TiNi 形状記憶合金の変態擬弾性* (最大ひずみおよび温度への依存性)

戸 伏 壽 昭^{*1}, 田 中 喜 久 昭^{*2}, 堀 達 哉^{*3}
沢 田 隆 之^{*4}, 服 部 丈 晴^{*4}

Pseudoelasticity of TiNi Shape Memory Alloy (Dependence on Maximum Strain and Temperature)

Hisaaki TOBUSHI, Kikuaki TANAKA, Tatsuya HORI,
Takayuki SAWADA and Takeharu HATTORI

In order to investigate the basic properties on pseudoelasticity of TiNi shape memory alloy, tensile tests with various maximum strains under constant temperature were performed. Based on the experimental results, dependence of the stress-strain curve in the pseudoelastic region on maximum strain and temperature was discussed. The results are summarized as follows: (1) If maximum strain occurs in the stress-induced martensitic (SIM) transformation region, the reverse transformation stress assumes a constant value at each temperature. (2) The modulus of elasticity decreases in proportion to maximum strain. This occurs due to the fact that the fraction of the martensitic phase increases. (3) The residual strain increases in proportion to the amount of SIM transformation strain and temperature. (4) The dissipated strain energy increases in proportion to the amount of SIM transformation strain, but depends slightly on temperature. (5) The recoverable strain energy increases in proportion to maximum strain and temperature.

Key Words: Inelastic Deformation, Nonferrous Material, Titanium-Nickel Shape Memory Alloy, Pseudoelasticity, Stress-Induced Martensitic Transformation

1. 緒 言

形状記憶合金では、数%もの残留ひずみが加熱により消滅する形状記憶効果のほかに、除荷のみで元の形状に回復する現象が見られる。この現象は変態擬弾性あるいは超弾性(Pseudoelasticity, 以下PE)と呼ばれている^{(1)~(4)}。このPEの現れる温度域では、負荷過程において応力誘起マルテンサイト(Stress-Induced Martensite, 以下SIM)変態により変形が生じ、除荷過程において逆変態により変形は消滅する。一定温度下でPEを表す応力-ひずみ曲線を図1に示す。この場合、応力-ひずみ曲線は負荷と除荷により大きなヒステリシスループを描く。このヒステリシスループの囲む面積および除荷曲線の下面積は、それぞれ単位体積当たりの散逸エネルギー E_d と回復ひずみエネルギー E_r を表す。形状記憶合金の E_d および E_r は、普通の金属の回復可能な変形の範囲における値に比較して非常に大きい。したがって、エネルギー貯蔵材料あるいは防振材料としての機能が優れており、その応用が

期待されている^{(5)~(8)}。

これらの機能を有する形状記憶合金素子を設計する場合、材料の応力-ひずみ-温度関係が必要になる。著者らは、比較的単純なモデルにより形状記憶効果やPEなどの複雑な現象がうまく表せる理論を提案し⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、その理論の有効性を調べている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。他方、形状記憶合金の機械的性質は材料の成形条件や使用条件に依存して大きく変わる^{(1)~(3)(13)~(15)}。したがって、

図1 A_f 点以上の一定温度下における応力-ひずみ曲線

* 原稿受付 平成3年11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, 東京都立科学技術大学 (〒191 日野市旭ヶ丘6-6)。

^{*3} 准員, 三菱電機(株) (〒461 名古屋市東区矢田南5-1-14)。

^{*4} 学生員, 愛知工業大学大学院。

理論の適用範囲を明確にするため、あるいはより高精度の理論を作るためには、材料の PE の性質を正しく把握する必要がある。

本研究においては、これらの目的のために PE の基本的な特性を調べた。すなわち、疲労強度の高い TiNi 形状記憶合金線材について、一定温度下で最大ひずみの異なる単軸引張試験を行った。そして、弾性係数、逆変態応力、残留ひずみ、回復ひずみエネルギー、散逸ひずみエネルギーなどの最大ひずみおよび温度への依存性を検討した。

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 Ti-55.3 wt% Ni 形状記憶合金線材である。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。試験片は外径 0.75 mm、標点距離 20 mm の線材である。

2.2 実験装置 実験装置は(株)島津製作所製の形状記憶合金特性試験装置であり、引張試験機および加熱・冷却装置で構成されている⁽¹⁶⁾。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

ぞれ測定する。試験片の加熱は熱風を吹付けて行う。

2.3 実験手順 実験では A_f 点以上の一定温度 T のもとで単軸引張りの負荷および除荷を行った。負荷および除荷は一定ひずみ速度 2%/min で行った。図 1 に示すように、負荷過程では SIM 変態が応力 σ_{MS} で開始し、 σ_{MF} で終了する。除荷過程では逆変態が応力 σ_{AS} で開始し、 σ_{AF} で終了する。これらの点に対応し、SIM 変態と逆変態の開始と終了のひずみをそれぞれ ϵ_{MS} , ϵ_{MF} , ϵ_{AS} , ϵ_{AF} で表す。各試験で与える最大ひずみ ϵ_m は 2%~9% とした。温度 T は 353 K および 373 K とした。

3. 実験結果および考察

3.1 応力-ひずみ曲線 実験から得られた応力-ひずみ曲線の一例を図 2 に示す。また、各試験温度 T で最大ひずみ ϵ_m が異なる場合の応力-ひずみ曲線をまとめて図 3 に示す。図 2 および図 3 からわかるように、 $\epsilon_m = 2\% \sim 6\%$ は SIM 変態域にあり、 $\epsilon_m = 7\%$ は SIM 変態終了点近傍にあり、 $\epsilon_m = 8\%$ および 9% は SIM 変態終了後のマルテンサイト相（以下、M 相）での加工硬化域にある。

これらの図から観察される主な現象としては、次の点が挙げられる。

(a) $T = 353 \text{ K}$

(b) $T = 373 \text{ K}$

図 2 一定温度 T のもとでの応力-ひずみ曲線、最大ひずみ $\epsilon_m = 4, 6, 8\%$

(1) T が高くなるほど、SIM 変態および逆変態の降伏応力は高くなる。これは、応力-温度平面上で規定され各変態線が右上がりの直線で表されることに対応する⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。SIM 変態と逆変態の降伏応力の差 ($\sigma_M - \sigma_A$) は、 T に依存せず、ほぼ同じ値をとる。このことは、各変態線の傾きが等しいことに対応する。

(2) ϵ_m が SIM 変態域にある場合には、逆変態の降伏応力 σ_A は ϵ_m に依存せず、各温度でほぼ一定値をとる。一方、 ϵ_m が M 相の加工硬化域に入ると、逆変態の開始点は明りょうでなくなり、 σ_A は ϵ_m の増加とともに低下する。さらに、逆変態が一定応力下で進展する直前に応力の行き過ぎ (Overshoot) が現れる。この逆変態開始点における応力の行き過ぎは、負荷過程での SIM 変態の開始点および軟鋼の塑性変形の開始点 (上降伏点) において観察される現象と同様に、一定応力下で変形の進展する直前に過渡的に現れる。この応力の行き過ぎの生じる原因には、逆変態の進行開始を

阻止する機構、例えば M 相の加工硬化域で生じた転位に基づく摩擦力の存在が推察される。この点の詳細については今後の研究課題である。

(3) ϵ_m が SIM 変態域にある場合には、 ϵ_m が大きくなるほど、除荷過程における弾性係数は小さくなる。

(4) ϵ_m が大きくなるほど、除荷後に現れる残留ひずみ ϵ_p は大きくなる。

3.2 弾性係数 SIM 変態域における弾性係数 E と最大ひずみ ϵ_m との関係を図 4 に示す。ここで、 E は除荷開始点における除荷曲線の傾きで定めてある。 $\epsilon_m = 1\%$ における E の値は母相の弾性係数 E_A であり、 E_A は負荷過程と除荷過程で等しい値をとる。図 4 からわかるように、 ϵ_m が大きくなれば、 E の値は小さくなる。この理由は、SIM 変態域においては母相と M 相とが混ざった状態にあり、母相と M 相の弾性係数の違いによって E の変化が現れると考えれば、次のように説明できる。M 相の弾性係数を E_M とする。考える要素の長さ l において、SIM 変態で生じた M 相の割合が X であると、母相の占める割合は $(1-X)$ となる。この状態で応力増分 $\Delta\sigma$ に対する伸びの増分は M 相部では $Xl\Delta\sigma/E_M$ 、母相部では $(1-X)l\Delta\sigma/E_A$ となる。したがって、考える要素におけるひずみ増分 $\Delta\epsilon$ は次のようになる。

$$\Delta\epsilon = \frac{X\Delta\sigma}{E_M} + \frac{(1-X)\Delta\sigma}{E_A} \quad \dots\dots\dots (1)$$

これより、考える状態での弾性係数は

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} = \frac{E_A E_M}{X E_A + (1-X) E_M} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。式 (2) から明らかなように、 $X=0$ では $E=E_A$ 、 $X=1$ では $E=E_M$ となる。M 相の割合 X は、

(a) $T=353\text{ K}$

(b) $T=373\text{ K}$

図 3 一定温度 T のもとでの種々の最大ひずみについての応力-ひずみ曲線

図 4 弾性係数と最大ひずみの関係

SIM 変態のひずみ範囲 $\Delta\epsilon_M = \epsilon_{Mf} - \epsilon_{Ms}$ において、生じるひずみに比例すると考える。これより、考える最大ひずみ ϵ_m での X は

$$X = \frac{\epsilon_m - \epsilon_{Ms}}{\epsilon_{Mf} - \epsilon_{Ms}} \dots\dots\dots (3)$$

となる。式(2)に基づく計算結果を図4に実線で示す。実験値との比較から、計算値は実験値より若干大きい。実験結果の傾向を表すことがわかる。

3.3 残留ひずみ 除荷後に現れる残留ひずみ ϵ_p と最大ひずみ ϵ_m との関係を図5に示す。図5から、温度 T が高いほどおよび ϵ_m が大きいほど、 ϵ_p は大きいことがわかる。 ϵ_p は、SIM 変態によって生じるM相と母相の界面に現れる転位に基づいて生じる⁽¹⁷⁾。したがって、 T が高い場合には SIM 変態の応力 σ_M が高く、材料の内部にはより多くの転位が発生し、 ϵ_p が大きくなるものと考えられる。図5からいずれの温度に関しても、 ϵ_p は SIM 変態で生じるひずみ $(\epsilon_m - \epsilon_{Ms})$ に比例して増加することがわかる。ここで、各直線の横軸の切片は、SIM 変態の開始ひずみ $\epsilon_{Ms} \approx 1\%$ に対応している。また、 ϵ_p の増加割合は T が高いほど大きい。

3.4 逆変態応力 逆変態の開始応力 σ_{As} および終了応力 σ_{Af} と最大ひずみ ϵ_m との関係を図6に示す。ここで、 σ_{As} および σ_{Af} は、除荷過程の応力-ひずみ曲線において、M相およびA相の弾性域と逆変態域をそれぞれ直線で近似し、各2直線の交点から求めた。図6から、 ϵ_m が SIM 変態域にある場合には、 σ_{As} および σ_{Af} はほぼ一定値をとることがわかる。一方、 ϵ_m が SIM 変態の終了後の加工硬化域に入ると、 σ_{As} および σ_{Af} は急激に減少する。この理由は次のように考えられる。 ϵ_m が大きくなり、加工硬化域に入ると負荷過程での応力は高くなり、材料の内部には多くの転

位が発生する。この転位により内部応力⁽¹⁷⁾が生じ、この内部応力により σ_{As} および σ_{Af} は低下するものと考えられる。これは、一定温度下の繰返し PE について、繰返し変形により ϵ_p が発生し、対応して σ_{Ms} , σ_{Mf} , σ_{As} および σ_{Af} が減少する⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ 現象と同じ傾向を示す。

3.5 ひずみエネルギー 単位体積当たりの散逸ひずみエネルギー E_d および回復ひずみエネルギー E_r と最大ひずみ ϵ_m との関係を図7に示す。図7から、いずれの温度においても、 E_d は SIM 変態ひずみ $(\epsilon_m - \epsilon_{Ms})$ に比例し、 E_r は ϵ_m に比例して増加することがわかる。この理由は、次のように考えられる。SIM 変態域においては、SIM 変態応力 σ_M および逆変態応力 σ_A はほぼ一定である。 E_d は応力-ひずみ曲線の囲む面積で表されるので、 $(\sigma_M - \sigma_A)$ と $(\epsilon_m - \epsilon_{Ms})$ の積でほぼ定まる。また、 E_r は除荷曲線の下で面積で表されるので、 σ_A と ϵ_m の積でほぼ定まる。したがって、 E_d は $(\epsilon_m - \epsilon_{Ms})$ に、 E_r は ϵ_m に比例する。

E_d は温度 $T=353\text{ K}$ および 373 K で近い値をとる。これは、 $(\sigma_M - \sigma_A)$ の T への依存性が小さいことに関係している。

E_r は $T=373\text{ K}$ でのほうが 353 K の場合より大きい。これは、 E_r が σ_A に依存しているためであり、 σ_A が T に比例して大きくなるために生じる。一方、普通の金属の回復可能な変形は線形弾性であるので、弾性係数を E とすると $E_r = E\epsilon_m^2/2$ となる。したがって、 E_r は ϵ_m の2次関数となり、図7で示される E_r の線形関係と大きく異なる。

E_d および E_r の値は普通の金属の弾性範囲内の値と比較して非常に大きい。このように、エネルギー貯蔵材料および防振材料としての機能が特に優れているので、その応用が期待される^{(5)~(8)}。

図5 残留ひずみと最大ひずみの関係

図6 逆変態の開始および終了応力と最大ひずみの関係

図 7 散逸ひずみエネルギーおよび回復ひずみエネルギーと最大ひずみの関係

4. 結 言

TiNi 形状記憶合金の変態擬弾性の基本特性の研究として、一定温度下で最大ひずみの異なる引張試験を行った。実験結果に基づき、変態擬弾性域における応力-ひずみ関係の最大ひずみおよび温度への依存性を検討した。得られた主な結果は次のとおりである。

- (1) 最大ひずみが SIM 変態域にある場合、逆変態応力は各温度下で一定値をとる。
- (2) 最大ひずみが大きくなると弾性係数は小さくなる。これは M 相の割合が大きくなることにより現れる。
- (3) 残留ひずみは SIM 変態ひずみ量に比例して

大きくなる。残留ひずみは温度が高いほど大きい。

- (4) 散逸ひずみエネルギーは SIM 変態ひずみ量に比例して大きくなり、温度への依存性は小さい。

- (5) 回復ひずみエネルギーは最大ひずみに比例して大きくなり、温度が高いほど大きい。

本研究を行うに当たり実験に協力された愛知工業大学の学生諸君、多大のご援助をいただいた木村君男教授ならびに岩永弘之助教授に感謝する。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) 舟久保編, 形状記憶合金, (1984), 34, 産業図書.
- (2) 鈴木, 実用形状記憶合金, (1987), 46, 工業調査会.
- (3) 清水, 日本金属学会会報, 24-1(1985), 13.
- (4) 三浦, 材料, 37-418, (1988), 735.
- (5) 堂山・山本編, 機能性金属材料, (1985), 19, 東京大学出版会.
- (6) Miyazaki, S., Imai, T., Igo, Y. and Otsuka, K., *Met. Trans., A*, 17A(1986), 115.
- (7) 鳥阪, 機械の研究, 39-6(1987), 653.
- (8) 戸伏・大橋・川口, 材料, 39-444(1990), 1242.
- (9) 田中・佐藤, 機論, 53-491, A(1987), 1368.
- (10) 田中・戸伏・岩永, 材料, 37-414(1988), 267.
- (11) 戸伏・田中, 機論, 56-521, A(1990), 140.
- (12) Tanaka, K. and Tobushi, H., *Proc. of CANCAM'91*, (1991), 604.
- (13) 稲葉・木村・岩永・戸伏, 機論, 55-511, A(1989), 628.
- (14) 川口・大橋・戸伏, 機論, 56-521, A(1990), 150.
- (15) 戸伏・田中, 機械の研究, 43-2(1991), 247; 43-3(1991), 363.
- (16) 戸伏・木村・田中・堀・沢田, 機論, 57-543, A(1991), 2753.
- (17) 宮崎, 材料科学, 27-2(1990), 59.