めっきによる SUS 430 ステンレス鋼の耐さび性の改善

大串徹太郎*, 山崎 修*, 長田英一*, 八代利之*

* 株式会社日金総研

Improvement in Atmospheric Corrosion Resistance of SUS 430
Stainless Steel by Plating

Tetsutaro Ogushi*, Osamu Yamazaki*, Eiichi Osada* and Toshiyuki Yashiro*

* Nikkin R & D Co., Ltd.

The atmospheric corrosion resistance of stainless steel is not so enough satisfactory that even SUS 304 rusts considerably in seaside district. Although Ni, Cr or Ni-Cr plating is expected to extremely improve this resistance, if the electrodeposited layer is broken down by various processing and so on, there is a danger that corrosion reaction proceeds more rapidly by galvanic corrosion. In this work, the investigation was done about this danger by estimating the degree of atmospheric corrosion resistance of SUS 430 which was electroplated with Ni, Cr or Ni-Cr, and extended to 10%, and then rusted by atmospheric corrosion test for 15 days, accelerating the corrosion reaction by spraying the artificial sea water provided by ASTM D-1141-52. Ni-plated SUS 430 corroded violently in particular when extended to 10% and Cr-plated SUS 430 rarely rusted. From the measurements of corrosion potential and galvanic current of specimen in the artificial sea water whose pH was exchanged from 8.2 to 1.0 by HCl, it was considered that the anodic reaction proceeded at the space under the dust or at the bottom of crack in which pH dropped under 2, and the cathodic reaction on Ni proceeded rapidly due to the absence of passive film, but this reaction on Cr hardly proceeded due to the existence of passive film.

Key words: SUS 430, atmospheric corrosion resistance, electroplating, galvanic corrosion, Anodic reaction, Cathodic reaction, Passive film

1. 緒 言

一般に、ステンレス鋼は耐食性が良好なので、その改善のためにめっきを施すことはほとんどないとされるが¹⁾、例えば海岸地域では SUS 304 でもかなり発錆するなど²⁾、耐さび性に関しては必ずしも十分とは言えない。そこで、ステンレス鋼の耐さび性を飛躍的に向上させることを目的として、各種めっきを施すことが考えられるが、ステンレス鋼には一般にめっきを施しにくいとされる³⁾。それは、ステンレス鋼表面には不動態皮膜が生成しており、このためめっきを行ったときに鋼と析出金属とが金属結合で直接結び付きにくいから、めっき皮

膜ははがれたり、外観がヘイジーになったりする。そこで、不動態皮膜を完全に除去し、かつその再生を防止する必要がある、この工程を活性化といい⁴⁾、HCl, H₂SO₄水溶液中に浸漬したり、あるいはその中で陰極電解したりする。活性化処理とめっきとを同時に行う方法として、強塩酸性塩化ニッケルめっき浴中で初めに陽極処理を施し、ついで陰極処理を施す方法があり、密着性良好なニッケルめっきが確実に得られるため⁵⁾この方法は広く行われており、一般的にはその上にクロムをめっきする。

めっき皮膜の防食作用は、犠牲溶解型とバリアー型とに分けられる⁶⁾。ステンレス鋼上のめっき皮膜に割れや欠陥がなければ、さびの発生に対してこの皮膜は優れたバリアーとなるが、各種加工によって割れが入った時に

* 〒174 東京都板橋区舟渡 4-10-1 (10-1, Funato 4 chome, Itabashi-ku, Tokyo, 174 Japan)

は、ニッケルめっき層は犠牲陽極とはならずステンレス鋼に対してカソードとなることも考えられ、この時には発錆が促進される懸念があるが、このような危険性について検討した報告は公表されていない。

そこで本研究では、SUS 430 にニッケルのみ、クロムのみ、ニッケル及びクロムをめっきし、10% の引張り加工を施した後、人工海水を定期的に噴霧する促進型大気暴露試験を行い、発錆度合を JIS H 8502 (1982) 法でレーティングするいっぽう、pH を段階的に変化させた人工海水中での腐食電位及びガルバニック電流を測定し、各種めっき皮膜の耐さび性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材及びめっき方法

供試材は光輝焼鈍 (Bright Anneal: BA) 状態の SUS 430 (C: 0.06%, Si: 0.38%, Mn: 0.65%, P: 0.034%, S: 0.008%, Ni: 0.20%, Cr: 16.04%, 厚み: 0.40 mm) とし、これを 7×15 cm に押し切り切断した後、Table 1 に示すような各種前処理を施し、その後クロムのみ、ニッケルのみ、クロム及びニッケルをめっきした⁴⁾。

2.2 引張り加工及び電気化学的測定

めっきした供試材を中央で切断して 3.5×15 cm とし、その片方を引張り試験機にかけて 10% の引張り加工を施し、めっき皮膜に亀裂を生じさせた。

次に、SUS 430・BA、ニッケルめっき、クロムめっき、

ニッケル・クロムめっき材、及び各々 10% 引張り加工したもの計 8 種類の供試材を 1.5×5.0 cm に押し切り切断し、アセトン脱脂後 JIS G 0579 Fig. 3 a に示されているアクリルホルダー内にバイトンスペースと共に入れ、裏面からアクリルビスで押さえて接液面積 1 cm² の電極とし、塩酸を滴下して pH を 8.2, 4.0, 2.0, 1.0 と変化させた人工海水 (NaCl 及び Na₂SO₄ を主成分とする ASTM D-1141-52 調製法 1⁵⁾ に規定されているもの、規定 pH: 8.2) 中に浸漬し、腐食電位を測定した。

さらに、SUS 430・BA-ニッケルめっき、SUS 430・BA-クロムめっき、SUS 430・BA-ニッケル・クロムめっきという組合せについて、無抵抗電流計 (HM-102: 北斗電工(株)製) を使って、pH を変化させた人工海水中でのガルバニック電流を測定した。

2.3 促進型大気暴露試験

3.0×10 cm とした上記 8 種類の供試材を、南向き 30° の角度で大気暴露試験に供した。供試材には 1 日に 2 回、10 時と 14 時とに人工海水 (pH: 8.2) を 20 秒間噴霧し、発錆を促進しつつ 15 日間の大気暴露を行い、その後水洗及び乾燥を行い、その発錆度合を JIS H 8502 (1982) 法によりレーティングした。

3. 実験結果

3.1 促進型大気暴露試験結果

発錆状態及びレーティングナンバー (R.N.) を Fig. 1 に示す。引張り加工を施さない場合、SUS 430・BA (R.

Table 1 The method of pretreatment and plating. The substrate is SUS 430・BA (bright annealed).

		Solution (kg/m ³)	Temp.(K)	Electrolysis
Ni-Plating (Code:Ni)	Pretreatment	NiCl ₂ :250 HCl:100	293 ~303	-10A/dm ² x30sec
	Plating	NiSO ₄ :300 NiCl ₂ :60 H ₃ BO ₃ :50	338	-5A/dm ² x180sec
Cr-Plating (Code:Cr)	Pretreatment	CrO ₃ :300 H ₂ SO ₄ :3	328	+10A/dm ² x5sec
	Plating	CrO ₃ :300 H ₂ SO ₄ :3	328	-20A/dm ² x240sec
Ni・Cr- Plating (Code: :Ni・Cr)	Pretreatment	NiCl ₂ :250 HCl:100	293 ~303	-10A/dm ² x30sec
	Plating	NiSO ₄ :300 NiCl ₂ :60 H ₃ BO ₃ :50	338	-5A/dm ² x180sec
		CrO ₃ :300 H ₂ SO ₄ :3	328	-20A/dm ² x240sec

		430	Ni	Cr	Ni·Cr
Elongation	0%
	R.N.	5	4	9.5	6
	10%
	R.N.	5	2	6	3

Fig. 1 The result of atmospheric corrosion test. "R.N." is rating number of rust provided by JIS H 8502 (1982). "430" is SUS 430·BA and see Table 1 for Ni, Cr or Ni·Cr.

N.: 5) とニッケルめっき材 (R.N.: 4) の発錆が激しく、ニッケルめっきによる耐さび性の改善はまったく認められず、かえって劣化が起きている。ニッケル・クロムめっき材もかなり発錆しているが、クロムめっき材にはほとんど発錆が認められない。つまり、クロムめっきによる耐さび性向上効果は、ニッケルめっきによって若干阻止されていることになる。10% 引張り加工を施すと、ニッケルめっき材 (R.N.: 2) 及びニッケル・クロムめっき材 (R.N.: 3) の発錆が大幅に促進され、SUS 430·BA の発錆はほとんど変わらず (R.N.: 5)、クロムめっき材の発錆 (R.N.: 6) は若干促進された。

なお、光学顕微鏡 ($\times 400 \sim 1,000$) で確認したところによると、クロムめっき材及びニッケル・クロムめっき材表面には引張り加工による割れが明確に認められたが、ニッケルめっき材には認められなかった。このことから、10% 程度の引張り加工によって、クロムめっきは割れるがニッケルめっきは割れないと言える。しかし、10% 引張り加工によってニッケルめっき材の耐さび性が大幅に劣化したことから、ニッケルめっき層になんらかの変化が生じていることは間違いない。

以上のような結果となった原因を検討するために、次のような電気化学的測定を行った。

3.2 人工海水中での腐食電位測定

HCl を添加して pH を 8.2 から 1.0 まで段階的に変化した人工海水中 (30°C , 大気解放) に供試材を浸漬し、腐食電位の測定を行った。値が徐々に変化するものについては、浸漬して 1 時間後の値を測定値とした。

Fig. 2 には、引張り加工を施さないときの腐食電位を示した。なお、図中 ○ は不働態を、また ● は活性態を

Fig. 2 The changes of corrosion potential in the artificial sea water whose pH is exchanges from 8.2 to 1.0 by HCl. The specimens are not extended.

Fig. 3 The changes of corrosion potential in the artificial sea water whose pH is exchanges from 8.2 to 1.0 by HCl. The specimens are extended to 10%.

現している。SUS 430·BA は pH: 4 では不働態であり、 -0.18 V (Ag/AgCl) を示すが、pH: 2 になると活性化し -0.57 V となる。ニッケルめっき材は pH: 2 になっても -0.22 V を示し、一見不働態を保持しているように見えるが、測定後の表面はエッチングされており活性化している。いっぽう、クロムめっき材とニッケル・クロムめっき材は pH: 1 になっても活性化しない。

Fig. 3 には、10% 引張り加工後の腐食電位を示す。クロムめっき材は引張り加工によって pH: 2 で活性化するようになり、SUS 430·BA とほぼ同じ腐食電位を示したが、その他の 3 種類の供試材の腐食電位には加工によ

る変化は見られなかった。

3.3 人工海水中でのガルバニック電流の測定

Fig. 4 には、ガルバニック電流⁶⁾の測定結果を示す。この図では SUS 430・BA がアノードのとき電流をプラスとしており、供試材には引張り加工を施していないものを使っている。pH: 4 までは不動態が保持されるので、ガルバニック電流はほとんど流れない (0.1 μ A 以下)。pH: 2 になると、Fig. 2 から明らかなように SUS 430・BA とニッケルめっき材は活性化するが、両者の腐食電位には -0.57 V に対して -0.22 V と差があるため、接触することによって SUS 430・BA がアノードとなるガルバニック腐食が起こり、84 μ A の電流が流れた。なお、アノード、カソードともに電極面積は 1 cm^2 である。

クロムめっき、ニッケル・クロムめっき材は pH: 2 以下でも不動態を保持するので、SUS 430・BA-クロムめっき及び SUS 430・BA-ニッケル・クロムめっきという組合せでは、活性態-不動態の接触によるガルバニック腐食が起こることになり、前者では 0.8 μ A、後者では 8.2 μ A のガルバニック電流が流れたが、これらの値は SUS 430・BA-ニッケルめっきにおけるガルバニック電流よりはるかに小さい。

pH: 1 になっても上記の傾向に変化は生じなかったが、ガルバニック電流値は各々の組合せについてほぼ 2 倍になった。

Fig. 4 The changes of galvanic current in the artificial sea water whose pH is exchanges from 8.2 to 1.0 by HCl. The specimens are not extended and "430-Ni" is the meaning of the galvanic couple of SUS 430・BA and Ni-plated SUS 430・BA. The area of anode and cathod is 1 cm^2 .

4. 考 察

以上の実験結果から、発錆メカニズムを次のように考察した。つまり大気暴露下では材料表面の凹部や付着したほりの下などで、酸素濃淡電池⁷⁾の形成による pH の低下及び塩素イオンの濃縮が進行すると考えられる⁸⁾。このような場所で pH が 2 以下になるとニッケルめっきは活性溶解し始め、このとき 10% 引張り加工されていると、ニッケルめっき層に明確な割れは生じないもののすべりステップが発生し、この部分で溶解速度が増大するというメカノケミカルな効果が現れると考えられる⁹⁾。この段階 (第 1 段階) では、ニッケルの酸化物には赤褐色のものはないので、さびの発生はない。ニッケルめっき層表面の凹部やほりの下の部分などで起こり始めた腐食の領域が母材の SUS 430 に達すると Fig. 5 (概念図) に示すように SUS 430・BA がアノード、ニッケルめっきがカソードとなってガルバニック腐食が起こり、ステンレス鋼中の鉄成分が溶出するので発錆する (第 2 段階)。この際、カソードであるニッケルめっき表面には、ガルバニック腐食が起こる前には活性溶解していたので不動態皮膜がなく、溶存酸素や水素イオンの還元が極めて起こりやすいので、腐食反応はアノード律速となり、ガルバニック系の腐食電位はニッケルめっき材の腐食電位より若干卑な値となる。このようなメカニズムにより、ニッケルめっき材は激しく発錆し、10% 引張り加工されていると第 1 段階のニッケルめっき層の活性溶解

Fig. 5 Schematic polarization curves of 430-Ni and 430-Cr galvanic couples. A dotted line means the anodic polarization curve of SUS 430・BA and full lines mean the cathodic polarization curves of Ni and Cr. The corrosion reaction of 430-Ni proceeds at the point of 1 and that of 430-Cr at the point of 2.

速度が増大し、腐食領域が母材に達することが多くなるため、さらに激しく発錆すると考えられる。

カソードがクロムめっきのときには、SUS 430 表面上に生成している不動態皮膜 (あるいは BA 皮膜) より安定で電気伝導度の小さい皮膜がクロムめっき表面に生成し、この皮膜は pH: 1 でも溶解せず、カソード表面はこのような皮膜で覆われるので、還元反応は極めて起こりにくく Fig. 5 に示すようにカソード律速となり、腐食反応速度は遅くなって、電位は SUS 430・BA の活性態電位より若干貴な値となる。このような組合せは 10% 引張り加工したクロムめっき材に相当しており、発錆はニッケルめっき材よりはるかに少ない。言うまでもなく、クロムめっき面に割れ等がなければガルバニック腐食は起こらず、極めて良好な耐さび性が得られる。

なお、大気暴露試験に供したサンプルの上面エッジ及び引張り加工されていないものについては左側エッジ、されているものについては右側エッジは、めっき後に切断しており、この部分では母材 (SUS 430) が直接大気と接触するため発錆しやすく、さびの少ないクロムめっき材ではこの部分での発錆が目立つ。その他のサンプルでもこの部分は発錆しやすいと考えられ、特にニッケルめっき材ではガルバニック腐食によって発錆が促進されることが考えられるが、内側での発錆も激しく、エッジでの発錆が特に目立ってはいない。

5. ま と め

ステンレス鋼の耐さび性を飛躍的に向上させるために各種めっきを施すことが考えられ、この場合、めっきしにくいとされるステンレス鋼にも密着性良好なめっきを行いやすいニッケルめっきを第 1 層目に施すのが一般的であるが、各種加工によって割れの入ることが予想されるときには、ニッケルめっきとステンレス鋼との間でステンレス鋼がアノードとなるガルバニック腐食を起こす危険性がある。本研究では、SUS 430 にニッケルのみ、クロムのみ、ニッケル及びクロムをめっきし、10% 引張り加工を施した後促進型大気暴露試験を行い、いっぽう腐食電位やガルバニック電流を測定して各種めっき皮膜の耐さび性に及ぼす影響について検討し、次のような結論を得た。

(1) 促進型大気暴露試験において、ニッケルめっき材の発錆は引張り加工の有無にかかわらず SUS 430 (母材) より激しく、特に加工後は母材がステンレス鋼とは

考えられない程激しく発錆した。つまり、ニッケルめっきは耐さび性を明らかに劣化させた。

(2) クロムめっき材の耐さび性は飛躍的に向上し、引張り加工によって若干劣化したが、母材の耐さび性をはるかに上回った。なお、ニッケル・クロムめっき材の耐さび性は母材よりは良好であるがクロムめっき材よりは悪く、クロムめっきによる耐さび性向上効果はニッケルめっきにより若干阻止されていることになる。

(3) 腐食電位及びガルバニック電流の測定結果を手がかりとして、ニッケルめっきの耐さび性劣化作用及びクロムめっきの向上作用を次のように考えた。つまり、大気暴露下では材料表面の凹部や付着したほりの下などで、酸素濃淡電池の形成により pH の低下と塩素イオンの濃縮が進行し、pH が 2 以下になるとニッケルめっきは活性溶解し始める。そして、腐食領域が母材の SUS 430 に達すると両者の活性態電位には大きな差があるので (SUS 430 が -0.57 V (Ag/AgCl) なのに対してニッケルめっきは -0.22 V)、SUS 430 がアノードでニッケルめっきがカソードとなるガルバニック腐食が起こり、カソード面上には不動態皮膜がないので還元反応は極めて起こりやすく、腐食反応はアノード律速となり激しく発錆する。カソードがクロムめっきのときには、SUS 430 表面上に生成している不動態皮膜 (BA 皮膜) より安定で電気伝導度の小さい皮膜がクロム表面に生成し、この皮膜は pH: 1 でも溶解せず、カソード表面はこのような皮膜で覆われるので、カソード反応は極めて起こりにくくなって腐食反応はカソード律速となり、発錆しにくくなる。

(Received April 23, 1987)

文 献

- 1) 長谷川正義監修: “ステンレス鋼便覧”, p. 856, 日刊工業新聞社 (1985).
- 2) 遅沢浩一郎: 防食技術, **29**, 403 (1980).
- 3) 林 忠夫: 金属表面技術, **31**, 635 (1980).
- 4) 青谷 薫, 今井雄一, 川合 慧: “金属メッキ技術 (1) 金属メッキ”, p. 85, p. 130, 槇書店 (1974).
- 5) 伊藤伍郎: “腐食科学と防食技術”, p. 496, コロナ社 (1971).
- 6) 石川達雄: 防食技術, **27**, 139 (1978).
- 7) 鈴木紹夫: 防食技術, **28**, 38 (1979).
- 8) 大串徹太郎: 防食技術, **34**, 437 (1985).
- 9) 大谷南海男: “金属の塑性と腐食反応”, p. 92, 産業図書 (1976).