Ti-Ni 系形状記憶合金の変形挙動に及ぼす中性子照射の影響

星屋 泰二* 田 昭治** 安藤 弘栄*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 7 (1992), pp. 741-746

Effect of Neutron Irradiation on Deformation Behavior of a Ti-Ni Shape Memory Alloy

Taiji Hoshiya*, Shoji Den** and Hiroei Ando*

*Oarai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Oarai, Ibaraki

**Development and Research Laboratory, IRIE KOKEN Co., LTD., Kawagoe

Deformation behavior of Ti-Ni shape memory alloys at temperatures below 673 K and of those irradiated by neutrons and subsequently annealed at 473, 523 and 573 K, has been studied by tensile tests. From experimental results of the high temperature tensile test, work-hardening exponents of the irradiated specimens showed a maximum value near 523 K. It is presumed that the order-disorder transformation under irradiation is involved in this case, since that peak may be due to the strain-hardening associated with the ordering. The unusual tensile properties were restored by annealing at elevated temperatures above 523 K after irradiation. Irradiations at 520 K had almost no influences on those tensile properties. It is suggested that irradiation induced and thermally activated vacancies assist the thermal recovery through enhancement of the ordering processes.

(Received September 6, 1991)

Keywords: *shape memory effect, titanium-nickel alloy, martensitic transformation, post-annealing, work-hardening exponent, disordering, ordering, deformation behavior*

I. 緒 言

形状記憶合金は優れた機能特性を有することから、遠隔駆動・制御システムあるいは真空シール・耐リーク特性を利用した様々な応用が検討されている。核融合の分野においては、高中性子壁負荷を受ける第1壁など炉心構成材の損傷に関する問題を解決するため、可逆型 TiNi 形状記憶合金を要素迅速交換技術に使用することが検討されている。高出力密度核融合炉(CCTR)⁽¹⁾の概念設計では、損傷部分の短期間交換を前提としたこの要素迅速交換技術の確立が急務であるため、形状記憶合金継手を用いたカップラーの設計が進められている⁽²⁾。核融合以外の原子力分野では形状記憶合金を実際に応用した例は数少ない。この原因としては、形状記憶合金の変形挙動・変態特性に及ぼす中性子や高エネルギー荷電粒子線の影響が明らかではないことが挙げられる。そのため、TiNi 系形状記憶合金の変形挙動に及ぼす照射の影響評価を定量的に行った報告はほとんど無い。

核融合炉で問題となる 14 MeV 中性子照射効果に関連して、中性子工学装置(OKTAVIAN)を用いた TiNi 系形状記憶合金ワイヤについての予備照射実験結果が報告され

ている。それによれば、照射によって TiNi 系形状記憶合金の応力-歪曲線はほとんど変化しないことから、変形挙動に及ぼす中性子照射の影響は極めて小さいとされている。一方、電気抵抗測定を用いて求めた M_s 温度は照射によって約 10 K 低下したことから、変態特性に及ぼす照射の影響は変形挙動への影響に比較すると大きいことが報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾。この場合の実験条件(高速中性子フルエンス: $\sim 10^{18} \text{ m}^{-2}$, 照射温度: 293 K)では中性子エネルギーは高いものの照射フルエンスが極めて低いため、こうした現象の生じたことが予想される。

TiNi 系形状記憶合金のような規則合金の照射挙動は、照射環境構成因子である照射温度、照射フルエンスおよび照射フルエンス率に大きく依存する⁽⁵⁾⁽⁶⁾。照射温度と照射フルエンスは、規則合金の規則度に対して互いに相反する効果を与えることが予想される。すなわち、規則度は照射温度の上昇とともに増加し、一方、照射フルエンスの増大とともに低下する。照射環境下ではこれらの効果が複雑に関連するため、現象の理解をより困難にしている。このため、照射温度および照射フルエンスをパラメータにした照射実験、さらには欠陥回復の挙動を調べるための照射後焼鈍実験や高温変形実験を実施して、損傷回復が起こるときの環境因子に関する境界値を求め、照射下で形状記憶合金

* 日本原子力研究所大洗研究所

** 入江工研(株)開発研究室

が使用できる条件を把握する必要がある。本研究では、実用上重要となる機械的性質と照射環境因子の関係について着目し、TiNi 系形状記憶合金の変形挙動に及ぼす中性子照射環境の影響を明らかにすることを目的とした。

II. 実験方法

本研究で用いた引張試験片(標点間距離 14 mm, 幅 4 mm, 厚さ 1 mm)は、4 種類の TiNi 系合金インゴット(化学分析組成: Ti-49.5, 49.9, 50.3, 51.0 at.%Ni, 高周波溶製材)から作製した。試験片はすべて石英管に真空封入(真空度 10^{-3} Pa)して、1273 K で 3.6 ks の均一化処理(溶体化処理)後、氷水中に焼き入れた。また、試料の一部はさらに 673 K で 3.6 ks の時効処理を行った。試料は日本原子力研究所の材料試験炉(Japan Materials Testing Reactor: JMTR)に装荷して中性子照射した⁽⁷⁾。照射温度は 323 K および 520 K, 熱中性子フルエンス(Φ_{th}) ($E < 0.683$ eV)は $2.9, 3.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ および $2.4 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$, 高速中性子フルエンス(Φ_f) ($E > 1$ MeV)は $4.7, 7.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$ および $1.4 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ であった。

照射済試料について 473, 523 および 573 K の各温度で 3.6 ks の焼鈍を行い、焼鈍後の変形挙動に及ぼす焼鈍処理の影響を調べた。照射後焼鈍済試料に関する低温引張試験は、各変形温度において試験片を 5% 歪まで引張変形後に、同じ歪速度で除荷した際の応力-歪曲線を求める方法で行った⁽⁷⁾。高温引張試験は同じ試験機に恒温槽を装着し、アルゴン気流中にて 473, 523, 623 および 673 K の各温度にて実施した。このときの歪速度は $6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった。これらの応力-歪曲線から真応力-真歪プロットを求め、その直線勾配から加工硬化係数(n 値)を得た。硬度測定は遠隔操作式ビッカース硬度計を用いて荷重 49 N, 印荷時間 20 s の条件で実施した。

III. 実験結果

1. 中性子照射効果

Fig. 1 は照射後 TiNi 系合金(Ti-49.7, 49.9, 50.3 および 51.0 at.%Ni)の破断応力および硬度変化を示す。破断応力(1220~1720 MPa)およびビッカース硬度(564~620)は未照射の場合に比べて 2 倍以上の高い値を呈した。これらは照射によって TiNi 合金が高歪状態となった報告⁽⁸⁾と良く一致した。また、Ni 濃度が化学量論組成を越え、硬度が著しく増加するという未照射試料特有の傾向は、照射材では見られなかった。

同じ照射条件で中性子照射した Ti-50.3 at.%Ni 合金を、5% まで負荷した後に同じ歪速度で除荷すると、冷間加工線材(線引き材)で見出された超弾性⁽⁹⁾と類似の照射誘起超弾性が生じたこと⁽⁸⁾が著者らによって見出されたことから、照射 TiNi 合金の高歪状態は、中性子照射によって

Fig. 1 Composition dependence of the mechanical properties (fracture stresses and hardnesses) of Ti-Ni alloys irradiated at 323 K by fast neutrons with a fluence of $7.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$, the alloys being non-aged (open symbols) and aged (closed symbols) at 673 K for 3.6 ks after solution treatment.

逆応力が蓄積され易くなった照射欠陥領域の存在と密接に関連している。

2. 照射後焼鈍の影響

Fig. 2 は Ti-49.9 at.%Ni 合金の応力-歪曲線(試験温度は 173 K から 373 K)に及ぼす焼鈍処理(焼鈍温度: 473, 523 および 573 K)の影響を示した。応力-歪曲線は 5% まで負荷した後に同じ歪速度で除荷したものである。473 K 焼鈍では焼鈍による回復は小さく、試料は依然として照射によって誘起された高歪状態を呈した。523 K 以上の温度に保持すると、試料はほぼ回復した状態になった。

照射後に種々の焼鈍温度で焼鈍した試料の変形応力と変形温度との関係を **Fig. 3** に示す。523 K および 573 K で焼鈍したときの 0.5% 耐力と変形温度の関係をそれぞれ△印と□印で表す。473 K で焼鈍した場合は明瞭な降伏点が得られなかったため、5% 歪のときの応力値を図中に参考値(○印)として示した。523 K および 573 K で焼鈍した試料のマartenサイト変態誘起応力のプロットを横軸(応力ゼロ)まで外挿して得られる M_s 温度は両者ともに未照射試料の M_s 温度(302 K)に一致した。このことから、523 K 以上の焼鈍温度における照射後焼鈍は、照射によって低下した変態温度の回復、さらには変形挙動の改善に極

Fig. 2 Stress-strain curves at various temperatures of a Ti-49.9 at.%Ni alloy irradiated at 323 K by fast neutrons with a fluence of $4.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$. The alloy was annealed for 3.6 ks at 473 K (a), 523 K (b) and 573 K (c) after irradiation.

めて有効であることが判明した。

3. 照射温度の影響

損傷回復と照射温度および照射フルエンスとの関係を明らかにする目的で、速中性子フルエンスを Fig. 1~Fig. 3 の場合の速中性子フルエンス値の20~30倍に増加した際の照射温度および焼鈍温度の変形挙動に及ぼす影響について調べた。

Fig. 4 は2種類の照射温度(323 K および 502 K)における Ti-49.5 at.%Ni 合金の0.5%耐力と変形温度の関係を示す。照射温度が 323 K の場合、照射フルエンスが大きいため各応力値は極めて高い値を呈して、見掛上の降伏現象を示さなかった。このため、Fig. 3 の 473 K 焼鈍の場合と同様に、0.5%耐力の代わりに5%歪のときの応力値を図中に参考値(○印)として示した。この応力値は温度増加とともに低下して、応力に関する負の温度依存性を示した。一方、照射温度が 520 K の場合の変形挙動は 330 K 付近で極小値を呈して、未照射試料における応力誘起マルテンサイト変態の臨界応力の温度依存性とほぼ同じ挙動を示した。

Fig. 3 Effects of annealing temperature on critical stress for inducing martensites and tensile stress at a strain of 5% (indicated by open circles) in a Ti-49.9 at.%Ni alloy post-annealed at temperatures of 473, 523 and 573 K after irradiation with a fast neutron fluence of $4.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$ at 323 K.

520 K 照射後に 523 K で 3.6 ks の照射後焼鈍処理を行うと、マルテンサイト変態の温度領域の焼鈍後応力レベルは若干低下した。この照射温度における焼鈍前後の応力変化は小さく、焼鈍処理が変形応力に及ぼす影響は極めて小さい。このことから、本実験条件のように大きな照射フルエンスにおいても 520 K 照射では照射の影響はほとんどないことが判明した。

Fig. 5 は 520 K 照射した後に種々な焼鈍温度(473, 523 および 573 K)で焼鈍した際の0.5%耐力の変形温度依存性を示す。323 K 照射の場合とは異なり、各焼鈍処理の変形挙動に及ぼす影響は極めて少なかった。これらのことから、照射温度については、520 K の温度は Ti-Ni 系合金の損傷回復に極めて有効であると考えられる。

4. 高温変形挙動

Fig. 6 は中性子照射した Ti-50.3 at.%Ni 合金の0.2%耐力(見掛上の降伏応力)、破断応力および破断伸びの変形温度依存性を示す。未照射 TiNi 系合金の破断応力および降伏応力は、変形温度上昇とともに一様に低下する一方であるが、破断伸びは増加傾向を有すると報告されている⁽¹⁰⁾。これに対し、中性子照射後の0.2%耐力および破断応力は変形温度上昇とともに低下はするが、573 K 近傍で極小値

Fig. 4 Effects of irradiation temperature on critical stress for inducing martensites and tensile stress at a strain of 5% (indicated by open circles) in a Ti-49.5 at.%Ni alloy irradiated by fast neutrons with a fluence of $1.4 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$. Half-split triangles in the figure show the critical stresses of specimens post-annealed at 523 K for 3.6 ks after irradiation at 520 K.

Fig. 5 Effects of annealing temperature on critical stress for inducing martensites in a Ti-49.5 at.%Ni alloy irradiated at 520 K by fast neutrons with a fluence of $1.4 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$.

Fig. 6 Temperature dependence (between 298 and 673 K) of the mechanical properties (tensile stress and elongation) for a Ti-50.3 at.%Ni alloy irradiated at 323 K by fast neutrons with a fluence of $4.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$. The alloy was aged at 673 K for 3.6 ks.

Fig. 7 True stress and true strain plots at temperatures between 298 and 673 K for a Ti-50.3 at.%Ni alloy irradiated at 323 K by fast neutrons with a fluence of $4.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$. The alloy was aged at 673 K for 3.6 ks.

Fig. 8 Effect of deformation temperature on the work-hardening exponent (n value) in Ti-Ni alloys irradiated at 323 K by fast neutrons with a fluence of $4.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$ (circles and triangles) and unirradiated (squares).

を有する特異な挙動を呈した。また、破断伸びは変形温度上昇とともに増加し、523 K と 573 K の温度範囲において極小値を示した。

変形温度が 298 K から 673 K までの加工硬化係数 (n 値) は応力-歪曲線から求めた真応力-真歪プロットから測定して Fig. 7 に示した。Fig. 8 は未照射および照射後 TiNi 系合金の加工硬化係数に及ぼす変形温度の影響を示す。未照射試料の場合には n 値は 473 K から 573 K の温度範囲において一定値を呈した後に、変形温度上昇とともに急速に低下した。一方、照射試料の場合は 523 K と 623 K の温度範囲において加工硬化係数が極大を示した。この現象には空孔のような点欠陥の移動によって促進される規則化過程が関与すると考えられる。

IV. 考 察

中性子照射誘起現象の原因には照射欠陥集合体形成の結果として生ずる転位の導入、照射誘起析出、核変換効果あるいは規則度変化が考えられる。このうち、規則度変化を除く他の要因については、完全には元に戻ることが困難である不可逆過程であるため、照射後焼鈍によって照射誘起現象が消失することを説明できない。試料前処理が照射に及ぼす影響に関連して、著者らは溶体化処理材 (1273 K, 3.6 ks) と時効処理材 (673 K, 3.6 ks) の照射効果を比較し

て、時効析出物が照射に及ぼす影響は少ないと報告した⁽⁷⁾。Fig. 1 に示すように、 Ti_3Ni_4 微細析出物⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾が生成する Ti-51.0 at.%Ni など Ni 過剰 TiNi 合金時効材の照射後の硬度は、化学量論組成 TiNi 合金のそれに比べ若干増加したものの、Ni 濃度に依存して硬度が増加する傾向は、未照射試料の場合よりも極めて小さかった。このため、微細析出物が照射誘起現象に及ぼす影響は少なく、逆にこの現象を抑制する効果を有する可能性も考えられる。しかしながら、現在のところ、これらに関する詳細な実験事実は得られていない。

次に規則度変化の影響について考察する。中性子照射損傷の特徴はカスケード等の局所的原子変位を伴うことである。形状記憶合金の母相は中性子照射によって高歪状態を呈した。これは、照射によって生じた原子変位が B2 型規則構造を有する母相の局所的構造変化を引き起こし著しい不規則化が起こるためである。一方では、照射温度の上昇による照射欠陥の移動とともに、規則化が促進される。照射下状態とはこうした不規則化と規則化の同時進行した状態に相当し、照射温度など環境因子に依存する⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

照射した合金において規則-不規則変態が存在することは、照射後に高歪化した試料が 473 K 以上の照射後焼鈍によって回復すること (Fig. 2 および Fig. 3) から推察される。また、高温引張試験結果から求めた加工硬化係数 (Fig. 8) は、523 K から 573 K 近傍で極大値をとる特異な挙動を呈した。これは規則化に伴う歪硬化ピークに対応しており、このことから規則-不規則変態の存在が予想される。さらに、520 K での照射後の変形挙動は未照射試料のそれとほとんど変わらないこと (Fig. 4) および照射後焼鈍実験結果から、JMTR 照射条件において損傷回復が優勢となる温度は 520 K であることが明らかになった。これらのことから、中性子照射環境下で TiNi 系形状記憶合金を利用する場合には温度雰囲気制御を 520 K 以上で使用する必要がある。

V. 結 言

Ti-49.5, 49.9, 50.3, 51.0 at.%Ni 合金試料を、照射温度が 323 および 520 K、高速中性子フルエンスが 4.7×10^{23} , 7.7×10^{23} および $1.4 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ の条件で中性子照射後、473, 523 および 573 K の温度で焼鈍した際の変形挙動の変化を調べた。さらに、照射後に 673 K までの種々な温度における高温引張試験を実施して、加工硬化係数に及ぼす変形温度の影響を調べた。その結果、523 K 以上の温度では、空孔移動による規則化が促進され、損傷回復が優勢となるため、変形挙動はほとんど変化しないことが明らかになった。

本研究に際し貴重な助言を頂戴した稔野宗次 大阪大学名誉教授 (現：帝京大学教授)、佐分利敏雄 大阪大学教授、

江南和幸 龍谷大学教授および二村嘉明 日本原子力研究所
材料試験部部長ならびに TiNi 合金実験試料作製に御協力
頂いた山内 清 (株)トーキン仙台研究所部長に感謝の意を表
します。

文 献

- (1) M. Nishikawa, T. Narikawa, M. Iwamoto and K. Watanabe: *Fusion Technol.*, **9**(1986), 101.
- (2) M. Nishikawa, E. Tachibana, K. Watanabe, T. Narikawa and S. Toda: *Fusion Eng. Des.*, **5**(1988), 401.
- (3) M. Nishikawa and K. Watanabe: *OKTAVIAN Report, D-84-01*(1984), 26.
- (4) T. Hoshiya, S. Shimakawa, Y. Ichihashi, M. Nishikawa and K. Watanabe: *J. Nucl. Mater.*, **179-181**(1991), 1119.
- (5) E. P. Butler: *Rad. Effects*, **42**(1979), 17.
- (6) T. Hoshiya, F. Takada and Y. Ichihashi: *Mater. Sci. Eng.*, **A130**(1990), 185.
- (7) 星屋泰二, 田 昭治, 伊藤治彦, 高村三郎, 市橋芳徳: 日本金属学会誌, **55**(1991), 1054.
- (8) T. Hoshiya, S. Den, H. Ito, H. Itami and S. Takamura: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT-86)*, Nara, Japan, The Japan Institute of Metals, (1986), p. 685.
- (9) G. R. Zadno and T. W. Duerig: *Proc. MRS Int. Meet. on Advanced Materials*, Tokyo, May 1988, Materials Research Society, Pittsburgh, Vol. 9 (1989), 201.
- (10) A. G. Rozner and R. J. Wasilewski: *J. Inst. Met.*, **94**(1966), 169.
- (11) T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu and K. Otsuka: *Trans. JIM*, **27**(1986), 731.
- (12) M. Nishida, C. M. Wayman, R. Kainuma and T. Honma: *Scrip. Met.*, **20**(1986), 899.
- (13) T. Saburi, S. Nenno and T. Fukuda: *J. Less-Common Met.*, **125**(1986), 157.