ニッケルの水素脆化について*

三 戸 暁**

Satoru Mito : On the Hydrogen Embrittlement in Nickel (The Brittleness in Nickel for Electron Tubes, 3rd Report). The brittleness caused by heating in hydrogen gas was examined on several kinds of nickel specimens containing oxygen from 0.004% to 0.024%. It was clarified that this hydrogen embrittlement depends on the oxygen content, and by eliminating oxygen by preannealing at high temperature, it decreases considerably. Such a finding is similar to the hydrogen brittleness in copper. Also the brittleness attributed perhaps to the effect of residual hydrogen in nickel was observed. Namely, the recovery of brittleness and the so-called delayed failure phenomenon which occur in steels during atmospheric-temperature aging were observed. And, as a special characteristic, the embrittlement was obvious only in the case of rapid cooling and especially when tested by reverse bending. From these results it was concluded that the hydrogen embrittlement in nickel is due to the formation and growth of micro-cracks along grain boundaries by the reduction of oxide and the effect of residual hydrogen accumulated along them.

(Received September 1, 1960)

I. 緒 言

従来 Ni の水素吸収による脆化現象については Lea⁽¹⁾, Müller⁽²⁾らの報告がある以外は余り報告はない。Lea は電解によつて水素を吸収せしめた Ni の靱性が常温において低下することを述べており, Müller は焼結して作った Ni を水素中で加熱した時生ずる脆性について述べている。これに対して Winterhager⁽³⁾ は表面が酸化した Ni を水素中で加熱した時表面の還元生成相に亀裂が生ずることを観察し, Ni にも水素病が存在することを指摘している。後述するように Ni の水素脆化は試料の純度, 熱処理条件, 試験法によつて異なるのみならず, 常温に放置しても容易に恢復する。このためその脆化の現象については従来一般に見のがされていたものと思われる。本報告では前報⁽⁴⁾に述べた焼鈍脆性を示す各種の試料を用いて, Ni の水素脆化の発生に及ぼす材質および熱処理条件の影響などについて検討し, 併せて脆化の機構について簡単な考察を行った。

II. 結 果 並 び に 考 察

1. 水 素 脆 化 の 一 般 的 様 相

各試料は石英管中で露点 $< -30^{\circ}$, 流量約 20 cc/sec の水素雰囲気中急熱, 急冷し, その強度 σ_B , 伸び δ , 繰返し屈曲値 No. R. B を測定した。引張り試験は試料の熱処理後半日~1 日以内, 繰返し屈曲値は熱処理直後行つた。Fig. 1a, b に主な試料についての測定結果を示す。この結果から明らかなことは, 試料によつて特にその繰返し屈曲値が著しく低下し, すなわち脆性を示すものがあることであ

る。この脆化は $500^{\circ} \times 5 \text{ min}$ 加熱ですでに著しく現われ, 高温加熱によつてもその脆性が減少する傾向は認められな

Fig. 1-a Change in tensile strength, elongation and number of repeated bending in nickel wires by annealing in hydrogen gas. Each specimen heated for 5 min (1.0 mm ϕ wire).

い。この点は既報の焼鈍脆性⁽⁴⁾の場合とは異なる。これらの機械的性質に関する熱処理前後の値の変化から, 熱処理による脆化度を焼鈍脆性の場合と同様の方法で求めて, これと各試料の酸素含有量との関係を表わすと, Fig. 2 に示ようになる。図は $800^{\circ} \times 5 \text{ min}$ 加熱の場合の引張り強さ, 伸び, 繰返し屈曲値の変化を比較したものであるが, 図に示すように繰返し屈曲値のみが試料によつて相違し, 酸素含量の多いもののほど脆化が著しく現われることが判る。電子管部品材料としては電子管の組み立ての際線を種々曲げる行程があり, このように水素処理後の屈曲値がとくに低く現われることは実用上甚だ重要な点である。

2. 冷 却 速 度 の 影 響

上述の試料は何れも加熱後急冷 ($150 \sim 200^{\circ}/\text{min}$) したものであつた。次に 0.024% O の試料について徐冷 ($5 \sim 6^{\circ}/\text{min}$) の影響を繰返し屈曲値の変化で調べた結果を Fig. 3

** 東芝マツダ研究所

* 1959 年 11 月本会大阪大会に一部発表: 電子管用ニッケルの脆性 (第 3 報)

(1) F.C. Lea: Proc. Roy. Soc., **123**(1929), 171.(2) H.G. Müller: Z. Metallk., **31** (1939), 161.(3) H. Winterhager: Metallwirtsch., **14** (1937), 671.(4) 三戸: 前報, 本誌, **25**(1961), 96.

に示す。図に明らかなように、この水素脆化は冷却速度にかなり依存しており、急冷では約 73% 程度の脆化を示す

Fig. 1-b Change in tensile strength, elongation and number of repeated bending in nickel wires by annealing in hydrogen gas. Each specimen heated for 5 min. (0.6 mm ϕ wire)

Fig. 2 Relation between the hydrogen embrittlement and the oxygen content in nickel.

Fig. 3 Effect of the cooling rate on the hydrogen embrittlement in nickel.

min ずつ追加加熱した試料とを水素中で再処理し、これに伴う脆化の様子を繰返し屈曲値によって比較した。なお高温予備加熱後、両試料とも後述する恢復処理 (空气中 400° $\times$ 5 min 加熱) を施し、一度 ductile な状態にしたのち、再

ものも徐冷では約 23% 程度示すに過ぎない。前項で述べたように、これらの脆化は試料中の酸素濃度に関係あることから、脆化の主原因は水素による酸素の還元反応に関係あるように思われる。しかし上述の現象からこの脆化には酸素と水素の反応以外に、例えば過飽和水素の急冷により発生する内部応力がある程度の影響を及ぼしているようにも思われる。

3. 高温処理の影響

焼鈍脆性は既報のように高温での水素焼鈍によつてかなり減少した。

水素中での加熱により生ずる脆化が Ni 中の酸素の影響によるものであれば、同様に高温予備加熱の効果が期待される。Fig. 4 に予備加熱温度が異なる場合の脆性を比較した結果を示した。すなわち 700° $\times$ 30 min 水素処理した 0.024% O の試料と、これをさらに 900° お

び 300~900° まで水素中で加熱し、直ちにその屈曲値を求めた。この結果は図に見るように、高温予備加熱によつ

Fig. 4 Effect of the preheat treating on the hydrogen embrittlement in nickel.

Fig. 5 Effect of the pre annealing temperature on the hydrogen embrittlement and its recovery in nickel. Each specimen was drawn from 1.0 mm to 0.6 mm ϕ after annealing at 1180° for 20 min and 700° for 30 min in hydrogen respectively.

料は明らかにその挙動を異にする。高温予備焼鈍したものでは加工歪がとれ靱性を示すが、700° 予備焼鈍のものでは加熱により却つて脆化し、すなわち W, Mo などの再結晶脆性と同様の脆性を示す。このさい恢復処理 (水素加熱後空气中 400° $\times$ 5 min 加熱) 後の値を比較すると、図中点線で示したように両試料とも大差なく、水素脆化の点だけで異なっていることが判る。従つてその原因は専ら両試料における中間焼鈍時の酸素の離脱の程度の差に基づくものと思われる。

水素加熱によつて Ni 中の酸化物が除去される過程は、Fig. 6 によつても推察される。図は上述と同様の試料をまず真空中で予め 600° $\times$ 30 min 加熱し、次にこれを水素中 300~900° の各温度に 5 min 加熱し、この加熱直後の屈曲値、およびこれをさらに空气中 400° $\times$ 5 min 加熱した場合

て脆化度はかなり減少し、例えば 1180° $\times$ 20 min 処理のものはその後の 900° 加熱に際し、約 28% の脆化度を示すに過ぎない。この高温水素予備加熱の影響はさらに伸線後の試料におい

て顕著に認められる。Fig. 5 は前述の 0.024% O の試料を 700° $\times$ 30 min および 1180° $\times$ 20 min 焼鈍しそれらの両試料を 1.0 mm ϕ から 0.6 mm ϕ へ線引し、さらに種々の温度で水素焼鈍してその脆化の程度を比較した結果である。図に明かなようにこの場合の再結晶温度である 600° 以上の温度で加熱したものにおいては、この 2 種の試

の値を測定したものである。図に見るように、真空処理によりこの試料はまず脆化しており、次に水素処理を施しても脆性は殆んど変わらない。

Fig. 6 Hydrogen embrittlement and its recovery in the specimen preheated in vacuum and not preheated. Each specimen heated for 5 min.

し、このため脆化を生ずるとされるものも、高温水素加熱によつてその脆性が恢復して来ることは、この水素処理によつて粒界酸化物が除去されるものであることを意味しよう。

4. 脆性の恢復

Ni の水素脆化の一つの特徴は、水素処理後空气中低温

Fig. 7 Effect of the reheating in atmospheric condition on the number of repeated bending of embrittled Ni. Each specimen reheated for 5 min.

したものである。Ni 中の水素は常温でも容易に放出されることは Euringer⁽⁵⁾ によつて報告されており、また 400~450° の加熱で殆ど全部の水素ガスが放出されることが Smithells⁽⁶⁾ によつて述べられている。従つてここに見られる水素脆化の恢復の原因は恐らくこのような残留水素の放出に基づく現象であろうと思われる。

次に水素脆化 Ni の常温放置中の異常現象として、水素処理後常温放置中にさらに脆化が進行する現象が観察された。これは Steel などにおいて最近知られている Delayed

Failure⁽⁷⁾ と類似の現象である。Fig. 8 はこの一例を示すもので、図に示すように、脆化の進行、恢復は熱処理条件

Fig. 8 Variation in the number of repeated bending with time at room temperature in several nickel specimens heat treated in hydrogen.

によつてかなり異なっている。高温から急冷のものほど脆化の進行は早いとその恢復は遅い傾向にある。図では省略したが、900°×5 min 処理のものが常温で完全に脆性を恢復するには約 2 ヶ月を要したが、300°×

5. 顕微鏡組織, その他

水素加熱により脆化した Ni の破壊は焼鈍脆性と同様常に粒界で生ずる。しかし焼鈍脆性の場合と異なり粒界に異常は認められない。また Ni を水素処理した場合その結晶構造が変わるという報告⁽⁸⁾があるが、本実験に用いた試料については格子が僅かながら膨張するもの、収縮するものがあり明確な結果は得られなかつた。また水素処理することによつて常温比抵抗が変化することについても種々の報告があるが⁽⁸⁾、本実験では特に変化は認められず、またとくに水素処理後の常温放置中の変化を見ようとしたが、全然変化は認められなかつた。

6. 考察

一般に金属の水素脆化の過程としては、Cu などに見られる水素病、電解、酸洗いたした Fe などに見られる水素脆性などの過程が知られている。前者は酸化物の水素還元によつて生じた粒内外の亀裂がその脆化の原因であり、後者では残留水素がその原因とされている。Ni の水素脆化は上述のように、含有酸素濃度に依存し、高温水素焼鈍処理でこれが次第に減少した。従つてこの点から見てこれは多分に水素病的であるが、反面冷却速度に依存し Delayed Failure 恢復現象があり、かつ顕微鏡組織には異常が認められなかつた。これらの点からはこの現象は水素脆性と同様な過程によつて起きるようになる。このように Ni の水素脆化は従来知られている Fe や Cu の水素脆化と

(5) G. Euringer: Z. Physik., **96** (1935), 37.

(6) C. J. Smithells: Gases and Metals, (1937) Chapman & Hall L. T. D. London.

(7) N. J. Petch, P. Stables: Nature, **169** (1952), 842; R. P. Frohberg, W. J. Barnett, A. R. Troiano: Trans. ASM, **47** (1955), 892.

(8) D. P. Smith: Hydrogen in Metals. (1949) University of Chicago Press.

はや異なる。このような脆化の過程について次に簡単に考察してみる。

Niの酸化物が容易に水素還元されることは、種々の報告⁽⁹⁾により知られている。酸素を含むNiを加熱した場合既報⁽⁴⁾のように粒界に酸素を析出し、従つて水素中で加熱したときこれが水素還元されこの粒界に微小な亀裂を作ることとは当然考えられよう。従つて水素処理後急冷すれば、熱歪乃至残留過飽和水素の析出に伴う内部応力の発生などによつてこの亀裂が生長し大きくなることが想像される。次にこのような微視的亀裂に残留水素が拡散し、その亀裂面に析出、吸着されれば、その表面energyが低下し応力を加えた時に、加速度的に傷面が生長し、そのために脆性破断が起きることが考えられる。これは今日、既述のDelayed Failure現象の説明としてなされているものである⁽¹⁰⁾。水素中加熱したNiにこのような粒界亀裂が発生することについては、なお実験的裏づけを必要とするが、一応の考えとしこのように考えれば、Niの水素脆化を決定づけるものは初期の粒界の亀裂の有無、およびその状態、水素処理後常温においてNi中に残留する水素の量、残留水素の粒界亀裂への拡散速度の大小、および応力が加わつた時に起る亀裂面へのその析出過程などであろう。試料中の酸素濃度、水素処理後の冷却速度などは粒界亀裂の状態に影響を与えるものであり、また熱処理によつてNi内部に生じた欠陥の状況、試験法などは残留水素のこの亀裂面への拡散、析出およびこれに基づく亀裂の生長過程に影響を及ぼすものと思われる。Smith⁽⁶⁾によれば金属中の残留水素は格子内のいわゆる裂け目を通して、裂け目から裂け目へと移動し、拡散が行なわれるものとされている。このような格子欠陥は原子の熱揺動に依存するもの故、高温に加熱後急冷したものほどこれは多くなることが想像され、従つて

そのようなものでは残留水素の拡散は早く、上述の実験結果に見るように高温から急冷試料ほどDelayed Failureは早く起ると思われる。

また繰返し屈曲試験は他の引張り試験などに比べて、試料に加える変形量が大きく、かつ交互に力を加えるためBauschinger効果などによつて傷の発生、生長が著しい。このような状況下では残留水素は加速度的に亀裂の生長を促し易く、このためこの試験法で特に顕著な脆性が現われたものと見做される。

Niの水素脆化を防止するには、脆化の主原因となる酸素を溶解、乃至中間焼鈍中除去するか、乃至は水素処理後残留水素ガスを低温空气中再加熱によつて、速やかに放出せしめるようにすればよいと思われる。

III. 総 括

以上Niの水素中加熱によつて生ずる脆化に関して実験し次のような結果を得た。

- (1) Niの水素脆化は試料の酸素純度に依存し、酸素量の多いものほど著しく現われる。
- (2) この脆化は繰返し屈曲試験で最もよく現われる。
- (3) 冷却速度に依存し急冷の方が脆化は大きい。
- (4) 高温水素処理によつて、その後の水素脆化は減少する。
- (5) 空気中の低温焼鈍によつて脆化は完全に恢復する。
- (6) 水素処理後常温放置によつても恢復を示す。ただしこの場合、処理後一時脆化が進行するいわゆるDelayed Failure現象がある。脆化の進行および恢復速度は熱処理条件によつて異なり、高温から急冷のものほど脆化の進行は早く恢復は遅い。
- (7) 水素脆化したNiの顕微鏡組織には異常は認められない。しかし破断は粒界で起る。

本研究に対して御指導御鞭撻を戴いた東芝マツダ研究所高木通泰博士に厚く謝意を表します。

(9) G.B.Taylor, H.W.Sterkweather: J.A.C.Soc., **52** (1930), 2314; G.Tammann, C.F.Marais: Z. Anorg. Chem., **135** (1924), 127; Biltz, H.Müller: *ibid.*, **193** (1930), 321.

(10) 菅野: 金属物理, **4** (1958), 97.