真空溶解した Ni-Al および Ni-Ti 合金線の 諸性質について*

土 井 俊 雄**

Toshio Doi: Various Properties of Vacuum-Melted Ni-Al and Ni-Ti Alloys Wires. Nickel alloy ingots containing aluminum up to 6% and titanium up to 7.5% respectively, were made by vacuum melting. The alloy ingots were made into 1 mm dia. and 0.5 mm dia. wires by forging and drawing. The changes in tensile strength, elongation and grain size by annealing, the tensile strength at elevated temperature, the anti-corrosion and the anti-oxidation properties were measured. It was disclosed that the tensile strength at moderate temperature of Ni-6% Al alloy and Ni-7.5% Ti alloy was larger than that of special steels and the tensile strength at elevated temperature of these alloys was larger than that of tungsten and molybdenum. The difference between the atomic radii of nickel atom and titanium atom being larger than that between the radii of nickel atom and aluminum atom, titanium addition to nickel was more effective for increasing the strength than aluminum addition. The larger the aluminum content, the slightly larger the anti-corrosion and the anti-oxidation properties, but a special behaviour was disclosed by Ni-4.5% Al alloy, namely that its anti-corrosion and anti-oxidation properties were very small. On the otherhand, the larger the titanium content, the slightly smaller the anti-corrosion property and the slightly larger the anti-oxidation property.

(Received November 7, 1958)

I. 緒 言

ニッケル基耐熱合金に関する研究ならびにその実用化は最近盛になつてきたが、その基礎データは極めて乏しい。このニッケル基合金に関しても Co free の Ni を基としたものの研究は学術的に興味があるので Rausley ら⁽¹⁾、岡本ら⁽²⁾の研究がある。しかし工業的に利用できるニッケルのなかで Co free のものはモンドニッケル以外ない、必ず 0.2~1% の Co を含んでいる。そして我国で入手できるニッケルは Co を含んでいるものである。

著者は工業的な見地に立つて Co を約 0.6% 含む国産高純度電解ニッケルを基として強度上昇の高いと考えられる Al と Ti を添加した合金の細線を作り、焼鈍による機械的性質、結晶粒の大きさの変化、完全焼鈍したときの電気抵抗、高温抗張力、耐蝕性、耐酸化性について検討を加えた。鑄造材や鍛造材では最近多種類の合金が発表されているが、これを細線とすることは加工性の点で多くの問題を残している。この解決策として真空溶解による方法が

注目されているが、著者は加工性の解決のみでなく、汚染の少ない合金を作ることをも目的として、試料の溶解ならびに鑄造は真空中で行つた。なお真空中で溶解した試料と空气中で溶解した試料の性能を比較するために市販の純ニッケルについても諸性質を調べた。

II. 試料および実験方法

水素処理した住友高純度電解ニッケル (Ni+Co 99.98%, Cu 0.004%, Fe 0.002%, S 0.001%, C 0.008%), 住友高純度アルミニウム (Al 99.994%, Fe 0.001%, Si 0.003%, Cu 0.002%), スポンジチタン (Fe 0.02%, Cl 0.03%, N 0.012%, C 0.021%, Mg 0.03%) をそれぞれ適当量 (合計重量約 2kg) 高純度アランダム坩堝中に入れ、高周波真空溶解炉で溶解し、40mmφ の水冷銅鑄型に鑄造したのち、鍛造・伸線を経て加工度 (断面減少率) 75% の 1mmφ および 0.5mmφ の線とした。試料の分析値を Table 1 に示した。

なお空气中で溶解した市販純ニッケル AN (分析値 Ni+Co 99.86%, Si 0.028%, Mn 0.028%, Fe 0.052%, S 0.002%) を同様に加工し比較試料として用いた。

加工度 75% の 1mmφ の線を 200~1100° の各温度で 1 hr 焼鈍し、その横断面を Merica 液で腐蝕して結晶粒の大きさを調べるとともにアムスラー試験機で引張試験を

** 日立製作所中央研究所

* 1957年10月本会戸畑大会および1958年10月本会名古屋大会に発表。

(1) C.E. Rausley, C.J. Smithells: J. Inst. Metals, 49(1932), 286,

(2) 岡本, 岡田: 本誌, 21(1957), 544.

Table 1 Chemical compositions of samples.

Sample No.	Composition (%)	Ni	Co	Al	Ti
VN		99.34	0.61	—	—
B 1		98.23	0.61	0.98	—
B 2		97.70	0.56	1.82	—
B 3		96.19	0.64	2.88	—
B 4		95.01	0.49	4.38	—
B 6		92.74	0.64	5.87	—
B 0		97.27	0.59	—	2.13
B 5		93.71	0.58	—	5.13
B 7		91.65	0.57	—	7.65

行い(標点距離 25 mm) 抗張力と伸びを求めた。また 1 mm ϕ の線を 800° で 1 hr 焼鈍して完全に焼鈍した状態における電気比抵抗を測定した。0.5 mm ϕ の線を 800° で 1 hr 真空焼鈍したものと加工のままのものにつきアルゴン気流中で 300~1000° の各温度に 10min 保持したのちショッパー型引張試験機を用い定速で高温における抗張力を求めた。次に加工のまま並びに焼鈍した 1 mm ϕ × 60 mm の線の表面を研磨し、耐蝕性を検討するため HCl, HNO₃, H₂SO₄, NH₄OH, NaOH の各 10%, 50% の水溶液に約 9000 hr まで繰返し浸漬し、途中時間において水洗後乾燥しその時々重量変化を測定した。また耐酸化性を検討するために、1000° に保持した管状カンタル抵抗炉内の静止空気中で 24 hr および 72 hr 加熱し、ブラシでこすつて落し得る酸化膜を剥離させ、その重量変化を測定した。

III. 実験結果とその検討

1. 焼鈍による抗張力と伸びの変化

焼鈍による抗張力と伸びの変化を Fig. 1 および Fig. 2

Fig. 1 Changes of the tensile strength by annealing.

に示す。この図から VN(真空溶解純ニッケル)は AN(市販空气中溶解純ニッケル)に比し抗張力が小さく、伸びが

大きいことがわかる。これは AN は Mn などの脱酸剤を用いているほか、Si, Fe などの不純物が多いので、ガス

Fig. 2 Changes of the elongation by annealing.

含有量の差だけではなくこれらの元素の影響が加味されているわけである。したがって純度の点では問題なく真空溶解したものの方がよい。Al または Ti の添加量を増す程、各焼鈍条件において抗張力が大きい。VN の軟化温度が 400° であるのに対して Al を添加した B1, B2, B3, B4 は 600° と 200° も高く、B6 では 700° と 300° も高くなっている。一方 Ti を添加した B0, B5, B7 はいずれも 700° と 300° も高い。そして軟化以前の状態では B6 は VN の約 1.8 倍の約 130 kg/mm², B7 は約 2 倍の約 150 kg/mm², 焼鈍状態の B6 は VN の約 2 倍の 50~60 kg/mm², B7 は約 2.5 倍の 60~80 kg/mm² の抗張力を示す。

同一 wt% の添加では Ti の方が Al よりも抗張力の増加、再結晶温度の上昇が大である。同一 at% の添加に直すとなおさら差が顕著になる。これは母格子と添加元素の原子半径の差が Ti では大きく(Ni 1.25 Å, Ti 1.47 Å)⁽³⁾ Al では小さい(Ni 1.25 Å, Al 1.43 Å)⁽³⁾ ことが主因であろう。

VN は 500~700° で B1, B2, B3, B4 は 600~900°, B6 は 800~1000°, B0 は 700~800°, B5 は 800~900°, B7 は 900~1000° で伸びが最大となる。このように Al や Ti の添加は伸びの最大値を高温側へ移行する。

Fig. 3 Changes of the tensile strength of various metals by annealing.

(3) C. J. Smithells: *Metals Reference Book*, (1955), 179.

一般の金属材料の常温における抗張力と B6, B7 を比較したのが Fig. 3 である。Ni-Cr 鋼, Ni 鋼, Ni-Mo 鋼などの特殊鋼よりも遙かに抗張力が大であることは注目し値する。

2. 焼鈍による組織と結晶粒の大きさの変化

焼鈍による組織の変化を観察したが、いずれも単一組織を示していた。ただ AN は結晶粒界や地に不純物らしきものが観察された。結晶粒の大きさ(結晶粒の平均直径)の焼鈍による変化は Fig. 4 に示すように VN の粗大化

Fig. 4 Changes of the grain size by annealing.

は 700~800°で起る。これに対して AN は 900~1000°の高温で粗大化する。これは Mn, Si, Fe などの不純物の効果であろう。Al や Ti を添加すると結晶の粗大化が 700°位から徐々に起る点に特長がある。そして結晶粒の大きさは常に Al や Ti の含有量が少ないほど大きい。

3. 完全焼鈍した試料の電気比抵抗

800°で 1hr 焼鈍した試料の $26.5 \pm 0.1^\circ$ における電気比抵抗を Table 2 に示す。AN は VN よりも $1.09 \mu\Omega$ -

Table 2 Electrical resistivity at full annealed condition.

Sample No.	VN	AN	B1	B2	B3	B4	B6	B0	B5	B7
Electrical resistivity ($\mu\Omega$ -cm)	7.75	8.84	12.4	17.4	22.4	33.5	47.2	17.3	32.5	49.3

cm 大きい。これは約 14% にも相当し、不純物の多いことがはつきりとわかる。しかし緒言で述べたように VN が

Fig. 5 Effect of the alloying elements on the electrical resistivity of nickel.

極めて純粋なものであるとはいえない。N.B.S. の文献⁽⁴⁾に出ている純ニッケルの 26.5° における電気比抵抗 $7.25 \mu\Omega$ -cm と比較すれば明瞭である。これは VN が Co を

0.61% 含んでいるからである。

添加元素の wt% と電気比抵抗との関係を図示したのが Fig. 5 である。Al の方が添加量の多いところで電気比抵抗

Fig. 6 Tensile strength at elevated temperature of Ni-Al and Ni-Ti alloys wires.

Fig. 7 Tensile strength at elevated temperature of various metals and alloys.

抗の増加が激しい。

4. 高温抗張力

1000°までの高温における抗張力の測定結果を Fig. 6 に示したが AN はやはり不純物の影響で VN よりも大きな値を示している。

Al や Ti の添加量が多いほど高温抗張力が大であることは常温に

おける結果と同様である。冷間加工したままの試料は高温においても非常に抗張力大であるが、試験中に再結晶、軟化を起すので炉内保持時間の影響が顕著である点に注意しなければならない。

一般の金属材料の高温抗張力と比較したのが Fig. 7 である。700°までは ThO_2 0.75% を含む最も強いタングステンよりも B7 の方が強い。勿論加工の程度や試料の形、大きさ、加熱時間などが異なるので明言することは出来ないが、B7 は極めて強度の大なる材料ということが出来る。

5. 耐 蝕 性

焼鈍した試料の腐蝕減量をもとの重量で除した値を腐蝕率として図示したのが Fig. 8, 9 である。加工したままの試料でも焼鈍した試料とほとんど同様な値を示すが、加工したままの試料は概し

(4) National Bureau of Standards, Circular 485, (1950), 17.

て腐蝕率が高い。これは加工したものは応力を受けているからであろう。

Fig.8 Effect of the aluminum content on the anti-corrosion property of nickel.

Fig.9 Effect of the titanium content on the anti-corrosion property of nickel.

AN は VN に比し 10% HCl の試験以外は腐蝕率が高い。

Ti の添加量が増すとともに耐蝕性が悪化するが、これに反し Al の添加は耐蝕性を良好にする。しかし酸の種類や濃度によつて変化するが、Al 4.5% 近辺ではかえつて耐蝕性が悪い。なお NaOH, NH_4OH などのアルカリ性水溶液に対しては極めて強く、いずれもほとんど腐蝕されない。

6. 耐酸化性

酸化膜を剥離した後の試料の重量減をもとの重量で除いた値を酸化率として図示したのが Fig.10 である。

Al の添加 1% では AN や VN よりも酸化率が大きい、これよりも Al の添加量を増すとともに酸化率が減少する傾向にある。ただ Al 4.5% では大きなピークをなしている。これは Al 4.5% で耐蝕性が不良であつたのとか何に関連性があるのではなからうか。一方 Ti の添加は概して酸化率を減少する。AN や VN の酸化膜は黒灰色で 24 hr 酸化後では剥離し難かつたが、72 hr 酸化後には非常に剥離し易くなつた。Al を添加した合金では暗黒灰色

の酸化膜を生じ非常に剥離し難いが、とくに Al 添加量の多いほど剥離し難い。岡本ら⁽²⁾の結果によればほとんど剥

離するとのことであるから、本実験の結果と相反するこれは本実験試料では約 0.6% の Co を含んでいるのでこの影響でなからうかと考えられる。なお、この酸化膜の下には薄い層があつた。この層は Al の添加量を増すとともに青色から緑色に変わりまた厚さを増した。

Ti を添加した合金ではつやのある黒灰色の酸化膜を生じ、これは自然に剥離する。とくに Ti 含有量の多いものほど剥離し易い。酸化膜の下の層は Ti 含有量を増すとともに青色から黄色に変化した。

Fig.10 Effects of the alloying elements and oxidation time on the anti-oxidation property of nickel.

IV. 結 言

上述のように Co を約 0.6% 含む高純度電解ニッケルに Al を 6% または Ti を 7.5% 添加した合金線は常温においては特殊鋼よりも、高温においてはタングステンやモリブデンよりも抗張力が大きいことが知られた。N₂ に対する Ti の添加は Al の添加よりも強度を上昇させるのに効果的である。これは Ti の方が Al よりも Ni に対する原子半径の差が大きいためであろう。

なお Al 6% 以上、Ti 7.5% 以上含む Ni 合金についても細線とするよう試みたが、加工性が悪く不可能であつた。また Al 6% あるいは Ti 7.5% を含む Ni 合金は状態図から考えて当然時効硬化すべきであるが、本試料では時効硬化の現象は見られなかつた。これは本実験では Co を約 0.6% 含んだ合金を用いていることと、発表されている状態図が果して正確であるかどうかという問題があるためであろう。

終りに臨み本論文の発表を許可された日立中央研究所長 菊田多利男博士、ならびに有益御示唆を賜つた南波栄吉博士に厚く御礼申し上げます。