Ni-Ti 系形状記憶合金の高温水中における 応力腐食割れ

松島志延 崔 漢 詰†
大橋重雄 石原只雄

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 6 (1996), pp. 577-581

Stress Corrosion Behavior of Ni-Ti Shape Memory Alloys in High Temperature Water

Shinobu Matsushima, Han-Choel Choe,
Shigeo Ohashi and Tadao Ishihara

National Research Institute for Metals, Tsukuba

The effects of composition, heat treatment, test temperature and dissolved oxygen (DO) concentration on the stress corrosion cracking (SCC) behavior of Ni-Ti and Ni-Ti-Cu shape memory alloys in high temperature pure water were examined. The tests were conducted by using slow strain rate test machine.

The 50~50.9 at%Ni-Ti and 40~41.5 at%Ni-Ti-10 at%Cu shape memory alloys were subjected to SCC in air saturated water of 561 K, except for the annealed 50 at%Ni-Ti alloy. The annealed 50 at%Ni-Ti was immune to SCC, but the SCC susceptibilities of the other Ni-Ti alloys were not affected by nickel concentration and heat treatment. In the case of Ni-Ti-Cu alloys both low nickel concentration and aging promoted SCC. SCC of Ni-Ti and Ni-Ti-Cu alloys initiated from the scratches and propagated transgranularly.

At 473 K, SCC occurred and the susceptibilities were not largely different from those at 561 K. In the case of a stainless steel shape memory alloy, the martensite phase specimens were susceptible to SCC in deaerated low temperature water. On the contrary, the martensitic Ni-Ti alloys did not crack in the deaerated water at 287 K.

The susceptibilities to SCC of Ni-Ti and Ni-Cu-Ti alloys in deaerated water of 561 K were the same as those in aerated water of the same temperature. Dissolved oxygen did not accelerate nor prevent SCC in high temperature water.

(Received December 22, 1995)

Keywords: stress corrosion cracking, nitinol shape memory alloy, high temperature water, nickel content, heat treatment, test temperature, dissolved oxygen

I. 緒 言

Ni-Ti(ニチノール)系形状記憶合金は、耐食性に優れており、工業材料としての用途が広がっている。その用途としてはアクチュエータのように2方向性素子として利用する場合と、継手などのように1方向性の特性を利用する場合がある⁽¹⁾。後者においては、オーステナイト相でパイプの外径よりやや小さめの継手を作成し、これを冷却してマルテンサイトに変態させてから拡管して両側からパイプを差し込み、その後加熱し再びオーステナイトに戻すと、作成時の形状を回復するので、パイプはしっかりとつながれる。これは以後オーステナイト状態では、1方向性であるので、冷却されてもはずれることなく使用できる。

形状記憶合金の腐食に関する研究は、生体材料としての環境中で多く行われているが⁽²⁾、工業材料としての評価は少ない。

1 方向性特性を利用して、継手等としてオーステナイト状態で環境中で用いる場合には形状記憶特性とは関係なく、単に一つの材料としてその材料特性を評価する必要がある。

疲労に関しては、オーステナイト状態では一般材料と同様の疲労特性を示すことが報告されており⁽³⁾⁽⁴⁾、変形機構は一般合金と同じと考えられている。したがって、継手等が構造材料の一部として、高温の環境中で使用される場合の応力腐食特性も、一般合金と同様に評価することができると考えられる。

本研究においては、形状記憶合金が原子力プラントの軸シール材等に適用される場合を想定して、高温水中におけるニチノール系合金の耐応力腐食割れ(SCC)特性を調べた。

Ni-Ti 合金は組成および熱処理によって変態温度が変わるため、目的に応じた材料が用いられるが、実用組成範囲である50~51Ni-Ti合金について組成と熱処理、試験温度および溶存酸素(DO)濃度の影響を検討した。さらに、近年工業材料としての可能性が注目されている⁽⁵⁾ Niの1部をCuで置換

† 現在：韓国光陽大学鉄鋼冶金工学部

した Ni-Ti-Cu 合金についても検討を行った。

II. 実験方法

試験には、Ni-Ti および Ni-Ti-Cu 合金を用いた。これら合金の組成は、950°C で鋳造した鋳塊について示差走査熱測定(DSC; Differential Scanning Calorimeter)試験で求めた変態温度より逆算して決定した。試験片は平行部が 20 mm×3 mm φ の丸棒型を用いた。機械加工の後、真空中 673 K×30 min の時効処理、1073 K×30 min の溶体化処理の 2 種類の熱処理を施した。Table 1 に用いた合金の組成および各熱処理材の変態温度を示す。なお、熱処理材の変態温度は、DSC を用いて求めた。

SCC 試験は、高温純水中でひずみ速度 $8.4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の低ひずみ速度引張試験(SSRT)法で行った。高温純水試験環境は主として 561 K、空気飽和としたが、一部 287 K および 473 K、または溶存酸素(DO)濃度 0.1 ppm 以下でも試験し、温度および DO 濃度の影響を検討した。試験終了後の試験片の破面および表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、破面形態から SCC 破面率を求め、割れ感受性の評価を行った。

III. 試験結果

1. 合金組成および熱処理の影響

Ni-Ti 系および Ni-Ti-Cu 系形状記憶合金の空気飽和、561 K での応力-ひずみ曲線をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示した。いずれの合金も、時効処理材は溶体化処理材より破断応力が高く、伸びが小さく硬化していると見られる。溶体化処理材は両合金系ともあまり加工硬化せずに破断に至っており、50Ni-Ti 合金を除いて殆ど破断に伴う絞りが認められなかった。断面収縮が少ない応力-ひずみ曲線の形状は、Ni-Ti 合金の高温大気中におけるそれら⁽⁵⁾と類似していた。

破断後の試験片の破面を SEM 観察した結果の 1 例を Fig. 3 に示した。Fig. 3b に拡大して示したように、破面の周辺部にはリバーパターンのような割れ形態が認められ、中央

Fig. 1 Stress-strain curves of Ni-Ti alloys in aerated water at 561 K.

Fig. 2 Stress-strain curves of Ni-Ti-Cu alloys in aerated water at 561 K.

部のディンプルと考えられる破面とは区別された。写真に見られるように、両者の中間には滑ったような跡が見られる場合が多かった。室温大気中で試験した場合は、ディンプルのみであった。したがって、周辺部の割れは、その形態からも SCC によるものと判定したが、滑ったような部分は、段差によって生じたものと考えて、SCC 破面とはしなかった。割れは長さも短く、100 μm 以下の浅いものが殆どであったが、いくつかの独立に発生した割れが連なっているものと見られるものが多かった。

SCC 破面は 50Ni-Ti 合金の溶体化材を除くすべての試験片に認められた。SCC の認められなかった 50Ni-Ti 合金の溶体化処理材は、Fig. 1 に示したように、破断に伴う絞りが大きかった。一般にステンレス鋼等では、SCC が起こらず延性破断の場合に絞りが大きくなる。しかし、同様に絞りが認められた 50Ni-Ti 合金の時効処理材には SCC が起こっている。また、大気中においても高温では断面収縮が認められない応力-ひずみ曲線が報告されている⁽⁶⁾。したがって、絞りは Ti_3Ni_4 などの析出がない化学量論組成の 50Ni-Ti 合金の特徴であって、絞りの大小が直接 SCC 感受性に対応して

Table 1 Transformation temperatures of the alloys.

Alloys	Composition/at. %			Transformation temperature T/K			
				Aging		Annealing	
	Ni	Cu	Ti	M_s	A_1	M_s	A_1
Ti-51Ni	50.9	—	Bal.	251	324	277	306
Ti-50.5Ni	50.5	—	Bal.	249	324	279	309
Ti-50Ni	50.0	—	Bal.	306	355	333	368
Ti-41.5Ni-Cu	41.5	10	Bal.	316	336	297	315
Ti-41Ni-Cu	41.0	10	Bal.	311	329	307	321
Ti-40Ni-Cu	40.0	10	Bal.	324	339	279	313

Fig. 3 Fracture surface of Ni-Ti alloys. a: 51Ni-Ti (annealing), b: 50Ni-Ti (aging).

Table 2 Ratio of SCC area.

Alloys	SCC Area, (%)	
	Aging	Annealing
Ti-51Ni	7.8	13.1
Ti-50.5Ni	5.5	5.0
Ti-50Ni	9.3	0.0
Ti-41.5Ni-10Cu	2.5	3.0
Ti-41Ni-10Cu	2.9	10.4
Ti-40Ni-10Cu	28.0	20.5

いるのではないと考える。

各試験片の空気飽和, 561 K で試験した時の SCC 破面率を Table 2 に示した。Ni-Ti 系合金では, 50Ni-Ti 合金の溶体化処理材が SCC を生じなかった以外は, ニッケル量, 熱処理が破面率に及ぼす明確な影響は認められなかった。一方, Ni-Ti-Cu 系においては, ニッケル量が少ない方が割れ感受

性が高い傾向があり, 特に 40Ni-Ti-Cu の割れ破面率が高かった。また, 40Ni-Ti-Cu では, 時効処理材の方が溶体化処理材より割れ感受性が高く, その他は溶体化材の方がやや割れ感受性が高かった。

試験後の試験片の表面には, Fig. 4 に示したような割れがみられた。これらの割れの大部分は, 加工または研磨きずに沿って発生していた。割れは, 破断部近傍以外は 10 μm 以下の浅いものが多かった。このような割れは, SCC 破面が認められなかった 50Ni-Ti の溶体化処理材にも認められた。したがってこれらの割れは, 発生はしても伝播しなかったと考えらる。

伝播が起こらなかったと見られる割れ以外に, 50 μm 以上に伝播している割れもあり, これらは, Fig. 5 のような粒内割れで, 先端が分岐しているものも多かった。伝播が起こったと見られる割れは, Ni-Ti 系では少なく, 1 試料に数個であった。これに対し, このような割れの数 Ni-Ti-Cu 系では全般的に多かった。Ni-Ti-Cu 系について, 顕微鏡観察用に埋込んだ試料断面の割れの数を読み, 単位長さ当たりの割れの数と破面率の関係を調べた結果を, Fig. 6 に示し

Fig. 4 Surface of the specimen tested in aerated water at 561 K.

Fig. 5 Micro-photograph of cracks. (50.5Ni-Ti)

Fig. 6 Relationship between number of cracks and SCC susceptibility of Ni-Ti-Cu alloys.

た。図から、時効処理材は割れの数少なく、いずれの熱処理でも割れの数が多い試料は、破面率が高い傾向にあった。ただし、1 mm あたり割れ数は、5 個程度以上にはならないと思われる。

以上の結果から、Ni-Ti 系および Ni-Ti-Cu 系形状記憶合金の SCC は加工または研磨きずから発生し、ほぼ同一の周上にいくつかの割れが成長すると破断すると考えられる。個々の割れは浅いものが多く、また Table 2 に示したように、SCC 破面率が高くない。これは Fig. 1, 2 の応力ひずみ曲線に示したように、加工硬化が少なく伸びに伴う荷重の増加はわずかであるので、断面積の減少がわずかでも単位面積当たりの荷重は破断応力を越えるためと推定される。試験片の直径の 3% の深さの割れが全周に入るとすると、断面積は約 6% 減少し、単位面積当たりの荷重は 6% 以上増加する。Ni-Ti-Cu 合金の溶体化材では、ひずみ量が 20% 以上では 10% のひずみの増加に対して荷重の増加は 2% 以下であることを考慮すると、6% の荷重の増加は破断が起こるに十分な荷重増と考えられる。

2. 試験温度の影響

先に、ステンレス系形状記憶合金では、 M_s 点以下のマルテンサイト相では、オーステナイト相の場合と異なる形態の SCC が起こり、マルテンサイト相では低温かつ低 DO 濃度の時割れが加速され、オーステナイト相では高温高 DO 濃度で加速されることを報告した⁽⁷⁾。ニチノールについても同様にマルテンサイト相で異なった形態の割れが起こるか否かを検討した。 M_s 点が 306 K の 50Ni-Ti と 249 K の 50.5 Ni-Ti の時効処理材についてその中間の 287 K、DO 濃度 10 ppb 以下で試験し比較した。試験温度において、前者はほぼマルテンサイト相にあり、後者はオーステナイト相にあると見られる。

その結果、いずれの材料も破面は Fig. 7 に示したように、完全にディンプルのみで SCC 破面は認められなかった。応力-ひずみ曲線の形状は両合金ともほぼ同じで、室温 (298 K) 大気中のものと同様であった。したがって、Ni-Ti 合金で

Fig. 7 Fracture surface of aged 50.5Ni-Ti alloy.

Fig. 8 Effect of test temperature on aged 50Ni-Ti alloy.

は、相に関係なく低温、低 DO 濃度では SCC が起こらないことが判明した。

一方、オーステナイト相における温度の影響を調べるために、473 K、空気飽和の水中で、50Ni-Ti 時効処理材について試験した。応力-ひずみ曲線の形状は、Fig. 8 に示したように 561 K の場合と差がなかった。破面には、561 K と同様の SCC と思われる破面が周辺部に見られ、破面率も 8.2% で有意差が無かった。この結果から、473 K から 561 K の範囲では、温度の影響はほとんどないものと考えられる。

3. 溶存酸素の影響

高温水中においては、SUS304 鋼などの SCC 感受性は DO 濃度に大きく依存し、DO 濃度が低下すると割れ感受性も低下する⁽⁸⁾。また、ステンレス系形状記憶合金では、473 K 以上では DO 濃度が低くなると割れ感受性も低下したが、

Fig. 9 Effect of dissolved oxygen on Ni-Ti and Ni-Ti-Cu alloys. (An: annealing, Ag: aging)

423 K 以下では DO 濃度が低い方が割れ感受性が高く 10 ppb 以下でも SCC が起こった⁽⁷⁾。ニチノール系形状記憶合金では、先に述べたようにマルテンサイト相でもオーステナイト相でも 287 K, 10 ppb 以下では SCC が起こらなかった⁽⁷⁾ので、561 K において DO 濃度の影響を検討した。

その結果、Fig. 9 に示したように、10 ppb 以下の低 DO 濃度でも、割れが発生した。SCC 破面率を比較すると、空気飽和での破面率に対して一定の傾向はなく、空気飽和の場合とはほぼ同程度の割れ感受性を示すと考えられる。また、空気飽和の場合に SCC が起こらなかった、50Ni-Ti 合金の溶体化材は、同様に SCC が起こらなかった。

以上のことから、ニチノール系形状記憶合金においては、

DO は割れを加速せず、DO 濃度の影響はないと考えられる。

IV. 結 論

(1) Ni-Ti 系および Ni-Ti-Cu 系形状記憶合金は、561 K の高温純水中で SCC を生じた。

(2) Ni-Ti 系では、50Ni-Ti の溶体化材のみが割れを発生しなかったが、他は Ni 量、熱処理条件には関係なく、割れ感受性はほぼ同程度であった。

(3) Ni-Ti-Cu 系では、Ni 量が少ないほど割れ感受性が高かった。

(4) 加工きずが、割れの起点になっていると考えられる。

(5) 室温、脱気の状態では、相と関係なく SCC は生じなかったが、473 K では、561 K と同程度の割れ感受性を示した。

(6) DO 濃度 10 ppb 以下でも、空気飽和の場合と同程度の SCC 感受性を示した。

文 献

- (1) 鈴木雄一：実用形状記憶合金，工業調査会，(1987)。
- (2) 押田良機，宮崎修一：材料と環境，40(1991)，834。
- (3) K. N. Melton and O. Mercier: Mater. Sci. and Engng., 40(1979)，81。
- (4) 宮崎修一：材料，39(1990)，1392。
- (5) 舟久保熙康：形状記憶合金，産業図書，(1984)，71。
- (6) A. G. Rozner and R. H. Wasilewski: J. Inst. Metals, 94(1966)，169。
- (7) 松島志延，大橋重雄，石原只雄：材料と環境，44(1995)，386。
- (8) F. P. Ford and M. J. Povich: Corrosion, 35(1979)，569。