Ti-Ni 形状記憶合金の力学的性質の研究*
(形状記憶効果の繰返し特性試験)戸 伏 壽 昭*¹, 岩 永 弘 之*¹
稲 葉 明 俊*², 川 口 稔*³A Study on Mechanical Properties of Ti-Ni Shape Memory Alloy
(Experiments on Cyclic Characteristics of Shape Memory Effect)Hisaaki TOBUSHI, Hiroyuki IWANAGA,
Akitoshi INABA, and Minoru KAWAGUCHI

Experiments on Ti-Ni shape memory alloy wire under uniaxial tension with thermomechanical cycles were carried out. The influence of shape memory processing temperature and maximum strain upon cyclic characteristics of the shape memory effect were examined. The results obtained are summarized as follows. (1) Both recoverable strain with shape memory effect and strain range with stress-induced martensitic transformation show almost the constant values for thermomechanical cycles. (2) Residual strain increases in the early cycles, but shows a constant value after these cycles. (3) Two-way strain with reversible shape memory effect increases with the number of cycles. (4) Residual strain is proportional to two-way strain; both strains are proportional to maximum strain. (5) Yield stress of stress-induced martensitic transformation decreases significantly in the early cycles, but decreases gradually after these cycles. The yield stress decreases for high shape memory processing temperature. (6) Stress corresponding to maximum strain decreases with the number of cycles, but the amount of the variation is small.

Key Words: Stress-Strain Relations, Shape Memory Alloy, Titanium-Nickel Alloy, Shape Memory Effect, Cyclic Characteristics, Martensitic Transformation, Residual Strain, Rversible Shape Memory Effect.

1. 緒 言

形状記憶合金は、マルテンサイト変態と逆変態に基づく形状記憶効果と変態擬弾性の二つの特性⁽¹⁾⁽²⁾を示す。これらの特性を利用する形状記憶合金の応用は、家電分野、車両分野、産業機械分野、建築関連分野および医療分野などの広範囲にわたっており⁽³⁾⁽⁴⁾、著者らはエネルギー分野への応用として固体熱エンジンの出力特性を検討している^{(5)~(7)}。形状記憶合金を応用する場合、形状記憶合金の機能材料としての信頼性を評価する上で、熱・力学サイクルの繰返し数の増加に伴う応力、ひずみの挙動が重要な問題であるが、その研究は十分に行われていないのが現状である⁽⁸⁾。このために、著者らは Ti-Ni 合金線材の繰返し変態擬弾性試験⁽⁹⁾および Ti-Ni 合金コイルばねの繰返し形状記憶試験⁽¹⁰⁾により、それらの繰返し特性を調べている。

他方、形状記憶合金の機能を利用する方法としては、一定応力の下での回復変形の利用、一定ひずみのもとでの回復力の利用あるいは両者を組合せた状態での利

用が考えられる。形状記憶効果を評価する基本的な量は、応力誘起マルテンサイト変態の生じる応力、逆変態による回復ひずみおよび変態温度であるので、これらの繰返し特性を調べておく必要がある^{(1)~(4)(8)}。

本研究では、前報⁽⁹⁾に引続き、最も多く実用化されており、また疲労強度などにすぐれている Ti-Ni 形状記憶合金について、形状記憶効果の繰返し特性を検討した。すなわち、Ti-Ni 合金線材について、単軸引張り下での負荷・除荷と加熱・冷却の熱・力学サイクル試験により、応力誘起マルテンサイト変態と逆変態の繰返し特性を調べた。形状記憶効果に影響を与える主な因子としては、形状記憶熱処理温度、ひずみ、応力および環境温度がある。ここでは、特に繰返し特性に影響の大きい形状記憶処理温度と予ひずみに関して、応力とひずみの挙動を熱・力学サイクルとの関係について調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験片 供試材は、古河電気工業(株)製の直径 0.75 mm の Ti-Ni 合金線材であり、その化学成分を表 1 に示す。この線材を直線に形状記憶熱処理(以下、熱処理という)したものを試験片とした。熱処理では、623, 673, 723, 773 K の各温度で 20

* 平成元年 4 月 4 日 第 66 期通常総会講演会において講演、原稿受付 昭和 63 年 10 月 3 日。

*¹ 正員、愛知工業大学 (〒470-03 豊田市八草町八千草 1247)。

*² 正員、アイシン精機(株) (〒448 刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地)。

*³ 学生員、愛知工業大学大学院。

分間保持した後、炉冷した。試験片の逆変態終了温度、 A_f 点は約 323 K である。試験片は直線の線材であり、外径 0.75 mm、長さ 160 mm、チャック間距離 110 mm および標点距離 20 mm である。

2.2 実験装置 実験装置は、引張試験機、加熱・冷却装置およびその制御部で構成されており、その概観図を図 1 に示す⁽⁹⁾。本装置では、軸力、変位および温度は独立して制御でき、各々はロードセル、伸び計および熱電対により検出する。試験片の加熱と冷却は、熱風と冷風を吹き付けることにより行う。

2.3 実験手順 図 2 の応力-ひずみ関係の模式図で示すような負荷・除荷と加熱・冷却の繰返し試験を行い、軸応力 σ と軸ひずみ ϵ の挙動を調べた。試験では、常温で予ひずみ ϵ_0 まで引張り(OA)、軸力を零まで除荷し(AB)、無負荷のもとで加熱し(BC)、無負荷のままで冷却した(CD)。この過程(OABCD)を 1 サイクルとし、これを 100 回繰返した。負荷および除荷は一定ひずみ速度、約 2%/min で行い、予ひずみ ϵ_0 は 2% および 8% とした。加熱と冷却の速度は約 30 K/min であり、加熱温度 353 K と冷却温度の常温に達した後、これらの温度を約 3 min 保持した。

3. 実験結果と考察

3.1 応力-ひずみ曲線 図 3(a) と (b) に、予ひずみ $\epsilon_0=2$ と 8% の場合について、負荷・除荷と加熱・冷却の熱・力学サイクルによる応力-ひずみ曲線を熱処理温度ごとに繰返し数 $N=1, 5, 20, 50, 100$ 回までまとめて示す。予ひずみ $\epsilon_0=2\%$ は応力誘起マルテンサイト変態(以下、M 変態という)による降伏域にあり、 $\epsilon_0=8\%$ は M 変態終了後のマルテンサイト相(以下、M 相という)での硬化域にある。全体的にみて、M 変態降伏域の応力レベルは熱処理温度が高くなると低くなり、また、繰返し数とともに低下する。 $\epsilon_0=2\%$ の場合には、繰返し数が増しても M 相は逆変態によりオーステナイト相(以下、A 相という)になる。すなわち、M 変態で生じたひずみは加熱により消滅する傾向にある。 $\epsilon_0=8\%$ の場合には、繰返し数が多くなると非回復ひずみが大きくなり、応力-ひずみ曲線の位置が横軸の正の方向に移動する傾向を示す。

M 変態に先行して応力の小さい範囲で生じる R 相(Rhombohedral)変態による

表 1 化学成分

wt%		
Ti	Ni	Zn
43.4	56.0	0.59

1 : Extensometer	2 : Load cell
3 : Tension tester	4 : Handle
5 : Chamber	6 : Specimen
7 : Cooler	8 : Magnet valve
9 : Heater	10 : Controller
11 : Compressor	12 : Recorder
13 : Recorder	14 : Strain amp.
15 : Personal computer	16 : Thermocouple

図 1 実験装置概略図

図 2 応力-ひずみ関係の模式図

図3 応力-ひずみ曲線 (T_h : 熱処理温度)

降伏⁽¹¹⁾⁽¹²⁾は、熱処理温度 673 K と 723 K の場合には明りょうに現れる。この R 相変態は、 $\epsilon_0=8\%$ の場合には、繰返し数に伴って消滅していく。しかし、 $\epsilon_0=2\%$ の場合には、 $N=100$ 回に対しても R 相変態は消滅せず、安定した応力-ひずみ曲線を示すものがある。したがって、応力とひずみの小さい範囲では、R 相変態は非常に安定したもの⁽⁸⁾と考えられる。

熱処理温度 773 K の場合、応力-ひずみ曲線の形は繰返し数の少ない範囲で崩れるので、以下の検討では除いて考える。また、応力緩和については、 ϵ_0 を一定に保つ時間が短くはっきりした結果は得られなかった。

3.2 各ひずみの挙動

3.2.1 回復ひずみ 常温での負荷による M 変態で生じるひずみは、除荷後に見かけ上の塑性変形として残る。この M 変態で生じたひずみは、無負荷の下で A_f 点以上の温度になると、逆変態により消失する。この機構により形状記憶効果 (Shape Memory Effect, 以下 SME という) が現れる。この SME による回復ひずみ ϵ_s と繰返し数 N との関係を図 4 に示す。図 4 より、いずれの場合にも ϵ_s はほぼ一定の値を示す。したがって、形状記憶合金を応用して形状の変化を利用する場合には、安定した繰返し変形特性が得られるものと考えられる。

3.2.2 残留ひずみ M 変態で生じる見かけ上の

図4 SME による回復ひずみと繰返し数の関係

塑性ひずみは無負荷のもとで加熱すると SME により消失するが、完全には元の形状に戻らず、若干の残留ひずみが現れる。この残留ひずみ ϵ_p と繰返し数 N の関係を図 5 に示す。図 3 の応力-ひずみ曲線の形が崩れることから明らかなように、熱処理温度 773 K の場合には特に顕著な残留ひずみが現れる。図 5 からみられるように予ひずみが大きいほど、残留ひずみは大きくなる。また、熱処理温度 623 K の場合には、残留ひずみは繰返し数とともに増加する傾向がある。他の熱処理温度の場合には、初期の一定の繰返し数の後に、残留ひずみはほぼ一定した値を示すようになる。

3・2・3 2方向性ひずみ 無負荷のもとで加熱により元の形状に戻った材料を冷却すると、可逆形状記憶効果(Reversible Shape Memory Effect, 以下 RSME という)により材料が変形を受けた状態(方向)に一定の割合だけ戻る2方向性(Two-way)の変形が現れるようになる。このRSMEにより生じる2方向性ひずみ ε_r と繰返し数 N との関係を図6に示す。図6から、全体的に繰返し数の増加とともに2方向性ひずみは増加する。また、予ひずみが大きいほど、2方向性ひずみは大きくなる。RSMEは負荷過程の変形で生じる内部応力により現れる⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ので、内部応力は予ひずみおよび繰返し数とともに大きくなることが推察される。

3・2・4 残留ひずみと2方向性ひずみ 図5と図6から残留ひずみ ε_p と2方向性ひずみ ε_r の関係を見てみると、いずれの場合にも両者はほぼ比例して生じていることがわかる。この両者の関係を調べるために、図7に同一繰返し数での残留ひずみ ε_p と2方向

性ひずみ ε_r との関係を示す。図中の破線は $\varepsilon_p = \varepsilon_r$ を示す。図7から、実験点は $\varepsilon_p = \varepsilon_r$ の線より若干 ε_r 側に位置するが、 $\varepsilon_p = \varepsilon_r$ からの差異は小さい。この両者の比例関係は、 ε_p が繰返しにより発生する転位に基づいて生じる不可逆変形であり、 ε_r はその転位などの不可逆欠陥による内部応力場に基づいて生じること⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を考えると理解できる。両者の関係の予ひずみ、熱処理温度、環境温度などへの依存性の詳細については、さらに検討を要する。

3・3 M変態ひずみ範囲 M変態降伏の開始と終了のひずみ ε_{Ms} と ε_{Mf} で定まるM変態ひずみ範囲 ($\varepsilon_{Mf} - \varepsilon_{Ms}$) と繰返し数 N との関係を予ひずみ8%の場合について図8に示す。図8から、熱処理温度が673 Kと723 Kの場合には、M変態ひずみ範囲はほぼ同じ大きさとなり、初期のサイクルで若干増加し、その後はほぼ一定の値をとる。熱処理温度が623 Kの場合には、M変態ひずみ範囲は小さくなり、繰返し数とともに若干減少する。

図4から図8までの各ひずみの挙動をその発生機構と繰返し数との関係で考えると次のようになる。可逆的なM変態と逆変態に基づいて生じるM変態ひずみ範囲と回復ひずみは、繰返しに対してあまり変化せず、安定している。これに対して、すべりを伴う転位に基づいて発生する残留ひずみと2方向性ひずみは、繰返し数に依存して増加する。

3・4 M変態開始応力 図3で見られるように、

図5 残留ひずみと繰返し数の関係

図6 2方向性ひずみと繰返し数の関係

図7 残留ひずみと2方向性ひずみの関係

M 変態降伏の開始と終了の応力 σ_{Ms} と σ_{Mf} の違いは、この M 変態降伏域の応力レベルに比較して小さい。したがって、ここでは、M 変態降伏応力の繰返し特性の特徴を表す M 変態開始応力について検討する。M 変態開始応力 σ_{Ms} と繰返し数 N との関係を図 9 に示す。図 9 から、 σ_{Ms} は繰返し初期に大きく減少し、その後徐々に減少する。また、その減少割合は予ひずみが 2 % の場合に比べ、8 % の場合のほうが大きい。この M 変態降伏応力の減少は、M 変態が繰返しとともに生じやすくなることを表している。このように繰返しにより M 変態に対する抵抗は大きく減少するのに対して、図 8 の M 変態ひずみ範囲がほぼ一定値をとることから見られるように、M 変態で生じるひずみ量の繰返しに対する変化は小さい。これらの M 変態ひずみ範囲と M 変態降伏応力の挙動は、変態擬弾性の繰返し特性試験の結果と同じ傾向を示す⁽⁹⁾。

応力-温度平面で M 変態と逆変態の変態領域を表す場合、その領域の境界条件を規定する各変態の開始線と終了線は、各変態の降伏応力と温度の直線関係で表される⁽¹⁵⁾。したがって、繰返しによって一定温度下で M 変態降伏応力が低下することにより、一定応力下では変態領域は高温側に移動する。すなわち、M 変態の開始と終了の温度は繰返し変態擬弾性試験の結果と同様に繰返し数とともに上昇する現象が認められた。

3.5 予ひずみに対応する応力 予ひずみに対応する応力 σ_m と繰返し数 N との関係を図 10 に示す。図 10 から、全体的に繰返し数の増加に伴って、 σ_m は減少する傾向がみられる。しかし、予ひずみ $\varepsilon_0=2\%$ では、大きな減少は現れず、 σ_m はほぼ一定の値を示している。 $\varepsilon_0=8\%$ では、熱処理温度 623 K の σ_m のみが大きく減少するが、他の場合には繰返し数 20 回程度で安定した値を示すようになる。繰返しに伴う σ_m の減少は、図 9 に示した M 変態開始応力 σ_{Ms} の減少に比較して小さい。これらの繰返しに伴う σ_{Ms} と σ_m の挙動は、繰返し変態擬弾性の場合⁽⁹⁾と同じ傾向にあ

図 8 M 変態ひずみ範囲と繰返し数の関係 ($\varepsilon_0=8\%$)

る。

3.6 熱処理温度の影響 M 変態開始応力 σ_{Ms} と熱処理温度 T_h の関係を繰返し数 $N=1$ と 100 回について図 11 に示す。図 11 から T_h が高いほど σ_{Ms} は小さくなっている。この熱処理温度による σ_{Ms} の低下は、Ti-Ni 合金線材を製造する際の冷間加工において発生する転位による加工硬化で高くなっていた σ_{Ms} の応力レベルが、熱処理温度の高い場合にはより多く緩和されるために現れる現象であると考えられる。特に、図 3 からみられるように熱処理温度が 773 K の場合には、繰返し数とともに σ_{Ms} は小さくなり、残留ひずみは大きくなる。

熱処理温度 623 K の場合を 673 K と 723 K の場合と比較すると、回復ひずみは小さい(図 4)。また、 $T_h=623$ K で予ひずみ 8 % の場合には、残留ひずみは繰返し数とともに大きくなり(図 5)、M 変態ひずみ範囲は小さく、繰返し数とともに若干減少し(図 8)、予ひずみに対応する応力は繰返し数とともに大きく減少す

図 9 M 変態開始応力と繰返し数の関係

図 10 予ひずみに対応する応力と繰返し数の関係

図 11 M 変態開始応力と熱処理温度の関係

る(図 10)。

4. 結 言

Ti-Ni 形状記憶合金の力学的性質の研究として、合金線材の単軸引張りによる負荷・除荷と加熱・冷却の熱・力学サイクル試験により、形状記憶効果の繰返し特性に対する形状記憶熱処理温度および予ひずみの影響を調べた。得られた主要な結果は次のとおりである。

(1) 形状記憶効果による回復ひずみと応力誘起マルテンサイト変態で生じるひずみ範囲は、繰返しに対してほぼ一定の値を示す。

(2) 残留ひずみは初期の繰返しで増加し、その後一定の値を示す傾向にある。予ひずみが大きいほど、残留ひずみは大きくなる。形状記憶熱処理温度が高い場合には、顕著な残留ひずみが現れる。

(3) 可逆形状記憶効果による 2 方向性ひずみは、繰返し数とともに増加する。予ひずみが大きいほど、2 方向性ひずみは大きい。

(4) 残留ひずみと 2 方向性ひずみの間にはほぼ比例関係が成立する。

(5) 応力誘起マルテンサイト変態による降伏応力は繰返しの初期に大きく減少し、その後は徐々に減少する。この降伏応力の値は、形状記憶熱処理温度が高くなると低下する。

(6) 予ひずみに対応する応力は、繰返しとともに減少するが、その減少量は小さい。この応力は、予ひずみが小さい場合には、ほぼ一定値を示す。

終わりに、本研究を行うに当たり実験に協力された当時の愛知工業大学の学生諸君、ならびに多大のご支援をいただいた大橋義夫教授および木村君男教授に感謝する。また本研究の一部は日東学術振興財団研究補助金と文部省科学研究費補助金一般研究(C)の補助を受けたことを記し謝意を表す。

文 献

- (1) Perkins, J. 編., *Shape Memory Effects in Alloys*, (1975), 1, Plenum.
- (2) 舟久保編, 形状記憶合金, (1984), 1, 産業図書.
- (3) 形状記憶合金用途開発委員会編, 形状記憶合金とその使い方, (1987), 1, 日刊工業新聞社.
- (4) 鈴木, 実用形状記憶合金, (1987), 1, 工業調査会.
- (5) Toboshi, H. and Cahoon, J. R., *Trans. CSME*, 9-3 (1985), 137.
- (6) 岩永・ほか 2 名, 機論, 54-497, A (1988), 177.
- (7) 戸伏・ほか 3 名, 機論, 55-509, A (1989), 165.
- (8) 宮崎・坂本, 日本金属学会会報, 24-1 (1985), 33.
- (9) 稲葉・ほか 3 名, 機論, 55-511, A (1989), 628.
- (10) 川口・ほか 2 名, 機講論, No. 883-1 (1988-3), 29.
- (11) Miyazaki, S. and Otsuka, K., *Philos. Mag.*, A, 50 (1984), 393.
- (12) Miyazaki, S. and Otsuka, K., *Metall. Trans.*, A, 17 (1986), 53.
- (13) 文献(2)の 83 ページ.
- (14) Perkins, J. and Sponholz, R. O., *Metall. Trans.*, A, 15 (1984), 313.
- (15) 田中・ほか 2 名, 材料, 37-414 (1988), 267.