

修士論文

平成 28 年度

Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の  
臨界応力に及ぼす熱・力学的処理の影響

三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程

機械工学専攻

生体システム工学研究室

井田 健太

## 目次

第1章 緒言	1
第2章 理論	3
2-1 形状記憶合金	3
2-1-1 形状記憶特性	3
2-1-2 形状記憶合金の歴史	3
2-1-3 鉄系形状記憶合金	4
2-2 マルテンサイト変態と形状記憶特性	5
2-2-1 マルテンサイト変態	5
2-2-2 Fe-Mn-Si-Cr系形状記憶合金の結晶方位関係	5
2-2-3 積層欠陥	6
2-2-4 応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形の開始応力	6
2-3 臨界応力の温度依存	6
2-3-1 降伏応力の温度依存	6
2-3-2 応力誘起マルテンサイト変態開始応力の温度依存	7
2-4 形状記憶特性と超弾性特性	9
2-4-1 メカニズム	9
2-4-2 変形挙動	10
2-5 熱・力学的処理	11
2-6 集合組織	11
第3章 実験方法	20
3-1 試験片	20
3-2 熱・力学的処理	21
3-3 力学試験	21
3-3-1 力学試験機	21
3-3-2 応力およびひずみの測定方法	21
3-3-3 試験片温度測定	23
3-3-4 実験手順	23
第4章 実験結果および考察	29
4-1 熱・力学的処理を施していない Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の臨界応力	29
4-1-1 $A_s$ 点以下の温度域における臨界応力	29

4-1-2 $A_f$ 点以上の温度域における臨界応力 .....	31
4-2 熱・力学的処理を施した Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の臨界応力 .....	31
4-2-1 $A_s$ 点以下の温度域における臨界応力 .....	31
4-2-2 453K における臨界応力 .....	33
4-3 環境温度と臨界応力の相関への熱・力学的処理の影響 .....	33
第5章 結言 .....	45
参考文献 .....	47
謝辞 .....	49

## 第1章 緒言

省資源化や、省エネルギー化が望まれる現在、機構を単純化できる機能性材料の開発と応用が期待されている。機能性材料の中でも、周辺環境（温度、湿度、pH、電場、磁場等）の変化に応じて検知する（Sensing）機能、考えて判断する（Processing）機能、あるいは動作する（Actuation）機能を備えた、いわゆる知的材料が注目されている<sup>(1)</sup>。代表的な知的材料として、形状記憶特性や超弾性特性をもつ形状記憶合金がある<sup>(2)(3)</sup>。実用化されている形状記憶合金は主に Ti-Ni 系形状記憶合金、銅系形状記憶合金および鉄系形状記憶合金の 3 種類である。なかでも鉄系形状記憶合金は原料価格が安価であり、良好な加工性を有することから大型構造用部品への応用が期待されている。現在、鉄系形状記憶合金としては Fe-Mn-Si 系合金が実用段階にある材料として知られており、耐食性の改善を目的として Cr 元素を含有した Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金が注目されている<sup>(4)</sup>。

Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金は応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力が近い材料である。マルテンサイト逆変態開始温度以下である室温において本材料に負荷を加えると、弾性限付近の低い応力で応力誘起マルテンサイト変態が発現し、さらに負荷を増加させることですべり変形が併発する。また約 400K 以上の温度で負荷を加えると弾性限付近の低い応力においてすべり変形が作動するため、有意な形状回復特性が確認されないことが報告されている<sup>(5)</sup>。すなわち、応力誘起マルテンサイト変態およびすべり変形の臨界応力は温度条件によって強く影響を受けると考えられる。ゆえに、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の使用される温度条件によって、形状記憶特性を適切に使用できないおそれがある。また、本材料は応力誘起マルテンサイト変態開始応力およびすべり変形の臨界応力が負荷条件によって異なるため、各種負荷条件における応力誘起マルテンサイト変態開始応力および降伏応力を明らかにする必要がある。ゆえに環境温度と負荷条件に対する応力誘起マルテンサイト変態開始応力および降伏応力について明らかにする必要がある。

Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の形状回復量を向上させる方法として熱・力学的処理が有効であると報告されている<sup>(6)</sup>。熱・力学的処理とは Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金を実際に機械部品として使用する以前に数%の塑性変形と焼鈍処理を与えることで材料内部に積層欠陥の導入と $\beta$ -Mn 微粒子の析出をもたらす処理である。先行研究から、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金に施す熱・力学的処理としては、2%の相当ひずみを単純ねじり負荷によって加えたあと焼鈍処理を行うことが有効であると確認されている<sup>(7)</sup>。このように熱・力学的処理は応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形の臨界応力を変化させ、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の形状記憶特性を利用できる温度域を変化させるものと考えられる。ゆえに、熱・力学的処理が環境温度に対する臨界応力に及ぼす影

響を明らかにすることは重要である。

そこで本研究では、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の臨界応力に及ぼす熱・力学的処理の影響を明らかにすることを目的とし、各種環境温度条件における応力誘起マルテンサイト変態開始応力および降伏応力を単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり負荷について実験的に調査した。

## 第2章 理論

### 2-1 形状記憶合金

#### 2-1-1 形状記憶特性<sup>(8)</sup>

形状記憶合金とは、初めに形状を記憶させると負荷を与えて形状を変形させても加熱するだけで元の形状に戻る形状記憶特性という非常にユニークな特性を有する合金である。形状記憶特性は、温度および応力に依存して生じるマルテンサイト変態と、その逆変態に基づいて現れる。除荷後に残る数%の残留ひずみが無負荷の下で逆変態温度以上に加熱することで消滅する。他方で除荷後に現れた残留ひずみを拘束した状態で加熱すると、非常に大きな応力が発生する。この応力は回復応力と呼ばれる。以上の変形と形状回復挙動が形状記憶特性である。ところで、形状記憶合金を逆変態温度以上の環境におくと、先述の形状回復挙動によって負荷時に生じた数%のひずみが除荷のみで回復する。この除荷のみでひずみが回復する特性は超弾性特性と呼ばれる。この場合、負荷過程および除荷過程における応力-ひずみ関係は非線形となり、ヒステリシスループを描くので、負荷および除荷により生じる回復ひずみエネルギーおよび散逸ひずみエネルギーの値は、通常の金属の弾性範囲内における各ひずみエネルギーの値に比較して非常に大きくなる。このような応力-ひずみ関係の特徴に基づき、形状記憶合金の応用において利用できる特性として回復変形、回復応力、ひずみエネルギーの蓄積・散逸、これらの組み合わせが考えられる。

#### 2-1-2 形状記憶合金の歴史

形状記憶特性は1951年にイリノイ大学で単結晶のAu-Cd合金において初めて発見された<sup>(9)</sup>。しかし、当時この現象はAu-Cdだけに特有の奇妙な現象として注目されただけであった。その後、1953年にはIn-Tl合金にも確認された<sup>(10)</sup>。実用化に向けた動きは、1963年アメリカ海軍研究所においてTi-Ni合金に良好な形状記憶特性が発見されてからである。1970年代に銅系形状記憶合金、1980年代に鉄系形状記憶合金が開発される等、現在まで多くの形状記憶合金が開発されている<sup>(8)</sup>。形状記憶特性を示す主な合金を表2-1に示す。

多結晶においても良好な形状記憶特性を示す合金として、実用化の為に開発されてきた材料は、Ti-Ni系、銅系、鉄系形状記憶合金の3種類である。中でもTi-Ni系形状記憶合金は、優れた形状記憶特性(形状回復ひずみが最大約8%)に加え、延性、靱性、耐疲労性、耐蝕性、耐磨耗性、生体適合性を有している。そのため、締結要素、ばね、ロボットアーム、炊飯器の圧力調整弁開閉装置(図2-1)等の各種産業分野や整形外科、歯科等の医療分野に至るまで幅広い応用範囲で用いられており、最も実用的に利用されてい

る形状記憶合金といえる。

ところで、Ti-Ni 系形状記憶合金は難加工性材料であり、切削加工によって複雑な形状の製品を作製することが困難である。また、Ni 含有量が 0.1%異なると変態温度が 10～20K 変化するにも関わらず、鑄造時に Ti と Ni の比重や融点の違いで偏析が生じるため、均質で大型の素材を作ることが難しい。さらに、材料自体が高価であること等の理由により、現在実用化されている製品は小型で単純な形状に制限されている。

### 2-1-3 鉄系形状記憶合金

鉄系形状記憶合金の研究は、1982年に佐藤・森らによって単結晶の Fe-Mn-Si 合金が形状記憶特性を有することが発見されたことに始まる<sup>(11)</sup>。この時に用いられた合金は Fe-30Mn-1Si(mass%)合金であり、マルテンサイト変態開始温度は 370K 付近であった。この変態開始温度を下げるべく、組成研究が行われ、Fe-30Mn-6Si 合金等が開発された。1984年から新日本製鐵(現在の新日鐵住金)で実用化に向けた多結晶 Fe-Mn-Si 合金の開発が始まり、1986年には村上らによって実用化された多結晶 Fe-Mn-Si 合金の基本成分が確立された。その後、延性、強度、耐食性などの改善に向け開発が進められてきた<sup>(12)</sup>。

鉄系形状記憶合金は素材自体が非常に安価であり、また鋼やステンレス鋼の大量生産設備を利用して製造できる工程も多いため、Ti-Ni 系形状記憶合金と比較してコストを遥かに低く抑えることができる。また、良好な加工性を有する材料であり、自由な形状の製品を作製することが容易である。これらの利点を有することから、鉄系形状記憶合金は Ti-Ni 系形状記憶合金の代替として期待され開発が進められてきた。しかしながら、鉄系形状記憶合金の形状回復ひずみは最大で 4%程であり、Ti-Ni 系形状記憶合金に及ばない。また上述したように Ti-Ni 系形状記憶合金は小型の部材への応用が大半であるが、形状回復ひずみの小さい鉄系形状記憶合金を Ti-Ni 系形状記憶合金と同様の小型の部材に活用することは適切でない。一方、コストや加工性といった観点から、鉄系形状記憶合金は Ti-Ni 系形状記憶合金では実現困難である形状記憶特性を持った大型構造用材料として期待されている。現在すでに形状記憶合金管継手、緩み防止ナットレール間の隙間を縮めるための締結部材への適用が検討され始めている<sup>(13)(14)(15)</sup>。(図 2-2 から図 2-3)

これまでの研究では、主に良好な形状記憶特性を得るための合金の成分設計を目的としており、理想状態である単結晶の形状回復特性は概ね解明されてきた。現在、鉄系形状記憶合金の実用化に向け、多結晶体での力学特性の把握が重要となってきている。形状回復能の向上、加工性や耐食性の改善および室温に近い  $M_s$  点を持つような成分調整の結果、Fe-28Mn-6Si-5Cr(mass%)が開発された<sup>(16)</sup>。図 2-4 に 6%の Si を含有させた Fe-Mn-6Si 合金の平衡状態図を示す。Fe-28Mn-6Si 形状記憶合金はおよそ 870K から 1470K の領域では、鉄である面心立方構造のオーステナイト相が安定な状態である。また Fe と Si の結合度合いが強いため、この領域からゆっくり低温側へ持っていくことで  $\gamma$  固溶体から Mn を押し出す。それにより  $\beta$ -Mn の結晶構造を持つ微粒子が析出する<sup>(17)</sup>。本研究

においても、鉄系形状記憶合金の最適成分系として、Fe-28Mn-6Si-5Cr(mass%)を用いた。なお、Mn, Si, Crの主な役割としては、Mnが変態温度の低下、Siが形状記憶特性の発現、Crが耐食性の改善である。

## 2-2 マルテンサイト変態と形状記憶特性<sup>(8)</sup>

### 2-2-1 マルテンサイト変態

鋼を高温から焼き入れると、緻密な組織が現れて硬くなる。この性質は実用的に重要なため、古くから利用されるとともに研究が進められてきた。この組織はその研究者の名前にちなみマルテンサイトと名付けられた。

鉄を例にすると、高温で安定な面心立方晶の $\gamma$ 鉄から徐冷することで体心立方結晶の $\alpha$ 鉄に変わる。ところが、 $\gamma$ 鉄から急冷して相分離を抑えると、 $\gamma$ 鉄が低温側でも存在できる。急冷の途中で、690K前後の温度を通過するときに瞬時に相変態が起こり、 $\gamma$ 鉄は体心正方晶の $\alpha'$ 相に変わる。この変態がマルテンサイト変態である。 $\gamma$ 鉄は $\alpha'$ 相を生み出したことになり、母相と呼ばれる。

その後、鋼以外の合金にも同様の現象が発見されるに至り、マルテンサイトという言葉は広く一般的に使われるようになってきた。マルテンサイト変態が起こる材料の中に形状記憶合金がある。形状記憶合金の持つ形状記憶特性はマルテンサイト相が母相へ戻るマルテンサイト逆変態に伴う形状回復挙動である。

形状記憶特性のメカニズムはマルテンサイト変態およびその逆変態と呼ばれる原子無拡散格子変形である。この原子無拡散格子変形は母相内にある原子が集団的に連携を保ちながらマルテンサイト相に格子変態する変形である。ただし、形状記憶特性は鉄では現れない。その一因は、鉄にマルテンサイト変態が起こった際に導入される転位にある。マルテンサイト変態時、マルテンサイト相と母相の界面で生じたひずみに対しても無理なく結合を維持する必要があり、鉄の場合にはそのために多量の転位が導入される。転位は回復不可能な塑性変形の原因となる。一方形状記憶合金では、一般的に転位の代わりに双晶が導入される。双晶はマルテンサイト逆変態に際して完全に消滅するため、塑性変形の原因にはならず形状回復することができる。すなわち形状記憶合金の必要条件は、原子無拡散相変態と双晶による母相との整合である。

### 2-2-2 Fe-Mn-Si-Cr系形状記憶合金の結晶方位関係<sup>(18)</sup>

母相である面心立方晶 (fcc 構造) の母相  $\gamma$  と、応力誘起変態で生成する最密六方構造 (hcp 構造) の $\epsilon$ マルテンサイト相の原子配列はどちらも最密構造で、母相の(111)面とマルテンサイト相の(0001)面の原子配列は同じになっている。図 2-5 は応力誘起変態前後の原子の動きを母相の $\langle 101 \rangle$ 方向から見た模式図である。ここで●は紙面上にある原



子，○は紙面上隣の原子を示す。原子レベルでは図 2-5 の下側に示すマルテンサイト相への応力誘起変態が起こる。この変態は図 2-5 のように，母相の(111)原子面が二層ずつ一緒に〈121〉方向に  $a/6$  ( $a$  は格子定数)だけ順次ずれる形で進行する。生成したマルテンサイト相は転位を含まず，しかも変態前後の原子の隣接関係は維持される。こうして生成したマルテンサイト相に母相の方が安定化する温度まで加熱してマルテンサイト相から母相へ逆変態を起こさせると，この逆変態はマルテンサイト相が生成した時の経路をまったく逆にたどる形(図 2-5 矢印と反対の向き)で母相が復元する。これに伴って変形した形状が元に戻る現象が Fe-Mn-Si 系形状記憶合金の形状記憶特性である。図 2-5 で変形前の母相の原子構造の中に赤太線で囲んだ平行四辺形を想定し，これが応力誘起変態を起こした後の図形と比べると，母相の OA はマルテンサイト相の OB へと約 23%伸びている。このことは，単結晶の Fe-Mn-Si 系形状記憶合金に対して理想的な方位からの変形を負荷した場合には，20%程度の形状回復ひずみが得られることを意味する。

### 2-2-3 積層欠陥

面心立方構造をもつオーステナイト層での積層欠陥はマルテンサイト変態に重要な役割を持つ。積層欠陥は結晶格子において，積層順序が 1 原子層のみ異なっている面欠陥であり，この積層欠陥は変形により増加する。また面心立方構造をもつオーステナイト相中に存在する積層欠陥は，極めて薄い最密六方構造とみなすことができ，マルテンサイト変態を促しやすくする働きを持つ。

### 2-2-4 応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形の開始応力<sup>(19)</sup>

鉄系形状記憶合金において，形状記憶処理を施すことで材料の組織はすべて母相である  $\gamma$  相となる。 $\gamma$  相状態の材料に負荷を加えると，応力誘起マルテンサイト相である  $\epsilon$  相への変態が部分的に生じる。さらにより大きな負荷を加えると，すべり変形が生じる。降伏後においてもすべり変形とともに応力誘起マルテンサイト変態が生じる。

室温における応力誘起マルテンサイト変態開始応力および降伏応力は von Mises や Tresca といった降伏曲面にほとんど従うが，せん断の降伏応力が引張や圧縮の降伏応力に比べてやや低い。

## 2-3 臨界応力の温度依存

### 2-3-1 降伏応力の温度依存<sup>(20)</sup>

ある位置から他のもう一つの位置への原子の移動は，一定の活性化自由エネルギーをもつ活性化状態によって説明される。

図 2-6 より、位置 (a) で原子が熱振動しているが (c) の状態になるとき、系の自由エネルギーが  $G_a$  から  $G_c$  へ低くなるとすると、原子はエネルギー障壁 (b) をこえなければならない。すなわち、次式の自由エネルギーが原子に与えられなければならない。

$$\Delta G^* = G_b - G_a. \quad (2-1)$$

このエネルギーは、熱エネルギーとして原子の振動の形で与えられる。統計熱力学より、原子が高さ  $\Delta G^*$  のエネルギー障壁をこえるのに十分な熱エネルギーを得る確率  $P$  は

$$P = \exp\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right). \quad (2-2)$$

である。ここで、 $\exp(\Delta G^*/kT)$  はボルツマン因子、 $k$  はボルツマン定数である。一般的な金属材料は、温度が低いときは  $\Delta G^*$  以上のエネルギーをもつ確率は小さいが、温度が高くなると急激に大きくなる。すなわち、材料の温度が上昇することで原子の移動が起こりやすくなる。ゆえに、すべりが作動する応力、すなわち降伏応力が低下する。

### 2-3-2 応力誘起マルテンサイト変態開始応力の温度依存<sup>(8)</sup>

一般に、2つの相がある温度を境にして相の安定領域を分けるとき、安定な相は他方の相よりも化学的自由エネルギーが低い。図 2-7 に、母相とマルテンサイト相の場合の温度と自由エネルギーの関係を示す。両相の化学的自由エネルギーが等しくなる温度で両相が共存できる。この平衡温度  $T_0$  以上で母相が安定に、 $T_0$  以下でマルテンサイト相が安定になる。しかし、マルテンサイト変態のように一次の相変態の場合には、変態ひずみエネルギー、界面エネルギー等の非化学的自由エネルギーが生じるので、両相の化学的自由エネルギーの差が、このエネルギー以上になる  $M_s$  点まで過冷却しなければ変態は開始しない。そのため、マルテンサイト変態は、温度ヒステリシスを伴う。鋼の場合には、変態の温度ヒステリシスは 473K 以上になるが、一般的に形状記憶合金の場合にはおよそ 280K から 310K である。これは、形状記憶合金において、母相とマルテンサイト相の界面の整合性が良いことが一つの理由となっている。

マルテンサイト変態は、合金を  $M_s$  点以下に冷却することによって誘起されるが、 $M_s$  点以上でも外力を加えれば誘起される。以下に、外力の効果を熱力学的に説明する。外力(一軸応力)の作用しない状態では、次式が成り立つ。ここで、 $H$  はエンタルピー、 $U$  は内部エネルギー、 $P$  は圧力、 $V$  は体積、 $G$  は自由エネルギー、 $T$  は温度、 $S$  はエントロピーである。

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ G &= U + PV - TS \end{aligned} \quad (2-3)$$

外力(一軸応力)が作用すると、 $H$ と $G$ の代わりに、次のような $H^*$ が $G^*$ を導入される。  
ここで、 $F$ は外力、 $l$ は変位である。

$$\begin{aligned} H^* &= U + PV - Fl = H - Fl \\ G^* &= U + PV - TS - Fl = G - Fl \end{aligned} \quad (2-4)$$

一軸応力下での結晶の熱力学的平衡状態は、 $G^*$ が最小値をとることに対応する。  
一軸応力下での母相とマルテンサイト相の自由エネルギーをそれぞれ $G_P^*$ 及び $G_M^*$ とすると、次のようになる。なお、 $H_P^*$ 、 $H_M^*$ 、 $S_P$ 、 $S_M$ はそれぞれ母相のエンタルピー、マルテンサイト相のエンタルピー、母相のエントロピー、マルテンサイト相のエントロピーである。

$$\begin{aligned} G_P^* &= H_P^* + TS_P \\ G_M^* &= H_M^* - TS_M \end{aligned} \quad (2-5)$$

両相が平衡状態にあれば、 $G_P^*$ と $G_M^*$ が等しくなるので、平衡状態になる温度を $T_0(F)$ として、両式の差をとると、次の式のようなになる。

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= G_P^* - G_M^* \\ &= (H_P^* - H_M^*) - T_0(F)(S_P - S_M) \\ &= \Delta H^* - T_0(F)\Delta S = 0 \end{aligned} \quad (2-6)$$

その結果、次のような関係が得られる。

$$\frac{\Delta H^*}{T_0(F)} = \Delta S \quad (2-7)$$

さて、熱力学の第一及び第二法則により、次式が成り立つ。

$$dG^* = VdP - SdT - ldF \quad (2-8)$$

この式は、一定圧力の条件では、次のように変形できる。

$$dG^* = -SdT - ldF \quad (2-9)$$

その結果、一定圧力条件下では、図 2-7 に示すように自由エネルギー $G^*$ は温度 $T$ と力 $F$ の 2 つを変数とする関数となる。いま、母相とマルテンサイト相が温度 $T$ と力 $F$ で平衡状態にあるとすると、 $T$ と $F$ は独立でなく 1-2 をたどって変化する。その条件は、次式のようなのである。

$$dG^*_P = dG^*_M$$

$T$ と $F$ の関係は次式で表わせる。

$$\begin{aligned} -S_P dT - l_P dF &= -S_M dT - l_M dF \\ \frac{dF}{dT} &= -\frac{\Delta S_{P \rightarrow M}}{\Delta l_{P \rightarrow M}} = \frac{\Delta H^*_{P \rightarrow M}}{T_0(F) \Delta l_{P \rightarrow M}} \end{aligned} \quad (2-10)$$

上式は、応力 $\sigma$ とひずみ $\varepsilon$ で表現すると、次式のように変形できる。

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S_{P \rightarrow M}}{\varepsilon_{P \rightarrow M}} = \frac{\Delta H^*_{P \rightarrow M}}{T_0(F) \varepsilon_{P \rightarrow M}} \quad (2-11)$$

これが、いわゆる Clausius-Clapeyron の関係である。変態ひずみ $\varepsilon$ は、母相とマルテンサイト相の結晶構造により決まるため、基本的には一定値とみなせる。このことは、変態に際してエントロピー変化 $\Delta S$ は温度によらず一定であることを意味している。一方、エンタルピー変化 $\Delta H^*$ は温度依存性があることになる。したがって、多くの形状記憶合金において、 $d\sigma/dT$ は一定値になり、応力は温度に対して直線関係を示す。

## 2-4 形状記憶特性と超弾性特性<sup>(2)</sup>

### 2-4-1 メカニズム

形状記憶効果と超弾性のメカニズムを図 2-8 に示し、2次元の結晶モデルによって説明する。(a)は形状記憶合金の母相を表している。また記号 $M_f$ はマルテンサイト変態終了温度、 $A_f$ は逆変態終了温度を示す。形状記憶合金を $M_f$ 点以下の温度に冷却すると、母相は(b)のようにマルテンサイト相の結晶構造に変わる。実際には、24種類の方位のマルテンサイト兄弟晶が形成される。兄弟晶とは結晶構造が同じで、結晶方向が異なるマルテンサイト晶のことであり、(b)にはAとBで示された2種類の方位の兄弟晶が生成されている。マルテンサイト晶の生成に伴って外形変形を生じるが、一般的にそれら個々のマルテンサイト晶は小さいので、マルテンサイト晶の生成に伴う外形変形が平均化されて、巨視的には母相の形状とほとんど同じである。ここで外力を加えると、Aと

B の境界は低応力で簡単に移動するために(c)のように外力に対して優先方位の兄弟晶 A が成長し、試料は巨視的にせん断変形することになる。さらに  $A_f$  点以上の温度まで加熱すると、母相への逆変態が起きて(a)のように母相の元の形状に戻る。これが形状記憶特性である。

マルテンサイト変態は一般に変態温度以下に冷却することで生じるが、変態温度以上でも外力を負荷すればマルテンサイト変態がせん断力によっても引き起こされるため、外力によって変態を誘起することができる(応力誘起マルテンサイト変態)。そこで  $A_f$  点以上の温度で外力を加えると、直接(a)から(c)への破線の経路をたどり巨視的にせん断ひずみを生じる。逆変態以上の温度ではマルテンサイト相はエネルギー的に不安定なため、外力を除くだけで(c)から(a)の母相へ逆変態し形状は元に戻る。これが超弾性(擬弾性)特性である。

#### 2-4-2 変形挙動

マルテンサイト変態が変形様式となる場合の変形挙動について説明する。図 2-9 に各温度で材料に負荷を与え、変形した際に得られる応力-ひずみ曲線を示す。負荷を与える際の環境温度を  $T$  で示し、 $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  はそれぞれ、マルテンサイト変態開始温度、マルテンサイト変態終了温度、オーステナイト変態開始温度、オーステナイト変態終了温度を示す。 $T < M_s$  の範囲では、主として熱的に形成された多くのマルテンサイト兄弟晶が外力に対して優先方位となる兄弟晶へと再配列することにより変形が進行する。この場合は(a)のように外力を除いても形状は元に戻らず、 $A_f$  点以上の温度に加熱して初めて破線で示すように形状回復を行う。 $M_s < T < A_s$  の温度範囲では外力によりマルテンサイト相が誘起されるが、この場合も除荷だけでは逆変態しないため、(b)のように(a)と同じ形になる。 $A_s < T < A_f$  の温度範囲では応力誘起したマルテンサイト相の一部は除荷により逆変態して残りは残留するため、(c)のように超弾性特性と形状記憶特性が共存した状態になる。 $A_f < T$  の温度範囲では(d)のような完全な超弾性特性が現れる。 $T$  が  $M_s$  点以上の温度ではマルテンサイト相が応力によって誘起されるが、マルテンサイト相誘起応力  $\sigma_M$  は  $T$  が上昇すると線形的に増加する。このため  $T$  が上昇すると、 $\sigma_M$  がすべり臨界応力  $\sigma_s$  より高くなることがある( $T_s < T$ )。この場合には(e)のように永久変形を示し、加熱しても形状回復が起こらない。このため  $\sigma_s$  をいかに高めるかが材料開発上重要な問題の一つとなる。以上の各種温度での変形に対応するそれぞれの経路を図 2-10 に応力-温度関係図で表す。同図には  $\sigma_s$  と  $\sigma_M$  も描いてある。図中の記号 a~e は図 2-9 の(a)~(e)と対応している。すなわち、図は形状記憶特性、超弾性特性および結晶のすべり変形の相互関係を示しており、すべりの臨界応力  $\sigma_s$  が仮に  $\sigma_s'$  のように低ければ形状記憶効果や超弾性は起こり得ないことが分かる。

## 2-5 熱・力学的処理<sup>(6)</sup>

Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金において、形状回復特性を向上させる方法として熱・力学的処理が有効であると報告されている<sup>(6)</sup>。熱・力学的処理とは、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金を実際に機械部品として使用する以前に数%の塑性変形と焼鈍処理を加えることで、材料内部に積層欠陥を導入し、 $\beta$ -Mn 微粒子を析出させる方法である。この熱・力学的処理による形状記憶特性の向上の理由として、第一に応力誘起マルテンサイト変態を促す積層欠陥を導入することで、応力誘起マルテンサイト変態の進行が容易になることが報告されている<sup>(6)</sup>。応力誘起マルテンサイト変態の進行が容易になることで、変形時の応力誘起マルテンサイト変態によるひずみの割合を増やすことができるためである。第二に、析出した $\beta$ -Mn 微粒子によって転位の移動を阻害するピン止め効果を示すため、すべり変形が妨げられるためだと報告されている<sup>(6)</sup>。鉄系形状記憶合金は室温において、弾性限付近の低い応力で応力誘起マルテンサイト変態が発現したあと、さらに負荷を増加させることですべり変形が併発する。析出した $\beta$ -Mn 微粒子によって、すべり変形が妨げられるため、より高応力まで応力誘起マルテンサイト変態を優先的に導入することができるようになるためである。

## 2-6 集合組織

半円の断面をもつ棒材になるように切り出した本材料に対して、XRD (Empyrean, PANalytical 製) による極点図測定を行った (図 2-11)。図中に示される  $2\theta$  は回折ピークで本材料ではおよそ  $43.57^\circ$  である。Psi は測定面からの立ち上がり角度であり、Phi は Psi の値分傾いた測定面内の角度である。また、測定は Psi を  $90^\circ$  まで  $3^\circ$  刻みで変化させ、 $3^\circ$  立ち上がるたび Phi を  $360^\circ$  まで  $4^\circ$  ずつ X 線を照射することで行った。XRD による極点図を確認すると、ランダム配向とは言いがたく、結晶粒が優先的に配列した組織をもつことが認められる。優先方位をもつ本材料に対して負荷を加える際、与える負荷条件によって応力誘起マルテンサイト変態およびすべり変形の臨界応力が異なるおそれがある。

Table 2-1 Typical components of Shape memory alloy<sup>(21)</sup>.

Alloy	Composition at%
Ag-Cd	44-49Cd
Au-Cd	46.5-50Cd
Cu-Zn	38.5-41.5Zn
Cu-Al-Ni	28-29Al, 3-4.5Ni
Cu-Sn	~15Sn
Cu-Au-Zn	23-28Au, 45-47Zn
Ni-Al	36-38Al
Ti-Ni	49-51Ni
In-Tl	18-23Tl
In-Cd	4-5Cd
Mn-Cu	5-35Cu
Fe-Pt	~25Pt
Fe-Pd	~30Pd
Fe-Ni-Co-Ti	33Ni, 10Co, 4Ti
Fe-Ni-C	31Ni, 0.4C
Fe-Mn-Si	~30Mn, ~5Si
Fe-Mn-Si-Cr	~30Mn, ~10Cr, ~7Si

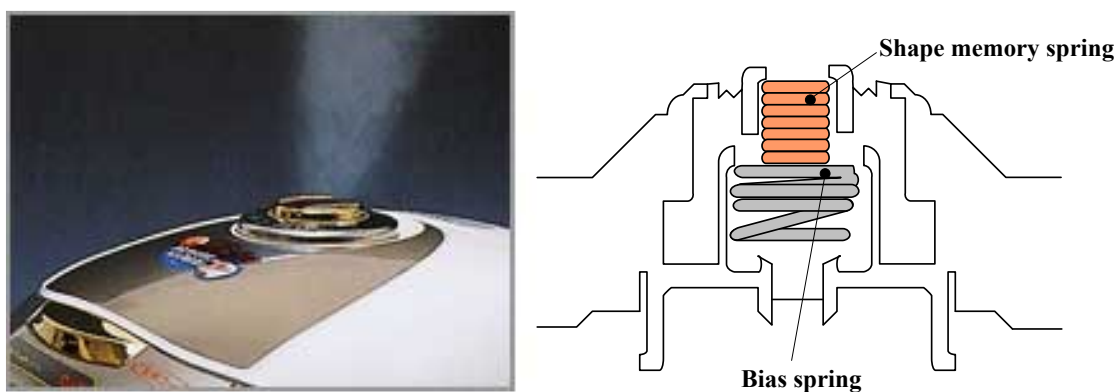
Fig.2-1 Rice cooker of shape memory alloy<sup>(22)</sup>.



Fig.2-2 Locking joint of Fe-Mn-Si-Cr shape memory alloy<sup>(23)</sup>.

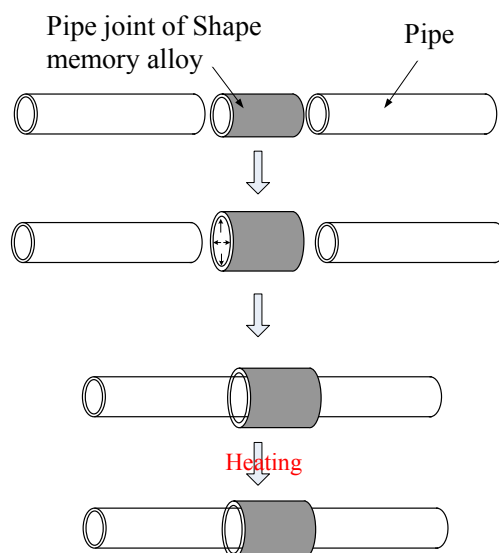
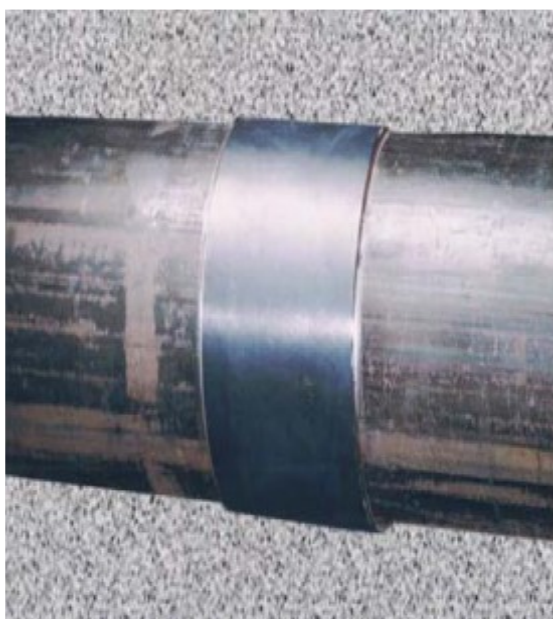


Fig.2-3 Pipe joint of Fe-Mn-Si-Cr shape memory alloy<sup>(23)</sup>.



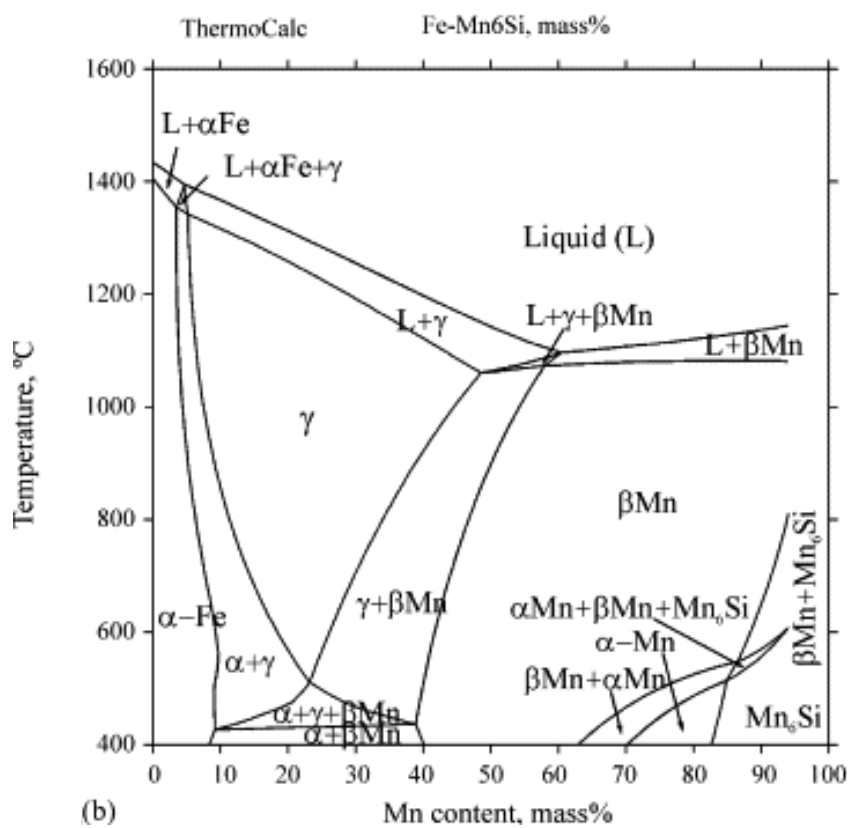


Fig.2-4 Phase diagram of Fe-Mn-6Si alloy versus Mn content<sup>(17)</sup>.

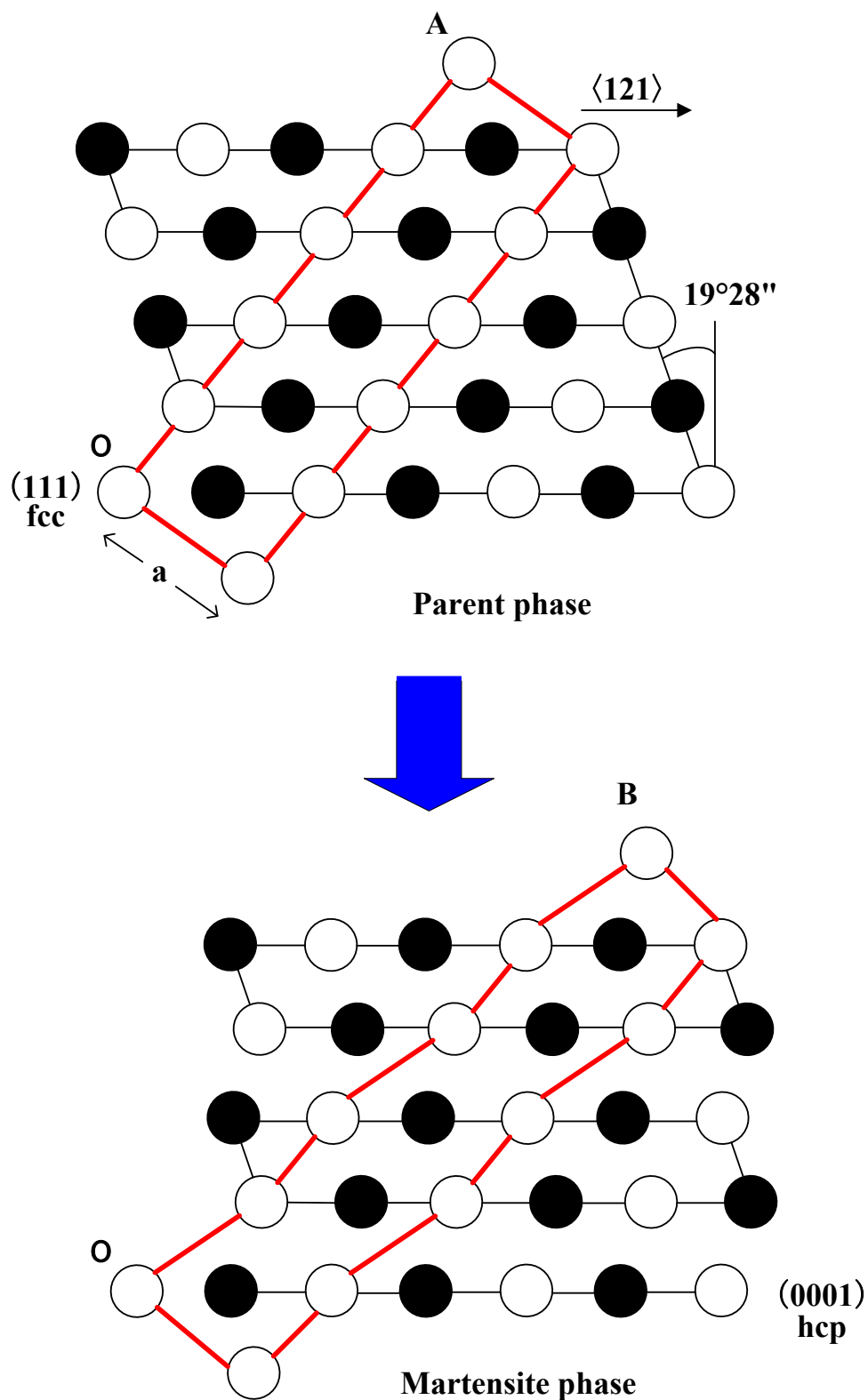


Fig.2-5 Change of atomic arrangement corresponding with phase transformation in Fe-28Mn-6Si-5Cr shape memory alloy<sup>(18)</sup>.

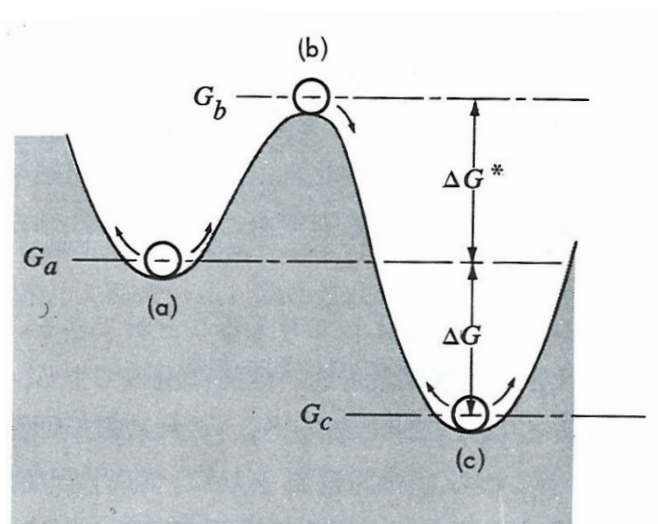


Fig. 2-6 Three state in the material (a) metastability, (b) instability, (c) stability <sup>(20)</sup>.

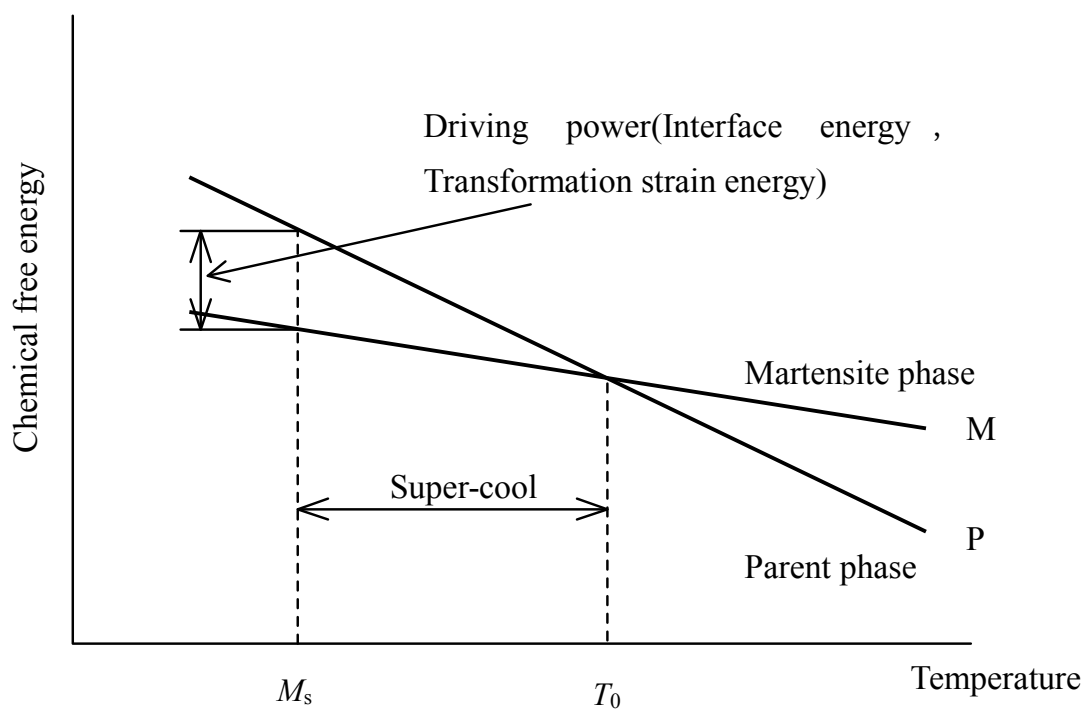


Fig.2-7 Chemical free energy of martensitic phase or parent phase, and temperature of martensitic transformation.

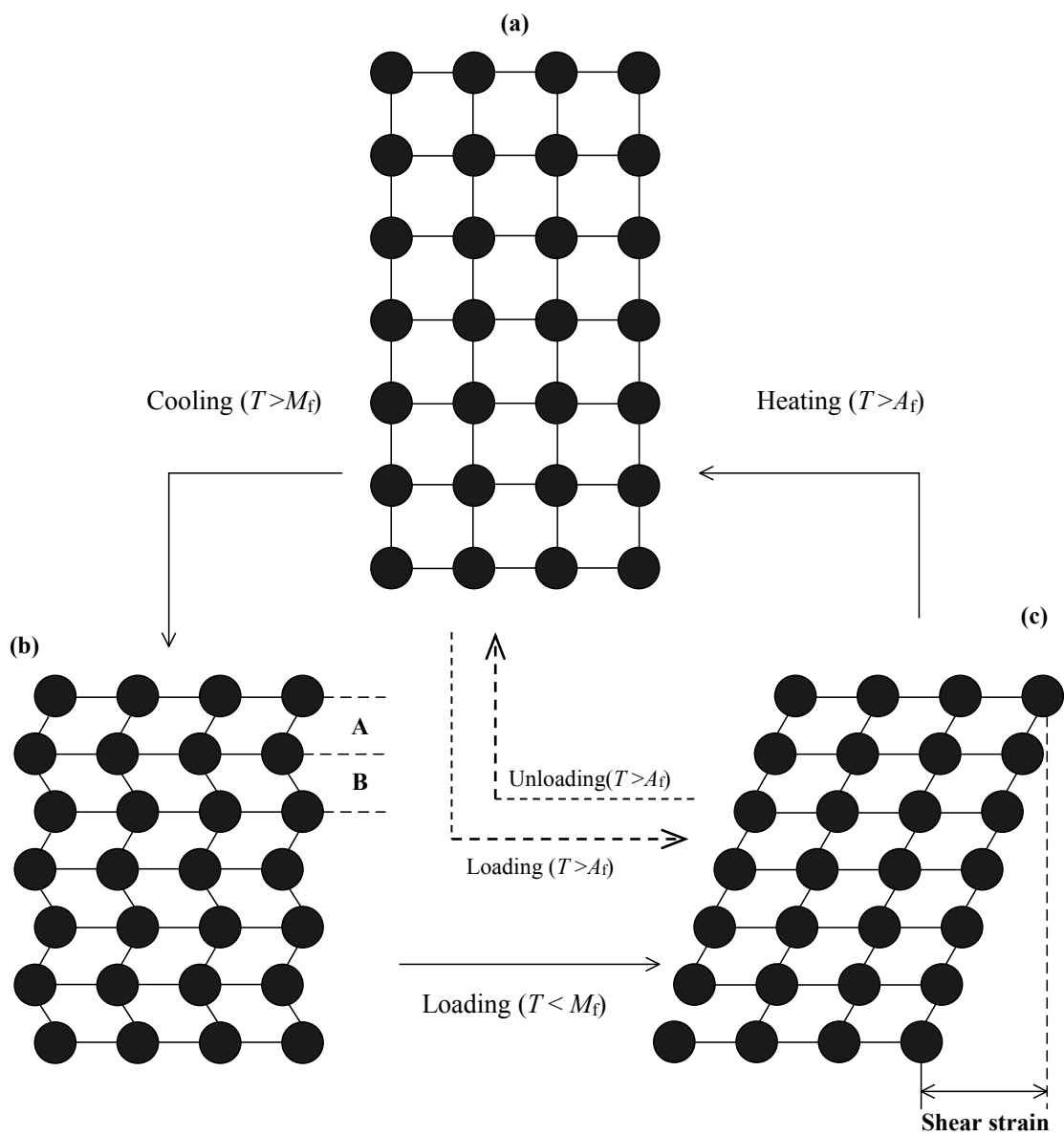


Fig.2-8 Atomic transfer and shape deformation on shape memory effect.

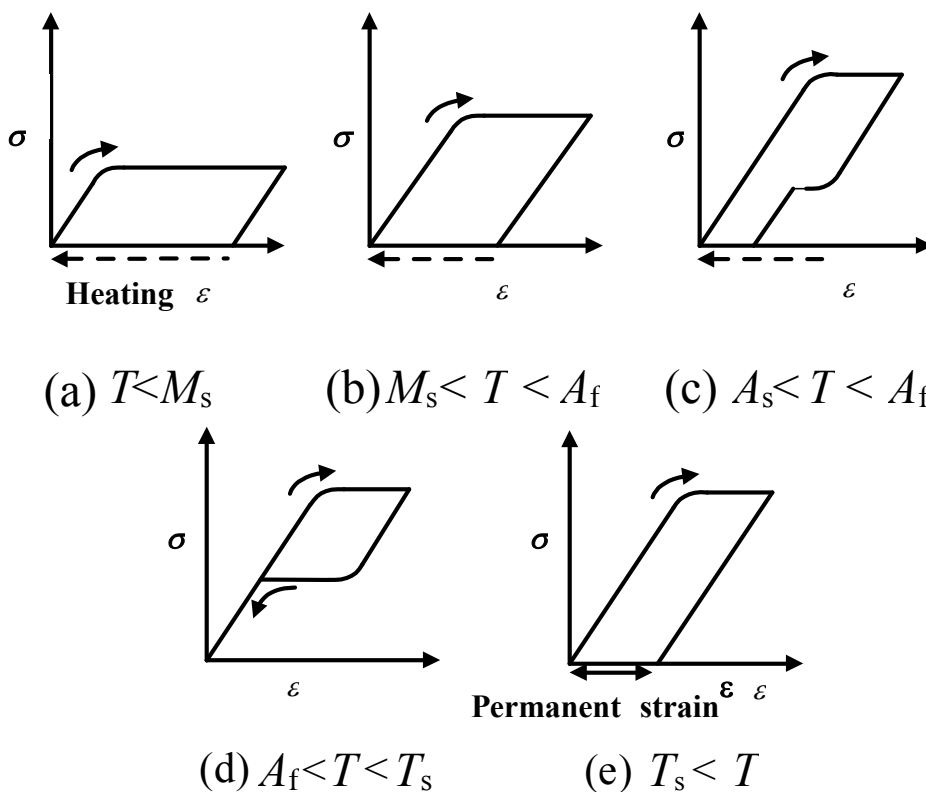


Fig.2-9 Typical stress-strain curves on specific transformation temperature.

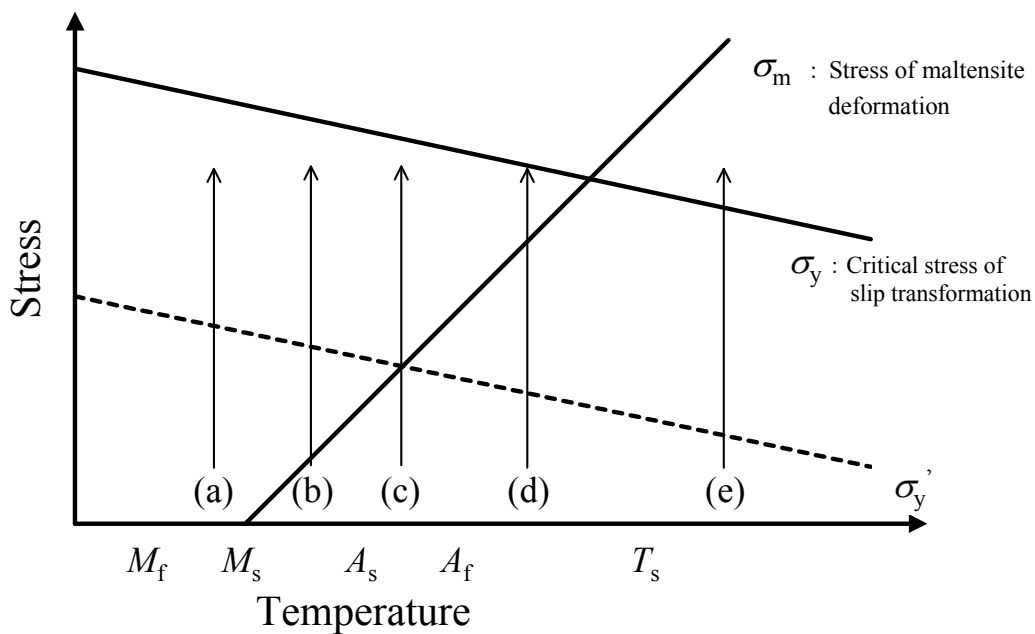


Fig.2-10 Relationship between environmental temperature and critical stresses.

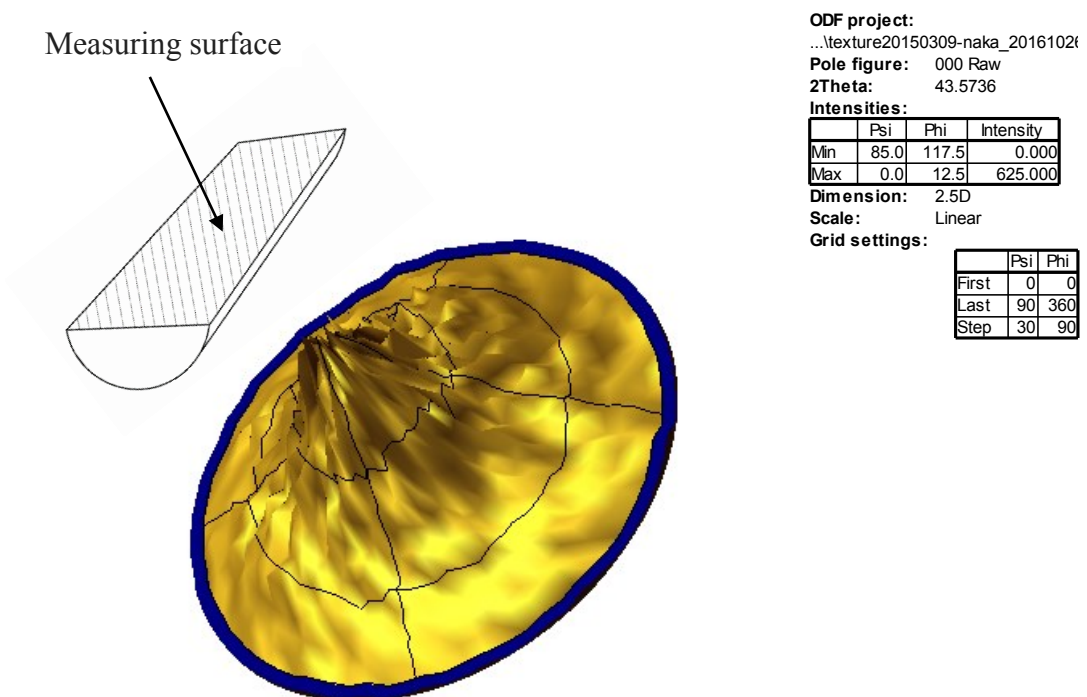


Fig. 2-11 X-ray measurement of Fe-28Mn-6Si-5Cr shape memory alloy.

## 第3章 実験方法

### 3-1 試験片

本研究では、供試材として淡路マテリア製の Fe-28Mn-6Si-5Cr 合金（組成比 表 3-1）を使用した。供試材を電気炉 FO410（ヤマト科学製）で、昇温速度 10K/min で約 1220K まで加熱した後に約 1220K で 30 分間保持し、氷水で急冷することで形状記憶処理を行った。本研究では、形状記憶処理後の供試材に対して機械加工を施すことで試験片を作製した。試験片は全長 70mm、標線間部長さ 20mm、標線間部外形  $\phi 7$ mm、標線幹部内径  $\phi 5$ mm の中空丸棒形状である。なお、試験片両端は力学試験機に取り付けるために M12 の雄ねじを施したのち面取りを行った（図 3-1）。

示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry）による形状記憶処理後の供試材についての各変態温度の測定を DSC-50（島津製作所製）を用いて行った。本測定では、セルカバーとして LTC-50 を用いた。LTC-50 は 673K までの加熱に加え、冷媒に液体窒素を用いることで 123K までの冷却が可能である。供試材を精密切断機リファイン・ソー・エクセル（リファインテック製）によって小片の試料に切り出し、微量電子天秤 AB204（METTLER TREDO 製）により質量測定を行った。それぞれ別のアルミニウムクランプセルに封入した本試料および本試料と同質量のアルミナ粉末を DSC-50 内のディテクター上に設置し、示差走査熱量測定を行った。加熱は窒素雰囲気下（流量 30ml/min）で室温から 473K まで昇温速度 10K/min で行い、冷却は約 220K まで降温速度 -20K/min で行った。なお、測定用試料をマルテンサイト相にするために、クランプセル封入前に液体窒素で急冷した。DSC 測定の結果を図 3-2 に示す。図 3-2 の縦軸は測定で得られた熱量[mW]、横軸は試料温度[K]である。昇温過程において 380K 付近から DSC 曲線がベースラインから離れ、下に凸の形で低下傾向を示し、約 420K を境に上昇傾向に変わった。これは、形状記憶合金がマルテンサイト相から母相へと変態する際の発熱反応である。降温過程では約 300K から上に凸にベースラインから離れ、約 290K を境に減少傾向に移り、形状記憶合金が母相からマルテンサイト相へと相変態する際の吸熱反応を示した。DSC 曲線の各ベースラインと各ピークの最大傾斜線の交点を各相変態温度とした。各相変態温度は  $M_f=269$ K,  $M_s=302$ K,  $A_s=409$ K,  $A_f=441$ K であった。なお、 $M_s$  はマルテンサイト変態開始温度、 $M_f$  はマルテンサイト変態終了温度、 $A_s$  はマルテンサイト逆変態開始温度、 $A_f$  はマルテンサイト逆変態終了温度である。

## 3-2 熱・力学的処理

本研究では、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金に形状回復特性の向上を目的とした熱・力学的処理を施した。熱・力学的処理とは、本材料を実際に機械部品として使用する以前に数%の塑性変形と焼鈍処理を与えることで材料内部に積層欠陥の導入と $\beta$ -Mn 微粒子の析出をもたらす処理である。熱・力学的処理による形状記憶特性の向上の理由は2章 2-5 節に示す。Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金に及ぼす熱・力学的処理は、2%の相当ひずみを単純ねじり負荷によって加えたあと焼鈍処理を行うことが有効であると確認されている。ゆえに、機械加工を施した試験片に対して、塑性変形としては単純ねじり負荷によって2%の相当ひずみを与えた。ひずみ計測にはロゼットタイプの常温用ひずみゲージ KFG（共和電業製）を使用した。また、焼鈍処理では、図 2-4 の状態図より $\beta$ -Mn 微粒子が析出するように、FO-410（ヤマト科学製）を用いておよそ 970K で 15 分保持したのちに 12 時間かけて炉冷を行った。

## 3-3 力学試験

### 3-3-1 力学試験機

力学試験機は、電気炉付力学試験機 Autograph AG-10TC-IR（島津製作所製，図 3-3）を用いた。本試験機は、下部クロスヘッドの上下移動によって軸方向の負荷を、クロスヘッド上に設置された旋回部の回転によってねじりによるせん断方向の負荷を材料に加えることができる。また、軸方向の負荷に対して最大荷重 100kN のロードセルを、ねじり負荷に対して最大トルク 10kN・m のトルクセルをそれぞれ備えている。設定可能なクロスヘッド使用速度範囲は軸方向速度が $\pm 0.05\text{mm/min} \sim \pm 500\text{mm/min}$ 、旋回部の回転角速度が $\pm 9.0 \times 10^{-5} \text{deg/min} \sim \pm 9\text{deg/min}$  である。軸方向のひずみ速度は Autograph 制御ソフト TRAPEZIUM2(島津製作所製)を用いてクロスヘッド速度によって制御し、ねじり方向のひずみ速度はクロスヘッド回転角速度によってねじり負荷制御部を用いて機械的に制御した。また、本試験装置に付帯する最大加熱温度 773K の高温炉(大阪科学製)は、材料の加熱および温度保持が可能である。各試験においてロードセルで検出された荷重の信号は Autograph 制御器付属のアンプで信号を増幅され、センサーインターフェース PCD-320A（共和電業製）を介して A/D 変換されたのち、数値データとしてパーソナルコンピュータに取り込まれた（図 3-4）。

### 3-3-2 応力およびひずみの測定方法

各試験における応力の算出方法を以下に示す。 $W[\text{N}]$ はロードセルによって測定された軸方向荷重、 $T[\text{N} \cdot \text{mm}]$ はトルクセルによって計測されたトルク、 $d_{ou}[\text{mm}]$ は試験片外径、 $d_m[\text{mm}]$ は試験片内径である。



$$\text{軸応力} \quad \sigma = \frac{W}{\pi(d_{out}^2 - d_{in}^2)/4} \quad (3-1)$$

$$\text{せん断応力} \quad \tau = \frac{T}{\pi(d_{out}^4 - d_{in}^4)/32} \frac{d_{out}}{2} \quad (3-2)$$

なお、軸方向負荷とせん断負荷を等価に扱う指標として、本研究では von Mises の相当応力を用いた。相当応力  $\sigma_{eq}$  は 以下のとおりである。

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\sigma^2 + (\sqrt{3}\tau)^2} \quad (3-3)$$

本研究では、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金に形状回復する 550K 以上の温度域までひずみを精度良く計測する必要がある。したがって 573K までひずみ計測が可能な高温用箔ひずみゲージ KFU (共和電業製) を用いた。なお、軸方向ひずみの計測には高温用箔ひずみゲージ KFU-2-120-C1-11 (共和電業製) を、せん断ひずみの測定には高温用箔ひずみゲージロゼットタイプ KFU-2-120-D16-11 (共和電業製) を用いた。接着剤には高温ひずみゲージ用接着剤 PI-32(共和電業製)を使用した。接着剤を塗布したひずみゲージを試験片に固定し、加圧した状態で電気炉内にて加熱、保持することでひずみゲージを試験片標線間部中央に貼付けた (図 3-5, 図 3-6)。ひずみゲージにより計測される軸方向ひずみを  $\varepsilon_0$  とすれば、 $\varepsilon$  は式 3-4 で表される。

$$\varepsilon = \varepsilon_y = \varepsilon_0 \quad (3-4)$$

$y$  軸から  $\theta$  だけ傾いて張り付けられているひずみゲージによって計測されるせん断ひずみ  $\varepsilon$  は式 3-5 で表される。

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) + \frac{1}{2}(\varepsilon_x - \varepsilon_y)\cos 2\theta + \frac{1}{2}\gamma_{xy}\sin 2\theta \quad (3-5)$$

ひずみゲージ 1, 2 により測定されるひずみを  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  とすれば、これらの値は式 3-5 の  $\theta$  にそれぞれ  $45^\circ, -45^\circ$  代入することで求めることができる。せん断ひずみ  $\gamma$  は、せん

断方向を正とすると、式 3-6 で表される。

$$\gamma = \gamma_{xy} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (3-6)$$

なお、軸方向ひずみとせん断ひずみを等価に扱う指標として、本研究では von Mises の相当塑性ひずみを用いた。相当塑性ひずみ  $\varepsilon_{eq}$  は以下のとおりである。

$$\varepsilon_{eq} = \sqrt{\varepsilon^2 + (\gamma/\sqrt{3})^2} \quad (3-7)$$

単軸引張および圧縮試験においては、リード線に高温用リード線を使用したうえで、1 アクティブゲージ法 3 線式を用いてブリッジボックスとひずみゲージを結線した。また単純ねじり試験においては、2 アクティブゲージ法を用いてブリッジボックスとひずみゲージを結線した。ひずみはブリッジボックスを介して動ひずみ測定器 DPM-711B(共和電業製)で電圧データに変換し、センサーインタフェース PCD-320A(共和電業製)を用いて A/D 変換したのち、パーソナルコンピュータにて記録した。図 3-4 にひずみ測定システムの概略図を併記する。

### 3-3-3 試験片温度測定

試験時の環境温度測定には K 型熱電対を使用した。デジタル・マルチメータ 34401A(Hewlett Packard 製)を用いて熱電対の出力電圧値を計測し、これを PC に取り込んだ。使用した熱電対の較正は純度 99.9%以上の純金属(ニラコ製)、Pb(融点 600K)、Sn(融点 505K)、Zn(融点 692K)および 0°Cの氷水で実施した。試験時には、環境温度と試験片の実態温度が等しくなるように、環境温度が目標温度に達したのち十分な時間において試験を行った。

### 3-3-4 実験手順

本研究では、各種温度条件における Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の応力誘起マルテンサイト変態およびすべりの臨界応力へ及ぼす熱・力学的処理の影響を、単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり試験により実験的に調査した。

熱・力学的処理を施していない試験片および熱・力学的処理を施した試験片に対し、上記した電気炉付複合力学試験機 Autograph AG-10TC-IR を用いて各種温度条件において負荷を加え、その後除荷した。また、除荷後に加熱することで形状回復挙動を確認した。

本材料の応力-ひずみ線図は、低い応力で線形性を示すものの、さらに負荷を加えることで緩やかな屈曲を示す。したがって、応力-ひずみ曲線に特定の弾性限界は認めら

れない。弾性限度力が明確に判断できない材料には弾性限度力として耐力を用いることが多い。本材料は応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力が近いことから弾性変形後にどちらの変形が先に作動し始めるのかを高い精度で同定する必要があるため、0.2%耐力よりもさらに1オーダー小さい0.02%耐力を弾性限度力として採用した。

上記した方法で定義された弾性限度力は、加熱後の残留ひずみに応じて二つの意味を有する。例えば、弾性限において応力誘起マルテンサイト変態が発現したとき、除荷後に残留したひずみは加熱によって完全に回復する(図3-7(a))。このとき、弾性限度力は応力誘起マルテンサイト変態開始応力( $\sigma_m$ )に対応する。一方、弾性限においてすべり変形が発現したとき、除荷後に残留したひずみは極く微小であっても加熱によって消失しない(図3-7(b))。このとき、弾性限度力は降伏応力( $\sigma_y$ )に対応する。

Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金は応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形が同時に進行する材料であるため、弾性限度力付近の低い応力において応力誘起マルテンサイト変態が発現しても、負荷を増加させることですべり変形が併発する。したがって、弾性限度力が応力誘起マルテンサイト変態開始応力に対応するとき(図3-7(a))、すべり変形が発現する応力を把握する必要がある。本研究では初めに、負荷を与えた際の最大応力と残留ひずみの関係を整理した(図3-8)。最大応力と残留ひずみの関係から、弾性限度力付近の低い応力において残留ひずみは発生しない。また、さらに負荷を増加させることで残留ひずみが増加し始めるものと予測される。最大応力と発生した残留ひずみの関係を近似直線することで、残留ひずみ0%のときの応力である応力軸と近似直線の交点を算出した。算出した応力はすべり変形が発現し始める応力であり、降伏応力として定義することができる。

試験時の温度条件は、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の $A_s$ 点以下である室温、353K、383Kおよび $A_f$ 点以上である453Kとした。いずれの負荷試験においても、弾性限のひずみ速度が $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ となるように力学試験機のクロスヘッド速度を設定した。

なお、電気炉の高温範囲内に存在するプルロッド、治具、試験片はいずれも加熱過程で熱膨張する。この時、クロスヘッドの位置を固定すると、電気炉外部につながるプルロッドを介して試験片に圧縮荷重が加わることになる。そこで加熱時にはTRAPEZIUM2の制御プログラムを用いて、検知された荷重に対してクロスヘッドを微動することで熱膨張による試験片への負荷を常時ゼロ近傍に保持した。

Table. 3-1 Alloy composition (mass %) of Fe-28Mn-6Si-5Cr shape memory alloy.

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Ni
Bal.	0.01	60.6	28.15	0.003	0.013	4.82	0.009	0.04

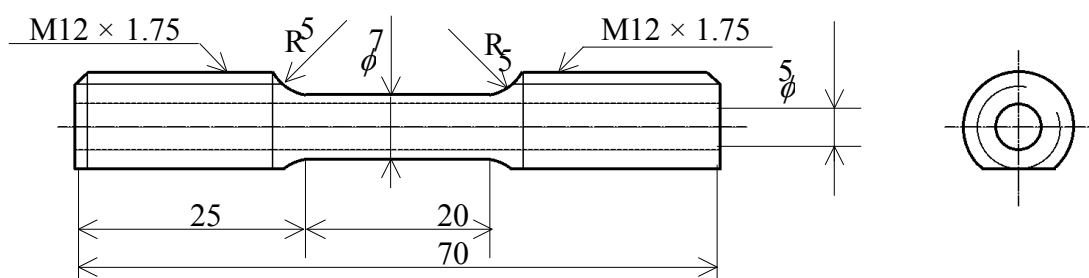


Fig. 3-1 Dimension of specimen.

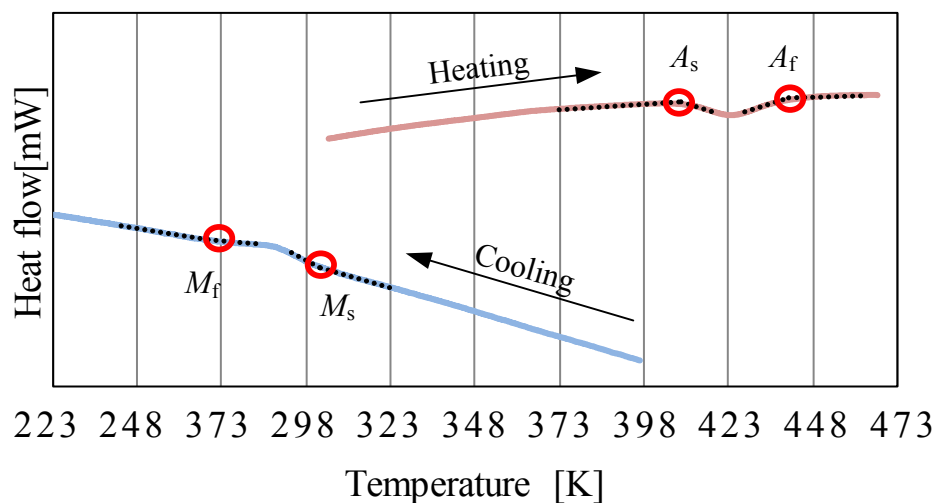


Fig. 3-2 DSC curves of Fe-28Mn-6Si-5Cr shape memory alloy on temperature under heating or cooling processes.



Fig. 3-3 Multi loading test machine with electric furnace (Autograph AG-10TC-IR) .

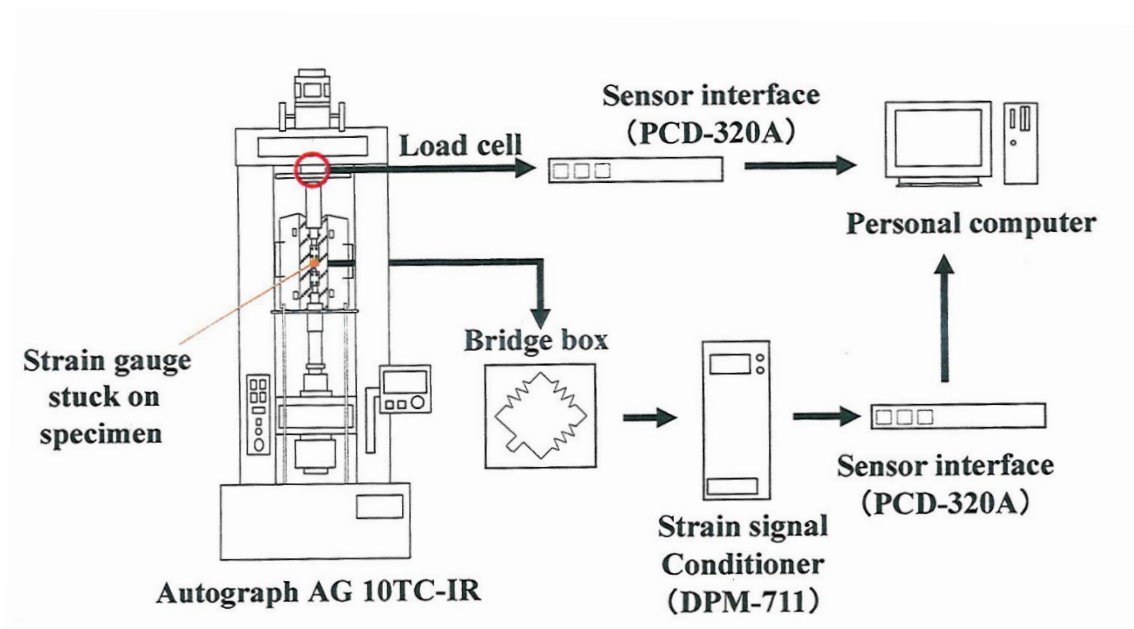


Fig. 3-4 Load and strain measuring system.

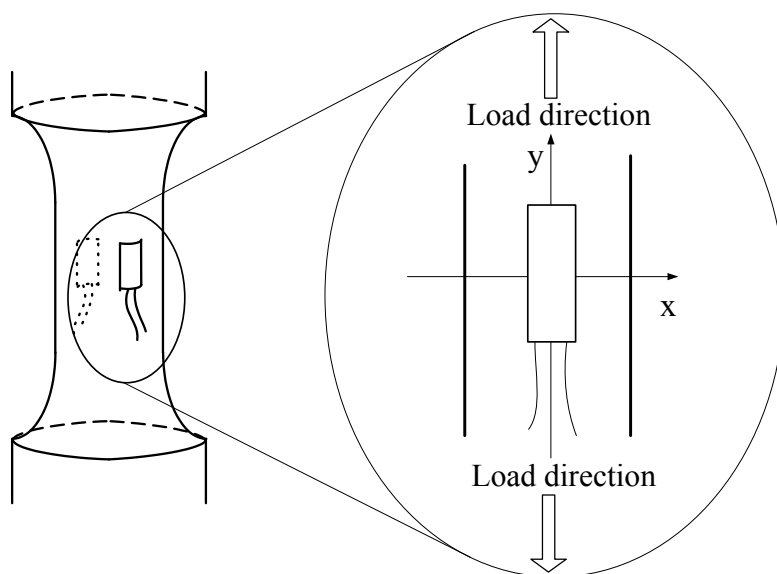


Fig. 3-5 Method of paste the strain gauge for axial deformation.

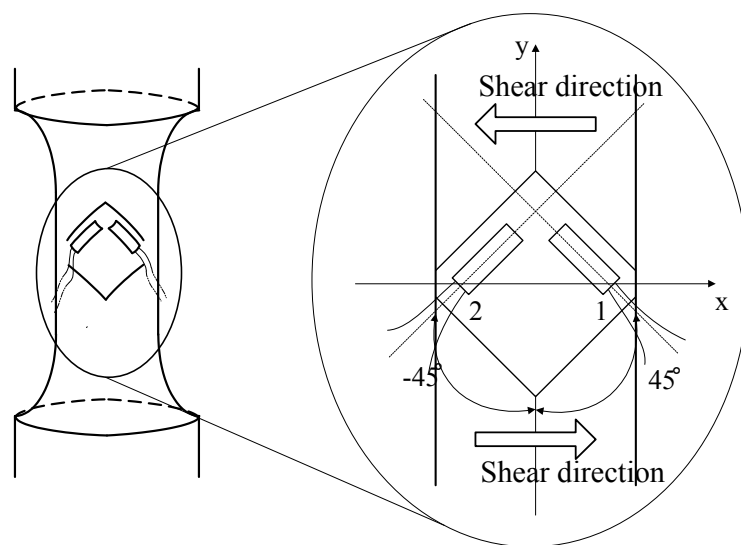


Fig. 3-6 Method of paste the strain gauge for torsion deformation.

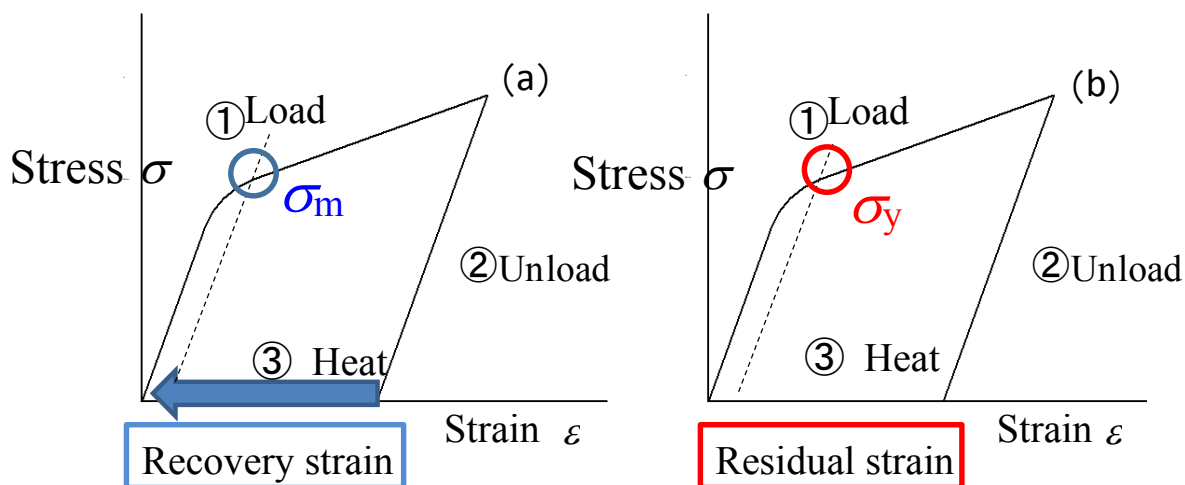


Fig. 3-7 Case of critical stresses at elastic limit on stress-strain curve;  
 (a) stress-induced martensitic transformation stress (b) yield stress.

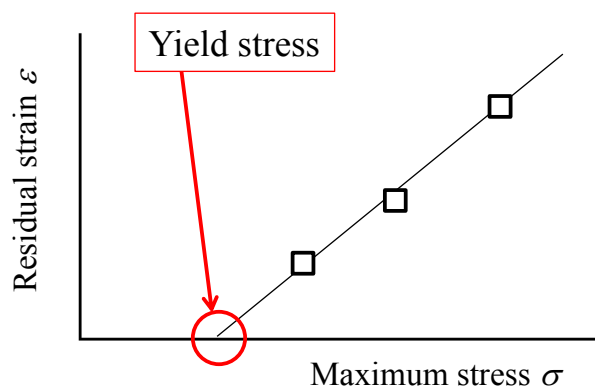


Fig. 3-8 Method of define slip start stress as yield stress.

## 第4章 実験結果および考察

本研究では、熱・力学的処理を施していない Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金と熱・力学的処理を施したFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金について、各種環境温度条件における応力誘起マルテンサイト変態開始応力および降伏応力を単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり負荷により実験的に調査し、熱・力学的処理を施していないFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の結果と比較した。以下に実験結果および考察を示す。

### 4-1 熱・力学的処理を施していない Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の臨界応力

本節では、熱・力学的処理の影響を明らかにするため、まずは熱・力学定処理を施していないFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の臨界応力を実験的に調査した結果を示す。

#### 4-1-1. $A_s$ 点以下の温度域における臨界応力

Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の  $A_s$  点温度は 409K である。よって  $A_s$  点温度である 409K 以下の温度域では形状記憶特性を示すと考えられる。本項では、 $A_s$  点以下の温度域である室温、353K および 383K における臨界応力を実験的に調査した結果を示す。

各種温度条件における単軸引張試験の結果を図4-1～図4-3に示す。図4-1～図4.3はそれぞれ室温、353K、383Kにおける結果である。図は応力-ひずみ線図と温度-ひずみ線図を組み合わせたものであり、負荷過程と形状回復過程における変形挙動を併記した。グラフの縦軸は上側に応力[MPa]、下側に温度[K]、横軸は相当ひずみ(%)である。本試験では、ひずみを段階的に加えたのち除荷した。また、除荷後に応力を0MPa近傍に保持して電気炉でおよそ550Kまで加熱し、その後室温まで冷却した。

初めに、室温における単軸引張試験の結果を示す。室温において材料に負荷を加えると縦弾性係数がおよそ160GPaで線形的に弾性変形したのち、応力100MPa付近で上に凸の形で緩やかに屈曲した。ひずみ0.5%、1.0%、1.5%、2.0%まで変形を与えると、それぞれの最大応力は248MPa、309MPa、370MPa、396MPaとなった。応力0MPaまで除荷を行うと、それぞれひずみが0.26%、0.63%、1.03%、1.46%残留した。加熱後、室温まで冷却した段階で0.5%までひずみを与えた試験では全てのひずみが回復し、1.0%、1.5%、2.0%までひずみを与えた試験ではそれぞれ0.08%、0.09%、0.20%のひずみが残留した。0.5%までひずみを与えたとき、加熱によって全てのひずみが回復したことから、弾性限付近の低い応力では応力誘起マルテンサイト変態が発現していると考えられる(3章3-3-4項参照)。ゆえに、0.02%耐力にて求めた弾性限応力は応力誘起マルテンサイト変態開始



応力であると判断される。段階的にひずみを加えていった試験における弾性限応力の平均値はおよそ105MPaであった。

次に、353Kにおける単軸引張試験の結果を示す。0.5%から2.0%まで段階的にひずみを与えたとき、それぞれ最大応力がそれぞれ289MPaから390MPaとなり、除荷後のひずみはそれぞれ0.20%から1.45%となった。除荷後、ひずみを解放した状態で553Kまで加熱・冷却すると、室温で行われた試験と同様にひずみの回復が認められ、0.03%から0.44%のひずみが残留した。室温で行われた試験結果と同様に、ひずみ0.5%までの変形では、加熱によってほとんどのひずみが回復したことから、弾性限では応力誘起マルテンサイト変態が作動していると考えられる。ゆえに弾性限応力は応力誘起マルテンサイト変態開始応力であると考えられる。段階的にひずみを加えていった試験における弾性限応力の平均値はおよそ163MPaであった。

次に、383Kにおける単軸引張試験の結果を示す。383Kにおける単軸引張試験では、最大応力298MPa(ひずみ0.5%)まで負荷を加え、除荷を行った。除荷過程では、応力約150MPa(ひずみ約0.13%)を境にはじめは線形であった応力-ひずみ関係が上に凸の形にゆるやかに屈曲した。除荷後の加熱によってほとんどのひずみが回復した。ゆえに室温および353Kと同様に0.02%によって得られた弾性限応力は応力誘起マルテンサイト変態開始応力であると判断される。弾性限応力はおよそ181MPaであった。環境温度の上昇にともなって、応力誘起マルテンサイト変態開始応力は105MPa, 165MPa, 181MPaと上昇することが認められた。

Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金は応力誘起マルテンサイト変態とすべりの臨界応力が近く、応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形が同時に進行する材料である。形状記憶効果をもたらす応力誘起マルテンサイト変態開始応力および残留ひずみを発生させるすべり変形が発現する応力を調査する必要がある。図4-4～図4.5に図4-1～図4.2で示した試験結果をもとに、負荷時の最大応力[MPa]に対する残留ひずみ(%)を整理した(3章3-3-4項参照)。図4-4～図4-5はそれぞれ室温、353Kにおける単軸引張試験の結果を整理した図である。縦軸に加熱後発生した残留ひずみ(%)を、横軸に負荷時の最大応力[MPa]とした。3章3-3-4項で示したとおり算出した降伏応力は、室温および353Kにおいておよそ250MPaでほとんど等しい値を示した。

次に各種温度条件における単軸圧縮試験の結果を示す。室温、353Kおよび383Kにおける単軸圧縮試験の結果は、各温度における単軸引張試験の結果と同様に、弾性限において応力誘起マルテンサイト変態が発現し、さらに負荷を加えることで、すべり変形が併発した。単軸圧縮試験における応力-ひずみ線図および温度-ひずみ線図は単軸引張試験と同様の形態を示したため、割愛する。単軸圧縮試験における応力誘起マルテンサイト変態開始応力は、103MPa, 149MPa, 188MPaであった。環境温度の上昇にともなって、応力誘起マルテンサイト変態開始応力が上昇することが認められた。また、3章3-3-4項で示したとおり算出した降伏応力は、室温および353Kにおいておよそ255MPaでほと

んど等しい値を示した。

各種温度条件における単純ねじり試験の結果は、単軸引張および単軸圧縮試験の結果と同様に、弾性限において応力誘起マルテンサイト変態が発現し、さらに負荷を加えることですべり変形が併発した。単軸圧縮試験の結果と同様に応力-ひずみ線図および温度-ひずみ線図は割愛する。単純ねじり試験における応力誘起マルテンサイト変態開始応力は、107MPa, 129MPa, 156MPaであった。また、3章3-3-4項で示したとおり算出した降伏応力は、室温および353Kにおいておよそ255MPaでほとんど等しい値を示した。

#### 4-1-2. $A_f$ 点以上の温度域における臨界応力

本来、超弾性特性を示すと考え得る  $A_f$  点以上の温度域における臨界応力について述べる。453K において単軸引張負荷を加えたのち除荷し、除荷後に 553K まで加熱することで形状回復挙動を確認した結果を図 4-6 に示す。図 4-6 は単軸引張負荷による実験結果である。図は縦軸の上側が相当応力[MPa]、下側が温度[K]、横軸が相当ひずみ(%)である。単軸引張負荷によって、ひずみをおよそ 0.3%与えたあと除荷すると除荷後にひずみが残留した。残留したひずみは、加熱によってほとんど回復しないことから、すべり変形によるものだと考えられる。すなわち、453K において弾性限付近の低い応力ですべり変形が発現すると考えられる。ゆえに、453K における弾性限応力は降伏応力であると考えられる。また、単軸圧縮および単純ねじり試験の結果は単軸引張試験の結果と同様に、除荷後に残留したひずみは加熱によってほとんど回復しない。ゆえに、弾性限応力は降伏応力であると考えられる。なお、単軸圧縮および単純ねじり試験の応力-ひずみ線図および温度-ひずみ線図は、単軸引張試験と同様の形態を示すため割愛した。降伏応力はそれぞれ、およそ 115MPa, 153MPa, 108MPa となった。

### 4-2 熱・力学的処理を施した Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の臨界応力

#### 4-2-1. $A_s$ 点以下の温度域における臨界応力

熱・力学的処理を施すことで応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形の臨界応力を変化させ、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の形状記憶特性を利用できる温度域を変化させるものと考えられるため、はじめに $A_s$ 点以下の温度域における臨界応力を示す。

室温における単軸引張試験の結果を図4-7に示す。図は応力-ひずみ線図と温度-ひずみ線図を組み合わせたものであり、負荷過程と形状回復過程における変形挙動を併記した。また、試験手順は熱・力学的処理を施していないFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金に対する試験と同様である。単軸引張負荷によってひずみ1.0%、2.0%まで変形を加えると、それぞれ最大応力は355MPa, 410MPaとなった。各ひずみを与えたときの最大応力はそれぞれ熱・力学的処理を施していない材料にひずみを与えたときの最大応力に比べて増加していることがわかる。また、除荷後にそれぞれひずみが0.65%、1.55%残留し、除荷

後に加熱・冷却を行うとひずみがそれぞれ0.06%, 0.18%残留した。熱・力学的処理を行うことで形状回復ひずみが増加していることが認められた。1.0%のひずみを与えたとき、与えたひずみに対すると加熱によりほとんどのひずみが回復したことから、弾性限付近の低い応力では熱・力学的処理を施していない材料の結果と同様に、応力誘起マルテンサイト変態が発現していると考えられる。ゆえに、0.02%耐力にて求めた弾性限応力を応力誘起マルテンサイト変態開始応力であると考えられる。0.02%耐力にて求めた段階的にひずみを加えていった試験における弾性限応力の平均値はおよそ120MPaであった。

次に、353Kおよび383Kにおける単軸引張試験の結果を示す。各温度において、負荷時の最大応力は熱・力学的処理を施した材料に室温において単軸引張試験を行った結果と同様に、各温度で熱・力学的処理を施していない材料に負荷を与えたときの最大応力に比べて増加した。一方、各温度における熱・力学的処理を施していない材料に単軸引張試験を行った結果と同様に、弾性限において応力誘起マルテンサイト変態が発現し、さらに負荷を加えることで、すべり変形が併発した。353Kおよび383Kにおける単軸引張試験の応力-ひずみ線図および温度-ひずみ線図は熱・力学的処理を施していない材料に対する単軸引張試験の結果と同様の形態を示したため、割愛する。段階的にひずみを加えていった試験における弾性限応力の平均値はおよそ160MPa, 175MPaであった。環境温度の上昇にともなって、応力誘起マルテンサイト変態開始応力は120MPa, 160MPa, 175MPaと熱・力学的処理を施していない材料の結果と同様に上昇することが認められた。また降伏応力は3章3-3-4項のとおり算出し、室温, 353Kおよび383Kにおいて、それぞれ329MPa, 261MPa, 239MPaとなり、環境温度の上昇に合わせて低下することが認められた。

次に各種温度条件における単軸圧縮試験の結果を示す。室温, 353Kおよび383Kにおける各温度における単軸引張試験の結果と同様に、弾性限において応力誘起マルテンサイト変態が発現し、さらに負荷を加えることで、すべり変形が併発した。単軸圧縮試験における応力-ひずみ線図および温度-ひずみ線図は単軸引張試験と同様の形態を示したため、割愛する。単軸圧縮試験における応力誘起マルテンサイト変態開始応力は、およそ100MPa, 150MPa, 188MPaであった。また降伏応力は、室温, 353Kおよび383Kにおいて、それぞれ294MPa, 314MPa, 278MPaとなり、環境温度の上昇に合わせて低下することが認められた。

各種温度条件における単純ねじり試験の結果は、単軸引張および単軸圧縮試験の結果と同様に、弾性限において応力誘起マルテンサイト変態が発現し、さらに負荷を加えることですべり変形が併発した。単軸圧縮試験の結果と同様に応力-ひずみ線図および温度-ひずみ線図は割愛する。単純ねじり試験における応力誘起マルテンサイト変態開始応力は、145MPa, 195MPa, 234MPaであった。また、3章3-3-4項で示したとおり算出した降伏応力は室温, 353Kおよび383Kにおいて、およそ294MPa, 300MPa, 274MPaとなり、環境温度の上昇に合わせて低下する。

#### 4-2-2. 453Kにおける臨界応力

熱・力学的処理を施していない Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力がほとんど等しい値をもつ温度は以上の結果より、 $A_f$ 点よりもさらに低いと考えられる。ゆえに、 $A_f$ 点以上の温度である 453K において、熱・力学的処理を施した Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金に単軸引張、単軸圧縮、単純ねじり試験を行った。それぞれの負荷条件において、熱・力学的処理を施していない材料に各試験をおこなった結果と同様に、負荷・除荷後に残留したひずみは加熱によってほとんど回復しない。ゆえに、弾性限応力は降伏応力であると考えられる。なお、単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり試験の応力-ひずみ線図および温度-ひずみ線図は、単軸引張試験と同様の形態を示すため割愛した。降伏応力はそれぞれ、およそ 200MPa, 160MPa, 220MPa となった。

### 4-3 環境温度と臨界応力の相関への熱・力学的処理の影響

本研究では、熱・力学的処理が応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力の臨界応力を変化させ、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の形状記憶特性を利用できる温度域を変化させるおそれがある。4-1-1~4-2-2項までの結果から、負荷時の環境温度と臨界応力の相関への熱・力学的処理の影響について述べる。

負荷時の環境温度と応力誘起マルテンサイト変態開始応力および降伏応力の関係を図4-9~図4-11に整理した。図の縦軸は相当応力[MPa]であり、横軸は負荷時の環境温度[K]である。

すべての負荷条件において、熱・力学的処理を施していないFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金と熱・力学的処理を施したFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の応力誘起マルテンサイト変態開始応力 ( $\sigma_m$ ) は、室温から383Kにかけておよそ1MPa/Kで線形的に上昇することが認められる。一方、室温から453Kの温度域で、負荷時の環境温度がより高い環境温度ほど降伏応力 ( $\sigma_y$ ) が低下している。

単軸引張および単軸圧縮負荷において、環境温度に対する応力誘起マルテンサイト変態開始応力の上昇傾向は熱・力学的処理を施しても変化しないことが認められる。また、熱・力学的処理を施すことによって負荷時の環境温度に対する降伏応力が全ての温度条件において上昇することが示された。熱・力学的処理によって導入された $\beta$ -Mn 微粒子による転位のピン止め効果によって上昇するものと考えられる。ピン止め効果とは、結晶内に格子欠陥や析出物などの転位の移動を妨げる働きをすることである。すなわち、熱・力学的処理によって導入された $\beta$ -Mn 微粒子によってすべり変形が妨げられる（図4-12 参照）ため、各種環境温度条件のすべり変形が発現する応力、すなわち降伏応力が上昇したものと考えられる。単純ねじり負荷において、材料がおかれた環境温度に対する応力誘起マルテンサイト変態開始応力が降伏応力とともに上昇する。単純ねじり負荷

を用いた熱・力学的処理によって導入されるひずみによって母相が硬化し、応力誘起マルテンサイト変態の発現が困難になることから、応力誘起マルテンサイト変態開始応力が降伏応力とともに各種環境温度において上昇すると考えられる。

図4-9～図4-11から、熱・力学的処理を施していないFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力はすべての負荷条件においておよそ400Kでほとんど等しい値をもつことが認められる。一方、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金に対して熱・力学的処理を施すことで、単軸引張負荷における応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力が等しくなる温度はおよそ420Kになり、およそ20K程度上昇する。また、単純ねじり負荷における臨界応力が等しくなる温度は、熱・力学的処理を施すことによって応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力がともに上昇したため、変化しなかったものと考えられる。単軸圧縮負荷における応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力が等しくなる温度は各種温度条件における応力誘起マルテンサイト変態開始応力の上昇が少なかったためほとんど変化しなかったものと考えられる。

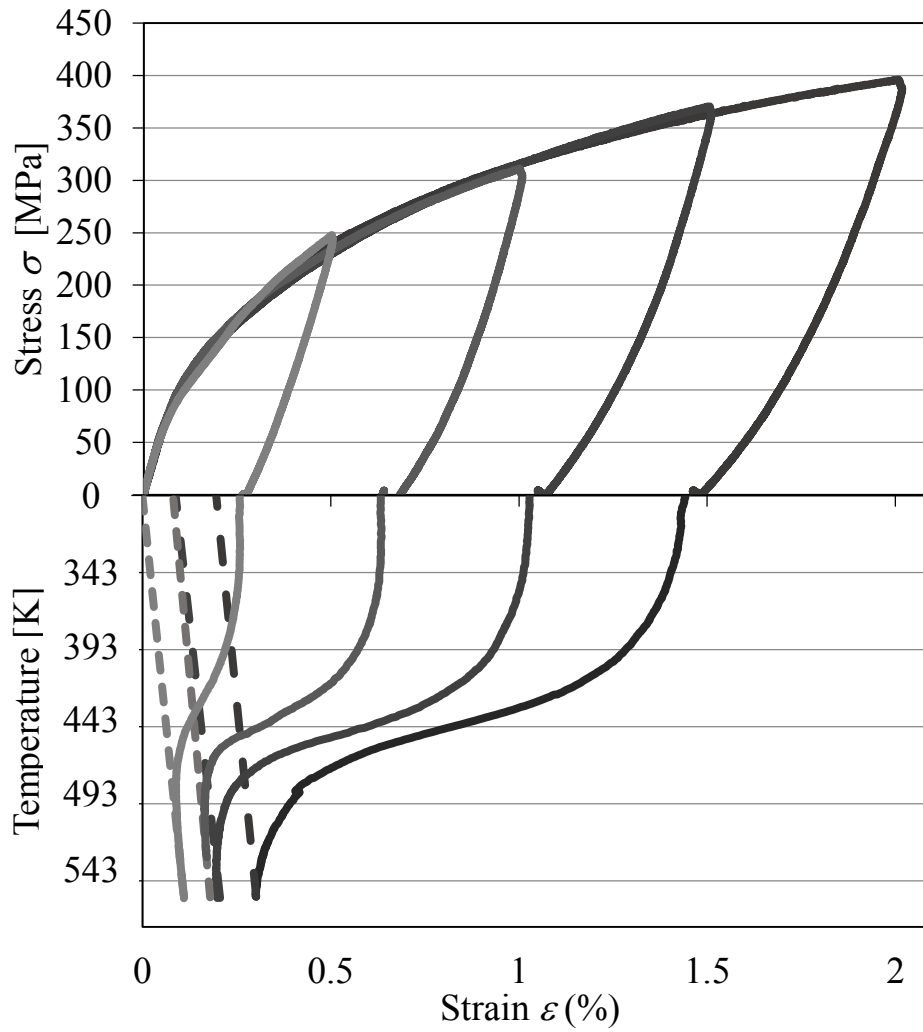


Fig.4-1 Stress-strain curves of tensile test at room temperature and temperature-strain curves during heating process.

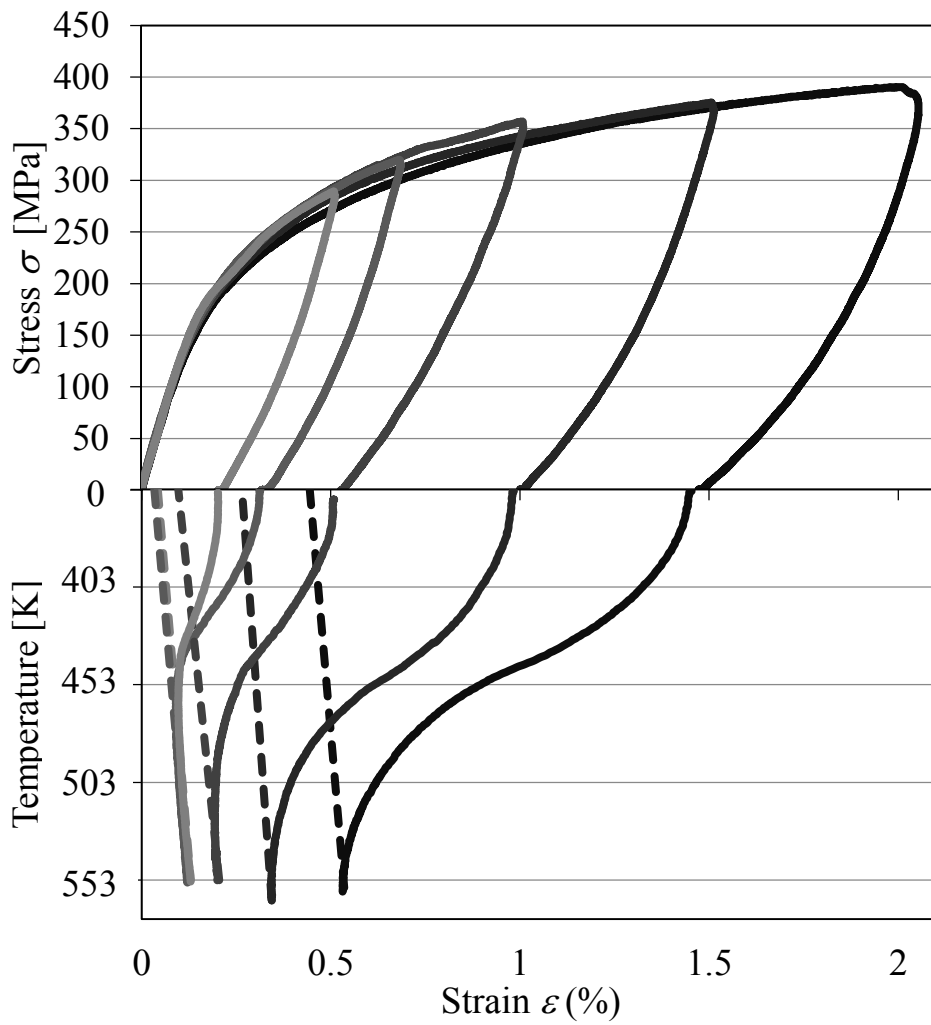


Fig.4-2 Stress-strain curves of tensile test at 353K and temperature-strain curves during heating process.

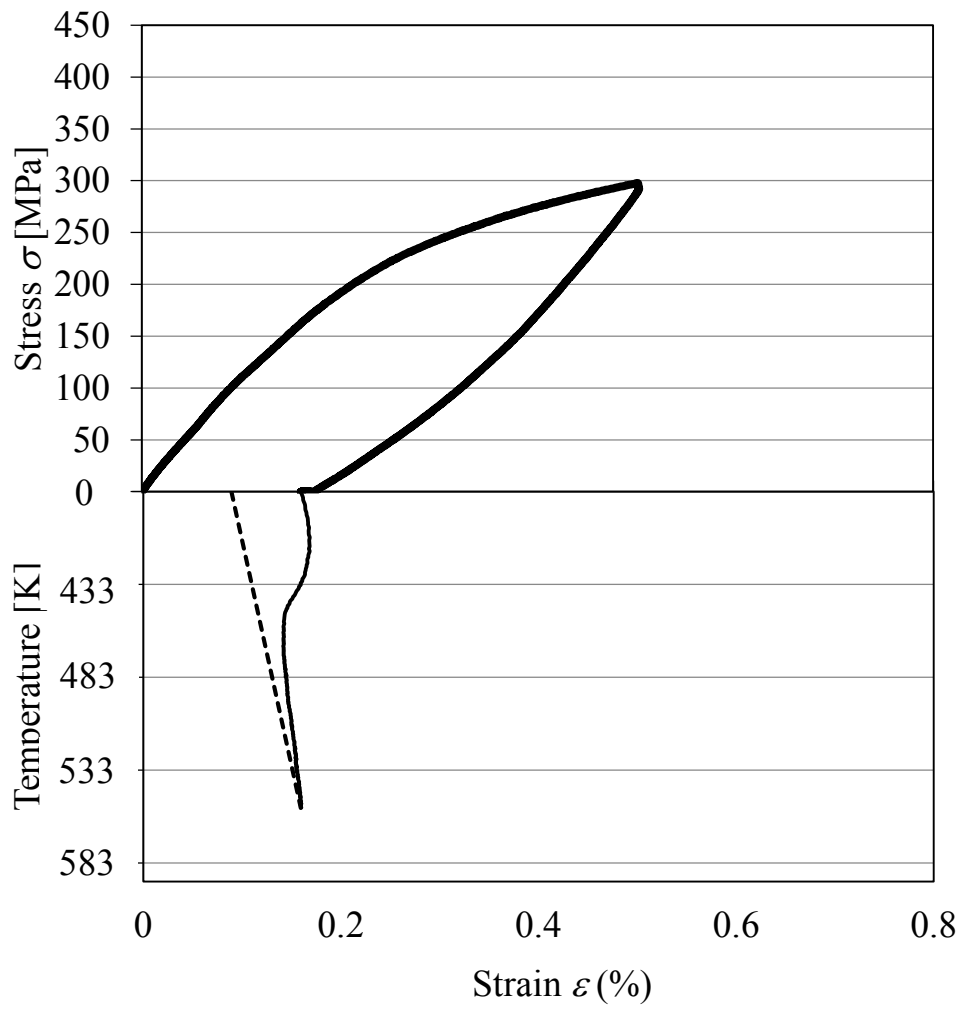


Fig.4-3 Stress-strain curve of tensile test at 383K and temperature-strain curve during heating process.



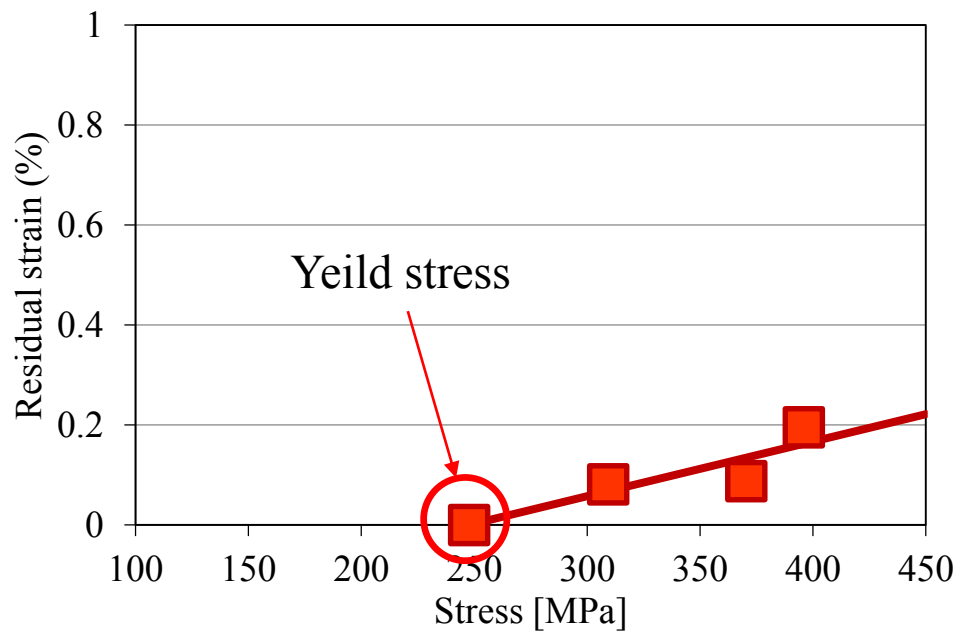


Fig.4-4 Residual strain correspondent with loading stress of tensile test at room temperature.

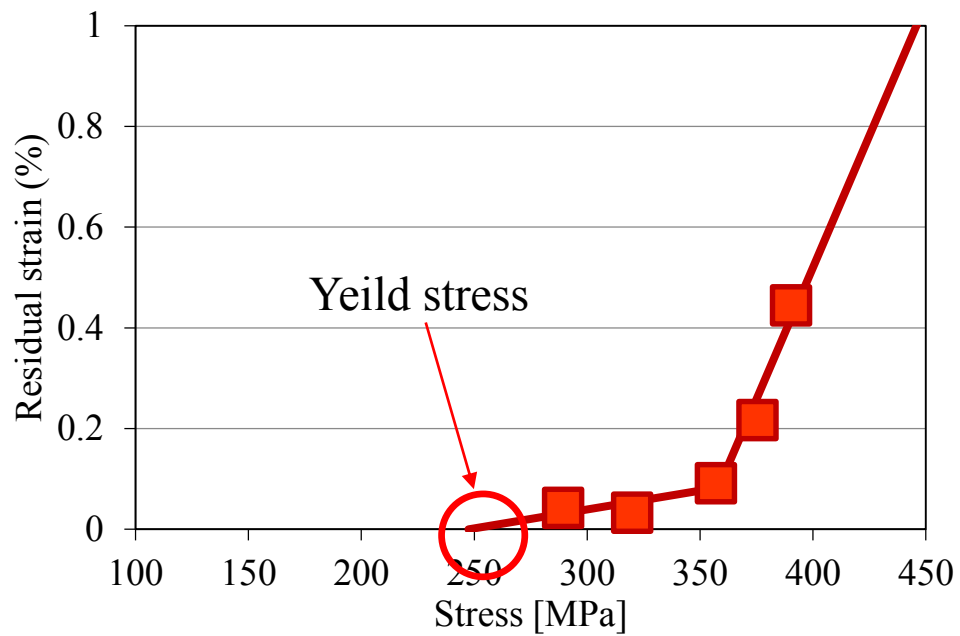


Fig.4-5 Residual strain correspondent with loading stress of tensile test at 353K.

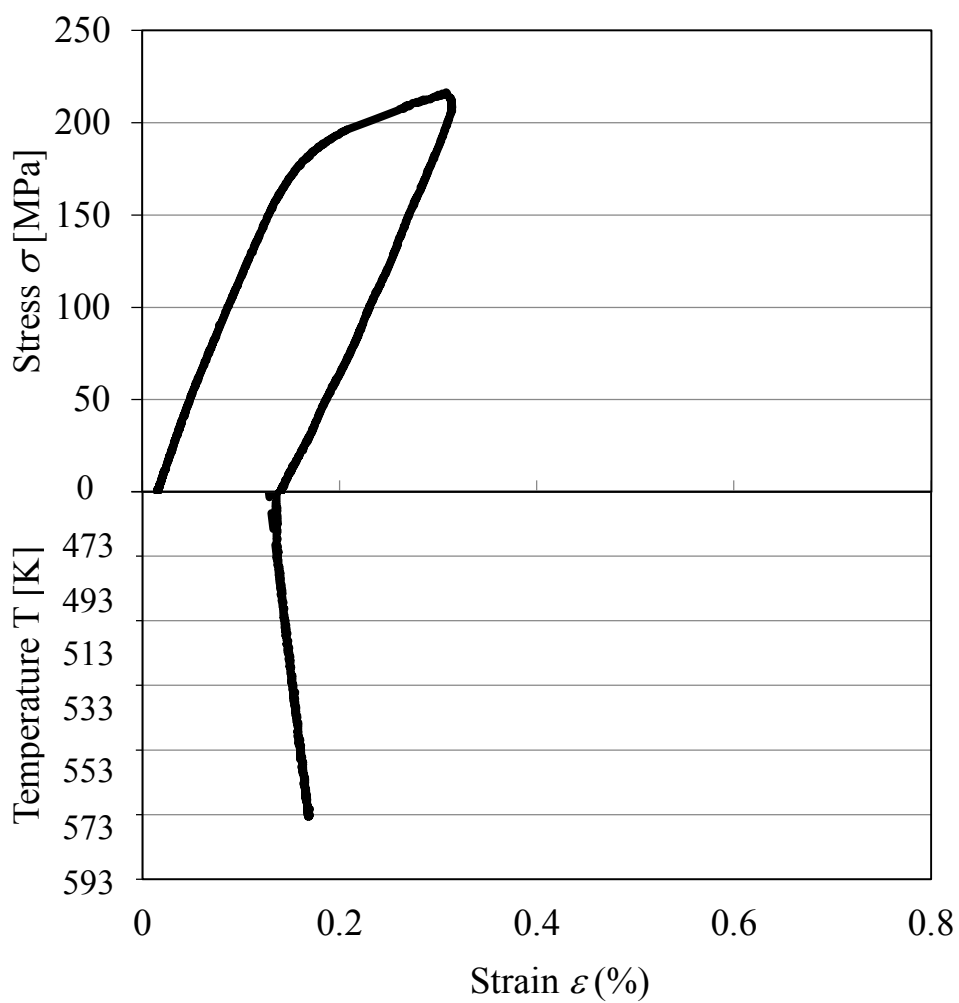


Fig.4-6 Stress-strain curve of tensile test at 453K and temperature-strain curve during heating process.

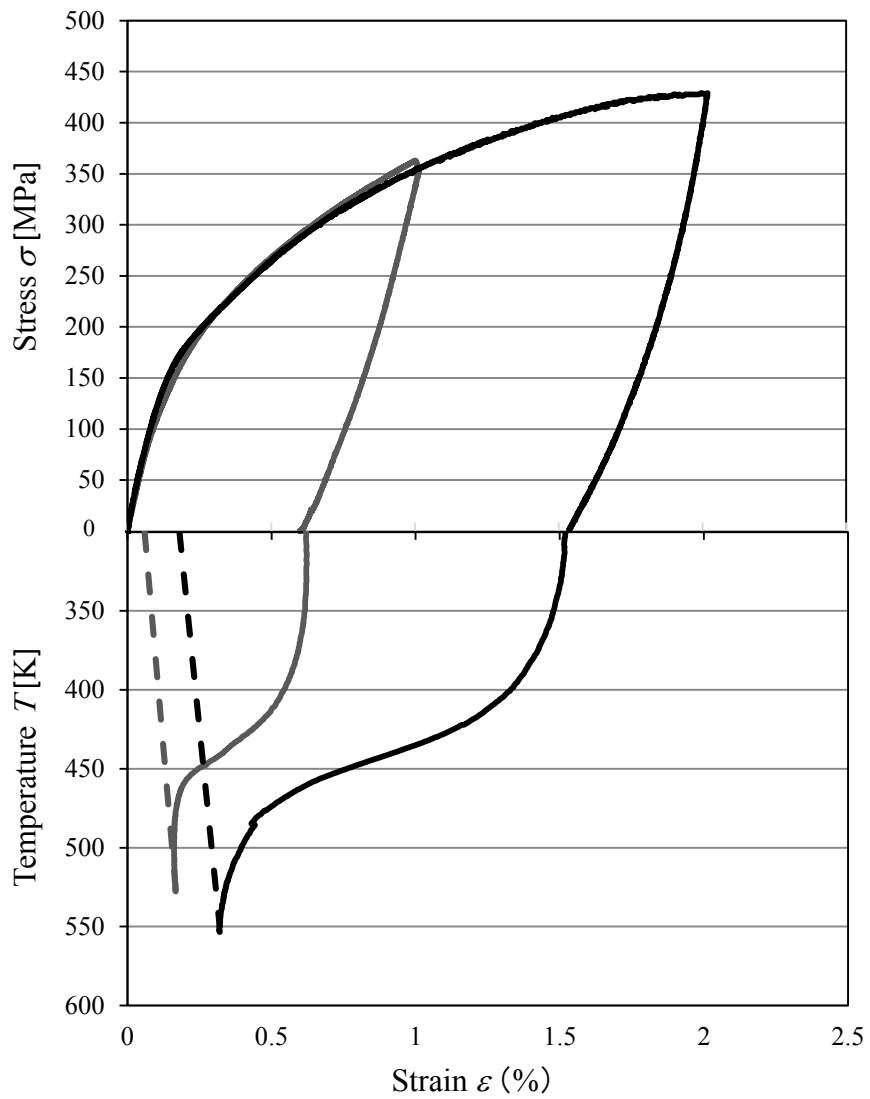


Fig. 4-7 Stress-strain curves of tensile test at room temperature with thermo-mechanical training.

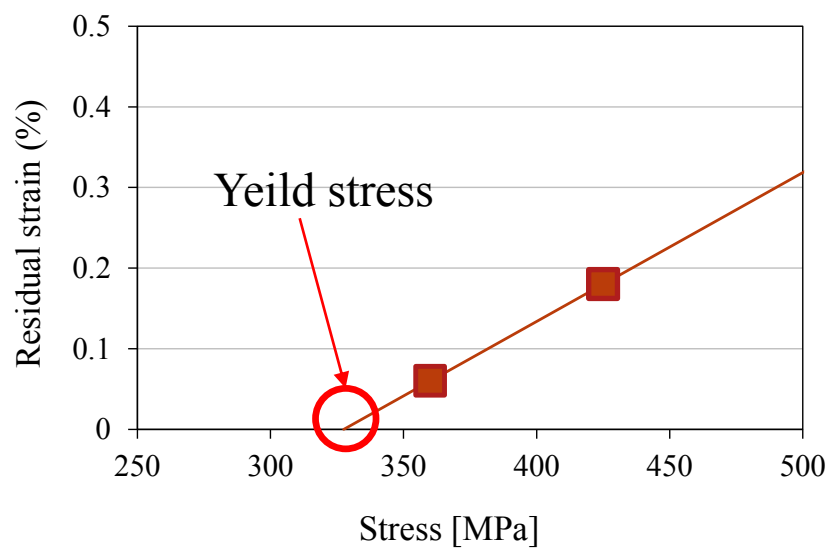


Fig. 4-8 Residual strain correspondent with loading stress of tensile test at room temperature.

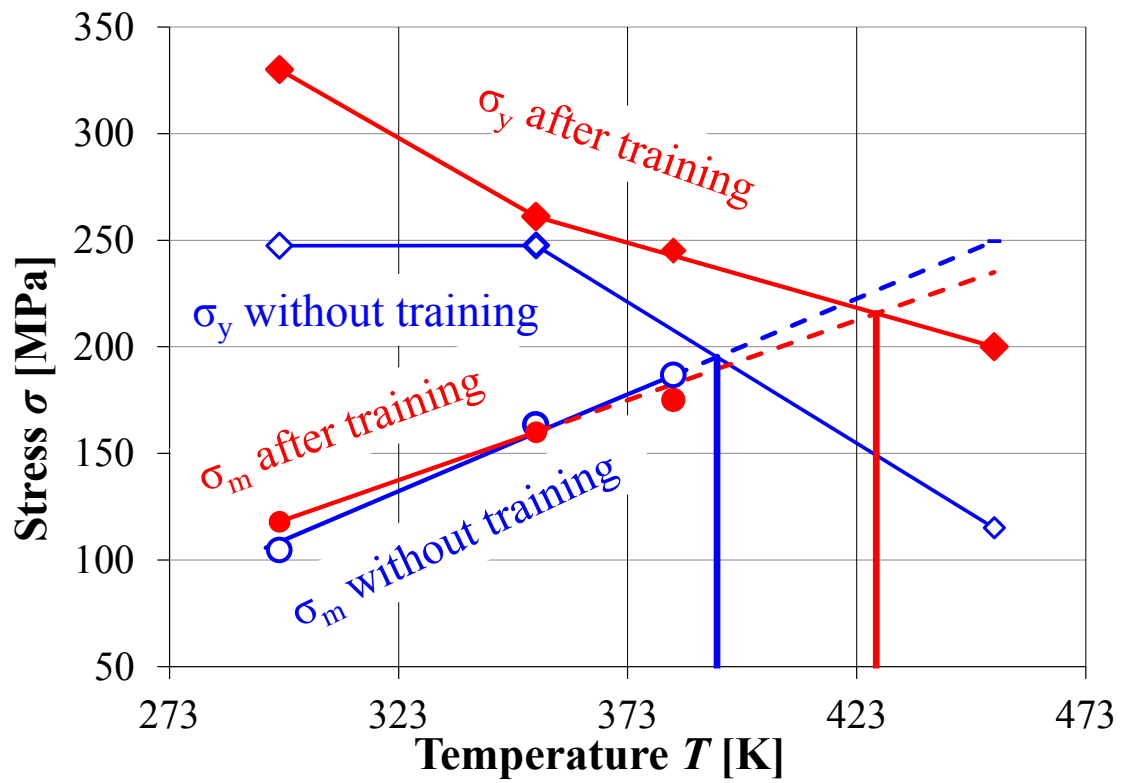


Fig. 4-9 Influence of thermo-mechanical treatment on the relationship between environmental temperature and critical stresses of tensile test.

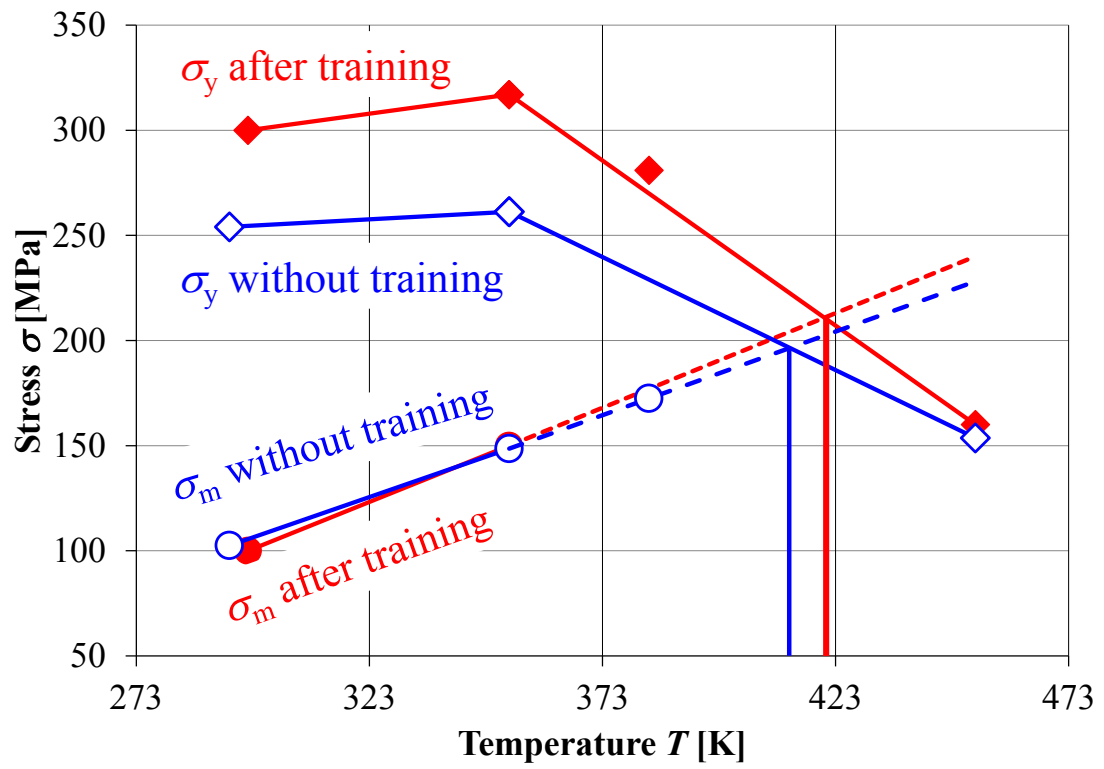


Fig. 4-10 Influence of thermo-mechanical treatment on the relationship between environmental temperature and critical stresses of compressive test.

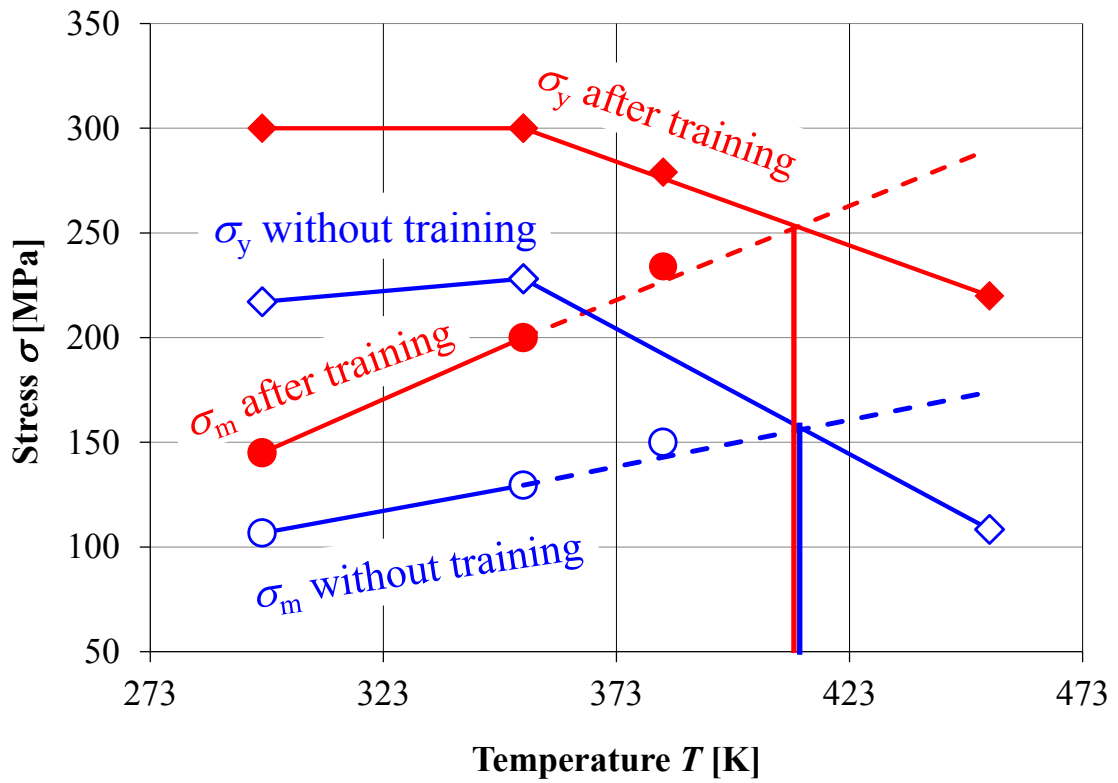


Fig. 4-11 Influence of thermo-mechanical treatment on the relationship between environmental temperature and critical stresses of torsional test.

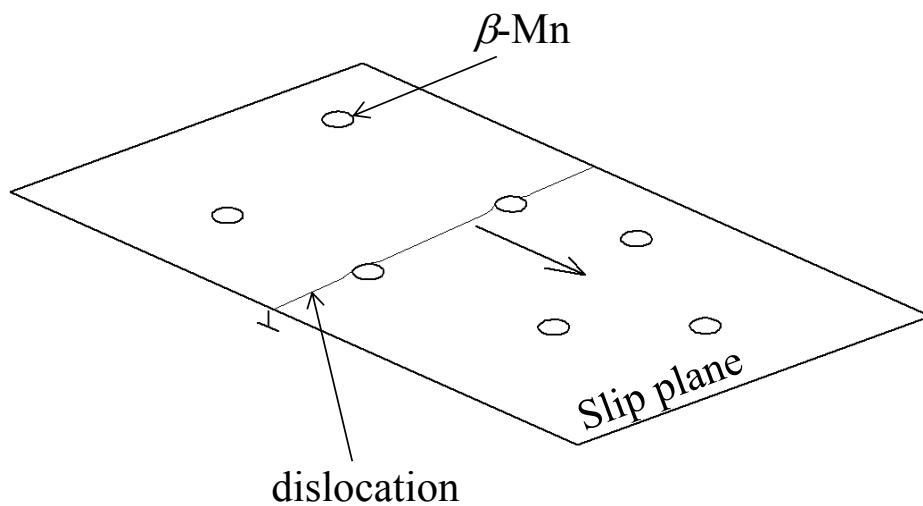


Fig. 4-12 Pattern diagram of pinning

## 第5章 結言

本研究では、鉄系形状記憶合金の中でも実用化が期待されているFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の臨界応力に及ぼす熱・力学的処理の影響を明らかにすることを目的とした。熱・力学的処理を施したFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金について、各種環境温度条件における応力誘起マルテンサイト変態開始応力および降伏応力を単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり試験により実験的に調査した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 室温から383Kの温度域において本材料に負荷を加えると、すべての負荷条件において弾性限付近の低い応力で応力誘起マルテンサイト変態が発現し、さらに負荷を増加させることですべり変形が併発する。また、453Kにおいて本材料に負荷を加えると弾性限付近の低い応力ですべり変形が発現し、有意な形状回復特性が認められない。
- (2) すべての負荷条件において、熱・力学的処理を施したFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金および未処理材の応力誘起マルテンサイト変態開始応力は、室温から383Kにかけておよそ1MPa/Kで線形的に上昇する。一方、室温から453Kの温度域で、より高い環境温度ほど降伏応力が低下する。
- (3) 単軸引張および単軸圧縮負荷において環境温度に対する応力誘起マルテンサイト変態開始応力の上昇傾向は、熱・力学的処理を与えても変化しない。一方、熱・力学的処理によって導入された $\beta$ -Mn微粒子による転位のピン止め効果によってすべり変形が妨げられるため、各種温度条件のすべり変形が発現する応力、いわゆる降伏応力が上昇する。また、単純ねじり負荷を加えたとき応力誘起マルテンサイト変態開始応力が各種環境温度において上昇した。単純ねじり負荷を用いた熱・力学的処理によって導入されるひずみによって母相が硬化し、応力誘起マルテンサイト変態の発現が困難になることから、応力誘起マルテンサイト変態開始応力が降伏応力とともに各種環境温度条件において上昇すると示唆された。
- (4) 熱・力学的処理を施していないFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力はおおよそ400Kにおいてほとんど等しい値をもつ。熱・力学的処理を施すことで単軸引張負荷ではおおよそ420Kにおいてほとんど等しい値をもつ。すなわち、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の単軸引張負荷を加えた際の応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力が等しくなる温度は熱・力学的処理を施すことで上昇する。



本研究では、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の臨界応力に及ぼす熱・力学的処理による影響を実験的に調査した。Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金に対して単軸引張負荷が加わるとき、熱・力学的処理によってより高温度まで形状記憶特性を使用できるようになることが示唆された。一方、単軸圧縮および単純ねじり負荷の応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力が等しくなる温度はほとんど変化しない。ゆえに、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金を利用できる温度域は全ての負荷条件において、熱・力学的処理を施すことで減少しない。また、単軸引張負荷においては増加することが示された。本研究の結果より、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金において、熱・力学的処理は有効な処理であることが示された。

## 参考文献

- (1) 佐久間俊雄, 「形状記憶合金をベースとする材料の高機能・多機能化と応用に関する調査研究文科会」報告書, 日本機械学会, p5.
- (2) 船久保熙康編, 形状記憶合金, 産業図書, 1984.
- (3) 宮崎修一, 佐久間俊雄, 渋谷壽一, 形状記憶合金の特性と応用展開, CMC, 2001.
- (4) 淡路マテリア株式会社, 鉄系形状記憶合金とその応用.
- (5) 成澤麻人, Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の変形機構と回復応力に関する実験的研究, 平成 23 年度三重大学大学院工学研究科修士論文, 2012.
- (6) Jin Xuejun, Zhang Jihua, T.Y. Hsu, *Materials and Design*, 21, p.p.537-539.
- (7) 原佑輔, Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の形状回復特性に及ぼす熱・力学的処理の影響, 平成 26 年度三重大学大学院工学研究科修士論文, 2015.
- (8) 田中喜久昭, 戸伏壽明, 宮崎修一, 形状記憶合金の機械的特性, 養賢堂, 1993.
- (9) L.C.Change and T.A.Read, *Trans.AIME*, 191, pp47-52, 1951.
- (10) Z.S.Basinski and J.W.Christian, *Acta Metal*, 2, 101, 1954.
- (11) A.Sato, E.Chishima, K.Soma and T.Mori, *Acta Metal*, 30, pp1177-1183, 1982.
- (12) 宮崎修一, 大塚和弘, 形状記憶合金, 産業図書, 1984.
- (13) 丸山忠克, 栗田孝, *金属*, 74, pp48-51, 2004.
- (14) 村田雄一, 直井久, 塑性加工連合講演会, 334, pp211-212, 2005.
- (15) <http://www.awaji-m.jp>, The homepage of AWAJI MATERIA CO.LTD.

- (16) Osaka science and technology research center Shape Memory Alloy using development commission edit, Shape Memory Alloy and how to use it, *Nikkan Kogyo Shinbun* (1987), p.p.55-201
- (17) V.G. Gavriljuk, V.V.Bliznuk, B.D.Shanina, S.P. Kplesnik, *Materials Science and Engineering*, 2005, p.p.1-10
- (18) H.Otsuka, M.Murakami, and S.Matsuda, *Proc.of MRS Inc.Mtg.on Advanced Materials*, 9, 1989, 451-456.
- (19) 水谷真也, Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の変形機構と回復応力に関する実験的研究, 平成 23 年度三重大学大学院工学研究科修士論文, 2012.
- (20) C.R.バレット, W.D.ニックス, A.S.テテルマン, 材料化学 1 -材料の微視的構造-, 1979.
- (21) 松本寛, 金属便覧改訂 6 版, 日本機械学会編, p780.
- (22) <http://www.sumitomometals.co.jp>, The homepage of Sumitomometals.
- (23) <http://www.awaji-m.jp>, The homepage of AWAJI MATERIA CO.LTD.

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始暖かく見守ってくださり、また快く研究が行えるような環境づくりをして下さった稲葉忠司教授に心から感謝すると共に、ここに敬意を示します。吉川高正准教授には、研究活動を通じ、モノの考え方から論理的文章の構築方法や今後機械技術者になるうえで大切なことを学ばせていただきました。また、側面から数多くの助言をいただいた中村昇二技官に深く感謝いたします。愛知工業大学の戸伏壽昭教授には、形状記憶合金の同業者として勉強会や学会などで数多くの助言を頂きました。この場を借りて御礼申し上げます。また、修士論文の副査として査読して頂きました鈴木実平教授に心から感謝いたします。

研究室生活を共にした同期である大久保和也さん、覚田聖君、成瀬貴野君、井上将隆君、原田知季君には心から感謝いたします。また、金属チームの後輩で M1 の伊藤遼太君、B4 の大西優希君、栗田詢也君には、ミーティングや実験など数多くの場面でサポートして頂きました。ありがとうございました。直属の先輩として機械の使い方や実験の仕方など、多くのことを教えていただきました H26 年度卒業の原佑輔先輩、H27 年度卒業の鈴木貴之先輩に心から感謝いたします。

最後に今まで私のことを支え、また常に応援して下さった両親に心から感謝します。

平成 29 年 3 月 吉日

井田 健太