Ni-Ti 超弾性合金の水素放出挙動に及ぼす 陰極水素チャージ条件の影響*

小田哲郎**, 小川登志男***, 酒井潤一**,†

** 早稲田大学 基幹理工学研究科

*** 木更津工業高等専門学校 機械工学科

† 早稲田大学 理工学術院 各務記念材料技術研究所

Effect of Cathodic Hydrogen Charging Conditions on Hydrogen Desorption Behavior of Ni-Ti Superelastic Alloy*

Tetsuro Oda**, Toshio Ogawa*** and Jun'ichi Sakai**,†

** Faculty of Science and Engineering, Waseda University

*** Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Kisarazu College

† Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology Waseda University

We investigated the effect of hydrogen absorption conditions on hydrogen desorption behavior of Ni-Ti superelastic alloy with cathodic hydrogen charging in 0.9% NaCl solution. The amount of desorbed hydrogen at low temperature ($\sim 200^\circ\text{C}$) increased with increasing cathodic current density. It is likely that the increment of the amount of desorbed hydrogen at low temperature was due to the increment of the amount of hydrides formation. Vickers hardness in the vicinity of the surface of the alloy also increased with increasing cathodic current density. This is probably due to the hydrides formation in the vicinity of the surface of the alloy. These results suggest that hydrogen concentration in the vicinity of the surface of the alloy increased with increasing cathodic current density, i. e., increasing the amount of generated hydrogen per unit time, thereby causing the acceleration of hydrides formation.

Key words : Nickel-Titanium superelastic alloy, hydrogen absorption, hydride, thermal desorption analysis

1. 緒 言

Ni-Ti 合金の水素吸収及び水素脆化特性は、陰極水素チャージによって水素を吸収させる方法で調べられてきた¹⁾⁻¹¹⁾。また、陰極水素チャージ時の溶液の温度や pH を変えることにより本合金の水素放出挙動は大きく変化する^{12), 13)}。水素脆化の研究では、昇温脱離水素分析により材料中の水素量を測定するとともに、水素放出プロファイルから材料中の水素の存在状態を解析する手法が主に用いられている。したがって、上述した既往の研究における水素放出挙動の変化から、水素吸収条件により本合金中の水素の存在状態が異なるということが示唆される。

また、本合金の水素脆化機構としてさまざまな説が提唱されている^{3), 5), 7)-9)}。例えば、本合金の水素脆化にはマルテンサイト変態の影響が大きいことが報告されている^{3), 7)}。Ni-Ti 超弾性合金の水素脆化特性は、マルテンサイト変態に伴う水素の存在状態の動的な変化に大きく影響を受けると考えられている⁷⁾。一方著者らは、Ni-Ti 超

弾性合金の水素脆化特性には、水素吸収により合金中に形成される水素化物の存在が大きく影響することを明らかにした¹⁴⁾。したがって、本合金中の水素化物の形成と水素放出挙動の関連性を明らかにすることは、本合金の水素脆化機構解明の一助となる。

そこで本研究の目的は、Ni-Ti 超弾性合金における水素化物の形成及び水素放出挙動に及ぼす水素吸収条件、特に陰極水素チャージ電流密度の影響を明らかにすることとした。著者らの報告¹⁴⁾から、単位時間当たりの吸収水素量の増加に伴って、水素化物の形成量も増加することが示唆される。したがって本研究では、陰極水素チャージ電流密度を変化させることにより水素化物の形成量を変化させ、Ni-Ti 超弾性合金の水素化物の形成量と水素放出挙動の関連性について解析を行った。

2. 実 験 方 法

試料には市販の直径 0.50 mm の Ni-Ti 超弾性合金ワイヤ材 (Ni:56.0 mass%, Ti:balance) を用いた。試験溶液には 0.9 mass% NaCl 水溶液を用いた。

50 mm に切り出した試料の表面を SiC 研磨紙 600 番で磨き、アセトン洗浄した後、室温 (25 $^\circ\text{C}$) にて陰極水素チャージを行った。昇温水素脱離分析における 25 $\sim$ 600 $^\circ\text{C}$ の温度域の放出水素量を約 350 mass ppm で統一するためにチャージ条件はそれぞれ条件 A:2 A/m² $\times$ 7 h, 条件 B:10 A/m² $\times$ 1 h 及び条件 C:20 A/m² $\times$ 0.5 h とした。吸収水素量の測定には質量分析型昇温脱離水素分析装置

* 第 62 回材料と環境討論会 (福岡, 2015 年) で発表

** 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 (3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555 Japan)

*** 〒292-0041 木更津市清見台東 2-11-1 (2-11-1, Kiyomidai-higashi, Kisarazu, 292-0041 Japan)

† 〒169-0051 東京都新宿区西早稲田 2-8-6 (2-8-6, Nishiwaseda, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0051 Japan)

((株)アルバック製, TDS-KU-S)を用い, 昇温速度は $100\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, 測定範囲は $25\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした. また, 水素化物の同定にはX線回折装置((株)リガク製, RINT-RAPID)を用い, 管電圧: 40 kV , 管電流: 20 mA , target: Cuとした. 試料内の水素分布を調べるために, ビッカース硬さ試験を行った. 荷重は 0.2 N , 負荷時間は 15 s とした.

3. 実験結果及び考察

各チャージ条件下で水素チャージを行った試料の水素放出曲線を Fig. 1 に示す. 条件 A, B 及び C で水素チャージを行った試料の放出水素量はいずれもおおよそ 350 mass ppm とほぼ同等であったが, 水素放出ピーク温度は $300, 280$ 及び $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり, チャージ電流密度の増加により水素放出ピークは僅かに低温側にシフトした. また, 各チャージ条件下で水素チャージを行った試料の水素放出曲線における $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の放出水素量は, それぞれ $9, 60$ 及び 92 mass ppm であり, チャージ電流密度の増加により $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の放出水素量は増加する傾向が確認された (Fig. 2). したがって, 低温での放出水素量の増加に

Fig. 1 Hydrogen thermal desorption curves for specimens charged with 2 A/m^2 for 7 h , 10 A/m^2 for 1 h and 20 A/m^2 for 0.5 h .

Fig. 2 The amount of desorbed hydrogen under $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ for specimens charged with 2 A/m^2 for 7 h , 10 A/m^2 for 1 h and 20 A/m^2 for 0.5 h .

伴い, 増加した水素に対応するピークが結合されることで, ピーク温度が低温側にシフトした.

各チャージ条件下で水素チャージを行った試料のX線回折パターンを Fig. 3 に示す. 条件 A で水素チャージを行った試料では水素化物に対応するピークは検出されなかったのに対し, 条件 B 及び C で水素チャージを行った試料では水素化物 TiNiH (正方晶; $a = 0.6221\text{ nm}$, $c = 1.2363\text{ nm}$)¹⁵⁾ に対応するピークが検出された.

本合金中に形成される水素化物は室温で分解することが明らかになっている^{5), 14)}. したがって, 本合金中に水素化物として存在する水素は, 低温域において放出されると考えられる. そこで, 本合金内で水素化物として存在する水素と水素放出挙動との関係を確認するために, 水素化物の形成が認められた条件 B 及び C で水素チャージを行った後に, $100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{ h}$ 加熱保持した試料における水素化物の有無をX線回折によって調べた. その結果を Fig. 4 に示す. 条件 B 及び C で水素チャージを行った両試料において, 水素化物に対応するピークは検出されず, 水素添加を行っていない as-polished 材と同様の回折パターンを示した. したがって, 本研究において形成された水素化物は $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ での加熱保持により分解したと考えられる. 本研究における水素吸収環境以外の水素吸収環境においても, 本合金は吸収水素量が増加すると低温側での放出水素量が増加するという傾向がみられる^{12), 13)}. また, $\alpha\text{-Ti}$ 中に水素化物として存在していた水素は, 水素化物の分解温度近傍では試料からほとんど放

Fig. 3 XRD patterns of (a) non-charged specimen and specimens charged with (b) 2 A/m^2 for 7 h , (c) 10 A/m^2 for 1 h and (d) 20 A/m^2 for 0.5 h .

Fig. 4 XRD patterns of (a) non-charged specimen and specimens heated at 100 °C for 0.5 h after charged with (b) 10 A/m² for 1 h and (c) 20 A/m² for 0.5 h.

出されない¹⁶⁾。これは、水素化物の分解により生じた水素原子の多くが、試料内部に拡散もしくは固溶するためであると考えられている。本合金中に形成された水素化物の分解は 100 °C で確認されたが、Fig. 1 に示したように 100 °C 近傍における水素放出はほとんどみられなかった。これは、水素化物の分解により生じた水素原子が試料外部へ放出されるには、水素化物の分解に要した以上の熱エネルギーが必要であるためと考えられる。また、200 °C 以上の温度域になると、条件 A で水素チャージを行った試料の放出水素量の増加が顕著になることから、水素化物の分解により生じた水素は 200 °C 以下の温度域において試料外部へ放出されると考えられる。一方、水素化物の形成が確認されなかった条件 A で水素チャージを行った試料においても僅かながら 200 °C 以下での水素放出を確認したことから、200 °C 以下で放出される水素は水素化物の分解によって生じた水素だけではなく、本合金中に存在していた固溶水素も僅かではあるが含まれていると推察される。以上のことから、電流密度の増加に伴い増加した 200 °C 以下で放出された水素の大部分は、水素化物として存在していた水素に対応していると考えられる。

また、試料内の水素濃度分布を調べるために、各チャージ条件下で水素チャージを行った試料のビッカース硬さ試験結果を Fig. 5 に示す。ここで、条件 B 及び C で水素チャージを行った試料の表層から 10 μm の位置の硬さの値についてはばらつきが大きかったことから、ビッカース硬さ試験結果(繰返し数 10 回)をヒストグラムにして整理した(Fig. 6)。なお、Fig. 5 における表層から 10 μm の位置の硬さの値は、Fig. 6 に示したヒストグラムの中央値を採用した。条件 A で水素チャージを行った試料では、試料表層から中心部にかけて硬さはなだらかに減少した。Fig. 3 に示したように、条件 A で水素チャージを行った試料では水素化物の形成が確認されなかったこと

Fig. 5 Vickers microhardness of non-charged specimen and specimens charged with 2 A/m² for 7 h, 10 A/m² for 1 h and 20 A/m² for 0.5 h.

Fig. 6 Frequency distribution of Vickers microhardness at the position of 10 μm from surface of specimens charged with 10 A/m² for 1 h and 20 A/m² for 0.5 h.

から、この硬さの上昇は固溶水素による固溶強化に起因すると考えられる。一方、条件 B 及び C で水素チャージを行った試料の表層付近における硬さはいずれもおおよそ 500 Hv となり、条件 A と比べて高い値を示した。また、条件 B 及び C で水素チャージを行った試料の表層からそれぞれ 20 及び 15 μm の位置において、急激な硬さの減少がみられた。

条件 B 及び C で水素チャージを行った試料の表層付近における硬さの上昇と水素化物の形成との因果関係を確認するために、水素チャージ後の試料側面を SiC 研磨紙 600 番を用いて研削した後に X 線回折による水素化物の同定を行った。研削後の試料を、X 線回折による水素化物の形成の確認をすることで、深さ方向における水素化物の形成を確認するとともに、水素化物の形成範囲が推定できる。条件 B 及び C で水素チャージを行った試料の径を 5 μm ピッチで研削した試料の X 線回折パターンをそれぞれ Fig. 7 及び 8 に示す。条件 B での水素チャージの場合、10 μm 研削した試料では水素化物の形成が確認されたのに対し、15 μm 研削した試料では水素化物の形

Fig. 7 XRD patterns of (a) non-charged specimen and specimens grinded to (b) 5 μm , (c) 10 μm and (d) 15 μm after 10 A/m^2 for 1 h.

Fig. 8 XRD patterns of (a) non-charged specimen and specimens grinded to (b) 5 μm , (c) 10 μm and (d) 15 μm after 20 A/m^2 for 0.5 h.

成は確認されなかった。一方、条件Cでの水素チャージの場合、5 μm 研削した試料では水素化物の形成が確認されたのに対し、10 μm 研削した試料では水素化物の形成は確認されなかった。

水素化物の形成範囲を推定する上で、X線の侵入深さを10 μm として研削距離に加えると、条件B及びCで水素チャージを行った試料の水素化物の形成範囲はそれぞれおよそ15~20及び10~15 μm であると見積もられた。これは、条件B及びCで水素チャージを行った試料において急激な硬さの上昇がみられた領域と一致する。したがって、条件B及びCで水素チャージを行った試料の表層における急激な硬さの上昇は、水素化物の形成に起因していると考えられる。純Tiにおいて緻密な水素化物 $\text{TiH}_{1.971}$ (面心立方晶; $a=0.444 \text{ nm}$) が形成されると、母材の硬さが上昇することが知られている^{17), 18)}。本研究において形成された水素化物(TiNiH)の格子定数は母相と比べて大きくなる¹⁹⁾ ため、Fig. 5に示したように試料表層では水素化物の形成により硬さが増加したと推察される。

ここで、条件Aで水素チャージを行った試料では固溶強化によってのみ硬さの上昇がみられたことから(Fig. 4), 500 Hv以下は固溶強化による硬化であると仮定した。Fig. 6より、条件Bと比べて条件Cで水素チャージを行った試料は硬さの値のばらつきが小さく、全ての値が450 Hv以上を示した。また、条件Cで水素チャージを行った

試料については、全10回の繰り返し試験のうち501~550Hvの値を示した割合は60%であったのに対し、条件Bで水素チャージを行った試料では40%であった。したがって、条件B及びCで水素チャージを行った試料では、水素化物の形成量が異なると考えられる。

条件BとCにおいて水素化物の形成量に差が生じた原因として、チャージ電流密度の違いが挙げられる。条件Bと比べて条件Cの電流密度は2倍であるため、条件Cで水素チャージを行った試料のほうが単位時間当たりの発生水素量が2倍多いと考えられる。また、各条件下で水素チャージを行った際の電位の経時変化をFig. 9に示す。条件Bで水素チャージを行った試料ではおよそ-1.2 V vs. SCEで電位が安定したのに対し、条件Cで水素チャージを行った試料ではおよそ-1.3 V vs. SCEで安定した。水素チャージ時の電位が卑であるほど、試料表面の吸着水素濃度が高くなることが従来報告されている²⁰⁾。したがって、条件Bと比べて条件Cで水素チャージを行った試料表面における吸着水素濃度が高くなったため、試料表層の水素濃度も高くなったと推察される。その結果、条件Cで水素チャージを行った試料では水素化物の形成が促進され、他条件と比べて200 $^{\circ}\text{C}$ 以下における放出水素量が増加したと考えられる。

Fig. 9 Changes in corrosion potential of specimens charged with 2 A/m² for 7 h, 10 A/m² for 1 h and 20 A/m² for 0.5 h.

4. 結 言

Ni-Ti 超弾性合金の水素放出挙動に及ぼす水素吸収条件, 特にチャージ電流密度の影響を検討し, 以下のことを明らかにした.

- 1) チャージ電流密度の増加に伴い, 水素放出ピークは低温側にシフトし, 200 °C 以下で放出される水素量が増加した.
- 2) チャージ電流密度を 10 A/m² 以上にすると, 水素化物の形成が認められ, チャージ電流密度の上昇に伴い, 水素化物の形成量も増加した.
- 3) 200 °C 以下で放出される水素の大部分は, 本合金中に形成された水素化物に対応していた.

参 考 文 献

- 1) K. Yokoyama, K. Hamada, K. Moriyama and K. Asaoka,

- Biomater.*, **22**, 2259 (2001).
- 2) K. Yokoyama, K. Hamada and K. Asaoka, *Mater. Trans.*, **42**, [1] 142 (2001).
- 3) K. Yokoyama, S. Watabe, K. Hamada, J. Sakai, K. Asaoka and M. Nagumo, *Mater. Sci. Eng. A*, **341**, 93 (2003).
- 4) K. Yokoyama, M. Tomita, K. Asaoka and J. Sakai, *Scripta Mater.*, **57**, 394 (2007).
- 5) K. Yokoyama, T. Ogawa, K. Takashima, K. Asaoka and J. Sakai, *Mater. Sci. Eng. A*, **466**, 106 (2007).
- 6) M. Tomita, K. Yokoyama, K. Asaoka and J. Sakai, *Mater. Sci. Eng. A*, **476**, 312 (2008).
- 7) K. Yokoyama, M. Tomita and J. Sakai, *Acta Mater.*, **57**, 1875 (2009).
- 8) F. Gamaoun and T. Hassine, *J. Alloys Compd.*, **615**, S680 (2014).
- 9) F. Gamaoun, M. Ltaief, T. Bouraoui and T.B. Zined, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **22**, 2053 (2011).
- 10) N. Wade, Y. Adachi and Y. Hosoi, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **24**, 1051 (1990).
- 11) Y. Adachi, N. Wade, Y. Hosoi, *J. Japan. Inst. Metals*, **54**, 525 (1990).
- 12) M. Tomita, K. Yokoyama and J. Sakai, *Corrosion Sci.*, **50**, 2064 (2008).
- 13) A. Ota, Y. Yazaki, K. Yokoyama and J. Sakai, *Mater. Trans.*, **50**, [7] 1848 (2009).
- 14) T. Ogawa, T. Oda, K. Maruoka and J. Sakai, *J. Mech. Mater. Eng.*, **10**, 11 (2015).
- 15) J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, G. Lorthioir, P. Ochir and D. Colin, *J. Alloys Compd.*, **196**, 127 (1993).
- 16) T. Ogawa, K. Yokoyama, K. Asaoka and J. Sakai, *J. Alloys Compd.*, **396**, 269 (2005).
- 17) H. Koketsu, Y. Taniyama, A. Yonezu, H. Cho, T. Ogawa, M. Takemoto and G. Nakayama, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 205 (2006).
- 18) J. J. Xu, H.Y. Cheung and S. Q. Shi, *J. Alloys Compd.*, **436**, 82 (2007).
- 19) H. Hagi, M. Mizuno and T. Ibe, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **48**, 337 (1997).
- 20) R. Schmidt, M. Sclereth, H. Wipf, W. Assmus and M. Mullner, *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, 2473 (1989).

(Manuscript received December 11, 2015;
in final form February 18, 2016)

要 旨

Ni-Ti 超弾性合金の水素放出挙動に及ぼす水素吸収条件の影響について調査した. 陰極水素チャージ時の電流密度の増大に伴い, 低温 (〜200 °C) における放出水素量は増加した. この低温における放出水素量の増加は, 水素化物の形成量の増加に起因していると考えられた. また, 陰極水素チャージ時の電流密度の増大に伴い, 試料表層の硬さは上昇した. これは, 試料表層に形成された水素化物に起因していると推察された. したがって, 陰極水素チャージ時の電流密度, つまり単位時間の発生水素量の増加に伴い, 試料表層の水素濃度が高くなり, 水素化物の形成が促進されたと考えられた.

キーワード Ni-Ti 超弾性合金, 水素吸収, 水素化物, 昇温脱離分析