

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420015

研究課題名(和文) 極微量水素環境によるSMA極細線マイクロアクチュエータの劣化挙動の解明

研究課題名(英文) Evaluation of Degradation Behavior of SMA Thin Wire Microactuator under Low Hydrogen Concentration

研究代表者

田中 拓 (TANAKA, Hiroshi)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80236629

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：TiNi形状記憶合金細線について、長期使用の間における環境劣化挙動を実験的に解明することを目的とし、静的負荷による遅れ破壊試験と種々の条件における疲労試験を行った。静的な引張強さが低下するのはNaOH水溶液中である程度以上の電流密度の水素チャージを行った場合に限られたが、疲労寿命はNaOH水溶液中や純水中で水素チャージを行わない低水素濃度環境でも乾燥大気中より明らかに低下した。高水素濃度環境で応力が低い場合は、遅れ破壊でも疲労破壊でも水素環境に晒される時間で寿命は決まるが、高水素濃度でも応力が高い場合や低水素濃度環境では、水素環境と応力繰返し数の両者が疲労寿命に影響していた。

研究成果の概要(英文)：The effect of hydrogen environment on strength and fatigue life of thin wires of TiNi shape memory alloys were investigated. In all kinds of hydrogen environment, the fatigue life was clearly shorter than that in air, but there is little difference in the fatigue life between those hydrogen environments. A fatigue limit exists in air and in pure water but not in NaOH aq. The time to failure of fatigue tests under high hydrogen concentration showed good agreement with those of constant stress tests and SSRT at maximum stress below 300 MPa, while a large difference in the time to failure could be seen at high maximum stress. For low hydrogen concentration, there was a large difference in the time to failure of fatigue tests, constant stress tests and SSRT at any maximum stress. Therefore, the life of TiNi thin wires under low maximum stress and strong hydrogen environment is controlled by hydrogen embrittlement, but cyclic stress affects the life under other fatigue conditions.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：環境強度 形状記憶合金 水素環境 疲労 マイクロアクチュエータ

### 1. 研究開始当初の背景

TiNi 形状記憶合金 (SMA) は、微小寸法でも大きな形状回復力と形状回復ひずみを示すことから、マイクロマシン用アクチュエータの有力な材料として期待され、既に様々な分野において実用化も進められている。今後は、種々の環境の下で使用されることが期待されており、長期使用に際する強度や形状回復機能の信頼性確保が重要な課題である。

特に、TiNi 形状記憶合金マイクロアクチュエータは、流体機械や生体内環境で利用することが期待されているが、Ti 系合金が水素を吸収しやすい材料であるため、水素の浸入に起因して脆化する水素脆化が懸念される。実際に TiNi 形状記憶合金のバルク材に対しては、水素吸収による強度や延性の低下、ならびに繰返し形状回復特性の低下が報告されている。しかも、マイクロアクチュエータの場合は、表面から浸入した水素がバルク材と比較して非常に速やかに材料全体に行き渡るため、水素脆化の影響がより強く現れることが予想される。しかし、マイクロアクチュエータに関する水素脆化挙動はほとんど検討された例が無かった。

そこで、本研究課題の代表者は、線径を種々に変えた TiNi 細線マイクロアクチュエータに対して、陰極電解チャージによる加速的な水素吸収を施し、その強度・寿命が大きく低下することを明らかにするとともに、強度・寿命に及ぼす水素濃度の影響を実験的に明らかにしてきた。しかしこの研究は、高電流密度のチャージによって水素を大量に吸収させた加速試験であったため、実用条件として想定される生体内環境のように低濃度の水素環境の影響は明らかになっていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究は、低水素濃度を含む種々の環境下における TiNi 形状記憶合金細線の長期信頼性評価を目的とした。まず、様々な水素環境中において、TiNi 形状記憶合金細線マイクロアクチュエータに静的負荷を長時間作用させる遅れ破壊試験を行い、長寿命域までの応力と破断寿命の関係、およびそれに及ぼす水素濃度の影響を検討した。さらに、同じ TiNi 形状記憶合金細線に対して、水素環境中で一定振幅の繰返し応力を作用させる環境疲労試験を行い、長寿命域までの応力振幅と破断寿命の関係、疲労限の存在の有無、破壊機構、およびそれらに及ぼす水素濃度の影響を検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 供試材および試験片

本研究では  $M_f$  点が  $43.3^\circ\text{C}$ 、 $A_f$  点が  $56.7^\circ\text{C}$  の TiNi (大同特殊鋼 : (mass%) Ni: 55, Ti: 45) で直線記憶 ( $450^\circ\text{C}$  で  $3.6\text{ ks}$  熱処理後水冷) されたものを使用した。試験片には直径が主に  $0.7\text{ mm}$  と  $0.1\text{ mm}$  (一部  $1.0\text{ mm}$ )、全長  $90\text{ mm}$  の TiNi 細線を用い、水素環境に晒される部分の長さが  $10\text{ mm}$  と

なるようにエポキシ系ゴム状弾性接着剤を塗布し、マスキングを施した。

#### (2) 試験環境

試験は  $1\text{ mol/l NaOH}$  水溶液中で水素チャージを行った高～中水素濃度の試験片、同水溶液中で水素チャージを行わない低水素濃度の試験片、および純水中に晒した低水素濃度の試験片に対して行った。NaOH 水溶液中の水素チャージには陰極電解チャージ法を用いた。ここで陰極を TiNi 合金細線、陽極を Pt 線とした。

#### (3) 静的負荷試験

予め所定の時間水素チャージを行った試験片に対する大気中引張試験、水素環境中での低ひずみ速度試験 (SSRT)、および水素環境中での応力一定試験を行った。水素チャージ後の大気中引張試験では水素チャージ電流密度を  $127\sim 1.27\text{ mA/mm}^2$ 、引張速度を  $8.33\times 10^{-4}\text{ mm/s}$  とした。SSRT と応力一定試験は電流密度  $127\sim 0.0254\text{ mA/mm}^2$  の水素チャージ環境下、水素チャージを行わない NaOH 水溶液中、および純水中で行った。SSRT のひずみ速度は  $1.6\times 10^{-5}/\text{s}\sim 3.2\times 10^{-8}/\text{s}$  とした。

環境中で試験を行う場合は Fig. 1 に示すように、 $10\text{ mm}$  の試験片ゲージ部が試験機に取り付けた液槽内の溶液 (NaOH 水溶液あるいは純水) に浸されるようにした。

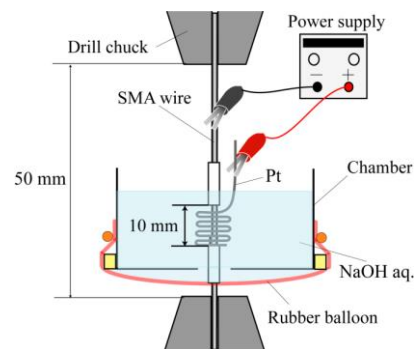


Fig. 1 Test in hydrogen environment.

#### (4) 疲労試験

疲労試験には電気油圧サーボ式疲労試験機 (島津製作所: EHF-FB1-10LA)、および加振機をアクチュエータとする動電型試験機を用いた。試験は応力繰返し速度を  $2\text{ Hz}$  および  $0.2\text{ Hz}$ 、応力比を  $0.1$  とし、応力波形は最大応力保持時間が 1 サイクルの半分となる台形波とした。疲労試験はいずれも Fig. 1 に示したように試験片を常時水素環境中に晒した状態で行った。試験環境は水素チャージ電流密度  $J=127\text{ mA/mm}^2$  および  $0.0254\text{ mA/mm}^2$  の NaOH 溶液中、水素チャージを行わない NaOH 溶液中、および純水中とした。

### 4. 研究成果

#### (1) 静的負荷による破断強度と寿命に及ぼす水素環境の影響

Fig. 2 は高水素濃度である水素チャージ電流密度  $J=127\text{ mA/mm}^2$  の場合における引張強さと水素チャージ時間の関係であり、水素チャージ後引

張試験の結果と SSRT の結果を比較している。両者はほぼ一致しており、水素チャージ時間が長くなるにつれて引張強さが低下することがわかる。強度低下は特に水素チャージ時間が短い領域において急激であり、チャージ時間が長くなると緩やかな低下を示すようになる。

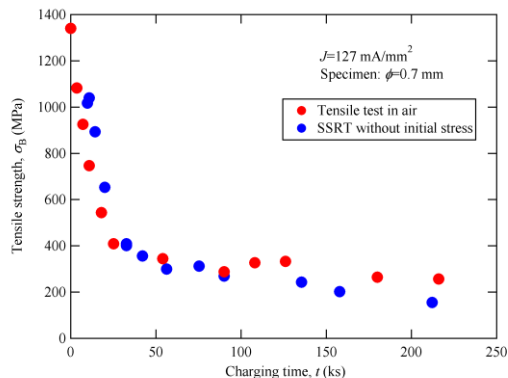


Fig. 2 Relationship between tensile strength and charging time ( $J=127 \text{ mA/mm}^2$ ).

微視観察と硬さ測定を行った結果、高水素濃度環境に晒された場合は、表面からある程度の深さまで硬い脆化層が形成され、この脆化層の割れが強度低下を引き起こしていることが明らかとなった。そこで、様々な濃度の水素環境に対して時間経過に伴い形成される脆化層厚さの変化を示したのが Fig. 3 である。ここで、脆化層の厚さは試験片線径には依存しなかった。水素チャージ電流密度が  $0.0635 \text{ mA/mm}^2$  以上の高水素濃度環境では、チャージ時間の増加に伴い脆化層が厚くなっていくことがわかる。この範囲ではチャージ電流密度が高い場合ほど脆化層厚さの増加速度も高い。一方、電流密度が  $0.0423 \text{ mA/mm}^2$  以下では脆化層が形成されないことがわかった。この電流密度域で水素チャージを行った条件を以下では中水素濃度環境と称する。

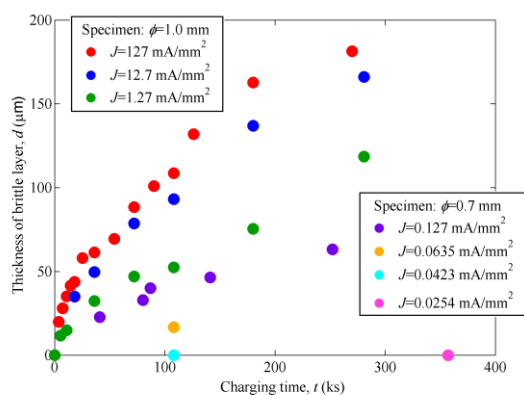


Fig. 3 Relationship between thickness of brittle layer and charging time.

Fig. 4 に、高水素濃度から中水素濃度までの種々のチャージ電流密度における引張強さとチャージ時間の関係を示す。電流密度が

$0.127 \text{ mA/mm}^2$  以上の高水素濃度環境では、チャージ時間の増加にともなう強度低下が著しい。詳細に見ると電流密度  $127 \text{ mA/mm}^2$  よりも  $1.27$  および  $0.127 \text{ mA/mm}^2$  の方が若干強度が高いが、これは同じチャージ時間に対して脆化層がより薄いためである。これらに比べて、電流密度が  $0.0254 \text{ mA/mm}^2$  の場合は強度低下が明らかに緩やかである。しかし、この電流密度のような中水素濃度環境では脆化層が形成されないにもかかわらず強度低下を引き起こしていることがわかる。

なお、応力一定試験でも概ね同様の水素チャージによる強度低下が認められたが、同じ水素チャージ電流密度・同じチャージ時間に対する強度は水素チャージ後引張試験や SSRT より若干高くなる傾向であった。特に中水素濃度では水素チャージ後引張試験や SSRT では強度が低下するのに対して応力一定試験では  $10^6 \text{ s}$  までの間に遅れ破壊は生じなかった。

水素チャージを行わない NaOH 溶液中および純水中のような低水素濃度環境では、引張強さは乾燥大気中より低下しなかった。

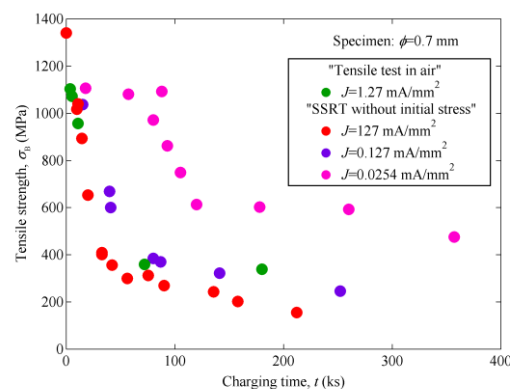


Fig. 4 Relationship between tensile strength and charging time.

## (2) 水素環境が疲労寿命に及ぼす影響

### ① 各種水素環境下における疲労寿命

線径  $0.7 \text{ mm}$ 、繰返し速度  $2 \text{ Hz}$  で得られた、電流密度  $J = 127 \text{ mA/mm}^2$  と  $0.0254 \text{ mA/mm}^2$  の水素チャージ環境中、水素チャージを行わない  $J = 0 \text{ mA/mm}^2$  の NaOH 溶液中、および純水中における S-N 曲線（応力振幅と破断繰返し数の関係）を Fig. 5 に示す。比較として乾燥大気中における疲労試験の結果も併せて示す。それぞれ高水素濃度および中水素濃度となる二種類の水素チャージ環境中では乾燥大気中よりも疲労寿命が低下することわかる。また、静的な引張強さが低下しなかった低濃度の水素環境である水素チャージなしの NaOH 溶液中と純水中においても、水素チャージを行った環境と同程度疲労寿命が低下した。このことより、繰返し速度  $2 \text{ Hz}$  においては、水素環境中では乾燥大気中と比べて疲労寿命が低下するものの、その水素濃度が TiNi 合金細線の疲労寿命に及ぼす影響

は小さいことがわかる。ただし、水素環境中のうち純水中だけは、乾燥大気中の場合と同様に疲労限の存在を示唆する結果となっており、それより水素濃度が高い NaOH 溶液中ではチャージの有無によらず疲労限が消失することがわかる。

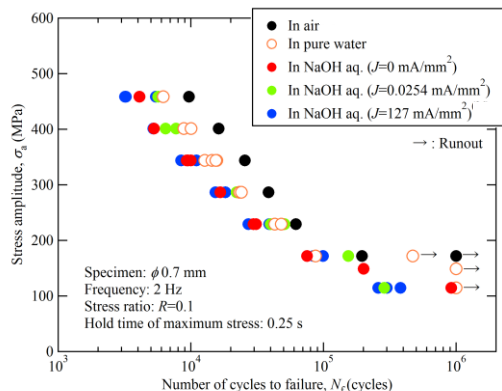


Fig. 5 S-N curves ( $\phi 0.7$  mm, 2 Hz).

### ② 疲労寿命に及ぼす応力繰返し効果

Fig. 6 は、高水素濃度環境であるチャージ電流密度  $127 \text{ mA/mm}^2$  について、繰返し速度 2 Hz と 0.2 Hz の疲労試験の結果を、縦軸に最大応力を、横軸に破断までの時間をとって示したものである。比較のため、同様の環境中で実施された静的負荷による SSRT と応力一定試験の結果も併せて示している。高応力領域においては疲労試験の方が破断時間が大幅に短くなっていることがわかる。これは、高応力領域においては応力変動幅が大きいために応力繰返し数の影響が大きくなり、かつチャージ時間が短い領域であるために水素環境の影響が相対的に小さくなったためと考えられる。一方、低応力領域を見ると、疲労試験でも静的負荷の試験でも破断時間は概ね等しく、水素環境劣化に支配される時間依存型破壊といえる。これは、低応力領域においては応力変動幅が小さいために繰返し応力の影響が小さくなり、かつチャージ時間が長い領域であるために水素環境の影響が大きくなったためであると考えられる。

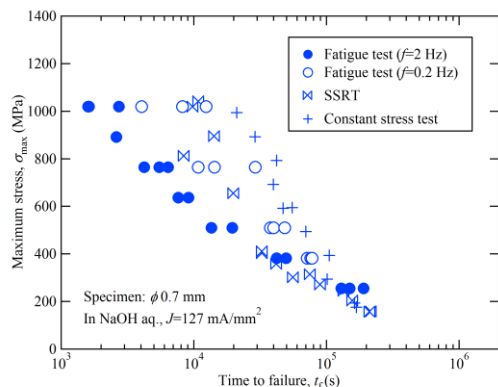


Fig. 6 Relationship between maximum stress and time to failure ( $J=127 \text{ mA/mm}^2$ ).

Fig. 7 は中水素濃度環境であるチャージ電流密度  $0.0254 \text{ mA/mm}^2$  の場合である。応力一定試験では最大応力が  $700 \text{ MPa}$  程度の応力域においても  $10^6 \text{ s}$  までに破壊せず、この試験時間の範囲では水素環境の影響が現れていない。水素環境の影響が現れている SSRT の結果と疲労試験の結果を比較しても、高応力域だけでなく低応力域でさえ応力繰返し数の影響が大きく現れ、疲労試験の方が 1/10 程度も寿命が短くなっていることがわかる。このことから、中水素濃度環境では低応力領域においても、水素環境の影響だけでなく応力繰返しの影響が顕著に現れることが伺える。

言い換えると、中水素濃度環境の場合は、応力一定試験で破断時間が  $10^6 \text{ s}$  以上であるように、静的負荷では環境の影響が大きいにも関わらず、Fig. 5 に示したように繰返し応力の下では乾燥大気中より明らかに疲労寿命が低下していることになる。

さらに低水素濃度環境である水素チャージのない NaOH 溶液中や純水中では、静的負荷による引張強さが乾燥大気中より低下しなかったにも関わらず疲労寿命が大気中より低下するという事は、繰返し応力の下では静的負荷の場合以上に環境の影響が強くと現れていると考えられる。

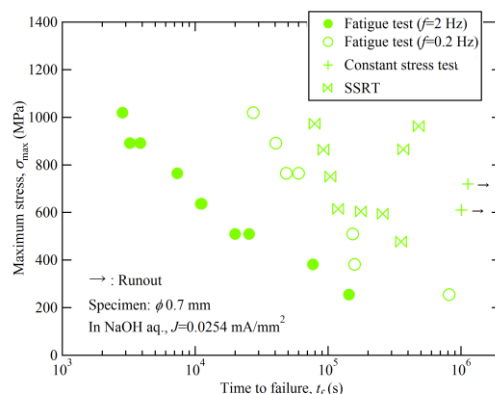


Fig. 7 Relationship between maximum stress and time to failure ( $J=0.0254 \text{ mA/mm}^2$ ).

### ③ 疲労寿命に及ぼす線径の影響

Fig. 8 に、高水素濃度であるチャージ電流密度  $127 \text{ mA/mm}^2$  における線径  $0.1 \text{ mm}$  と  $0.7 \text{ mm}$  の S-N 曲線を示す。比較として乾燥大気中疲労試験の結果も併せて示す。線径が  $0.1 \text{ mm}$  になると  $0.7 \text{ mm}$  の場合より疲労寿命が短くなる傾向が伺える。詳しく見ると、応力振幅が  $230 \text{ MPa}$  より上の中～高応力振幅領域では線径が  $0.1 \text{ mm}$  の疲労寿命は  $0.7 \text{ mm}$  に比べて 1/2 程度であり、さほど大きな差ではない。これは乾燥大気中においても線径  $0.1 \text{ mm}$  では  $0.7 \text{ mm}$  に比べて同程度疲労寿命が低下していることが反映されたもので、線径が小さいとより短い疲労き裂の段階で不安定破壊に移行し易く、疲労き裂の進展寿命が短くなることによるものではないかと考えられる。一方で、電流密度  $127 \text{ mA/mm}^2$  の応力振

幅 230 MPa 以下では、疲労寿命の線径依存性が顕著になり、しかも低応力振幅になるほどその開きが明らかに大きくなっている。同時に、同じ線径の乾燥大気中疲労寿命からの低下度合いも線径 0.1 mm のほうが明らかに大きくなることわかる。したがって、この低応力振幅域では水素環境が線径依存性を増大させていることが明らかである。

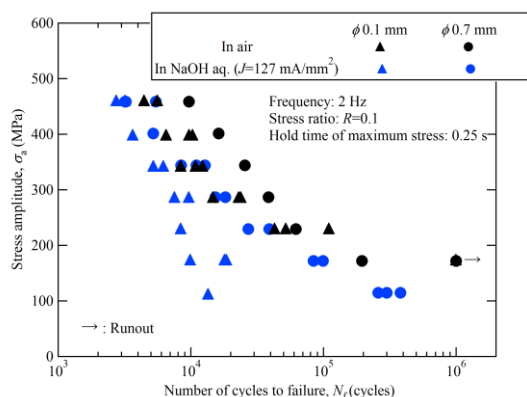


Fig. 8 Effect of wire diameter on  $S-N$  curve ( $J = 127 \text{ mA/mm}^2$ ).

低水素濃度環境における線径依存性の例として、水素チャージのない NaOH 溶液中において線径 0.1 mm と 0.7 mm で得られた  $S-N$  曲線を Fig. 9 に示す。低水素濃度環境でも線径 0.1 mm では 0.7 mm より疲労寿命が低下するが、中～高応力振幅域だけでなく低応力振幅域においてもその低下度合いは比較的小さく、乾燥大気中に見られる線径依存性と同程度であり、線径依存性の機構は乾燥大気中におけるそれと同じと考えられる。したがって、疲労寿命が乾燥大気中疲労より短くなることから水素環境の影響が存在することは間違いないが、水素環境に起因する線径依存性が明らかに現れるのはチャージ電流密度  $127 \text{ mA/mm}^2$  のような高水素濃度環境かつ応力振幅が比較的小さく、寿命が時間依存に近い条件に限られると考えられる。

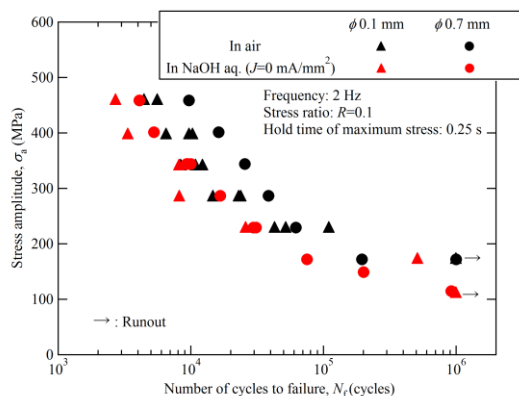


Fig. 9 Effect of wire diameter on  $S-N$  curve ( $J = 0 \text{ mA/mm}^2$ ).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① 宮部 成央、田中 拓、中井 善一、川西 翔、TiNi 形状記憶合金細線の SSRT 強度に及ぼす水素吸収の影響、日本機械学会論文集(A 編)、査読有、Vol. 79、No. 796、2013、pp. 190-200

〔学会発表〕 (計 6 件)

- ① 足立 瞳、水素環境下における形状記憶合金細線の疲労寿命、日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス、2015. 11. 21、慶応義塾大学矢上キャンパス (神奈川県)
- ② 池山 隆宏、TiNi 形状記憶合金細線の水素環境下における疲労寿命に及ぼす応力波形の影響、日本機械学会平成 26 年度関西学生会学生員卒業研究発表講演会、2015. 3. 14、京都大学桂キャンパス (京都府)
- ③ 足立 瞳、形状記憶合金細線の疲労寿命に及ぼす環境の影響、日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス、2014. 7. 20、福島大学金谷川キャンパス (福島県)
- ④ 足立 瞳、TiNi 形状記憶合金細線の疲労寿命に及ぼす水素濃度の影響、日本機械学会関西学生会平成 25 年度学生員卒業研究発表講演会、2014. 3. 17、大阪府立大学 (大阪府)
- ⑤ 河野 久晃、水素環境下における繰返し応力が TiNi 形状記憶合金の寿命に及ぼす影響、日本機械学会 M&M2013 材料力学カンファレンス、2013. 10. 13、岐阜大学柳戸キャンパス (岐阜県)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 拓 (TANAKA, Hiroshi)  
神戸大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号： 80236629

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし