



私の論文

／ 今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

Ni基超合金 Alloy718の水素ガス環境脆化*

Hydrogen Gas Environment-embrittlement of Ni-based Superalloy 718

小川祐平

Yuhei Ogawa

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
構造材料研究センター
研究員

1 はじめに

この度は、著者らが2023年俵論文賞を賜った研究論文「内部・外部水素による Ni 基超合金 718 の延性低下機構とその温度依存性」に関し、文中では記載できなかった解説やエピソードを本企画にて紹介する機会をいただいた。まずは著者全員を代表して、関係各位に心から御礼を申し上げたい。鉄鋼材料に興味を持たれている読者がほとんどの中でNi合金に関わる話題を提供するのは深く恐縮する部分もあるが、古くから盛んに議論されてきた金属材料の水素脆化問題という観点では、鉄鋼材料とも通ずる部分が多くあると思われる。本稿ではNi基合金に限らず、関連する話題も含め、背景や当該研究で得られた新たな知見、その後の展開などについて、水素脆化とはやや離れた分野の学生、研究者の皆様にもできるだけご理解いただけるよう、僭越ながら紹介させていきたい。また、論文の筆頭著者である野口耕平氏（当時 九州大学 大学院生、現 九州電力）の熱心かつ丁寧な実験・分析がなければ、本研究をここまで練り上げることはできなかった。この場を借りて改めて敬意を表するとともに、感謝の意を表したい。

2 研究の背景

身近にある鉄鋼材料をはじめ、金属には一般に「硬く、靱性に富む」という心象が定着しているが、材料が使われる環境によってその正否は分かれることとなる。最たる例が、今回取り上げる水素脆化であり、ほんの1 ppm（金属原子100万個に対して水素原子1個）程度の微量水素原子が材料中

に溶け込む（固溶する）だけで、力を加えると全く変形せずに脆く壊れてしまう場合がある。この現象は1874年にW.H. Johnsonによって投稿された一報の論文¹⁾で世に知られることとなったが、当時の対象は鉄片を酸性溶液中に浸漬した際、表面での化学反応由来で侵入した水素であった。100年近くの黎明期を経た後、1960~70年代に入って高強度ボルトの遅れ破壊、海底パイプラインの割れなど、水素を原因とした工業的問題が表面化した²⁾ことをきっかけに、水素脆化研究は国内外で急速な発展を遂げた。2000年代以降は水素エネルギー機器に利用される高圧水素ガスタンクや配管、液体水素を燃料とした航空宇宙機器、硫化水素環境など水素侵入が危惧される材料用途が次々と生まれたことが研究推進のさらなる駆動力となり、現在に至っている。

鉄鋼材料に関して見れば、体心立方晶 (BCC) から成るフェライト鋼やマルテンサイト鋼よりも、面心立方晶 (FCC) を持つオーステナイト鋼の方が、水素脆化に対しては鈍感である³⁾。しかしながら、CrやNiを合計で20%（重量比）以上含むオーステナイト鋼が体心立方構造鋼よりも遥かに高額であることは言うまでもない。さらに、混合するCrやNiの量を増すほど水素への耐性も強力となり、まさに、費やした金額の分だけ見返りあり、という構図が完成している。図1⁴⁾は横軸を合金元素量にとってその様相を表したものであり、グラフの上側に行くほど耐水素性の高い材料であると理解されたい。一方、Mo, Nb, Ti, Alなど他の微量元素が多数添加されているものの、著者らが対象としたNi基合金Alloy718も、Fe, Cr, Niの3元素を主成分とする材料であり、Ni基ということもあってそのNi含有量は50%を超える。純粋に考えれば、耐水素性に優れた材料であると無意識に予想する人も多

* [今回の対象論文]

野口耕平, 小川祐平, 高桑 脩, 松永久生: 「内部・外部水素による Ni 基超合金 718 の延性低下機構とその温度依存性」, 鉄と鋼, Vol. 107 (2021), No.11, pp. 955-967 (2023年俵論文賞表彰)

いであろう。ところが結論はと言うと、水素環境での延性は材料が本来持つ性能の20%にも満たない(図1中右端のA718を参照)。以下に述べる通り、様々な優れた性質を併せ持つAlloy718であるが、水素下でのパフォーマンスに関しては玉に瑕である。

NiNb化合物の微細析出により1 GPa以上の引張強度を誇るAlloy718は、ガスタービンや航空機エンジンなど、高温に耐える高強度材料を目指して開発された合金⁵⁾であるが、その高い耐食性にも注目が集まり、石油掘削用設備などへの展開が進んでいる⁶⁾。これら過酷な環境で使用される構造用部材では、たとえ水素脆化への懸念があろうとも他に材料の選択肢がなく、特定の材料に頼らざるを得ない状況に陥ることも多い。このような制約の下で破壊事故を未然に防ぐために

は、水素脆化に至る臨界条件を定量的に評価することによって、安全／危険の境界線を明確に見極める必要がある。また、材料のミクロ組織や表面処理等に工夫を加え、耐水素性の改善を図ることも手段の一つである。特に後者にあたっては、破壊の起点、伝播経路となるサイトを水素濃度や侵入プロセスを決定する外環境と相関付けて把握することが出発点であり、著者らが本研究に従事したきっかけは、まさにこの点にある。

3 研究の概要と見どころ

同一の材料であっても、僅かなミクロ組織状態の違いや水素の濃度、負荷条件に依存して破壊形態や水素感受性が多種多様に変化するのが水素脆化の特徴²⁾であるが、析出強化型のNi基超合金におけるその複雑さは、とりわけ大きいように思われる。著者らが把握する限り、Alloy718の水素脆化を、その破壊形態も含めて最初に報告したのは1990年のHicksとAltstetterによる文献⁷⁾である。同文献中では、FCC結晶の転位すべり面である{111}面に沿って破壊した様子が、明瞭な電子顕微鏡写真とともに示されている。その後も多数の研究が展開されてきたが、報告される破壊起点と伝播経路は転位すべり面^{7,8)}に加えて結晶粒界^{9,10)}、粒界析出物^{10,11)}、焼きなましで導入された双晶境界¹²⁾など、研究者間で全くと言って良いほど整合性がない。図2は実際に著者らが本研究に着手する前段階として取り組んだ結果の一部¹³⁾であるが、後に述べるように、水素ガス環境で実験した場合では粒界破壊、水素を予添加した場合は{111}面および双晶境界に沿う破壊

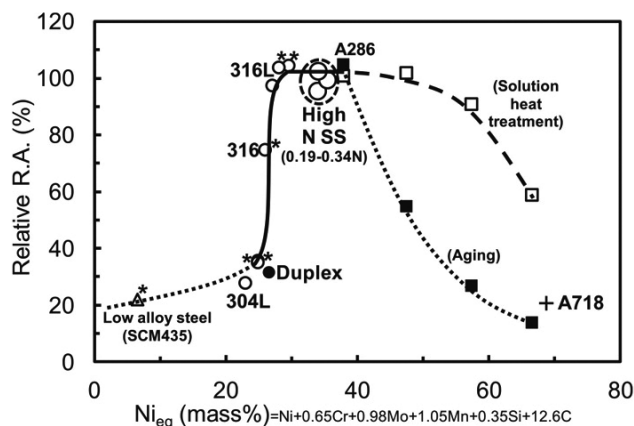


図1 45~90 MPa水素ガス環境における各種合金の水素脆化感受性と合金元素量の関係⁴⁾。Alloy718(図中のA718)は高合金の中でも極めて高い水素脆化感受性を示す

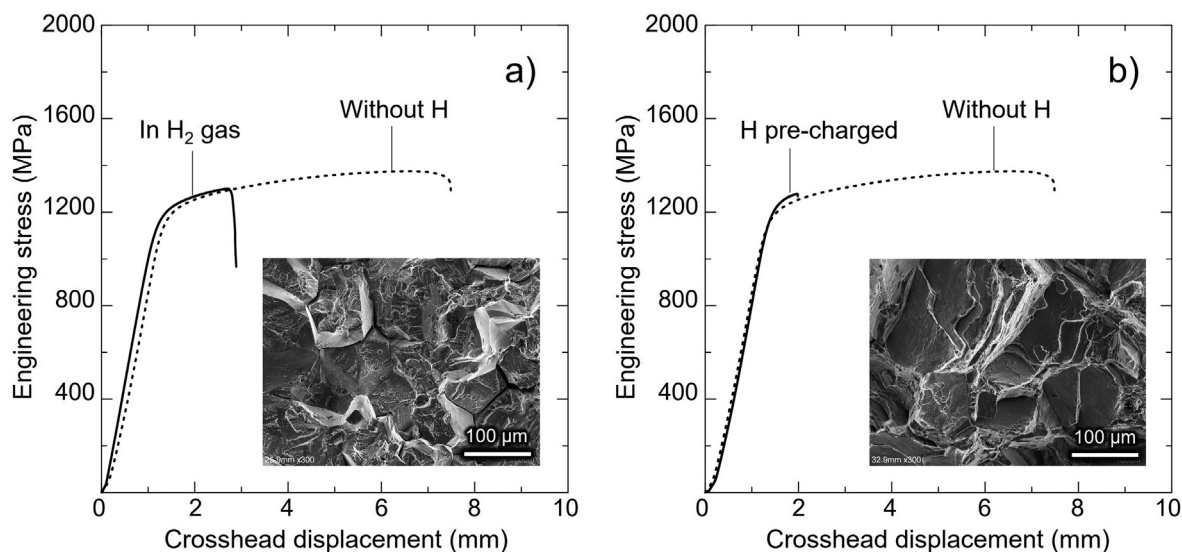


図2 (a) 外部水素および(b) 内部水素試験におけるAlloy718の応力ひずみ応答と破面形態¹³⁾。外部水素試験では粒界破壊、内部水素試験では転位すべり面または双晶境界の剥離に由来した平坦なファセットが観察される

の混合と、巨視的な延性低下量は同程度でも、破壊形態は全くの別物である。このような破壊形態変化の条件と、その根底にある原因をはっきりさせない以上、材料の安全利用や耐水素性向上に向けた取り組みは、出発点にすら立つことができないと感じた。

水素脆化に関わる研究の大部分では、試料を陰極としてNaOHやNaCl等の水溶液中に浸漬しながら電流を付与し、電気化学反応で発生した水素原子を利用する手法が、材料中への水素添加法に用いられてきた。同手法はその簡便さにこそ利点があるが、最終的な水素濃度や分布を正確に制御することは容易ではなく、特に水素の拡散が遅いFCC系材料では、試料の表面近傍にのみ水素が濃化してしまうといった側面もある。これに対し著者らは、高圧水素ガス環境での水素予添加、ならびに環境中での直接実験に、温度変化を組み合わせた。論文中ではこれらをそれぞれ、内部水素、および外部水素と表記している。一般に気相からの元素侵入はSievertsの法則に従う¹⁴⁾ため、水素濃度を高い再現性でコントロールできるとともに、ガスの温度と曝露時間を変えれば、水素の分布を自由自在に繰返すことも可能である。また従来理論において、粒界破壊や転位すべり面での破壊は、負荷過程でこれら格子欠陥に水素が捕獲(トラップ)され、相互作用を起こすことに由来するとされてきた^{2,7,8,10,13)}。すなわち、温度上昇によって水素をトラップから脱離させる、あるいは温度低下で結晶格子中に凍結させれば、その影響をスクリーニングし、脆化要因や破壊形態変化との繋がりを抽出できると考えた。

詳細は論文本体を参照されたいが、上記の新たな取り組みにより、主に2つの重要な発見があった。第一は、特に常温の場合、図2にも示したように、内部水素では転位すべり面または双晶境界で破壊が発生し、対して外部水素では一貫して粒界破壊するという事実である。水素原子が材料中に豊富に存在する内部水素下においてこのような水素脆化特有の破壊形態が現れることは納得できるが、外部水素下でこれほど顕著な粒界破壊と脆化が発生したことは、著者らにとっても非常に驚きであった。というのも、Ni基合金を含むFCC材料中では水素の格子拡散が極めて遅いため、仮に常温の高圧水素ガス環境で外部水素実験を行ったとしても水素は材料の極表面層にしか侵入せず、力学特性に影響を与えるほどのものではないと一般に予測されるためである^{14,15)}。実際に、水素予添加によって脆化を示すオーステナイト鋼でも、外部水素試験で水素の影響が現れるケースはほとんどない¹⁵⁾。以上のような特異性を説明するために著者らは、結晶粒界に沿う水素拡散^{16,17)}に着目した。侵入型溶質原子の拡散や溶媒原子の自己拡散において粒界が優先経路となることは教科書レベルでも知られた話¹⁸⁾であり、これは水素においても然りである。特に水素の格子拡散が遅いFCC材料においては結晶粒内への

水素侵入に時間がかかる分、粒界を伝っての水素侵入、言い換えれば粒界への水素偏析が起こるというのはリーズナブルであり、少なくとも結晶粒内への水素侵入が見込めない状態で粒界破壊するという事実がある以上、このような考えに至らざるを得なかった。以上を検証するため、シンプルではあるが次のような仮説を立てた。「たとえ外部水素であっても、表面付近の結晶粒内に水素が行き渡るだけの十分な時間を事前に与え、粒界と粒内の水素濃度を互いに近付ければ、破壊形態も内部水素の場合に近づくのではないか?」。常温で所要時間を確保することは現実的に無理があったため、ここでは温度を上げた外部水素環境により水素拡散を促進して検証を行った。その結果、試料表面近くから数結晶粒程度の深さの領域では、仮説どおり転位すべり面または双晶境界に沿う破壊の発生と伝播が確かに認められたのである。これにより、結晶粒スケールでの水素の分布状態の観点から、複雑な破壊形態変化の一因を炙り出すことができたと考えている。

第二の要点は、内部水素下における脆化発生の変形温度依存性である。水素脆化は室温付近において最も現在化する、というのが一般的な認識¹⁹⁾であるが、これは材料中の水素原子が破壊の発生サイトに集積するための十分な拡散能を持つことと、格子欠陥へのトラップ量とが互いに最も均衡する条件が同温度域にあるためと理解できる。液体窒素温度の極低温域で脆化が抑制される著者らの結果は従来理論と合致するものであったが、300℃の高温においても室温と同等の脆化が認められた事実は、著者らに本合金の水素脆化メカニズムを根本から考え直すきっかけを与えた。Alloy718における転位すべり面や双晶境界での破壊には転位と水素との相互作用の重要性が指摘されてきた^{8,10,13)}が、FCC金属における水素-転位間の相互作用エネルギーは10 kJ/mol程度と弱い²⁰⁾ため、300℃付近では水素原子が熱活性化によって転位のトラップから脱離してしまい、相互作用の発現は見込めない。詳細はここでは割愛するが、「水素が十分に拡散できる状態で塑性変形が起こる。」、この条件さえ満たされれば、本合金ではトラップ云々の影響無しでも水素脆化が発現し得る事実を示せたことは、Alloy718を他材料における従来常識から切り離して取り扱う必要性を示す上で非常に大きかったと感じている。この発見は、論文中で提案した新たな水素脆化モデルや、その検証実験へのモチベーションに繋がった。

4 研究を振り返って

著者は自身がまだ博士後期課程の学生であったときから現在まで約7年間、Alloy718の水素脆化研究に携わってきた。鉄鋼や銅合金など他材料も取り扱う中で、上記のような現象の複雑性が故に研究価値は高いものの、最も頭を悩ませ

たのがこの合金であったことは間違いない。実際に、多元系の合金中に添加された各元素の役割、目的とするミクロ組織を得るための熱処理をはじめ、転位論の基礎的な部分から微細析出物がある中での変形機構など、多方面の知識を新たに取り入れることを強いられ、当時機械工学系学科に所属していた著者にとって苦しかった一面があることは事実である。一方、材料科学工学分野に踏み込む上で不可欠な基本要素がこの合金には一つに詰め込まれており、研究者として最も成長段階にあった著者にとっては、ある意味非常に良い教材であったと、今となっては感じる。また、この研究を通して得た、材料中での水素原子の振る舞いに関する視点や考察は、著者の現在の研究においても間違いなく活かされている。

水素ガス環境における材料特性評価には高圧ガス保安法等の法規が絡むことから、極めて大掛かりな設備と維持費が必要となり、故に国内では研究例も限られており、敬遠されがち的一面がある。その中、九州大学という環境で研究ができたことは、著者にとって非常に幸運であった。同学併設の水素材料先端科学研究センター (HYDROENIUS) には世界屈指の超高圧水素ガス中材料試験装置や水素ガス専用オートクレーブが整備されており、既に長年の運用実績がある。本研究で実施した内部・外部水素試験はこれらの設備と運用ノウハウがあったからこそ実現できたものであり、九州大学を去った今、とりわけ水素脆化関連の部分については、当時の研究環境の贅沢さと有り難みを痛感している。設備の利用をサポートしていただいた九州大学関係者および技術スタッフの方々には、この場を借りて改めて感謝を申し上げたい。

5 おわりに

著者らは当該論文が公開された後も、継続的にAlloy718に関する研究に取り組んでいる。大きな進展があったのは、論文中で提案した水素脆化メカニズムを、水素添加前の予変形、変形途中での荷重保持、徐荷、温度変化などを組み合わせた実験によって補強できたことであり、その成果が2022年にActa Materialia誌に公開されている²¹⁾。本研究に興味を持っていただけた皆様には、受賞論文の続編として是非手に取ってご一読いただきたい。とはいえ、メカニズムを解明することはあくまでも通過点の一つであり、最終的な目標は前述のように、そこからどのように材料使用指針の提案と確立、および脆化の抑止に繋げていけるか、という部分にある。この観点においては、今後取り組むべき課題はまだまだ山積している。研究を通じて自身を成長させてくれたこの合金への感謝も込め、耐水素性向上に向けた材料改質や水素環境に対するアプリケーションの模索、社会実装に向けた安全性評価への取り組みに、継続して注力していきたい。

参考文献

- 1) W.H.Johnson : Proceedings of the Royal Society of London, 23 (1874), 168.
- 2) 松山晋作 : 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, (1989).
- 3) NASA : Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, (1997), NSS 1740.16.
- 4) T.Omura, J.Nakamura, H.Hirata, K.Jotoku, M.Ueyama, T.Osuki and M.Terunuma : ISIJ Int., 56 (2016), 405.
- 5) D.F.Paulonis and J.J.Schirra : Superalloys 718. 625. 706 and Various Derivatives, TMS, (2001).
- 6) J.J.Debarbadillo and S.K.Mannan : JOM, 64 (2012), 265.
- 7) P.D.Hicks and C.J.Altstetter : Metall. Trans. A, 21 (1990), 365.
- 8) Z.Zhang, G.Obasi, R.Morana and M.Preuss : Acta Mater., 113 (2016), 272.
- 9) 福山誠司, 横川清志, 山田良雄, 飯田雅 : 鉄と鋼, 78 (1992), 16.
- 10) Z.Tarzimoghadam, D.Ponge, J.Klöwer and D.Raabe : Acta Mater., 128 (2017), 365.
- 11) F.Galliano, E.Andrieu, C.Blanc, J-M.Cloue, D.Connetable and G.Odemer : Mater. Sci. Eng. A, 611 (2014), 370.
- 12) M.Seita, J.P.Hanson, S.Gradečak and M.J.Demkowics : Nat. Commun., 6 (2015), 6164.
- 13) Y.Ogawa, O.Takakuwa, S.Okazaki, K.Okita, Y.Funakoshi, H.Matsunaga and S.Matsuoka : Corros. Sci., 161 (2019), 108186.
- 14) C.San Marchi, B.P.Somerday and S.L.Robinson : Int. J. Hydrog. Energy, 32 (2007), 100.
- 15) O.Takakuwa, J.Yamabe, H.Matsunaga, Y.Furuya and S.Matsuoka : Metall. Mater. Trans. A, 48 (2017), 5717.
- 16) A.M.Brass and A.Chanfreau : Acta Mater., 44 (1996), 3823.
- 17) A.Oudriss, J.Creus, J.Bouhattate, E.Conforto, C.Berziou, C.Savall and X.Feaugas : Acta Mater., 60 (2012), 6814.
- 18) 小岩昌宏, 中嶋英雄 : 材料における拡散, 内田老鶴圃, (2009).
- 19) S.Lynch : Corros. Rev., 30 (2012), 105.
- 20) Y.Tang and J.A.El-Awady : Phys. Rev. B, 86 (2012), 174102.
- 21) Y.Ogawa, K.Noguchi and O.Takakuwa : Acta Mater., 229 (2022), 117789.

(2023年6月30日受付)