

## ニッケル基超合金の水素誘起割れ発生・成長メカニズム

研究代表者 九州大学大学院 工学研究院機械工学部門 准教授 高桑 脩

### 1. 緒言

ニッケル基超合金 Alloy718 は高温耐性, 腐食耐性, 高強度を兼ね備える優れた材料である一方で, 内部に水素が侵入すると顕著な破壊モードの変化や延性低下が発現する. この現象は水素脆化と呼ばれ, 水素環境中で用いられる材料ではこの水素脆化が懸念される. NASA は 69 MPa 水素ガス環境下で種々の金属材料に対して引張試験を行い, 試験結果からそれぞれの水素脆化感受性を 4 段階で評価している[1]. 固溶水素量が多くなるほどより小さい限界応力で水素脆化が生じると報告されており[2], 水素による破壊の誘発は水素助長割れ (hydrogen assisted cracking, HAC) と名付けられた[3]. 水素が金属材料の変形挙動に及ぼす影響についての基本メカニズムがいくつか提案されている. 水素が転位の易動度を増加させ, き裂の先端領域のせん断領域のせん断変形を局所化して延性破壊の進行を助長させるという考えである水素助長局所塑性変形理論 (hydro-enhanced localized plasticity, HELP) [4], 水素により原子間結合力が低下し, 脆性破壊が起きやすくなる水素助長格子脆化 (Hydrogen enhanced decohesion, HEDE) 説[5]である. さらに近年, 水素が空孔性欠陥の生成を促進することに着目した水素助長歪誘起空孔理論 (Hydrogen Enhanced Strain Induced Vacancy model, HESIV) が提唱されている[6].

構造材料が破壊する際にはき裂発生/進展のプロセスを経る. き裂の力学状態の厳しさを応力拡大係数  $K$ により定量的に評価でき, 強度設計に用いられている. すなわち, 水素脆化を考える際にもき裂が進展を開始する下限値 (=抵抗力)を知る必要がある. 通常では破壊靱性値  $K_{Ic}$ がき裂進展抵抗値を表すが, 水素脆化により, この抵抗値が変化することが知られている. そこで, この下限値を水素誘起き裂進展下限界値  $K_{IH}$ と定義する.

水素脆化が生じる材料を使用して, 水素利用機器を設計する場合, 水素が材料に及ぼす強度特性の変化を正確に把握し, 安全に利用できる新たな設計基準を作る必要がある. 本研究では, ロケットエンジンなど厳しい環境で用いられる Ni 基超合金 Alloy718 の水素誘起き裂進展下限界値  $K_{IH}$ に焦点をあてた.

### 2. 実験方法

#### 2.1. 供試材および試験片

供試材は, Ni 基超合金 Alloy718 である. Table 1 に化学成分を示す. 本研究では同じ化学組成で結晶粒径の異なる二種類の材料を準備した. 溶体化処理を 968°C で 1h 行うと  $\delta$  相が析出し, 粒径が大きくなるのを妨げる働きをするため, 細粒材(平均結晶粒径: 7.7  $\mu\text{m}$ , 以下 FG 材)ができる. 一方, 1065°C で 1h 行うと  $\delta$  相が析出されないため, 粒径は大きく

Table 1 Chemical compositions of Alloy718 (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	Cu	Al	Ti	Nb	B	Ta	Fe
0.02	0.06	0.02	0.01	0.001	52.4	18.0	3.11	0.05	0.02	0.57	1.03	5.28	0.0036	0.005	18.6

なり粗粒材(平均結晶粒径: 77 $\mu$ m, 以下 CG 材)となる. 溶体化処理後に, FG 材の場合は, 718 $^{\circ}$ C8h, 621 $^{\circ}$ C8h の二段時効処理を行う. CG 材の場合は 760 $^{\circ}$ C8h, 650 $^{\circ}$ C8h の二段時効処理を行う. 時効処理により結晶粒内には主要強化相  $\gamma'$  および副強化相  $\gamma''$  が析出していると推定される. これらが転位の動きを妨げるために, 本合金は析出強化されている.

試験片の寸法および形状を Fig. 1 に示す.

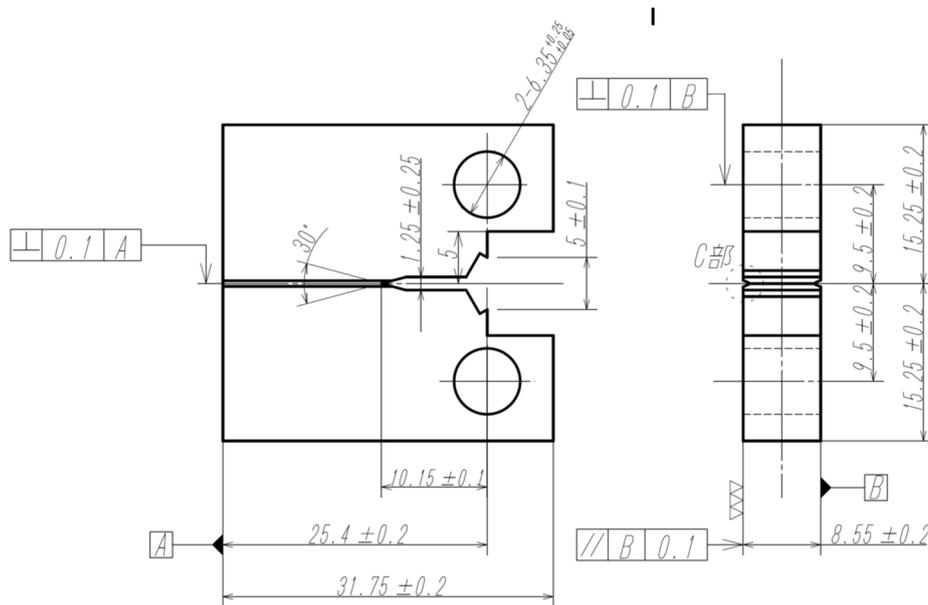


Fig. 1 Shape and dimensions of specimen for fracture toughness test (mm)

## 2.2. 高温高压水素ガス曝露

試験片に対して水素ガス温度 270  $^{\circ}$ C, 水素ガス圧力 100 MPa, 保持時間 320 時間の条件で水素チャージを実施した. 保持時間については, 試験片全体の水素濃度が均一になるように決定した. また, 試験を開始する前に材料内から水素が放出することを防止するため, 水素チャージ完了後, 直ちに, 温度  $-85^{\circ}$ C の冷凍庫内で高压水素ガス曝露容器から取り出した試験片を保管した.

### 2.3. き裂進展開始評価法 (*K*-stepwise method)

試験片 Fig. 1 に示す試験片に対して疲労試験にて予き裂を導入した後、*K*-stepwise 試験を実施した。stepwise 試験は、き裂が進展しない限り *K* が一定となるように荷重を一定時間保ち、一定時間経過後荷重を上げ、再びその荷重を一定時間保つことを繰り返す試験である。荷重を保つ時間を変化させることで、 $K_{IH}$  の時間依存性を調べるのに有効であると考えられる。

$K_{IH}$  の算出には、ASTM International が策定した破壊靱性試験の国際規格 ASTM-E399 に則って行った。式(1)、(2)より暫定的な水素誘起き裂下限値  $K_Q$  を求めることができる。

$$K_Q = \frac{PQ}{\sqrt{BBN}\sqrt{W}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (1)$$

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{\left(2+\frac{a}{W}\right)}{\left(1-\frac{a}{W}\right)^{3/2}} \left[0.886 + 4.64 \frac{a}{W} - 13.32 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 14.72 \left(\frac{a}{W}\right)^3 - 5.6 \left(\frac{a}{W}\right)^4\right] \quad (2)$$

$P_Q$ : 荷重,  $B$ : 試験片の板厚,  $B_N$ : サイドグループ間の距離,  
 $W$ : 幅,  $a$ : き裂長さ

き裂進展の検出は、試験片開口部に取り付けたクリップゲージからき裂開口変位 *COD* にて行った。本実験では各ステップの *COD*(mm)–Time(s) 線図 (Fig. 1) の傾きが正になることで示されると考え、そのステップの荷重と、疲労試験で導入した予き裂の長さを用いて  $K_{IH}$  を算出した。ステップ幅は  $0.5 \text{ MPa m}^{0.5}$  で、保持時間は 600s で行った。

## 3. 実験結果

### 3.1. *K*-stepwise 試験結果

Fig. 2 に FG 材, CG 材の負荷荷重–時間の関係を示す。き裂の進展を検出したステップを○で示す。FG 材の方が、CG 材と比較して低い荷重でき裂が進展を開始していることがわかる。この結果より、それぞれの水素誘起き裂進展下限値  $K_{IH}$  は FG 材が  $K_{IH} = 14.9 \text{ MPa m}^{0.5}$ , CG 材が  $K_{IH} = 27.0 \text{ MPa m}^{0.5}$  であった。また CG 材ではき裂が進展を開始しても破断までのステップ数が多く、き裂進展抵抗が CG 材の方が高いことが明らかとなった。そのメカニズムについて断面観察結果を示しながら次節で説明する。

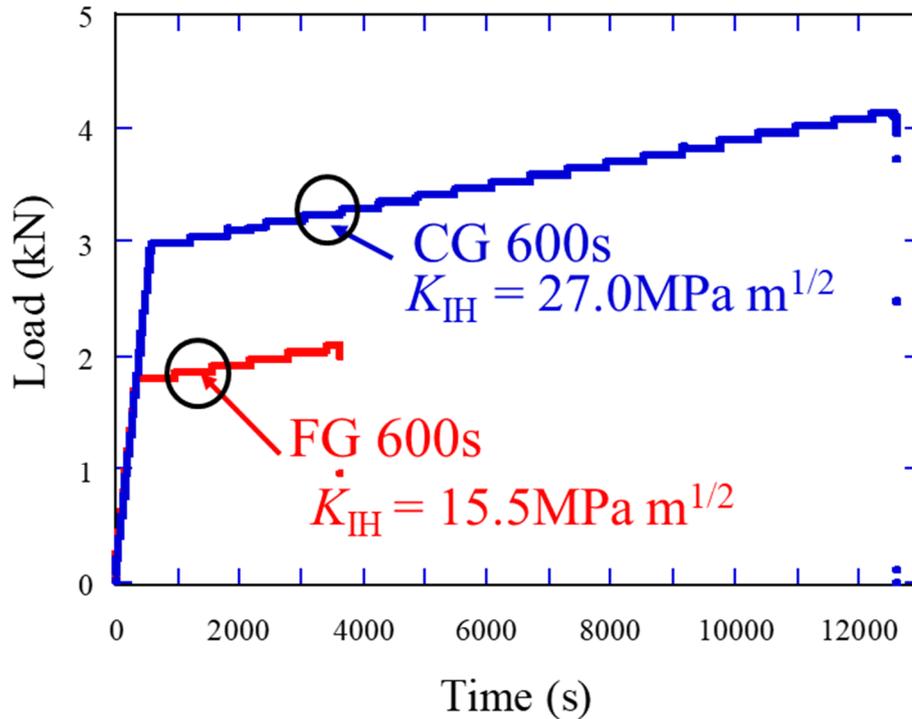


Fig. 2 Hydrogen-induced crack growth threshold,  $K_{IH}$ , obtained by  $K$ -stepwise method

### 3.2. き裂前方のひずみ集中および損傷発達

Fig. 3(a),(b)に FG 材のき裂が巨視的に進展を開始する直前の  $K=14 \text{ MPa m}^{0.5}$  にて途中止めをした試験片を中央部で切断し、電子線後方散乱回折法 (EBSD) により得られたき裂断面の逆極点図、ならびに KAM (Kernel Average Misorientation) 分布を示す。KAM は幾何学的に必要な転位や塑性ひずみ勾配を定性的に表す。KAM マップより予き裂前方の粒界にひずみが集中していることが見て取れる。IPF マップより、予き裂前方のひずみが集中している粒界の一部、き裂のようなものが存在することがわかる。さらに詳細に検証するために、Fig. 3 (c)に電子チャネリングコントラストイメージング (ECCI) 法で観察した結果を示す。Fig. 3 (c)より、き裂前方の粒界で微小なき裂がすでに発生していることがわかる。このき裂は粒界析出物の  $\delta/\gamma$  界面で発生していることがわかる。したがって、 $K_{IH}$  に到達する前から、このような粒界での剥離がすでに発生していることがわかる。

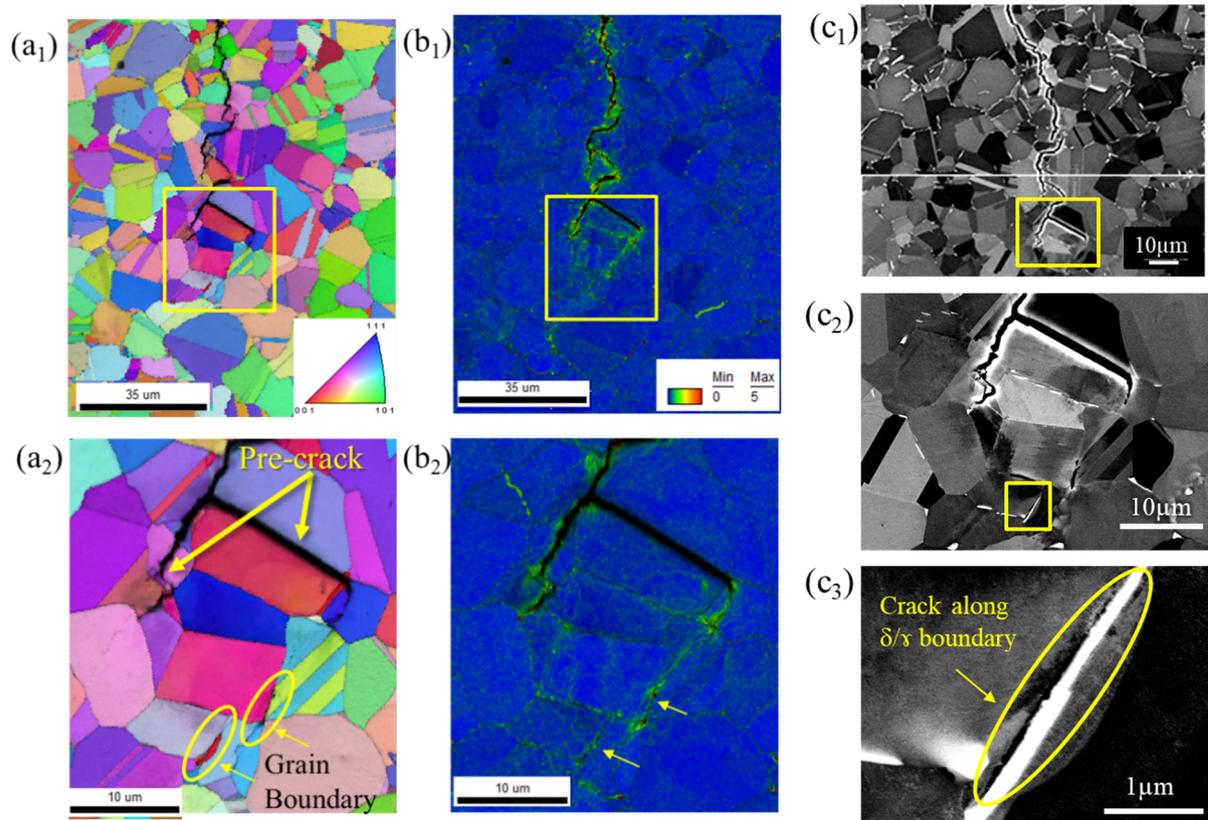


Fig. 3 Aspect of crack tip (FG) at cross section analyzed by EBSD and ECCI  
 (a) Inverse pole figure map, (b) KAM map, (C) ECC images

次に Fig. 4 に CG 材における同様の断面像を示す。KAM マップからは、ひずみが集中している領域が FG 材と異なり、顕著に少ないことがわかる。一部焼鈍双晶界面上のステップにひずみ集中の痕跡があるものの、程度は低い。また、FG 材と異なり、き裂前方にてマイクロレベルでの微小なき裂は一切発生していなかった。さらに負荷を加えていくと、このステップからき裂が発生し始めるものと推測できる。

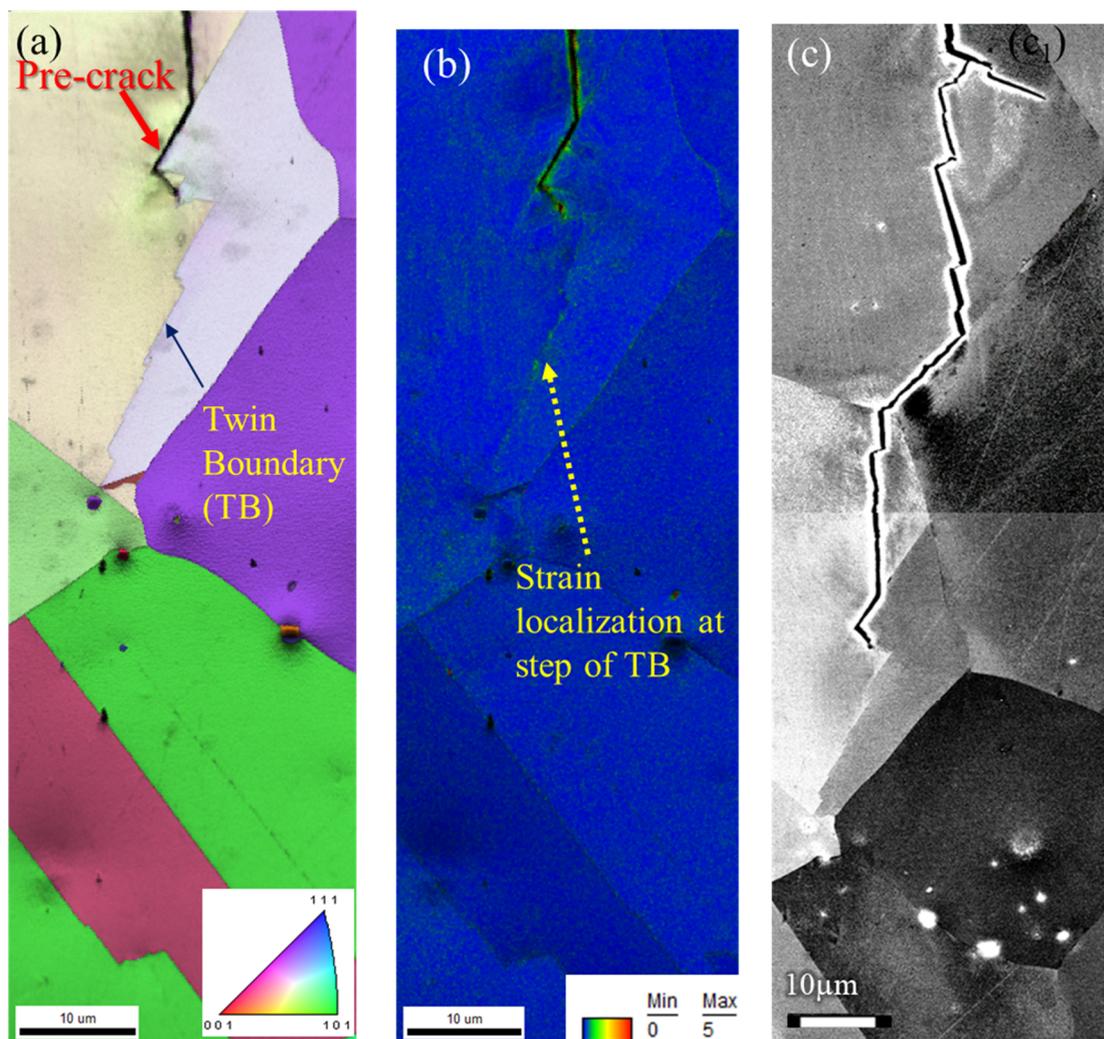
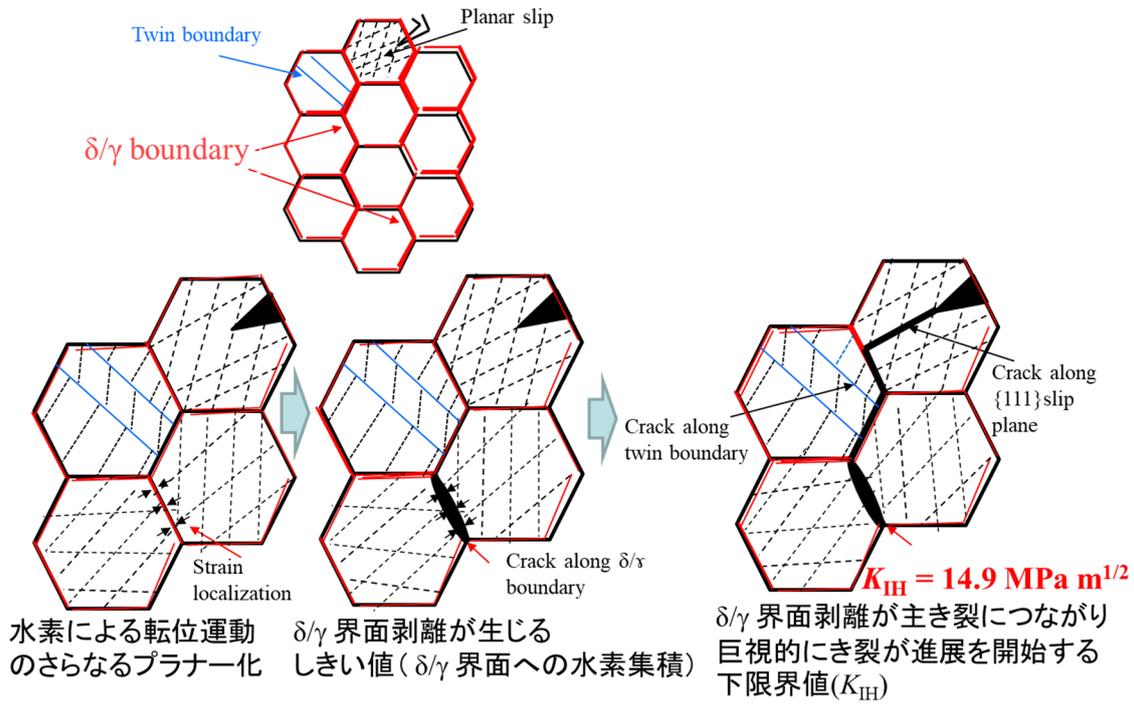
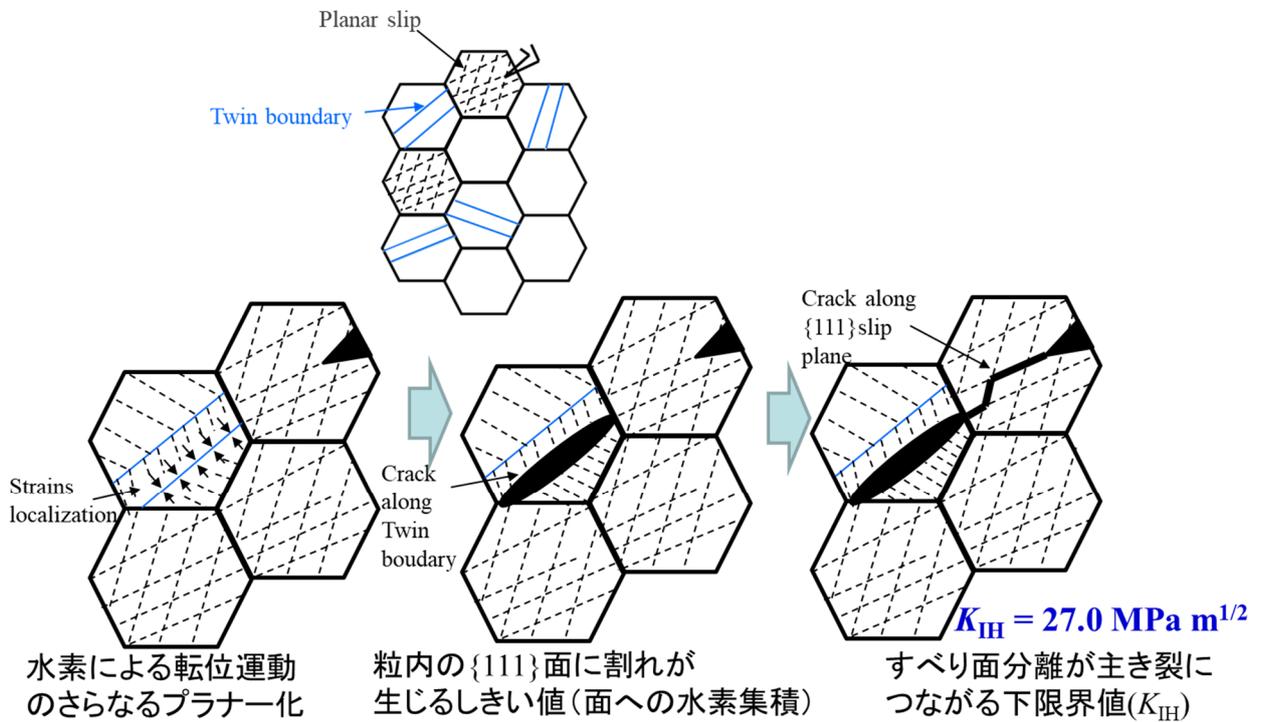


Fig. 4 Aspect of crack tip (CG) at cross section analyzed by EBSD and ECCI  
 (a) Inverse pole figure map, (b) KAM map, (c) ECC images

最後に、まとめとして Fig. 5 に FG 材と CG 材における水素誘起き裂進展に関するメカニズムを示す。FG 材では早期に水素によってよりプラナーな転位運動が促進され、粒界すなわち $\delta/\gamma$ 界面にひずみが集積し、後にミクロレベルでき裂が発生して、予き裂と繋がることで巨視的なき裂進展を開始する。一方で $\delta/\gamma$ 界面がない CG 材ではこれまでの報告[7]にあるように焼鈍双晶や $\{111\}$ すべり面でひずみ集中が起き、き裂となり、予き裂と結合することで進展を開始する。ここで、KIH が FG 材と CG 材で明確に異なるのは、FG 材における $\delta/\gamma$ 界面のき裂発生が CG 材での焼鈍双晶やすべり面でのそれに比べて遥かに低い力学負荷で発生することに起因する。



(a) Crack growth model for FG material



(b) Crack growth model for CG material

Fig. 5 A model for hydrogen-induced crack growth of Alloy 718 with different grainsizes

## 参考文献

- [1] NASA, Report NSS 1740. 16. Safty Standaed for Hydrogen and Hydrogen Systems(1997).
- [2] A. R. Troiano, Trans. ASM, Vol.52 (1960), 54
- [3] C. D. Beachem : Metall. Trans., 3, 437 (1972)
- [4] H. K. Birnbaum : in “Hydrogen Effects on Material Behavior” , Eds. N. R. Moody and A.W. Thompson, pp. 644-651, TMS, Warrendale PA (1990)
- [5] A.R. Troiano, Metallography, Microstructure, and Analysis, Vol. 5 (1959), pp. 557-569.
- [6] M.Nagumo, M.Nakamura and K.Takai: Metall. Mater. Trans. A, 32A(2001), 339.
- [7] Y.Ogawa, O.Takakuwa, S.Okazaki, K.Okita, Y.Funakoshi, H.Matsunaga, S.Matsuoka, Corrosion Science, Vol. 161 (2019), 108186. 2019.12.

## 謝辞

本研究は 2018 年度の公益財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成により行われました。ここに感謝の意を表します。