



N. Masahashi

Fe-Al 合金を利用した機能ハイブリッドクラッド加工材の創製

正橋直哉*

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 二元系合金は、Al 量の増加に伴い BCC 構造を基調とした規則構造を形成すると同時に、Al は Fe に対し高い固溶硬化を示すことから、Fe の強化元素として位置づけられている。また Al の固溶量増加は合金の密度低下につながるから、軽量化に貢献する。更に Al の添加は耐食性を改善すると共に、温度を上げることで表層に Al₂O₃ を形成するため、高温耐食材料としての応用が期待されている¹⁾。しかし、この合金は<111>完全転位の分解により生ずる部分転位の特異配列により、局所的なひずみ集中がおこり、低靱性・低延性のために加工性に劣る²⁾。そのため板や棒などの形状に加工することができず、工業化には至っていない。

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の創製を考案し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。この方法の利点は難加工性の Fe-Al 合金を加工性が Fe-Al 合金よりも優れた鋼材と一体加工を施すことで、Fe-Al 合金の加工ひずみの集積を分散できることにある。しかし、異種材料間の変形抵抗の差が大きすぎると、加工性に優れた材料が優先的に変形して、一体成型加工ができなくなる。そのため異種材料の強度を調整することが重要で⁴⁾、圧延速度に相当する高歪み速度における変形挙動を把握する必要がある。そこで熱間加工シミュレーターを用いて圧縮応力の温度依存性を把握した。このような観点で選定した鋼材と Fe-Al 合金にクラッド圧延を施し、その一体成型性を評価すると共に、作製した複合鋼板の強度や加工性、そして耐食性などを調査しその利点を明らかにすることを旨とする。

2. 実験方法

供試材組成は、Fe-Al 合金は Fe-20 at.% Al (以後 20Al と略記) を選び、鋼材は低炭素鋼の Fe-0.14 at.% C-0.06 at.% Nb (FeCNb と略記)、高炭素鋼の Fe-1.8 at.% C-0.9 at.% Mn (FeCMn と略記)、合金鋼の Fe-5.4 at.% Cr-0.3 at.% Mo (CrMo と略記) の三種の実用合金を選択し、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 1000°C において約 2 mm に、鋼板は室温にて約 5 mm 厚さに圧延加工を施す。同様に熱間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 9.6 mm 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 (at.%)

試料	Fe	Al	Cr	Mo	Nb	Mn	C
FeCNb	99.8	----	----	----	0.06	----	0.0295
FeCMn	97.3	----	----	----	----	0.83	0.413
CrMo	94.3	----	5.4	0.29	----	----	0.00003
20Al	80.4	19.6	----	----	----	----	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 φ × 9.5 mm 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 1.0 s⁻¹ で、600°C ~ 1000°C の温度範囲にて約 30% の圧縮変形を施す。変形時の真応力-真歪み線図から、各温度・各真歪みにおける Fe-Al 合金と各鋼材との真応力比を算出する。

2・2 クラッド圧延加工

5 mm 厚の鋼材を 2 mm 厚の 20Al で挟み、1000°C で 6 h の予備接合 (1 MPa 印加下) を 2 × 10⁻³ Pa 以下の雰囲気にてホットプレスを用いて行う。接合材は圧延方向前面をワニ口割れ防止の目的に溶接を施し、加工シミュレーター実験にて求めた加工条件にて、圧延加工率約 75% のクラッド圧延を行う。成型材は光学顕微鏡と FESEM (FEI XL-30FEG) による組織観察、TEM (JEOL2000EX2) による下部組織観察、および Texture (PANalytical X'Pert MPD) 測定に供する。また複合鋼板箔の作製を検討するためにクラッド圧延材をさらに圧延し、その加工性を調査する。

2・3 供与特性

クラッド圧延材から 37 × 4.5 × 2.8 mm³ 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 × 10 × 0.15 mm³ の試験片を切り出し、0.01N 硫酸水溶液中にて、60°C で 3 時間の腐食試験を行った。試験は 30 分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、クラッド圧延材を 800°C で 12 時間の大気中熱処理を行い、表層に酸化膜を形成させた場合の腐食試験を行い、耐食性に及ぼす表面酸化膜の影響を評価した。

3. 実験成果

3・1 供試材の組織

図 1 に供試材の圧延組織を示す。CrMo(a) と 20Al(d) では加工組織が観察できるが、FeCNb(b) では再結晶組織が、FeCMn(c) ではセメントライト (明るい領域) とフェライト (濃い領域) からなる二相組織が観察できる。FeCNb の TEM 写真 (e) から、20 ~ 100 nm サイズの微細析出物が観察でき、この析出物は転位を固着している (図中矢印)。また析出物 (f) は晶壁面を有しており、電子線回折 (g)(h) から NbC で

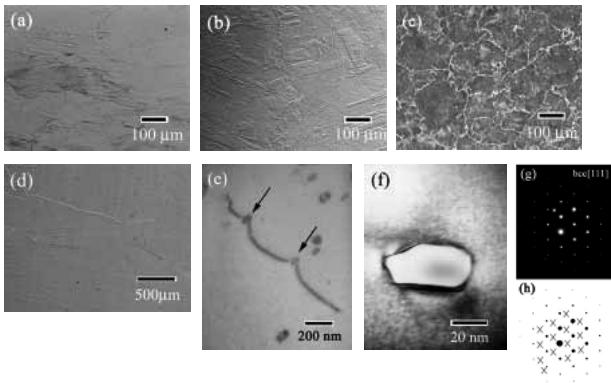


図1 圧延材の組織 (a)CrMo、(b)FeCNb、(c)FeCMn、(d)20Al) と FeCNb の TEM 組織 (e-f) と SAD(g) および Key diagram(g)

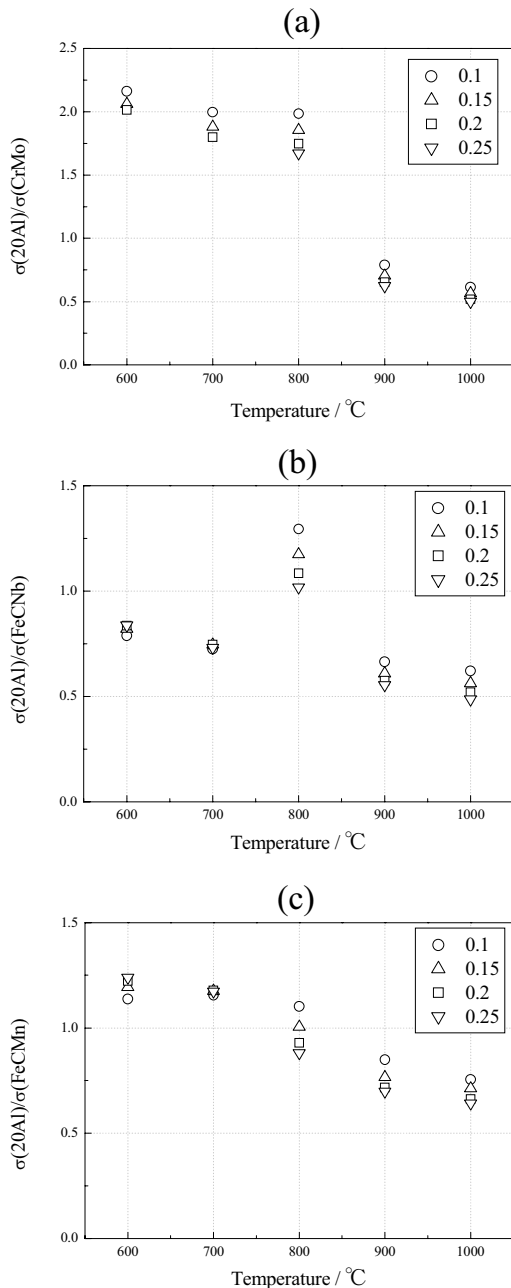


図2 20Al と CrMo(a)、FeCNb(b)、FeCMn(c) の圧縮強度から算出した圧縮強度比の温度依存性

あることが明らかとなった。なお、(h) は (g) の Key diagram (bcc[111] 晶帯軸) であるが、×印は NbC、●印は bcc の回折である。

3・2 熱間加工試験

図2に熱間加工シミュレーターにより求めた、真歪みが0.1、0.15、0.2、0.25の時の各試料の圧縮強度から算出した、鋼材と20Alの圧縮強度比の温度依存性を示す。CrMoの場合(a)、圧縮強度比は約2.0~0.5まで温度増加と共に減少し、900°Cで大きく低下するのがわかる。これは900°Cでの20Alの強度低下と、CrMoの強度増加に起因する。一方、FeCNb(b)では、800°Cを除いて、圧縮強度比は1を下回るが、これはNbCの微細析出によるFeCNbの高強度に起因する。FeCMn(c)の場合、他の鋼材と比べ圧縮強度比は1に近い値を示し、温度増加と共に単調に減少していることがわかる。

圧縮強度比は鋼材により違いがあるものの、概して温度の増加と共に減少しており、実験温度範囲では20Alは低温では鋼材よりも強度が高いが、高温では逆に鋼材のほうが20Alよりも強度が高くなるのがわかる。

3・3 クラッド圧延加工と複合鋼板の組織

図2の圧縮強度比結果を受けて、変形抵抗と一体成型加工の相関を調べるために、600°Cと1,000°Cにてクラッド圧延を行った。図3(a)はFeCMnと20Alの600°Cで作製した複合鋼板の圧延後の外観であるが、板ざりや割れは認められない。どの鋼材を用いた場合もまたどの加工温度でも同様の結果で、クラッド圧延による一体成型加工に成功した。また(a)の加工圧延材の断面観察(b)から、20Alでは加工組織が、FeCMnは圧延前よりも微細な組織が観察でき、20Alでの加工歪みがFeCMnに蓄積し、再結晶を促進している可能性が示唆される。この複合鋼板をさらに冷間で150μm厚さまで箔に加工したが(c)、断面観察からもマイクロクラックなどは観察されず、均一な層状構造を示しているのがわかる(d)。このことから、一体成型加工に成功した複合鋼板は冷間で箔加工にまで仕上げることが可能であることがわかり、二次加工性が優れていることがわかる。

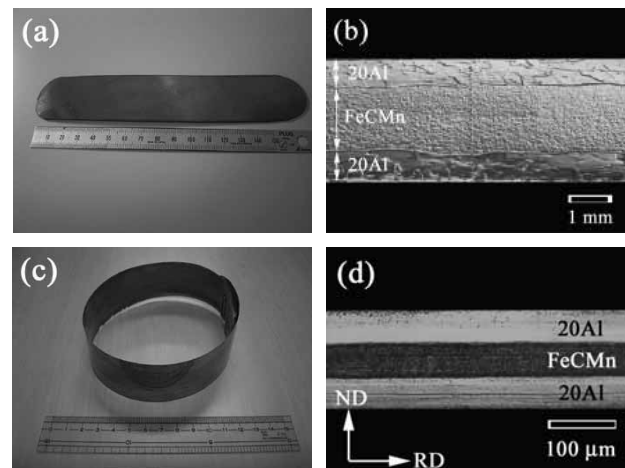


図3 600 で成型した20Al と FeCMn の複合鋼板 (加工率75%) の外観 (a) と断面組織 (b)、およびその強加工により作製した箔の外観 (c) と断面組織 (d)

図4に600℃(a-d)および1000℃(e-h)で成型した複合鋼板の、鋼材(a-c)(e-g)と20Al(d)(h)の組織写真を示す。なお20AlはFeCNbとの複合鋼板の組織である。600℃では加工組織が主体であるが、CrMo(a)では一部粒界が観察できることから、変形に伴う回復が起こっていることが伺えるが、他の鋼材ではまだ回復が進行していないことを示唆する。それに対して1000℃ではCrMo(e)とFeCMn(g)では微細粒が観察できるが、FeCNbでは加工組織が観察され、他の鋼材と比べてFeCNbでは回復が遅いことがわかる。20Alでは600℃(d)では加工組織が、1000℃(h)では粗大粒が観察できることから、1000℃では加工再結晶が起こったことがわかる。

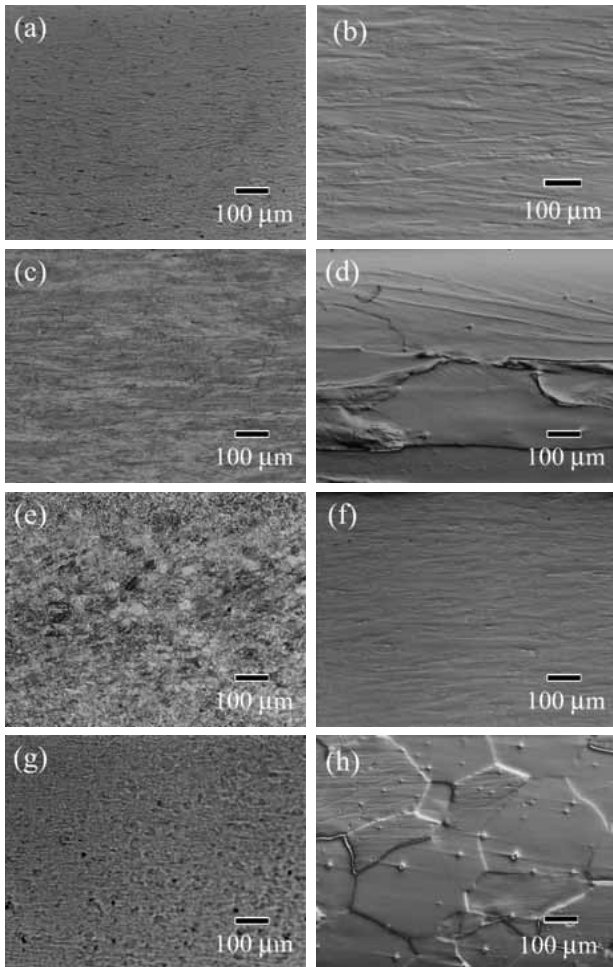


図4 600 (a-d)および1000 (e-h)で成型して作製した複合鋼板の、鋼材(a-c)(e-g)と20Al(d)(h)の組織写真

図5にこのようにして作製した複合鋼板のTEMによる鋼材の組織を示す。どの試料においても転位密度が高いことがわかるが、最も回復の早いCrMoと20Alからなる600℃で成型した複合鋼板(a-b)では、転位の再配列によるセルバウンダリーが観察できる((b)の矢印)。また最も回復の遅かったFeCNbと20Alからなる1000℃で成型した複合鋼板(c-d)では、析出物の転位の固着が観察できる。FeCMnと20Alからなる600℃で成型した複合鋼板(e-f)では、CrMoと20Alからなる複合鋼板の場合よりも粗大なセルバウンダリーが観察でき((f)の矢印)、両者の回復過程の違いを示唆する。

図6に複合鋼板の表層20Alの{400}正極点図を示す。(a,e)はCrMoと20Alからなる複合鋼板、(b,f)はFeCNbと20Alか

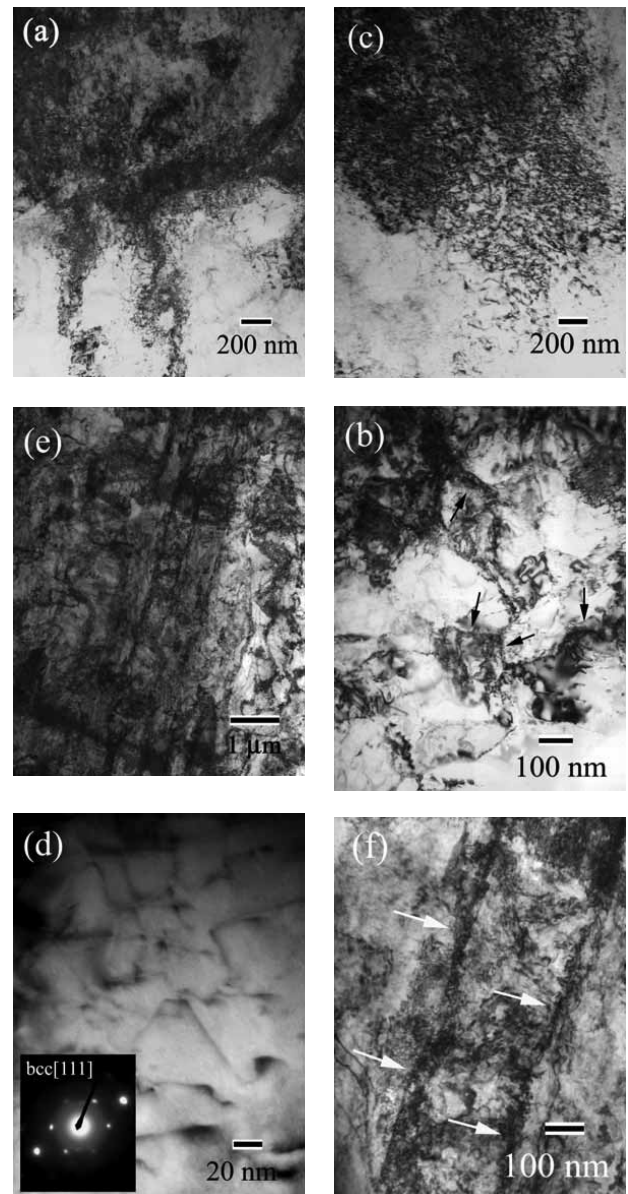


図5 20AlとCrMo(a-b)、20AlとFeCNb(c-d)の600で成型した複合鋼板、および20AlとFeCMn(e-f)の1000で成型した複合鋼板の鋼材のTEM組織

らなる複合鋼板、FeCMnと20Alからなる複合鋼板(c,g)で加工率75%で作製したものである。加工温度は(a-c)が600℃、(e-g)が1000℃である。また20AlとFeCMnの150 μm厚さの箔(加工率99.5%)の表層20Alの{400}正極点図を(h)に成型加工前の20Alの正極点図を(d)に示す。他の方位の正極点図との解析からどの複合鋼板の表層も{001}<110>集合組織が形成されていることがわかる。この集合組織はBCC合金の圧延集合組織のひとつであるが、1000℃で成型した複合鋼板よりも600℃で成型した複合鋼板のほうが、また加工度が増加した方が先鋭化することがわかる。

3・4 供与特性

(1) 曲げ特性(二次加工性)

図7に複合鋼板の三点曲げ試験により求めた、曲げ応力-歪み線図(a)と、試験片の側面写真(b-d)を示す。鋼材によらず600℃で成型した複合鋼板の曲げ変形能は1000℃

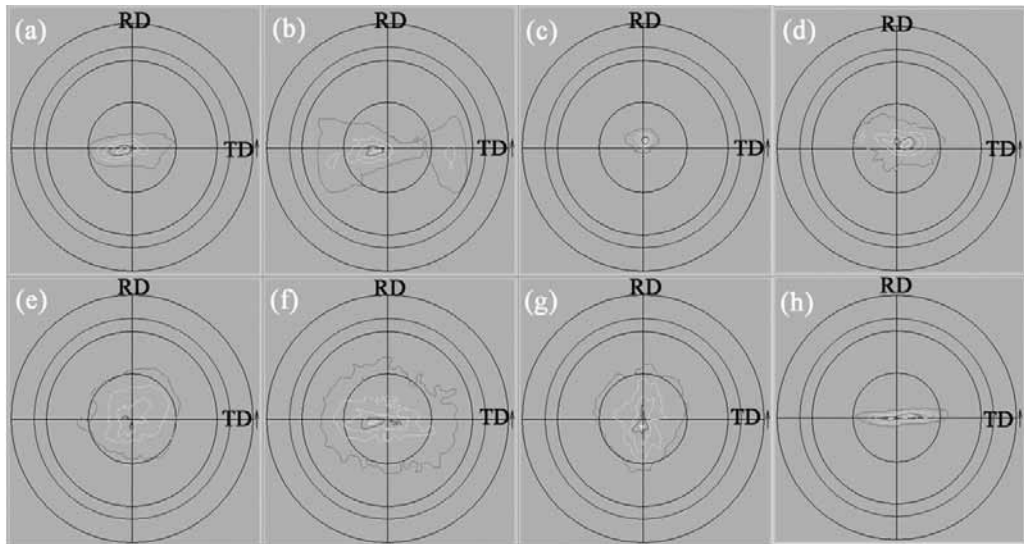


図6 20AlとCrMo (a,e)、FeCNb (b,f)、FeCMn (c,g)の複合鋼板 (R=75%) 及び20AlとFeCMnの箔 (R=99.5%) (h)の表層20Alの{4 0 0}正極点図。(d)は複合鋼板に供した20Alの{4 0 0}正極点図:圧延温度は600 (a-c)と1000 (e-g)

で成型した複合鋼板の曲げ変形能よりも低い。一方、強度は鋼材の種類によって異なる。CrMoの場合は1000℃成型材の方が強度は高いが、FeCMnとFeCNbでは両者は殆ど変わらない。曲げ試験の破壊クラックは、試験片の横手方向の最下端中心部で発生し、垂直方向に伝播する。20Alと鋼材の層界面まで伝播したクラックは、FeCMn(b)とFeCNb(c)では停止し、それ以上の伝播は認められず、界面強度が高いことがわかる。それに対して、CrMo(c)の場合は明瞭なクラックは観察されず、複合鋼板の加工性が極めて高いことがわかる。

腐食損量は著しく低下することがわかる。このように複合鋼板を予備酸化させることで、耐食鋼であるCrMoよりも優れた耐食性を得ることが確認できた。大気酸化による表面をX線光電子分光(XPS)により調べた結果、表層はAl₂O₃とFe₂O₃の複合酸化物により構成され、Al₂O₃の分率は64.9%と計算できる。また、Al₂O₃の厚みを二次イオン質量分析(SIMS)で調べた結果、120 nmであることがわかった。Fe-Al合金の自然浸漬電位はAl量が低いほど低下することがわかっており6)、低Alほど耐食性には有利であるが、予備酸化を施してAl₂O₃形成による耐酸化性改善を目指すのであれば、Al濃度は高い方が有利である7)。しかし、Alの増加は複合鋼板製造における圧縮強度比をかえることになり、製造条件を鑑みた成分決定を行う必要がある。

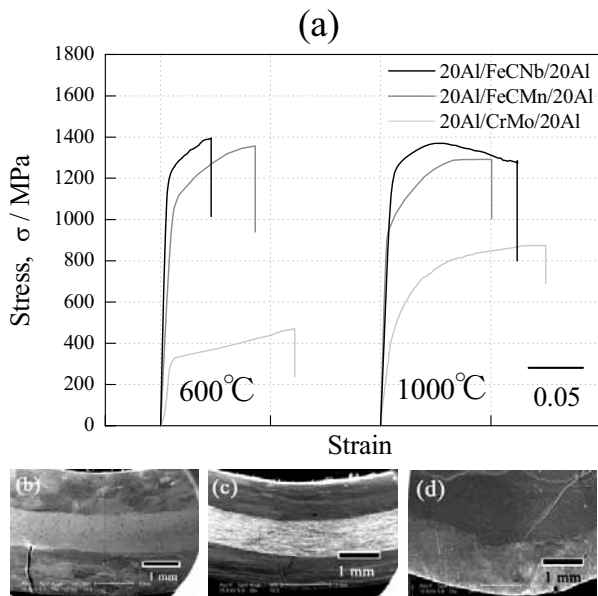


図7 三点曲げ試験から求めた曲げ応力-歪み線図(a)と、試験片の側面写真(b-d)

(2) 耐食性

本実験で作製した複合鋼板の中から、CrMoと20Alからなる複合鋼板の0.01N硫酸水溶液中での耐食試験結果を図8に示す。CrMo鋼は耐食鋼板であることから、20Alとの複合化により、耐食性が若干低下していることがわかる。しかし、複合鋼板に800℃で12時間の大気酸化処理を施すことで、

4 考察

圧縮強度比による異種材料の一体成型加工の可否に関する検討は、Gomez等により報告されている4)。それによると、異種材料の変形下での流動応力の比が2~2.5以下であれば一体成型加工が可能としている。今回調査した組み合わせは、材料的にも変形加工条件の点においてもこの条件を満たしており、実験結果も一体成型加工が成功した。しかし、本研究の複合鋼板の構造は鋼材を20Alでサンドイッチ構造

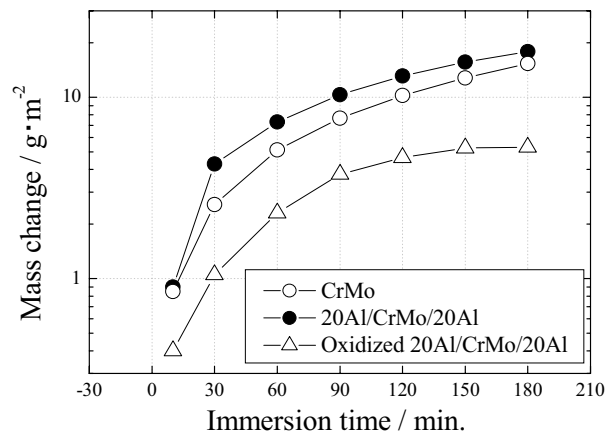


図8 0.01N硫酸水溶液中の腐食損量の浸漬時間依存性

に積層した、所謂三層構造で、Gomez 等の検討した二層構造とは異なることに注意する必要がある。一方、著者らはこれまで極低炭素鋼と 20Al の複合鋼板化を試みたが、変形抵抗が極めて低い極低炭素鋼が先行して変形し、圧延パスを増やすにつれて 20Al と極低炭素鋼の界面で剥離が生じることを確認している 5)。この両材料の圧縮強度比は 3.5 ~ 4.5 であり、強度の著しく異なる材料の一体成型は困難であることがわかる。即ち、Gomez の提案は、定性的ではあるが本研究のような三層構造であっても一体成型の可能性を予見する上での指標になりうると考える。

圧縮強度比が一体成型加工の指標になるという仮定のもとに、複合鋼板の二次加工性を検討する。二次加工性は曲げ試験の実験結果を用いる。異種材料間の変形抵抗に大差があると、一体成型加工は不可である。しかし一体成型加工が可能であっても、圧縮強度比が 1 から離れる場合、どちらかの材料の変形が優先的に進行し、難加工材の歪集中は回避できない。このような状況で曲げ試験を行うと、変形能は期待できないはずである。図 9 を用いてこの点を検証する。三種の鋼材を 600℃ と 10

00℃ の二通りの温度にてクラッド圧延により作製した複合鋼板計 6 種の、クラッド圧延加工条件での圧縮強度比に対する、曲げ試験で求めた破壊時の曲げ歪みをプロットする。なお圧縮強度比は真歪み 0.25 の強度から算出する。このプロットから、20Al と CrMo を 600℃ で一体成型加工により作製した複合鋼板を除いて、圧縮強度比が小さいほど、破壊に至るまでの曲げ歪みが高いことがわかる。即ち、20Al の強度が鋼材の強度より低いほど、曲げ変形能は優れていることになる。このことは、材料としては 20Al よりも高強度の鋼材を用いることが有利で、成型加工条件は 20Al の強度が高温では著しく低減することから、高温での強度低下がそれほどではない鋼材をできるだけ高温で一体成型加工することが有利であることを示唆する。なお、20Al と CrMo を 600℃ で一体成型加工により作製した複合鋼板のデータが、図 9 で全体の傾向（点線）から外れた理由としては、この両材料の圧縮強度比が、今回調査した材料の中でもっとも高い 2.1 で、Gomez の条件と関与していることが原因と考察できる。

一方、二次加工性の検討にあたり集合組織形成の観点から考察を加える。すなわち {001} や {011} 集合組織の発達は、一般に深絞り性を劣化させ、{111}〈hk1〉 γ 繊維集合組

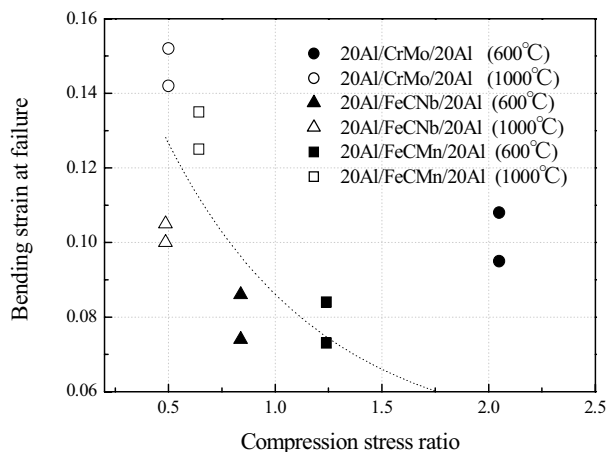


図 9 複合鋼板の破断曲げ歪みと圧縮強度比の関係

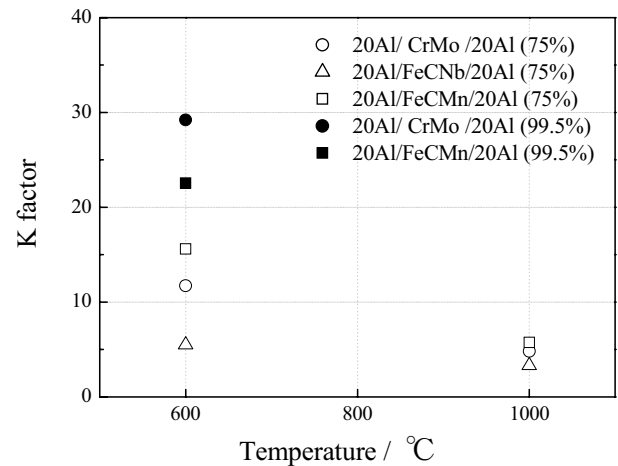


図 10 複合鋼板の K 因子のクラッド圧延温度依存性

織の発達に有利である 8)。これは圧延方向に対して活動すべり系上における転位の再配列構造に起因する。複合鋼板の表層 20Al は {001}〈110〉集合組織を形成し、その集積度は図 6 から鋼材の種類とクラッド圧延温度に依存することがわかる。そこでこの集合組織の形成を定量化するために K 値を用いて、クラッド圧延温度に対して図 10 にプロットする。K 値は全ての配向の集合組織強度の平均に対する、Psi=0 で Phi = 0 における集合組織強度の比を表し、この値が大きいほど集積が強いことになる。図からわかるように、1000℃よりも 600℃で成型加工した複合鋼板や、強加工した箔材において K 値は高く、{001}〈110〉の集積は強い。このような試料は曲げ試験の結果から、変形能に劣ることから、二次加工性を集合組織制御の観点から向上させるには、クラッド圧延温度を高めるか、加工度を高めないことが有効である。Morris 等の研究によると {111} 集合組織の発達には、Fe-Al 合金の Al 量の増加が有効である 9)。このことは複合鋼板の軽量化や耐酸化性の改善、さらには塩素を含む溶液などの還元性腐食環境下における耐食性の改善につながる 6)。

4. 結論

Fe-Al 合金を鋼材とクラッド圧延により複合化させるにあたり、一体成型加工条件を熱間加工シミュレーターによる圧縮強度比から検討した。また創製した複合鋼板の組織、および二次加工性や耐食性などの供与特性を調査した。鋼材は耐食鋼である CrMo 鋼（以後 CrMo と表記）、高強度炭素鋼 (FeCNb)、加工性に優れた低炭素鋼 (FeCMn) の三種を用い、Fe-Al 合金組成は 20 at. %Al (20Al) とした。

- (1) 熱間加工シミュレーター実験から、20Al と FeCNb あるいは FeCMn との圧縮強度比は 1 前後であったが、CrMo との圧縮強度比は変形温度の増加に伴い 2 から 0.5 まで減少し幅広く変化した。
- (2) 20Al とすべての鋼材とのクラッド圧延を 600℃ と 1000℃で行った結果、欠陥のない一体成型加工に成功した。またこの複合鋼板を更に冷間にて加工率 99.5% 相当の 150 μ m 厚みの箔にまで成型することに成功した。
- (3) 600℃で成型加工した複合鋼板は加工組織を、1000℃で成型加工した複合鋼板は微細組織を呈したが、FeCNb と 20Al からなる複合鋼板は 1000℃でも加工組織を示した。

またどの複合鋼板の表層 20Al も {001}<110> 集合組織を形成し、クラッド圧延温度が低いほど、また加工率が高いほど集合組織の発達は顕著であった。

- (4) 室温での曲げ変形能は、圧縮強度比の減少と共に増加し、{001}<110> 集合組織の形成と関与する。
- (5) CrMo と 20Al の複合鋼板の硫酸水溶液における耐食性は、CrMo 鋼の耐食性よりも若干劣化するが、複合鋼板に予備酸化を施すことで CrMo 鋼よりも耐食性は改善した。

謝辞

熱間加工シミュレーター実験を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。さらに XPS 分析および SIMS 分析にあたり、東北大学金属材料研究所 奥正興助教授と東北大学多元物質研究所 鈴木茂教授に感謝いたします。また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) C. T. Liu, E. P. George, P. J. Maziasz and J. H. Schneibel: *Mat. Sci. and Eng.*, 1998, vol. A258, pp. 84-98.
- 2) D. G. Morris and S. Gunther: *Mat. Sci. and Eng.*, 1996, vol. A208, pp. 7-19.
- 3) N. Masahashi, N. Kondo and S. Hanada. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2002, vol. 27, pp. S231 - 241.
- 4) X. Gomez and J. Echeberria, *Mat. Sci. and Eng.* 2003, vol. A348, pp. 180 - 191.
- 5) 近藤尚行、東北大学修士論文 (2001)
- 6) N. Masahashi, G. Kimura, M. Oku and S. Hanada: *Solid State Phenomena*, 2007, vol. 539 - 543, pp. 866-871.
- 7) P. Tomaszewicz and G. R. Wallwork: *Oxid Metals*, 1983, vol. 19, pp. 165 - 183.
- 8) M. Hölscher, D. Raabe and K. Lücke: *Steel Research*, 1995, vol. 62, pp. 567-575.
- 9) D. G. Morris and S. Gunter: *Scripta Materialia*, 1996, vol. 35, pp. 1211-1216.