

Ti-Ni形状記憶合金に及ぼす水素の影響(II)

——水素吸収による変態点移動の測定——

Influence of Hydrogen on Ti-Ni Shape Memory Alloys (II)

——Measurement of Transformation Temperature Change by Hydrogen Absorption——

浅岡 照夫**・斉藤 秀雄*・野川 憲夫***
森川 尚威***・石田 洋一*

Teruo ASAOKA, Hideo SAITO, Norio NOGAWA, Naotake MORIKAWA and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

Ti-Ni形状記憶合金は近年その応用範囲が多方面に広がりつつあるが、生体、海水中といったそれほど苛酷ではない水素が侵入する環境下で使用される場合、材料中に吸収された水素によりこの合金の特性がどの程度変化するかという問題はいまだ余り明らかにされていない。われわれはすでにこのような環境下で数10ppmの水素の吸収があること、また比較的短時間の熱サイクルによってはこれら吸収された水素が抜け切ることはないことをトリチウムを用いたトレーサ法により確認した¹⁾。吸収され試料中に残留した水素によりこの合金の形状記憶性、特にくり返し使用した場合の特性が低下することがあれば重要な問題であるが、このことを議論する場合に M_s , A_f といった変態点が水素吸収によって移動することがないかどうかを前もって確かめる必要がある。本報告では比較的低濃度の水素吸収によるTi-Ni合金の変態点移動の有無をDSCを用いて検出しまたくり返し変形による効果との重複があるかどうかをあわせて調べた。

2. 実験方法

試料は古河電工製のTi-50.0at.%Niである。熱処理は加工状態から1273K, 3.6×10^3 s溶体化処理と加工状態から673K, 3.6×10^3 s焼鈍の2種類とした。

試料に水素を吸収させる方法は1N NaOH中での陰極電解チャージ法によった。この場合 $\sim 0.5 \text{mA/cm}^2$, 1hのチャージで生理食塩水に1~3か月間浸漬することによって吸収される量とほぼ同量の水素吸収量のあることがトレーサ法を用いた実験¹⁾から確かめられているが、今回はその条件を含め 100mA/cm^2 まで電流密度範囲を

広げて実験を行った。

また電解チャージにより水素を吸収させた後、専用の試験装置により373Kと300Kの間で2~4%の歪をくり返し与える形状記憶サイクル試験を行い、このくり返しと水素吸収による効果との重量があるかどうかを確かめた。Ti-Ni形状記憶合金の変態点の測定法としては電気抵抗による方法とDSC(示差走査熱量計)による方法とが一般的に用いられているが、電気抵抗法では材料の熱処理条件によっては抵抗-温度曲線がかなり広がりをもち変態点を正確に決め難い場合があることおよび曲線上に現れるいくつかのステージと実際の変態機構との対応が必ずしも明確ではないこと等の欠点がある。これに対しDSC法では定圧比熱の温度による変化が比較的鋭い曲線となって現れるため測定精度が高く、また物理的意味が明確でチャート上の曲線の積分により変態熱が得られるという利点をもっている²⁾。

これらの点にかんがみ、本実験ではDSC法により変態点を決定した。使用した装置は島津DT-30でありサンプル量は約80mg、基準物質としてアルミナを用いた。走査温度範囲は253K~393Kの間である。加熱・冷却の速度は測定される変態点、特に M_f 点に影響を与えることが報告されているが³⁾、ここでは杉本らによる変態点測定法に関する取り決め⁴⁾に従い、 10deg/min とした。チャート上の曲線から変態点を読み取る方法についても同取り決めに従った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1およびFig. 2にDSCによる測定結果の代表例を示す。ここに見られるように冷却時に吸熱反応により M_s , M_f 点が現れ、加熱時に発熱反応により A_s , A_f 点が観察される。各変態点を定めるに当たって、最初の加熱時のデータはバラつきが大きいいためこれを予備加熱とし、

*東京大学生産技術研究所 第4部

**東京電機大学理工学部

***東京大学アイソトープ総合センター

研究速报

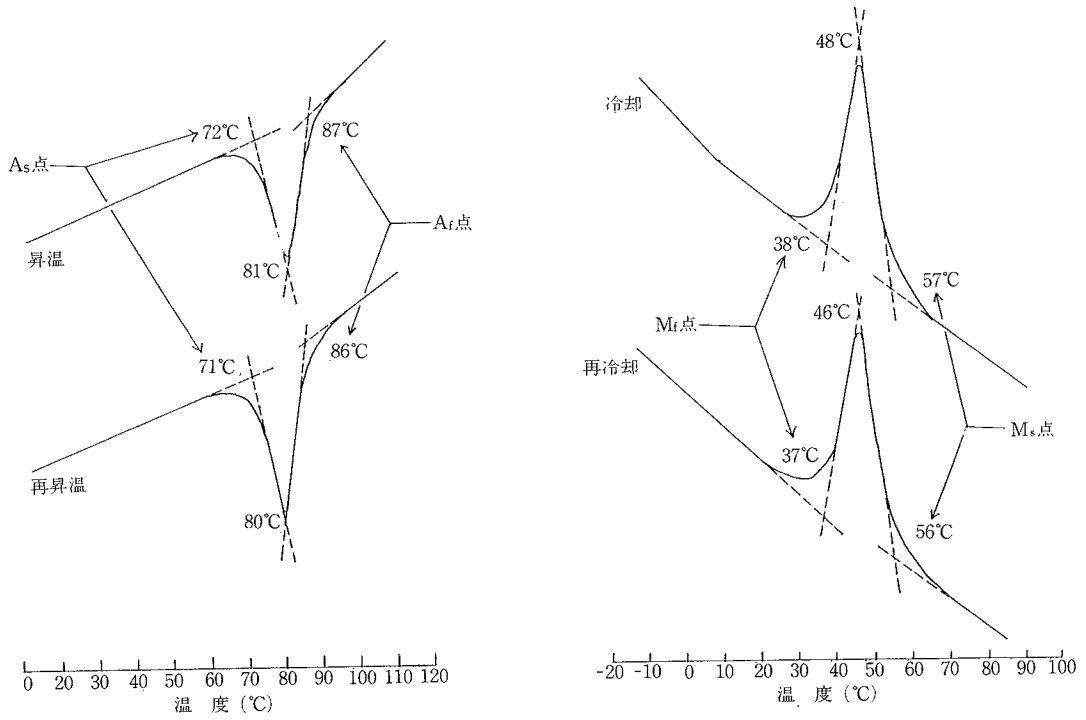


Fig. 1 1273K溶体化处理材DSC曲线

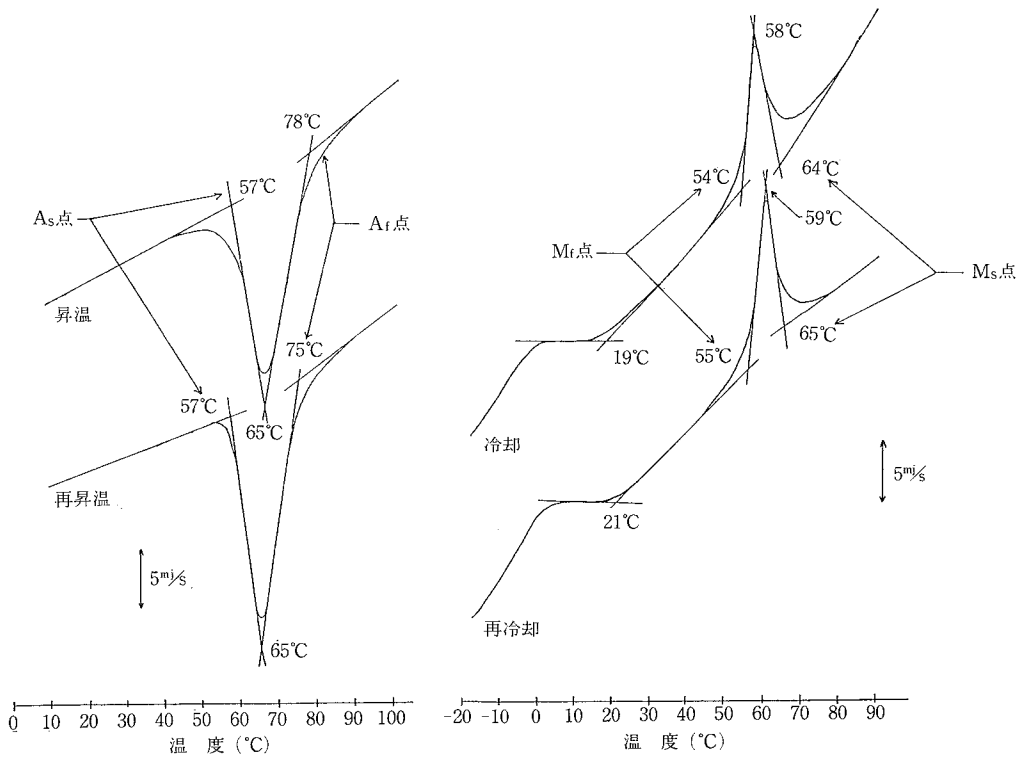


Fig. 2 673K焼鈍材DSC曲线

続く冷却, 再加熱により現れる変態点を採用した。熱処理したままの状態での各変態温度の測定結果は Table 1 に示すとおりである。

次に水素を吸収させた試料の変態点測定の結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。前報¹⁾に示したとおり mild な環境から Ti-Ni 合金に吸収される水素量は 10~数 10 ppm 程度であり、陰極チャージによってこの量が吸収される条件は電流密度 0.1~0.5 mA/cm² である。DSC による変態点測定の際に加熱・冷却を 2, 3 回くり返すがこのために吸収された水素が試料から抜けてしまっているのではないことは前報で確かめられており、この程度の熱サイクルでは吸収水素量の 70% 程度が残留しているものと考えられる。

Fig. 3, 4 に見られるとおり 0.5 mA/cm² 程度の電流密度によるチャージでは M_s, A_f 点共水素を吸収しない試料と比べ変化はなく、さらに電流密度を 100 mA/cm² まで上げていっても変化は見られなかった。測定は同一条件で 2~3 回行っているが最大の電流密度条件でも測定値の水素未吸収材とのズレは 2 K 程度で杉本らの結果⁴⁾ から見ても誤差の範囲内であると考えられる。

DSC 測定により得られた曲線からピークの積分により吸・発熱量が求められるが、DSC 曲線の形状変化は特に認められず吸・発熱量の測定結果も水素吸収による有

意な変化は認められなかった。

これまで Ti-Ni 合金の変態点に及ぼす侵入型不純物の影響としては酸素と炭素について特に詳細に研究されており、どちらも M_s 点を低下させると報告されている⁶⁾。一般に侵入型不純物原子が変態点に影響をもつのは、TiNi 相のマトリックスに固溶することによる場合と、化合物を作ることによる場合とが考えられる。酸素の場合には Ti-Ni 中への酸素の固溶限が極めて小さく、侵入した酸素のほとんどは Ti₄NiO となって析出するためマトリックスの Ti 濃度が低下し M_s 点が下がると説明されている。また炭素の場合にも同様に TiC の析出によりマトリックスの Ti 濃度が減少して M_s 点の低下が起こると考えられている。

水素による影響も同様に、固溶することにより低温相、高温相のどちらかの相が安定化することで変態点に変化する場合と、水素化物を作ることにより Ni または Ti 濃度が減少して変態温度が変化する場合の 2 つの可能性が考えられる。星屋ら⁷⁾ および本間ら⁸⁾ は共に数 1000 ppm のオーダーの水素を吸収した Ti-Ni 合金で M_s 点の低下を報告しているが、これは水素化物形成によるものと説明されている。本研究でのように吸収水素量が最大でも 100 ppm 程度の場合には水素化物の形成の可能性は少ないと考えられる。水素がマトリックスに固溶する場合にはマトリックスに e を与え、また若干の固溶歪を生ずることになるがこれが相の安定化にどのように影響を及ぼすのかはいまだ不明である。いずれにしても実験結果からは mild な水素侵入条件では変態点に変化を生じるような影響の出でこないことが確かめられた。

次にチャージにより水素を吸収させた試料に低温相と高温相の間でくり返し変形を与えた後に変態温度を測定した結果を Fig. 5 に示す。これは 673K 焼鈍材の結果であるが 1273K 溶体化処理材の場合もほとんど同じ傾向であった。チャージ条件は 0.5 mA/cm²~1.0 mA/cm² と低い

Table 1

Ti-50.0at.%Ni	変態温度
1273K 溶体化処理材	
M _s	329.5K
M _f	310.5K
A _s	344.5K
A _f	359.5K
673K 焼 鈍 材	
M _s	337.5K
M _f	327.5K
A _s	330.0K
A _f	349.5K

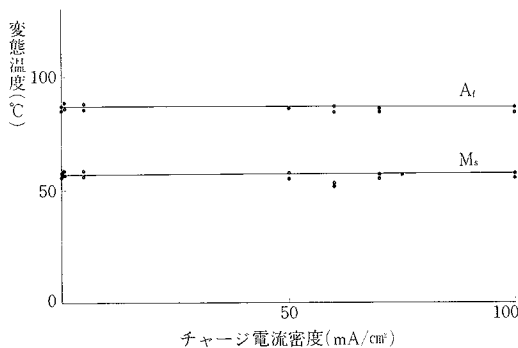


Fig. 3 1273K 溶体化処理
水素チャージ量と変態温度

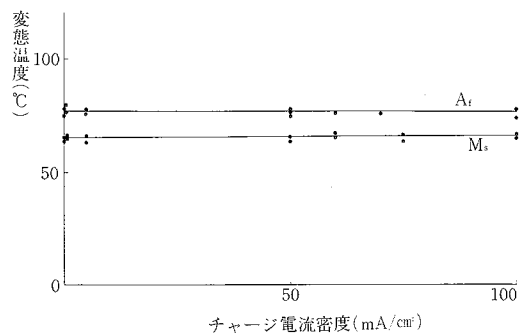
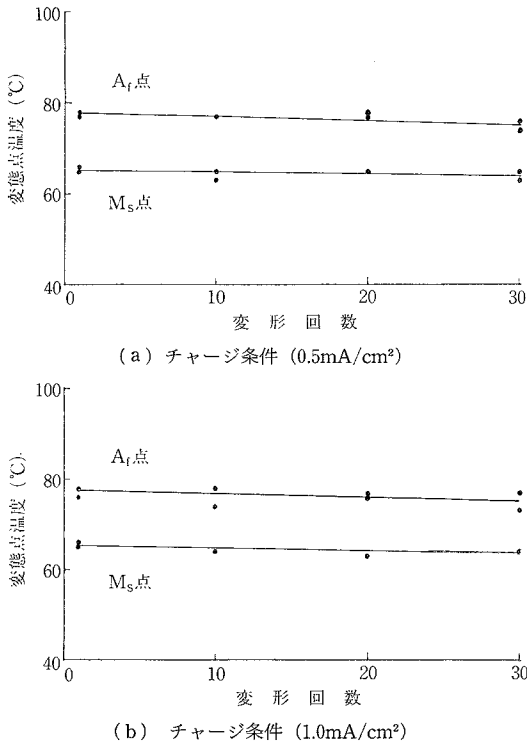


Fig. 4 673K 焼鈍
水素チャージ量と変態温度

研究速報

Fig. 5 くり返し変形と変態点(M_s, A_T)との関係

電流密度であるが、くり返し数増大と共にごくわずかに(30回のくり返して数K)M_s, A_T点の低下する傾向が見られる。熱サイクルくり返しにより、特に溶体化処理材でM_s点の低下することは宮崎ら⁹⁾により報告されており、時効処理材ではこの低下が起こらないこと等から、熱サイクルくり返し中の転位の導入が原因であると結論づけられている。Perkins¹⁰⁾も同様に熱サイクル数の増加と共に転位密度の増大することを見だし、このような転位組織が母相を安定化するためM_s点が低下するとしている。本実験の673K焼鈍材においては熱サイクルによる転位密度の増加は溶体化処理材に比べれば相対的に小さく、一方時効処理材に比べれば安定度は小さいと考えられる。本実験の場合にはさらにくり返し歪を同時に与えている

ので、歪量が小さいとはいえ(2%)転位密度の増大は予想され、それに伴って変態点の低下が現れていると考えられる。しかしその低下の程度は宮崎らにより報告されている低下量(50回の熱サイクルで~10K)より小さく、転位組織による影響にプラスして水素の影響が出ているとは認め難い。

4. ま と め

Ti-50.0at.%Ni形状記憶合金の水素吸収による変態点移動の有無を調べ以下のような結果を得た。

- (1) 溶体化処理材、焼鈍材共、DSC測定による変態点は100mA/cm²までの電解チャージによる水素吸収によつては変化しなかった。また変態時の吸・発熱量にも有意な変化は見られなかった。
- (2) 水素吸収させた試料に30回程度の形状記憶サイクルくり返しを行わせると数K程度の変態点低下が見られたが、これはくり返しによる転位組織導入に起因するもので、水素による影響とは考えられない。
- (3) 結局、生体中のようなmildな水素侵入環境条件下では吸収水素による変態点移動ということは考慮に入れなくて良いといえる。(1987年9月8日受理)

参 考 文 献

- 1) 浅岡, 斉藤, 野川, 森川, 石田: 生産研究, Vol. 38(1986) p. 497
- 2) 田村, 鈴木: 日本金属学会シンポジウム講演予稿集, (1986) Oct., p. 158
- 3) 田村, 鈴木, 轟: 日本金属学会シンポジウム講演予稿集, (1985) Oct., p. 118
- 4) 杉本: 熱測定, Vol. 13 (1986) p. 110
- 5) 守護, 山内, 宮川, 本間: 東北大学選研彙報, Vol. 38 (1982) p. 11
- 6) 守護, 長崎, 本間: 日本金属学会講演概要集, (1983) Apr., p. 89
- 7) 星屋ほか7名: 日本金属学会講演概要集, (1983) Oct., p. 361
- 8) 守護, 青木, 増本, 本間: 日本金属学会講演概要集, (1983) Oct., p. 360
- 9) 宮崎, 坂本: 日本金属学会報, Vol. 24 (1985) p. 33
- 10) J. Perkins: Met. Trans., Vol. 4 (1973) p. 2709