

Fe-Al 合金を利用した高機能ハイブリッドクラッド加工材の創製

東北大学金属材料研究所

助教授 正橋直哉

(平成 14 年度研究開発助成 AF-2002018)

キーワード: 複合鋼板、クラッド加工、変形抵抗

1. 研究の目的と背景

Fe-Al 合金は、Al の高い固溶硬化により著しい強度を示し、添加量増加による規則構造の出現により更なる強化をもたらす。この高い強度は高温でも保持され、また高濃度の Al が高温下では Al_2O_3 を形成することから¹⁾、高温耐熱材料として期待されている²⁾。またこの合金系は、合金元素の添加を施すことなく高い強度を有するだけでなく、構成元素が Fe と Al という資源的にも潤沢で安価であることから、資源保全のエネルギー材料として魅力的である。しかし、規則構造に由来する低靱性・低延性は加工度の低下を引き起こし、実用化にはいたっていない。

著者らは、この合金の優れた強度と耐食性に着目し、実用鋼板の表層に接合させることで高い機能を有する複合鋼板を考案³⁾、その作製方法としてクラッド圧延による一体成型加工を提案した。しかし予備実験から健全な一体成型加工を施すには、異種材料間の変形抵抗比の調整が必要であることが明らかとなり⁴⁾、加工を施す前に、圧延速度に相当する高い歪み速度下での熱間加工シミュレーターにて圧縮応力の温度依存性を把握することとした。本研究の目的は、熱間加工シミュレーターの実験結果を参考にクラッド加工条件を決め、クラッド加工により複合鋼板創製を作製すると共に、その変形特性・耐食特性を明らかにすることである。あわせて実用化の上で必須のコイル巻き取り化を検討するために、薄板複合鋼板の作製を試みる。

2. 実験方法

供試材組成は、Fe-Al 合金は Fe-14,20 at.% Al (以後 14Al, 20Al と略記)、鋼板は Fe-5.4 at.% Cr-0.3 at.% Mo (CrMo と略記) とし、水冷銅ハースを使用した Ar アーク法にて作製した。溶製インゴットをクラッド圧延用に Fe-Al 合金は 1273K において約 2mm に、CrMo は室温にて約 5mm 厚さの圧延加工を施す。同様に加工シミュレーター実験用に、両材料ともに前述と同様の温度にて約 9.6mm 厚さまで圧延加工を施す。表 1 に圧延後の化学分析値を示す。

表 1 化学分析値 (Fe, Al, Cr, Mo は at.%, 他は wt.%)

試料	Fe	Al	Cr	Mo	O	N	C
CrMo	94.3	-----	5.4	0.29	0.0341	0.0002	0.00003
14Al	86.4	13.6	-----	-----	0.0380	0.0011	0.00065
20Al	80.4	19.6	-----	-----	<0.003	0.0015	0.00135

2.1 熱間加工シミュレーター実験

圧延材から 6.5 mm x 9.5mm の円柱試験片を作製し、熱間加工シミュレーター (富士電波工機) にて、初期歪み速度 $1.0s^{-1}$ で、873K ~ 1273K の温度範囲にて約 30% の圧縮変形を施す。変形時の真応力 真歪み線図を作製し、各温度・各真歪みにおける Fe-Al 合金と CrMo との真応力比を算出する。

2.2 クラッド圧延加工

5mm 厚の CrMo 鋼板を 2mm 厚の Fe-Al 合金で挟み、1273K で 21.6ks の予備接合を真空下で施す。接合材は圧延方向前面をワニ口割れ防止の目的から溶接を施す。加工シミュレーター実験にて求めた加工条件にて、加工率約 70% のクラッド圧延を施す。圧延材は断面組織観察、および Texture 測定に供する。

2.3 供与特性

クラッド圧延材から $37 \times 4.5 \times 2.8 \text{ mm}^3$ の試験片を圧延方向が長手方向になるように切り出し、研磨調整後、三点曲げ試験を行い、曲げ変形から二次加工性を評価した。また、 $20 \times 10 \times 0.15 \text{ mm}^3$ の試験片を切り出し、0.01N H_2SO_4 水溶液中にて、333K で 10.8ks の腐食試験を行った。試験は 1.8ks ごとに腐食損量を測定することで硫酸溶液中の腐食特性を評価した。さらに、 $20 \times 10 \times 0.15 \text{ mm}^3$ の試験片を切り出し、1273K で Ar-20% O_2 雰囲気にて 86.4 ks まで酸化増量の連続測定を行い、耐酸化特性を評価した。

3. 実験成果

3.1 熱間加工シミュレーター実験

図 1、図 2、図 3 に 14Al、20Al、CrMo の真応力-真歪み線

図と、各温度変形後の組織写真を示す。図右端の矢印は変形時の圧縮方向を示す。

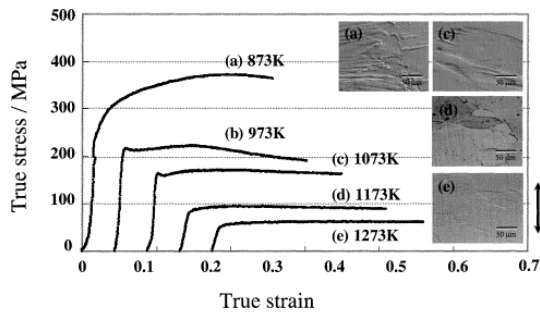


図1 14Alの真応力-真歪み線図と変形後の組織写真

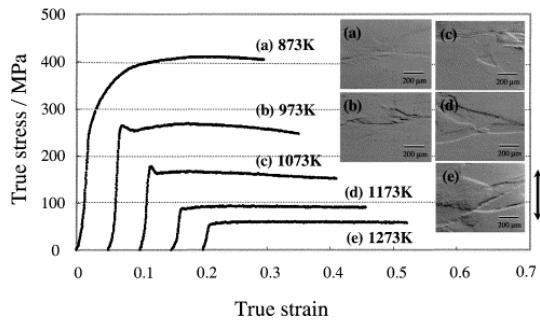


図2 20Alの真応力-真歪み線図と変形後の組織写真

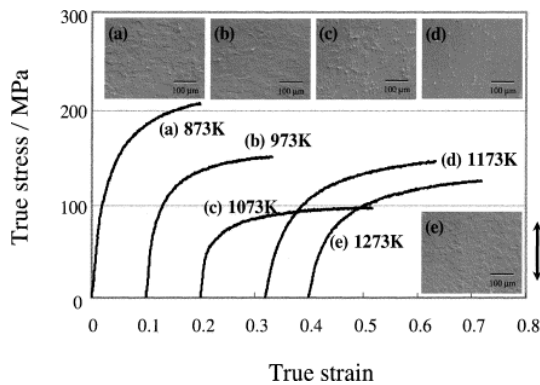


図3 CrMoの真応力-真歪み線図と変形後の組織写真

真応力-真歪み線図では、初期の加工硬化の後に加工硬化と動的回復がバランスした定常応力で変形が進行し典型的な動的回復型の塑性変形を示している。14Al、20Al共に温度の増加と共に真応力は増加し、20Alの方が14Alよりも高く、組織は両合金共に粒界近傍で変形が顕著に観察できる。一方、CrMoは1073Kまでは温度増加と共に真応力は低下するが、1173Kでは逆に増加する。変形後の組織は873Kと973Kでは圧縮軸と垂直方向に延伸した変形粒が観察でき、再結晶粒が変形したことを示唆する。1073Kと1173Kでは明瞭な組織が観察できず、動的再結晶がおこる前の状況に相当すると考えられる。1273Kでは粒径約18 μ mの微細粒が観

察でき、動的再結晶が起こったことがわかる。真歪み0.25でのFe-Al合金とCrMoの真応力比の温度依存性を図4に示すが、14Al/CrMoおよび20Al/CrMo共に、応力比は0.2よりも低く、Gomez等の提唱する、一体成型加工条件⁵⁾を満足する。

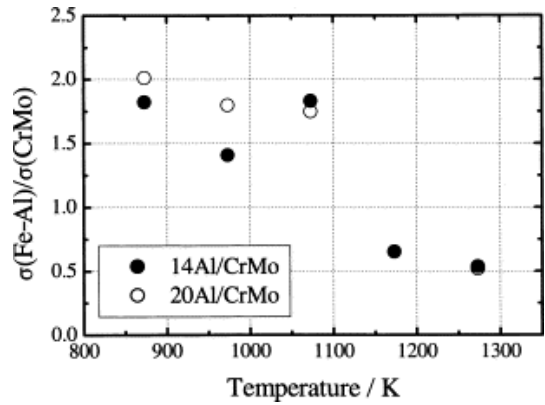


図4 Fe-Al合金とCrMoの真応力比の温度依存性

ここで以上の検討は、圧縮単軸歪みに相当する単軸応力下での実験をベースにしており、実用の圧延でおこっている圧縮平面歪みに相当する実験によるものではないことに注意しなければならない。大内等によれば、圧縮平面歪みと圧縮単軸歪の各条件下での平均の変形抵抗は前者が後者よりも1.5~3倍高いことが、Ti-6Al-4Vの実験から明らかになっている⁶⁾。圧縮平面歪み条件下での変形応力を算出する必要があり、今後の課題である。

3.2 クラッド圧延加工

予備接合を施した14Al/CrMo/14Alと20Al/CrMo/20Alの各種層材に対し、図4で求めた真応力比が約2.0の873Kと、約0.5の1273Kの二条件にてクラッド圧延を

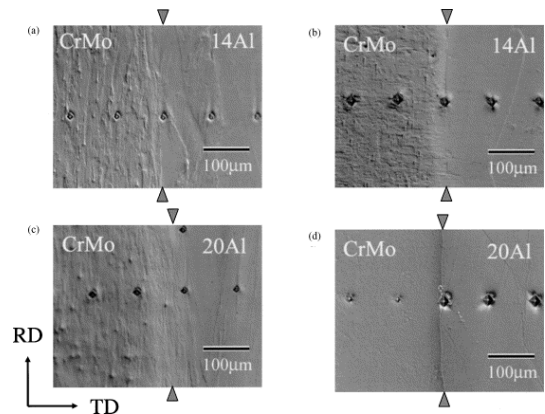


図5 873K(a,c)、1473K(b,d)で作製した14Al/CrMo/14Al(a,b)および20Al/CrMo/20Al(c,d)複合鋼板の断面組織

行った。その結果、どの圧延材も板ぞりや割れが見られず、クラッド圧延に成功したことがわかる。図5にこれら4種

類の複合鋼板の接合界面での断面組織写真を、また表2にこの組織観察から求めた各層の加工率を示す。

Fe-Al合金の組成によらず、873Kで圧延した複合鋼板の界面はうねっているのに対し、1273Kで作製した複合鋼板の界面はほぼ表面と平衡であることがわかる。また表2から14Al/CrMo/14Alは各層はほぼ均一な加工率であるのに対し、20Al/CrMo/20Alでは、不均一であることがわかる。

表2 組織観察から求めた複合鋼板の各層の加工率

複合鋼板	温度	全体	Fe-Al(1)	CrMo	Fe-Al(2)
14Al/CrMo/14Al	873	76.4	78.2	74.3	80.3
	1273	76.7	77.0	75.6	79.5
20Al/CrMo/20Al	873	79.1	84.1	74.9	85.4
	1273	73.1	66.5	78.8	65.5

1273Kにて作製した複合鋼板をさらに冷間にて約120μm厚まで加工を施し、約670mm長さの薄板複合鋼板の作製に成功した。この薄板材は図6(a)のように巻き取ることができ、量産に必要な巻き取り化が可能であることがわかる。この薄板成型加工には、圧延加工時に圧延方向への張力発生による板縁での割れ(耳割れ)防止に用いるスリッターを使用していないことから、極めて優れた成型加工性を有すると考えられる。この薄板材の断面組織から、接合界面は直線的で優れた接合が施されていることがわかる(図6(b))。別途行った大型インゴットにて同様の実験を行った結果、300μm厚で4200mm長さの長尺薄板の複合鋼板の成型加工にも成功した。

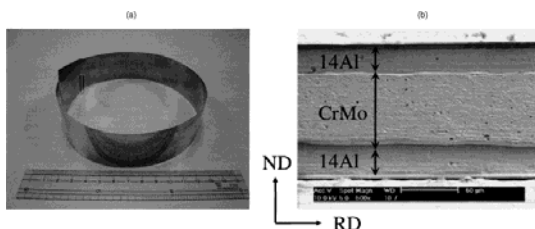


図6 14Al/CrMo/14Al(120mm厚)の薄板複合鋼板の外観写真(a)とその断面光顕組織(b)

図7は1273Kでクラッド圧延にて作製した14Al/CrMo/14Alと20Al/CrMo/20Al複合鋼板の各加工率での{400}集合組織を示す。{001}<110>集合組織が加工率の増加と共に強くなっていることがわかる。この集合組織はbccの圧延集合組織の一つで、14Al/CrMo/14Alの方が20Al/CrMo/20Alよりもその集積度は強い。これは20Alが一部DO₃規則相に起因する{557}<110>集合組織の影響を受けるため⁷⁾、DO₃規則相を全く含まない14Alではbcc圧延集合組織のみ現れたためと考察する。

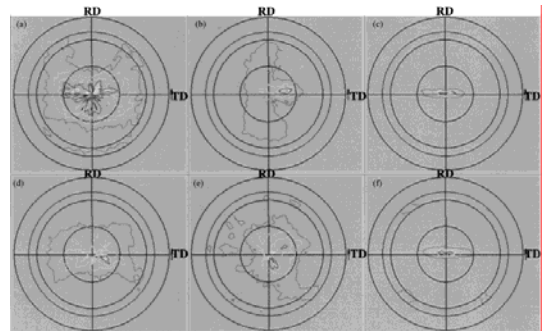


図7 14Al/CrMo/14Al (a-c)と20Al/CrMo/20Al (d-f)の{400}正極点図;熱間圧延材75%加工率(a,d)、クラッド圧延材96%加工率(b,e)、薄板加工材99.8%加工率(c,f)

3.3 供与特性

14Al/CrMo/14Alと20Al/CrMo/20Al複合鋼板の三点曲げ試験により求めた、曲げ歪みと強度の結果を図8(a)(b)にそれぞれ示す。また試験後の試料側面写真を図9に示す。1273Kにて作製した14Al/CrMo/14Alは、試験機限界まで曲げても破壊せずに図中では上矢印で表示した。それに対して20Al/CrMo/20Alは試料下部の応力集中部からクラックが発生し、20Al層とCrMo層の界面まで伝播しているが、クラックは界面に沿ってわずかに伝播するもののCrMo層側へは進展していない。このことは界

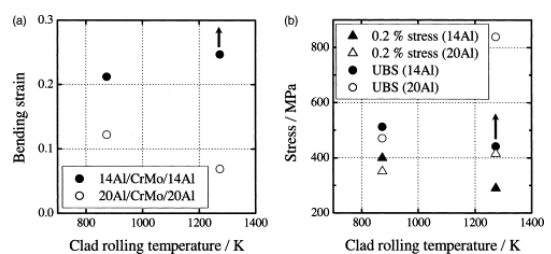


図8 三点曲げ試験から求めた曲げ歪み(a)と曲げ強度(b)

面が強固であることを示唆する。曲げ延性は圧延温度によらず14Al/CrMo/14Alが20Al/CrMo/20Alよりも優れているが、曲げ強度は1273Kでクラッド圧延を施した20Al/CrMo/20Alが高い値を示す。これらは複合鋼板の曲げ特性が表層のFe-Alの機械的性質に依存していることを示す。すなわち延性あるいは強度を優先させるには、表層Fe-Al合金のAl濃度をそれぞれ、低濃度あるいは高濃度にするのが有利である。またクラッド圧延温度は複雑で、低濃度の場合には曲げ延性の高い高温が、高濃度の場合には曲げ強度の高い高温が有利であるが、この原因についてはまだ不明な点が多い。異種材料の積層

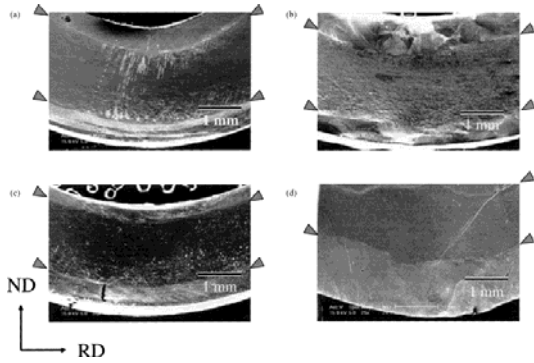


図9 三点曲げ試験片の試験後の側面写真;クラッド圧延温度は873 K(a,c), 1273 K(b,d)。14Al/CrMo/14Al(a,b)および20Al/CrMo/20Al 材(c, d)。

による複合体の塑性挙動を解明する上で、FEM による解析などを用い、破壊機構を明らかにする予定である。

図10に複合鋼板の硫酸溶液中での腐食損量経時変化を示す。図から20Al/CrMo/20Alは耐食合金として実用のCrMo鋼には劣るものの、14Al/CrMo/14AlはほぼCrMoの耐食性に匹敵する特性を示すことがわかる。このことは硫酸溶液腐食に対してはFe-Al合金のAl濃度が低いほど有利であることを示し、耐酸化特性のAl濃度依存性とは逆の傾向にあることがわかる。この点については、別途行ったFe-Al二元合金の硫酸溶液腐食のAl濃度依存性実験からも明らかとなり⁸⁾、本実験結果の妥当性が明らかとなった。Al濃度が低いほど硫酸溶液に対する腐食が強い理由については、現在X線光電子分光(XPS)および分極曲線測定から解明中であるが、不働体膜の性質がAl濃度によって異なる

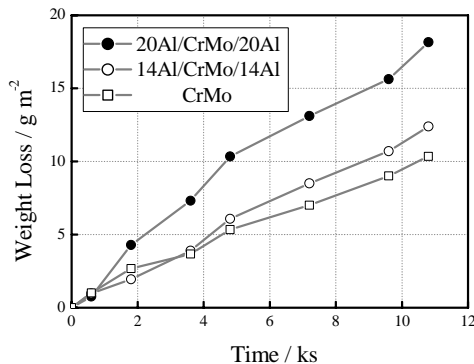


図10 0.01N H₂SO₄溶液中の腐食損量の経時変化

ことが推察される。

図11は1273KにおけるAr-20%O₂雰囲気での酸化増量の経時変化である。CrMoは耐熱鋼として実用に供されているが、その耐熱温度は本合金組成では873K程度で、実験温度の1273Kでは、複合鋼板よりも耐酸化特性が劣化していることがわかる。また20Al/CrMo/20Alの方が

14Al/CrMo/14Alよりも酸化特性は優れており、上述のFe-Al合金の酸化特性のAl濃度依存性に起因する。すなわち、耐酸化特性は表面に形成される-Al₂O₃に依存し、Fe-Al合金では13.5at.%Al以上のAlがあれば十分である⁹⁾。しかし、この濃度以上のAlを含有する合金では、Al濃度が高いほど-Al₂O₃膜が厚くなるために、耐酸化特性はさらに改善される。以上より、複合鋼板においても表層のAl濃度が高いほど耐酸化性は優れていることになる。

4. 結論

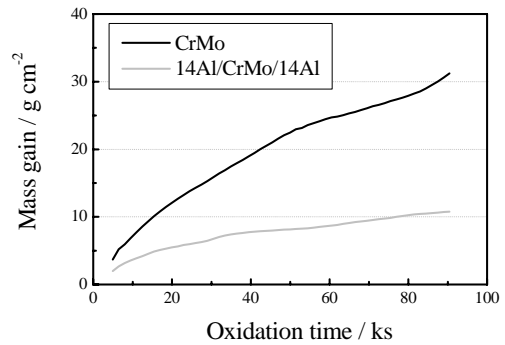


図11 1273K, Ar-20%O₂雰囲気中での酸化増量の経時変化

鋼板に耐食機能を付与する目的に、耐食性に優れたFe-Al合金との複合化をクラッド圧延加工により行った。一体成型加工条件は、熱間加工シミュレーターの実験結果を参考に、真応力比が約2と約0.5に相当する条件下で行った。以下に本研究の主要結果を記す。

- (1) 熱間加工シミュレーター実験から、Fe-Al合金は動的回復型、CrMoは動的再結晶型の塑性変形を示した。
- (2) どの加工条件においてもクラッド圧延による一体成型加工に成功し、複合鋼板が作製できた。
- (3) 複合鋼板はbccの圧延集合組織の{001}<110>集合組織を形成し、加工率の増加と集積が強くなった。また、この集合組織は14Al/CrMo/14Alの方が20Al/CrMo/20Alよりも集積度は強かった。
- (4) 曲げ試験の結果から1273Kで作製した14Al/CrMo/14Alは優れた変形性能を示すことが、また20Al/CrMo/20Alが高い曲げ強度を示すことが明らかとなった。
- (5) 硫酸溶液腐食に対しては、14Al/CrMo/14AlがCrMo鋼と同等の腐食特性を示した。また14Al/CrMo/14Alの方が20Al/CrMo/20Alよりも耐食性が優れていた。
- (6) 耐酸化性に対しては、複合鋼板化によりCrMoよりも耐酸化性は改善し、20Al/CrMo/20Alの方が14Al/CrMo/14Alよりも優れていた。

謝辞

熱間加工シミュレーター実験を許可・支援して頂きました、

東北大学大学院工学研究科の大内千秋教授、佐原亮二助手に感謝いたします。また作製試料の化学分析を行なって頂きました、東北大学金属材料研究所材料研究分析コアの皆様にも感謝いたします。最後に本研究を進めるにあたり、研究支援を頂戴いたしました、財団法人天田金属加工機械技術振興財団殿に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) N.S. Stoloff. *Int. Met. Rev.* **29** (1984), 136.
- 2) P. Tomaszewicz and G.R. Wallwork. *Rev. High Temp. Mater.* **4** (1978), 75.
- 3) N. Masahashi, N. Kondo and S. Hanada. *Ann. Chim. Sci. Mat.* **27** (2002), S231.
- 4) 近藤尚行、東北大学修士論文 (2001)
- 5) X. Gomez and J. Echeberria, *Mat. Sci. and Eng.* A348 (2003), 180.
- 6) S. Yamamoto and C. Ouchi. *Tetsu to Hagane (J. Iron and Steel Ins. Jpn.)* **72** (1986), 595
- 7) D. Raabe and J. Keichel. *Mater. Sci. Eng.* **A203** (1995), 208
- 8) G. Kimura, N. Masahashi, K. Komatsu, M. Oku, S. Watanabe and S. Hanada; *Corrosion Science* (2005) in press.
- 9) P. Tomaszewicz and G. R. Wallwork: *Oxid Metals* 19 (1983), 165.