

## 論 文

UDC 669.158 : 669.24 : 532.72 : 669.14.018.8

## 電析ニッケル-炭素鋼拡散対における拡散層の状態\*

岡田 健\*\*・松本 誠臣\*\*\*

## Diffusion Layers of Electroplated Nickel on Plane Carbon Steels

Ken OKADA and Shigeomi MATSUMOTO

## Synopsis:

A study has been made of the diffusion behavior of electrodeposited nickel on various plain carbon steels. Influences of carbon contents in the various steels used as substrate, heat treatment temperature and holding time on the structure, composition, hardness are of produced diffusion layer are described.

The results are summarized as follows;

- 1) The diffusion layer is formed even after heat treatment at a comparatively low temperature such as 600°C.
- 2) The diffusion occurs by volume diffusion process in the temperature range between 600°C and 800°C, while it occurs by grain boundary diffusion process in the temperature range between 900°C and 1000°C.
- 3) Some carbides are observed in the diffusion layer, but the kind and type of carbides were not determined by X-ray diffraction in the all steels tested has a comparatively good resistance against nitric acid, and its hardness is as low as 170 in knoop hardness.

## 1. 緒 言

鉄鋼材料表面に他の金属元素を浸透させる方法として種々あげられ、それらの検討も多いが、それらの中に工業的に利用価値が高いものとして考えられるニッケルを浸透させることに関する検討は比較的少ない<sup>1)2)</sup>。最近鉄鋼材料上にニッケルめつきを施しその疲労強度についての検討<sup>3)</sup>など見られるが、これに熱処理を施し拡散浸透させ表面のみを高ニッケル鋼化した材料に関する報告はほとんどないようである。筆者らは、従来より鉄鋼表面のステンレス鋼化を目的として個々の検討を行なっている<sup>4)5)6)</sup>、Fe-Ni炭においても、電析を用いることによりFe, Ni固相間において比較的低温にても顕微鏡

的に可視できるていどに拡散合金層が生成されることがみとめられた<sup>5)</sup>。また、Fe-Ni間においては、低温、高温とでその拡散のし方が異なっており、低温時には粒内、

Table 2. Composition of Steels (%).

	C	Si	Mn	S	P
S 15C	0.13	0.16	0.25	0.035<	0.060<
S 20C	0.17	0.16	0.30	0.035<	0.030<
S 22C	0.22	0.20	0.32	0.035<	0.030<
S 25C	0.25	0.23	0.37	0.035<	0.030<
S 30C	0.33	0.24	0.65	0.035<	0.030<
S 35C	0.36	0.24	0.66	0.035<	0.030<
S 45C	0.46	0.25	0.68	0.035<	0.030<
S 48C	0.56	0.25	0.65	0.035<	0.030<
S 55C	0.55	0.27	0.67	0.035<	0.030<
SK 3	1.03	0.21	0.37	0.030<	0.030<

Table 1. Nickel plating condition.

Nickel bath composition		Condition	
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	300 g/l	Temperature	50°C
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	45 g/l	Current density	4.5A/dm <sup>2</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 g/l	Duration	10 hr

\* 昭和49年4月本会講演大会にて発表 昭和50年9月2日受付 (Received Sep. 2, 1975)

\*\* 武蔵工業大学大学院 (Graduate School, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamatsumi Setagaya-ku Tokyo 158)

\*\*\* 武蔵工業大学 工博 (Musashi Institute of Technology)

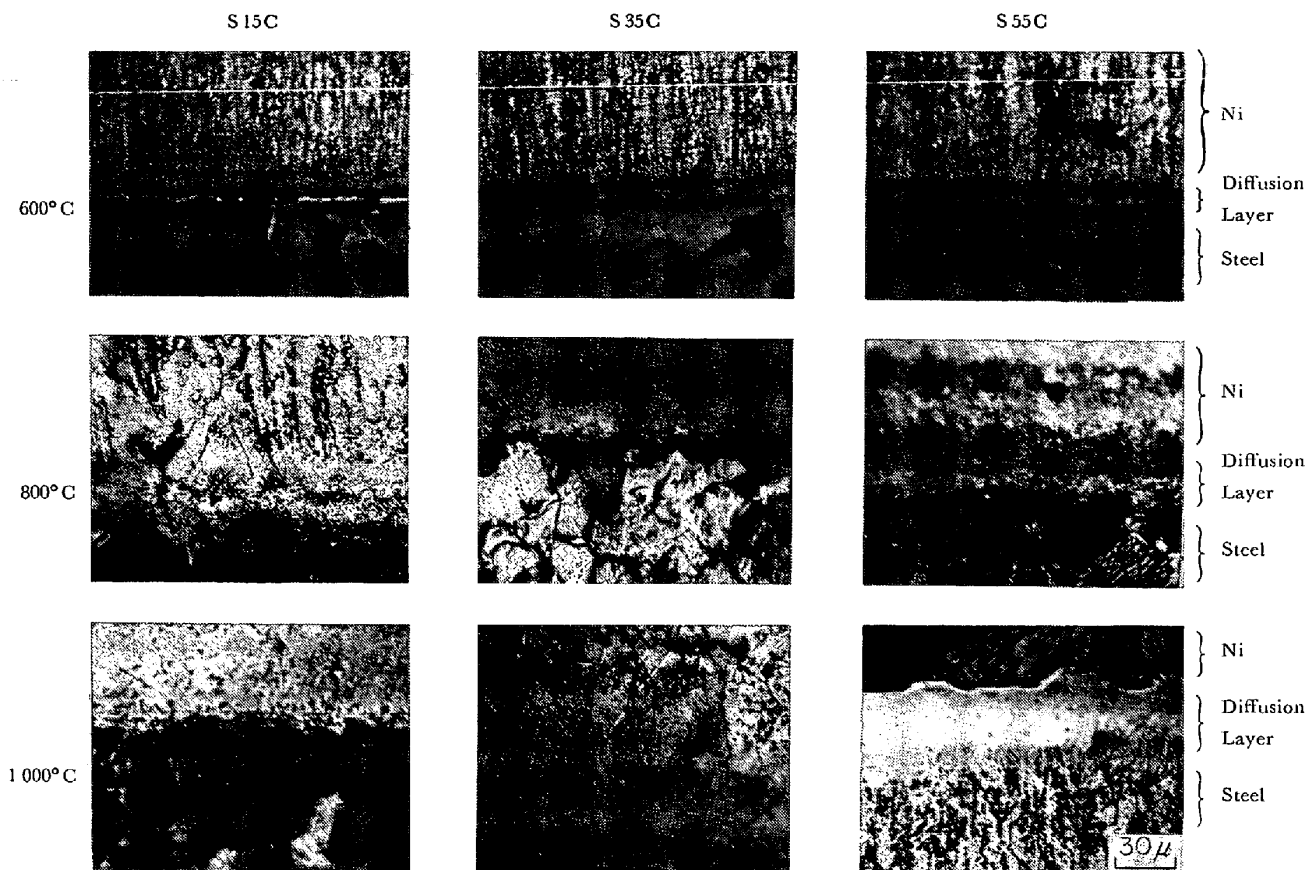


Photo. 1. Microphotographs of diffusion zone carbon steel-Ni couple ; diffused at 600°C, 800°C, 1000°C for 5 hrs.

高温時には粒界拡散現象を示すことがわかった。そこで本報告は、各種炭素鋼にニッケルめつきを施して比較的低温より広範囲にわたり熱処理を施して生じた合金層の組成および組織などについて検討したことについて報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 拡散対試料

試料の作成は、Table 1 に示した標準カット浴組成ならびに条件下にて、常法による前処理、すなわち、トリクロールエチレン脱脂、アルカリ脱脂、酸洗を行ない得た洗浄面にニッケルを電析させて、鋼-ニッケル拡散対試料を作成した。尚、ニッケル電析層厚さは、0.2 mm 以上とした。また使用した鋼組成は Table 2 に示した。

### 2.2 熱処理条件

熱処理は、BaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl の混合塩浴中にて、600°C から 100°C 間隔で 1000°C まで、それぞれ、3 hr, 5 hr, 7 hr, 加熱保持後直ちに水冷を行なった。

### 2.3 拡散層厚さ、組織、組成検査

拡散層断面を鏡面に仕上げたのち、鉄鋼側をナイトル

にて腐食、洗浄後、試料を乾燥させた後濃硝酸でニッケル部を腐食して顕微鏡組織を観察した。また同試料面を XMA により面分析、組成分析、線分析を行なって合金層の組成変化を測定、濃度の定量は、Fe, Ni はそれぞれ電解鉄、電解ニッケルとの強度比より、炭素はダイヤモンドに炭素をコーティングしたものを標準試料とした強度比より行なった。同時にその組成変化点より合金層厚さをも測定した\*。なお同試料ニッケル電析層側表面より順次エメリー紙により約 10 μm ずつ削り各面に対して X 線回折を (Cu ターゲット, Ni フィルター, K $\alpha$  線 40kV, 20mA) 行ない得られた回折線と、A. S. T. M カードとを照合してその組織の定性的な判定をも試みた。

### 2.4 かたさ測定

鏡面仕上げを施した拡散対断面を、拡散層の中央部と考えられる個所を 0 μm としてその近傍を含め約 5 μm 間隔にてかたさの測定 (スプー圧子, 荷重 10 g) を行なった。

\* 粒界拡散の場合は、粒界への異元素の没入方向、すなわち拡散方向における没入深さをを用いたが、この長さの決定は、XMA および顕微鏡組織により平均的な値を合金層厚さとした。

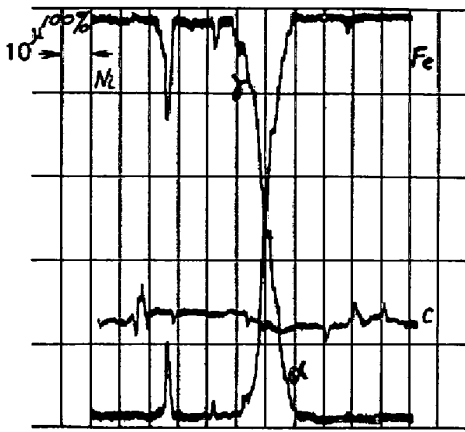


Fig. 1. XMA line scanning chart showing the concentration change of Ni, Fe, and C along the direction of the diffusion couple (S15C-Ni) treated at 900°C for 5 hr.

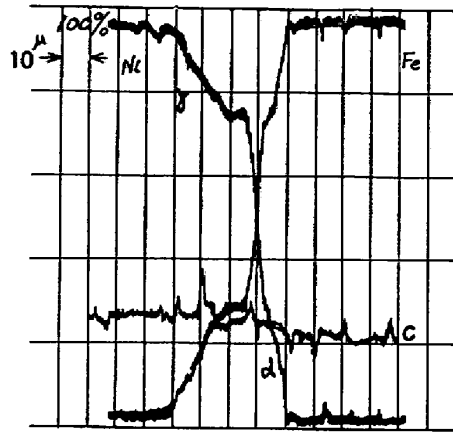


Fig. 2. XMA line scanning chart showing concentration change of Ni, Fe, and C, along the direction of the diffusion couple (S35C-Ni) treated at 900°C for 5 hr.

### 3. 実験結果

#### 3.1 生成拡散層の顕微鏡組織

各熱処理条件下において得られた拡散層の顕微鏡組織の代表例を Photo. 1 に示した。これらの顕微鏡組織より次のことがわかる。すなわち、いずれの炭素含有量の

場合も、Fe-Ni 対の場合と同様、600°C のような比較的低温度の処理でも、拡散層の生成が認められた。また、Fe-Ni 対の場合と同様熱処理時間の延長に伴い拡散層が厚く生成される傾向が示された。さらに、700°C、800°C と温度の上昇および、熱処理時間の延長にしたがつて拡散層の成長が示され、拡散層と素地部との境界がし

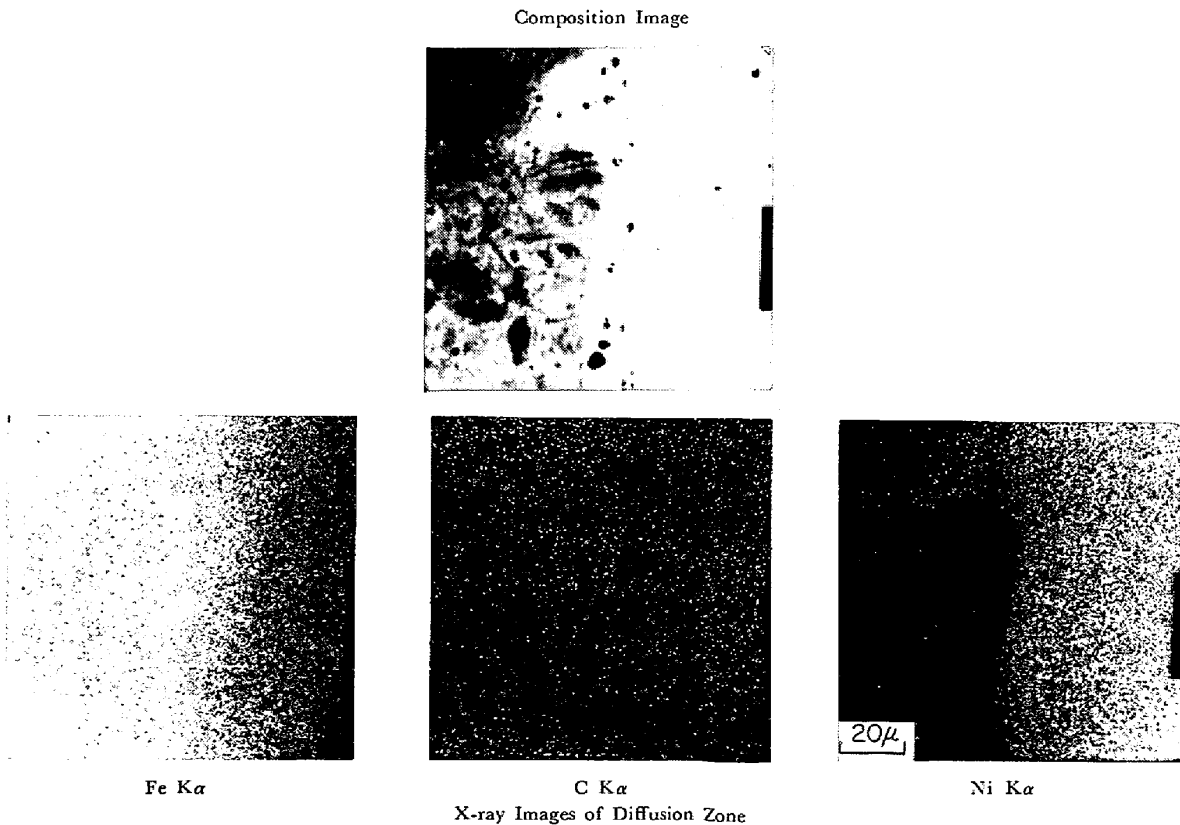


Photo. 2. XMA scanning images of Ni, Fe, C, crossing the diffusion zone (S15C-Ni) treated at 900°C for 5 hr.

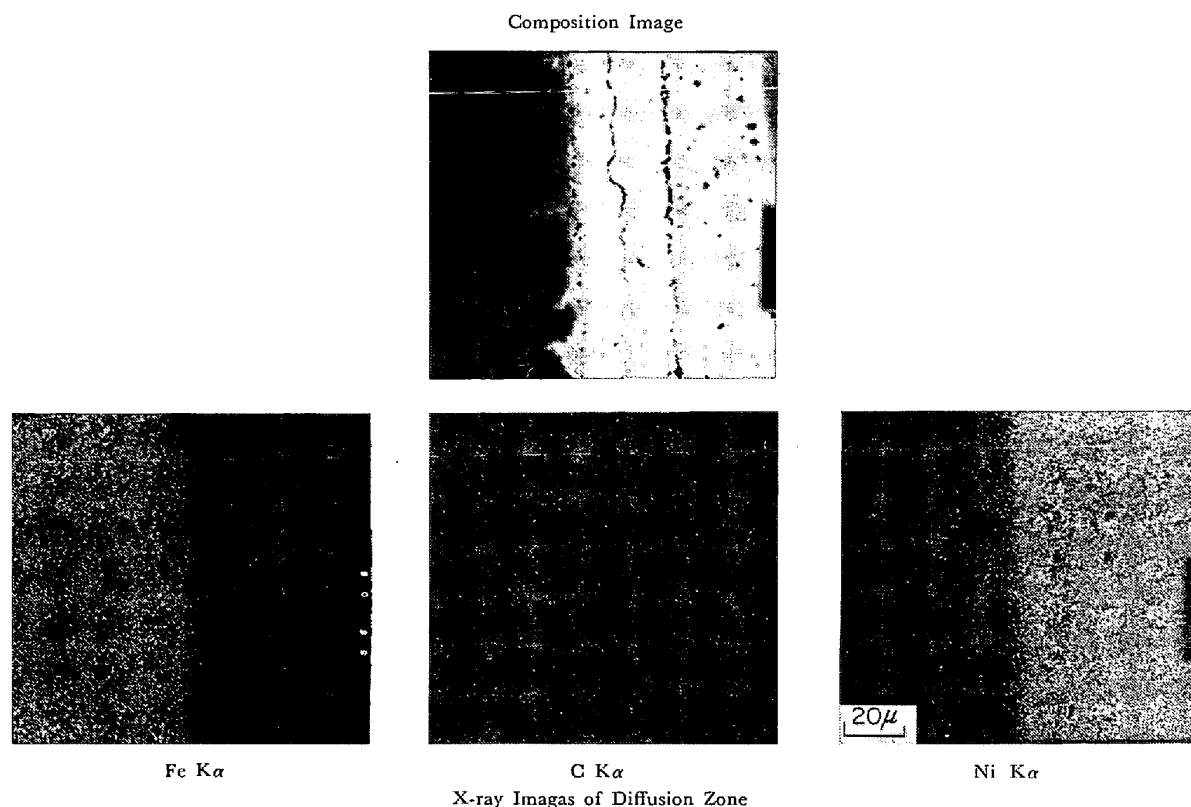


Photo. 3. XMA scanning images of Ni, Fe, C, crossing the diffusion couple (S35C-Ni) treated at 900°C for 5 hr.

だいに不明瞭になつてゐることが認められる。また、800°C以上の処理温度になると鉄鋼素地側粒界へわずかながらニッケルの浸透がみられ、さらに、900°C以上の比較的高温においては、ニッケル側においてもその傾向が示された。しかしながらニッケル側拡散層境界と鉄鋼側拡散層境界を比較すると、ニッケル側の方が不明瞭であつた。

ここで炭素含有量の影響としては、顕微鏡的には顕著でなく、Fe-Ni系の場合、低温度処理と高温度処理とで、前者が体拡散的であり後者が粒界拡散的であり、また熱処理時間の増加にともなつて生成拡散層厚さの増加が見られたが、本系にても認められた。なお、CuターゲットによるX線回折を試みたが、いずれの鋼種とも類似の傾向を示した。すなわち、表面よりニッケルの回折線、ニッケルより多少低角側にシフトした $\alpha$ 固溶体との混合した回折線、さらに $\alpha$ Feに近い回折線との混合した回折線、および $\alpha$ Feの回折線となつて変化していることが認められたのみでその他化合物はこの結果よりは認められなかつた。

### 3.2 拡散層のXMA分析

比較的低炭素含有量の例としてS15C-Ni対、また、比較的高炭素含有量の例としてS35C-Ni対について900°Cにて5hr熱処理を施して得た拡散層およびその

近傍の、鉄、ニッケル、炭素の三元素の濃度分布を示す線分析結果をFig. 1および2に、また同断面での組成像、面分析像をPhoto. 2, 3に示した。線分析結果によると、いずれの拡散対とも顕微鏡組織において明らかに組織の相違を示す様な層は見られなかつたが、濃度曲線は不連続になりわずかながらも定濃度部が示された。このような濃度分布は、Fe-Ni系において得られた同処理条件での濃度分布ではニッケル側においては比較的近らかなる濃度分布を示したのに対して異なる傾向が示された。また炭素の濃度分布においては、いずれの炭素含有量の場合も各熱処理温度とも、ニッケル電析層側の方が、鋼素地側よりわずかに高い濃度を有する分布状態が示されており、炭素とニッケルとの化合物と考えられる高濃度部は見られなかつた。また、S15C-Ni対と、S35C-Ni対との相違、すなわち、炭素含有量の影響としては、ニッケルと鉄との濃度分布の対称性に相違が見られるようになったことである。すなわち低濃度炭素含有量の場合の方が高濃度炭素含有量の場合よりも対称性の悪い傾向が示された。また、Photo. 2, 3における組成像でも、S15C-Ni対の場合は写真中上部に粒界と思われる個所が示され比較的深くニッケルが浸入しているのに対して、S35C-Ni対の場合は粒界と思われる個所の間隔が比較的狭く、またニッケルの浸入深さも浅いな

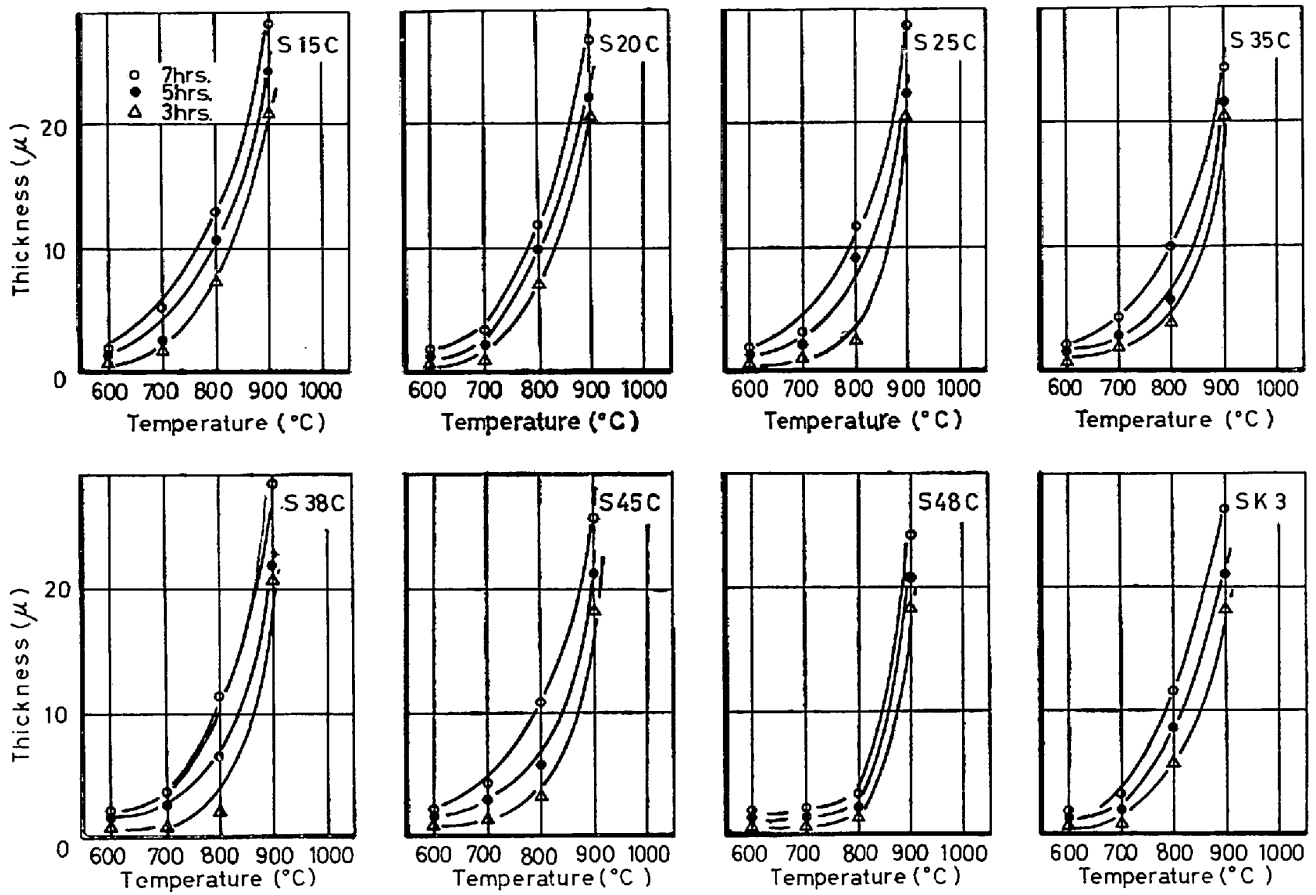


Fig. 3. Ni-alloying thickness for heat treatment temperature as function of steels.

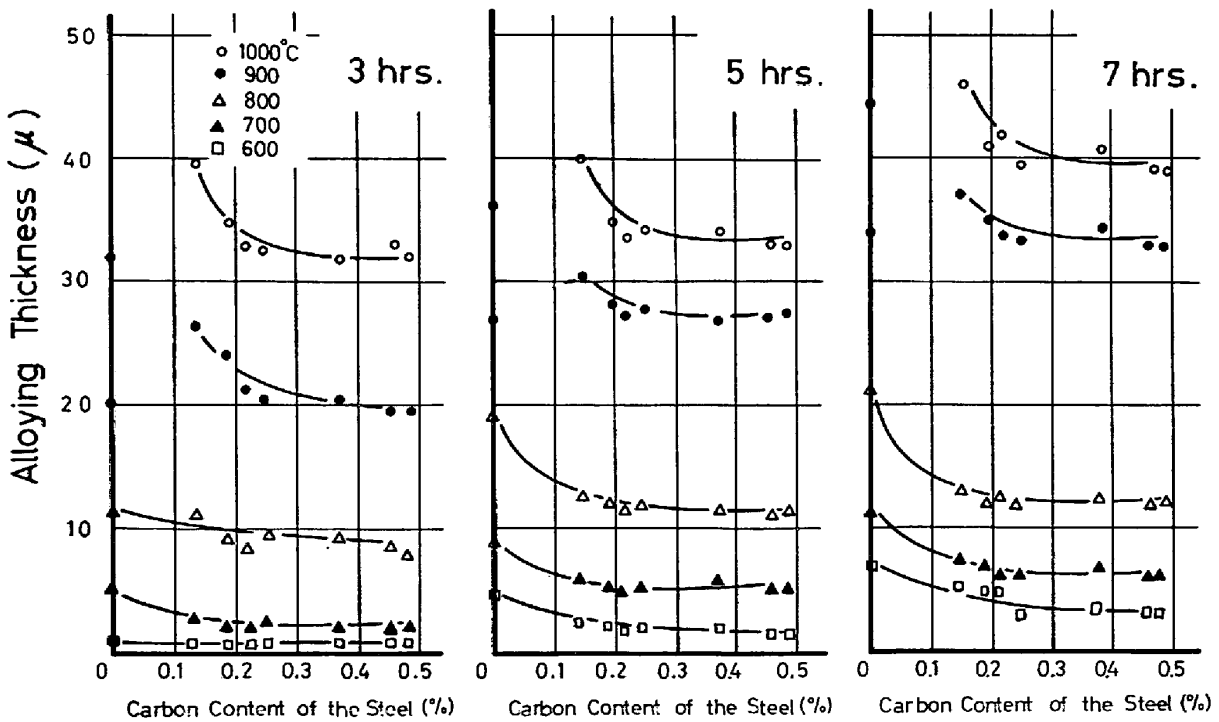


Fig. 4. Ni alloying thickness for annealing as function of the carbon content of the steels.

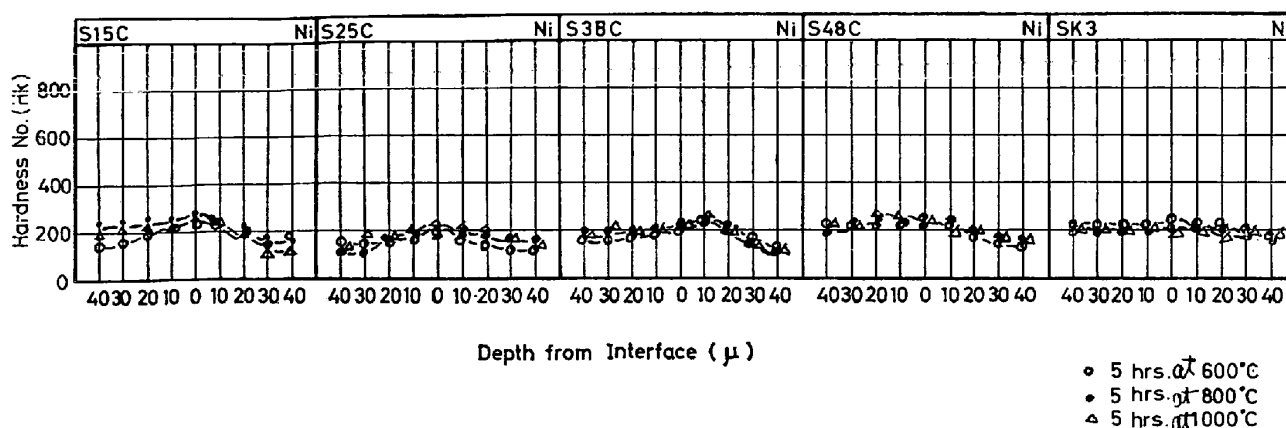


Fig. 5. Microhardness gradient across diffusion layer of steels.

ど相違点が示された。

### 3.3 拡散層厚さ

各種炭素鋼の各熱処理条件と拡散層厚さとの関係を Fig. 3 に示した。これらの結果によると、いずれの炭素鋼においても 600°C, 3 hr 処理では、拡散層厚さは数  $\mu\text{m}$  程度であり、処理温度の上昇および処理時間の延長に伴って拡散層厚さは厚くなる、放物線則的な増加を示した。また、それぞれの炭素含有量に対しては、いずれも処理時間に対して同様の傾向が示された。また、同一熱処理温度下での処理時間に対して層の厚さの増加は 3 hr 処理の場合に得られた曲線と類似した傾向が示された。Fig. 4 に各炭素含有量に対する拡散層厚さをプロットした。これによると炭素含有量 0.2% 以上において、各熱処理時間、各熱処理温度下にてほぼ一定の拡散層厚さを示した。また炭素含量が 0.15% 付近にて 900°C 以上の処理温度において、拡散層厚さの最大値が示される傾向を得た\*。

### 3.4 拡散層およびその近傍のかたさ

各処理温度下にて得られた拡散層および、その近傍のかたさ分布を Fig. 5 に示した。この図によると、いずれの炭素鋼においても、本拡散系では、その熱処理条件による大きな影響はなく、最小値 170 Hk, ~最大値 220 Hk 程度の狭範囲での変位が示された。すなわち、炭素の影響と考えられる炭化物の存在を示すごときかたさのピークは、示されなかつた。

## 4. 考 察

### 4.1 拡散層の組織, 組成

Fe-Ni 系の平衡状態図<sup>7)</sup>より 910°C 以下においては、

\* 本実験に使用した鋼が炭素含有量 0.13% 以上であるため、0%~0.13% 炭素濃度間においていかなる拡散層厚さを示すかについては不明である。このことからについては、より細く炭素濃度を変化させて検討する必要があると思われる。

拡散層中の  $\gamma$  相と  $\alpha$  相との境界面をはさんで濃度に不連続性を生じることが考えられる。一方 910°C 以上では Ni, 鉄側とも  $\gamma$  相であり拡散層の濃度分布は一様であると考えられる。また、炭素の含有による影響で鋼は  $A_3$  変態曲線に沿い  $\gamma$  の生成温度は低下する。このことより  $A_3$  変態温度以上では、Ni-Fe 拡散層と同様その濃度分布は連続的であろうと考えられる。本実験結果では、生成した拡散層の濃度分布は Fig. 1, 2 に示したごとくであり、S 15C-Ni 対の場合、ニッケル濃度 100% の部分よりなだらかな濃度の減少を少し  $\gamma$  固溶体部がかなり広く示され、始めの境界より鋼側に  $\gamma$  相,  $\alpha$  相の界面が存在し次いで、Fe-Ni の  $\alpha$  固溶体部が示されている。また定濃度部は、Fe-Ni 系より Ni 濃度の高い、だいたい 70~75% Ni 濃度付近に数  $\mu\text{m}$  が示された。

また S 35C-Ni 対の場合は、やはり Ni 濃度 100% の電析層部より濃度が減少し数  $\mu\text{m}$  の  $\gamma$  固溶体部が示され次いで、比較的連続的に濃度が減少して鋼部に到っている。すなわち、S 15C-Ni 対において見られた  $\alpha$  固溶体部は示されなかつた。また、Photo. 2, 3 にも示したごとく鋼側にて S 15C-Ni 対の場合、粒界部の幅が比較的広く、その浸入深さも深いのに対して、S 35C-Ni 対の場合幅も狭く浸入深さも浅い傾向が示された。すなわちこれも炭素含有量の違いによる影響ではないかと考えられる。そこで、このことがらと、濃度分布において示された非対称性との関連を考えて、粒界部においての濃度分布を調べたところいずれの炭素含有量の場合も、連続的な濃度変化が示された。さらに、本系において示された拡散層の生成は、低温度時には体拡散的であり、高温度時には、たとえば 800°C 以上の高温では鋼粒界へのニッケルの浸入の優先する、Fe-Ni 系時に見られたと同様粒界拡散的な傾向が示されている。このニッケルの粒界への拡散については、オーステナイト

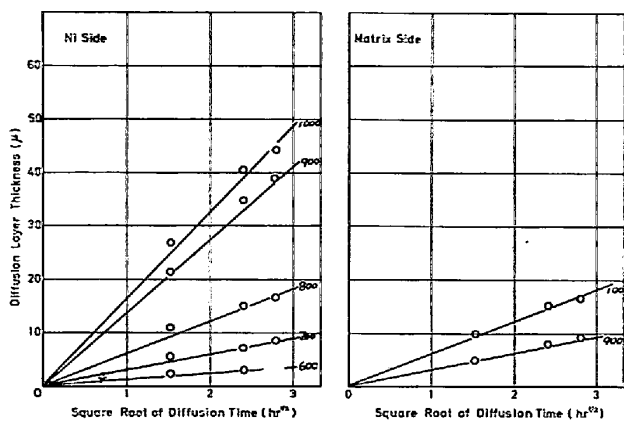


Fig. 6. Time dependence of width of diffusion layer at each temperatures. (S35C-Ni)

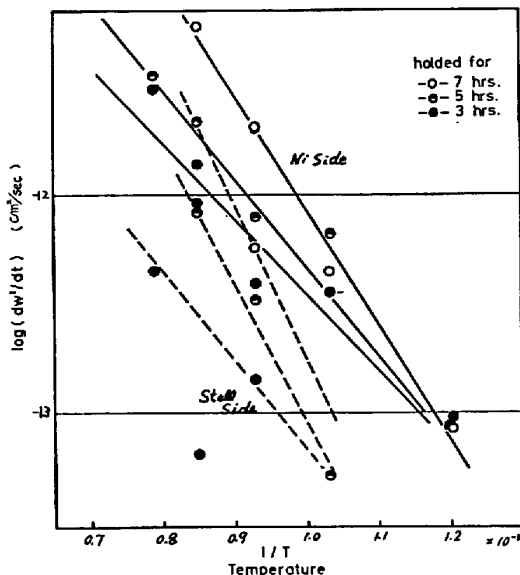


Fig. 7. Temperature dependence of  $W^2/t$ .

系合金鋼-ニッケル, クロム-ニッケル, その他の金属とニッケルの拡散対においてもニッケルの粒界拡散が優先することが知られているごとく, ニッケルの特異な性質と考えられる. このことは, オーステナイト系合金鋼, すなわち, f. c. c. 鉄中あるいはフェライト, b. c. c. 鉄中のニッケルの自己拡散係数が<sup>2)8)</sup>, 鉄, クロムなどのそれと比してオーダーが 2~3 桁小さいことと関係するものと考えられ, このため体拡散は小さく粒界拡散が優先するものと考えられる. 低温の場合体拡散速度も粒界拡散速度も遅いため比較的均一厚さの薄い拡散層しか生成されないが, 高温になる程, 特に電解鉄を含め低炭素含有鋼においては粒界拡散が明瞭に現われてきたものと考えられる. ただ高炭素鋼において粒界拡散があまり顕著に認められなかつたことおよび, 900°C 以上においては, 800°C 以下に比して拡散層厚さ, 特に体拡散によ

る拡散層厚さが厚く生成されたことは, 低温において低炭素含有鋼における b. c. c. の  $\alpha$  固溶体がニッケルの浸入により f. c. c. の  $\gamma$  固溶体に変態する変態速度も関係しているのではないかと考えられる.

また炭素-ニッケル間における固溶範囲の方が炭素-鉄間におけるそれよりも大である<sup>7)</sup> ことより推測できるように, X 線回折においては特別な化合物はみとめられず, さらに, かたさ試験においても使用した鋼における炭素含有量の影響が測定面内には見られなかつた. など炭素の拡散が速く粒界, ニッケル側に拡散して鋼部においてはほぼ一定となつたことを示しているものと考えられる.

#### 4.2 拡散層の成長速度

Fig. 3, 4 に示した各処理条件下において生成した拡散層厚さは処理時間に対してほぼ放物線則的な増加の傾向がある. そこで時間の平方根を横軸に, 層厚さを縦軸にとりプロットしたところ Fig. 6 のごとくなつた. これより 800°C 以上の処理温度のものは直線よりずれを生じる傾向がわかる. このことは, 先にも述べた低温時においては体拡散が主であり, 高温度時においては粒界拡散が主となる拡散であつたことに対応するものと考えられる. また, Fig. 7 において示した各熱処理温度に対する拡散層厚さへの影響, すなわち温度依存性においても 800°C 付近にて交わる 2 本の直線が得られ, その傾きは一般に知られている<sup>19)</sup> 粒内, 粒界拡散の活性化エネルギーの相違を示す比率と一致しているようであつた.

## 5. 結 言

鋼-ニッケル系固相拡散について検討を行なつた結果次の結論が得られた. すなわち,

(1) Fe-Ni 系においても示されたことがらであるが, 炭素を含む本系においても, 600°C 程度の比較的低温度にて顕微鏡的に拡散層の生成が認められた.

(2) 拡散層の生成は, 低温度域, 高温度域にて異なる傾向が示された. すなわち, 低温度域では, 体拡散的であり, 高温度域では粒界への浸透を主とする拡散現象であることが判つた. この傾向は, Fe-Ni 系においても認められたことであるが, 本系においてもその傾向が認められた. しかしその拡散状態は Fe-Ni 系とは異なつており, これは炭素が影響している様に思われる.

(3) 生成拡散層内での化合物の生成は, 炭素の含有量に関係なく認められなかつた. そのためか, 生成拡散層部のかたさは低く, 平均値 200 HK 程度であつた.

最後に, 本研究に対して種々有益な御意見を賜つた北海道工業大学 呂戊辰教授に深謝の意を表します.

## 文 献

- 1) 細井, 近藤, 岡田: 金属表面技術, 18 (1967), p.62
- 2) J. I. GOLDSTEIN: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p.812
- 3) 砂田, 泉: 材料, 22 (1973), p.1078
- 4) 岡田, 松本, 呂: 金属表面技術, 25 (1974), p.256
- 5) 岡田, 松本, 呂: 金属表面技術, 26 (1975), p.358
- 6) 岡田, 松本, 呂: 金属表面技術, 26 (1975), p.363
- 7) Ma. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p.678, Mc Graw Hill Book Co.
- 9) ジョンウルフ編・永宮訳: 材料科学入門「構造と熱力学」, (1973), p.83, 岩波書店
- 10) H. W. PAXTON: Trans Met. Soc. AIME, 218 (1960), p.794