

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：94507

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14855

研究課題名（和文）析出強化型Ni基超合金の水素誘起クリープ破壊機構の解明

研究課題名（英文）Mechanism of hydrogen-induced creep in precipitation-hardened Ni-based superalloys

研究代表者

岡崎 三郎 (Okazaki, Saburo)

株式会社神戸工業試験場（生産本部技術開発部）・技術企画室・研究員

研究者番号：70780831

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、Ni基超合金の水素脆化メカニズムを明らかにするため、高圧水素ガス曝露を施した試験片を用いて、応力緩和試験および引張試験を実施した。応力緩和試験では、固溶水素量の増大に伴い応力緩和量が増加する傾向が確認されたが、その変化量は小さく、水素脆化は転位運動の変化によるものではないと示唆された。引張試験では、水素の影響による延性の低下が認められた。室温以下の条件では、温度の下降に伴って延性は回復の傾向を示し、 -196°C では水素による延性低下がほとんど認められなくなった。すなわち、水素誘起の延性低下の支配因子は、材料中に固溶された水素の拡散であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、析出強化型Ni基超合金の水素脆化の発現に対し、水素-転位間相互作用は主要因ではなく、水素が変形中に材料内部を拡散できるという条件が破壊に対してより重要な意味をもつことを示した。この知見は、広範な温度範囲における実験データに基づくものであり、種々の水素機器の強度設計に展開できるという点で、学術的および社会的意義は大きいといえる。

研究成果の概要（英文）：In order to clarify the mechanism of hydrogen embrittlement in Ni-based superalloy, stress relaxation tests and tensile tests were conducted by using the hydrogen charged specimens. In stress relaxation tests, it was confirmed that stress relaxation was slightly increased with increase of hydrogen contents. On the basis of these results, it was inferred that the mechanism of hydrogen embrittlement was not attributed to the enhancement of dislocation motion. In tensile tests, the hydrogen induced ductility loss was observed. In the condition below the room temperature, the recovery of ductility was observed with decrease of temperature, and almost no ductility loss was observed at -196°C . Therefore, it was concluded that the dominant factor of hydrogen induced ductility loss was related to hydrogen diffusivity.

研究分野：材料力学

キーワード：水素脆化 Ni基超合金 析出強化 応力緩和 延性低下

1. 研究開始当初の背景

時効処理が施された Ni 基超合金は、高温領域において高強度を発揮し、耐クリープ性に優れているため、航空・宇宙分野で使用される部材にとって欠かせない材料となっている。転位運動が熱活性化過程に支配されない析出物を利用することにより、析出強化型 Ni 基超合金は、クリープに代表される時間依存型の破壊が起こらないように設計されている。

結晶中で転位を運動させるのに必要な応力を有効応力と内部応力に分解すると、析出強化型 Ni 基超合金が高温変形やクリープに対して優れた特性を示す理由が理解しやすくなる。有効応力の抵抗範囲は、数原子間距離程度の短範囲であり、有効応力は熱的応力として定義される。一方、内部応力の抵抗範囲は原子間距離よりもはるかに大きい長範囲であり、内部応力は非熱的応力として定義される。熱活性化過程が支配的な有効応力は、溶質原子やパイエルス力などの数原子間距離の短範囲抵抗の影響を受ける。一方、時効処理により形成された析出物の大きさは原子間距離に対しはるかに大きい。すなわち、長範囲抵抗をもたらす析出物により内部応力が増大すると、高い温度環境においても結晶中で転位を強力に固着することが可能となり、クリープ特性は著しく向上する。

有効応力と内部応力は、水素脆化のメカニズムを考えるうえでも極めて重要なパラメータである。純 Ni の転位運動の活性化面積 ΔA に及ぼす水素の影響を解析した結果が先行研究 (文献①) に示されている。また、(文献①) では、溶質原子のひとつである水素が有効応力に対して影響を及ぼし活性化面積が小さくなったことが示されている。すなわち、転位を運動させるための抵抗が水素により低下した (=転位運動の易動度が上昇した) と解釈されている。

上述の有効応力と内部応力に対する理解が正しいとすれば、析出物による内部応力の増大は、時間依存型破壊を防止するという観点で、水素脆化に関連した遅れ破壊防止に対しても有効と考えられる。しかし、高圧水素ガス環境下における疲労き裂進展試験では、時効処理が施された Ni 基超合金は、時間依存型の破壊傾向を示すことが先行研究より明らかになっている (文献②)。溶質原子である水素が有効応力に対して影響を与えることは理解できるが、内部応力が支配的となるように設計された析出強化材において、なぜ時間依存型の破壊が生じるのか不明である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、Ni 基超合金の水素誘起破壊機構を解明することである。室温大気中において水素チャージを施した試験片を用いて応力緩和試験を実施し、活性化体積や有効応力に及ぼす固溶水素の影響を明らかにする。また、 $-196^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、水素チャージ材の引張試験を実施し、水素拡散と破壊メカニズムの関係について検討する。

3. 研究の方法

供試材は、市販の Ni 基超合金 Alloy718 (UNS-N07718) の丸棒材 ($\phi 40\text{mm}$) である。Table 1 に化学成分を示す。この素材に対して、 955°C で 1 時間の溶体化処理を施した後、 718°C にて 8 時間、 621°C にて 8 時間の 2 段時効処理を施した。なお、溶体化処理のみを施した素材も一部の試験に使用した。

Table 1 Chemical composition (mass %) of Alloy 718 used in this study.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	Cu	Al	Ti	Nb	B	Ta	Fe
0.04	0.07	0.09	0.009	0.005	52.57	18.43	2.89	0.41	0.12	0.56	0.97	5.36	0.004	0.01	18.17

Fig.1 に、電子線後方散乱回折 (Electron backscattered diffraction; EBSD) 法を用いて観察した 2 段時効処理材の初期組織を示す。これより、本供試材の結晶組織は配向のないランダムなものであることを確認した。また、平均結晶粒径は $10 \sim 20\mu\text{m}$ であり、各粒内には焼鈍双晶界面の存在が確認された。

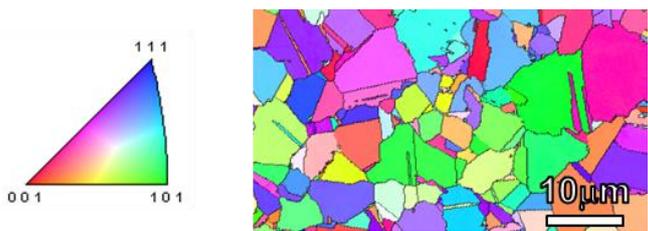


Fig.1 Initial microstructure of the Alloy718 analyzed by EBSD.

供試材の長手方向と荷重負荷方向が一致するように、引張試験片を採取した。引張試験片の平行部には、エメリー紙とダイヤモンドペーストを用いた軸方向研磨により、鏡面仕上げを施した。

引張試験片には、高温・高圧水素ガス中への曝露により水素チャージを施した。曝露時の水素ガス圧力は 100 MPa と 11MPa の 2 条件、温度は 270°C とし、保持時間は 200 h 以上とした。水素チャージ後は水素の脱離を防ぐため、試験開始時まで -85°C の冷凍庫中に試験片を保管した。

水素チャージを施した引張試験片中の水素濃度を測定するため、破断後の試験片の平行部から約 6 mm の円柱状サンプルを採取し、残留水素量の測定を実施した。測定には、ガスクロマトグラフィー型の昇温脱離分析 (Thermal desorption analysis; TDA) 装置を用いた。測定温度範囲は 25~800°C、昇温速度は 100°C/h、分析周期は 5 min、キャリアガスには Ar を用いた。

2 段階時効処理材と溶体化処理材の引張試験片を用いて、応力緩和試験を室温大気中で実施した。全行程におけるクロスヘッド速度は 0.0025 mm/s とし、約 3% のひずみ量で応力緩和量を測定した。応力緩和の繰返し数は 10 回とし、1 回あたりの保持時間については、2 段階時効処理材では 600 秒、溶体化処理材では 60 秒とした。

水素チャージを施した 2 段階時効処理材と溶体化処理材の引張試験片を用いて、クロスヘッド速度 0.0025 mm/s (初期ひずみ速度 5.0×10^{-5} /s) の条件の下、SSRT 試験を実施した。試験温度は、-196, -160, -120, -80, -40, 23, 200, 300°C の 8 通りとした。-196°C の場合は液体窒素中、-160~-40°C の場合は冷却窒素ガス中、23~300°C の場合は大気中である。また、ひずみ速度の影響を調査するため、クロスヘッド速度 0.25 mm/s (初期ひずみ速度 5.0×10^{-3} /s) の条件の下、引張試験も実施した。水素を付与していない状態でのリファレンスデータ取得のため、未チャージ材を用いて -196, 23, 200, 300°C の温度条件における SSRT 試験および引張試験を実施した。

4. 研究成果

4-1 TDA による水素量の測定

Fig.2 に、TDA による水素量の測定結果を示す。試験温度 23°C (室温) での SSRT 試験に使用した水素チャージ材の残留水素は、水素ガス圧力 100 MPa の場合、2 段階時効処理材で 95.8 mass ppm、水素ガス圧力 11 MPa の場合、29.2 mass ppm であった。溶体化処理材では、水素ガス圧力 100 MPa の場合に 110.3 mass ppm、水素ガス圧力 11 MPa の場合に 31.1 mass ppm であり、2 段階時効処理材よりも侵入水素量がやや多いことを確認した。これに対し、水素拡散が活発となる 300°C での SSRT 試験後の残留水素量は、2 段階時効処理材の場合で 75.4 mass ppm まで減少しており、試験中に水素脱離が生じていたことがわかった。

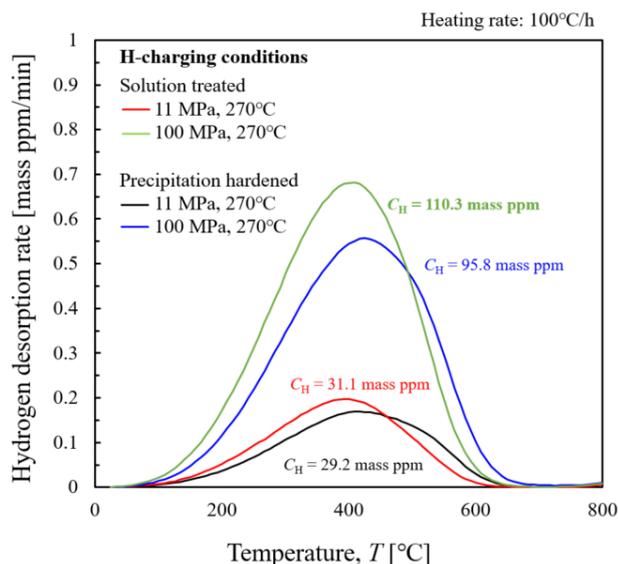


Fig.2 Thermal desorption profiles of residual hydrogen in the hydrogen pre-charged specimens after SSRT test at 23°C.

4-2 応力緩和試験

Fig.3 に室温大気中における応力緩和試験の結果を示す。溶体化処理材と 2 段階時効処理材の両方においても、水素の影響により応力緩和量が増加する傾向が確認された。また、応力緩和量は水素量の増加に伴い僅かに増加した。同データから活性化体積および有効応力を算出した結果を、Fig.4 および Fig.5 に示す。Fig.4 より、活性化体積が水素の影響により減少する傾向が認められるものの、純 Ni に関する先行研究 (文献①) と比較すると、軽微な変化であることがわかった。同様に、有効応力に及ぼす水素の影響も極めて軽微であることが明らかとなった (Fig.5)。

4-3 引張試験

上述の応力緩和試験の結果より、水素に起因する破壊のクライテリアに対して転位運動の変化の寄与は極めて小さいことが示唆され、他の影響因子が破壊機構を支配していると思われる。そこで、本研究では、水素の拡散と破壊挙動に注目し、種々の温度条件下で 100MPa 水素チャージ材の引張試験を実施した。

Fig.6 および Fig.7 に、各試験温度で取得された絞りおよび破断伸びを示す。未チャージ材については、試験温度にほとんど依存せず高い絞りと伸びの値を示した。一方、水素チャージ材では、水素の影響による顕著な絞りおよび伸びの低下が認められ、いずれの値も室温で最小値に至ることが明らかになった。室温を境にして、温度の上昇および下降に伴って絞りおよび伸びは回復の傾向を示し、-196°C では水素による延性低下がほとんど認められなくなった。すなわち、延性低下の主要因は材料中に固溶された水素の拡散であることが示唆された。

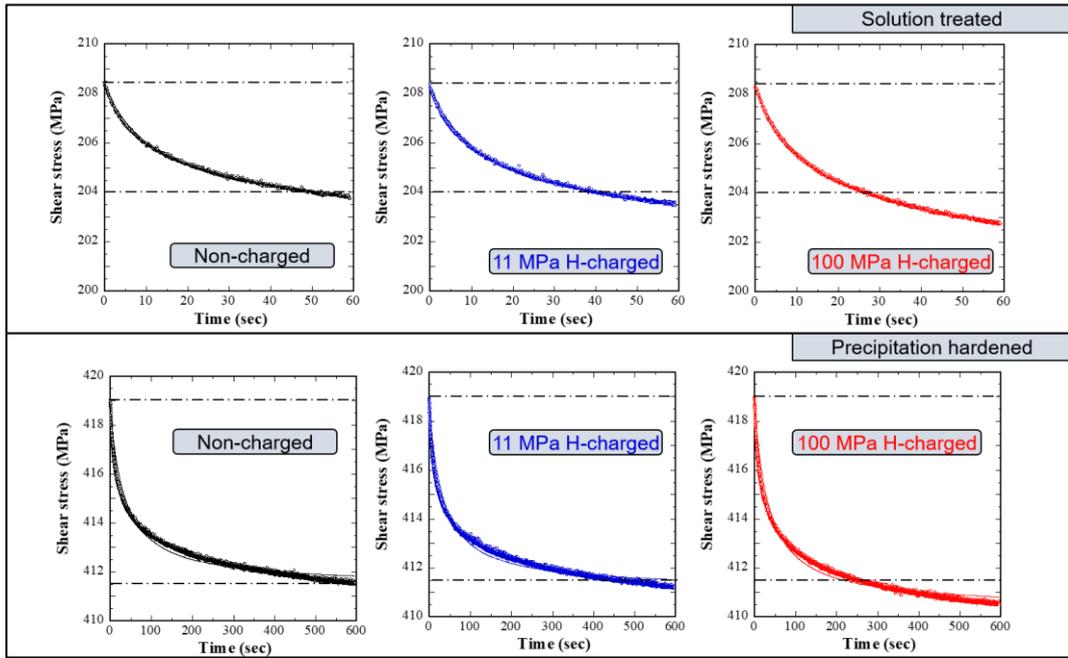


Fig.3 Effect of hydrogen on stress relaxation at 23°C.

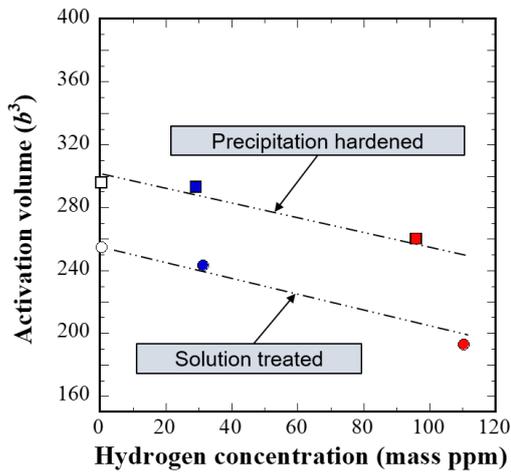


Fig.4 Effect of hydrogen on activation volume.

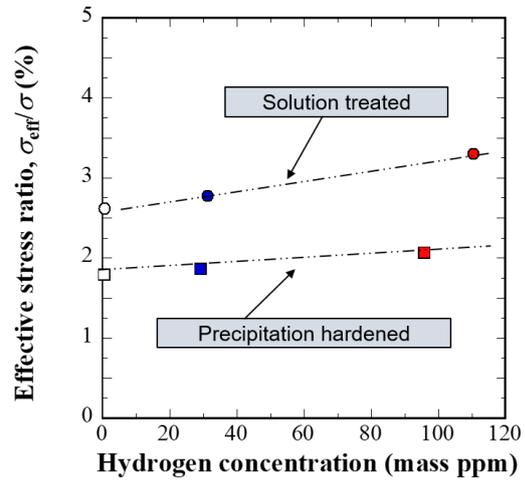


Fig.5 Effect of hydrogen on effective stress.

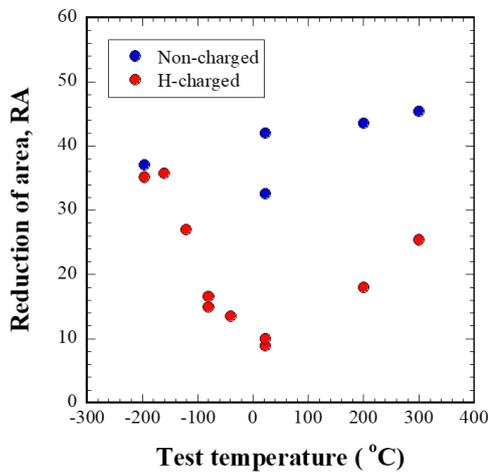


Fig. 6 Effect of hydrogen on reduction of area.

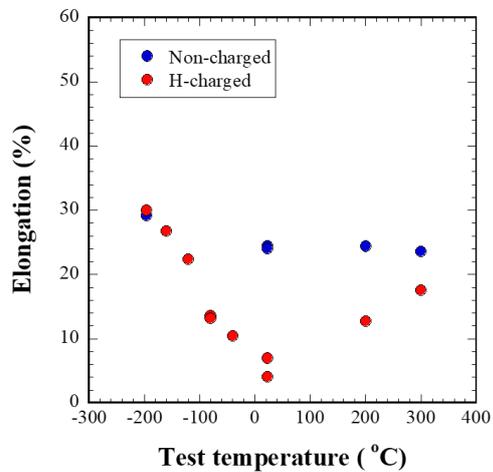


Fig. 7 Effect of hydrogen on elongation.

4-4 破断試験片における内部き裂の観察

水素誘起の破壊メカニズムについて検討するため、引張試験により破断した試験片の縦断面において、内部き裂の観察を行った。図 8 に BSE 像および EDS による元素 (Nb) マッピングの例を示す。-80, -40°C および 23°C (室温) のいずれの試験温度においても、内部き裂は粒界に析出した δ 相を起点として発生していた。また、試験温度が低下するにつれて、内部き裂の発生頻度は低くなる傾向が認められた。すなわち、水素による延性低下は、変形中に水素が短範囲で拡散する条件下で、 δ 相を起点に発生した内部き裂が進展することによってもたらされると結論付けられる。

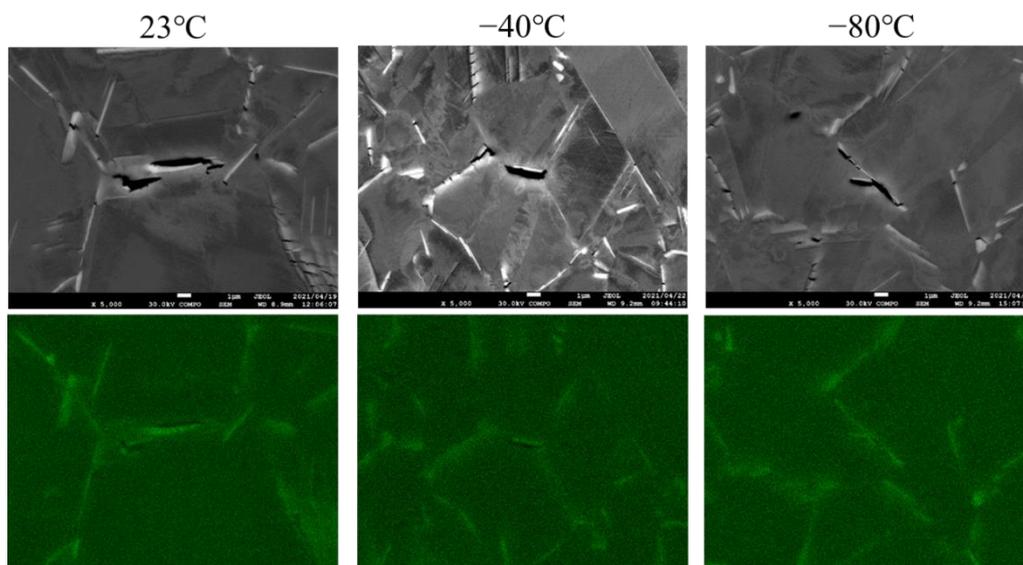


Fig. 8 BSE images and EDS analysis of internal crack remained at the longitudinal cross sections of the hydrogen charged specimen.

〈引用文献〉

- (文献①) Sirois, E., & Birnbaum, H. K, ACTA MATER, 40(6), 1377-1385 (1992).
(文献②) 福山誠司, 他 5 名, 材料, 40(453), 736-742 (1991).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------