放射光白色X線による NbTiNi 系複相合金の 相ひずみと結晶構造の検討

柴野純一^{*1}, 鈴木孝是^{*2}, 三浦節男^{*1}
桐山幸治^{*3}, 菖蒲敬久^{*4}, 石川和宏^{*1}
青木 清^{*1}, 小林道明^{*1}

Study on phase strain and crystalline structure of multi-phase Nb-Ti-Ni alloys by using synchrotron white X-ray

Jun-ichi SHIBANO^{*5}, Takayosi SUZUKI, Setsuo MIURA,
Koji KIRIYAMA, Takahisa SHOBU, Kazuhiro ISHIKAWA,
Kiyoshi AOKI and Michiaki KOBAYASHI

^{*5} Kitami Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering
Koen-cho 165, Kitami-shi, Hokkaido, 090-8507 Japan

Phase strains and crystalline structures of multi-phases Nb-Ti-Ni alloys under tensile plastic deformation were investigated by X-ray diffraction technique. Cold-rolled Nb-Ti-Ni hydrogen permeation alloy which consists of the primary phase, (Nb,Ti), and the eutectic phases, (Nb,Ti) + TiNi, was used as a specimen. A diffracted X-ray profile from the specimen during tensile loading was measured by using synchrotron white X-ray. As a result, it was found that an integrated intensity of diffracted X-ray from B2-crystalline structure of TiNi phase began decreasing when an applied plastic strain was more than 5%, and a diffracted X-ray peak of B19'-crystalline structure of it appeared at applied plastic strain of about 10%. Therefore, it was confirmed that a phase change in crystalline structure of TiNi phase in the specimen occurred under the large plastic deformation. And, crystals of (Nb,Ti) phase were yielded earlier than those of TiNi phase, and they strongly showed an anisotropy of crystal plasticity.

Key Words : Phase strain, Crystalline structure, Multi-phase alloy, Synchrotron white X-ray

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 系の水素透過合金を開発した^①。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 相からの回折 X 線のピーク変化は小さくプロファイルがブロード化することから、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^②。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。本試験片においても水素吸蔵時に結晶構造の変化が生じている可能性が考えられるが明らかになっていない。

本研究では水素透過複相合金の基本的特性として結晶塑性挙動や結晶構造変化の可能性を検討する。一般の材料試験と同様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 相の結晶構造の変化を検討した。

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

^{*1} 正員、北見工業大学 (〒090-8507 北見市公園町 165)

^{*2} 小島プレス(株) (〒471-8588 豊田市中市場町 3-30)

^{*3} 正員、スプリングエイトサービス (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町 1-1-1)

^{*4} 正員、(独)日本原子力研究開発機構 (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町 1-1-1)

E-mail: jshibano@mail.kitami-it.ac.jp

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。測定系を Fig. 3 に示す。試験片は Fig. 4 に示すステンレス製円筒の小型引張試験機に設置した。この装置は試験片軸方向に引張荷重を掛けるために上部にねじ部を有している。試験片にねじりモーメントが出来るだけ作用しないようにスラストベアリング上部のナットを回転させて引張荷重を負荷する。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% になるまで徐々に荷重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 μm 、幅は 400 μm とした。測定点は試験片平行部中央付近を 400 μm 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_0 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で変態し単斜晶の B19' 構造²⁾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. 5 に示すようにマクロひずみが 10% の時に TiNi B19' 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した。Fig. 6 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%

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

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

Fig.3 Experimental setup for internal strain measurement using synchrotron white X-ray.

Fig.4 Compact tension equipment for internal strain measurement using synchrotron white X-ray.

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. 7 に (Nb, Ti) 相 (bcc) と TiNi 相 (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. 8 に (Nb, Ti) 相の各格子面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。このように (Nb, Ti) 相は TiNi 相に比べ顕著な結晶塑性異方性を示した。

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' への変態が起き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。

文 献

- (1) K. Hayashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki, "Hydrogen permeation characteristics of multi-phase Ni-Ti-Nb alloys", J. Alloys and Compounds, 368 (2004), pp.215-220.
- (2) 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.5 Diffraction profile of specimen by using white X-ray.

Fig.6 Changes in integrated intensity of B2 and B19' crystalline structures of TiNi 211 under tensile deformation.

Fig.7 Changes in lattice strains of (Nb,Ti) 211 and TiNi 211.

Fig.8 Changes in lattice strains of (Nb,Ti) phase.