TiNi 形状記憶合金の回復応力* (最大ひずみ一定下での繰返し特性)

戸 伏 壽 昭*¹, 大 橋 義 夫*²
齋 田 治 男*³, 堀 達 哉*³

Recovery Stress of TiNi Shape Memory Alloy (Cyclic Characteristics under Constant Maximum Strain)

Hisaaki TOBUSHI, Yoshio OHASHI,
Haruo SAIDA and Tatsuya HORI

The cyclic behavior of recovery stress under constant maximum strain in TiNi shape memory alloy is investigated experimentally. The influence of maximum strain and the heating temperature in the thermal cycle on cyclic characteristics of recovery stress is discussed. The main results are summarized as follows. (1) Both stresses at high temperature and at low temperature decrease gradually with the number of cycles, but the recovery stress is almost constant. (2) Recovery stress under the thermal cycle decreases with maximum strain. (3) Both recovery stress and stress at high temperature increase with the heating temperature, but stress at low temperature is almost constant. (4) The amount of decrease in stress at high temperature under the thermal cycle is less than that in yield stress of stress-induced martensitic transformation in the pseudoelastic region. (5) The influence of a rate of temperature variation on cyclic characteristics of recovery stress is slight.

Key Words: Inelastic Deformation, Nonferrous Material, Titanium-Nickel Shape Memory Alloy, Recovery Stress, Maximum Strain, Thermal Cycle

1. 結 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、各種産業分野および医療分野の広範囲にわたっている⁽³⁾⁽⁴⁾。現在まで考えられている形状記憶合金の機能を利用する主な方法には、応力一定下での回復変形の利用、ひずみ一定下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などがある。形状記憶合金を応用する場合、機能材料としての信頼性を評価する上で、熱・力学サイクルのもとでの変態温度、回復変形および回復力の挙動が重要な問題になる⁽⁵⁾。このために、著者らは TiNi 合金について、線材の形状記憶効果⁽⁶⁾および変態擬弾性⁽⁷⁾⁽⁸⁾、およびコイルばねの形状記憶効果⁽⁹⁾に関して、それぞれ基本的な繰返し特性を調べている。

本研究では、これまでの基本的な力学的性質の研究に続き、形状記憶合金の応用において重要になる最大

ひずみ一定下での回復応力の繰返し特性を検討する。最大ひずみ一定下での回復応力は、形状記憶合金素子をパイプの継手などに使用する場合には締付力となり⁽¹⁰⁾、また形状記憶合金熱エンジンで駆動素子として使用する場合には駆動力となり^{(11)~(13)}、応用上数多くのものに利用されるが、その繰返し特性に関する研究報告は少ないのが現状である。回復応力に影響を与える主な因子には形状記憶熱処理温度、最大ひずみ、加熱および冷却の温度などがある。ここでは、特に繰返し特性に影響の大きい最大ひずみおよび加熱温度に関して、TiNi 形状記憶合金の回復応力の挙動を熱サイクルとの関係について実験的に調べる。

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 Ti-55.3 wt%Ni 合金線材である。この線材を直線に形状記憶熱処理したものを試験片とした。形状記憶熱処理では、673 K で 20 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、前報⁽⁶⁾に示したと

* 平成 2 年 3 月 14 日 東海支部第 39 期総会講演会において講演。原稿受付 平成 2 年 4 月 5 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、名誉員、愛知工業大学。

*³ 学生員、愛知工業大学大学院。

おり、引張試験機および加熱・冷却装置で構成されている。軸力、変位および温度はロードセル、伸び計および熱電対により、それぞれ検出する。試験片の加熱と冷却は、熱風と冷風を吹付けて行う。

2.3 実験手順 実験では、TiNi 合金線材に引張りにより一定の最大ひずみを与え、続いてこの最大ひずみ一定下で加熱と冷却の熱サイクルを与える。この場合の応力-ひずみ関係の模式図を図 1 に示す。図 1 に示すように、最初に A_f 点以下の温度 T_1 で最大ひずみ ϵ_m まで負荷する。次に、その ϵ_m を一定に保って、 A_f 点以上の温度 T_2 まで加熱すると、応力は σ_2 まで増加する。続いて、 ϵ_m 一定下で T_1 まで冷却すると、応力は σ_1 まで減少する。この加熱と冷却の温度履歴を 1 サイクルとして、以下同じ T_2 および T_1 について加熱と冷却の操作を 100 回まで繰返す。 T_2 は 333, 353 および 373 K とし、 T_1 は 293 K とする。 ϵ_m は 1, 2, 4 および 6% とする。 ϵ_m に達するまでのひずみ速度は

2%/min とする。また、加熱および冷却の速度は約 1.5 K/s である。

3. 実験結果および考察

3.1 応力-ひずみ曲線 実験で得られた応力-ひずみ曲線を各加熱温度 T_2 について、最大ひずみ $\epsilon_m = 1, 2, 4$ および 6% の結果を同時に図 2 に示す。これらの図では各 ϵ_m について、繰返し数 $N=1$ から 100 までの間の応力の変化が縦線上に重なって示される。図中には、加熱した場合の高温時応力 σ_2 と冷却した場合の低温時応力 σ_1 を、 $N=1$ と 100 の場合について各種の記号で示す。また、同図には T_2 における最大ひずみ $\epsilon_m=8\%$ の単軸引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を細線で示してある。 $T_1=293$ K での最初の負荷時の曲線からわかるように、 $\epsilon_m=1\%$ は Rhombohedral 相(以下、R 相)変態⁽¹⁴⁾の終了域で、応力誘起マルテンサイト (Stress-Induced Martensite, 以下 SIM) 変態の開始点近傍にあり、 $\epsilon_m=2\%$ と 4% は SIM 変態域にあり、 $\epsilon_m=6\%$ はマルテンサイト相での硬化域にある。

各実験で観察される現象としては、次の項目が挙げられる。(1) 高温時応力 σ_2 は加熱温度 T_2 が高いほど大きく、各加熱温度においてはほぼ同じ値をとる。(2) 最初の加熱で生じる σ_2 は、 ϵ_m と同じひずみに対応する T_2 での応力-ひずみ曲線上の SIM 変態の降伏応力より約 100 MPa 低い。両者の差異は T_2 が高いほど大きくなる。(3) 低温時応力 σ_1 の T_2 への依存性は小さい。(4) 最初の冷却で生じる σ_1 は、 T_1 での負荷曲線上の応力よりも約 50 MPa 低い。(5) σ_2 および σ_1

図 1 実験における応力-ひずみ曲線の模式図

図 2 最大ひずみの異なる応力-ひずみ曲線

はともに熱サイクルの初期に大きく減少し、その変化割合は N とともに小さくなる。

3・2 加熱・冷却に伴う応力の挙動 各サイクル中での温度の変化に伴う応力の挙動を調べるために、最大ひずみ ϵ_m については SIM 変態域にある 2% と 4% を、加熱温度 T_2 については最高の 373 K を、繰返し数 N については最初と最後の 1 と 100 を選び、応力と温度の関係を図 3 に示す。図中には、環境温度一定下での引張試験で求めた SIM 変態と逆変態の開始と終了の応力 σ_{Ms} , σ_{Mf} , σ_{As} および σ_{Af} を各種の記号で示し、またそれらを結ぶ破線で SIM 変態と逆変態の開始線と終了線⁽¹⁵⁾を示してある。

図 3 に示すように、初めは $T_1=293$ K での負荷で最大応力 σ_m に達する。このときの最大ひずみ ϵ_m を一定に保って加熱すると、約 320 K までは応力の変化は少なく、約 320 K~350 K の間で SIM 変態の開始線 σ_{Ms} に沿って応力は上昇し、約 350 K 以上では応力の変化は少なくなり、温度 T_2 に至り応力は σ_2 に達する。続いて冷却すると、加熱過程の応力-温度曲線とほぼ同じ経路を通して応力は減少し、温度 T_1 で応力は σ_1 になる。

このように、加熱過程での応力が約 320 K~350 K の間で SIM 変態の開始線に沿って上昇するのは次の

(a) $\epsilon_m=2\%$, $T_2=373$ K

(b) $\epsilon_m=4\%$, $T_2=373$ K

図 3 1 と 100 サイクルにおける応力と温度の関係

理由による。最初の温度 T_1 での ϵ_m までの負荷過程において R 相変態および SIM 変態によるひずみが生じる。その後に加熱した場合には、逆変態で元の形状に戻ろうとするが、変形の拘束のために戻れない。このために、すでに生じている変態ひずみの中で R 相変態によるひずみは加熱温度における母相の弾性ひずみになる。すなわち、R 相変態の逆変態で生じる応力は、各加熱温度において SIM 変態を生じさせるのに必要な応力 σ_{Ms} に近い値になるものと考えられる。なお、本実験の範囲内では、SIM 変態で生じたひずみの逆変態は生じない。

また、図 3 からわかるように、応力-温度曲線は細長い S 字形をなしている。最大ひずみ $\epsilon_m=1\%$ の場合には、 T_1 における σ_m が σ_{Ms} より低く、温度上昇とともに応力が σ_{Ms} に近付くために、応力-温度曲線はより明りょうな S 字形をなす。 $\epsilon_m=6\%$ の場合には、応力-温度曲線はほぼ直線で表される。形状記憶合金コイルばねの回復力を最大たわみ一定下で調べた場合、たわみが小さい場合には回復力-温度曲線にステップ状の変化が現れる⁽¹⁶⁾ のは、このように R 相変態の逆変態の温度領域で応力が大きく増加することによる。

$N=100$ での応力-温度曲線は、応力レベルが低下する点を除けば $N=1$ の曲線とほぼ同じ形になる。全体的に応力-温度曲線の形に対する繰返しの影響は小さい。

3・3 繰返しによる回復応力の挙動 図 1 の模式図で示すように、 T_1 から T_2 までの加熱により応力は σ_1 から σ_2 まで上昇する。この応力増分 $\Delta\sigma=\sigma_2-\sigma_1$ は加熱で生じる有効な回復応力となる。これらの応力の繰返し挙動を調べるために、代表として最大ひずみ $\epsilon_m=4\%$ で加熱温度 $T_2=373$ K の場合について、高温時応力 σ_2 、低温時応力 σ_1 および回復応力 σ_r と繰返し数 N との関係を図 4 に示す。なお、 $N=1$ の場合には $\sigma_1=\sigma_m$ であるので、 $\sigma_r=\sigma_2-\sigma_m$ となる。

図 4 繰返しに伴う応力 σ_2 , σ_1 および σ_r の変化 ($\epsilon_m=4\%$, $T_2=373$ K)

図4から、高温時応力 σ_2 と低温時応力 σ_1 はともに繰返しの初期に大きく減少し、 $N > 20$ では徐々に減少することがわかる。また、回復応力 σ_r は $N > 10$ においてほぼ一定値をとる。

他の最大ひずみ ϵ_m および加熱温度 T_2 の場合にも σ_2 , σ_1 および σ_r の繰返しに伴う挙動はほぼ同様の傾向を示す。ただし、 $T_2 = 333 \text{ K}$ の場合には各応力の変化は少なく、繰返しの初期に僅かに変化し、その後ほぼ一定値をとる。

応用において σ_2 あるいは σ_r を利用する場合、これ

(a) $T_2 = 333 \text{ K}$

(b) $T_2 = 353 \text{ K}$

(c) $T_2 = 373 \text{ K}$

○ σ_2 (2) ● σ_2 (100)
△ σ_1 (2) ▲ σ_1 (100)
□ σ_r (2) ■ σ_r (100)

図5 応力 σ_2 , σ_1 および σ_r の最大ひずみへの依存性

らの値は繰返しの初期に大きく減少することから、あらかじめトレーニング⁽¹⁷⁾を施して利用すると有効であることがわかる。

3・4 回復応力の最大ひずみへの依存性 回復応力の繰返し挙動の最大ひずみへの依存性を調べるために、熱サイクルの開始と終了の代表として繰返し数 $N = 2$ と 100 を選び、それらのサイクルにおける高温時応力 σ_2 , 低温時応力 σ_1 および回復応力 σ_r と最大ひずみ ϵ_m との関係を各加熱温度 T_2 について図5に示す。ここで、 $N = 1$ では冷却の過程がなく、また加熱による回復応力を考えるので、 $N = 1$ を除いている。また、図中には温度 T_2 での引張試験で求めた SIM 変態開始応力 σ_{Ms} も示している。

図5より、全体的な傾向としては、いずれの T_2 についても σ_2 の ϵ_m への依存性は小さく、 σ_{Ms} に近い値をとることがわかる。 σ_1 は ϵ_m とともに増加する。これは、最初に与える T_1 での応力 σ_m が $\epsilon_m = 1\%$ では小さく、 $\epsilon_m = 6\%$ では大きいことによる。 σ_r は ϵ_m とともに減少する。

また、 $N = 2$ と 100 における各応力を比較すると、 σ_2 と σ_1 では $N = 100$ での値が小さく、その差異は加熱温度 T_2 とともに大きくなり、 $T_2 = 373 \text{ K}$ では約 50 MPa となる。 σ_r では $N = 2$ と 100 での値がほぼ一致している。

以上の検討より、応用においては、(1) σ_r は繰返して変化せず、繰返し特性がよい、(2) 大きな σ_r を得るためには、 ϵ_m は小さいほうが有効である、(3) σ_2 を大きくしたい場合には ϵ_m を大きくする必要のないことが認められる。

3・5 回復応力の加熱温度への依存性 回復応力の繰返し挙動の加熱温度への依存性を調べるために、3・4節の場合と同様に熱サイクルの代表として繰返し数 $N = 2$ と 100 を選び、それらのサイクルにおける高温時応力 σ_2 , 低温時応力 σ_1 および回復応力 σ_r と加熱温度 T_2 との関係を、最大ひずみ $\epsilon_m = 4\%$ の場合について図6に示す。また、図中には各加熱温度 T_2 および冷却温度 T_1 のもとの引張試験で求めた SIM 変態開始応力 σ_{Ms} も示してある。

図6から、 σ_2 および σ_r はともに T_2 に比例して大きくなるが、 σ_1 はほぼ一定値をとることがわかる。 σ_2 が T_2 とともに大きくなるのは、3・2節で検討したように、SIM 変態を開始させるのに必要な応力 σ_{Ms} が T_2 とともに高くなることによる。したがって、応用において大きな σ_r あるいは σ_2 を得るためには、加熱温度の高いほど有効であることが認められる。

また、 σ_2 が各加熱温度での σ_{Ms} より若干小さくなっ

ているのは、図2の応力-ひずみ曲線からみられるように、R相変態の逆変態で生じる応力は各加熱温度でのSIM変態開始応力 σ_{Ms} に比べて若干低いことによるものと考えられる。

$N=2$ と100における各応力を比較すると、 σ_2 と σ_1 では $N=100$ での値が小さく、 T_2 が高くなるほどその低下量は大きくなるのに対して、 σ_r では $N=2$ と100での値はほぼ一致している。

他の ε_m の場合にも σ_2 、 σ_1 および σ_r の T_2 への依存性については、ほぼ同様の傾向がみられる。

3・6 繰返しによる高温時応力の挙動 3・3節で検討した高温時応力 σ_2 と繰返し数 N の関係と、前報⁽⁸⁾で検討した一定環境温度 T_2 のもとで最大ひずみ ε_m まで負荷し、除荷する変態擬弾性の繰返し試験でのSIM変態開始応力 σ_{Ms} と N の関係とを、 $\varepsilon_m=4\%$ の場合について図7に示す。図7から、いずれの T_2 に関しても、 σ_{Ms} および σ_2 は繰返しの初期に大きく減少することがわかる。また、 $N=1\sim 100$ での σ_{Ms} の減少量は100~200 MPaであるのに対して、 σ_2 の減少量は50 MPa以下である。

このように、 σ_{Ms} と σ_2 の減少量に差が生じる理由は

図6 応力 σ_2 、 σ_1 および σ_r の加熱温度への依存性 ($\varepsilon_m=4\%$)

図7 繰返しに伴う応力 σ_2 と σ_{Ms} の変化 ($\varepsilon_m=4\%$)

次のように考えられる。変態擬弾性域での繰返し試験においては、各サイクルでひずみが零から ε_m まで増加する負荷過程においてSIM変態によるひずみが生じ、またひずみが ε_m から零まで減少する除荷過程において逆変態により変態ひずみは消滅する。この両変態によるマルテンサイト相の成長と消滅の過程においては、生成相と母相との界面の移動がある。この界面においては転位が生じやすく、また負荷・除荷の繰返しによりこの界面は繰返し移動するので、転位に基づく内部応力が繰返し作用することにより変態の降伏応力 σ_{Ms} が著しく減少する⁽⁸⁾。これに対して、最大ひずみ ε_m 一定下での熱サイクル試験においては、 ε_m が一定に保たれるのでマルテンサイト相と母相との界面の移動は少なく、したがって σ_2 の低下が少ない。

このような両者の挙動の違いのために、図7に見られるように、 $N=1$ では σ_{Ms} が σ_2 より大きく、 $N=100$ では σ_{Ms} が σ_2 より小さくなる。

他の ε_m の場合にも、ほぼ同様の傾向が現れる。

次に、 $N=1$ での $\sigma_2(1)$ に対する $N=100$ での $\sigma_2(100)$ の割合 $\sigma_2(100)/\sigma_2(1)$ と ε_m との関係を図8に示す。図8からわかるように、 $\sigma_2(100)/\sigma_2(1)$ の ε_m および T_2 への依存性は小さく、その値はほぼ0.9になる。前報⁽⁸⁾の変態擬弾性の繰返し試験で検討した割合 $\sigma_{Ms}(100)/\sigma_{Ms}(1)$ は温度および最大ひずみに依存せず約0.6となる。両方の割合を比較すると、最大ひずみおよび温度への依存性の小さい点は同じであるが、その値は σ_2 の割合のほうが大きい。

3・7 加熱および冷却速度の影響 熱サイクル中の温度は外径0.75 mmの試験片に押付けた外径0.1 mmの熱電対で表面の温度を計っているの、試験片の内部まで十分に環境温度に達していない可能性が考えられる。このために、約1/5の温度変化率による熱サイクルの実験を行い、その影響を調べた。すなわち、加熱および冷却速度を約16 K/minとして、最大ひずみ ε_m は4%で、加熱温度 T_2 は333、353および373 K

図8 割合 $\sigma_2(100)/\sigma_2(1)$ の最大ひずみへの依存性

の場合について、影響の大きい初期の10回までの繰返し試験を行った。

実験結果を3・6節までに検討したものと同一関係について整理し、対応する関係について比較検討した結果、いずれの関係についても温度変化率が1.5 K/sと16 K/minの場合の対応する関係はほぼ一致しており、特に顕著な違いは認められなかった。

形状記憶合金のデモンストレーションでよく見られるように、ドライヤーで熱風を吹付けると、変形したコイルばねは瞬時に元の形状に戻ることと比較して考えると、1.5 K/sはかなり遅い加熱速度に対応する。したがって、加熱および冷却の速度の小さい本実験条件の範囲内では、回復応力の繰返し特性に対する温度変化率の影響は小さいことが認められる。

なお、加熱速度が30 K/s以上になると過渡的に飽和値より大きい回復力が現れる⁽¹⁸⁾が、このような場合の繰返し特性については今後の研究課題である。

4. 結 言

TiNi 形状記憶合金の最大ひずみ一定下での熱サイクル試験により、回復応力の繰返し特性に対する加熱温度および最大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) 加熱で生じる高温時応力および冷却で得られる低温時応力は繰返し数とともに減少するが、これらの応力の差で定まる回復応力はほぼ一定値をとる。

(2) 熱サイクルを受ける場合の応力は、加熱過程ではR相変態の逆変態により応力-温度平面での応力誘起マルテンサイト変態開始線に沿って上昇する。繰返し数が増えると応力-温度曲線はほぼ同じ形状のままで低応力側に移行する。

(3) 熱サイクルに伴う回復応力は最大ひずみとともに小さくなるので、大きな回復応力を得るためには最大ひずみは小さいほうが有効である。

(4) 高温時応力および回復応力は加熱温度に比例して大きくなるが、低温時応力はほぼ一定値をとる。

(5) 熱サイクルに伴う高温時応力の減少量は、変態擬弾性域で繰返し変形を受ける場合の応力誘起マルテンサイト変態開始応力の減少量に比較して小さい。

(6) 加熱および冷却の速度が小さい場合には、回復応力の繰返し特性に対する温度変化率の影響は小さい。

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、多大なご支援をいただいた木村君男教授ならびに岩永弘之助教授に深く感謝する。また、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). 55, 日刊工業.
- (4) 鈴木, 実用形状記憶合金, (1987). 89, 工業調査会.
- (5) 宮崎・坂本, 日本金属学会会報, 24-1(1985), 33.
- (6) 戸伏・岩永・稲葉・川口, 機論, 55-515, A(1989), 1663.
- (7) 稲葉・木村・岩永・戸伏, 機論, 55-511, A(1989), 628.
- (8) 川口・大橋・戸伏, 機論, 56-521, A(1990), 150.
- (9) 川口・齋田・大橋・戸伏, 文献(6)の1657ページ.
- (10) 文献(2)の165ページ.
- (11) Tobushi, H. and Cahoon, J. R., *Trans. CSME*, 9-3(1985), 137.
- (12) 岩永・戸伏・伊藤, 機論, 54-497, A(1988), 177.
- (13) 戸伏・木村・岩永, Cahoon, J. R., 機論, 55-509, A(1989), 165.
- (14) Miyazaki, S. and Otsuka, K., *Met. Trans. A*, 17(1986), 53.
- (15) 田中・戸伏・岩永, 材料, 37-414(1988), 267.
- (16) 堀・松本・大川・本間, 東北大学選鉱製錬研究所報告, 43-2(1987), 165.
- (17) 宮崎・大塚, エネルギー・資源, 4-4(1983), 376.
- (18) 井口, 機械の研究, 38-8(1986), 953.