Ni-Ti-Nb 形状記憶合金の静的引張りおよび 疲労特性に及ぼす環境の影響*

小山田 修^{*1}, 天野 和雄^{*2}, 榎本 邦夫^{*2}
茂中 尚登^{*3}, 松本 純^{*4}, 朝田 泰英^{*5}

Effect of Environment on Static Tensile and Fatigue Properties of Ni-Ti-Nb Shape Memory Alloy

Osamu OYAMADA, Kazuo AMANO, Kunio ENOMOTO,
Naoto SHIGENAKA, Jun MATSUMOTO and Yasuhide ASADA

A shape memory alloy (SMA) is intended to be used as structural elements at elevated temperatures. The static tensile and fatigue properties of Ni-Ti-Nb SMA were examined at room temperature and 561 K. The chemical composition of Ni-Ti-Nb SMA is 51 wt.% Ni, 38 wt.% Ti and 11 wt.% Nb. The shape recovery temperature is around 350 K. The 0.2% proof stress and tensile strength are slightly decreasing, but the elongation and the reduction of area are increasing with increasing temperature below 561 K. Young's modulus increases with increasing temperature. The fatigue strength at high temperature is slightly higher than that at room temperature in air. The fatigue limit in water almost agrees with that in air at 561 K. Fatigue limits at 561 K are about 290, 240 and 150 MPa for stress ratios of $R = -1, 0$ and 0.5 respectively. Since fatigue crack is found to initiate from the Ti-rich precipitates at the sub-surface, the fatigue strength is considered to be affected by mean stress. The SMA is found to have sufficient mechanical and fatigue strength for structural elements at elevated temperature in water.

Key Words: Shape Memory Alloy, Fatigue, Mechanical Properties, Fatigue Life, Ni-Ti-Nb Alloy

1. 緒 言

近年工業材料として実用化が進められている機能材料の一つに形状記憶合金(以下, SMA)がある。SMA は, 数%もの残留ひずみが加熱によって開放され, 元の形状に回復する形状記憶特性, あるいは, 除荷のみでひずみが回復する変態擬弾性などの特性を有している^{(1)~(3)}。これらの性質を利用して, SMA は産業分野や医療分野などで, 機能性材料として多くの実用化がなされている^{(4)~(7)}。

形状記憶特性を示す合金は多くの種類が確認されているが, 実用的な材料としては Ni-Ti 系, Cu 系, Fe 系の 3 種類であり, その中でも Ni-Ti 系 SMA は機械的強度と疲労強度が高く, また, 耐食性にも優れていることから工業分野への応用が期待される⁽⁸⁾。しかし, SMA を構造部材として使用する場合には, 機能性のみならず強度信頼性が要求される。SMA の強度

信頼性を評価する上では, 機械的特性, および, 疲労強度特性の把握が重要な課題となる^{(9)~(15)}。

本研究の最終目的は, Ni-Ti-Nb 系 SMA を発電プラント等の構造材料, 特に配管継手として実用化することにある。そのため本報では, 高温純水中での SMA 継手の使用を考慮して, 機械的特性に及ぼす温度の影響と, 疲労強度に及ぼす温度と純水環境の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材と試験片 供試材は, Ni-Ti 系 SMA に Nb を約 11%添加した Ni-Ti-Nb 系 SMA であり, 形状回復温度が約 350 K と Ni-Ti 系 SMA に比べて高く, 形状を記憶させた後でも室温において保管することが可能な SMA である。供試材の化学成分を表 1 に示す。主な化学成分は Ni(約 51 wt.%), Ti(約 38 wt.%), Nb(約 11 wt.%)である。SMA は形状回復前(マルテンサイト組織: M 相)と形状回復後(オーステナイト組織: A 相)で変態温度(M_s, M_f, A_s, A_f)が異なる。形状回復後の変態温度を表 2 に示す。

供試材の形状を図 1 に示す。供試材は SMA を配管継手として使用する目的からリング形状となっている。引張試験片, および, 疲労試験片は, SMA リング

* 原稿受付 1997 年 9 月 17 日。

^{*1} 正員, (株)日立製作所日立工場(☎ 317-0073 日立市幸町 3-1-1)。

^{*2} 正員, (株)日立製作所機械研究所。

^{*3} (株)日立製作所電力電機開発本部。

^{*4} 東京電力(株)(☎ 100-0011 東京都千代田区内幸町 1-1-3)。

^{*5} 正員, 東京大学工学部(☎ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1)。

を 561 K に加熱して形状を回復させた後、図 1 に示したように、試験片の軸方向を SMA リングの周方向に一致させてワイヤ放電加工によって採取し、その後機械加工した。

試験片の形状を図 2 に示す。図 2 (a) に示した引張試験片は、直径が 4.8 mm、評点間距離が 16 mm であり、伸び計を取付けるための環状突起を設けた。図 2 (b) に示した疲労試験片は、直径が 4 mm、平行部長さが 8 mm の平滑試験片である。

2.2 実験方法 引張試験は、JIS 規格(JIS Z 2241, JIS G 0567)に準拠して行った。試験温度は 213 K, 253 K, 293 K, 373 K, 561 K, 623 K, および、673 K の 7 温度である。引張試験においては、試験片平行部の温度が試験温度の ± 2 K 以内となるように制御し、伸び測定にはクリップゲージを用いた。

疲労試験は室温大気中(293 K)、高温大気中(561 K)、および、高温純水中(561 K)の 3 条件とした。各試験ともに電気油圧式サーボ形疲労試験機を用いた荷

重制御試験とし、応力比は $R = -1$, $R = 0$, $R = 0.5$ の 3 条件である。高温大気中(561 K)の疲労試験は、電気炉中で試験片平行部の温度が $561 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ 以内となるように制御して行った。高温純水中(561 K)の疲労試験は、溶存酸素濃度が 0.2 ppm、導電率が $0.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の純水が循環する小形のオートクレープ中で行い、オートクレープ中の水温を $561 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ 以内となるように制御した。疲労試験における応力繰返し速度は、負荷応力振幅に応じて 5 Hz から 20 Hz とし、最大繰返し数は 10^7 回とした。

3. 実験結果

3.1 機械的特性 引張試験の結果を図 3 に示す。図 3 (a) は引張強さと降伏応力(0.2%耐力)の温度依存性である。引張強さと降伏応力は、213 K から 293 K までは温度の上昇に伴って増加し、その後 561 K まではほぼ一定値を示し、561 K 以上では若干低下する。Ni-Ti-Nb 系 SMA の引張強さと降伏応力の温度依存性は、試験温度(T)に応じて三つの領域(領域 I : $T < 293 \text{ K}$, 領域 II : $293 \text{ K} \leq T \leq 561 \text{ K}$, 領域 III : $561 \text{ K} < T$)に大別される。

図 3 (b) は伸びと絞りの温度依存性である。伸びと絞りは温度の上昇に伴って徐々に増加、561 K を超えると絞りの増加が大きい。図 3 (c) は縦弾性係数の温度依存性である。縦弾性係数は温度の上昇に伴って増加する。

3.2 疲労強度 図 4 (a), (b) および (c) に、室温大気中(293 K)、高温大気中(561 K) および高温純水中(561 K)における試験結果をそれぞれ示す。室温大

Table 1 Chemical compositions of Ni-Ti-Nb SMA

(wt%)							
Ni	Ti	Nb	C	Cu	Co	Fe	Ta
51.1	37.5	10.7	0.005	<0.001	0.02	0.005	0.01

Table 2 Transformation temperatures of Ni-Ti-Nb SMA after shape recovery

(K)			
Ms	Mf	As	Af
162	115	197	240

Ms : Starting temperature of martensitic transformation.
Mf : Finishing temperature of martensitic transformation.
As : Starting temperature of austenitic transformation.
Af : Finishing temperature of austenitic transformation.

Fig. 1 Shape of SMA ring and sampling direction of tensile and fatigue specimen

(a) Tensile specimen

(b) Fatigue specimen

Fig. 2 Specimen geometries

気中(293 K)では、応力比にかかわらず $S-N$ 曲線の折曲り点が 10^5 回程度の比較的寿命側にあり、疲労限度が明確に現れる。一方、高温大気中(561 K)と高温純水中(561 K)での結果では、室温大気中(293 K)の結果とは異なり、 $S-N$ 曲線のこう配が緩やかになり、

$S-N$ 曲線の折曲り点が高サイクル側に移る傾向にある。

疲労限度(繰返し数 10^7 回疲労強度)の値を表3にまとめて示す。疲労限度は応力比の増加に伴って低下する。また、 $R=-1$, $R=0$, および、 $R=0.5$ のすべての応力比において、疲労強度は室温大気中(293 K)よりも高温大気中(561 K)と高温純水中(561 K)のほうが高い値となった。

4. 考 察

4.1 機械的特性に及ぼす温度の影響 SMA の機械的強度は、図3(a)に示したように、試験温度(T)に応じて三つの領域に大別される。SMA の特徴として、応力誘起型の相変態挙動が知られている。供試材の無負荷状態での M_s 点は 162 K であるが、負荷応力が大きくなるにつれて M_s 点は高温側に移動することが予想される。

領域 I ($T < 293$ K)では、荷重負荷の途中で、オーステナイト相(A相)からマルテンサイト相(M相)への伸び変形を伴う相変態が生じ、見かけ上の降伏応力が低下したものと考えられる。応力誘起相変態が生じた後の組織は、M相とA相の混合組織となり、M相の引張強度はA相より小さいことから、M相への変態が進むにつれて引張強度は低下することが予想される。したがって、図3(a)における最も低い試験温度 210 K では、低い負荷応力でM相への変態が開始し、M相の混合割合が大きくなったために、試験温度 260 K よりも引張強度が低下したと考えられる。

領域 II ($293 \text{ K} \leq T \leq 561 \text{ K}$)では、応力誘起相変態が生じる前に、負荷応力がA相の降伏強度に達してすべり変形を開始し、その後M相に変態することはない、A相の引張強度に達して試験片が破断したと考えられる。領域 II において、降伏強度、引張強度ともに試験温度に依らず一定であることは、興味深い挙動である。

領域 III ($561 \text{ K} < T$)では、一般の金属材料と同様に、高温における材料の軟化挙動が生じており、試験温度

(a) Yield stress and tensile strength

(b) Elongation and reduction of area

(c) Young's modulus

Fig. 3 Effect of temperature on mechanical properties of Ni-Ti-Nb SMA

Table 3 Stress amplitude at fatigue limit for Ni-Ti-Nb SMA

Stress ratio	Fatigue limit (MPa)		
	at 293K in Air	at 561K in Air	at 561K in Water
$R=-1$	290	310	310
$R=0$	200	240	240
$R=0.5$	110	150	150

が上昇するにつれて機械的強度は減少し、図 3 (b) に示したように、伸び、絞りは増加する。

図 3 (c) に示した縦弾性係数は、応力誘起相変態が生じる前の応力-ひずみ線図のこう配から求めたものであり、すべて A 相の縦弾性係数である。本供試材

の縦弾性係数は、一般の鉄鋼材料とは正反対に、試験温度の上昇に伴って増加する挙動を示す。この理由としては、本材料の Ti を主成分とする析出物が温度の増加とともに成長、または、増加することに起因すると推定される。また、Ni-Ti 系 SMA においては、 A_f 点を境に高温側では縦弾性係数が低温側の約 3 倍に増加することが報告されている⁽⁸⁾。しかし、本供試材の Ni-Ti-Nb 系 SMA では、 A_f 点 (240 K) 近傍で縦弾性係数の大きな変化は認められない。

4.2 疲労強度に及ぼす温度と環境の影響

引張試験の結果から、試験温度が 293 K (室温) から 561 K の範囲では、応力誘起相変態が生じないことがわかった。したがって、ひずみ振幅が疲労強度を律則すると仮定すれば、荷重制御試験で得られる 293 K (室温) と 561 K における疲労強度の差は、図 3 (c) に示した縦弾性係数の差から推定できると予想される。561 K における縦弾性係数は 293 K (室温) の約 1.2 倍である。

温度の影響係数 f_T と、環境の影響係数 f_E とを式 (1) と式 (2) のように定義し、温度と純水環境が疲労強度に及ぼす影響を検討した。

$$f_T = \sigma_a(561 \text{ K}) / \sigma_a(293 \text{ K}) \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、

$\sigma_a(561 \text{ K})$: 561 K における疲労強度

$\sigma_a(293 \text{ K})$: 293 K における疲労強度

$$f_E = \sigma_a(\text{water}) / \sigma_a(\text{air}) \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで、

$\sigma_a(\text{water})$: 純水中における疲労強度

$\sigma_a(\text{air})$: 大気中における疲労強度

温度の影響係数 f_T 、環境の影響係数 f_E と疲労寿命との関係を図 5 に示す。 f_T と f_E はともに 10^4 回から 10^7 回まではほぼ一定値を示し、 f_T は約 1.2、 f_E は約

(a) At Room temperature in air

(b) At 561 K in air

(c) At 561 K in water

Fig. 4 Results of fatigue tests for Ni-Ti-Nb SMA

Fig. 5 Effect of temperature and environment on fatigue strength of Ni-Ti-Nb SMA

1.0である。このことから、室温(293 K)よりも高温(561 K)における疲労強度のほうが高く、高温大気中と高温純水中での疲労強度はほぼ等しいことがわかる。

別途実施した腐食試験(温度:288°C, 溶存酸素濃度:8 ppm, 時間:5 000 h)においても全面腐食や孔食がほとんど発生せず、Ni-Ti-Nb系 SMA は耐食性に優れた材料であることを示す結果を得ている。室温大気中と高温純水中での疲労強度がほぼ等しくなったことは、Ni-Ti-Nb系 SMA は繰返し応力下においても材料表面で腐食の影響を極めて受けにくいことを示唆するものである。

室温(293 K)よりも高温(561 K)における疲労強度が高くなった理由としては、4・1節で考察した縦弾性係数の差が主要要因であると考えられる。

4・3 疲労強度に及ぼす平均応力の影響 Ni-Ti-Nb系 SMA は図4に示したように、応力比が $R=$

Fig. 6 Fractograph after fatigue test by SEM

Fig. 7 Material texture of Ni-Ti-Nb SMA, matrix(A), Ti-rich precipitation(B) and Nb-rich precipitation(C)

-1 , $R=0$, $R=0.5$ と増加するに伴って疲労強度が著しく低下することから、平均応力の影響を強く受けることがわかる。

まず、破面形態から疲労強度に及ぼす平均応力の影響を考察した。疲労試験後の破面のSEM写真の一例を図6に示す。破断試験片の破面はすべて図6のように、疲労き裂は材料内部に存在する介在物を起点として発生、進展して破壊に至ることがわかった。一般的に延性に富む、柔らかい金属材料の疲労損傷は、内部に欠陥がない限り部材の表面から発生することが知られている。一方、ばね鋼のような高強度鋼は、短寿命領域では一般的な金属材料と同様に表面破壊の形態を、長寿命領域においてはフィッシュアイを伴う内部

Table 4 Chemical compositions of precipitate

(wt%)

Chemical elements	Matrix(A)	Ti-rich precipitate(B)	Nb-rich precipitate(C)
Ni	53.9	36.4	12.1
Ti	41.0	53.2	15.9
Nb	5.1	10.4	71.9

Fig. 8 EDX analysis of chemical composition at crack initiation point

Fig. 9 Proposed fatigue strength assessment curve for Ni-Ti-Nb SMA

破壊が出現する。また、浸炭材や窒化材等の表面硬化材のように、表面層を強化させた材料の場合には、比較的短寿命領域においても内部を破壊の起点とするフィッシュアイが認められている。Ni-Ti-Nb 系 SMA の疲労破壊形態は表面硬化材と似た、介在物を起点とした内部破壊の様相を示している。

供試材の組織は図 7 に示すように、Ni-Ti-Nb マトリックス中に Ti リッチの硬い粒状の析出物と、Nb リッチの延性に富む紡糸状の析出物が混在する組織となっている。表 4 に析出物の化学成分を示す。疲労破壊の起点になっている介在物を X 線を用いて成分分析した結果、図 8 に示すように Ti リッチの析出物であることがわかった。引張平均応力の増加に伴って疲労強度の低下が大きくなる原因の一つとしては、材料中に存在する Ti リッチの硬い析出物が欠陥として作用することが示唆される。

疲労強度に及ぼす引張平均応力の影響を図 9 に示す。図中には修正 Goodman 線図を示してあるが、引張平均応力の増加に伴って疲労強度は著しく低下し、 $\sigma_m/\sigma_B \geq 0.3$ では取得データの多くが修正 Goodman 線図の下側となる。そのため、Ni-Ti-Nb 系 SMA に対しては修正 Goodman 線図は非保守的な評価となる。そこで、平均応力の影響評価式として式(3)を提案する。

$$(\sigma_a/\sigma_a^*)^m + (\sigma_m/\sigma_B)^m = 1 \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 σ_a は応力振幅、 σ_a^* は $R=-1$ における応力振幅、 σ_m は平均応力、 σ_B は引張強さ、 m は係数である。

なお、データのベストフィットカーブは $m=3/4$ 、データの下限包絡曲線は $m=2/3$ である。したがって、式(3)を用いて $m=2/3$ とすれば、Ni-Ti-Nb 系 SMA の引張平均応力下の疲労強度を保守的に評価できる。

5. 結 言

Ni-Ti-Nb 系形状記憶合金の機械的特性と疲労特性に及ぼす温度と環境の影響を明らかにした。結果を

まとめて以下に示す。

(1) 機械的特性の温度依存性として、降伏応力、引張強さ、伸び、絞りとはともに 293 K から 561 K の温度範囲でほぼ一定値を示す。

(2) 高温(561 K)の疲労強度は、室温(293 K)の疲労強度の約 1.2 倍高く得られた。室温疲労強度が低い原因として縦弾性係数の影響が示唆された。

(3) 高温純水中(561 K)の疲労強度は高温大気中(561 K)の疲労強度と同等であり、疲労強度特性に及ぼす高温純水環境の影響は小さい。

(4) 材料内部に存在する Ti リッチの粒状析出物が欠陥として作用するため、引張平均応力が大きくなると疲労強度は低下する。

(5) Ni-Ti-Nb 系形状記憶合金の平均応力下の疲労強度を評価する曲線を提案した。

$$(\sigma_a/\sigma_a^*)^{2/3} + (\sigma_m/\sigma_B)^{2/3} = 1$$

文 献

- (1) Perkins, J. 編, *Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum, (1975), 2.
- (2) 舟久保照康・大塚和弘・清水謙一・鈴木雄一・関口行雄・唯木次男・本間敏夫・宮崎修一編, 形状記憶合金, (1984), 34, 産業図書.
- (3) 鈴木雄一, 実用形状記憶合金, (1987), 33, 工業調査会.
- (4) 本間敏夫, 日本金属学会会報, 24-1 (1985), 20-25.
- (5) 形状記憶合金用途開発委員会編, 形状記憶合金とその使い方, (1987), 225, 日刊工業.
- (6) 私市優・高橋幸久, 住友金属, 41-2 (1989), 167-178.
- (7) 宮崎修一・大塚和弘, 形状記憶材料, 金属, 59-8 (1989), 69-92.
- (8) 田中喜久昭・戸伏壽昭・宮崎修一編, 形状記憶合金の機械的性質, (1993), 56, 養賢堂.
- (9) 大塚和弘, 日本金属学会会報, 24-1 (1985), 26-32.
- (10) 宮崎修一, 材料, 39-445 (1990), 1329-1339.
- (11) McNichols, Jr. J. L., Brookes, P. C. and Cory, J. S., *J. Appl. Phys.*, 52-12 (1981), 7442-7444.
- (12) Melton, K. N. and Mercier, O., *Acta Met.*, 27 (1979), 137-144.
- (13) 古屋泰文・加藤久詞・三塚賢一・林栄哲, 非破壊検査, 42-7 (1993), 383-388.
- (14) 戸伏壽昭・伊貝亮・山田真也・林華華, 機論, 62-599, A (1996), 1543-1548.
- (15) Beyer, J., Koopman, B., Besselink, P. A. and Willemse, P. F., *Mater. Sci. Forum*, 56-58 (1990), 773-778.