Ti-Ni 系形状記憶合金の変態特性および変形挙動に 及ぼす水素の影響

星 屋 泰 二* 田 昭 治**
勝 田 博 司*** 安 藤 弘 栄*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 7 (1992), pp. 747-756

Effect of Hydrogen on Transformation Characteristics and Deformation Behavior in a TiNi Shape Memory Alloy

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

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

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

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

Transformation characteristics and deformation behavior of hydrogenated Ti-50.5 at%Ni alloys, which were occluded in a low pressure range of hydrogen between 1.1 and 78.5 kPa, have been studied by electrical resistivity measurement, tensile test, X-ray diffraction analysis and microstructural observation.

M_s temperature of the Ti-Ni alloys decreased with an increase in hydrogen content. This corresponds to the stabilization of the parent phase during cooling, which was confirmed by X-ray diffraction: The suppression effect of hydrogen takes place on the martensitic transformation.

Critical stress for slip deformation of hydrogenated Ti-Ni alloys changed with hydrogen content and thus hydrogen had a major influence on deformation behavior of those alloys. With hydrogen contents above 0.032 mol%, hardening was distinguished from softening which was pronounced in the contents from 0 to 0.032 mol%H.

Hydrides were formed in hydrogen contents over 1.9 mol%. The hydride formation results in the reorientation in variants of the R phase and an increase in the lattice strains of the parent phase.

(Received August 28, 1991)

Keywords: shape memory effect, titanium-nickel alloy, martensitic transformation, electrical resistivity, hydrogen, deformation behavior, elastic energy

I. 緒 言

形状記憶合金を照射関連設備など原子力関連機器へ適用する際の問題は、変態温度制御、熱サイクル疲労強度、加工性、耐食性⁽¹⁾の他に、放射線損傷、原子炉雰囲気脆化(水素脆化、照射脆化)、照射誘起腐食である。照射実験用材料試験炉である日本原子力研究所のJMTRでは熱中性子に対する吸収断面積の大きな³Heを利用して、³Heガス圧力を原子炉内で変化させ、原子炉出力とは独立に照射試料(燃料)が受ける熱中性子($E < 0.683$ eV)束を局所的に急速可変できる『ヘリウム3-出力可変装置』を装備している。この装置は中性子照射に伴う³He(n, p)³H反応によって³Heガスからトリチウム³Hを生成するために、

³Heスクリーン容器とSUS配管接合部あるいは継手部の耐圧・耐漏洩性能、さらには素材に対する³Hの影響について評価する必要がある。そこで本研究では³Hの同位体である水素¹Hを用いて、継手として使用が予想されるTiNi合金に及ぼす影響を検討した。化学的特性が同じであるトリチウム³H、重水素²Hおよび水素¹HのTiNi合金に及ぼす吸蔵特性は同位体効果によって差異があり、水素に比べ重水素およびトリチウム吸蔵特性の低下することが予測される。この効果については現在検討を進めており、詳細については明らかではないため、本研究では言及しない。

水素を吸蔵したTiNi合金の硬度は、未吸蔵のものよりも低下し、 M_s 温度は上昇する⁽²⁾との報告がある。一方、電気抵抗測定結果から、水素濃度とともに最大水素濃度

* 日本原子力研究所大洗研究所

** 入江工研(株)開発研究室

*** 日本原子力研究所東海研究所

5.6 mol%までの範囲で M_s 温度は低下する⁽³⁾, さらには, X線回折結果から M_s 温度は上昇して水素濃度が 0.5 mol% で 353 K, 11.7 mol% で 333 K となり, 11.7 mol% を越えるとマルテンサイト変態は起きなくなる⁽⁴⁾との報告がある. ここでの水素濃度は高温高压条件(温度 673 K, 水素分圧 5 MPa)で水素吸収後に真空中で水素放出させて調整しており, 水素の機械的性質への影響については報告されていない.

水素化条件のうち吸収温度に依存して異なる水素化合物が生成するとの報告もある. すなわち, 高压(13 MPa)低温(543 K)下で水素吸収させると, 侵入型化合物 $\text{TiNiH}_{1.0}$ ⁽⁵⁾⁻⁽⁶⁾に近い組成を有する $\text{TiNiH}_{1.4}$ が生成し, 一方, 高温(823 K)で吸収させた場合は熱力学的に安定な水素化合物である TiH_2 と TiNi_3 が生成する⁽⁷⁾. また, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金の水素吸蔵特性を調べた結果⁽⁸⁾によると, TiNi-H 系における水素濃度の増加に伴う相対部分モルエンタルピーおよび相対部分モルエントロピー変化は H/M 比 = 0.45 ($\text{TiNiH}_{0.9}$ に相当)のときに極小値を呈した後, 0.45 以上の水素濃度になると増加傾向を示す. これらの原因として前者については電子バンド, 状態密度, フェルミレベルなど電子の物性変化が, 後者については四面体侵入位置を取り巻く水素原子の短範囲規則化に依存する配列エントロピー増加が挙げられている. これらの実験では高い水素圧力領域を利用して大きな吸収水素濃度を得ていることから, 実用上問題となる低水素濃度範囲での水素吸収挙動とは一致しない.

TiNi 合金に及ぼす水素あるいは水素トレースとしてのトリチウムの影響について, 陰極電解チャージ法や電解研磨法を用いた実験結果も数多い. 組織変化や変態特性については電気抵抗測定⁽⁹⁾あるいは DSC 測定⁽¹⁰⁾による変態温度測定, 電子線回折⁽¹¹⁾⁽¹²⁾や X 線回折⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾による水素化合物構造解析, トリチウムの吸収放出特性⁽¹⁵⁾および形状回復特性評価⁽¹⁶⁾がある. 電解チャージ法では試料表面近傍に水素の不均一分布を生じ易いために, 水素濃度と変態特性および変形挙動との関係を得ることは難しい.

本研究の目的は, 実用条件(水素濃度数十 ppm)での水素濃度影響評価を行うため, 低圧水素雰囲気下における TiNi 合金の水素吸収挙動を調べ, 電気抵抗測定, 引張試験, X 線回折および組織観察を用いて, 水素が TiNi 合金の変態特性および変形挙動に及ぼす影響を明らかにすることである.

II. 実験方法

1. 試料作製

黒鉛のつば内でスポンジチタンおよび電解ニッケルを高周波真空溶解して作製したインゴット(分析組成: $\text{Ti-50.5 at\%Ni}$, 不純物量: 酸素 500~700 ppm, 窒素 5~10 ppm, 炭素 340 ppm)を 1123 K で 7.2 ks の熱処理と熱間

鍛造・圧延を繰り返して, 5 mm 厚の板に加工した. その後, 切削加工によって長さ 50 mm, 幅 5 mm, 厚さ 1.25 mm の短冊状試験片に加工した.

2. 水素吸収処理

水素吸収処理に用いた装置の概略図を Fig. 1 に示す. 体積既知のガラスおよび石英製の密閉容器内を 1.3×10^{-3} Pa の真空および 0.11 MPa までの純水素導入を繰り返すことによって容器内のガス不純物を除き, 1.1~80.0 kPa の種々の所定圧力の純水素を導入した後, 系を閉じ, 試料部のみを電気炉で 473 K に加熱して平衡圧力に到達するまで保持した. 水素吸収量は水素の初期圧力と吸収後の平衡圧力との差および密閉容器体積から計算した. 圧力が平衡に到達するまでの時間は約 187 ks であり, その間 $\text{Ti-50.5 at\%Ni}$ 試料が 473 K に加熱されることから低温焼鈍の影響を考慮する必要がある. このため, 真空中において 473 K で, 187 ks の熱処理後, 空冷したものを 0 mol% H 試料と見做して, 比較用の水素未吸収材とした.

3. 電気抵抗測定

短冊状試験片に直径 0.3 mm の銅線を 4 本および銅/コンスタンタン熱電対を点溶接し, 直流四端子法によって電気抵抗を測定した. 残留抵抗測定は, 液体ヘリウムに試料を浸漬して約 4.2 K において行い, 電流の方向を逆転してその平均値を求めた.

4. 引張試験

引張試験には, 新興通信工業製 TOM500 型万能試験機を使用した. 試験条件はロードセル 500 kg, 標点間距離 30 mm, 歪速度 $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった. 5% の歪を与えた後に同じ歪速度で除荷した際の応力-歪曲線を求めた. その後, オイルバスに浸漬し, 逆変態終了温度以上に加熱して, 形状回復量を測定した. 温度制御は 273 K 以下の場合, エチルアルコールを液体窒素で冷却して, 273 K 以上の場合, 氷水または水をシーズヒーターで加熱して行った. なお, 応力-歪曲線の降伏応力は 0.5% 耐力として求めた.

Fig. 1 Schematic drawing of an apparatus for hydrogenation under low hydrogen pressures.

5. X 線回折

使用した X 線回折装置は試料低温装置および試料高温装置を付けた(株)リガク製ガイガーフレックス RAD-II A であった。ターゲットには Cu, モノクロメータにはグラファイト単結晶を用いた。測定はステップ走査法(FT 法)によって, 管電圧, 電流をそれぞれ 40 kV, 40 mA とし, ステップ幅 0.01 deg., 発散スリット(DS), 散乱防止スリット(SS)1/2 deg., 受光スリット(RS)0.3 mm にて実施した。83~323 K の範囲で所定の温度に保持し, 平衡到達後, 測定を開始した。ステップ測定時の回折角 2θ に関する測定角度範囲は, 母相およびマルテンサイト相からの回折ピークの強度が大きい, 35 deg. から 50 deg. であった。

6. 組織観察

引張試験により破断した試料の破面は日本電子製走査型電子顕微鏡にて観察した。透過型電子顕微鏡観察用試料には冷間圧延および 1073 K で 3.6 ks の熱処理を繰り返して厚さ 0.3 mm の板状にしたものを使用した。水素処理後の 0.3 mm 厚の板から $\phi 3$ mm のディスクを電解研磨によって切り出し, さらにジェット研磨(研磨液: 95% 酢酸 + 5% 過塩素酸(体積比率), 研磨条件: 温度 288 K, 電圧 80 V)により検鏡試料とした。観察は日立製 H-800 型透過型電子顕微鏡(200 kV)を用いて, 室温で制限視野回折法により行った。

III. 実験結果

1. 電気抵抗測定

Fig. 2 は水素濃度による電気抵抗-温度曲線の変化を示す。縦軸は電気抵抗(任意単位), 横軸は試験温度(絶対温度)である。0.03 mol%H では, 曲線形状はほとんど変化せず, 低温側にわずかに平行移動にした形を示した。水素濃度の増加とともに, 冷却曲線上で電気抵抗値が下がり始める温度(M_s 点)は, 低温側にずれ, ピーク形状もなだらかになった。また, 冷却時に電気抵抗が増加し始める温度(T_R 点)⁽¹⁷⁾は若干高温側へ移動し, T_R 点よりも低温側の変曲点に相当する温度(T_R 点, R 相変態開始温度)⁽¹⁷⁾の変化は極めて小さかった。一方, 昇温曲線においては 0 から 0.03 mol%H の範囲では明瞭な変化は見られなかった。しかし, 1.9 mol%H 以上では温度上昇とともに, 抵抗値は上昇し, 逆変態終了温度(A_f 温度)で極大値となり, その後ゆるやかに減少して, 最終的には母相状態のレベルに達した。水素濃度の増加に対して A_f 温度あるいは R 相逆変態開始温度(A_s' 温度)は変化せず, R 相逆変態終了温度すなわち R 相逆変態の際に母相レベルに到達する温度(A_f' 温度)は高温側に移動した。また, 水素濃度の増加とともに, 母相およびマルテンサイト相両相の抵抗値は増加

Fig. 2 Electrical resistivity versus temperature curves of hydrogenated Ti-50.5 at%Ni alloys.

するが, 母相の増加率よりも, マルテンサイト相の増加率の方が大きいために, 両相の抵抗値(相対値)は, 0.03 mol%H と 1.9 mol%H の間で逆転した。この傾向は水素濃度の増加とともに益々大きくなり, 5.6 mol%H では, 両相の抵抗値差は約 $40 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ であった。

試料内の水素濃度を評価するために残留抵抗値と水素濃度との関係について調べた。その結果, 残留水素濃度の吸収水素濃度に対する割合は低いことから, 残留水素の諸特性に及ぼす影響は少ないことが予想される。非化学量論組成の Ti-50.5 at%Ni 試料に関する水素濃度と残留抵抗値の間には直線関係が成立した(Fig. 3)。このことから本実験のように低圧水素を吸収させた試料では, 平衡後の水素濃度変化は少なく, 不純物水素を検出する残留抵抗測定は水素濃度評価に有用であることが明らかになった。

2. 引張試験

Fig. 4 は各水素濃度試料(0, 0.03, 1.9, 3.2 mol%H)について各試験温度にて 5% 変形し除荷した際の応力-歪曲線を示す。0.5% 耐力(降伏応力)の最小となる温度 T_{MIN} , 弾性的挙動を示す変形温度 T_{SIM} , それぞれの温度での降伏応力値 σ_{MIN} , σ_{SIM} を Table 1 に示す。降伏応力の最小となる変形温度は水素濃度が増えても 1.9 mol%H まで変化しないが, 3.2 mol%H になるとこの温度は上昇した。一方, 各温度に対応する降伏応力は水素濃度の増加とともに上昇した。0.03 mol%H の場合には, 変形に要する応力が 400 MPa を越えない場合, 除荷後に残留した変形の大部分は逆変態終了温度以上への加熱によって完全に消失す

Fig. 3 Residual resistivity of a Ti-50.5 at%Ni alloy as a function of hydrogen content.

る形状記憶効果を示した。また、変形温度が 323 K を越えると変形応力は 400 MPa 以上になり残留歪が発生するため形状回復量は減少した。

形状回復できる変形応力は水素濃度の増加とともに上昇し、1.9 mol% では 400 MPa 以上の値となった。1.9 mol% H 以上の水素濃度では変形応力の上昇率は大きく、マルテンサイトが安定な領域(233~273 K)における応力歪曲線において、降伏変形後の曲線の勾配(見掛け上の加工硬化率に相当)は母相領域のそれに比べて急激に上昇した。また、3.2 mol% H になると、その傾向はさらに進み、

Table 1 Effects of hydrogen on 0.5% offset stress and critical stress for inducing martensites in a Ti-50.5 at% Ni alloy.

Hydrogen content (mol% H)	Deformation temperature (K)		0.5% offset stress (MPa)	Critical stress for inducing martensites (MPa)
	T_{MIN}	T_{SIM}	σ_{MIN}^*	σ_{SIM}^{**}
0	273	306	15	170
0.03	273	304	14	200
1.9	273	303	80	250
3.2	291	—	180	280

* σ_{MIN} : 0.5% offset stress that takes a minimum at a temperature of T_{MIN} .

** σ_{SIM} : critical stress for inducing martensites at a temperature of T_{SIM} .

試験中に破断した試料もあった。一方、この水素濃度においては擬弾性的挙動を示す温度範囲は消失したが、変形応力が 400 MPa を越えても完全な形状回復を呈したことから、水素による形状記憶効果促進作用が確認された。

引張試験の結果から、降伏応力(0.5%耐力)と試験温度との関係は Fig. 5 に整理した。変形温度が上昇すると耐力は減少し極小値を呈した後、変形温度とともに降伏応力は直線的に上昇した。水素濃度に依存してこの極小値は増加したことから、母相とマルテンサイト相間の界面エネルギーは水素による影響を受けて急激に増大することが分かる。ここで、極小値よりも低温側の領域は、マルテンサイト相の双晶変形あるいは各バリエーション間の再配列に伴う変形様式に依存し、すべり変形のための臨界応力の温度依存性と同様な負の温度依存性を示す。一方、変形応力が変形温度とともに直線的に増加する領域は、Clausius-Clapeyron の関係から導かれるもので、応力誘起変態と関連する。この関係から、直線を応力ゼロまで外挿して M_s

Fig. 4 Stress-strain curves of hydrogenated Ti-50.5 at%Ni alloys at various temperatures. Temperatures inserted in the figure are test-temperatures.

Fig. 5 Changes in yield stress (0.5% proof stress) of hydrogenated Ti-50.5 at%Ni alloys with test-temperatures in respective hydrogen contents.

温度を求めた。得られた値は電気抵抗測定から求めた M_s 温度とほぼ一致し、 M_s 温度は水素濃度の増加とともに低温側へ移動した。

3. X線回折

Fig. 6 は 0, 1.9, 3.2, 5.6 mol% H 試料から得られた室温 X 線回折図形である。縦軸に相対強度(カウント数)、横軸に回折角度 2θ を示す。0 mol% H 試料で 42° 付近に出現した母相の 110 ピークの内に中間相(R 相)からのものと思われるスプリット状のピークが現れた。1.9 mol% H ではこの 110 ピークはブロードであるものの明瞭に存在した。また、母相の 200 および 211 基本反射位置近傍にかなりブロードなピークが出現した。しかし 30° 近傍および 69.5° 近傍にそれぞれ現れるはずの母相の 100 および 210 規則格子反射は確認されなかった。また、 39.3° , 41.4° , 44.0° , 44.9° deg. 付近にそれぞれ出現する単斜晶マルテンサイト⁽¹⁸⁾の 002, $11\bar{1}$, 020, 111 ピークは極めてブロードであり、そのピーク位置は極めて不明瞭であった。3.2 mol% H では、1.9 mol% H の場合と同様の傾向が見られ、母相の各ピークはさらにブロードになった。この水素濃度においてもスプリット状の弱い母相のピークは依然として出現したことから、水素濃度増加と中間相(R 相)との関連が予想される。5.6 mol% H では母相の 200, 211 のピークはかなりブロードになった。また、マルテンサイト相の 002 ピークが見られた。水素濃度の異なるこれら 4 つの X 線回折データからは、水素化物の存在を示す明瞭なピークは確認されなかった。

Fig. 7 および Fig. 8 はそれぞれ 0.03 mol% H および

Fig. 6 Effects of hydrogen on X-ray diffraction patterns of a Ti-50.5 at%Ni alloy at room temperature.

1.9 mol% H 試料の冷却、加熱過程の X 線回折強度変化を示した。縦軸に相対強度(カウント数)、横軸は回折角度 2θ を示す。Fig. 7(a), (b) は 0.03 mol% H 試料について室温から 77 K までそれぞれ冷却、加熱時の変態途中の回折図形の変化である。試料冷却とともにスプリット状の母相の 110 ピーク強度は低下し、一方、マルテンサイト相の 110 (30° 近傍に出現), 002, $11\bar{1}$, 020, 111 ピークの強度が増大した。加熱過程では冷却過程とほぼ逆の経過を辿った。0.03 mol% の水素濃度が、変態に与える変化は極めて小さいが、液体窒素温度付近では微弱な母相ピークの痕跡が、また、室温ではマルテンサイト相ピークの痕跡が残存することが特徴的である。

Fig. 8(a) は 1.9 mol% H の試料について室温から 83 K まで冷却した時の強度変化である。室温では一部スプリット状になった母相の 110 ピークの強度は大きく、その近傍にはマルテンサイト相の $11\bar{1}$ ピークも出現した。冷却とともに母相のピーク強度は若干減少し、一方、マルテンサイト相のピーク位置は不明瞭になった。253 K に冷却すると母相ピークの強度はさらに低下し、単斜晶マルテンサイトで指数付けできる 002 および 111 ピークが見られた。233 K になると、母相ピークの強度は大きく低下した。それと相反して単斜晶マルテンサイトで指数付けられる 002, $11\bar{1}$, 111 ピークは強度を増したが、まだ母相の 110 ピークが確認された。この温度における残留母相からのピークは、1.9 mol% H 試料において明瞭に確認された。さらに 203 K に至ると、残留母相のピーク強度は低下するもののマルテンサイトからの各ピークの強度は増大した。また、

Fig. 7 X-ray diffraction profiles of a hydrogenated Ti-Ni alloy with a hydrogen content of 0.03 mol% H during cooling (a) and heating (b).

83 Kにおいても母相ピークの残存することが確認された。このように 1.9 mol% H 試料では、母相の安定化現象が起こることが判明した。

Fig. 8(b)には 1.9 mol% H 試料について加熱時の回折ピークの強度変化を示した。163 K ではマルテンサイトからの各ピークは明瞭であり、また、母相の 110 ピークは依然として残っていた。加熱とともに母相ピークの強度は増大し、逆にマルテンサイトピークは減少し不明瞭になった。このように冷却・加熱過程において母相のピークは残存した。水素濃度が 5.6 mol% になると、これらの傾向はさらに顕著になった。冷却とともに母相ピークの強度は低下するが、マルテンサイトピークは温度低下とともに明瞭になった。加熱した場合、残留母相からのピークの強度は若干増加するもののその変化量は小さく、また、マルテンサイトピークの強度の低下も小さい。このように水素濃度が 5.6 mol% では、1.9 mol% で確認された母相の安定化現象は一層顕著になり、液体窒素温度付近においても母相は安定に存在した。

4. 組織観察

水素吸収させた試料について室温で透過型電子顕微鏡観察を行った結果を Fig. 9, 10 および 11 に示す。

Fig. 9(a)~(e)はそれぞれ 0, 1.9, 3.2, 5.6 mol% H 試料から撮った制限視野回折図形を示す。電子線の入射方位は $[111]_{B2}$ である。

0 mol% H では原点と各 110 型基本格子反射 ($0\bar{1}1$, $1\bar{1}0$, $10\bar{1}$, $01\bar{1}$, $\bar{1}10$, $\bar{1}01$ と指数付けできる) との間の $1/3$ 位置 ($1/3 \bar{1}30$ 型反射) に明瞭な回折斑点が見られた。Fig. 9(a) における $[\bar{1}01]$, $[0\bar{1}1]$ および $[\bar{1}\bar{1}0]_{B2}$ 方向の各 $1/3$ 斑点は強度が同じではないことから、3 種類以上の兄弟晶からなる R 相の依存が予想される⁽¹⁹⁾。水素濃度が 1.9 mol% に増えると、 $1/3$ 斑点は $[\bar{1}01]$ 方向にのみ現れた。Ti-51 at% Ni 試料を拘束時効した際に出現する全方位形状記憶効果⁽²⁰⁾ の場合、 Ti_3Ni_4 の析出⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾ に伴う内部歪の増大に対応して、析出前後における R 相の回折斑点は、Fig. 9(a) から (b) と同様の変化を呈すると報告されている。このことから、水素添加に起因する格子歪によって兄弟晶の再配列化が生じた可能性が考えられるが、これを検証するための十分な実験結果は現在まで得られていない。この B2 型母相と R 相との方位関係は、Goo らによって明らかにされた方位関係 $(111)_{B2} // (0001)_R$, $\langle 211 \rangle_{B2} // \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_R$ ⁽²⁴⁾ で良く説明できる。また、原点と 110 基本格子反射との間の $1/2$ 位置 ($1/2 \bar{1}20$ 型反射) には、水素化物の形成によると思われる弱い反射が現れた (Fig. 9(b))。

Fig. 8 X-ray diffraction profiles of a hydrogenated Ti-Ni alloy with a hydrogen content of 1.9 mol% H during cooling (a) and heating (b).

3.2 mol% H になると、3 種類の 110 基本格子反射の $1/2$ 位置 ($1/2 \ 1/2 \ 0$ 型反射) に弱い反射が現れた (Fig. 9(c)). 最大水素濃度 5.6 mol% になると、 $1/3$ 斑点は消失した (Fig. 9(e)).

Fig. 10 に他の $[110]_{B2}$ 方位の回折図形を示した。1.9 および 3.2 mol% H 濃度では $[111]_{B2}$ 方位で見られた $1/2$ 斑点 ($1/2 \ 1/2 \ 0$ 型反射, (a) (b)) の他に、異なる $1/2$ 斑点 ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$ または $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 型反射, (c)) ^{(11) (12)} が確認された。これらの反射は 5.6 mol% H においても明瞭に見られ、その斑点位置は、水素濃度の増加とともに $1/2$ 位置から、 $\langle 001 \rangle_{B2}$ 方向に変位する傾向にあった (Fig. 10(d)). Ti-45Ni-5Au ⁽¹¹⁾ および Ti-48Ni-2Al 合金 ⁽¹²⁾ における水素化物の形成は、 $1/2$ 斑点 (母相で指数付けすると $0 \ 0 \ 1/2$, $1/2 \ 1/2 \ 0$, $1/2 \ 1/2 \ 1/2$, $1/2 \ 0 \ 1/4$ 型反射) の出現と関連づけて説明されている。これに対し、本実験では $[111]_{B2}$ および $[110]_{B2}$ 方位の回折図形から $1/2 \ 1/2 \ 0$ および $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 斑点の存在が確認された。水素吸収させた同一試料に関する $[120]_{B2}$ 方位の回折図形 ⁽²⁵⁾ から、 $0 \ 0 \ 1/2$ および $1/2 \ 0 \ 1/4$ 型斑点が見出されたことから、水素化物と B2 型母相との方位関係は、Nam らによって報告された $[100]_{B2} // [100]_H$ および $(001)_{B2} // (001)_H$ (格子対応は $a_H = 2a_P$, $b_H = 2b_P$, $c_H = 4c_P$ ここで格子定数の添字 H は水素化物, P は母相を示す) の関係 ⁽¹²⁾ で説明できる。

Fig. 10(a) および (c) の回折図形に対応する明視野像を各々 Fig. 11(a) および (b) に示す。1.9 mol% H 試料では内部応力場の原因となる転位のセル状組織 (図中の二重矢印 $\uparrow$) の他に板状水素化物 (図中の矢印 $\uparrow$) が見られた。また、3.2 mol% H 試料になるとさらに水素化物の成長は促進され、 $1/2$ 型斑点が付加的に出現した。これらのことから、水素濃度の増加とともに R 相の兄弟晶の再配列化とそれに伴う水素化物の出現が連続して起こることが予想される。

3.2 および 5.6 mol% H 試料の引張試験後の破断試験片断面の走査型電子顕微鏡写真が Fig. 12 である。各試料共に一見脆性的な破面を呈したが、3.2 mol% H 試料では 30 μm 長さ程度の直線的な破断面が見られた。これは光学顕微鏡観察で確認した結晶粒径とほぼ同じ長さであることから、結晶粒内の特定の面において破断しており、破断は結晶粒界で起こっていないことが予想される。5.6 mol% H 試料でも同様な傾向が見られ、約 20 μm 以上の直線状の破断線が結晶粒径とほぼ一致していることが分かる。また、この試料では一部にクラックの伝播を示す劈開面が観察された。

Fig. 9 Electron diffraction patterns of hydrogenated specimens with the $[111]_{B2}$ zone axis. (a) E. D. pattern consisting of three variants of R-phase in hydrogen-free specimens; (b), (d) E. D. patterns consisting of one variant of R-phase from 1.9 and 3.2 mol%H specimens, respectively; (c) E. D. pattern representing $1/2 \ 1/2 \ 0$ type extra reflections from three hydride variants in another 3.2 mol%H specimen due to the formation of hydrides; (e) E. D. pattern with no extra spots from a 5.6 mol%H specimen.

IV. 考 察

電気抵抗測定から確認された水素濃度増加に伴う M_s 温度低下および A_f 温度上昇 (Fig. 2) は変態温度区間を拡げる。このため変態と逆変態の間の温度履歴は増加して、熱弾性形マルテンサイト変態の条件を満足しない。この原因には侵入型水素化合物の生成が予想されるため、変形挙動変化および組織観察結果から以下の検討を行った。

水素吸収した TiNi 合金に関する降伏応力-温度線図 (Fig. 5) から応力誘起変態領域に相当する各直線を横軸のゼロ応力位置まで外挿して得られた M_s 温度は、電気抵抗測定から得られた M_s 温度とほぼ一致した。このことから、各 M_s 温度は水素濃度の増加とともに低下することが分かる。このうち大きな温度変化を呈した 3.2 mol%H 試料に比べると、0.03 mol%H 試料の温度変化量は極めて小さい。これは M_s 温度変化と水素濃度の関係には、しきい値 (0.03 mol%H) が存在し、水素濃度が 0.03 mol% を越えると M_s 温度は大きく変化することを意味する。

水素吸蔵後の降伏応力は各試験温度において水素濃度の

Fig. 10 Diffraction patterns from hydrogenated specimens with the $[110]_{B2}$ zone axis. (a), (b) E. D. patterns containing $1/2 \ 1/2 \ 0$ type reflections from one hydride variant in 1.9 and 3.2 mol%H specimens, respectively; (c), (d) E. D. patterns containing $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ type extra reflections from one variant of hydrides in 3.2 and 5.6 mol%H specimens, respectively.

増加とともに上昇する。Fig. 5 から求めたすべり変形誘起応力の水素濃度依存性を Fig. 13 に示す。すべり変形誘起応力は 0.03 mol%H で一旦低下して極小値を呈した後、水素濃度増加とともに上昇する。この低水素濃度で生ずるすべり誘起応力の低下は、水素吸蔵に伴う格子軟化現象⁽²⁾に相当し、溶質原子である水素と転位との相互作用によって転位の動きを促進する固溶体軟化現象 (Softening)⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾として説明できる。

Fig. 4 から求めた水素吸収試料のヤング率の試験温度依存性を Fig. 14 に示す。本実験では (110) 面上の $[1\bar{1}0]$ 方向へのせん断変形に対する抵抗に相当する弾性定数 $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ ⁽²⁸⁾ に及ぼす水素の影響を簡便に求めるために、荷重と変位の直線関係から求めた静的弾性率 (等温弾性率)⁽²⁹⁾ に相当するヤング率を使用した。0.03 mol%H 濃度では、 M_s 温度以下 (マルテンサイト領域) における弾性定数は、水素未吸収の場合よりも低下する軟化現象を示す。これは固溶水素がマルテンサイト領域での双晶変形に影響を及ぼすためと考えられる。一方、水素濃度の増加とともに弾性定数は顕著に増加し、1.9 mol% から 3.2 mol% になると、変態温度近傍における弾性定数の低下傾向⁽²⁸⁾ (格子不安定性) はほとんど消失する。さらに水素吸収によ

Fig. 11 Bright field images showing the formation of hydrides (a) 1.9 mol%H specimen; (b) 3.2 mol%H specimen. Arrow marks in the photographs indicate plate-like hydrides (single-headed mark) and cellular structures (double-headed mark).

Fig. 12 Scanning electron micrographs showing transgranular fracture surfaces of hydrogenated specimens (a), (b) 3.2 mol%H; (c), (d) 5.6 mol%H. Steps (a), tongue-steps (b), river-patterns (c) and hydrogen induced cracks (d) in these micrographs show characteristic cleavage features of hydrogenated specimens.

る固溶体硬化現象(Hardening)が起こる。これは、電気抵抗の加熱・冷却曲線が大きく変化し、変態、逆変態時に大きな温度履歴を呈すること (Fig. 2), すなわち、水素吸蔵によって熱弾性形マルテンサイト変態が抑制されることに

Fig. 13 Effects of hydrogen on critical stresses for slip deformation and for inducing martensites in a Ti-50.5 at%Ni alloy.

Fig. 14 Effects of hydrogen on Young's modulus of a Ti-50.5 at%Ni alloy as a function of deformation temperature.

対応する。これらは低温 X 線回折実験によって得られた結果 (Fig. 8(a), (b)) と一致し、1.9 mol%H 濃度以上の TiNi-H 合金において観察される母相の安定化現象と関連している。

固溶体硬化は母相の内部歪の増大を伴うため、組織観察からこれらの様子を観察できる。1.9 mol%H 試料からの $[111]_{B2}$ 方位の回折図形 (Fig. 9) において 1/3 斑点に着目すると、水素吸収によって R 相の兄弟晶が再配列を起こした可能性がある。これは水素添加によって生じた格子歪を解消するため、特定方位を有する R 相の兄弟晶が優先的に成長することが考えられ、水素吸蔵に伴う格子歪の存在

を間接的に意味する。さらに、水素濃度の増加とともに、八面体侵入位置にある水素原子は、B2 型母相格子の ab 面上および c 軸上の Ti, Ni 原子のそれぞれの原子間距離を拡げる方向に働く⁽¹²⁾。その結果、Fig. 10 に示した $[110]_{B2}$ 方位では、1/2斑点($1/2 \sqrt{2} 0$ 型、(a) (b))以外に他の1/2斑点($1/2 \sqrt{2} 1/2$ 型、(c) (d))⁽¹¹⁾⁽¹²⁾が出現した。Fig. 10(c) (d)の1/2斑点($1/2 \sqrt{2} 1/2$)位置は水素濃度の増加とともに正確な1/2位置から $\langle 001 \rangle_{B2}$ 方向に変位する。その変位位置は、 $(1/2 \sqrt{2} 1/2 - \delta)_{B2}$ と表したとき、3.2 mol% H 濃度では $\delta = 0.089$ 、5.6 mol% H では0.127であり、その変位量は水素濃度につれて増大する。水素吸蔵後の $(002)_{B2}$ 面の面間隔は、水素濃度が3.2 mol%では17%、5.6 mol%では32%拡がり、格子歪は水素濃度とともに増大する。これから本実験条件では1.9 mol%以上の水素濃度において水素化合物が形成することが明らかになった。

V. 結 言

電気抵抗測定、引張試験、X線回折、組織観察結果から水素がTi-Ni合金の変態挙動および変形挙動に及ぼす影響について以下の結論が得られた。

(1) 低圧水素雰囲気(1.1 kPa(8 Torr)~80.0 kPa(600 Torr))中で試料を473 Kに加熱して水素吸収させた場合、平衡圧力と吸収濃度は、各々1.2 kPa(9.03 Torr)で0.032 mol% H、9.9 kPa(74 Torr)で1.9 mol% H、23.7 kPa(178 Torr)で3.2 mol% H、78.5 kPa(589 Torr)で5.6 mol% Hである。

(2) 水素吸収したTi-Ni合金を、 M_s 温度以下に冷却しても一部に母相が残留し、水素濃度が高い程残留母相の量は増加する。

(3) 水素濃度が増加すると母相格子の格子歪は増加し、R相バリエーションの再配列が予想される。水素濃度が5.6 mol%ではR相はほとんど観察されない。

(4) 水素濃度の増加とともに M_s 点は減少する。また T_R 点および A'_f 点は上昇し、 T_R 点はほとんど変化しない。

(5) 水素濃度とともに、母相とマルテンサイト相間の界面エネルギーは増加する。このため降伏応力-温度曲線の極小値は増大して、マルテンサイト相の変形応力および変態誘起応力は水素濃度に依存して増える。

(6) すべりの誘起応力は、低い水素濃度(0.032 mol% H)で極小値を呈した後、水素濃度とともに増加する。

(7) 水素吸蔵によって生じた格子歪は弾性エネルギーを増大させ、 M_s 温度低下と密接に関連する。

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炉部長ならびに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) 大塚和弘, 杉本和俊: 塑性と加工, **22**(1981), 645.
- (2) F. E. Wang: Proc. 1st. Int. Conf. on Fracture, The Japan Inst. Met., Sendai, Japan, Vol. 2 (1965), p. 899.
- (3) 星屋泰二, 田 昭治, 勝田博司, 高村三郎, 浜田省三, 山内 清, 伊藤治彦, 伊丹宏治: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1983), p. 360.
- (4) 守護嘉朗, 青木 清, 増本 健, 本間敏夫: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1983), p. 360.
- (5) H. Buchner, M. A. Gutjahr, K. D. Beccu and H. Säuferer: Z. Metallk., **63**(1972), 497.
- (6) E. Werner: ASTM カード37-1335.
- (7) 山中一助, 斎藤 宏, 染野 檀: 日本化学会誌, **8**(1975), 1267.
- (8) R. Burch and N. B. Mason: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (J. Phys. Chem.), **75**(1979), 561.
- (9) I. A. Stepanov, Y. M. Flomenblit and V. A. Zaymovskiy: Phys. Met. Metall., **55**(1983), 180.
- (10) 浅岡照夫, 斎藤秀雄, 野川憲男, 森川尚威, 石田洋一: 生産研究, **39**(1987), 501.
- (11) S. K. Wu and C. M. Wayman: Acta Metall., **36**(1988), 1005.
- (12) T. H. Nam, K. Shimizu, T. Saburi and S. Nenno: Mater. Trans., JIM, **30**(1989), 539.
- (13) M. K. Shorshorov, I. A. Stepanov, Y. M. Flomenblit and V. V. Travkin: Phys. Met. Metall., **60**(1985), 109.
- (14) S. B. Maslennikov, N. B. Budigina, M. K. Shorshorov and Y. M. Flomenblit: Phys. Met. Metall., **66**(1988), 90.
- (15) 浅岡照夫, 斎藤秀雄, 野川憲男, 森川尚威, 石田洋一: 生産研究, **38**(1986), 497.
- (16) 足立吉隆, 和出 昇, 細井祐三: 日本金属学会誌, **54**(1990), 525.
- (17) C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon and C. M. Wayman: Philos. Mag. A, **47**(1983), 9 and 31.
- (18) K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimizu: Phys. Stat. Sol. (a), **5**(1971), 457.
- (19) S. K. Wu and C. M. Wayman: Acta Metall., **37**(1989), 2805.
- (20) M. Nishida, C. M. Wayman and T. Honma: Scrip. Met., **18**(1984), 1389.
- (21) T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu and K. Otsuka: Trans. JIM, **27**(1986), 731.
- (22) M. Nishida, C. M. Wayman, R. Kainuma and T. Honma: Scrip. Met., **20**(1986), 899.
- (23) T. Saburi, S. Nenno and T. Fukuda: J. Less-Common Met., **125**(1986), 157.
- (24) E. Goo and R. Sinclair: Acta Metall., **33**(1985), 1717.
- (25) 星屋泰二: 未発表資料.
- (26) H. Matsui and H. Kimura: Mater. Sci. Eng., **40**(1979), 207.
- (27) M. Meshii: ORNL/TM-9783, Proc. 2nd Int. Conf. on Fundamentals of Fracture, Tennessee, Nov. (1985), 68.
- (28) C. Zener: Phys. Rev., **71**(1947), 846.
- (29) 中村森彦: 日本金属学会会報, **30**(1991), 404.