熱・力学サイクルおよび超弾性サイクルの繰返しによる Ti-Ni-Cu 形状記憶合金の変態温度の挙動*

細 木 真 保^{*1}, 岡 部 永 年^{*2}, 佐久間 俊雄^{*3}
岩 田 宇 一^{*3}, 宮 崎 修 一^{*4}

Transformation temperature of Ti-Ni-Cu Shape Memory Alloy Subjected to Thermo-mechanical Cycle and Superelastic Cycle

Maho HOSOGI, Nagatoshi OKABE^{*5}, Toshio SAKUMA,
Uichi IWATA and Syuichi MIYAZAKI

^{*5} Ehime University, Dept. of Mechanical Engineering,
3 Bunkyo-cho, Matsuyama-shi, Ehime, 790-8577 Japan

In this study, we proposed a new parameter in order to estimate the change of various transformation temperatures of which the alloy was subjected to either of the superelastic cycle and thermo-mechanical cycle. The accumulated strain energy was defined as the recovery strain energy decreased up to an arbitrary cycle in Ti-Ni-Cu shape memory alloy. This study for a new parameter made it possible to estimate with unification the changes of the transformation temperature, which were greatly influenced by the stress field around the dislocation increased by cold working in the alloy. Therefore, it was found that the accumulated strain energy was possible to become a unified parameter expressing the change of the internal energy condition due to the cyclic deformation and transformation. We discussed about the results of analysis together with considering the effect of the cold work and shape memory treatment on the transformation temperature.

Key Words: Ti-Ni-Cu Shape Memory Alloy, Accumulated Strain Energy, Unified Estimation Parameter

1. 結 論

合金の相変態は、与えられた熱的・力学的条件下で原子の結合状態を変化させることによって自由エネルギーの低いより安定な状態へ移ろうとする現象であり⁽¹⁾, その動力学はその合金の有する駆動エネルギーを変化させるすべての要因によって影響される⁽²⁾。形状記憶合金に対して冷間加工率、記憶処理温度を変化させた場合、合金中の転位密度が変化する。それによる内部エネルギーの増減により変態のための駆動エネルギーが変化する⁽³⁾ので、変態点を変化させることができる。一方、形状回復や超弾性の現象を繰返す過程での形状記憶合金は、変形・変態の繰返しにより導入される増殖転位の働きにより、繰返しと共に付加ひずみに対する力学的応答や加熱・冷却に対する相変態応答に変

化を与える⁽⁴⁾。このことは合金がどのような熱的・力学的な条件下に置かれたかだけでなく、その相変態が生じるときに材料がどのような内部の格子欠陥状態を有しているかも、相変態現象の支配要因になっていることを示唆している。すでに、形状記憶効果や超弾性効果を繰返し発現させることによって、変態温度が変化することが実験的に報告されている^(5,6)。しかし、負荷形式や繰返される相変態履歴に応じて転位組織の発達様相が異なることから、各相変態履歴での変態点変化は、それぞれ、個別の変態点変化として報告されている。

そこで、本報では変形・変態履歴に依らず変態温度変化を統一的に推定評価することを目的として、サイクルの繰返しに伴って生じる変態温度変化を支配するパラメータを明らかにした。また、このパラメータを用いて、繰返しによる変態点変化の予測を行った。また、変態温度に及ぼす加工率や記憶処理温度の影響も含めて議論した。

* 原稿受付 2001 年 12 月 26 日。

^{*1} 香川大学工学部(☎ 761-0396 高松市林町 2217-20)。

^{*2} 正員、愛媛大学工学部(☎ 790-8577 松山市文京町 3)。

^{*3} 正員、(財)電力中央研究所(☎ 790-8511 狛江市岩戸北 2-11-1)。

^{*4} 正員、筑波大学工学部(☎ 305-8573 つくば市天王台 1-1-1)。

E-mail: okabe@eng.ehime-u.ac.jp

2. 実験

2.1 実験方法 形状記憶合金の変態温度に及ぼす変形・変態履歴の影響を明らかにするために、図 1 に示すような熱・力学サイクルおよび超弾性サイクルの繰返し試験を行った。

図 1(a)は、負荷、加熱、除荷、冷却を 1 サイクルとする熱・力学サイクルの模式図を応力ひずみサイクル曲線として示す。1 サイクルとしては、まずマルテンサイト状態で所定のひずみ量 $\varepsilon_{\max}$ まで変形(A→B)し、 $\varepsilon_{\max}$ において変形拘束状態で温度 T_H のまで加熱して回復力を発生させ(B→C)、加熱状態を保持したまま除荷する(C→D)、その後、応力ゼロ(D)の状態 で温度 T_0 の水で冷却する。

一方、図 1(b)は、超弾性サイクルの模式図を応力ひずみサイクル曲線として示す。

変態温度の測定は、無応力状態にて示差走査熱量計(DSC)により実施した。

Fig.1 Schematic figure of each cycle

2.2 供試材および実験条件 実験に供した形状記憶合金は、溶解法により作成したインゴットを熱間加工により所定の線径となるまで減径し、その後直径 1mm の線材となるまで冷間伸線と焼鈍を繰返して作製された。合金の組成は、Ti-40at%Ni-10at%Cu および Ti-41.7at%Ni-8.5at%Cu である。

組成 Ti-41.7at%Ni-8.5at%Cu の合金での変態温度に及ぼす加工率の影響を究明する実験では、4 種類の冷間加工率(断面収縮率)10%, 20%, 30%および 40%での冷間伸線後、673K の処理温度にて、時間 3.6ks で直線形状に記憶処理を施した供試材を用いた。一方、変態温度に及ぼす記憶処理温度の影響を究明する実験では、冷間加工率 30%での冷間伸線後、4 種類の処理温度 623K, 673K, 723K および 773K にて時間 3.6ks の記憶処理を施した供試材を用いた。また、サイクル効果を究明する実験では、Ti-40at%Ni-10at%Cu に対して加工率 30%での冷間伸線後、処理温度 673K にて

時間 3.6ks の記憶処理を施した供試材を用いた。いずれの場合も、形状記憶処理後、酸洗いおよび電解研磨により平均直径 0.8mm, 長さ 80mm の供試材を作成し、繰返しサイクル試験に供した。また、各サイクルの加熱冷却条件および最大ひずみは、熱力学サイクルでは加熱温度 90°C, 冷却温度 20°C, 最大ひずみ 0.7, 1, 3, 5, 6%, 超弾性サイクルでは加熱温度 90°C, 最大ひずみ 1, 3, 5%とした。また、いずれのサイクル試験においても、破断まで実施した。DSC による変態温度の測定は、サイクル試験前および破断後の試験片に対して実施した。

3. 結果および考察

3.1 種々の要因による変態温度変化の現象 図 2 および図 3 は、変態温度変化に及ぼす冷間加工率、形状記憶処理温度の影響を示しており、同一組成の材料でも、冷間加工率や形状記憶処理温度などによって材料の内部格子欠陥状態が変化すれば、相変態現象の発現に影響を及ぼすことの一例を示している。

Fig.2 Effect of cold working ratio on the transformation temperature.

Fig.3 Effect of heat treatment temperature on the transformation temperature.

図2および図3に示すように、変態温度は冷間加工率の増大によって低下し、形状記憶処理温度の上昇によって上昇する傾向にある。各変態温度に及ぼす冷間加工率や形状記憶処理温度の影響は、材料中の転位密度の変化に基づいて発現する^{6,8}。

高転位密度を有する内部格子欠陥からマルテンサイト変態が生じる場合には、増殖した転位の存在による変態抑制が生じる。その結果、相変態を生じるためにはより大きな駆動力を要するようになって、変態温度は低下すると考えられる。そして、生成したマルテンサイト相には、先の変態抑制によって生じる内部応力が上昇した分だけより大きな弾性ひずみエネルギーが蓄えられると考えられる。この弾性ひずみエネルギーは、逆変態時におけるマルテンサイト相の自由エネルギーを高めるため、マルテンサイト相は不安定となり、それ分だけ、逆変態温度は低下することになる。

一方、形状記憶処理温度の上昇は、回復や再結晶による転位密度の低下をもたらすため、このような転位の存在によって生じていた変態温度低下をうち消す働きがあると考えられる。

また、変態温度は第三元素の添加によっても変化する。図4は、Ti-Ni 二元合金に Cu を第三元素として添加した時の変態温度変化を示している。Cu は、Ni と置換して格子中に位置し、Cu 量がおおよそ 8.5% を越えると結晶構造が変化する⁹。第三元素の添加によって変態温度が変化することも、置換した原子によって材料の内部状態(個々の原子の結合状態)が変化し、各相の安定化や不安定化が引き起こされることから説明されることが考えられる。

Fig.4 Effect of Cu content on the transformation temperature.

この他に、変態温度は繰返しサイクルを受けることでも変化し、合金の受けた熱的・力学的な履歴に応じて現れる。このことは、変態温度に及ぼす冷間加工率や

形状記憶処理温度等の効果と同様で、サイクル繰返しによる材料の内部格子欠陥状態の変化こそが相変態現象の発現を左右していると考えerことで統一的に説明される。したがって、繰返しサイクルによる材料の内部格子欠陥状態の変化度合いが定量化できれば、たとえば、図1に示すような異なるモードのサイクル試験による変態温度の変化挙動も統一的に評価できると考えられる。以上のような基本概念をもとに、以下では、実際に図1のサイクルを受けたSMAの変態温度変化挙動を、材料の内部格子欠陥状態の変化を表すパラメータとして累積ひずみエネルギーを用いて評価を検討していく。

32 繰返しサイクルを受けたSMAの変態温度変化の統一的評価 サイクル繰返しによる材料の内部格子欠陥状態の変化を、回復ひずみエネルギーの低下量をもって定量的に評価した。

回復ひずみエネルギーは、逆変態によって回復可能なひずみとして合金内部に蓄えられたひずみエネルギーであり、合金の受けたひずみが回復する際に開放されるエネルギー量である。図1に示す各サイクルにおいて、熱・力学サイクルの回復ひずみエネルギーは四角形 $D \cdot \epsilon_{\max} \cdot C \cdot D$ で囲まれる面積で表され、超弾性サイクルでは四角形 $D \cdot \epsilon_{\max} \cdot B \cdot C \cdot D$ で囲まれる面積⁷となる。

サイクル試験を行うと、いずれのサイクルにおいても、繰返しによってこの回復ひずみエネルギーは次第に減少する。例えば、超弾性サイクルにおいては、回復ひずみエネルギーの低下は主として回復可能なひずみ量の低下によってもたらされ、これは繰返しによる機能劣化の一つの形態である。こうした現象は、負荷、除荷および変態・逆変態の繰返し過程において、材料中に導入される塑性変形やマルテンサイト/母相界面およびマルテンサイト/マルテンサイト界面の繰返し移動による損傷など、転位の導入による内部組織変化を反映した形で現れると考えられる。従って、回復ひずみエネルギーの低下量とこのような転位の導入による内部組織の変化度合いは密接に関係すると考えられる。そこで、回復ひずみエネルギーの減少量が材料中の累積ひずみエネルギー Σ に相当すると考え、材料の内部格子欠陥状態の変化度合いを表すパラメータとして次式で定義した。

$$\Sigma = R_{E(N=N_i)} - R_{E(N=1)} \quad \cdots (1)$$

ここで、 R_E は、回復ひずみエネルギーであり、初回のサイクルでの $R_{E,N=1}$ 値と任意の繰返し数での $R_{E,N=N_i}$ 値の差をとることによって、 $N=N_i$ の累積ひずみエネルギー Σ が求められる。

図5に A_p , M_p 変態点に対する結果を示すように, この累積ひずみエネルギーをパラメータとして用いると, 熱・力学および超弾性サイクルの繰返しによる変態温度変化が, 変形・変態履歴の違いに依らず統一的に評価できることがわかる. ここで, A_p および M_p 変態温度は, 示差走査熱量計(DSC)で計測される単位温度当りの変態潜熱がピークを示す温度であり, 変態がもっとも顕著に進行する温度に相当する. A_p , M_p 変態点は, 累積ひずみエネルギー Σ の増加に伴って, 一旦低下し増大する傾向にある. この挙動を Σ の増大に伴う変態温度低下挙動と上昇挙動の競合モデルと考え, 次式で定式化した.

$$T = T_0 \exp\left[-\left(\frac{\Sigma}{\Sigma_1}\right)^{\alpha_1}\right] + T_\infty \left\{1 - \exp\left[-\left(\frac{\Sigma}{\Sigma_2}\right)^{\alpha_2}\right]\right\} \quad \dots(2)$$

式(2)中の第一項は変態温度の低下挙動を表しており, 第二項は上昇挙動を表している. 従って, これら2つの項を加算することで, Σ の関数としての変態温度低下現象から上昇現象へと遷移する一連の挙動が表される. ここで, T_0 は $\Sigma=0$ (未繰返し状態)での変態温度, T_∞ は Σ の増加に伴って飽和する変態温度の飽和値である. また, Σ_1 , Σ_2 , α_1 , α_2 は, 材料固有の定数である.

Fig.5 Unified estimation of the effect of cycle on A_p and M_p transformation temperature by the use of accumulated strain energy.

Σ の値は, 繰返しによって変化する材料固有の内部組織の変化を反映しているため, 組織観察によって内部組織の変化を定量的に評価し Σ と関連付けておけば, 以上のような定式化によって, 変態温度変化という巨視的な現象の挙動と微視的な内部組織とを定量的に結びつけることができ, 式(2)のような定式化を行う利点の一つであると考えられる.

3.3 M_s , M_f , A_s および A_f 変態温度変化の定式化
 M_s , M_f , A_s および A_f 変態温度も繰返しによって変化し, その挙動は A_p , M_p の場合と同様に累積ひずみエネルギー Σ の関数として, 定式化することが出来る. ここでは, M_s , M_f , A_s および A_f 変態温度を A_p , M_p の挙動に基づいて数式モデル化をはかった. 図6に示す実験および計算結果のように, $A_f - A_s$ および $M_s - M_f$ は次式で表される Σ の関数として定式化できる.

$$\begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta A_0 - \Delta A_\infty \\ \Delta M_0 - \Delta M_\infty \end{bmatrix} \exp\left[-\left(\frac{\Sigma}{\Sigma_1}\right)^{\alpha_1}\right] + \begin{bmatrix} \Delta A_\infty \\ \Delta M_\infty \end{bmatrix} \quad \dots(3)$$

ここで, ΔA_0 および ΔM_0 は $\Sigma=0$ (未繰返し状態)での各変態域 ($A_0 - A_{s0}$, $M_{s0} - M_{f0}$), T_∞ は Σ の増加に伴って飽和する変態域 ($A_\infty - A_{s\infty}$, $M_{s\infty} - M_{f\infty}$) の飽和値である. また, Σ_1 , α_1 は材料定数である.

式(2)および式(3)を用いると, M_s , M_f , A_s および A_f の繰返しに伴う挙動は, 次式で表される.

$$\begin{bmatrix} A_f \\ A_s \end{bmatrix} = A_p \pm \Delta A \times \begin{bmatrix} a_{ratio1} \\ a_{ratio2} \end{bmatrix} \quad \dots(4)$$

$$\begin{bmatrix} M_s \\ M_f \end{bmatrix} = M_p \pm \Delta M \times \begin{bmatrix} m_{ratio1} \\ m_{ratio2} \end{bmatrix} \quad \dots(5)$$

ここで, a_{ratio1} , a_{ratio2} , m_{ratio1} , m_{ratio2} は (4-1), (4-2), (5-1) および (5-2) で表される材料固有の比率である.

$$a_{ratio1} = (A_f - A_p) / (A_f - A_s) \quad \dots(4-1)$$

$$a_{ratio2} = (A_p - A_s) / (A_f - A_s) \quad \dots(4-2)$$

Fig.6 Unified estimation of the effect of cycle on transformation temperature difference by the use of accumulated strain energy.

$$m_{Ratio1} = (M_s - M_p) / (M_s - M_f) \quad \cdots(5-1)$$

$$m_{Ratio2} = (M_p - M_f) / (M_s - M_f) \quad \cdots(5-2)$$

以上のように、 M_s 、 M_f 、 A_s および A_f の繰返しに伴う挙動は式(4)、(5)のように、材料固有の比率を掛けた ΔA および ΔM を式(2)と組み合わせることによって定式化することができる。

図 6 に示すように、変態温度差 ΔA および ΔM は、累積ひずみエネルギーとともに低下し、一定値へと飽和する傾向になる。このことは、繰返しによって合金中に導入された累積ひずみが大きくなると、一旦変態・逆変態が始まれば大きな過冷、加熱を行う必要がないことを示している。形状記憶処理温度の変態温度差に及ぼす影響は、熱処理温度の上昇に伴う結晶粒径の増大や回復、再結晶と関連していると考えられるが、温度を上げるとはいずれも変態、逆変態に際して新し

Fig.7 Unified estimation of the effect of cycle on A_f and A_s transformation temperature by the use of accumulated strain energy.

Fig.8 Unified estimation of the effect of cycle on M_f and M_s transformation temperature by the use of accumulated strain energy.

く生成する相の成長を妨げる転位密度や粒界体積率の減少をもたらす方向であるため、変態温度差は減少すると考えられる。図 7、8 に M_s 、 M_f 、 A_s および A_f 各変態温度と式(4)および(5)による計算結果を示す。

3.4 任意のサイクル数における変態温度の予測

図 9 に熱・力学サイクル場合について示すように、累積ひずみエネルギーは繰返し数とともに増大し、最大ひずみが大きいほどその傾向は顕著になる。また、いずれの場合も、繰返し回数が 20 回程度までの間に大きく上昇し、その後は緩やかに増大する。

このような累積ひずみエネルギーの挙動は、二つの関数を掛け合わせるによって、次式の形で定式化することができる。

$$\Sigma = \left\{ 1 - \exp\left(-(\ln N / \ln N_0)^a\right) \right\} \left(\varepsilon_0 + A \ln N \right) \quad \cdots(6)$$

ここで、 N は繰返し数であり、 N_0 、 a は第一式、 ε_0 、 A は第二式のマテリアル定数である。第一式は、初期の ($N \approx 20$) 増大傾向を示しており、第二式はそれ以降の傾向を表している。式(6)は、この二つの関数を掛け合わせることで、繰返し初期から後期の傾向へ漸近する一連の現象を表す式となっている。

Fig.9 The change in the accumulated strain energy increased with cyclic number in case of a thermo-mechanical cycle.

さらに、 α 、 ε_0 、 A 、 N_0 は式(7)~(10)で示されるように、最大ひずみの関数として表される。

$$\varepsilon_0 = a + b \varepsilon_{\max} \quad \cdots(7)$$

$$\alpha = a + b \varepsilon_{\max} \quad \cdots(8)$$

$$A = a + b \varepsilon_{\max} \quad \cdots(9)$$

$$N_0 = a + b\varepsilon_{\max} \quad \dots(10)$$

ここで、 a および b は材料定数である。以上の式(7)~(10)を式(6)に代入し、さらに式(6)を各変態温度のモデル式に代入することによって、任意の最大ひずみ条件の元での変態温度の変化が繰返し数の関数として予測できる。図 10 は、最大ひずみ 2%および 4%の場合の繰返しによる変態温度変化の挙動を予測した結果である。

Fig. 10 The change in the A_e transformation temperature change with increasing cyclic number.

4. 結論

形状記憶合金の熱・力学サイクルおよび超弾性サイクルの繰返し負荷による変態温度変化をサイクルの種類によらずに統一的に評価するためのパラメータを提案し、数式モデル化をはかった。また、これらのサイクル効果を加工熱処理による変態点変化と関連づけて議論した。得られた主な結果を以下にまとめる。

- (1) サイクル繰返し負荷による変態点の変化は、合金内部に残留する塑性ひずみによって発生する

弾性エネルギーによってもたらされ则认为、その定量的評価として累積ひずみエネルギー Σ を定義した。この Σ を用いて変態点変化を整理すると、加熱・負荷の履歴によらず統一的に変態点変化を評価することができる。

- (2) 加工熱処理による変態点変化も、繰返しサイクル負荷による変態点変化も、転位密度による内部エネルギー変化によってもたらされるとすると系統的に説明することができる。
- (3) 繰返しに伴う Σ の挙動を、数式モデル化することによって、任意の最大ひずみ振幅における変態点変化を繰返しサイクル数の関数として予測することができる。

参考文献

- (1) 舟久保(編), 形状記憶合金, (昭和 59), 産業図書.
- (2) 清水謙一・入江正浩・唯木次男, 記憶と材料, (1986), 共立出版.
- (3) 宮崎修一, 大塚和弘: 日本金属学会会報, 22 (1983) 33.
- (4) 田中喜久昭・宮崎修一・戸伏壽昭, 形状記憶合金の機械的性質, (1993), 養賢堂.
- (5) S. Miyazaki, T. Imai, Y. Igo and K. Otsuka: Met Trans 17A (1986) 115.
- (6) S. Miyazaki, Y. Igo and K. Otsuka: Acta Met 34 (1986) 2045.
- (7) 宮崎修一, 小松山康雄, 大塚和弘: 日本金属学会秋季大会講演概要, (1989) 407.
- (8) Y. Nakata, T. Tadaki and K. Shimizu: Trans. JIM 26 (1985) 646.
- (9) X. Ren, N. Miura, J. Zhang, K. Otsuka, K. Tanaka, M. Koiwa, T. Suzuki, Yu. I. Chumlyakov, M. Asai: Mater. Sci. Eng., A312, (2001), 196.