

論 文

UDC 669.245'1'26'28'25'27 : 669.245'1'26'25 : 620.193.55

ニッケル基耐熱合金の水素損傷*

長谷川正義**・大沢 基明***・名取 敦****

Hydrogen Damage of Nickel-Base Heat Resistant Alloys

Masayoshi HASEGAWA, Motoaki OSAWA, and Atsushi NATORI

Synopsis:

The damage of nickel-base heat resistant alloys exposed to hydrogen at higher temperature and pressure was investigated. Tested materials were mainly Inconel 600, Hastelloy X and nickel. Main results obtained are as follows:

- 1) Inconel 600 solution treated exhibited embrittlement due to the occluded hydrogen.
- 2) Hastelloy X solution treated did not exhibit embrittlement.
- 3) Nickel exhibited the irreversible damage although it was completely dehydrogenated.
- 4) Stress concentration enlarged the susceptibility to embrittlement. Hastelloy X which did not show embrittlement in a smooth type specimen was also embrittled when stress was concentrated.
- 5) Embrittlement depended on Ni content and materials with higher Ni content exhibited the irreversible damage.
- 6) The susceptibility to hydrogen embrittlement of Inconel 600 and Hastelloy X increased when they were aged and carbides were precipitated on grain boundaries. This effect could be explained by hydrogen trapping.

1. 結 論

石油化学、高温ガス工業や原子力製鉄など水素を含む還元性ガスを取扱うプラントが重要となつてきたが、これらの装置材料には高温強度とともに耐水素性が要求されるようになり、こうした材料としてニッケル基耐熱合金は高温強度の面だけからみると有望な材料と考えられ、すでに多くの研究が行われている。しかし、いまだ耐水素性の面からニッケル基耐熱合金を評価した研究は意外と少ない。

すなわち、ニッケル基合金の水素脆性に関する研究は陰極水素チャージによるNi-Fe系のような実験合金についてのものが主で^{1)~3)}、市販合金についての研究は少ない。また、市販合金については従来水素透過に関する試験^{4)~8)}、常温の高圧水素ガス中での水素脆化の研究^{9)~11)}が主なものであつた。

そこで、本研究は市販合金としてインコネル600およびハステロイXを選び、高温高圧水素による水素損傷の

有無を検討するとともに、その主要元素であるニッケルの水素損傷を調べることにより、ニッケル基耐熱合金の水素損傷傾向を予備的に明らかにしようとしたものである。

2. 供試材および実験方法

供試材としてニッケル基耐熱合金であるインコネル600、ハステロイXおよび純ニッケルを用い、一部比較のためにNi-Cr系合金を用いた。それらの化学組成をTable 1に示す。試験片は板厚2mm、平行部幅8mm、長さ10mmの板状平滑試験片および板厚2mmで両端に45°Vノッチの付いたノッチ間隔2.5~11mmの板状切欠試験片である(Fig. 1)。インコネル600およびハステロイXは1200°C×1hの固溶化熱処理を施し、一部時効の影響をみるために600~900°Cで最高100hの加熱を施した。なお、純ニッケルおよびNi-Cr系合金は1200°C×1hの焼なましである。試験片は表面研磨の後、オートクレーブに装入し水素を吸収させた。水素処

* 昭和53年9月5日受付 (Received Sept. 5, 1978)

** 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University.)

*** 早稲田大学理工学部 (現: 東京電機大学工学部) (School of Science and Engineering, Waseda University, Now Faculty of Engineering, Tokyo Denki University, 2-2 Nishiki-cho Kanda Chiyoda-ku 101)

**** 早稲田大学大学院 (現: 住友金属工業) (Graduate School, Waseda University, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of tested specimens (wt%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Co
Hastelloy X	0.073	0.29	0.54	0.009	0.004	46.88	21.66	8.83	0.64	19.51	1.36
Inconel 600	0.020	0.35	0.50	0.004	0.002	76.33	15.44	0.00	—	6.96	6.09

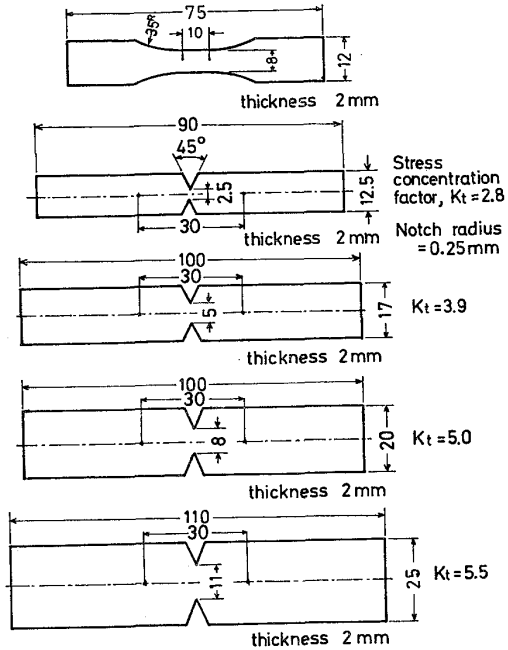


Fig. 1 Geometry of tensile specimens.

理の条件は 450°C 、 $10\sim 300\text{atm}$ 、 20h である。なお、脱水素の影響を検討する試験片は $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ で真空中脱水素処理を施した。引張試験は 20°C 大気中でクロス・ヘッド・スピード $0.5\text{mm}/\text{min}$ の歪速度で行った。水素分析は Ar ガスキャリアー・ガスクロマトグラフ法により 700°C で抽出し定量した。また、引張試験後の破面については走査電顕観察を、析出炭化物の同定については残渣抽出 X 線回折を行なった。なお、引張試験における水素フリー材はすべて水素処理条件と同じ温度、時間 ($450^{\circ}\text{C}\times 20\text{h}$) の加熱を行なった。

3. 結果および考察

3.1 水素吸収したニッケル基耐熱合金の水素損傷

まず固溶化熱処理したインコネル 600、ハステロイ X および純ニッケルの高温高压水素処理による伸びおよび引張強さの変化を検討した。Fig. 2 にその結果を示したが、比較のため著者ら¹²⁾による SUS 304 の結果も併記してある。水素フリー材の値は水素処理と同一温度、時間 ($450^{\circ}\text{C}\times 20\text{h}$) の加熱を行い、加熱だけの影響をみたものである。いずれの鋼種についても加熱による機械的性質の変化は認められなかつた。Fig. 2 より明らかな

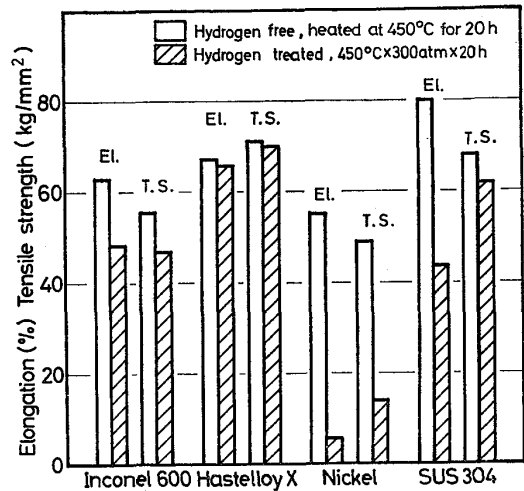


Fig. 2. Change of tensile properties of Ni-alloys, nickel and SUS 304 steel with hydrogenation.

うに、インコネル 600 および純ニッケルは高温高压水素中加熱により伸びおよび引張強さの低下が現われるが、ハステロイ X は伸びおよび引張強さの低下が少ない。伸びの変化よりみた場合、オーステナイト・ステンレス鋼である SUS304 と比べると、インコネル 600 およびハステロイ X はいずれも水素脆化感受性が小さいことがわかる。

3.2 インコネル 600 の水素損傷

(a) オーステナイト相の影響

前節で述べたように、インコネル 600 は固溶化状態で水素損傷をうけることが明らかとなつた。一般に水素損傷には水素の拡散が関与していると考えられるので、まず水素の拡散挙動について検討した。インコネル 600 を 450°C 、 300atm 、 20h 高温高压水素にさらすと約 $40\text{cc}/100\text{g}$ の水素が吸収される。この試験片を $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ で真空中脱水素処理を行い、その放出過程より水素の拡散係数を求めた¹⁴⁾。Fig. 3 はその結果および比較のために他のオーステナイト合金の値を示したものである。インコネル 600 中での水素の拡散の活性化エネルギーは $10.4\text{kcal}/\text{mol}$ であり、これは他のオーステナイト合金における水素の拡散の活性化エネルギーの値 $10\sim 15\text{kcal}/\text{mol}$ ⁷⁾¹³⁾¹⁴⁾ と一致するものである。

つぎに、水素吸収したインコネル 600 の水素脆化特性

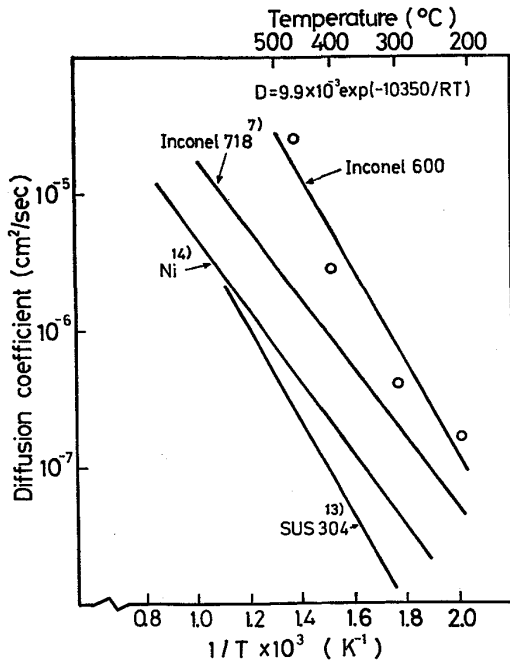


Fig. 3. Temperature dependence of diffusion coefficient of hydrogen in Inconel 600.

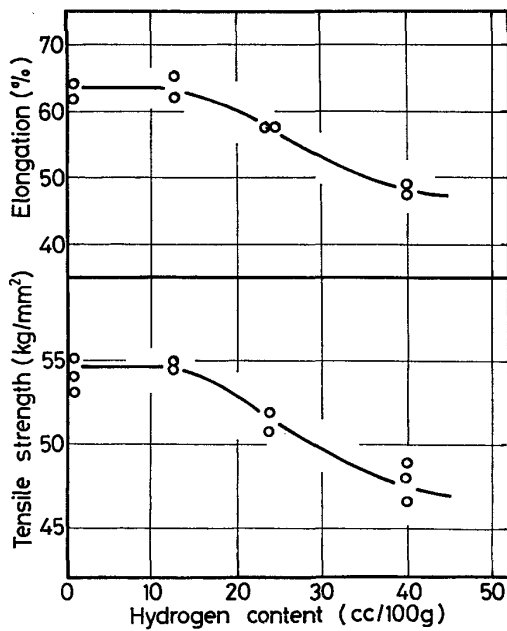


Fig. 4. Relation between tensile properties of Inconel 600 and hydrogen content.

について検討した。Fig. 4 に水素損傷におよぼす吸収水素量依存性を示す。吸収水素量は水素圧を変えることにより変化させた。吸収水素量が約 15cc/100 g 以下では伸びおよび引張強さの低下は現われませんが、それ以上では吸収水素量の増加に伴い、伸びおよび引張強さの低下が認められるようになる。オーステナイト・ステンレス鋼の SUS304 は約 10cc/100 g の吸収水素量でも伸び

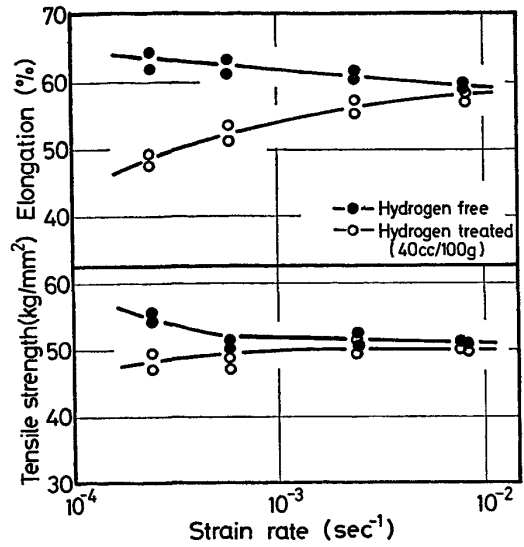


Fig. 5. Effect of strain rate on tensile properties of Inconel 600 with and without hydrogenation.

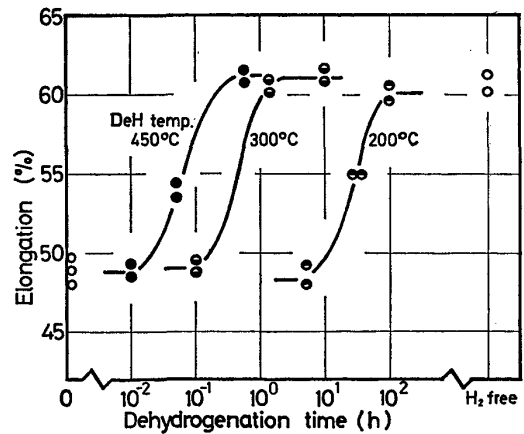


Fig. 6. Recovery of elongation of hydrogenated Inconel 600 with dehydrogenation.

の低下が認められた¹³⁾のに対して、インコネル 600 はこれより水素脆化感受性が小さいことがわかる。

また、Fig. 5 に約 40cc/100g の水素量を吸収したインコネル 600 の水素脆化におよぼす歪速度の影響を示した。この結果より、脆化は低歪速度域で認められ、歪速度が増すにつれて脆化感受性の現われ方は小さくなることわかる。こうした傾向は周知のフェライト鋼¹⁵⁾やオーステナイト・ステンレス鋼¹⁶⁾と同様であり、吸収水素の脆化発生サイトへの拡散移動に支配されているものと考えられる。

このように、インコネル 600 が水素脆化を示すことが明らかとなつたので、次にこの脆化の可逆性を検討した。Fig. 6 は高温高圧水素処理したインコネル 600 の 200~450°C 脱水素処理時間に伴う伸びの変化を示したものである。これから明らかなように、いずれの脱水素

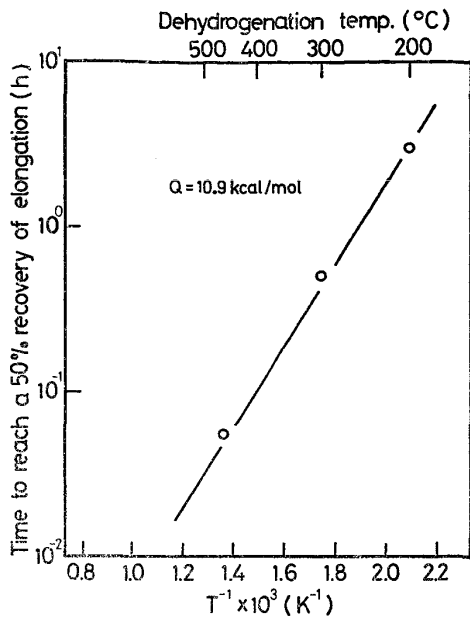


Fig. 7. Arrhenius' plot of the relation between time of 50% recovery of elongation and temperature for Inconel 600.

温度に対してもほぼ完全に水素フリー材の値まで増加し、脆化は可逆性を示した。また、各回復曲線から伸びの回復率 50% になる時間を求め、これを絶対温度の逆数に対してアレニウス・プロットしたものが Fig. 7 である。この結果より回復の活性化エネルギーを求めると、10.9kcal/mol となり、Fig. 3 より求めたインコネル 600 中での水素の拡散の活性化エネルギー 10.4kcal/mol とほぼ等しくなった。このことは、脱水素処理に伴う伸びの回復過程は固溶水素の拡散に律速されているものと考えられる。

以上のような平滑材に対して、切欠を有する試験片については「切欠効果」を示すことが知られている¹⁷⁾ので、ここでは切欠による応力集中の影響を検討した。試験片には両端切欠試験片を用い、ノッチ間隔を変えることにより応力集中係数を変化させた。水素脆化の度合は切欠試験片の伸びの減少率より求めた水素脆化率、

$$\frac{\text{水素フリー材の値} - \text{水素処理材の値}}{\text{水素フリー材の値}} \times 100(\%)$$

を算出した。その結果を Fig. 8 に示す。この結果より、応力集中係数が増大するに従い、水素脆化感受性の増大で認められたが、これはマクロ的応力集中が鋼中水素のクラック発生サイトへの拡散、集積過程を助長したものと考えた。

(b) 時効処理の影響

インコネル 600 は中高温で時効されるとクロム炭化物を析出する。この析出炭化物は、オーステナイト・ステンレス鋼に関する著者ら¹⁸⁾の研究に見られるように、水

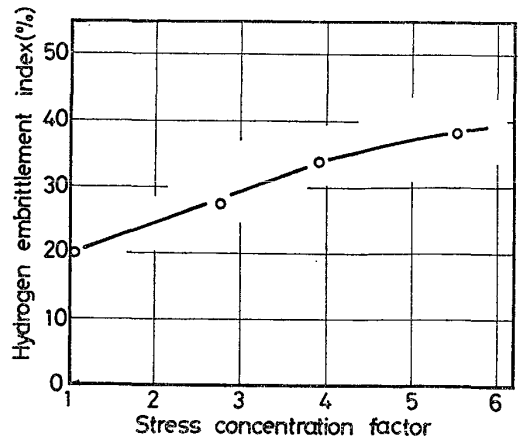


Fig. 8. Effect of stress concentration on hydrogen embrittlement, calculated from loss in elongation, of Inconel 600.

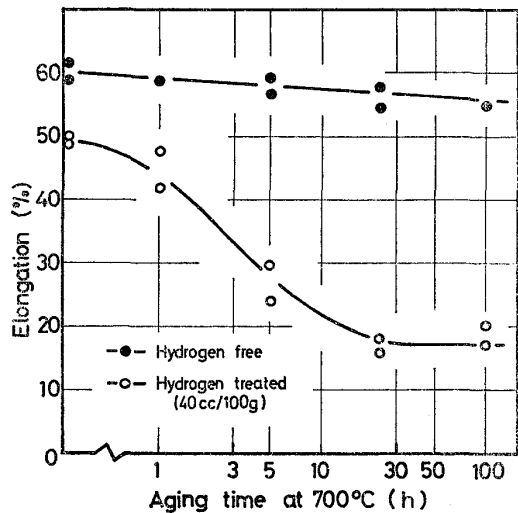


Fig. 9. Change of elongation of Inconel 600 aged at 700°C with and without hydrogenation.

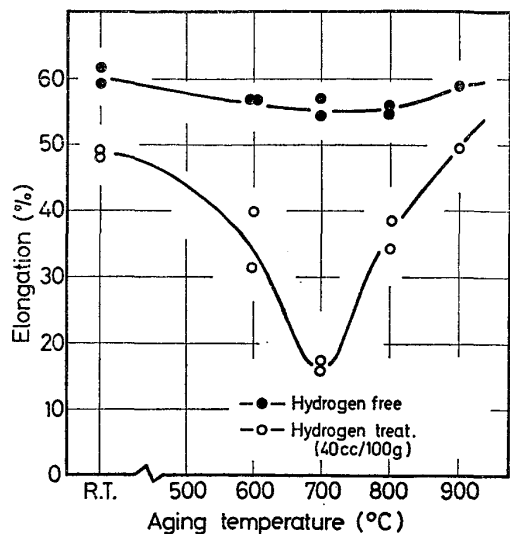


Fig. 10. Effect of aging temperature for 24 h on elongation of Inconel 600 with and without hydrogenation.

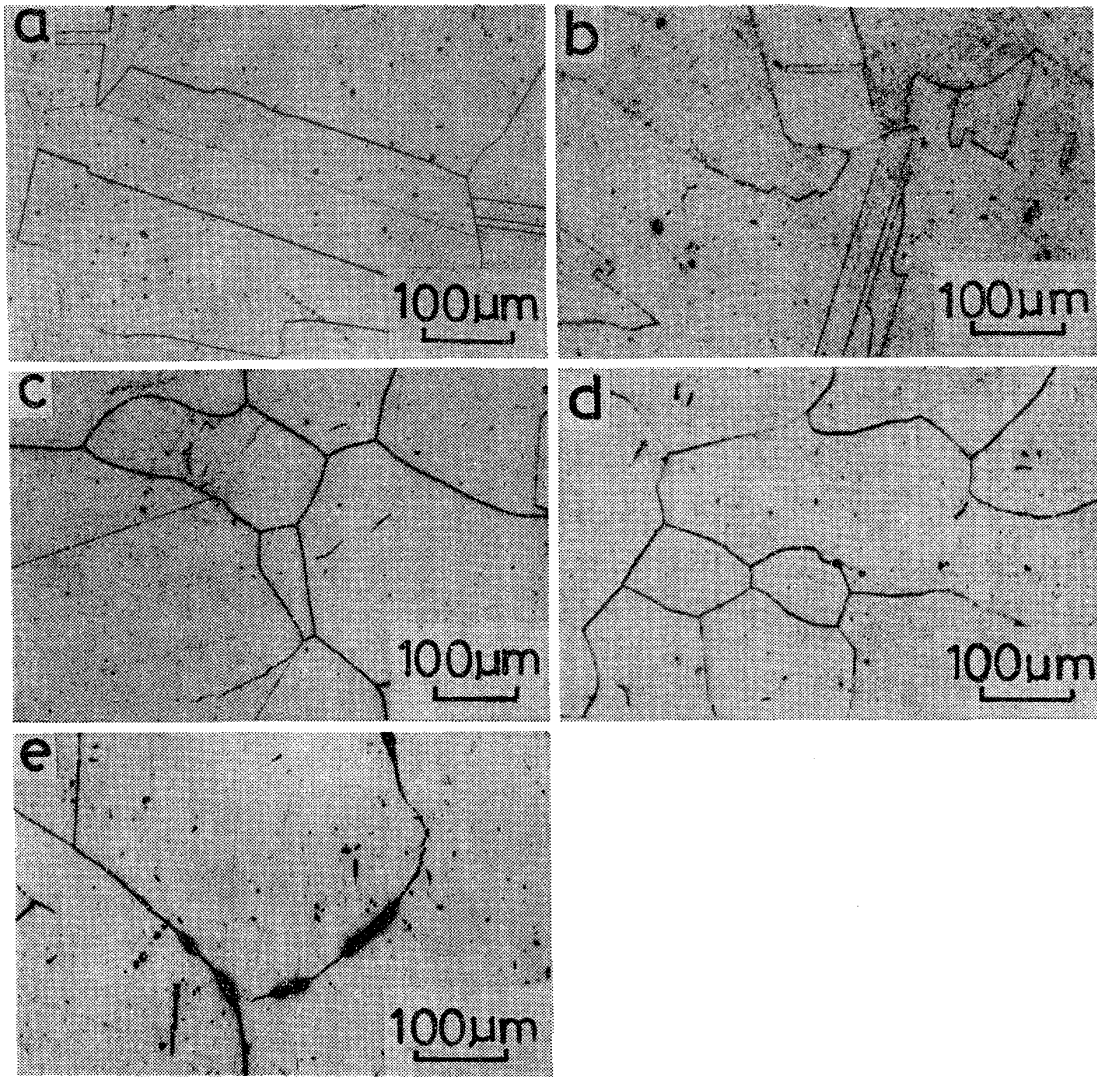


Photo. 1. Microstructures of Inconel 600 (a) as solution treated, (b) aged at 600°C for 24 h, (c) aged at 700°C for 24 h, (d) aged at 800°C for 24 h, (e) aged at 900°C for 24 h.

素のトラップ・サイトとなり水素脆化感受性を増大させることが考えられる。そこで、時効により析出した炭化物の分布・形態と水素脆化感受性の関連について検討した。

Fig. 9 は 700°C 時効に伴うインコネル 600 の水素処理による伸びの変化を示したものである。水素フリー材の伸びの値は時効時間によらず 55~62% を示している。それに対して、水素処理材の伸びの値は時効時間に伴い低下し、24 h で約 50% より 18% に低下し、ほぼ飽和する。このような伸びの変化は炭化物の粒界での析出の程度とよい対応を示す。すなわち、時効処理により炭化物が粒界に析出するようになるが、それに対応して水素脆化感受性が增大する傾向がある。

また、Fig. 10 は時効温度に対する伸びの変化を示したものである。水素フリー材の伸びは時効温度によらず 55~62% を示しているのに対して、水素処理材では伸

びの低下が認められ、600~800°C の時効処理により著しく低下する。この時効処理に伴う伸びの低下は析出炭化物と密接な関係を示すものと考えられるので、さらに析出炭化物の分布・形態について検討した。Photo. 1 は時効処理に伴う金属組織の変化を示したものである。固溶化状態ではオーステナイト単相を示すが、600°C 時効により粒界および双晶界面に比較的微細ではあるが不連続な炭化物の析出が認められ、700°C 時効では微細な炭化物が粒界に連続的に析出するようになる。さらに、800~900°C 時効では粗大な炭化物が粒界に析出してくる。このような炭化物の析出挙動より、水素脆化感受性は粒界に連続的に微細な炭化物が析出したときに増大することがわかる。なお、析出炭化物は、760°C 以上では $Cr_{23}C_6$ であり、それ以下では Cr_7C_3 も析出する²²⁾。

また、水素処理材の破面写真を Photo. 2 に示した。水素フリー材はディンプル破面を示しているのに対し

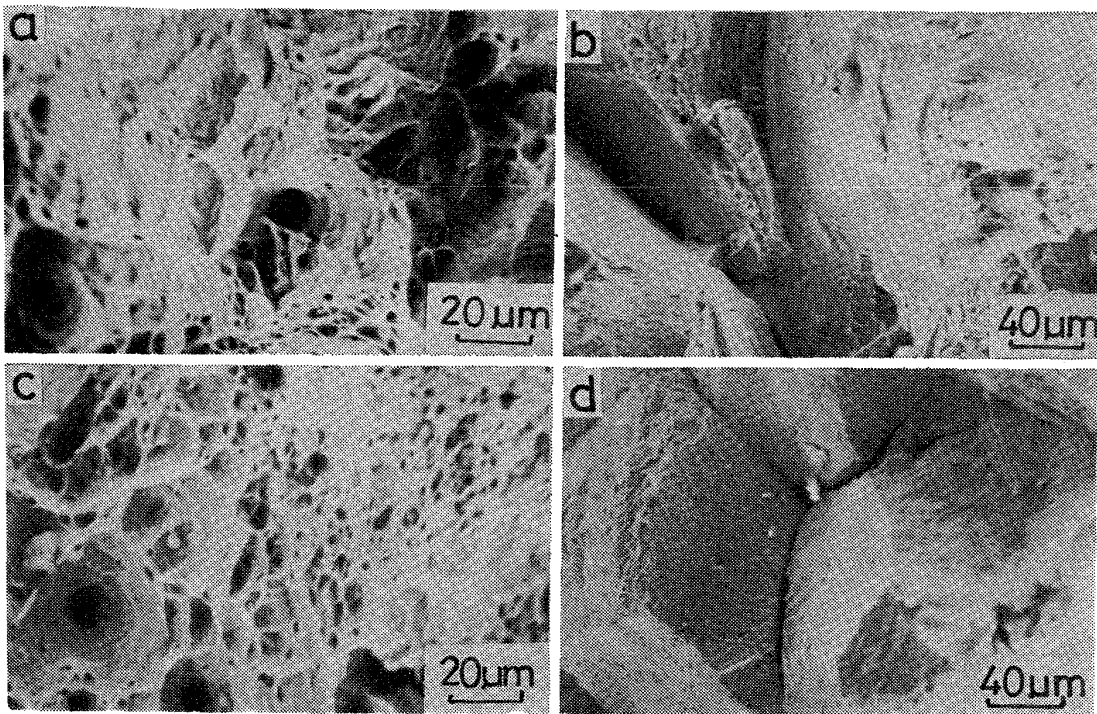


Photo. 2. Tensile fracture surfaces of Inconel 600 solution treated and aged at 700°C for 24h, (a) solution treated and hydrogen free, (b) solution treated and hydrogenated, (c) aged and hydrogen free, (d) aged and hydrogenated.

て、水素処理材は粒界破壊をしている。しかも、固溶化処理後に水素処理した試料は一部デンプルが認められるのに対して、時効後に水素処理したものは完全な粒界破壊を呈している。このことは、粒界析出した炭化物が水素脆化に関与していることを示している。

このような析出炭化物と水素脆化感受性の関連は炭化物界面への水素のトラップ現象に起因するものと考えられるので、700°C 時効材における水素の拡散の活性化エネルギーを算出した。前に述べた固溶化材における水素の拡散の活性化エネルギーの算出と同様に、時効材について等温脱水素処理を行い、その放出過程より水素の拡散の活性化エネルギーを求めた。その値は 15kcal/mol となり、固溶化材の活性化エネルギー 10.4kcal/mol より大きい値を示した。このことは、時効材においては粒界炭化物に水素がトラップされ、水素の拡散が遅れるためと考えられる。

したがって、時効材の水素脆化感受性の増大は、粒界析出した炭化物にトラップされた水素に起因するものと結論した。なお、この現象は装置材料として固溶化材を長時間使用した場合についてもあてはまるものである。

3.3 ハステロイ X の水素損傷

(a) オーステナイト相の影響

Fig. 2 に示したように、固溶化処理したハステロイ X は水素処理しても平滑試験片では水素脆化感受性を現わ

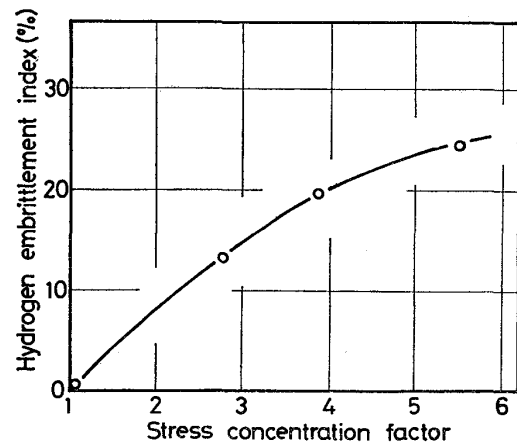


Fig. 11. Effect of stress concentration on hydrogen embrittlement, calculated from loss in elongation, of Hastelloy X.

さなかつた。そこで、本節ではハステロイ X の水素脆化に対する切欠効果について検討した。Fig. 11 は切欠をつけた試片について切欠を含む 30 mm の変位に対する脆化率と応力集中係数の関係を示したものであるが、これから明らかなように、平滑材では脆化を示さないのに対して、応力集中係数が大きくなるにつれて、脆化率も増大している。このような傾向は、インコネル 600 と同様に、マクロの応力集中が水素の拡散を促進させ、マイクロ・クラックの発生を容易にするためと考えられる。

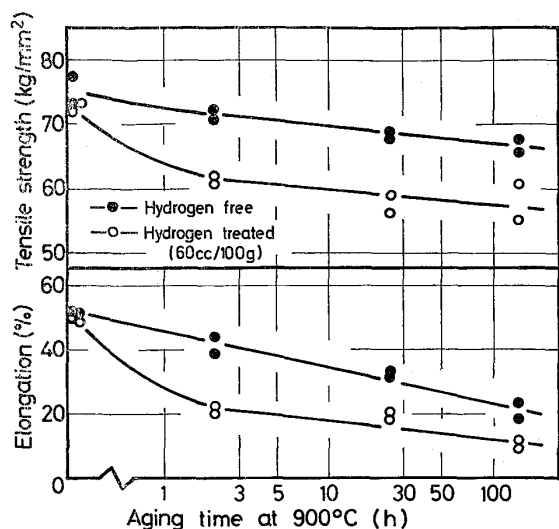


Fig. 12. Change of tensile properties of Hastelloy X aged at 900°C with and without hydrogenation.

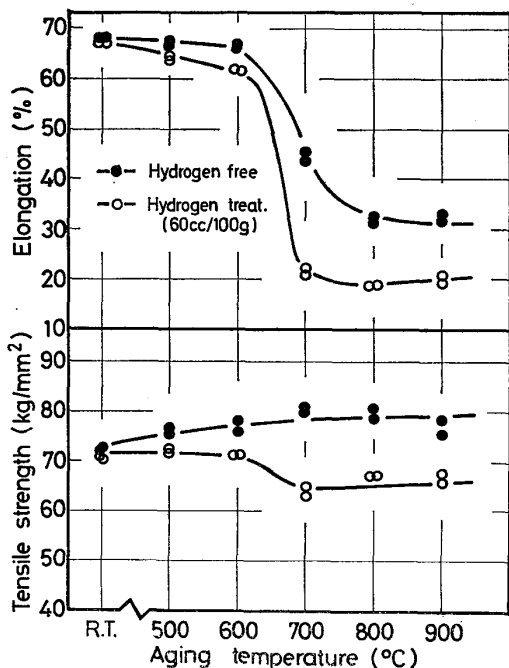


Fig. 13. Effect of aging temperature for 24 h on elongation of Hastelloy X with and without hydrogenation.

(b) 時効処理の影響

インコネル 600 の場合と同様に、時効処理に伴う析出炭化物と水素脆化感受性との関連を検討した。Fig. 12 は 900°C 時効時間に伴う伸びおよび引張強さの変化を示したものである。時効時間の増加に伴い、水素フリー材および水素処理材の伸びおよび引張強さの値は低下の傾向を示すが、とくに水素処理材の低下の割合が大きく、2 h の時効処理で、伸びで約 20%、引張強さで約 10kg/mm² の差が認められる。このような変化も炭化物の析出と密接に関係するものと考えられる。

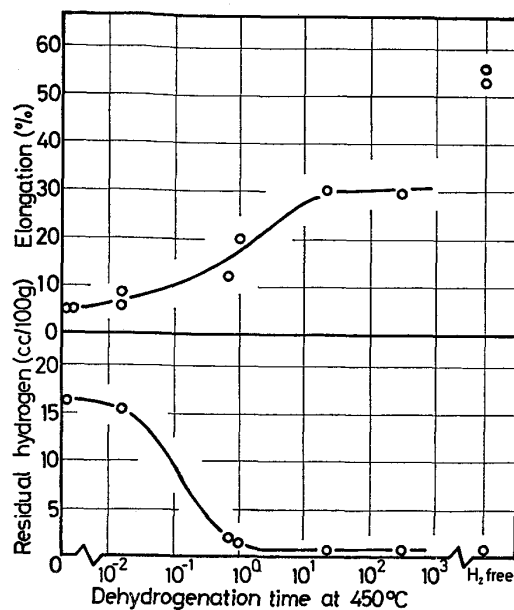


Fig. 14. Change of elongation and hydrogen content of nickel with dehydrogenation.

Fig. 13 にハステロイ X の時効温度を変化させたときの伸びおよび引張強さの変化を示した。600°C 以下の時効処理では水素フリー材および水素処理材の間に大きな差は認められないが、700°C 以上の時効処理により水素フリー材および水素処理材の伸びは低下し、ことに水素処理材において伸びの低下が著しく、大きな水素脆化感受性を示した。なお、引張強さについても、水素処理材の方に低下が認められる。この傾向はインコネル 600 と同様に、析出炭化物と直接に関係している。すなわち、600°C 以下では時効処理による炭化物の析出は認められず、700°C の時効処理により粒内、および粒界に連続的な析出を生じ、それに伴って水素脆化感受性も増大する。これは粒界炭化物とマトリックスとの界面の総面積が大きいために水素をトラップしやすいためと考えられる。800°C 以上の時効処理では炭化物の粗大化が生じ、水素脆化感受性は低下する。

3.4 ニッケルの水素損傷

Fig. 2 に示したように、純ニッケルは高温高圧水素処理により著しい伸びの低下を示すことが認められたので、さらに脆化の可逆性を検討した。Fig. 14 は高温高圧水素処理 (450°C, 300atm, 20 h) した純ニッケルの 450°C 脱水素処理に伴う伸びおよび水素量の変化を示したものである。伸びの変化と残留水素量はよい対応を示し、残留水素量の減少とともに伸びは回復する。しかし、残留水素量の値が水素フリー材と同一の値になつても、伸びは水素フリー材より小さく、非可逆的脆化が生じていることを裏書きしている。

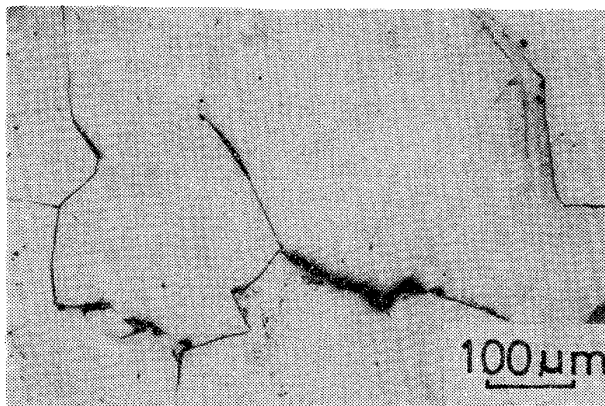


Photo. 3. Cracks observed in hydrogenated nickel under stress free (not etched).

そこで、応力を負荷していない水素処理材の表面観察を行った。Photo. 3 に示すように、粒界に沿って割れが生じていることが認められたので、これが上記の非可逆性の理由と考えられる。なお、純ニッケルは陰極チャージにより水素化物を生成するとの報告があるが²⁾¹⁹⁾、本研究における高温高圧水素処理ではX線回折により水素化物の生成は確認することができなかった。

3.5 ニッケル基合金の水素損傷感受性

以上のように、インコネル 600、ハステロイ X および純ニッケルにおいて水素損傷の存在が明らかとなった。そこで、これらの合金の水素損傷感受性の相違をニッケル量に注目して検討してみた。すなわち、比較のため、インコネル 600 およびハステロイ X の主成分である Ni, Cr に注目し、Ni 量を異にする 4 種の Ni-Cr 系合金を溶製して、それらの水素脆化および損傷感受性を調べた。水素脆化感受性は単位水素量当りの脆化率

$$\frac{(\text{水素フリー材の伸び}) - (\text{水素処理材の伸び})}{(\text{水素フリー材の伸び}) \times (\text{吸収水素量})} \times 100(\%)$$

および水素損傷率

$$\frac{(\text{水素フリー材の伸び}) - (\text{脱水素処理材の伸び})}{(\text{水素フリー材の伸び}) \times (\text{吸水水素量})} \times 100(\%)$$

を示した。Fig. 15 は平滑材の結果を示す。Ni-Cr 系合金の水素脆化率は Ni 量の減少とともに低下し、約 60% で脆化を示さなくなる。また、水素損傷率も Ni 量の減少とともに低下し、約 80% で水素損傷は現われなくなり、さきのインコネル 600 およびハステロイ X はこの傾向とよい一致を示している。これらのニッケル基耐熱合金は Cr の他に多くの合金元素が含まれており、Ni-Cr 系合金の結果をそのまま適用できないが、実用合金の Ni 量によつて水素脆化感受性を評価することが可能のようである。ただし、オーステナイト・ステンレス鋼で

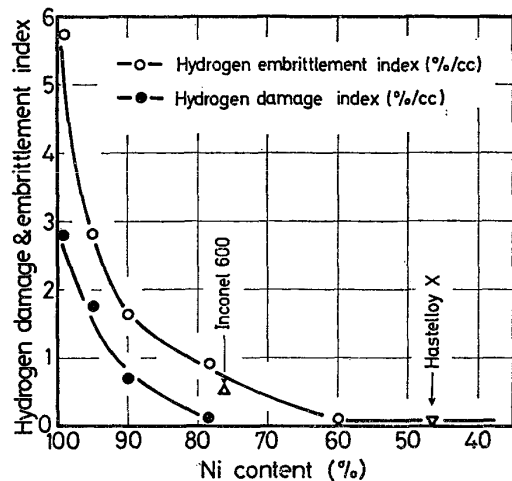


Fig. 15. Effect of Ni content on hydrogen embrittlement and damage of nickel, Ni-Cr alloys, Inconel 600 and Hastelloy X, exposed to 300 atm hydrogen at 450°C for 20 h.

は低ニッケル (Ni 当量 25% 以下) では脆化を示すようになる¹²⁾。

また、時効により析出した炭化物は、とくに粒界に微細かつ連続に析出したとき水素脆化感受性を著しくさせる。このような傾向はすでにオーステナイト・ステンレス鋼において著者ら¹⁸⁾により認められており、これは炭化物とマトリックスとの界面に水素がトラップされるためであることを明らかにしている。

このようにニッケル合金の水素脆化感受性は、(1) マトリックスの Ni 量に依存すること、および (2) 時効による炭化物の析出は水素脆化感受性を増大させることを明らかにした。もちろん以上のデータはいずれも短時間処理によるものであるが、オーステナイト・ステンレス鋼においてはすでに水素吸収により内部構造変化が生じること²⁰⁾、プラント・テストにより永久損傷²¹⁾が認められていることもあるので、ニッケル合金でも装置材料として長時間使用された場合には永久損傷を受けることも考えられる。

4. 結 論

ニッケル基耐熱合金の高温高圧水素による損傷についてインコネル 600、ハステロイ X および純ニッケルを中心として検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) インコネル 600 の溶体化材は水素吸収により可逆的脆化を示す。
- 2) ハステロイ X の溶体化材は水素吸収により脆化を示さない。
- 3) 純ニッケルは水素吸収により非可逆的損傷を受け

る。

4) 応力集中は水素脆化感受性を助長し、平滑材では脆化を示さなかつたハステロイXでも切欠きをつけると脆化を現わすようになる。

5) 一般にニッケル基合金の水素脆化感受性はNi量に依存し、Ni量の増加とともに顕著である。また、水素損傷感受性も同様の傾向を示す。

6) インコネル 600, ハステロイXのいずれにおいても、時効処理により炭化物が粒界に微細かつ連続に析出すると水素脆化感受性が增大するが、これは粒界炭化物に水素がトラップされたためと考えられる。なお、この現象は装置材料として溶体化材を長時間使用した場合についてもあてはまるものである。

以上の結果より、高温高圧水素を取り扱う化学装置材料としてニッケル基耐熱合金を選択するときは、低ニッケルのオーステナイト合金とし、局部的応力集中をさげることが望ましい。また、時効により析出する粒界炭化物に注意する必要がある。

文 献

- 1) M. L. WAYMANN and G. C. SMITH: Acta Met, 19(1971), p. 165
- 2) 佐賀二郎, 宮田節男: 日本金属学会誌, 41(1977), p. 345
- 3) P. BLANCHARD and A. R. TROIANO: Mem. Rev. Met., 57(1960), p. 409
- 4) E. H. Van DEVENTER: J. Nucl. Mater., 66(1977), p. 325
- 5) J. K. GORMAN and W. R. NARDELLA: Vacuum, 12(1962), p. 19
- 6) G. L. HUFFINE and J. M. WILLIAMS: Corrosion, 16(1960), p. 430
- 7) W. M. ROBERTSON: Met. Trans., 8A(1977), p. 1709
- 8) 学振第 122-123 委編: 高温ガス炉耐熱材料研究報告, (1972), p. 11
- 9) M. R. LOUTHAN, Jr., G. R. CASKEY, Jr., J. A. DONOVAN, and D. E. RAWL, Jr.: Mater. Sci. Eng., 10(1972), p. 357
- 10) R. J. WALTER, R. P. JENETT, and W. T. CHANDLER: Mater. Sci. Eng., 5(1969/70) p. 98
- 11) G. GARMONG: Met. Trans., 8A(1977), p. 535
- 12) 野村茂雄, 長谷川正義: 鉄と鋼, 62(1978), p. 288
- 13) 野村茂雄, 長谷川正義: 学振耐熱金属材料第 123 委報告, 17(1976), p. 125
- 14) M. L. HILL and E. W. JOHNSON: Acta Met., 3(1955), p. 566
- 15) I. M. BERNSTEIN: Mater. Sci. Eng., 6(1970), p. 1
- 16) 野村茂雄, 長谷川正義: 学振耐熱金属材料第 123 委報告, 16(1975), p. 265
- 17) R. J. WALTER and W. T. CHANDLER: Mater. Sci. Eng., 8(1971), p. 90
- 18) 長谷川正義, 野村茂雄: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1961
- 19) T. BONISZEWSKI and G. C. SMITH: Acta Met 11(1963), p. 165
- 20) 野村茂雄, 長谷川正義: 鉄と鋼, 64(1978), p. 1171
- 21) 長谷川正義, 佐野正之, 笹口昭三郎: 学振耐熱金属材料第 123 委報告, 12(1971), p. 219
- 22) 学振第 122-123 委編: 高温ガス炉耐熱材料報告, (1972), p. 57