

形状記憶合金を使用した金属基複合材料

Shape Memory Alloy Fiber Reinforced Aluminum Alloy Matrix Composite

技術本部 紀 博 徳*¹ 川 節 望*²
長 谷 崎 和 洋*²

Riso National Laboratory William D. Armstrong *³

今回開発に成功した 6061 合金をマトリックスとした NiTi 形状記憶合金繊維強化金属基複合材料 (SMA-MMC) は先進複合材料として優れた特徴を有している。繊維の形状記憶処理とマトリックス金属の高温熱処理温度の両者を考慮した真空ホットプレス法によって製造されたもので、界面状態は良好である。曲げ変形回復試験及び引張試験により、複合材化した後にも、提案材料は大きな形状記憶効果を有することを確認した。さらに、形状記憶効果によりマトリックスに形成される圧縮残留応力が強度向上をもたらすとするコンセプトを、引張試験により実証するとともに、提案材料に観察される特徴的な応力-ひずみ変化挙動を解明した。

A 19.5 volume fraction 50.7% Ni-Ti shape memory alloy fiber reinforced 6061-T6 aluminum alloy matrix composite (SMA-MMC) was developed with unique characteristics. Vacuum hot pressing was successfully accomplished by considering both the memorizing treatment of shape memory alloy fibers and the heat treatment of the matrix aluminum alloy. The resulting SMA-MMC materials showed good compatibility at the interface. The shape memory response of the NiTi reinforcement was confirmed by measuring the strain behavior during free heating processes in bend recovery and uniaxial thermal mechanical testing. The proposed concept that higher strength would be achieved due to residual compressive stress by the shape memory effects of NiTi fiber was confirmed experimentally by tensile testing. The unique stress-strain behavior of SMA-MMC was also demonstrated.

1. ま え が き

近年、製品の競争力強化のために、信頼性向上や軽量化に対する要求がますます強くなっており、先進材料の活用が重要課題となっている。先進材料が有している特徴を十分に生かした材料・構造・用途などの開発には、新しい発想に基づく研究展開が必要である。そこで、本報では、代表的な複合材料である金属基複合材料 (MMC: Metal Matrix Composites) について、アルミニウム合金をマトリックスとし種々の特徴を有する形状記憶合金 (SMA: Shape Memory Alloy) を強化繊維として用いた MMC の開発状況について紹介する。強化繊維の形状記憶効果によりマトリックスに圧縮残留応力を付与し強度向上を目指しており、そのコンセプトを提案・実証するとともに、基礎的な強度特性を示す。

2. 形状記憶合金繊維強化 MMC の強度向上コンセプト

世界的にも新しい試みとして、6061 アルミニウム合金をマトリックスとして NiTi-SMA 繊維で強化した複合材料の開発に取り組んだ。SMA⁽¹⁾は、高温である形状・寸法にしていたものを、低温において変形させた後に、再び温度を上昇させると、変形前の元の形状・寸法に戻るといった熱弾性型マルテンサイト変態に基づいた“形状記憶効果”を有する。アルミニウム合金をマトリックスとして SMA 繊維を含んだ複合材料についても、同様の温度・変形履歴を与えると、昇温後に複合材料中の SMA 繊維は元の長さまで縮もうとする。しかし、SMA 繊維は周囲のマトリックスに拘束されていることから、元の長さまでは戻れず、最終的には、マトリックスに圧縮残留応力が発生する。このような繊維方向の圧縮残留応力により、引張強度や剛性の改善、疲労亀裂成長抵抗や破壊靱性の改善が期待される。

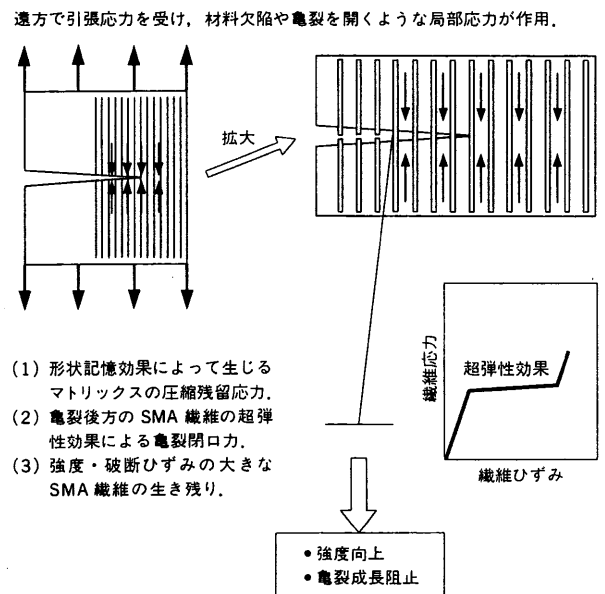


図1 SMA-MMC における強度向上、亀裂阻止メカニズム
疲労亀裂成長抵抗や破壊靱性を改善するメカニズムを示す。
Mechanisms of strength improvement and crack arrest in SMA-MMC

欠陥や亀裂を有する SMA-MMC のモデルを図1に示す。複合材料が外部から引張応力を受けるとき、マトリックスに生じる引張応力は、SMA 繊維の形状記憶効果による圧縮残留応力により、マトリックス金属単独の場合に比較して減少する。マトリックス引張応力の減少により、欠陥や亀裂の周囲に生じる垂直応力も小さくなる。亀裂近傍における垂直応力の減少は、亀裂を成長させるための作用応力を減少させ、最終的に破壊靱性を改善することに結び付く。また、このような破壊現象においては、図1中

*1 長崎研究所強度研究室 工博

*2 長崎研究所材料・溶接研究室

*3 Materials Department, DK-4000 Roskilde, Denmark Ph. D.

に示す SMA のもう一つの特徴である“超弾性効果”⁽¹⁾により亀裂面を閉じる方向の応力が作用し、疲労亀裂成長抵抗や破壊靱性を改善することが考えられる。さらに、MMC で一般的に観察されるような強度・破断ひずみの大きな SMA 繊維が生き残ることにより亀裂成長を阻止するという効果も期待される。

3. 形状記憶合金繊維強化 MMC の製造方法

3.1 真空ホットプレス法の採用

このような新しい材料の製造方法は、これまでほとんど知られておらず、本研究では、まず、製造方法の開発に注力した。これまでに実施された唯一の検討例は、純アルミニウムをマトリックスとし、加圧鑄造法で製造された NiTi SMA-MMC に対するものである⁽²⁾。

本研究では、図 2 に示すような真空ホットプレス法を採用することにより、界面の接合状態が制御しやすくなり、清浄度の高いミクロ組織を有し、界面状態の良好な複合材料を得ることが可能となった⁽³⁾。真空ホットプレス法による手順は図 2 に示すとおりである。まず、SMA 繊維を、両端に切欠を付けた幅 9×長さ 35×厚さ 0.3 mm のアルミニウムシートに長手方向に巻きつける。この際、切欠位置がハーフピッチずれている二種類のタイプ (A タイプ、B タイプ) の切欠付シートを使用し、交互に積重ねる。このような工夫により、SMA 繊維の間隔を、プレス直交方向に平均して 0.4 mm 程度まで狭くすることが可能となった。引き続き、SMA 繊維を巻いたアルミニウムシートを、焼付き防止剤を塗布した工具鋼製のホットプレスのダイの中に積重ね、高温真空中において 2 000 kgf 程度の荷重で圧縮する。ホットプレスラムの先端を段付構造とし、押付け力を増すことなども考慮した。ホットプレス処理後には Ar ガスを流したり、ダイを装置から取外し直ちに水焼入れを実施するなどの急冷処理を施した。なお、試験片近傍の冷却速度をコントロールするために、ホットプレスダイの

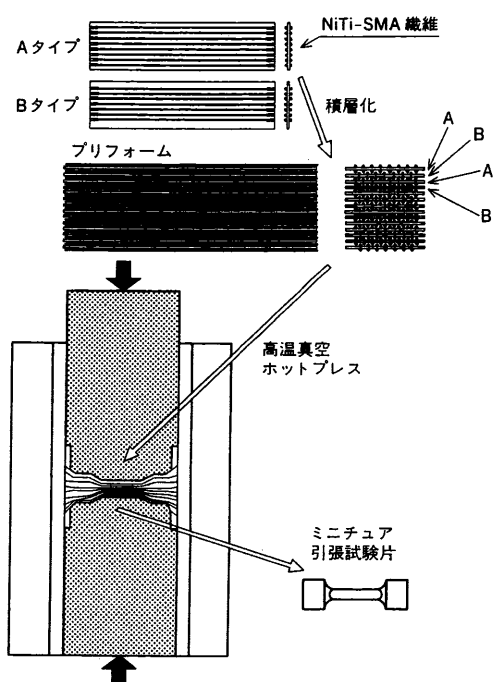


図2 ホットプレス法による SMA-MMC の製造
大きな塑性変形や急冷処理を可能とする真空ホットプレス法。
Hot press processing route used for manufacturing of SMA-MMC

内部に冷却孔を設けた。最後に、室温保持の後、時効処理などを施し、試験片に加工した。

3.2 対象材料の選定

実用的な SMA-MMC とするために、機械構造部材などに多用途されている市販の 6061 アルミニウム合金をマトリックスとして採用した。本材料は、熱処理が容易であり、さらに強度を要求する際に必要な急冷処理についても、2000 及び 7000 シリーズほどの冷却速度は必要ない。また、引張延性も良好である。なお、6061 合金は室温引張条件下において加工硬化が少なく、SMA-MMC の引張変形特性の解釈が容易になるという利点も有する。

SMA 繊維として、機械的性質が優れ、さらに強い形状記憶効果を有する NiTi 合金を一般的な成分組成の範囲内から選択した。NiTi 合金は、Ni 濃度が高くなると相変態温度が低くなる傾向を有し⁽⁴⁾、熱的及び機械的試験を容易にすると考えられる 50.7 % Ni-Ti 合金を採用した。使用材料は直径 190 μm の繊維であり、連続繊維状態で 6061 合金マトリックスに配向した。SMA 繊維は引抜き状態で受け入れたが、この状態では引張延性が低く、加工硬化が著しい。また、顕著な形状記憶効果を示さない。このような SMA 繊維の形状記憶効果は記憶処理を施すことにより改善することが可能である。記憶処理は、NiTi 合金については 450 $^{\circ}\text{C}$ 、30 min 保持程度の条件で実施することが一般的であるが、複合材料として使用する場合は記憶処理は、複合化プロセス (ホットプレス) 時のマトリックス金属の高温熱処理温度も考慮して、550 $^{\circ}\text{C}$ 程度で実施する必要がある。なお、NiTi 合金は、材料成分濃度の微量な変化により変態温度が変化するので、適用環境温度に応じた最適な SMA-MMC を製造することが可能である。

SMA 繊維及び 6061 合金マトリックスは、16% HNO_3 +1 % HF 水溶液中において 120 s 間の酸洗浄処理をしてホットプレスに供した。

4. 形状記憶効果及び強度向上効果の検証

4.1 曲げ試験による形状記憶効果検証

本研究で開発したプロセスにより製造した MMC が目的に沿ったものになっているか否かを検証するために、短時間で評価結果を得る簡便な試験法として厚さ 1 mm の薄板状の MMC を用いた曲げ変形回復試験を実施した。試験方法は次のとおりである。初めに、試験片を -195°C の液体窒素中に 4 min 間浸漬し、三点曲げ荷重を負荷し、曲げ変形を与える。その後、熱電対や変位計をセットする。試験片を大気中に放置し室温近くまで昇温した後、オイルで満たした容器に浸漬し 1 h で 160 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで加熱する。曲げ変形の記録は加熱及び冷却中とも継続して実施する。

一例として、SMA-MMC の形状回復機能に及ぼすプロセス条件の相違の影響やプロセス時間の短縮効果を検討するために実施した試験結果を次に記す。図 3 は、ホットプレス時に SMA-MMC の近傍に配置した熱電対によって計測した曲げ試験片 No. 7-22、8-4 及び 8-5 のプロセス時の温度変化を示す。本試験では、ホットプレス後に Ar ガス冷却により温度履歴をコントロールした。横軸の 0 min 位置で 2 000 kgf の荷重を負荷した。No. 8-4 及び 8-5 の温度履歴は、No. 7-22 よりも温度が高いが短時間でホットプレスしている。

図 4 にはホットプレス後に実施した試験片 No. 7-22、8-4 及び 8-5 に対する曲げ変形回復試験の結果を示す。それぞれ、ホットプレスのまま (T_0)、ホットプレス後に溶体化処理及び焼入れ処理 (STQ)、過時効処理 (OA) を施した条件で試験した (一

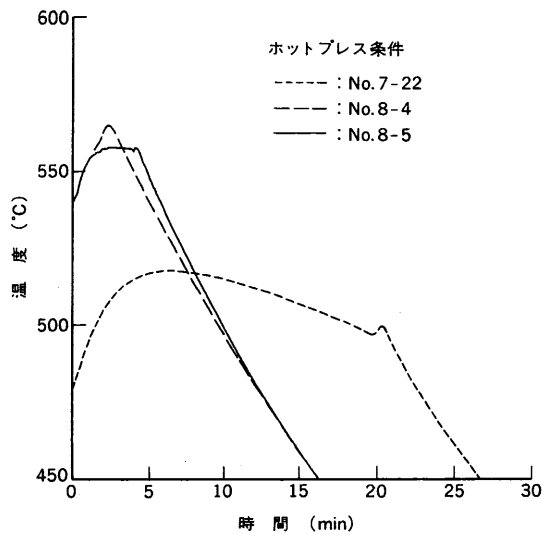


図3 曲げ変形回復試験片のホットプレス時の温度履歴
No.8-4及び8-5は、No.7-22よりも温度は高いが短時間でホットプレス（プレス後、Arガス冷却）。
Comparison of processing time-temperature conditions for bend recovery test specimens

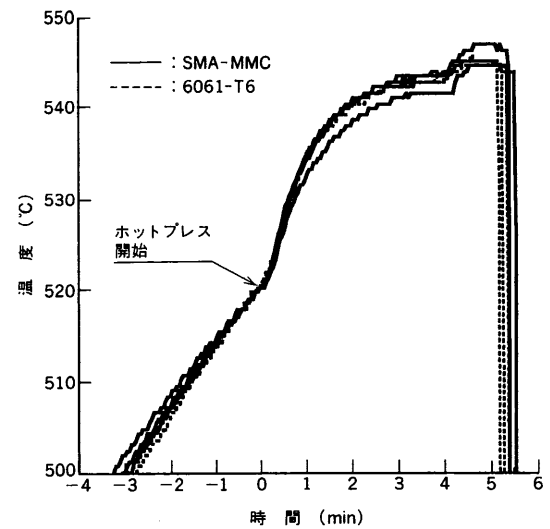


図5 引張試験片のホットプレス時の温度履歴
SMA-MMCについては2000 kgfの荷重でホットプレス（プレス後、水冷）。
Hot pressing time-temperature conditions for tensile specimens

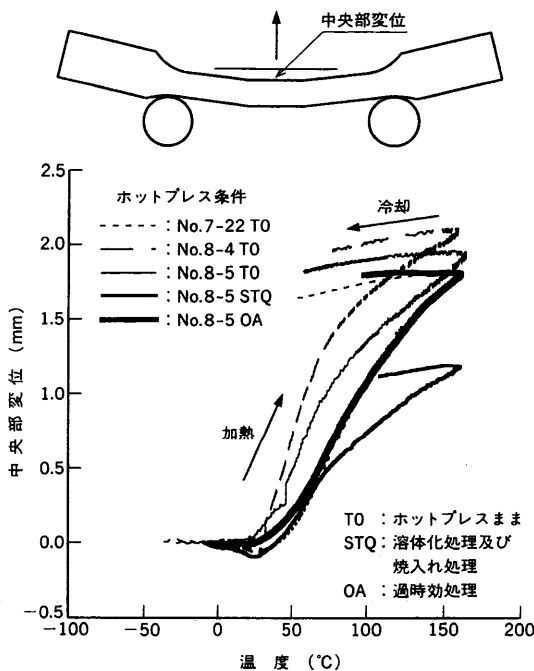


図4 曲げ変形回復試験時の変形回復状況 低温曲げ後の加熱・冷却に伴う試験片中央部の変位曲線。
Comparison of displacement behavior for bend recovery test specimens

部の結果は図示省略)。STQ条件は530℃、20 minの溶体化処理に引続く水焼入れによって与え、直ちに曲げ変形回復試験を実施した。過時効条件は245℃、24 h保持である。低温で与えた曲げ変形は、試験片温度の上昇に伴い、30℃近辺から変化し始め、曲げ変形が初期状態の方向へ戻る。図4は試験片中央部の変形回復状況を示したもので、ホットプレス及びその後の温度履歴の相違により、曲げ変形回復挙動（形状記憶効果）が異なり、プロセス時の温度コントロールが重要であることが分かる。形状記憶効果は短時間でホットプレスしたものの方が大きいようである。

以上のように、ホットプレス法により製造されたSMA-MMCが大きな形状記憶効果を有することを実証した。

4. 2 引張試験による強度向上効果検証

4. 2. 1 供試材料の製作

3.1節に述べた方法により、SMA-MMCの供試材を製作した。また、比較のために、同一条件において、6061合金マトリックス金属についても供試材を製作した。ホットプレス時の温度変化は図5（各材料3本のプロット）に示すとおりであり、SMA-MMCについては2000 kgfの荷重で、6061合金については1300 kgfの荷重で、真空中においてプレスした。ホットプレス処理の終了後に、供試材を内蔵しているダイを装置から取外し、直ちに水焼入れした後、供試材は4日間室温で保持した。その後、179℃、8 hの条件でT6時効処理を実施した。このようにして試作した材料は寸法が小さいことから、一般的な引張試験片を作成することはできず、標点間平行部の断面形状が3×4 mm、全長34 mmのミニチュア引張試験片を3本作成した。試作した試験片のSMA繊維含有率を画像処理によって算出し、20.0、19.3、19.1%との結果を得た。

4. 2. 2 引張試験結果

引張試験は次のような手順で実施した。最初に、25℃において6%の引張ひずみを与えた。この場合のひずみ速度は2.2%/min程度であった。25℃引張負荷の最後に応力0まで除荷し、試験片グリップを解放した。除荷後、加熱開始までに約20 min程度の間隔を空けた。その後、無拘束の状態で、75℃まで2℃/minの昇温速度で高周波により加熱した。加熱終了後、温度を75℃に保ち、試験片グリップを再び取付け、75℃で破壊まで負荷した。

図6は、25℃及び75℃の引張負荷中に計測した応力-ひずみ関係の連続記録（各材料3本のプロット）である。25℃引張負荷中には、SMA-MMCは、最初、二段階の降伏挙動を示した。その後、いったん、ひずみ軟化傾向を示したのち、正のこう配を有するひずみ硬化挙動を示し始める。さらに、SMA-MMCの75℃降伏応力が25℃条件下の最終応力値に比較して著しく高いとの結果も示している。一方、6061-T6については、75℃降伏応力は25℃の最終応力値より低い。75℃におけるSMA-MMCの応力-ひずみ曲線は初期に弾性挙動を示す。その後、しばらく正のひずみ硬化挙動を示した後、負のひずみ硬化と応力の飽和傾

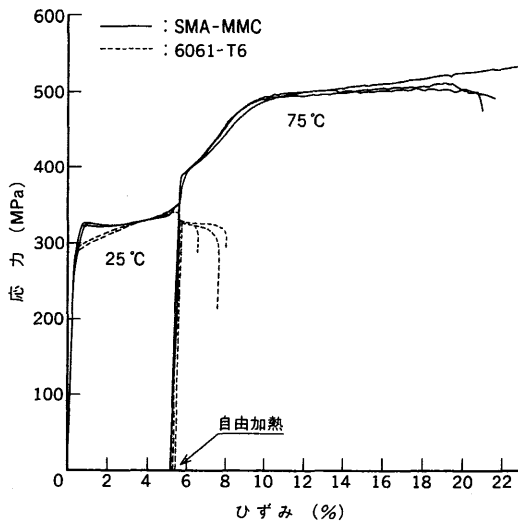


図6 SMA-MMCと6061-T6との引張特性の比較
25℃引張→自由加熱→75℃引張時の応力-ひずみ曲線。
Comparison of tensile properties for SMA-MMC
and 6061-T6

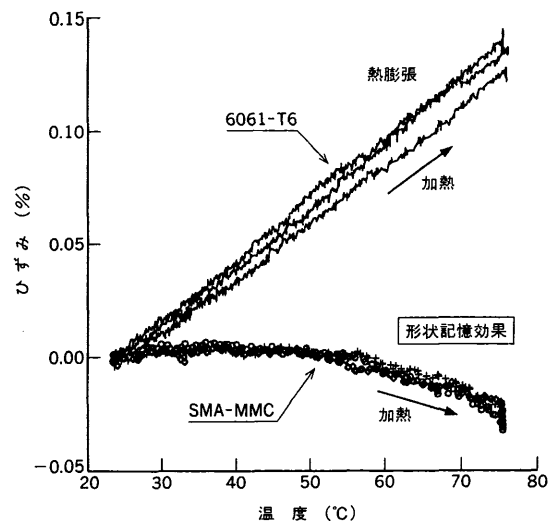


図7 自由加熱時のひずみの変化挙動 SMA-MMCは強化繊維として挿入したSMAの形状記憶効果による非線形の収縮挙動を示す。
Comparison of strain behavior for SMA-MMC and 6061-T6 during free heating process

向を示す。

SMA-MMCの昇温後の引張強さや最終的な破断ひずみは、6061-T6に比べて著しく高く、SMA-MMCの強度向上効果が実証された。なお、75℃における6061-T6の引張延性が一般的なデータと比較して良くないが、これは、SMA-MMCに対して最適化された製造プロセス条件が6061合金に対しては適当でなかったものと考えられる。

図7には、自由加熱した際のひずみ変化（各材料3本のプロット）を示す。一般的な金属材料は昇温とともに伸長し、図中の6061-T6もひずみが大きくなっている。しかし、SMA-MMCは普通とは全く異なる非線形の収縮挙動を示した。図4に示した曲げ変形回復挙動と同様に、強化繊維として挿入したSMAの形状記憶効果によるものである。

4.2.3 考察

SMA-MMCに見られた特徴的な応力-ひずみ変化挙動について、別途実施した解析的な検討結果⁽⁴⁾を用いて考察する。なお、解析モデルでは、SMA-MMCを時効温度(179℃)から25℃まで冷却した際にはSMA繊維中に130 MPaの圧縮残留応力、マトリックス中に31 MPaの引張残留応力が生じているものとした。SMAの相変態は温度・応力依存性を示し、オーステナイトからマルテンサイトへの変態、マルテンサイトからオーステナイトへの変態のそれぞれが温度と応力に対して線形関係にあるとした。

図6に示した応力ひずみ関係の250 MPa 辺りに生じた最初の折れ曲りはマトリックスが降伏し始めたこと、320 MPa 辺りに生じた次の折れ曲りは応力負荷に伴いSMA繊維のマルテンサイト変態が誘起されたことによる。25℃引張負荷の最終段階に現われた正のこう配を有するひずみ硬化は、SMA繊維のオーステナイトからマルテンサイトへの変態が終了したことによる。

25℃から75℃への昇温により、SMA繊維の温度・応力状態がマルテンサイトからオーステナイトへの変態を促進させるようになると、SMA繊維は収縮し、マトリックスに圧縮応力が生じる。解析結果によると、マトリックスに形成される内部圧縮応力の最終的な値は、75℃において145 MPa 程度になるとの結果を得ている。75℃の引張再負荷時には、まず、残留応力が引張状態にあるSMA繊維がマルテンサイト変態を開始する。その後、

マトリックスの6061-T6が降伏し全面降伏状態となる。75℃におけるSMA-MMCの全面降伏応力はSMA-MMCの25℃最終応力値よりも著しく高い。解析結果によると、このような強度向上は、昇温過程で生じたマトリックス中の大きな軸方向圧縮応力の生成、及び昇温によるSMA繊維の強度増加によるものであることが指摘されている。75℃におけるSMA-MMCの全面降伏後には、SMA繊維に作用する応力により誘起されたマルテンサイト変態が飽和する。

5. ま と め

SMAを強化繊維として用いたアルミニウム合金複合材料を開発し、次の結果を得た。

- (1) 6061アルミニウム合金をマトリックスとした実用的なNiTi-SMA繊維強化MMCをホットプレス法によって製造することに成功した。
- (2) 曲げ変形回復試験及び引張試験により、提案材料は複合材化した後にも、大きな形状記憶効果を有することを確認した。
- (3) 強度向上効果を引張試験により実証するとともに、提案材料に認められる特徴的な応力-ひずみ変化挙動を解明した。

以上のように、形状記憶効果によりマトリックスに形成される圧縮残留応力が強度向上をもたらすとする提案材料のコンセプトが実証されつつあることから、今後、アルミニウム部材の強度向上に活用していく所存である。

参 考 文 献

- (1) 舟久保熙康編、形状記憶合金、産業図書(1984)
- (2) Furuya, Y. et al., Enhanced Mechanical Properties of TiNi Shape Memory Fiber/Al Matrix Composite, Materials Trans., Japan Institute of Metals Vol.34 No.3 (1993) p.224
- (3) 特願平5-68366号(1993), 特願平5-162079号(1993), 特願平5-290347号(1993), 特願平7-101994号(1995)
- (4) Armstrong, W. D. and Kino, H., Shape Memory Effects in a NiTi Fiber Reinforced 6061 Aluminum Metal Matrix Composite, COMPOSITES '95: Recent Advances in Japan and the United States (1995) p.395