

# カラーステンレスの液相着色法における新構造電極の開発

Development of new electrode structure in liquid phase coloring method of color stainless steel

いわき技術支援センター 機械・材料科 吉田正尚  
 応募企業 株式会社クリナップステンレス加工センター

カラーステンレスは、ステンレス基材を着色液と硬膜液の液相に順次浸漬して製造される。着色処理を行う際は着色管理のための電極で電圧測定を行っている。しかし、現在使用している電極は、有害な鉛を含有した鉛ガラスを使用していることや溶着加工技能を持つ外注先の熟練職人の不足により、電極の製作ができない状態にある。

そこで本研究では上記問題を解決し、カラーステンレス着色用の電極の必要要件の分析、材料の選定を行い従来型電極と同様に着色管理を行える新構造電極を試作開発した。

Key words: カラーステンレス、液相製造法、白金電極、鉛ガラス、電圧変化、電位計測

## 1. 緒言

現在、カラーステンレスは内装材や建材用途に普及している(図1-(a))。その製造方法は、ステンレス基材を着色液と硬膜液に順次浸漬して製造される。ステンレス着色処理を行う際の重要なデバイスとして着色管理用の電極を使用するが、破損した場合は交換が必要になる。

しかし、応募企業ではいろいろな問題を抱えており現在電極の製作ができない状態にある。この電極の白金線と白金溶接部は外界から保護するために、保護ガラスには溶着加工に必要な低融点の鉛ガラスが使用されている(図2-(b)の管部と溶着部)。鉛はRoHS指令の環境有害物質であり、鉛溶出による環境汚染のリスクがある。このため、鉛ガラス自体が調達困難になっている。更に、溶着加工には外注先(白金加工業)の熟練職人の技能も必要で、熟練職人の退職や職人が使用する加工機材の損耗等で現在と同一仕様の電極の製作ができない。

そこで本事業では、環境に配慮し鉛を使用しない材料及び熟練職人による加工が不要な構造を検討し、新構造電極を試作した。また、ステンレス材テストピース(SUS304 BA t0.5×50[mm]角)を小型着色処理プラント(図1-(b))で一定の電圧条件で着色処理を行い、従来型電極と新構造電極の性能比較を行った。

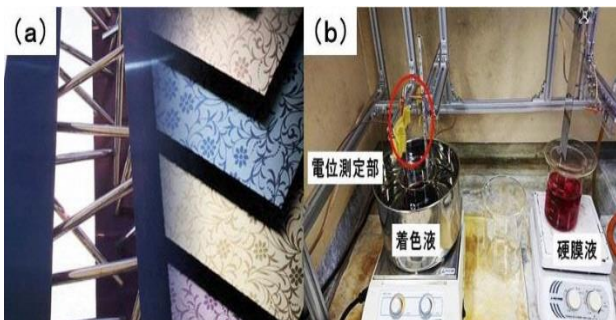


図1 カラーステンレス製品例(a)と小型処理プラント(b)

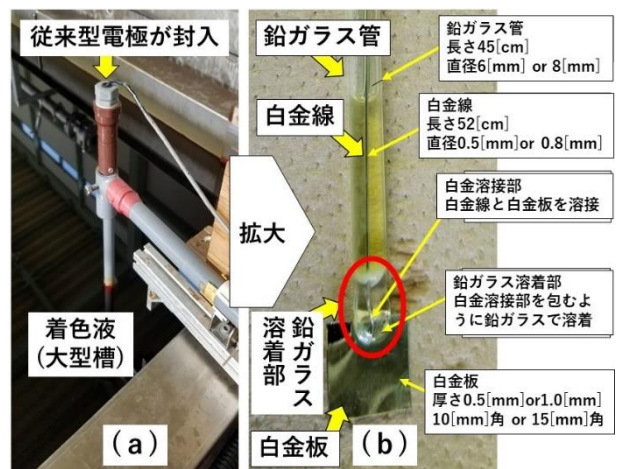


図2 従来型電極の設置現場(a)と仕様(b)

## 2. 新構造電極の仕様検討

### 2.1. 従来型電極の仕様の確認

従来型の電極は、白金線を溶接した白金板からなり、鉛ガラス管に白金線を通し、白金線と白金板の溶接部を鉛ガラスで包み込むように溶着した構造(図2-(b)の赤丸の箇所)である。

ここで使用されるガラスは、溶着加工を可能にするために低融点の鉛ガラスを使用しなければならない。

### 2.2. 新構造電極の仕様と試作

新構造電極の試作にあたっては、製造依頼した白金部材メーカーから指摘された以下の①～②を考慮した。

- ① 円筒状など多種形状の電極が生産されているが、カラーステンレス用電極としては、耐腐食性、電圧特性が未確認で推奨しない。
- ② 現在仕様のカラーステンレス用電極を、白金部材メーカーが製造する場合(a)～(c)の問題がある。
  - (a) 白金に溶着可能な鉛ガラスが、現在は入手困難である。

(b) 溶着に必要なバーナーなど専用の加工器具類が現在は、老朽化し使用不可能である。

(c) 溶着加工ができる熟練職人が退職していない。また、新構造電極の設計では、以下の③～⑥を考慮した。

- ③ 強酸性である着色液（三酸化クロム (CrO<sub>3</sub>) 及び硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) の混合水溶液) に 100[°C]で長期間浸漬しても変質しないこと。
- ④ 着色液中で従来型電極と同等に安定して、電極部を保持できる構造を持つこと。
- ⑤ 白金線と白金板を溶接する構造は従来型電極と同じ仕様とする。
- ⑥ 鉛ガラスは、環境に有害な元素の鉛 (Pb) を含有し調達が難しいため使用しない。

上記①～⑥の条件を満たす様々な材料を比較検討した結果、新構造電極は、従来型電極の鉛ガラス管の代替にはテフロンを用い、また白金板を固定していた鉛ガラス溶着部の代替にセラミックス（アルミナ 99.5[%]）製ねじで固定する設計（図3）として、新構造電極を試作した（図4）。

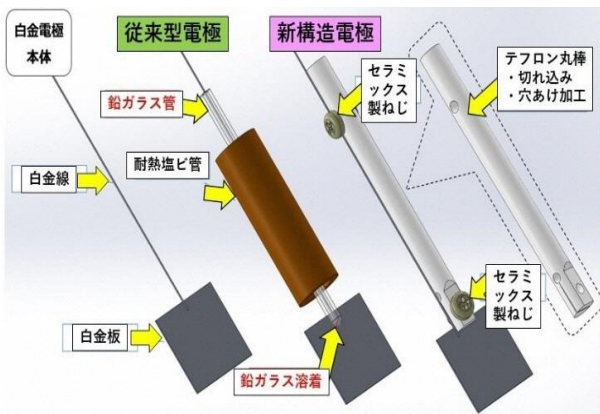


図3 従来型電極と新構造電極の構造図解

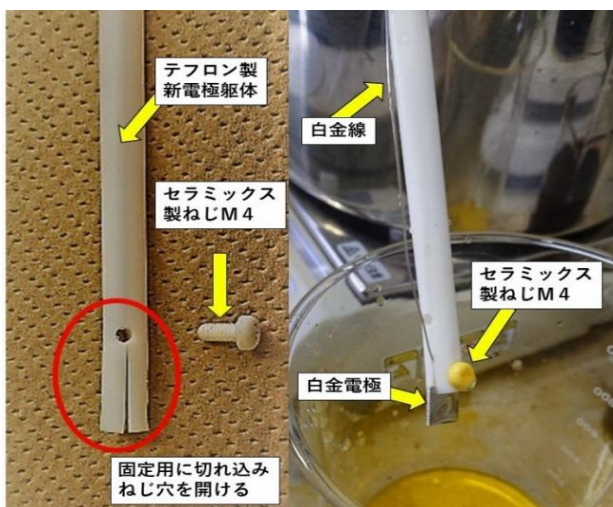


図4 試作した新構造電極

### 3. 新構造電極の評価

#### 3. 1. カラーステンレス着色処理時の電圧分析

ステンレスを着色液に浸漬することで色調が発現する。この浸漬時間の長短で色調が変化し、着色管理は白金電極とステンレス間に生じる電圧を目安とする。一般的には、着色処理で図5のように電圧が変化し、2つの変曲点（A点及びB点）が見られる。A点は、元々ステンレス表面に成膜していた不動態被膜が剥がれた時点とされ、B点は新たに不動態被膜が成膜していく端緒となる時点とされている。

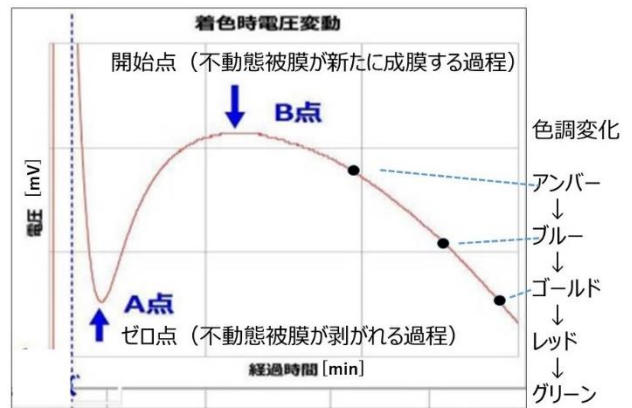


図5 着色処理時の電圧変化

#### 3. 2. 従来型電極と新構造電極との電位変化比較

前述の3. 1. で、従来型電極と新構造電極をそれぞれ使用して、カラーステンレスを製造（3回）した。この時の電圧を測定し、その波形の比較（図6）を行った。その結果、新構造電極は、従来型と同様に着色管理を行えることを確認した。新構造電極の優位点はノイズが少なく、変曲点（A点及びB点）でのバラツキが少ない特長（図6-(b)）があった。しかし、新構造電極は、電圧が約10[mV]高くなる現象（波形全体が上昇している）があり、実用上、不具合の原因になる可能性があるため、今後は上昇の原因を解明する必要がある。

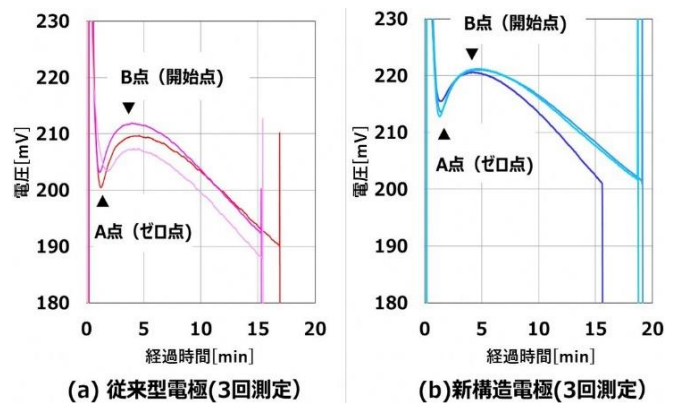


図6 従来型電極と新構造電極の電圧変化比較



### 3. 3. 電極板面積の影響

電極板面積の広狭の影響についても検討した。新構造電極の白金板を、15[mm]角(450[mm<sup>2</sup>])と10[mm]角(200[mm<sup>2</sup>])の両電極を前述の3.1.と同様に実験し、その電圧変化の比較(図7)を行った。その結果、15[mm]角電極の方が電圧波形のバラツキが少ないことが分かった(図7-(b))。しかし、A点とB点の電圧の差が小さいため、基材条件が異なる(表面が鏡面ではないへアライン模様や平板ではない立体形状)場合は、それら変曲点が分かりにくくなる懸念があることが分かった。

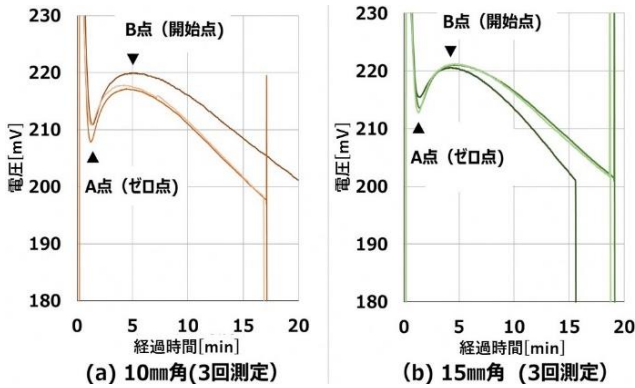


図7 電極板面積の電圧変化比較

### 3. 4. カラーステンレス表面の分析

新構造電極で製造した、カラーステンレス表面をエネルギー分散型蛍光X線分析(XRF-EDX)により分析した。定性分析(加速電圧50[kV]、照射直径2.5[mm]、真空雰囲気)を行い、試料はカラーステンレス着色時の電圧を変えた以下の4条件の試料について実施した。①SUS304(ブランク材)、②着色ステンレス(B点からの電圧降下2.0[mV])、③同(同11.4[mV])、④同(同19.5[mV])、の各試料を分析した。

その結果、表面にはステンレス由来の多量の鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、及び硫黄(S)が検出された(図8)。硫黄(S)の強度[cps]はカラーステンレス着色時の電圧[mV]と相関があった(図9)。

新構造電極と従来型電極で着色した板は、硫黄(S)の強度[cps]はほぼ同じであったことから、電極構造が異なっても同じ着色皮膜が成膜されたと判断した。

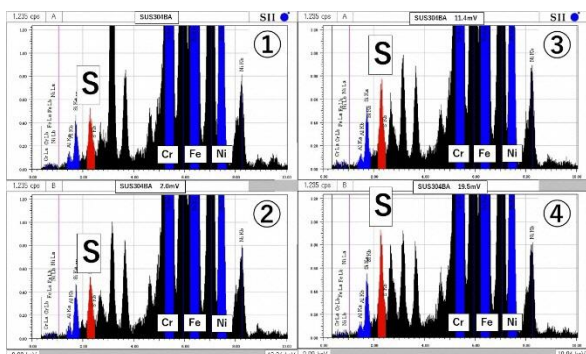
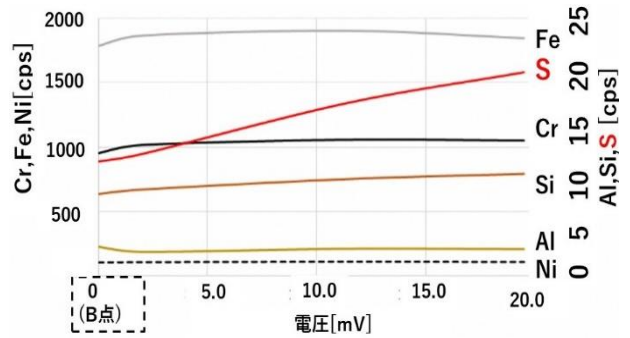


図8 カラーステンレス表面の定性分析

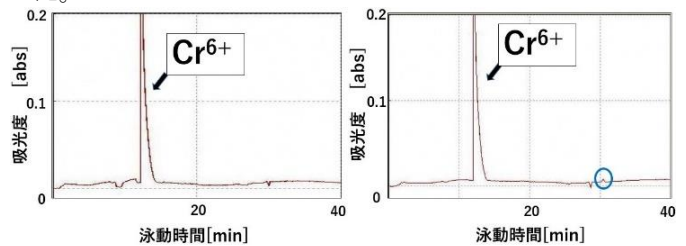


着色膜が薄い ⇔ 着色膜が厚い

図9 着色処理電圧と検出元素の強度の相関関係

### 3. 5. 着色液の成分分析

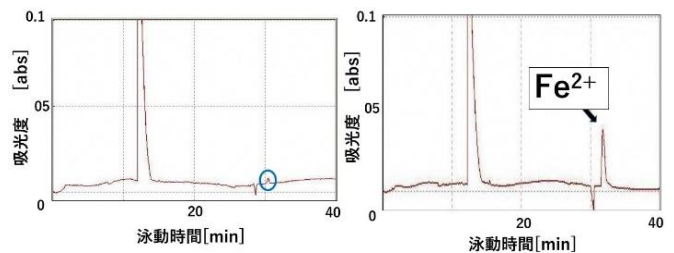
今後の電極交換による着色液の成分変化への影響を管理するため、キャピラリー電気泳動装置による液分析を検討した。具体的には、着色処理前の新液と複数回製造使用した着色液(処理液400[mL]に対し、800[cm<sup>2</sup>]の面積の着色処理を、電極板面積が10[mm]角と15[mm]角の電極を交互に16回使用した液)の比較を行った(図10)。着色液の構成物質である酸化クロム由来の六価クロム(Cr<sup>6+</sup>)が検出されたが、三価クロム(Cr<sup>3+</sup>)の検出は無く、着色処理においては六価クロムが三価クロムに還元されることはないことを確認した。



(a) 着色液(新液) (b) 着色液(16回製造後)

図10 陽イオンのフェログラム

また、着色を繰り返した後の処理液では、泳動時間32分の箇所小さなピーク(図10-(b)の青丸の箇所)が見られたが、これは硫酸第一鉄(FeSO<sub>4</sub>)を微量添加するとピークが成長することから二価の鉄(Fe<sup>2+</sup>)であり、ステンレス基材から微量溶出しているものと思われる(図11-(b))。



(a) 着色液(16回製造後) (b) 着色液(硫酸第一鉄添加)

図11 硫酸第一鉄を添加したフェログラム

一方、陰イオン側では、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) のみが検出された (図 1 2)。着色を繰り返した処理液は、硫酸イオンの強度が低くなった (図 1 2-(b))。これは、 $\text{SO}_4^{2-}$  は着色皮膜が成膜される過程で膜成分として  $\text{SO}_4^{2-}$  が消費された可能性と、着色処理終了後に洗浄排水として流出した可能性が考えられる。

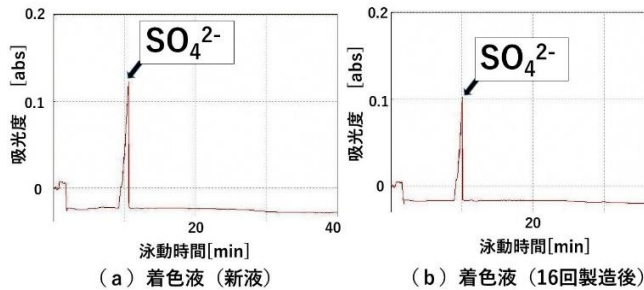


図 1 2 陰イオンのフェログラム

#### 4. 結言

本研究では、カラーステンレス着色過程で使用する電極について、新構造の検討、試作、新構造電極による着色処理を行い、以下の知見が得られた。

- (1) 熟練職人の技能を必要としない構造を採用し、環境有害物質も含有しない材料からなる新構造電極を試作した。
- (2) 新構造電極は、カラーステンレス着色処理で従来型電極と同様に電圧変化を得ることができ、小型着色処理プラントで着色管理に使用できることを確認した。
- (3) 電極板は、面積が狭い 10[mm]角よりも 15[mm]角のほうが、電圧波形の変曲点 A 点と B 点のバラツキが小さいことを確認した。
- (4) 新構造電極は、従来型電極より検出される電圧が全体的に 10[mV]程度高くなる点、また変曲点 A 点と B 点間の電圧差が小さくなる傾向があった。

今後は、新構造電極で確認した電圧変化の波形全体の上昇、及び変曲点のバラツキの差について原因を究明し、カラーステンレス製造に及ぼす影響を検討する。また、新構造電極の耐久性についても追加検証を行う予定である。