

アルミニウム箔を利用したステンレス鋼の 高温アルミナizing処理

釜崎 謙吾*・八高 隆雄*²

High-temperature Aluminizing Treatment of Stainless Steels Using Aluminum Foil

Kengo KAMASAKI and Takao YAKOU

Synopsis : The alloy layer formation during high-temperature aluminizing at diffusion temperature T_D from 1073 to 1273K in air was investigated for austenitic, ferritic and martensitic stainless steels. The void accumulation was observed in FeAl and α Fe interface in high-temperature aluminized carbon steel, while in all stainless steels that were not observed. The alloy layers observed in stainless steels at $T_D=1073$ K for the diffusion time $t=0.6$ ks were Fe_2Al_3 and Al_3Cr_2 . With increasing T_D and t , FeAl layer and α Fe layer appeared. As T_D and t increased further, Fe_2Al_3 disappeared, and finally become only two layers FeAl and α Fe.

Key words: stainless steel; foil-aluminizing; intermetallic compound; alloy layer; diffusion.

1. はじめに

アルミニウムを利用した鋼の表面処理方法として、50 μm 程度のアルミニウム箔を圧着後、1100K以上の高温で拡散処理を施すことで均一な厚さの比較的靱性の高いFeリッチな金属間化合物被膜を得る高温箔アルミナizing法が提案されている¹⁾。この方法では拡散処理が大気中で行われるため、炭素鋼で形成されるFeAlと α Feとの間にボイドが集中し、FeAl層の剥離を招くことがあった¹⁾。ところが前報²⁾において、ステンレス鋼にアルミニウム箔を圧着後大気中の1173Kで10.8ks加熱してもFeAlと α Feの界面にはボイドの発生はほとんど認められなかった。このような背景から、本研究の第1の目的は炭素鋼の高温箔アルミナizing処理でFeAlと α Feの界面にボイドが集中した条件でステンレス鋼に高温箔アルミナizing処理を行ってもボイドの発生は起こらないかを確認することである。

一方、ステンレス鋼に対するアルミニウム合金を利用した表面処理方法、特にFeリッチな金属間化合物が得られる手法としてカロライジング法がある。カロライジング法では、Alの供給量を拡散剤により調整できるため、試料表面に靱性に優れたFeリッチな金属間化合物を形成することができる³⁻⁷⁾。しかし、合金層の厚さを均一にすることが難しく、また、拡散剤として塩化物が使用されているため環境には好ましくない点がある^{3,7)}。拡散剤を用いない箔圧着によってカロライジング法と同程度の表面皮膜が得

られるかを確認する事が本研究の第2番目の目的である。

そこで、本研究では、オーステナイト系、フェライト系及びマルテンサイト系ステンレス鋼に高温箔アルミナizing処理を施したときに形成された合金層の特徴について、炭素鋼との比較を通して調べた。

2. 実験方法

試料にはオーステナイト系ステンレス鋼SUS304 (18Cr-8Ni鋼)、フェライト系ステンレス鋼SUS430 (16Cr鋼)、マルテンサイト系ステンレス鋼SUS410 (13Cr鋼)、および比較材として構造用炭素鋼S45C (0.47C鋼)を用いた。Table 1に用いた試料の化学組成を示す。いずれの試料も真空中で1323K、86.4ks保持後、空冷した。Fig. 1には熱処理後の試料の光学顕微鏡写真を示す。18Cr-8Ni鋼ではオーステナイト単相の組織が、16Cr鋼では結晶粒の配向によりコントラストに差があるがフェライトの単相が、13Cr鋼では

Table 1. Chemical composition of specimen.

Material	Chemical composition (mass%)						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
18Cr-8Ni steel	0.05	0.62	1.02	0.033	0.002	8.08	18.19
16Cr steel	0.04	0.24	0.59	0.027	0.004	0.12	16.23
13Cr steel	0.07	0.60	0.36	0.034	0.006	0.40	13.10
0.47C steel	0.47	0.20	0.70	0.016	0.018	0.02	0.12

平成20年2月20日受付 平成20年3月31日受理 (Received on Feb. 20, 2008; Accepted on Mar. 31, 2008)

* 横浜国立大学大学院生 (Graduate Student, Yokohama National University)

*2 横浜国立大学工学研究院 (Graduate School of Engineering, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama 240-8501)

マルテンサイトの単相が認められる。Al箔は純度 99.6mass%で厚さ 50 μm のものを用いた。

高温箔アルミナイジング処理は、試料とAl箔の圧着、およびその後の高温拡散の工程で行った。前処理として、鋼表面を #800 の研磨紙で仕上げた後にエタノールで充分

に脱脂した。圧着は、 $10 \times 20 \times 2 \text{ mm}$ に切り出した試料とAl箔を 523K で 150 MPa の圧力で押し付け 0.9 ks 保持した後冷却した。次に圧着した試料を大気中で炉内に入れて、拡散温度は 1073K から 1273K で、拡散時間は 3.6 ks から 36.0 ks、大気中で拡散処理した。なお、1073K の場合のみ 0.6 ks でも調べた。

3. 結果および考察

3.1 高温箔アルミナイジング処理ステンレス鋼に形成される合金層

50 μm のAl箔を圧着後大気中で 1073~1273K において各時間拡散処理を行ったステンレス鋼の断面を観察した。以下では各温度に形成される皮膜層（合金層）について論ずることにする。

(1) 拡散温度 $T_D = 1073\text{K}$ の場合

$T_D = 1073\text{K}$ で拡散時間 $t = 0.6 \sim 36.0 \text{ ks}$ まで拡散した時の結果が Fig. 2 である。試料は研磨したままの状態であるが残存するAlと形成された合金層がそれぞれ濃い灰色と薄い灰色のコントラストによって、母材部とは区別できる。ま

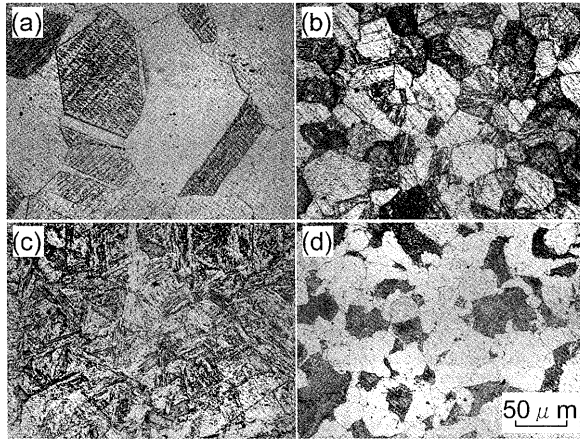


Fig. 1. Optical micrographs of materials. (a) 18Cr-8Ni Steel, (b) 16Cr Steel, (c) 13Cr Steel, and (d) 0.47C Steel.

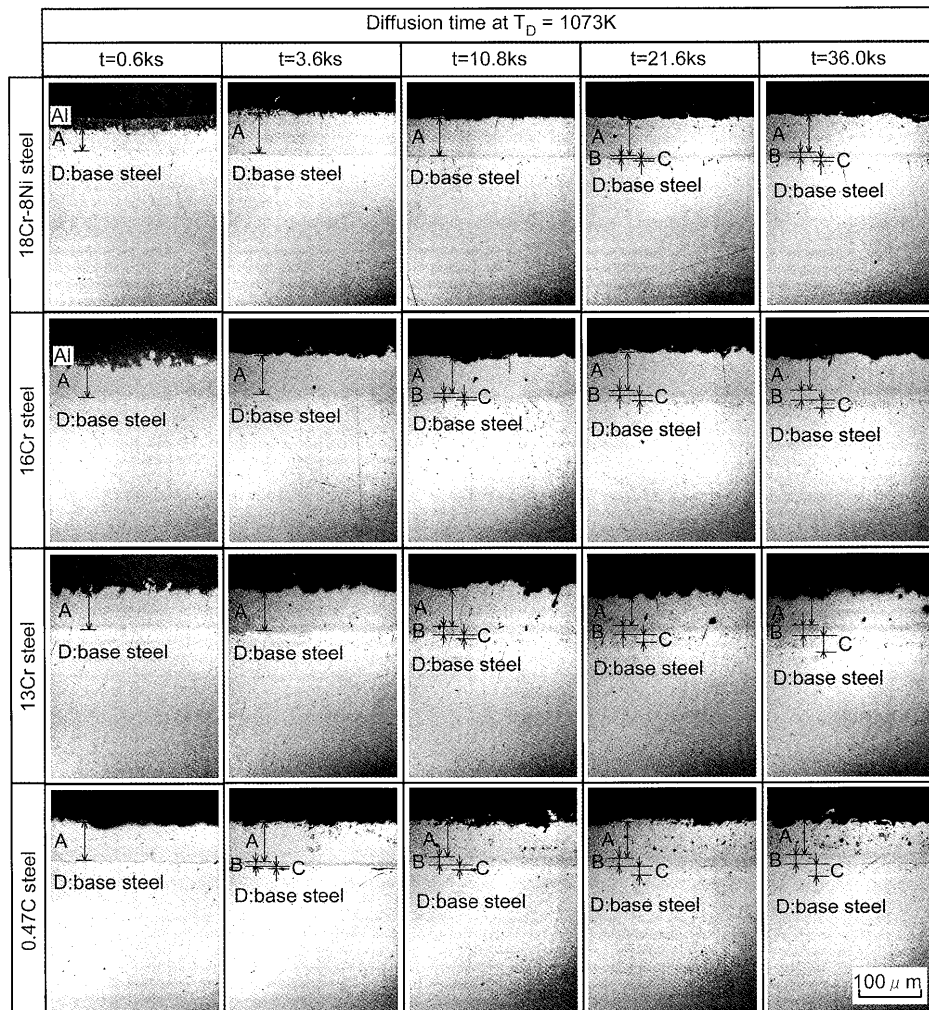


Fig. 2. Cross-sectional optical micrographs of specimens diffusion-treated at $T_D = 1073\text{K}$.

た、0.47C鋼ではこの灰色の層内に多くの黒い点が認められる。これは Fe_2Al_5 内部のボイドで有ることはすでに明らかにされている¹⁾。この黒い点として認められるボイドは13Cr鋼の $t=21.6$ ksや36.0 ksの場合にもわずかに存在する。さらに0.47C鋼の場合にはナイトール、18Cr-8Ni鋼では塩酸：硝酸：純水=2:1:1の水溶液、16Cr鋼および13Cr鋼では数%のフッ酸水溶液を用いてエッチングすると、Fig. 3のように合金層の一部は溶けて見えなくなるが、母材部と合金層との境界近くの組織が明確になる。Fig. 2とFig. 3の結果を詳細に観察するとそれらの合金層は、何層かの带状層の集合であることがわかる。ここでは、形成された合金層を、試料表面から順にA, BおよびC層とした。その結果0.47C鋼では $T_D=1073$ Kの3.6 ksでA, B, Cの3層が形成されている。

ステンレス鋼においては、 $T_D=1073$ Kの0.6 ksでは18Cr-8Ni鋼と16Cr鋼には表面に濃い灰色をしたAlが残っている。 $T_D=1073$ Kの3.6 ksにおいてはA層のみになり、10.8 ks以降はA, B, Cの3層までが認められる。これらのA, B, C層は後ほど特定する。ここで18Cr-8Ni鋼や16Cr鋼などのCrやNi等の元素を高濃度に含む場合にAlの残存が認められたことは、これらの合金では固溶元素によって拡散が妨げられるためと考えられる。

一方、Fig. 4はFig. 3の試料を再研磨後、数%のフッ酸水溶液で数秒間エッチングし、A層部分を観察した結果である。ステンレス鋼では粒状の第2相の存在が認められる。これに対して0.47C鋼ではA層に黒いボイドが認められるが単相からなることがわかる。Fig. 2で確認された黒い点はボイドであることがわかる。

(2) 拡散温度 $T_D=1173$ Kの場合

Fig. 5は $T_D=1173$ Kの場合の結果である。この温度になると表面には色のコントラストによって2つ以上の層が存在することが分かる。特徴的な現象としては16Cr鋼および13Cr鋼では中程に黒い点の分散が認められる。これは後に析出物であることが明らかにされる。また0.47C鋼の $T_D=1173$ Kの $t=36.0$ ksでは線状の空間が存在するようになる。これらの結果にさらに $T_D=1073$ Kの場合と同様のエッチング写真を加えて判断した各層を写真中にA, B, Cで示した。 $T_D=1173$ Kの $t=3.6$ ks以上ではA, B, Cの3層が存在する。また0.47C鋼では $T_D=1173$ Kの $t=10.8$ ks以降でB層とC層の境界にボイドの集積が認められ始め、 $t=36.0$ ksでは隙間となって現れている。

次に合金層のA, B, Cを同定するため $T_D=1173$ Kで $t=10.8$ ksの場合についてEPMAを用いて分析した。その結果をFig. 6に示す。前報²⁾において同じ条件でXRDとEPMAを用いて解析した結果と同様に、Fig. 6(d)のEPMAの結果より0.47C鋼では表面から50 μm までは Fe_2Al_5 、50~80 μm までは FeAl_2 が確認される。しかし、拡散の程度によっては、 Fe_2Al_5 と FeAl_2 の分離が難しい場合があり、

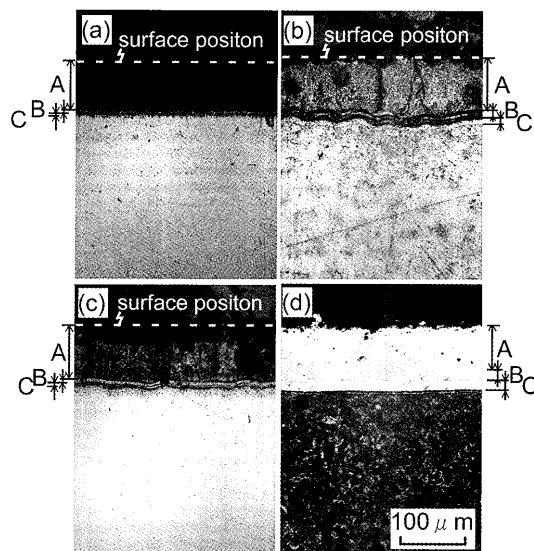


Fig. 3. Cross-sectional optical micrographs of etched specimens diffusion-treated at $T_D=1073$ K for $t=21.6$ ks. (a) 18Cr-8Ni Steel, (b) 16Cr Steel, (c) 13Cr Steel, and (d) 0.47C Steel.

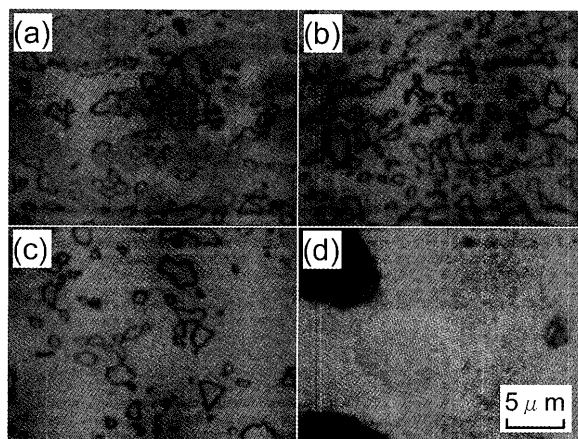


Fig. 4. Enlarged optical micrographs at A layer in Fig. 3 at $T_D=1073$ K for $t=21.6$ ks. (a) 18Cr-8Ni Steel, (b) 16Cr Steel, (c) 13Cr Steel, and (d) 0.47C Steel.

ここでは Fe_2Al_5 または FeAl_2 と一緒にしてA層として取り扱う。したがって、0.47C鋼ではA層は Fe_2Al_5 または FeAl_2 、B層が FeAl 、C層が αFe と特定できる。一方Fig. 6(a)は18Cr-8Ni鋼の結果である。ここでも Fe_2Al_5 と FeAl_2 の分離は明確にできない。しかし、これらの領域が2相あるいはそれ以上の相よりなる事はAlやFeの分析値およびFig. 4(a)から明らかである。前報²⁾の同じ条件におけるXRD解析の結果と合わせて判断すると、18Cr-8Ni鋼のA層は $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{Al}_8\text{Cr}_5$ または $\text{FeAl}_2+\text{Al}_8\text{Cr}_5$ 、B層は FeAl およびC層は αFe と特定される。同様に16Cr鋼および13Cr鋼ではA層は $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{Al}_8\text{Cr}_5$ または $\text{FeAl}_2+\text{Al}_8\text{Cr}_5$ 、B層は FeAl 、C層は αFe と特定される。

(3) 拡散温度 $T_D=1273$ Kの場合

Fig. 7は $T_D=1273$ Kの場合の結果である。0.47C鋼のB層とC層の間のボイドの集積による剥離、およびステンレス

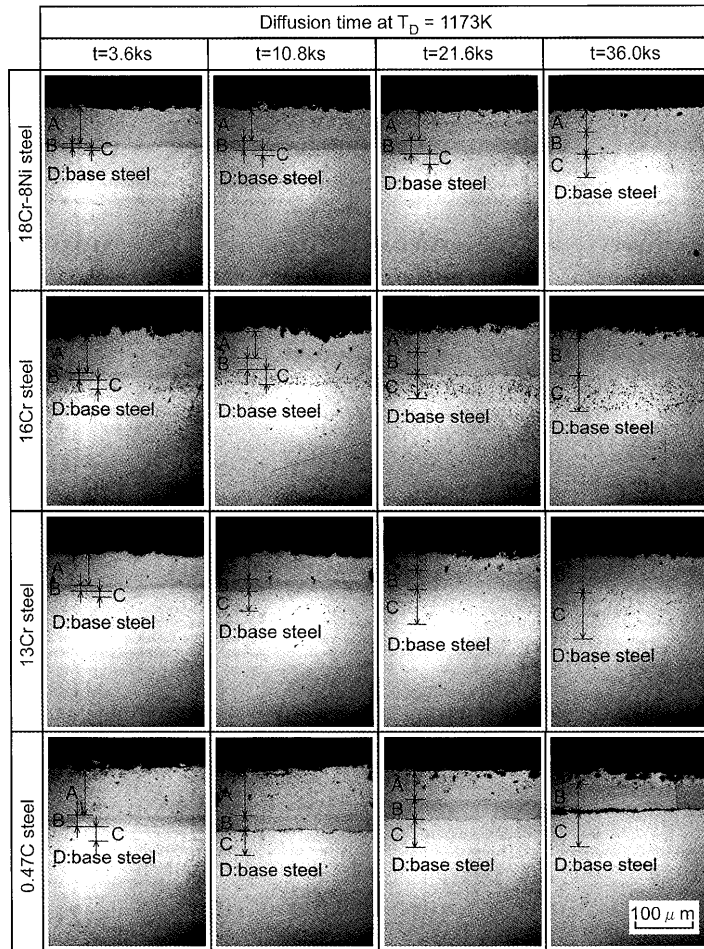


Fig. 5. Cross-sectional optical micrographs of specimens diffusion-treated at $T_D=1173\text{K}$.

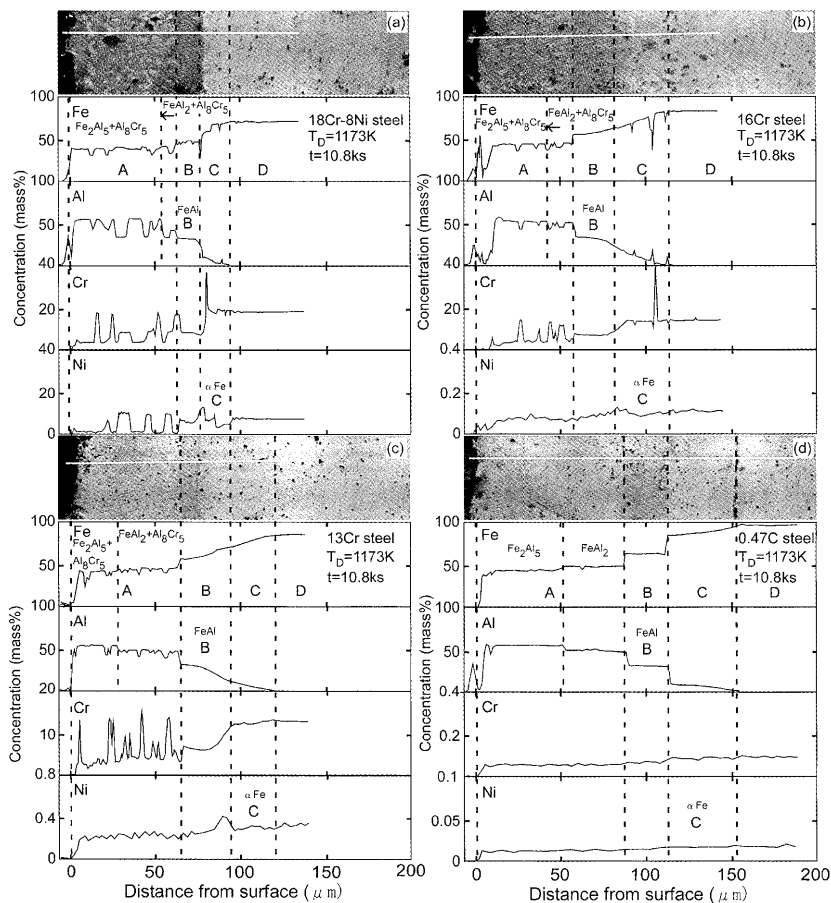


Fig. 6. Optical micrographs and EPMA analysis for aluminized steels at $T_D=1173\text{K}$ for $t=10.8\text{ks}$. (a) 18Cr-8Ni Steel, (b) 16Cr Steel, (c) 13Cr Steel, and (d) 0.47C Steel.

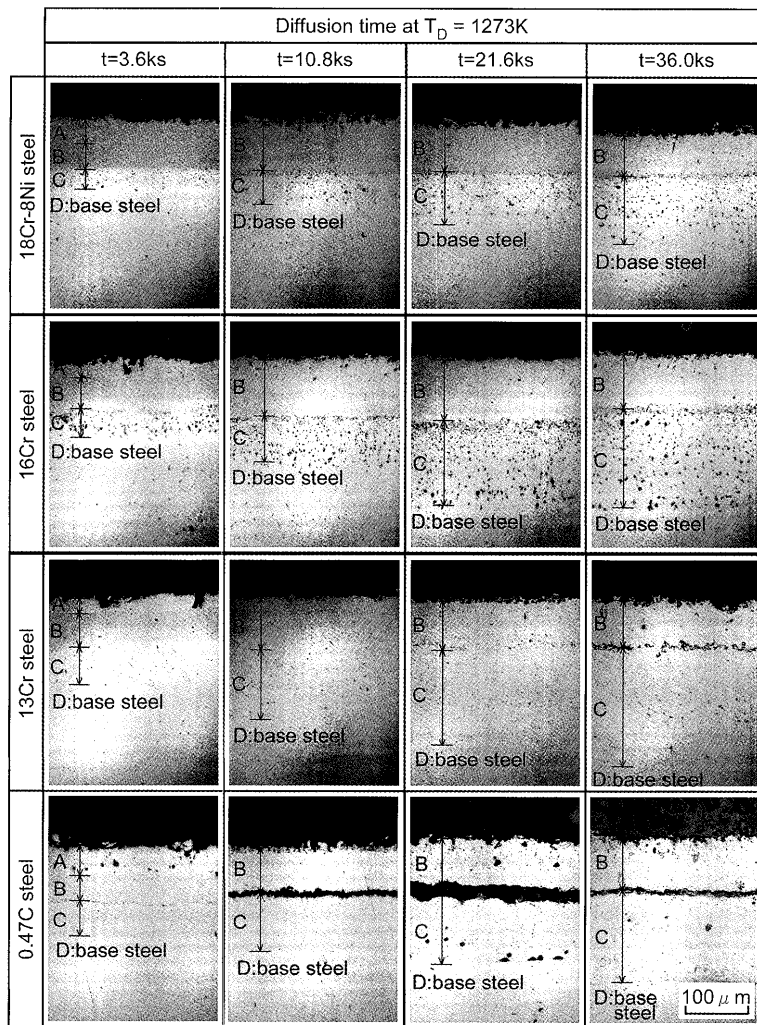


Fig. 7. Cross-sectional optical micrographs of specimens diffusion-treated at $T_D=1273\text{K}$.

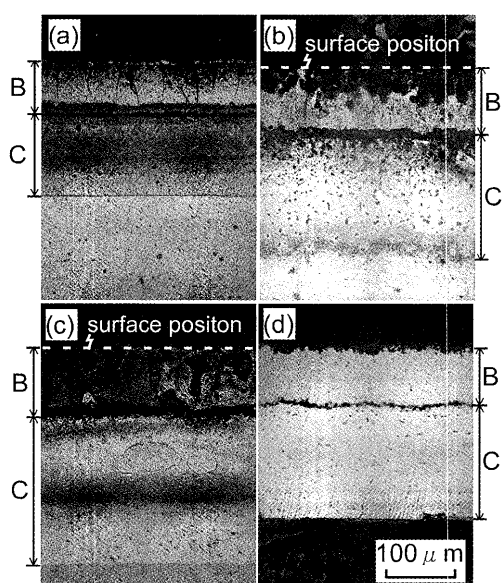


Fig. 8. Cross-sectional optical micrographs of etched specimens diffusion-treated at $T_D=1273\text{K}$ for $t=36.0\text{ks}$. (a) 18Cr-8Ni Steel, (b) 16Cr Steel, (c) 13Cr Steel, and (d) 0.47C Steel.

Table 2. EPMA analysis for precipitate in 16Cr Steel.

Element	mass%	at%
N	21.72	34.70
O	5.46	7.64
Al	65.24	54.12
Si	0.28	0.22
S	0.65	0.45
Cr	6.65	2.86

銅のC層中の析出物はより顕著である。さらに $T_D=1273\text{K}$ で $t=10.8\text{ks}$ 以上ではいずれの材料でもA層はなくなり、B層とC層のみになっている。次にこの場合のナイタールおよび塩酸：硝酸：純水=2：1：1の水溶液および数%のフッ酸水溶液による $T_D=1273\text{K}$ で $t=36.0\text{ks}$ のエッチング後の写真を Fig. 8 に示す。また同じ条件の EPMA 解析結果を Fig. 9 に示す。いずれの場合にもB層が FeAl、C層が αFe からなることが確認される。さらに、ステンレス鋼のC層中には著しい析出物が認められた。そこでC層を拡大した写真を Fig.10 に示す。析出物は 16Cr 鋼で最も大きく、ついで 13Cr 鋼と 18Cr-8Ni 鋼で、0.47C 鋼では全く認められない。16Cr 鋼中のC層内の析出物に対してビームを絞った EPMA で点分析した結果を Table 2 に示す。NとAlの割合が多い

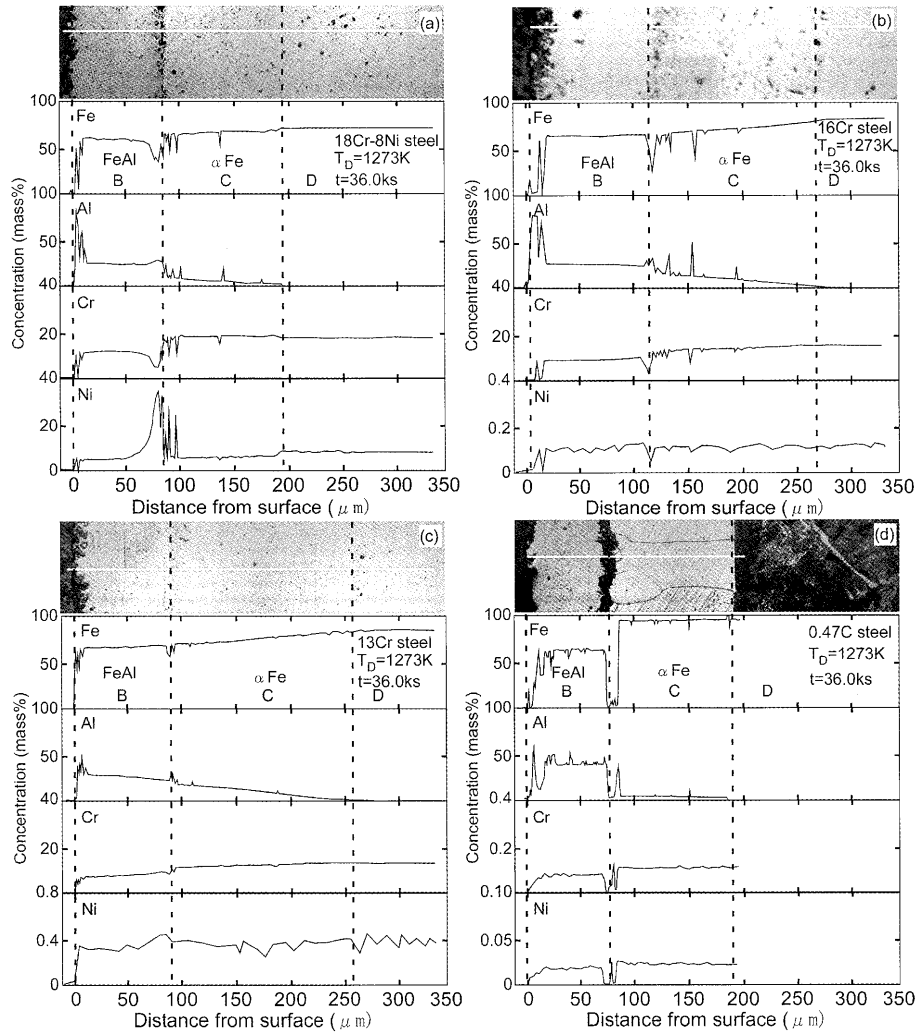


Fig. 9. Optical micrographs and EPMA analysis for aluminized steels at $T_D=1273\text{K}$ for $t=36.0\text{ks}$. (a) 18Cr-8Ni Steel, (b) 16Cr Steel, (c) 13Cr Steel, and (d) 0.47C Steel.

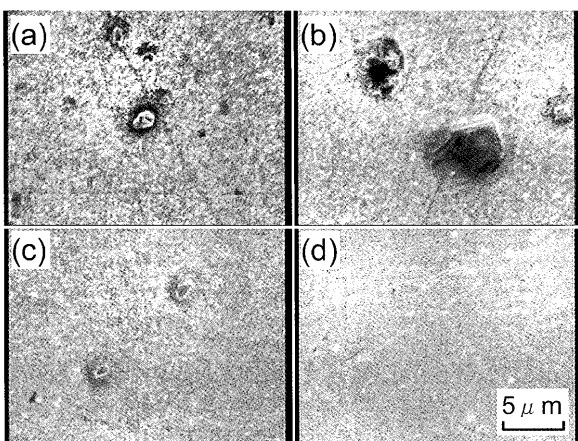


Fig. 10. Enlarged SEM micrographs at C layer in Fig. 7. (a) 18Cr-8Ni Steel, (b) 16Cr Steel, (c) 13Cr Steel, and (d) 0.47C Steel.

ことからAINが析出したと思われる。クロム系ステンレス鋼にカロライジングした場合に皮膜層にはAINの存在³⁾が、同様の処理をしたオーステナイト系ステンレス鋼ではAlとNiが濃化した析出物³⁾がそれぞれ確認されていること

から、18Cr-8Ni鋼でのC層内の析出物はAlとNiが濃化した析出物、16Cr鋼と13Cr鋼におけるC層内の析出物はAINと特定される。

以上の結果をまとめて表に示したのがTable 3である。

3・2 高温箔アルミナ化処理ステンレス鋼に形成されるボイド

3・1において $T_D=1073\text{K}$ から $T_D=1273\text{K}$ の断面写真で、ボイドが2つの形態で現れた。それらは黒いボイドがA層に分散したタイプ1と、BとC層の間に集中して認められるタイプ2とに分類できる。このタイプ1のボイドは Fe_2Al_5 の内部に、タイプ2のボイドは αFe とFeAlとの界面に連続的に発生することが前報¹⁾において確認されている。

各材料でのタイプ1のボイドの発生状況を見ると、0.47C鋼で顕著で、13Cr鋼で僅かに存在し、16Cr鋼や18Cr-8Ni鋼ではほとんど認められない。また拡散温度が低いほど著しい。一方、タイプ2のボイドも、0.47C鋼で著しく、ステンレス鋼では13Cr鋼の $T_D=1273\text{K}$ で $t=36.0\text{ks}$ の場合にわずかに認められる。そこでB層とC層

Table 3. Layer formation map.

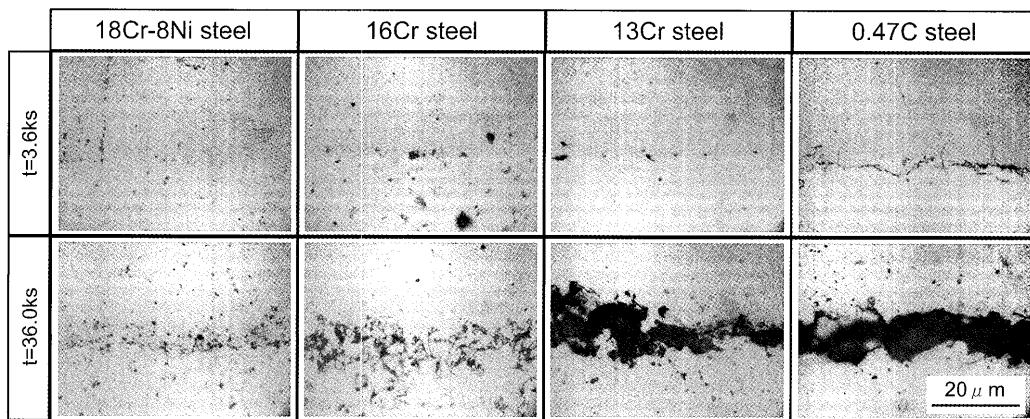
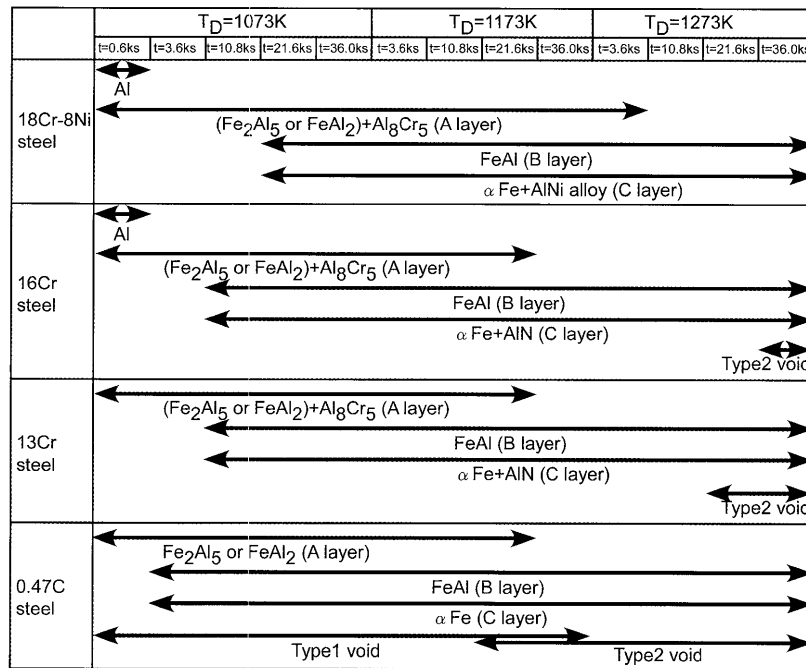


Fig. 11. Optical micrograph of type 2 void at $T_D=1273K$.

の界面を拡大して調べた結果を Fig.11 に示す。タイプ2のボイドはすべての材料で存在し、0.47C鋼>13Cr鋼>16Cr鋼>18Cr-8Ni鋼の順に減少することがわかる。ここでステンレス鋼では全体としてボイドの形成が少なく、特にB層とC層の界面での集積が少なかった。EPMAの解析の Fig. 6と Fig. 9によれば、B層とC層の界面にはほとんどのステンレス鋼でNiの濃化が認められたが0.47C鋼ではこの現象が認められない。さらにステンレス鋼を高温箔アルミニウム処理した場合には、いずれのタイプのボイドも現われにくく、その頻度はCr量が多いほど少なくなった。このことから、ステンレス鋼ではNiやCrの作用により、FeAlおよび α Fe中のAlの拡散が遅くなり、FeとAlの移動のバランスが取れる結果ボイドの形成が抑えられたものと考えられる。

3・3 高温箔アルミニウム処理ステンレス鋼に形成される合金層厚さの拡散条件による変化

Fig.12, Fig.13およびFig.14にA層 (Fe_2Al_5 が中心)、B層 (FeAl) およびC層 (α Fe)それぞれの合金層の厚さ δ と拡散時間 t との関係を示す。全体として、A層は拡散温度 T_D が高く、拡散時間 t が長いほど薄くなるが、B層およびC層は T_D や t が長いほど厚くなっている。これは Fe_2Al_5 が拡散の初期に素早く形成され、B層やC層形成のためのAlの供給源になる⁹⁾ためであろう。

次に材料間の比較では、Fig.12およびFig.13のA層およびB層では4種の材料間の差はほとんど認められない。ところがFig.14の α Feには明確な差が認められる。3種のステンレス鋼間で18Cr-8Ni鋼がもっとも薄く、次いで16Cr鋼で、13Cr鋼がもっとも厚い。すなわちこれら3種のステンレス鋼では炭素含有量がほぼ同程度であることから、Cr

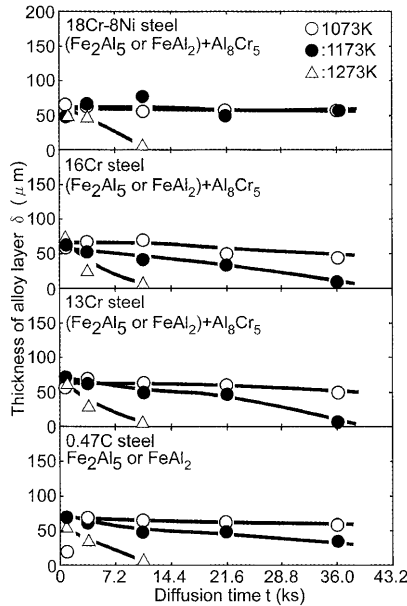


Fig. 12. Relationship between the thickness of A layer δ and diffusion time t .

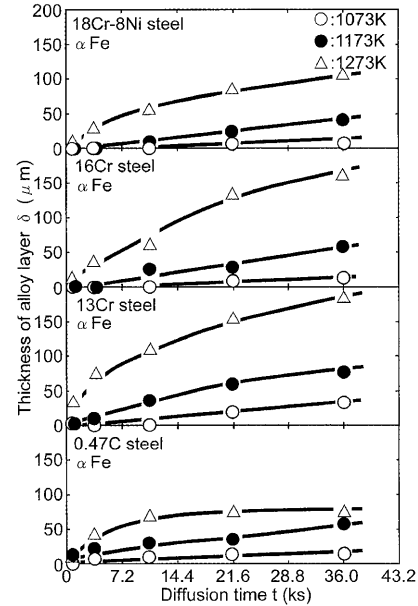


Fig. 14. Relationship between the thickness of C layer δ and diffusion time t .

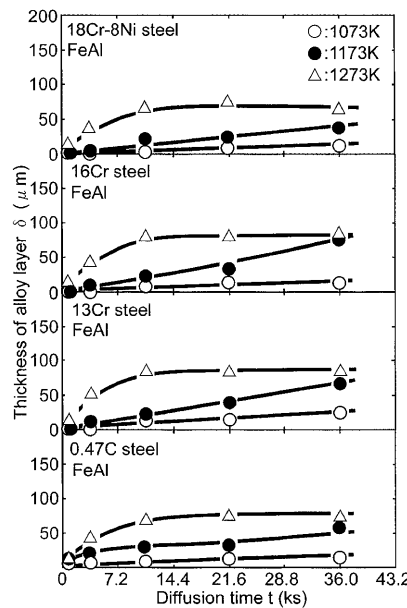


Fig. 13. Relationship between the thickness of B layer δ and diffusion time t .

の含有量が高いほど α Fe 被膜は形成され難い傾向が認められる。これは母材中の Cr が Fe と Al の拡散を妨げるためと思われる。Fig. 14 に見るように、合金層の厚さは 13Cr 鋼と 16Cr 鋼の差に比べて 16Cr 鋼と 18Cr-8Ni 鋼の差の方がはるかに大きい。また、ステンレス鋼では FeAl と α Fe との界面に Ni が濃化しやすく (Fig. 6), Ni の存在もこの界面での Al の拡散を妨げるものと思われる。

なお、0.47C 鋼に形成される FeAl 合金層が Cr や Ni の存在によって拡散が抑えられているステンレス鋼に比べて薄くなっているが、これは 0.47C 鋼がステンレス鋼に比べて炭素含有量が高く、進入型に固溶された C の存在が Al の

拡散を抑えたことが原因であろう。

4. まとめ

オーステナイト系、フェライト系およびマルテンサイト系の代表的な 3 種ステンレス鋼に対して拡散温度 1073K から 1273K の間、大気中において高温箔アルミナ化処理実験を行い、形成された合金層を調べたことがわかった。

(1) いずれのステンレス鋼においても、炭素鋼で認められたような FeAl 層と α Fe 層間でのボイドの集中による剥離は認められなかった。

(2) Cr や Ni の合金濃度が高いステンレス鋼では 1073K の拡散初期では Al が残存するものの、1073K で 3.6 ks 以上では Al は消失し、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Al}_8\text{Cr}_5$ または $\text{FeAl}_2 + \text{Al}_8\text{Cr}_5$ 層が形成され、拡散温度および拡散時間の増加に伴い FeAl 層の形成、 α Fe 層の形成へと進展した。

(3) $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Al}_8\text{Cr}_5$ または $\text{FeAl}_2 + \text{Al}_8\text{Cr}_5$ 層は最初に形成され、その後の Al の供給源として作用し、拡散温度が高くなると消失し、FeAl と α Fe の 2 層となることがわかった。

(4) 合金層中に形成されるボイドはステンレス鋼のように Ni の濃化しやすい場合には抑えられる傾向があることがわかった。

本研究を進めるに当たり実験上の助力を頂いた横浜国立大学特別研究教員佐々木朋裕博士、および EPMA の解析に協力を頂いた横浜国立大学機器分析評価センター根岸洋一専門職員に謝意を表する。

文 献

- 1) T.Sasaki and T.Yakou: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1227.
- 2) K.Kamasaki and T.Yakou: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 258.
- 3) K.Murakami, N.Nishida, K.Osamura, Y.Tomota and T.Suzuki: *Acta Mater.*, **52** (2004), 2173.
- 4) T.L.Hu, H.L.Huang, D.Gan and T.Y.Lee: *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006), 3502.
- 5) S.Sharafi and M.R.Farhang: *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2006), 5048.
- 6) H.L.Huang, Y.Z.Chen and D.Gan: *Mater. Sci.Eng.*, **328** (2002), 238.
- 7) N.H.Heo, M.T.Kim, J.H.Shin and C.Y.Kim: *Surf. Coat. Technol.*, **124** (2000), 39.
- 8) T.Sasaki and T.Yakou: *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006), 2131.