

# 溶融塩電析法による耐水蒸気酸化性 ステンレス鋼表面の創製

福本 倫久\*・松田 康宏\*・原 基\*

Preparation of Highly Oxidation-resistant Surface for Stainless Steel in Atmosphere  
Containing Water Vapor by Molten Salt Electrodeposition

Michihisa FUKUMOTO, Yasuhiro MATSUDA and Motoi HARA

**Synopsis** : Formation of a surface layer containing a high concentration of aluminum on SUS304 stainless steel was tried by electrodeposition of Al on the steel using potentiostatic cathodic polarization method in NaCl-KCl melt containing  $\text{AlF}_3$ . In addition, improvement in spallation resistance of the steel was accomplished by electrodeposition of La in the same molten salt containing  $\text{LaF}_3$ . The cyclic oxidation resistance of the electrodeposited sample was investigated at 1273K in air containing water vapor. The deposited layer formed after Al electrodeposition uniformly coated the substrate steel, and was adhesive to the substrate steel. The deposited layer consisted mainly of Fe aluminides. The particles of La were observed on the surface of the deposited layer when the electrodeposition of La was carried out after the Al electrodeposition. The cyclic oxidation test in atmosphere containing water vapor showed that for the untreated steel, a large mass loss was observed, while for the steel with Al deposition, this behavior was largely improved. For the SUS304 steel with Al and La depositions, the mass loss became small as compared with the steel with only Al deposit, showing that the cyclic oxidation resistance of the steel with Al and La depositions was extremely high. For this case, it was found that a protective scale consisting of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  was formed on the deposited layer surface.

**Key words** : electrodeposition; molten salt; La; Al; water vapor oxidation; cyclic-oxidation; coating.

## 1. 緒言

鉄鋼材料の耐水蒸気酸化性を改善するために、Alの添加が有用である。しかしながら、多量のAlの添加は加工性の低下を招く。このため、鉄鋼材料におけるAl添加量は最大5wt%に抑えられている。したがって、鉄鋼材料の耐酸化性の向上には、加工した後、表面部のみAl濃度を増加させる表面処理法が有効である。表面処理法としては、Alの拡散浸透処理が古くより行われてきた。しかし、この方法は、高温でかつ長時間の処理であるため、母材の組織を変化させてしまう等の問題点がある。

一方、耐サイクル酸化性の向上には、微量の希土類元素の添加が有効であることが報告されている<sup>3-6)</sup>。この主たる理由は、希土類元素が鋼中に微量添加されることによって $\text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ から成る保護性皮膜が皮膜中に形成される希土類元素酸化物の効果により“楔止め”されることによると考えられている<sup>7)</sup>。しかし、希土類元素は高価なため鋼中への希土類元素の添加は、鋼のコストを引き上げるといった問題がある。この問題の解決には、鋼の表面部のみ希土類元素を添加する方法が有効である。鋼の表面部のみ希土類元素を添加する方法としては、すでにイオンインプランテーションによる方法が行われている<sup>8,9)</sup>。しか

し、この方法は、装置が高価であり、処理面積が小さいという問題がある。

著者らは、金属材料表面にAl濃度の高い層を形成する処理法として、処理時間が短く、比較的低温で処理可能な電析法を検討している。電析法としては、古くより水溶液を媒体とした方法が広く利用されているが、水溶液から電析できる物質には制約があり、水の還元電位よりも電析電位の低い金属については水溶液からの電析は困難である。Alおよび希土類元素もこのような金属である。

しかし、水溶液から電析できない物質でも、溶融塩を媒体とすることにより電析が可能になる場合がある。溶融塩を媒体としたAlの電析は、高橋ら<sup>1)</sup>ならびに内田ら<sup>2)</sup>により行われている。高橋ら<sup>1)</sup>は、298Kの低温溶融塩であるBPC- $\text{AlCl}_3$ 浴を媒体とし、Al膜のめっきに成功している。内田ら<sup>2)</sup>は、473Kの塩化物系溶融塩を媒体とし、Al-Mnの非晶質合金のめっきに成功している。一方、著者らは高温溶融塩である1023KのNaCl-KCl溶融塩を媒体とし、Ta、Siなどを基板金属上に電析、合金化させ、基板材料の耐食性の改善を試みてきた<sup>11-13)</sup>。Alについても同じ溶融塩を媒体とした電析を試み、Niを基板試料とした場合には電析したAlとNiとの相互拡散により耐酸化性のきわめて高いNiアルミナイド表面層が生成することを明らかにした<sup>14)</sup>。

また、TiAlを基板試料としてAlを電析させた場合には、TiAlと電析したAlの相互拡散によりTiAl<sub>3</sub>が形成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の形成を促すため耐酸化性が改善されることを明らかにした<sup>15)</sup>。

以上の背景より本研究では、SUS304ステンレス鋼を基板試料とし、1023KのNaCl-KCl-AlF<sub>3</sub>溶融塩を用いてAlの電析を行い、電析と同時に進行するステンレス鋼との合金化によりAl濃度の高い表面層の作製を試みた。さらには、耐サイクル酸化性を向上させるために同様の溶融塩を用いて希土類元素の一つであるLaを少量、電析した。このような表面処理を行ったステンレス鋼については、耐水蒸気酸化性を未処理材と比較して評価した。

## 2. 実験

本実験に使用した供試材は、ステンレス鋼SUS304である。その組成をTable 1に示す。

このSUS304鋼を10mm×10mm×1.5mmの大きさに切断したものをカソード基板試料とした。試料表面はエメリー紙800番まで研磨した後アセトン中で超音波洗浄した。SUS304鋼の上端部には内径1mmの穴を開け、リード線として直径0.5mmの白金線をつないだものを試料極とした。この場合、SUS304鋼には被覆材を被覆せず、試料全体が溶融塩と接するようにした。対極のアノード電極には、直径6mm、長さ約50mmの黒鉛棒を使用した。電解浴には、3.5mol%のAlF<sub>3</sub>およびLaF<sub>3</sub>を添加した等モル組成のNaCl-KCl混合塩を使用した。NaClおよびKClについては混合する前に543Kで86.4ksの真空乾燥処理を行った。

Fig. 1に電解セルの概略図を示す。セル容器には内径35mm、高さ158mmのアルミナ製の管を使用し、このセルをさらに外径63mm、高さ300mmの石英製の管に入れ、縦型電気炉中に設置した。照合電極、熱電対用保護管を設置したセル容器中に混合塩を入れ、これを昇温した。塩が溶融し、浴温度が1023Kに達した後、実験直前に基板の試料極ならびに対極を浴中に浸漬した。電解浴の量は、溶融後の液面が試料極の上端より約10mm高くなるように決定した。電気化学測定に際しては、混合塩の昇温前に、高純度Arガスをセル中に導入し、セル中をAr雰囲気にした。混合塩の昇温中ならびに電析実験中にはArガスを流速 $6.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ でセル中に流し込んだ。照合電極には、外径6mm、長さ500mmのムライト管（株）ニッカトー、NC保護管）の中にNaCl-KCl-AgCl (45:45:10 mol%) 混合塩を入れ、この中にAg線を浸漬したものを使用した。以下、本文中で用いる電位はAg/Ag<sup>+</sup>(0.1)基準とする。

カソード分極曲線の測定は、SUS304鋼を試料極とし、電位掃引法により行った。測定温度は1023Kとし、掃引速度は $1.7 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。電析実験は、カソード分極曲線より明らかになったAlイオンおよびLaイオンの還元電

Table 1. Chemical composition of the SUS304 stainless steel.

Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N
Bal.	0.01	0.52	0.97	0.03	0.002	9.58	18.15	0.20	0.002	0.043

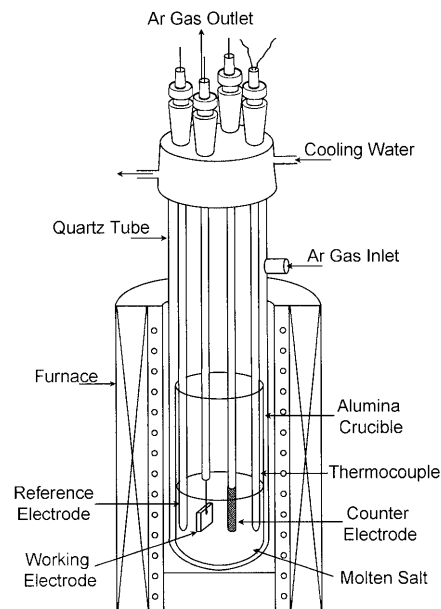


Fig. 1. Electrolytic cell for electrodeposition experiment.

位に3.6ks、定電位分極することにより行った。

電析実験後、電解浴から試料を取り出し、試料表面に付着した塩を水洗いにより除去した後、試料表面、断面をSEMならびにEPMAにより観察、分析した。さらに電析物の同定を、X線回折法により行った。X線源にはCoK $\alpha$ 線を使用した。

電析層を形成した試料の耐水蒸気酸化性を評価するため、電析処理したSUS304鋼と未処理のSUS304鋼のサイクル酸化試験を19.8 vol% H<sub>2</sub>Oを含む空气中で1273Kで行った。このサイクル酸化試験は、86.4ksを1サイクルとして計10サイクル行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 カソード分極挙動

Fig. 2(a)に、1023KのNaCl-KCl溶融塩中とこれに3.5mol%のAlF<sub>3</sub>を添加した溶融塩中におけるSUS304鋼のカソード分極曲線を示す。AlF<sub>3</sub>を添加していない塩中においては、-1.7V付近までは電位を低下させてもほとんどカソード電流は流れなかった。-1.7V以下の電位域ではNa<sup>+</sup>あるいはK<sup>+</sup>の還元反応と推定されるカソード電流の上昇が観察された。AlF<sub>3</sub>を添加した塩では、自然浸漬電位付近からカソード電流の上昇が認められた。したがって、AlF<sub>3</sub>を添加した浴中では、自然浸漬電位から電位を低下させるとAlF<sub>3</sub>が関与したカソード還元反応が起こることがわ

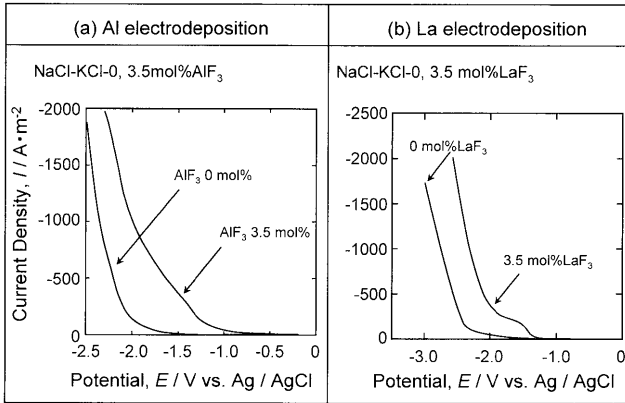


Fig. 2. Cathodic polarization curves of SUS304 steels measured at 1023K in the NaCl-KCl melt with and without (a) 3.5 mol%  $\text{AlF}_3$  and (b) 3.5 mol%  $\text{LaF}_3$ .

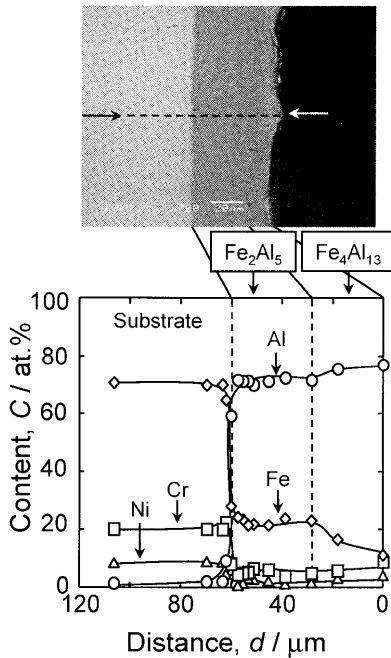


Fig. 3. Cross-sectional micrograph and X-ray line scanned profiles of Fe, Cr, Ni and Al across SUS304 steel with Al deposit.

かった。

Fig. 2(b) に、1023K の NaCl-KCl 溶融塩中とこれに 3.5 mol% の  $\text{LaF}_3$  を添加した溶融塩中における SUS304 鋼のカソード分極曲線を示す。 $\text{LaF}_3$  を添加した塩では、 $-1.5\text{V}$  付近からカソード電流が増加し、 $\text{LaF}_3$  を添加していない溶融塩中よりもカソード電流値が大きくなった。この結果より、 $\text{LaF}_3$  の添加により  $\text{La}^{3+}$  イオンの還元反応が起こることが推定された。

### 3.2 電析層の形態および組成

Fig. 3 に、3.5 mol% の  $\text{AlF}_3$  を添加した NaCl-KCl 溶融塩中、 $-1.6\text{V}$  に 3.6 ks 定電位分極後の SUS304 鋼の表面近傍断面の SEM 写真 (反射電子線像) を示す。SUS304 鋼上には Al を主成分とする電析層の生成が認められた。X 線回折によ

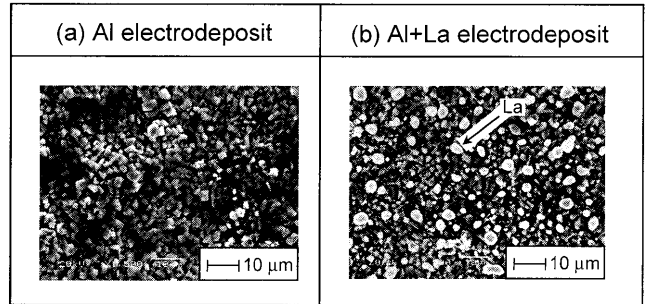


Fig. 4. Scanning-electron image of SUS304 steel surface with (a) Al and (b) Al+La deposits.

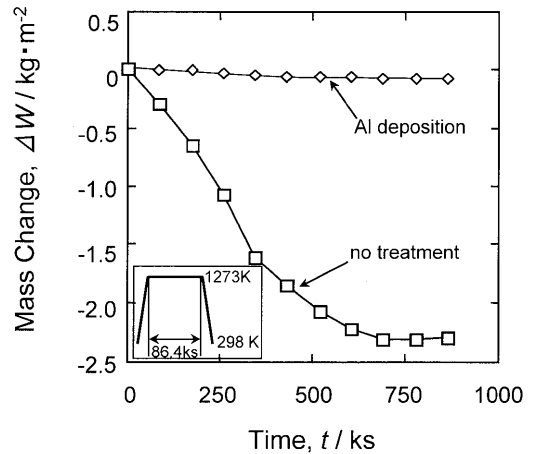


Fig. 5. Mass change-time curves of SUS304 steels with and without Al deposit during cyclic oxidation at 1273K in air containing 19.8 vol%  $\text{H}_2\text{O}$ .

り、電析層は合金側より  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ 、 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  の順に構成されていることが確認された。電析層と基板 SUS304 鋼との密着性が良好であることがわかる。また、電析層が SUS304 鋼基板全体を均一に被覆していることが確認された。

アルミニウムめっきは、現在、自動車用鋼板の表面処理を中心としてどぶ漬けで実操業が行われている。どぶ漬けと比較した本方法の利点は次のようなことである。どぶ漬けに必要なフラックス処理<sup>16)</sup>が、本方法では不要であること、さらに、本方法では電気量により Al の電着量を制御でき、これにより Al 合金層の組成、厚さを制御できるということである。

Fig. 4 に、Fig. 3 の Al 電析後の試料表面および Fig. 3 と同様の条件で Al 電析した後、La 電析を 3.5 mol%  $\text{LaF}_3$  を含む NaCl-KCl 溶融塩中、 $-1.8\text{V}$  に 0.6 ks の条件で行った試料表面の SEM 写真 (二次電子線像) を示す。Al 電析後 La を電析した試料表面には直径が  $1\mu\text{m}$  以下の粒子の析出が認められる。これらの粒子は試料表面全体に均一に分散して析出していた。これらの粒子は、EPMA 分析および XRD から La であることが同定された。

### 3.3 コーティング試料の耐サイクル酸化性

Fig. 5 に、Fig. 3 に示した Fe アルミニド層を被覆した

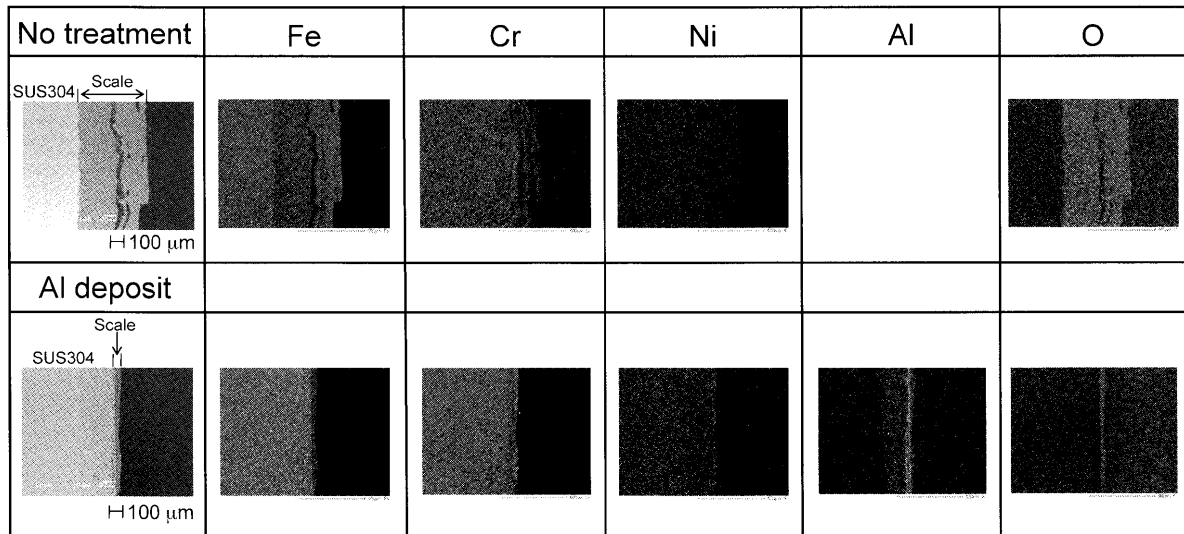


Fig. 6. Cross-sectional micrographs and X-ray characteristic images (Fe, Cr, Ni, Al and O) of SUS304 steels with and without Al deposit after oxidation for 864 ks at 1273K in air containing 19.8 vol% H<sub>2</sub>O.

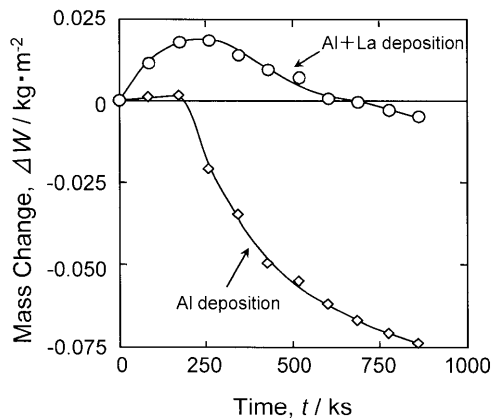


Fig. 7. Mass change-time curves of aluminized SUS304 steels with and without La deposit during cyclic oxidation at 1273K in air containing 19.8 vol% H<sub>2</sub>O.

SUS304鋼の1273K、水蒸気含有雰囲気中におけるサイクル酸化試験の結果を示す。比較のために、未処理のSUS304鋼の結果も合わせて示す。未処理試料では、スケールの剥離による質量減少を示した。一方、Alを電析した試料においては、質量減少はほとんど観察されなかった。

Fig. 6に、未処理試料および高い耐サイクル酸化性を示したAlを電析した試料のサイクル酸化後の表面近傍断面と各構成元素の特性X線像を示す。未処理試料においては、スケールはほとんど剥離しており、観察されるスケールは残存したものである。残存したスケールは合金内部に生成していた。スケール構成元素は主にFeである。一方、Alを電析した試料では、Al、Cr、Feより成るスケールが下地と密着性よく生成した。合金中に少量の内部酸化物が生成していた。Al電析を施した試料において、酸化前に生成したFeアルミナイドは、酸化試験後には消失していた。

これは、Feアルミナイド中のAlが合金中に拡散したこと起因すると考えられる。

Fig. 7に、Fig. 4(b)に示したAlとLaを電析した試料の1273K、水蒸気含有雰囲気中におけるサイクル酸化試験の結果を示す。比較のためにFig. 5に示したAlのみを電析した試料の結果も示す。Alのみを電析した試料では、2サイクル以降にスケールの剥離によるわずかな質量減少を示した。一方、AlとLaを電析した試料では、ほとんど質量減少は示さなかった。

Fig. 8に、AlおよびAlとLaを電析した試料のサイクル酸化後の表面近傍断面と各構成元素の特性X線像を示す。Alのみを電析した試料においては、スケール構成元素は主にFeとCrであるが、スケール/下地合金界面部にはAlが多く含まれている。なお、合金内部にはAlにより成る内部酸化物が観察された。一方、AlとLaを電析した試料では、Alより成る薄いスケールが下地と密着性よく生成した。合金中にAlにより成る内部酸化物が生成していた。試料表面に生成したスケールをX線回折により同定した結果、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることがわかった。このように、AlとLaを電析することにより $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単相の薄いスケールが下地と密着性よく生成することが明らかになった。このようなスケールの形成が、この試料の耐サイクル酸化性を向上させたものと考えられる。

このようなスケールの剥離を抑制するためには、希土類元素の少量添加および希土類元素酸化物の添加が有効であることが明らかにされているが、この理由については次の機構が考えられている。一つの機構は、表面に形成された保護性酸化物が希土類元素により成る内部酸化物によって機械的に楔止めされたり、あるいは釘づけされる作用<sup>4)</sup>である。もう一つの機構は、希土類元素が酸化物スケールの結晶粒界に偏析してカチオンの外方拡散を妨害し、酸化物

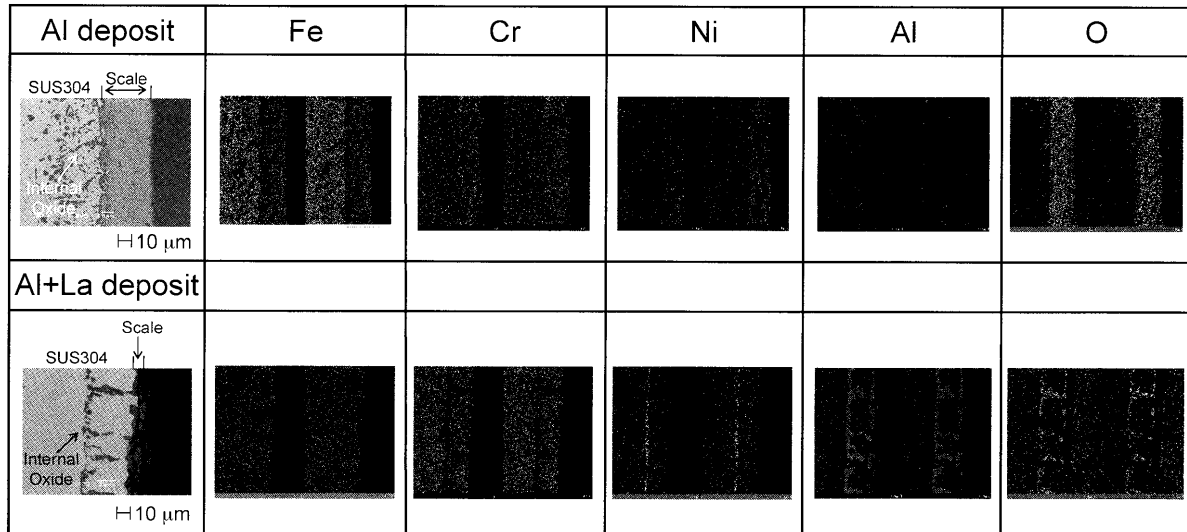


Fig. 8. Cross-sectional micrographs and X-ray characteristic images (Fe, Cr, Ni, Al and O) of aluminized SUS304 steels with and without La deposit after cyclic oxidation for 864 ks at 1273K in air containing 19.8 vol% H<sub>2</sub>O.

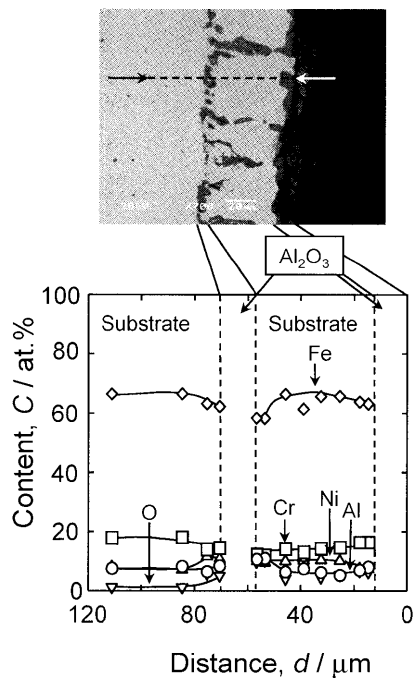


Fig. 9. Cross-sectional micrograph and X-ray line scanned profiles of Fe, Cr, Ni and Al across SUS304 steel with Al+La deposits after cyclic oxidation for 864 ks.

の成長過程をカチオン優先拡散からアニオン優先拡散に変化させる<sup>17)</sup>ことである。本研究結果からは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の耐剥離性向上に及ぼすLaの表面析出効果の機構を言及することはできないが、これについては今後の課題として取り組む予定である。

Fig. 9に、Fig. 8に示したAlとLaの電析処理を施した試料の表面近傍のライン分析結果を示す。試験前に生成したFeアルミナイド層はAlを約8at%含む層に変化していることがわかる。この層はX線回折によりα-Fe相であると推

察される。このように、表面層におけるAl濃度が低下しているにもかかわらず、表面には保護的なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スケールが形成している。その理由は、サイクル酸化の初期に生成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スケールがLa析出の効果により剥離せずに残存したためと思われる。その結果、酸化過程で表面層中のAl濃度が減少しても保護的なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スケールが維持されたと考えられる。

以上の結果より、Al電析を行うことにより、水蒸気を含む空气中でSUS304鋼の耐サイクル酸化性が向上することが明らかになった。さらに、Al電析を行った後、Laを電析することにより、一層、高い耐サイクル酸化性を示すことが明らかになった。

#### 4. 結言

熔融塩電析法により、SUS304ステンレス鋼上にAl濃度の高い表面層の形成を試み、その耐水蒸気酸化性を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) Alのみを電析したSUS304鋼には均一な電析層が形成された。その主な構成物はFeアルミナイドであり、下地鋼との密着性は良好であった。

(2) Al電析後、Laの電析を施したSUS304鋼には、粒子状Laが表面析出したFeアルミナイド電析層が形成された。

(3) Alの電析処理を施したSUS304鋼の水蒸気含有雰囲気中での耐サイクル酸化性は、未処理鋼に比べ著しく改善された。

(4) AlとLaの電析処理を施したSUS304鋼の水蒸気含有雰囲気中での耐サイクル酸化性は、Alのみの電析処理を施した試料よりもさらに改善された。この場合、鋼表面には保護的なα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の形成が認められた。

本研究は、鉄鋼研究振興助成受給（第13回）により行われたものである。関係各位に深く感謝します。

## 文 献

- 1) J.Uchida, T.Tsuda, Y.Yamamoto, H.Seto, M.Abe and A.Shibuya: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 931.
- 2) S.Takahashi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49** (1998), 361.
- 3) Y.Saito, K.Kiriu, T.Kimura, T.Amano and S.Yajima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **39** (1975), 1110.
- 4) Y.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 747.
- 5) H.Hindam and D.P.Whittle: *Oxid. Met.*, **18** (1982), 245.
- 6) R.Cueff, H.Buscaïl, E.Caudron, C.Issartel and F.Riffard: *Oxid. Met.*, **58** (2002), 439.
- 7) 西田恵三, 成田敏夫: 金属の高温酸化入門, 丸善, 東京, (1988), 128.
- 8) V.A.C.Haanappel, Y.P.Jacob and M.F.Stroosnijder: *Corros. Sci.*, **44** (2002), 1411.
- 9) R.Cueff, H.Buscaïl, E.Caudron, C.Issartel and F.Riffard: *Corros. Sci.*, **45** (2003), 1815.
- 10) M.Hara, Y.Sato and T.Nakagawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **60** (1996), 962.
- 11) M.Hara, M.Isobe, Y.Sato and T.Nakagawa: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47** (1996), 963.
- 12) M.Hara, A.Honma and Y.Sato: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49** (1998), 507.
- 13) M.Hara and T.Tsuchida: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49** (1998), 1233.
- 14) M.Fukumoto, M.Hara, Y.Sato, T.Kidachi and T.Nagataki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **66** (2002), 684.
- 15) M.Fukumoto, M.Hara and T.Nagataki: *Zairyo-to-Kankyo*, **51** (2002), 510.
- 16) T.Ohnishi, Y.Noguchi, M.Nishiyama and T.Nakayama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **56** (1992), 198.
- 17) A.Saito, I.Saeki and R.Furuichi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 814.