

ニッケル拡散浸透処理によるステンレス鋼の表面改質

熊 沢 増 治*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 8 (1989), pp. 780-784

Improvement of Surface Characteristics of Stainless Steels
by Diffusion Heat Treatment with Nickel

Masuji Kumazawa*

The formation of surface alloy layers through the diffusion annealing of nickel-plated stainless steels was performed. The diffusion annealing was applied in a temperature range from 1173 to 1373 K for 180-600 s in Ar atmosphere to nickel-plated SUS430 and 304 stainless steels. The thickness of the alloy layer, diffusion velocities and distribution of Ni and Cr in the surface layer were estimated from EPMA line analysis. Corrosion tests of the surface alloyed stainless steels were carried out by immersion in 10% H₂SO₄ solution at 323 K for max. 28.8 ks, exposure to a gas mixture of air containing 20 ppm SO₂ at 308 K for 28.8 ks, and cyclic dip in 5% NaCl at 323 K for 1.8 ks and dry in air at 343 K for 1.8 ks.

The results obtained are as follows: (1) The surface alloy layer is rapidly formed by annealing for 300 s above 1173 K, and no nickel layer remains after annealing at 1273 K for 300 s. (2) The thicker the nickel plating and the higher the annealing temperature, the higher is the diffusion velocity. (3) After annealing treatment of the nickel-plated SUS430 and 304, the surface alloy layers are composed of 20 mass% Ni and 13 mass% Cr, and 35 mass% Ni and 15 mass% Cr, respectively. (4) The surface alloyed SUS430 and 304 stainless steels possess higher corrosion resistance than the unalloyed counterparts.

(Received February 13, 1989)

Keywords: nickel plated SUS430 and 304, stainless steels, diffusion annealing, surface alloyed layer, diffusion temperature, diffusion velocity, high corrosion resistance

I. 緒 言

鋼板の腐食の発生と進行は置かれた周囲の環境によって異なるが、そのときの表面状態に左右される。従って、防食のために表面処理を実施することの意義は大きい。古くからほうろう、溶射、塗装等の被覆形成技術⁽¹⁾があるが、最近ではレーザー照射⁽²⁾等による表面改質が検討されている。めっき法も表面被覆法の一つであり、基礎的研究、技術開発が急速に進み、各種めっき製品が生産されるに至った。浴組成の選定により各種合金めっきも可能であり、その製品の外観が美麗で且また耐食性も優れている。例えば防錆を目的とした亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板⁽³⁾の実用性能は高く評価されている。しかし、最近、特殊環境で使用する場合の耐久性等の要求があり、従来のめっき法⁽⁴⁾⁽⁵⁾ではその要求を満足できない場合もある。この改善の一方法としてめっき鋼板に熱拡散処理⁽⁶⁾を施し、めっき金属と素地金属との境界に拡散合金層を形成し、その性質を利用することが考えられる。

以上の表面処理法は主に普通鋼板を対象に取り扱われており、ステンレス鋼への適用例は少ない。それはステン

レス鋼は、表面に形成されるアモルファスの不動態皮膜⁽⁷⁾⁽⁸⁾が耐食性に重要な役割を果すように作られているからである。しかし、苛酷な環境では時間の経過に伴い表面特性が変化し、ステンレス鋼特有の光沢が失われ、同時に孔食や全面腐食が進むことがあるので、より優れた耐食皮膜の開発が望まれる。本研究ではこの欠点を補うため、Niめっきステンレス鋼板を熱拡散処理し、鋼板表面にNi濃度の高い拡散合金層の形成を進めることにより、その耐食性を改善することを試みた。

II. 実験方法

Table 1 は本実験で試料の素材として使用した SUS 304 および430ステンレス鋼板の化学分析の結果を示す。厚さ

Table 1 Chemical composition of SUS430 and 304 stainless steels (mass%).

Elements	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS430	0.03	0.50	1.78	0.04	0.03	—	17.8
SUS304	0.02	0.70	2.20	0.04	0.03	7.75	18.3

*日本大学生産工学部工業化学科(College of Industrial Technology, Nihon University, Narashino)

0.4 mm, 幅30 mm, 長さ200 mmの大きさの試験片に対し, 脱脂と酸洗後, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (250 g/L) + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50 g/L) + ホウ酸 (30 g/L) の323 Kの溶液中, $100 \sim 500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の電流密度で, それぞれ1, 3および5 μm の厚さのNiめっきを施した. これらの試料に対して, 出力5 kWの箱型抵抗加熱炉によりAr雰囲気中1173, 1273および1373 Kで180, 300, および600 sの拡散焼鈍を実施した. この処理により形成される表面層の合金組成については, S-2100型日立走査電子顕微鏡に付属したエネルギー分散型EPMAを用い, 試料断面の線分析を行い, Ni, Cr, Feの分布状態を測定した. Fig. 1は拡散焼鈍による表面合金層の形成に伴うピーク値の変化を示す. 図中の(a) (b)はピーク幅, (b) (c)は合金層, (a) (c)はNi層に対応する. 合金成分量は標準試料のピーク値と比較することにより決定した. 測定に先立って, 誤差の原因になる研磨後の試料端部のダレ, 付着物は弱酸洗により除去した.

一方, 表面合金化処理した試料に対して, (1)323 Kの5%および10% H_2SO_4 溶液中で最高28.8 ksの浸漬試験による重量減, (2)分圧20 ppm, 温度308 Kにおける最高28.8 ksの SO_2 試験による発錆率の測定, (3)323 Kの5% NaCl 溶液中で1.8 ksの浸漬と343 Kの空气中で1.8 ksの乾燥を繰り返すDip and Dry試験(500 cycles)による発錆率の測定を実施し標準のものと耐食性について比較した.

III. 実験結果と考察

1. 拡散合金層の形成

Fig. 1にNiめっきSUS 430ステンレス鋼に拡散焼鈍を

実施したとき, 形成される表面合金層の元素分布のEPMA線分析結果をSEM写真と共に示す. 図中にFe, Niのback ground, ピーク高さ(h), 幅(ab), 合金層の厚さ(bc), Ni層の厚さ(ac)の関係を示す. Fig. 1(a)は厚さ5 μm のNiめっき鋼板に1173 K, 180 sの拡散焼鈍を実施した結果を示しており, 図に示すように表面に合金層の形成領域と同時に残留Ni層が認められる. Fig. 1(b)は1373 K, 180 sの焼鈍の結果を示している. このときピーク高さ(h)の減少に対し, ピーク幅(ab)と合金層(bc)の厚さは増加し両者の値が一致するのが見られる. 従ってこの場合は, 残留Ni層は認められず完全に合金化が進んでいる状態にある. 以上に代表例を示したが, SUS 304鋼に対しても同一の傾向が認められた.

Fig. 2は拡散焼鈍温度とそれに伴って変化するピーク幅(ab), 合金層の厚さ(bc), Ni層の厚さ(ac)の関係を示す. これは厚さ5 μm のNiめっきSUS 430および304鋼板に対し, それぞれ温度1173, 1273および1373 Kで300 sの拡散焼鈍を実施した結果である. 図に示すように, ピーク幅(ab)は温度と共に1173 K以上から急に増加を示し, 1373 KにおいてSUS 430に対して約10.2 μm , 304に対して8.8 μm の値が得られた. 全般にSUS 430の値が304に対するより高く現れる. 一方, 合金層の幅(bc)は1173 K以上から拡散温度と共に急に増加し, 1273 Kでピーク幅(ab)と一致し, SUS 430に対して7.5 μm , 304に対しては6.7 μm の値を示す. これ以上の温度においてピーク幅と一致しながら, さらに合金層の幅(bc)は増加する. これと反対にNi層の厚さ(ac)は1173 K以上から急に減少し, 1273 Kで消失する. 従って300 sの熱処理の場合, 1273

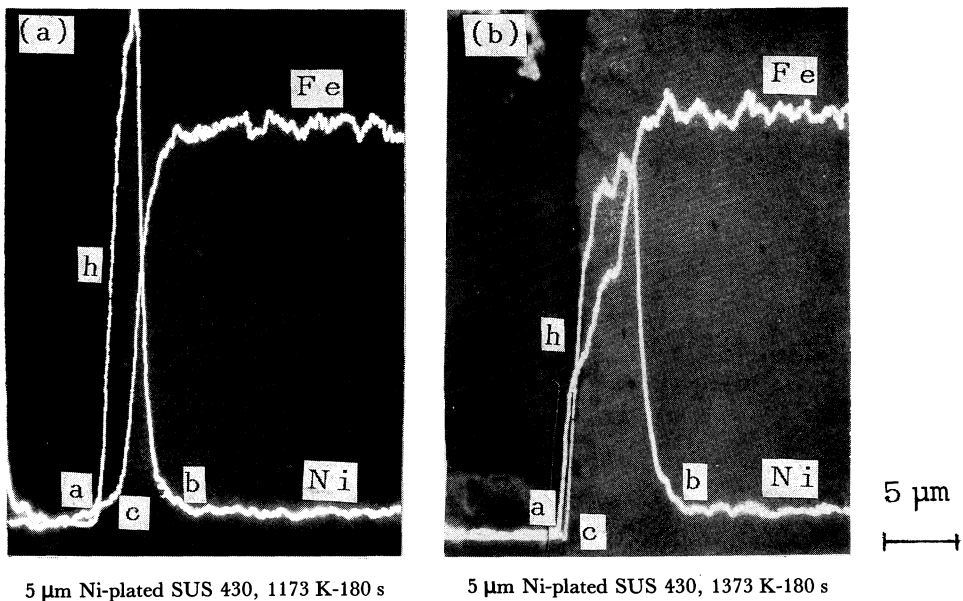


Fig. 1 Cross sections and EPMA line profiles of SUS430 stainless steel surface alloyed with nickel

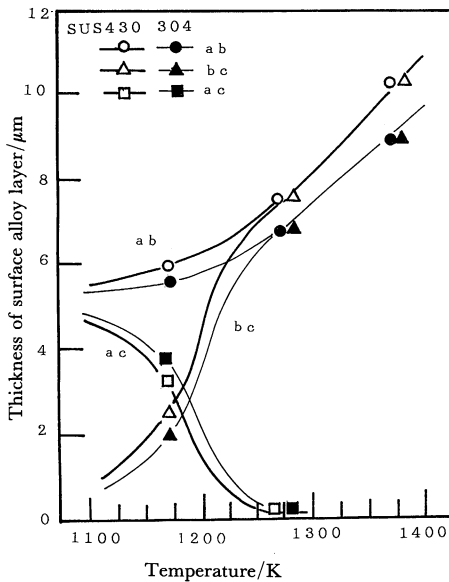


Fig. 2 Change in thickness of the surface alloy layer formed by annealing of 5 μm thick nickel plated stainless steels for 300 s at different temperature.

K 以上で表面の Ni 層がすべて合金化することが分かる。図に示すように、拡散焼鈍に伴うピーク幅、合金層の値の変化は両鋼種共に同一の傾向を示すが、全体として SUS 304 の値は 430 に比較して低く鋼種による差が現れる。これは、表面と地における拡散物質の濃度勾配の差に関係しているものと考えられる。この拡散焼鈍は、固相金属間の拡散であるため、拡散合金層中の拡散金属濃度および拡散層の厚さは、めっき厚さと熱処理条件を選ぶことにより任意に制御できる。また多相合金層あるいは任意の組成の合金層を得ることも出来る。既に鉄鋼に Cr めっきし、これを熱処理して鋼材表面をステンレス化⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾する試みが行われており、また Cr めっきと Ni めっきを施し拡散焼鈍することにより、18-8 ステンレス鋼と同じ組成の表面皮膜⁽¹¹⁾を得ることが検討されている。

Fig. 3 は、表面合金層の形成に対する拡散速度と焼鈍温度の関係を示す⁽¹²⁾。これは厚さ 1, 3 および 5 μm の Ni めっきを施した SUS 430 および 304 鋼に対して、1173, 1273 および 1373 K で 300 s の拡散焼鈍を実施した結果である。Ni は表面から地へ、また地の成分が地から Ni 層へ相互拡散することにより合金層が形成される。ここでは、形成される合金層の厚さの時間的変化を拡散速度とした。図に示すように、1173 K 以下の温度において Ni めっき量、鋼種による拡散速度の差は少なく、0.3~0.8 $\mu\text{m s}^{-1}$ の範囲の低い値を示す。この温度以上から拡散速度は上昇し、Ni めっき量の多いものほど高く、また全般に SUS 304 より 430 が高い値を示し、鋼種による差異が認められる。そして、厚さ 1~5 μm 厚さのめっきを施し、1373 K で熱処理した場合、拡散速度は SUS 430 で 2.0~3.4 $\mu\text{m s}^{-1}$ 、

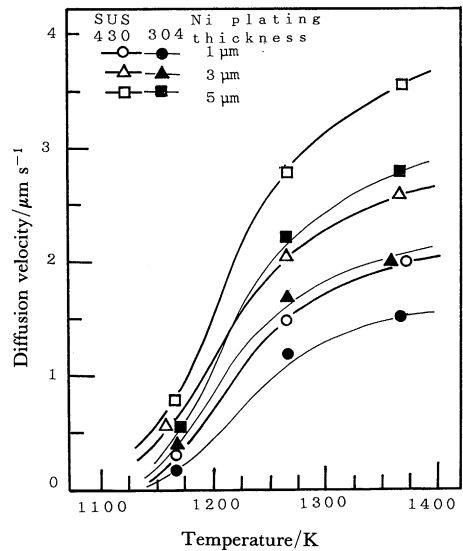


Fig. 3 Effects of thickness of nickel plating and diffusion temperature on the diffusion velocity for the formation of surface alloy layer.

SUS 304 で 1.5~2.8 $\mu\text{m s}^{-1}$ の値である。このように、1173 K 以上の温度から拡散速度が急激に増加するのは、Fig. 2 に示す合金層の形成に対応していると考えられる。

以上の結果は Ni めっき量の増加、焼鈍温度の上昇と共に拡散速度が増加することを示す。焼鈍温度の影響は 1173~1273 K で最も顕著であり、さらに温度の上昇により拡散速度が増加することが分かる。特に同じ焼鈍温度、時間であってもめっき量の多いものほど、拡散速度が大きくまた合金層中の拡散物質の成分量が高い。このように、めっきを施した後拡散焼鈍を行う場合、異種金属間の相互拡散⁽¹³⁾は濃度勾配の大きい非平衡状態であり、どのような相が出現するか予想が困難である。また拡散元素の拡散速度はその濃度によって影響される。しかし相互拡散に於ける各元素の拡散速度は、単に各元素のそのときの濃度に対する自己拡散係数だけで決められず、両金属の原子間力、空孔濃度、結晶粒界⁽¹⁴⁾等により影響される。また拡散合金層内のある位置の拡散元素の濃度は時間と共に変化するので、相互拡散は自己拡散と異なり複雑になる。

Fig. 4 は鋼板表面に形成される拡散合金層の組成と焼鈍温度の関係を示す⁽¹⁵⁾。これは、5 μm 厚さの Ni めっき SUS 430 と 304 鋼に対し 1173, 1273 および 1373 K で 300 s の拡散焼鈍を実施した結果である。図に示すように、1173 K の焼鈍温度で合金化した SUS 304 鋼の表面は高い Ni 濃度を示す。これは未反応の残留 Ni 成分に対応するものであり、完全に合金化が進んでいないことを示す。これより高温の 1273 および 1373 K では合金化が進み、そのとき合金層内での Ni 成分は約 35 mass%、また Cr 量は約 15 mass% であった。標準成分の SUS 304 と比較して Ni 量が約 27 mass% 増加し、Cr 量が約 3 mass% 減少してい

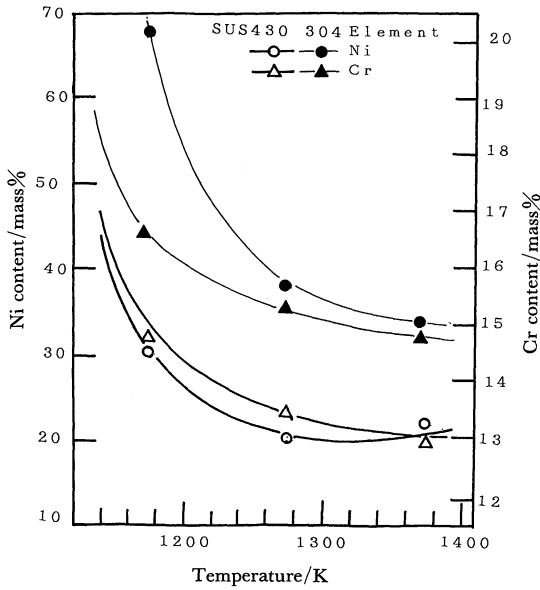


Fig. 4 The change in Ni and Cr contents in the surface alloy layer of stainless steels with increasing diffusion temperature.

る。一方、SUS 430鋼の場合、1273および1373 Kの拡散焼鈍によって合金化が進み、拡散合金層内でNi量が約19.5 mass%、Cr量が約13.0 mass%である。標準のSUS 430鋼と比較して、Ni量が20 mass%増加し、Cr量が5 mass%低下している。以上の結果はSUS 430に対して20%Ni-13%Cr-Fe、304鋼に対して35%Ni-15%Cr-Feの高合金の表面層が形成されたことを示す。

2. 表面合金化ステンレス鋼の耐食性

Fig. 5は表面を合金化処理したSUS 304および430鋼に対し、10% H_2SO_4 溶液中における浸漬試験の結果を示す。これは厚さ5 μm のNiめっきを施し、1373 Kで300 sの拡散焼鈍を実施した30 mm \times 35 mmの大きさの試料を使用し、323 Kの10% H_2SO_4 溶液中で最高28.8 ksの浸漬試験を行い、腐食による重量減を測定した結果である。同時に比較のため、標準のSUS 430および304鋼に対し、同一条件で腐食試験を実施した。図に示すように、標準のSUS 430鋼の腐食減量が最も高く3.6 ks後に320 g/m²、10.8 ks後には600 g/m²の値を示し、12 ks後には試料は完全に溶解し消失した。これに対して、表面合金化したSUS 430鋼は3.6 ks浸漬後に15 g/m²、10.8 ks後に35 g/m²の減量を示し、その後の変化は少なく耐食性はかなり改善されている。一方標準のSUS 304鋼は、同一条件の試験で、28.8 ks後に約85 g/m²の減量を示す。これに対し、合金化処理を施した304鋼の減量は同一条件で6.0 g/m²と標準のものに比べて1/14程度であり、耐食性がかなり改善されている。また323 Kの5% H_2SO_4 溶液中での腐食減量は全般に10% H_2SO_4 溶液中での試験値より少ないが、

時間の経過に対する変化は同じ傾向を示した。

Fig. 6は表面を合金化したSUS 430および304鋼のSO₂試験の結果を示す。これは、厚さ5 μm のNiめっきを施した鋼板に1173、1273および373 Kで180 sの拡散焼鈍を実施した25 mm \times 100 mmの大きさの試料を使用し、28.8 ksのSO₂試験後の発錆率である。同時に比較のため、標準のSUS 430および304鋼に対し同一条件の試験を実施した。図に明らかなように、標準のSUS 430および304鋼の

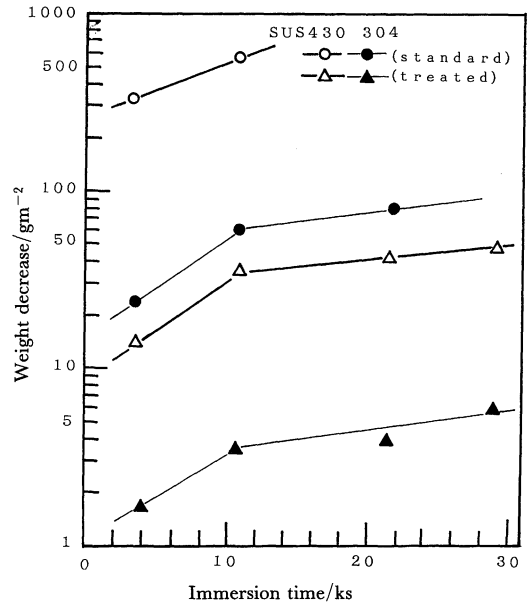


Fig. 5 Corrosion loss of surface-alloyed stainless steels in 10% H_2SO_4 solution at 323 K.

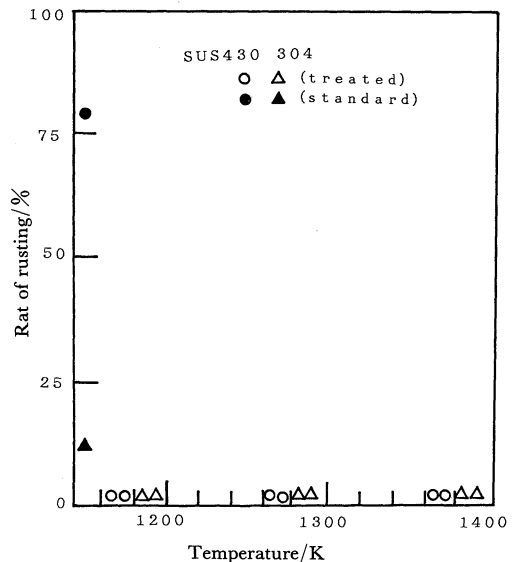


Fig. 6 Rusting rate for the surface-alloyed stainless steels in SO₂ test for 28.8 ks.

試験後の発錆率はそれぞれ約75%および10%である。これに対し、表面合金化処理した SUS 430 および 304 鋼は発錆は殆ど認められず、耐食性が改善されていることが分かる。

Fig. 7 は試験片サイズ 25 mm × 100 mm の表面合金化した SUS 430 および 304 鋼に対し、Dip and Dry 試験 (500 cycles) を実施した結果を標準のものと比較して示したものである。この実験には厚さ 5 μm の Ni めっきを施した SUS 430 および 304 鋼に対して、1173, 1273 および 1372 K で 180 s の拡散焼鈍を実施した試料を使用した。その結果、標準の SUS 430 の発錆率が最も高く約 90% であり、SUS 304 の発錆率は約 30% である。これに対して同一条件の試験で表面合金化した SUS 430 の発錆率は 1273 K 処理したものに約 22%、また SUS 304 鋼に対しても僅か 10% 程度で、いずれも耐食性が改善されている。このような結果は SUS 430 および 304 鋼の表面に高耐食性の拡散合金層が形成されたことによる。

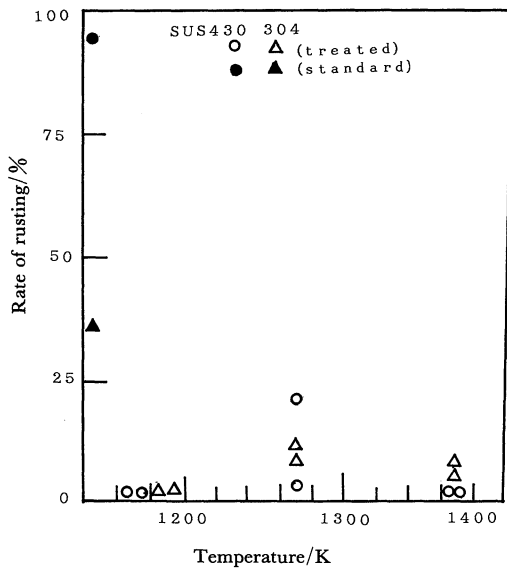


Fig. 7 Rusting rate for the surface-alloyed stainless steels in Dip and Dry test for 500 cycles.

IV. 結 言

本実験では SUS 430 および 304 ステンレス鋼の耐食性の改善を目的として、鋼板に Ni めっき後拡散焼鈍を実施し、表面に拡散合金層を形成し、その生成条件と耐食性について検討を加えた。得られた結果を要約して以下に示す。

(1) 300 s のめっき拡散焼鈍により SUS 430 および 304 鋼の表面に形成された拡散合金層の厚さは、拡散焼鈍温度 1173 K 以上から急に増加し、1273 K 以上で完全に合金層を形成するに至る。同一条件において合金層の厚さは SUS 304 よりも 430 の方が厚い。

(2) 表面合金層の形成に対する拡散速度は、拡散温度が高いほど、Ni めっき量が多いほど速い。同一条件で拡散速度は SUS 304 よりも 430 の方が速い。

(3) 厚さ 5 μm の Ni めっき鋼板に、300 s の間、1273 K 以上の温度で拡散焼鈍を施して得られる表面合金層の組成は、SUS 430 の場合 Ni が 20 mass%、Cr が 13 mass% であり、304 の場合 Ni が 35 mass%、Cr が 15 mass% であった。

(4) 10% H₂SO₄ の浸漬試験、SO₂ 試験、Dip and Dry 試験の結果、めっき拡散処理による表面合金化処理を施した SUS 430 および 304 鋼は標準のものより格段に優れた耐食性を示した。

文 献

- (1) 金属表面技術協会：被覆成形技術，朝倉書店，(1969)。
- (2) 梅原博行：日本金属学会会報，27(1988)，766。
- (3) 倉重輝明，渋谷敦義：金属表面技術，37(1986)，55。
- (4) A. Brenner: *Electrodeposition of Alloy II*, (1963), 194.
- (5) 神戸徳藏：無電解めっき，積書店，(1984)，13。
- (6) 松本誠臣：金属表面技術，30(1979)，2。
- (7) 橋本功二：表面，22(1984)，237。
- (8) 佐藤教男：金属表面技術，37(1986)，388。
- (9) 光田章一，上田重朋：金属表面技術，23(1972)，89。
- (10) 岡田 健，松本誠臣：鉄と鋼，62(1976)，399。
- (11) 渡辺 孝，寺前 章，門 智，鵜野達二：金属表面技術，19(1968)，55。
- (12) P. G. Shewmon: *Diffusion in Solid*, McGraw Hill Book Co., (1962)。
- (13) T. Ustard and H. Sorum: *Phys. Status Solidi*, 20(1973)，285。
- (14) Rederiaktiebolaget Nordstzernan: U. S. Pat. 4013488 (14. Mar. 1974)。
- (15) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloy*, McGraw Hill Book Co., (1958)，525, 677。