

Ti-Ni 形状記憶合金におよぼす水素の影響 (I)

—水素の吸収および放出測定—

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

—Measurement of Adsorbed and Released Hydrogen—

浅 岡 照 夫**・斎 藤 秀 雄*・野 川 憲 夫***

森 川 尚 威***・石 田 洋 一*

Teruo ASAKA, Hideo SAITO, Norio NOGAWA,

Naotake MORIKAWA and Yoichi ISHIDA

1. は じ め に

Ti-Ni 形状記憶合金におよぼす微量不純物の影響として酸素、炭素についてはこれまでかなり詳細な研究があり、その変態点に対する影響や機械的性質に対する影響が報告されているが¹⁾、水素に関しては未だ研究が少なく、製造加工プロセス、ことに仕上げの酸洗い工程で吸収される水素についての報告²⁾³⁾、原子炉中での使用を念頭に置き中性子照射や³He(n; p)³H 反応により生ずるトリチウムの報告⁴⁾、また水素化合物を作る領域で変態点および結晶構造を調べた報告⁵⁾があるのみである。しかしこれらの報告はいずれも多量の水素が吸収された場合に限られており、通常の使用条件で環境から吸収する水素の影響に関する実験はほとんど無い。Ti-Ni 形状記憶合金はその良好な生体適合性から医療用材料として使用される例が数多く報告されているが、生体との接触により少量の水素が吸収されそれが変態点の移動をひき起こしたり形状記憶性に大きな影響をおよぼしたりする可能性があれば無視しえない問題となる。このような水素吸収による影響を解明するためにはまず Ti-Ni 合金への水素の吸収および放出の挙動を調べなければならないと考えられるので、本研究でわれわれはトレーサとしてトリチウムを用い微量の水素の挙動を追うことを目的とした。

2. 実 験 方 法

試料は古河電工製の Ti-50.0 at.%Ni(X-9)と Ti-51.0 at.%Ni (X-13) である。熱処理は加工状態から 1273 K, 3.6×10³s 溶体化処理、溶体化処理後 673 K, 3.6×10³s 時効、および加工状態から 673 K, 3.6×10³s 焼鈍の 3 種類とした。溶体化処理状態での変態温度を

Table.1 に示す。時効あるいは焼鈍により多少変態点のズレを生ずるが、いずれの場合も X-9 は室温でマルテンサイト相状態、X-13 は室温でオーステナイト相状態である。

試料に水素およびトリチウムを吸収させる方法はいくつか考えられるが、本研究ではトリチウムを安全に取り扱うため室温で電解電流密度を変えることにより吸収量を変化させられる陰極チャージ法と、さらに生体液との反応をみるため生理食塩水中に長期間浸漬する方法の 2 つの方法を採用した。陰極チャージは Fig. 1 に示す装置により室内で行い、チャージ電解液の組成は 100 mCi/ml のトリチウムを含む 1N NaOH でチャージ条件は 1 A/m²~50 A/m², 1 h とした。生理食塩水浸漬は 50

Table. 1 試料の変態温度

X-9 (Ti-50.0 at. % Ni)	
M _s =325 K	A _s =338 K
M _f =311 K	A _f =356 K
X-13 (Ti-51.0 at. % Ni)	
M _s =159 K	A _s =184 K
M _f =120 K	A _f =233 K

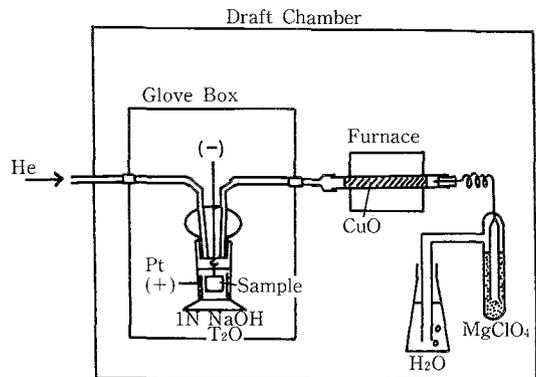


Fig. 1 トリチウム・チャージ装置

*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 報

mCi/ml のトリチウムを含む 10 ml 生理食塩水中に試料を浸漬し、シリカ・チューブに封入して 310 K で 2 ~ 7 カ月間保持した。陰極チャージまたは浸漬後のトリチウム測定は試料をジオキサン系シンチレータ 10 ml を入れたバイアル中に吊して直接浸漬し、バイアルを一定時間ごとに変えながら放出されるトリチウムを液シンにより長時間連続測定を行った。さらに吸収された水素およびトリチウムが形状記憶サイクルすなわち変態点上下での加熱、冷却のくり返しにより試料から抜け出るかどうかを確かめるため、10 mm × 10 mm × 0.2 mm の薄板材にチャージしたのち、これを 2 つに切断し、一方を通常のトリチウム放出測定用としもう一方をマルテンサイト相とオーステナイト相の温度の間で温度サイクルくり返し（無負荷状態）を行わせたのちにトリチウム放出測定を行って両者の比較をした。この場合くり返しの温度は X-9 材では室温と 373 K（沸騰水）、X-13 材では室温と 75 K（液体窒素浴）でそれぞれの温度に 6×10^2 s づつ保持し 1 回 ~ 7 回のくり返しを行った。

3. 結果および考察

陰極チャージにより吸収される水素およびトリチウム量の試料組織による違いを Fig. 2 に示す。これはチャージ終了後 1.2×10^3 s 経過時に試料から放出されたトリチウムによるカウント値（表面濃度）をチャージ電流密度に対しプロットしたもので、このカウント値は試料に吸収された水素およびトリチウム量に比例していると考えられる。ここに見られるように室温でオーステナイト相状態である X-13 材は、同じく室温でマルテンサイト相状態である X-9 材より約 2.5 倍多くトリチウムを吸収している。この吸収値は固溶状態のトリチウムおよびトラップされた状態のトリチウムの両者を含む。Fig. 2 は

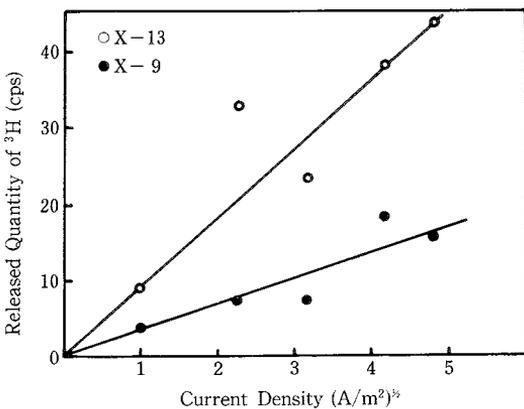


Fig. 2 吸収トリチウム量のチャージ電流密度および試料組織による違い

溶体化処理材の結果であるが、時効や低温焼鈍等熱処理を変えた場合、放出量を時間に対してとった放出曲線の例を Fig. 3 に示す。図は X-9 のそれぞれの熱処理材について、電流密度 20 A/m² でチャージした結果である。これから分かるように溶体化処理材および溶体化後時効処理材では初期に放出される固溶状態（拡散性）のトリチウムが多く、673 K 焼鈍材では固溶量は低い。それに対し長時間放出後も試料中に残っているトリチウム量は逆転している。これらのことから、マルテンサイト界面、双晶、粒界、転位、析出物等の欠陥組織に水素がトラップされていると考えられ、欠陥組織の分布、密度や固溶サイトの数の変化に従って試料に吸収される水素量は大きく変化することが予想される。事実、室温においてマルテンサイト相とオーステナイト相が共存する Ti-50.6 at.% Ni の試料を線引き加工後種々の温度で焼鈍した場合、吸収水素量の変化は複雑でこれらのサイトの密度の変化を考えに入れなければ説明できない⁶⁾。

次に長期間生理食塩水に浸漬した場合のトリチウムの吸収と放出を調べた結果を Fig. 4 に示す。これは X-9 の溶体化処理材のトリチウム放出曲線であるが、浸漬時間が長くなるにつれ初期の放出が高くなり、長時間放出させたのち試料中に残っている量は 2 カ月後も 7 カ月後も余り変っていない。この傾向は低温焼鈍材についてみた結果も同じであった。結局、長期間浸漬で増大するの

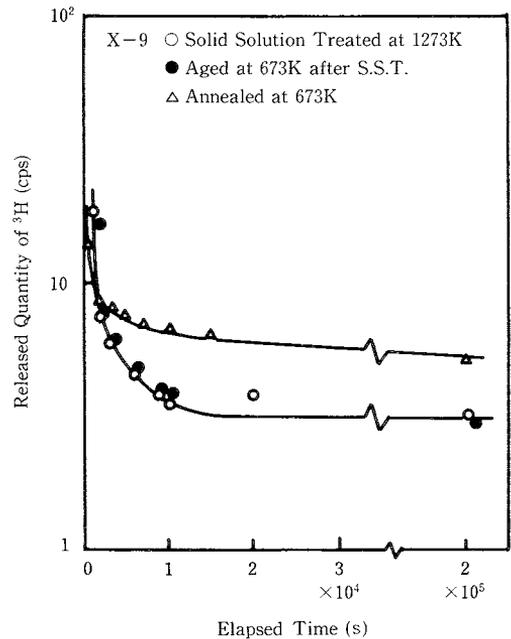


Fig. 3 陰極チャージ後のトリチウム放出曲線の熱処理による違い

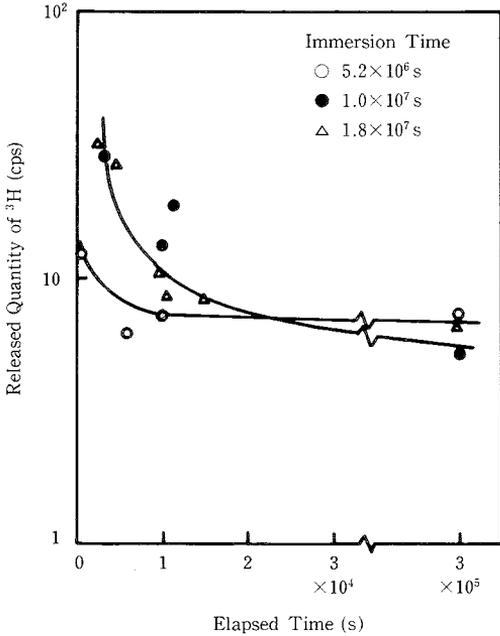


Fig. 4 浸漬試験後のトリチウム放出曲線

は固溶状態のトリチウムであって試料中にトラップされて残るトリチウム量は初期から余り変わらないということになる。

陰極チャージおよび生理食塩水浸漬により試料中に吸収される水素+トリチウム量は測定された表面濃度より計算することができる。まず表面でのカウント値(cpm)から計数効率、試料表面積を計算に入れて単位面積当りのβ崩壊数を示し、内部のβ線源から表面までの距離による減衰を考慮して単位体積当りのトリチウム原子数を算出する。次にチャージおよび浸漬溶液のトリチウム量は既知であるから、 $^3\text{H}/^3\text{H}+^1\text{H}$ の分離係数がわかれば試料中の水素+トリチウム量が算出される。この分離係数は現存のところ推定をするしかないが、陰極チャージの場合溶液中のトリチウム濃度 $A=0.1\text{ Ci/ml}$ として 3×10^{-4} 程度の値をとって計算すると、 5 A/m^2 のチャージ条件で吸収水素+トリチウム量は約 $30\sim 50\text{ ppm}$ となる。ガスクロにより吸収水素量を分析するとほぼ同じオーダーの値が得られるので、この分離係数値も妥当な範囲に収まっていると考えられる。同様な計算から生理食塩水中に長期間浸漬した試料にトラップされて残留している水素+トリチウム量は、陰極チャージ法により試料に導入される場合の条件からみると 5 A/m^2 前後、 $3.6 \times 10^3\text{ s}$ のチャージ条件に相当することが分かった。このチャージ条件は形状記憶くり返し性に対し水素の影響の現われ始める条件に近いことを確かめており、生体

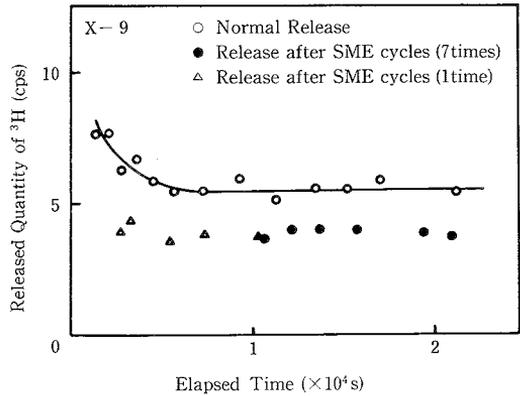


Fig. 5 SME サイクル後のトリチウム放出 (X-9)

液浸漬が本合金の性質に影響するかどうかちょうど臨界値付近にあると言える。

このように陰極チャージまたは生理食塩水浸漬により無視できない量の水素が吸収されることが確かめられたが、一度本合金に吸収された水素が変態点上下でくり返し加熱、冷却のサイクルを与えられた場合、試料から放出されてなくなるかどうかにより形状回復の効果をくり返し利用するときには大きな影響をおよぼすと考えられる。Fig. 5はX-9材の結果で、同じ条件で陰極チャージしたのちすぐにトリチウム放出測定を行った場合と、チャージ後室温と 373 K の間、すなわちマルテンサイト相 ($M_T-18\text{ K}$) とオーステナイト相 ($A_T+17\text{ K}$) の間で加熱、冷却のくり返しを行わせてから放出測定を行った場合とを重ね合わせて示してある。これからわかるように7回までのくり返し(所要時間 $7.2 \times 10^3\text{ s}$)により放出量は約20%の低下を示すが、チャージ後ただ1回だけくり返しを行った場合にすでに同じ程度の低下が現われており、その後のくり返しにより低下量は増えていない。X-9材は室温でマルテンサイト相であり Fig. 2に示されるようにチャージによる吸収量はオーステナイト相より小さいから、加熱、冷却によって水素およびトリチウムが抜けるのは2つの相の固溶限度の違いによるものではなく昇温による拡散放出の加速あるいは弱いトラップからの離脱であろうと考えられる。同じ測定をX-13材について室温と 75 K の間で行った場合を Fig. 6に示す。この材料は室温で吸収量の多いオーステナイト相であるから固溶限度の違いによりトリチウムの放出が起こるとするなら低温のマルテンサイト相に変態させたときに抜け出て表面のトリチウム濃度の低下があるはずであるが、この図に見るようくり返しによりほとんど低下はみられずくり返しなしの場合のカーブと一致する。やはり

研究速報

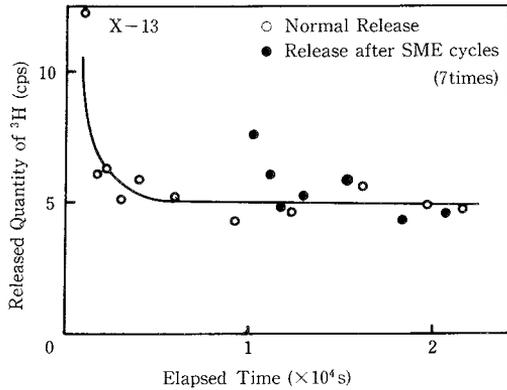


Fig. 6 SME サイクル後のトリチウム放出 (X-13)

X-13材で昇温の影響をみるために室温から同じオーステナイト相状態である 373 K まで温度を上げて 2 つの温度の間でくり返しを行うと 20~30% の放出量 (表面濃度) の低下があることから、上に述べた昇温による放出の加速あるいは弱いトラップからの離脱という考えが裏づけられる。いずれにしても吸収された水素が加熱、冷却のくり返しにより短時間では抜け切らないことは重要な事実であろう。

Ti-Ni 合金の形状記憶性に対する水素の影響については、実際の使用状況において行われる形状回復サイクルが 1 回限りかくり返しか、また水素吸収する環境が最初だけ存在するのか使用中ずっと存在するのかといった条件によって意味合いが異なってくるが、これらに対応

する機械的性質や形状記憶性の変化については続けて報告する予定である。

4. ま と め

Ti-Ni 形状記憶合金におよぼす水素の影響をみるためトレーサとしてトリチウムを用い、その吸収、放出の挙動を調べて次のような結果を得た。

(1) オーステナイト相への水素およびトリチウムの吸収はマルテンサイト相への吸収に比べ 2.5 倍程大きい。また熱処理による微細組織の変化で吸収量は大きく変化する。

(2) 長期間の生理食塩水浸漬によっても 50 ppm 程度の水素およびトリチウムの吸収がみられ、生体と直接接触する場合には無視できない量であると考えられる。

(3) 吸収された水素およびトリチウムが、比較的時間の変態点上下の加熱、冷却くり返しによって抜け切ることはない。

(1986 年 9 月 1 日受理)

参 考 文 献

- 1) 舟久保：形状記憶合金 (産業図書), P.74
- 2) СТЕПАНОВ, И.А. et al.: Fiz.Met.Metalloved, Vol.55 (1983) P.612
- 3) СЕДЫКИН, Ф.В. et al.: Ehlektron Obrab. Mater., (1987) P.14
- 4) 星屋ら：日本金属学会講演概要集, (1983・10) P.361
- 5) 守護, 青木, 増本, 本間：日本金属学会講演概要集, (1983・10) P.360
- 6) 浅岡, 斎藤, 野川, 森川, 石田：日本金属学会講演概要集 (1984・10) P.561

