拡散ステンレスメッキ法について†

渡辺 孝*・寺前 章*・門 智*・鵜野達二*

Studies on Diffusion Coating of Stainless Steel

Studies on Diffusion-coated Stainless Steels (Part 1)

Takashi WATANABE*, Akira TERAMAE*, Satoshi KADO* and Tatsuji UNO*

Diffusion-coated stainless steels were obtained by the following procedures.

After composite coatings of Cr-Ni system were formed on low carbon steel (or Ti stabilized steel), the specimens were annealed under hydrogen atmosphere at the temperature of 1000~1200°C

The diffusion-coated stainless steel obtained by the above process had bright metallic lustre with slight milky appearance when the annealing was carried out under hydrogen atmosphere having dew point of about -40°C.

Austenite stainless steels were obtained when composite coatings of Cr (10 μ) - Ni (2.5 μ) were annealed at 1100°C under hydrogen atmosphere.

1. 緒 言

ステンレス鋼は優れた耐熱性、耐食性を有しているため、このステンレス鋼を鋼板上に被覆することにより、耐熱性、耐食性表面処理鋼板を得ようとする研究は従来からなされており、ステンレス合金メッキ、クラッド鋼板、さらには、ステンレス真空蒸着メッキなどこの方面の研究は盛んである。

ここに報告するのは、これらの方法とは別にクロムを電着後、さらに、ニッケルメッキを施し、水素気流中で熱処理することにより、Cr-Ni系の拡散層を得ようとするものである。この方法によると、水素の精製を必要とせず、通常の水素 (D.P. -35 ~ -40°C) で無酸化処理ができる。本報では、この Cr-Ni の複合メッキ後、拡散処理により Cr-Ni 系被覆を得る方法について述べる。

2. 実験方法

供試材としては板厚 1 mm の

A: 極低炭素鋼板, B: チタン鋼板

を使用し、これにクロムメッキを 5~10 μ 施し、拡散処理材とした。供試材の成分は次のとおりである。

	C	Si	Mn	P	Ti
極低炭素鋼	0.003	0.003	0.25	0.009	—
チタン鋼	0.066	0.22	0.48	0.006	0.312

† 拡散ステンレス鋼板に関する研究 (第 1 報)

* 富士製鉄株式会社 中央研究所 (神奈川県相模原市淵野辺) Central Research Lab., Fuji Iron and Steel Co., Ltd.

第 1 図 実験装置

試料の大きさは 3 cm × 3 cm とし、拡散処理前に顕微鏡観察により、クロム厚およびクロム上へのニッケルメッキ厚をチェックした。実験温度は 1000°C, 1100°C, 1200°C で行ない、水素の露点測定には、ベックマン露点計を使用した。炉はシリコニット発熱体を使用し、温度は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内にコントロールした。装置の概要は第 1 図に示す。所定の値に昇温後、マグネットを試料を炉内に装入し、一定時間保持後またマグネットで取出した。炉内は一定露点の水素に保つため、炉内を前もって真空にし、水素を流した。クロムメッキは、サージェント浴により行なった。

浴温 40°C, 電流密度 30 A/dm²

ニッケルメッキは、次の組成の浴を用いて行なった。

メッキ条件は pH 5.6, 電流密度 4 A/dm², 浴温度 60°C

とした。

3. 実験結果と考察

クロムの拡散処理が困難な理由は、非常に酸化しやすいためであることはよく知られている。このため、Cr上にNiをメッキし、熱処理すれば、水素の純度を良くすることなく拡散でき、かつCr-Ni系の拡散層が得られることが期待される。しかしNiの拡散とともに、Crの表面濃度が高くなるにつれ酸化しやすくなるので、この点の考慮が必要である。そこでまず、Crの酸化防止について考えてみる。

3-1 クロムの酸化防止に必要な水素の露点について

H_2O/H_2 とCrの平衡については、Richardson¹⁾などの研究によれば

$$\Delta G^\circ = -30,200 + 7.02T \pm 300 \text{ cal} \quad (1)$$

と与えられているので、(1)式に従い、900～1300°Cの温度で p_{H_2O}/p_{H_2} および露点を計算すると、次のようになる。

$$\Delta G^\circ = -4.575T \log K \quad (2)$$

の関係から ΔG° の値を用いて $\log K$ の計算を行なうと

$$\log K = -1.53 + 6,600/T \quad (3)$$

となるから、この計算の結果は第1表に示したようになる。 $\log K$ を $1/T$ に対してプロットすると第2図のようになる。第3図、第4図に、それぞれ露点と水の蒸気圧の関係、露点とppmの関係を示す。

第1表から分かるように、クロムの酸化防止にはきわめて高純度の水素中での熱処理が必要となる。しかしながらこの計算では、 $a_{Cr} = 1$ と仮定したが、拡散処理時間とともにFeおよびCrの相互拡散により、 a_{Cr} は低下するので、実際の水素露点は、第1表の計算値よりも多少悪くても、酸化は防止しうるものと期待される。この点を検討するため、極低炭素鋼およびチタンスタビライズ

第1表 クロムの酸化防止に必要な露点

温度 °C	log K	K (p_{H_2}/p_{H_2O})	露点 °C
900	-4.09	8.13×10^{-5}	-95
1000	-3.65	2.24×10^{-4}	-83
1100	-3.28	5.25×10^{-4}	-78
1200	-2.95	1.13×10^{-3}	-73
1300	-2.67	2.14×10^{-3}	-69

ド鋼に5μクロムメッキを施した試料を、1000～1200°Cの温度範囲にわたり露点、-35～-40°Cおよび-55～-60°Cの2種の水素中で焼ナマシした。第2表に、この実験結果を示す。

この結果からみると、クロムメッキ鋼板の熱処理には、-55～-66°Cの高純度の水素中で焼ナマシする必要がある。これは工業的に可能ではあるがかなり困難な条件である。第5図に、(1)式の計算結果および表面Cr濃度が30%のときの計算結果を示す。この図において、30%Cr濃度での活量は、Richardsonなど²⁾の報告から $a_{Cr} \approx 0.437$ を用いた。この結果から、表面クロム濃度が30%低下するまで拡散させても、なおクロムは酸化しやすく、水素の露点は相当低いことが必要であることを示している。このクロム濃度でも、Richardsonなどの指摘しているとおりCrの活量は、大きく酸化を防ぎながら拡散させることの困難なことが理解される。

3-2 Cr上へのNiメッキについて

今まで述べてきたように、鋼中にCrを拡散させる場合において酸化を防ぐためには、できるだけ高温が望ましく、また水素の純度を上げなければならないことが分かった。そこで、Crメッキ上にNiメッキを施して熱処理すれば、酸化を防止しうるのみならず、Cr-Ni系の拡散層が得られ、耐熱性、耐食性において、優れた被覆となるはずである。しかしCr上へのNiメッキは、通常あまり行なわれていない。これは、クロム表面上を覆つ

第2図

第3図 露点と水の蒸気圧の関係

第4図 露点とppmの関係

ているクロム酸化物のため、Ni メッキの密着性が悪く、簡単にハク離してしまうからである。このため、Cr 上への Ni メッキの場合、メッキに先立ち活性化の処理が必要となる。このクロムの活性化は、適当な溶液中での Cr の活性化電位に到達するまで処理すればよいことになるが、本研究では塩酸によって活性化処理を行なったので、これについて次に述べる。

3-2-1 塩酸によるクロム表面の活性化

活性化に要する時間を、真空管式電位差計を使用して、Cr の自然電極電位に達するまでの時間を測定することによって決定した。測定結果を第 6 図に示す。第 6 図の結果から分かるように、自然電位 (-0.71 V) に達するのに、塩酸濃度が $9.5\% \rightarrow 12.5\% \rightarrow 18.3\%$ と増すに従って自然電位に到達する時間は短くなり、15 s 前後で活性化が達せられることが分かる。したがって、活性化処理として 18.3% の塩酸中で 20 s 間処理したものをすばやく水洗いして、ニッケルメッキを施した。

3-2-2 水洗いの影響

Cr 表面の活性化が行なわれた後、全塩化物系の Ni メッキ浴でメッキを行なうともっとも良いが、水洗いを行なった場合、当然不活性になる

第5図 クロムの酸化防止に必要な露点と温度との関係

第2表 実験結果

	温度 °C	焼ナマシ 時間 min	水素の露点 °C	表面状況	クロムケース	
					表面 Cr 濃度	ケース厚
極低炭素鋼	1000	330	$-55 \sim -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $-35 \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$	○ ×	13.0%	25μ
	1100	60	$-55 \sim -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $-35 \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$	○ ×		23
	1200	22	$-55 \sim -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $-35 \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$	○ △	12.6	28
Ti スタビライズド鋼	1000	330	$-55 \sim -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $-35 \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$	○ ×	11.4	25
	1100	60	$-55 \sim -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $-35 \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$	黄帯を る ×	12.7	17
	1200	20	$-55 \sim -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $-35 \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$	カッ色を 帯びる ×	12.0	21

○：良好

○：酸化

○：少し酸化

ので、この水洗いの影響を調べた。結果は、第 7 図に示してある。第 7 図から明らかなように 20 s 以内の水洗いならまだ

(9.5% HCl 中で自然電位)

第7図 水洗いの影響

Cr 面は活性である (9.5% HCl 溶液中での自然電位測定)。しかし、局所的に不動態皮膜があってもこの電位を示すので、密着性の上からは水洗いは短かいほど良い。したがって水洗いは、5 s 以内の短かい時間としてニッケルメッキを行なった。

3-2-3 Ni メッキ

Ni メッキについては、前述の浴でメッキした。メッキ条件は pH 5.6, 電流密度 4 A/dm^2 , 浴温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ とし、光沢剤などの添加剤は使用しなかった。ニッケルメッキの良い密着性を望むなら、塩化物系の Ni メッキ浴を用い、水洗いを省いたほうがよい。

3-2-4 Ni の酸化防止に必要な露点

Cr の場合と同様に $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ と Ni の平衡について露点を計算してみると

第6図 塩酸中での Cr の自然電位の経時変化

第3表 Niの酸化防止に必要なD.P.

温度 °C	log K	K (=pH ₂ O/pH ₂)	露点
900	3.249	1.774×10 ³	~100 °C
1000	3.168	1.473×10 ³	
1100	3.099	1.26×10 ³	
1200	3.040	1.02×10 ³	
1300	2.988	9.7×10 ²

第8図 1065°Cにおけるステンレス鋼の光輝焼ナマシの条件³⁾

第9図 Cr-Ni メッキ鋼板の熱処理

$$\Delta G^\circ = 5,500 + 10,175T \quad (4)$$

と与えられているので、900~1300°C については露点はほぼ100°Cとなり問題とならないことになる(第3表参照)。第3表の結果では、D.P.はほぼ100°Cとなるが、実際にはNi, Fe, Crの相互拡散により、これよりも酸化されやすくなるので、18Cr-8Ni ステンレス鋼の光輝焼ナマシに用いられる条件をベースにすればよい(第8図参照)。第8図から分かるとおり、-40°C(=-40°F)の水素露点が目安となる。したがって水素は、露点は約-40°Cのものを使用した。

3-3 Cr-Ni 複合メッキ鋼板の焼ナマシ

Cr メッキ厚、10.0 μ, 温度 1100°C の条件で Ni メッキ厚、熱処理条件を下記のように変えて、18Cr-8Ni 鋼板を得る最適条件を決定した。

Ni メッキ厚 (μ)	0.5	1.0	1.5	2.0
焼ナマシ時間 (min)	30	45	60	75

実験結果は第4表に示してある。合金層組成は XMA によるもので、ピーク値で表わしてある。第4表の結果が

第4表 Cr-Ni 複合メッキ焼鈍結果

試料 No.	クロムメッキ厚 μ	Ni メッキ厚 μ	焼ナマシ時間	表面状況	合金層厚サ μ	合金組成
1	10.0	0.5	30	少酸化	27	Cr Ni 23.5-2.1
2			45	〃	31	28.7-1.9
3			60	〃	36	29.7-1.8
4			75	〃	54	34.3-1.7
5	10.0	1.0	30	〃	22	19.7-5.1
6			45	〃	45	23.5-3.3
7			60	〃	31	20.1-2.5
8			75	〃	30	19.7-2.6
9	10.0	1.5	30	〃	27	25.3-5.4
10			45	〃	27	18.2-2.9
11			60	〃	36	30.6-5.9
12			75	〃	36	24.7-4.6
13	10.0	2.0	30	〃	18	30.6-6.3
14			45	〃	21	34.0-7.0
15			60	〃	45	27.2-4.5
16			75	〃	27	33.0-7.1

使用した水素は粗水素のまま (D. P. -35~-40°C) 使用した結果である。

ら、Cr の厚サに対して Ni が薄すぎるため、Ni 濃度が低くなっている。このため、Cr: Ni の比を 4:1 にして拡散させると第9図に示すような Cr-Ni 系被覆が得られた。この第9図は XMA による Cr と Ni の線分析の結果である。この結果は興味あるところで、Ni の拡散が速く、ほとんど Cr と並行して拡散が進んでいる。このため、オーステナイト系ステンレス被覆鋼板が得られる点重要である。なおこの XMA の線分析は、Cr 8 μ に対して Ni 2 μ 厚のものの結果を示したものである。拡散層の断面写真を写真1に示す。

4. 結 語

耐食性、耐熱性を有する表面処理鋼板として、ステンレスの拡散皮覆を得る方法について述べてきたことを要約すると、

- (1) 低炭素鋼板にクロムメッキを施す。
- (2) クロムメッキの活性化処理を行なった後ニッケル

メッキを施す。

(3) この複合メッキを水素気流中 (D.P. -35°C) で熱処理する。

この方法により, Cr-Ni 系ステンレス被覆を得ることができた。Cr メッキ 8μ , Ni メッキ 2μ の場合, 1100°C で 1 h 熱処理することにより, 18Cr-8Ni ステンレスに近い組成を得ることができた。組成は, X線マイクロアナライザーにより決定され, Cr, Ni の拡散状態はほぼ

一様であるとの結論を得た。 (1967.8.11 受理)

〔昭和42年5月18日, 金属表面技術協会第35回学術講演大会 (東京・科学技術館) 発表〕

文 献

- (1) F.D. Richardson, J.H.E. Jeffe, JISI, Nov. 261 (1948)
- (2) Y. Jeannin, C. Mannerskantz and F.D. Richardson, Trans. Met. AIME, **227**, 800
- (3) J.H. Waxweiler, Metal Progress, Sept. 80 (1960)

ロシエル塩添加浴による ニッケル—タングステン合金メッキの条件[†]

清水 輝 夫*・椎 尾 一*

Effects of Various Plating Conditions on Nickel-Tungsten Deposits from Rochell Salt Bath Studies on Electroplating of Tungsten Alloys (Part 1)

Teruo SHIMIZU* and Hajime SHIO*

Electrically deposited nickel-tungsten alloys will broadly be applied in the industrial uses because of their high corrosion resistance. Tungsten forms alloys with nickel, cobalt, iron, etc. when it is deposited together with these metals.

Nickel-tungsten alloys were deposited from the bath containing Rochelle salt, sodium tungstate, nickel sulfate, nickel chloride, and boric acid. Ammonium sulfate, ammonium fluoride, and sodium fluoride were used as addition agents. When the mol ratio of Rochelle salt to sodium tungstate was 1:1 ~ 1:1.5, a large amount of alloys was deposited at pH 5.0 and at high temperature. When the above addition agents were added in the plating bath, current efficiencies of nickel and tungsten increased under low current density, but decreased under high current density.

1. 緒 言

ニッケル—タングステン合金は, 耐食性に優れ, またカタサもかたいなど優れた性質を持っているため, これを電気メッキに応用すれば, その利用範囲は非常に広がる。タングステンのメッキは単独ではなく, 鉄, ニッケル, コバルトなどの合金メッキとして知られている¹⁾²⁾。一般に報告されているニッケル—タングステン合金メッキ浴は, 主としてアンモニア浴³⁾で, 高温でメッキされるため, 浴管理が困難である。また, 過酸化水素を使用する酸性浴の報告もあるが³⁾, これも完全ではないため, これを改良する目的で浴組成の研究を行なった。タングステンの錯化剤としてロッセル塩を使用した⁴⁾ので, その結果を報告する。

2. 実験方法

塩化ニッケル 30 g/l, ホウ酸 30 g/l の一定組成に, 硫酸ニッケル 500 g/l, 250 g/l, ロシエル塩, タングステン酸ナトリウムを主成分とし, これに硫酸アンモニウム, フッ化アンモニウム, フッ化ナトリウムなどを添加したメッキ浴 500 cc を使用して, 白金板 (35 mm × 35 mm, 30 mm × 40 mm) に空気カクハンを行ないながら種々の条件でメッキを行ない, 得られた電着物を蒸留水 50 cc, 硫酸 3 cc, 過酸化水素 (30%) 10 cc の混液で加熱溶解し, 重量分析法によりタングステン含有量を求め, 全電着量よりタングステン重量の差をニッケル含有量とした。また電流効率⁵⁾は, 電解電流より析出する個々の理論析出量とこれらの含有量より算出した値を用いた。すなわち,

$$\begin{aligned} \text{電流効率} &= \frac{A_{\text{Ni}} \times \frac{1}{K_{\text{Ni}}} + A_{\text{W}} \times \frac{1}{K_{\text{W}}}}{Q} \times 100 \\ &= \frac{A_{\text{Ni}} \times 100}{Q \times K_{\text{Ni}}} + \frac{A_{\text{W}} \times 100}{K_{\text{W}} \times Q} \end{aligned}$$

ただし A_{Ni} ; 電着物中のニッケル電着量

[†] タングステン合金メッキに関する研究 (第1報)

* 名古屋工業研究所 (名古屋市熱田区六番町)

Industrial Research Institute, Nagoya