論 説

NiTi 合金コイルばねの耐久性に及ぼす
記憶処理の影響

守護嘉朗*, 清水孝純**, 榎 正寿***

Effects of Shape Memory Treatment on Durability of
Helical Spring Properties in NiTi Alloy

Yoshiro Shugo, Takayoshi Shimizu and Masatoshi Enoki

Synopsis

In order to clarify the effects of shape memory treatment on durability of helical spring properties in NiTi alloy, spring force-temperature curves at constant strain were measured before and after thermal cycling test (between 0°C and 90°C) and isothermal retention test (at 120°C, 150°C and 180°C).

The results were summarized as follows :

(1) Spring force of the R phase (martensite) and transformation temperatures (M_s , M_f) linearly decreased with rise in shape memory treatment temperature before practice of the cycling test and the retention test.

(2) The transformation temperatures were unaffected by the cycling test up to 2×10^4 times in spite of the shape memory treatment temperature and the loading strain (0.8 and 1.0%). Whereas, the spring force of the parent and R phase decreased with rise in thermal cycling, markedly in the case of higher shape memory temperature and larger loading strain.

(3) Degradation of the spring force was saturated with thermal cycling of 1×10^4 times at 1.0% loading strain, but continued to decrease up to thermal cycling of 2×10^4 times at 0.8% loading strain.

(4) Isothermal retention test at 0.6% loading strain led to increase in transformation temperatures and degradation of the spring force, effectively depending on retention temperature and time, with the exception that the transformation temperatures were unaffected only by retention temperature of 120°C.

1995年9月5日受付

*大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博

**大同特殊鋼(株)技術開発研究所

***東陶機器株式会社金具開発部

1. 緒 言

等原子比近傍組成の NiTi 合金は、熱弾性型マルテンサイト変態に伴い、マルテンサイト相状態の変形が加熱によって元に戻る形状記憶効果と、

母相状態の変形が除荷のみで回復する超弾性現象を示すことが知られている。

このようなマルテンサイト変態機構には、「B2型母相→単斜晶マルテンサイト相 (M相変態)」と「B2型母相→菱面体晶マルテンサイト相 (R相変態)」の2種類¹⁾があり、形状記憶効果の挙動が若干異なる。

一般に、6～8%の形状回復歪みを示すのはM相変態であるが、加熱・冷却時の履歴温度が20～40℃であること、百回程度の使用で形状回復力にへたりが発生する²⁾ため、応用範囲が限定されるという欠点がある。一方、R相変態は、冷間加工材と低温記憶処理の組合せ処理、あるいは、高Ni組成の時効析出処理によって出現するが、履歴温度が1～2℃、1%以下の形状回復歪みで百万回以上の使用が可能である特徴³⁾を有する。このことから、R相変態の応用は、バイアスばねと組合せて2方向動作を行う機能を持たせ、種々の分野に応用されているが、コイルばねの形で利用されることが多い。これは、回復力を容易に取出すことができることと、1%以下の歪みでも比較的大きな回復変位量の出現が可能な構造的な利点のためである。

このように実用的なR相変態を有するNiTi合金コイルばねの耐久性に関しては、上記のように1%以下の形状回復歪みで百万回以上の使用が可能であると報告³⁾されているものの、冷熱サイクル(一定歪み下で昇温・降温を行い、R相変態を繰返す)を実施した時のコイルばね特性に及ぼす加工熱処理の影響がいまだ明らかではない。また、このコイルばねが一定歪み下の恒温に晒された場合、どの程度の温度までコイルばね特性が変化しないかは、実的な面から重要な問題であるもののいまだ明瞭な指針が確立されていない。

本研究では、R相変態を有するNiTi合金コイルばねの耐久試験として上記の冷熱サイクルと恒温保持試験を取り上げ、冷熱サイクルによるコイルばね特性の変化と記憶処理温度の関係、および、コイルばね特性に及ぼす120℃～180℃での恒温保持の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

スポンジ状Tiとペレット状Niを原料とし、所定の合金組成となるように秤量し、アルゴン雰囲気

気の高周波誘導炉によって約150Kgのインゴットを作製した。その後、950℃での熱間鍛造、圧延、および、冷間伸線と750℃での中間焼なましを繰返し、φ2.0mmの線材を作製した。なお、得られた線材の最終加工は冷間伸線であり、その冷間加工率は40%である。また、化学分析によって得られた線材の合金組成は、Ni: 55.5wt%, 炭素: 0.04wt%, 酸素: 0.05wt%, 残部: Tiである。

コイルばねは、上記φ2.0mm線材を丸棒に巻き付け・固定し、所定の記憶熱処理を実施して試作した。得られたコイル形状は、内径φ9.0mm、コイルピッチ6.4mm、有効巻数4.5回、両端座巻各1回であり、両端(3/4回)を研磨した後の自由長は31.5～32.6mmの範囲にばらついた。記憶熱処理は、420℃～480℃×1h WQで行った。

種々の記憶熱処理を施した耐久試験前後のコイルばねを用いて、圧縮型の定たわみ状態で発生力—温度曲線を測定した。コイルばね測定装置は、Fig. 1に示すように、コイルばねを取付ける上・下部試料台、上部試料に直結した検出棒、および、ロードセルが外枠に組込まれていて、ばね発生力は検出棒を通じてロードセルで測定する機構となっている。また、コイルばねを取付ける上・下部試料台の間隔調整は、基準ゲージを用いて行い、

Fig. 1 Apparatus for evaluating the helical spring properties.

Fig. 2 Schematic representation of the force-temperature curve in NiTi alloy spring.

所定高さに対して、 $\pm 0.1\text{mm}$ の精度である。

コイルばねの特性評価は、コイルばねにせん断歪みを与えた状態で得られる発生力（-温度）曲線から変態温度と発生力を求めて行った。すなわち、Fig. 2の発生力曲線の模式図を示すように、降温曲線のMs, Mf（おのおの、マルテンサイト開始・終了）温度、昇温曲線のAs, Af（おのおの、逆変態開始・終了）温度の内、Ms, Mf温度に注目し、発生力に関しては、母相状態では（Ms+10）℃の発生力 F_P 、および、R相状態では（Mf-10）℃の発生力 F_R を読み取り、特性値とした。なお、せん断歪み γ は、

$$\gamma/\% = 100d \cdot \delta / (\pi \cdot D^2 \cdot n)$$

で表される。ここで、線径 d 、コイル径 $D (= (D_o + D_i)/2)$ 、コイル有効巻数 n 、たわみ $\delta (= L_o - h)$ 、コイル外径 D_o 、コイル内径 D_i 、コイル自由長 L_o 、設定高さ h である。

本研究で実施した耐久試験は、冷熱サイクルと恒温保持試験の2種類である。前者の冷熱サイクルは、コイルばねに所定のせん断歪みが付与されるよう圧縮たわみを固定した状態で、0℃低温槽と90℃高温槽に各1分浸漬して行った。今回の冷熱サイクル条件は、せん断歪み0.8%と1.0%で行

Fig. 3 Shape memory treatment temperature dependence of the force-temperature curves in NiTi alloy spring.

- (A) 420°C × 1h WQ (B) 450°C × 1h WQ
(C) 480°C × 1h WQ (D) 520°C × 1h WQ

い、冷熱サイクル数最大 2×10^4 回である。また、後者の恒温保持試験は、せん断歪み0.6%に圧縮たわみを固定した状態で120℃、150℃、および、180℃の恒温槽に浸漬し、最大170dの保持時間で実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 コイルばね特性に及ぼす記憶処理条件の影響

Fig. 3に、40%冷間加工率の線材を使用したコイルばねの発生力曲線の代表例を示す。なお、この場合のコイルばねには、せん断歪み $\gamma = 0.8\%$ （設定高さ $h = 25.2\text{mm}$ ）を与えた。発生力曲線は、一般的に、図に示すように、低温側（R相）で小さく、高温側（母相）で大きな発生力を示す挙動をとる。特に、発生力曲線に及ぼす記憶処理温度 T_M の大きな影響として、 T_M の上昇に伴い発生力曲線が低温側に移行すること、および、マルテンサイト相の発生力が減少することが特徴である。また、520°C × 1h WQの記憶処理条件では、昇温曲線においてR相→母相変態の他に、M相→母相変態が関与した発生力の変化を伴う。前者の履歴温度が1～2℃であるが、後者の履歴温度は約15℃を示している。M相→母相変態の出現は、本合金の場合、500℃以上の記憶処理温度で認められるため、本研究では、R相→母相変態のみが関

Fig. 4 Effect of shape treatment memory temperature T_M on the transformation temperatures (M_s , M_f) and force ratio R_F of martensitic force at (M_f-10) °C to parent force at (M_s+10) °C in NiTi alloy spring.

与する500°C以下の記憶処理条件を扱っている。

Fig. 4に、せん断歪み $\gamma=0.8\%$ および $\gamma=1.0\%$ (設定高さ $h=23.5\text{mm}$) の場合の発生力曲線から求めた M_s , M_f 温度および R 相と母相の発生力比 R_F (F_R/F_P) に及ぼす記憶処理温度 T_M の影響を示した。 M_s , M_f 温度は、両者共、 T_M (温度範囲: 420~480°C) の上昇と共に直線的に低下するが、 M_f 温度は γ によらず $\Delta M_f/\Delta T_M = -0.14$ であるが、 M_s 温度の場合は γ に依存し、 $\gamma=0.8\%$ では $\Delta M_s/\Delta T_M = -0.24$ 、 $\gamma=1.0\%$ では $\Delta M_s/\Delta T_M = -0.20$ である。また、変態区間 ($=M_s-M_f$) に注目すると、 T_M が高いときは変態区間が狭くなっており、さらに、 T_M が高い程、 γ の増加 (応力誘起) による M_s 温度の上昇幅が大きい。このことは、記憶処理後に残存する冷間加工組織が多い

(T_M が低い) 程、変態区間が広くなり、応力誘起による M_s 温度の上昇幅が小さいことを意味している。

一方、発生力に関しては、母相状態である (M_s+10) °C の発生力は、図示は省略しているが、 T_M に依存せずほぼ一定である。また、R 相の発生力は、(M_f-10) °C での値を求め、さらに、(M_f-10) °C と (M_s+10) °C との発生力比 R_F で図示している。この R_F は、 T_M の上昇と共に直線的に減少する。このことは、発生力の小さい R 相では記憶処理後に残存する冷間加工組織が大きな影響を及ぼしていると思われ、 T_M の上昇と共に残存する冷間加工組織が減少し、発生力も T_M の上昇と共に減少しているものと解釈できる。また、 R_F に関し、同一の T_M で見た場合、 $\gamma=1.0\%$ の R_F は $\gamma=0.8\%$ のものより大きい値を示す。通常、母相、R 相のばね定数がそれぞれ一定であれば、 γ に依存せず R_F は等しい (ただし、 γ が大きいほど、 M_s が高温側に移行するため (M_s+10) °C の発生力は若干大になり、結果として、 R_F はわずかに小さくなる) が、本実験では R 相のばね定数が一定ではなく γ の増加と共に増大することが原因して、 R_F が大きくになっているものと考えられる。

コイルばね特性に及ぼす記憶処理温度 T_M の影響をまとめると、 T_M の上昇に伴い、変態温度が直線的に低下し、さらに、R 相の発生力も直線的に減少することがあげられる。

3.2 コイルばね特性に及ぼす冷熱サイクルの影響

Fig. 5 に、420°C × 1h WQ 記憶処理したコイルばねの冷熱サイクル実施前と、冷熱サイクル $N_c=2 \times 10^4$ 回後の発生力曲線の比較例を示す。冷熱サイクルは、負荷せん断歪み $\gamma=0.8\%$ (設定高さ $h=25.2\text{mm}$) で実施し、また、発生力曲線の測定もせん断歪み $\gamma=0.8\%$ で行った。冷熱サイクルによる影響は、発生力の低下に現れている。また、420°C × 1h WQ では、冷熱サイクル前には履歴温度 $\Delta T=0$ °C であったものが、冷熱サイクル $N_c=2 \times 10^4$ 回後では $\Delta T=1.5$ °C と増加しているものの、440°C ~ 480°C × 1h WQ 処理のコイルばねでは、 $N_c=2 \times 10^4$ 回まで $\Delta T \leq 2$ °C であり、 ΔT に及ぼす冷熱サイクルの影響は認められない。また、変態温度 (M_s , M_f , A_s , A_f) も、記憶処理温度にかかわらず、 $N_c=2 \times 10^4$ 回までは変化が認めら

Fig. 5 Effect of thermal cycle number N_c on the force-temperature curves in NiTi alloy spring.

れない。

Fig. 6 に、420℃、440℃、460℃、480℃×1h WQ 処理したコイルばねを荷重せん断歪み $\gamma=0.8\%$ で冷熱サイクルを実施したときの、母相および R 相発生力の変化の様子を示す。ここで、冷熱サイクル後の発生力は、冷熱サイクル実施前の発生力で規格化した相対発生力 I_p 、 I_R の変化で表した。母相および R 相の相対発生力は、いずれも冷熱サイクルの増加と共に減少する傾向を示し、 $N_c=2 \times 10^4$ 回の実施後では、母相の相対発生力の劣化率は 8% 程度であるが、R 相の相対発生力の劣化率は記憶処理温度 T_M に大きく依存し、420℃、440℃×1h WQ 処理では 13%、480℃×1h WQ 処理では 32% に達する。なお、図から明らかなように、母相および R 相の相対発生力共、 $N_c=2 \times 10^4$ 回では一定値には達していき、更に減少する傾向を示している。

Fig. 7 に、荷重せん断歪み $\gamma=1.0\%$ (設定高さ $h=23.5\text{mm}$) で冷熱サイクルを実施したときの相対発生力 I_p 、 I_R の変化を示す。熱処理条件は Fig. 6 と同様である。 $\gamma=1.0\%$ の場合も冷熱サイクル

Fig. 6 Change in parent normalized force I_p at $(M_s+10)^\circ\text{C}$ and martensitic normalized force I_R at $(M_f-10)^\circ\text{C}$ with the number of cycles N_c tested by thermal cycling under 0.8% strain.

と共に母相および R 相の相対発生力は減少するが、劣化量が多いこと、 $N_c=1 \times 10^4$ 回で母相、R 相の劣化量が飽和に達していることが特徴である。

Fig. 8 に、荷重せん断歪み $\gamma=0.8\%$ 、 1.0% で冷熱サイクル $N_c=2 \times 10^4$ 回を実施後の相対発生力 I_p 、 I_R の記憶処理温度 T_M の依存性を示す。 I_p は、 T_M の上昇と共に緩やかに減少する傾向を示すが、 I_R は、 T_M が 440℃ を超えると急激に減少する。また、荷重せん断歪みの効果をみると、 I_p は $T_M=420^\circ\text{C} \sim 460^\circ\text{C}$ では影響は少なく、 $T_M=470^\circ\text{C} \sim 480^\circ\text{C}$ で若干の差異が認められる。一方、 I_R は、荷重せん断歪みの影響が顕著に現れており、しかも、 T_M が高いほど差異は大きく、 $T_M=420^\circ\text{C} \sim 440^\circ\text{C}$ で 8% の差異が、 $T_M=470^\circ\text{C} \sim 480^\circ\text{C}$ では 15% の差異に達している。

一般に、NiTi 合金の冷熱サイクルによる発生力の劣化は、母相 $\leftrightarrow$ R 相変態の繰返しによる転

Fig. 7 Change in parent normalized force I_P at $(M_s+10)^\circ\text{C}$ and martensitic normalized force I_R at $(M_f-10)^\circ\text{C}$ with the number of cycles N_c tested by thermal cycling under 1.0% strain.

Fig. 8 Effect of Shape memory treatment temperature T_M on parent and martensitic normalized force (I_P , I_R) after 2×10^4 cycles tested by thermal cycling under 0.8% and 1.0% strain.

Fig. 9 Effect of retention time t_R on the force-temperature curves examined by isothermal retention test at 180°C under 0.6% strain in NiTi alloy spring. (shape memory treatment: $460^\circ\text{C} \times 1\text{h WQ}$)

位の発生が原因していることが報告されており、その劣化を防ぐ方法として冷間加工組織を熱処理し、すべり応力を高めることが効果的であると指摘されている⁵⁾。本研究の結果でも、記憶処理温度の低下に伴い発生力の劣化が減少することから、記憶処理後の加工組織に依存した発生力劣化挙動が現れていると結論できる。また、Fig. 7, 8に示すように、負荷せん断歪み γ が大きい程劣化を促進するが、 $\gamma=1.0\%$ では記憶処理温度にかかわらず冷熱サイクル $N_c=1 \times 10^4$ 回で劣化が飽和に達している。このことは、それ以上の冷熱サイクルでは転位の増加が停止することを意味しており、注目すべき現象であると思われる。

3.3 コイルばね特性に及ぼす恒温保持試験の影響

本研究では、記憶処理条件 $460^\circ\text{C} \times 1\text{h WQ}$ 処理を行ったコイルばねを負荷せん断歪み $\gamma=0.6\%$ (設定高さ $s=26.0\text{mm}$) に拘束した状態で 120°C , 150°C , および 180°C のシリコン油中に保持し、発生力曲線に及ぼす恒温保持の影響を調べた。

Fig. 9 は、恒温保持の影響を示す一例で、保持温度 180°C 、保持時間 0 d, 70 d, 170 d の発生力曲線で

Fig. 10 Change in the transformation temperatures (M_s , M_f) with retention time t_R examined by isothermal retention test at 120°C, 150°C and 180 °C under 0.6% strain in NiTi alloy spring. (shape memory treatment: 460°C×1h WQ)

ある。なお、測定時のせん断歪みは $\gamma=0.6\%$ である。180°C 恒温保持の場合、図に示すように、保持時間の増加と共に発生力の減少と発生力曲線の高温側への移行が認められる。

Fig. 10 に、発生力曲線から求めた M_s , M_f 温度の恒温保持による変化の様子を保持時間 t_R に対して示す。保持時間が170d までの変態温度の挙動を見ると、保持温度が120°C の場合ではほぼ一定値で変化がないが、150°C 保持では保持時間の増加と共に M_s , M_f 温度共、100d 当り 1～2 °C の割合で上昇する傾向を示す。一方、180°C 保持では保持時間の増加に伴い M_s , M_f 温度とも直線的に顕著な上昇を示し、100d 当り 5 °C の割合で上昇している。

この恒温保持による変態温度の上昇は、 Ni_4Ti_3 金属間化合物の時効析出が原因であると思われる。これまで、Ni—Ti 2 元系状態図の NiTi 単一相領域は室温近傍で非常に狭くなっていることが報告されており⁹⁾、また、500°C 前後の短時間時効処理によって Ni_4Ti_3 金属間化合物の析出が明らかにされている⁹⁾。今回の150°C および180°C 恒温保持材の組織、結晶構造等を確認しているわけではないが、この Ni 過剰の析出物は、マルテンサイ

Fig. 11 Change in parent normalized force I_P at (M_s+10) °C and martensitic normalized force I_R at (M_f-10) °C with retention time t_R examined by isothermal retention test at 120°C, 150°C and 180°C under 0.6% strain in NiTi alloy spring. (shape memory treatment: 460°C×1h WQ)

ト変態を伴う NiTi 相の Ni 濃度を減少させ、同時に変態温度の上昇をもたらすことから、 Ni_4Ti_3 金属間化合物の析出の仮定は妥当であると思われる。

Fig. 11 に、母相および R 相の相対発生力 I_P , I_R の保持時間 t_R に対する変化を示す。母相の I_P は保持温度にかかわらず 20d の保持時間で 2～3 % の減少率を示し、それ以上の保持時間に対して I_P はほぼ一定値を示す。一方、R 相の I_R は、保持時間の増加と共に減少する傾向を示し、保持時間 $t_R=170d$ を比較すると、120°C 保持で 6 % の劣化率であるが、150°C, 180°C 保持では 10～12 % の劣化率を示す。この 10～12 % の劣化率は、同じ 460°C×1 h WQ 処理を行ったコイルばねの冷熱サイクルでは、 2×10^3 ($\gamma=1.0\%$)～ 4×10^3 ($\gamma=0.8\%$) 回のサイクル数 (冷熱サイクル処理時間: 3.5d～6.9d) に相当している。従って、両者の耐久試験を比較すると、冷熱サイクルの母相→R 相変態の繰返しが発生力劣化に大きな影響を与えていることが分かる。

なお、恒温保持による発生力の劣化は、記憶処理後の安定化加工組織と 150°C, 180°C 保持で時効析出すると考えられる Ni_4Ti_3 金属間化合物との

相互作用による発生力緩和が原因と見られるが、120℃保持でも発生力が減少しているため、さらに、変態温度の変化に寄与しない、あるいは、寄与の少ない時効現象（例えば、 Ni_3Ti_4 のように化学量論組成に近い金属間化合物の析出）が起きている可能性が考えられる。

4. 結 言

420℃～480℃×1h WQ の記憶熱処理によって作製した NiTi 合金コイルばねの特性に及ぼす冷熱サイクルおよび恒温保持による耐久試験の影響を明らかにし、以下の結論を得た。

(1) コイルばね発生力曲線から得られる変態温度は、記憶処理温度の上昇と共に直線的に低下し、R相の発生力も記憶処理温度の上昇と共に直線的に減少することを見出した。

(2) コイルばね発生力曲線から得られる変態温度は、記憶処理温度および冷熱サイクル時の負荷歪み (0.8%, 1.0%) にかかわらずサイクル数 2×10^4 回までは変化しない。

(3) 母相およびR相の発生力は冷熱サイクルと共に減少する傾向を示し、記憶処理温度が高いコイルばねほど、また、負荷歪みが大きいほど発生

力劣化の割合は顕著である。また、冷熱サイクル時の負荷歪み1.0%では、サイクル数 1×10^4 回で発生力の劣化率は飽和に達するが、負荷歪み0.8%ではサイクル数 2×10^4 回でも発生力は劣化する傾向を示す。

(4) 負荷歪み0.6%での恒温保持において、保持時間の増加に従い、変態温度の上昇、および、母相とR相の発生力の減少が認められたが、120℃保持では変態温度は変化せず、母相とR相の発生力の減少のみを観察した。

(文 献)

- 1) 舟久保熙康編：形状記憶合金, (1984), [産業図書]
- 2) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: J. de Physique, **43** (1982), C4-255
- 3) T. Todoroki and H. Tamura: Trans., Japan Inst. of Metals, **28** (1987), 83
- 4) G. F. Bastin and G. D. Rieck: Met. Trans., **5A**(1974), 1817
- 5) N. Nishida, C. M. Wayman and T. Honma: Met. Trans., **17A** (1986), 1505