

NbTiNi 系複相合金の塑性変形における 相ひずみ・結晶構造変化

北見工大[院] ○内木場竜二 小島プレス(株) 鈴木孝是 北見工大 柴野純一
北見工大 三浦節男 原子力機構 桐山幸治 原子力機構 菖蒲敬久
北見工大 石川和宏 北見工大 青木 清 北見工大 小林道明

Changes in phase strain and crystal structure of Nb-Ti-Ni ternary alloys for hydrogen permeable film under plastic deformation

Ryuji UCHIKOBA, Takayosi SUZUKI, Jun-ichi SHIBANO,
Setsuo MIURA, Koji KIRIYAMA, Takahisa SHOBU,
Kazuhiro ISHIKAWA, Kiyoshi AOKI and Michiaki KOBAYASHI

1 緒 言

著者の青木, 石川らは優れた水素透過性と耐水素脆化性を有する非パラジウム Pd 系の水素透過合金の開発に成功した。X線回折法によるひずみ測定から, (Nb,Ti)相は水素の吸蔵により体積ひずみで約 10%も膨張するのに対し, その周囲に分布する TiNi 相は引張りと圧縮が混在する不均一ひずみ状態になっていることが明らかになりつつある。一方, 本合金にも含まれる TiNi は形状記憶合金や超弾性合金として知られている。この合金は結晶構造を変えることで大変形を可能とする。

そこで, 本研究では基礎的検討として水素透過複相合金に常温大気中で引張負荷による塑性変形を与えながら, 放射光白色 X 線を用いて(Nb,Ti)相と TiNi 相の各相の結晶格子面間隔をその場測定し, 各相の相ひずみの関係及び TiNi 相の結晶構造変化の評価および考察を行った。

2 実験方法

2.1 試験片 本研究では試験片材料として水素透過合金の中でも耐水素脆化性に優れた NbTiNi 系複相合金を使用した。この合金は(Nb,Ti)相のみの初晶と, (Nb,Ti)相と TiNi 相のラメラ構造からなる共晶によって構成されている。圧延加工により厚さ約 3mm にし, ワイヤ放電加工により Fig.1 の引張り試験片形状に切り出し, その後アルゴン雰囲気中 900℃で 1 時間保持の残留応力除去焼鈍を行った。

2.2 引張試験によるマクロひずみ測定 本試験片を引張速度 0.01mm/sec で破断するまで引張試験を行った。その結果を Fig.2 に示す。図の応力ひずみ曲線には降伏後に水平段が見られる。これは形状記憶効果や超弾性を有する合金に見られる応力誘起相変態による水平段と類似している。ひずみ約 12%まで水平段は続き約 21%で破断に至った。

2.3 白色 X 線によるひずみ測定 本実験では大型放射光施設 SPring-8 の共用ビームライン BL28B2 を利用した。試験片はステンレス製円筒の小型引張試験機に設置した。引張り試験結果を参考に, 試験片毎にひずみが約 1.5%, 3%, 20%になるまで徐々に負荷を掛けながら測定し, 除荷過程も測定を行った。白色 X 線測定条件は, 回折角 $2\theta=5^\circ$,

ひずみ測定中の 1 点当りの照射時間は 600 秒, 照射ビームの高さは 100 μ m, 幅は 400 μ m とした。測定点は試験片平行部中央付近を 400 μ m 間隔で 5 点とした。

ひずみはエネルギー分散法により無ひずみ時の回折 X 線エネルギー E_{n0} と有ひずみ時の回折 X 線エネルギー E_n から式(1)で求める。ピークエネルギーは回折プロファイルをガウス曲線近似して求めた。

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{E_{n0} - E_n}{E_n} \quad (1)$$

3 実験結果及び考察

3.1 結晶構造変化 TiNi の結晶は通常 B2 構造である。B2 構造は bcc 構造に似ているが, 体心位置に異種原子が配置されている。この構造が, 大きな応力を受けること

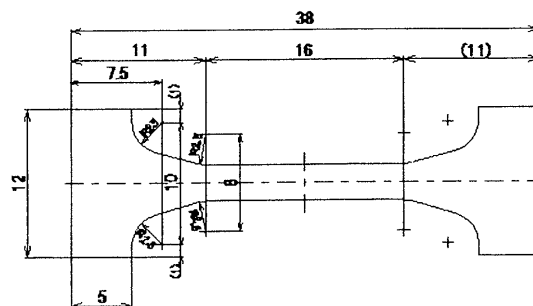


Fig.1 Specimen configuration of NbTiNi alloy for tensile test.

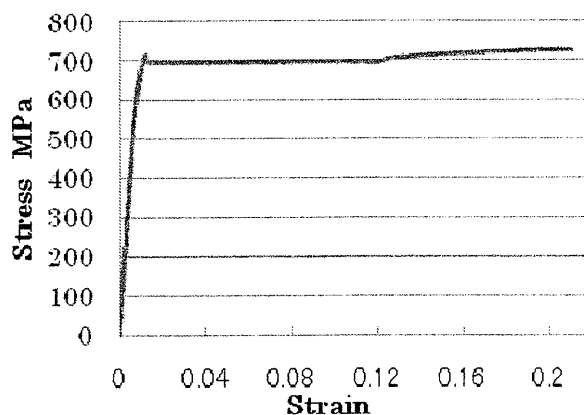


Fig.2 Stress-strain curve of NbTiNi alloy for tensile test.

で変態し単斜晶の B19' 構造^りとなる。この結晶構造変化に着目する。予め試験片の無負荷時の回折X線プロファイルから(Nb,Ti)相は bcc 構造, TiNi 相は B2 構造であることを確認した。マクロひずみで 5%までは結晶構造に変化は見られなかったが, Fig.3 に示すようにマクロひずみが 10%の時に TiNiB19' 構造を示すピークが現れた。

ここで, 構造が変化した結晶粒数を定量的に検討するため, 回折プロファイルの面積で表される積分強度に着目する。Fig.4 は TiNi 211 面 B2 構造と B19'構造の回折プロファイルの積分強度の変化を示している。図から, 試験片が降伏する辺りからひずみが 20%になる間に TiNi における B2 構造の積分強度は大幅に減少し, ひずみ 10%から 20%にかけて B19'構造の積分強度は増加する。このことから, TiNi 相の一部が B2 構造から B19' 構造へ結晶構造を変態させたことを示していると考えられる。また, 除荷することで B19' 構造の積分強度は若干減少し, B2 構造の積分強度は増加する。このことから, 除荷すると変態した結晶の一部は B19' 構造から B2 構造に戻っていると考えられる。

3.2 相ひずみ変化 Fig.5 に NbTi(bcc)と TiNi(B2)の 211 面のひずみ変化を示す。図から負荷が大きくなると(Nb,Ti)相が先に降伏しそれを受けて TiNi 相のひずみが大きく変化しているように見える。しかし, 測定ひずみは弾性ひずみであるため, 実際の TiNi 相のひずみと応力の関係は破線で示したようになると考えられる。除荷すると(Nb,Ti)相には圧縮ひずみが残る, TiNi には引張ひずみが残る。これは, (Nb,Ti)相に引張塑性ひずみが残留したためと考えられる。

Fig.6 に(Nb,Ti)相のひずみ変化を示す。(Nb,Ti)相は格子面毎に異なる塑性異方性を示すことが分かる。〈200〉方位が最初に塑性し次に 〈310〉方位が塑性, その他の方位はほぼ同じ挙動を示している。

4 結 言

水素透過合金として開発された NbTiNi 系複相合金に常温大気中で引張負荷により塑性変形を与えながら, 放射光白色X線を用いて(Nb,Ti)相と TiNi 相がどのような挙動を示すかを結晶レベルで検討した。得られた主な結果を以下に示す。

- 1) TiNi 相の B2 構造の回折に預かる結晶粒数はひずみが 5%になる以前から減少しており B19'への変態が起こっていると考えられる。
- 2) (Nb,Ti)相が先に降伏し TiNi 相がその分荷重を負担する挙動が見られた。
- 3) (Nb,Ti)相には顕著な塑性異方性が見られた。

なお, 本研究の一部は経済産業省の補助金により(財)石油産業活性化センターが実施している「将来型燃料高度利用技術開発」事業の一環として行われた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 戸伏壽昭, 田中喜久昭, 堀川宏, 松本實 “形状記憶材料とその応用” コロナ社, 2004

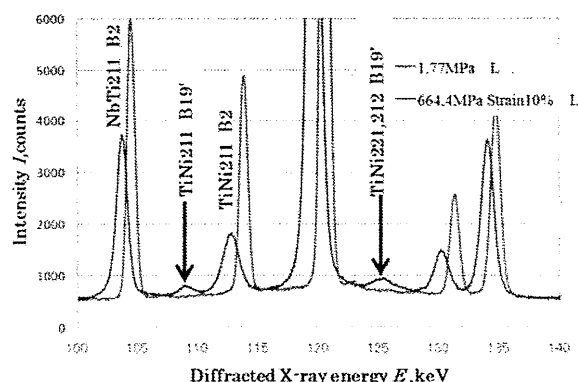


Fig.3 Diffraction profile of specimen using white X-ray.

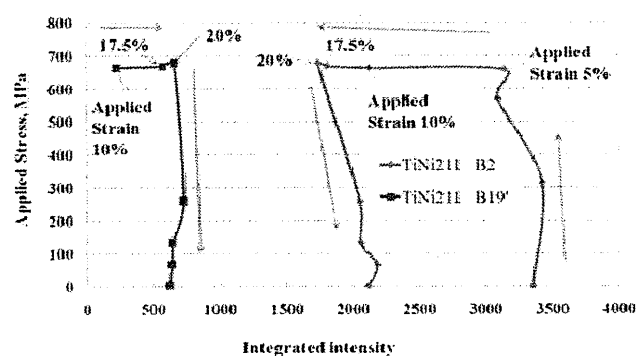


Fig.4 Changes in integrated intensity of B2 and B19' crystalline structures of TiNi 211 under tensile deformation.

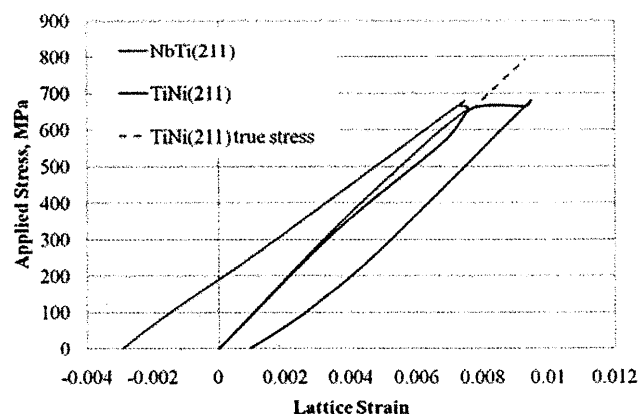


Fig.5 Changes in lattice strains of (Nb,Ti) 211 and TiNi 211.

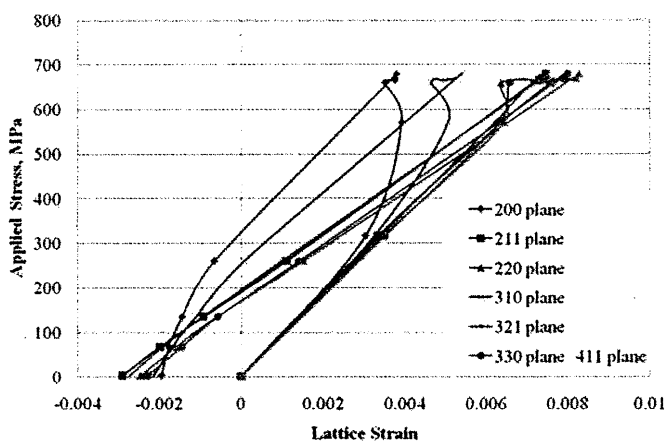


Fig.6 Changes in lattice strains of (Nb,Ti) phase.