

## 第2章 アルミナイジング処理材の水蒸気酸化特性

### 2.1 緒言

緒論で述べたように、本系合金に対するアルミナイジング処理の適用は非常に有効であると考えられる。また火力発電プラントにおいては、起動、停止の繰り返しによる熱疲労も加わることを考慮すれば、比較的延性を有する FeAl が皮膜として適していると考えられる。本章では、アルミナイジング処理により FeAl 皮膜を形成させた試料に対し 700°C の水蒸気酸化試験を実施し、その水蒸気酸化特性を調査することを目的とした。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 供試材

実験に用いた材料の化学組成を Table 2-1 に示す。これは基本組成である Fe-12Ni-9Co-10W に対し Cr および Al が添加されたものであり、本系合金のうち比較的クリープ強度の高い合金である<sup>1)</sup>。本合金は真空誘導溶解炉により 10kg インゴットとして溶製された。その後ホットプレスにより 40mm 角の棒状にし、さらに 1200°C で 1h の加熱保持後に 16mm 角に熱間圧延された。加えて 1000°C で 30min の溶体化処理が行われた。この時の組織は、Fig. 2-1 に示すように、平均粒径は 10 $\mu$ m 程度で、粒界および粒内に微細な Fe<sub>2</sub>W および Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub> が析出していた。

溶体化処理後の材料を水冷式の高速度カッターによって切り出した後、精密ラップ研削によって Fig. 2-2 に示すように 25mm×12mm×2mm の形状に加工し、さらに#600 の耐水研磨紙により表面を仕上げることで水蒸気酸化試験用の試料を作成した。

#### 2.2.2 アルミナイジング処理

アルミナイジング処理方法には、Yakou 等の確立した箔アルミナイジング法<sup>2)</sup>を用いた。この手法は、他の手法に比べて被覆する Al 量および厚さを制御しやすい。アルミナイジング処理工程の概念図を Fig. 2-3 に示す。Al 箔を試料上下面に加熱圧着した後、真空炉に

より拡散処理を施すことで表面に FeAl 皮膜を形成させた。ここで用いた Al 箔は純度 99% 以上の純 Al 箔である。圧着条件は、160MPa、250°C で 1h である。応力値は Al 表面の不動態膜を破壊するために、Al の降伏応力よりもやや高い応力となっている。また、用いたプレス機の上限温度は 250°C であり、この場合に保持時間を 1h 以上とすることで、安定した接合が可能であった。拡散処理は、Al の酸化を防ぐために  $10^{-4}$ Pa 程度の真空中で行った。この時の熱履歴を Fig. 2-4 に示す。揮発物質による真空度低下を防ぐために、200°C までは 15°C/min で昇温し 200°C で 40min 保持した。その後 10°C/min で 1100°C まで昇温し 1h 保持した。冷却の最も酸化を防ぐために真空を保ったまま炉冷した。このときの冷却速度は、500°C 以上の高温側においてはおよそ 25°C/min となっている。なお、1100°C で 1h という拡散処理条件は、本合金の溶体化処理である 1000°C 以上が適していること、900°C 以上の高温アルミナイジング処理で FeAl 皮膜が得やすいこと等を考慮し、予備実験により比較的短時間でボイドが少なく均一な厚さの良好な FeAl 皮膜が得られる条件として求めたものである。

Fig. 2-5 (a), (b) に示すのはアルミナイジング処理材の断面組織および線分析結果である。表面には厚さ約 70 $\mu$ m の皮膜層があり、その下部には合金母材とは異なる様相の内層が形成している。皮膜層では Al 濃度が 40~45% 程度でほぼ一定になっており、内層では母材よりもやや Al 濃度が高くなっているのがわかる。Fig. 2-6 に示す X 線回折の結果も特徴的な FeAl のパターンを示していることから、皮膜層は FeAl 皮膜であることが確かめられた。また、Al の濃化した内層は、Al が母材側に拡散することで形成した Al 拡散層である。なお、第 1 章 Fig. 1-6 に示す Fe-Al 二元系状態図<sup>3)</sup>からは Al を固溶した Fe 固溶体は  $\alpha$  相であると予想される。これを確認するため内層に対し X 線回折による構造解析を実施した。Fig. 2-7 (a) の破線で示す内層および母材の領域まで段階的に研磨除去し X 線回折を実施した。その結果が同図 (b), (c) である。(b) の内層では特徴的な  $\alpha$  相のパターンであり、(c) の母材では  $\gamma$  相のパターンであったことから、内層が  $\alpha$  相であることが確かめられた。

### 2.2.3 水蒸気酸化試験

水蒸気酸化試験装置の外観写真および概念図を Fig. 2-8 (a), (b) に示す。試験炉は 800mm の筒状になっており、発熱体にはカンタル線が用いられている。炉内には温度制御用の熱電対が 4 本挿入され、中央部の均熱帯が確保されている。水蒸気に用いる供給水は、オルガノ東京製のイオン交換樹脂およびフィルターを用いて電気伝導度  $0.08 \mu \text{ S/cm}$  以下、溶存酸素濃度 10ppb 以下に保持した。この水を  $0.1 \text{ ml/sec}$  で水蒸気発生炉に供給し、ここで  $600^\circ\text{C}$  の水蒸気とした後、 $700^\circ\text{C}$  に保持された試験炉に導入した。試験炉を通過した水蒸気は冷却機により再び水としてタンクに戻された。

Fig. 2-8 (c) に示すように、試料はるつぼに入れ試料台に乗せた状態で試験炉に挿入した。続いて試験炉を Ar ガスで置換した後、3h かけて試験温度の  $700^\circ\text{C}$  に昇温し保持した。Fig. 2-9 に示すように、昇温中  $200^\circ\text{C}$  に達した時点で水蒸気を試験炉に導入した。試験終了後は、試験炉を 24h かけて  $200^\circ\text{C}$  まで冷却し、水蒸気の導入を停止して Ar ガスに置換しさらに 1 日をかけて室温まで冷却した。なお、水蒸気を導入または停止した温度である  $200^\circ\text{C}$  は、これよりも高い温度での大気酸化もしくは Ar 中の微量  $\text{O}_2$  による酸化を防ぐため、またこれよりも低いときに炉内の低温部で水蒸気の結露を防ぐための温度として、国内の水蒸気酸化に関する研究において共通に用いられている温度である。

試験は、アルミナイジング処理材および比較材としてアルミナイジング処理を施さない母材（非処理材）に対して実施した。試験は定期的に中断し、試料の重量増加を測定した。重量測定は試料を入れたるつぼごと測定することで、剥離したスケールも含めた重量を測定しており、酸化による重量増加を全て測定している。アルミナイジング処理材、非処理材ともに複数の試料に対し試験を実施し、各試験中断の際に組織解析用の試料を適宜取り出した。

### 2.2.4 分析装置

試験後の試料の解析には、X 線回折 (Rigaku Denki, ultraX 18VB2) による表面生成物の同定、走査型電子顕微鏡 (Hitachi, S-4700) による断面組織観察および走査電顕に付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (OXFORD, 7200) を用いた組成分析を実施した。なお X

線回折には Cr ターゲットを用いた。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 アルミナイジング処理材と非処理材の重量増加

700°Cにおける水蒸気酸化試験結果を Fig. 2-10 に示す。非処理材 (Uncoated) の酸化増量は 2500h で 40mg/cm<sup>2</sup>にも達しており、酸化スケールの生成および剥離が顕著であった。これに対し 2500h におけるアルミナイジング処理材の酸化増量は非処理材の約 1/25 であった。その後 15000h に至っても酸化増量は 3.3mg/cm<sup>2</sup>と変化は小さく、優れた耐酸化性を維持していることがわかる。なお非処理材については酸化が著しいため 2500h で終了した。

酸化増量はどの程度まで許容できるのか、明確な基準は定められていない。ヨーロッパの THERMIE プロジェクトにおいては、200,000h の腐食代を 2mm 以下としているが、酸化増量では 10,000h で 30mg/cm<sup>2</sup>以下であるとも言われている<sup>4)</sup>。Fig. 2-11 に 600°C 級の実プラントで既に使用されている材料の酸化増量の変化を示す<sup>4)</sup>。P91(9Cr-1Mo-VNb) および P92(9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb)は、フェライト系の耐熱鋼であり、P92 は P91 よりもさらに強度が改善されている。10,000h での酸化増量 30mg/cm<sup>2</sup>と比較すれば、P92 の場合 600°Cではそれを超えていないが 650°Cでは超えている。P91 の場合は P92 よりも酸化増量が低いものの 650°Cにおいては 10,000h で 30mg/cm<sup>2</sup>に達している。両合金とも 700°C においてはさらに酸化増量が上がると推察される。Fig. 2-10 においてこの値とアルミナイジング処理材および非処理材のそれを比較すると、非処理材の場合は、2,500h ですでに 40mg/cm<sup>2</sup>と大きく超えている。一方、アルミナイジング処理材の場合は 15,000h に至っても非常に低いレベルで推移していることから、十分な耐酸化性を得ることができたと言える。

### 2.3.2 生成した酸化物

水蒸気酸化試験後の試料外観の一例として 2,500h 後のものを Fig. 2-12 (a), (b) に示す。(a) のアルミナイジング処理材の表面には目立った酸化スケールの形成は観察できない。

一方、(b) の非処理材の表面には著しい酸化スケールの形成および剥離が生じている。この酸化試験後のアルミナイジング処理材表面に対し X 線回折による構造解析を実施した結果が Fig. 2-13 である。酸化物が微量であったためか、酸化物のピークに対し FeAl のピークが高過ぎたため、この図はその強度を拡大したものになっている。これを見ると  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  のパターンが確認できる。 $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のつくる相のうち最も安定した相であり、水蒸気酸化によっても形成することが報告されている<sup>5)</sup>。なお、非処理材の酸化物は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  からなる Fe 酸化物であった。通常の水蒸気酸化では、合金表面に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  主体で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含む外層スケールが形成するとされており<sup>6)</sup>、非処理材は予想通りの結果であった。

### 2.3.3 皮膜組織の変化

一度形成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の保護皮膜は熱応力や流体との接触により部分的に剥離する可能性が高い。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の保護皮膜を再生、維持するためには、700°Cの水蒸気中で FeAl 皮膜を長期に渡り維持することが重要となる。そこで、以下では皮膜組織の安定性について検討した。

水蒸気酸化試験前から 7,800h までのアルミナイジング処理材の断面組織を Fig. 2-14 (a) ~ (f) に示す。各時間の組織を比較すると、FeAl 皮膜や内層の厚さ約 70 および約 12 $\mu\text{m}$  に変化は見られず、非常に安定した皮膜であることがわかる。内層および母材の領域においては、時間の経過にともない析出物が粗大化しており、特に母材領域よりも内層の析出物の粗大化が顕著である。

各断面組織に対して線分析を行った結果を次の Fig. 2-15 (a) ~ (f) に示す。図は濃度分布と表面からの深さの関係を、Fe, Al および Ni について示したものである。グラフは元データのノイズを緩和するために約 3.5  $\mu\text{m}$  の範囲毎に移動平均をとったものになっている。各時間の濃度分布を見ていくと、初期組織 (a) の濃度分布に対し、酸化試験が経過しても Al および Fe の濃度変化は小さいことがわかる。なお、初期組織とはアルミナイジング処理を施し、水蒸気酸化試験前の状態を示す。7,800h では、数%の Al 濃度の低下および Fe 濃度の上昇が見られる。

耐水蒸気酸化特性の維持には表面の Al 濃度が重要となるため、Fig. 2-15 に示した線分析結果から各時間における表面の Al 濃度を比較した。比較にあたっては、さらにノイズの影響を小さくするため表面から深さ 5~10  $\mu\text{m}$  の範囲における平均の Al 濃度を調べた。調べた Al 濃度  $C$  と試験時間  $t$  との関係を Fig. 2-16 に示す。Al 濃度の低下は初期組織から 7,800h までに約 45~40at% とわずか 5% 程度となっている。

## 2.4 考察

### 2.4.1 アルミナイジング処理材の重量増加

アルミナイジング処理を施したのは上下面のみであり側面は被覆されていない。そのため実験結果には側面の重量増加が大きく出ていると考えられる。Fig. 2-12 の外観写真中にわずかに見える側面の酸化が比較的激しいことがわかる。アルミナイジング処理材の側面が非処理材と同様の酸化を示した場合、非処理材の側面の酸化増量と一致すると考えられる。試料全表面積に対する側面の占める割合が約 20% であることから、非処理材の重量増加の 20% に相当する重量増価を評価すれば Fig. 2-17 の破線のようになる。2,500h 後におけるアルミナイジング処理材の重量増加はおよそ  $1.6\text{mg}/\text{cm}^2$  であり破線よりもさらに小さい値となっていることから、アルミナイジング処理中に側面の一部にも Al の回り込みにより FeAl 皮膜あるいは Al 濃化部分が形成されたため、非処理材よりも耐酸化性が向上したものと考えられる。Fig. 2-18 に示すように、2,500h の試料の断面観察では  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  層は非常に薄く、その厚さは  $1\mu\text{m}$  以下であった。 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  が完全に密に上下面に形成した場合の酸化増量を見積もると、その比重がおよそ  $4\text{mg}/\text{mm}^3$ 、面積は  $25\text{mm} \times 12\text{mm} \times 2$  であることからその酸化物の重量は  $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$  となる。また Al は合金母材から供給されたため、酸化雰囲気から供給された酸素による増加分を考えれば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の酸素の重量比は 47% であることから、 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2 \times 0.47 = 0.19\text{mg}/\text{cm}^2$  となる。これはアルミナイジング処理材の重量増加のさらに 1/8 の値となる。以上をふまれば、実際の皮膜表面における重量増加は実験結果よりもさらに低くなることがわかる。

## 2.4.1 皮膜の Al 濃度低下速度の検討

アルミナイジング処理材や Al 濃度を高めた合金は高温の水蒸気中で表面に薄い  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護皮膜を形成することが知られているが、これは非常に安定で保護性も高いため、一度形成すればこの保護皮膜の消費する Al 量は非常に少ないと考えられる。本研究においても保護皮膜が剥離した形跡はなく、急激に厚くなるようなことも観察されていない。そのため材料表面の Al 濃度の変化は、Al の内方への拡散が支配的であると考えられる。また、A. Agúero 等<sup>7,8)</sup>はアルミナイジング処理を施したフェライト系耐熱鋼に対し、650°C の水蒸気中で 40,000h に及ぶ酸化実験を行い、その結果表面の Al 濃度を  $C$  としたときに  $1/C^2$  と  $t$  の関係が一つの直線上によく一致し、一次式で表すことができることを示している。これを参考に本研究で得られた結果を  $1/C^2$  と  $t$  の関係を A. Agúero 等の結果とあわせて示したものが Fig. 2-19 である。A. Agúero 等の結果と比較すると、本実験結果は明らかにその傾きの低いことがわかる。これは、Al 濃度の低下速度が遅いということを意味している。本実験結果は 700°C で実施されたのに対し、A. Agúero 等の結果は 50°C 低い 650°C で行われたものである。それにも関わらず本実験結果の方が濃度低下速度は遅くなっている。本合金の場合でもアルミナイジング処理材の内層については  $\alpha$  相であり A. Agúero 等の場合と同じであるためこの領域での拡散速度に大きな差はないものと考えられる。本合金の場合、母材組織が  $\gamma$  相であるため、内層/母材界面の反応も少なからず影響した可能性はあるが、本合金はフェライト系に比べて高合金であり析出相等も異なることが影響し、結果的に拡散速度が低下した可能性も考えられる。

表面 Al 濃度は、Al の内方への拡散が支配している場合、その低下速度は比較的簡単な拡散のモデルで表せるものと考えられる。Fig. 2-19 に示されるような直線関係およびその傾きについて検討を加える。単純なモデルとして、時刻  $t=0$  において最表面  $x=0$  に初期濃度  $C_0$  が集中的に存在し、無限遠における濃度は 0 であるとすれば、フィックの第二法則から導かれる解は次のようになる。

$$C(x, t) = C_0 \times (4\pi D t)^{-1/2} \times \exp(-x^2/4 D t) \quad (1)$$

なお、 $C(x, t)$ は任意の位置、時間における濃度であり、 $D$ は拡散係数である。ここで、表面の濃度変化のみを考える場合、 $x = 0$ となるので、 $\exp$ の項は1となり、以下のように単純な式となる。

$$C = C_0 \times (4 \pi D t)^{-1/2} \quad (2)$$

これを  $1/C^2$  と  $t$  の関係に直せば、

$$1/C^2 = (4 \pi D / C_0^2) \times t \quad (3)$$

と表され、直線関係で示されること、その傾きは拡散係数  $D$  に比例することがわかる。

Fig.2-19 に示される2つの直線、A. Agúero 等の結果および本実験結果の傾きはそれぞれ、約  $5 \times 10^{-7}$  および約  $5 \times 10^{-8}$  であった。拡散係数  $D$  は母材中の Al の拡散係数に相当し、同じ温度であれば、 $\alpha$  相と  $\gamma$  相ではおよそ2桁の差があると考えられる。今回の差が1桁であるのは、母材が  $\alpha$  相であった A. Agúero 等の結果は本実験よりも  $50^\circ\text{C}$  低い  $650^\circ\text{C}$  で実施されたことによると考えられる。

A. Agúero 等の結果は Al 濃度の低下幅が約 40%(mass)にもおよんでいた。これに比べれば本試験での Al 濃度の低下幅は非常に小さく、 $1/C^2$  と試験時間の関係は全体に対してばらつきが大きくなってしまう。そのため  $1/C^2$  と  $t$  の関係式を導く場合にはさらに長時間側のデータまで考慮する必要があるものの、現状の範囲から外挿すると、第1章 Fig. 1-6 に示す Fe-Al 二元系状態図から予想される FeAl が消失する 24at%にまで低下する時間はおよそ 8.4 年と見積もられる。本合金は多元系であるためこの予測の志度は高くないと思われるが、長時間にわたって皮膜を維持できることが予想される。

## 2.5 小括

アルミナイジング処理材に対し  $700^\circ\text{C}$  の水蒸気酸化試験を実施することで、その水蒸気酸化特性を調査した結果、以下のことが明らかとなった。



- (1) アルミナイジング処理材の酸化増量は 2500h 後において非処理材の  $40\text{mg}/\text{cm}^2$  に対し  $1/25$  以下と非常に少ない。また 15,000h に至っても  $3.3\text{mg}/\text{cm}^2$  程度であり、これは既存の耐熱鋼が現在使用されている  $600^\circ\text{C}$  におけるその酸化増量に比べても十分に低い値である。
- (2) 非処理材では酸化が激しく  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が形成しており、剥離も著しかったのに対し、アルミナイジング処理材では厚さ数  $\mu\text{m}$  程度の薄い  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  が形成するのみであった。
- (3) アルミナイジング処理材の側面を除く FeAl 皮膜表面のみの酸化増量を、 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  の形成から見積もると、アルミナイジング処理材の酸化増量のさらに  $1/2$  以下と見積もられる。
- (4) アルミナイジング処理材表面の Al 濃度低下を単純な拡散のモデルから予想すると、FeAl 皮膜消失までの時間はおよそ 8.4 年と見積もられることから、比較的長時間にわたり FeAl 皮膜を維持することができると予想される。

Table 2-1 Chemical composition of base alloy examined.

	C	N	Ni	Co	W	Cr	Al
mass%	0.0040	0.0010	11.71	8.77	9.98	8.50	3.08
at%	0.0194	0.0042	11.60	8.65	3.16	9.51	6.64
	Ti	B	Si	Fe			
mass%	0.20	0.0050	0.01	bal.			
at%	0.24	0.0269	0.02	bal.			

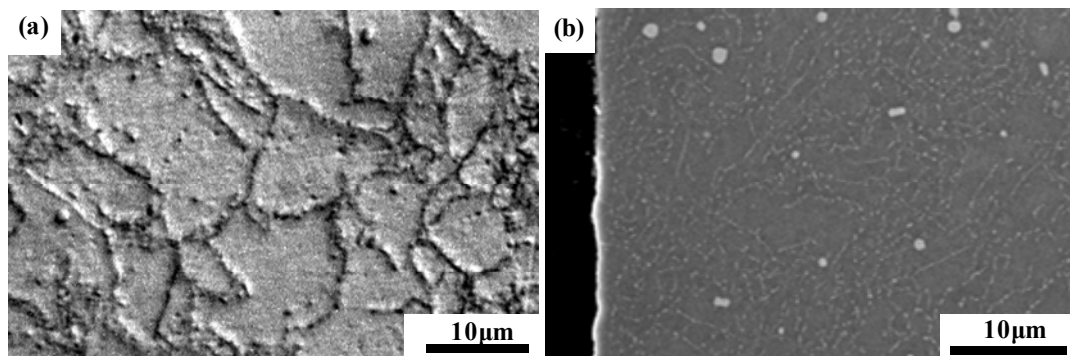


Fig. 2-1 Microstructures of base alloy.

(a): Optical microscopy after etching

(b): SEM image before etching

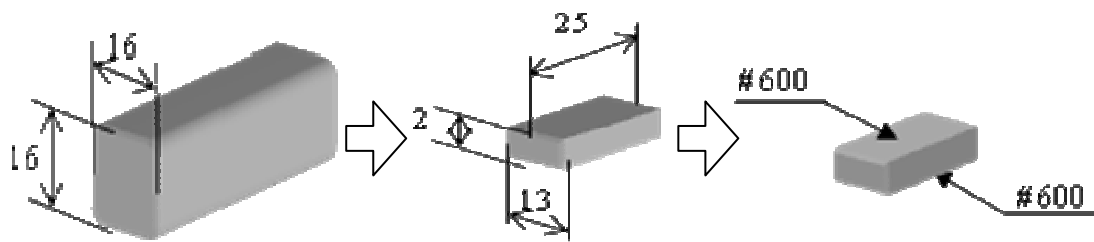


Fig. 2-2 The processing procedure.

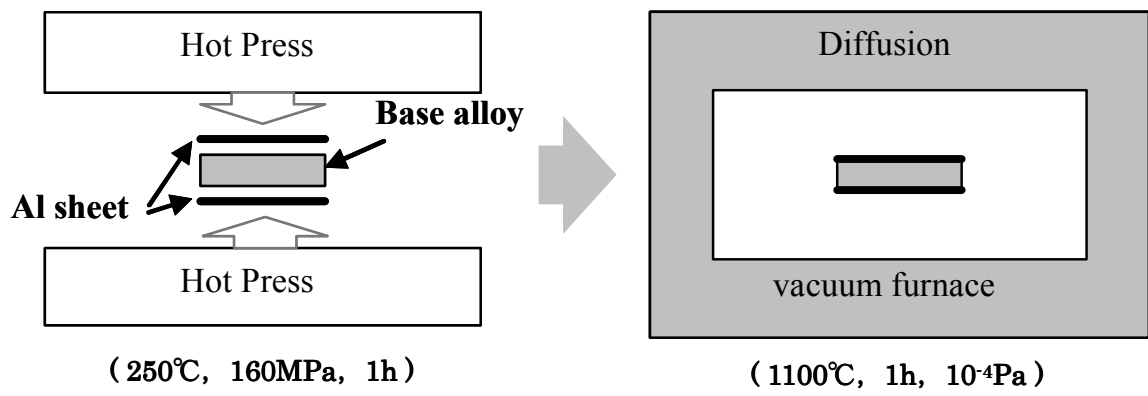


Fig. 2-3 The aluminizing process.

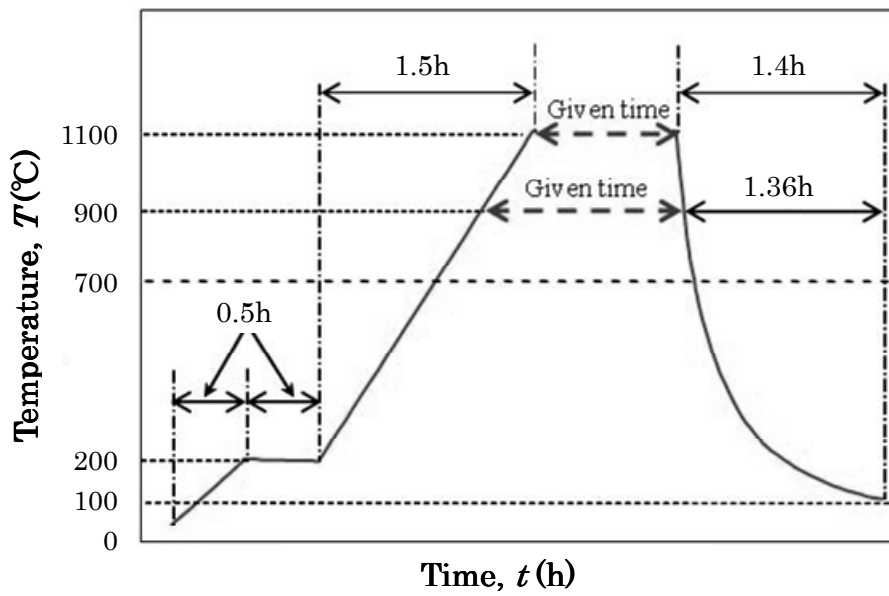


Fig. 2-4 The profile of the diffusion treatment.

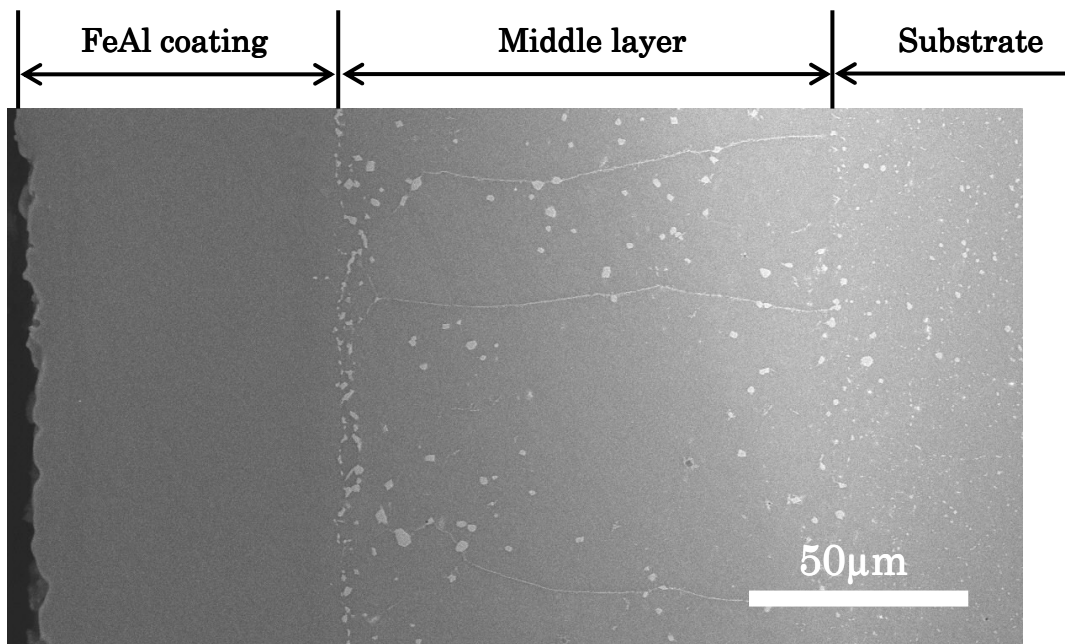


Fig. 2-5 Cross-sectional image of the aluminized specimen.

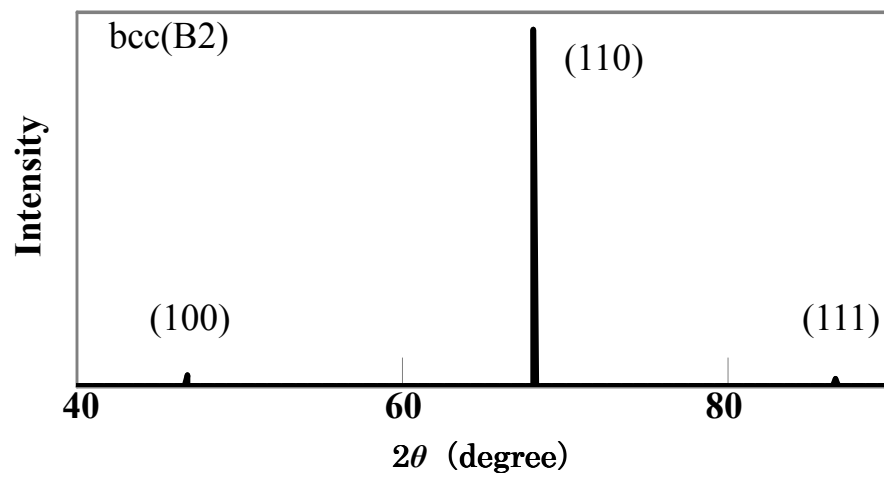


Fig. 2-6 XRD pattern of the surface of the Aluminized specimen.



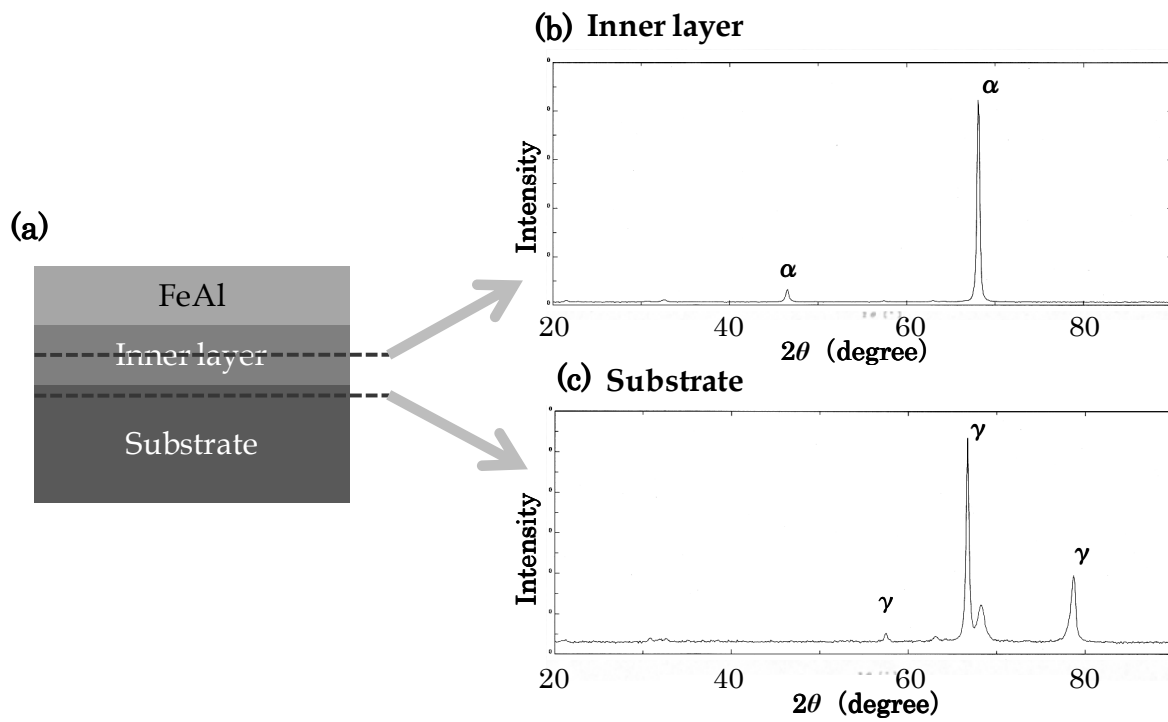


Fig. 2-7 XRD patterns of the inner layer (b) and the substrate (c).

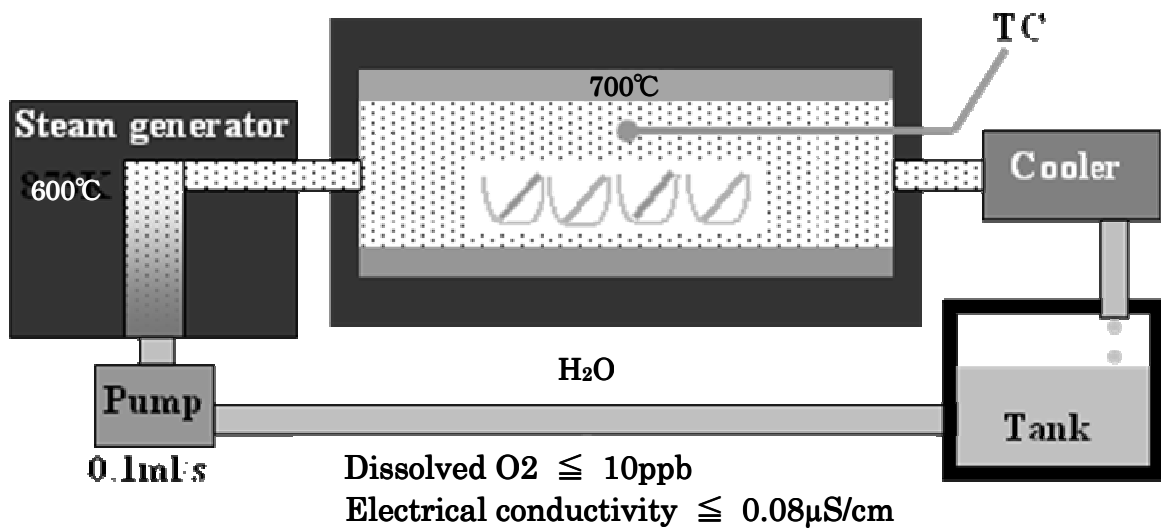


Fig. 2-8 Schematic figure of the steam oxidation test.

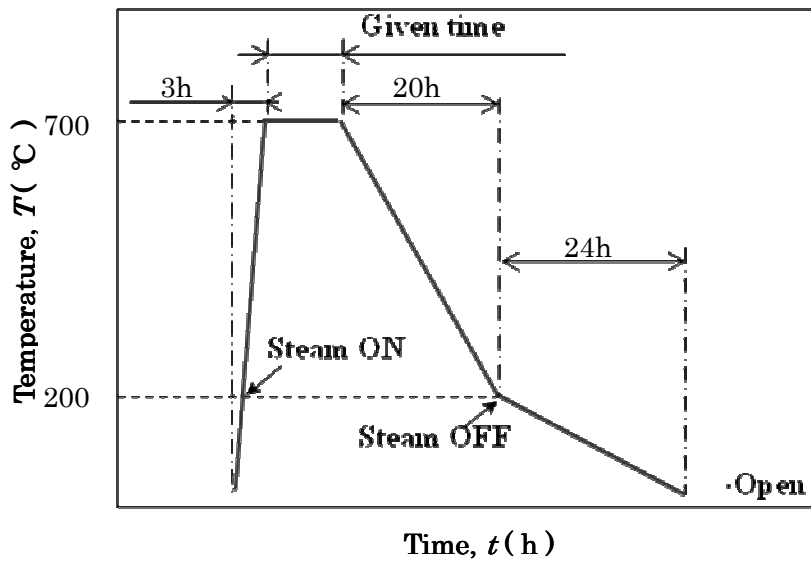


Fig. 2-9 The heat profile of the steam oxidation test.

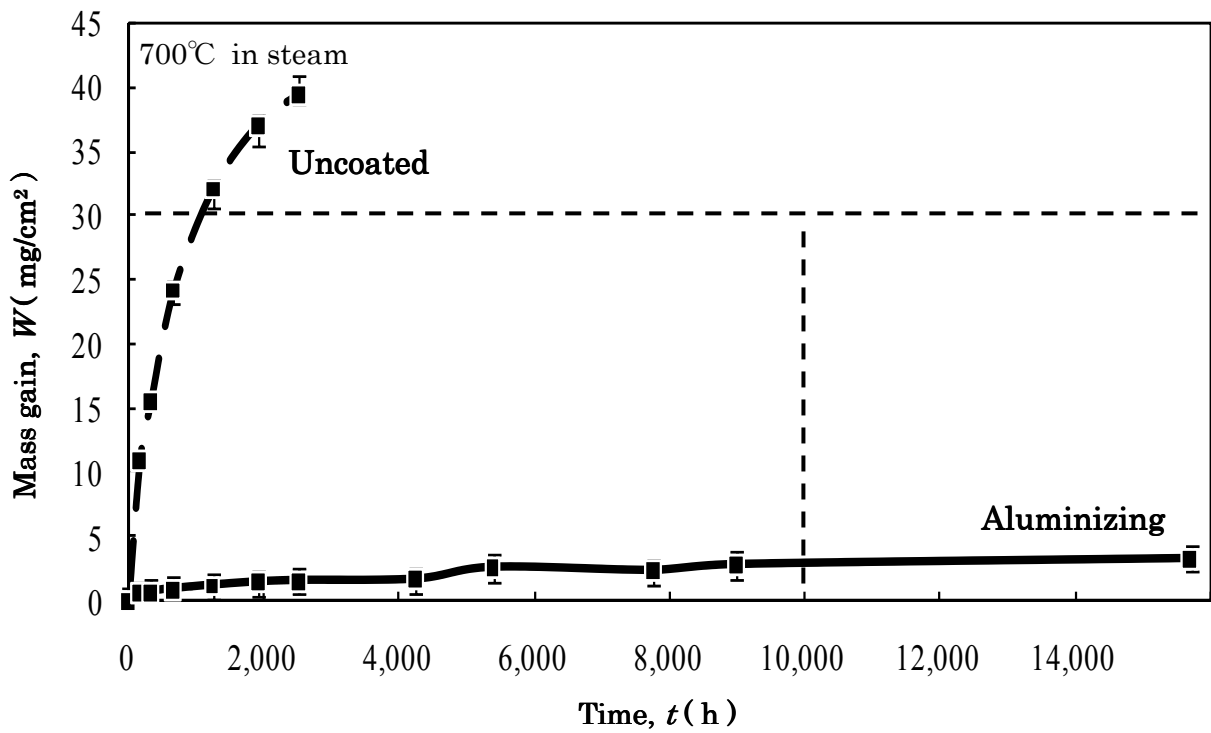


Fig. 2-10 Weight changes of specimens after the steam oxidation test at 700°C.

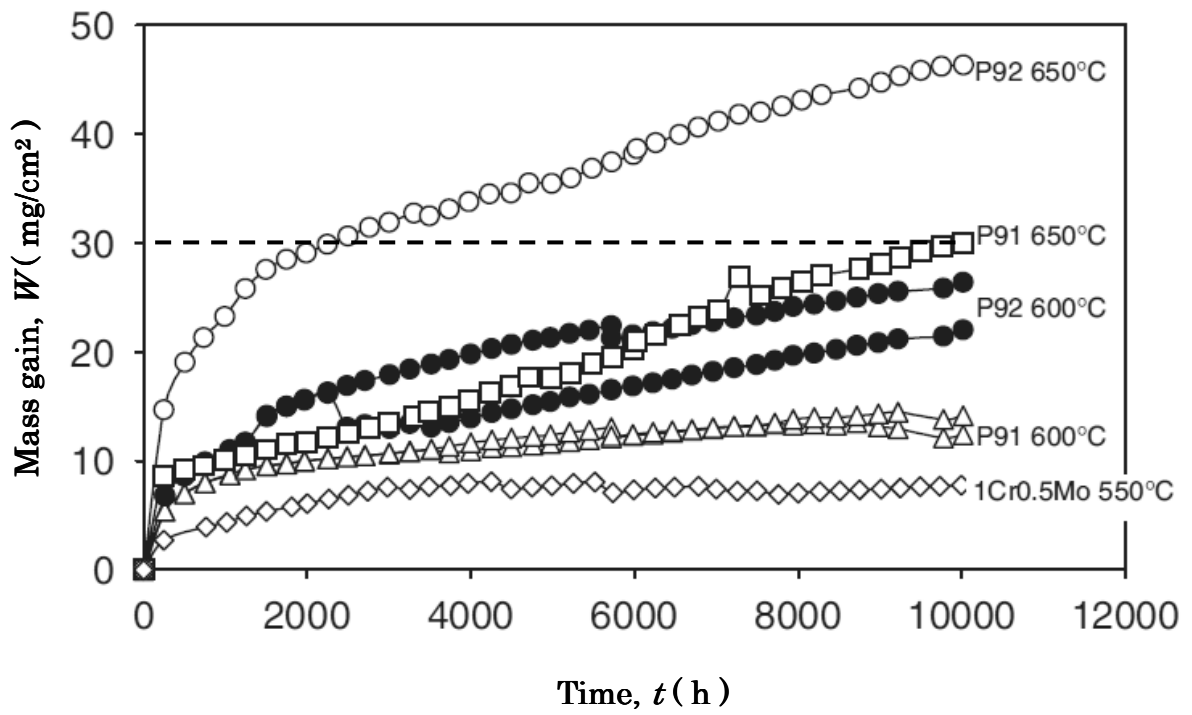


Fig. 2-11 Weight changes of existing materials.

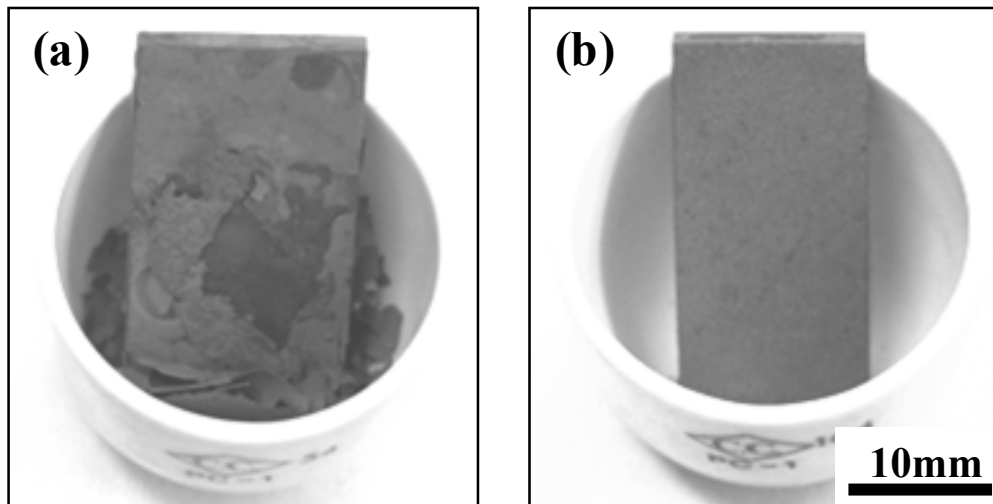


Fig. 2-12 Specimens of the uncoated (a) and aluminized (b) after the steam oxidation test at 700°C for 2,500h.

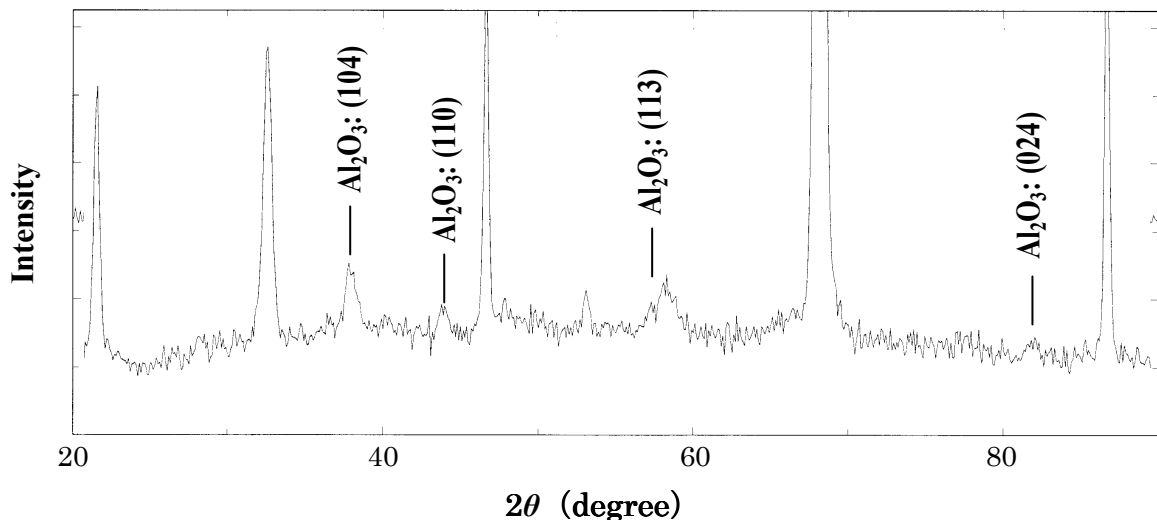


Fig. 2-13 XRD patterns of the surface of the aluminized specimen after the steam oxidation test at 700°C for 2,500h.

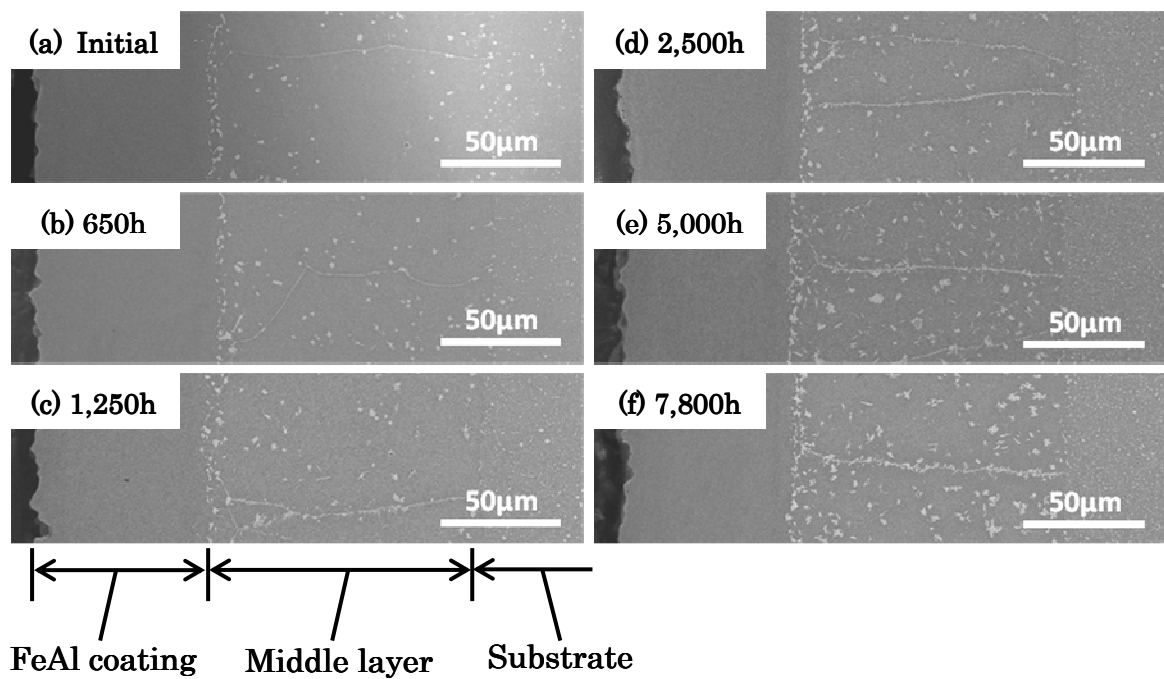


Fig. 2-14 Cross-sectional SEM images of aluminized specimens before and after the steam oxidation test at 700°C.



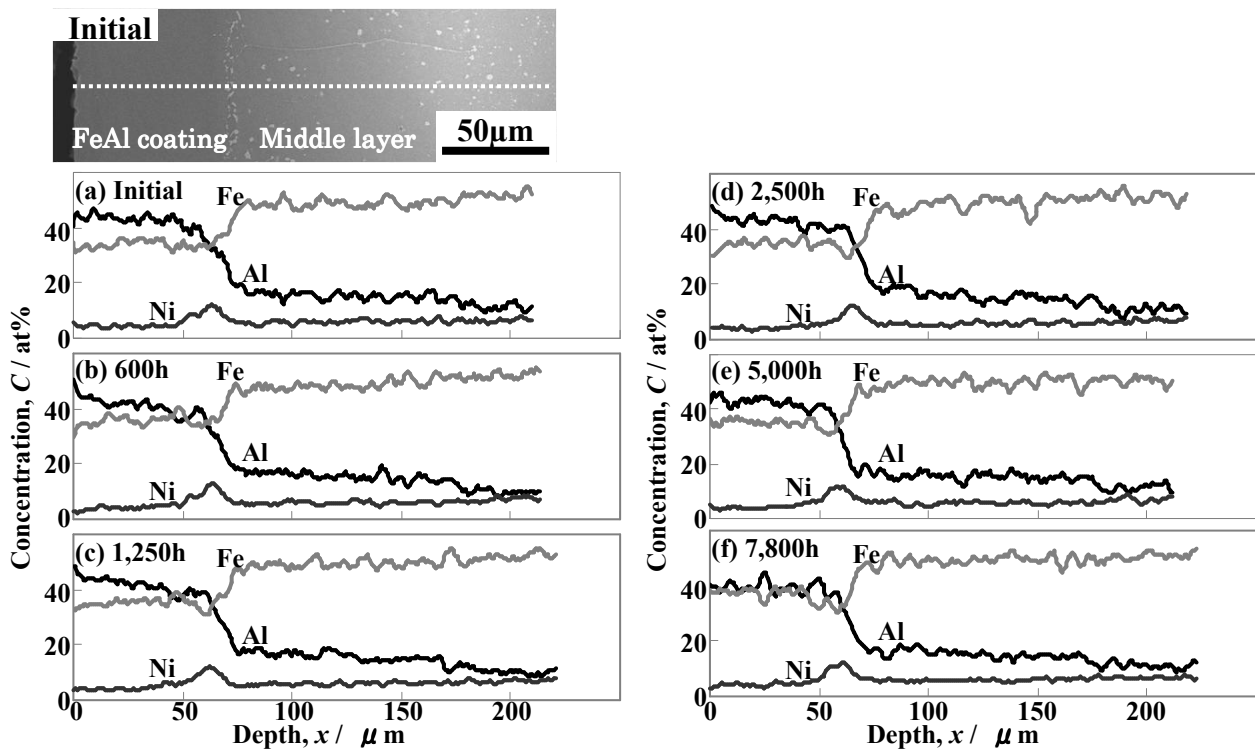


Fig. 2-15 Concentration profiles of Al, Fe and Ni of aluminized specimens before and after the steam oxidation at 700°C.

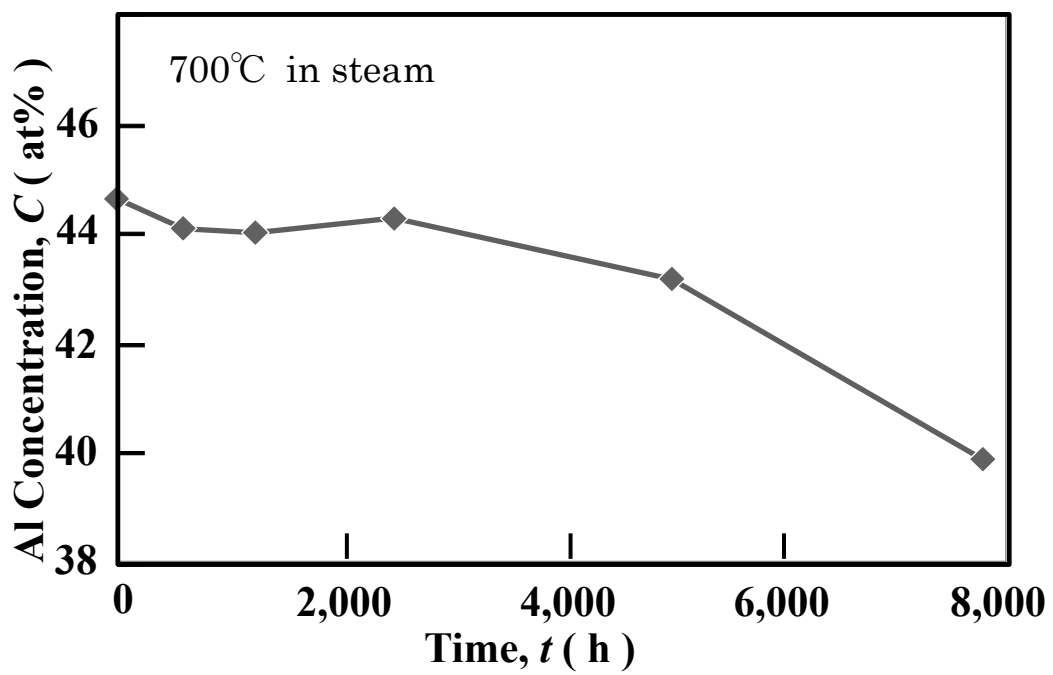


Fig. 2-16 Change in Al concentration in FeAl coating during the steam oxidation test at 700°C.

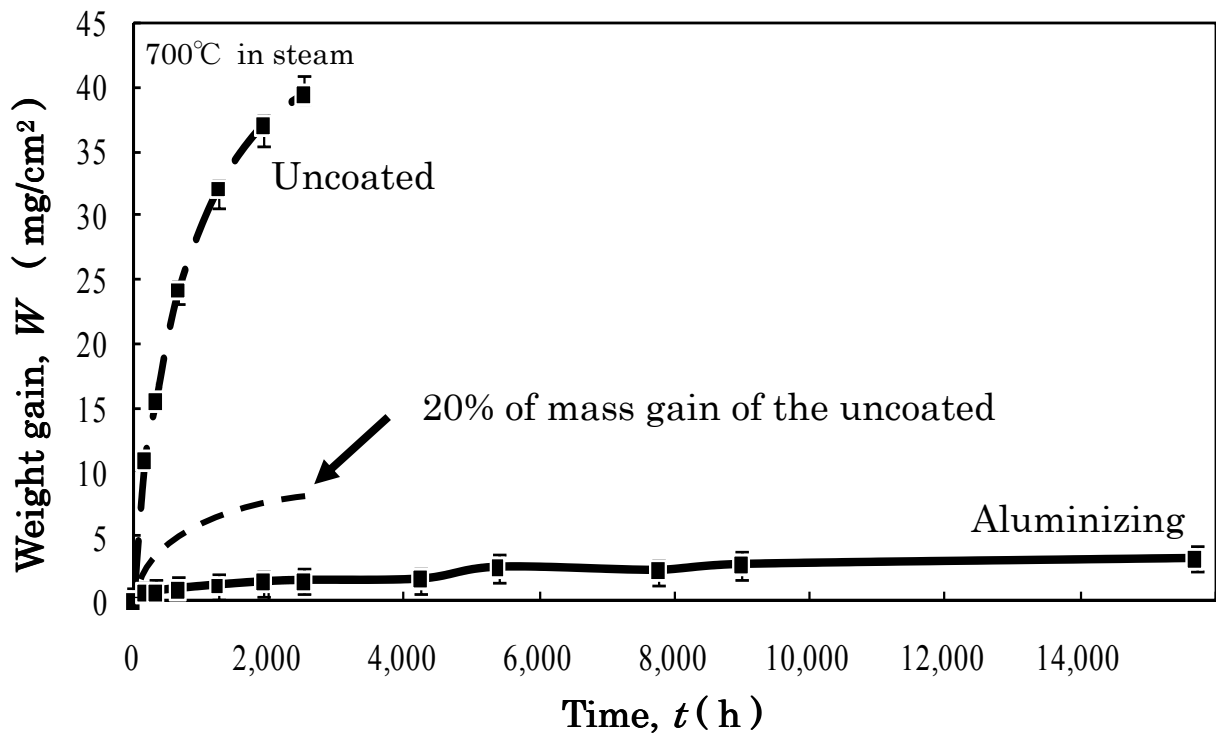


Fig. 2-17 Evaluation of weight gain on side surfaces of the uncoated specimen.

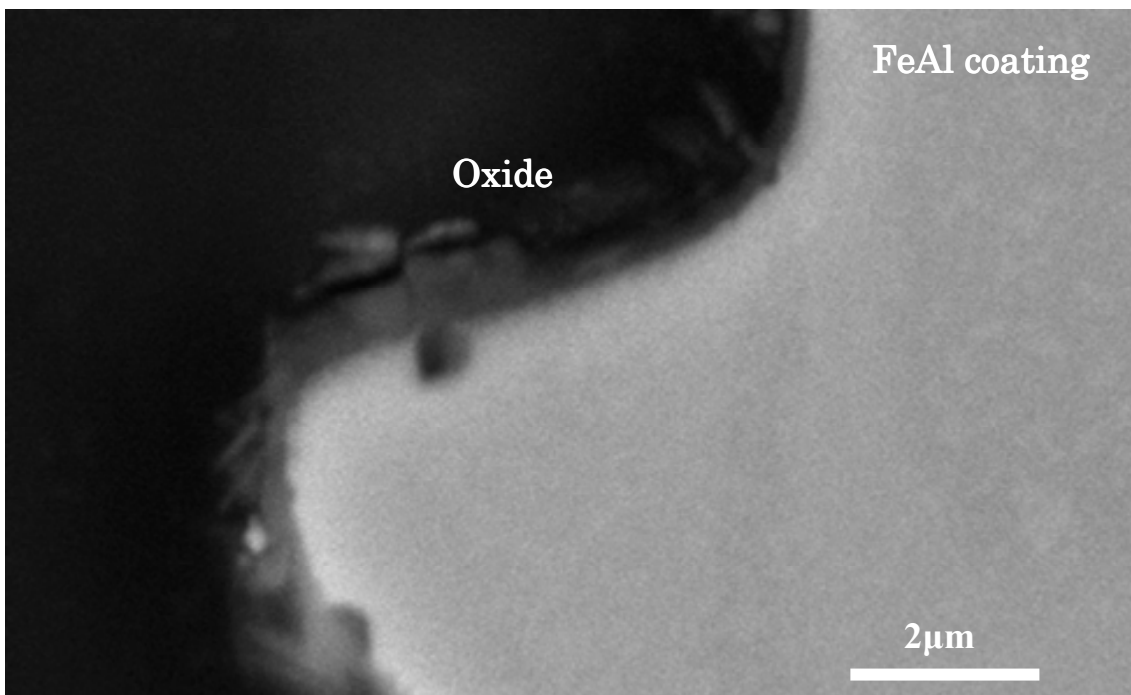


Fig. 2-18 The cross-sectional SEM image of the oxide scale on the surface of the FeAl coating after steam oxidation test at 700°C for 2,500h.

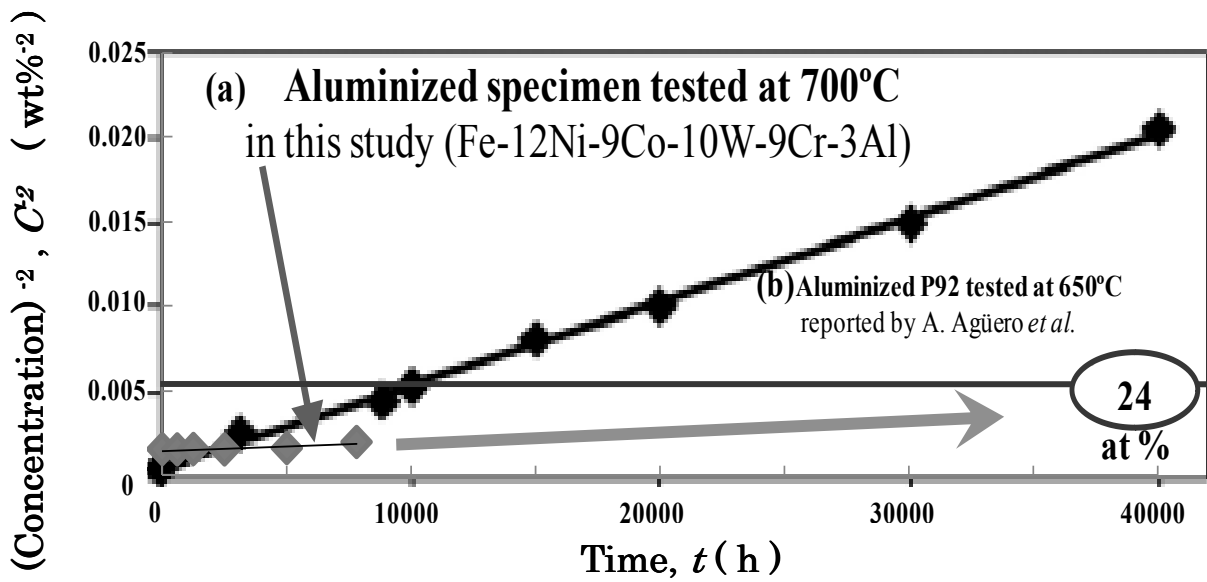


Fig. 2-19 The relationship between concentration ( $C^2$ ) and time  $t$ .

## 第2章の文献

- [1] 宗木政一, 大久保弘, 九津見啓之, 岡田浩一, 阿部富士雄 : 耐熱金属材料 123 委員会  
研究報告, 47 (2006) 43-51
- [2] T. Sasaki and T. Yakou : Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 2131-2139
- [3] Editor-in-chief, T.B. Massalski; Editors, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L.  
Kacprzak : Binary alloy phase diagrams, (ASM International, 1990)
- [4] P. J. Ennis, W. J. Quadakkers : International Journal of Pressure Vessels and  
Piping, 84 (2007) 82-87
- [5] V. Rohr, T. Weber, M. Schütze, P. J. Ennis and J. Quadakkers : Proceedings of 8th  
Liege Conference, 18-20 September 2006, 53-3 (2006) 1543-1552
- [6] N. Otsuka : Sumitomo Metals, 44 (1992) 30-41
- [7] A. Agüero, V. Gonzálwz and M. Gutiérrez : Proceedings of BALTICA VII 2007,  
(2007) a87-97
- [8] A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby and J. P. Banks :  
Surface & Coating Technology, 201 (2007) 6253-6260