TiNi 形状記憶合金のマルテンサイト変態と R 相変態に伴う変形特性*

林 萍 華^{*1}, 戸 伏 壽 昭^{*2}, 田中 喜久昭^{*3}
服 部 丈 晴^{*4}, 内 野 敬 一^{*5}

Deformation Properties Associated with the Martensitic and R-Phase Transformations in TiNi Shape Memory Alloy

Ping-hua LIN, Hisaaki TOBUSHI, Kikuaki TANAKA,
Takeharu HATTORI and Keiichi UCHINO

In TiNi shape memory alloy, the shape memory effect and pseudoelasticity appear due to the martensitic transformation and the R-phase transformation, and the recovery stress associated with both transformations is utilized in many practical applications. In order to describe these properties of the material, a thermomechanical constitutive equation considering the volume fractions of induced phases associated with both transformations is developed. The proposed constitutive equation expresses well the properties of the shape memory effect, pseudoelasticity and recovery stress. The proposed theory is useful for design of shape memory alloy elements in which the working stroke, the working force and the working start and completion temperatures are specified.

Key Words: Inelastic Deformation, Nonferrous Material, Titanium-Nickel Shape Memory Alloy, Martensitic Transformation, Rhombohedral Phase Transformation, Constitutive Equation

1. 緒 言

形状記憶合金(shape memory alloy, 以下 SMA)では, 数% の残留ひずみが加熱により回復する形状記憶効果(shape memory effect, 以下 SME)のほかに, 除荷のみでひずみが回復する変態擬弾性(超弾性とも呼ばれる, pseudoelasticity, 以下 PE)が現れる。これらの特性はマルテンサイト(martensite, 以下 M)変態によって生じる^{(1)~(3)}。TiNiSMA では, これらの特性は M 変態のほかに菱面体相(rhombohedral phase, 以下 R 相)変態によっても現れる^{(4)~(7)}。これらの特性を有するために, SMA の変形挙動は非常に複雑である。

SMA の実用において利用される主な項目としては, 回復変形, 回復力, 回復ひずみエネルギー, 散逸ひずみエネルギーなどが挙げられる。これらの特性を利用する SMA 素子を設計するためには, SMA 素子の作動開始と終了の温度, 作動ストローク, 作動力などを規定する必要がある。これらの特性量を規定するため

には, 材料の応力-ひずみ-温度関係が必要である。

このような目的に対して, 著者らは単純な理論でこれらの複雑な変形挙動を表す理論を M 変態について提案した^{(8)~(11)}。この理論においては, 生成相の体積分率(以下, 分率)を考慮した応力-ひずみ-温度関係式が用いられた。さらに, この理論を拡張し, R 相変態に伴う変形特性を記述する関係式を示した^{(12)~(14)}。

本研究においては, これらの研究成果に基づいて, M 変態および R 相変態に伴う変形挙動を表す応力-ひずみ-温度関係式を提案する。また, TiNiSMA について一定温度下での引張試験および一定ひずみ下での加熱試験を行う。実験結果に基づき, 含まれる材料パラメータを定め, 実験結果と計算結果の比較検討を行う。すなわち, 応力-ひずみ関係および応力-温度関係の表示を検討し, 提案した理論が SMA 素子の設計に有用であることを示す。

2. 理 論

2.1 構成関係 SMA 素子は線材, 板材, コイルばねなどの単純な形状で使用されることが多い。したがって, ここでは単軸引張りを受ける場合の応力-ひずみ-温度関係式を検討する。M 変態および R 相変態に伴う変形特性を表す関係式として, これまでの研

* 平成 5 年 3 月 10 日 東海支部第 42 期総会講演会において講演, 原稿受付 平成 5 年 5 月 17 日。

^{*1} 正員, 東南大学 (中国 210018 南京市)。

^{*2} 正員, 愛知工業大学 (☎470-03 豊田市八草町八千草 1247)。

^{*3} 正員, 東京都立科学技術大学 (☎191 日野市旭が丘 6-6)。

^{*4} 准員, 三菱自動車工業(株) (☎108 東京都港区芝 5-33-8)。

^{*5} 准員, アラコ(株) (☎473 豊田市吉原町上藤池 25)。

究^{(9)~(14)}で提案した関係を基に、これらを拡張した関係式を考える。まず、力学的挙動を規定する構成式としては、次式を考える。

$$\dot{\sigma} = D\dot{\varepsilon} + \Theta\dot{T} + \Omega\dot{\xi} + \Psi\dot{\eta} \quad (1)$$

また、変態の進行を規定する構成式(変態カイネティックスと呼ばれている)としては、次式を考える。

$$\xi = \xi(\sigma, T) \quad (2)$$

$$\eta = \eta(\sigma, T) \quad (3)$$

ここで、 σ 、 ε および T はそれぞれ応力、ひずみおよび温度である。 ξ ($0 \leq \xi \leq 1$) および η ($0 \leq \eta \leq 1$) はそれぞれ M 相および R 相の体積分率を表す。 ξ および η は条件 $0 \leq \xi + \eta \leq 1$ を満たす。また、 ξ および η はそれぞれ変態カイネティックス(2)および(3)で規定される。それらの具体形は 2・2 節で述べる。

式(1)で文字上のドットは時間微分を表す。また、式(1)中の係数 D および Θ は弾性係数および熱弾性係数である。 $|\Omega/D|$ および $|\Psi/D|$ は M 変態および R 相変態に伴うひずみ範囲である。すなわち、 $|\Omega/D|$ および $|\Psi/D|$ はそれぞれ母相(オーステナイト相)と M 相および母相と R 相の結晶構造の相異に起因するひずみであり、回復可能なひずみを規定する^{(9)~(14)}。

2・2 変態カイネティックス 変態の進行程度を規定する変態カイネティックス(2)および(3)の具体形を考える。まず、M 変態に関しては、これまでの研究^{(9)~(11)}と同じ

$$\dot{\xi}/(1-\xi) = b_{MC} \dot{T} - b_{M\sigma} \dot{\sigma} \geq 0 \quad (4)$$

$$-\dot{\xi}/\xi = b_{AC} \dot{T} - b_{A\sigma} \dot{\sigma} \geq 0 \quad (5)$$

を選ぶ。ただし、式(4)と式(5)はそれぞれ M 変態とその逆変態に対するものである。また、 b_M 、 c_M 、 b_A 、 c_A は材料によって定まる係数である。式(4)および式(5)を材料パラメータが一定であることを仮定して積分すると、次式が得られる。

$$\xi = 1 - \exp\{b_{MC}(M_s - T) + b_{M\sigma}\sigma\} \quad (6)$$

$$\xi = \exp\{b_{AC}(A_s - T) + b_{A\sigma}\sigma\} \quad (7)$$

式中の M_s および A_s は無応力下での M 変態および逆変態の開始温度を表す。マルテンサイト変態の開始と終了の条件は、それぞれ式(2)において $\xi=0$ および $\xi=1$ と置いた関係式で規定される。したがって、それらは応力-温度平面上の曲線で表され、変態の開始線および終了線と呼ばれる。式(6)および式(7)について、これらの関係式を求めると、次のようになる。変態の開始線および終了線は、M 変態に関しては

$$\sigma = c_M(T - M_s) \quad (8)$$

$$\sigma = c_M(T - M_s) - 2 \ln 10/b_M \quad (9)$$

となり、逆変態に関しては

$$\sigma = c_A(T - A_s) \quad (10)$$

$$\sigma = c_A(T - A_s) - 2 \ln 10/b_A \quad (11)$$

となる。式(9)の誘導においては、生成相の体積分率が 0.99 となったとき変態は完了するとみなし、式(11)の誘導では 0.01 としている。それぞれの変態は、これらの二つの線に挟まれた領域で進行する。

次に、R 相変態に関する変態カイネティックスとしては、これまでの研究^{(12)~(14)}と同じ

$$\eta = b_{M'}c_{M'}(T - M_s') - b_{M'}\sigma \quad (12)$$

$$\eta = 1 + b_{A'}c_{A'}(A_s' - T) + b_{A'}\sigma \quad (13)$$

を選ぶ。ただし、式(12)と式(13)はそれぞれ R 相変態とその逆変態に関するものである。式(12)中の係数 $b_{M'}$ 、 $c_{M'}$ 、 $b_{A'}$ 、 $c_{A'}$ は材料定数である。 M_s' および A_s' はそれぞれ無応力下での R 相変態および逆変態の開始温度を表す。式(3)において、 $\eta=0$ と $\eta=1$ は R 相変態の開始と終了の条件を与える。したがって、これらの条件は応力-温度平面上の曲線で表される。式(12)および式(13)について、これらの関係式を求めると、次のようになる。変態の開始線および終了線は、R 相変態に関しては

$$\sigma = c_{M'}(T - M_s') \quad (14)$$

$$\sigma = c_{M'}(T - M_s') - 1/b_{M'} \quad (15)$$

となり、逆変態に関しては

$$\sigma = c_{A'}(T - A_s') \quad (16)$$

$$\sigma = c_{A'}(T - A_s') - 1/b_{A'} \quad (17)$$

となる。また、 $T \leq M_s'$ では R 相変態の開始と終了の応力は一定であると考え、それぞれ

$$\sigma = \sigma_{M_0'} \quad (18)$$

$$\sigma = \sigma_{M_0'} - 1/b_{M'} \quad (19)$$

と表す。逆変態に関しても、 $T \leq A_s'$ で同様の特性が現れると考える。すなわち、その開始線と終了線は

$$\sigma = \sigma_{A_0'} \quad (20)$$

$$\sigma = \sigma_{A_0'} - 1/b_{A'} \quad (21)$$

である。したがって、R 相変態に関する開始線と終了線は、それぞれ折れ線で表される。それぞれの変態は、二つの折れ線に挟まれた領域で進行する。

2・3 応力-ひずみ曲線と変態領域

2・1 節および 2・2 節で導入した関係式を用いれば、応力-ひずみ関係、回復応力および回復ひずみの挙動などを表すことができる。4 章で検討する実験結果と計算結果の比較の理解を深めるために、ここでは上述の理論で求まる応力-ひずみ関係を検討する。まず、M 変態および R 相変態に伴う変態領域と応力-ひずみ関係を模式的に説明すると次のようになる。簡単のために、一定温度下での単軸引張りを考える。その場合の応力-ひずみ関係を図 1 に示す。また、試験片の標点間の変形状態に対応する変態領域と分率との関係を模式的に図 2 に示

す。図 1 および図 2 を作成する場合、次の点が考慮されている。TiNiSMA について一定温度で引張った場合、最初に R 相変態が現れ、続いて M 変態が現れる。また、各変態の進展に伴い、生成相と母相の界面は軟鋼の降伏段におけるリュードス帯のように移動する。

図 1 および図 2 に示すように、最初に応力 σ_{Ms} で R 相変態が開始する場合には、R 相の分率が η であれば、母相の分率は $1-\eta$ である。R 相変態が応力 σ_{Mf} で完了すれば、 $\eta=1$ である。R 相変態の完了後さらに応力が高くなり、応力 σ_{Ms} で M 変態が開始する場合には、M 相の分率が ξ であれば、R 相の分率 η は $1-\xi$ である。M 変態が応力 σ_{Mf} で完了すれば、 $\xi=1$ で

$\eta=0$ である。

3. 実験方法

供試材は、古河電気工業(株)製の Ti-55.3 wt.% NiSMA 線材であり、外径は 0.75 mm であった。直線形状を記憶した試験片を作成するための形状記憶熱処理では、723 K で 1 時間保持した後、炉冷した。試験片の A_f 点は約 323 K であった。

実験には、引張試験機と温度制御装置とから構成された SMA 特性試験装置⁽¹²⁾を用いた。試験片の温度は先端を表面に貼り付けた直径 0.1 mm の熱電対で測定した。変位はひずみゲージ式の伸び計で測定した。標点距離は 20 mm であった。

図 1 一定温度 T での応力-ひずみ曲線と変態ひずみ

図 2 R 相変態と M 変態に伴う変態領域と分率の関係

実験としては、引張試験と加熱試験を行った。引張試験では、一定温度下でひずみ速度 0.4%/min の負荷・除荷を行った。加熱試験では、 A_s 点以下の温度 303 K における負荷あるいは負荷・除荷により現れた最大ひずみあるいは残留ひずみを一定に保持し、温度変化率約 10 K/min で 353 K まで加熱した。

4. 結果と考察

4.1 係数と変態線 実験結果に基づき定めた M 変態と R 相変態に関する係数の値をそれぞれ表 1 と表 2 に示す。本研究で取扱う範囲内では、変形特性に対する熱膨張の影響は小さいので θ は省略している。表 1 と表 2 に示した係数は次のようにして定めた。弾性係数 D は温度および分率 ξ と η の関数であり、厳密な取扱いは容易ではない。本研究では、単純でかつ、SMA 素子の設計に便利な理論を提案することを目的としているので、 D は一定であると仮定する。この仮定を用いることにより、M 変態および R 相変態に伴う応力-ひずみ関係および回復応力の挙動については、

その傾向を表せることが確かめられている^{(8)~(14)}。M 変態ひずみ範囲 $|\Omega/D|$ は温度に比例して大きくなり、R 相変態ひずみ範囲 $|\Psi/D|$ は温度に比例して小さくなる。したがって、 D を一定と仮定すると、係数 Ω および Ψ は次のように表される。

$$\Omega = mT + n \quad \cdots \cdots (22)$$

$$\Psi = m'T + n' \quad \cdots \cdots (23)$$

係数 c_M , c_A , c_M' および c_A' は応力-温度平面上の各変態線の傾きであり、 b_M , b_A , b_M' および b_A' は各変態の開始線と終了線の幅(応力方向の差)から定まる。

これらの係数を用いて求めた M 変態とその逆変態の開始線と終了線 M_s , M_f , A_s , A_f および R 相変態とその逆変態の開始線と終了線 M_s' , M_f' , A_s' , A_f' を図 3 に示す。図 3 からわかるように、M 変態域に比し、その逆変態域は約 40 K 高温側に位置している。また、これらの変態域の境界を表す各変態線の傾きは小さい。これに対して、 $T \geq A_s'$ での R 相変態域とその逆変態域は重なっており、各変態線の傾きは大きい。なお、図 3 は応力-温度平面で示した母相、R 相および

表 1 M 変態に関する係数

D	m	n	c_M	c_A	b_M	b_A	M_s	A_s
GPa	MPa/K	MPa	MPa/K	MPa/K	1/MPa	1/MPa	K	K
60	-6	-1962	6.125	8.8	-0.132	0.132	272.5	318

表 2 R 相変態に関する係数

D	m'	n'	c_M'	c_A'	$\sigma_{Ms'}$	$\sigma_{As'}$	b_M' (1/MPa)		b_A'	M_s'	A_s'
GPa	MPa/K	MPa	MPa/K	MPa/K	MPa	MPa	$T < M_s'$	$T \geq M_s'$	1/MPa	K	K
60	6.49	-2386	15.2	17.4	25	5	-0.094	-0.028	0.025	317	318

図 3 M 変態と R 相変態およびそれらの逆変態の変態開始線と終了線

M 相の間の状態図を表しており、各変態線はその境界を規定していることを指摘しておく⁽⁷⁾。

4・2 応力-ひずみ関係 一定温度 $T=303, 333$ および 353 K での引張試験について、種々の最大ひずみ ϵ_m に関する応力-ひずみ関係を図 4 に示す。図 4 に

おいて、細線は実験結果を、太線は計算結果を示す。ただし、 $T=353\text{ K}$ で $\epsilon_m=2\sim 8\%$ の場合については、実験は形状記憶熱処理温度 $T_h=673\text{ K}$ の試験片で行った。したがって、 $T_h=723\text{ K}$ の実験結果と比較して、 $T_h=673\text{ K}$ の場合には M 変態応力は約 50 MPa 高く

(a) $T=303\text{ K}$

(b) $T=333\text{ K}$

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

図 4 応力-ひずみ曲線

(a) $\epsilon_m = 1\%$ (b) $\epsilon_m = 2\%$ (c) $\epsilon_m = 4\%$ 図 5 残留ひずみ一定下での σ - ϵ 関係および σ - T 関係 (a) $\epsilon_m = 0.5\%$ (b) $\epsilon_m = 1\%$ (c) $\epsilon_m = 5.5\%$ 図 6 最大ひずみ一定下での σ - ϵ 関係および σ - T 関係

なる⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。これらの点を考慮すると、計算結果は全体的に R 相変態および M 変態に伴う応力-ひずみ関係の実験結果をよく表している。

$T=303\text{ K}$ の場合には、除荷で残留ひずみが現れる。この残留ひずみは無応力下で加熱すると消滅する。これが SME である。これは、計算で示すことができる。 $T=333\text{ K}$ および 353 K の場合には、除荷で逆変態によりひずみは消滅する。これが PE である。これらの温度において、負荷時に M 変態が完了すると ($\epsilon_m=8\%$ の場合)、除荷過程の逆変態開始点においては応力の行き過ぎ(オーバシュート)が現れる⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。 $T=333\text{ K}$ の場合には、逆変態の応力レベルが低いので、この応力の行き過ぎが現れると横軸と交わるので、逆変態が完了しない。このために、PE の特性⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ から推定した関係を、図中に破線で示してある。

なお、M 変態およびその逆変態の開始点における応力の行き過ぎおよび両変態の繰返し変形特性⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ の表示は、今後の研究課題である。

4.3 回復応力

4.3.1 残留ひずみ一定下での回復応力 $T=303\text{ K}$ での負荷・除荷で現れた残留ひずみを一定に保持し、その後 $T=353\text{ K}$ まで加熱した場合の応力-ひずみ関係と応力-温度関係を、各最大ひずみ ϵ_m について図 5 に示す。図 5 では、実験結果を細線で、計算結果を太線で示す。また、応力-温度線図には、M 変態および R 相変態の逆変態開始線と終了線 A_s , A_f , A_s' , A_f' を一点鎖線および破線で示してある。

図 5 からわかるように、 $\epsilon_m \leq 1\%$ の場合には加熱過程において、約 320 K から R 相変態の逆変態線に沿って応力は増加する。また、 ϵ_m が M 変態域にある場合には、応力は始め R 相変態の逆変態線に沿って増加し、その後 M 変態の逆変態線に沿って再び増加する。すなわち、2 段階の回復応力が現れる。この場合、 ϵ_m が大きいほど、R 相変態に伴う回復応力が小さく、M 変態に伴う回復応力が大きい。その理由は、 ϵ_m が大きいほど、R 相の分率 η が小さくなり、M 相の分率 ξ が大きくなることによる。

実験結果と計算結果の比較から、これらの回復応力の挙動は、全体的に計算結果によりうまく表されることがわかる。

4.3.2 最大ひずみ一定下での回復応力 $T=303\text{ K}$ で最大ひずみ ϵ_m まで負荷し、その後 ϵ_m を一定に保持して $T=353\text{ K}$ まで加熱した場合の応力-ひずみ関係と応力-温度関係を、各 ϵ_m について図 6 に示す。図 6 では、実験結果を細線で、計算結果を太線で示す。また、図 5 と同様に、応力-温度線図には、逆変態線を

示してある。

図 6 からわかるように、 $\epsilon_m \leq 1\%$ の場合には加熱過程において、R 相変態の逆変態線に沿って応力は増加する。 ϵ_m が M 変態域にある場合には、応力は R 相変態の逆変態線に沿って増加する。この場合には、 ϵ_m が大きいほど、R 相変態に伴う回復応力の増分が小さい。また、応力レベルが高いので、 $T=353\text{ K}$ では M 変態の逆変態開始線に達しないので、その逆変態は生じない。すなわち、この場合には残留ひずみ一定の場合のような 2 段階の応力上昇は現れない。

実験結果と計算結果の比較から、 ϵ_m が大きい場合には両者の特徴に若干の相違はあるが、回復応力の挙動は、全体的に計算結果によりうまく表されることがわかる。

5. 結 言

TiNiSMA で現れる M 変態および R 相変態に伴う SME および PE、さらに SMA 素子の実用で多く利用される回復応力などの特性を記述するために、両変態に伴う生成相の分率を考慮した熱・力学的構成関係式を提案した。提案した構成関係式により SME, PE および回復応力の特性がよく表現できることを明らかにした。SMA 素子の設計においては、素子の作動開始と終了の温度、作動ストロークおよび作動力などを設定する必要があり、提案した理論はこのような目的に対して有用であることを確かめた。

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、ご援助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、本研究の一部は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), 1, 産業図書.
- (2) 本間・ほか 17 名, 日本金属学会会報, 24-1(1985), 3.
- (3) 鈴木, 実用形状記憶合金, (1987), 1, 工業調査会.
- (4) Miyazaki, S. and Otsuka, K., *Phil. Mag.*, A, 50-3(1984), 393.
- (5) Miyazaki, S. and Otsuka, K., *Metall. Trans.*, A, 17 A (1986), 53.
- (6) Miyazaki, S., Kimura, S. and Otsuka, K., *Phil. Mag.*, A, 57-3(1988), 467.
- (7) 轟, 機械の研究, 40-1(1988), 195.
- (8) Tanaka, K., *Res Mech.*, 18(1986), 251.
- (9) Tanaka, K., Kobayashi, S. and Sato, Y., *Int. J. Plasticity*, 2(1986), 59.
- (10) 田中・佐藤, 機論, 53-491, A(1987), 1368.
- (11) 田中・戸伏・岩永, 材料, 37-414(1988), 267.
- (12) 戸伏・田中・木村・堀・沢田, 機論, 57-543, A(1991), 2753.
- (13) 沢田・戸伏・木村・服部・田中, 機論, 58-553, A(1992), 1696.

- (14) 戸伏・田中・沢田・服部・Lexcellent, C., 機論, 59-557, A(1993), 171.
 - (15) 稲葉・木村・岩永・戸伏, 機論, 55-511, A(1989), 628.
 - (16) 川口・大橋・戸伏, 機論, 56-521, A(1990), 150.
 - (17) 戸伏・田中・堀・沢田・服部, 機論, 58-549, A(1992), 694.
 - (18) 林・戸伏・田中・服部・牧田, 機講論, No. 933-1(1993-3), 87.
 - (19) 戸伏・岩永・田中・堀・沢田, 機論, 57-543, A(1991), 2747.
 - (20) 戸伏・田中・堀・沢田・服部, 機論, 58-552, A(1992), 1411.
-