

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420024

研究課題名(和文)形状記憶合金の機能耐久性向上技術の構築

研究課題名(英文)Construction of function durability improvement technique of shape memory alloy

研究代表者

山本 隆栄 (Yamamoto, Takaei)

大分大学・工学部・助教

研究者番号：20295166

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：Ti-Niのすべり臨界応力は、マルテンサイト変態誘起応力よりも大きい。熱処理温度623KのTi-Ni-Cuのすべり臨界応力はマルテンサイト変態誘起応力と同程度であるが、623Kおよび723Kのすべり臨界応力はマルテンサイト変態誘起応力よりも小さい。Ti-NiよりもTi-Ni-Cuの方が繰返しに伴い超弾性特性が著しく劣化する。熱処理温度773KのTi-NiおよびTi-Ni-Cuの繰返しに伴う累積残留ひずみは623Kおよび723Kのものに比べて大きい。Ti-NiおよびTi-Ni-Cuの破損寿命は1サイクル目の最大負荷応力をパラメータとして整理することができる。

研究成果の概要(英文)：The critical stress for slip of Ti-Ni is larger than the critical stress for inducing martensitic transformation. The critical stress for slip of Ti-Ni heat-treated at 623K is as same as the critical stress for inducing martensitic transformation, however, the critical stresses for slip of Ti-Ni-Cu heat-treated at 723K and 773K are smaller than the critical stresses for inducing martensitic transformation. The superelastic property of Ti-Ni-Cu significantly deteriorates with cycles compared to Ti-Ni. The cumulative residual strains with cycles of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu heat-treated at 773K are large compared to those at 623K and 723K. The stress amplitude at first cycle can correlate the failure lives of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu.

研究分野：材料強度学

キーワード：形状記憶合金 機能劣化

1. 研究開始当初の背景

形状記憶合金(以下, SMA)はセンサ機能とアクチュエータ機能を有しているため, 環境温度の変化に対応した動作が可能である. このため, 民生用から航空・宇宙分野まで幅広い分野で実用化している. これまでは形状回復力よりも変形量を重視した SMA コイルばねが多用されてきた. 一方, 機器の小形・軽量化など省資源・省エネルギーを図る目的から, 変形量に加えて大きな回復力が利用できる SMA を機械要素へ適用する試みが盛んに行われている. ところが, 負荷ひずみを増大させて大きな回復力を利用する場合には繰返しに伴う機能劣化が大きく, SMA の適用が困難な場合が多いことが指摘されている.

形状記憶効果や超弾性の機能は繰返し利用できるため, 繰返しに伴う機能劣化は機器の作動に大きな影響を与える. 変形挙動に大きな影響を及ぼす残留ひずみは冷間加工率が増大するほど増加し, 熱処理温度を高くすると低下することが報告されている. 変形挙動に大きな影響を及ぼす材料内部の微細組織については, 転位密度, 析出物, Ni 濃度, 結晶粒径の影響を挙げることができる. 繰返し負荷により転位密度が増加するとすべり臨界応力および回復応力が増大するが変態温度は低下し, 時効により転位密度が低下すると変態ひずみは増加することが報告されている. また, 時効による微細な析出物の形成はすべり臨界応力を増大させ, 繰返し特性が向上するが, 析出物が粗大化すると逆の効果になることが報告されている. Ni 濃度の影響については, 濃度の増加に伴いすべり臨界応力が増加することが, 申請者らの研究で確認されている. また, 結晶粒径は材料の強度, 変形挙動に大きな影響を与えることが知られている. しかし, 機能を向上させる因子は機能劣化の要因となるなど高機能の確保と機能劣化抑制は必ずしも一致しない. したがって, 使用目的を考慮して影響因子を最適化する必要がある. そのためには, 重畳して影響を及ぼす個々の因子の影響を個別に評価し, 機能劣化の少ない加工・熱処理 - Ni 濃度の組合せ方法を構築することが必要不可欠である.

2. 研究の目的

現在実用されている形状記憶合金は, 繰返し特性や耐食性に優れた Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金である. これらの合金の逆変態温度は 90 程度以下であり, また, コイルばねの形状で使用される場合がほとんどであるため, 加熱温度は 100 未満である. しかし, 機械要素に SMA を適用して形状回復力を利用する場合には負荷ひずみの増大に伴い逆変態温度が上昇するため, 加熱温度は 100 ~ 200 となり, 機能劣化が大きな問題となる.

本研究では, 実用合金である Ti-Ni および Ti-Ni-Cu 合金を対象に, 負荷・除荷, 加熱・

冷却を繰返すことにより生じる機能劣化の特性およびメカニズムの解明を通じて転位密度, 析出物, Ni 濃度, 結晶粒径などの因子の影響を個別に評価し, 機能劣化の少ない加工・熱処理 - Ni 濃度の組合せ方法を構築することを目的とする.

3. 研究の方法

(1) すべり臨界応力およびマルテンサイト変態誘起応力

機能劣化の原因となる残留ひずみの発生に関与するすべり臨界応力と熱処理条件との関係および形状記憶合金の変形・変態挙動に大きな影響を及ぼすマルテンサイト変態誘起応力と熱処理条件との関係を調べる. 対象とする試料は, Ti-Ni (Ti-50.3at%Ni) 合金および Ti-Ni-Cu (Ti-41.0at%Ni-8.5at%Cu) 合金とする. 引張 - 除荷後に再加熱する試験を行い, 得られた応力 - ひずみ関係から図 1 に示すように最大負荷応力  $\sigma_{max}$ , 塑性ひずみ  $\epsilon_P$  および回復ひずみ  $\epsilon_R$  を求める. 最大負荷応力  $\sigma_{max}$  と残留ひずみ  $\epsilon_P$  との関係から, 外挿法により塑性ひずみ  $\epsilon_P$  が 0 となる応力をすべり臨界応力  $\sigma_S$  として求める. また, 最大負荷応力  $\sigma_{max}$  と回復ひずみ  $\epsilon_R$  との関係から, 外挿法により回復ひずみ  $\epsilon_R$  が 0 となる応力をマルテンサイト変態誘起応力  $\sigma_M$  として求める.

(2) 機能劣化特性

負荷・除荷, 加熱・冷却を繰返す機能劣化特性試験を行う. 試験は, 負荷ひずみは 8% までの範囲とし, 加熱温度は逆変態開始温度 ( $A_s$  点) から逆変態終了温度 ( $A_f$  点) + 50 程度の範囲で行う. 繰返しに伴う回復応力, 回復ひずみおよび変態温度の変化を調べ, 機能劣化特性に及ぼす負荷応力, 負荷ひずみおよび温度などの影響を明らかにする.

4. 研究成果

(1) すべり臨界応力およびマルテンサイト変態誘起応力

一例として, 熱処理温度  $T_{HT} = 673K$ , 熱処理時間  $t_{HT} = 3.6ks$  の熱処理を施した Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金の環境温度  $T_E = A_f + 30K$  における最大負荷応力  $\sigma_{max}$  と塑性ひ

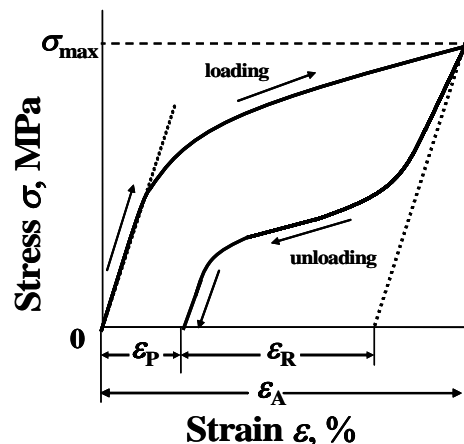


図 1 応力 - ひずみ線図の模式図

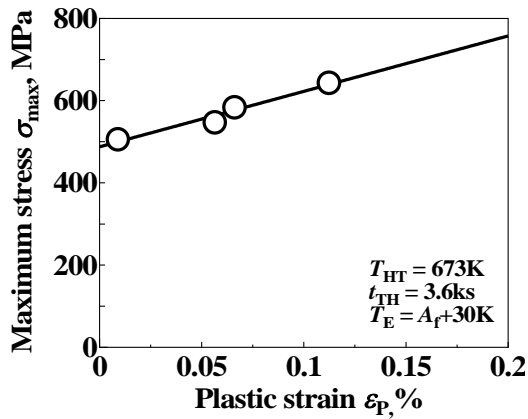


図 2 Ti-Ni 合金における最大負荷応力と塑性ひずみとの関係

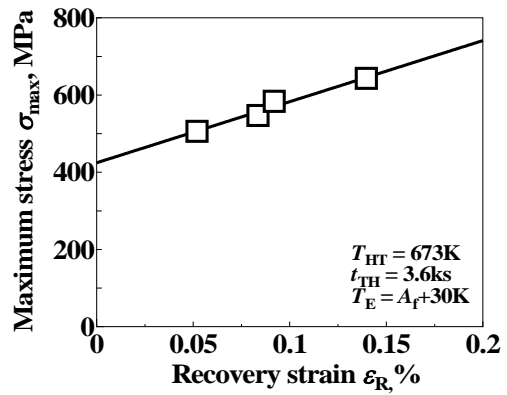


図 5 Ti-Ni 合金における最大負荷応力と回復ひずみとの関係

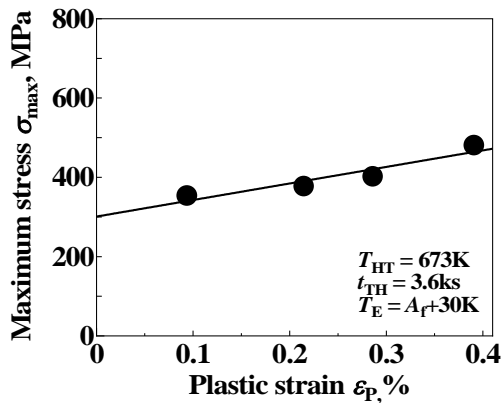


図 3 Ti-Ni-Cu 合金における最大負荷応力と塑性ひずみとの関係

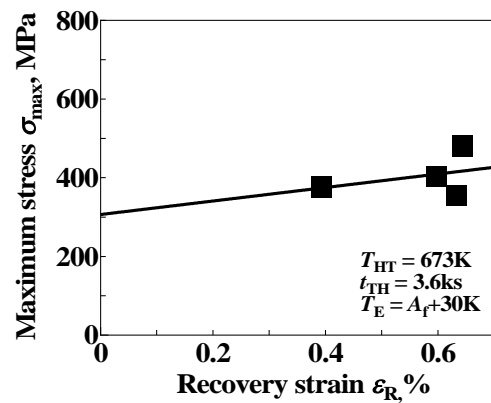


図 6 Ti-Ni-Cu 合金における最大負荷応力と回復ひずみとの関係

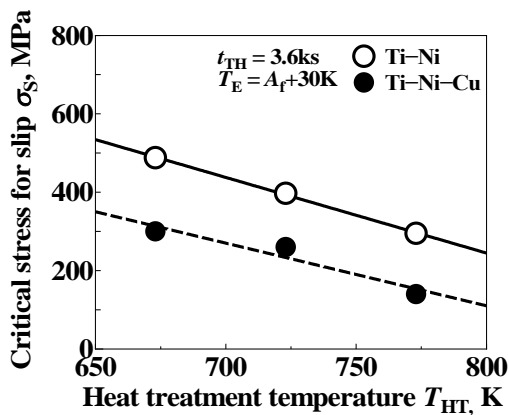


図 4 すべり臨界応力と熱処理温度との関係

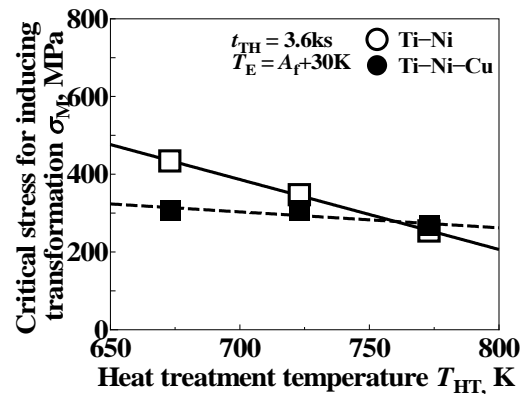


図 7 マルテンサイト変態誘起応力と熱処理温度との関係

ずみ $\epsilon_p$ との関係をそれぞれ図 2 および図 3 に示す。同図から外挿法により塑性ひずみ $\epsilon_p$ が 0 となる応力をすべり臨界応力 $\sigma_s$ として求めた。

図 4 に Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金のすべり臨界応力 $\sigma_s$ と熱処理温度 $T_{HT}$ との関係を示す。すべての熱処理温度において、Ti-Ni のすべり臨界応力の方が Ti-Ni-Cu よりも大きい。また、Ti-Ni および Ti-Ni-Cu のすべり臨界応力は熱処理温度の上昇に伴い減少する。Ti-Ni および Ti-Ni-Cu のすべり臨界応力

の熱処理温度の上昇に伴う減少率は同程度である。

熱処理温度 $T_{HT} = 673K$ 、熱処理時間 $t_{TH} = 3.6ks$ の熱処理を施した Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金の環境温度 $T_E = A_f + 30K$ における最大負荷応力 $\sigma_{max}$ と回復ひずみ $\epsilon_R$ との関係をそれぞれ図 5 および図 6 に示す。同図から外挿法により塑性ひずみ $\epsilon_p$ が 0 となる応力をマルテンサイト変態誘起応力 $\sigma_M$ として求めた。

図 7 に Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金の

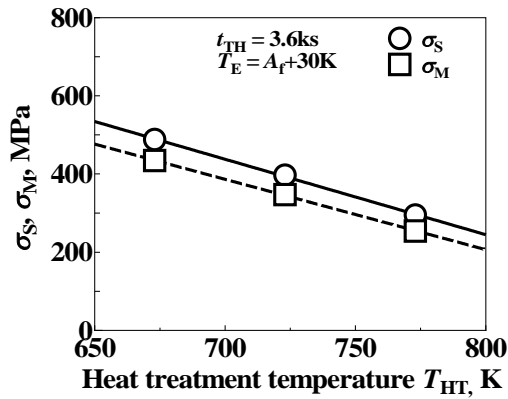


図8 Ti-Ni合金のすべり臨界応力と変態誘起応力との比較

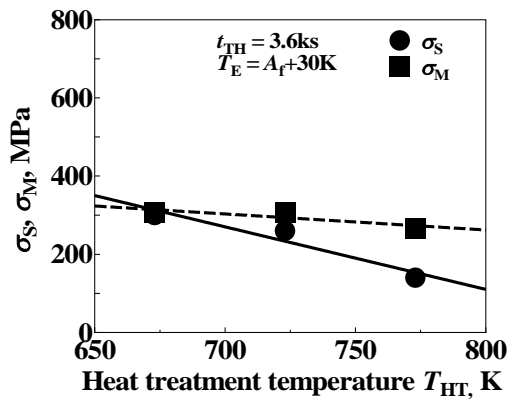


図9 Ti-Ni-Cu合金のすべり臨界応力と変態誘起応力との比較

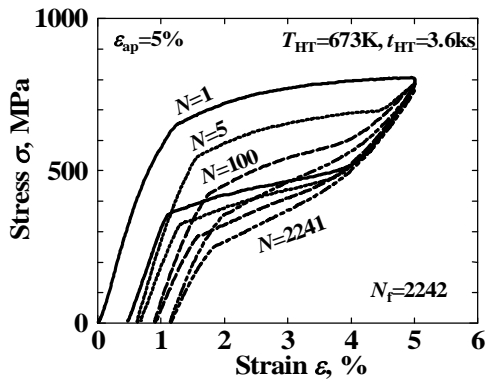


図10 Ti-Ni合金の繰返し応力 - ひずみ線図

マルテンサイト変態誘起応力 $\sigma_R$ と熱処理温度 $T_{HT}$ との関係を示す。Ti-Ni合金およびTi-Ni-Cu合金のマルテンサイト変態誘起応力は熱処理温度上昇に伴い減少する。マルテンサイト変態誘起応力の熱処理温度の上昇に伴う減少率は、Ti-Ni合金の方がTi-Ni-Cu合金よりも大きい。このため、673K~723Kの熱処理温度の範囲では、Ti-Ni合金のマルテンサイト変態誘起応力の方がTi-Ni-Cu合金よりも大きい、773Kでは同程度となる。

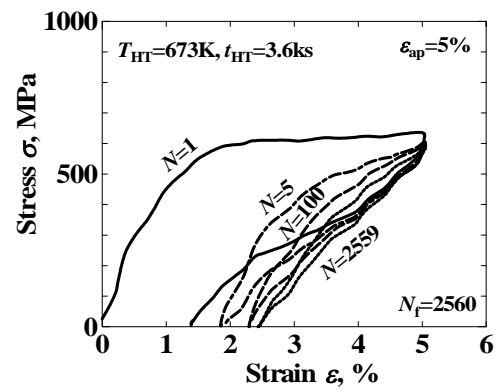


図11 Ti-Ni-Cu合金の繰返し応力 - ひずみ線図

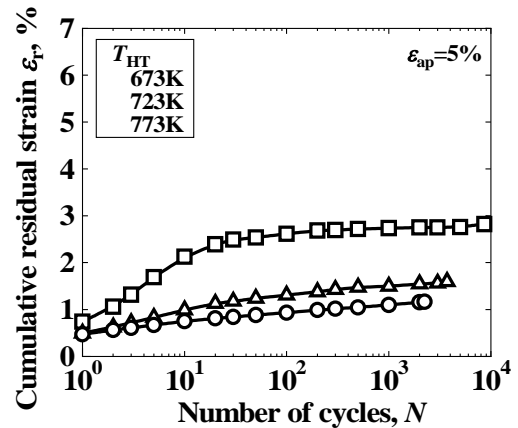


図12 Ti-Ni合金における繰返しに伴う累積残留ひずみの変化

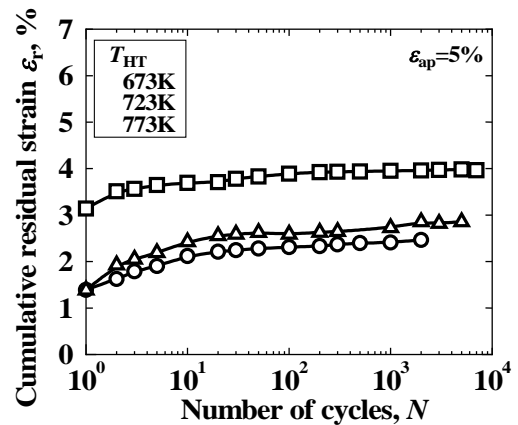


図13 Ti-Ni-Cu合金における繰返しに伴う累積残留ひずみの変化

Ti-Ni合金およびTi-Ni-Cu合金のすべり臨界応力とマルテンサイト変態誘起応力との比較をそれぞれ図8および図9に示す。図8に示すTi-Ni合金では、すべり臨界応力およびマルテンサイト変態誘起応力の熱処理温度の上昇に伴う減少率は同程度で、すべての熱処理温度ですべり臨界応力の方がマルテ

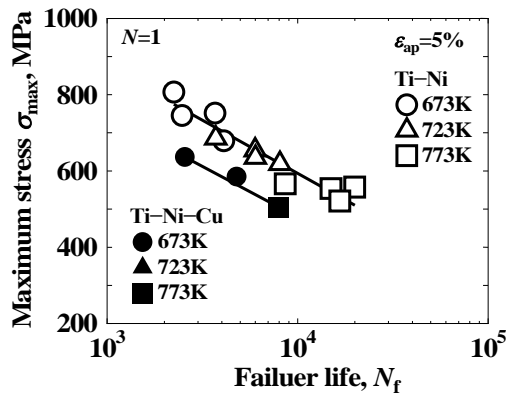


図 14 1 サイクル目の最大負荷応力による破損寿命の整理結果

ンサイト変態誘起応力よりも大きくなっていく。一方、図 9 に示す Ti-Ni-Cu 合金では、すべり臨界の熱処理温度の上昇に伴う減少率の方がマルテンサイト変態誘起応力のそれよりも大きく、熱処理温度  $T_{HT} = 673K$  ではすべり臨界とマルテンサイト変態誘起応力は同程度であるが、723K ~ 773K ではすべり臨界応力の方がマルテンサイト変態誘起応力よりも小さくなっている。

(2)機能劣化特性

熱処理温度  $T_{HT} = 673K$ 、熱処理時間  $t_{HT} = 3.6ks$  の熱処理を施した Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金の環境温度  $T_E = A_f + 30K$  における負荷ひずみが 5% の場合の応力 - ひずみ線図をそれぞれ図 10 および図 11 に示す。これらの図より、Ti-Ni 合金よりも Ti-Ni-Cu 合金の方が、繰返しに伴い超弾性特性が著しく劣化することがわかる。

Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金の繰返しに伴う累積残留ひずみの変化をそれぞれ図 12 および図 13 に示す。累積残留ひずみは繰返しに伴い増加するが、図 12 に示す Ti-Ni 合金の 673K では繰返しの初期に急激に増加し、723K および 773K よりも大きくなっている。一方、図 13 に示す Ti-Ni-Cu 合金の 673K では 1 サイクル目に大きな残留ひずみが生じており、その後の繰返しに伴う累積残留ひずみの増加量は少ないが、Ti-Ni 合金の場合と同様に 673K の累積残留ひずみは 723K および 773K のものと比べて大きい。

1 サイクル目の最大負荷応力で Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金の破損寿命を整理した結果を図 14 に示す。図 14 からわかるように、すべての熱処理温度の Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金の破損寿命は、それぞれ 1 サイクル目の最大負荷応力で良好に整理されている。また、Ti-Ni 合金の破損寿命の方が Ti-Ni-Cu 合金よりも長い。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 3 件)

M. Sakata, T. Yamamoto and T. Sakuma, Effect of Heat Treatment Temperature on Functional Degradation Property of Ti-Ni-Cu Shape Memory Alloy, 第 24 回日本 MRS 年次大会, 2014

M. Sakata, T. Yamamoto and T. Sakuma, Effect of Heat Treatment Conditions on Functional Degradation Properties of Ti-Ni Shape Memory Alloy, ICOMAT-2014, 2014, Bilbao, Spain

M. Sakata, T. Yamamoto and T. Sakuma, Effect of Heat Treatment Conditions on Transformation and Slip Behavior of Ti-Ni Shape Memory Alloy, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 2013

6. 研究組織

(1)研究代表者

山本 隆栄 (TAKAEI YAMAMOTO)

大分大学・工学部・助教

研究者番号: 20295166

(2)研究分担者

佐久間 俊雄 (TOSHIO SAKUMA)

大分大学・工学部・客員教授

研究者番号: 10371303