水素チャージした 600 合金単結晶のぜい化*

昆 謙 造**, 辻 川 茂 男***, 久 松 敬 弘****

** 一関工業高等専門学校

*** 東京大学工学部金属材料学科

**** 日新製鋼株式会社

Embrittlement of Hydrogen-Charged Alloy 600 Single Crystals*

Kenzo Kon**, Shigeo Tsujikawa*** and Yoshihiro Hisamatsu****

Ichinoseki National College of Technology**Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo******Nisshin Steel Co., Ltd.*

The effects of charging temperature and time on the embrittlement of cathodically hydrogen charged specimens were investigated by tensile test and scanning-electron microscopic studies on Alloy 600 single crystals with $\langle 100 \rangle$ tensile axis. Many cracks on the specimen surface were observed along $\{100\}$ traces. Crack depths don't exceed several ten microns and correspond to the thickness of hydride formed during the charging. Fracture strength and elongation after the charging decreased with the increases in charging temperature and time. The crystallographic plane of fractured surface always consists of $\{100\}$ plane. There was a relation, $h \propto t^{1/2}$, between the depth of brittle layer (h) and charging time (t). The diffusion coefficient (D_i) of hydrogen atoms in the grain is about one tenth of that along grain boundary. The activation energy for the diffusion obtained from the temperature dependence of D_i was estimated to be 14.2 kcal/mol.

Key words: Ni-base alloy, single crystal, hydrogen embrittlement, facet pit, stress corrosion cracking, fractograph

1. は し が き

前報¹⁾において、水素を電解チャージした 600 合金多結晶のぜい化について報告した。その中で、ぜい化は主に結晶粒界に沿って起こり、またぜい化層深さのチャージ温度依存性から水素原子の粒界拡散係数を求めることができること、さらに粒内にも方位性をもった微細な割れが観察されることを報告した。粒内水素割れについては、純 Ni および Ni 基合金の粒界割れに注目して行った研究の中で、表面割れについて若干の検討がなされて

いる程度で^{2)~4)}、その機構や割れの結晶学的優先面については不明な点が多い。

そこで本研究では $\langle 100 \rangle$ 引張軸をもつ 600 合金単結晶に水素を電解チャージし、そのときのぜい化の程度とぜい化層の深さを引張試験および破面解析から求め、その結果にもとづいて水素原子の粒内拡散係数を計算し、前報の多結晶の結果と比較検討した。さらに方位ビット法によって表面および破面の結晶学的優先面についても調べた。

* 日本金属学会昭和 63 年度春期大会 (千葉) にて発表

** 〒021 一関市萩荘字高梨 (Hagisho Takanashi, Ichinoseki, 021 Japan)

*** 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan)

**** 〒100 東京都千代田区丸の内 3-4-1 (3-4-1 Marunouchi, Chiyodaku, Tokyo, 100 Japan)

2. 実験方法

2.1 試 料

用いた試料は住友金属工業株式会社の御好意による厚さ 3 mm の圧延板で、その化学成分を Table 1 に示した。これから幅 3 mm を切り出し、線引きにより 2.5 φ の線材とした。

Table 1 Chemical composition of Alloy 600 (wt%).

C	Ni	Cr	Fe	P	S
0.030	75.55	15.70	7.63	0.005	0.004
Si	Mn	Cu	Ti	Al	
0.33	0.33	0.02	0.21	0.12	

2.2 単結晶の作成

上記線材を内径 3.0φ、長さ 400 mm のアルミナ製特殊なつばに入れ、1560°C に加熱した温度勾配を有するタンマン炉中を 3 cm/h の速度で降下させることにより長さ 160 mm の単結晶を作成した。これらはエメリー紙で軽く研磨後、王水でエッチングすることにより単結晶であることを確認した。ついで結晶中に存在する炭化物、その他の成分元素の偏析を除去するため、1200°C-2h→1100°C-1h 真空下で溶体化処理後水焼入れした。

2.3 結晶方位の測定

結晶方位は次の方法により決定した。すなわち単結晶断面をリン酸-硫酸-クロム酸溶液中で電解研磨→1N-H₂SO₄、+1.05V(vs SCE)-30min 過不働態処理→1N-H₂SO₄+1/400M-NH₄SCN 溶液中、-100mV-20min エッチング；この処理により {100} によって囲まれた 30~50 μm の方位ピットが得られ、傾角顕微鏡で構成面の角度を測定した。その結果、すべての試料が〈100〉成長方向をもつ単結晶であることがわかった。試験後の表面および破面への方位ピットの作成も上と同じ方法をとったが、溶解をできるだけ少なくするためエッチング時間は数 min 程度とした。

2.4 試験片

単結晶から長さ 40 mm を切り出し、回転研磨機を用いてエメリー紙で 0/6 まで研磨した。ついで刃ヤスリにより直径が 1.7 mm になるように注意深く V 字型ノッチを入れ、ノッチ部を中心にして長さ 20 mm を露出させ、他はシリコン・シーラントで被覆した。その後、リン酸-硫酸-クロム酸溶液中で 10 V、1 min 電解研磨することにより、ノッチ部周辺の加工層を除去し、ぜい化を調べる試験片とした。

2.5 水素チャージ

内容積 250 ml のガラス製容器に 7.3 mol/m³ の亜硫酸を含む 1N-H₂SO₄ 水溶液を 200 ml 入れ、白金をアノード、試験片をカソードとして、60 mA/cm² の電流密度で定電流電解を行うことにより水素をチャージした。電解温度は 25°, 45°, 65° および 80°C とし、電解時間は最大 336 h までとした。

2.6 引張試験

水素チャージ後、数分以内に試験片をインストロン型

Fig. 1 {100} facet pits and cracks along {100} traces.

引張試験機に装着し、直ちに室温、0.4 mm/min のクロス・ヘッド速度で破断するまで引張り、破断応力およびひずみを求めた。

2.7 表面および破面観察

破断した試験片はアセトン中で超音波洗浄し、走査電子顕微鏡で表面および破面観察を行った。なお平均割れ深さは破面を 54 倍で写真撮影し、ぜい性部と延性部の面積率より求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 チャージ後の表面状態

前報¹⁾において、600 合金多結晶に水素を電解チャージすると、表面に水素化物皮膜が生成し、皮膜上には下地金属の粒界に沿った割れと、同時に方向性をもった微細な粒内割れが認められることを報告した。Fig. 1 は 45°C で 48 h チャージ後、{100} 方位ピットを作成し観察したもので、表面には {100} トレースに沿った多数の割れが認められる。この割れの深さは多結晶の場合と同様にチャージ温度や時間にあまり依存せず、高々数 10 μm 程度で、後述するようにはば水素化物層の厚さに対応する。Lunarska ら²⁾はハステロイ合金多結晶の水素ぜい化試験で、粒内にも方向性のある割れを観察しているが、その結晶学的方位性については特に言及していない。

3.2 応力-伸び曲線

25° および 45°C で種々の時間チャージ後、直ちに室温で引張試験を行ったときの応力-伸び曲線の一例を、水素フリー材のそれと併せて Fig. 2 (a), (b) に示した。いずれの温度、時間でも曲線の形には大きな変化はないが、チャージ時間が長くなるにつれて、破断応力および伸びは減少する。図には示していないが、前報¹⁾の多結晶の場合と同様に、これらチャージ試験片を 130°C×120 h 脱水素処理すると、破断応力および伸びともに水素フリー材の値まで回復した。

Fig. 2(a) Stress-elongation curves of the specimens hydrogen-charged at 45°C and free from hydrogen.

Fig. 2(b) Stress-elongation curves of the specimens hydrogen-charged at 65°C and free from hydrogen.

3.3 破面の形態

45° および 65°C で 168 h チャージ後の破面を Fig. 3 (a), (b) に示した。いずれの温度でもぜい性的な破面が観察されるが、45° より 65°C の方がぜい性破面率が高い。このような 600 合金単結晶の水素ぜい化破面は小国ら⁵⁾ の水素チャージ下での引張試験においても確かめられている。Fig. 4 (a), (b) は Fig. 3 の表面に近い部分を拡大したもので、表面から 10 μm 程度まで水素化物と思われる薄い層が観察され、ついで内部に向かって

Fig. 3 Fractographs of the specimens charged for 168 h at (a) 45°C and (b) 65°C.

Fig. 4 Fractographs of the same specimens as those of Fig. 3.

(a) 45°C, (b) 65°C.

ぜい性破面とその上にぜい化の進行方向を示す直線状のすじが認められる。

3.4 破面の結晶学的優先面

3.4.1 {100} トレースによる方法

破面に方位ピットを作れば、直接破面方位やぜい化の進行方向を知ることができるが、同時に破面も溶解する恐れがあるので、まず 3.1 で述べた {100} トレースに沿う表面割れを利用して破面方位を決めた。Fig. 5 は試料軸方位 (すなわち <100> 方向) からノッチ底付近および

Fig. 5 {100} fracture surface determined by {100} trace analysis on the same specimen as that of Fig. 4 (b).

破面を観察したもので、ノッチ壁は {100} トレース同志がほぼ直角をなし、従って {100} 面から成り、またノッチ底は {110} 面から成ると考えられ、さらに破面とノッチ底との交線がノッチ底の 1 つの {100} トレースに平行なことから、破面は {100} 面から成ると推定される。また破面上にみられる直線状のすじは {110} または {111} トレースに相当するが、延性破壊部に近いぜい性破壊部で観察されるすべり線の方がこの方向に一致することから、すじの方向は {111} トレースである。いずれにしてもぜい化の進行方向は $\langle 110 \rangle$ 方向である。

3.4.2 方位ピットによる方法

Fig. 6 は Fig. 4 (b) と同じ視野に方位ピットを作成したもので、破面の溶解はほとんどみられず、方位ピット (図中の矢印) の形状からこの破面は {100} 面から成り、直線状のすじは前節で述べた理由により {111} トレースに沿っていることがわかる。従ってぜい化の方向は $\langle 110 \rangle$ である。

3.5 ぜい化層の平均深さにおよぼすチャージ時間の影響

全破面とぜい性破面との面積率から求めた平均ぜい化層深さ (h) とチャージ時間の平方根 ($t^{1/2}$) との関係をまとめたものを Fig. 7 に示した。いずれの温度においても両者の関係は直線で表されることがわかる。前報の 600 合金多結晶の粒界ぜい化において、水素原子の拡散距離 (x) がぜい化層の深さに対応すると、 $x=2\sqrt{D_{gb}t}$ より水素原子の粒界拡散係数 (D_{gb}) を、さらに D_{gb} の温度

Fig. 6 {100} fracture surface determined by {100} facet pit analysis on the same area as that of Fig. 4 (b).

依存性から粒界拡散の活性化エネルギー (ΔH_{gb}) を求めることができることを報告した。同様の方法で、粒内の拡散係数 (D_i) と粒内の活性化エネルギー (ΔH_i) を求めることが可能である。Fig. 8 は Fig. 7 の直線の傾きよ

Fig. 7 Effect of charging temperature on the relation between the mean crack depth and square root of charging time (t).

Fig. 8 Arrhenius plot of the relation between the diffusion coefficient (D_i) and temperature (T).

り上式を用いて D_i を求め、アレニウス・プロットしたもので、比較のために前報の D_{gb} の結果も併せて示した。いずれの温度でも D_i の値は D_{gb} のそれに比べてほぼ 1 桁小さく、また直線の傾きから求められる粒内拡散の活性化エネルギー $\Delta H_i=14.2 \text{ kcal/mol}$ で、粒界のそれに比べて数 kcal/mol 大きい。粒内は結晶粒界に比べて稠密な原子配列をとっているため、水素原子の拡散も困難で、その活性化エネルギーも大きい。

このように、金属中における水素原子の拡散係数を粒界と粒内に分けて、別々に測定した研究は著者の知る限り見当たらないが、高温での金属同志の拡散については、例えばタングステン中におけるトリウム⁶⁾や銀の自己拡散係数⁷⁾の温度依存性について調べられている。それらの結果によると粒界の拡散係数は粒内のそれに比べて数桁大きく、逆に拡散の活性化エネルギーは粒内の方が粒界より数倍大きい。本実験で得られた Fig. 8 の結果も同様の傾向を示している。

いずれにしても 600 合金においては単結晶でも水素ぜい化を生じ、その深さのチャージ温度および時間依存性から粒内のみの拡散現象を知ることができる。

4. 結 論

<100> 引張軸をもつ 600 合金単結晶に $25^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ で水素を電解チャージし、そのときのぜい化の程度とぜい化層の深さを引張試験および破面解析から求め、ついでその結果をもとに粒内での水素原子の拡散係数を算出することを試みた。またぜい化面の結晶学的優先面などについて調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) 表面には {100} トレースに沿った多数の微細な割れが観察された。しかしその深さは数 $10 \mu\text{m}$ 程度で、ほぼ水素化物層の厚さに対応する。
- (2) 水素チャージにより破断応力および伸びは減少する。その傾向はチャージ温度が高いほど、また時間が長いほど顕著である。
- (3) ぜい性破面の結晶学的優先面は {100} 面から成り、またぜい化の進行方向は <110> 方向である。
- (4) 破面観察によると、ぜい化層の深さとチャージ時間の平方根との間には、いずれの温度でも直線関係が成り立つ。これより求められる水素原子の拡散係数は先に求めた粒界での拡散係数に比べて 1 桁小さい。
- (5) 水素原子の拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギー $\Delta H_i=14.2 \text{ kcal/mol}$ を得た。この値は先に求めた粒界のそれに比べて数 kcal/mol 大きい。

(Received July 26, 1989)

文 献

- 1) 昆 謙造, 佐藤昭視, 辻川茂男, 久松敬弘: 防食

技術投稿中。

- 2) E. Lunarska & N. F. Fiore: *Metall. Trans.*, **12A**, 101 (1981).
- 3) E. Cornet, C. Bertrand & M. Da Cunha Belo: *Metall.*, **13A**, 141 (1982).
- 4) A. Zielinska & N. F. Fiore: *Metall. Trans.*, **13A**, 487 (1982).
- 5) 小国泰史, 鶴井孝文, 内田 仁, 小寺澤啓司: 日本材料学会第 36 期学術講演会前刷, p. 186(1987).
- 6) 幸田成康: 金属物理学序論, p. 111, コロナ社, (1978).
- 7) P. G. Shewmon: "Diffusion in Solid", p. 165, McGraw Hill. New York (1963).