研究論文

溶融塩電析法によるステンレス鋼のアルミナイジングとその耐酸化性

福本 倫久*, 原 基*, 藤盛 剛*,**

*秋田大学 工学資源学部 (〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1)

**[現在：菱山製薬(株) (〒018-5751 秋田県大館市仁井田字前田野 5-7)]

Aluminizing of the Stainless Steel by Molten Salt Electrodeposition Treatment and High Temperature Oxidation Resistance

Michihisa FUKUMOTO*, Motoi HARA* and Tuyoshi FUJIMORI*,**

*Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University (1-1, Tegata Gakuen-machi, Akita-shi, Akita 010-8502)

**[present address : HISHIYAMA PHARMACEUTICAL CO., LTD. (5-7, Niida-aza Maedano, Oodate-shi, Akita 018-5754)]

An Al deposit layer on a SUS 304 stainless steel substrate was formed by electrodepositing Al and alloying it with SUS 304 steel in molten salt. Electrolysis of Al was conducted using a potentiostatic polarization method in an equimolar NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF₃ at 1023 K. Deposits formed at $-1.3 \sim -1.6$ V[vs. Ag/Ag⁺(0.1)] built up a homogeneous layer, which was adhesive to the SUS 304 substrate. These deposits consisted mainly of Fe aluminides. The thickness of the deposit layer and the aluminum concentration in the deposit layer increased with a decrease in polarization potential. The SUS 304 steel covered by the electrodeposited layer was more resistant than bare SUS 304 steel to high temperature oxidation.

Key Words: Electrodeposition, High Temperature Oxidation, Molten Salt, SUS 304 Stainless Steel, Aluminum

1. 緒 言

鉄鋼材料の耐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 5 wt.% に抑えられている。

Fe-Al 合金の高温酸化に関する研究は、Tomaszewics ら¹⁾により行われている。彼らの報告によると、1073 K、純酸素中において Fe-Al 合金を高温酸化すると Al 濃度が 1.9 と 2.4 wt.% の間で Al₂O₃ の生成形態は、内部酸化物から外部酸化物に変化し、6.9 から 7.3 wt.% でノジュール状の酸化物の発生が見られなくなり、それ以上の Al 濃度では密な Al₂O₃ 皮膜へ遷移する。したがって、7 wt.% 以上の Al の添加は、鉄鋼材料の耐酸化性を向上させると予想される。

上述したように、高濃度の Al の添加は鉄鋼材料の加工性を低下させるため、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鉄鋼材料の耐酸化性向上に有効である。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などの問題点がある。

一方、著者らは、処理時間が短く、比較的低温で処理可能な電析法によるアルミナイジングを検討している。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 もこのような金属の一つである。

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。著者らはこの点に着目し、水溶液から電析されない Ta、Si などを溶融塩から電析させ、基板材料の耐食性の改善を試みてきた^{2)~5)}。Al についても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⁶⁾。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 TiAl₃ が形成し、Al₂O₃ 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⁷⁾。

以上の背景より本研究では、SUS 304 ステンレス鋼を基板試料とし、1023 K の NaCl-KCl-AlF₃ 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。とくに定電位電解により電析を行い、表面層の形態および組成に及ぼす分極電位の影響を調べた。さらには、電析処理により Al 濃度の高い表面層を作製したステンレス鋼の耐高温酸化性を未処理材と比較して評価した。

2. 実験方法

本実験に使用した供試材は、ステンレス鋼 SUS 304 である。その組成を表 1 に示す。

この SUS 304 鋼を 10 mm×10 mm×1.5 mm 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。SUS 304 鋼の上端部には内径 1 mm の穴を開け、リード線として直径 0.5 mm の白金線をつないだものを試料極とした。この場合、SUS 304 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 6 mm、長さ約 50 mm の黒鉛棒を使用した。電解浴には、1～5 mol% の AlF_3 を添加した等モル組成の NaCl-KCl 混合塩を使用した。NaCl、KCl および AlF_3 には市販の特級試薬を使用し、NaCl および KCl については混合する前に 543 K で 86.4 ks の真空乾燥処理を行った。

図 1 に電解セルの概略図を示す。セル容器には内径 35 mm、高さ 158 mm のアルミナ管を使用した。このセルをさらに外径 63 mm、高さ 300 mm 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 1023 K 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。セル上部にはシリコンカバーを電極の固定栓として用い、試料極と対極については上下に移動できるようにした。電解浴の量は、溶融後の液面が試料極の上端より約 10 mm 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 6 mm、長さ 500 mm のムライト管 (㈱ニッカトール、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⁺ (0.1) 基準とする。

カソード分極曲線の測定は、SUS 304 鋼を試料極とし、電位掃引法により行った。測定温度は 1023 K 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 イオンの還元電位に 3.6 ks、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。

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 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。

Al 電析層を形成した試料の耐酸化性を評価するため、電析処理した SUS 304 鋼と未処理の SUS 304 鋼の酸化増量曲線を大気中、1273 K で測定した。また、耐サイクル酸化性を評価するために 1273 K、36 ks を 1 サイクルとする繰り返し酸化実験を 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

図 2 に、1023 K の NaCl-KCl 溶融塩中とこれに 1～5 mol% の AlF_3 を添加した溶融塩中における SUS 304 鋼のカソード分極曲線を示す。 AlF_3 を添加していない塩中においては、 -1.7 V 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。 -1.7 V 以下の電位域では Na^+ あるいは K^+ 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_3 を添加した塩では、自然浸漬電位付近か

Fig. 2 Cathodic polarization curves of SUS 304 stainless steel measured at 1023 K in the NaCl-KCl melt without and with 1, 3.5 and 5 mol% AlF_3 .

Table 1 Chemical composition of the SUS 304 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

Fig. 1 Electrolytic cell for electrodeposition experiment.

らカソード電流の上昇が認められた。また、 AlF_3 の添加量が多いほど、カソード電流の上昇の仕方は大きくなった。したがって、 AlF_3 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_3 が関与したカソード還元反応が起こることがわかった。

3. 2 電析質量の分極電位による変化

3.5 mol%の AlF_3 を添加した1023 Kの NaCl-KCl 熔融塩を電析用の浴とし、図2より AlF_3 が関与したカソード還元反応のみが起こると推定された -1.6 V 以上の各電位で3.6 ks定電位カソード分極を行い、SUS 304鋼上へのAlの電析を試みた。

図3に、 $-1.3\sim-1.6\text{ V}$ の各電位に定電位分極したときのカソード電流密度-時間曲線を示す。各分極電位とも、カソード電流密度は分極の初期段階で大きな値を示すが、その後ただちに低下し、0.5 ks以降はほぼ一定の値となった。

図4に、 $-1.3\sim-1.6\text{ V}$ の各電位に3.6 ks定電位分極したときの電極質量の増加量を分極電位に対して示す。この値

Fig. 3 Chronoamperometric curves during potentiostatic polarization of SUS 304 stainless steel at various potentials for 3.6 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 at 1023 K.

Fig. 4 Mass of deposited materials measured after potentiostatic polarization for 3.6 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 at 1023 K.

は、電着したAlの質量に対応する。電着したAlの質量は分極電位の低下とともに増大することがわかる。

電析反応の電流効率の分極電位依存性を調べるため、各電位における電着物の質量を電気量に変換した。また、カソード反応に費やされた全電気量を図3に示したカソード電流密度-時間曲線を時間に対して積分することにより求めた。ただし、電着物の質量を電気量に変換する場合には、式(1)の3電子反応によりAlが電析すると仮定した。

表2に、このような電着Alの質量から見積もられた電気量とカソード反応に費やされた全電気量をとものに分極電位に対して示す。また、この表にはカソード反応に費やされた全電気量に対する電着Alの質量から見積もられた電気量の割合を電流効率として示す。各電位において電析反応の電流効率が84~90%と高いことがわかる。

3. 3 電析層の形態および組成

図5に、 $-1.3, -1.4, -1.5$ および -1.6 V に3.6 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。 -1.3 V の試料表面は滑らかであり、分極前の試料表面の研磨の際に生じた研磨傷が残っていた。 -1.4 V の試料表面にも一部研磨傷が観察されたが、試料表面は平滑でなく凹凸が多くなったことが認められた。 -1.5 および -1.6 V になるとほとんど研磨傷は認められなくなり、試料表面には小さな結晶の生成に起因すると思われる凹凸が多数観察された。

図6には、これら試料の表面近傍断面のSEM写真(反射電子線像)を示す。各試料ともSUS 304鋼上に電析層の生成が認められた。電析層の厚さは電着質量に対応しており、分極電位の低下とともに厚くなった。各電位とも電析層と基板SUS 304鋼との密着性が良好であることがわかる。また、各電位で生成した電析層ともSUS 304鋼基板全体を均一に被覆していることが確認された。

表3に、図6に示した $-1.3, -1.4$ および -1.5 V で生成した電析層中、写真上に示した箇所でのAl, Fe, CrならびにNi濃度をEPMAにより分析した結果を示す。また、図7には、これら電析層の電析層表面についてのX線回折結果を示す。表3には、表3に示した化学組成と図7のX線回折結果より生成が推定される相を合わせて示す。表3より、各電析層とも母材に向かうにつれてAl濃度が減少すること

Table 2 Quantity of electricity for electrodeposition estimated from mass of deposit, total quantity of electricity passed during potentiostatic polarization for 3.6 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 , and current efficiency for electrodeposition, as a function of polarization potential.

Potential	Quantity of Electricity, $Q/\text{MC}\cdot\text{m}^{-2}$		Current Efficiency
	Total	Estimated from Mass of Deposit	
-1.3 V	0.082	0.071	86.6%
-1.4 V	0.143	0.129	90.2%
-1.5 V	0.423	0.357	84.4%
-1.6 V	1.289	1.160	90.0%

Fig. 5 Scanning electron micrographs of SUS 304 stainless steel surface after potentiostatic polarization at -1.3 , -1.4 , -1.5 and -1.6 V for 3.6 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 at 1023 K.

Fig. 6 Backscattered electron images of the cross-sections of SUS 304 stainless steel after potentiostatic polarization at -1.3 , -1.4 , -1.5 and -1.6 V for 3.6 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 at 1023 K.

Table 3 Chemical compositions of (a), (b) and (c) points on cross-sections of deposit layers shown in Fig. 6 and phases estimated from the chemical compositions and X-ray diffraction analysis.

Potential	Location on the Cross-section	Chemical Composition (mol%)				Estimated Phase
		Al	Fe	Cr	Ni	
-1.3 V	(a)	24.5	52.1	7.4	16.0	Fe_3Al
	(b)	8.9	66.6	17.3	7.2	SUS 304 (Al)
-1.4 V	(a)	43.6	40.7	5.9	9.8	FeAl
	(b)	12.6	58.8	21.8	6.8	SUS 304 (Al)
-1.5 V	(a)	66.3	28.3	4.0	1.4	FeAl_2
	(b)	45.5	39.0	8.7	6.8	FeAl
	(c)	5.0	67.7	23.0	4.3	SUS 304 (Al)

がわかる。 -1.3 V では、最表面部(a)には表 3 の分析結果より、Al-Fe-Ni-Cr 4 元化合物が生成したと考えられる。Fe と Al の組成比ならびに X 線回折結果より、これら化合物は Fe_3Al 相と推定され、この相に Cr および Ni が固溶していると考えられる。この Fe_3Al 相よりも母材側に見られる(b)の層は、その化学組成より SUS 304 鋼に Al が固溶した相と考えられる。 -1.4 V では、最表面部(a)には、Fe と Al の組成比および X 線回折結果より FeAl 相が形成し、この相には Cr および Ni が固溶していると考えられる。 -1.3 V と同様に(b)の層は SUS 304 鋼に Al が固溶した相と考えられる。 -1.5 V に関しては、同様の結果より最表面部(a)には Cr がわずかに固溶した FeAl_2 が形成したと考えられる。中間層(b)は、Cr および Ni が固溶した FeAl 相であると推定される。さらに、最も母材に近い部分(c)には、 -1.3 V および -1.4 V と同様に、SUS 304 鋼に Al が固溶した相が形成したと考えられる。

図 8 に、図 6 に示した -1.6 V で定電位分極をした断面の

拡大写真と写真上に示した箇所での Al, Fe, Cr ならびに Ni 濃度を EPMA により分析した結果を示す。図 9 には, -1.6 V で定電位分極することにより生成した電析層を電析層表面から順次研磨除去しながら X 線回折を行った結果を示す。図 8 の表には化学組成ならびに X 線回折結果よ

Fig. 7 X-ray diffraction profiles obtained from the specimen surface after potentiostatic polarization at -1.3 , -1.4 and -1.5 V for 3.6 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 at 1023 K.

Location on the Cross-section	Chemical Composition (mol%)				Estimated Phase
	Al	Fe	Cr	Ni	
(a)	80.3	10.9	4.5	4.3	FeAl_6
(b)	78.6	15.7	4.1	1.6	$\theta\text{-FeAl}_{13}$
(c)	73.2	21.7	4.0	1.1	FeAl_2
(d)	69.8	24.2	4.9	1.1	FeAl_2
(e)	67.3	20.3	11.3	1.1	$\text{Cr}_2\text{Al}_{13}$
(f)	52.3	30.0	11.1	6.6	FeAl
(g)	4.7	66.7	22.2	6.4	SUS304(Al)

Fig. 8 Backscattered electron image of the cross-section of SUS 304 stainless steel after potentiostatic polarization at -1.6 V , and chemical compositions of (a), (b), (c), (d), (e), (f) and (g) points on cross-sections of deposit layer and phases estimated from the chemical compositions and X-ray diffraction analysis.

り生成が推定される相を合わせて示す。最表面層は, (b)に示す母相と(a)に示す島状の第2相により構成される。(a)に示す第2相は, Al と Fe の組成比と X 線回折結果より Cr と Ni が固溶した FeAl_6 と推定される。(b)に示す母相は, 同様の結果より, Cr, Ni が固溶した $\theta\text{-FeAl}_{13}$ と考えられる。最表面層の内側の第2層は, (c)および(d)に示す母相と(e)に示す島状の第2相より構成される。母相は, Al と Fe の組成比ならびに X 線回折結果より Cr, Ni が固溶した FeAl_2 と推定される。同様の方法より第2相は, Fe, Ni が固溶した $\text{Cr}_2\text{Al}_{13}$ と考えられる。 $\text{Cr}_2\text{Al}_{13}$ には Fe が多く固溶することが報告されている⁸⁾。第2層と SUS 304 鋼界面部には, (f)に示す相と(g)に示す相が層状に観察される。(f)に示す相は, その化学組成と X 線回折結果より Ni および Cr が固溶した FeAl と推察される。(g)に示す相は, 化学組成より Al が固溶した SUS 304 鋼と考えられる。

以上のように, 各電位で生成した電析層とも主に Fe アルミナイドにより構成され, 電析層の外側ほど Al 濃度の高い Fe アルミナイドが形成される。すなわち, Al に対して, 傾斜組成となっている。また, 分極電位の低下は, 電析層の厚さを増大させるが, 同時に, Al 濃度を増加させることが明らかとなった。

図 5 に示した表面写真において, -1.3 ならびに -1.4 V で生成した電析層表面において研磨傷が認められた。このことは, これらの電位では電析層の成長が Al の SUS 304 鋼中への内方拡散により進行することを示唆している。一方, 電

Fig. 9 X-ray diffraction profiles obtained from specimen surface after potentiostatic polarization at -1.6 V for 3.6 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 at 1023 K, with polishing from the surface.

析層が厚くなり、高 Al 濃度の Fe アルミナイドが生成した -1.5 および -1.6 V では、研磨傷が観察されなかった。これは、これらの電位では外側への層成長が起きていることを示唆している。

3. 4 電析試料の耐高温酸化性

図 10(a) に、 -1.6 V に 3.6 ks 定電位分極することにより電析層を被覆した SUS 304 鋼ならびにこれを被覆していない SUS 304 鋼を大気中、1273 K 一定の温度で酸化した時の酸化増量曲線を示す。また、図 10(b) には、1273 K、36 ks を 1 サイクルとした繰り返し酸化実験の結果を示す。図 10(a) において、被覆していない SUS 304 鋼に比べ被覆した SUS 304 鋼の酸化増量は小さく、アルミナ電析層を表面層として形成することにより耐酸化性が向上したことがわかる。また、図 10(b) より電析層を被覆していない SUS 304 鋼では、サイクル数が増加するに従い酸化増量が負の値を示し、かつ、急激に減少していることがわかる。この試料質量の減少は、各サイクルで生成した酸化物スケールが試料の冷却時にはく離することに起因する。一方、電析層を被覆した SUS 304 鋼では、酸化増量は、正の値を示し、サイクル数が増加してもほぼ一定の値を示した。これは、電析層を被覆した SUS 304 鋼では、各サイクルにおける試料の冷却過程でスケールがはく離しにくいことを示している。

Fig. 10 Mass gain-time curves of SUS 304 stainless steel with and without Al deposit layer during oxidation at 1273 K in air.

(a) isothermal oxidation, (b) cyclic oxidation

図 11 に、図 10 に示した酸化試験後の試料の断面写真を示す。図中(a)は等温酸化実験の結果であり、(b)はサイクル酸化実験の結果である。また、上段が電析層を被覆していない SUS 304 鋼、下段が電析層を被覆した SUS 304 鋼の結果である。

等温酸化実験後の未被覆 SUS 304 鋼においては、生成スケールは厚く、およそ $200\mu\text{m}$ であった。一方、電析層を

Fig. 11 Cross-sectional micrographs of SUS 304 stainless steel with and without Al deposit layer after oxidation in air at 1273 K.

(a) isothermal oxidation, (b) cyclic oxidation

被覆した試料では、厚さ $1\mu\text{m}$ 程度の薄い皮膜が電析層からはく離して認められた。この皮膜のはく離は、酸化試験後の試料の冷却過程で生じたものと思われる。また、母材の電析層中にはボイドが観察された。

一方、サイクル酸化実験後の未被覆 SUS 304 鋼においては、生成スケールは、およそ $30\mu\text{m}$ であった。このように等温酸化実験後のスケールに比べ薄くなったのは、各サイクルにおける試料の冷却過程でスケールがはく離したことによる。また、電析層を被覆した試料では、厚さ $20\mu\text{m}$ 程度の密着性の良いスケールが観察された。また、母材の電析層中には、等温酸化実験後の結果と同様に、ボイドが多く観察された。以上のような電析層被覆試料と未被覆試料の生成スケールの違いが、両試料間の酸化増量の違いに対応している。

図 12(a) および (b) に、図 11 に示した電析層を被覆した SUS 304 鋼の等温酸化実験後およびサイクル酸化実験後の EPMA によるライン分析の結果を示す。また、分析箇所は図 11 に示す。これより、等温酸化実験後およびサイクル酸化実験後、どちらの試料においても Al 濃度は 10 at.% 程度まで減少したことがわかる。また、電析層の厚さは、酸化前

と比較して厚くなっていることがわかる。これは、酸化過程に電析層中の Al が母材に拡散したことによると考えられる。酸化後の電析層中に、多くのボイドの形成が認められたのは、電析層中における Al の母材側への拡散が速い速度で起こることによると推察される。

図 13(a), (b) に、電析層を被覆していない SUS 304 鋼表面と、被覆した SUS 304 鋼表面の酸化試験後の X 線回折結果を示す。(a) は等温酸化実験の結果、(b) はサイクル酸化実験の結果を示す。等温酸化実験では、未被覆 SUS 304 鋼においては Fe_2O_3 と Fe_3O_4 のピークが強く認められ、生成スケールは主に Fe 酸化物により構成されることがわかる。図 11 に示した未被覆 SUS 304 鋼に生成したスケールの断面において外層の構成物が Fe 酸化物であることが EPMA 分析により確認されており、X 線回折結果はこれに一致している。一方、電析層を被覆した試料では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピークとスケール直下の SUS 304 鋼に相当するピークが認められた。これより電析層試料に観察された薄いスケールは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることが明らかである。スケール直下の物質として SUS 304 鋼が検出されたのは、図 12 で示したように、酸化試験中に Fe アルミナイド中の Al が母材側に拡散し、Al 濃度が減少したことによる。一方、サイクル酸化実験では、未被覆 SUS 304 鋼においては、 Fe_2O_3 のピークが強く観察

Fig. 12 Concentration profiles of Fe, Al, Cr and Ni across SUS 304 stainless steel with aluminide layer after oxidation in air at 1273 K.

(a) isothermal oxidation, (b) cyclic Oxidation

Fig. 13 X-ray diffraction profiles obtained from specimen surface with and without Al deposit layer after oxidation in air at 1273 K.

(a) isothermal oxidation, (b) cyclic oxidation

され、スケールは主に Fe 酸化物より構成されることがわかる。また、電析層を被覆した試料では、等温酸化実験の結果と同様に α - Al_2O_3 のピークとスケール直下の SUS 304 鋼に相当するピークが認められた。これより電析層を被覆した試料表面に生成したスケールは α - Al_2O_3 であることが確認された。

以上のように、溶融塩を媒体とした Al の電析により SUS 304 鋼表面に均一なアルミナ層が生成し、これにより SUS 304 鋼の耐酸化性が改善されたことが明らかになった。

4. 結 言

AlF_3 を含む NaCl-KCl 溶融塩中、定電位カソード分極により SUS 304 ステンレス鋼上に Al を電析させ、Al 濃度の高い表面層の作製を試みた。さらに、Al 濃度の高い表面層を作製した試料について、その耐酸化性を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 定電位カソード分極において、分極電位の低下はカソード電気を増加させ、これに対応して Al の電着質量は増大した。この場合、Al の電析反応における電流効率が高かった。
- (2) $-1.3 \sim -1.6 \text{ V}$ で形成された電析物は層状の形態を呈し、その主な構成物は Fe アルミナイドであった。これらの

電析物は、SUS 304 鋼を均一に被覆し、SUS 304 鋼との密着性は良好であった。分極電位の低下は、電析層の厚さを増大させ、電析層中の Al 濃度を増加させた。

(3) 電析層を被覆した SUS 304 鋼を 1273 K、大気中で酸化した結果、酸化増量は小さく、耐酸化性が高いことがわかった。また、同条件で行ったサイクル酸化試験においても酸化増量が小さく、耐サイクル酸化性も良好であることがわかった。これらの場合、電析層表面には保護的な α - Al_2O_3 皮膜の形成が認められた。

(Received April 14, 2003 ; Accepted September 17, 2003)

文 献

- 1) P. Tomaszewicz and G. R. Wallwork ; *Oxid. Met.*, **19**, 165 (1983)
- 2) 原 基, 佐藤芳幸, 中川時子 ; 日本金属学会誌, **60**, 962 (1996)
- 3) 原 基, 磯部光則, 佐藤芳幸, 中川時子 ; 表面技術, **47**, 963 (1996)
- 4) 原 基, 本間 朗, 佐藤芳幸 ; 表面技術, **49**, 507 (1998)
- 5) 原 基, 土田知行 ; 表面技術, **49**, 1233 (1998)
- 6) 福本倫久, 原 基, 佐藤芳幸, 木立 徹, 長瀧俊郎 ; 日本金属学会誌, **66**, 684 (2002)
- 7) 福本倫久, 原 基, 長瀧俊郎 ; 材料と環境, **51**, 510 (2002)
- 8) 沖 幸男, 合田 進 ; 日本金属学会誌, **58**, 966 (1994)