309 不働態化処理を施した Ti-Ni 形状記憶合金の腐食挙動 Corrosion Behavior of Passivated Ti-Ni Shape Memory Alloy

○学 杉浦 裕二 (愛工大) 正 岩永 弘之 (愛工大)

Yuji SUGIURA Hiroyuki IWANAGA

Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa Yagusa-cho, Toyota 470-0392

Key Words: Shape Memory Alloy, Titanium-Nickel Alloy, Anodic Polarization curve
Setting potential, Tensile stress

1. 緒言

現在、生体用材料として期待されているのが Ti-Ni 形状記憶合金である。Ti-Ni 形状記憶合金は耐食性に優れ、生体との馴染みもよいということから、新しい生体用材料として医療分野で検討され、歯科の一部ではすでに使用されている。したがって生体用金属材料としても利用されつつある Ti-Ni 形状記憶合金の耐食性を調べることは、極めて重要なことである。純 Ti のイオン化傾向は Al と同等で腐食しやすい金属である。しかし、酸化物である TiO , または TiO_2 が表面に形成された Ti は海水におけるガルバニック列によると銀と同等の位置にあり、腐食に対して強いことは知られている。

そこで本研究においては、表面に不働態皮膜を形成させた Ti-Ni 形状記憶合金の生体用代用液中における腐食挙動についてさまざまな腐食電位下で低ひずみ速度引張試験を行い比較検討した。

2. 試材及び実験方法

供試材としては、古河電気工業 (株) 製の直径 0.75mm の Ti-Ni 形状記憶合金線材を 400℃ で直線形状記憶処理したものを用いた。その形状を Fig.1 に示す。また、Ti-Ni 形状記憶合金の化学組成を Table.1 に示す。

Fig.1 Dimension of specimen

Table.1 Chemical Composition (Wt%)

Ni	Ti	Zn
55.6	43.87	0.56

実験に使用した試験片は長さ 100mm の線材を作成し試験片全体を #1000, #2000 のエメリー紙で研磨した。不働態化処理は 60℃ に保持された 30% の硝酸水溶液中に 90 分間浸漬させて行った。仕上げ面中央に斜線を施した 10mm の測定部をとり、他の部分は延性のある合成樹脂塗料で被覆保護した。

腐食性水溶液としては生体用代用液であるリンゲル液を用いた。この溶液の pH は、体液の pH に相当する PH=7.0 とした。リンゲル液の組成を Table.2 に示す。実験装置の概略図を Fig.2 に示す。

Table.2 Chemical Compositions (g/l)

NaCl	CaCl ₂	KCl
8.60	0.33	0.30

①Electrolytic Cell ②Solution ③Test Piece
④Pt. Electrode ⑤Saturated Calomel Electrode
⑥Potentiostat ⑦Pen Recorder ⑧Testing Machine

Fig.2 Experimental Apparatus

カソード分極曲線, アノード分極曲線からは水素発生領域・自然電極電位・不働態域・孔食発生域・溶解域の各特性電位を知ることができる。実験は-1.2 V[水素発生領域], -0.19 V[自然電極電位], 0 V, 0.1 V, 0.2 V, 0.3 V[完全不働態域], 0.4 V, 0.5 V, 0.6 V, 0.7 V[不完全不働態域] (vs. S. C. E)を設定電位とし, 各設定電位下で低ひずみ速度引張試験を行った。設定電位はポテンシostatにより試験片のみに与えた。なお, 対極には白金線, 参照電極には飽和カロメル電極を使用した。

引張試験速度はクロスヘッド速度を 0.02mm/min とした。また, チャック間距離は 60mm とし, 歪速度に直すと $3.3 \times 10^{-2} (\%/min)$ となる。なお, 電位を試験片のみに与えるため, 試験片と試験機のチャック部とは十分に絶縁した。

3. 実験結果および考察

リングル液中における Ti-Ni 形状記憶合金のアノード分極曲線の結果を Fig. 3 に, その詳細アノード分極曲線を Fig. 4 に示す。各設定電位下で得られた引張り強さの関係を Fig. 5 に示す。

Fig. 3 Anodic Polarization Curve

Fig. 3 Anodic Polarization Curve

Fig. 3 から孔食開始電位は 1.4 V である。しかし, 詳細な Fig. 4 では +0.4 V から溶解が始まっている。これより, 形成された不働態皮膜 (酸化皮膜) は +0.3 V までは安定であるが, それ以降は不安定であることが判明した。

Fig. 5 Changes of Tensile Strength under various setting Potential

Fig. 5 から大気中における引張り強さは, 1364MPa であるのに対して設定電位が 0V のとき, 不働態皮膜なしの場合は 1278MPa, 不働態皮膜ありの場合は 1360MPa である。このことから大気中との差が不働態皮膜なしでは約 86MPa, 不働態皮膜ありでは約 4 MPa である。このことから Ti-Ni 形状記憶合金線材に不働態化处理を施すことによって大気中と同等の引張り強さが得られる。

完全不働態である設定電位が +0.2V の場合の引張り強さは, 不働態皮膜なしの場合 204MPa, 不働態皮膜ありの場合 1253MPa であり, この差は約 1049MPa である。これは, 不働態皮膜によって腐食を防止しているためである。不完全な不働態である設定電位が +0.7V の場合では, 不働態皮膜なしの場合 22MPa, 不働態皮膜ありの場合 213MPa であり, この差が約 191MPa である。これは, 不完全不働態域ではあるが不働態皮膜の存在により耐食性が良くなっていることがわかる。以上のことから Ti-Ni 形状記憶合金線材に不働態化处理を施すことは有益である。

4. 結言

不働態化处理した Ti-Ni 形状記憶合金線材のリングル液における腐食挙動についてさまざまな腐食電位下で低ひずみ速度引張試験を行った。得られた主な結果は次のようである。

- (1) 不働態化处理を施した Ti-Ni 形状記憶合金の完全不働態領域では不働態皮膜ため大気中と同等の引張り強さを得ることができる。
- (2) 不働態化处理を施した Ti-Ni 形状記憶合金の不完全な不働態領域では, 完全不働態ほど引張り強さはないが, 不働態皮膜の存在により不働態皮膜がない Ti-Ni 形状記憶合金よりも耐食性が優れている。