

Nb-TiNi 複相合金の圧延および水素化により生じる 残留応力の X 線回折法による定量化

金沢大学 理工研究域 機械工学系
教授 石川 和宏

(2019 年度 一般研究開発助成 AF-2019014-B2)

キーワード : Nb 合金, 複相合金, 組織制御, 水素化物, X 線回折, $\cos\alpha$ 法

1. 研究の目的と背景

水素社会を実現するには、安価な純水素を低コストで大量に製造する必要がある。現在、パラジウム(Pd)基水素透過合金を用いて水素を分離・精製しているが、パラジウムは 10,000 円/g を超える貴金属なため工業的に使用することは不可能である。そのため、Pd の 10 倍の水素透過性能を持ち安価なニオブ(Nb) が注目されたが、Nb は水素を多量に吸蔵して破壊するため、水素分離・精製膜として使用できなかった。申請者らは、水素透過性は低いものの耐水素脆化性に優れた相として、形状記憶合金として知られる TiNi 相に着目した。bcc 構造の Nb 相と規則化した bcc 構造の TiNi 相が共存した Nb-TiNi 合金で Pd と同等の水素透過度と耐水素脆化性を両立させることに成功した¹⁾。

Nb 相と TiNi 相は、異なる降伏応力、加工硬化率、破断応力、破断ひずみを示す。機械的性質が異なる相からなる Nb-TiNi 2 相合金を圧延した場合に、どちらの相がどのように変形するか、一方の相が変形した場合に他相との間にどのような残留応力が生じるかは不明である。また、圧延の限界を支配する因子も分かっていない。また本合金は水素を固溶した状態で使用されるが、水素化により Nb 相は TiNi 相の 10 倍以上体積が膨張する。このように 2 相合金内で一方の相が大きく膨張した場合、各相にどのような応力やひずみが生じるかには興味を持たれる。さらに、本合金を水素化・脱水素化サイクルを行うことで、合金内に蓄積される残留応力やひずみが水素透過合金の寿命に大きな影響を与えることが知られている。以上より、Nb-TiNi 2 相合金の圧延および水素化に伴う残留応力を定量的に理解することは、学術的にも工業的にも重要な課題である。

合金中の残留応力は、X 線回折を利用して測定することができる。近年、測定時間の短縮、装置の小型化が可能な $\cos\alpha$ 法が残留応力測定法の 1 つとして注目されており、現場での測定が可能になっている²⁾。 $\cos\alpha$ 法を本 Nb-TiNi 合金に適用できれば、圧延法による薄膜化工程中に試料に蓄積されるひずみや応力を定量的に評価し、効率的な冷間圧延が可能となる。さらに、水素化 - 脱水素化に伴うひずみや残留応力の蓄積挙動を理解できれば、本合金の長寿命化に関する知見も得られると考えられる。本研究では、 $\cos\alpha$ 法を複相 Nb-TiNi 合金に適用するための実験条件を明らかにし、圧延、水素化 - 脱水素化により生じる残留応力を定量的に明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

2・1 試料作製

アルゴン雰囲気中アーク溶解により Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ (mol%) 合金インゴットを作製し、放電加工機により板状試料を切り出した。合金表面をエメリー紙と 0.06 μm アルミナ懸濁液を用いて研磨した。ロール圧延機にて試料を所定の圧延率まで冷間圧延し、必要に応じて 1373 K で 1 時間の熱処理を行った。試料の微細組織観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて、相同定を X 線回折装置 (XRD) にて行った。水素化する試料については、水素の解離促進と酸化防止を目的として、スパッタ装置により 558 K で約 30 nm の Pd を被覆した。Pd 被覆後の試料をステンレスチャンバーに装填して真空状態で 673 K まで加熱した後、0.1 MPa の水素を導入して 20 分間水素化した。その後、チャンバー内を真空引きし、1 時間の脱水素化を行った。

2・2 残留応力測定

本研究で残留応力測定の対象となる 2 相の構造や弾性定数を表 1 に示す。Nb 相、TiNi 相ともに体心立方構造(bcc)を有するが、TiNi 相では Ti と Ni が規則配列している。両者の格子定数はそれぞれ 0.330 nm、0.301 nm であり、10% 程 Nb 相が大きい。また、X 線の弾性係数はそれぞれ 51.8 GPa、82.4 GPa である³⁾。

上記 2 相からなる Nb-TiNi 合金に対して、本研究では $\cos\alpha$ 法により X 線残留応力測定を行った。X 線残留応力測定には $\cos\alpha$ 法を適用した。X 線応力測定装置は $\mu\text{-x360}$ (パルステック社製) を使用した。TiNi 相と Nb 相はどちらも Cu-K α 線を用いて回折環を取得し、X 線応力値の算出には、TiNi 相では 321 回折面を、Nb 相では 411 及び 330 回折面を用いた。なお、回折環を取得するとき、平面揺動法を用いて 30 mm² の試料表面の矩形領域に X 線を照射した。詳細な測定条件を表 2 に示す。

表 1 Nb 相および TiNi 相の構造、弾性係数

Phase	Nb	TiNi
Structure	bcc	B2
Lattice Parameter (nm)	0.330	0.301
Diffraction Plane	321	411, 330
X-ray Elastic Constant (GPa)	51.8	82.4

3. 結果

3・1 鋳造合金の微細組織と残留応力測定

本合金は2相からなるため、各相の融点および熱膨張係数に差があるため、鋳造材には残留応力が蓄積されていると考えられる。そのため、X線残留応力測定前に残留応力を除去するために923 Kで1時間の熱処理を行った。熱処理後の合金のSEM写真を図1に示す。白色のNb相と黒色のTiNi相が層状組織を形成していることが分かる。両相の層間距離は200-300 nmであり、非常に細かい組織を形成している。この合金に表2の条件でX線を照射して得られたTiNi相およびNb相の回折リングを図2に示す。TiNi相から得られた回折リングを見ると、方位角によって回折強度のばらつきが観察された。図3にTiNi相の $\cos\alpha$ 線図を示す。この図の傾きから残留応力が算出できる。最小二乗法にてデータを整理した結果、TiNi相中の残留応力 σ (標準偏差 $\Delta\sigma$)は、+16 MPa (33 MPa)であった。偏差は多少大きいものの、TiNi相はほぼ無応力状態と考えられる。一方、図2 (右)に示した様に、Nb相からは明瞭な回折リングは得られず、 $\cos\alpha$ 線図も方位角により大きくばらつくことが分かった。このデータに最小二乗法を適用することはできず、残留応力の算出は不可能であった。様々な条件で測定を行ったが、2相中に生じた残留応力を同時に測定することは不可能であった。

鋳造材では数十 μm の共晶ドメイン内において、Nb相とTiNi相の方位関係が揃ったcube-on-cubeの関係を有している⁴⁾。また、前述のように両相は同じ結晶構造を有している。そのため、結晶粒径が数十 μm の粗大粒を有する材料を測定したときと同様に、回折に寄与する結晶粒が少なくランダム性が低いと考えられる。

表2 $\cos\alpha$ 法による残留応力測定条件

Method	$\cos\alpha$ method
Equipment	Pulstec μ -x360
Characteristic X-ray	Cu-K α
Insident Angle (deg.)	35
Collimator Dia. (mm)	1.0
Tube Voltage (kV)	30
Tube Current (mA)	1.0
Irradiation Area (mm ²)	30.0

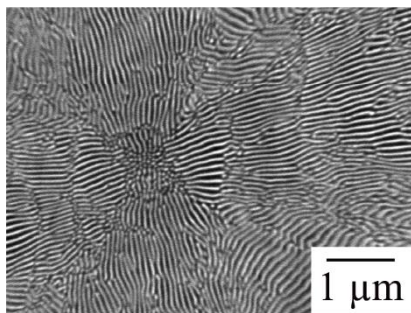


図1 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金の鋳造組織

3・2 熱処理により粒状化させた合金の残留応力測定

層状組織を有する状態での測定が困難なため、熱処理により微細組織を変化させて測定を試みた。鋳造材を石英管に真空封入し、1373 Kで1時間の熱処理を行ったところ、共晶組織は消失し、TiNi相中にNb相が粒状に析出した組織に変化した。しかし、組織変化後もスポッティな回折リングしか得られず、残留応力の解析は不可能であった。熱処理により組織を粒状に変化させても、1つの共晶ドメイン内ではNb相とTiNi相がcube-on-cubeの関係を有しているため⁴⁾、回折に寄与する結晶の方位が十分ランダムではないためと考えられる。

本合金を冷間圧延した後に熱処理すると、共晶組織から粒状組織に変化するとともに、両相がcube-on-cubeの関係が崩れ、様々な方位関係を持つようになることが報告されている⁴⁾。本合金を30%冷間圧延した後に1373 Kで1時間熱処理した後の微細組織を図4に示す。圧延のみを行った合金と同様に、Nb相がTiNi相中に析出した組織に変化した。Nb相の粒径は1 μm 以下であり、非常に微細な組織を形成していた。EBSD測定の結果、この合金中では、両相がcube-on-cubeの方位関係を示す割合は20%以下であり、80%は方位差が15°以上の大傾角相境界を形成していることが明らかになっている⁵⁾。この合金の回折リング

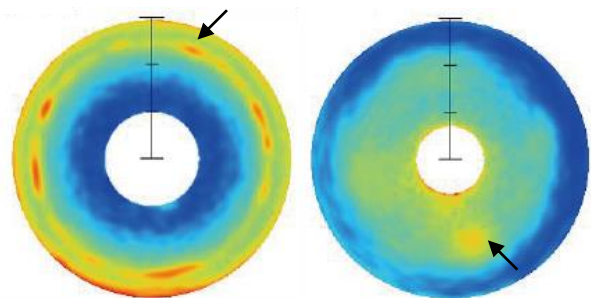


図2 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁鋳造合金から得られたデバイリング (左) TiNi相、(右) Nb相

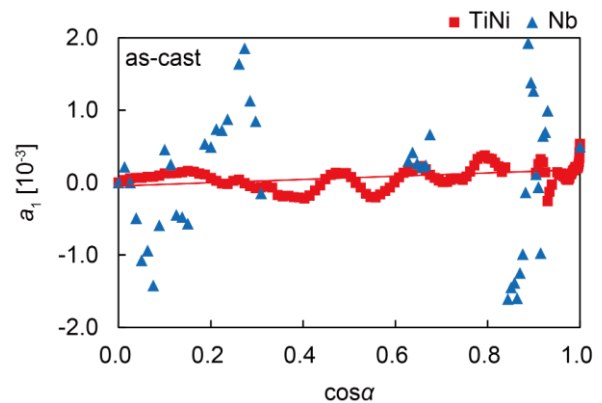


図3 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁鋳造合金から得られたTiNi相とNb相の $\cos\alpha$ 線図

を図5に示す。TiNi相、Nb相ともに明瞭かつ強度が方位角に依存しない回折リングが観察された。図6に示した $\cos\alpha$ 線図を見ると、全方位角にて直線性の良いプロットを得ることができた。解析の結果、TiNi相およびNb相に生じる残留応力 σ (偏差 $\Delta\sigma$) は、それぞれ-8 MPa (21 MPa)、-18 MPa (11 MPa)であり、両相ともほぼ無応力状態にあることが明らかになった。以上より、両相の cube-on-cube の方位関係を有している場合は残留応力の測定は困難であるが、圧延・熱処理により大傾角相境界を形成させると精度よく残留応力を測定できることが分かった。

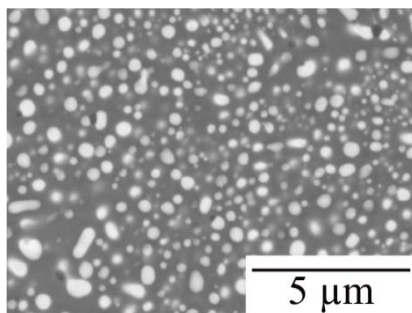


図4 30%冷間圧延後に1373 Kで1時間熱処理した Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金の鑄造組織

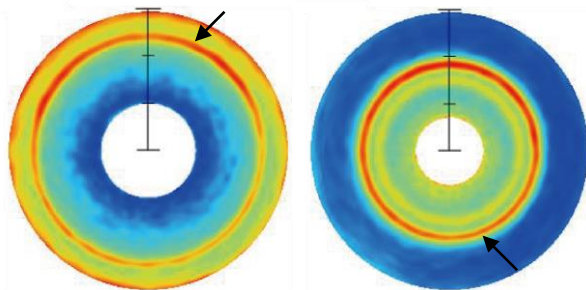


図5 圧延後に1373 Kで1時間熱処理した Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金から得られたデバイリング(左)TiNi相、(右)Nb相

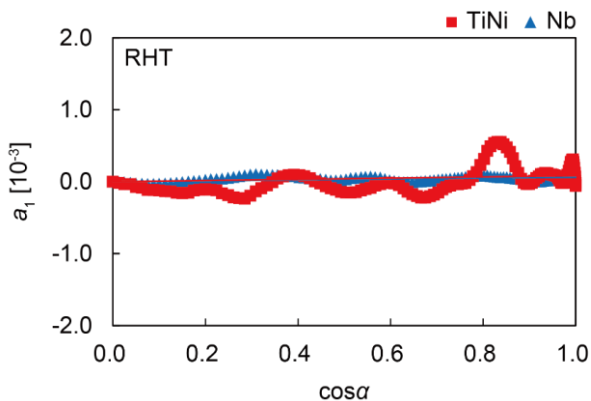


図6 圧延後に1373 Kで1時間熱処理した Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金から得られたTiNi相とNb相の $\cos\alpha$ 線図

3・3 冷間圧延した合金中の残留応力測定

これまでに、圧延・熱処理した合金では、実際に無応力状態にある合金の残留応力が「無応力」と解析できたことから、精度の高い測定を行うための試料作製条件、X線測定条件が見出されたと言える。そこで、圧延・熱処理合金を標準材料とし、30%冷間圧延した試料のX線回折測定を行った。図7にこの合金の回折リングを示す。Nb相から得られた回折リングは半価幅が増大し、合金内にひずみが生じていることが分かるが、回折強度が方位角により大きく異なったため、残留応力の定量化はできなかった。

3・4 水素化－脱水素化による残留応力の蓄積

本合金を構成するNb相およびTiNi相は、ともに水素を吸蔵する相として知られている。ところが、Nb相はTiNi相の10倍以上の水素を吸蔵するため、水素化による膨張量差が大きくなる。その結果、外部応力なしでも水素化により大きな内部応力が発生する。その後真空引きすれば水素は容易に金属から放出される。しかし、水素化－脱水素化の過程では、弾性限を超える膨張差が生じて合金が破壊しないことから、合金内部で両相がひずみ、残留応力が生じていると考えられる。残留応力測定の前に、加熱－水素化－脱水素化－冷却サイクルにおける格子定数の変化をその場X線回折法により測定した。各段階でのX線回折図形を図8に示す。X線回折図形からは、構成相であるNb相、TiNi相の他に表面に被覆したPdのブラックピークが観察された。また、残留応力変化を防ぐ目的で、熱処理後に合金表面の研磨を行っていないため、Ni₂Ti₄OやNb₂O₅酸化物のピークも観察された。真空引き後に673 Kに加熱してもNb相およびTiNi相の格子定数はほとんど変化しなかった。673 Kで0.1 MPaの水素を導入すると、Nb相のピークは大きく低角度側にシフトした。水素吸蔵により格子が膨張したためであり、その膨張量は約4%であった。一方、TiNi相のピーク位置は水素導入後もほとんど変化しなかった。従って、TiNi相は水素をほとんど吸蔵していないと考えられる。しかし、ピーク半価幅の増加が観察された。TiNi相内にひずみが蓄積したと考えられる。本合金が水素化しても破壊しないことから、合金内部でTiNi相がNb相の膨張の影響を受け、残留応力が作用していると考えられる。その後、673 Kで1時間真空引きすると、両相のブラックピークは水素化前の位置に戻った。従

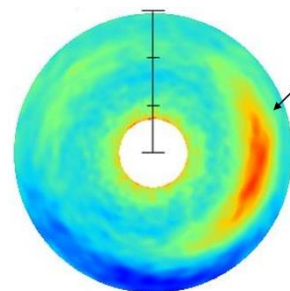


図7 圧延・熱処理した Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金を30%冷間圧延した後にNb相から得られた回折リング

って、吸蔵された水素はすべて放出されたと言える。しかし、水素化前と比較すると、両相ともピーク半幅幅が増加していることが観察され、水素化-脱水素化過程で合金内にひずみが蓄積したことが示唆される。

脱水素化した試料の X 線残留応力測定を行い、図 9 に示す回折リングを得た。回折強度の低下が見られたものの、明瞭な回折リングが得られた。しかし、両相ともリングの半幅幅は 1.5 倍に増加し、合金内部にひずみが残存していると考えられる。cos α 線図を作成して求めた残留応力値（応力偏差）は、TiNi 相が-200 MPa (28 MPa)、Nb 相が-340 MPa (39 MPa)であり、圧縮の残留応力が生じていた。

両相に圧縮の残留応力が生じた原因については、考察がまだ不十分であるが、以下の 2 点に関係していると考えられる。

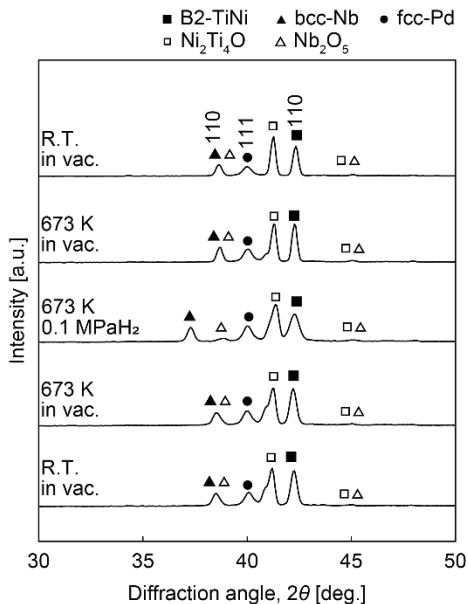


図 8 圧延・熱処理した Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金の 0.1 MPa・673 K での X 線回折図形

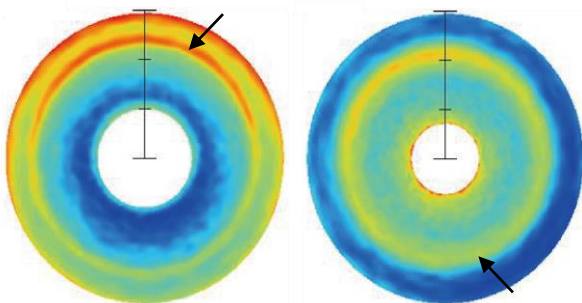


図 9 圧延・熱処理した Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金を 30%冷間圧延後に水素化-脱水素化後に得られた回折リング (左)TiNi 相、(右)Nb 相

(1) TiNi 相と Nb 相の膨張量差

水素化-脱水素化による体積膨張-収縮が弾性変形領域内で生じていれば、脱水素化後にひずみが生じることはないと考えられる。しかし、本合金の Nb 相は TiNi 相に囲まれた状態で水素化により 10%以上の体積膨張が生じるため、合金内で塑性変形も生じていると考えられる。このような状況においても合金が破壊しないことから、水素吸蔵状態において両相には弾性および塑性のひずみが生じて Nb 相の体積膨張を緩和していると考えられる。その後脱水素化すると、Nb 相は塑性変形を伴って収縮するが、水素吸蔵時に塑性変形が生じているため、脱水素化しても無応力状態に戻らないと考えられる。

(2) 合金表面と内部での膨張量差

水素は合金表面で吸蔵され、合金内部へ拡散する。水素吸蔵が完了するまでに、合金表面で水素濃度が高く合金内部で水素濃度が低い、すなわち、合金表面で Nb 相の膨張量が大きく、合金内部で膨張量が小さい状態を経由することになる。逆に、脱水素化過程では、水素放出が完了するまでは、合金表面で収縮量が大きく、合金内部で収縮量が小さい状態を経由する。そのため、合金表面と内部での膨張量の差により塑性変形が生じたと思われる。

以上の様に、構成相の膨張率差、合金表面と内部での膨張率差により塑性変形が生じることで、水素化-脱水素化後にも応力が残留すると考えられる。

4. まとめ

(1) Nb 相と TiNi 相からなる Nb-TiNi 合金の X 線残留応力測定の結果、鑄造材および圧延材では両相が cube-on-cube の関係を有するためランダム性が低く、残留応力の定量化は不可能であった。

(2) 30%冷間圧延後に 1373 K で熱処理した Nb-TiNi 合金では、両相の方位関係が崩れ、大傾角粒界が増加し、残留応力測定が可能となった。熱処理直後には、両相が無応力状態であることが解析で得ることができ、Nb-TiNi 2 相合金における精度の高い残留応力測定が可能となった。

(3) 30%冷間圧延材では、明瞭な回折リングが得られず、残留応力測定は不可能であった。

(4) 水素化-脱水素化後に TiNi 相中には 200 MPa、Nb 相中には 340 MPa の残留応力が生じていた。水素化-脱水素化過程で塑性変形が関与するためと考えられる。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の一般研究開発助成 AF-2019014-B2 によって実施されました。また、金沢大学佐々木俊彦名誉教授、石川県工業試験場新谷正義氏、金沢大学大学院博士後期課程浜崎友貴氏に多大なる支援をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1). Hashi *et al.*, J. Alloys Compd., 368 (2004) 215-220.
- 2). Sasaki *et al.*, Nucl. Instrum. Methods phys. Res. A, 924 (2019) 452.
- 3). Kröner *et al.*, Z. Phys., 151 (1958) 504.
- 4). Ishikawa *et al.*, Int. J. Hydrogen Energy, 44 (2019) 23101.
- 5). 岩井ら、日本金属学会秋期講演大会、2021年9月.