ニッケル基超合金の水素環境脆化

福山誠司* 横川清志**
飯田 雅*** 山田良雄****

1. はじめに

Ni 基超合金は高温強度および耐酸化性に優れ、耐熱材料としてジェットエンジンやロケットエンジン等に広く利用されている。また、宇宙開発事業団が1993年に打ち上げに成功した H-II ロケットの第1段目に使用された液水エンジン (LE-7 エンジン⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾) にも利用されている。エンジンは液体水素と液体酸素を加圧しながらガス化させた後で、高温高圧の状態で燃焼させるため、エンジン材料は極低温から高温までの広い温度範囲において高圧の水素を含む雰囲気暴露される。そのため材料が著しい水素脆化を受ける可能性があり、耐水素脆化の設計基準を確立する必要がある。

Ni 基超合金の水素脆化の研究は、アメリカの航空宇宙局 (NASA) がスペースシャトルを開発するとき主として行った。なかでも、エンジン本体を担当した Rockwell International Corporation の Rocketdyne Division と、ターボポンプを担当した United Aircraft Corporation の Pratt and Whitney Aircraft が中心となり試験を進めた。しかし、これらの研究は装置開発のためのスクリーニング試験が中心であり、水素脆化挙動に関する詳細な検討は少なかった⁽⁷⁾⁻⁽¹⁵⁾。そこで、液水エンジン材料としての Ni 基超合金の水素脆化の問題を検討するため、中国工業技術研究所、宇宙開発事業団および石川島播磨重工業㈱の3者で共同研究を実施し、その水素脆化挙動を明らかにしてきた。

LE-7 エンジンのうち、最も高い応力のかかるターボポンプの動翼材料には Ni 基超合金のうち Udimet720, IN100, MarM247LCDS 等が、エンジンの主要構造材料には Inconel 718 がそれぞれ候補材料として検討されてきた。これ

までに、これらの材料について、引張試験を室温および高温の高圧水素中で、破壊靱性試験および疲労き裂進展試験を室温高圧水素中でそれぞれ実施し、機械的性質に及ぼす水素の影響および水素によるき裂の生成・成長について検討してきた⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽²³⁾。本稿では実機のタービン動翼に用いられると同時に、水素脆化挙動があまり報告されていない MarM247LCDS とエンジンの主要構造材料である Inconel 718 を例に挙げ、その水素脆化挙動について鉄鋼材料と比較・検討した結果について紹介する。

2. Ni 基超合金の水素環境脆化

(1) MarM247LCDS

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年代より開発が行われた材料である⁽²⁴⁾。その中で1970年代に入って Martin Metals (後に Martin-Marietta と改称) Corporation によって合金 MarM247 が開発され、その後更に改善が進められ、1978年に Cannon-Muskegon Corporation によって MarM247LCDS としてタービン動翼用に開発されたものである⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾。

供試材は一方向凝固後、1503 K で溶体化処理を施し、更に1144 K で時効し、その金属組織を図1に示す。試料は凝固方向に垂直な断面で切り出した。(a)は光学顕微鏡組織であるが、直径3~5 mm の領域で樹枝状晶が同じ方向を向いている。また、(b)は高倍率の組織であるが、300 μm 程度のクローバ状に発達した樹枝状晶が観察される。樹間部および樹枝状晶の中に析出物が認められるが、析出物は樹間部により多く観察される。(c)は透過電子顕微鏡観察による組織であり、0.2 μm 程度の微細な立方体型の γ' が γ マトリックス中に密に析出している。

疲労き裂進展試験には、高圧水素環境疲労試験装置を用いた。すべての DCB 型試験片⁽²⁸⁾ (最大幅 80 mm, 長さ 107 mm, 厚さ 10 mm) について、正弦波荷重制御、応力比 (R) を 0.1, 繰返し周波数 (f) を 5 Hz として試験を行った。また、疲労き裂進展速度 (da/dN) に及ぼす繰返し周波数の影響を調べるために、 $f=0.01\sim 10$ Hz の範囲で試験を行った。なお、き裂長さの測定には交流電位差法によるクラックメータを用いた。試験用ガスとして純度99.9999%の水素および純度99.99%のアルゴンガスを用いた。試験温度は 293 ± 1 K, 水素圧は 1.1~19.7 MPa に、アルゴン圧は 1.1 MPa にそれぞれ設定した。疲労試験後の試験片について SEM による破面検査を行った。

* 中国工業技術研究所生産基礎技術部材料物性研究室主任研究官 (〒737-0197 呉市広末広2-2-2)

** 中国工業技術研究所生産基礎技術部材料物性研究室室長

*** 石川島播磨重工業株式会社技術開発本部

**** 宇宙開発事業団主任開発部員, 現株式会社 IHI エアロスペース基盤技術部顧問

Hydrogen Environment Embrittlement of Ni-base Superalloys; Seiji Fukuyama*, Kiyoshi Yokogawa**, Tadashi Iida***, Yoshio Yamada**** (**Chugoku National Industrial Research Institute, AIST, Kure. ***Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., Tokyo. ****National Space Development Agency of Japan, Present IHI Aero Space Co., Ltd., Kawagoe)

Keywords: Inconel 718, MarM247LCDS, directionally solidified, nickel-base superalloys, carbon steel, fatigue properties, hydrogen environment embrittlement, crack growth

2000年5月11日受理

図1 MarM247LCDSの金属組織。
(a), (b) 光学顕微鏡組織, (c) 透過電子顕微鏡組織。

Ni基超合金の繰返し周波数 5 Hz における, アルゴン中および水素中の疲労き裂進展速度(1 サイクル当たりのき裂進展長さ)に及ぼす応力拡大係数範囲(ΔK)の影響は, 試験した ΔK が 10 から 60 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の範囲においては, アルゴン中と水素中の差異は小さく, 後述する鉄鋼材料に較べて水素の影響は小さかった。

従来, ガス環境中での水素脆化は, 金属表面に物理吸着あるいは化学吸着した水素分子が原子水素あるいはイオンに解離し, 金属内部に拡散することで起こる⁽²⁹⁾と考えられている。水素脆化と疲労挙動との関係を調べるために, 1 サイクル当たりのき裂進展長さ(da/dN)に及ぼす繰返し周波数(f)の影響を検討する。き裂進展方向と凝固方向を平行に切り出した, MarM247LCDS の da/dN に及ぼす f の影響を図2に示す。 ΔK は水素の影響が大きい $\Delta K=50 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ とした。アルゴン中においては f の減少と共に, da/dN はわずかに増加したが, 水素中では大きく増加している。水素の影響は, $f=1 \text{ Hz}$ までは認められなかったが, f の減少と共に大きくなっているのがわかる。

MarM247LCDS の繰返し周波数 0.05 Hz, ΔK が 50 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ におけるアルゴン中および水素中の疲労破面を図3に示す。アルゴン中ではストライエーション状の破面が観察されたのに対し, 水素中では擬へき開状の脆性的な粒内破面になり, γ' に起因すると考えられる四角いトレースが観察された。

(2) Inconel 718

Inconel 718 は Internatinal Nickel Co., Inc. によって1960年に開発された鍛造可能な Ni 基超合金で, 常温より 973 K の温度範囲において良好な強度と延性を持つ合金である⁽³⁰⁾。また, 鉄鋼材料のように, 熱処理によって金属組織を広く調整することが可能である。この材料の熱処理としては, 1 次の熱処理で溶体化処理を行うと同時に炭化物および δ 相の析出を調整し, 2 次の熱処理で γ' 相および γ'' 相の析出を調整する⁽³⁰⁾⁻⁽³²⁾。 δ 相は粒界や粒内にウィッドマンステッテン状に析出し, 強度は増加するが延性は低下し, それと共に水素脆化感受性が高くなる⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

図2 MarM247LCDS の 1.1 MPa アルゴン中および 19.7 MPa 水素中の da/dN に及ぼす繰返し周波数の影響。

図3 MarM247LCDS の 1.1 MPa アルゴン中および 19.7 MPa 水素中における疲労破面。
(a) 1.1 MPa アルゴン中, (b) 19.7 MPa 水素中。
矢印はき裂の進展方向。

供試材は, δ 相が析出しないように 1283 K で溶体化処理を施して, 更に 894 K で時効したもので, 塊状の炭化物が析出している。なお, 透過電子顕微鏡観察からマトリックスの γ 相の中に微細な γ' 相あるいは γ'' 相が密に析出することがわかっている⁽³³⁾。この材料を用いて上記 MarM247LCDS と同様の疲労き裂進展試験を行った。

Inconel 718 の δ 相非析出材の da/dN に及ぼす f の影響を

図4 Inconel 718の1.1 MPa アルゴン中および高圧水素中の da/dN に及ぼす繰返し周波数の影響。

図4に示す。アルゴン中においては f の減少と共に、 da/dN はわずかに増加するが、水素中では大きく増加するのがわかる。また、水素の影響は、 $f=1$ Hz までは認められないが、 f の減少と共に大きくなり、水素圧の増加により、この効果は更に大きくなった。Udimet 720⁽²⁰⁾ および IN100⁽⁶⁾ においても MarM247LCDS や Inconel 718 と同様な疲労き裂進展挙動を示した。

Ni 基超合金の疲労き裂進展に及ぼす水素の影響は、後述する鉄鋼材料とは異なり繰返し周波数の減少と共に増加する。Ni 基超合金は鉄鋼材料に比べより低い歪速度で水素脆化が認められる⁽²²⁾。このため、本研究で行った繰返し周波数の小さい範囲において、疲労き裂進展速度に及ぼす水素の影響が現れたものと推察される。

3. 鉄鋼材料の水素環境脆化

代表的な鉄鋼材料である S35C 鋼⁽³⁴⁾ のアルゴン中および水素中の繰返し周波数 5 Hz における da/dN に及ぼす ΔK の影響を図5に示す。 da/dN はアルゴン中に比べて水素中で大きく、水素圧の増加と共に増加した。また、 ΔK の減少に伴って水素中の da/dN はアルゴン中の値に近づいた。以上の水素中におけるき裂進展挙動は SNCM439 鋼⁽³⁵⁾、2.25Cr-1Mo 鋼⁽³⁶⁾ および SUS304 鋼⁽³⁷⁾ においても認められる。

S35C 鋼のアルゴン中および水素中の da/dN に及ぼす f の影響を図6に示す。この時の ΔK は水素の影響が認められる $\Delta K=24 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ とした。アルゴン中では da/dN は f の減少と共にわずかに増加するが、水素中でも同様の挙動を示し、 da/dN の f 依存性に及ぼす水素の影響は小さいと考えられる。SNCM439 鋼、2.25Cr-1Mo 鋼および SUS304 鋼においても同様の挙動が観察された。

S35C 鋼のアルゴン中および水素中における疲労破面を図7に示す。アルゴン中の破面には疲労破面に特有の延性的なストライエーションが認められた。一方、水素中では擬へき開破面と粒界破面の混在する破面が観察され、擬へき開破面

図5 炭素鋼の1.1 MPa アルゴン中および高圧水素中の da/dN に及ぼす ΔK の影響。

図6 炭素鋼の1.1 MPa アルゴン中および水素中の da/dN に及ぼす繰返し周波数の影響。

図7 炭素鋼の1.1 MPa アルゴン中および水素中における疲労破面。
(a) 1.1 MPa アルゴン中、(b) 1.1 MPa 水素中。矢印はき裂の進展方向。

上には脆性的なストライエーション状模様が認められた。この脆性的なストライエーションの間隔はマクロ的な1サイクル当たりの疲労き裂進展長さにほぼ一致していた。

4. 疲労き裂進展速度の解析

(1) Ni 基超合金

(a) MarM247LCDS

Wei ら⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾は活性環境中における疲労き裂進展速度は、

$$(da/dN)_e = (da/dN)_r + (da/dN)_{cf} + (da/dN)_{scc} \quad (1)$$

であることを示している。ここで、 $(da/dN)_e$ は水素中でのき裂進展速度、 $(da/dN)_r$ はアルゴン中の純粋な疲労成分によるき裂進展速度、 $(da/dN)_{cf}$ は疲労と環境の相互作用によるき裂進展速度、 $(da/dN)_{scc}$ は時間依存型のき裂進展速度である。上の式において繰返し周波数に依存する項は $(da/dN)_{scc}$ である。

そこで水素中でのき裂進展速度 $(da/dN)_e$ は次のように書き換えることができる。

$$(da/dN)_e = (da/dN)_r + (da/dN)_{cf} + \int_{\tau}^{\tau} (da/dt)_{scc} dt$$

$$= (da/dN)_r + (da/dN)_{cf} + \int_{\tau}^{\tau} F\{K(t)\} dt \quad (2)$$

ここで、 τ は応力1サイクル間の時間、 $da/dt = F\{K(t)\}$ における $K(t)$ は応力波形により定まる応力1サイクル間の K の時間変化である。式(2)に繰返し周波数 f を乗じることによって、時間基準の形に書き換えることができる⁽⁴⁰⁾。

$$(da/dN)_e = f\{(da/dN)_r + (da/dN)_{cf}\} + (da/dt)_{scc} \quad (3)$$

そこで、時間効果と繰返し効果を検討するため、MarM247LCDSの時間依存型き裂進展速度 (da/dt) に及ぼす繰返し周波数の影響を図8に示す。ここで、 ΔK は水素の影響が大きい $\Delta K = 50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ とした。アルゴン中では f の減少と共に da/dt は単調に減少した。一方、水素中では水素の影響が認められなかった1 Hzまではアルゴン中と同様の傾向を示したが、それ以下では f に依らずほぼ一定値を示した。すなわち、 da/dt に及ぼす水素の影響は f の減少と共に大きくなることわかる。

(b) Inconel 718

Inconel 718の1323 K溶体化材の da/dt に及ぼす f の影響

響⁽²³⁾を図9に示す。アルゴン中では f の減少と共に da/dt は単調に減少した。一方、19.7 MPaの水素中では水素の影響が認められなかった1 Hzまではアルゴン中と同様の傾向を示したが、水素の影響が認められた0.5 Hz以下では f に依らずほぼ一定値を示した。すなわちMarM247LCDS同様、 da/dt に及ぼす水素の影響は f の減少と共に大きくなった。なお、水素の影響には圧力依存性が認められ、水素圧が低いほど水素の影響はより低い f 値以下で観察される。Udimet 720 および IN100 においても MarM247LCDS や Inconel 718 と同様に、水素中の da/dt はある f 値以下では f に依らずほぼ一定値を示した。このため、水素中におけるNi基超合金の疲労き裂進展挙動は $(da/dN)_{cf} \ll (da/dN)_{scc}$ となり、本研究の繰返し周波数範囲では時間依存型のき裂進展が支配的であることがわかる。

(2) 鉄鋼材料

Ni基超合金の疲労き裂進展に及ぼす繰返し周波数効果と時間効果を鉄鋼材料と比較検討するため、S35C鋼の da/dt に及ぼす f の影響⁽³⁴⁾を図10に示す。ここで、 ΔK は水素の影響の認められる $\Delta K = 24 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ とした。アルゴン中および水素中共に f の減少と共に da/dt は単調に減少している。このため、鉄鋼材料は、水素中では $(da/dN)_{scc} \ll (da/dN)_{cf}$ となり、本研究の繰返し周波数範囲では繰返し周波数依存型のき裂進展挙動を示すことが明らかになった。

また、鉄鋼材料およびNi基超合金の水素中の疲労き裂進展破面観察から、鉄鋼材料の擬へき開状の破面には1回の繰返し当たりのき裂進展長さに等しい脆性的なストライエーション状模様が観察できるのに対して、Ni基超合金の破面上には繰返し周波数に対応するストライエーション状模様は認められない。これは、Ni基超合金では、き裂の進展が遅れ破壊的に連続的に生じたためであると考えられる。

以上述べたように、Ni基超合金と鉄鋼材料の水素環境脆化挙動には大きな差異が認められ、この差異はNi基超合金と鉄鋼材料中の水素の拡散速度の違いに関連するものと推察される。

図8 MarM247LCDSの1.1 MPaアルゴン中および19.7 MPa水素中の da/dt に及ぼす繰返し周波数の影響。

図9 Inconel 718の1.1 MPaアルゴン中および高圧水素中の da/dt に及ぼす繰返し周波数の影響。

図10 炭素鋼の1.1 MPaアルゴン中および水素中の da/dt に及ぼす繰返し周波数の影響。

5. お わ り に

H-II ロケットに用いられている LE-7 エンジンの構成材料である Ni 基超合金のうち、一方向凝固 MarM247LCDS および鍛造型 Inconel 718 を中心に室温における疲労き裂進展挙動に及ぼす水素の影響について述べた。また、鉄鋼材料の水素ガス中での疲労き裂進展挙動と比較・検討し、Ni 基超合金の水素環境脆化挙動の特徴について明らかにした。

Ni 基超合金は高温強度や耐酸化性に優れている信頼性の高い材料である。そのため、ジェットエンジン、ロケットエンジン、ガスタービン、原子力用機器等の他にも、開発途上にある高温ガス炉等の材料として今後とも工業的に広く使用されることが予想される。

また、水素エネルギーは地球環境的見地から、将来にわたり更なる利用が期待されているエネルギーの一つである。将来開発が期待される水素ガスタービン⁽³⁹⁾のように、その利用にはこれまで以上に高温・高圧化が予想され、それを支える材料の耐熱性、軽量化が求められる。それには既存の材料では対応が困難であり、新素材の開発が期待され、水素脆化については一層の研究が必要であろう。

これらの研究成果を基に、計算科学の水素脆化シミュレーションへの応用⁽⁴¹⁾、走査型トンネル顕微鏡を用いた原子・分子的観点による水素脆化へのアプローチ⁽⁴²⁾等今後の発展に向けて新たな試みを展開している。なお、これらの長期にわたる研究により得られたデータは、工業技術院研究情報公開データベース(RIO-DB)の極限環境保安対策用金属系材料データベースとして平成10年度より整備を開始している。また、ロケットエンジンについては次期主力打上げロケット H-IIA に向けて、これまでの技術蓄積を活用し、簡素化と信頼性向上を図った改良型の LE-7A が開発されている。

文 献

- (1) 宇宙開発委員会:「宇宙開発計画」, (1991).
- (2) T. Godai: 36th Congress of the International Astronautical Federation, Stockholm, Sweden, (1985), Ref. No. IAF 85-124.
- (3) H. Aoki, Y. Yamada and K. Kamijo: 36th Congress of the International Astronautical Federation, Stockholm, Sweden, (1985), Ref. IAF 85-162.
- (4) Y. Yamada and E. Sogame: PISSTA'87, (1987), 628.
- (5) 中国工業技術試験所・宇宙開発事業団: 共同研究成果報告書, 宇宙開発事業団, MRP88-57, (1987).
- (6) 中国工業技術試験所・石川島播磨重工業㈱: 共同研究成果報告書, 石川島播磨重工業, (1988).
- (7) R. J. Walter, H. G. Hayes and W. T. Chandler: NASA CR-118917, (1971).
- (8) V. Frick, G. R. Janser and J. A. Brown: *Space Shuttle Materials*, SAMPE, (1971).
- (9) J. A. Harris, Jr. and M. C. Van Wanderham: NASA CR-124394, (1973).
- (10) R. J. Walter and W. T. Chandler: NASA CR-12441, (1973).
- (11) W. T. Chandler and R. J. Walter: Hydrogen Econ. Miami Energy Conf., (1975), 1057.
- (12) R. J. Walter and W. T. Chandler: *Environmental Degradation of Engineering Materials*, Virginia Polytechnic Institute, (1977), 513.
- (13) W. T. Chandler: *Recent Advances in Structures for Hypersonic Flight*, NASA Conf. Pub. 2065, Part I, (1978), 195.
- (14) W. T. Chandler, R. J. Walter, C. E. Moeller and H. W. Carpenter: *Plating and Surface Finishing*, 65(1978), 63.
- (15) W. T. Chandler: Advanced Earth-to-Orbit Propulsion Technology Conf., Huntsville, U.S.A., (1986).
- (16) 福山誠司, 横川清志, 山田良雄: 第193回日本材料学会疲労部門委員会資料, (1988), 14.
- (17) 福山誠司, 横川清志, 荒木道郎, 小鍵幸雄, 青木 宏, 山田良雄: 材料, 38(1989), 539.
- (18) 横川清志, 山田良雄: 第33回宇宙科学技術連合講演会, (1989), 718.
- (19) S. Fukuyama, K. Yokogawa, Y. Yamada and T. Iida: *Proc. Int. Symp. Ultra-high Temperature Materials*, Ube, Japan, (1991), 123.
- (20) 福山誠司, 横川清志, 荒木道郎, 小鍵幸雄, 山田良雄: 材料, 40(1991), 736.
- (21) 福山誠司, 横川清志, 山田良雄, 飯田 雅: 鉄と鋼, 78(1992), 860.
- (22) 福山誠司, 横川清志, 飯田 雅: 材料, 43(1994), 567.
- (23) S. Fukuyama and K. Yokogawa: *Proc. 4th Int. Special Emphasis Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives*, Pittsburgh, U.S.A., (1994), 807.
- (24) R. F. Decker: 4th Int. Symp. Superalloys, AIME, (1980), 2.
- (25) K. Harris and R. E. Schwer: AVS 6th Int. Vacuum Metallurgical Conf., (1979), pps. 7.
- (26) K. Harris, G. L. Erickson and R. E. Schwer: 5th Int. Symp. Superalloys, (1984), 221.
- (27) G. L. Erickson, K. Harris and R. E. Schwer: ORNL/AIME Superalloys Conf., AIME, U.S.A., (1984).
- (28) 福山誠司, 横川清志, 荒木道郎: 材料, 36(1987), 506.
- (29) H. G. Nelson: "Hydrogen Embrittlement Testing", STP543, ASTM, (1972), 152.
- (30) H. L. Eiselstein: ASTM STP369, ASTM, (1965), 62.
- (31) D. R. Muzyka: ASTM STP672, ASTM, (1979), 526.
- (32) Y. Han, P. Deb and C. Chaturvedi: *Metal Science*, 16(1982), 555.
- (33) J. He, X. Y. Tang, S. Fukuyama and K. Yokogawa: *Acta Metall.*, 43(1995), 4403.
- (34) 福山誠司, 韓 剛, 何 建宏, 横川清志: 材料, 46(1997), 607.
- (35) S. Fukuyama, K. Yokogawa and M. Araki: *Proc. 6th Int. Conf. Pressure Vessel Technology*, Beijing, China, 2(1988), 1181.
- (36) S. Fukuyama and K. Yokogawa: *Proc. 7th Int. Conf. Pressure Vessel Technology*, Duesseldorf, Germany, 2(1992), 914.
- (37) S. Fukuyama, K. Yokogawa and M. Araki: *Current Japanese Materials Research (CJMR)*, ed. by R. Koterazawa, R. Ebara and S. Nishida, "Fractography", Elsevier Applied Science Publisher, (London), 6(1990), 231.
- (38) R. P. Wei, P. S. Pao, R. G. Hart, T. W. Weir and G. W. Simmons: *Met. Trans.*, 11A(1980), 151.
- (39) R. P. Wei and G. W. Simmons: *Fatigue, "Environment and Temperature Effects"*, Ed. by John J. Burke and Volker Weiss, PLENUM PRESS, (1983), 59.
- (40) 日本機械学会編: 腐食と破壊, 日本工業出版, (1985), 274.
- (41) Z. Hu, S. Fukuyama, K. Yokogawa and S. Okamoto: *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 7 (1999), 541.
- (42) 李 艶寧, 安 白, 福山誠司, 横川清志: *Int. Symp. on Surface Science for Micro-and Nano-Device Fabrication*, The Surface Science Society of Japan, PS-1-28, (1999), 43.