

第5章 アルミナイジング処理のクリープ強度への影響

5.1 緒言

第4章までの結果から、アルミナイジング処理の有効性、FeAl皮膜の良好な水蒸気酸化特性および安定性が確認された。続いて実用化に向けた問題点として考えられるのが、アルミナイジング処理がクリープ強度にどのような影響を与えるかということである。また強度を劣化させるような場合でも、それは改善可能かどうか重要となる。そこで本章では、アルミナイジング処理材および非処理材に対しクリープ試験を実施し、クリープ強度に及ぼすアルミナイジング処理の影響を調査した。

5.2 実験方法

5.2.1 実験条件

1100°Cで1hの拡散処理によりFeAl皮膜を形成させたアルミナイジング処理材および非処理材に対してクリープ破断試験を実施した。試験片形状はFig. 5-1に示すように、アルミナイジング処理を考慮し板状とした。試験片の評点部形状は、アルミナイジング処理を考慮し厚さ2mm、幅5mm、平行部長さ40mmの板状とした。

熱処理条件は第2章および第3章に示しているが、もういちどこで確認する。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した。その後ホットプレスにより40mm角にし、1200°Cで1hの加熱保持後16mm角に熱間圧延し、1000°Cで30minの溶体化処理を行った。なお、溶体化処理後の冷却は空冷であった。非処理材の熱処理はここまでである。アルミナイジング処理材についてはAl箔圧着時に、250°Cで1hの過熱保持後、1100°Cで1h過熱保持された。このときの昇温速度は10°C/min、冷却速度は約25°C/minであった。

クリープ破断試験の条件は、700, 750, 800°Cでそれぞれ200, 110, 80MPaとした。これは一定荷重試験であり、試験荷重は全てFeAl皮膜の有無に関わらず試験前に全断面積を測定し、その結果から算出、決定した。これらの条件は、温度と時間の関係を補正するラ

ラーソン・ミラーパラメータにより実験結果を表示することを想定し、クリープ試験としては比較的短時間の試験で結果を出せるように見積もられた。また、700°Cよりも高温の試験は、加速試験という位置づけとなる。

5.2.2 クリープ試験

クリープ試験は大気中で実施され、その温度は試験片平行部の両端に密着させた熱電対により測定制御された。Fig. 5-2 にはアルミナイジング処理を施したクリープ試験片に対し熱電対が取り付けられ、さらに輻射熱を防ぐための断熱材を熱電対の周りに巻いた状態の写真である。この状態で試験片は Fig. 5-3 (a) に示すような円筒状の炉の中に納まり、上下のロッドと炉の隙間は炉蓋によりふさがれた。また Fig. 5-3 (a) に示す温度制御装置により自動的に制御された。試験片取り付け後に試験炉を昇温し目標温度で安定させた後、Fig. 5-3 (b) に示す重りを用いて負荷を行い一定荷重によるクリープ試験が実施された。試験終了時には試験片の破断直後に試験炉は冷却された。

試験片の伸び計測は、通常と異なり形状を板状としており測定装置の設置ができなかったため実施していない。そのため、試験前後の寸法を計測するのみとなっている。

5.3 実験結果

5.3.1 アルミナイジング処理材および非処理材のクリープ破断強度

クリープ強度とは、一定温度の下で規定の時間に規定のひずみを生じる応力もしくは規定の最小クリープ速度を示す応力である。クリープ破断強度は、一定の時間内に破断を生じる応力であり最小クリープ速度に大きく依存している。本研究ではクリープ特性の詳細な評価を目的としていないことから、クリープ強度とクリープ破断強度はほぼ対応していると考えられる。

アルミナイジング処理材および非処理材のクリープ破断試験結果を Table 5-1 に示す。表には破断時間 t_r 、破断ひずみ ϵ_r 、破断絞り ϵ_d およびラーソン・ミラーパラメータ LMP を示す。ここで、 ϵ_r 、 ϵ_d 、 LMP は次の式で計算される。

$$\varepsilon_r = \frac{l_r - l_0}{l_0} \quad (5-1)$$

$$\varepsilon_d = \frac{F_0 - F_r}{F_0} \quad (5-2)$$

$$LMP = T(C + \log_{10} t_r) \quad (5-3)$$

l_0 : 試験前の試験片平行部長さ

l_r : 破断後の試験片平行部長さ (破断部を突き合わせた状態で測定)

F_0 : 試験前の試験片平行部断面積

F_r : 破断後の試験片平行部断面積 (破断部を突き合わせた状態で測定)

T : 絶対温度 [K]

C : 定数 (耐熱鋼では一般的に $C = 20$ とされる)

ラーソン・ミラーパラメータは温度と時間の関係を補償したものである。このラーソン・ミラーパラメータと試験応力の関係を Fig. 5-4 のグラフに示す。また、それぞれの試験温度および破断時間もあわせて示し、上部横軸には 700°C に相当する時間を示した。図中に ● で示されるデータは、既に Muneki 等 ¹⁾ により報告されている本系合金のクリープ破断強度である。通常、これらのクリープ試験は丸棒の試験片を用いているが、これに対し本試験では平板の試験片を用いた。○で示される今回の非処理材の試験結果は、従来の結果と非常によい一致を示したことから試験片形状の差は影響のなかったことがわかる。また三条件の試験結果はほぼ一直線上に並んでいた。アルミナイジング処理材の試験結果は◇で示される。これも三条件の試験結果は一直線上に並んでおり、非処理材に比較してその強度低下は非常に小さいという結果となった。

5.3.2 試験片外観および破断ひずみ

クリープ破断後の試料外観を観察した。非処理材の破断試験片を Fig. 5-5 (a) ~ (c) に、

アルミナイジング処理材のものを Fig. 5-6 (a) ~ (c) に示す。非処理材表面を見ると、一部白くなっている部分があるが、これは焼きつき防止のために試験前に塗布した BN が残っているものである。各条件とも表面は酸化しているものの大気中で短時間であったため、その程度は軽いものである。どの条件においても破断部はある程度の絞りがあり、破断部近傍に表面クラックが観察できる。 Fig. 5-6 (a) ~ (c) のアルミナイジング処理材の破断試験片を見ると、試験温度の上昇および試験時間の増加に伴い表面の酸化が激しくなっているのがわかる。(a) の 700°C - 200MPa の条件では、非常に良い均一伸びが生じていることがわかる。アルミナイジング処理材の場合も破断部ではある程度絞りがあり、母材の延性を保っていることがわかる。表面の FeAl 皮膜を見ると、(a) では明らかに多数のクラックが全体に均一に分布しており、変形に伴い開口しているのがわかる。(b) および (c) の条件では酸化のために観察しにくくなっているが、表面のクラックはやや少ない傾向があるものの (a) と同様にクラックの分布と変形に伴う開口が観察できた。これらの試験片の破断ひずみ ϵ_r とラーソン・ミラーパラメータと対応させたグラフを Fig. 5-7 に示す。アルミナイジング処理材の破断ひずみは非処理材のそれに比べ非常に大きくなっていることがわかる。また *LMP* が大きい側、すなわち高温、長時間側で両者の差が小さくなる傾向がある。

試験後のアルミナイジング処理材の FeAl 皮膜に観察された多数のクラックはいつ生じたのかを知る必要がある。そこで、先ずアルミナイジング処理直後の FeAl 皮膜を観察することとした。なお、第2章から第4章までにおいては主に断面観察を実施してきたが、FeAl 皮膜にクラックが観察される場合があったものの切断や研磨により生じた可能性があり、初期から存在したものかどうか判断できなかった。そこでアルミナイジング処理材表面の広範囲にわたる SEM 観察を実施した。アルミナイジング処理材表面を 250 倍で観察した画像が Fig. 5-8 (a) である。表面に細かい起伏が観察でき、また観察し難いものの中央を横断するようにクラックが存在している。図中破線で囲む範囲を拡大したものが Fig. 5-8 (b) である。開口幅は 1 μ m 程度と見られるクラックが横断しているのが確認できる。このような画像を 2mm \times 2mm の範囲で撮影し、つなぎ合わせた画像を Fig. 5-9 に示す。この画像は縦方向が試験片長手方向に相当する。多数のクラックがつながることで、

FeAl 皮膜は 0.5 ~ 1mm の大きさに分割されている様子が見て取れる。これは破断後の試験片表面に観察される分割された FeAl 皮膜の大きさとほぼ一致する。すなわち、初期のクラックがクリープ変形中に開口していったことがわかる。またこのことは、FeAl 皮膜が試験応力を負担していなかったことを意味している。

5.4 考察

5.4.1 アルミナイジング処理材のクリープ破断強度低下の要因

この強度低下の要因を考えるに当たり、Fig. 5-10 (a) ~ (c) に示す図を考える。(a) は非処理材の断面に相当し、(b) は FeAl 皮膜および Al の拡散した内層を有するアルミナイジング処理材に相当する。(c) はアルミナイジング処理材の FeAl 皮膜にクラックが存在し、FeAl 皮膜が応力を負担していない場合に相当する。ここで、それぞれの条件において全体に加わる応力を $\sigma, \sigma', \sigma''$ とすれば、複合則から以下のように示される。

$$\sigma = \sigma_{Base} \quad (5-4)$$

$$\sigma' = (\sigma_{FeAl} \times A_{FeAl} + \sigma_{ML} \times A_{ML} + \sigma_{Base} \times A_{Base}) / (A_{All}) \quad (5-5)$$

$$\sigma'' = (\sigma_{ML} \times A_{ML} + \sigma_{Base} \times A_{Base}) / (A_{All} - A_{FeAl}) \quad (5-6)$$

ここで、 $\sigma_{Base}, \sigma_{FeAl}, \sigma_{ML}$ はそれぞれ母材、FeAl 皮膜、内層に加わる応力であり、 $A_{FeAl}, A_{ML}, A_{Base}, A_{All}$ はそれぞれ、FeAl 皮膜、内層、母材、全体の断面積である。今回、アルミナイジング処理材の FeAl 皮膜には試験前に既にクラックが多数存在していたことから、Fig. 5-10 (c) に相当することがわかる。アルミナイジング処理材の母材強度が低下しておらず内層の強度が低下したと仮定すれば、式 (5-6) 中の σ_{Base} および σ_{ML} の関係は $\sigma_{Base} > \sigma_{ML}$ となるため、母材に加わる応力が増加したことで全体の強度が低下したと考えられる。第2章 Fig. 2-7 に示したように内層は母材と違い α 相であるため強度低下の懸念がある。一方、アルミナイジング処理材の母材強度が低下していたと仮定すると、これが大部分の断面積

を占めるため、これにより強度の低下することが考えられる。そのため形成した内層の強度低下か、母材の強度低下かを調べる必要がある。そこで、これを調査するために次の実験を追加した。非処理材に対し、Al箔を付けずに1100°Cで1hの熱処理を施した試料（以下、熱処理材）を作成した。なお、Al箔圧着時の250°Cで1hの過熱保持は省略した。この熱処理材に対し同様のクリープ破断試験を行うことで母材の強度変化を調べた。試験結果を試験応力とラーソン・ミラーパラメータの関係で Fig. 5-11 のグラフに非処理材の結果と比較して示すが、熱処理材の強度は非処理材よりも低下するというものであった。

熱処理材の強度とアルミナイジング処理材の強度を比較すれば、母材の強度低下の影響がどの程度であったか知ることができるが、その前にアルミナイジング処理材の強度を正確に見積もる必要がある。アルミナイジング処理材に負荷した荷重は、FeAl皮膜を含めた全断面積 A_{All} に加わる応力から見積もったものであるが、実際には全体から FeAl 皮膜の断面積 A_{FeAl} を除いた断面積で全荷重を負担していたことになる。これを考慮すれば、FeAl皮膜厚さが片面で約70 μm であることから、実際の応力は約7%増と見積もられる。 Fig. 5-12 は、応力値を補正した結果を、補正前および非処理材の強度と比較して示したものである。この補正したアルミナイジング処理材の結果と、熱処理材の結果を、非処理材の結果とともに示したものが Fig. 5-13 である。アルミナイジング処理材と熱処理材の結果にほとんど差が無く、非処理材に対しおよそ10%強度が低下していることがわかる。すなわち、強度低下の支配因子は熱処理による母材の強度低下であり、内層の強度変化の影響は少なかったことになる。内層の厚さは片面で約110 μm ほどあり、FeAl皮膜を除いた断面積に対するその比率は約11%になる。これだけの比率があれば、内層の強度がある程度変化した場合に少なからず影響があってもよいが、今回の結果は内層の強度変化が少ないことを示した。

今回、アルミナイジング処理材の強度は母材に比べわずかに低下する結果となったが、クリープ破断試験は大気中で比較的短時間であったため、酸化によって減肉することによる強度低下が再現されていない。水蒸気中の厳しい酸化雰囲気では、酸化による減肉が生じ、特に長時間側でその影響による強度低下が生じることになる。そのため、非処理材はアルミナイジング処理材よりも強度が低下する場合があるということであり、言いかえれ

ばアルミナイジング処理材は初期強度がわずかに低下するものの厳しい酸化雰囲気での長時間側の強度は逆に改善されると言える。

5.4.2 アルミナイジング処理の熱処理による影響

母材の強度が熱処理により低下していたことがわかったが、この熱処理の影響とはどのようなものであったか。また、改善策はあるのだろうか。以下で検討を加える。

本合金のクリープ強度は、多くの添加元素による固溶強化に加え、Fe-W系の金属間化合物である Fe_2W および Fe_7W_6 の析出相を微細分散させることによって実現している。この組織を得るため、多量に添加したWを固溶化させるために 1000°C で30minの溶体化処理後、空冷している。析出相は 700°C の試験中に形成するため、事前の時効処理を必要としない。アルミナイジング処理の熱処理は、 1100°C で1hの拡散処理後、炉冷している。 1100°C という高温での熱処理が合金組織に与える影響は、結晶粒の粗大化につながると考えられる。一般的に室温強度は、結晶粒の粗大化により低下することが知られているが、高温でのクリープ強度では、粒界拡散が強度低下につながるため結晶粒の粗大化は逆に強度改善につながる。またフェライト鋼と異なり、焼き入れ、焼き戻し等の必要もなく、Wの固溶化が重要となるため、溶体化処理温度が 1000°C 以上であることは問題にならないと思われる。一方、冷却では固溶化を実現するために空冷する必要があるのに対し、アルミナイズ処理では酸化の観点から、真空炉の中で炉冷を行った。冷却速度が著しく遅いので、いったん固溶したWが冷却中に析出することが懸念され、その結果強度が低下したものと推察される。本系合金の合金設計は Fe_2W および Fe_7W_6 の析出相を微細分散させることで析出強化が図られている²⁻⁶⁾。またその析出相は溶体化処理後、クリープ試験中に析出させるものである。そのため、Wの固溶化が不完全であれば本系合金のクリープ強度に対して致命的となる。

これを確認するために、非処理材およびアルミナイジング処理材の母材組織を観察した。SEMによる組織観察結果をFig. 5-14 (a), (b)に示す。それぞれ5000倍で観察したSEM画像を4視野ずつ示すが、非処理材ではどの視野においてもほとんど析出物は観察されなかったに対し、アルミナイジング処理材では所々に粗大な析出物が形成している。このこ

とからアルミナイジング処理材では固溶化が不完全であることが確認された。

アルミナイジング処理材の固溶化を完全にするためには、冷却速度を空冷と同じレベルまで速めることが有効な手段である。これまでは酸化の過程を研究するために真空中で熱処理を実施し炉冷としてきたが、冷却時には Ar 等の不活性ガスを吹き付けることで、冷却速度を速める方法が考えられる。また、大気中でのアルミナイジング処理を実施している報告⁷⁻¹⁰⁾もあることから、多少の検証は必要であるが大気による空冷も可能であると考えられる。

フェライト系の 9Cr 耐熱鋼にアルミナイジング処理を適用した例^{11,12)}では、アルミナイジング処理材は非処理材に比べそのクリープ強度がおよそ 10%低下すると報告しているが、その要因は、Al 拡散層の形成によるものであると述べている。しかし、この Al 拡散層の深さは比較的浅く実際には問題にならないと結論付けている。この場合のアルミナイジング処理の熱処理は真空中、700°C で 10h となっている。焼き戻し温度以下であるため熱処理の母材強度に対する影響はほとんどないものと推察される。

ところで、FeAl 皮膜のクラックをなくすことができれば、全体の強度向上に寄与できたろうか。Fig. 5-10 (b) および式 (5-5) から理解できるが、FeAl 皮膜の強度が母材よりも高ければ全体の強度を引き上げることが可能になる。FeAl のクリープ強度に関する報告¹³⁾によれば、Al 濃度がおよそ 40at% の FeAl に対し 650°C, 200MPa および 750°C, 70MPa の条件で試験した結果、9h および 7.8h という結果になっている。これを本試験結果と比較すれば Fig. 5-15 のようになる。FeAl のクリープ強度は、本試験結果と比較すると非常に低いことがわかる。 $LMP = 21500$ 付近で比較すると、FeAl は非処理材のおよそ 1/3 程度の強度となっているが、さらに高温、長時間側の $LMP = 24500$ 付近まで外挿して比較すれば 1/10 程度まで低下すると推察される。そのため、FeAl 皮膜のクラックをなくしても、これによる全体の強度改善は期待できない。

5.5 小括

アルミナイジング処理材および非処理材に対しクリープ破断試験を実施することで、クリープ強度に及ぼすアルミナイジング処理の影響を調査した結果、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は非処理材に比べてクリープ破断強度がおよそ 10%低下した。
- (2) アルミナイジング処理材の FeAl 皮膜には多数の初期クラックがあるため、その FeAl 皮膜は応力を負担できず、変形にともないクラックは開口する。
- (3) アルミナイジング処理材の強度低下の要因は、母材の強度低下が支配的であり Al の拡散により形成した内層の強度変化はほとんど影響しない。
- (4) 熱処理による強度低下の要因は、アルミナイジング処理の熱処理後の冷却が炉冷であったために冷却速度が足りず、母材組織の固溶化が不完全になり粗大な析出物が形成したことで、微細分散による析出強化機構が低減したためである。
- (5) アルミナイジング処理による強度低下を防ぐためには、熱処理後の冷却を空冷とすることが有効と考えられる。
- (6) 700°Cの水蒸気中で長時間使用する場合を考慮すれば、非処理材は酸化による損耗が大きいため長時間側での顕著なクリープ強度劣化が予想されるのに対し、アルミナイジング処理材では酸化による損耗は非常に小さいため、長時間側のクリープ強度はアルミナイジング処理材の方が大きくなると考えられる。
- (7) 実用化に当たっては、短時間の試験結果だけではなく、使用される 700°Cにおける長時間試験による強度評価が望まれる。

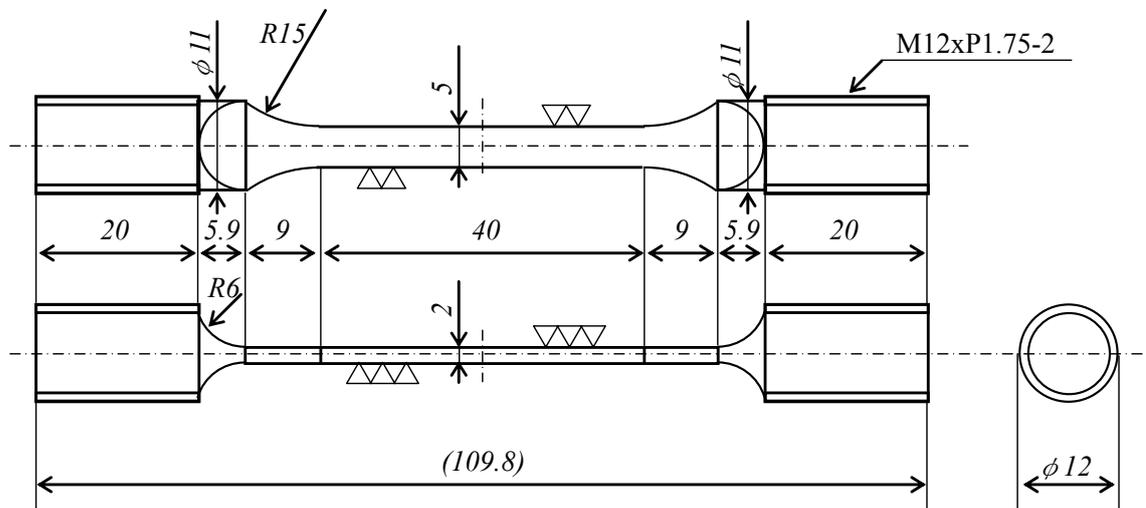


Fig. 5-1 Dimensions of the creep specimen (mm).

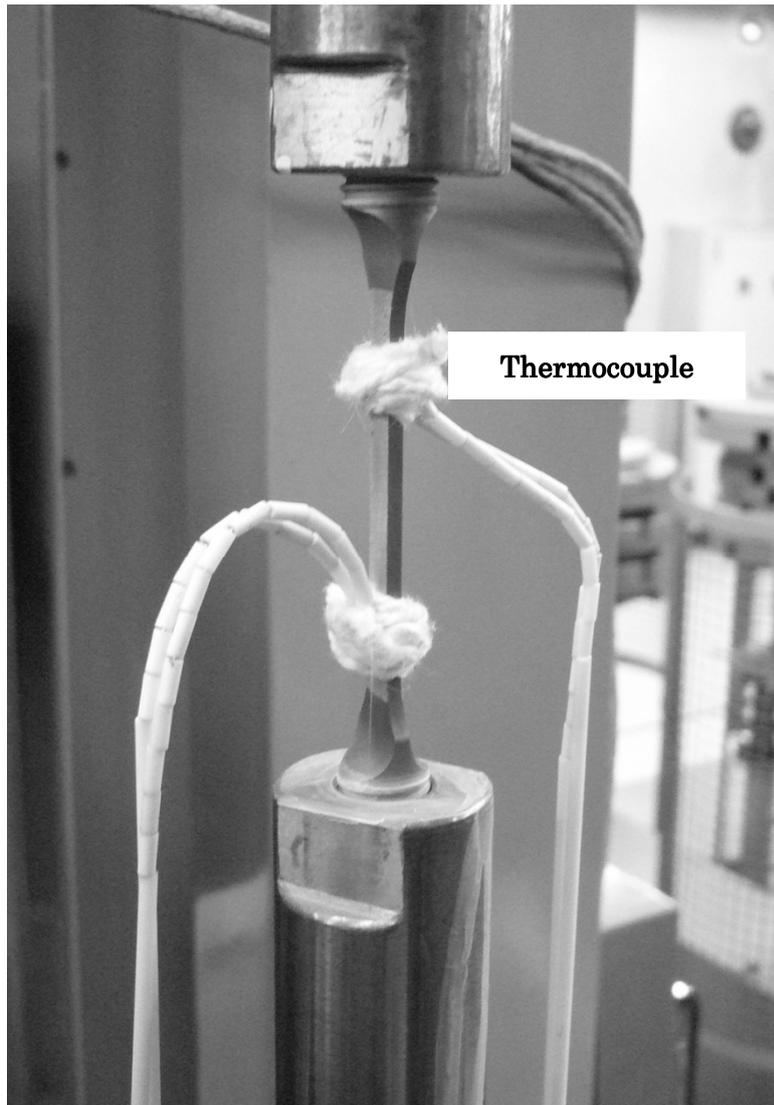


Fig. 5-2 Mounting thermocouples on the specimen surface.

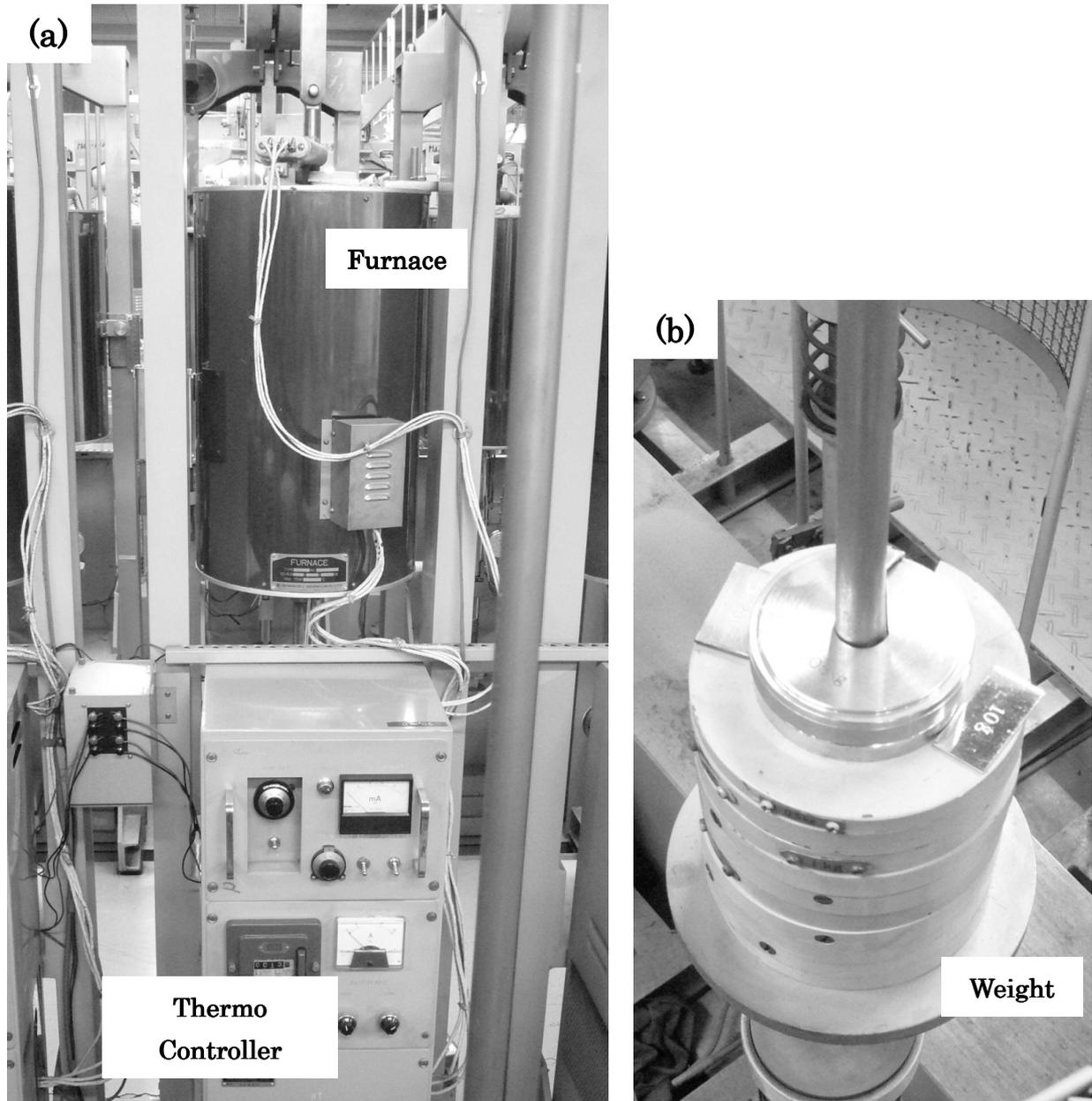


Fig. 5-3 Appearance of the creep rupture testing machine and the weight.

Table 5-1 Conditions and results of creep rupture tests.

試験条件		アルミナイジング処理材				非処理材			
温度 T [°C]	応力 σ [MPa]	破断時間 t_r [h]	LMP	ひずみ ε_r [%]	絞り ε_d [%]	破断時間 t_r [h]	LMP	伸び ε_r [%]	絞り ε_d [%]
700	200	21.15	20750	86.4	71.0	109.00	21442	20.4	75.2
750	110	219.6	22855	44.8	80.4	1435.9	23690	26.8	64.9
800	80	303.3	24123	44.1	82.9	1077.6	24714	32.9	69.7

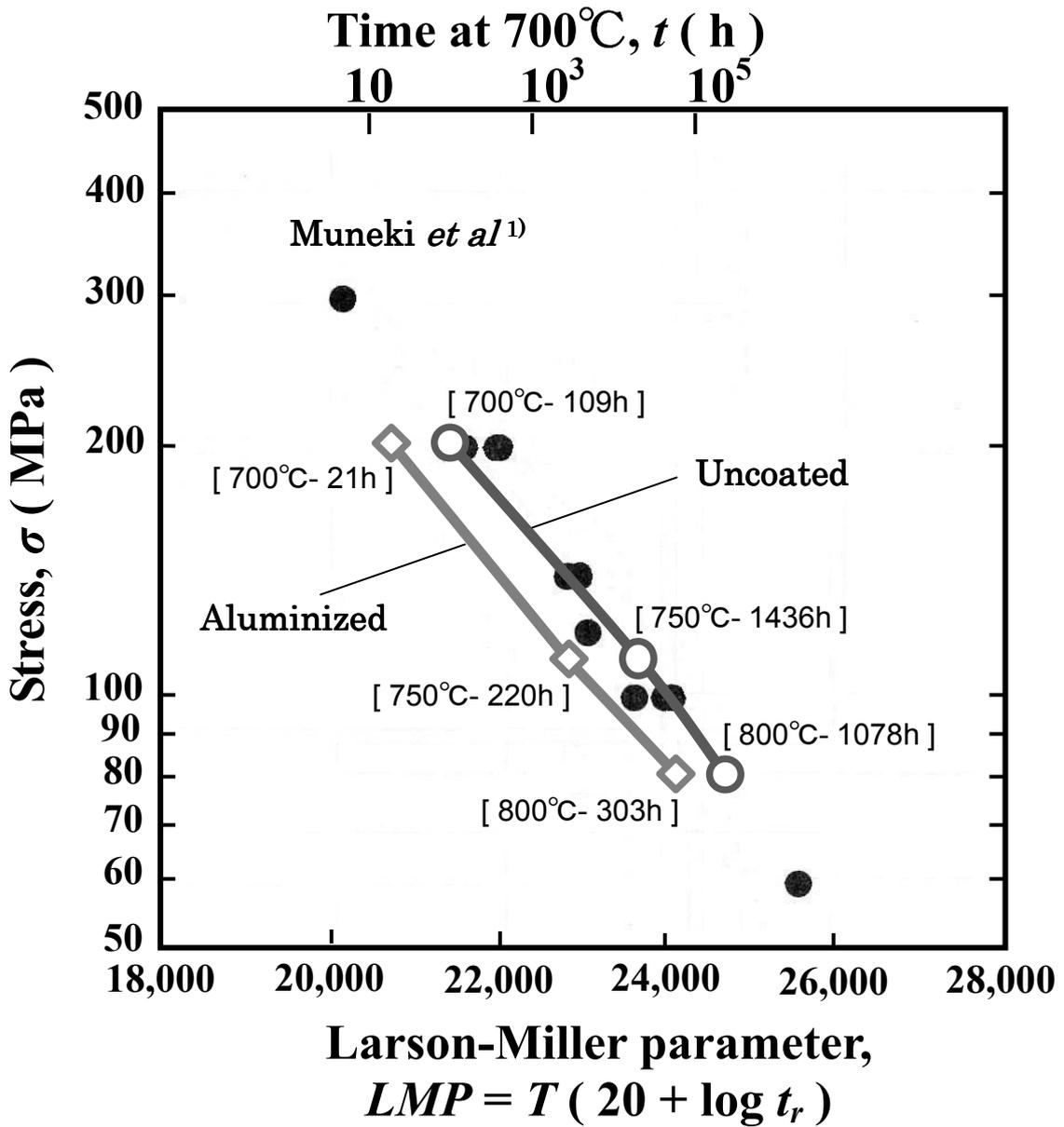


Fig. 5-4 Relationship between stress and Larson-Miller parameter for results of creep tests of uncoated and aluminized specimens.

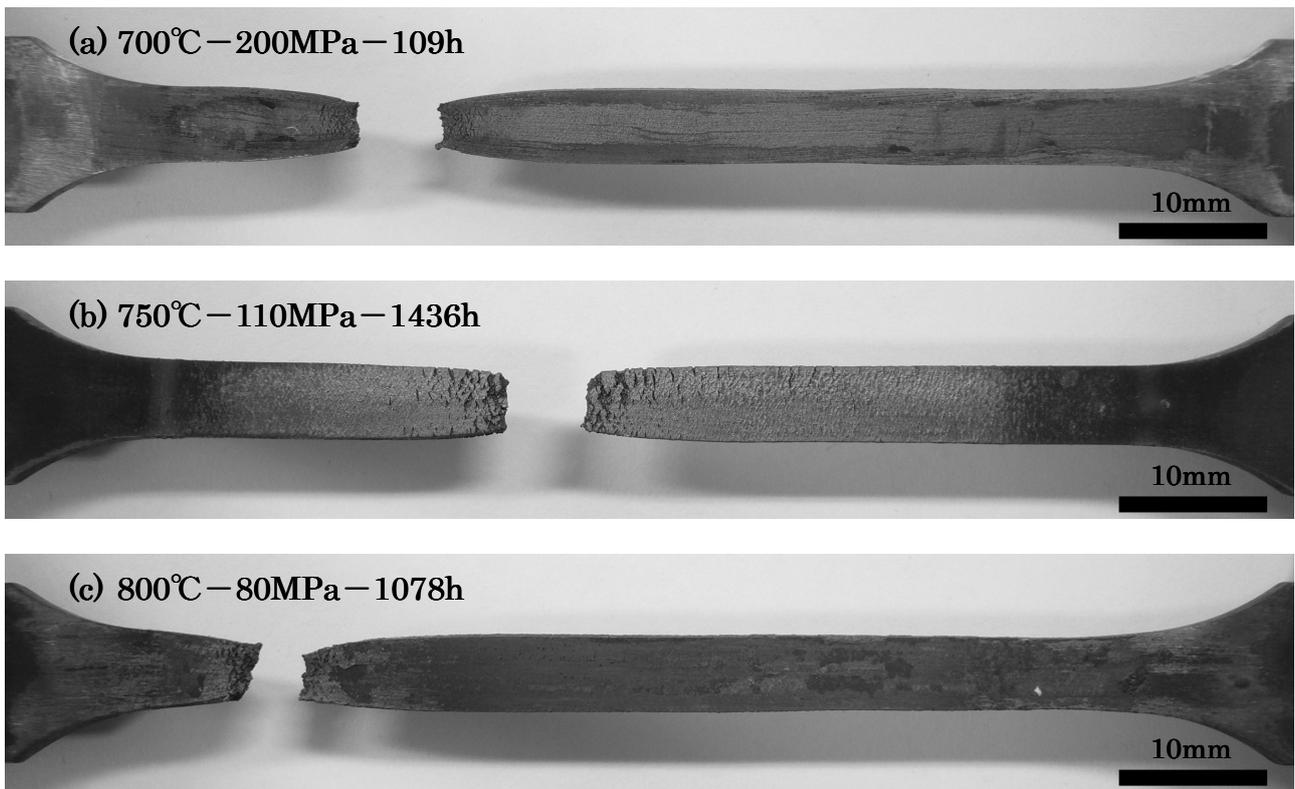


Fig. 5-5 Surface of uncoated specimens after the creep rupture test at 700 ~ 800°C.

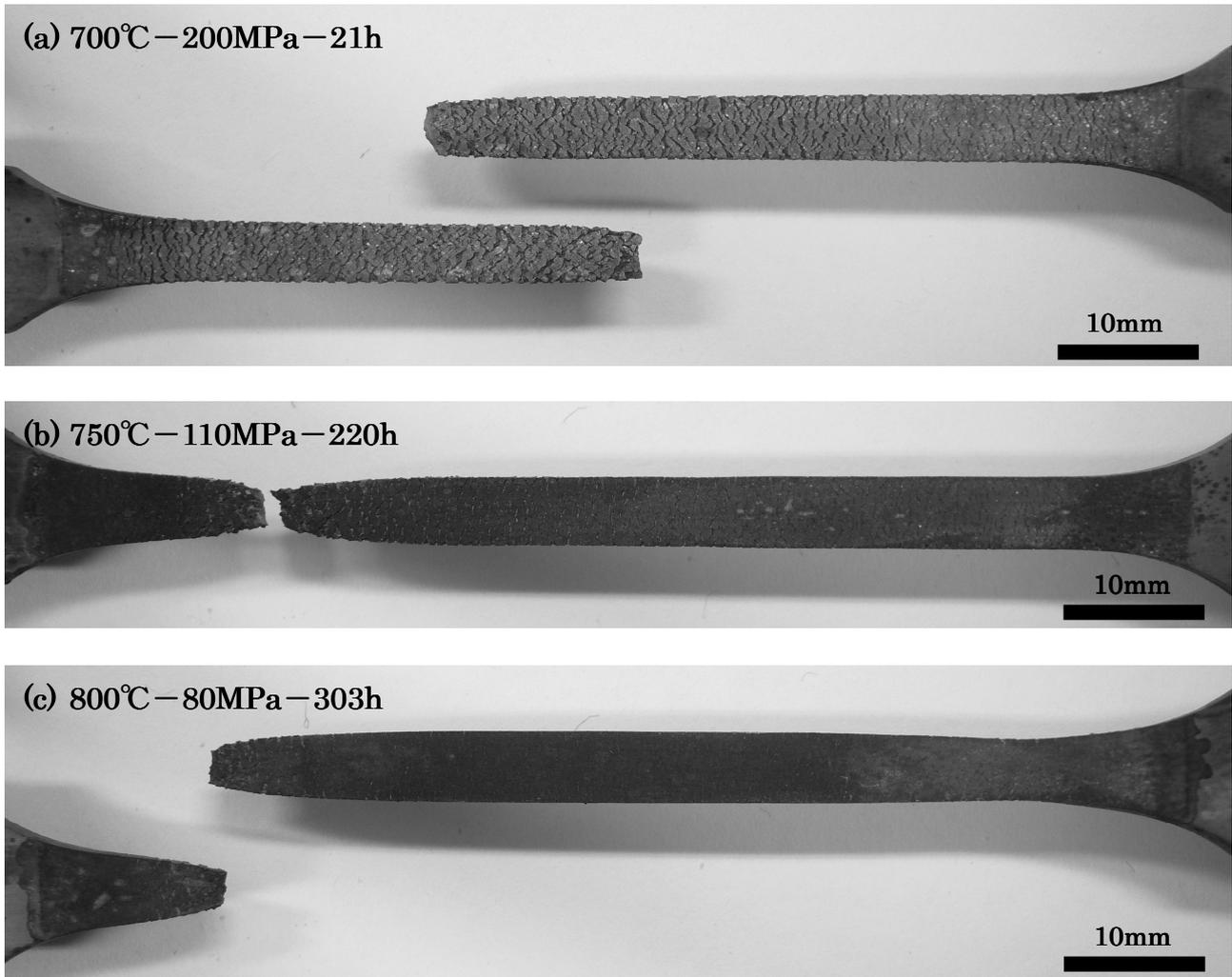


Fig. 5-6 Surface of aluminized specimens after the creep rupture test at 700 ~ 800°C.

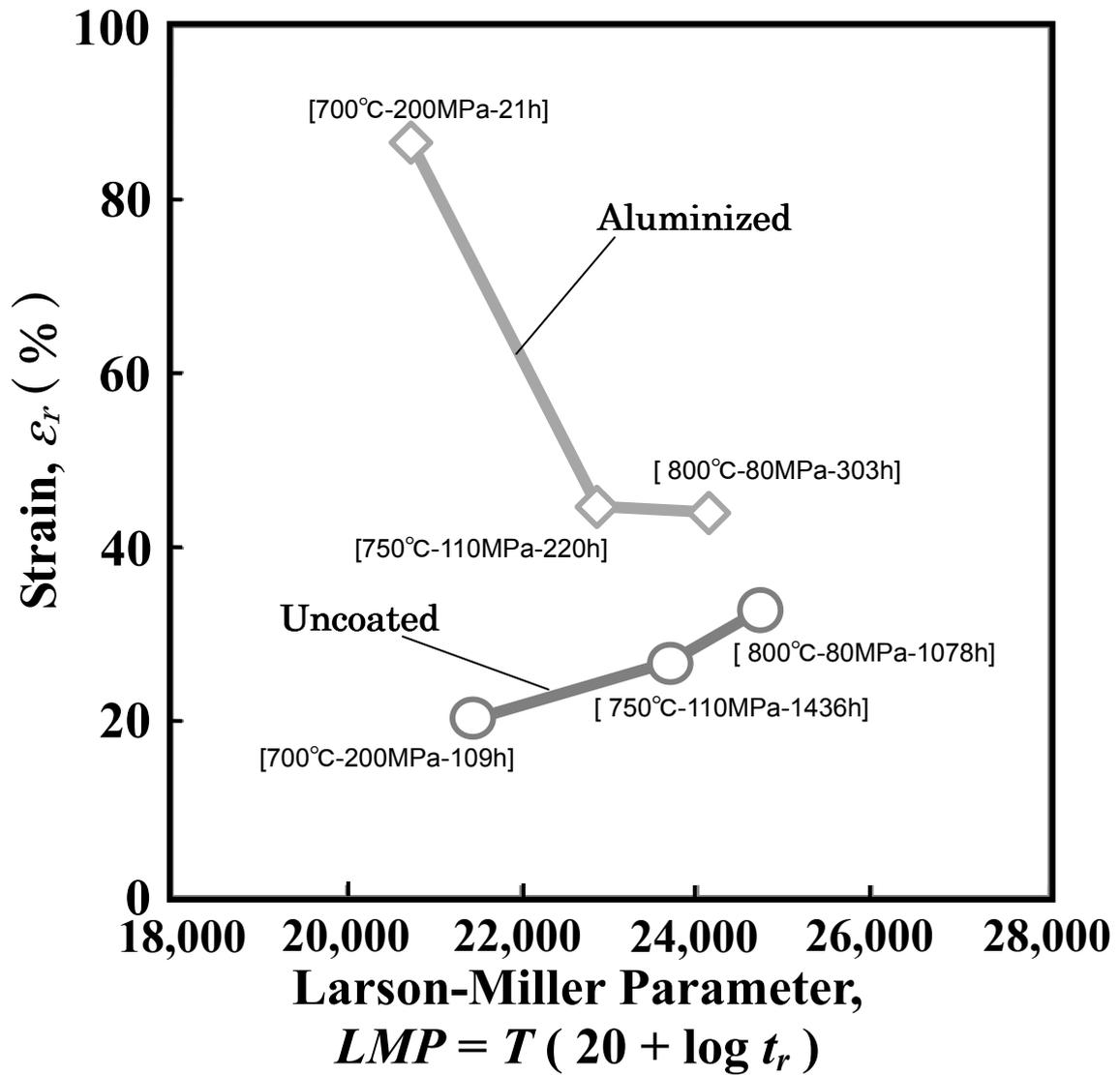


Fig. 5-7 Relationship between rupture strain and Larson-Miller parameter for results of creep tests of uncoated and aluminized specimens.

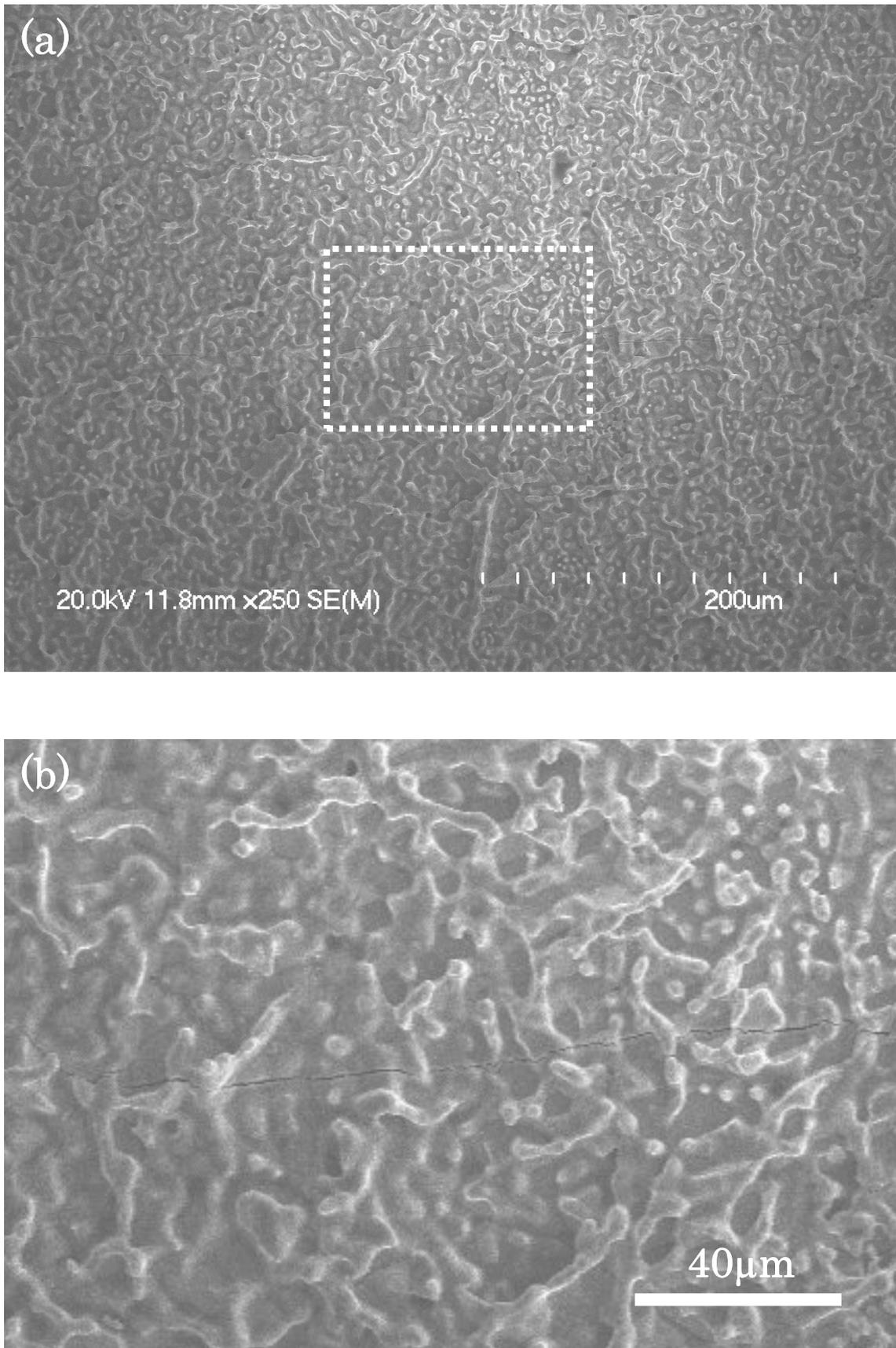


Fig. 5-8 SEM images of a surface crack of an aluminized specimen before the creep rupture test.

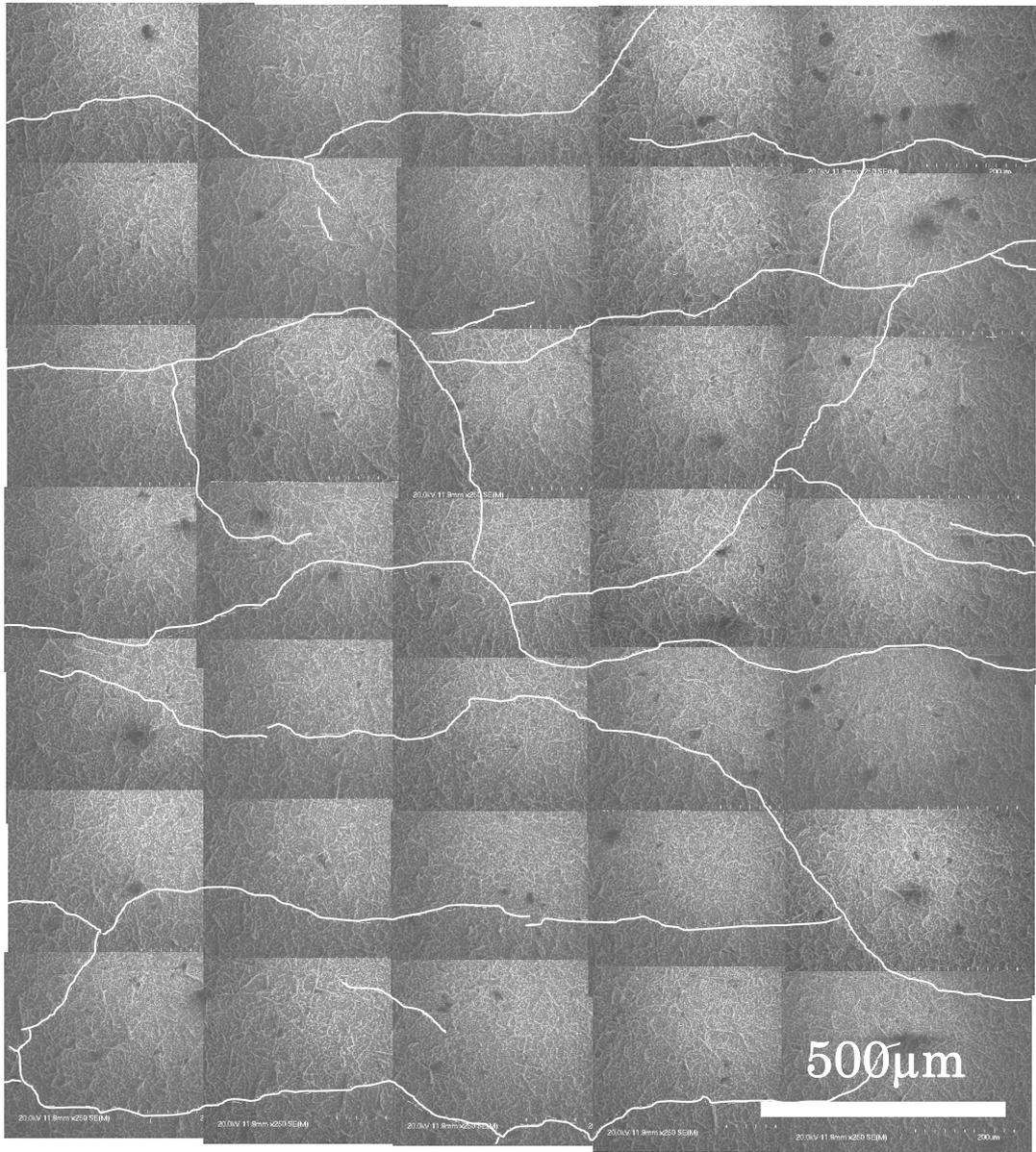


Fig. 5-9 Distribution of surface cracks of an aluminized specimen.

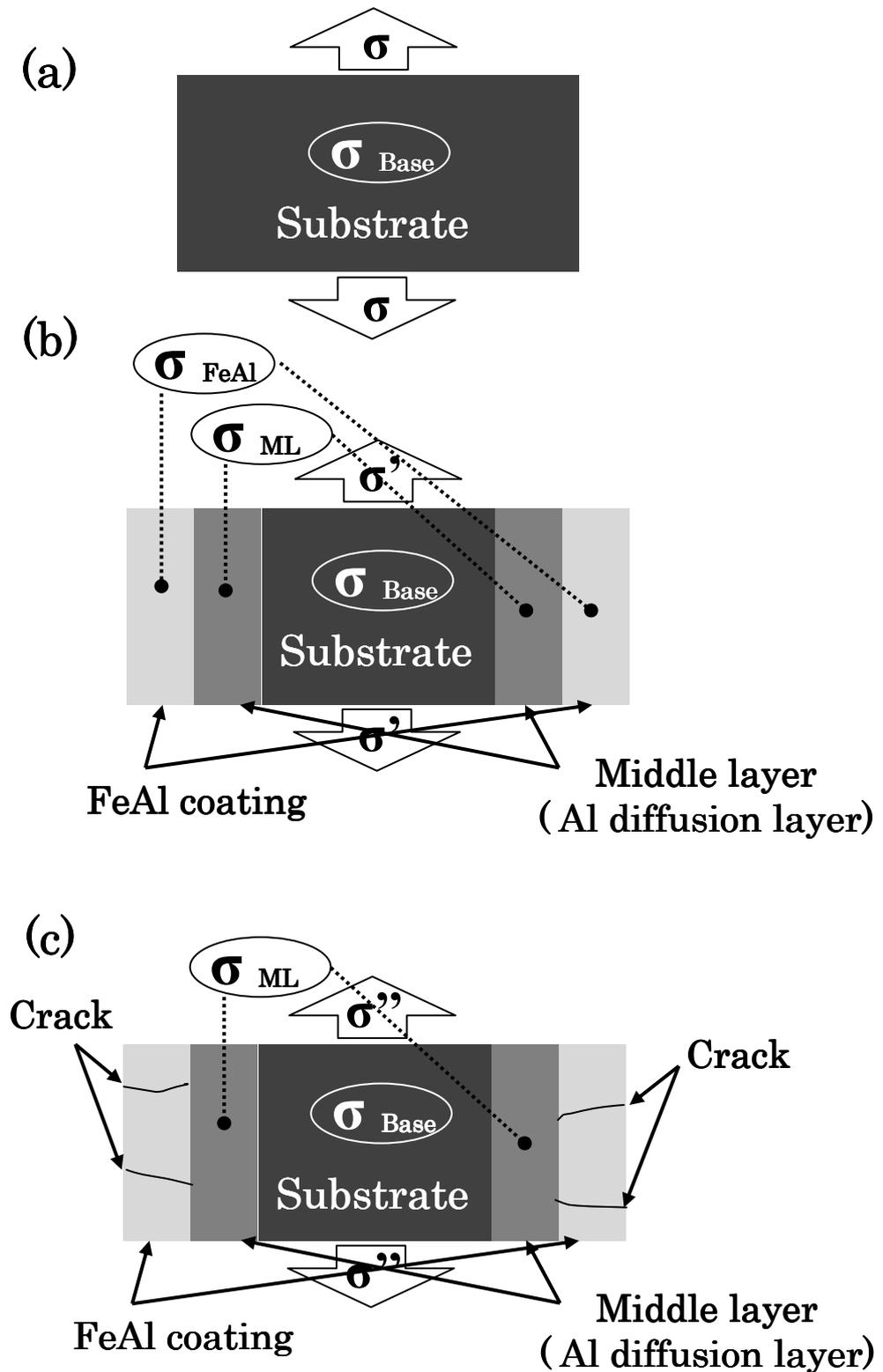


Fig. 5-10 Schematic models of relationship between layers and stress.

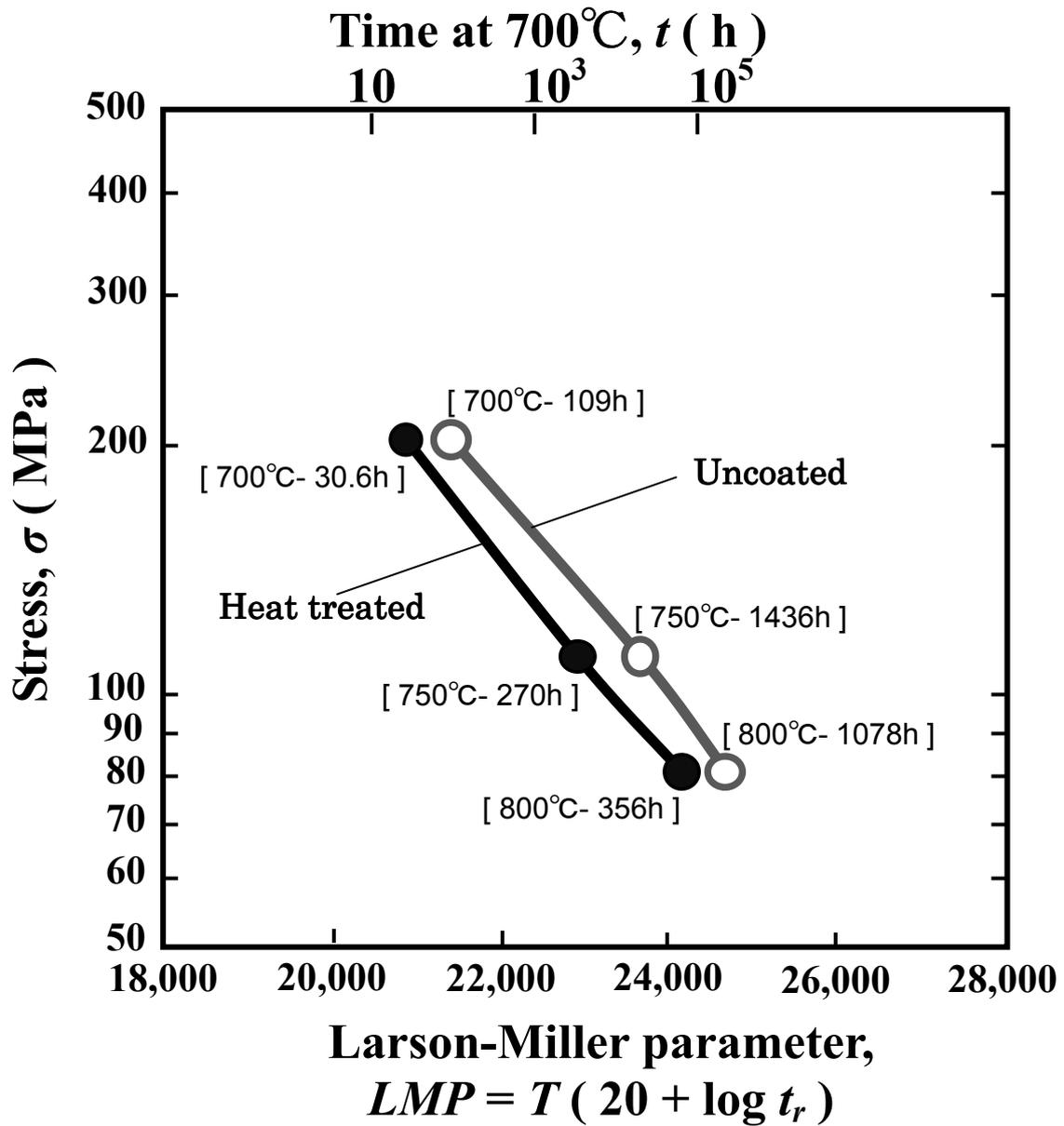


Fig. 5-11 Relationship between stress and Larson-Miller parameter for results of creep tests of uncoated specimens and uncoated specimens with heat treatment at 1100°C for 1h.

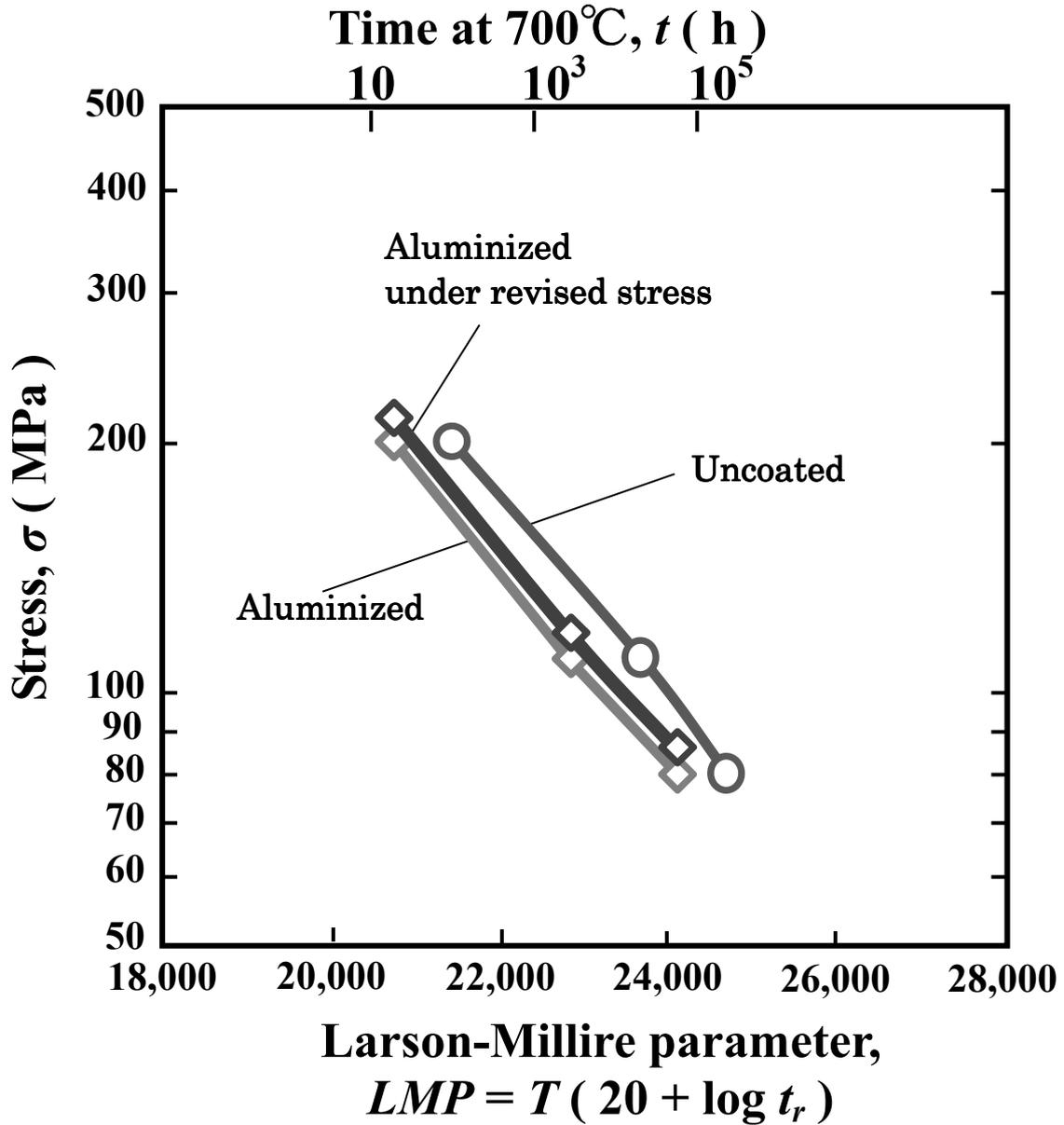


Fig. 5-12 Relationship between stress and Larson-Miller parameter for results of creep tests of the aluminized specimens and aluminized specimens under revised stress.

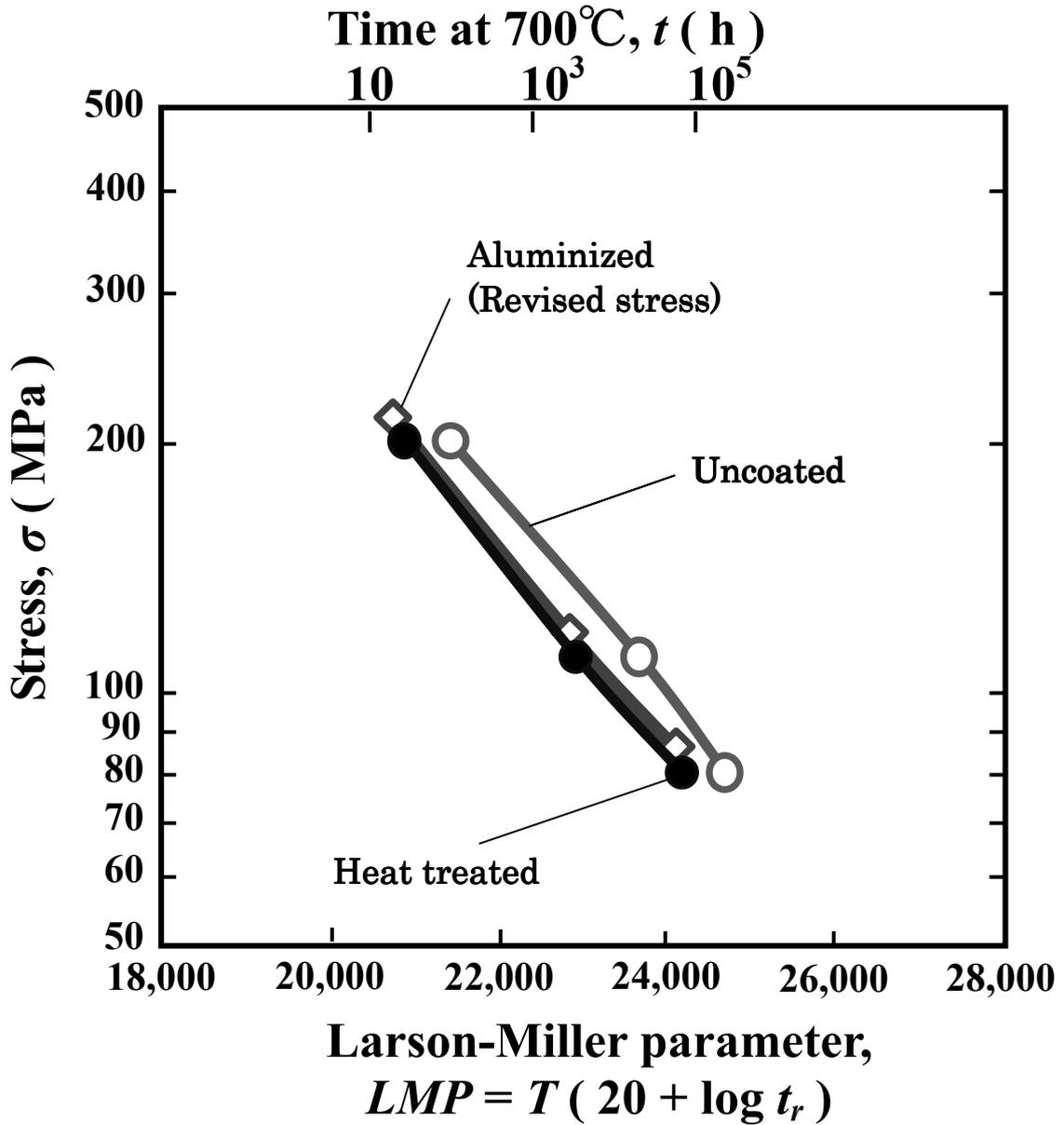


Fig. 5-13 Relationship between stress and Larson-Miller parameter for results of creep tests of aluminized specimens under revised stress and uncoated specimens with the heat treatment at 1100°C for 1h.

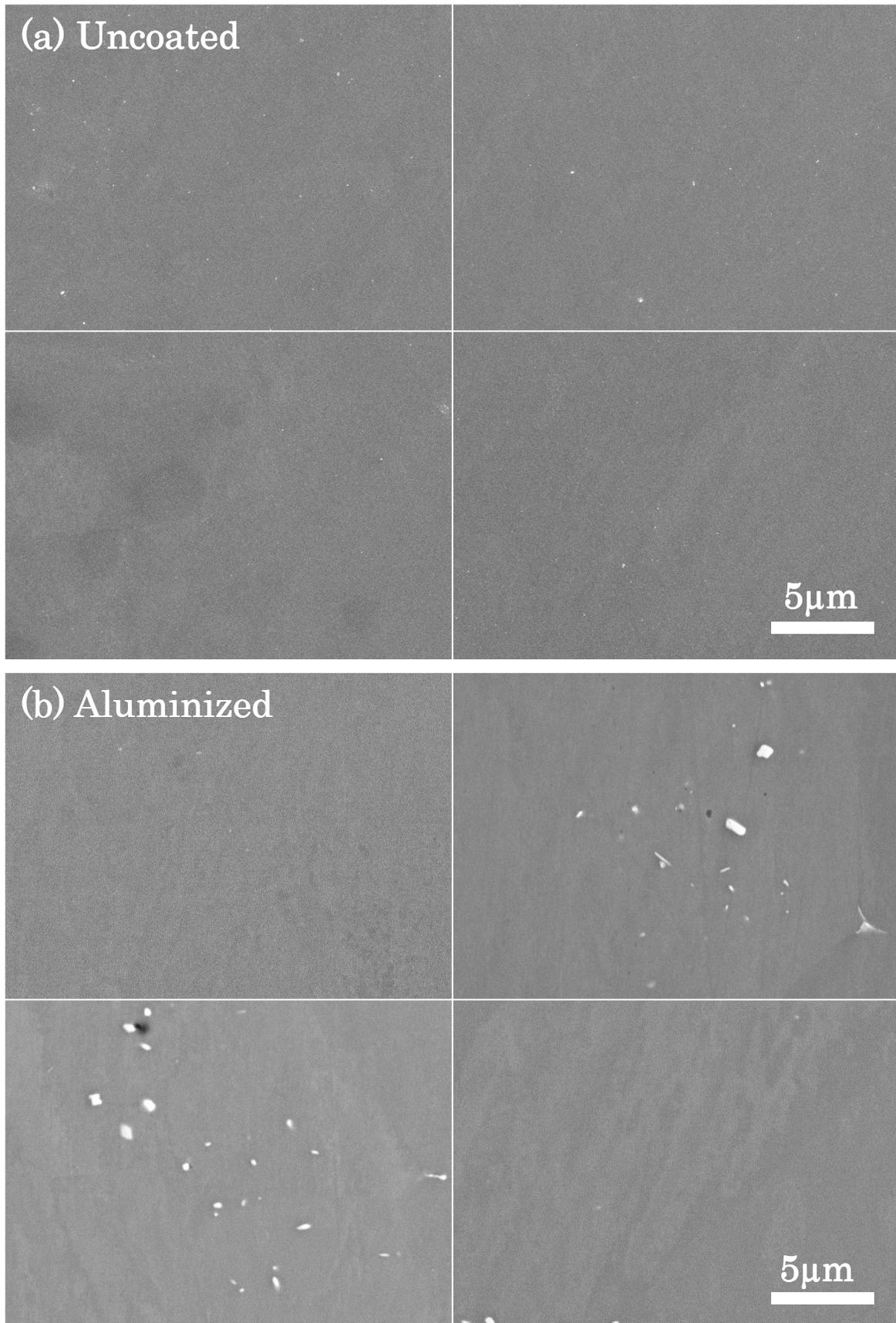


Fig. 5-14 SEM images of microstructures of an uncoated specimen and an aluminized specimen before the creep rupture test.

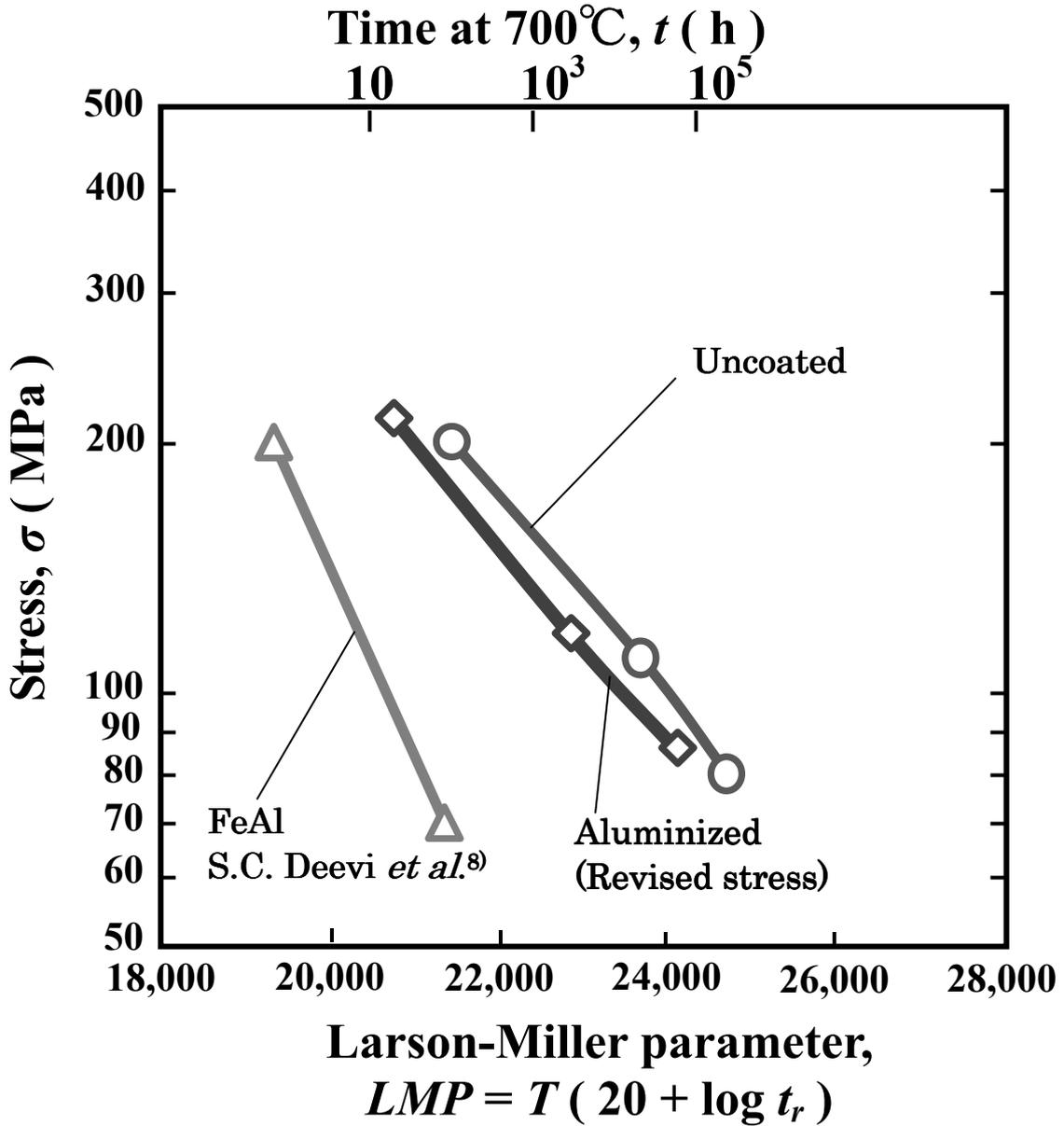


Fig. 5-15 Relationship between stress and Larson-Miller parameter for results of creep tests of FeAl⁸⁾ and aluminized specimens under revised stress.

第5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] S. Muneki, M. Igarashi and F. Abe : Tetsu-to-Hagané, 88 (2002) 95-100
- [3] S. Muneki, H. Okada, H. Okubo, M. Igarashi and F. Abe : Mater. Sci. Eng., A406
(2005) 43-49
- [4] S. Muneki, H. Okubo, F. Abe : Key Engineering Materials, 345-346 (2007) 593-596
- [5] S. Muneki, H. Okubo and F. Abe : Proceedings of ECCC Creep Conference 2009
Zurich, (2009) 985-994
- [6] S. Muneki, H. Okubo and F. Abe : Proceedings of 3rd Symposium on Heat Resistant
Steels and Alloys for High Efficiency USC Power Plants 2009, Tsukuba, (2009)
- [7] S. Kobayashi and T. Yakou : Mater Sci Eng, A338 (2002) 44-53
- [8] T. Sasaki and T. Yakou : Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 2131-2139
- [9] K. Kamasaki and T. Yakou : Tetsu-to-Hagané, 94 (2008) 28-34
- [10] T. Odo, T. Sasaki, T. Yakou, A. Umeda and M. Tomaru : Tetsu-to-Hagané, 95
(2009) 31-36
- [11] A. Agüero, V. González and M. Gutiérrez: Proceedings of BALTICA VII 2007,
(2007) a87-97
- [12] A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby and J. P. Banks :
Surface & Coating Technology, 201 (2007) 6253-6260
- [13] S.C. Deevi and R.W. Swindeman : Materials Science & Engineering, A258 (1998)
203-210