

窒化物生成元素を添加した Ni 2 元および 3 元合金の 窒化層の腐食挙動*

—非鉄金属材料のプラズマイオン窒化法による表面改質 (第 6 報)—

松田 福久**, 中田 一博**, 眞喜志 隆***, 木谷 滋****

Corrosion Behavior of Tentative Nickel Binary and Ternary Alloys after PIN Treatment*

—Studies on Surface Modification of Nonferrous Metals by means of
Plasma Ion Nitriding (PIN) Process (Report 6)—

by Fukuhisa Matsuda**, Kazuhiro Nakata**, Takashi Makishi*** and Shigeru Kiya****

In order to investigate the corrosion properties of Ni alloys after nitriding treatment, tentative Ni binary alloys of Ni-7 wt%Ti, -15 wt%V, -10 wt%Nb, -20 wt%Cr and -30 wt%Cr and Ni ternary alloys of Ni-7 wt%Ti-2 wt% (V, Nb, Ta, Cr, Mo or Al) and Ni-20 wt%Cr-2 wt% (Ti, V, Nb, Ta, Mo or Al) were nitrided by means of PIN process under the condition of 873 K (823 K at Ni-30 wt%Cr), 10.8 ks, N₂+H₂ mixed gas atmosphere of 800 Pa. Corrosion properties of tentative Ni alloys were determined in an acid solution (30°C, 5% H₂SO₄) by means of potentiodynamic polarization method. Pure nickel and austenitic stainless steel; SUS304 were also used as reference materials.

Tentative Ni alloys showed better corrosion resistance than pure nickel before PIN treatment. PIN treatment resulted in a slight deterioration of corrosion resistance of tentative Ni alloys. Comparison of corrosion resistance of Ni alloys and SUS304 after PIN treatment, deterioration of corrosion resistance of Ni alloys were slighter than SUS304. Pitting and intergranular corrosion were observed in nitrided Ni binary alloys excepted Ni-Cr alloys and Ni-7 wt%Ti-X ternary alloys. Separation of nitrided layer occurred in nitrided Ni-Cr binary alloys.

Taking into consideration of corrosion properties of each tentative Ni binary and ternary alloys after PIN treatment and hardening behavior of their alloys by PIN treatment, it seemed that Ni-7 wt% Ti binary alloys and Ni-7 wt%-X and Ni-20 wt%Cr-X ternary alloys were most beneficial Ni alloys for using after PIN treatment.

Key Words: Plasma nitriding, Ion nitriding, Nitriding, Nickel alloy, Surface hardening, Corrosion resistance, Anodic polarization

1. 緒 言

窒化処理では表面が硬化されない純ニッケル (Ni) でも、適当な窒化物生成元素を添加し、合金化することでプラズマイオン窒化 (PIN) によって表面硬化が可能なことを報告した¹⁻³⁾。そして表面硬化することにより、耐摩耗性も著しく向上することを示した⁴⁾。しかし、一般にステンレス鋼では窒化処理によって合金中の Cr が窒化物として析出し、合金中の耐食性に有効な Cr が減少するため耐食性が著しく低下する⁵⁾。このため、ステンレス鋼の窒化処理では、窒化層の硬さを低くしても耐食性の低下の少ない窒化法が必要といわれている⁶⁾。

これに対して、Ni 合金では、Ni 自体の耐食性は Fe よりも良好なため、例えば Ni-Cr 合金では PIN 処理によ

り Cr が窒化物として消費され、窒化層中の Cr 量が減少しても耐食性の劣化の程度は小さいと考えられる。しかし Ni 合金の PIN 処理に関する研究がこれまでほとんど無かったこともあり、その窒化層の耐食性に関する研究はまだ報告されていない。このため本研究では、窒化処理前後での Ni 合金の腐食挙動の変化について基礎的な知見を得るために、合金元素量を変化させた試作 Ni 合金に対して PIN 処理を行ない、PIN 処理前後での試験片表面のアノード分極曲線を測定した。さらにその結果を基に、PIN 処理による Ni 合金の耐食性の変化を評価した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

使用した合金は、前報までの報告で特に高い表面硬さを示した Ni-7Ti, 15V, 10Nb, 30Cr および 20Cr の 5 種類の試作 Ni 2 元合金、また、Ni-7Ti および 20Cr を母合金として、これらにさらに第 3 元素として Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo または Al をそれぞれ 2~3% 添加した 12 種類の試作 Ni 3 元合金である^{2,4)}。各合金の化学成分を Table 1 に示す。なお比較のために純 Ni およびステンレス鋼 SUS304 も用いた。各合金は高周波溶解 (Ar 雰囲気

*原稿受付 平成 3 年 11 月 11 日 平成 2 年度秋季全国大会で発表

**正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Institute of Osaka University

***正 員 琉球大学工学部 Member, Faculty of Engineering, University of Ryukyus

**** 日本ステンレス佛直江津研究所 Nippon Stainless Steel Co., Ltd. Naoetu Institute

気)で鋳造後、熱間鍛造 (1273 K) および焼なまし (1173 K, 0.9 ks) を行った。試験片寸法は縦10×横10×厚さ 3 mm とし、窒化処理前に表面をエメリー紙の1200番まで研磨し、アセトンで超音波洗浄した。

2.2 実験方法

本研究で使用した PIN 処理装置およびその処理方法は既報と同様である。反応ガスには N₂ と H₂ の混合ガス (体積比 1 : 1, ガス圧力 800 Pa) を用いた。窒化温度は各合金で最高表面硬さを示した 873 K (一部 Ni-

Table 1 Chemical composition of tentative Ni binary and ternary alloys.

Alloy	X	Chemical composition (wt%)							
		Ti	V	Nb	Ta	Cr	Mo	Al	Ni
Ni-7Ti	—	7.19	—	—	—	—	—	—	bal.
Ni-15V	—	—	14.87	—	—	—	—	—	bal.
Ni-10Nb	—	—	—	9.97	—	—	—	—	bal.
Ni-20Cr	—	—	—	—	—	20.54	—	—	bal.
Ni-30Cr	—	—	—	—	—	29.15	—	—	bal.
Ni-7Ti-X	2V	7.33	2.02	—	—	—	—	—	bal.
	2Nb	7.08	—	2.04	—	—	—	—	bal.
	2Ta	7.89	—	—	1.92	—	—	—	bal.
	2Cr	6.99	—	—	—	1.94	—	—	bal.
	2Mo	7.19	—	—	—	—	1.95	—	bal.
	3Al	6.94	—	—	—	—	—	2.72	bal.
Ni-20Cr-X	2Ti	2.00	—	—	—	19.05	—	—	bal.
	2V	—	1.94	—	—	19.75	—	—	bal.
	2Nb	—	—	1.68	—	19.50	—	—	bal.
	2Ta	—	—	—	2.09	21.59	—	—	bal.
	2Mo	—	—	—	—	20.51	1.99	—	bal.
	2Al	—	—	—	—	20.40	—	1.64	bal.

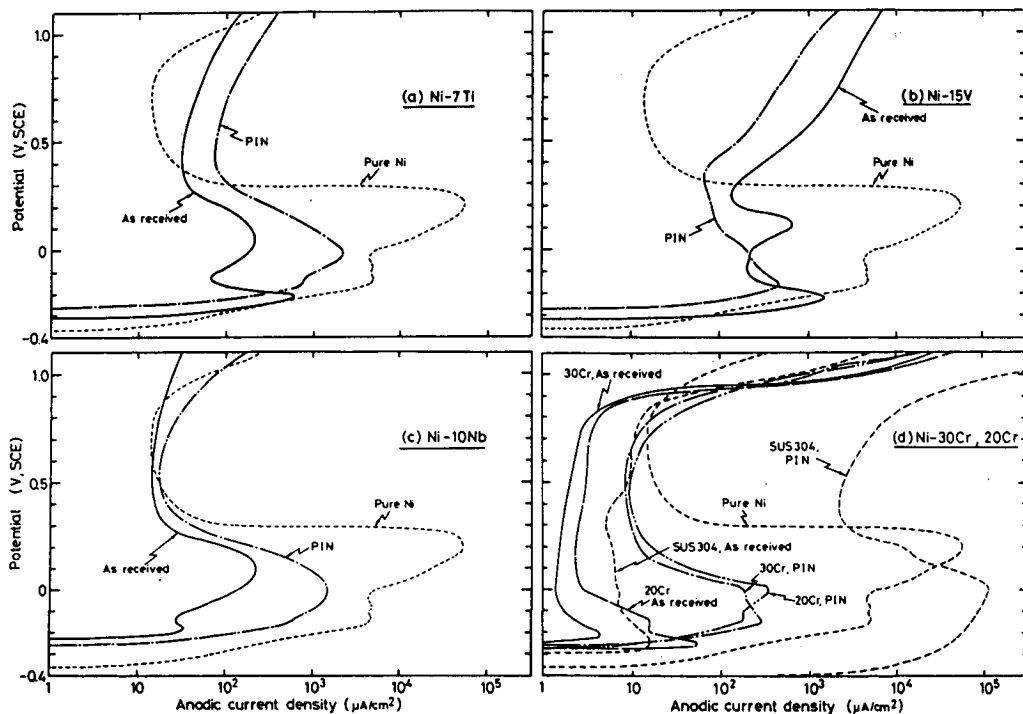


Fig. 1 Anodic polarization curve for Ni binary alloys, SUS304 and pure Ni.

30Cr では 823 K) とし、窒化時間は 10.8 ks とした。腐食試験法には、ステンレス鋼に対するアノード分極曲線測定法 (JIS G 0579) をそのまま適用した。試験溶液には 30°C の脱気 5% H_2SO_4 水溶液を用いガラス製電解槽中で、飽和かんこう電極を照合電極、白金を対極とし、ポテンシオスタットによる動電位分極法 (電圧掃引速度 20 mV/min) により各合金の PIN 処理前後での分極電流の変化を測定した。また、腐食試験後の各試験片表面および断面の組織観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 PIN 処理前後でのアノード分極曲線の変化

まず Ni 2 元合金を用いて PIN 処理前後でのアノード分極曲線の基本的な変化を検討した。Fig. 1 (a)~(d) に、それぞれ 7Ti, 15V, 10Nb および 30Cr, 20Cr の各 Ni 2 元合金の PIN 処理前後でのアノード分極曲線を示す。比較のためにそれぞれの図中には破線で純 Ni を、また Fig. 1 (d) にはステンレス鋼 SUS304 の値を示す。

純 Ni では、分極電圧の上昇とともに分極曲線は活性態域、不動態域および過不動態域を示す典型的な分極曲線となった。各 Ni 2 元合金の分極曲線も、基本的には同様の变化を示したが、合金の種類および PIN 処理によって変化していた。

まず、2 元合金の 7Ti では、PIN 処理材は未処理材よりも分極電流が大きく、またいずれの場合も純 Ni に比べて活性態域での電流密度は小さいものの不動態電流密度が大きくなった。15V では純 Ni よりも活性態域での電流密度は小さいものの不動態域の電流密度が大きく、さらに PIN 処理材が未処理材に比べて小さな分極電流を示した。次に、10Nb では PIN 処理材の分極電流が未処理材に比べて増加したが、活性態域、不動態域ともに純 Ni と同程度かそれよりも低い分極電流を示した。Ni-Cr 合金の 30Cr および 20Cr では、未処理材では Cr 量の多い 30Cr が 20Cr よりも小さな分極電流を示し、また、窒化処理材ではいずれも同程度に分極電流が増加した。

また、これらの結果を SUS304 と比較すると、SUS304 では、未処理材の分極電流は 20Cr に次いで低い値を示すが、PIN 処理によって電流密度が著しく増加し、純 Ni よりも大きな分極電流を示した。このように SUS304 の PIN 処理材の耐食性は著しく劣化した。これに対して、今回使用した Ni 2 元合金では SUS304 に比べ PIN 処理前後での電流密度の変化が小さい事がわかった。

次に、一般にアノード分極曲線での耐食性の評価には不動態電流密度 i_{crit} および不動態域での最小電流密度 i_{min} がその指標としてよく用いられる。これらの値を Fig. 1 の分極曲線から求め、それぞれ PIN 処理前後の値を比較した結果を Fig. 2 に示す。PIN 処理前後の各指標の変化は、15V の i_{crit} および i_{min} を除いていずれも PIN 処理により増加するが、その程度は SUS304 と比較してもかなり小さかった。また 15V では上記の値は PIN 処理により減少したが、その変化は小さい。

以上の結果、Ni 2 元合金と SUS304 とを比較すると、SUS304 は窒化処理前後での耐食性の変化が大きく、窒化により耐食性が著しく低下するのに対して、Ni 2 元合金では窒化処理による耐食性の変化が小さく、SUS304 に比べ腐食環境から受ける影響が小さいと考えられる。また純 Ni と比較すると 7Ti および 15V の i_{min} をのぞ

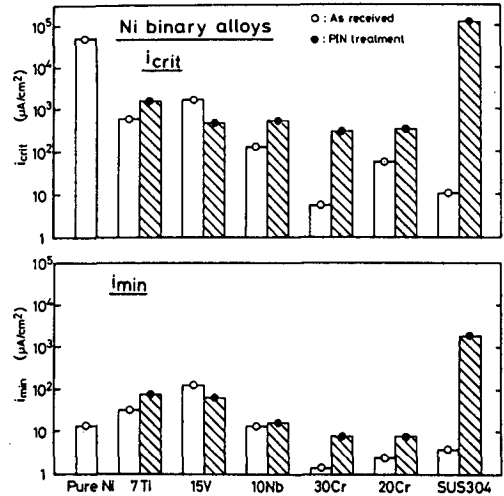


Fig. 2 Comparison of i_{crit} and i_{min} in anodic polarization curve of Ni binary alloys before and after PIN treatment.

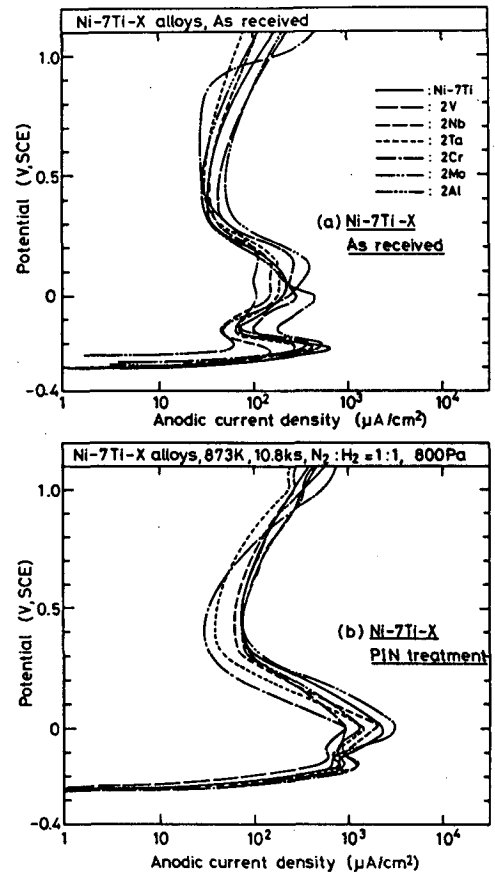


Fig. 3 Anodic polarization curve for Ni-7Ti-X ternary alloys.

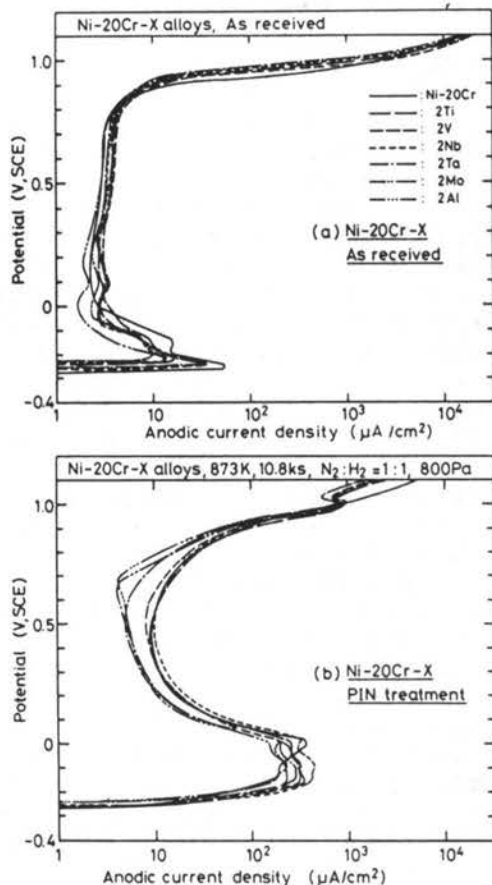


Fig. 4 Anodic polarization curve for Ni-20Cr-X ternary alloys.

き、各合金ともいずれも純 Ni よりも各指標値は低く、PIN 処理後も耐食性は純 Ni よりもすぐれている事がわかった。なお、15V では、PIN 処理により分極電流の低下が認められたが、その原因については明らかではない。

次に Fig. 3 および 4 に Ni 3 元合金の分極曲線を示す。7Ti を基本とした 7Ti-X 系 3 元合金では、その分極曲線は母合金の 7Ti に比べ大きな変化を示しておらず窒化処理の前後で 7Ti と同様な変化を示した。20Cr を基本とした 20Cr-X 系 3 元合金でも基本的な変化は 20Cr と同様であった。

3.2 腐食試験後の試験片表面および断面組織観察

Fig. 5 に純 Ni および PIN 処理前後の各 Ni 2 元合金の腐食試験後の各試験片の表面写真を示す。純 Ni では試験片表面は全面腐食となっており、非常に荒れた表面となっていた。これに対して Ni 2 元合金では、その合金元素の種類および PIN 処理によって腐食の形態が異なった。まず、未処理材では、7Ti および 10Nb では全面腐食であり、平滑な表面となっていた。その他の合金では、全面腐食に加えて、いずれもピットや粒界腐食等の局部腐食が観察された。さらに各合金の PIN 処理材では、全てこのような全面腐食と局部腐食が認められた。このことから、Fig. 1 に示した Ni 2 元合金の分極電流は粒界

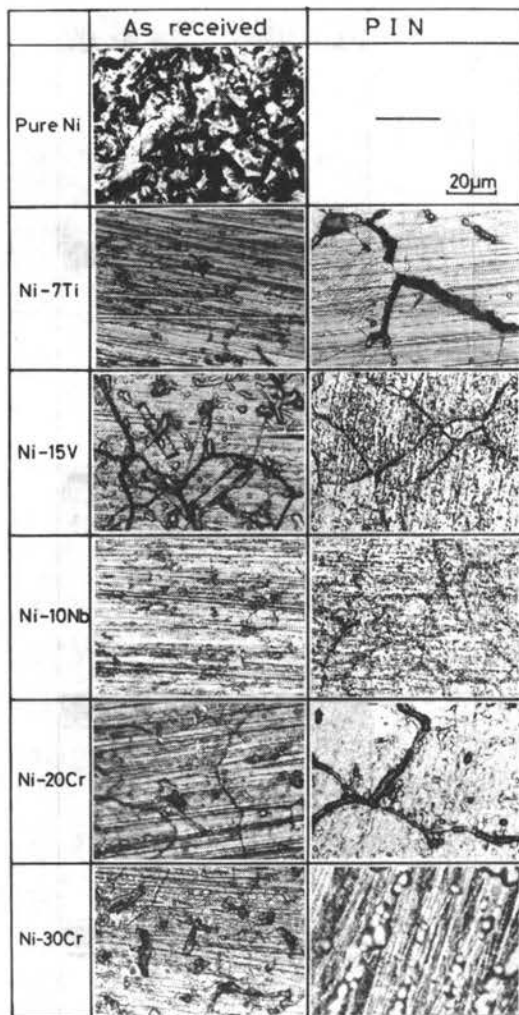


Fig. 5 Surface appearance of tentative Ni binary alloys after anodic polarization analysis.

部やピットの局部腐食と粒内の全面腐食との混成電流密度であることがわかる。

次に、Fig. 6 に腐食試験後の PIN 処理材の断面組織写真を示す。Ni-Cr 系の 30Cr および 20Cr 以外の合金では試験片表面近傍の粒界が窒化層中央部付近まで腐食されていた。また 30Cr および 20Cr の場合、試験片表面で粒界腐食およびピットの発生していた所では、2 層に観察された窒化層のうち主に内層が腐食されており、窒化層直下に空洞が形成されているところも見られた。したがってこれらの合金では、窒化層の外層の耐食性は良好であるものの内層が腐食されやすく、このため窒化層の剝離なども起こる可能性があると考えられた。

次に、Fig. 7 および 8 に、PIN 処理した Ni 3 元合金の腐食試験後の試験片表面および断面組織写真を示す。7Ti-X 系合金では、7Ti-3Al を除いて母合金の 7Ti と比べ試験片表面および断面とも大きな変化は認められず、7Ti と同様に試験片表面では結晶粒界およびピットの形

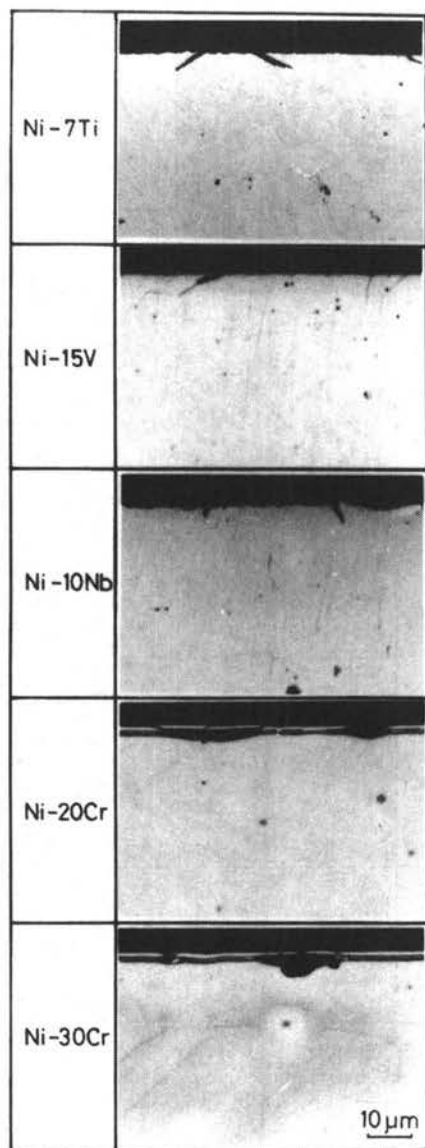


Fig. 6 Microstructure on crosssection of nitrided Ni binary alloys after anodic polarization analysis.

成が認められ、また、試験片断面では表面近傍の粒界の腐食が認められた。これに対して 7Ti-3Al の窒化処理材では、Ti および Al の添加量がほぼ Ni の固溶限に達していたために窒化層中に γ' と考えられる粒子の形成が認められたが、試験片表面の局部腐食は認められず全面腐食となり、試験片表面近傍の粒界の腐食も認められなかった。次に、20Cr-X 系合金の場合、20Cr では試験片表面の粒界腐食やピットおよび 2 層となっている窒化層のうち内層が選択的に腐食され、窒化層外層の剝離も観察されたが、3 元合金ではこのような試験片表面の局部腐食および内層の選択腐食は起こっておらず、試験片表面が全面腐食の状態となった。

3.3 試作 Ni 合金の耐食性の評価

PIN 処理による試作 Ni 2 元および 3 元合金のアノード分極曲線および腐食形態の変化について、これらの合金の耐食性を次のように評価した。

まず Ni 2 元合金ではアノード分極曲線の分極電流は Ni-Cr 系合金の 20Cr および 30Cr が最も低い値を示した。しかし、これらの合金の PIN 処理材では試験片表面でピットや粒界腐食の局部腐食が発生し、これにともない窒化層の剝離も認められ、PIN 処理後の耐食性に問題がある。同様に 15V では、不動電流の電流密度が純 Ni に比べ著しく大きく、耐食性に問題がある。これらに対して、7Ti および 10Nb では、PIN 処理による分極電流の変化が小さく、かつ Ni-Cr 系合金に見られた剝離も起こらないことから、PIN 処理前後での耐食性の変化が小さいと考えられる。さらに表面硬さおよび窒化厚さの点で 10Nb よりも 7Ti がすぐれており²⁾、実用上は 7Ti が好ましいと考えられる。

なお、20Cr と 10Nb および 7Ti の耐食性の違いは次のように考えられる。すなわち、既報で述べたように³⁾、窒化層微細構造の観察の結果、20Cr や 30Cr の窒化層の外層は G.P. 状の微細粒子 (CrN) が認められ、内層では安定相である Cr_2N が析出していた。このように G.P. 状の粒子が形成された場合には、窒化層マトリックス中の Cr 濃度の減少は小さいと考えられ、このため窒化層外層の耐食性は比較的良好と考えられた。これに対して、窒化層内層のように Cr_2N が安定相で析出すると、窒化物周辺の窒化層マトリックス中の Cr 濃度が著しく減少し、耐食性は低下する。したがって、窒化層外層で窒化物の粗大化等で、局部腐食域 (特に粒界) が生じ、これが内層に達すると内層のみが著しく腐食され、外層の剝離に至ったと考えられる。これに対して、10Nb や 7Ti では窒化層は単層で、20Cr や 30Cr の窒化層外層と同じ微細構造をしており³⁾、このため PIN 処理前後での耐食性の変化が小さくなったと考えられる。

次に、Ni 3 元合金の 7Ti-X 系合金では、母合金の 7Ti と同様の分極曲線および腐食形態を示し、第 3 元素を添加しても PIN 処理前後での耐食性には大きな変化は認められなかった。20Cr-X 系合金では、分極電流の変化は 20Cr と同様であるが、その腐食形態は第 3 元素の添加で大きく変化した。すなわち、20Cr の PIN 処理材では、試験片表面でのピットや粒界腐食の局部腐食を示したが、第 3 元素の添加で各合金とも試験片表面の全面腐食となり、20Cr や 30Cr に見られた窒化層の剝離は起こっておらず、腐食形態が改善され耐食性の向上が認められた。これは、第 3 元素の添加は、G.P. 状の微細粒子や窒化物を微細化し、析出密度を増加させる効果を示したこと⁴⁾、2 元合金で認められた窒化層の外層の局部腐食が抑制されたためと考えられる。

また、20Cr-X 系合金と SUS304 を比較すると、SUS304 が PIN 処理によって著しく耐食性が低下するのに対して、20Cr-X 系合金では PIN 処理による分極電流の変化が小さく、かつその腐食形態も良好なことから、実用上十分使用できる可能性が大きいと考えられた。

4. 結 言

PIN 処理した試作 Ni 2 元および 3 元合金についてアノード分極曲線測定を行い、PIN 処理前後での耐食性の

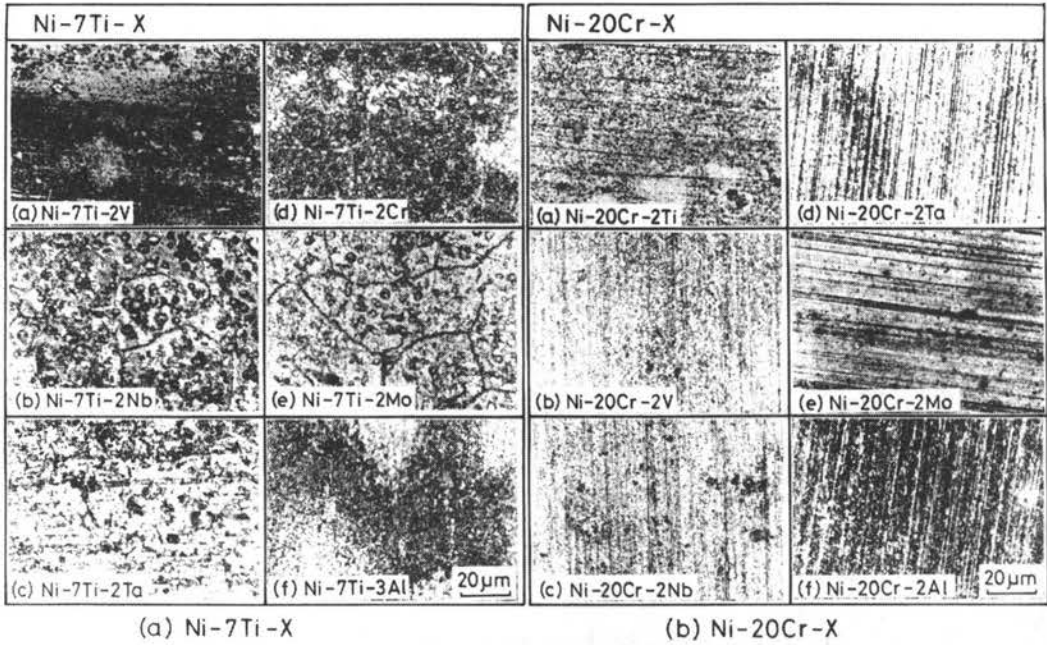


Fig. 7 Surface appearance of nitrified Ni ternary alloys after anodic polarization analysis.

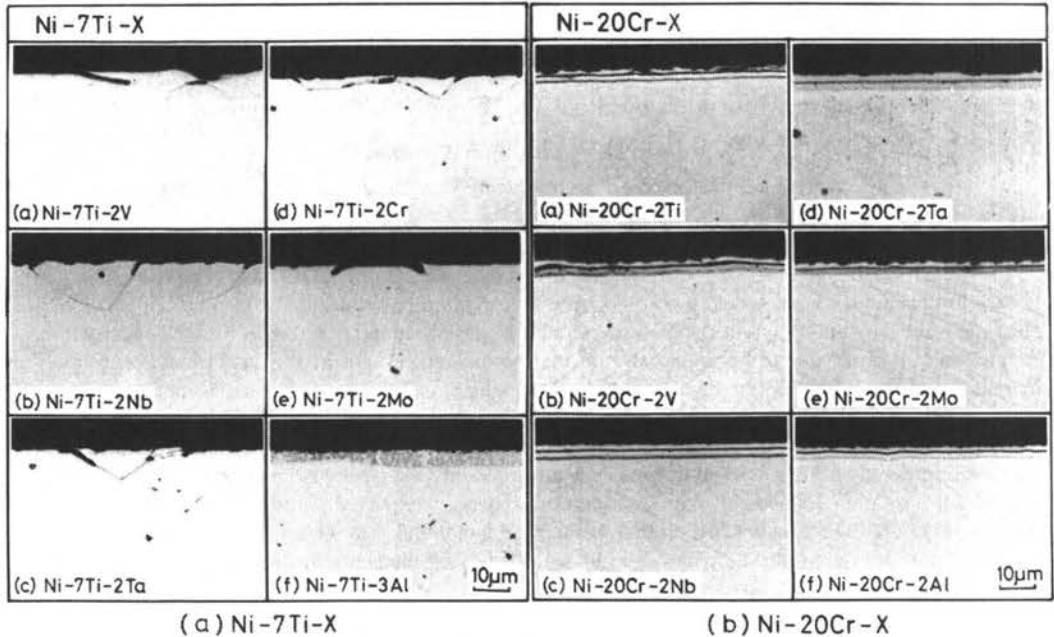


Fig. 8 Microstructure on crosssection of nitrified Ni ternary alloys after anodic polarization analysis.

変化を検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) 試作 Ni 2元および 3元合金の分極曲線は、各合金とも活性領域、不動領域および過不動領域を示す典型的な分極曲線であった。また、2元合金の Ni-15Vを除き各合金の分極電流は純 Ni に比べて小さく、窒化物生

成元素である Ti, Nb および Cr を合金化することで耐食性が向上した。

(2) PIN 処理材では未処理材に比べ大略分極電流が増加し、耐食性が低下したが、その増加の程度はステンレス鋼 SUS304 と比較すると小さく、試作 Ni 合金では PIN 処理前後での耐食性の変化が小さいことが明らか

となった。

(3) 腐食試験後の試験片表面および断面組織観察より, Ni-7Ti および 10Nb の未処理材では試験片表面の全面腐食が認められたが, その他の合金ではピットや粒界腐食の局部腐食が認められた。

(4) PIN 処理材では合金系の種類により腐食形態が異なっていた。Ni 2 元合金および 3 元合金の 7Ti-X 系合金では全面腐食とピットおよび粒界腐食の局部腐食との混合形態となったが, 20Cr-X 系合金では局部腐食は認められず全面腐食となる傾向を示した。とくに 2 元合金の Ni-20Cr および 30Cr では窒化層が剥離した箇所も認められたが, 3 元合金の 20Cr-X 系合金ではこのような窒化層の剥離は認められず, 3 元合金化により腐食特性の改善が可能ながことが明らかとなった。

(5) PIN 処理によるアノード分極曲線の変化および窒化層の腐食形態, さらに窒化層の硬さおよび窒化層厚さを考慮すると, Ni 2 元合金の Ni-7Ti, および 3 元合金の 7Ti-X 系および 20Cr-X 系合金が PIN 処理用 Ni 合金として実用的に有効であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 松田, 中田, 眞喜志: “プラズマイオン窒化法による Ni 合金の表面硬化” 溶接学会論文集, Vol.5 (1987) No.4, 452-457.
- 2) 松田, 中田, 眞喜志, 木谷: “プラズマイオン窒化法による Ni 合金の表面硬化に及ぼす合金元素の影響” 溶接学会論文集, Vol.6 (1988) No.3, 436-441.
- 3) 松田, 中田, 眞喜志, 木谷, 西尾: “プラズマイオン窒化した Ni 2 元合金の窒化層の微細構造と硬化機構” 溶接学会論文集, Vol.9 (1991) No.2, 96-103.
- 4) 松田, 中田, 眞喜志, 木谷: “Ni-7Ti および Ni-20Cr 合金の表面硬化に及ぼす第 3 元素の影響” 溶接学会論文集, Vol.9 (1991) No.2, 104-109.
- 5) Fils et al.: “CORROSION BEHAVIOUR OF STAINLESS STEEL AFTER PLASMA AND AMMONIA NITRIDING” Surface Engineering, Vol.5, (1989) No.2, 151-157.
- 6) 曾根: “イオン窒化処理による表面改質” ジョイテック, 1989年 8月号, 79-83.