焼 鈍 し た ニ ッ ケ ル の 脆 性 に つ い て*

三 戸 暁*

Satoru Mito: On the Brittleness of Annealed Nickel (The Brittleness in Nickel for Electron Tubes, 2nd Report). Several processes of the annealing brittleness in nickel containing oxygen and carbon in various degrees were investigated. The results obtained were as follows: (1) The degree of the annealing brittleness depends on the oxygen content, not on the carbon content. (2) It also depends on the cooling rate in low-oxygen specimens, which became brittle only in the case of rapid cooling, while specimens of high oxygen content showed always brittleness with all the cooling rate. (3) The brittleness occurred at first in heating at any temperature above 500°C, but disappeared with lengthening of heating time. The former process may be attributed to the precipitation of oxides along grain boundaries and the latter

** 東芝マツダ研究所

* 1959年11月本会大阪大会に発表；電子管用ニッケ

ルの脆性(第2報), (市ガス加熱によるニッケルの脆化現象〔本誌, 20(1956), 569〕を第1報とする.)

to the reduction of oxide by carbon. (4) By pretreating in hydrogen gas at high temperatures the brittleness decreased considerably. (5) In a brittle specimen, an abnormal structure attributable perhaps to the precipitation of oxide was observed along the grainboundaries and the fracture occurred along them, while not in a ductile specimen.

(Received September 1, 1960)

I. 緒 言

ある種の Ni 線を真空中ないし空气中で加熱すると屢々脆化する。このような Ni の脆化の原因として、従来粒界に析出する C の影響⁽¹⁾⁽²⁾が指摘されているが、最近 Henry ら⁽³⁾は粒界に析出する酸素によつても同様の脆性が生ずることを報告している。Ni の機械的性質に関する従来の文献を見ると、とくに脆性とは指摘されてなくても、これに近い状態の性質の存在は早くから種々観察されている。すなわち 600~1000° 範囲での焼鈍で常温の靱性は低下し⁽⁴⁾、また高温の伸び⁽⁵⁾弾性率⁽⁷⁾の値も同様に低下し、異常性が見られることが報告されている。著者らは先に国産 Ni の脆性の問題に関連して、Ni 中の酸素によつて著しい冷間脆性が生ずる場合のあることを報告した⁽⁶⁾。本報告では溶解法を異にし、酸素および炭素濃度の異なる各種試料について、その焼鈍脆性が発生する過程を吟味し、この脆化の機構について考察した結果を述べる。

II. 試料および実験方法

実験に用いた試料の化学分析値およびこれらの中のものガスの分析値を Table 1, 2 に示した。いずれも 1.0

Table 1 Chemical composition of the specimen used.

Specimen	Ni+Co %	Mn %	Si %	Mg %	C %	Fe %	Cu %	Note
No-1	—	0.07	0.03	—	0.015	0.09	—	Bessi Ni vac. melt
2	99.91	0.04	0.02	0.00	0.01	0.04	0.01	" air melt
3	99.62	0.2	0.06	—	0.01	0.11	—	Falcon- bridge Ni
4	—	0.16	0.08	0.00	0.03	0.19	0.03	Bessi Ni
5	—	0.20	0.02	0.00	0.04	0.06	0.02	"
6	—	0.26	0.11	0.00	0.04	0.06	0.01	"
7	99.7	0.13	0.03	—	0.02	0.03	0.006	Foreign Ni wire
8	—	0.23	0.19	—	0.10	—	—	Bessi Ni air melt
9	—	0.40	0.37	—	0.24	—	—	"
10	—	0.38	0.30	0.02	0.14	—	—	"

mmφ 乃至 0.6 mmφ の線である。No. 7 は輸入 Ni 線、No. 1 は真空溶解試料、他は空气中脱炭溶解したもので No. 3 の Falconbridge Ni 以外は国産別子 Ni 地金を使用している。これらの試料のガス分析値は No. 7 の舶来 Ni 線が酸素量最も少なく、空气中で稍々多量の C を併用し充分脱炭

- (1) 三島：日本鉱業会誌，44(1927)，417.
- (2) W. Szymanski: Corrosion, 15(1959)，112.
- (3) G. Henry et al: Compt. rend., 248(1959)，1510.
- (4) Ludwick: ZVDI, 59(1915)，657.
- (5) H. G. Müller: Z. Metallk., 31(1939)，161.
- (6) W. P. Sykes: Trans. AIME, 64(1921)，780.
- (7) K. R. Kock, R. Dicterle: Ann. Physik, 68(1922)，441.
- (8) 三戸，不二門，安藤：東芝レビュー，8(1953)，39.

したもの (No. 6)，および真空溶解したもの (No. 1) がこれについている。これらの試料を真空中ないし空气中種々の

Table 2 Gaseous composition of several specimens.

Specimen	N × 10 ⁻⁴ %	H × 10 ⁻⁴ %	O × 10 ⁻³ %
1	0.5	1.0	3
2	2.2	1.0	24
5	1.6	0.8	13
6	1.0	1.0	1.2
7	1.5	0.3	0.4

温度で加熱して常温の機械的性質、比抵抗、顕微鏡組織などを調べた。引張り試験は万能型試験機により掴み部間隔 5 cm で各 4 個の試料について行ない、繰返し屈曲試験は自製の手動型の試験装置により試料把握部の r を 1.8 mm として各 10 乃至 20 点について 90° 毎の屈曲数を求めた。常温比抵抗は Kelvin 型 double bridge により求めた。これらの試料は加工後 No. 3 のみ 650° × 3 hrs 75% N₂ + 25% H₂ ガス中で焼鈍し、他は 700° × 30 min 水素中焼鈍したものであるが、熱処理後常温において数ヶ月間放置し、従つていずれも水素脆化⁽⁸⁾の起きてない或いは水素脆化が回復したと思われる比較的柔軟なものであつた。

III. 結果並びに考察

1. 焼鈍脆性の一般的様相

各試料を真空中で 30 min 加熱し、常温の機械的性質を

Fig. 1-a Change in tensile strength, elongation and number of repeated bending in several nickel specimens by annealing in vacuum. Each specimen annealed for 30 min and cooled rapidly. (1.0 mmφ wire)

測定した結果を Fig. 1 a, b に示す。a は 1.0 mmφ, b は 0.6 mmφ の試料についての測定結果である。図に見るように試料の種類によつて脆化の程度はそれぞれ異なっている。熱処理した良好な Ni の常温の伸びは大体 40% 以上が普通であるが、図に見るように No. 2,

No.4, No.5 の試料ではその値が一時 30 % 以下に低下している。この場合、それぞれの繰返し屈曲値、抗張力も共に低下し、すなわち脆化が生じている。

Fig.1-b Change in tensile strength, elongation and number of repeated bending in several nickel specimens. (0.6 mmφ wire)

て、これと試料中の酸素濃度との関係を探ると、Fig.2 に示すように明らかにこの脆化は Ni 中の酸素濃度に依存

Fig.2 Relation between the annealing brittleness and the content of oxygen in nickel.

し、酸素濃度の高いものほど脆化は著しいことが判る。また Fig.1 の結果から、このような脆化はある温度範囲での加熱で最も著しく、これより高温では脆性は消失する傾向にあることが判る。すなわち No.2, 3 試料では 600~700°, No.4, 5 試料では 900° 付近の加熱でもつとも脆化を示し、これ以上の温度での加熱では脆化を示していない。試料の酸素濃度によってその脆化度が異なるのみならず、ある温度範囲での加熱でとくに脆化が起り、高温加熱ではこれが消失する現象はこの Ni の焼鈍脆性の一つの特徴といえよう。なお No.1 試料では 900° 加熱でかなりの脆化を生じたが、この試料はとくに結晶生長が著しく、従つてここに見られた脆化の原因は他の試料の場合と異なり、多分に結晶粗大化のためではないかと思われる。

以上は真空加熱の場合であつたが、空気中加熱の場合にも全く同様の現象が観察された。

2. 加熱時間の影響

上述のように、酸素量の多い Ni ではある温度範囲での加熱でとくに著しく脆化が起るが、この温度が試料によつ

て一定したものかどうかを見るために、次に加熱時間を覚えてその影響を調べた。一例として Fig.3 に No.3 試料

Fig.3 Effect of the annealing time on the annealing brittleness in nickel.

明らかなように、この最大脆化を示す温度は加熱時間によつて相違し、加熱時間の長くなるほどこの点は低温側へずれるのが認められ、定点ではないことが判る。また図は省略したが時間曲線を見るときいずれの温度でもまず脆化が進行し、つぎに回復が起きている。この脆化の進行、および回復は高温加熱ほど早く起る。このような傾向は他の試料についても全く同様に見られた。従つて Fig.1 に示した各曲線において、高温において脆化が現れない理由は、この温度では脆化に続く回復過程がすでに起きてるためと見做されよう。

3. 冷却速度の影響

この脆化の主要原因として不純物の析出などの影響があるものとすれば、当然冷却速度によつてこれは相違するはずである。次に No.2 および No.5 の試料について急冷 (約 150~200°/min) および徐冷 (6~8°/min) の影響を比較した。この結果を Fig.4 に示す。図に示すように両試料ではその冷却速度依存性を異にし、No.5 試料では急冷の方が脆化は大きく、約 50~60 % 程度の脆化を示すが、徐冷では 10~20 % 程度しか脆化を示さない。こ

Fig.4 Effect of the cooling rate on the annealing brittleness in nickel.

No.2 試料では冷却速度に拘わりなく 70~80 % の脆化を示した。これらの理由については後に考察するが、このように試料の種類によつて冷却速度依存性に相違のあることも Ni の焼鈍脆性の一つの特徴であると思われる。

4. 炭素量の影響

上述の各試料の C 量はいずれも 0.01~0.04% の比較的小さい範囲のものであつた。次に 0.10~0.24% の C 量の

Fig. 5 Changes in number of repeated bending of several specimen different in carbon content by annealing.

試料について脆化の様子を調べた結果を Fig. 5 に示す。図に示すようにこの場合脆化は殆んど生じていない。三島⁽⁹⁾によれば Ni 中の C の常溫固溶度は 0.15% 程度であり、これ以上の C は粒界に析出しこのため脆性が生ずるといわれているが、上述の結果ではむしろ C 量の少ないものにおいて脆化を生じた。これら C 量の多い試料の酸素濃度は明らかでないが、C の脱酸能力から考えて残存する酸素量は少ないと考えられ、従つてこれらの点からみても、この焼鈍脆性の主原因は酸素の影響であり、上述の範囲の C は影響していないと推定される。

5. 加熱による常溫比抵抗の変化

Ni を加熱した場合、その常溫比抵抗値が変ることについて種々の報告⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾があるが、その結果は一致していない。上記各試料について同一試料を真空中 1 min づつ加熱

Fig. 6 Change in the specific resistance at 20° of several nickel wires by annealing. The same specimen annealed for 1 min successively.

しその常溫比抵抗の変化を調べた結果を Fig. 6 に示す。この結果は試料によつてその絶対値が著しく相違することと、いずれも高温加熱で約 2% の比抵抗値の減少が見られる以外、脆化の発生と対応すると見

れぞれの試料で若干異つているためと見做される。酸素量の多い試料ではその抵抗値は小さい傾向にあり、従つて Ni の比抵抗には酸素は余り影響しないように見受けられる。次に、高温加熱による比抵抗の低下現象を見ると、試料によつてその低下の開始温度が異なり、No. 2 試料では 900°, No. 4, 5 試料では 1000~1100° 加熱で低下を生じている。これは Fig. 1 に示した。これらの試料の脆化の恢復温度と対応しているように見られる。従つてここに見られる比抵抗の低下現象は脆化の恢復過程と関連あるように見られるが、この点については後に考察する。

6. 高温水素処理の影響

No. 2 試料の 700° × 30 min 水素処理したものと、これをさらに 1180° × 20 min 水素処理したものを真空中加熱し

Fig. 7 Effect of the pretreating in hydrogen on the annealing brittleness in nickel.

脆化が起る様子を調べた。その結果を Fig. 7 に示す。図に明らかなように 700° 処理のものでは最大脆化は約 73% であるが高温処理したものでは約 27% に過ぎない。すなわち高温処理によつてその脆化の原因の大部分が取除かれることが判る。これは恐らくこの処理により Ni 中の酸素がある程度除去されるためであろう。

7. 顕微鏡組織

脆化 Ni の顕微鏡組織の一例を Photo. 1 に示した。写真に見るように脆性を示す 600° 加熱のもののみ粒界に異常が認められる。これは恐らく酸化物の析出によるものではないかと思われる。写真は省略したがこの時の破断は常に粒界で生ずる。

8. 考察

脆化および恢復の原因について次に簡単に考察する。この脆化は試料中の酸素濃度に依存し、酸素濃度の高いものに最も著しく現われ、高温水素焼鈍によつて減少した。また脆化を示すものでは、加熱に際して粒界に異物らしい相の存在が認められた。これらの点からこの脆化は加熱による粒界への Ni 酸化物の析出により起るのではないかと想像される。比抵抗の測定からは脆化に対応する析出現象は確認出来なかつたが、これは既述のように、Ni 中の酸素はその比抵抗に余り影響を及ぼさないためと判断される。この加熱による酸化物の析出の原因は、製造過程において酸素が過飽和に含まれていたためか、乃至は加熱に伴うその固

(9) B. Raines: Phys. Rev., **54**(1938), 481.

(10) H. Bittel: Ann. Physik, **31**(1938), 219.

(11) G. Tammann: Ann. Physik, **16**(1933), 667.

(12) E. M. Wise, R. H. Schaefer: Metals & Alloys, **16**(1942), 424; 896; 1067.

(13) 岩瀬, 岡本篇: 二元合金の標準状態図, (1953) 日刊工業新聞.

溶度の変化のためであろう。Seybold⁽¹³⁾によれば Ni 中の酸素は高温になるほど固溶度を減じ通常の場合とは異なる。

のガス放出に伴う回復過程が早く起るためとも判断される。脆化の回復がこのように粒界の酸化物が C により還

Photo.1 Microscopic structure of brittle and ductile state in No.2 nickel. ($\times 560 \times 2/3$)

- (a) heated at $500^{\circ} \times 30\text{min}$, ductile
 (b) $\nearrow$ $600^{\circ} \times 30\text{min}$, brittle
 (c) $\nearrow$ $900^{\circ} \times 30\text{min}$, ductile

その測定値から常温の固溶度を外挿するとおよそ 0.025 % 前後の値となる。従つてこの濃度以下の範囲の試料では高温加熱によつて酸化物を析出し、その際の冷却速度の如何によつては常温においてそのまま酸化物相を析出した状態となり、脆化を示すことが考えられる。このような過程は Fig. 4 の結果を説明するのに都合がよい。ただし No. 2 試料では冷却速度の如何に拘わらず脆化した、これはその酸素濃度は常温の固溶度付近にあり、従つて本来加熱しなくても脆性を示すべきはづのものであるが、試験前の水素処理のため粒界の酸素が一部除去され、このため一時 ductile であつたもので、真空中再加熱によつて粒界酸素の富化が起り、そのため冷却速度の如何に拘わらず脆化したのではないかと見做される。次に脆化の原因をこのように考えれば、その回復の原因は何らかの反応によつてこの粒界酸化物が除去されるためと見做し得よう。Ni を高温加熱した場合 CO ガスの発生が多く⁽¹⁴⁾、これは Ni 中の C と O により形成される⁽¹⁵⁾。Ni の粒界においてこのガス形成反応が起るものと考えれば、このガス放出に伴い脆性の回復が生ずることが考えられる。既述のように各試料の常温比抵抗は高温加熱によつて低下したが、これは CO ガス放出に伴う純化のためと解釈出来る。脆性の回復する温度はこの比抵抗の低下の開始温度に略々対応するように見られたが、上述のことからこれは CO ガス放出反応が激しくなる温度に対応すると見做されよう。Fig. 6 において No. 6, 7 試料では比抵抗の低下は他のものより早く現われている。従つてこれらが脆性をあまり生じない理由は、そ

元されるために起るものとすれば、脆性の回復の遅速とガス放出の速度には何らかの関係があるように思われる。No. 4, 5, 6 試料について流量法による放出ガス量 ($850^{\circ} \times 15\text{min}$) を測定した結果ではそれぞれ 1.85, 1.76, 2.58cc/100g の値が得られ、脆性の回復の遅いものほど放出ガス量は少ない傾向が見られた。回復過程を決定するものは恐らく試料中の O, C 量およびその分布状態であると思われるが、その詳細は明らかでない。

IV. 総 括

- (1) Ni の焼鈍脆性は Ni 中の酸素濃度に依存し、酸素量の多いものほど著しい。炭素の影響は認められなかつた。
- (2) 加熱時間一定の場合、この脆化はある温度範囲の加熱でとくに著しく生じたが、加熱時間を長くすると低温側へずれる傾向があつた。これは脆化に引続きその回復が生ずるためである。
- (3) 試料によつて冷却速度依存性を異にし、比較的酸素の少ないものでは急冷でとくに脆化し、酸素の多いものでは冷却速度に拘わらず脆化した。
- (4) 高温水素処理によつて、この脆性は減少した。
- (5) 脆化 Ni の結晶粒界には異常が認められ、破壊は常に粒界で生じた。
- (6) 脆化は粒界への酸化物の析出のためであり、その回復は C による還元反応のためであると見做される。

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、試料のガス分析をして戴いた同所村松宏司氏、各種の試料を戴いた管球技術部金光 豊氏、柳町工場安藤頭一郎氏らに厚く謝意を表します。

(14) 大槻：本誌，21 (1957)，525.

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