Ti-Ni 合金の曲げ形状記憶と回復力特性

古 屋 泰 文* 島 田 平 八*
松 本 実** 本 間 敏 夫**†

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 5 (1988), pp. 448-453

Characterization of Shape Memory and Recovery Force in Bending of Ti-Ni Alloys

Yasubumi Furuya*, Heihachi Shimada*, Minoru Matsumoto**
and Toshio Honma**†

The characterization of the material properties of a shape memory alloy (SMA), i.e., the martensitic transformation temperature, the spontaneous shape recovery and the recovery force by thermoelastic martensite transformation as well as the discussion about the most efficient material processing and application system in engineering devices will be significant for wider use of SMA material in the near future. In this connection, this paper describes the experimental results obtained by characterizing the physical properties in thermoelastic martensitic transformation, i.e., the change of transformation temperature, etc. in two kinds of Ti-Ni shape memory alloys whose chemical compositions, heat treatments and material processings are different from each other.

Next, the results are shown with the mechanical properties, i.e., the recovery force and spontaneous shape changes investigated by an apparatus made for precisely measuring the recovery force vs temperature relationship.

Finally, based on the results of bending, a mechanical material-evaluation is attempted for the deformation by the shape memory effect of Ti-Ni alloys.

(Received June 26, 1987)

Keywords: shape memory alloy, titanium-nickel alloy, shape recovery force, thermoelastic transformation, martensitic transformation

I. は じ め に

形状記憶合金(SMA)が機械構造物, 医療用などの工業材料として規格化され, さらに広範囲に使用されるようになるためには, マルテンサイト変態を起こす温度, マルテンサイト変態に伴う形状変化と回復力, 疲労特性などの変形と強度等を含む材料特性を調べ, 形状記憶効果(SME)を大きく取り出せる効率良い加工法を示し, さらに製品の中に組み込まれた SMA の最適使用条件・システムにわたる総合的な検討が重要となる。形状記憶合金の機能性を十分に発揮させる形で製品内に組み込むためには, まず, 形状変化量と回復力の関係を定量的に把握することが必要であるが, 両者を系統的に調べた例は少ない⁽¹⁾。そこで, 本研究ではこれらの課題解決の手始めとして, 組成・熱処理, 加工法の異なる Ti-Ni 合金試料について, DSC により逆

変態温度(A_s , A_f)および逆変態にともなう吸熱量を測定し, さらに従来ほとんど行われていなかった曲げ試験用に製作した回復力測定装置を用いて, その力学的特性(回復応力, 形状変化)を調べた。そして, 熱弾性型マルテンサイト変態過程での吸熱量や発生回復力-変位曲線などの特徴から Ti-Ni 合金の形状記憶曲げ特性に対する評価を試みた。

II. 実験方法(材料と装置)

1. 試 験 片

試料は Ti-Ni 合金 (NITINOL) の Ti-Ni₅₁ 平板 (Ni=50.6 at%) および Ti-Ni₅₀ ワイヤ (Ni=49.8 at%) で, その形状を Fig. 1 に示す。

本研究で図に示される様な小型の平板や丸棒(線材) Ti-Ni 試料を用いたのは, 将来 SMA をバルク材化して, さ

* 東北大学工学部 (Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (SENKEN), Tohoku University, Sendai)

† 1987 年 7 月逝去

Fig.1 Geometry and size of Ti-Ni alloys specimen.

らに広範囲の応用を目指す際に発展する可能性のある SMA 複合材の設計のために必要となる基礎的な SMA 素子としての機能性を詳細に調べるとともに Fig.1 の左側に示される様な SMA の応用として、体内異物把持用の内視鏡モデルの開発のための鉗子(forceps)の形状記憶-回復力特性を併せて調べるためでもあった。形状記憶効果を得るための試料を、まず最初に 1073 K で 7.2 ks 焼きなましたのち水冷し(1073 K, 7.2 ks, WQ), 続いて内径 30 mm の銅パイプ内壁に密着拘束させ、673 K で所定の時間(x), 時効処理して水冷(673 K, x ks, WQ)した。

2. 回復力および回復角度測定

回復力および形状回復角度を測定するために試作した装置⁽²⁾の模式図を Fig.2 に示す。形状記憶合金の加熱方法としては、試料に直接通電する⁽³⁾、温水を媒体とする⁽⁴⁾、加熱した大気を媒体とする、高周波⁽⁵⁾により直接加熱する方法等が用いられているが、本研究では温度の場所的変動が少なく、装置が簡単であるという理由により、水槽中で水を媒体として加熱する方法を採用した。アクリル製水槽中にニクロム線を通したガラス管を入れ、通電によりニクロム線を加熱して水を温めた。試料は水槽中の台に固定したが、

Fig.2 Block diagram of the devices for measuring the recovery bending force of shape memory alloy.

対流により試料上の温度の場所的変動は非常に小さい。なお、加熱速度は約 0.3 K/s とした。パイプ($\phi = 30$ mm)内で記憶処理された試料は、293 K の冷水中でまっすぐ伸ばしたのち X-Y ステージ上の試料台から伸びるひずみゲージを貼った片持ち梁の中心軸と一致させるように固定した。回復力(F_r)の測定原理を Fig.3 に示す。ここでは、温度とともに試料の形状が回復するのを妨げるのに必要な力を回復力とした。なお、短時間時効側(1.8 ks, 3.6 ks)の試料は長時間側と比べて硬く、変形抵抗が大きくて完全にはまっすぐに伸ばすことができなかった。しかし、この場合でも梁から下げた荷重伝達棒で試験片を水平になるまで下げて初期設定した。発生した回復力は先ず荷重伝達棒を介して黄銅製の片持ち梁に伝えられ、次に梁に接着したひずみゲージによって電気信号に変えられて、動ひずみ計により増幅されて X-Y レコーダの Y 軸に入力された。温度は水槽中に取り付けたクロメル-アロメル熱電対により測定し、その起電力はデジタル・メーターを通して X-Y レコーダの X 軸に入力した。これにより、X-Y レコーダー上に回復力-温度曲線が得られる。形状回復角度(θ_r)は Fig.4 に示される角度で、拘束することなしに加熱したときの形状回復の様子を試験片の側面から連続的に写真撮影し、フィルムを拡大投影して θ_r を求めた。なお、回復力(F_r)および形状回復角度(θ_r)は、温度変化に伴う形状記憶効果によるもののみを抽出するために全ての試料に対して逆変態点(A_s)以下となる 293 K における値を基準とした。そして、短時間時効側に見られた湾曲試験片の場合をも含めて評価するために、Fig.3 および Fig.4 に示される様に回復力(F_r)の変化幅 ΔF_r 、回復角度(θ_r)の変化幅 $\Delta \theta_r$ の形で比較した。

Fig.3 Principle of measuring recovery force (F_r) of SMA.

Fig.4 Definition of recovery angle (θ_r) of SMA.

3. 変態温度測定

変態温度の測定には DSC (示差走査熱量計)⁽⁶⁾ を用いた。マルテンサイト変態および逆変態は発熱，吸熱を伴う。逆変態開始温度 (A_s) および同終了温度 (A_f) は Fig. 5 中に示される二接線法により決定した。

Fig. 5 Relationship between reverse transformation temperature (A_s and A_f) and aging period in constrained condition at 673 K.

III. 実験結果および考察

1. 変態温度に及ぼす時効時間の影響

本研究で使用した試験片は，1073 K で 7.2 ks 焼きなまし，水冷後，673 K での拘束時効時間を 1.8, 3.6, 54, 180, 360, 540 ks (0.5, 1, 15, 50, 100, 150 h) と変えた Ti-Ni₅₁ 平板および Ti-Ni₅₀ ワイヤである。DSC により測定した変態温度と 673 K における時効時間との関係を Fig. 5 に示す。時効時間が長くなるに連れて変態温度が上昇する傾向が両方の試験片に見られた。原子比 50:50 近傍のニチノールは，Ni 濃度が 0.1% 上昇すると変態温度が約 10 K 低下することが知られている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。このために，工業的に作成されたニチノールの変態温度を組成によって完全にコントロールすることは困難である。しかし，このように時効時間を変えることにより変態温度を調整する事が可能であり⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾，実用上有用である。

2. 回復力に及ぼす時効時間の影響

673 K における時効時間を変えた Ti-Ni₅₁ 平板および Ti-Ni₅₀ ワイヤの回復力-温度曲線をそれぞれ Fig. 6 および Fig. 7 に示す。試料の長さは，各試験片の回復力 ΔF_r がピークとなる長さ付近の 15 mm (Ⅲ-5 節参照) とした。なお，図中の矢印は A_s 点を示している。353 K における回復力を比較すると，両材料とも最初は時効時間の増加に伴って上昇するが，平板では 54 ks，ワイヤでは 3.6 ks で最高

Fig. 6 Relationship between recovery force and temperature. (Ti-Ni₅₁ plate).

Fig. 7 Relationship between recovery force and temperature. (Ti-Ni₅₀ wire).

値をとり，それより時効時間が長くなると回復力は低下した。

3. 回復角度に及ぼす時効時間の影響

つぎに，試験片の回復角度-温度曲線を Fig. 8 と Fig. 9 に示す。Ti-Ni₅₁ 平板で，時効時間が 1.8 ks および 3.6 ks の試験片の回復角度が小さいのは，室温 (試料温度約 288 K) でこれらの試料が硬く，変形抵抗が大きいために形状記憶処理材の回復角度測定の初期段階で試料を完全にまっすぐに戻すことができず，293 K における角度が予め 15° 程度に試験片が湾曲していたためである。これは一般に，Ti-Ni₅₁ 短時間時効材の場合，室温 (293 K) 付近では M_s 点以上の母相域であるために⁽¹¹⁾，材料は硬く，その応力-ひずみ線図での降伏点は高く，変形抵抗は大きいことなどがその原因として挙げられる。回復角度を比較すると，回復力と同様に回復角度が最高を示す時効時間の存在が確認され，Ti-Ni₅₁ 平板では 54 ks のものが，Ti-Ni₅₀ ワイヤでは

Fig.8 Relationship between recovery angle and temperature. (Ti-Ni₅₁ plate).

Fig.9 Relationship between recovery angle and temperature. (Ti-Ni₅₀ wire).

3.6 ks と 54 ks のものがほぼ同じ値で最高値となった。この原因については次のように考察できる。西田と本間⁽¹¹⁾は Ni 過剰 Ti-Ni₅₁ において、一般に時効温度が低い場合、時効初期における析出微粒子は母相を著しく硬化させ M 変態に伴うせん断変形を阻止して、その安定化をはかる働きがあり、それ以上の長時間時効では析出物の回りの整合ひずみは徐々に解消され部分整合、非整合へと変わって行くとしている。本研究においても、Fig.6 および Fig.8 に示される様に、短時間時効での回復力および変形(回復角度量)が小さいことは、この析出微粒子による母相の硬化に原因があり、長時間時効側での回復力および変位量が増大することは、析出物の回りの整合ひずみの解消に原因があるものと考えられる。

4. 回復力 - 変位特性の評価

前節までは形状記憶合金の A_s 温度と A_f 温度の間で発生する回復力と回復角度の変化を別々に測定した結果を示した。しかし、この合金が工業製品に組み込まれて使用される際の設計には、回復時の変位と発生力の間の関係を把握することが不可欠となる。また一般に、この両方が共に大きいものほど作用範囲が大きく、形状記憶合金として効率の良い材質といえる。そこで、Ti-Ni₅₁ 平板試験片の先端に予め角度 θ (Fig.4 参照) を冷水中にて手で成形して与えておき、その θ を順次変化させたときの回復力 - 温度曲線を Fig.10 に示す。この場合の回復力 F_r は図中に示されるように片持梁に垂直な力の成分をとった。次に、Fig.11 は 353 K における Ti-Ni₅₁ 平板の回復力 F_r (または曲げ回復応力 $\Delta\sigma_r$) と先端の角度 θ (または表面最大曲げひずみ ϵ_{rs}) との関係を示したものである。先端角度 θ が

Fig.10 Change of recovery force vs. temperature curve in various pre-angle conditions.

Fig.11 Relationship between recovery force and angle.

大きくなるに従って回復力は減少した。曲線の形は平板ワイヤーでは異なっていたが、Fig.11に見られる様に焼鈍時間が異なった場合でも各曲線は交差しなかった。一般に図中の曲線で囲まれる斜線部面積が大きいものほど形状記憶効果を大きく取り出せる素材と言うことができる。そこで、この回復応力と回復ひずみ曲線のなす斜線部面積から導かれる、いわゆる単位体積当りの回復仕事量 $S(= \Delta\sigma_r \cdot \epsilon_{rs})$ 、ひずみエネルギー密度⁽¹²⁾と同等なものを考えてよい)により形状記憶合金の回復特性(回復力、回復形状)と焼鈍時間との関係を整理した。Fig.12に示される様に Ti-Ni₅₁ 平板の場合は、おおよそ 54 ks 付近の焼鈍熱処理が大きな形状記憶特性を得るのに効果的なことがわかる。また、Fig.11中の各曲線が交差していない事から S の簡易評価法として、変位零($\theta = 0$)での最大回復応力($\Delta\sigma_{r \max}$)と回復力零($\Delta F_r = 0$)での最大回復ひずみ($\epsilon_{rs \max}$)の積を考える事により、定性的には形状記憶合金の回復能特性の評価が出来ることがわかる[†]。

Fig.12 Change of evaluation parameter S in various aging periods.

5. 発生回復力の試験片長さ依存性

本実験で測定した試験片は片端固定の片持ち梁の状態で水槽に固定されているが、すべての試験片について、予め与えた変形の曲率半径(ρ)が一定、かつ厚さ(t)が一定であるから、試験片がまっすぐであるかぎり試験片外側のひずみ(ϵ_{rs})、従って試験片の形状回復力は長さ方向に均一であると考えられる。そこで、本論文では、先ずこの試験片を材料力学、

[†] ここでは、Ti-Ni 板試片を先端集中荷重の曲げ片持ち梁とみなして、曲げ応力は $\sigma_r = M/Z = F_r \cdot L/(bh^2/6)$ 、 M : モーメント、 Z : 断面係数、 F_r : 先端集中力、 L : 試料長さ、 b : 板幅、 h : 厚さから求めた。また、試料表面の最大曲げひずみはパイプ内に拘束された薄板と見なして近似的に $\epsilon_{rs \max} = h \cdot \tan \theta / 2L$ 、 h : 板厚、 θ : 試料曲げ角度、 L : 試料長さより求めた。また、この合金の形状記憶能の評価として、著者らは逆変態時の単位体積あたりの吸熱量 Δq をも考慮にいたれたパラメーター $\mu = \Delta\sigma_{r \max} \cdot \epsilon_{rs \max} / \Delta q$ により SMA 素材の熱 → 機械エネルギー変換の度合を評価することも試みている⁽¹³⁾。

弾性論で扱う一端集中荷重の片持ち梁と見なして、Ti-Ni 合金の試験片長さ L を変えながら回復力の変化を調べた。時効時間を変えた Ti-Ni₅₁ 平板と Ti-Ni₅₀ ワイヤーの回復力 - 試験片長さ曲線をそれぞれ Fig.13 と Fig.14 に 3 次元マップで示した。板厚が一定の本研究で用いた試験片の場合、すべての試験において長さ $L = 15 - 25$ mm の範囲に、353 K における回復力のピークが存在することがわかった⁽¹⁴⁾。一般に、線形弾性集中荷重片持ち梁では F_r は長さ L 方向に一定であるが、本研究結果から明らかになった特異な F_r の L 依存性は、Ti-Ni 素材の非線形な変形特性や試験片長さ方向にわたって起こり得る湾曲にともなう回復力の分布、さらには固定端での高い応力で試験片の一部が局所的に降伏するためとも考えられるがこの理由と評価については今後の検討課題である。しかし、ここで実測により示された回復力のピークの存在は、SMA 素材の効率良い加工や製品化、例えば形状記憶素子を組み合わせたり、配列させた複合バルク材の開発などを考える際に興味深い情報と考える。また、ここで示した回復力 - 試験片長さ - 時効時間の関係を示す 3 次元マップは形状記憶合金を曲げ材として使用する場合の最適条件を判別するのにも有用である。

Fig.13 Effect of specimen length and aging time on recovery force. (Ti-Ni₅₁ plate).

Fig.14 Effect of specimen length and aging time on recovery force. (Ti-Ni₅₀ wire).

IV. 結 論

本研究では Ti-Ni 形状記憶合金の平板およびワイヤー

材について試作した装置により曲げ試験を行った結果、以下の点が明らかになった。

(1) 形状記憶合金の回復力と回復角度は時効処理時間により変化し、各々最大値を示す時効熱処理時間がある。

(2) 曲げ回復力には試験片長さに対する寸法依存性があり、ある長さでピークを示す。

(3) 形状記憶合金の回復力 - 変位曲線の囲む面積からこの合金の形状記憶特性を効果的に引き出すのに適した熱処理時間を求めることができる。

(4) 試験により得られた Ti-Ni 合金の回復力 - 試験片長さ - 時効時間の関係を 3 次元マップで示すことができた。この 3 次元表示は形状記憶合金を曲げ材として使用する場合、回復力の最適条件を判別するのに有用である。

本実験で用いた Ti-Ni 線は東北金属工業(株)より提供を受けました。実験に協力していただいた東北大学学生小島秀明君とともに感謝いたします。

文 献

(1) 本間敏夫, 宮川 量, 加藤清一, 松本 実: 東北大学選研彙報, 40(1984), 163.

- (2) 古屋泰文, 島田平八, 松本 実, 本間敏夫: 日本金属学会講演概要集, (1985・10月), 418.
- (3) 本間 大, 三輪敏之, 井口信洋: 精密機械, 50(1984), 37.
- (4) 本間敏夫, 祢津信彦: 東北大学選研彙報, 34(1978), 105.
- (5) 大西啓靖, 浜口建紀, 鍋島隆治, 宮城政和, 浜田 糾, 辻 栄治: 第4回日本バイオマテリアル学会抄録集, No.39(1982).
- (6) 田村祐一, 鈴木雄一, 轟 恒彦: 日本金属学会シンポジウム講演予稿集, (1985・10月), 118.
- (7) 本間敏夫, 武居広見: 日本金属学会誌, 39(1975), 175.
- (8) 大塚和弘: 日本金属学会会報, 24(1985), 26.
- (9) S.Miyazaki, Y.Ohmi, K.Otsuka and Y.Suzuki, J.de. Physique, 43-Suppl.12, (1982), C4-255.
- (10) T.Saburi, T.Tatsumi and S.Nenno, J.de Physique, 43-Suppl.12, (1982), C4-261.
- (11) 西田 稔, 本間敏夫: 東北大学選研彙報, 38(1982), 75.
- (12) 宮崎修一, 大塚和弘: 日本金属学会会報, 22(1983), 33.
- (13) 古屋泰文, 島田平八, 松本 実, 本間敏夫: 日本金属学会概要, (1986・4月), 223.
- (14) 古屋泰文, 島田平八, 棚橋善克: 日本非破壊検査協会, 第一回新素材およびその製品の非破壊検査シンポジウム, (1984), 87.