Yの熔融塩電析処理によるステンレス鋼の耐サイクル酸化性の改善*

福本 倫久 原 基

秋田大学工学資源学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 2 (2004), pp. 66-69
© 2004 The Japan Institute of Metals

Improvement in Cyclic Oxidation Resistance of Stainless Steel by Molten Salt Electrodeposition of Y

Michihisa Fukumoto and Motoi Hara

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502

The improvement in cyclic oxidation resistance of SUS304 stainless steel was tried by electrodeposition of Y in molten salt. Electrolysis of Y was conducted using potentiostatic polarization method in an equimolar NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% YF₃ at 1023 K. The mass of electrodeposited material increased with the passage of polarization time. The observation of specimen surface after polarization at -2.2 V (vs. Ag/Ag⁺ (0.1)) for 0.3 and 0.6 ks showed that Y particles were uniformly dispersed on the surface. The cyclic oxidation resistance of the electrodeposited stainless steel was remarkably improved as compared with untreated stainless steel. The scale formed on the untreated stainless steel after cyclic oxidation was thick, and had an alternate structure of Fe-oxide layer and Cr-oxide layer. On the other hand, the scale formed on the stainless steel electrodeposited at -2.2 V for 0.3 ks was extremely thin, and consisted mainly of Cr₂O₃.

(Received October 28, 2003; Accepted December 22, 2003)

Keywords: electrodeposition, cyclic oxidation, molten salt, stainless steel, yttrium

1. 緒 言

ステンレス鋼の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¹⁻⁴⁾。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Cr₂O₃およびAl₂O₃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⁵⁾。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う問題がある。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^{6,7)}。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。そこで本研究では、表面処理法の一つであり、装置が安価な電析法により希土類元素を鋼表面に付着させることを考えた。

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。希土類元素もこのような金属の一つである。しかし、熔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。著者らはこの点に着目し、水溶液中では電析しないSi⁸⁾、Ta⁹⁾およびAl^{10,11)}を熔融塩を媒体として電析させ、基板試料の耐食性の改善に成功してきた。

以上の背景のもと、本研究では、熔融塩を媒体として希土類元素の一つであるYをステンレス鋼上に電析させることを試みた。さらには、電析処理したステンレス鋼と未処理のステンレス鋼のサイクル酸化挙動を調べ、ステンレス鋼の耐サイクル酸化性改善に及ぼすYの電析処理の効果を明らかにした。

2. 実 験 方 法

カソード基板試料にはSUS304ステンレス鋼を用いた。SUS304鋼の化学組成をTable 1に示す。これを10 mm × 10 mm × 1 mmの大きさに切断したものを電極試料とした。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することにより調整した。電極試料には被覆材を

Table 1 Chemical composition of the SUS304 stainless steel. (mass%)

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

* 2003年10月12日金属学会秋期大会において発表

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 $\phi 6$ mm、長さ約 50 mm の黒鉛棒を使用した。電解浴には、3.5 mol% の YF_3 を添加した等モル組成の NaCl-KCl 混合塩を使用した。

電解セルは既報^{10,11)}と同じものを使用した。電析実験中には Ar ガスを流速 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ でセル中に流し込んだ。照合電極には、外径 $\phi 6$ mm、長さ 500 mm のムライト管の中に 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。

カソード分極曲線の測定は、電位掃引法(掃引速度: $1.7 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$)により行った。電析実験は、カソード分極曲線より明らかになった Y イオンの還元電位に定電位分極することにより行った。定電位分極中、カソード電流の時間変化を測定し、カソード反応における電気量を測定した。また、電析物質の質量を求めるため、定電位分極後の試料質量を測定した。

Fig. 1 Change in mass gain of the SUS304 stainless steel measured after potentiostatic polarization at -2.2 V in NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% YF_3 at 1023 K, with polarization time.

Fig. 2 Scanning electron micrographs of the SUS304 stainless steel surfaces after potentiostatic polarization at -2.2 V for 0.3 and 0.6 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% YF_3 at 1023 K, and that before potentiostatic polarization for comparison.

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 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。

Y の電析処理を施した試料の耐サイクル酸化性を評価するため、電析処理した試料と未処理の試料のサイクル酸化実

Fig. 3 Oxidation mass gain curves of the SUS304 stainless steels with and without Y deposit during cyclic oxidation at 1273 K in air.

without Y deposit

-2.2 V, 0.3 ks

-2.2 V, 0.6 ks

10 mm

Fig. 4 Surface appearances of the SUS304 stainless steels with and without Y deposit after cyclic oxidation for 360 ks at 1273 K in air.

験を大気中，1273 K で行った．1 サイクルを 36 ks としそれを 10 サイクル行った．

3. 結果および考察

3.1 カソード分極挙動および定電位分極による電極質量の増加

1023 K の NaCl-KCl 熔融塩中とこれに 3.5 mol% の YF₃ を添加した熔融塩中における SUS304 鋼のカソード分極曲線を測定した．YF₃ を添加していない塩においては，自然電極電位は約 −1.3 V であり，電位を低下させると −2 V 付近から電離イオン種の還元反応と推定される急激なカソード電流の上昇が観察された．YF₃ を添加した塩中においても，未添加塩中と同様の挙動が観察されたが，測定電位域である −1.3 から −2.9 V の電位域において未添加塩中よりもカソード電流密度が約 90 A・m^{−2} 高くなった．これより，YF₃ の添加により Y³⁺ イオンの還元反応が起こることが推

察された．
Fig. 1 に，−2.2 V の電位に 1.2 ks まで定電位分極したときの電極質量の増加量を分極時間に対して示す．この値は，電着した Y の質量に対応する．電着した Y の質量は分極時間の経過とともに増大することがわかる．また，Y の電着反応における電流効率 は，各分極時間で 0.8~1.0% の小さい値となった．

3.2 電析物の形態および組成

Fig. 2 に，−2.2 V に 0.3 および 0.6 ks 定電位分極を行った試料表面の SEM 写真(二次電子線像)を示す．比較のために，分極前の試料表面の SEM 写真も合わせて示す．分極後の試料表面には 1 辺が 1 μm 以下の正方形あるいは長方形の板状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．EPMA 分析および X 線回折より，これらの粒子が Y であることが確認された．

Fig. 5 Cross-sectional micrographs and X-ray characteristic images of Fe, Cr, Ni and O for the SUS304 stainless steels without and with Y deposit after cyclic oxidation for 360 ks at 1273 K in air.

3.3 電析試料の耐サイクル酸化性

−2.2 V に 0.3 および 0.6 ks 定電位分極することにより Y 粒子を析出させた SUS304 鋼ならびに未処理の SUS304 鋼を大気中、1273 K で繰り返し酸化した時の酸化増量曲線を Fig. 3 に示す．未処理の SUS304 鋼では、生成スケールの剥離により質量増加は負の方向に大きな値となった．これに対し、電析処理した SUS304 鋼の質量増加は負の値を示さず、わずかに正の値を示した．これらの結果により、Y の電析により SUS304 鋼の耐サイクル酸化性が著しく向上したことがわかる．

Fig. 4 に、Fig. 3 に示した試料の 360 ks 酸化後の外観写真を示す．電析処理していない SUS304 鋼は、多量のスケールの剥離が観察されるが、電析処理した SUS304 鋼ではスケールの剥離は観察されなかった．

Fig. 5 に、Fig. 4 に示した各試料の表面近傍の断面写真（後方散乱電子線像；BEI）と Fe, Cr, Ni ならびに O の特性 X 線像を示す．電析処理していない SUS304 鋼においてはスケールは厚く生成していた．この試料は、熱サイクルによりスケールの剥離を繰り返しており、実際のスケール厚さはこれよりもかなり厚いと考えられる．一方、電析処理した試料において生成したスケールは薄く、その厚さは 5 μm 以下であった．各元素の特性 X 線像より、未処理 SUS304 鋼に生成したスケールは、Fe 酸化物層および Cr 酸化物層が交互になっていることがわかる．一方、−2.2 V で 0.3 ks 電析処理した試料では、スケールは Cr と O のみから構成されている．X 線回折により、このスケールが Cr_2O_3 であることが確認された．−2.2 V で 0.6 ks 電析処理した試料では、スケールは 2 層構造となっており、外層および内層が Fe 酸化物および Cr 酸化物で構成されている．この試料においてスケール外層に Fe 酸化物が生成したのは、Y の電析量が 0.3 ks 電析処理した試料に比べ多かったことによると考えられる．

Fig. 6 に −2.2 V で 0.3 ks 電析処理した試料の酸化試験前後の試料表面の SEM 写真（二次電子線像）を示す．酸化試験後の試料表面に生成したスケール中に白く見える酸化物粒子が分散していることがわかる．EPMA 分析により、この粒子が Y 酸化物であることが確認された．このような Y 酸化物のスケール中における分散生成がスケールの耐剥離性向上に寄与していると考えられる．

以上のように、短時間の電析処理により Y を SUS304 鋼表面に分散析出させることにより、SUS304 鋼の耐サイクル酸化性が著しく改善されることが明らかになった．

Fig. 6 Scanning electron micrographs of the SUS304 stainless steel surfaces after potentiostatic polarization at −2.2 V for 0.3 ks in the NaCl–KCl melt containing 3.5 mol% YF_3 at 1023 K, before and after cyclic oxidation for 360 ks at 1273 K.

4. 結 言

YF_3 を含む NaCl–KCl 熔融塩中、定電位カソード分極により SUS304 鋼に Y の電析を試み、電析処理試料の耐サイクル酸化性を調べた．得られた結果は以下のとおりである．

(1) YF_3 を添加した NaCl–KCl 熔融塩中では、Y は電析され、Y の電析質量は、分極時間の経過とともに増加した．しかし、電析反応の電流効率は低かった．

(2) 電析処理を施した SUS304 鋼表面には、小さい Y 粒子が均一に分散析出していた．

(3) Y 電析処理を施した試料を 1273 K、大気中で繰り返し酸化した結果、スケール剥離による質量減量を示さず、わずかに質量増加を示した．この場合、Cr 酸化物から成る薄いスケールの形成が認められた．

文 献

- 1) Y. Saito, K. Kiri, T. Kimura, T. Amano and S. Yajima: J. Japan. Inst. Metals **39**(1975) 1110–1117.
- 2) Y. Saito: Tetsu-to-Hagane **65**(1979) 747–771.
- 3) H. Hindam and D. P. Whittle: Oxid. Metals **18**(1982) 245–320.
- 4) R. Cuff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel and F. Riffard: Oxid. Metals **58**(2002) 439–455.
- 5) K. Nishida and T. Narita: collaboration *Kinzokuno Kouonsanka Nyuumon*, (Maruzen, 1988).
- 6) V. A. C. Haanappel, Y. P. Jacob and M. F. Stroosnijder: Corros. Sci. **44**(2002) 1411–1423.
- 7) R. Cuff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel and F. Riffard: Corros. Sci. **45**(2003) 1815–1831.
- 8) M. Hara, A. Honma and Y. Sato: Journal of the Surface Finishing Society of Japan **49**(1998) 507–513.
- 9) M. Hara, Y. Sato and T. Nakagawa: J. Japan Inst. Metals **60**(1996) 962–969.
- 10) M. Fukumoto, M. Hara, Y. Sato, T. Kidachi and T. Nagataki: J. Japan Inst. Metals **66**(2002) 684–689.
- 11) M. Fukumoto, M. Hara and T. Nagataki: Zairyo-to-Kankyo **51**(2002) 510–515.