

## 鉄の黒染研究

(第1報)

薬品処理法

小山亮清

Studies on the Ferroso ferric Oxide Film

Part I. The Bath Process

RYOSEI KOYAMA

## 緒言

鉄釜の様に表面を磨いて鉄の金属光沢を見せている食器類を除いて一般鉄製品は防錆の目的で他金属で被覆したり或は塗料鉱油を塗って防錆着色するものが多い。兵器の場合は敵に目立たぬ為暗黒色の酸化鉄膜を形成させている。什器等でも地味な落付きを見せる様、燻し鉄として酸化鉄膜を被膜するものがある。鉄の酸化物は $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ であるが防錆では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の膜でなければならないが色調上 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が好ましい。酸化膜は厚さで色調が変る。 $520\text{\AA}$ で赤黄色が $580\text{\AA}$ になると赤褐色になり、 $630\text{\AA}$ 紺色、 $680\text{\AA}$ 紫色から $720\text{\AA}$ で青色と濃くなり更にこれ以上膜が厚くなつて黒褐色になる。従って生成させる酸化膜の厚さを加減して望む色調に止める事が黒染技術である。一般に黒染と称する酸化膜を形成さす事は多くの人々<sup>2,3,5,6)</sup>によって研究されて居る。処理法としては気相酸化法、電解法、及び薬品処理法等色々の方法があるが此の中で比較的低温で作業出来る薬品処理法から検討する事にした。内でも昔から実施されている硝酸塩法と塩素酸塩法を基本とした。従来我国では軍用の兵器に利用されて居った関係で軍の特許が非公開の秘密特許であった関係上終戦後公開されたが飽く迄も秘密保持上文面通りの処理では実施出来ないものがある。軍は実際の処

理法を特に隠して居ったものと思はれるが我国では黒染法が一番利用されて居った関係上作業の実態から確める事とした。

## 1. アルカリの濃度

濃厚アルカリ液に酸化剤を溶かし加熱した溶液として清浄した鉄製品を投入して酸化膜を形成させるのであるが第一に此の濃厚アルカリから明確にする必要がある。添加する酸化剤を予め定めて置いてアルカリの濃度を色々変へて黒染効果が如何に変わるかを実験した此の結果は実験第1に示す通りである。使用した苛性曹達の濃度が低い間は黒染は出来ない。即ち酸化膜が生成されない。濃度30%で長時間加熱して僅かに酸化の傾向が見られるが黒染として確実に濃度40%からである。然し40%では加熱に長い時間を要するから実際作業として短い時間で黒染を完了させるには50%の濃い苛性曹達液が適当である。

此の実験第1で従来の文献のアルカリ濃度約45%以上と云う点を明にする事が出来た。

アルカリとして加里と曹達の効果の差違を比較する為めに苛性曹達50%液の代りに苛性曹達に苛性曹里を加へ、アルカリ液として50%となる様に次第に苛性加里の混合量を増加させた。此の添加率の増加に伴って黒染効果は次第に劣下する。即ち苛性加里は黒染効果を阻害する事が実験第2で此れが明になった。特に苛性加里

のみの50%液を使用した実験第3は黒染効果は全然認められなかった。従って黒染法のアルカリは苛性曹達の濃厚液でなければならない。

市販の固形工業用苛性曹達は不純物  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の少量及微量の  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含んだ材料で実験第4の様に化学用苛性曹達と比較したが黒染能力も其他左程の差異は認められなかった。特に黒染力劣下点では化学用と差異が得られない程此等夾雑物の市販品に含まれる程度では差支へなく実際工業用操作には工業用苛性曹達で十分である。次に一般に多量工業用に使用されて居る液体苛性曹達でも固体の場合と同一の結果が出た事は実験第4の通りである。

## 2. 酸化剤

酸化剤は多種であるが極く一般的に使用されている硝酸塩或は塩素酸塩に亜硝酸塩を添加した酸化剤で黒染効果を試験した。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ は酸化と還元とが同一に行われたものと見做される様に鉄が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に酸化され同時に一部が $\text{FeO}$ に還元される此の双方の反応が同時に行われるために亜硝酸塩が共存する事が必要である。此の亜硝酸塩の混合量に就ての基礎研究もない。慣例的に酸化剤の3倍量を混和しているので此の3倍量は何を根拠としているかを確認する為に実験したが特に3倍量と云う必要はない。亜硝酸塩に就ては酸化剤の作業又範囲が明確にした上で改めて究明する事とした。従って酸化剤の硝酸塩を検討する為め苛性曹達50%液中に酸化剤及亜硝酸塩を夫々0.15%加へて試験鉄片(50mm×50mm×2mm)の硫酸液中で清浄したものを140℃浴槽中で10分間煮熟して黒染させ溶液の黒染効果は何枚目即何分で低下するかを実験した。酸化剤の種類によって黒染力に差異の生ずるのは当然である。実験第5は加里塩の塩素酸加里、硝酸加里が相当する曹達塩よりも持続性が優る。更に組合せの亜硝酸塩は加里塩と曹達塩を比較して見たが実験第6で見る様に左程の差異は認められない。

黒染溶液は繰返し使用中に黒染能力が低下して来る。此の原因として考えられる事は酸化剤の酸化力が低下する事が先づ第一に問題になる。

此の酸化剤の硝酸塩や塩素酸塩の疲労状態を見る為めに実験第5(a)で予備実験的に試験鉄片を入れないで空加熱して酸化力が低下するか、即ち自己酸化或は空気酸素とで酸化力が消失して黒染能力が弱まるかを確認する為に行ったが此の実験結果では単に加熱して居るだけでは酸化剤は自己酸化や共存する亜硝酸塩と作用して酸化能力が劣下する様な事のない事が認められた。此の実験第5(a)で黒染能力の低下を試験した溶液鉄片を黒染を繰返す間に黒染能力が低下して色調が淡くなって来る。此の能力低下の時に酸化剤のみ追加すると再び黒染力は回復する事から酸化剤の消耗も此の原因の一つである事が判る。然し此の追加した酸化剤量が当初と同量であっても当初の酸化剤が発揮した黒染力程の補給にならないで黒染力は再び低下する。

補給した酸化剤が完全に黒染能力を回復しない原因は亜硝酸塩が或は母液のアルカリ濃度の低下の何れかに原因するものと推定される。実験第5(b)は此の黒染能力の低下した液に亜硝酸塩と他には苛性曹達を添加した。此の結果は亜硝酸塩添加しても黒染力は回復しなかったのに拘らず苛性曹達を添加した液槽は再び黒染力が回復した。黒染能力低下は酸化剤の消耗とアルカリの消耗とに原因する事が明となった。此の原因の経過は特にアルカリの消耗される事に就ては鉄との間で鉄塩となる為めのアルカリ消費も考えられる。従って此のアルカリ消費の問題は後日の研究に待つ事とした。

## 3. 他金属の影響

溶液中に鉄以外の金属塩が存在する時は黒染効果に当然影響するものと思わろるが従来の文献でMn, Bi, Sn塩を添加すると黒染が極めて良好であると特許に見受けられるので二三の金属について溶液に添加して見たが報文は見られる様な効果は顕著でない。然し此等金属塩を添加すると着色即ち色調が違って来る。Znは白味、Bi赤紫色、Sb緑藍色、Snは美しい青藍色Mnは黒味が深くなる。即此等金属塩で酸化過程に影響が出た結果酸化膜の生成に遅速が現われて従って酸化膜の厚さの差異を此の様な色調が現われたものと判断される。他金属塩の添加されな

い酸化剤溶液では酸化力が速かで暗黒色の黒染に迄進行するのであるか他金属塩が介在する時は此の酸化速度が阻まれて膜が厚く黒色にならないで美しい色調に留める事になる。色調から判断するとSb, Snは比較的色彩も濃い故に酸化速度は左程阻まれない。反つてMnは黒暗色が増す事から酸化を促進する様にも考えられる。之に較べてBi, Znは酸化速度が遅くなって膜が厚くならない為めか鮮かな色調が現われる。又Feは $\text{NaFeO}_2$ として添加すると艶消状の被膜となる。文献では防蝕性が良好と記載されて居るので試験を繰返したが防錆, 防蝕性が特に優れて居るとは認められない。従つて此等他金属塩は色調の点で美術工芸品の製作溶液としては有効であるが、日用品, 兵器, 一般什器等工業的生産には黒染能力が特に増進もせず又酸化膜生成が遅れ作業時間によって色調が変り易い為めに製品の均一性を欠き不同が免れないので工業生産用には不適當で少量の美術工芸品製造用に使用されるに意義がある。

#### 4. 防 錆

黒染は其の着色が目的であるが又防錆効果も大切な目標である。従つて特許の中で防錆を主目標としたものも少くない。然し薬品処理法では濃厚アルカリ液を母体とする溶液である関係上金属面での液の流動の鈍さからピンホールの生じ易い事になる。即此のピンホールが発錆の原因となるので此のピンホールの発生を避けねば防錆の完全は期し難い。多くの場合黒染作業

後鉱油等の油浴を行つてピンホールに残留するアルカリ液を取除き同時に黒染不全部に侵潤して防錆効果を助けている。又ピンホール発生時の条件で膜が素地から浮上つて5%食塩水法の発錆試験で剥離して防錆としての黒染に不適當の場合もある。此の問題は他の酸化法の場合でも共通の重要点であつて防錆法は本実験と並行実施中である。

#### 5. 結 論

薬品処理法で現在迄不明瞭の諸点の究明を行つた結果は次の通りである。

1. 溶液アルカリは40%以上を必要とし工業的には50%が適當と思われる。苛性加里は黒染効果を阻害するので苛性曹達に限る。一般工業用苛性曹達は液体, 固形共に含まれる程度の不純物では黒染には影響しない。

2. 酸化剤の硝酸塩と塩素酸塩では加里塩の方が曹達塩よりも黒染能力が多少優る。

添加する亜硝酸塩は加里及曹達塩の優劣は認められない。又酸化剤に対して約3倍量を使用する現行の操作方式には根拠が無い。亜硝酸塩の量的関係は後報に譲る。

3. 黒染溶液の能力低下は酸化剤の作用能力以外にアルカリ消耗も原因の一つである。鉄と酸化剤及アルカリ関係は精査を継続中である。

4. 他金属Mn, Zn, Bi, Sn, Sb等の添加は黒染の色調を左右するが黒染能力には影響が少く又防錆効果には殆んど増進しない。

#### 文 献

- 1) ASKENASY, P. (Einführung in die Technische Elektrochemie, Brannochweig 1916, Bd, 2, S, 249).
- 2) BRAUEV, "Präp Anorg, Chemie" 1, 119.
- 3) HILPERT S., FUCHS. O., (Z. Anorg, Chemie, 125, 322, 337(1927).

- 5) VAWBEL W., [Chem, Ztg, 37,(1913)
- 6) WEINCHENK E., Z, Kryst, 17, 493(1893)
- 7) 特許 128,570 (昭和13年).  
162,231 (昭和17年).

実験の部

実験 第1 アルカリ液濃度

苛性曹達の濃度20-50%の濃厚液に酸化剤としてNaNO<sub>3</sub> 2%, NaNO<sub>2</sub> 2%, を溶解し140°Cで10分間試験鉄片を浸漬加熱して黒染に酸化されたか否かを引上げて検査する。引上げ操作で試験鉄片其他引上棒等に附着した溶液は洗滌して浴槽に戻し次に洗滌水で増量した分の水分を蒸発さす為め静かに加熱して蒸発させ当初の容量に戻った時再び試験鉄片を浸漬させ 140°Cに加熱す10分後に試験鉄片を引上げ爾後は同一操作を繰返す。

本実験に使用した鉄片は構造用中板 2 mm板で車輛用鉄板を50mm×50mm× 2 mmの試験片として切断した。アルカリ及硫酸洗で附着した銹油及銹を除去したものを水洗乾燥させた後研磨紙によって光沢のある試験片とした。

加熱時間 (浸漬時間)

苛性曹達濃度	10分目	20分目	30分目	40分目	50分目
1. 20.01%	×	×	×	×	×
2. 29.99%	×	×	×	×	a
3. 40.00%	b	b'			
4. 50.01%	c				

×：変色認められない。

a：僅かに酸化によると思われる変色が認められた。

b：酸化変色が顕著でb'で黒染完了する。

c：黒染完全

実験 第2 苛性加里と苛性曹達の関係

苛性加里と苛性曹達が黒染に対する効果の差を知る為め両者の混合比を変へたアルカリ液50%を母液として酸化剤NaNO<sub>3</sub> 0.2%NaNO<sub>2</sub> 0.2%浴温 140°C実験第1の要領で行って10分毎に試験鉄片は取り出し次には新な試験鉄片を浸漬して何分目即ち何枚目で黒染力が劣下するかを試験した。

混合アルカリ液 浸漬延時間

苛性曹達	苛性曹達%	10分目	20分目	30分目	40分目	50分目
40.0	10.0	黒染	黒染	黒染	黒染力低下	
30.0	19.9	黒染	黒染	黒染度劣下	—	—
20.1	30.0	黒染度劣下		—	—	—

実験 第3 苛性加里液

苛性加里液に酸化剤としてNaNO<sub>3</sub> 0.2%NaNO<sub>2</sub> 0.2%を添加し140°C浸漬加熱し10分毎に取出し黒染状態を検べ更に次の10分間加熱を繰返し黒染傾向を示す迄の時間を計った。

浸漬時間

苛性加里液	10分後	30分後	40分後	60分後
50.0%	×	×	×	a
40.1%	×	×	×	b
29.9%	×	×	×	×

×：全然変化なし

a：多少酸化によるか着色気味なるも金属光沢失わず。

b：表面の輝く金属光沢あり酸化せず。

50%濃厚液でも黒染用には不適當。

実験 第4 市販苛性曹達(工業用)

a. 工業用固形苛性曹達(熔融詰ドラム缶入)  
不純物 少量 NaCl, NaCO<sub>3</sub>  
微量 CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

酸化剤 KNO<sub>3</sub> 0.2%, NaNO<sub>2</sub> 0.2%添加  
140°C各試験鉄片10分間宛浸漬し黒染状態を検べ黒染力劣下迄の時間によって化学用苛性曹達との効力を比較した。

浸漬時間

苛性曹達種類	10分目	20分目	30分目	40分目	50分目	60分目
固形苛性曹達	黒染	黒染	黒染	黒染	黒染	黒染劣下
液体苛性曹達	"	"	"	"	"	"
化学用苛性曹達	"	"	"	"	"	"

b. 工業用液体苛性曹達

（上項 a の実験で使用した液体苛性曹達）

不純物 少量 NaCl

微量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

実験の要領は実験の第1に準じた

実験 第5 酸化剤の減力試験

使用する酸化剤の能力の比較の為苛性曹達50%液に亜硝酸塩は $\text{NaNO}_2$  0.15%を溶解し各酸化剤も0.15%を使用した。溶液 100cc.中に試験鉄片を浸漬して 140°Cで10分間宛黒染を行って酸化剤溶液の黒染力が劣下し初める迄の黒染時間によって各酸化剤の能力を判定した。

又溶液が試験鉄片を浸漬せずとも空加熱によって自己酸化又は空気酸化等の影響の有無を検べたが自然消耗等の事実は認められなかった。

(a) 空加熱による黒染力低下比較試験

黒染加熱時間

実番 験号	酸化剤 0.15%	亜硝酸塩 0.15%	10分	20分	30分	40分	50分	60分	70分	80分	90分
1	$\text{KNO}_3$	$\text{NaNO}_2$	B	B	O	O	O	O	O	D	-
2	$\text{KNO}_3$	$\text{NaNO}_2$	O	O	O	O	O	D	-	-	-
3	$\text{NaNO}_3$	$\text{NaNO}_2$	B	B	O	O	O	O	D	-	-
4	$\text{NaNO}_3$	$\text{NaNO}_2$	O	O	O	O	D	-	-	-	-
5	$\text{KClO}_3$	$\text{NaNO}_2$	B	B	O	O	O	O	O	O	D
6	$\text{KClO}_3$	$\text{NaNO}_2$	O	O	O	O	O	O	D	-	-
7	$\text{NaClO}_3$	$\text{NaNO}_2$	B	B	O	O	O	O	O	D	-
8	$\text{NaClO}_3$	$\text{NaNO}_2$	O	O	O	O	O	D	-	-	-

O：黒染力あり

D：黒染力劣下

B：試験鉄片浸漬せず溶液のみ加熱

本試験では空加熱によって黒染効果に現われる程の著しい劣下は認められなかったが当然一部では僅かながら消耗するものと考えられ特に黒染操作繰返し作業中鉄片に附着した鉄破片、鉄粉等は当然実際操作に於ては劣下を助成させる。酸化剤で塩素酸塩は硝酸塩よりも黒染酸化力が優る様思われるが黒染は色調によって製品の優劣も加味される故に単に黒染力では硝酸塩に多少優る。又硝酸塩、塩素酸塩は夫々加里が曹達塩よりも多少優って居る。

(b) 黒染力低下溶液の再生実験

(a)の実験で黒染力が低下した溶液では酸化剤か亜硝酸塩の消耗が原因と考えられる故に此の黒染力の低下した時の溶液を(a)から選ぶと8種の夫々Dの点の溶液が之に相当する。従って此等D液に同種の酸化剤と亜硝酸塩は $\text{NaNO}_2$ を0.15%宛追加して実験した結果は

実験 番号	黒劣 下 染点	全 然 黒 染 消 失	再 生 実 験 時 刻	$\text{NaNO}_2$ 0.15%添加	酸化剤 0.15%添加	苛性曹達 5%添加
1	80分目	90分目	100分目	×	L	O
2	60分目	80分目	80分目	×	H	O
3	70分目	80分目	80分目	×	L	O
4	50分目	60分目	60分目	×	H	O
5	90分目	110分目	110分目	×	L	O
6	70分目	90分目	90分目	×	H	O
7	80分目	90分目	90分目	×	L	O
8	60分目	70分目	70分目	×	H	O

×：全然効果なし

L：多少再生効果がある

H：殆んど効果ない

O：黒染力回復

亜硝酸塩は全く無効果、酸化剤も回復迄の効果は少い。苛性曹達が再生に役立つ事から黒染操作中に苛性曹達が著しく消耗されて来る事が判る。

実験 第6 酸化剤と亜硝酸塩の加里

曹達塩の組合せによる黒染効果への影響。酸化剤の硝酸塩  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  塩素酸塩  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$  に対して亜硝酸塩の  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  を如何様に組合せて良好な黒染効果が収められるかに就て実験した溶液の条件等は実験第5の要領と全く同一で苛性曹達50%酸化剤、亜硝酸塩各0.15% 100cc.溶液中で 140°Cに各試験鉄片を10分宛加熱して黒染力を黒染の出来上り枚数によって判定した。

	酸化剤 0.15%	亜硝酸塩 0.15%	黒染鉄片。枚数					
			1	2	3	4	5	6
1	KNO <sub>3</sub>	KNO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	D
2	KNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	D
3	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>2</sub>	0	0	0	0	D	—
4	NaNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	0	0	0	0	D	—
5	KClO <sub>3</sub>	KNO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	D
6	KClO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	D
7	NaClO <sub>3</sub>	KNO <sub>2</sub>	0	0	0	0	D	—
8	NaClO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	0	0	0	0	D	—