形状記憶合金への超音波ショットピーニングの影響*

服部兼久**, 渡邊吉弘**, 北村一浩***, 稲葉忠司*⁴, 吉見幸春*⁵

Effect of Ultrasonic Shot Peening on Shape Memory Alloy

Kanehisa HATTORI, Yoshihiro WATANABE, Kazuhiro KITAMURA,
Tadashi INABA and Yukiharu YOSHIMI

In order to overcome difficulties that have hindered precision casting of shape memory alloys, we made ingots created with self-propagating high temperature synthetic method (SHS) which eventually led us to the success of precision casting utilizing lost wax process. Also we succeeded in creating functional product that was treated with the ultrasonic shot peening process, improving the recovery elasticity against deformation. Although the common casting products are created using many different kinds of metals and alloys, casting products utilizing shape memory alloy have not been widely adopted due to the lack of successfully manufactured products. The reason for this is that there was much difficulty in developing equal property structures that is free of gravity segregation of Ti-Ni. Also its essential characteristics (being the shape memory and super elasticity), the makeup of component had to overcome the structural weaknesses in order to withstand from possible deformation.

Key Words: Titanium-nickel, Shape memory alloy (SMA), Ultrasonic shot peening, Gravity segregation, Self-propagating high-temperature synthesis (SHS)

1. 緒 言

Ti-Ni形状記憶合金は、形状記憶特性や超弾性などの機能や、耐食性、耐磨耗性、高い生体適合性など優れた特性を有している。形状記憶特性を利用したばねの工業的応用は、1982年の自動乾燥機に使用された引張コイルばねに始まって¹⁾、サーモスタット式混合水栓用のコイルばねで広く普及した。一方、超弾性特性の利用例としては、眼鏡フレームや携帯電話用アンテナの他、近年特に生体分野での応用が盛んで、医療器具のカテーテル内ガイドワイヤやステントなどが挙げられる。しかしながら、Ti-Ni合金の熱間加工性は鉄鋼などと同等であるが、冷間加工性は悪い。このため加工コストが高く、製品は線材を出発点としたものが中心で応用範囲は限定されている。

この課題を克服する1つの方法に遠心鋳造法による精密鋳造がある。鋳造により任意形状に成形でき、その応用範囲を飛躍的に拡大することが期待される。これまで、Ti-Ni合

金の鋳造品は、TiとNiの比重差が大きいために再溶解時に重力偏析を起こし、均一な組成の製品を作成することが難しいと考えられていた。Ti-Ni合金は、配合組成が0.1%変化すると、変態温度が約10℃変化するため、その組成制御と均質化が極めて重要である。

一方近年、粉末から合金を作成する研究がなされている。現在、プラズマ焼結法²⁾やHIP (Hot Isostatic Pressing) 法³⁾、燃焼合成法 (SHS, Self-propagating High-temperature Synthesis)⁴⁾などの方法で粉末から合金を作成することができる。我々の研究グループは、重力偏析の問題を解決するために、燃焼合成法によりTi-Ni合金のインゴットを作成し、再溶解して遠心鋳造法により鋳造品を作成することを検討した。本研究では、溶解鋳造法及び燃焼合成法で作成した合金インゴットを用いて組成の比較を行った。

また、従来のTi-Ni形状記憶合金の製造過程において、形状記憶特性や良好な繰返し性を発現させる目的で行われてきた冷間圧延工程は、複雑な形状をした鋳造品に対しては

原稿受付日 2008年12月24日

* 日本ばね学会2008年度秋季講演大会にて発表

** 東洋精鋼株式会社 (Toyo Seiko Co., Ltd.)

*** 長野工業高等専門学校 (Nagano National College of Technology)

*⁴ 三重大学 (Mie University)*⁵ 株式会社 吉見製作所 (Yoshimi Inc.)

施工が困難となる．そこで，我々の研究グループでは，冷間圧延に代わる工程として超音波ショットピーニング⁵⁾を取り上げ，精密鑄造Ti-Ni形状記憶合金の特性に与える影響について検討した．

2. 実験方法

2.1 溶解鑄造法と燃焼合成法

本研究では，一般的に用いられている溶解鑄造法で作成した合金インゴットと，燃焼合成法で作成したインゴットを出発材料として試験片を作成した．

燃焼合成法は，2種類以上の物質の生成熱を利用して合金を製作する方法である．目標配合組成で精密に混合されたTiとNi粉末に不活性ガス雰囲気中で点火すると，点火点でTiとNiの化学反応が始まり生成熱が生じる．この生成熱が周りの混合粉末に連鎖反応を起こし，短時間でTi-Ni金属間化合物が生成する．Fig. 1に燃焼合成法反応の模式図を示す．化合時の温度はTi-Ni合金の融点1583Kよりも高温である．

インゴットの配合組成は燃焼合成法，溶解鑄造法のどちらも室温で超弾性を示すTi-50.8at%Niである．これら2種類の合金インゴットから遠心鑄造による精密鑄造法により，長さ45mm，直径4mmのFig. 2に示す棒状の試験片を作成した．試験片はエメリー紙による研磨を行った後，773K-1.8ksで形状記憶熱処理後水中に急冷した．熱処理後再びエメリー紙で表面を研磨し測定試料とした．それぞれの試料は放電加工機により切断し，試料内部に存在する化合物を調査するためにX線回折（以下XRD, X-ray Diffraction）測定を，

Fig. 1 Combustion process of SHS.

Fig. 2 View of the specimens (a) Cast from melting method ingot (b) Cast from SHS ingot.⁶⁾

試料の変態・逆変態温度を測定するために示差走査熱量（以下DSC, Differential Scanning Calorimetry）測定を行った．XRD測定用の試料は試験片中心部の長さ10mm部分を使用，またDSC測定用の試料は，試験片の最上部と最下部からそれぞれ3mmの長さに切断したものを用了．

2.2 ショットピーニングの効果の確認

次に，燃焼合成法で作成したインゴットのみを出発材料として，ショットピーニングの効果に応力-ひずみ関係から明らかにするためにFig. 3に示す試験片を作成した．配合組成は室温で超弾性特性を示すTi-50.8at%Ni，及び室温で形状記憶特性を示すTi-50.0at%Niとした．遠心鑄造による精密鑄造後バレル研磨し，ショットピーニングを施工したものと未施工のものに分け，最後に753K-2.4ksで形状記憶熱処理を施して水中急冷したものを試験片とした．

なお，ショットピーニング工程には，超音波ショットピーニングを採用した．超音波ショットピーニングに使用される投射材は，真球度の高い鋼球を使用する．よって，長時間投射しても被投射物表面へのダメージが少なく，冷間圧延と同等の効果が期待される．超音波ショットピーニングの原理をFig. 4に，条件をTable 1に示す．超音波ショットピーニング条件は，カバレッジを変え3水準を検討した．

Fig. 3 Tensile test specimen (60mm×4mm×1mm).

Fig. 4 Principle of Ultrasonic shot peening.

Table 1 Ultrasonic shot peening conditions.

Specimen	Coverage 100%	Coverage 1,000%	Coverage 2,000%
Divice	STRESSONIC		
Sonotrode	φ70mm		
Shot property	Material:SUJ2,Size:φ0.8mm,Hardness:800HV		
Shot amount	4.0g		
Amplitude	70μm		
Distance	10mm		
Coverage	100%	2000%	4000%
Injection time	8sec	160sec	320sec
Arc height	0.18mmA	0.22mmA	0.24mmA

Table 2 Residual stress measurement conditions.

Detector	PSPC
Psi Method	Psi 0
Diffraction	γ TiNi (211)
2θ peak angle [deg]	138.6
Stress const. [MPa/deg]	-116.40
Collimator [mm]	$\phi 2$
Voltage [kV]	30
Current [mA]	30
Characteristics X-ray	Cr $K\alpha$
Psi angle [deg]	0 ~ 24
Peak position	Peak top

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the SHS specimen and Melting method specimen at room temperature.⁶⁾

引張試験には、(株)島津製作所製複合負荷試験機オートグラフAG-G20KNを用い、(株)共和電業製一般ひずみゲージを使用してひずみの測定を行った。本研究では、クロスヘッド0.1mm/minの速度で最大ひずみ2%までの引張負荷を与えた後、無負荷の状態まで徐荷する単軸引張試験と、2%ひずみから最大ひずみ量を一定間隔で増加させ負荷・徐荷を繰り返す単軸引張の繰返し負荷・徐荷試験を行った。なお、すべての試験環境温度は室温である。

残留応力測定には、(株)リガク製のPSPC微小部X線回折応力測定装置を用いた。Table 2に測定条件を示す。

3. 実験結果

3.1 溶解鑄造法と燃焼合成法の組成比較^{6), 7)}

室温におけるXRD測定の結果をFig. 5に示す。上の曲線が燃焼合成材、下の曲線が溶解鑄造材の結果である。どちらも42°付近にTi-Ni母相からの明瞭な回折ピークが現れている。また60°付近にも母相からのピークが確認できる。しかしながら、溶解鑄造法では39°付近のTi-Niマルテンサイト相のピークや、35°、37°、46°及び55°付近に析出物であるTi-Ni₃のピークと、50°付近にTi₂Niに対応するピークがはっきりと認められる。これらは、一般的なTi-Ni加工

Fig. 6 DSC curves of melting method specimens.⁶⁾ Fig. 7 DSC curves of SHS specimens.⁶⁾

材とほぼ同様の結果である。

一方の燃焼合成材においても、Ti-Ni₃及びTi₂Niなどの析出物に相当するピークが認められ、これらが存在することが明らかになった。しかし、母相のピークと析出物のピークとの比をとることにより、析出物の量が溶解鑄造材と比較して少ないことがわかる。

溶解鑄造材のDSC曲線をFig. 6に示す。実線が試料上部の測定結果、点線が試料下部の測定結果である。いずれの試料でも、冷却時にはマルテンサイト変態が3段階で起こっている。冷却時のマルテンサイト変態ピークに対応する組成は、変態温度と合金組成の関係のグラフ⁸⁾より、溶体化処理材として考えるとTi-50.4at%Ni、Ti-50.6at%Ni、Ti-50.9at%Niとなる。また、加熱時にも変態に対応するマルテンサイト逆変態ピークが3段階で現れている。また、試料上部と下部で2番目のマルテンサイト変態ピークに違いが現れた。このことは、重力偏析の影響で、Ni濃度が高いTi-50.6at%Niに対応するボリュームフラクションが、試料上部よりも試料下部に多いことを示している。これは遠心鑄造による重力偏析の影響であると考えられる。

次に、燃焼合成材のDSC曲線をFig. 7に示す。実線が試料

Fig. 8 Residual stress distribution after quenching.

上部の測定結果，点線が試料下部の測定結果である．前述の溶解鑄造材では，重力偏析の影響による3つのマルテンサイト変態ピークが認められたが，燃焼合成材ではピークは2つしか認められない．このことから，燃焼合成インゴットを用いて遠心鑄造を行った方が，安定した形状記憶特性を発揮することが可能である．

3.2 超音波ショットピーニングの影響

Fig. 8に，残留応力分布の測定結果を示す．試料は，配合組成Ti-50.8at%Ni材の形状記憶熱処理後の薄板試験片である．測定はTi-Niのオーステナイト相(211)で行った．形状記憶熱処理後であっても，カバレッジ2,000%品は十分な残留応力分布を有していることが分かる．一方，カバレッジ100%品の圧縮残留応力分布はピーニング無し品との差が無い．この結果は，ショットピーニング処理時間を長くする事によって，深くて大きな圧縮残留応力分布が753K-2.4ksの熱処理後でも得られる事を示している．

Fig. 9に配合組成Ti-50.8at%Ni材の超弾性特性時における引張試験で得られた応力-ひずみ線図を示す．この結果より，鑄造法により作成されたTi-Ni合金において，若干の残留ひずみが生じるものの良好な超弾性特性を示すことが確認された．また，超音波ショットピーニングを施したカバレッジ100%及び2,000%の両試験片は，ピーニング無し品よりも同じひずみ量に対する応力誘起マルテンサイト変態及び逆変態における応力値がそれぞれ50~100MPa低くなっていることが分かる．この結果から，ショットピーニングによって材料内部に付与された残留応力が変態を助けたと考えられる．

Fig. 10に配合組成Ti-50.0at%Ni材の形状記憶特性時における引張試験で得られた応力-ひずみ線図を示す．この結果からは，各試験片とも良好な形状記憶特性を示すことが確認された．また，超音波ショットピーニングを施したカバレッジ2,000%及び4,000%の両試験片は，ピーニング無し品よりも変態応力が上昇している．これは，2%ひずみを与えるために，ピーニング時間が長いほど，より大きな応力が必要であることを示している．

Fig. 11に，配合組成Ti-50.8at%Ni材の超弾性特性時にお

Fig. 9 Stress-strain diagram at super-elasticity (Ti-50.8at%Ni).

Fig. 10 Stress-strain diagram at shape memory (Ti-50.0at%Ni).

る，2%から破断に至るまで繰返し行った単軸引張試験の応力-ひずみ線図を示す．ここで，ピーニング無し品とカバレッジ2,000%品で比較を行った．Fig. 9の結果と同様に若干の残留ひずみが生じているものの，良好な超弾性特性を示している．またピーニング無し品に比べカバレッジ2,000%品は破断した応力で約100MPa，ひずみで約1%上昇していることが分かる．これは，ショットピーニングによる圧縮残留応力付与および試験片表面の圧縮による効果と推察される．

Fig. 12には，配合組成Ti-50.0at%Ni材の形状記憶特性時における2%から破断に至るまで繰返し行った単軸引張試験の応力-ひずみ線図を示す．破断応力には変化が無かったものの，ひずみ量で約1%の上昇が認められた．ショットピーニングにより，破断までのひずみ量が大きくなっており，より大きな形状記憶効果の発現が可能になると考えられる．

4. 結 言

燃焼合成法と溶解鑄造法で作成したインゴットを出発材料として，それぞれ遠心鑄造法による精密鑄造を行った．その特性を比較した結果，(1)~(3)のような結論が得られた．

また，形状記憶特性や良好な繰返し性を発現させる目的で行われる冷間圧延の代替工程として，超音波ショットピーニングを取り上げた．燃焼合成材を出発材料とした精密

Fig. 11 Breaking tensile test result at super-elasticity (Ti-50.8at%Ni).

Fig. 12 Breaking tensile test result at shape memory (Ti-50.0at%Ni).

鋳造品に対し、その有用性を調査した結果、(4)～(5)のような結論が得られた。

- (1) XRD測定の結果、溶解鋳造及び燃焼合成材のいずれの試料でも一般的な加工材と同様なTi-Niの母相とマルテンサイト相及び析出物 ($\text{Ti}_2\text{Ni} \cdot \text{TiNi}_3$) からの回折ピークが現れた。また、析出物の量は溶解鋳造材よりも燃焼合成材の方が少なかった。
- (2) DSC測定の結果、溶解鋳造材において試料の上部と下部という採取場所の違いで、重力偏析による変態ピークに違いが現れた。一方、燃焼合成材ではこのような差は認められなかった。
- (3) 燃焼合成材を出発材料とした精密鋳造品においても、2%までの引張試験において、良好な形状記憶と超弾性特性を示すことがわかった。
- (4) 引張試験の結果から、ショットピーニングを施した試料では、マルテンサイト誘起応力やマルテンサイト再配列応力を変化させる残留応力場が試験片に付与されたことが明らかになった。
- (5) ショットピーニングを施した材料では、破断強度及び破断ひずみが共に未処理材に比べ増加しており、力学的特性改善には、ショットピーニングは有効な手段である。

参考文献

- 1) 加藤勉, 日本ばね学会会報, No.424, Jan.2007, 3352.
- 2) 京極秀樹, 畠山隆志, 吉田総仁, 小松真一郎, 佐久間俊雄, 岩田宇一, 日本機械学会論文集A編, 65-632 (1999), 873-878.
- 3) McNeese, M.D., Lagoudas, D.C., Pollock, T.C. Materials Science and Engineering A280, (2000), 334-348.
- 4) 海江田義也, 大田口稔, 大黒信高, 伊藤明男, 滑川隆, 西川隆, 那須久平, 志手秀明, 奥村靖史, 畠山真史, 小森康生, 御家正, 福原三広, 科学技術庁 金属材料技術研究所, “燃焼合成法による金属間化合物の製造技術に関する研究”, (1994)
- 5) 服部兼久, 渡邊吉弘, 半田充, DUCHAZE AUBENEIX, J., ショットピーニング技術, 第15巻第1号, (2003), 9-15.
- 6) 北村一浩, 口田敏雄, 稲葉忠司, 徳田正孝, 吉見幸春, 日本金属学会誌, 第69巻第8号, (2005), 604-607.
- 7) K. Kitamura, T. Kuchida, T. Inaba, M. Tokuda and Y. Yoshimi, MATERIALS TRANSACTIONS, Vol.47 No.11, (2006), 2867-2870.
- 8) 宮崎修一, 佐久間俊雄, 渋谷壽一, “形状記憶合金の特性と応用展開”, (2001), シーエムシー出版, 10.