

## 第6章 クリープ変形によるアルミナイジング処理材の表面損傷

### 6.1 緒言

第5章において、アルミナイジング処理材表面の初期クラックは母材強度に直接には影響しないことが明らかになった。しかし、表面のクラックが耐酸化性に影響すれば、局所的な酸化の進行がやがて母材強度に影響を及ぼす可能性が考えられる。第3章で明らかにしたように、Al濃度が11at%にまで低下した場合には耐酸化性が失われる。もし、表面損傷が内部に進行し、Al濃度の低い表面が露出すれば耐酸化性は維持できなくなる。そのため、クリープ変形に伴う表面クラックやその近傍の損傷挙動を調査し、変形と耐酸化性の関係を明らかにする必要がある。そこで本章では、第5章で実施したクリープ破断試験後のアルミナイジング処理材に対し、断面組織解析を実施し、FeAl皮膜およびその下部の変形挙動を調査することとした。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 供試材

第5章 Fig. 5-6 に示されるクリープ破断試験後のアルミナイジング処理材のうち、700°Cおよび800°Cで試験したものに対して解析を実施した。

#### 6.2.2 組織解析

クリープ破断試験後のアルミナイジング処理材表面をSEMにより観察した後、試験片を樹脂に埋め込んだ状態で試験片長手方向に切断研磨し、その断面組織解析を実施した。

表面および断面組織解析には走査型電子顕微鏡（Hitachi, S-4700）および光学顕微鏡を用いた。

### 6.3 実験結果

#### 6.3.1 クリープ破断試験後のアルミナイジング処理材表面観察結果

Fig. 6-1 (a), (b) は 700°C および 800°C で破断した試験片の外観写真であり、試験条件および破断時間もあわせて示した。また試験片平行部の終点、破断部およびその中間部の拡大 SEM 画像もあわせて示した。700°C で試験したものは、多数のクラックが全体に分布しているのがわかる。その拡大 SEM 画像からは、変形量の増大にともないクラックが開口し、分割された FeAl 皮膜が離れていく様子がわかる。800°C で試験したものは、クラックの分布が確認し難くなっており、拡大 SEM 画像からもクラックの数が減少しているように見える。

クリープ試験前後の表面状態をもう一度比較してみると、Fig. 6-2 (a), (b) に示すように、初期のクラックにより分割された FeAl 皮膜と、700°C で試験した後の分割された FeAl 皮膜の大きさは同程度であり、クリープ変形時には初期クラックが開口していくものと考えられる。そのため、800°C で試験した場合にはクリープ試験中に表面クラックの数が減少した可能性が考えられる。

### 6.3.2 アルミナイジング処理材のひずみ分布と表面損傷の関係

表面損傷の程度は、試験片各部の変形量により異なることが表面観察からわかっている。そこで、試験片各部のひずみと表面の損傷状態を対応させて比較するため、次の方法によりひずみ分布を測定した。Fig. 6-3 (a), (b) に 700°C および 800°C で試験した破断試験片の片側断面を示しており、この断面に対し厚さ  $x$  を破断部からの距離  $l$  に対して 0.5mm 間隔で測定した。変形前後の体積を一定と仮定すれば、換算ひずみ  $\varepsilon_c$  は、

$$\varepsilon_c = (x/x_0)^2 - 1 \quad (6-1)$$

で表すことができる。ここで、 $x_0$  は初期厚さであり、変形に伴う断面減少率は厚さ方向、幅方向で同じであると仮定した。得られた換算ひずみ  $\varepsilon_c$  の分布を破断部からの距離  $l$  に対応させ、同図中のグラフに示した。このひずみは正確な値を与えるものではないが、その分布を見るには十分である。このひずみ分布を見ると、破断部近傍では 100%をはるかに超える大きいひずみになっているのがわかる。また、800°C で試験した試験片では、破断

部以外に大きくくびれた部分があり、その部分でも比較的大きいひずみが出ているのがわかる。このひずみ分布に対して、グラフ中に示すように、ひずみの値が 0, 25, 50, 75, 100% に相当する位置を調べ、その点の近傍について断面組織観察を実施した。なお、800°Cでは破断部以外でも大きいひずみの値が出ているため、同じひずみに相当する位置が2点になる場合がある。このような場合には破断部に近い断面を観察することとした。700°Cおよび800°Cで破断した試験片断面の光学顕微鏡による観察結果を Fig. 6-4 (a)~(e) および Fig. 6-5 (a)~(e) に示す。いずれの温度においてもひずみ 0%では FeAl 皮膜にクラックが入っており、その深さは FeAl 皮膜と内層の境界までとなっている。ひずみの増大にともないクラックは開口していく傾向があり、そのクラック開口部では内層に損傷が拡大している。損傷部では内層の変形量が非常に大きいと考えられ、その近傍では内層と母材の界面がわずかに上昇している箇所も見受けられる。両温度を比較した場合、700°Cよりも800°Cの方が損傷は浅い傾向がある。

次に、表面損傷の深さがひずみに対してどのように変化しているかを測定した。測定方法は、Fig. 6-6 に示すように表面損傷部近傍の最表面から損傷最深部までの垂直深さ  $x_d$  および損傷部における内層と母材の界面までの深さ  $x_b$  を測定した。この欠陥深さを Fig. 6-4 および Fig. 6-5 の断面画像について測定し Fig. 6-7 (a), (b) のグラフに示した。なおこのグラフには各ひずみの画像において最も深い損傷について測定したデータを示した。700°Cの結果では、損傷深さ  $x_d$  はひずみ 100%のときに約 150 $\mu\text{m}$  にも達しているのに対し、800°Cの結果では約 80 $\mu\text{m}$  にとどまっており、約 1/2 に低減されている。全体のひずみの増大に伴い、内層/母材界面までの深さ  $x_b$  は浅くなっているのがわかる。700°Cの場合、ひずみが 75%のときに損傷深さが内層・母材界面に達しているのに対し、800°Cでは、ひずみが 100%にいたっても達していない。

## 6.4 考察

### 6.4.1 FeAl 皮膜と内層の変形挙動

一般的にコーティングを施した場合に損傷として懸念されるのは、Fig. 6-8 (a) に示すように表面層のクラックからはく離することである。これは変形にともない FeAl 皮膜の

クラックが開口するとき、クラックが進展しない場合には強いせん断応力が皮膜／内層界面に生じるためである。また、表面層と母材の接合強度が高い場合には、クラックの進展が懸念される。しかし、今回の結果は Fig. 6-8 (b) に示すように、初期のクラックは内層で緩和され、内層／母材界面ではその進行が止まるというものであった。これは高温では材料の延性が高いことが要因の一つであると考えられるが、加えて FeAl 皮膜と内層の接合強度が極めて高いということが重要な因子であると言える。また、内層の損傷が母材中に進展しないことから、内層に比べ母材強度は高いものと推察される。

ところで、表面損傷部において内層／母材界面が上昇していたが、このような減少はどのようにして生じたのだろうか。これは、Fig. 6-9 (a)～(c) に示すようなモデルを使って説明することができる。まず (a) のように表面損傷に挟まれる領域に加わる応力状態を考える。表面損傷に挟まれる領域では引張方向に対して拘束が無いいため、表面損傷よりも深い領域で加わる引張応力  $\sigma$  は、表面損傷より浅い領域で小さくなる。このように引張応力が勾配を持つ場合には、その領域に対して曲げモーメント  $M$  が作用することになる。次に、(a) 図中に破線で囲んだ、損傷部で内層が変形する領域について (b) で示すようなモデルを考える。深さ方向に3つの領域に分割される単純なモデルに置き換えて考えれば、変形前後の体積が一定であると仮定すると、引張方向に伸び変形した分、引張と垂直な方向に圧縮変形が生じなくてはならない。また、変形前後の中心線をそろえて考えれば、伸び変形量の大きい側ほど大きく圧縮変形をとまうことになる。FeAl 皮膜／内層界面および内層／母材界面の接合強度が高く、はく離を生じないため (a) の曲げモーメントおよび (b) の圧縮変形が重なることで (c) に示すような、内層／母材界面の上昇に至ったと考えられる。なお、Fig. 6-4 の 700°C で変形した場合には、損傷部において FeAl 皮膜の端が上昇している箇所がいくつか観察されるが、これは FeAl 皮膜に加わる曲げモーメントが大きく作用したためであると考えられる。これに対し Fig. 6-5 に示す 800°C で変形した場合を見ると、逆に損傷部において FeAl 皮膜の表面は下降し、厚さを減少させている。これは、高温で FeAl 皮膜が軟化したために FeAl 皮膜が多くの変形を受けたためであると考えられる。

FeAl 皮膜の初期クラックは他の報告<sup>1,2)</sup>でも確認されている。その報告によれば、アル

ミナイジング処理の熱処理後の冷却過程で、母材との熱膨張率の差によりクラックが発生すると述べられている。本研究では 1100°Cで熱処理を行っているが、約 600°C以上では FeAl の延性は高くなることが知られている<sup>3-6)</sup>。そのため、冷却過程における比較的温度の低い、FeAl が脆性的になる温度域でクラックが生じたものと考えられる。700°Cで試験した試験片表面の表面クラックよりも 800°Cで試験したクラックはその数が少なかった。試験前の初期クラックの数は大きな差がないものと考えられるため、800°Cでは試験前後でクラックの数が減少した可能性がある。このことを確かめるために、Fig. 6-1 (a), (b) に示した破断試験片の表面画像について、変形量が中程度であった図中 B で示される領域についてさらに高倍率での SEM 観察を実施した。この観察結果が Fig. 6-10 (a), (b) である。いずれの画像においても FeAl 皮膜表面は粒状の起伏のあるラフな面となっている。700°Cで変形した場合には、脆性的に割れた FeAl 皮膜の破面が観察でき、損傷の底部に大きく変形する内層と思われる領域が確認できる。これに対して 800°Cで変形した場合には、クラックであったと推察される穴が確認できるが、脆性的な破面が観察されず、破線で囲まれるような表面の粒状模様が引き延ばされたような領域が多数観察される。Fig. 6-5 に示した断面組織を再度確認すると、FeAl 皮膜の損傷部において最表面が連結している箇所が多数存在することがわかる。このようものは Fig. 6-4 に示した 700°Cの断面組織ではほとんど観察されない。この損傷の表面を塞いでいる部分について、その断面から EDX による組成分析を実施した結果、FeAl であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物ではないことがわかった。以上のことから、800°Cで変形した場合には、クラックの表面近傍において FeAl 皮膜が融合、連結したことによって、表面から観察できるクラックの数が減少したものと推察される。また、クラックが熱膨張率の差によって生じた場合、再度加熱すればクラックは閉じることになるため、融合、連結することが可能である。なお、第1章 Fig. 1-6 に示した状態図からわかるように Al 濃度が高いほどその融点が低くなる傾向がある。そのため、Al 濃度が比較的高い表面近傍のみ融合しやすく、やや深い領域では融合し難いため、Fig. 6-5 に観察されるような、損傷部の表面部分の連結が生じたものと考えられる。

以上に述べた損傷は表面近傍に留まっており、母材内部に進展しないため、第5章で明らかになったように FeAl 皮膜の有無が強度低下につながらなかったこと、すなわち初期

クラックは母材強度低下に影響しなかったことがわかる。

#### 6.4.2 表面損傷と耐酸化性の関係

本研究で調査したアルミナイジング処理材の耐水蒸気酸化特性は、第3章で明らかにしたように FeAl 皮膜の有無よりも表面の Al 濃度が支配因子であり、その耐酸化性を維持できる臨界 Al 濃度は約 11at%であった。また Al の内方拡散により表面の Al 濃度が低下することで FeAl 皮膜が消失するまでの時間はおよそ 8 年以上と見積もられ、その後表面 Al 濃度が臨界濃度まで低下するにはさらに長時間を要すると予想される。しかし表面損傷が進展した場合、これが臨界 Al 濃度の領域まで達した時点で耐酸化性を失うことにつながる。Fig. 6-7 (a), (b) に損傷深さとひずみの関係を示したが、これに対して臨界 Al 濃度の領域はどのような関係にあるだろうか。第3章 Fig. 3-7 に示した表面からの深さと酸化スケールの関係からを見れば、耐酸化性を失い急激に酸化スケールが厚くなる深さは 110 $\mu\text{m}$  程度である。最表面から内層/母材界面までの深さに対し、その深さは約 60%の位置に相当している。この 60%の位置を、耐酸化性を維持する臨界深さとし、これをグラフに加えたものが Fig. 6-11 (a), (b) である。欠陥深さがこの臨界深さに達するひずみは 700 $^{\circ}\text{C}$ では約 17%、800 $^{\circ}\text{C}$ では約 90%であることがわかる。なお、臨界深さを 60%としたが、実際は特に 700 $^{\circ}\text{C}$ の場合に FeAl 皮膜よりも内層の方が多く変形しているため、臨界深さは 60%よりも大きくなると考えられる。しかし、60%とすれば安全側に、すなわち臨界濃度に達しない点を見積もることになるため、基準として扱うには適していると言える。また、800 $^{\circ}\text{C}$ の試験というのは、700 $^{\circ}\text{C}$ に対する加速試験という位置づけであった。そこで 800 $^{\circ}\text{C}$ の結果をラーソン・ミラーパラメータから 700 $^{\circ}\text{C}$ の時間に換算すれば、約 62,000h に相当する。これは、変形速度が遅い場合には、表面損傷は浅くなるということを示唆している。

火力発電の場合、起動、停止に伴う熱疲労が加わることになる。このような場合に、FeAl 皮膜の初期クラックおよびこれが引き起こしていた内層の損傷はどのような挙動をしめすだろうか。本研究では、アルミナイジング処理の耐酸化性およびクリープ強度への影響について、それぞれの基礎的な指針を調査しているため、複合的な状況に対する性能は調査していない。他のアルミナイジングに関する研究<sup>1,2)</sup>では、9Cr 系耐熱鋼に対しアルミナイ

ジング処理により Fe-Al 合金皮膜を形成させ、酸化試験を一定温度および熱サイクル下で調査した報告がある。この報告でも同様に初期クラックが存在し、一定温度下では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の酸化被膜が表面およびクラックをもふさぐことで耐酸化性を維持したが、これに対し熱サイクル下ではやがてクラック先端に酸化が進行した。この例では、合金皮膜下部に Cr 欠乏層が形成していたため、クラックが  $\text{Al}_2\text{O}_3$  でふさがれない場合、クラック先端部から酸化が進行しやすい状態になっていた。なお、合金皮膜下部には Al が拡散しているが、合金中の N と反応し多数の AlN を形成することで、この領域の Al 濃度も低下していた可能性が高い。これに対し本研究の場合では、Al の濃化した内層が露出しても耐酸化性はすぐに失われることはなく、一定の深さまで耐酸化性を維持できる。そのためクラックが  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で塞がれなかった場合でも、簡単に耐酸化性を失うことはないと予想される。

## 6.5 小括

クリープ試験前後のアルミナイジング処理材表面および断面組織解析を実施し、FeAl 皮膜およびその下部の変形挙動を調査した結果以下のことが明らかとなった。

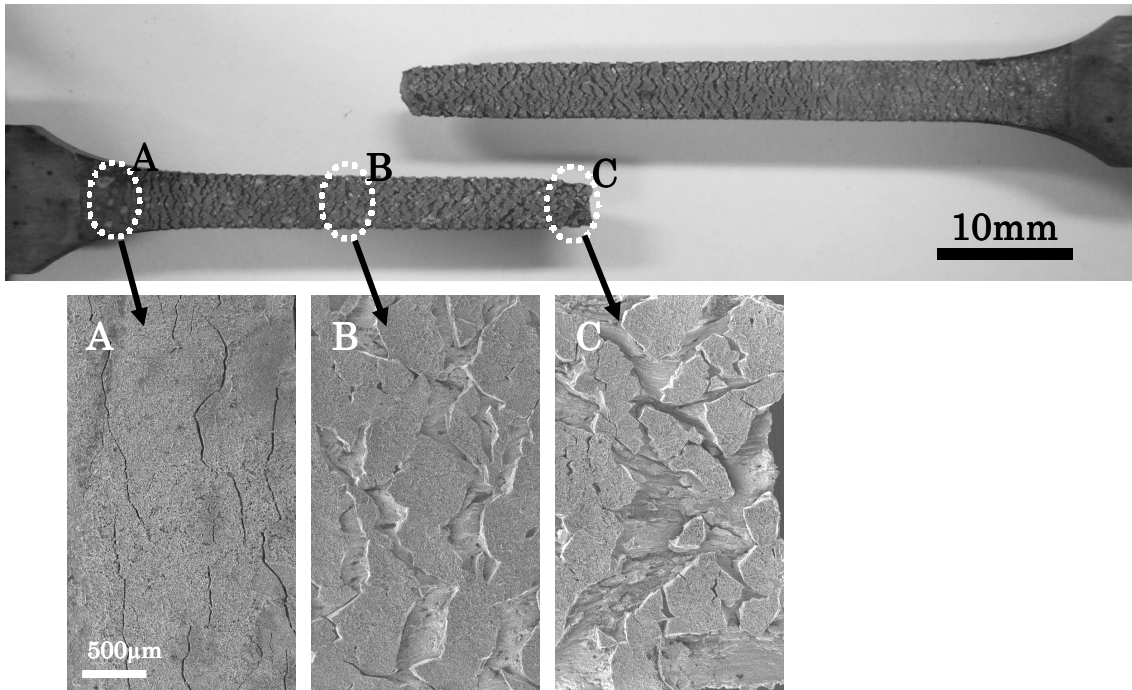
- (1) FeAl 皮膜には多数の初期クラックが存在し、試験後にクラックの開口幅はひずみに応じて拡大しているが、皮膜のはく離はほとんど観察されなかった。
- (2) FeAl 皮膜／内層界面の結合力が非常に高いため、表面損傷は FeAl 皮膜のクラックから内層の損傷へと進展するが、内層の延性が高いためここで緩和される。また内層の損傷は、内層／母材界面までは達するが母材内部までは進展しない。このように損傷が表面近傍のみで留まることにより FeAl 皮膜のクラックは母材の強度低下にはほとんど影響しない。
- (3)  $700^\circ\text{C}$  の水蒸気中で耐酸化性を維持できる臨界 Al 濃度約 11at% にいたる欠陥深さには、 $700^\circ\text{C}$  でクリープ試験した場合にはおよそ 17% のひずみで達するが、 $800^\circ\text{C}$  で試験した場合にはひずみが 90% に達した時となった。またこれは、変形速度が遅い場合に、損傷深さが浅くなることを示している。
- (4) FeAl 皮膜に比べ非常に延性の高い内層が一定の深さまで耐酸化性を維持できることから、熱サイクル下で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜がクラックをふさげず内層が露出するような

場合においても、簡単に酸化が進行することはないものと予想される。

- (5) 実用化に当たっては、実環境における水蒸気酸化および応力に対する長時間の挙動を調査することが望まれる。



(a) 700°C – 200MPa – 21h



(b) 800°C – 80MPa – 303h

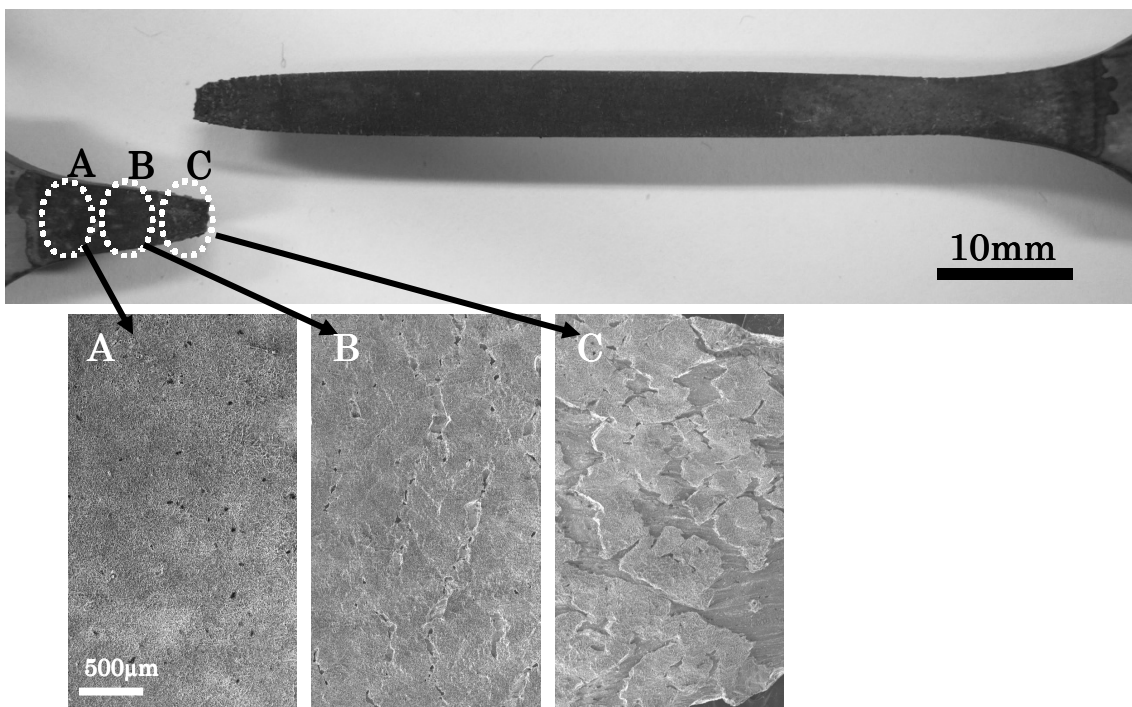


Fig. 6-1 Surface observation of aluminized specimens after creep rupture tests.

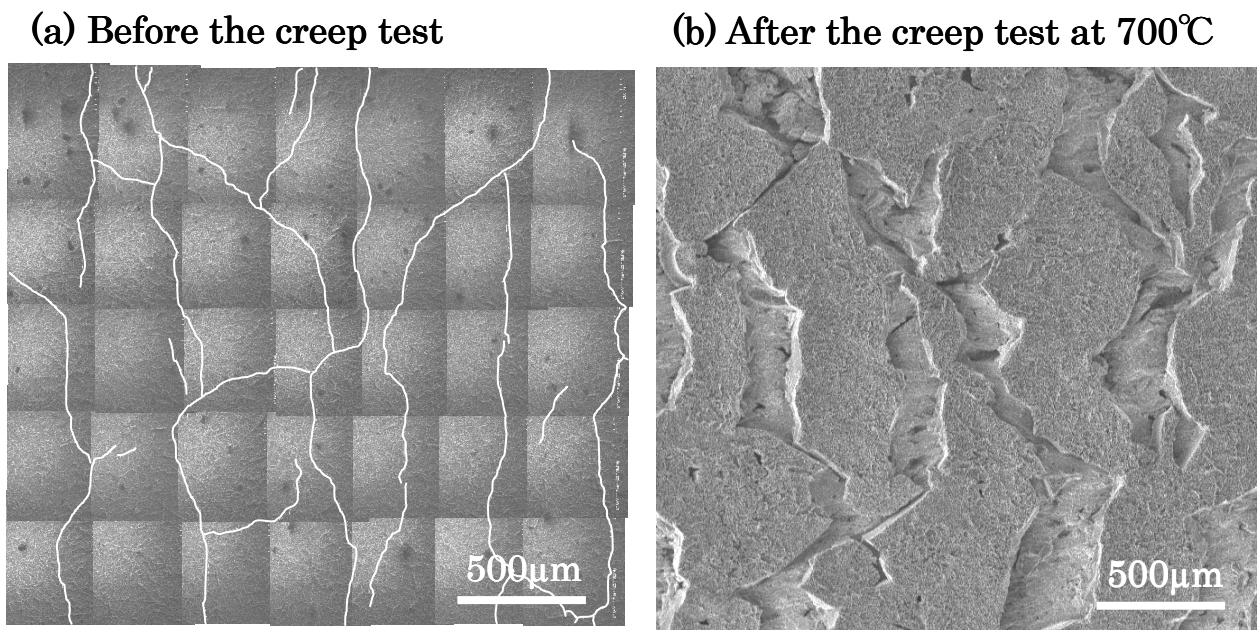
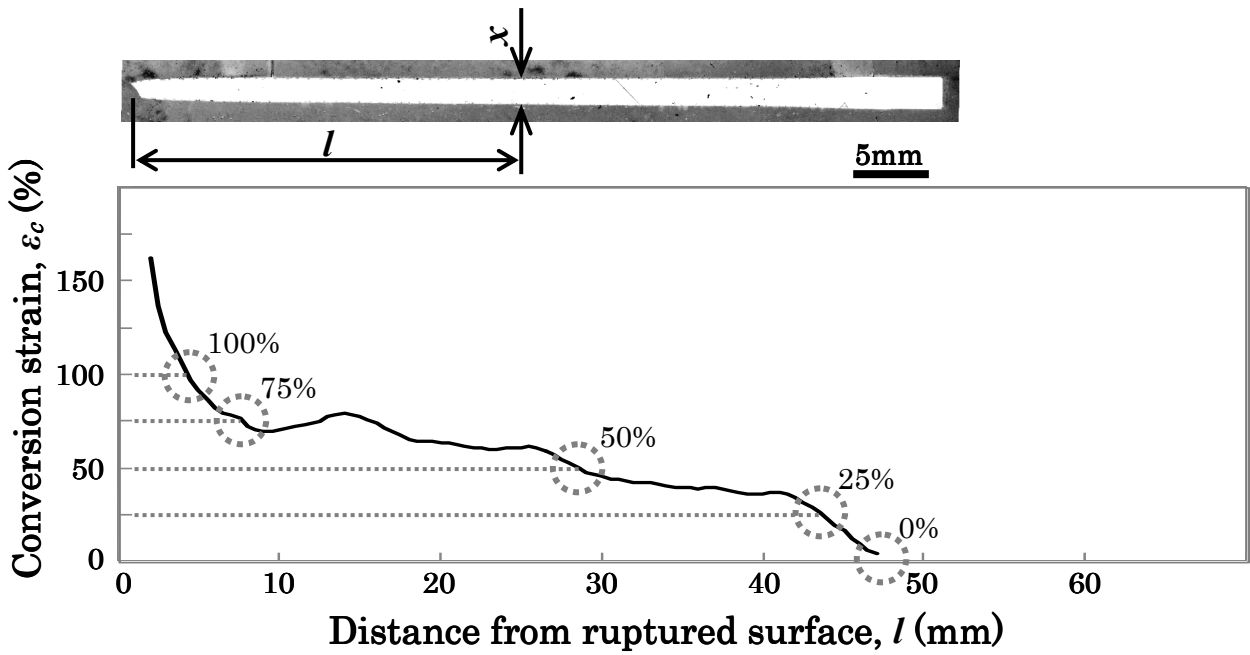


Fig. 6-2 Comparison of surface defects of aluminized specimens between before and after the creep rupture test at 700°C under 200MPa.

(a) 700°C–200MPa–21h



(b) 800°C–80MPa–303h

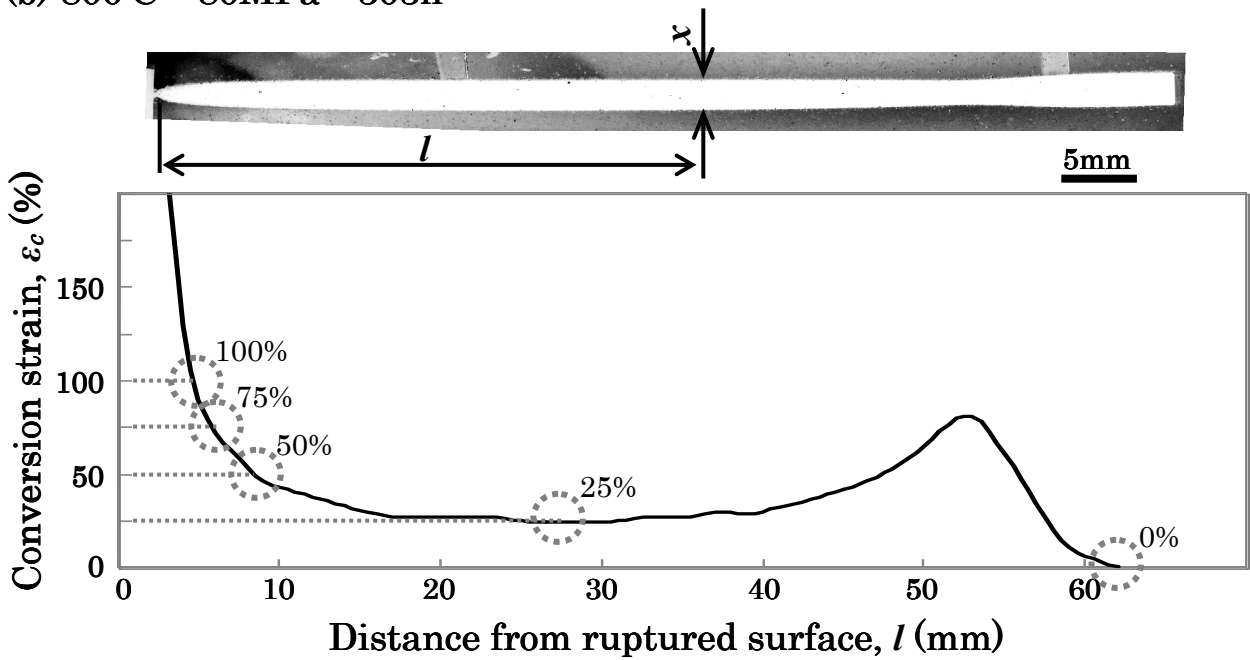


Fig. 6-3 Distributions of local strain of aluminized specimens after creep rupture tests.

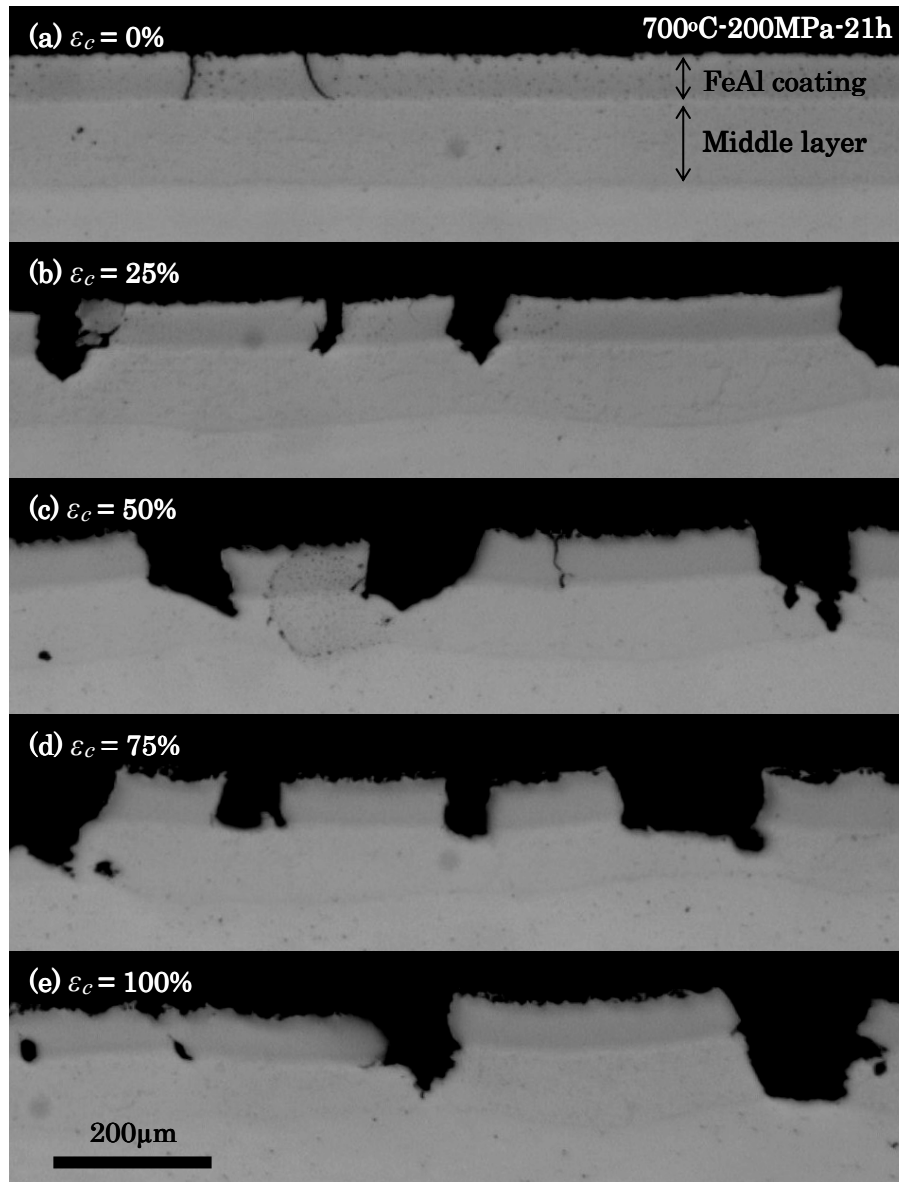


Fig. 6-4 Cross-sectional images of the aluminized specimen after the creep rupture test at 700°C under 200MPa.

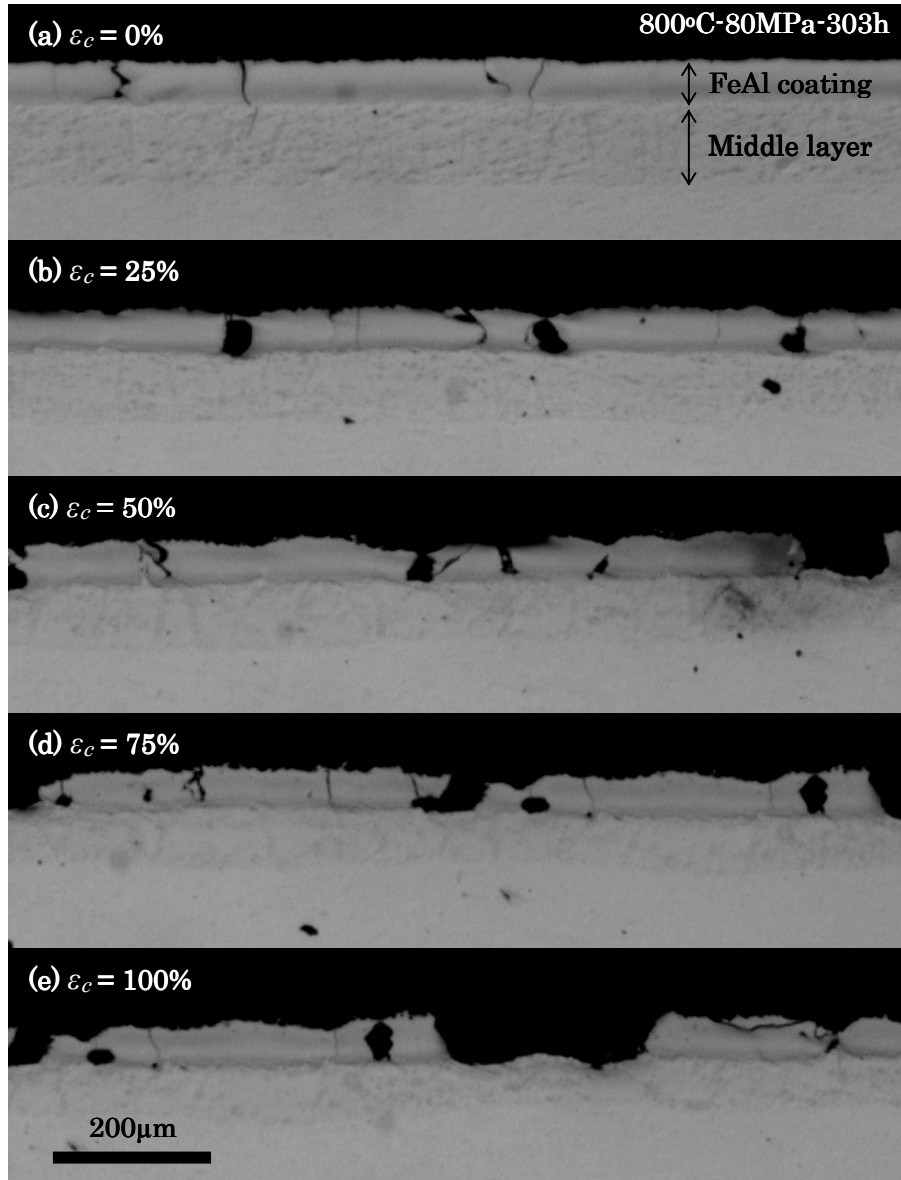


Fig. 6-5 Cross-sectional images of the aluminized specimen after the creep rupture test at 800°C under 80MPa.

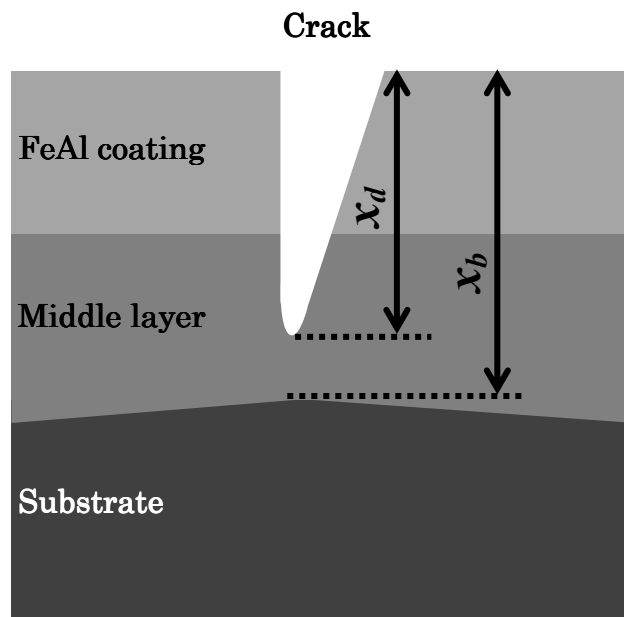
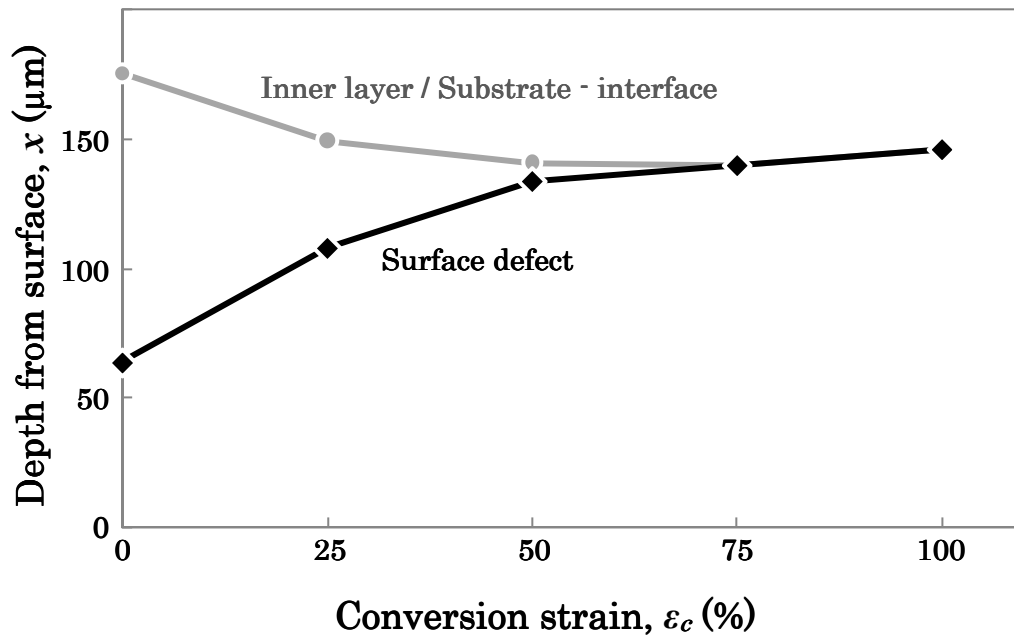


Fig. 6-6 Schematic drawing of measuring depth of a surface defect and the substrate.

(a) 700°C – 200MPa – 21h



(b) 800°C – 80MPa – 303h

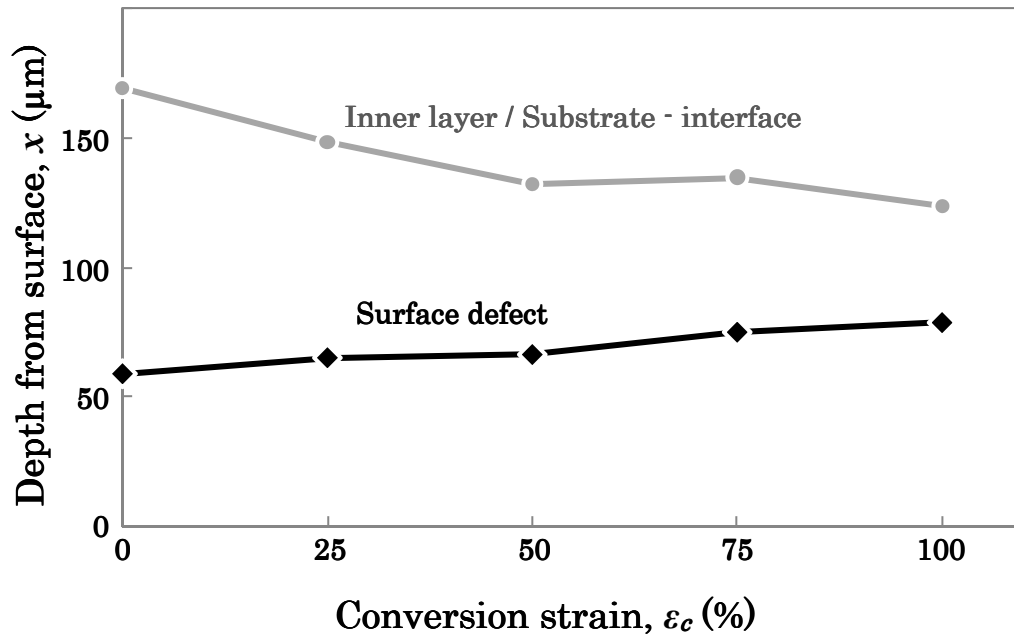


Fig. 6-7 Relationship between depth from surface and conversion strain for the surface defects and the substrate.

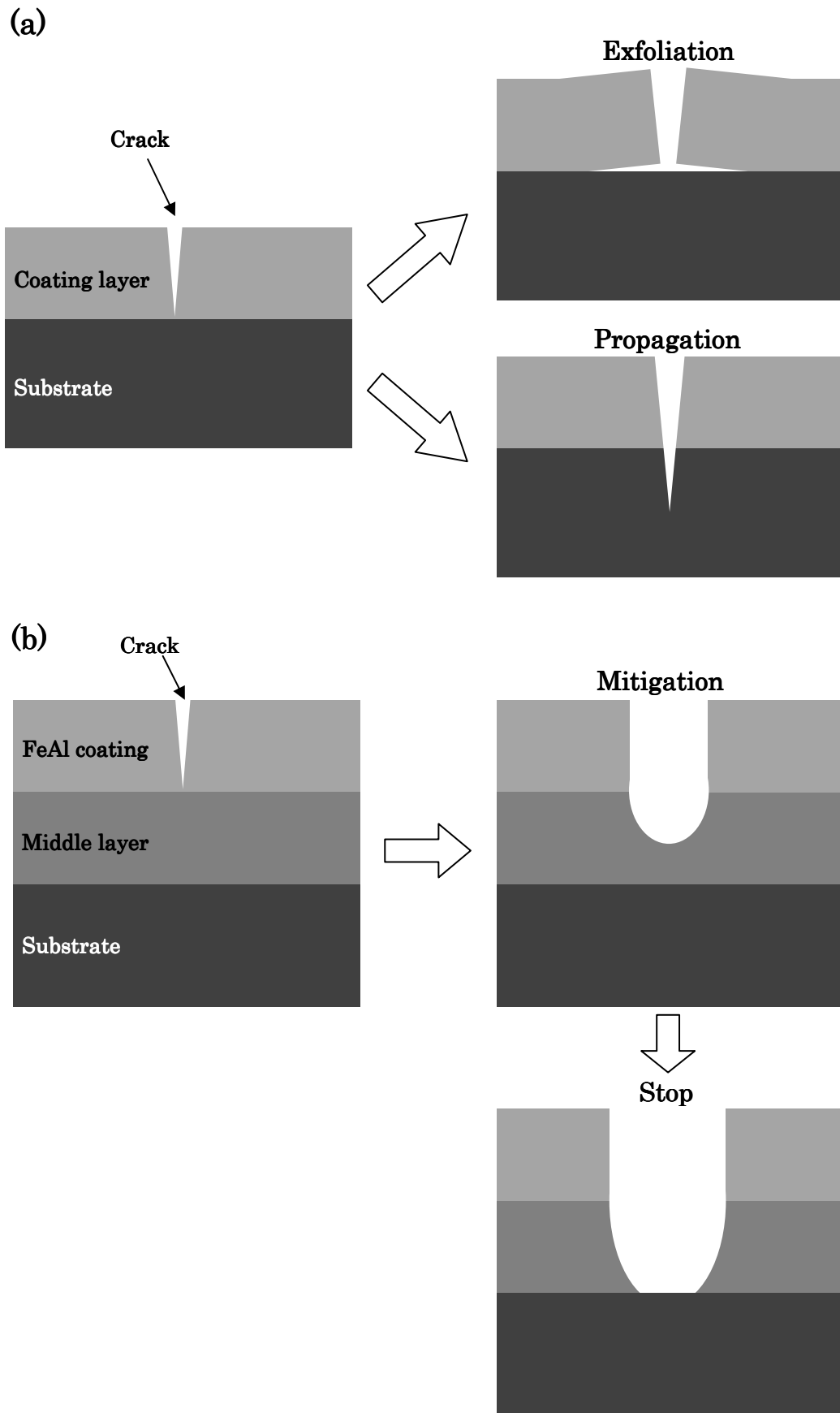
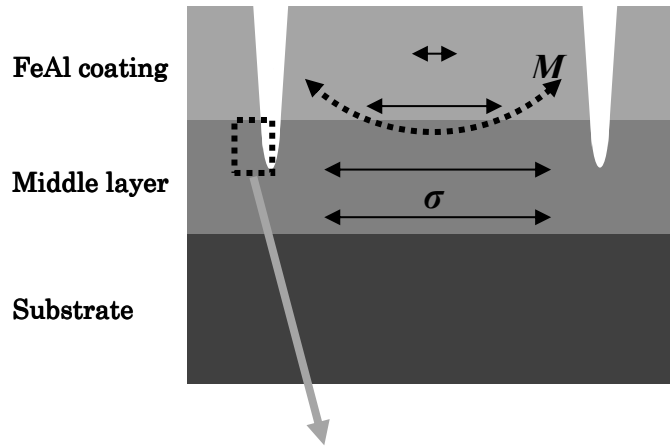


Fig. 6-8 Schematic models of change of the surface defect.



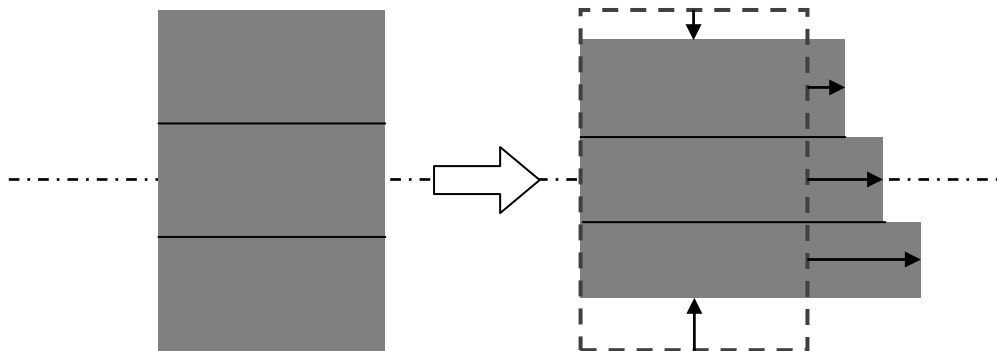
(a)



(b)

Before deformation

After deformation



(c)

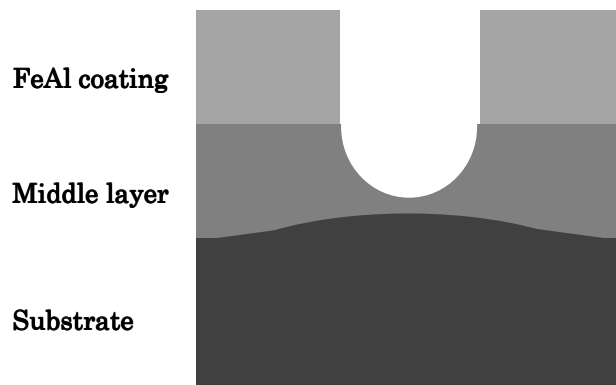


Fig. 6-9 Schematic models of deformation of middle layer and adjacent substrate.

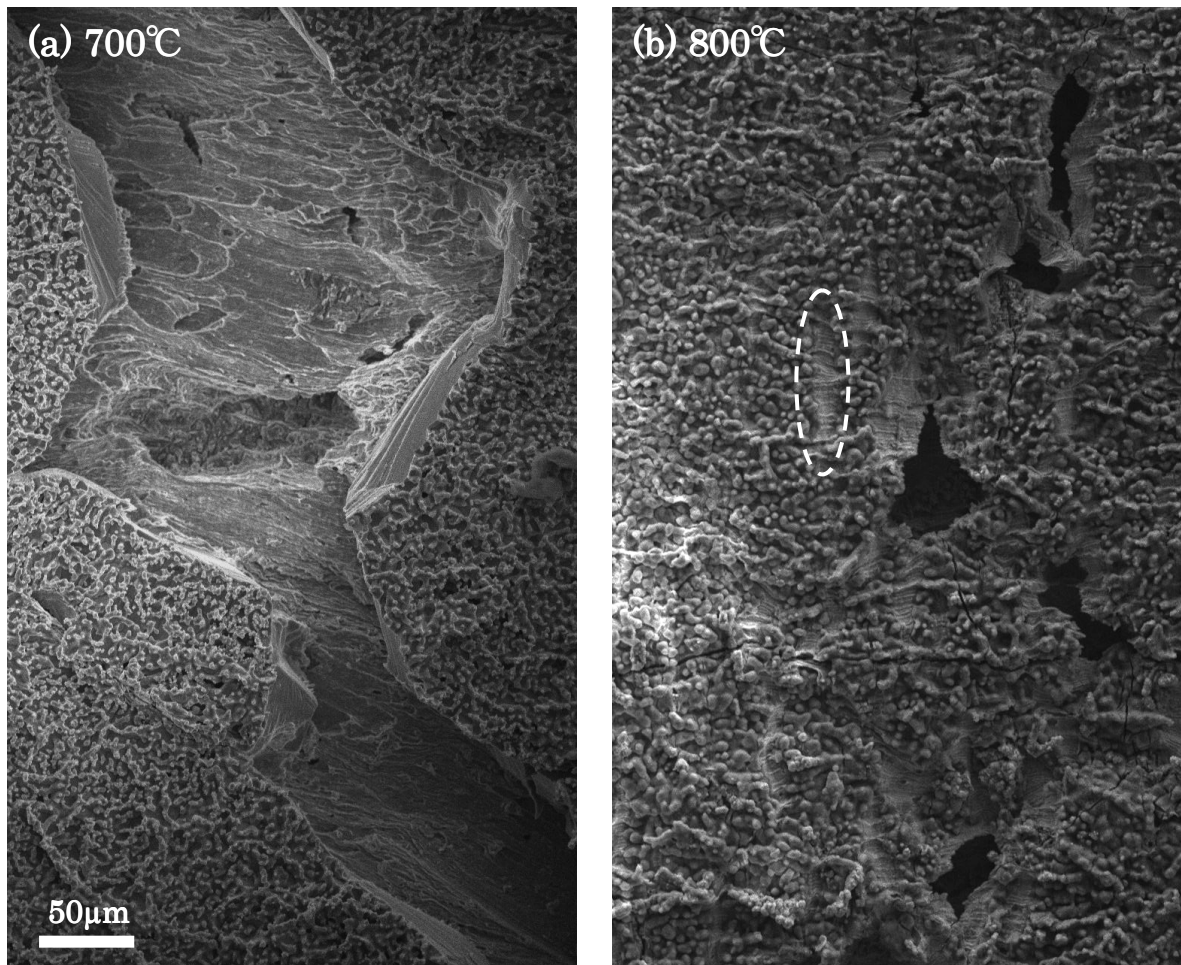
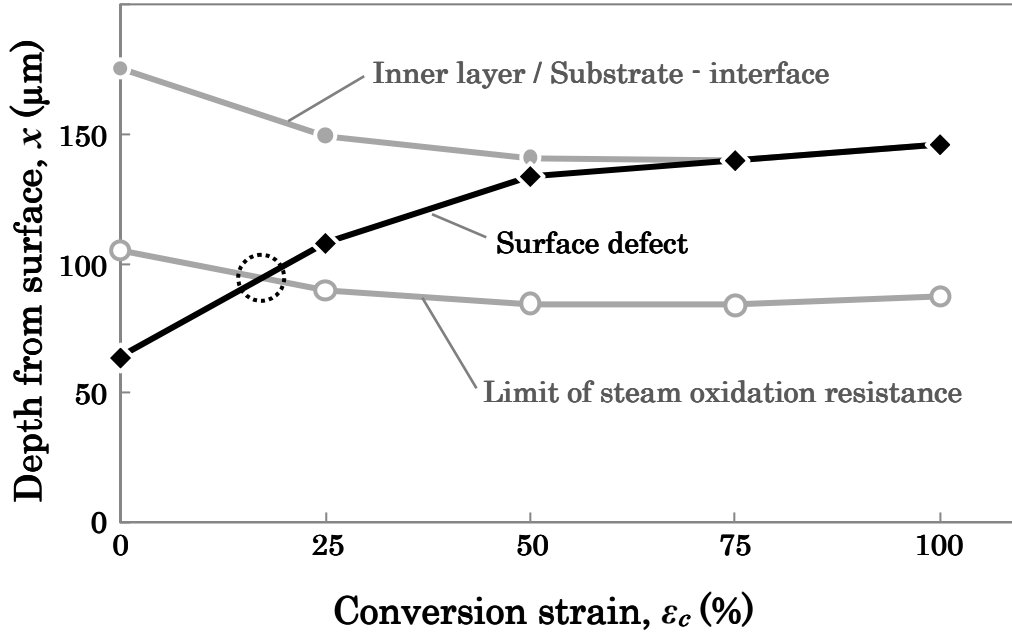


Fig. 6-10 SEM images of defects around cracks of FeAl coating surfaces after creep rupture tests.

(a) 700°C – 200MPa – 21h



(b) 800°C – 80MPa – 303h

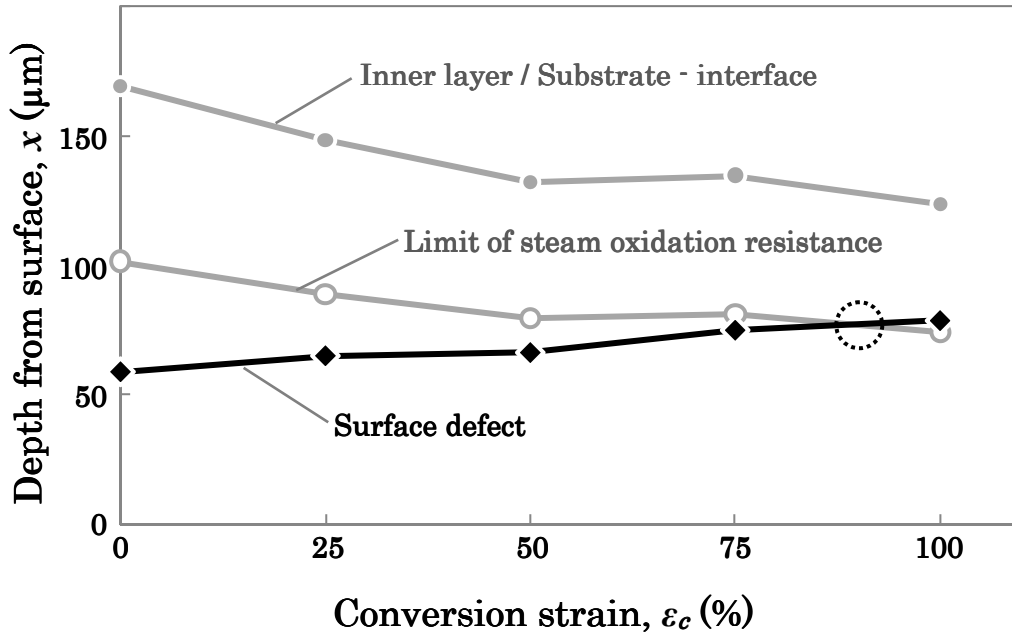


Fig. 6-11 Relationship between limits of steam oxidation resistance and depth of surface defects of aluminized specimens.

## 第6章の文献

- [1] A. Agüero, V. González and M. Gutiérrez: Proceedings of BALTICA VII 2007, (2007) a87-97
- [2] A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby and J. P. Banks : Surface & Coating Technology, 201 (2007) 6253-6260
- [3] J.H. Westbrook and R.L. Fleischer : INTERMETALLIC COMPOUNDS. Structural Applications of Intermetallic Compounds. (John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2000) pp. 206-211
- [4] M. Inoue, K. Suganuma and K. Nishida : Intermetallics, 8 (2000) 1035-1042
- [5] M. Emann, M. Palm and G. Sauthoff : Intermetallics, 12 (2004) 625-633
- [6] G. Sharma, R.V. Ramanujan, T.R.G. Kutty and N. Prabhu : Intermetallics, 13 (2005) 47-53