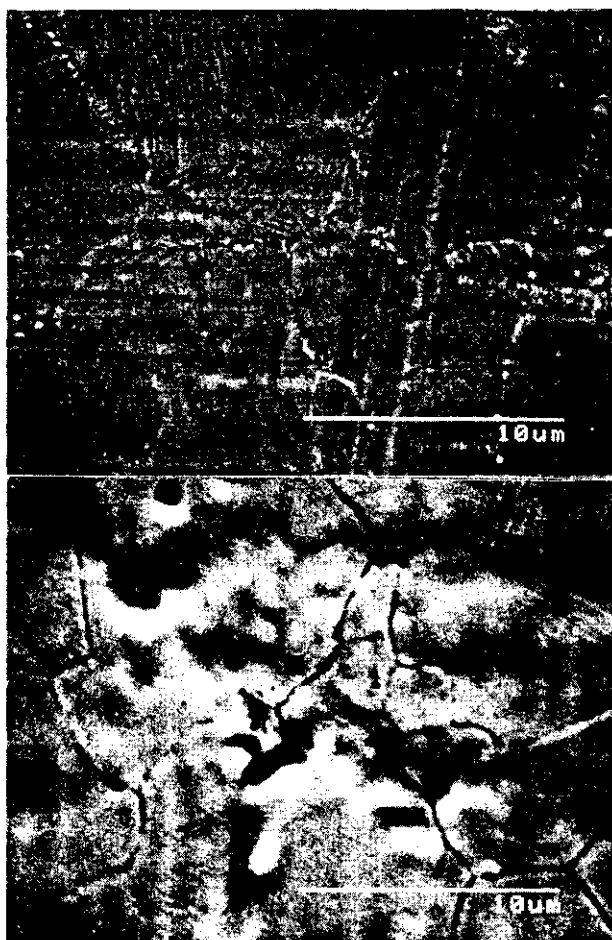
Table 1 The difference of gold colored type 304 stainless steels between LUMINA COLOR and INCO color

	L^{*1}	a^{*2}	b^{*3}
LUMINA COLOR	48~55	0~4	22~30
INCO method	46~53	2~7	15~21

*1 dark, decr. $\leftarrow L$ incr., light

*2 green, $\leftarrow a \rightarrow$ red

*3 blue, $\leftarrow b \rightarrow$ yellow



Upper: Alternating current electrolyzing method
Lower: INCO method

Photo 1 Surface film of colored stainless steels observed by SEM

Table 2 Comparison of coloring methods between LUMINA COLOR and INCO color

		Immersion method (INCO color)	Alternating current electrolyzing method (LUMINA COLOR)
Process		2 solutions-2 steps	1 solution-1 step
Coloring	Control factor	Immersed electrode potential	Repeating number of alternating electric current
	Feature	In black coloring, special solution is used	In black coloring, the same solution is used
	Accuracy	Difficult to detect potential difference	Controllable by electrolyzing condition
Solution durability		Not durable due to immersion method	Durable due to electrolyzing method

の酸化力を維持しているクロメートの濃度の激少が速く、かつ80°Cと交番電流電解法の60°Cより高温であることから、溶液の寿命が短く、発色枚数が多くなるに伴い色調が暗くなってくる。一方、交番電流電解法は、電解法であるので酸化力は電流の通電により外部から強制的に保持されかつインコ法により低温であることから、溶液寿命は長く、色調は鮮やかさを失わない。

インコ法と交番電流電解法の差異をまとめてTable 2に示す。

3 耐食性評価

3.1 孔食電位測定

化学発色ステンレス鋼板を外装材として屋外で使用する場合、問題となるのは海岸地帯での海塩粒子の付着に起因する孔食である。

そこで耐孔食性を評価するため孔食電位を測定した。

孔食電位は JIS G0577(1981) に規定する方法に準拠して、30°C、3.5 wt.% NaCl 溶液中で電位掃引速度 20 mV/min の動電位法で測定し、電流密度が 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に対応する電位とした。素材は SUS 304 ヘアライン仕上材であり、交番電流電解法でブラックに発色したものと未発色のものを試験片とした。

Fig. 6 に示す孔食電位は未発色材では +0.28 (V vs. SCE)、ブラック発色材では +1.00 (V vs. SCE) であった。発色材の方が孔食電位が著しく貴な(高い)電位で耐孔食性が未発色材より優れることが判明した。孔食電位は食孔(ピット)が表面皮膜を破壊してでき始める現象に対応するもので、未発色材より発色材の方が食孔の発生は著しく抑制され、赤錆の発生が少ないものと判断される。

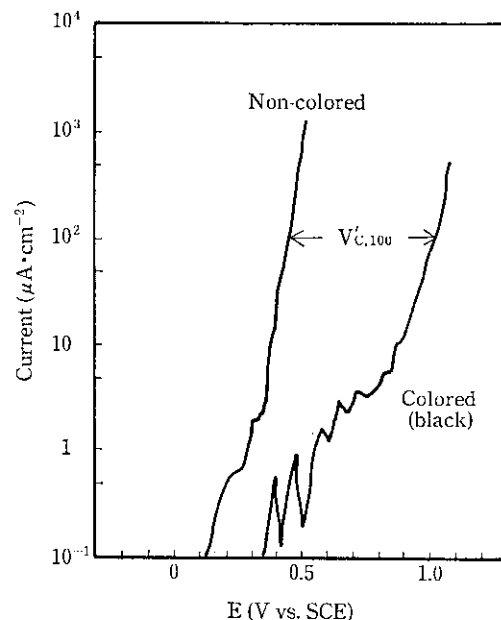


Fig. 6 Comparison of pitting potentials in 3.5 wt.% NaCl solution at 25°C between type 304 stainless steel before and after coloring by using alternating current electrolyzing method

3.2 塩化第2鉄試験

孔食電位により食孔発生に及ぼす化学発色の影響を調べたので、つぎに腐食速度に及ぼす化学発色の効果を塩化第2鉄溶液での浸漬試験により調べた。

JIS G0578 (1981) では溶液として 10 wt.% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を規定しているが、この条件で浸漬試験を行っても発色材について十分な腐食速度が得られなかったため、30 wt.% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、30°C で2時間浸漬し、浸漬前後の重量減少により腐食速度を求めた。試験片はインコ法ゴールド、交番電流電解法ゴールドと未発色材でいずれも SUS 304 のヘアライン仕上材である。

Fig. 7 に腐食速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) で表示して示す。未発色材では 220 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ であったものが、インコ法ゴールドでは、80 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 、

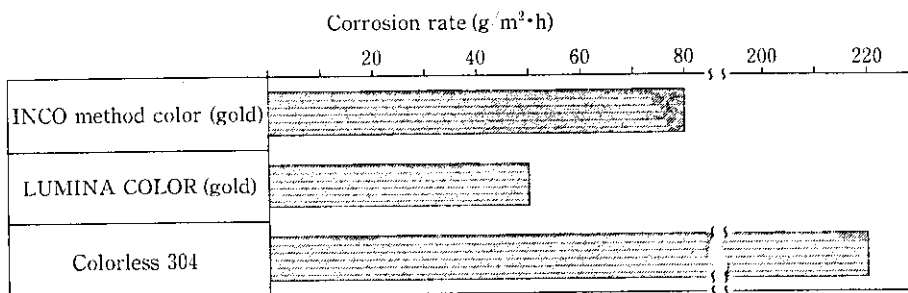
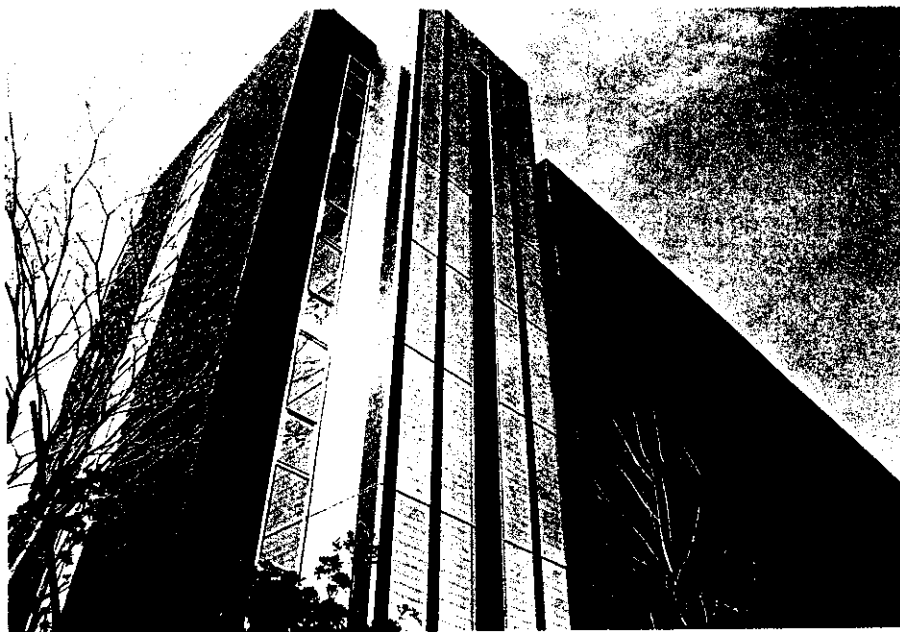
Fig. 7 Immersion test results in 30 wt.% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 30°C for 2 h

Photo 2 Black panels and gold tiles using LUMINA COLOR

交番電流電解法ゴールドでは $50 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ と順に腐食速度が小さくなる。

上記の耐孔食性に関する2つの試験から、未発色材よりも発色材、その中でも交番電流電解法の発色材が耐食性に優れていることがわかった。色調の明るさ鮮やかさに耐食性の点からも外装材としてはルミナカラーがより適していると考えられる。

4 ルミナカラーの用途

ルミナカラーは建築用外装材の他に内装材、パイプ・溶接加工品（溶接部の研磨が必要）、装飾品および工芸品など多岐に利用できる。

発色素材は SUS 304 を基本とするが、その表面仕上は一般に建材用に用いられているヘアライン仕上の他に鏡面研磨材を用いることも出来る。

外装材としての使用例を Photo 2 に示す。黒いパネルはあらかじめ平板で発色してエンボス加工してパネルに成型したものでブラック発色である。たて長のゴールドのストライプはゴールド発色後にタイル加工したものを並べたものである。建築後、2年を経過するが外観に異常は認められず初期の色調を保持している。このようにルミナカラーは外装パネルなどの屋外使用にも適する。

5 結 言

化学発色ステンレス鋼の製造法として従来のインコ法とは異なる交番電流電解法を考案し、ルミナカラーを開発した。

ルミナカラーの特徴は次のとおりである。

- (1) ルミナカラーの製造は、インコ法の2液2工程による着色と硬膜処理とは異なり、高濃度硫酸-クロム酸浴中で交番電流電解する1液1工程で行われる。
- (2) 交番電流電解法は、インコ法のようにブラック発色のために専用溶液を必要とせず、ブラック、ブロンズ、ブルー、ゴールドなどの色調を単一の溶液で発色できる。
- (3) 交番電流電解法では従来のインコ法にない鮮やかな色調が出る。
- (4) ルミナカラーは耐食性に優れているので内装材のみならず外装材にも適する。

おわりに、ルミナカラーの実用化に多大の御協力をいただいた近畿薬品工業株式会社に深甚な謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 高村久雄: ステンレス, 1 (1987) No. 4, 33
- 2) インコ社: 特公昭 52-32621
- 3) インコ社: 特公昭 53-31817