一方向凝固 Ni 基超合金 MarM247LCDS の室温 高圧水素環境下における引張性質†

福 山 誠 司* 横 川 清 志** 飯 田 雅***

Tensile Properties of Directionally Solidified MarM247LCDS Ni-Base Superalloy in High Pressure Hydrogen at Room Temperature

by

Seiji FUKUYAMA*, Kiyoshi YOKOGAWA** and Tadashi IIDA***

Tensile properties of the directionally solidified Ni-base superalloy MarM247LCDS used for the turbine blades of the fuel and oxidizer turbopumps installed in the liquid hydrogen fueled rocket engine, LE-7 engine, of H-II rocket were investigated in a high pressure hydrogen of 19.7 MPa at room temperature. The results obtained are as follows;

(1) The 0.2% proof stress, ultimate tensile strength, elongation and reduction of area in hydrogen were smaller than those in argon. The effect of hydrogen on the tensile properties increased with decreasing strain rate. Hydrogen environment embrittlement depended little on the solidified direction.

(2) The crack initiation occurred at carbides in the area between dendrites both in argon and hydrogen. Then the crack propagated in γ matrix between γ' and γ' with ductile fracture in argon and with brittle fracture in hydrogen, respectively.

Key words : MarM247LCDS, Directionally solidified, Nickel-base superalloy,
Hydrogen environment embrittlement, Tensile properties

1 緒 言

一方向凝固 Ni 基超合金はタービン動翼の高温化に伴って 1960 年代後半より開発が行われた材料である¹⁾。その中で 1970 年代に入って合金 MarM247 が開発され、その後さらに改善が進められ、1978 年に MarM247LCDS としてタービン動翼用に開発されたものである²⁾⁻⁴⁾。この材料は宇宙開発事業団によって開発が進められている H-II ロケットの LE-7 エンジンの液水^{5),6)}および液酸ターボポンプのタービンプレードに利用されている。タービンプレードは高温高圧の水素過剰なプリバーナ燃焼ガスに曝されるため水素ぜい化が問題になっている。

一方向凝固 Ni 基超合金の水素環境ぜい化に関する研究は少なく、Harris ら⁷⁾が MarM200DS について 34.5 MPa のヘリウム中および水素中で引張試験を行い、引張性質は水素によって大きく低下することを報告している。さらに、Chandler は MarM246(Hf)DS について 48.3 MPa のヘリウム中および水素中で欠切

き付き試験片を用いて引張試験を行い、Inconel 718 と同程度の水素ぜい化を報告している。

しかし、一方向凝固 Ni 基超合金におけるき裂の生成および成長挙動に及ぼす水素の影響、および水素環境ぜい化に及ぼす凝固方位の影響の詳細についてはいまだ十分明らかではない。また、MarM247LCDS の水素中における引張性質に関する報告は見当たらず、その水素環境ぜい化挙動については明らかでない。

本研究においては、一方向凝固 Ni 基超合金の室温高圧水素環境下での引張試験を行い、水素環境ぜい化挙動および水素環境ぜい化に及ぼす凝固方位の影響を検討した。また、き裂の生成・成長挙動に及ぼす水素の影響をフラクトグラフィを用いて解析した。

2 実験方法

供試材として一方向凝固によって製造された MarM247LCDS を用いた。化学組成を Table I に示す。この材料に 1503K で 7.2 ks の溶体化熱処理、さらに 1144K で 72 ks の時効熱処理を施した。時効熱処理

Table I. Chemical compositions of MarM247LCDS (wt %).

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Al	Co	W	Fe	Ta	Zr	V	P	S	B	Hf
0.07	0.03	0.01	Bal.	8.28	0.49	0.01	0.72	5.67	9.35	9.33	0.05	3.22	0.02	0.03	0.005	0.001	0.017	1.42

† 原稿受理 平成 5 年 8 月 9 日 Received Aug. 9, 1993

* 正 会 員 中国工業技術試験所 〒737-01 呉市広末広, Government Indust. Res. Inst., Hiro-Suehiro, Kure, 731-01

** 中国工業技術試験所 〒737-01 呉市広末広, Government Indust. Res. Inst., Hiro-Suehiro, Kure, 737-01

*** 石川島播磨重工業(株)技術研究所 〒135 東京都江東区豊洲, Res. Inst. Ishikawajima-Harima Heavy Indust., Co. Ltd., Koto-ku, Tokyo, 135

Fig. 1. Microstructures of MarM247LCDS.

後の MarM247LCDS の金属組織を Fig. 1 に示す。この組織は凝固方位に垂直な断面である。Fig. 1 (a) の低倍率においては、黒いクローバ状の部分が柱状晶であり、同じ方位の柱状晶が数個集まって結晶粒を形成している。Fig. 1 (b) においては、白いクローバ状の部分が柱状晶であり、柱状晶と柱状晶の間にあるのは樹間部である。X 線マイクロアナライザーによる分析によれば樹間部には Ta, Hf, Ti, Cr, W 等の炭化物も認められた。Fig. 1 (c) は透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真であり、 γ 基地中に四角形の γ' が密に形成されているのが認められる。 γ' の体積率は 62% であった。なお、電子線回折によれば γ' と γ 基地の関係は $\langle 100 \rangle \gamma' \parallel \langle 100 \rangle \gamma$ か $\langle 100 \rangle \gamma' \parallel \langle 100 \rangle \gamma$ であった。

これらの熱処理材を直径 4 mm, 平行部 20 mm の平滑丸棒試験片に加工した。なお、試験片の切り出し方位については、凝固方位と引張軸が平行な試験片 (平行材) および凝固方位と引張軸が垂直な試験片 (垂直材) の 2 種類を用いた。

引張試験は平滑丸棒試験片について、初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 4.17 \times 10^{-3} \sim 4.17 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の範囲で行った。なお、水素環境下において及ぼす表面酸化皮膜および表面粗度の影響を避けるために、試験片表面を 0/4 番までのエメリー紙による研磨と $0.05 \mu\text{m}$ の γ アルミナによるバフ研磨を施して試験に供した。

試験用のガスとして純度 99.9999% の水素もしくは純度 99.99% のアルゴンを用いた。試験温度は $293 \pm 1\text{K}$ に制御した。水素圧は 19.7 MPa, アルゴン圧は 1.1 MPa にそれぞれ設定した。破断した試験片について走査型電子顕微鏡 (SEM) による破面および側面の観察を行った。

3 実験結果

3.1 応力-ひずみ線図

MarM247LCDS のアルゴン中および水素中における応力-ひずみ線図を模式的に Fig. 2 に示す。平行材においては、アルゴン中では 1020 MPa の 0.2% 耐力 (以下耐力と呼ぶ) を過ぎて加工硬化を始め、くびれを生じることなくひずみ 10.5% で破断した。一方、水素中ではアルゴン中の応力-ひずみ曲線を辿りながら変形し、アルゴン中の耐力より小さい 960 MPa においてくびれを生じることなく直ちに破断した。破断後のひずみは 2.4% であった。そのため、アルゴン中

Fig. 2. Stress-strain diagrams of MarM247LCDS in 1.1 MPa argon and 19.7 MPa Hydrogen at room temperature.

に較べて、水素中では破断時の耐力、最大引張強さおよび伸びは小さかった。

垂直材においては、アルゴン中では 890 MPa の耐力を過ぎて、わずかに加工硬化を始め、くびれを生じることなくひずみ 14.8% で破断した。平行材に較べて垂直材の耐力および最大引張強さは小さかったが、伸びおよび絞りは大かった。一方、水素中ではアル

Fig. 3. Surface appearances of MarM247LCDS fractured in 1.1 MPa argon and 19.7 MPa hydrogen at room temperature. (a): Mar M247LCDS (//) in 1.1 MPa argon. (b): Mar M247LCDS (//) in 19.7 MPa hydrogen. (c): MarM247LCDS (⊥) in 1.1 MPa argon. (d): MarM247LCDS (⊥) in 19.7 MPa hydrogen.

ゴン中の応力-ひずみ曲線を辿りながら変形し、アルゴン中の耐力より小さい 830 MPa においてくびれを生じることなく直ちに破断した。破断後のひずみは 2.6% であった。そのため、アルゴン中に較べて、水素中では破断時の耐力、最大引張強さおよび伸びは小さかった。

MarM247LCDS のアルゴン中および水素中において破断した試験片の外観を Fig. 3 に示す。平行材 (a, b) においては、アルゴン中および水素中共に、くびれは認められず引張軸にはば垂直に破断した。また、アルゴン中で破断した試験片の側面には肉眼で認めうるき裂が観察されたが、水素中の試験片側面には観察されなかった。

垂直材 (c, d) においては、平行材と同様にアルゴン中および水素中共に、大きくくびれは認められず引張軸にはば垂直に破断した。また、アルゴン中で破断した試験片の側面には肉眼で認めうるき裂が観察されたが、水素中の試験片側面には観察されなかった。アルゴン中では試験片の直径が部分的に小さくなった箇所が数カ所認められた。垂直材ではこのように、局部的に伸びが生じて、平行材に較べて垂直材の伸びが大きくなるものと考えられる。

3・2 引張性質に及ぼすひずみ速度の影響

平行材のアルゴン中および水素中の引張性質に及ぼすひずみ速度の影響を Fig. 4 に示す。アルゴン中においては耐力および最大引張強さはひずみ速度によらずほぼ一定であったが、伸びおよび絞りはひずみ速度の増加と共に少し増加した。一方、水素中においては耐力は $4.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ まではひずみ速度の増加と共に増加したが、それ以上ではほぼ一定であった。最大引張強さ、伸びおよび絞りはひずみ速度の増加と共に増加した。

耐力に及ぼす水素の影響は $4.17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ では認め

Fig. 4. Effect of strain rate on tensile properties of MarM247LCDS (//) in 1.1 MPa argon and 19.7 MPa hydrogen at room temperature.

Fig. 5. Effect of strain rate on tensile properties of MarM247LCDS (⊥) in 1.1 MPa argon and 19.7 MPa hydrogen at room temperature.

られたが、 $4.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 以上では認められなかった。最大引張強さ、伸びおよび絞りに及ぼす水素の影響はひずみ速度の増加と共に減少した。例えば、 $4.17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ においては、水素中の最大引張強さはアルゴン中の 79% に、伸びは 23% に、絞りは 44% にそれぞれ減少したが、 $4.17 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ においては、耐力には水素の影響はほとんどなかったが、水素中の最大引張強さはアルゴン中の 97% に、伸びは 80% に、絞りは 79% にそれぞれ減少した。

Harris⁷⁾らは、MarM200DS の 34.5 MPa のヘリウム中および水素中で引張試験を行い、ヘリウム中に較べて水素中では最大引張強さは 76% に、伸びは 25% に、絞りは 14% にそれぞれ減少するのを報告している。

垂直材のアルゴン中および水素中の引張性質に及ぼすひずみ速度の影響を Fig. 5 に示す。アルゴン中においては耐力および最大引張強さはひずみ速度によらずほぼ一定であったが、伸びおよび絞りはひずみ速度の増加と共に少し増加した。一方、水素中においては耐力は $4.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ まではひずみ速度の増加と共に増加したが、それ以上ではほぼ一定であった。最大引張強さ、伸びおよび絞りはひずみ速度の増加と共に増加した。

耐力に及ぼす水素の影響は $4.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ までは認められたが、 $4.17 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以上では認められなかった。最大引張強さ、伸びおよび絞りに及ぼす水素の影響はひずみ速度の増加と共に減少した。例えば、 $4.17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ においては、水素中の最大引張強さはアルゴン中の 81% に、伸びは 18% に、絞りは 49% にそれぞれ減少したが、 $4.17 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ においては、最大引張強さはアルゴン中の 90% に、伸びは 63% に、絞りは 85% にそれぞれ減少した。また、引張性質に及ぼす水素の影響には、凝固方位による差異は小さかつ

た。

このように, MarM247LCDS の水素中の引張性質は平行材および垂直材共にひずみ速度の増加と共にアルゴン中の値に近づいたが, $4.17 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の速いひずみ速度においても水素の影響が認められた。

3.3 引張破面

MarM247LCDS のアルゴン中および水素中において破断した試験片の SEM によるマクロ破面を Fig. 6 に示す。平行材 (a, b) および垂直材 (c, d) 共に, アルゴン中および水素中共に, 破断の起点は矢印に示すように試験片表面である。アルゴン中に較べて水素中ではマクロ的な凹凸が大きかった。また, 平行材の水素中では凝固方位に沿った 2 次き裂も観察される。垂直材においては平行材とは異なり, アルゴン中および水素中共にデンドライト状の凝固組織が認められた。アルゴン中に較べて水素中の凝固組織の凹凸は大きかった。

平行材のアルゴン中および水素中において破断した試験片の起点部の破面を Fig. 7 に示す。なお, 2 次電子像と同一視野の反射電子像 (組成像) も併せて示す。いずれの試験片でも, 起点部は樹間部の析出物である炭化物が破断したものである。起点部の周辺には, アルゴン中および水素中共に, 炭化物と考えられる塊状の組織が観察された。組成像においては, 起点部近傍に白く見えているのが炭化物である。アルゴン中では, 擬へき開状の破面およびディンプル破面の他に炭化物のぜい性的な破面が認められた。一方, 水素中では, ぜい性的な擬へき開状の破面と炭化物のぜい性的な破

Fig. 7. Tensile fracture surfaces of MarM247LCDS (//) in 1.1 MPa argon and 19.7 MPa hydrogen at room temperature. (a): SEI in 1.1 MPa argon. (b): SEI in 19.7 MPa hydrogen. (c): BEI (composition) in 1.1 MPa argon. (d): BEI (composition) in 19.7 MPa hydrogen.

面が観察された。後述するようにステレオマッチング観察によればアルゴン中の擬へき開状破面に較べて水素中のぜい性的な擬へき開状破面は凹凸が小さく平滑な破面を呈示していた。

垂直材のアルゴン中および水素中において破断した試験片の起点部は, 平行材と同様に樹間部の析出物である炭化物が破断したものであった。また, 起点部近傍はアルゴン中および水素中共に, 平行材と同様な破面形態を示したが, き裂が内部に成長するにつれて樹間部と柱状晶界面での破断面が観察された。

平行材および垂直材共に, アルゴン中においては, 起点部近傍の破面形態にはひずみ速度による差異は認められなかったが, 水素中ではひずみ速度の増加と共にアルゴン中の破面形態に近づいた。

4 考 察

MarM247LCDS の水素環境ぜい化挙動を調べるために, 引張試験の途中で所定のひずみに達したときに試験を中止して除荷する中断試験¹⁰⁾を行い, 試験後, 試験片を取り出して表面を SEM で観察し, 引張変形におけるき裂の生成および成長挙動を詳細に検討した。アルゴン中および水素中で破断させた平行材の表面を Fig. 8 に示す。アルゴン中および水素中共に, 樹間部の炭化物と考えられる塊状の析出物の破断がき裂の起点になっている。水素中では, き裂は鋭く成長しているが, アルゴン中では, き裂は鋭く成長せず, すべりによる変形のため口を開いている。このような挙動は Ni 基合金である Inconel 718 においても著者らにより見いだされている。

Fig. 6. Tensile fracture appearances of MarM247LCDS (//) in 1.1 MPa argon and 19.7 MPa hydrogen at room temperature. An arrow shows the crack initiation. (a): MarM247LCDS (//) in 1.1 MPa argon. (b): MarM247LCDS (//) in 19.7 MPa hydrogen. (c): MarM247LCDS (⊥) in 1.1 MPa argon. (d): MarM247LCDS (⊥) in 19.7 MPa hydrogen.

Fig. 8. Surface cracks of MarM247LCDS (//) in 1.1 MPa argon and 19.7 MPa hydrogen at room temperature. Arrows show the tensile direction. (a): in 1.1 MPa argon. (b): in 19.7 MPa hydrogen.

Fig. 9. Stereo-Matching observation of tensile fracture surfaces of MarM247LCDS (//) in 1.1 MPa argon at room temperature. (a)-(b) and (c)-(d) are stereoscopic pairs. (a)-(c) and (b)-(d) are matching mates.

つぎに、き裂の成長を SEM を用いた破面観察によって検討した。アルゴン中および水素中で破断させた平行材の起点部近傍の破面のステレオマッチング写真を Fig. 9 および Fig. 10 にそれぞれ示す。ステレオマッチング観察によれば、アルゴン中および水素中共に γ' の破断は認められない。アルゴン中では、個々の γ' の大きさに対応して、周縁が塑性変形した凹みが観察される。これらの凹みは全体として (a)・(b) では右上がりステップ状になっている。一方、水素中では個々の γ' の大きさに対応してわずかに痕跡が認められるが、塑性変形は小さく平滑になっている。

Chene¹¹⁾らおよび Baker¹²⁾らは単結晶 Ni 基超合金 CMSX2 の水素ぜい化を溶融塩を用いた陰極電解法によって検討し、水素チャージしない試験片ではマクロ的なすべり面である $\{111\}$ 面に沿って成長するが、水素チャージした試験片ではマクロ的に γ 基地の $\{100\}$ 面に沿ってき裂が成長するのを報告している。また、

Fig. 10. Stereo-Matching observation of tensile fracture surfaces of MarM247LCDS (//) in 19.7 MPa hydrogen at room temperature. (a)-(b) and (c)-(d) are stereoscopic pairs. (a)-(c) and (b)-(d) are matching mates.

Dollar¹³⁾らは CMSX2 の水素ぜい化について中温超高压水素ガスチャージ法によって検討し、水素によるき裂は γ' と γ' の間の γ 基地を、マクロ的には $\{100\}$ 面に沿って成長するが、ミクロ的には $\{111\}$ 面に沿って成長するのを TEM を用いて観察している。

MarM247LCDS のアルゴン中および水素中におけるき裂の成長を模式的に Fig. 11 に示す。本研究に用いた一方向凝固 Ni 基超合金は $[001]$ 方位に凝固された。また、 γ' の $\{100\}$ 面は γ 基地の $\{100\}$ 面に生成した。このため、MarM247LCDS においても CMSX2 と同様に、アルゴン中におけるき裂はミクロ的には γ' と γ' の間の γ 基地を引張方向垂直に成長し、 γ' と γ' の間ではテアリッジ型の破断をしながら成長する。このため、破面上にテアリッジで囲まれた γ' の痕跡

Fig. 11. Schematic illustration of crack growth in argon and hydrogen. Arrows show the crack path. (a): in argon. (b): in hydrogen.

が認められる。マクロ的にはせん断の影響を受けて、き裂の成長が引張方向垂直からはずれ、部分的に γ' と γ' の間の γ 基地を引張方向に沿って成長するため、ステップ状の破面を形成するものと考えられる。

一方、水素中におけるき裂は γ が水素によってぜい化するため γ' と γ' の間の γ 基地を引張方向垂直にマクロ的に $\{100\}$ 面に沿って成長するため、平滑な破面を形成するものと考えられる。なお、本研究ではTEMレベルの水素によるき裂の成長は十分明らかにできなかった。

このように、MarM247LCDSのアルゴン中における破断は応力が増加し、樹間部の炭化物が破断するときき裂が生成し、き裂は γ 基地の塑性変形を伴いながら内部へ成長し破断に至る。一方、水素中では、アルゴン中と同様に樹間部の炭化物が破断しき裂が生成するが、き裂の成長が水素によって助長されるため、き裂が生成すると急速に内部へ成長し破断に至るものと考えられる。

マクロ的なき裂成長の凝固方位の影響については、一方向凝固Ni基超合金を繊維強化型の複合材料的に捉え、樹間部をマトリックス、柱状晶部を繊維であると考えて以下に検討する。平行材では、アルゴン中のき裂は樹間部であるマトリックスで生成し、柱状晶である繊維に成長する。樹間部であるマトリックスと柱状晶である繊維の界面の強度は大きく、アルゴン中では柱状晶である繊維を切断しながらき裂は成長し、破断に至るものと考えられる。一方、水素中ではアルゴン中と同様にき裂は樹間部であるマトリックスで生成し、柱状晶である繊維に成長する。樹間部であるマトリックスと柱状晶である繊維の界面の強度が水素により低下するので、き裂は凝固方位に沿った2次き裂を生成しながら成長し、破断に至るものと考えられる。

垂直材では、アルゴン中のき裂は樹間部であるマトリックスで生成し、樹間部であるマトリックスと柱状晶である繊維の界面に成長し、以後界面に沿って成長するものと考えられる。一方、水素中ではアルゴン中と同様にき裂は樹間部であるマトリックスで生成し、樹間部であるマトリックスと柱状晶である繊維の界面に成長する。界面の強度が水素により低下するので、界面に沿って急速にき裂が成長し、破断に至るものと考えられる。

5 結 言

一方向凝固Ni基超合金MarM247LCDSの室温高圧水素環境下での引張試験を行い、水素環境ぜい化挙

動および水素環境ぜい化に及ぼす凝固方位の影響を検討した。また、き裂の生成・成長挙動に及ぼす水素の影響をフラクトグラフィを用いて解析した。得られた結論はつぎの通りである。

(1) 0.2% 耐力、最大引張強さ、伸びおよび絞りはいずれも水素によって低下した。引張性質に及ぼす水素の影響はひずみ速度の減少と共に増加した。

垂直材に較べて平行材の耐力および最大引張強さは大きく、伸びおよび絞りは小さかったが、引張性質に及ぼす水素の影響には凝固方位による差異は小さかった。

(2) アルゴン中および水素中共に、樹間部の炭化物を起点としてき裂が生成し、 γ' と γ' の間の γ 基地中をアルゴン中では延性的な粒内破面を、水素中ではぜい性的な粒内破面をそれぞれ形成しながら成長した。

(平成5年6月25日 日本材料学会第8回フラクトグラフィシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) R. F. Decker, 4th Int. Symp. Superalloys, AIME, **2** (1980).
- 2) K. Harris and R. E. Schwer, AVS 6th Int. Vacuum Metallurgical Conf., AVS, **7** (1979).
- 3) K. Harris, G. L. Erickson and R. E. Schwer, 5th Int. Symp. Superalloys, AIME, **221** (1984).
- 4) G. L. Erickson, K. Harris and R. E. Schwer, ORNL/AIME Superalloys Conf., AIME, U. S. A. (1984).
- 5) 宇宙開発委員会, 宇宙開発計画 (1991).
- 6) Y. Yamada and E. Sogame, PISSTA '87, **628** (1987).
- 7) J. A. Harris Jr. and M. C. VanWanderham, NASA CR-124394 (1973).
- 8) W. T. Chandler, Advanced Earth-to-Orbit Propulsion Technology Conference, Huntsville (1986).
- 9) H. J. Wiestner, W. Dahl and H. Hengstenberg, Arch. Eisenhüttenw., **34**, 915 (1963).
- 10) 福山誠司, 横川清志, 荒木道郎, 小鐘幸雄, 山田良雄, 材料, **40**, 736 (1991).
- 11) J. Chene, C. L. Baker, I. M. Bernstein and J. C. Williams, High Temp. Alloys Gas Turbines Other Appl. 1986 Part 2, **1333** (1986).
- 12) C. L. Baker, J. Chene, I. M. Bernstein and J. C. Williams, Met. Trans., **19A**, 73 (1988).
- 13) M. Dollar and I. M. Bernstein, Acta Metall., **36**, 2369 (1988).