SUS316 ステンレス鋼への溶融アルミニウムめっき時に 形成される合金層の構造

大 西 忠 一* 野 口 泰 彦**
西 山 正 敏*** 中 山 強****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 2 (1992), pp. 198-203

Alloy Layer Formation on SUS316 Stainless Steel by Hot-Dip Aluminum Coating

Tadakazu Ohnishi*, Yasuhiko Noguchi**,
Masatoshi Nishiyama*** and Tsuyoshi Nakayama****

The structure of the alloy layers formed by hot-dip aluminum coatings on SUS316 stainless steel has been studied. The fundamental construction of the coating layer was found to be the SUS316-substrate/ $\text{FeAl}_3/\text{FeAl}_6$ /adhered-aluminum-layer. The formation of FeAl_6 has not been reported so far. The thickness of the alloy layer was found to increase logarithmically with dipping time up to about 3 min in the case of coating at 700°C and thereafter to decrease gradually. The effect of coating temperature on the formation of the alloy layer was a little up to about 760°C, but at higher temperatures the thickness of the alloy layer decreased gradually. Diffusion heating treatment after coating resulted in the disappearance of the adhered aluminum layer and FeAl_6 , and in the formation of a mixture alloy layer of FeAl_3 and Fe_2Al_5 .

(Received July 11, 1991)

Keywords: hot-dip aluminum coating, SUS316 stainless steel, alloy layer, diffusion heating, iron-aluminum intermetallic compound

I. 緒 言

鉄系材料への溶融アルミニウムめっきは耐熱性、耐食性、耐摩耗性、耐疲労性、耐 SCC 性などの向上に有効であることが知られ、しばしば行われている⁽¹⁾⁽²⁾。また、鋳包で作るアルフイン法⁽³⁾などのように、このめっき層を介して鉄系材料とアルミニウム材料とを接合しようとする試みも行われている。こうした際の重要な問題は界面に形成される Fe-Al 系合金層(化合物層)の特性で、合金層を介しているために強度的には優れていても、硬くて脆い合金層のためにき裂発生の恐れや加工性劣化などの問題も生じる。したがって、良好なめっき材や接合材を作るには、この合金層の特性を十分把握し、適切な状態に制御することが必要になる。

ところで、鉄系材料への溶融アルミニウムめっきに関する研究はすでに数多くあるが⁽⁴⁾⁻⁽¹²⁾、多くは炭素鋼や低合金鋼に関するもので、ステンレス鋼などの高合金鋼に関するものは比較的少ない。ステンレス鋼とアルミニウムとの

組合せは、電気化学的特性が比較的近接しているので他の鉄系材料との組合せより電食面で有利であり、両者ともに耐食性や靱性に優れている利点もある。したがって、そのめっき特性を把握することは単にめっき材としての利用面のみならず、接合材への応用面等からも重要である。そこで本研究では、代表的なオーステナイト系ステンレス鋼の一つである SUS316 に溶融アルミニウムめっきを施した場合の合金層形成について、組織的な検討を行った。

II. 実 験 方 法

供試材としては市販の板厚 3 mm の SUS316 ステンレス鋼圧延板を用いた。この圧延板より 30 mm×150 mm の試験片を切り出し、脱脂洗浄後、純度 99.9 mass% の純アルミニウムを溶解した浴中にフラックスを介して浸漬し、溶融浸漬めっきを施した。めっきには $\phi 150 \text{ mm} \times H 250 \text{ mm}$ の鉄るつぽを用いたので、るつぽよりの鉄分の溶出があり、実際のめっき時における浴組成は後述するよう約 2% Fe を含むものになっていた。所定の浴温度

* 大阪府立大学工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

** 大阪府立大学学生(Undergraduate Student, University of Osaka Prefecture, Sakai)

*** アルマー工業㈱(Alumer Kogyo Co., Ltd., Amagasaki)

**** 三菱アルミニウム㈱(Mitsubishi Aluminum Co., Ltd., Susono)

($\pm 2^{\circ}\text{C}$)に加熱後、るつぼよりの Fe 溶出が定常にたっして浴組成が安定するまで待ってめっきした。また、めっき浴より引上げる際の冷却速度が合金層の形成に影響するという報告⁽⁴⁾もあるが、本実験では、引上げ後の冷却は空冷とした。

めっき後の試料は断面を研磨し、めっき層の観察、めっき層厚さの測定、硬度測定を行うとともに、EPMA および X 線回折により形成層の同定を行った。また、めっき層の安定化と改質のためにめっき後に高温加熱する拡散処理を検討した例もあるので⁽⁵⁾、本実験でも拡散処理のめっき層構造に与える影響について、800~1000°C で 2 h 大気中加熱することにより検討した。

III. 実験結果および考察

1. めっき層厚さの変化

SUS316 に 700°C・2 min の熔融アルミニウムめっきを施したときのめっき層断面の組織例を Fig. 1 に示す。SUS316 素地に続き合金化された層があり、その上に引上げ時に付着したアルミニウム層が存在していた。SUS316/合金層界面は平坦であり、合金層/Al 層界面も幾分凹凸があるものの大きな乱れは認められなかった。過去の研究⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾によれば、炭素鋼や低合金鋼へのめっき時には合金層が舌状に発達して界面がかなり凹凸のあるものになるが、高合金鋼になると平滑化することが知られている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。本実験の結果はこれらの観察と一致している。

Fig. 2 にはめっき浴温度 700°C の場合の、浸漬時間に対する合金層厚さ、めっき層全厚さ(合金層+付着 Al 層)、および素地 SUS316 の減肉量の変化を示している。合金層は 0.5 min という極めて短い浸漬時間でも 50 μm 程度形成されており、浸漬時間 3 min 程度までは時間の対数に対しほぼ直線的に増加していた。すなわち、めっき時における Fe と Al の合金化反応は対数則に従っており、反

Fig. 1 The microstructure of the alloy layer formed on SUS316 by the hot-dip coating at 700°C for 2 min. a: adhered Al layer, b: alloy layer, and c: SUS316 substrate.

Fig. 2 Changes in thickness of the alloy layer with coating time at 700°C.

応生成物を形成する反応拡散型に多く見られる関係⁽¹³⁾になっていた。浸漬時間 3 min 程度で合金層厚さは約 130 μm の最大値に達し、以後やはり時間の対数にほぼ比例して減少していくことが認められた。

引上げ時に付着する Al 層厚さ(Fig. 2 では全厚と合金層厚さの差)は時間とともに若干増加する傾向にあるが、大きな変化はなく約 30~50 μm 程度であった。合金化反応に伴い素地も反応・溶解するが、減肉量は時間とともに増加していた。素地の減肉は合金層厚さが減少に転じてもなお続いていた。このことは、ある程度以上の合金層が形成されて以降は、Fe あるいは Al の拡散供給による合金層の成長速度よりも、合金層/Al 浴界面での Fe 溶出速度の方が大きいことを示唆している。

浸漬時間を 5 min 一定とし、めっき温度を変えた場合の合金層厚さの変化を Fig. 3 に示す。合金層厚さは 760°C 程度まで温度によらずほぼ 90~100 μm と一定であるが、より高温では急速に減少していた。素地の減肉量は温度とともに若干大きくなっているが、大きな変化は認められな

Fig. 3 Changes in thickness of the alloy layer with coating temperature for 5 min dipping.

かった。したがって、高温での合金層厚さの減少はAl浴中へのFeの溶出が著しく速くなるためと考えられる。

合金層上に付着するAl層の厚さは浴温度上昇とともに減少する傾向にあった。これは高温ほどAl浴の粘度が小さくなるためと考えられる。しかし、より高温では付着量が再び増加していた。増加に転じる温度はやはり760°C程度であり、合金層厚さが急減してFeの溶出が大きくなる温度にはほぼ一致している。ゆえに、高温での付着Al量の増加はFeの溶出がAl浴場の粘度を高めた結果⁽⁴⁾であると考えられる。なお、付着Al層のFe量はEPMAによる半定量分析で、740°C以下の場合約1.0~1.5%で大きな変化はなく、760°C以上の場合には2.0~4.5%程度で高温ほど多くなる傾向が認められた。

めっき処理前後における浴組成の変化例をTable 1に示した。本実験では鉄製のつばを用いているので、初期状態で約2%程度のつばからのFe溶出がある。本表では浴組成が安定した後のめっき前の組成と、所定のめっき処理後直ちに浸漬部位近傍の溶湯を採取したときとの差異を示している。異なる条件での処理が含まれているが、浴の平均温度が低く総浸漬時間の短い場合には、Fe濃度はほとんど変化がない(I)。しかし、総浸漬時間が長くなったり平均温度が高くなるにつれFeの増加が認められ、素地より浴中への溶出の増していることが分かる(II, III)。

Table 1 Changes in chemical composition of the bath by the hot-dip aluminum coatings on SUS316 (mass%).

Treatment	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	Cu	Mg	Zn	Ti
I before	1.83	0.10	0.18	0.02	0.19	0.01	0.00	0.01	0.01
I after	1.82	0.10	0.19	0.02	0.17	0.01	0.00	0.01	0.01
II before	1.87	0.11	0.19	0.03	0.17	0.01	0.00	0.01	0.01
II after	2.08	0.11	0.18	0.03	0.18	0.01	0.00	0.01	0.01
III before	2.28	0.04	0.10	0.04	0.16	0.02	0.00	0.01	0.02
III after	2.53	0.08	0.17	0.05	0.15	0.02	0.00	0.01	0.02

I : 680~700°C-0.5~5 min (total time : 21.5 min ; average temp. : 693°C)

II : 700°C-5~50 min (total time : 115 min ; average temp. : 700°C)

III : 760~800°C-5 min (total time : 25 min ; average temp. : 780°C)

2. 合金層の組成

めっき層断面をEPMAによって面分析した例をFig. 4に示す。SUS316素地/合金層/付着Al層に分かれるのはFig. 1に示した通りであるが、Fe-Al系化合物と考えられる合金層内は一様でなく、少なくとも2層程度には分かれているようであった。Niはこの合金層中にわずかではあるが固溶していた(EPMAによる半定量分析では約1%)。CrはNi以上に多く固溶することが認められたが、特に素地に近い側で多く固溶していることが分かった。

そこで、めっきした試料の表面層を徐々に研磨削除しながらX線回折を行い、形成されている相の同定を試みた。700°C-2 min めっき材についての結果をFig. 5に示す。

Fig. 5 Changes in X-ray diffraction patterns of the alloy layer of the 700°C-2 min coated specimen (Target: Cu-K α).

Fig. 4 EPMA images of the alloy layer formed on SUS316, dipping at 700°C for 2 min. a: adhered Al layer, b: alloy layer, and c: SUS316 substrate.

最表面からは Al と酸化物 Al_2O_3 の回折が認められた。酸化物は引上げ後の冷却時に表面に形成されたものと思われる。この表面層を研削すると Al の回折線のみとなる。付着 Al 層の下部からは Fe-Al 系の準安定相として知られる $FeAl_6$ 相が検出された。表面近くでは Al と混在しているが、徐々に Al の混在は少なくなり、内部では $FeAl_6$ のみの回折となっていた。この準安定相は Fe を含む Al 合金の非平衡凝固時などに形成されることのあることはよく知られているが^{(14)–(16)}、鉄系材料への熔融アルミニウムめっきにおいて認められたことはほとんどない。

$FeAl_6$ 層の下部には、 $FeAl_6$ と $FeAl_3$ の混合層を経て安定相 $FeAl_3$ が認められた。この相は素地 SUS316 に到るまで続いており、他の相は検出されなかった。多くの研究においては^{(2)–(4) (6)–(8) (10) (11)}、Fe/Al 界面に形成される化合物は主として $FeAl_3$ または Fe_2Al_5 相であるとされている。本実験の結果は明らかにこれとは異なっており、観察されたすべての化合物回折ピークは $FeAl_6$ または $FeAl_3$ として指数付けでき、他の相が存在する痕跡は全く認められなかった。SUS316 の場合、熔融 Al めっき層の構成は、酸化物で覆われた付着 Al 層/準安定 $FeAl_6$ 層/安定 $FeAl_3$ 層/素地 SUS316、となっている。

Fig. 6 にはめっき層内の硬度分布(荷重 98 mN)を示す。X 線回折で $FeAl_3$ 相の認められた範囲の硬度は高く、 $HV=800\sim 1000$ 程度である。化合物層は単一の結晶からなるのではなく、多くの微細結晶の集合体であることが知られているが^{(10) (11)}、測定された値は $FeAl_3$ の硬度値として報告されている値⁽¹⁷⁾ とほぼ一致している。EPMA の結果(Fig. 4) よりこの相には Cr がかなり多量に固溶していると見られるが、Cr の固溶は $FeAl_3$ の硬度に大きくは影響しないようである。なお、EPMA による半定量分析によれば、Cr の固溶量は約 4~5% と見積もられたが、これは $FeAl_3$ への Cr の最大平衡固溶度⁽¹⁸⁾ とほぼ一致していた。 $FeAl_6$ 相が混在してくると硬度は下がり、 $FeAl_6$ 相のみの範囲では $HV=450\sim 500$ 程度となっていた。 $FeAl_6$

の硬度は知られていないが、 $FeAl_3$ よりかなり低いものと思われる。表面層では付着 Al が混在しているため、硬度は次第に低下しており、Al 層との境界は明瞭でない。いずれにせよ、硬度測定からも 2 種の化合物の存在が示唆される。

こうした X 線回折と硬度測定の結果を総合して、 700°C でめっきした試料のめっき層の構成をまとめると Fig. 7 のようになる。ごく短時間のめっきでは $FeAl_3$ の単一層形成は認められなかった。浸漬時間が長くなると素地側に $FeAl_3$ 単一層が現れ、混合層を経て $FeAl_6$ へと移行する。表面の付着 Al 層は時間とともにわずかに増加するが、他の層は 3 min 程度をピークに以後は減少傾向にある(Fig. 2)。特に、 $FeAl_6$ 相の存在する範囲の減少が著しく、めっき層全厚さの減少に大きく寄与している。

3. 合金層形成に対する一考察

合金層の構成は上記の通りであるが、その形成と成長について考察すれば次のように考えられる。

まず、SUS316 表面と熔融 Al との速やかな反応によって準安定 $FeAl_6$ または安定 $FeAl_3$ が形成される。

SUS316 において優先的に形成されるのは準安定 $FeAl_6$ と考えられる。なぜなら、安定 $FeAl_3$ が優先して形成されるとすればこの相の単一層がたとえわずかも素地側に存在するはずであるが、短時間めっきでは観察されなかったからである。また、Fe 原子と Al 原子との電子的な結び付きが化合物形成の始まりであるとするれば、スレイター

ポーリング曲線⁽¹⁹⁾から分かるように、Fe の 3d 軌道における不対電子数は Ni や Cr が合金化されてくると急速に減少するので、炭素鋼や低合金鋼に比べて多量の Ni および Cr を含む SUS316 のような高合金鋼においては、

Fig. 6 The hardness distribution in the alloy layer of the 700°C -2 min coated specimen.

Fig. 7 Schematic diagram of the construction of the alloy layer formed at 700°C .

Fe と Al の結合がかなり起こり難くなっていることが予測される．このため，SUS316 の場合には安定相 FeAl_3 や Fe_2Al_5 が直ちに形成されることはなく，結合にあずかる Fe 原子数がより少ない準安定 FeAl_6 が先に生成するものと思われる．この初期反応は一方が液相である多相拡散対での相互拡散に依存するので，反応拡散型の対数則に従うとともに，かなり急速に進行しうる．しかし，素地表面が生成した固相に覆われると，その後は固相内の相互拡散に支配されるので成長速度は減少する．

次いで，素地側では Fe の拡散供給により安定相 FeAl_3 の形成が生じ，Al 浴側では FeAl_6 の溶出と生成した FeAl_3 の再分配が起きる．

式(4)には液相 Al が関与していること，および， FeAl_3 より FeAl_6 相の融点が低いと考えられることから，式(4)(5)の反応は式(3)の反応より速いと考えてよい．このため，浸漬時間が長くなると合金層厚さはかえって減少してくることになる．なお， FeAl_6 相の融点は正確には知られていない．しかし，状態図的に見てかなり低いだろうことは容易に想像される．また，Fig. 3 に示したように，760°C 程度以上で合金層厚さが急減し，それが主に FeAl_6 の減少によっていることは，この温度付近に FeAl_6 相の融点があることを想像させる．

このような合金層の構造については藤田ら⁽⁴⁾⁽²⁰⁾や戸部ら⁽²¹⁾も検討しているが，結果は若干異なっている．彼らの結果によれば FeAl_6 は認められておらず，逆に Fe_2Al_5 がかなり明瞭に存在している．この差異が何によるものかを明らかにするにはさらに詳細な検討が必要であるが，本実験では700°Cでのめっきを主体にその構造を検討したのに対し，これらの報告では770°Cでのめっき材を中心に検討されている．上述したように，準安定相 FeAl_6 の融点は760°C近傍と見られることから，これ以上の温度では FeAl_6 が形成されてもすぐに溶解する可能性が高い．また，高温では SUS 素地側での Fe の供給がより活発になると考えられるので $\text{FeAl}_3 + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5$ なる反応も起こり易くなるであろう．こうしたことが本実験結果と彼らの結果との相違をもたらしているものと推測される．

4. 拡散処理の影響

めっき後に高温加熱し，形成されためっき層の組織変化も検討されている⁽⁵⁾．そこで，本実験でも大気中で800～1000°C・2 h 加熱した場合のめっき層の変化を調べた．Fig. 8 は1000°C・2 h の拡散処理を施した場合の断面組織を示している．表面に付着していた Al 層は素地側への拡散と酸化によって消失しており，合金層のみとなっていた．また，EPMA による分析結果では，合金層全域に Ni は少量(半定量で約1%)，Cr は相当量(半定量で4～5%)以

Fig. 8 The microstructure of the alloy layer formed on SUS316 by the hot-dip coating at 700°C for 2 min followed by heating at 1000°C for 2 h. a: alloy layer and b: SUS316 substrate.

上)が固溶していた．

合金層の組成を X 線回折と EPMA によって同定した結果，最表面は FeAl_3 と Al_2O_3 および少量の Fe_2O_3 とからなり，下部では FeAl_3 と Fe_2Al_5 および酸化物からなっていることが分かった．SUS 素地に近いほど Fe_2Al_5 相が増えるが， FeAl_3 も素地に達するまで残留していた．また，酸化物は表面層では Al_2O_3 が，内部では Fe_2O_3 が多くなっているとともに，合金層全域で認められ，大気中加熱による酸素の拡散供給は合金層全域に及ぶことも分かった．すなわち，めっき時に付着した表面の Al 層および準安定な FeAl_6 相は，酸化物または安定相 FeAl_3 相を形成して消失し，SUS 側ではめっき時には認められなかった Fe_2Al_5 相が形成される．

以上のように，SUS316 の場合，熔融 Al めっきにおいてその形成が多く認められてきた Fe_2Al_5 相は，通常のめっき条件よりもさらに高温，長時間の加熱によって初めて

Fig. 9 The hardness distribution in the alloy layer of the 700°C・2 min coated and 1000°C・2 h heated specimen.

形成される。このことは、めっき時における FeAl_6 相の出現と併せ、Ni や Cr を多量に含む SUS316 のような高合金鋼の場合には、Fe と Al の相互拡散による化合物形成は普通鋼や低合金鋼に比べて起こり難く、より Fe 量の少ない化合物形成に留まることを示唆している。

拡散処理した試料の合金層内の硬度分布を Fig. 9 に示す。合金層全体が FeAl_3 , Fe_2Al_5 , および酸化物からなるため硬さに大きな変化はないが、幾分表面の方が高くなっていた。 Fe_2Al_5 の硬度は FeAl_3 とほぼ同じで $\text{HV}=1000$ 程度とされているが⁽¹⁷⁾, Ni, Cr を固溶した場合には $\text{HV}=700\sim 800$ 程度まで低下することが報告されており⁽⁴⁾, FeAl_3 より軟質なこの相が素地側で多いことが影響しているものと思われる。また、SUS 素地も Al の拡散固溶によりかなり硬化していた。

IV. 結 論

SUS316 ステンレス鋼に熔融アルミニウムめっきを施したときの、界面に形成されるめっき層について組織的に検討した。得られた結果を要約すると以下のようである。

(1) めっき層の構成は SUS316 素地/ FeAl_3 / FeAl_6 /付着 Al となる。 FeAl_6 相の形成は従来の報告にはなく、本実験で初めて認められた。準安定 FeAl_6 相の生成は、素地に含まれる多量の Ni と Cr が Fe と Al の初期反応を抑制している結果と思われる。

(2) 合金層およびめっき層全厚さはめっき時間に対し対数則に従って増加するが、 700°C の場合 3 min 程度をピークに以後減少する。この減少は多くを FeAl_6 相の縮小によっており、 FeAl_3 相の成長より Fe の熔融 Al 中への溶出が勝るためと考えられる。

(3) めっき温度の影響は 760°C 程度までは小さいが、より高温では合金層厚さが減少する。付着 Al 層の厚さは、浴の粘性減少により最初は減少するが、 760°C 以上では溶出した Fe が粘性を上げるため増加する。

(4) めっき後 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ で 2 h の大気中拡散処理を行うと、付着 Al 層と準安定 FeAl_6 相は消失し、新たに Fe_2Al_5 相が形成されて、 FeAl_3 相と混在した合金層を作る。大気中加熱では合金層全域に酸素が供給され、 Al_2O_3 および Fe_2O_3 が分散する。

文 献

- (1) 嵯峨卓郎：金属表面技術, **13**(1962), 34.
- (2) 西田恵三：金属表面技術, **15**(1964), 498.
- (3) E. Bertram: Giesserei, **44**(1957), 593.
- (4) 藤田浩紀, 中村元志：表面技術, **40**(1989), 1131.
- (5) 上田実彦, 清水重雄：日本金属学会秋期大会講演概要, (1980), 274.
- (6) E. Gebhardt and W. Obrowski: Z. Metallk., **44**(1953), 154.
- (7) G. Gurtler and K. Sagel: Z. Metallk., **46**(1955), 738.
- (8) T. Heumann and S. Dittrich: Z. Metallk., **50**(1959), 617.
- (9) 多賀谷正義, 伊佐重輝, 谷 余士雄：金属表面技術, **10**(1959), 363.
- (10) 幸田成康, 諸住正太郎, 金井 章：日本金属学会誌, **26**(1962), 764.
- (11) 小松 登, 中村元志, 藤田浩紀：軽金属, **18**(1968), 467.
- (12) 嵯峨卓郎, 安井正人：日本金属学会誌, **21**(1957), 114.
- (13) 大西正巳, 桑山健太, 下崎敏唯, 若松良徳：表面技術, **41**(1990), 1020.
- (14) E. H. Hollingsworth, G. R. Frank, Jr. and R. E. Willett: Trans. Met. Soc. AIME, **224**(1962), 188.
- (15) 三木 功, 小菅張弓, 長浜勝介：軽金属, **25**(1975), 1.
- (16) C. A. Stickels and R. H. Buch: Metall. Trans., **2**(1971), 2031.
- (17) V. R. Ryabov, A. V. Lozovskaya and V. G. Vasil'yev: Fiz. Metal. Metalloved., **27-4** (1969), 668.
- (18) L. F. Mondolfo: *Aluminum Alloys-Structure and Properties*, Butterworths, (1976), 480.
- (19) 理化学辞典(第3版), 岩波書店, (1971), 705.
- (20) 藤田浩紀, 中村元志：表面技術, **40**(1989), 1137.
- (21) 戸部省吾, 嵯峨卓郎, 宮川大海：日本金属学会誌, **36**(1972), 556.