形状記憶合金の粒界破壊

宮 崎 修 一*

1. は じ め に

形状記憶合金は、形状記憶効果および擬弾性と呼ばれる特異な性質を示す機能性材料として注目を集めている材料であり、その基本的な機構も単結晶を用いた研究によりほぼ解明されるにいたっている⁽¹⁾。しかし、最近、形状記憶合金の応用開発の動きが活発化するに及び、多くの材料学的問題が重要な研究の対象となってきた。実用に適した形状記憶合金は強度などの点から Ti-Ni 合金および Cu 系合金に限られるが、前者は強度、延性、耐食性等の材料特性が特に優れており、現在のみならず将来も応用の主流を占める材料の 1 つであろう。しかし、経済性を考えると Ti-Ni 合金は高価な材料であり Cu 系合金の約 10 倍であるため、応用の拡大とともに廉価な Cu 系合金の利用が強く望まれるようになってきた。ただ、現時点では Cu 系合金には二、三の材料学的問題点があり、それらがこの合金の実用化を阻む原因になっている。本稿では、そのうち Cu-Al-Ni 合金の粒界破壊の原因に関する研究の一端を紹介し、その結果に基づいて他の形状記憶合金の破壊様式の違いについても考察する。

2. Cu-Al-Ni 合金の破壊様式

Cu-Al-Ni 合金は単結晶の状態では 10% 以上のひずみ域まで可逆的に変形可能であるが⁽²⁾、多結晶の状態では非常に脆く粒界破壊を示す⁽³⁾⁽⁴⁾。しかし、詳細な観察によると破壊は必ずしも粒界に沿ってのみ生じているのではなく、粒界の性格によっては割れは粒内へ進展する傾向を示す場合もある。さらに、低い応力で働く変形様式が存在し、粒界での応力集中を緩和し易い条件下では破壊までに 5% もの変形を示す[†]。このように、Cu-Al-Ni 合金の破壊様式は粒界の性格および変形条件により

支配されると考えられるため、粒界破壊の原因を明らかにするには、粒界での応力場を単純化し成分結晶の方位を種々組合わせた双結晶による系統的な研究が必要となる。

そのような研究の結果を示す前に、方位関係に強く依存する本合金の変形中の特徴を述べる⁽⁵⁾。まず、弾性変形に際しては、本合金の弾性異方性 ($A=2c_{11}/(c_{12}+c_{44})$, c_{11}, c_{12}, c_{44} は弾性定数) が 13⁽⁶⁾ と非常に大きいので粒界面上でひずみの整合性を保つには、成分結晶の方位関係により大きな応力集中が生じ得る⁽⁷⁾。次に、弾性限を越えた変形はマルテンサイト変態により行われるが、変態ひずみは結晶方位に強く依存するため、粒界面上では変態ひずみの整合性を保つためにも大きな応力集中が生ずる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。粒界面上でのこのようなひずみの整合性を表 1 に示すように調製した 6 種類の双結晶を引張変形し、それぞれの破壊様式を調べた。用いた試料の粒界面は引張軸方向に垂直であり、2 つの成分結晶の方位関係により次のような特徴を持つ 3 つの型に分類することができる⁽⁵⁾。(a) 引張変形により弾性的にも変態後も粒界に応力集中の生じない対称双結晶 1 および 2。(b) 弾性異方性により粒界に応力集中の生ずる非対称双結晶 1, 2 および 3。(c) 非対称双結晶ではあるが弾性的には応力集

表 1 双結晶粒界でのひずみの整合性と変形および破壊様式の関係。

	(a ₁)	(a ₂)	(b)	(c)
双結晶の種類	非対称 1	非対称 2, 3	非対称 4	対称 1, 2
変形挙動	焼入れ時に破壊
弾性ひずみ成分の粒界面上での整合性	×	×	○	○
変態ひずみ成分の粒界面上での整合性	×	×	×	○
破壊様式	粒界破壊	粒界破壊	粒界破壊	粒内破壊

(○) 応力集中を生ずることなく粒界面上でひずみは適合条件を満たす

(×) 粒界面上でひずみの適合条件を満たすためには応力集中が生ずる

* 筑波大学講師；物質工学系

Intergranular Fracture of Shape Memory Alloys; Shuichi Miyazaki[†] (Institute of Materials Science, Univ. of Tsukuba, Sakura-mura, Ibaraki)

Keywords: shape memory effect, shape memory alloy, copper-aluminum-nickel alloy, intergranular fracture, martensitic transformation, bicrystal

1982 年 12 月 7 日受理

† 変態点よりも低い温度域では、マルテンサイト兄弟晶間の界面あるいはマルテンサイト晶内の双晶界面の移動が低応力で働く変形様式として存在する。

中の生じない特殊な方位関係を持った非対称双結晶 4. ただし、この双結晶ではマルテンサイト晶が応力誘起した場合には、両成分結晶内の変態ひずみが粒界面上で異なるため応力集中が生ずる。

表 1 には、各双結晶の応力-ひずみ曲線を模式的に示してある。両成分結晶が[100]を中心に回転し引張軸方位が[001]から互いに対称に 10° あるいは 20° ずつ傾いた対称双結晶 1 あるいは 2 では、破壊は 20% もの変形後 600 MPa 以上の応力で生じ、粒内で破壊した。対称双結晶 1 の成分結晶と同一方位の単結晶の応力-ひずみ曲線は双結晶のものと本質的に変わらず、対称双結晶では粒界は変形および破壊の過程に全く関与しないことが明らかになった⁽⁷⁾。粒界偏析を起こす材料でも対称双結晶の場合、結晶方位差が小さい場合には粒界偏析も小さくなる傾向がある。しかし、本対称双結晶は成分結晶の相対方位差はそれぞれ 20° および 40° と大きく、特定の対応粒界からも外れているため、粒界偏析が特に起こりにくい粒界構造を持つとは考えられない。そこで、これら対称双結晶は延性に富み粒界で破壊しないことから、本合金の粒界破壊の原因は粒界偏析によるものではなく、以下の非対称双結晶の結果からも明らかのように力学的な要因によると考えられる。成分結晶の弾性ひずみの差が最も大きい非対称双結晶 1 では、溶体化処理後の焼入れ時に粒界破壊を生じた。このときの粒界破壊は焼入れ時の熱応力が原因していると思われる。非対称双結晶 1 よりも弾性ひずみ差の小さい非対称双結晶 2 および 3 では焼入れ時には破壊せず、いずれも応力-ひずみ曲線上の弾性域で粒界破壊を起こした。非対称双結晶 4 は変形温度および組成を変えても弾性的には破壊せず、応力-ひずみ曲線の模式図に示すように必ず変態後に粒界破壊を起こした。破壊応力は変形温度と組成に対して、変態誘起応力と同様の依存性を示し、マルテンサイト晶が粒界に達した場所で破壊が発生し粒界上を進展することも確認できた。これらの事実は、粒界面上での変態ひずみ差による応力集中が非対称双結晶 4 の粒界破壊の原因になっていることを示している。

3. その他の形状記憶合金の破壊様式

以上の Cu-Al-Ni 合金双結晶を用いた研究の結果、粒界破壊は弾性的にも変態後も粒界に応力集中の生ずる場合にのみ起こり、変形中応力集中の生じない双結晶では単結晶と同様の変形挙動を示し、破壊は粒内で起こることが確認された。したがって、形状記憶合金の粒界破壊を抑え延性を増すには、粒界に応力集中が生じないようにするか、あるいは粒界での応力集中を容易に緩和できる変形様式が存在すればよいことになる⁽¹⁰⁾。このような観点で他の形状記憶合金の破壊様式も以下のように理解できる。Ti-Ni 合金は多結晶の状態でも延性に富み 50%

もの変形が可能であり⁽¹¹⁾、粒内で破壊し破面には数多くのディンプルが存在し典型的な延性破壊の形態を示す⁽¹²⁾⁽¹³⁾。この理由は、Ti-Ni 合金の弾性異方性が低く ($A \approx 2$)⁽¹⁴⁾、弾性的には大きな応力集中が起こらないことと、転位によるすべり変形が 100 MPa 程度の低い応力下でも起こるため、粒界での変態ひずみの差に基づく応力集中も容易に緩和できることにある⁽¹³⁾。Cu-Zn-Al 合金は Cu-Al-Ni 合金と同じく弾性異方性の高い材料であるが、前者は比較的延性に富んでおり粒内で破壊することも多い⁽¹⁵⁾。その理由は、Cu-Zn-Al 合金ではすべりが 200 MPa 程度で生じ粒界での応力集中を容易に緩和できるためであり、Cu-Al-Ni 合金の脆い原因は容易にすべり変形が起きず粒界での応力が緩和されにくい状況にあるためと考えられる。

4. おわりに

以上の研究により Cu 系形状記憶合金の粒界破壊の原因が明らかにされたことと思う。本稿が、今後の Cu 系合金の材料開発に少しでも寄与できるならば幸である。

末筆ながら、本研究は筑波大学 大塚和弘教授のご指導ご鞭撻のもとに行われたことを付記して感謝の意を表します。

文 献

- (1) K.Otsuka and K.Shimizu : to be published in Text of International Summer Course of Martensitic Transformations, Lewven, Belgium, (1982).
- (2) K.Otsuka, H.Sakamoto and K.Shimizu : Acta Met., **27** (1979), 585.
- (3) S.Miyazaki, K.Otsuka, H.Sakamoto and K.Shimizu : Trans. JIM, **22** (1981), 244.
- (4) 宮崎修一, 大塚和弘, 清水謙一 : 金属物理セミナー, **4** (1980), 111.
- (5) S.Miyazaki, T.Kawai and K.Otsuka : to be published in Proc. ICOMAT-82, Belgium, (1982).
- (6) M.Suezawa and K.Sumino : Scripta Met., **10** (1976), 789.
- (7) S.Miyazaki, T.Kawai and K.Otsuka : Scripta Met., **16** (1982), 431.
- (8) 坂本英和, 木嶋良雄, 清水謙一 : 日本金属学会講演概要, (1981.11 月), 269.
- (9) T.Saburi and S.Nenno : to be published in Proc. International Conference on Solid-Solid Phase Transformations, Pittsburgh, (1981).
- (10) 宮崎修一, 大塚和弘 : 金属, **51** (1981), 2.
- (11) S.Miyazaki, K.Otsuka and Y.Suzuki : Scripta Met., **15** (1981), 287.
- (12) S.Miyazaki and K.Otsuka : Sci.Rep.Res.Inst. Tohoku Univ., **A29**, Suppl.1 (1981), 111.
- (13) S.Miyazaki, Y.Ohmi, K.Otsuka and Y.Suzuki : to be published in Proc. ICOMAT-82, Belgium, (1982).
- (14) O.Mercier, K.N.Melton, G.Gremaud and J.Hagi : J.Appl. Phys., **51** (1980), 1833.
- (15) 武沢和義, 和泉隆夫, 佐藤進一 : 日本金属学会講演概要, (1981.11 月), 269.