Ni-Fe-Cr-Mo 表面処理層の耐食性*

原 泰 弘**, 香 川 義 治**, 森 伸 行**

** 株式会社新潟鉄工所

Corrosion Resistance of Ni-Fe-Cr-Mo Surface Treatment Layer*

Yasuhiro Hara** Yoshiharu Kagawa** and Nobuyuki Mori**

**Niigata Engineering Co., LTD

In order to produce high corrosion resistance and ductility surface treatment layer, a Ni plating with the thickness of 10 to 40 μm was performed on a high purity ferritic stainless steel with low C and N content. Then, the coated nickel layer was converted to Ni-Fe-Cr-Mo layer by a diffusion heat-treatment at temperature between 900 and 1100°C. For this treatment layer, the ductility, adhesion and resistance of the stress corrosion cracking (SCC) were investigated by SCC test in boiling 42% MgCl_2 solution. The results showed that this surface treatment layer had a good deformability and adhesion following plastic deformation of base metal, and improved the SCC resistance remarkably.

1. 緒 言

化学装置等の耐食性要求箇所には多種類のステンレス鋼が使用されている。一方、塩化物溶液環境での孔食、応力腐食割れ（以下 SCC）はステンレス鋼の損傷例の大半を占めている^{1),2)}。これらの改善に関し、材料面、設計面等からの種々の検討が行われ、材料面からは高 Ni, 高 Cr をベースとする高級ステンレス鋼の開発、研究が実施されている。

損傷は外部環境と接する材料表面に起点を有することが多い。それ故、強固な不動態皮膜あるいは耐食表面層の形成による防食が可能と考えられる。表面処理は耐食皮膜等の生成により、外部環境と素地金属とを遮断することが可能であり、また、省資源、省エネルギーの観点からも耐食性改善手法として有用である。しかしながら、一般に表面処理層は延性に乏しく、応力負荷状態で処理層に割れ等の欠陥を生じる場合が多く、実機適用上の阻害因子となっており、十分な検討を必要とする^{3),4),5)}。

本研究では高耐食、高延性の表面処理層の生成を目的とし、低 C, N の高純度フェライトステンレス鋼 (30 Cr-2 Mo 鋼) を素地金属とし、まず、それへの Ni めっき

を施した。次いで、拡散熱処理により素地金属の合金組成である Fe, Cr, Mo と Ni めっき層との相互拡散作用により Ni-Fe-Cr-Mo 表面処理層を生成させた。この生成処理層について、本報では、延性、密着性に主眼を置き、それらの性能及び耐食性改善効果の評価を SCC 試験により行った。

2. 実験方法

2.1 供試材料及び試験片形状

素地金属は Table 1 に示す化学組成を有する高純度フェライトステンレス鋼を使用した。この鋼を素地金属として用いたのは、1) C 等の不純物含有の少ない清浄な表面処理層が得られること、2) 素地金属と Ni めっき層との相互拡散により高 Ni 組成の Ni-Fe-Cr-Mo 表面処理層が生成されること、3) この鋼が高応力負荷条件下で沸騰 42% MgCl_2 溶液中で SCC 感受性を有し、生成表面処理層の耐食性改善及び密着性評価に好適である等の理由による。

試験片形状は Fig. 1 に示す引張試験片を用いた。なお、平行部は Ni めっきを均一に生成させるため、長さ 30 mm, 直径 3 mm の丸棒形状とした。

2.2 Ni めっき及び拡散熱処理

めっきは主に電気めっきによる全面めっき法を用い、

* 第 32 回腐食防食討論会で発表（北海道大学）

** 〒144 東京都大田区蒲田本町 1-3-20 (1-3-20)
Kamata-Honcho, Ohta-ku, Tokyo, 144 Japan)

Table 1. Chemical composition of base metal

Steel	Nominal composition	Element, wt%						
		C	Si	P	S	Cr	Mo	N
SHOMAC302	30Cr-2Mo	0.002	0.12	0.016	0.009	29.6	1.95	0.007

Fig. 1 Shape of test specimen for SSRT and constant load SCC test.

Fig. 2 Hardness distribution of 20 μm Nickel plated specimens.

一部現場的対応を考慮し、20 μm と 40 μm のめっき厚さの部分めっきも行った。電気めっき法はスルファミン酸浴中で純 Ni を陽極として、10 μm と 20 μm の膜厚とした。めっき処理はまず試片平行部を行い、次いでチャック部の順で試片全面に行った。めっき処理後、アルゴンガス雰囲気中で 900°C、1000°C、1100°C で各 1 h の拡散熱処理を実施した。

各試片は光学顕微鏡、ビッカース硬度計 (荷重 25 g) により、生成表面処理層の膜厚及び硬さ測定を行った。併せて、EPMA による Ni, Fe, Cr, Mo の分析を行った。

2.3 SCC 試験

試験液は沸騰 42% MgCl_2 溶液 (143°C $\pm$ 1°C) を用い、定荷重 SCC 試験及び SSRT 試験を行った。いずれの試験とも Fig. 1 に示した試片を使用した。定荷重 SCC 試験は負荷応力 40, 35, 30 kg/mm² とし、試験時間は最大 500 h とした。SSRT 試験ではクロスヘッド速度を予備試験から 0.1×10^{-2} mm/min とした。各試

験プロットは 2 本以上の試片の結果で行った。

3. 試験結果及び考察

3.1 生成表面処理層

3.1.1 処理層硬さ及び光学顕微鏡観察

Fig. 2, 3 はそれぞれめっき厚さ 20 μm と 40 μm の全面及び部分めっきしたままの試片と 900, 1000, 1100°C での拡散熱処理を施した試片の処理層から素地金属にかけての硬度測定結果を示す。なお、拡散により初期界面の移動を生じるが、図中に示した距離ゼロは各試片の光学顕微鏡観察で認められた素地金属と表面処理層との境界部である。

めっきしたままの処理層の硬さは Hv 380~430 と高い値を示したが、これは残留応力によるものと考えられる。拡散熱処理試片においては処理温度の上昇に伴い、処理層の硬度減少が認められた。また、処理層厚さの増加はその表面部から素地金属にかけての硬度勾配が顕著となった。この処理層増加に伴う表面端部近傍の著しい

Fig. 3 Hardness distribution of 40 μm Nickel plated specimens.

Fig. 4 Microstructures of Ni plated specimens. (a): as plated, (b): 900°C, 1h H.T., (c): 1000°C, 1h H.T., (d): 1100°C, 1h H.T.

Fig. 5 Results of EPMA analysis of diffusion layer (20 μm).

Fig. 6 Results of EPMA analysis of diffusion layer (40 μm).

Fig. 7 Anodic polarization curves for the Ni plated specimens in 1 N H_2SO_4 solution. E.P.: Electric plating, P.P.: Pen plating

硬度低下は未拡散のNiの残存によるものと考えられる。処理層内面においてはFe, Cr, Ni, Moをそれぞれ組み合わせた二元系状態図においては金属間化合物の析出はないことから、各化学組成に依存する硬さを示しているものと考えられる。一方、素地金属の硬さはHv 240程度で、熱処理温度による影響は少なく、表面処理層と比較しやや高い硬さを示した。

Fig. 4は40 μm 処理試片の拡散熱処理温度による処理層及び素地金属の光学顕微鏡観察例を示す。(a)はNiめっきしたままであるが、めっき層はピンホール、クラ

ック、はく離等の欠陥は検出されず良好なめっき層が得られた。(b)は900°C, 1hの拡散熱処理試片であるが、この温度においても素地金属との境界部で拡散層の形成が観察された。この拡散層は(c), (d)に示すように熱処理温度の上昇に伴い、発達する傾向にあった。素地金属に関しては、1000°C熱処理温度まではミクロ組織の変化は認められないが、1100°C試片では再結晶による結晶粒の成長が観察された。

3.1.2 表面処理層の組成

Fig. 5, 6はNiめっき厚さ20 μm と40 μm の試片をそれぞれ900°C, 1000°C, 1100°Cで拡散熱処理を行った時の処理層断面のNi, Fe, Cr, MoのEPMA線分析結果を示している。なお、測定ビーム径は1 μm である。いずれの熱処理条件においてもNi-Fe-Cr-Mo組成の合金層の生成が確認された。

めっき厚さ、熱処理温度、保持時間は初期めっき界面の移動量、生成合金層の厚さ及びその化学組成に影響を及ぼす。本拡散熱処理条件においてはNi, Fe, Cr, Moの複雑な相互拡散過程の検討を必要とするが、ここでは耐食性に関係する処理層濃度について示す。

20 μm 処理試片は40 μm 試片と比較して、Niの内部拡散及び素地金属のNiめっき層への拡散が顕著となる。例えば、処理層表面から5 μm 内側のNi濃度は20 μm , 40 μm 試片では900, 1000, 1100°Cの拡散熱処理により、それぞれ95.6%, 76.7%, 69.1%及び98.1%, 95.3%, 80.6%であった。すなわち、20 μm 処理試片においては1000°C, 1hの熱処理により、概略Ni 76.7%, Cr 15%, Fe 7%, Mo 1%の組成を有する処理層が得られた。また、熱処理温度の上昇はNiの内部拡散を促進し、めっき厚さの減少は生成処理層の表面Ni濃度を減少させた。同様に素地金属中のFe, Cr, Moのめ

Fig. 8 Results of constant load SCC test in boiling 42% MgCl_2 solution.

Fig. 9 Effect of Ni plating on the stress-strain curves in boiling 42% MgCl_2 solution.
E. P.: Electric plating, P. P.: Pen plating.

き層への拡散は温度上昇に伴い処理層の表面への拡散量を増加させた。

熱処理条件及び生成処理層厚さの相違に伴う処理層表面の化学組成の変化は Fig. 7 に示すように 1N H_2SO_4 溶液中でのアノード分極挙動に影響を及ぼす。Ni めっきしたままの試片と比較し、処理層厚さの減少、熱処理温度及び時間の増加は、処理層表面への Cr, Fe, Mo の拡散量の増加により、臨界電流密度を減少させ、不動態領域が拡大される。なお、10 μm , 1050°C, 3 h 試片の処理層の表面組成は概略 Ni 63%, Fe 23%, Cr 13%, Mo 1% であった。

3.2 SCC 試験

3.2.1 定荷重 SCC 試験

Fig. 8 は素地金属 30Cr-2Mo 高純度フェライトステンレス鋼及びそれへの全面めっき、部分めっき拡散熱処理試片の沸騰 42% MgCl_2 溶液中での定荷重 SCC 試験結果を示す。

30Cr-2Mo 鋼の耐力値は 43 kg/mm^2 程度であったが、負荷応力 40 kg/mm^2 で数時間、35 kg/mm^2 では

200~300 h で貫粒型の SCC を生じた。この性質を利用し、処理層の耐食性及び延性の評価をまず定荷重 SCC 試験で行った。全面及び部分 Ni めっき後、拡散熱処理を行った試片はいずれも負荷応力 40 kg/mm^2 においても 500 h SCC の発生はなく、耐 SCC 性の著しい改善効果が認められた。また、この試片は試験後 10% 程度の永久伸びが測定されたが、SEM による処理層表面の観察の結果、割れあるいは局部腐食の発生は認められず健全であった。

3.2.2 SSRT 試験

Fig. 9 は素地金属及びそれに全面並びに部分 Ni めっきしたままの試片と 1000°C, 1 h 拡散熱処理試片の沸騰 42% MgCl_2 溶液中での SSRT 試験の結果を示す。また、非腐食性環境である Silicon Oil 中での素地金属の結果も示す。Table 2 は SSRT 試験における試験液中での各試片の最大応力値 (σ_t), 破断伸び (ϵ_t) 及び Silicon Oil 中での最大応力値 (σ_0), 破断伸び (ϵ_0) との比を示している。

30Cr-2Mo 鋼は定荷重試験でも認められた貫粒型

Table 2 SSRT test results of specimens in boiling 42% MgCl_2 solution.

	Tensile strength (Kg/mm^2)	Elongation (%)	Decrease of Tensile strength (σ_t/σ_0)	Decrease of Elongation (ϵ_t/ϵ_0)
30Cr-2Mo steel	41.2	5.9	0.79	0.23
P.P.(40 μm) ^x	38.3	4.9	0.73	0.19
P.P.(20 μm)	52.3	21.7	1.00	0.84
P.P.(40 μm)	46.6	10.1	0.89	0.40
E.P.(10 μm) ^x	43.5	9.9	0.83	0.39
E.P.(10 μm)	49.8	26.0	0.95	1.03
E.P.(20 μm)	53.0	26.5	1.02	1.05

x: as plated, P.P.:Pen plating, E.P.:Electric plating

σ_t : T.S in test solution, σ_0 : T.S in Si oil, ϵ_t : El in test solution,
 ϵ_0 : El in Si oil

SCC の発生により, σ_t , ϵ_t とも低下し, 特に ϵ_t は 80% の減少が測定された。めっきしたままの試片の ϵ_t は全面めっき, 部分めっきでそれぞれ 9.9%, 4.9% の値となり, 部分めっき試片では素地金属より小さい ϵ_t となり, 耐 SCC 性の改善効果は認められなかった。一方, 拡散熱処理の実施は 40 μm の部分めっき試片を除いて, いずれも SCC 感受性を著しく低減させることが確認された。すなわち, 部分めっき試片においても 20 μm 処理試片は 16% 程度の破断伸びの減少が測定されたが, 強度低下は認められず十分な耐 SCC 改善効果が得られた。更に, 10 μm と 20 μm 処理の全面めっき試片は強度及び破断伸びの減少は殆んど認められず, 素地金属の Silicon Oil 中の値とはほぼ同等であった。

素地金属に SCC 感受性を有する表面処理試片に対し, SSRT 試験は苛酷な試験法である。耐 SCC 性の改善は素地金属に対し表面処理層が 1) 電気化学的に著しい防食作用を有する, 2) 十分な延性及び耐食性を有し, 破断に至るまで腐食液の浸入を防止することが要求される。表面処理層の防食作用に関し, 20 μm Ni めっきしたままの試片, 1000°C, 1 h 拡散熱処理層, 及び素地金属の沸騰 42% MgCl_2 溶液中の腐食電位はそれぞれ

−458〜−480 mV (vs SCE), −400〜−420 mV, −478〜−496 mV であった。拡散熱処理により処理層は貴にシフトするが, いずれの処理層とも素地金属に対し, 電気化学的な防食作用を有さないことが判る。処理層の延性に関し, Fig. 10 は各試片の SSRT 試験後の破断部近傍の SEM 観察結果を示す。(a) に示したように, めっきしたままの試片はその層が Hv 400 程度と硬く, 応力負荷により著しい割れを生じることから腐食液の浸入が容易となり SCC 破断を生じたものと考えられる。(b) は部分めっき後 1000°C で 1 h の拡散熱処理を施した試片の観察結果を示す。めっきしたままの試片と比較し, 処理層の割れ発生は改善されるが, 一部はく離が観察された。一方, 十分な耐 SCC 性を示した全面めっき 20 μm , 1 h, 拡散熱処理試片 (c) は処理層表面での割れ等の欠陥発生はなく, 破断部での十分な絞りが観察された。更に, この試片を大気中で引張破断させた時の処理層の塑性変形, 密着性を観察した。Fig. 11 は破断部から 10 mm と 2 mm 位置での素地金属と処理層の変形挙動を示す。(c) に示したように, 破断部から 2 mm 位置での母材には塑性変形による著しいすべり線が観察され, 表面処理層においては素地金属の絞りに追従した

Fig. 10 Appearance of the fracture surface of Ni plated specimens after SSRT. (a): as plated (E.P.), (b): P.P. 40 μm , 1000°C, 1 h H.T., (c): E.P. 20 μm , 1000°C, 1 h H.T., E.T.: Electric plating, P.P.: Pen plating.

Fig. 11 Deformation behavior of Ni plated specimens after tensile test (20 μm , 1000°C, 1 h H. T.), (a): base metal, (b): 10 mm from the fracture part, (c): 2 mm from the fracture part.

明瞭な減肉が認められ、それに伴う割れ、はく離の発生はなく良好な変形能及び密着性を有することが確認された。

高 Cr 鋼の延性は結晶粒界での炭化物析出層により阻害される⁹⁾。同様に本試片の生成処理層の高延性は、高純度素地金属の使用により、延性を阻害する C 等の不純物の少ない清浄な処理層が形成されたため、得られたものと考えられる。耐食性に関しては、生成処理層は素地金属に対し犠牲陽極的な防食作用を有しないが、Fig. 7 に示したようにめっき厚さ、熱処理温度、保持時間をパラメータとして高耐食の Ni-Fe-Cr-Mo 表面処理層による腐食環境との遮断が可能である。

SSRT 試験における耐 SCC 性の顕著な改善は生成表面処理層が十分な延性及び密着性を有し、耐食的にも優れていたためと考えられる。

なお、本試験では全面めっき拡散熱処理試片の優位性が認められた。これは、部分めっきにおいては、均一な厚さの薄膜の生成が作業的に困難であること、また、めっき電流値の変動に伴うめっき層あるいは素地金属中への水素の拡散等によるミクロ的欠陥の生成に基因するものと考えられる。

4. 結 論

高純度フェライトステンレス鋼を素地金属とし、これに Ni めっきを施し、拡散熱処理による表面処理を行った。生成された処理層について、組成の分析、素地金属との密着性評価及び沸騰 42% MgCl₂ 溶液中での SCC

試験結果などから次の結論を得た。

(1) 拡散熱処理により、表面処理層端面から素地金属にかけて連続的に変化する高 Ni 組成の Ni-Fe-Cr-Mo の合金層が生成された。

(2) 生成した表面処理層は素地金属の塑性変形に十分追従する良好な変形能及び密着性を有していた。

(3) SCC 試験の結果、表面処理層は局部腐食、割れ、はく離は認められず SCC 感受性を示さず、素地金属の耐 SCC 性を著しく改善した。これは十分な延性と密着性を有する耐食表面処理層による腐食溶液の素地金属への浸入遮断によるためである。

終りに、実験遂行に当たり、御指導をいただきました早稲田大学金属工学科上田重朋先生に深く感謝致します。

(Received February 2, 1986)

文 献

- 1) 渡辺竹春：(社)日本高圧技術協会技術セミナー，S 60 年 2 月 p. 23.
- 2) 学振 97 委員会ステンレス鋼分科会；防食技術，17, 166 (1968).
- 3) 原 泰弘，森 伸行；石油学会装置部会研究討論会予稿 p. 40, S 58 年 12 月.
- 4) 原 泰弘，香川義治；防食技術，28, 72 (1979).
- 5) 原 泰弘，香川義治；防食技術，28, 212 (1979).
- 6) R. N. Wright；“Toughness of Ferritic Stainless steel”，ASTM STP 706, R. A. Lula Ed., ASTM. 1980, p. 2~33.