

修士論文

多軸負荷条件下における
Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の
力学特性に関する実験的研究

平成 21 年度

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

岡山 幸弘



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	5
2.2 マルテンサイト変態と形状記憶特性	7
2.2.1 マルテンサイト変態	7
2.2.2 格子変形	8
2.2.3 無拡散相変態	9
2.2.4 晶癖面とバリエーション	10
2.2.5 Fe-Mn-Si-Cr 系形状記憶合金の結晶方位関係	12
2.3 マルテンサイト変態の熱力学	14
2.4 形状記憶特性と超弾性特性	18
2.4.1 メカニズム	18
2.4.2 変形挙動	20
2.5 金属材料の降伏条件	22
2.5.1 破損と破壊	22
2.5.2 最大主応力説	22
2.5.3 最大せん断応力説	22
2.5.4 最大ひずみエネルギー説	23
第3章 実験方法	26
3.1 試験片	26
3.1.1 試料	26
3.1.2 形状記憶熱処理	26
3.1.3 変態温度の測定	27
3.1.4 試験片形状	30
3.2 実験装置	31
3.2.1 力学試験機概	31
3.2.2 試験片温度測定	33

3.3 力学試験方法	34
3.3.1 力学試験条件	34
3.3.2 力学試験手順	34
3.3.3 応力の算出方法	35
3.3.4 ひずみの測定方法	35
3.3.5 弾性限応力の求め方	40
第4章 実験結果および考察	41
4.1 応力-ひずみ曲線と形状回復挙動	41
4.1.1 単軸引張試験	41
4.1.2 単軸圧縮試験	47
4.1.3 単純ねじり試験	51
4.2 初期マルテンサイト変態面および初期降伏面	56
4.3 繰り返し負荷試験	59
第5章 結言	64
参考文献	65
謝辞	66

第1章 緒言

近年、省資源・省エネルギー・低公害への関心が高まるなか、新素材の研究と応用が注目されている。そこで、周辺環境（温度、湿度、pH、電場、磁場等）の変化に応じて、Sensing（検知する）機能、Processing（考えて判断する）機能、そしてActuation（行動する）機能の3つの要素を備えた次世代の材料である知的材料（Intelligent material）に期待が集まっている¹⁾。主な知的材料として、形状記憶合金、圧電材料、磁性流体、磁歪素子等が挙げられる。その中で、特に注目されている材料の一つが、形状記憶合金である²⁻³⁾。形状記憶合金とは、負荷により変形を与えても、除荷後に残った変形が加熱することで元の形状に戻る形状記憶特性を有する合金である。本材料が注目される理由は、金属材料としての強度特性に加えて、応力や温度の変化といった周辺環境に応答する形状記憶挙動により得られる駆動力・回復力が数百 MPa と大きいということである⁴⁾。

形状記憶特性は Ti-Ni 系、鉄系、銅系等、数多くの合金で確認されている。その中で Ti-Ni 系形状記憶合金は、延性、靱性、耐疲労性、耐蝕性、耐磨耗性、生体適合性の面において優れた特性を有している。そのため、Ti-Ni 系形状記憶合金は締結要素、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、現在最も実用化されている形状記憶合金といえる⁵⁾⁶⁾。しかしながら、Ti-Ni 系形状記憶合金は難加工性材料であり、切削加工によって自由な形状の製品を作製することが困難である。また鋳造による製造においても、Ni 含有量が 0.1% 異なると変態温度が 10~20℃ 変化してしまうにも関わらず比重や融点の違いにより重力偏析が生じてしまうといった技術的問題が生じる。さらに材料自体が高価であるといった理由により、実用化されている Ti-Ni 系形状記憶合金製の製品は小型で単純な形状に制限されている。

一方、鉄系形状記憶合金は形状記憶特性では Ti-Ni 系形状記憶合金に及ばないものの、素材自体が安価であり、鉄鋼やステンレス鋼の大量生産設備を利用して生産できる工程も多いため、コストを Ti-Ni 系形状記憶合金よりも遥かに低く抑えることが可能である⁷⁾。また良好な加工性を有する材料であることから、自由な形状の製品を作製することが容易である。そのため、鉄系形状記憶合金は Ti-Ni 系形状記憶合金では実用困難であった大型構造用材料としての応用が期待され、実用化の検討が進んでいる⁸⁾。鉄系形状記憶合金は、当初 Fe-Mn-Si 合金に形状記憶特性が発見された後、形状記憶特性の向上、加工性や耐食性の改善、変態温度の調整を目的として組成の開発が進められ、Fe-28Mn-6Si-5Cr(mass%)合金が開発された。現在実用化を目指した開発のほとんどは Fe-28Mn-6Si-5Cr 合金を用いて進められている⁸⁾。

一般に材料が構造用材料として実用化されるとき、その材料は単軸負荷だけではなく、多軸の複雑な負荷条件下におかれることを考慮しなければならない。鉄系形状記憶合金

についてこれまで報告されてきた研究の多くは単軸負荷条件下におけるもの⁷⁾⁹⁾であるが、材料の適切な機能・安全設計、塑性加工を実現するためには、多軸負荷条件下における力学特性・形状記憶特性の解明が重要である。そのためには多軸負荷条件下における降伏曲面および構成方程式の構築を視野に据えた基礎的な力学特性の解明が必要不可欠である。

以上のような背景から本研究ではFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金に着目し、各種単純負荷条件下における基礎的な力学特性について実験的に解明することを目的とした。負荷条件としては単軸引張、単軸圧縮、単純ねじりであり、変形の後、除荷し加熱する一連のプロセスにより、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の基礎的な力学特性・形状記憶特性を調査した。また繰り返しによる力学特性・形状記憶特性の変化を調査するため、単軸引張に対する変形—形状回復のプロセスを、最大応力一定のもとで繰り返し行った。以上の調査により本材料を実用化する上で必要不可欠な基礎的な知見を得ることができる。

第2章 理論

2.1 形状記憶合金

2.1.1 形状記憶特性⁴⁾

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。この形状記憶合金の形状記憶特性は、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の加熱により逆変態温度以上にすることで消滅する。他方、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。また逆変態温度以上の温度範囲においては負荷時に生じた数%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、負荷過程及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及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¹⁰⁾。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¹¹⁾。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⁴⁾。主な形状記憶特性を示す合金をTable 2.1に示す。

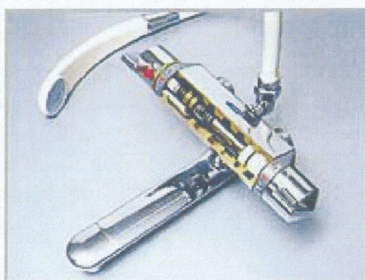
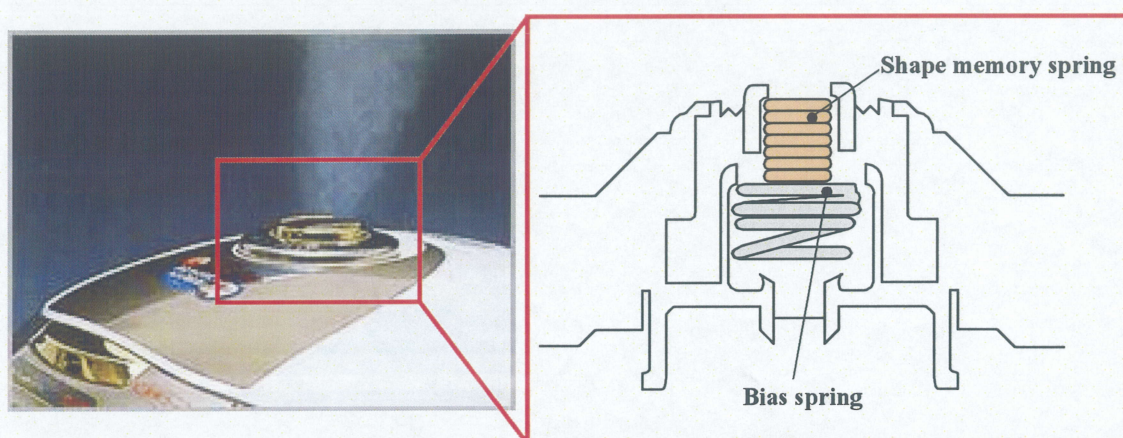
多結晶においても良好な形状記憶特性を示す合金として、実用的に関心を持たれて開発されている材料は、Ti-Ni系、銅系、鉄系形状記憶合金の3種類である。中でもTi-Ni系形状記憶合金は優れた形状記憶特性、延性、靱性、耐疲労性、耐蝕性、耐磨耗性、生体適合性を有している。そのため、締結要素、ばね、ロボットアーム、炊飯器の圧力調整弁開閉装置等の各種産業分野や整形外科、歯科等の医療分野に至るまで幅広い応用範囲で用いられており、最も実用化されている形状記憶合金といえる。Fig.2.1～2.4にTi-Ni系形状記憶合金の実用化の例を示す。しかしながら、Ti-Ni系形状記憶合金は難加工性材料であり、切削加工によって自由な形状の製品を作製することが困難である。また鋳造による製造を考

えても、比重や融点の違いにより重力偏析が生じてしまうにも関わらず Ni 含有量が 0.1% 異なると変態温度が 10~20℃変化してしまうといった技術的問題が生じる。また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。

Table 2.1 Typical components of Shape memory alloy ¹²⁾

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 Application for glasses of frame of shape memory alloy¹³⁾Fig.2.2 Application of shape memory alloy Teeth-straightening wire¹³⁾

Fig.2.3 Water mixing valves of shape memory alloy¹⁴⁾Fig.2.4 Shape memory spring of a rice cooker¹⁴⁾

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¹⁵⁾。この時に用いられた合金は Fe-30Mn-1Si(mass%)でありマルテンサイト変態開始温度は 100℃付近であった。この変態開始温度を下げるべく、成分調整の研究が行われ、Fe-30Mn-6Si 等が開発された。1984年から新日本製鐵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¹⁶⁾。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。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 系合金に及ばない。また上述したように Ti-Ni 系合金の応用は小型の部材が大半あり、同じような小型の部材に鉄系形状記憶合金を活用しようとするとは形状回復ひずみが小さいことは大きな制約となり、Ti-Ni 系と類似の対象を目指すことは困難であることが明確になってきた。そこでこの材料に適した独自の新しい分野を見出す努力が行われ、現在、鉄系形状記

憶合金は Ti-Ni 系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¹⁷⁾¹⁹⁾、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¹⁸⁾¹⁹⁾への適用が検討され始めている。(Fig.2.5-6)

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、単結晶の理想状態における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。鉄系形状記憶合金の成分は、形状回復能の向上、加工性や耐食性の改善および M_s 点が室温に近づくような成分調整の結果、Fe-28Mn-6Si-5Cr(mass%)が開発された⁸⁾。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。

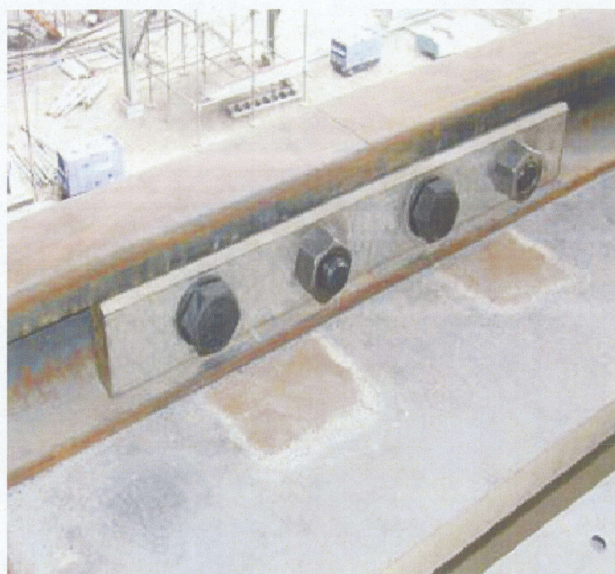
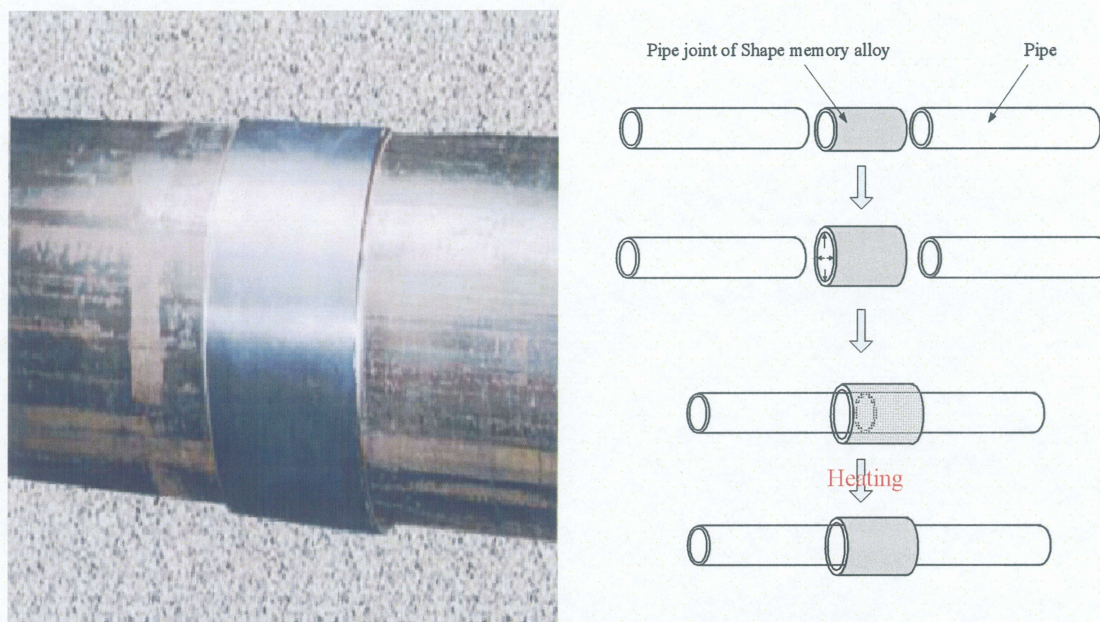


Fig.2.5 Locking joint material of Fe-Mn-Si shape memory alloy¹⁹⁾

Fig.2.6 Pipe joint of Fe-Mn-Si shape memory alloy¹⁹⁾

2.2 マルテンサイト変態と形状記憶特性⁴⁾

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 γ 鉄から徐冷していくと体心立方結晶の α 鉄に変わる。ところが、 γ 鉄から急冷して相分離を抑えると、 γ 鉄が低温側でも存在できる。急冷の途中で、 420°C 前後の温度を通過するとき瞬時に相変態が起こり、 γ 鉄は体心正方晶の α' 相に変わる。この変態がマルテンサイト変態である。 γ 鉄は α' 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。そのような材料の中に、形状記憶合金があり、形状記憶特性は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及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。では、なぜ形状記憶特性が鉄でも現れないか。その一因は、鉄のマルテンサイト変態が起こると、マルテンサイト相と母相の界面を無理なひずみを作らせず結合させる必要があり、鉄の場合にはそのために多量の転位が導入され、塑性変形の原因となるためである。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、双晶はマルテンサイト逆変態に際して完全に消滅するので、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 格子変形

マルテンサイト変態がおこると、結晶構造が変わるため格子が変形する。 γ 鉄(母相)と α' 相の結晶構造を Fig.2.7～2.8 に示す。Fig.2.7 には母相の面心立方格子の単位胞を二つ描いている。この2つの単位胞にまたがるように z 軸周りに 45° 回転した体心立方格子を太い実線で示す。このときの正方晶の軸比 c/a は $\sqrt{2}$ である。マルテンサイト変態が起こると、これに対応する格子が変形して(b)のように軸比 c/a が $\sqrt{2}$ より小さい体心立方格子(b.c.t 格子)を単位胞とするマルテンサイト相になる。このように見ると母相の格子とマルテンサイト相の格子1対1に対応している。この場合の格子対応は、以下のようにになっている。

$$[100]\alpha' - [1\bar{1}0]\gamma$$

$$[010]\alpha' - [110]\gamma$$

$$[001]\alpha' - [001]\gamma$$

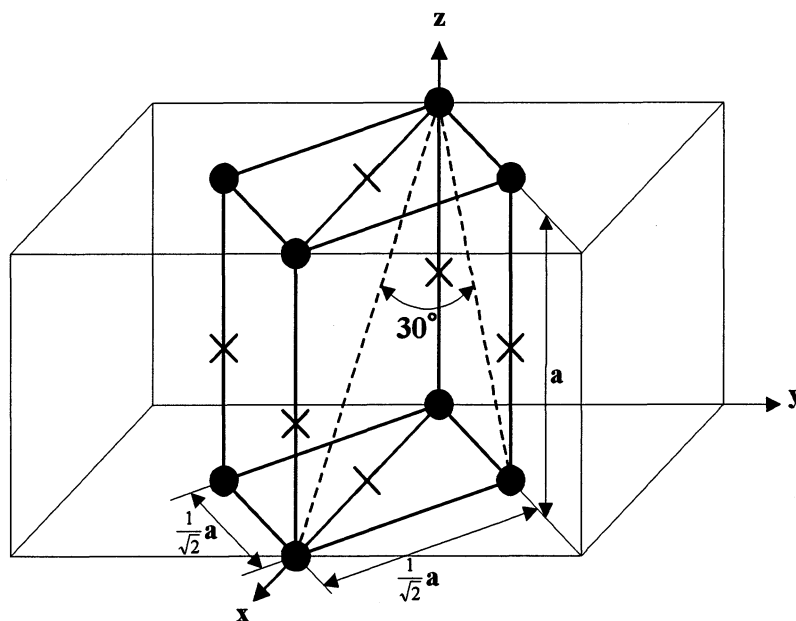
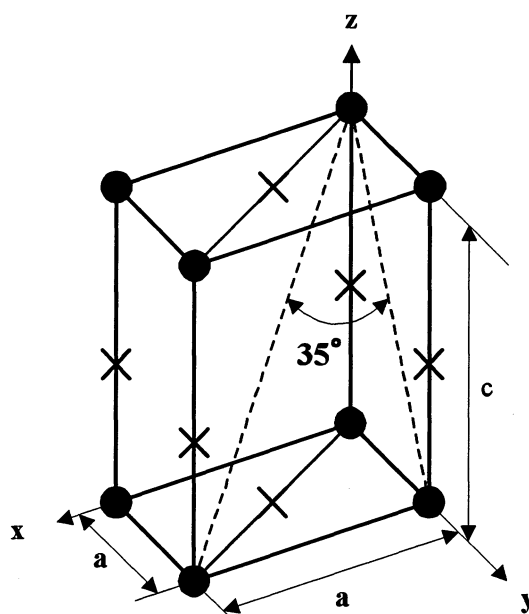


Fig.2.7 Atomic structure of γ phase (Parent phase)

Fig.2.8 Atomic structure of α' phase(Martensitic phase)

2.2.3 無拡散相変態

母相とマルテンサイト相は前述のように格子が対応しているのであるが、変態後も対応する各原子は同一の原子である。これはマルテンサイト変態が無拡散で起こるためであり、お互いの隣接する原始同士は変態後も隣接関係を保つことを意味している。形状記憶合金の格子は一般的に規則構造をしているが、そのような例として Fig.2.9 には変態前後の2次元の模型図を示す。母相格子の規則性がマルテンサイト相にも引き継がれていることがわかる。

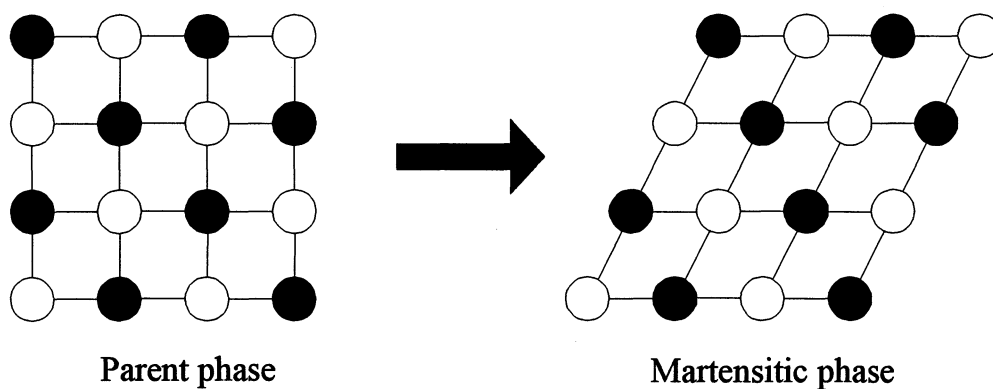


Fig.2.9 Atomic arrangement before and after phase transformation

2.2.4 晶癖面とバリエント

形状変化を伴うマルテンサイト変態が起こっても、マルテンサイト相と母相の界面は接合している。この界面は常に各合金に特有の結晶学的に等価な面からなっており、晶癖面と呼ばれている。この晶癖面で割れが生じないためには、マルテンサイト変態後も変形しない面が晶癖面として選択されなければならない。一般的にはマルテンサイト変態に伴う格子変形だけでは、このような無ひずみの晶癖面は存在しない。そのような晶癖面を作るためにマルテンサイト変態が起こると格子変形とは異なる別の変形の導入が必要となる。この変形のことを格子不変変形と呼んでいる。格子不変変形には、転位によるすべり変形や双晶界面の導入による双晶変形がある。Fig.2.10 にはマルテンサイト変態した領域の形状変化と周囲の未変態領域との境界の様子を模式的に示している。

(a)は全領域が未変態の母相を示している。中央部が変態すると(b1)のように1つの格子対応を持つマルテンサイト相が形成され、格子変形に伴う形状変化が起こる。しかし、このような形状変化が母相中に起こると、(c1)のように周囲の母相との界面で、重なり部や開き部ができることになり晶癖面が存在しない。

晶癖面を作るための格子変形としてすべりを導入すると、(b2)のようにマルテンサイト相がすべり変形をする。その結果、変態領域の形状はすべりの間隔が十分に小さければマクロ的には(c2)に示すように周囲の母相とうまく整合し、無ひずみの晶癖面が形成される。

別タイプの格子不変変形として双晶変形が導入されると、(b3)のように M1 のマルテンサイト相と双晶関係を持つマルテンサイト相 M2 が形成される。M2 は母相に対して M1 とは異なる格子変形を持つため異なる形状変化を示すが、結晶構造は M1 と変わらず同じである。双晶界面間の間隔が十分小さければ(c3)に示すように周囲の母相と整合し、無ひずみの面(晶癖面)で接合できる。

鋼等の場合には格子不変変形として多量の転位が導入され塑性変形を起こして加工硬化する。このことがマルテンサイト変態によって材料が硬くなる1つの理由である。しかしこのことは、鉄鋼材料において形状記憶効果が現れない理由にもなっている。一方多くの形状記憶合金では、格子不変変形は双晶によって行われるので、逆変態と共に双晶も消え去り形状記憶特性が出現することになる。

以上のようにマルテンサイト変態が起こるためには晶癖面の形成が必要であり、その結果、マルテンサイト晶内部には転位や双晶が内部組織として存在する。そのような状態でマルテンサイト晶は1つの単位として扱われる。形状記憶合金の場合にはこの1つの単位は、Fig.2.4(b3)の形態のように異なる格子対応を持つ2種類のマルテンサイト晶を組み合わせで作られ、兄弟晶(バリエント)と呼ばれる。

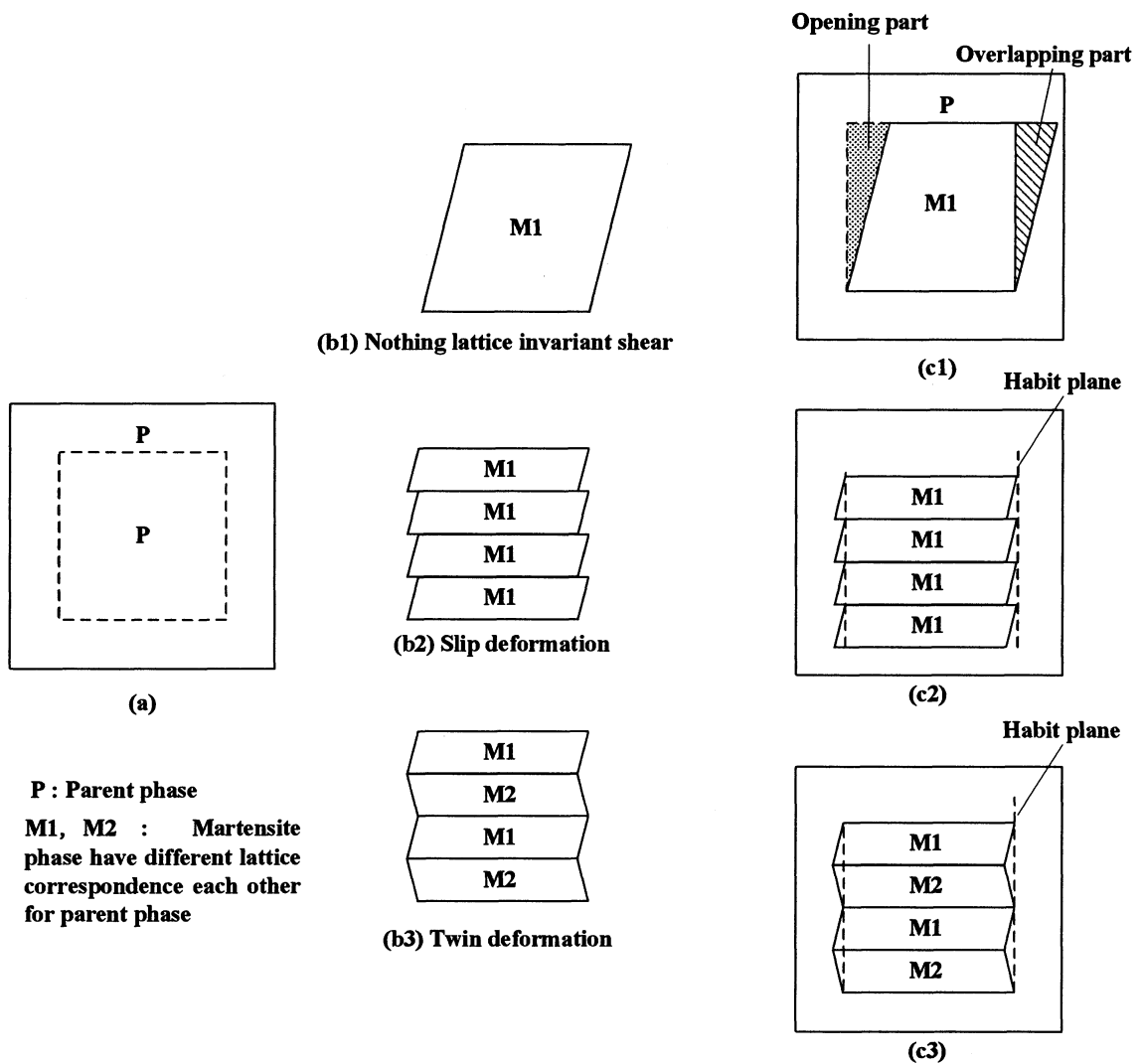


Fig.2.10 Shape deformation accompanied by transformation and lattice invariant shear⁴⁾

2.2.5 Fe-Mn-Si-Cr 系形状記憶合金の結晶方位関係²⁰⁾

母相である面心立方格子(fcc 構造)の母相と、応力誘起変態で生成する稠密六方晶(hcp 構造)の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。Fig.2.11 は応力誘起変態前後の原子の動きを母相の〈101〉方向から見た模式図である。ここで●は紙面上にある原子、○は紙面の上下隣の原子を示す。原子レベルでは Fig.2.11 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 Fig.2.11 のように、母相の(111)原子面が二層ずつ一緒に〈121〉方向に $\frac{a}{6}$ (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(Fig.2.11 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のが、Fe-Mn-Si 系形状記憶合金の形状記憶特性である。Fig.2.11 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。実際に使用される実用材は多結晶体であるから、得られる形状回復ひずみは、4%程度に留まる。

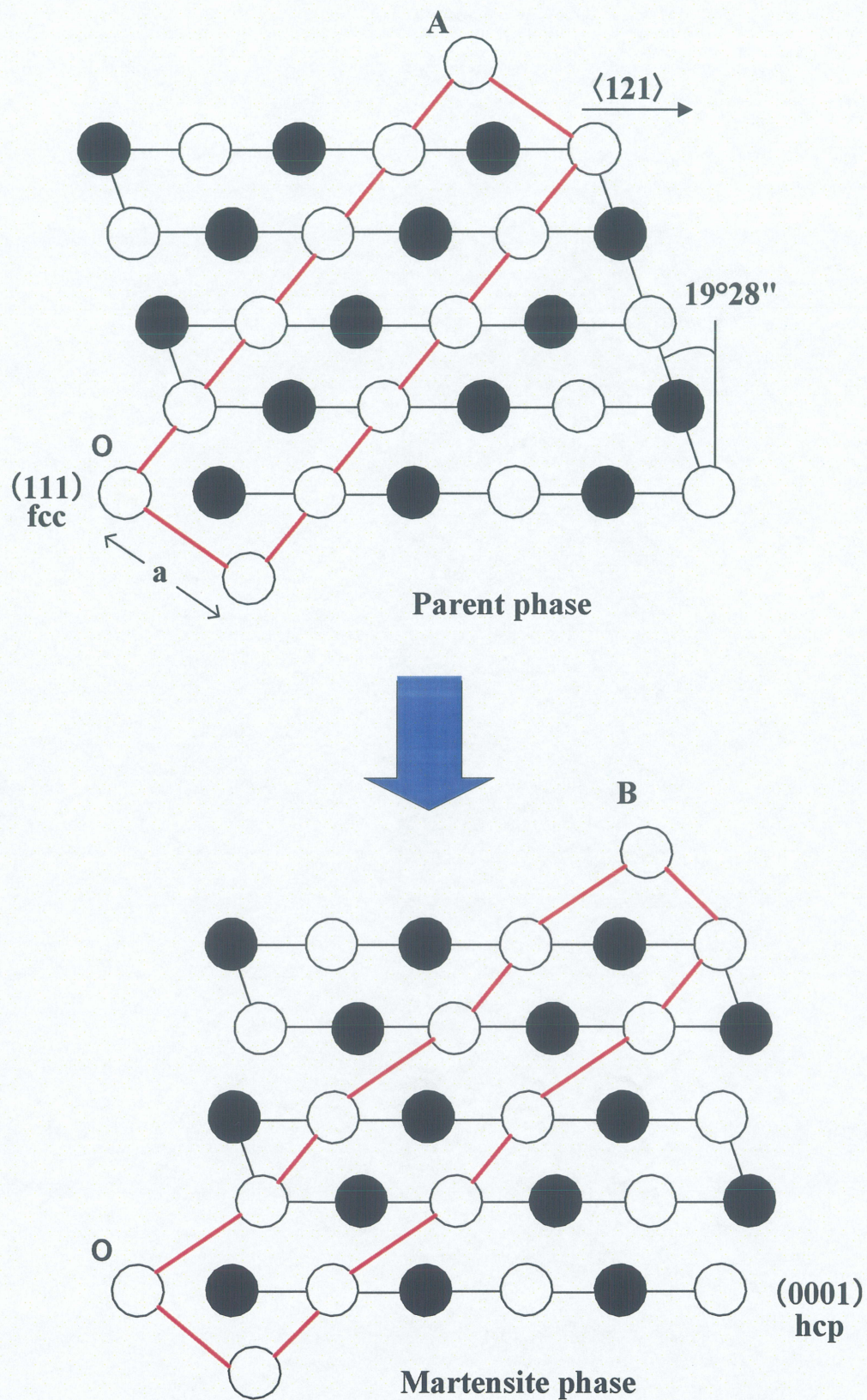


Fig.2.11 Change of atomic arrangement with phase transformation²⁰⁾

2.3 マルテンサイト変態の熱力学⁴⁾

一般に、2つの相がある温度を境にして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。Fig.2.12 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 200°C 以上になるが、一般的に形状記憶合金の場合には数 $^\circ\text{C}$ から数十 $^\circ\text{C}$ 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。

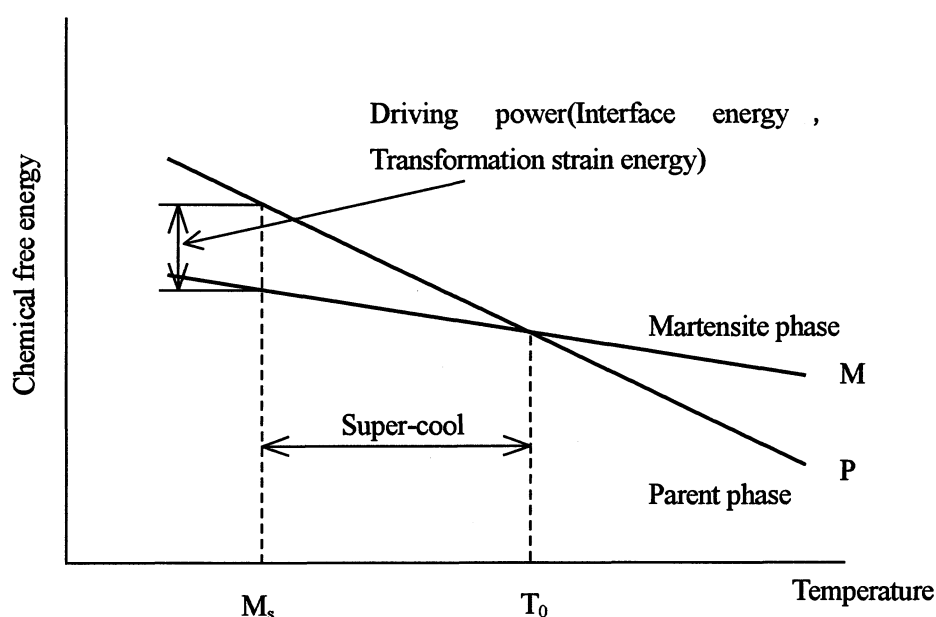


Fig.2.12 Chemical free energy of Martensitic phase or Parent phase, and temperature of martensitic transformation

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するが、 M_s 点以上でも外力を加えれば誘起する。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 は温度エネルギー、 S はエントロピーである。

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ G &= U + PV - TS \end{aligned} \quad (2.1)$$

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^* と G^* を導入する。ここで、 F は外力、 l は変位である。

$$\begin{aligned} H^* &= U + PV - Fl = H - Fl \\ G^* &= U + PV - TS - Fl = G - Fl \end{aligned} \quad (2.2)$$

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。

$$\begin{aligned} G^{*P} &= H^{*P} + TS^P \\ G^{*M} &= H^{*M} - TS^M \end{aligned} \quad (2.3)$$

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、次の式ようになる。

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= G^{*P} - G^{*M} \\ &= (H^{*P} - H^{*M}) - T_0(F)(S^P - S^M) \\ &= \Delta H^* - T_0(F)\Delta S = 0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

その結果、次のような関係が得られる。

$$\frac{\Delta H^*}{T_0(F)} = \Delta S \quad (2.5)$$

さて、熱力学の第一及び第二法則により、次式が成り立つ。

$$dG^* = VdP - SdT - l dF \quad (2.6)$$

この式は、一定圧力の条件では、次のように変形できる。

$$dG^* = -SdT - l dF \quad (2.7)$$

その結果、一定圧力条件下では、Fig.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、次式のようなである。

$$dG^{*P} = dG^{*M} \quad (2.8)$$

T と F の関係は次式で表わせる。

$$\begin{aligned} -S^P dT - l^P dF &= -S^M dT - l^M dF \\ \frac{dF}{dT} &= -\frac{\Delta S^{P \rightarrow M}}{\Delta l^{P \rightarrow M}} = \frac{\Delta H^{*P \rightarrow M}}{T_0(F) \Delta l^{P \rightarrow M}} \end{aligned} \quad (2.9)$$

上式は、応力 σ とひずみ ε で表現すると、次式のように変形できる。

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S^{P \rightarrow M}}{\varepsilon^{P \rightarrow M}} = \frac{\Delta H^{*P \rightarrow M}}{T_0(F) \varepsilon^{P \rightarrow M}} \quad (2.10)$$

これは、いわゆる Clausius-Clapeyron の関係である。変態ひずみ ε 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 ΔS 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 ΔH^* 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、 $\frac{d\sigma}{dT}$ は一定値になり、応力は温度に対して直線関係を示す。

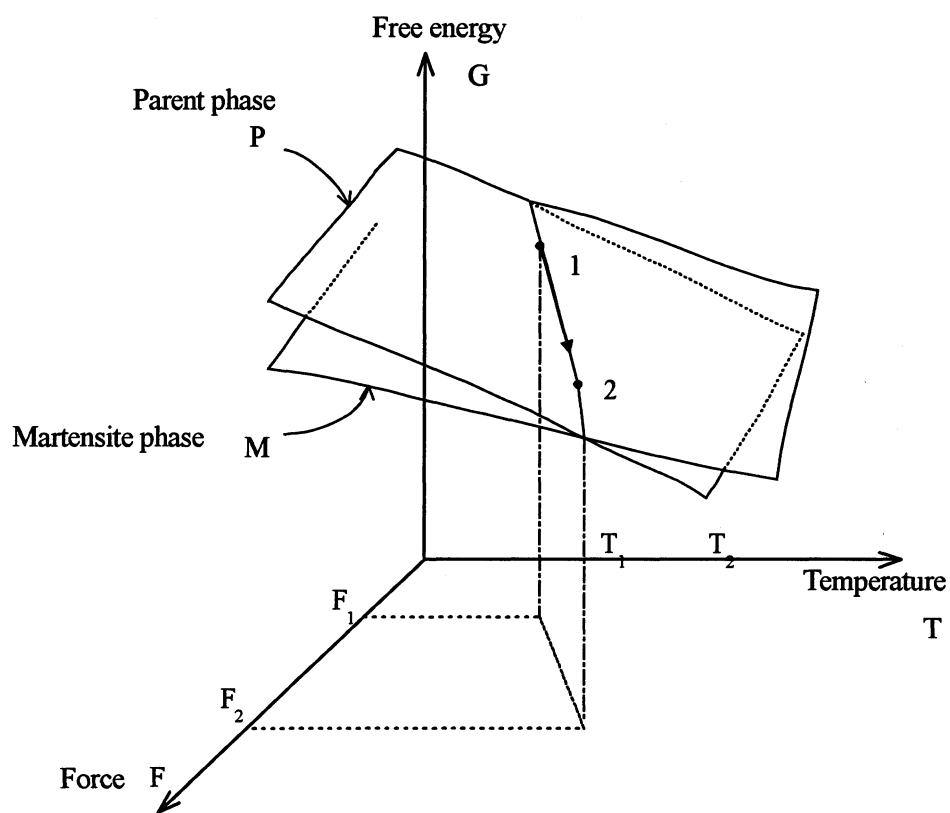


Fig.2.13 Free energy with parent phase and martensitic phase under thermodynamic equilibrium

2.4 形状記憶特性と超弾性特性²⁾

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 Fig.2.14 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変態を誘起することができる。それは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に外力が変態を助けるからである(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。

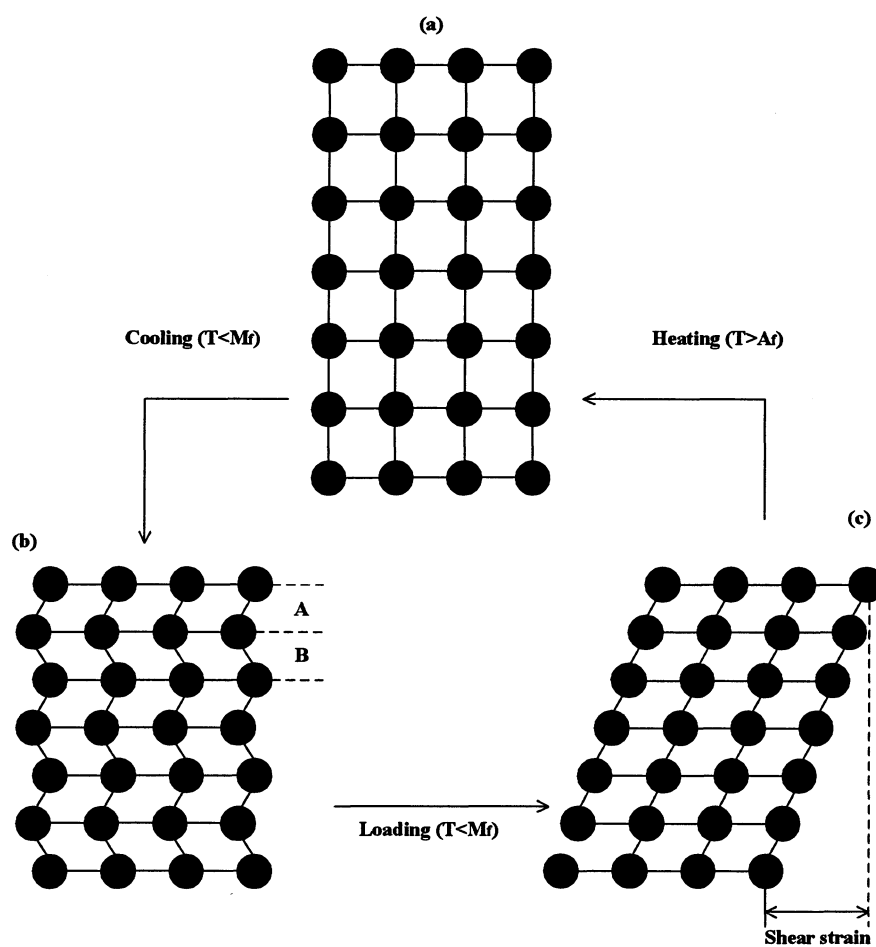


Fig.2.14 Atomic transfer and shape deformation
in shape memory effect

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。Fig.2.15 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晶が誘起されるが、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残りは残留するために、(c)のように超弾性特性と形状記憶特性が共存した状態である。 $A_f < T$ 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 σ_M は T があがると線形的に増加する。このため T が上昇すると、 σ_M がすべり臨界応力 σ_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、加熱しても形状記憶合金回復が起こらない。このため σ_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 Fig.2.16 に応力—温度関係図で表す。同図には σ_s と σ_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、超弾性特性及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 σ_s が仮に σ_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。

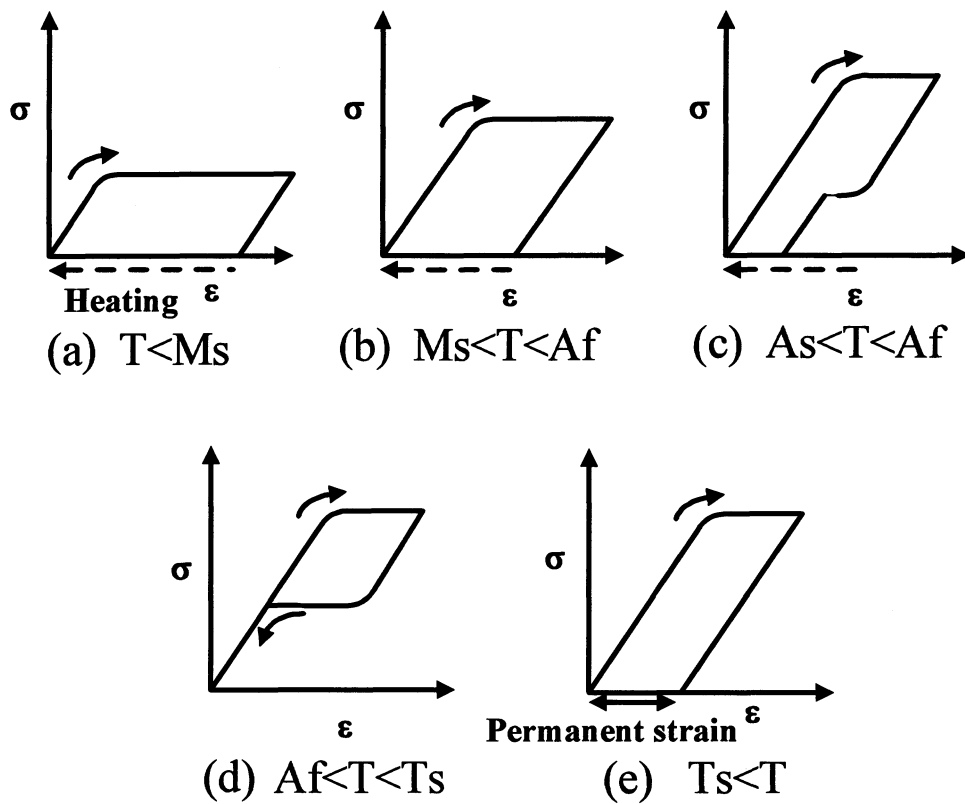


Fig.2.15 Typical shapes of stress-strain curve on characteristic transformation temperature

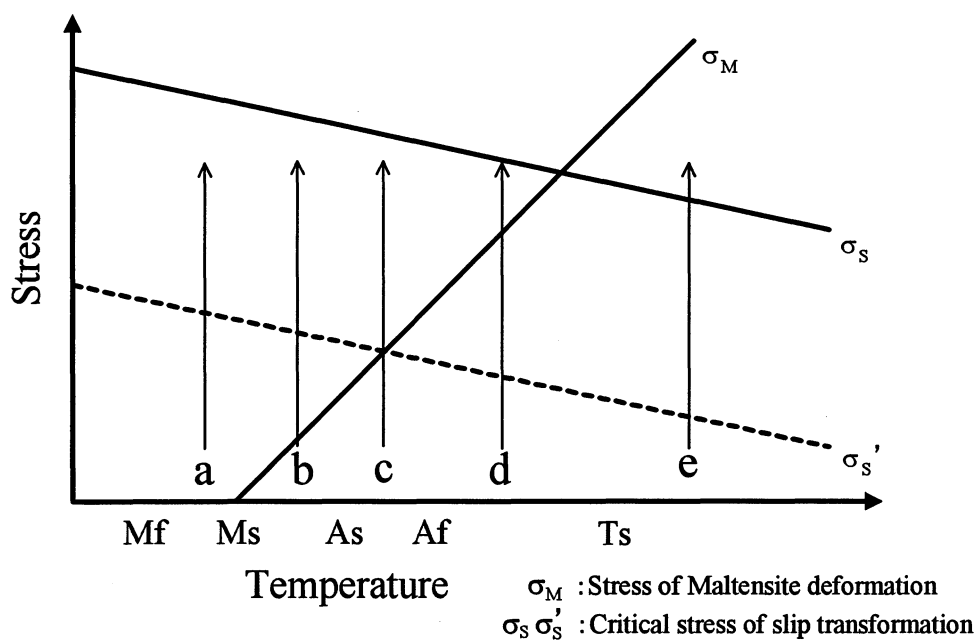


Fig.2.16 Relation on stress and temperature against transformation

2.5 金属材料の降伏条件

2.5.1 破損と破壊

物体に外力が作用し、その物体が二つもしくはそれ以上に分離してしまうことを破断(rupture)という。金属材料においては、破断に至るまでに塑性変形を生じ、き裂(crack)が発生し、それが進展していくのが普通である。一般には、き裂が発展して破断をまねく現象を破壊(fracture)という。また、破壊に至らなくてもある大きさの変形を生じたとき、目的に応じた機能を果さなくなる。これを破損(failure)といって一応破壊と区別している。つまり破損の状態にあっても破壊には至っていないという場合がある。

金属はある応力状態で破損や破壊に至る。金属に作用している応力状態は応力テンソル σ_{ij} の関数 f で $f(\sigma_{ij})$ と表される²¹⁾。金属は $f(\sigma_{ij})=0$ となる応力の限界点で破損、破壊に至る。このときの応力状態を推定するため古くから研究がなされ、いくつかの説が存在する。以下に最大主応力説(Rankine)、最大剪断応力説(Tresca)、最大ひずみエネルギー説(von Mises)を紹介する。これらの説は材料が破損や破壊に至るときの基準としてよく用いられる。よってこれらを降伏クライテリア(降伏の基準)もしくは破壊クライテリア(破壊の基準)ともよぶ²²⁾。

2.5.2 最大主応力説 (maximum principal stress theory)

この接は最も古く、Rankine が提案したもので、一点に生ずる 3 つの主応力 σ_1 , σ_2 , σ_3 のうちいずれかが引張降伏点 σ_s あるいは圧縮降伏点 σ_s' に達すれば降伏し、引張強さ σ_B あるいは圧縮強さ σ_c に達すれば破壊するという説である。いま、 $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ とすれば

$$\sigma_1 = \sigma_s \text{ あるいは } \sigma_3 = \sigma_s' \quad (2.11)$$

のとき降伏し

$$\sigma_1 = \sigma_B \text{ あるいは } \sigma_3 = \sigma_c \quad (2.12)$$

のとき破壊することになる。この条件を $\sigma_3=0$ の場合について図示すると Fig.2.17 となる。この説は簡単であるから、強さの基準としてよく用いられるが、実際には脆性材料に対してはよい一致をみることが多いが、延性材料に対しては正確ではない^{23) 24)}。

2.5.3 最大せん断応力説 (maximum shear stress theory)

これは Tresca が提案したもので、物体にかかるせん断応力がある値に達すると物体が降伏するといった説である。その降伏関数は主応力を σ_1 , σ_2 , σ_3 としたとき降伏条件は

$$f(\sigma_{ij}) = \left\{ \left| \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \right|, \left| \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{2} \right|, \left| \frac{\sigma_3 - \sigma_1}{2} \right| \right\} - \kappa_0 = 0 \quad (2.13)$$

と表記され、 $f(\sigma_{ij})=0$ のとき物体が降伏する。ここで κ_0 は定数である。

また、 $\sigma_1 - \sigma_2$ 平面では $\sigma_3 = 0$ となるので式(2.13)より

$$\frac{|\sigma_1 - \sigma_2|}{2} = \kappa_0, \frac{|\sigma_1|}{2} = \kappa_0, \frac{|\sigma_2|}{2} = \kappa_0 \quad (2.14)$$

となる。これを $\sigma_1 - \sigma_2$ 平面に示したものを Fig.2.18 とする。これを降伏曲面という。

2.5.4 最大ひずみエネルギー説(shear strain energy theory)

これはせん断ひずみエネルギーがある値に達したときに物体が降伏するといった説である。その降伏関数はせん断ひずみエネルギー J_2 を用いて

$$f(\sigma_{ij}) = J_2 - \kappa_0^2 = 0 \quad (2.15)$$

表記される。また J_2 は偏差応力 S_{ij} を用いて

$$J_2 = \frac{1}{2} S_{ij} S_{ij} \quad (2.16)$$

と表される。ここで偏差応力 S_{ij} は平均応力 $\bar{\sigma}$ 、Kronecker のデルタ δ_{ij} を用いると

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \sigma_{ij} - \frac{\bar{\sigma}}{3} \delta_{ij} & \delta_{ij} &= 1 (i=j), \delta_{ij} = 0 (i \neq j) \\ S_{11} &= \sigma_{11} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \\ S_{22} &= \sigma_{22} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \\ S_{33} &= \sigma_{33} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \\ S_{12} &= \sigma_{12}, S_{21} = \sigma_{21}, S_{13} = \sigma_{13}, S_{31} = \sigma_{31} \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる。

式(2.16)、式(2.17)から式(2.15)は

$$\begin{aligned} f(\sigma_{ij}) &= \frac{1}{2} S_{ij} S_{ij} - \kappa_0^2 \\ &= \frac{1}{2} (S_{11} S_{11} + S_{22} S_{22} + S_{33} S_{33} + S_{12} S_{12} + S_{21} S_{21} + S_{13} S_{31} + S_{31} S_{31}) - \kappa_0^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \left[\left(\sigma_{11} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \right)^2 + \left(\sigma_{22} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \right)^2 + \left(\sigma_{33} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \right)^2 \right. \\
&\quad \left. + \sigma_{12}^2 + \sigma_{21}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{32}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{31}^2 \right] - \kappa_0^2 \\
&= \frac{1}{6} \left[(\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + (\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{31}^2) \right] - \kappa_0^2
\end{aligned}
\tag{2.18}$$

となり、9つの応力テンソルのよって降伏関数を表すことができる。

ここで、物体に作用する主応力を $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ とすると、平面応力状態において $\sigma_3 = 0$ となるので式(2.17)から式(2.18)は

$$\begin{aligned}
f(\sigma_{ij}) &= \left(\sigma_1 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + 0}{3} \right)^2 \left(\sigma_2 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + 0}{3} \right)^2 \left(0 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + 0}{3} \right)^2 - \kappa_0^2 \\
&= (\sigma_1 + \sigma_2)^2 - 3\sigma_1\sigma_2 - 3\kappa_0^2
\end{aligned}
\tag{2.19}$$

となる。式(2.19)について $f(\sigma_{ij}) = 0$ となると、その降伏曲面を Fig.2.18 の $\sigma_1 - \sigma_2$ 平面に示す。これが $\sigma_1 - \sigma_2$ 平面における von Mises の降伏クライテリア（降伏の基準）となる²³⁾²⁴⁾。

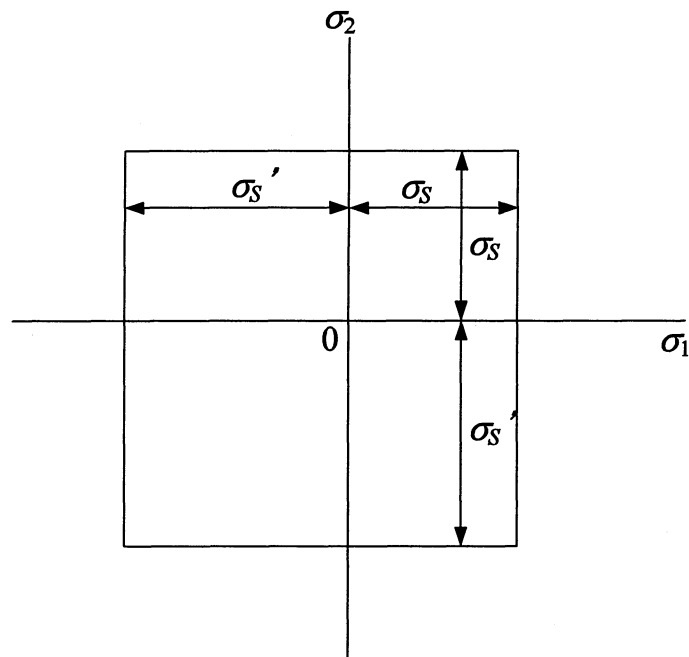


Fig.2.17 Rankine criterion on stress surface

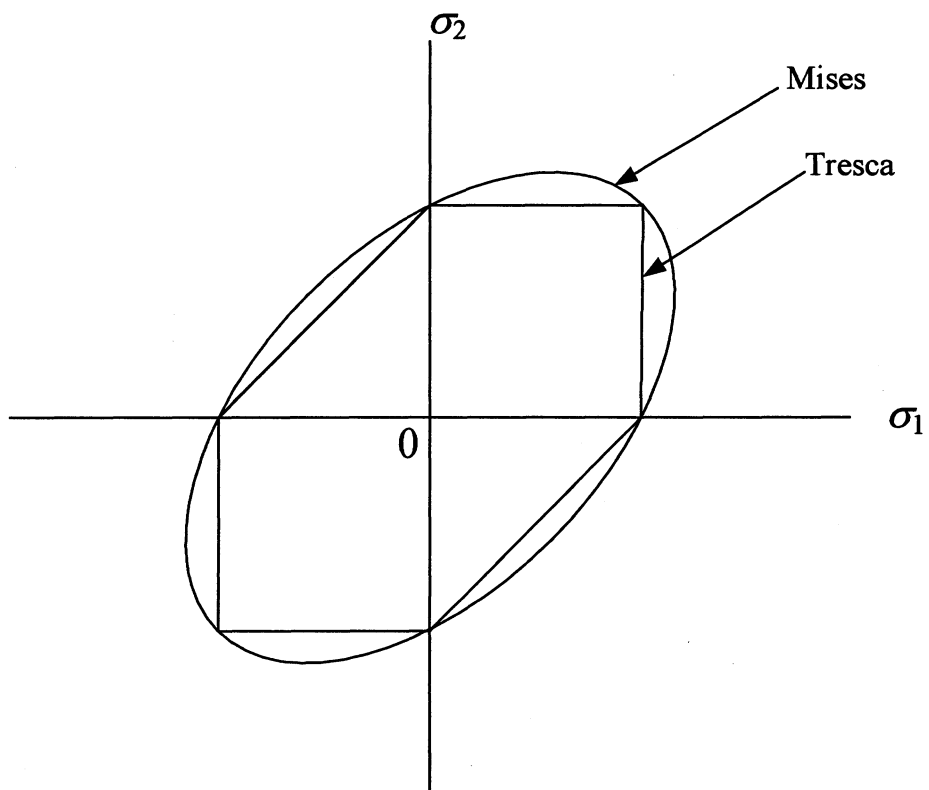


Fig.2.18 Mises and Tresca criterion on stress surface

第3章 実験方法

3.1 試験片

3.1.1 試料

本研究で用いた供試材は、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金(淡路マテリア製)である。その化学成分表を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 Alloy composition (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Ni
0.01	6.06	28.15	0.003	0.013	4.82	0.009	0.04

3.1.2 形状記憶熱処理

本研究では供試材を炉内に入れ、昇温速度 10°C/min で 950°Cまで加熱、950°Cで 30 分間加熱保持し、その後氷水の中に入れ、急冷を施すことで形状記憶熱処理を行った。熱処理にはマッフル炉(いすゞ製作所製, Fig.3.1)を用いた。



Fig.3.1 Muffle furnace ETK-11K

3.1.3 変態温度の測定

形状記憶熱処理後、供試材の各変態温度を調査するために、示差走査熱量測定(DSC 測定)を行った。DSC 測定には DSC-50(島津製作所製, Fig.3.2)を用いた。試料と、標準物質であるアルミナを同量分、最初に十分に冷却を行い、試料をマルテンサイト相にした後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱し逆変態を確認した。その後、降温速度 $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却し、マルテンサイト変態を確認した。試料は精密切断器リファイン・ソー・エクセル(リファインテック製, Fig.3.3)を用いて供試材から少量の切り出し、微量電子天秤 AB204(METTLER TREDO 製, Fig.3.4)で質量測定した後、それぞれアルミニウムクリンプセルに封入し、窒素雰囲気下(流量 $30\text{ml}/\text{min}$)で測定を行った。

DSC 測定の結果を Fig.3.5 に示す。変態点は DSC 曲線の各ベースラインの延長線と各ピークの最大傾斜線の交点として求めた。各変態温度は次の通りである。

$$M_s=15.5^{\circ}\text{C}, M_f=-14.7^{\circ}\text{C}, A_s=126.2^{\circ}\text{C}, A_f=155.6^{\circ}\text{C}$$

ここで M_s , A_s はそれぞれマルテンサイト変態と逆変態の開始温度, M_f , A_f はそれぞれの終了温度である。よって室温(22°C)は M_s 点, M_f 点と A_s 点, A_f 点の間の温度であるので、室温での状態は低温側から室温になった場合、マルテンサイト相であり、高温側から室温になった場合母相である。試験片は力学負荷を加える前に A_f 点以上の温度に一度加熱を施し、室温で力学負荷与える際には、初期状態が母相の状態で行った。



Fig.3.2 Differential scanning calorimeter



Fig.3.3 Refine so excel



Fig.3.4 Electronic balance AB204

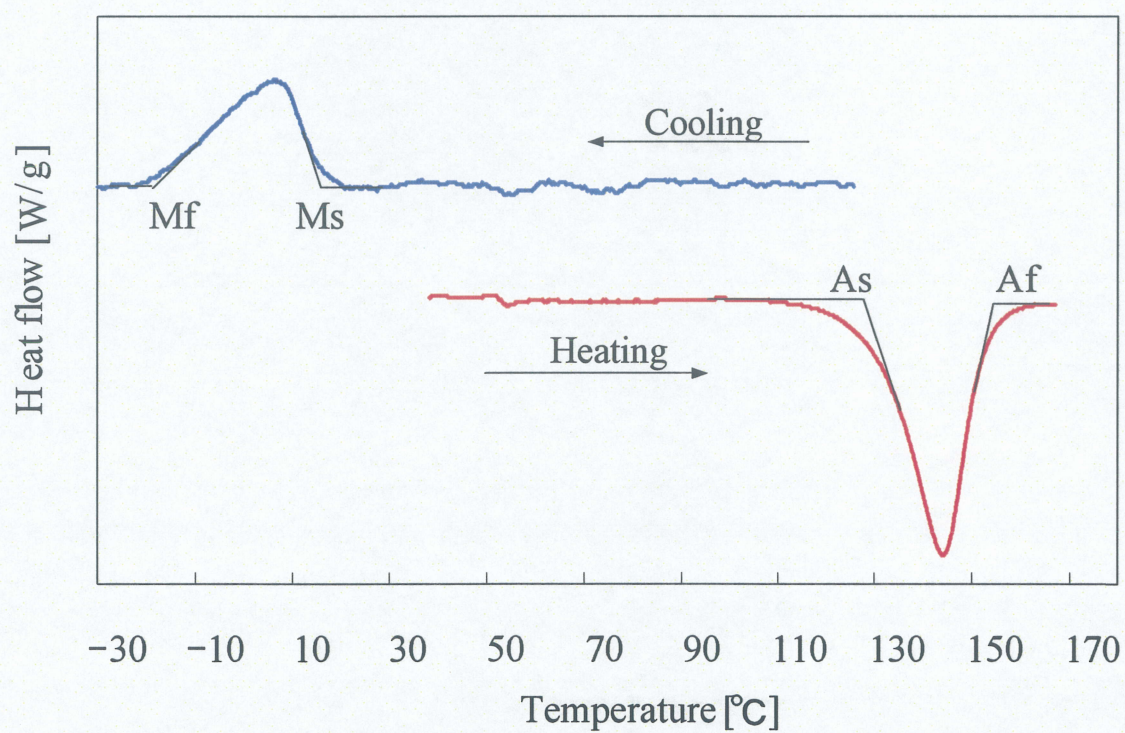


Fig.3.5 DSC curves of Fe-28Mn-6Si-5Cr shape memory alloy on temperature under cooling or heating

3.1.4 試験片形状

形状記憶熱処理の後，供試材を機械加工により試験片形状に加工した．単軸引張試験，単軸圧縮試験に用いた試験片の形状を Fig.3.6 に示す．試験片は全長 94mm の中実丸棒形状である．標線間部直径 7mm，標線間長さは 24mm であり，力学試験機に取り付けるため両端に M12 のねじ部を施してある．

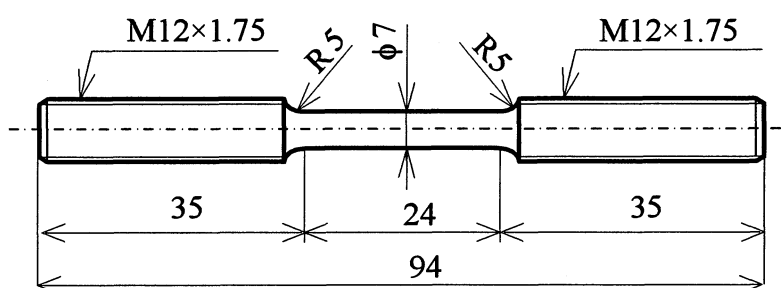


Fig.3.6 Shape of specimen

単純ねじり試験に用いた試験片の形状を Fig.3.7 に示す．一様な応力状態に近づけるために厚さ 1mm の薄肉円管試験片とした．標線間部外径 7mm，内径 5mm，標線間長さは 24mm であり，力学試験機に取り付けるため両端に M12 のねじ部を施してある．

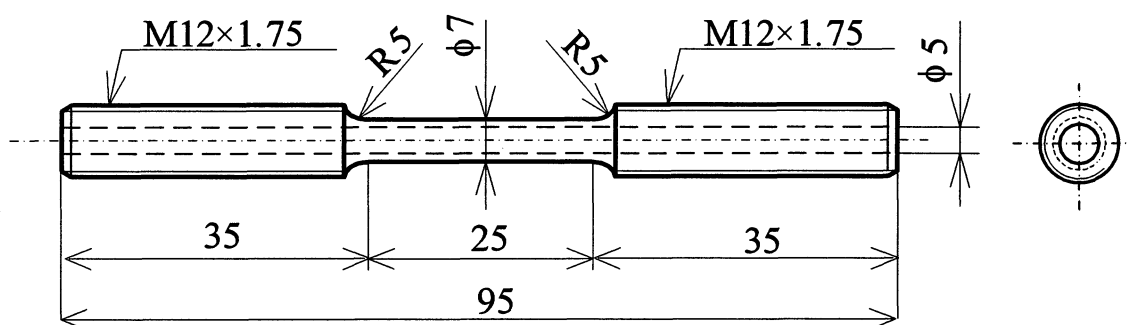


Fig.3.7 Shape of specimen

3.2 実験装置

3.2.1 力学試験機概要

本研究では、力学負荷および除荷－形状回復のプロセスを行うために、高温炉付き複合負荷力学試験機 Autograph AG-10TC-IR(島津製作所製, Fig.3.8～3.9)を用いた。本試験機は、クロスヘッドの上下移動によって試験片に軸方向の引張負荷および圧縮負荷を与え、クロスヘッド上に設置された旋回機構により、ねじりによるせん断力を負荷することができる。本試験機は、引張・圧縮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。また本試験装置には最大加熱温度が 500℃の高温炉(大阪科学製)が取り付けられており、高温雰囲気中での試験が可能である。

AC サーボモータによるクロスヘッドの上下移動および旋回部の回転によって試験片に負荷を与えることで力学試験を行った。設定可能なクロスヘッド仕様速度範囲は引張・圧縮速度が $\pm 0.005\text{mm/min}$ から $\pm 500\text{mm/min}$ 、旋回部の回転速度が $\pm 9.0 \times 10^{-5} \text{ deg/min}$ から $\pm 9 \text{ deg/min}$ である。各種負荷条件に応じて、クロスヘッド速度および旋回部の回転速度は速度一定とした。各試験により検出された荷重データはロードセルからオートグラフ制御器付属のアンプで増幅した信号をセンサーインターフェイス PCD-320A(島津製作所製)を用いて A/D 変換し、時間、荷重、トルクのデータが数値としてパーソナルコンピュータに取り込まれる。

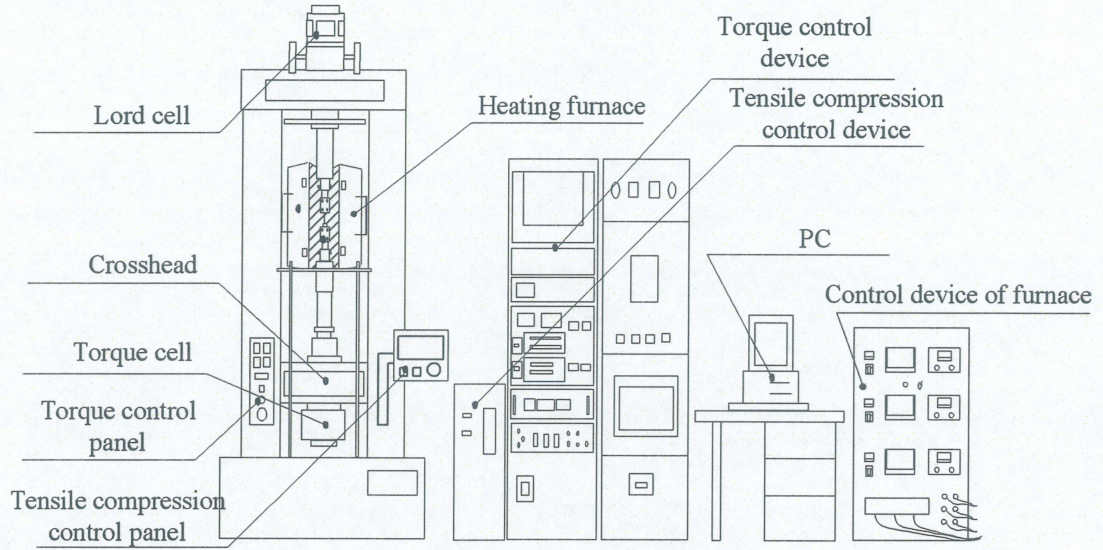


Fig3.8 Auto graph AG-10TC-IR system

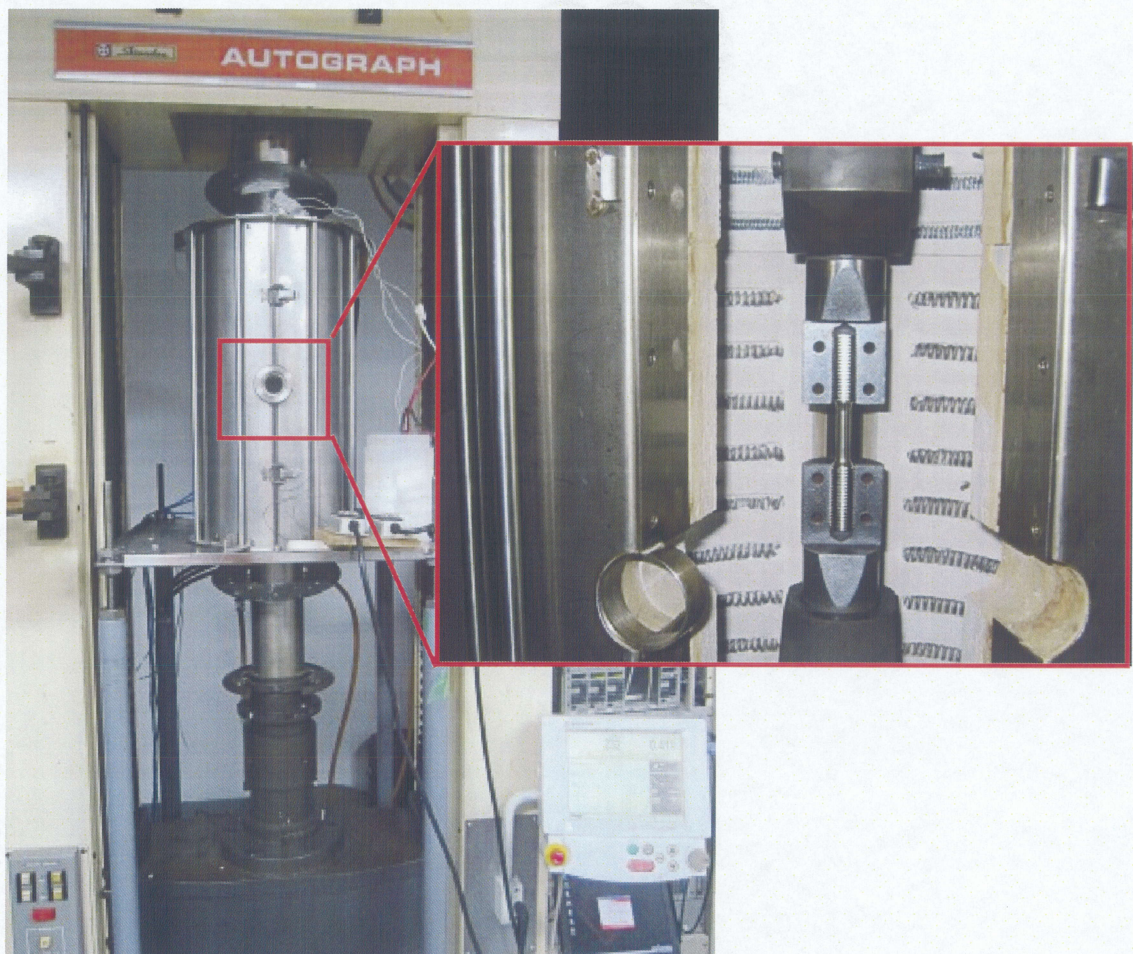


Fig3.9 Autograph AG-10TC-IR

3.2.2 試験片温度測定

力学試験機に設置されている電気炉を用いて加熱を行う際には、試験片の実態温度を測定するため、試験片の標線間部の上部と下部の2箇所にK型熱電対を取り付け、試験片の表面温度を測定した。基準接点を氷水で0℃に維持しながら測定を行った。熱電対の出力電圧値はデジタル・マルチメータ34401A(Hewlett Packard製, Fig.3.10)を用いて計測し、これをPCに取り込んだ。使用した熱電対の校正は純度99.9%以上の純金属(ニラコ製)Al(融点933K), Pb(融点600K), Sn(融点505K), Zn(融点692K)を用いて実施した。



Fig.3.10 Digital multimeter 34401A

3.3 力学試験方法

本研究では、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金について各種単純負荷条件下での基礎的な力学特性・形状記憶特性を調査することを目的として、負荷条件としては、単軸引張、単軸圧縮、単純ねじりである。各種単純負荷により変形を与え、除荷後、無負荷の状態の試験片を 250℃まで加熱して形状回復させる一連のプロセスにより、基礎的な力学特性・形状記憶特性を調査した。以上の調査により本材料を実用化する上で必要不可欠な降伏曲面および構成方程式に展開できる基礎的な知見を得ることができる。また繰り返しによる力学特性・形状記憶特性の変化を調査するため、単軸引張において変形－形状回復のプロセスを、最大応力一定の基で繰り返し行った。本節では各種単純負荷試験における試験条件と試験手順について述べる。

3.3.1 力学試験条件

形状記憶熱処理を施した試験片について、室温条件下でそれぞれひずみが 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 生じるまで単軸引張、単軸圧縮、単純ねじり負荷を与えた。負荷過程におけるひずみ速度は力学試験機のクロスヘッドにより制御し、すべての試験で $\dot{\varepsilon}_{eq} = 3.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ とした。 $\dot{\varepsilon}_{eq} = \sqrt{\dot{\varepsilon}^2 + \dot{\gamma}^2/3}$ として速度の決定を行った。ここで $\dot{\varepsilon}$ は軸ひずみ速度、 $\dot{\gamma}$ はねじりひずみ速度である。除荷後、試験片を無負荷の状態で 250℃まで加熱し、残ったひずみを形状回復させた。ひずみの測定は後述するようにひずみゲージを用いて行った。

3.3.2 力学試験手順

本研究では、先に示した高温炉付き複合負荷試験機 Auto Graph AG-10TC-IR を用いて前項で示したように $\dot{\varepsilon}_{eq} = 3.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ となるようにクロスヘッド速度およびねじり速度一定による単純負荷を行った。負荷過程における軸方向のクロスヘッド速度については Auto Graph 制御ソフト TRAPEZIUM2（島津製作所製）を用いて制御し、ねじり方向のクロスヘッド速度についてはねじり負荷制御部にてクロスヘッド上の旋回機構の回転速度の制御をした。負荷過程の後、所定のひずみ量が試験片に生じたところで負荷を止め、荷重の除荷を行った。荷重ゼロになったところでクロスヘッドを停止し、高温炉を用いて加熱を行い、試験片を形状回復させた。加熱する際には、試験片の実態温度を測定するため、試験片の標線間部の上部と下部の 2 箇所に K 型熱電対を取り付け、試験片の表面温度を測定した。また電気炉の高温範囲内に存在するプルロッド、ジグ、試験片はいずれも加熱過程で

熱膨張する。これらの熱膨張はクロスヘッド位置を固定すると、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 の応力制御プログラムを用いて、検知された応力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。試験片温度が 250℃に達したところで加熱を止め、炉冷により試験片を室温まで冷却した。繰り返し負荷を与えた試験については、力学試験機、試験片が室温まで冷却された後、再度、力学試験機に取り付け、同様の手順にて試験を繰り返した。

3.3.3 応力の算出方法

応力の算出方法は、以下のとおりである。ここで W は軸荷重、 d_{int} は試験片内径、 d_{ext} は試験片外形、 T はトルクである。

$$\text{軸応力} \quad \sigma = \frac{W}{\pi(d_{ext}^2 - d_{int}^2)} \quad (3.1)$$

$$\text{ねじり応力} \quad \tau = \frac{16Td_{ext}}{\pi(d_{ext}^4 - d_{int}^4)} \quad (3.2)$$

軸方向とねじり方向を等価に扱う指標が必要である。その方法として本研究では、von Mises の相当ひずみ ε_{eq} 、相当応力 σ_{eq} 。 ε は軸ひずみ、 γ はねじりひずみである。

$$\varepsilon_{eq} = \sqrt{\varepsilon^2 + \gamma^2/3} \quad (3.3)$$

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\sigma^2 + 3\tau^2} \quad (3.4)$$

3.3.4 ひずみの測定方法

力学試験では、室温で負荷により変形を与え、除荷後、無負荷の状態でも 250℃まで加熱するプロセスを行う。そのため 250℃の状態でもひずみを測定することが必要であるため、高温用箔ひずみゲージを用いた。高温用箔ひずみゲージを試験片に貼り付ける際には、接着剤として高温ひずみゲージ用接着剤 PI-32(共和電業製)を使用した。まず位置を固定して加圧し、そのまま炉内で加熱し 100℃で 1 時間保持、その後さらに 200℃で 2 時間保持する熱処理を行うことで貼り付けた。その後、室温まで徐冷した後、さらに 250℃で 2 時間保持するエージングを施すことで測定が可能となる。単軸引張、単軸圧縮試験には高温用箔ひずみゲージ KFU(共和電業製)を使用し、Fig.3.11 に示すように試験片標線間部中央に貼り付けた。

ひずみゲージにより計測されるひずみを ε_0 とすれば, ε_0 は式 (3.5) で表される.

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) + \frac{1}{2}(\varepsilon_x - \varepsilon_y)\cos(2 \times 90^\circ) + \frac{1}{2}\gamma_{xy}\sin(2 \times 90^\circ) \quad (3.5)$$

ここで ε_x , ε_y , γ_{xy} はそれぞれ, x 軸方向のひずみ, y 軸方向のひずみ, せん断ひずみである. (3.5) 式より軸ひずみ ε は次のように求められる.

$$\varepsilon = \varepsilon_y = \varepsilon_0 \quad (3.6)$$

単純ねじり試験には高温用箔ひずみゲージロゼットタイプ KFU を用いた. 接着方法は単軸引張, 圧縮試験と同様の方法で接着し, Fig.3.12 に示すように試験片標線間部中央に貼り付けた. なお, ねじりひずみ γ は, Fig.3.12 に示すせん断方向を正としている.

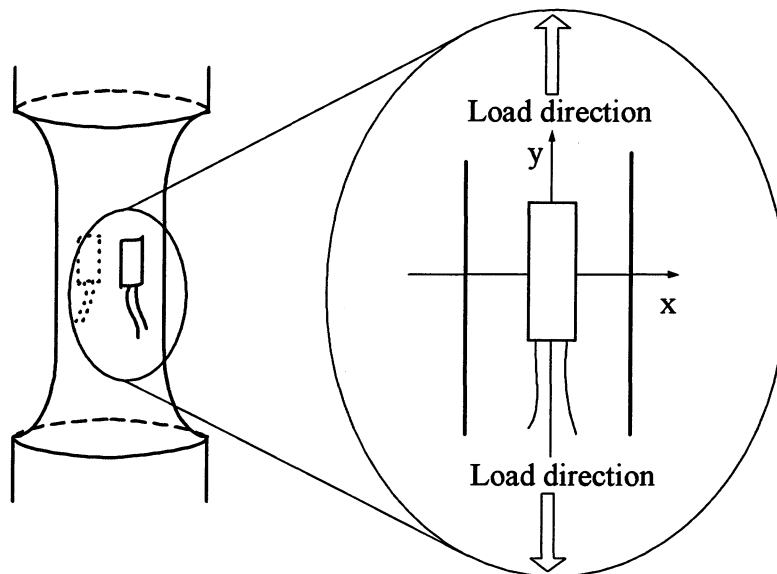


Fig.3.11 Strain gauge struck on specimen

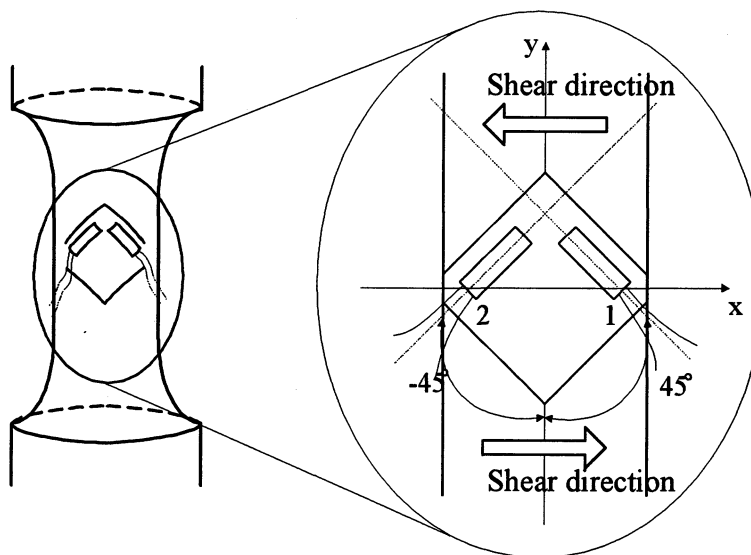


Fig.3.12 Strain gauge struck on specimen

Fig.3.12 に示したひずみゲージ 1, 2 により測定されるひずみを ε_1 , ε_2 とすれば, 次の式(3.7), (3.8)で表される.

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) + \frac{1}{2}(\varepsilon_x - \varepsilon_y)\cos(2 \times 45^\circ) + \frac{1}{2}\gamma_{xy}\sin(2 \times 45^\circ) \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) + \frac{1}{2}(\varepsilon_x - \varepsilon_y)\cos(2 \times (-45^\circ)) + \frac{1}{2}\gamma_{xy}\sin(2 \times (-45^\circ)) \quad (3.8)$$

せん断ひずみ γ は, 式(3.7), (3.8)より次のように求められる.

$$\gamma = \gamma_{xy} = \varepsilon_2 - \varepsilon_3 \quad (3.9)$$

各種試験とも測定は, 高温の際のリード線への温度影響消去を目的として, 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に結線した (Fig.3.13). ここで e_0 は出力電圧, E はブリッジ電圧, R は固定抵抗, R_{gi} はゲージ抵抗である.

ひずみはブリッジボックスを介し, 動ひずみ測定器 DPM-711B (共和電業製) で電圧データに変換し, センサインタフェース PCD320-A (共和電業製) を用いて A/D 変換し, パーソナルコンピュータに記録した. Fig.3.14 にひずみ測定システムの概略図を示す.

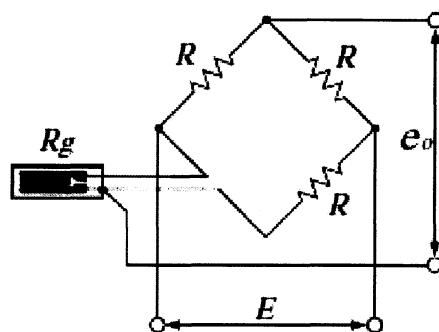


Fig.3.13 Connecting diagram of strain gauge

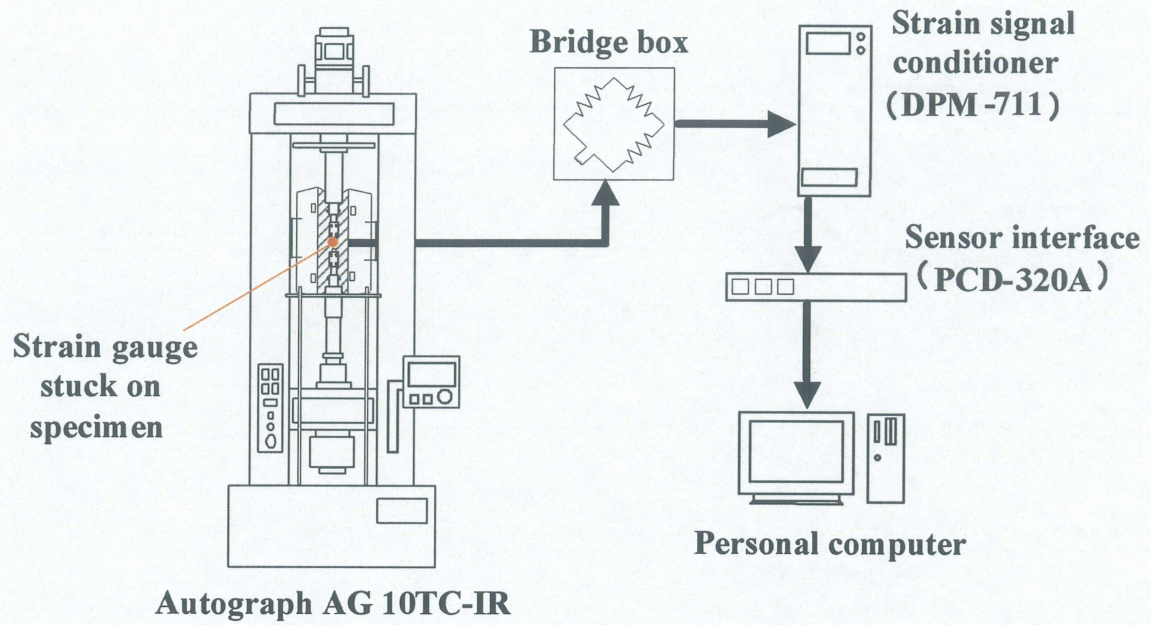


Fig.3.14 Outline of strain measuring system

3.3.5 弾性限度力の求め方

Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の力学試験によって得られる応力－ひずみ曲線の一部を Fig.3.15 に示す. 変形初期では応力－ひずみ関係は線形に増大する. その後, 応力－ひずみ関係は緩やかに屈曲する. そのため弾性限度の応力が明瞭に確認できない. 本材料において, 弾性変形からメカニズムの変化する弾性限度の応力を調査することが重要である. そこで一般に用いられる 0.02%耐力を本研究における弾性限度の応力とした. また単純ねじり試験における変態開始応力は, 相当応力－相当ひずみ曲線にて同様の方法で求めた.

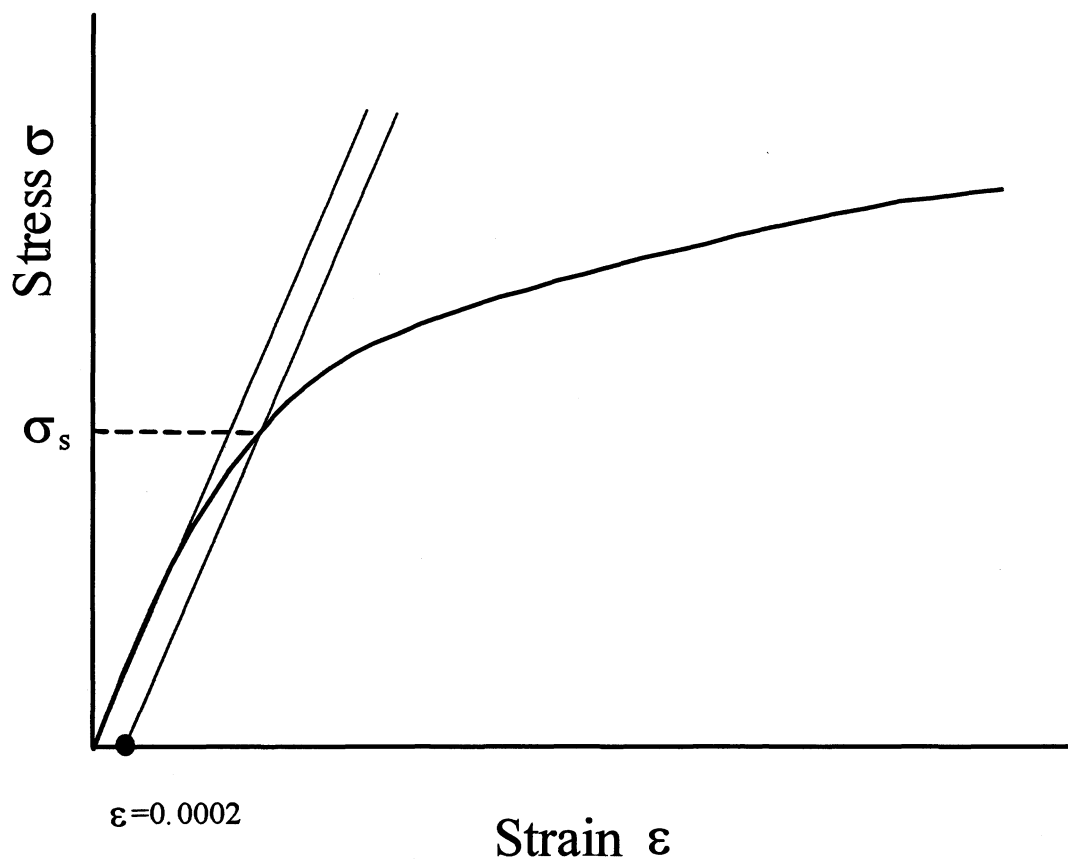


Fig.3.15 Elasticity limit stress

第4章 実験結果および考察

本章では、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の多軸負荷条件下における降伏曲面および構成方程式の構築を視野に入れ、基礎的な力学特性・形状記憶特性を把握するため、第3章で説明した力学試験方法により、各種単純負荷試験を行った結果および考察を示す。負荷条件は単軸引張、単軸圧縮および単純ねじりである。

4.1 応力－ひずみ曲線と形状回復挙動

4.1.1 単軸引張試験

まず Fig.4.1 に Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の弾性挙動を調査するため行った単軸引張試験結果の応力－ひずみ曲線を示す。まず負荷を与え 50MPa 達したところで除荷する。このとき逆方向に応力がかからないよう 10MPa で止めた。除荷後、負荷により生じたひずみが完全に回復すれば、変形中に生じたひずみが弾性ひずみであることが確認できる。50MPa ずつ加える負荷を増加させていき、いつ非弾性ひずみが生じるか調査した。各試験における最大応力の点を◇のマーカで示した。Fig.4.1 を見ると、50MPa、100MPa まで負荷を与えた際の応力－ひずみ曲線では、除荷することで、負荷により生じたひずみがすべて回復していることが確認できる。よって与える負荷が 100MPa までの範囲では、弾性変形のみによって変形していることがわかる。150MPa まで負荷を与えた結果を見ると、除荷後も変形が完全には回復せず、残留ひずみが生じ始めている。よって 150MPa まで負荷を与えると、弾性変形の限界を越え、非弾性変形を生じることがわかった。またこの結果より 100MPa までの負荷により弾性変形した際の応力－ひずみ曲線から縦弾性係数を求めると 130GPa であった。

単軸引張試験について、ひずみ量がそれぞれ 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%まで負荷を与えた試験における応力－ひずみ曲線と 250℃までの加熱による形状回復挙動を組み合わせた図を Fig.4.2～4.6 に示す。横軸はひずみ(%), 縦軸には上側に応力[MPa], 下側に温度[℃]をとり、負荷－形状回復過程における変形挙動を併せて表現した。図中の点線部分は熱膨張によるひずみが室温まで冷却されたときに推移する過程である。

グラフの見かたについて説明する。まず試験片への負荷過程では、弾性変形の調査と同様、応力－ひずみ曲線は縦弾性係数 130GPa で線形に増加していく。負荷が弾性変形の限界を超えると応力－ひずみ曲線は屈曲し始め、非線形に変形する。さらに負荷を与えていくと応力－ひずみ曲線の増加傾向は、弾性変形に比べて緩やかな傾きとなり加工硬化を示しながら変形が進行していく。所定のひずみが生じたところで負荷過程を終了し、除荷過程に移る。一般に除荷過程では弾性変形の分だけ変形したひずみが回復するが、本材料において、除荷過程は完全に線形には回復しておらず弾性変形分よりも多く

のひずみが回復する傾向が見られた。応力ゼロまで除荷を行い、残ったひずみが残留ひずみである。次に試験片を加熱する過程に移る。試験片を加熱していくと初め、ひずみはほぼ変化することなく試験片温度が上昇していくが、約 130℃を超えたあたりから、温度—ひずみ線図は緩やかに屈曲し始め、ひずみの回復が徐々に始まる。温度が上昇するにつれ、温度上昇分に対するひずみの回復量が大きくなっていく。さらに温度を上げていくとひずみの回復が徐々に鈍くなり、形状回復が完了する。その後、試験片を冷却する過程において、熱膨張により生じていた分のひずみが冷却されることにより減少していく。この結果、残留ひずみの中で、加熱により形状回復した分が形状回復ひずみである。すべての試験で完全にひずみが回復するわけではなく、形状回復過程の後に依然としてひずみが残留する場合も見られた。

ひずみ量 0.5%まで変形を与えた試験(Fig.4.2)では、260MPa 応力がかかった点で 0.5%のひずみを生じた。除荷後、残留ひずみは 0.35%となった。加熱による形状回復過程において、約 130℃から形状回復挙動が現れ始め、約 200℃で形状回復が終了し、室温まで冷却することにより、残留ひずみがほぼ 0%になった。よって形状回復ひずみは 0.35%である。このことにより、試験片に引張負荷を加えた際、弾性変形の後に初めに生じる非弾性ひずみは形状回復を生み出す変態ひずみであると考えられる。このことより第3章で述べたように本研究では、応力—ひずみ曲線より求めた 0.02%耐力を応力誘起マルテンサイト変態開始応力とした。

ひずみ量 1.0%まで変形を与えた試験(Fig.4.3)において、338MPa の応力がかかった点で 1.0%のひずみを生じた。除荷後の残留ひずみは 0.7%であった。加熱による形状回復過程においては約 130℃で形状回復挙動が現れ始め、約 210℃で回復が終了した。室温まで冷却後、残留ひずみは完全には形状回復せず 0.07%が残ったままであった。よって形状回復ひずみは 0.63%であり、ひずみ量 0.5%まで変形させた試験に比べて 0.28%増加した。0.07%のひずみが形状回復せずに残留したままであった要因は、すべり変形による塑性ひずみが負荷過程で生じたためであると考えられる。このひずみ量 1.0%まで変形を与えた試験では残留ひずみ 0.07%に対して、変態ひずみは 0.7%であり、90%を占めている。よってひずみ量 1.0%までの負荷過程においては応力誘起マルテンサイト変態による変形が支配的であると考えられる。ひずみ量 1.5%まで変形を与えた試験(Fig.4.4)では、401MPa で 0.5%のひずみが生じ、除荷後 1.07%のひずみが残留した。そのうち形状回復ひずみは 0.84%、塑性ひずみは 0.23%であった。さらにひずみ量 2.0%まで変形を与えた試験(Fig.4.5)では、431MPa で 2.0%のひずみが生じ、除荷後 1.49%のひずみが残留した。そのうち形状回復ひずみは 1.06%、塑性ひずみは 0.43%であった。これらの試験において、残留ひずみに対する形状回復ひずみの割合は、1.5%まで変形を与えた試験で 79%、2.0%まで変形を与えた試験で 71%であった。よって与える変形を増加させることで、変態ひずみの増加と共に、すべり変形による塑性ひずみが発現し徐々に進行していくことがわかった。この結果により、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金は Ti-Ni 系合金の

ように応力誘起マルテンサイト変態が生じる応力レベルと粒内すべりによる応力レベルが明確に異なるのではなく、隣接して存在していると考えられる。ただし、負荷を与えた際、初めに応力誘起マルテンサイト変態による変形が生じ、負荷の増加とともに粒内すべりによる塑性変形が発現し徐々に進行すると考えられる。また単軸引張試験の際に与えた最大応力に対する、形状回復ひずみ・塑性ひずみの増加傾向を Fig.4.6 に示す。調査した範囲である負荷応力が約 430MPa までの範囲では、まず低応力で形状回復ひずみが発現し、線形に増加していき、応力の増加に伴い、塑性ひずみも生じ始め、両者が共存しながら、応力に対して線形的に増加していった。また両者の増加傾向はほぼ同じであった。ただし Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の最大の形状回復ひずみは 4%程度であると報告されており⁸⁾、さらに与える応力を高くしていくと、形状回復ひずみの増加は徐々に鈍くなっていき、粒内すべりによる塑性変形が支配的になっていくと推測される。また図より塑性ひずみの増加傾向から、すべり変形による初期降伏応力を求めると 320MPa であった。

形状回復挙動について、各試験とも試験片温度を上昇させると、130℃あたりから緩やかな屈曲が見られ、逆変態による形状回復挙動が始まっている。また形状回復が終了するのは 200℃～230℃の温度範囲である。このように逆変態開始温度と終了温度の差が約 70～100℃と大きいことから、材料内で逆変態を起こす温度が一定でなく、幅を持っていることが考えられる。また第3章で示したように、この材料の DSC 測定により調査した A_s , A_f 点はそれぞれ 126.2℃, 155.6℃である。これを力学負荷における形状回復過程の結果に照らし合わせてみると、逆変態開始温度はほぼ DSC 測定による結果と一致するが、逆変態終了温度は約 50℃～80℃の差が見られる。力学負荷過程で高い応力を与えた試験ほど、逆変態終了温度が高温側に移行する傾向が確認できる。これらのことにより、応力誘起マルテンサイト変態によって生じた変態ひずみは、DSC 測定のように無負荷で温度低下により変態した変態ひずみよりも、形状回復のため、より多くの熱エネルギーを与える必要があると考えられる。また、より高い応力によって応力誘起マルテンサイト変態した部分は、逆変態するために、より高い温度になる必要があると示唆される。これは本材料が多結晶材料であり、変形によりマルテンサイト変態が生じる際、個々の結晶粒の応力状態は不均一になっておりばらつきが大きく、逆変態の温度に幅を生じると考えられる。

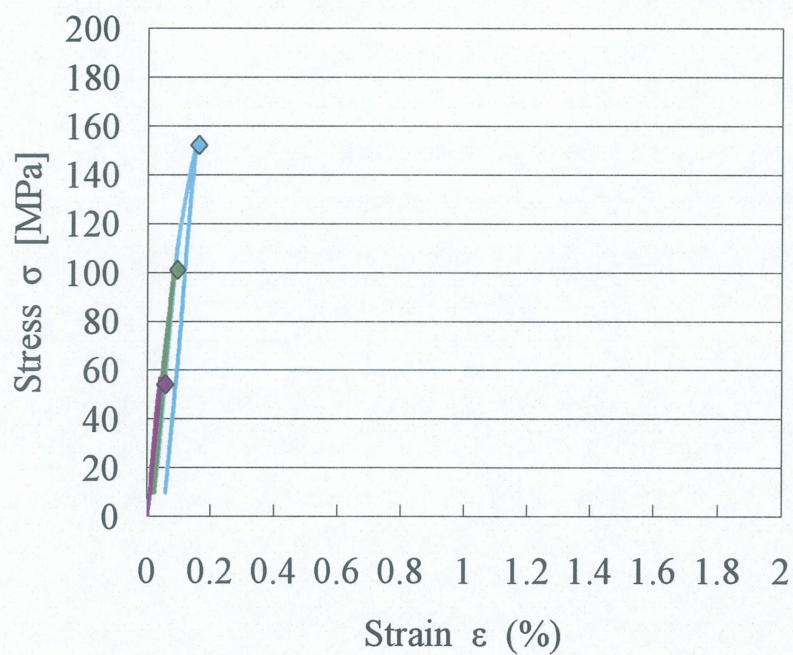


Fig.4.1 Stress-strain curve in tensile test to stress of 150MPa

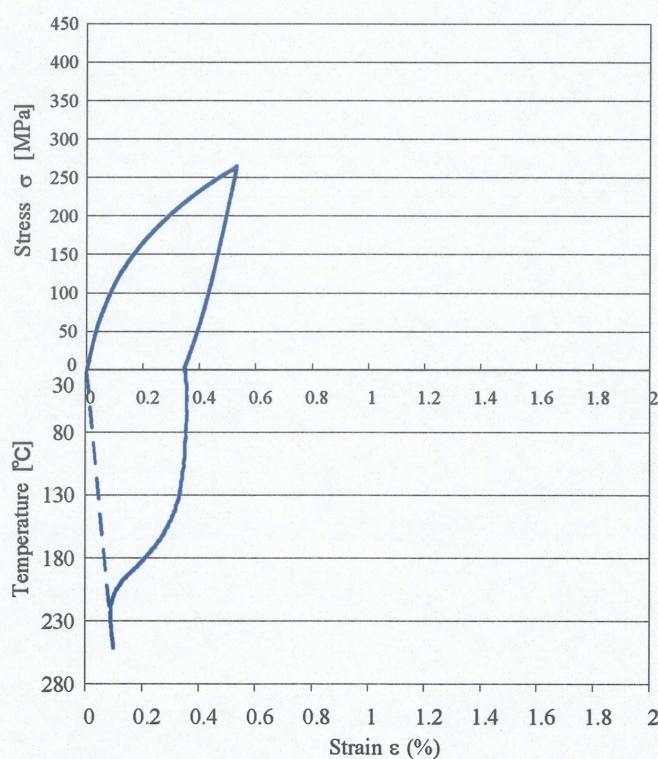


Fig.4.2 Stress-strain-temperature curve in tensile test to strain of 0.5%

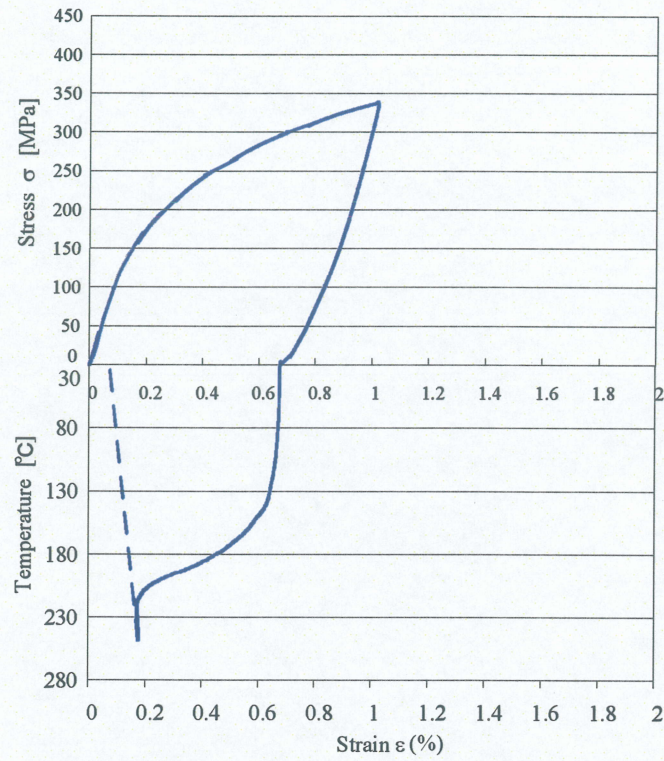


Fig.4.3 Stress-strain-temperature curve in tensile test to strain of 1.0%

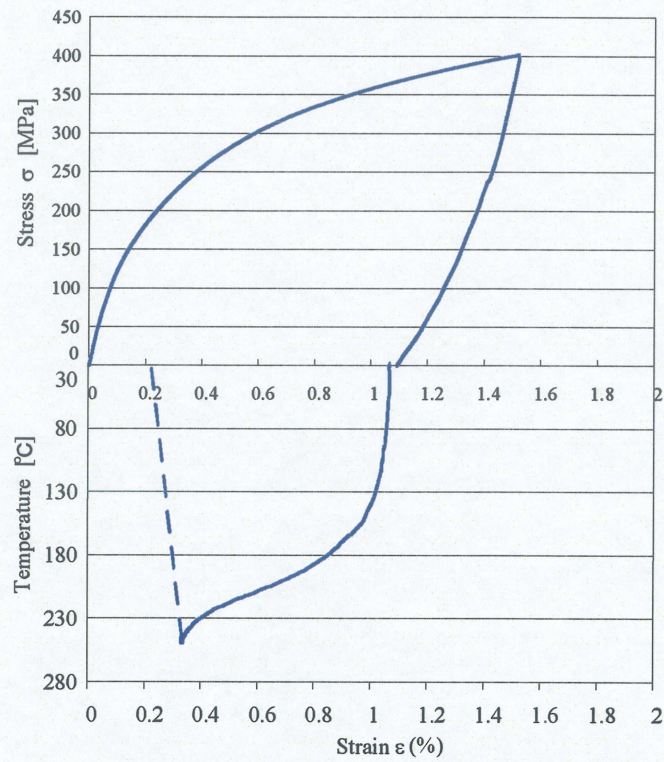


Fig.4.4 Stress-strain-temperature curve in tensile test to strain of 1.5%

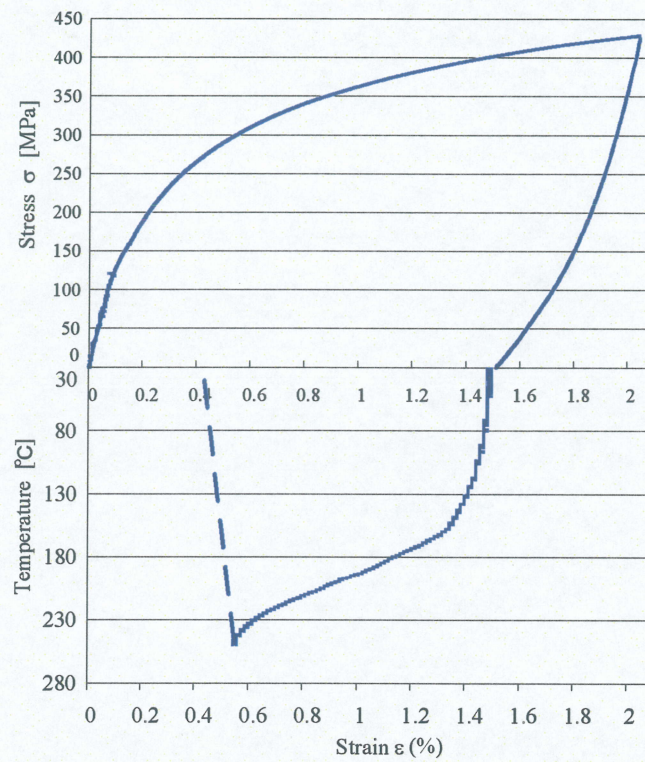


Fig.4.5 Stress-strain-temperature curve in tensile test to strain of 2.0%

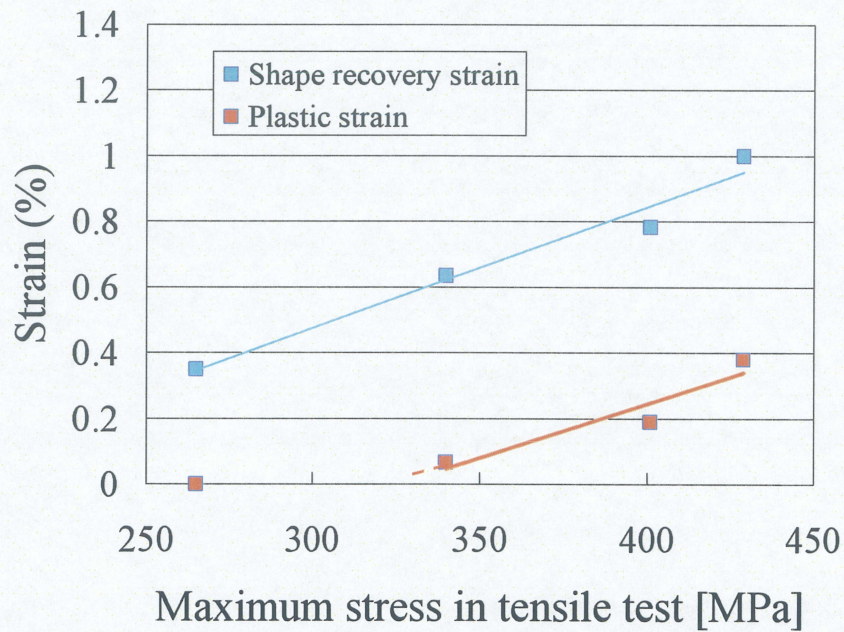


Fig.4.6 Increasing tendency of shape recovery strain and plastic strain in tensile test with progress of deformation

4.1.2 単軸圧縮試験

ひずみ量 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%まで変形を与えた単軸圧縮試験の結果について、それぞれの応力-ひずみ曲線と加熱の際の形状回復挙動を組み合わせた図を Fig.4.7～4.10 に示す。4.1.1 項と同様に、縦軸の上側に応力[MPa]、下側に温度(°C)、横軸にひずみ(%)をとり、負荷過程と形状回復過程における変形挙動を併せて表現した。また圧縮試験については、縦軸、横軸の応力とひずみは絶対値で示した。点線部分は熱膨張によるひずみが室温まで冷却される際の推移である。単軸圧縮試験においては、負荷によって生じるひずみは負の値であるため、見かけ上、熱膨張により多くのひずみが回復したように見え、冷却過程においてひずみが現れたように見えている。

単軸引張試験と同様、変形初期の応力-ひずみ関係は線形に増加し、縦弾性係数は約 130GPa であった。ひずみ量 0.5%まで変形を与えた試験(Fig.4.7)では、残留ひずみは、0.30%であり、加熱により、単軸引張試験同様、残留ひずみはほぼ完全に回復した。このことより単軸圧縮試験においても弾性変形が生じた後に、まず形状回復をもたらす変態ひずみが生じると考えられる。またひずみ量 1.0%まで変形を与えた試験(Fig.4.8)においては、除荷後 0.76%の残留ひずみが生じ、加熱により形状回復した形状回復ひずみが 0.69%、加熱を施しても回復しない残留ひずみが 0.07%であった。この結果も単軸引張試験における結果と同様であり、単軸圧縮試験においてもひずみ量 1.0%まで変形を与えた試験から、形状回復することのできないすべり変形による塑性ひずみが進行し始めたと考えられる。このとき残留ひずみに対する形状回復ひずみの割合は 91%である。

次にひずみ量 1.5%まで変形を与えた試験(Fig.4.9)では除荷後の残留ひずみが 1.23%であり、そのうち形状回復ひずみが 1.00%、塑性ひずみが 0.23%であった。さらにひずみ量 2.0%まで変形を与えた試験(Fig.4.10)では、除荷後の残留ひずみは 1.57%であり、そのうち形状回復ひずみが 1.23%、塑性ひずみが 0.34%であった。また残留ひずみに対する形状回復ひずみの割合は、1.5%まで変形を与えた試験で 81%、2.0%まで変形を与えた試験で 78%であった。よって大きな変形を与えるに従って、形状回復ひずみが増加していくが、それに伴い塑性ひずみが発現し、徐々に進行すると考えられ、単軸引張試験と同様の傾向だと考えられる。

また単軸圧縮試験の際に与えた最大応力に対する形状回復ひずみ・塑性ひずみの増加傾向を Fig.4.11 に示す。図より調査された約 420MPa までの単軸圧縮負荷過程において形状回復ひずみ・塑性ひずみの増加傾向は与えた最大応力に対して線形に増加していき、単軸引張試験とほぼ同じであった。塑性ひずみの増加傾向から塑性ひずみが生じ始めた応力を求めると 307MPa であった。単軸圧縮試験において低応力でまず形状回復ひずみが発現し、与える応力に対して線形に増加し、応力の増加に伴って塑性ひずみが生じ始め、両者が共存しながら進行していった。両者の増加傾向は単軸引張試験における結果とほぼ等しかった。

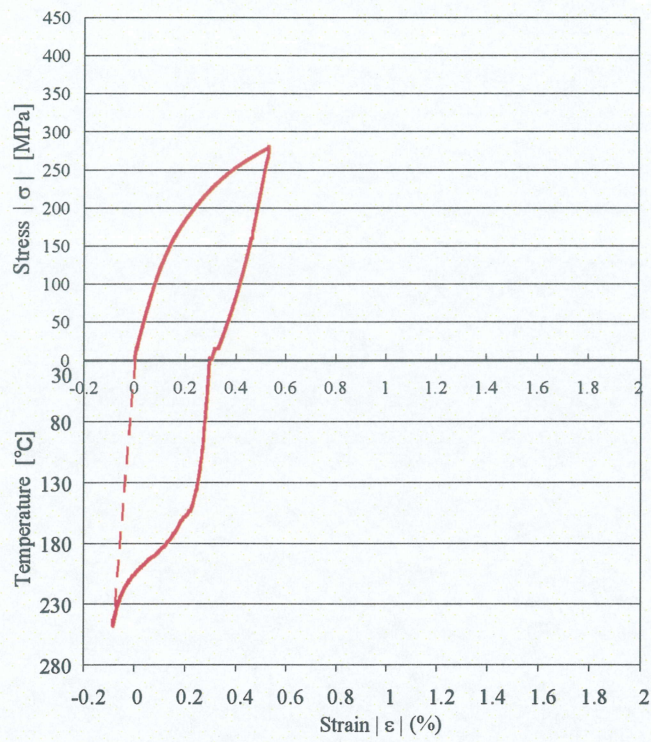


Fig.4.7 Stress-strain-temperature curve in compressive test to strain of 0.5%

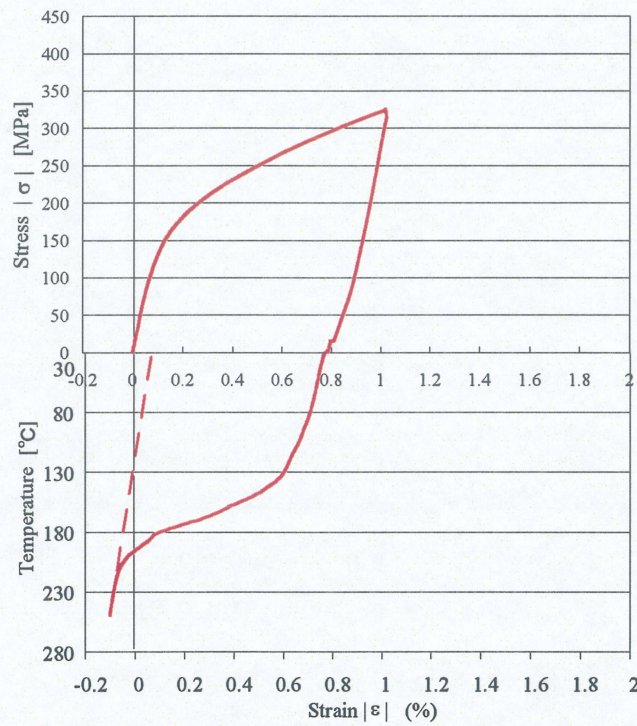


Fig.4.8 Stress-strain-temperature curve in compressive test to strain of 1.0%

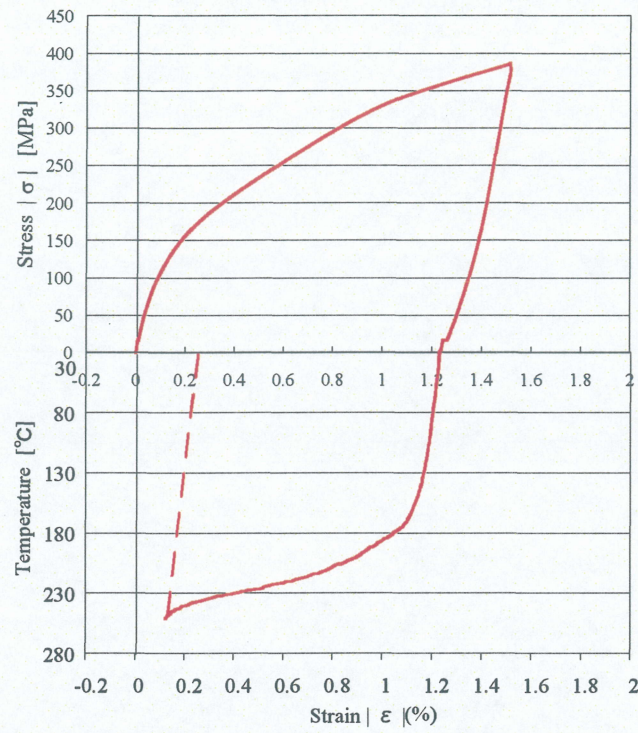


Fig.4.9 Stress-strain-temperature curve in compressive test to strain of 1.5%

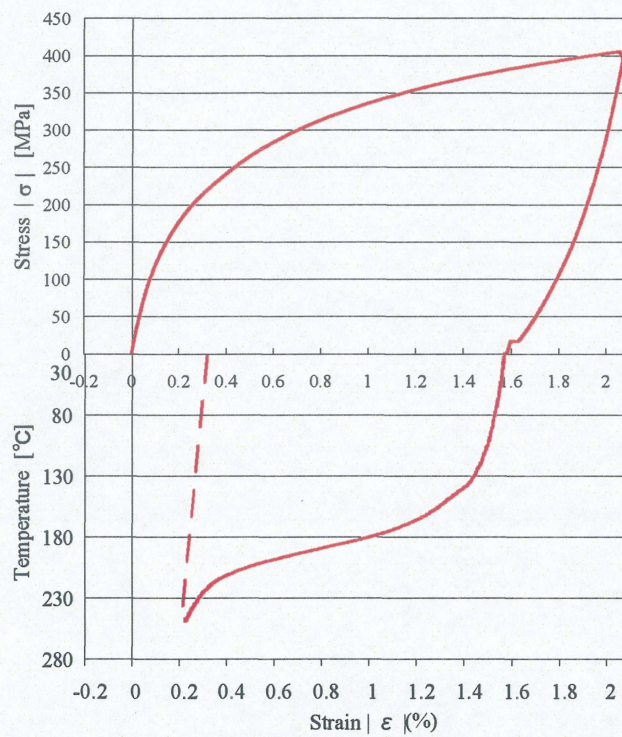


Fig.4.10 Stress-strain-temperature curve in compressive test to strain of 2.0%

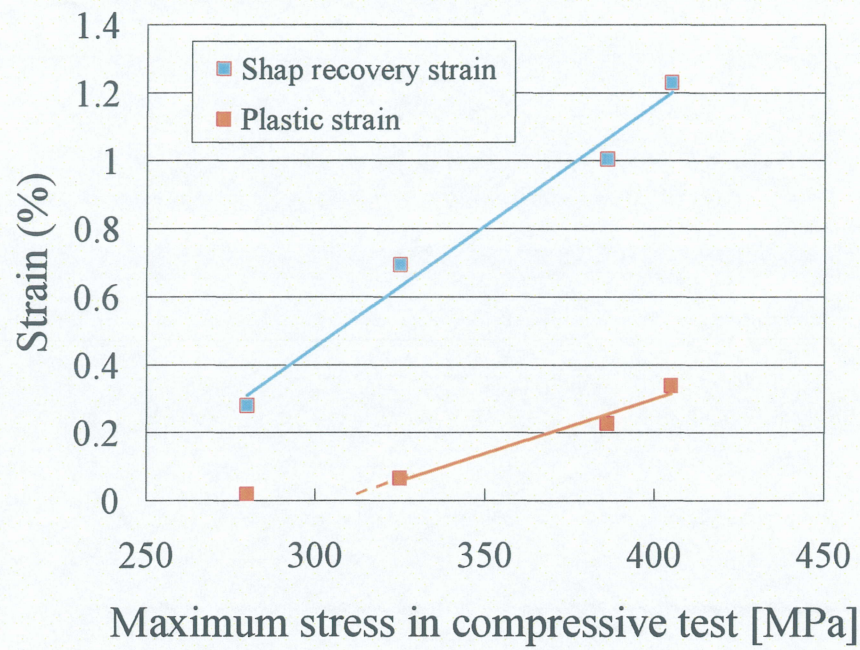


Fig.4.11 Increasing tendency of shape recovery strain and plastic strain in compressive test with progress of deformation

4.1.3 単純ねじり試験

相当ひずみ量 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%まで変形を与えた単純ねじり試験の結果について、応力—ひずみ曲線とその加熱による形状回復挙動を組み合わせで示した図を Fig.4.12～4.15 に示す。前項で示した図と同様に、縦軸の上側に応力[MPa]、下側に温度[°C]、横軸にひずみ(%)をとり、負荷過程と形状回復過程における変形挙動をあわせて表現した。単純ねじり試験については、第3章で示したように von Mises の降伏理論に基づく相当応力、相当ひずみより縦軸は $\sqrt{3}\tau$ 、横軸は $\gamma/\sqrt{3}$ で示した。ねじり試験においては加熱・冷却過程でせん断ひずみ γ に変化は現れないため、点線部分のように室温まで冷却する過程において γ は変化しなかった。

単純ねじり試験において、負荷を与えると応力—ひずみ関係は単軸引張、単軸圧縮試験の結果と同様、線形に増加した。これは弾性変形であると考えられる。ひずみ量 0.5%まで変形を与えた試験(Fig.4.12)においては、除荷後、0.21%の残留ひずみが生じ、加熱による形状回復後も 0.04%のひずみが残留した。単純ねじり試験においては、単軸引張、単軸圧縮とは異なり 0.5%までひずみを与えた試験において塑性ひずみが生じ始めていた。このことから単純ねじり試験において、他の試験よりも塑性ひずみが生じやすい傾向があると考えられる。また単純ねじり試験における 0.02%耐力は 120MPa であったが、残留ひずみがすべて応力誘起マルテンサイト変態によるものでないため、これが応力誘起マルテンサイト変態開始応力であるかについて他の試験結果を確認した後、議論する必要がある。

またひずみ量 1.0%まで変形を与えた試験(Fig.4.13)においては、0.61%の残留ひずみが生じ、加熱後も形状回復しない残留ひずみが 0.26%存在した。残留ひずみに対する形状回復ひずみの割合は 58%であった。ひずみ量 1.5%まで変形を与えた試験に(Fig.4.14)において、0.93%の残留ひずみが生じ、そのうち形状回復ひずみが 0.47%、塑性ひずみが 0.45%であった。残留ひずみに対する形状回復ひずみの割合は 51%である。さらにひずみ量 2.0%まで変形を与えた試験(Fig.4.15)では、1.38%の残留ひずみを生じ、そのうち形状回復ひずみが 0.73%、塑性ひずみが 0.65%であった。残留ひずみに対する形状回復ひずみの割合は 53%である。多く変形を与えるにつれ、形状回復ひずみ、塑性ひずみが共存しながら増加していることは、単軸引張、単軸圧縮試験の結果と共通であるが、残留ひずみ中における形状回復ひずみの割合は約 50%にもなっており、形状回復ひずみと塑性ひずみがほぼ同等となっている。よって単純ねじり試験においては粒内すべりによる塑性変形が多く進行していると考えられる。

また試験の負荷過程において与えた最大応力に対する形状回復ひずみ・塑性ひずみの増加傾向を Fig.4.16 に示す。図より形状回復ひずみの増加傾向についてはばらつきが大きく、より詳細な調査、検討が必要であるといえる。塑性ひずみの増加傾向はほぼ線形に増加していることがわかる。また塑性ひずみの増加傾向から塑性ひずみが生じ始めた応力を求めると 263MPa であった。これは単純ねじり試験における 0.02%耐力である

120MPa よりも高い応力である。よって単純ねじり試験においても負荷を与えたとき、初めに生じる非弾性ひずみは応力誘起マルテンサイト変態によるものであると考えられ、応力誘起マルテンサイト変態開始応力は 120MPa であると考えられる。

Fig.416 より単純ねじり試験において、形状回復ひずみの増加傾向は単軸引張、単軸圧縮試験よりも鈍く、塑性ひずみは低応力から生じ始め、形状回復ひずみよりも増加傾向は顕著になっており、調査を行った範囲において形状回復ひずみと塑性ひずみがほぼ同量にまで迫っているさらに大きな負荷を与えると塑性ひずみが、形状回復ひずみを上回り、すべり変形が支配的になっていくことが推測される。

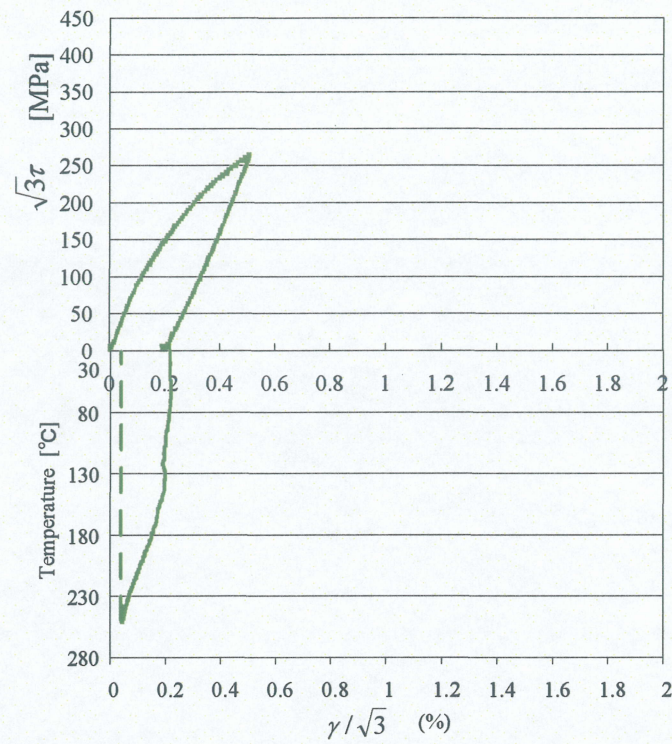


Fig.4.12 Stress-strain-temperature curve in torsion test to strain of 0.5%

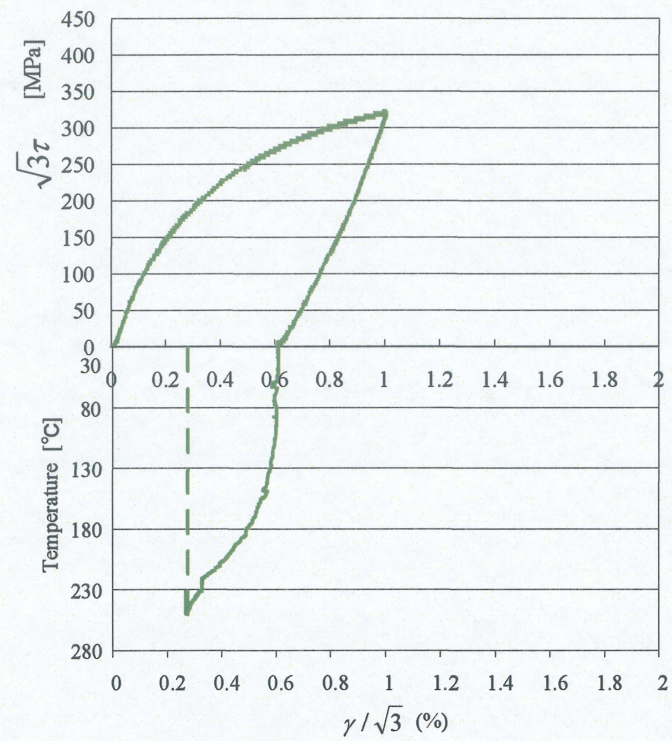


Fig.4.13 Stress-strain-temperature curve in torsion test to strain of 1.0%

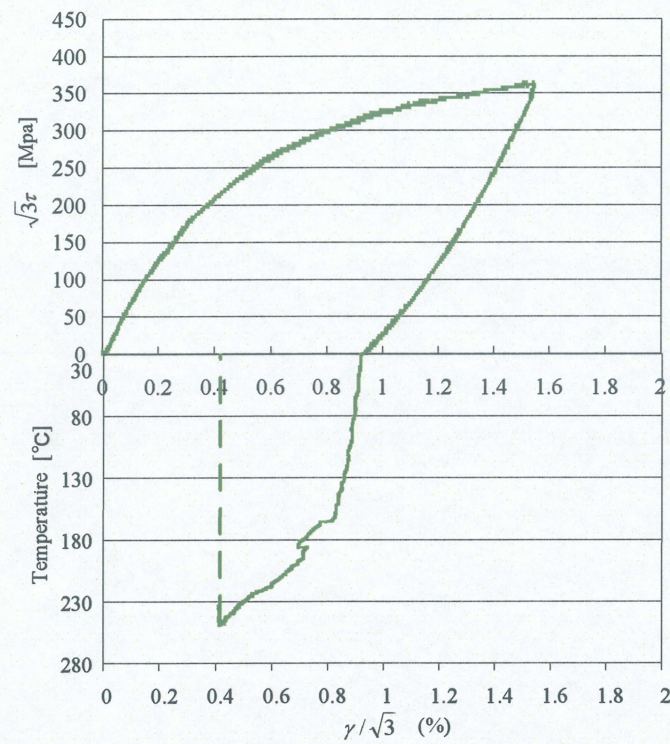


Fig.4.14 Stress-strain-temperature curve in torsion test to strain of 1.5%

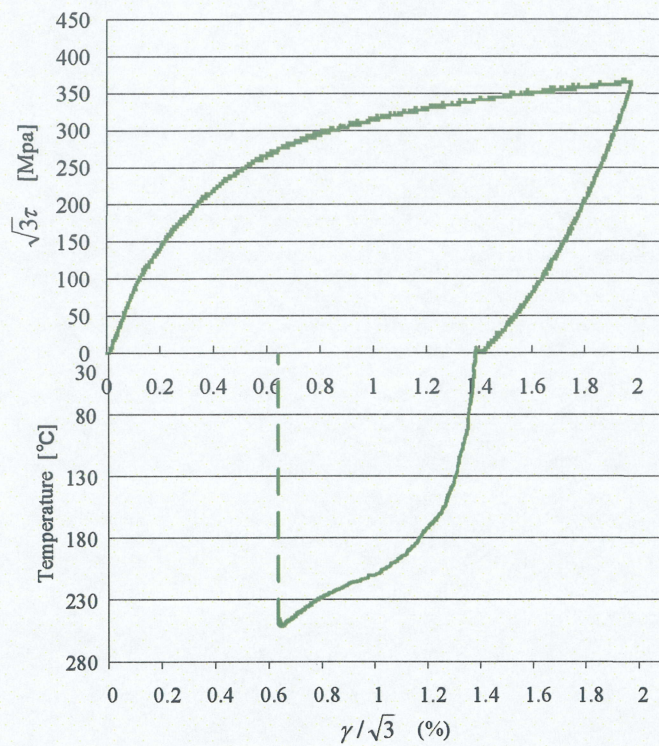


Fig.4.15 Stress-strain-temperature curve in torsion test to strain of 2.0%

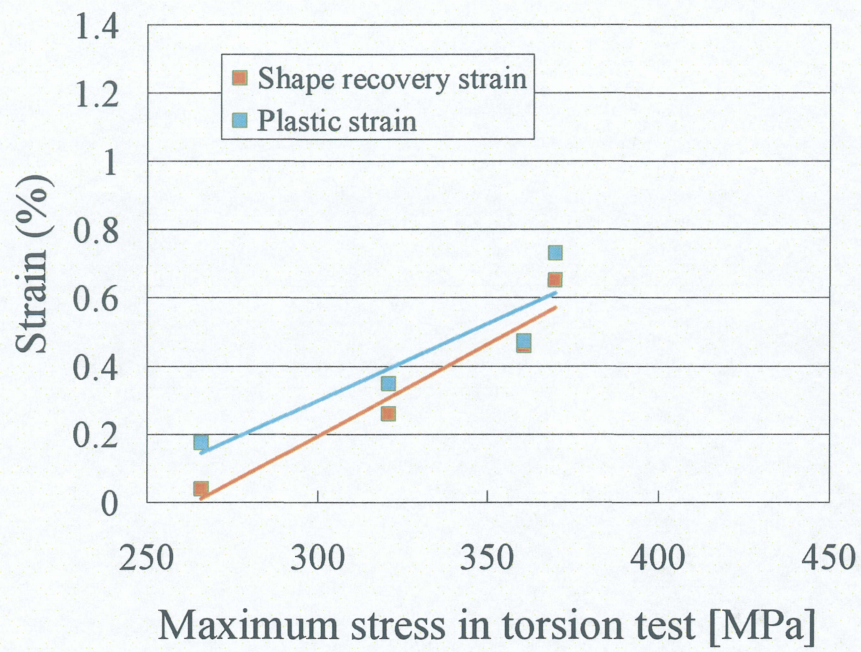


Fig.4.16 Increasing tendency of shape recovery strain and plastic strain in torsion test with progress of deformation

4.2 初期マルテンサイト変態面および初期降伏面

形状記憶合金の機能・安全設計を行う上で、形状記憶特性が発現する応力を把握することが必要である。よって Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金において応力誘起マルテンサイト変態が生じるメカニズムを知ることは重要である。さて 4.1 節で確認してきたとおり、本材料は応力誘起マルテンサイト変態開始応力と粒内すべりによる塑性変形の生じる応力レベルが隣接している。このことは形状回復を目論んだにも関わらず、製品として致命的である、不可逆な塑性変形が含まれてしまうことを意味する。すなわち Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金は Ti-Ni 系形状記憶合金とは異なり応力誘起マルテンサイト変態と塑性変形が混在しているので、塑性変形がどのようなメカニズムで生じるのか把握することは重要である。すなわち Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金に関しては応力誘起マルテンサイト変態だけでなく塑性変形の開始について、共にどのようなメカニズムに支配されるのか知ることが重要である。

応力誘起マルテンサイト変態はその名の通り、応力によってクライテリアを議論すべきであり、塑性変形は、von Mises, Tresca が提唱したとおり応力か応力により決定するひずみエネルギーによって決まるクライテリアで議論できる。また、von Mises, Tresca の提唱する応力に関するクライテリアは、材料が弾性変形を終了するメカニズムを基に導出されたものである。よって応力誘起マルテンサイト変態と塑性変形を生じるメカニズムを議論するとき、応力平面において、かつ von Mises または Tresca のクライテリアと比較することが有用であると考えられる。そこで 5.1 節で述べられた応力誘起マルテンサイト変態開始応力と塑性変形が開始する降伏応力について応力平面で表し、von Mises および Tresca による変形メカニズムの変節クライテリアとの比較を行う。

まず前節で示した、各種単純負荷試験における応力誘起マルテンサイト変態開始応力について、実験結果を●でプロットし、せん断ひずみエネルギーに基づく von Mises の理論を黒の実線で、せん断応力に基づく Tresca の理論を紫の実線で示した図を Fig.4.17 に示す。それぞれの理論は単軸引張試験における応力誘起マルテンサイト変態開始応力より算出した。縦軸に von Mises の相当応力により換算したせん断応力[MPa]、横軸に軸応力[MPa]をとった。図より、実験値と von Mises の理論とを比較すると、単軸圧縮試験では 7%、単純ねじり試験では 2%のずれであり、ほぼ一致している。よって応力誘起マルテンサイト変態開始応力は von Mises の理論に一致し、応力誘起マルテンサイト変態はせん断ひずみエネルギーが限界を超えることによって進展し始めると考えられる。この結果、通常の金属材料のすべり変形とは異なる変形メカニズムである応力誘起マルテンサイト変態による変形の発現について、von Mises の理論が適応できることが示唆された。

次に、各種試験におけるすべり変形による初期降伏応力について、実験結果を●でプロットし、せん断ひずみエネルギーに基づく von Mises の説における降伏条件を黒の実

線, せん断応力に基づく Tresca の説における降伏条件を紫の実線で示した図を Fig.4.18 に示す. それぞれの説における降伏条件は単軸引張試験における初期降伏応力より算出した. 縦軸にせん断応力[MPa], 横軸に軸応力[MPa]をとった. 図より実験値と Tresca の降伏条件の比較を行うと, 単軸圧縮試験では 4%, 単純ねじり試験では 5%のずれでありほぼ一致している. よって初期降伏応力は Tresca の降伏条件に一致し, すべり変形による初期降伏はせん断応力が限界を超えることで進展し始めると考えられる.

以上より, 応力誘起マルテンサイト変態は実験結果が von Mises の理論と一致することよりせん断ひずみエネルギーが臨界値を超えると生じ, 粒内すべりによる塑性変形は, Tresca の降伏条件と一致することよりせん断応力が臨界値を超えると生じると考えられる. また, それぞれの応力レベルの比較より応力誘起マルテンサイト変態はすべり変形よりも先んじて生じると考えられる.

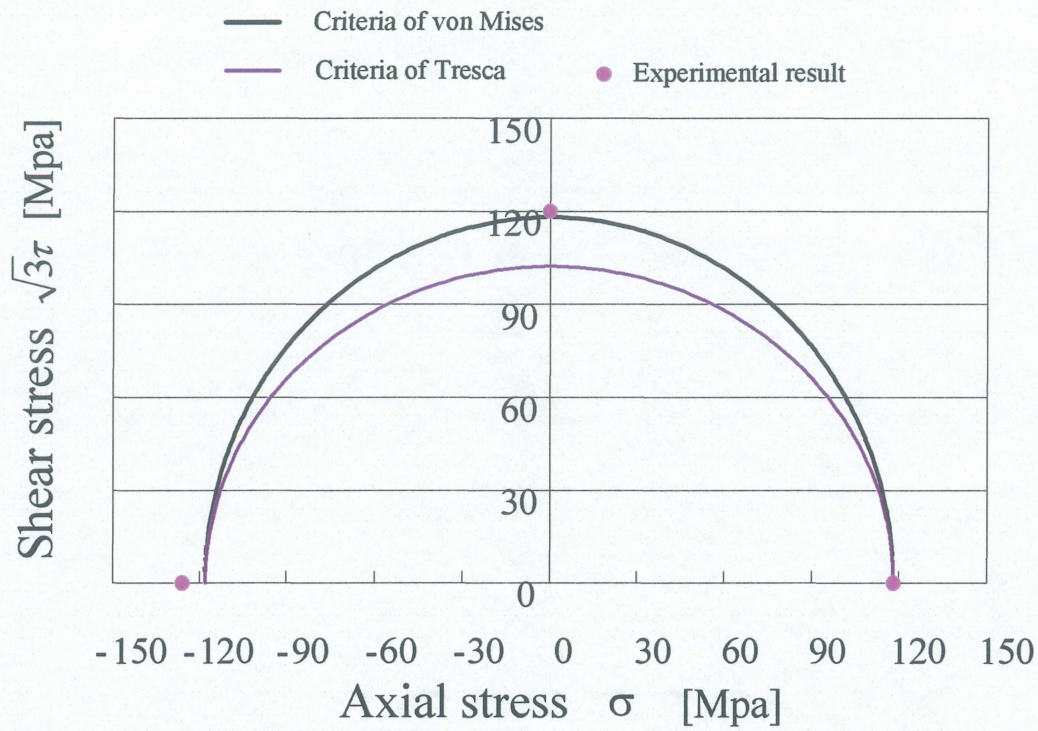


Fig.4.17 Martensite transformation surface

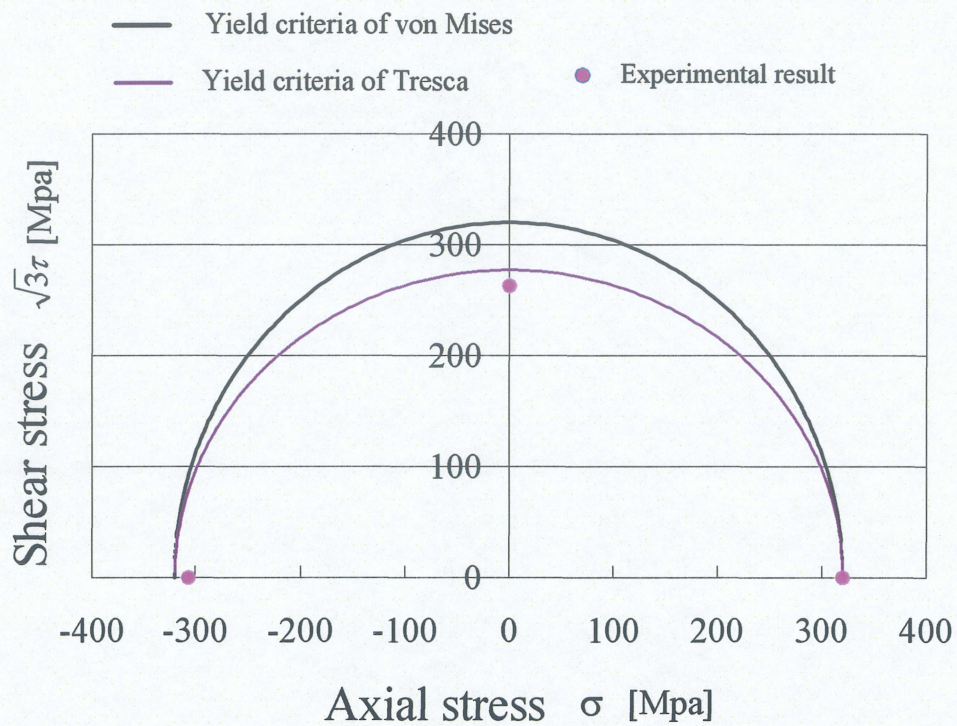


Fig.4.18 Yield surface

4.3 繰り返し負荷試験

Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金において、繰り返しによる力学特性・形状回復特性の変化を調査するため、ひずみ量 0.5%, 1.0%, 2.0%まで単軸引張負荷を与え、除荷－形状回復の一連のプロセスを行った試験片に、再度、前試験の最大応力まで負荷を与え、除荷－形状回復のプロセスを行った。ひずみ量 0.5%, 1.0%, 2.0%まで変形を与えた結果について、それぞれ応力－ひずみ曲線と加熱による形状回復挙動を組み合わせた図を Fig.4.19～4.21 に示す。4.1 節で示した図と同様、縦軸の上側に応力[MPa]、下側に温度[°C]、横軸にひずみ(%)をとり、負荷過程と形状回復過程における変形挙動を併せて表現した。1 回目の変形－形状回復プロセスにおいては 4.1.1 項で述べた結果と同様の挙動を示した。ひずみ量 1.0%まで変形を与えた試験(Fig.4.20)、ひずみ量 2.0%までひずみを与えた試験(Fig.4.21)については、形状回復後もすべり変形による塑性ひずみが残留している。よって再負荷は残留ひずみが残った状態から始まる。再負荷の過程では、1 回目と同様応力－ひずみ関係は、まず線形に増加していく。その後、1 回目よりも低い応力で緩やかな屈曲が始まる。その後も応力は増加しながら変形が進み、前試験の最大応力まで応力が達したところで、負荷過程が終了する。各試験とも 1 回目で生じた残留ひずみ量と再負荷過程で生じたひずみ量を合わせた値と 1 回目の試験で生じたひずみ量が等しくなった。その後、除荷－形状回復過程は 1 回目のプロセスと同様の挙動を示し、再負荷過程により生じたひずみは加熱によりすべて回復し、加熱後も形状回復しない残留ひずみは 1 回目のプロセス後から変化がなかった。

各試験における再負荷の過程での応力誘起マルテンサイト変態開始応力は、ひずみ量 0.5%まで変形－形状回復－変形を繰り返したとき、1 回目の負荷過程において 118MPa であるのに対し、2 回目の再負荷過程で 81MPa へ低下していた。同様にひずみ量 1.0%までにおける試験では、1 回目の負荷過程で 118MPa であり、再負荷過程で 74MPa に低下し、ひずみ量 2.0%までにおける試験では 1 回目の負荷過程で 118MPa であり、2 回目の再負荷過程で 74MPa に低下した。つまり各試験とも応力誘起マルテンサイト変態開始応力が 1 回目よりも再負荷の負荷過程の方が 35%程度低い値になっている。この現象が現れる原因として、1 回目の負荷－形状回復のプロセスで生じたすべり変形による塑性ひずみの影響で、材料の内部に残留応力場が生じ、この残留応力場によって再負荷過程における応力誘起マルテンサイト変態が助けられたことが考えられる。

また各試験とも 2 回目の再負荷過程により生じたひずみはほぼ完全に形状回復した。これは 1 回目の負荷過程ですべり変形により加工硬化が起こるため、1 回目の最大応力まで再負荷を与えても、すべり変形による塑性ひずみを新たに生じることがないと考えられる。よって再負荷過程においては応力誘起マルテンサイト変態による変態ひずみのみが生じていることを示している。つまり 2 回目の再負荷過程では弾性変形の後、応力誘起マルテンサイト変態のみにより変形していると考えられるが、応力が増加しながら

変形している。つまり Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金は応力誘起マルテンサイト変態のみが起こるような状態においても加工硬化しながら変形が進んでいくと考えられる。これは応力一定でマルテンサイト変態することのできる Ti-Ni 系形状記憶合金とは異なる特徴である。この要因として、応力誘起マルテンサイト変態する応力レベルが一定ではなく、分布しているためであると考えられる。すなわち試験片内部の変形可能な領域が持つせん断ひずみエネルギーの臨界値に分布があるためだと考えられる。このとき、より低いせん断ひずみエネルギーの臨界値を持つ集団がまず変態を始め、徐々に高い臨界値を持つ集団が変態を生じていく。よって変態応力は一定ではなく、増大しうると推測できる。

ひずみ量 1%まで単軸引張負荷により変形を与え、除荷－形状回復の一連のプロセスを行った試験片に、負荷過程の最大応力 250MPa まで負荷－形状回復プロセスを繰り返し行ったときの応力誘起マルテンサイト変態開始応力と繰り返し回数の関係を Fig.4.22 に示す。2 回目のプロセスにおける変態開始応力は 1 回目に比べて約 30MPa 低下した。2 回目以降は回数を増やしても応力誘起マルテンサイト開始応力はほとんど変化せず約 80MPa であった。2 回目以降は負荷により生じるひずみがほぼ応力誘起マルテンサイト変態による変態ひずみであり、粒内すべりによる塑性変形は起こっていないと考えられる。このため 1 回目の変形プロセスで材料内部に形成された残留応力に変化はなく、2 回目以降の応力誘起マルテンサイト変態開始応力は一定になると考えられる。またそれぞれの負荷－形状回復のプロセスにおける形状回復ひずみの量を Fig.4.23 に示す。各プロセスにおいて形状回復ひずみの量はほぼ一定になっており、形状記憶特性は最大応力 250MPa まで変形－形状回復プロセスを繰り返す試験において維持されたと考えられる。応力誘起マルテンサイト変態による変形、逆変態による形状回復は少なくとも 6 回まで繰り返すことが可能であり、Fig.4.22, Fig.4.23 より応力誘起マルテンサイト変態開始応力と形状回復ひずみは 2 回目以降ほとんど変化がみられないため、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金は良好な繰り返し特性を有していると考えられる。よって実用化を考えた際、ある応力をあらかじめ加え、塑性ひずみを発現させておくことで、繰り返し特性が良好な材料として用いることが可能だということを示唆している

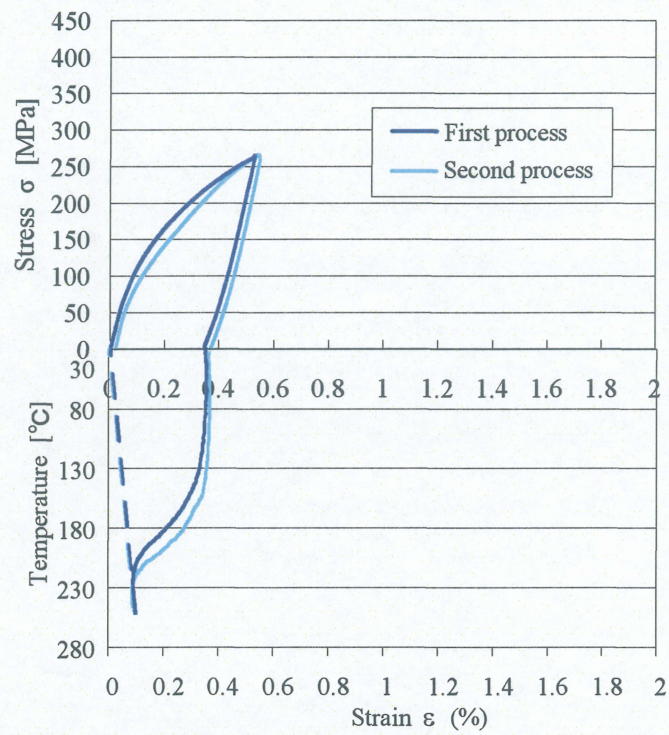


Fig.4.19 Stress-strain-temperature curve in cycle tensile test to strain of 0.5%

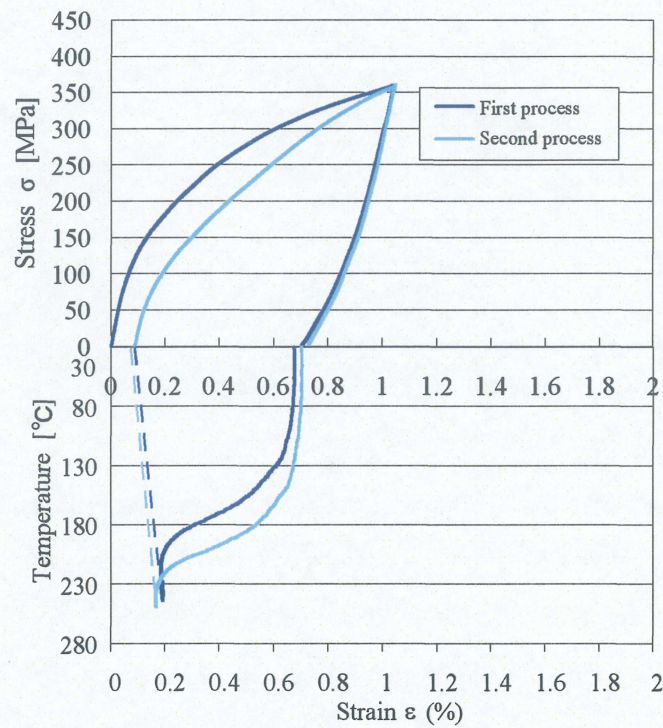


Fig.4.20 Stress-strain-temperature curve in cycle tensile test to strain of 1.0%

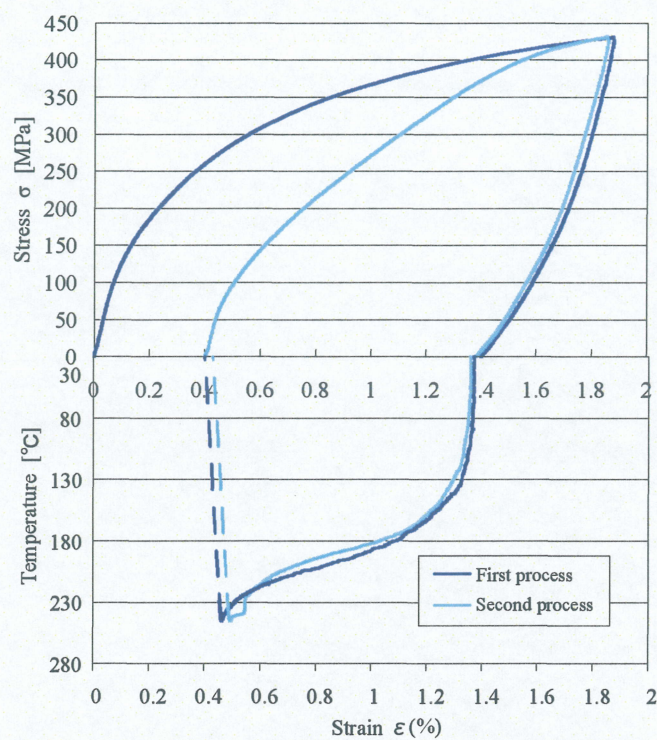


Fig.4.21 Stress-strain-temperature curve in cycle tensile test to strain of 2.0%

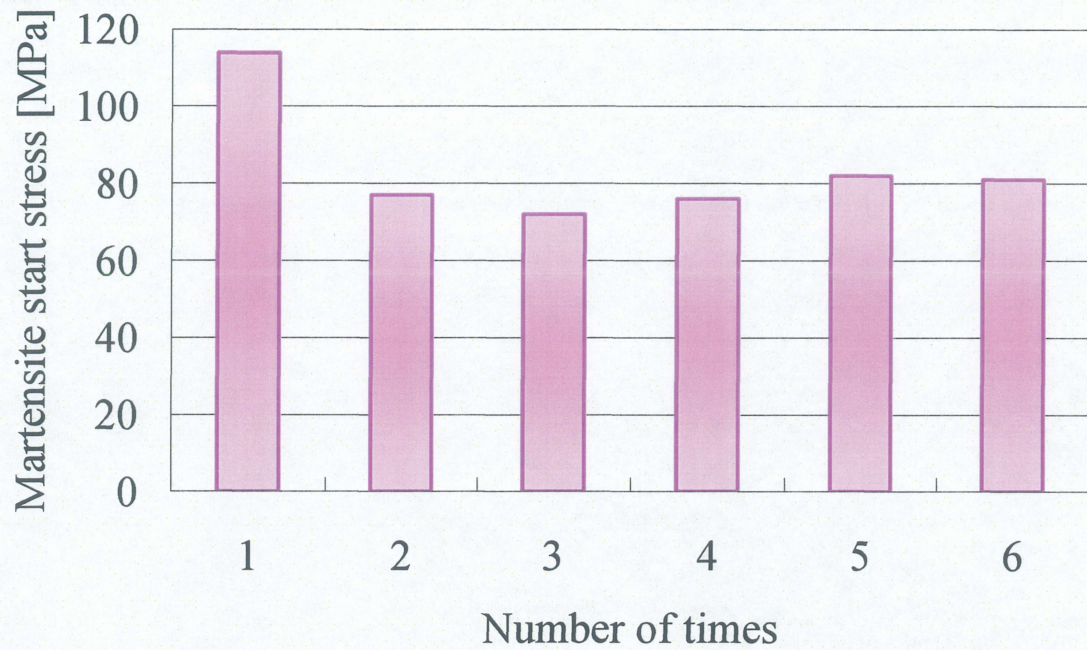


Fig.4.22 Variation of Martensite start stress in cycle tensile test

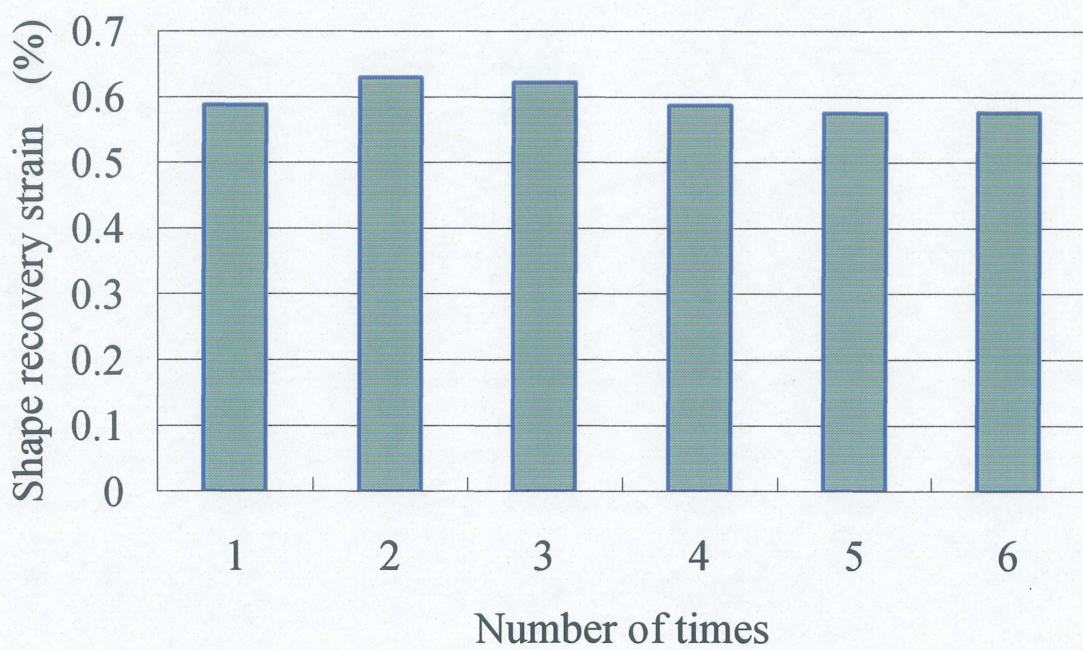


Fig.4.23 Variation of Shape recovery strain in cycle tensile test

第5章 結言

本研究では、鉄系形状記憶合金の中で、最も実用化が検討、期待されている Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金について、多軸負荷条件下における降伏曲面および構成方程式の構築を視野に据え、基礎的な各種単軸試験における力学特性・形状記憶特性の解明を目的とした。負荷条件としては単軸引張、単軸圧縮、単純ねじりである。変形の後、除荷し加熱する一連のプロセスによって Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の基礎的な力学特性・形状記憶特性を調査した。また繰り返しによる形状記憶特性の変化を調査するため、単軸引張に対する変形・形状回復のプロセスを、最大応力一定の基で繰り返し行った。以上の実験により得られた知見を以下に示す。

- Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金に負荷を与えると、弾性変形の後に、まず応力誘起マルテンサイト変態による変態ひずみが生じる。
- 負荷をさらに与えていくと形状回復を生み出す変態ひずみが進行するとともに、すべり変形による塑性ひずみも発生し、これらが共存しつつ、共に増加する。
- 与えるひずみ量が 2%までの範囲では、共存する形状回復ひずみ・塑性ひずみの増加傾向は、与えた応力に対してほぼ線形であった。
- 単軸引張、単軸圧縮試験においては形状回復ひずみ、塑性ひずみの増加傾向はほぼ同じであった。一方、単純ねじり試験については、負荷によって生じたひずみに対する変態ひずみの増加が単軸引張・単軸圧縮よりも鈍く、逆に塑性ひずみの進行が顕著になった。
- 応力誘起マルテンサイト変態開始応力はせん断ひずみエネルギーに基づく von Mises の理論に一致し、塑性ひずみの初期降伏応力は Tresca の降伏条件に一致する。すなわち応力誘起マルテンサイト変態はせん断ひずみエネルギーが臨界値を越えることで生じ、すべり変形はせん断応力が臨界値を越えると生じる。
- 最大応力一定の繰り返し試験について、2 回目の再負荷—形状回復プロセスでは、応力誘起マルテンサイト変態開始応力の低下が確認された。2 回目以降のプロセスでは応力誘起マルテンサイト変態開始応力の低下は見られず安定した。繰り返し負荷—形状回復のプロセスにおいて形状記憶特性は維持されるとともに、塑性ひずみの進行は認められなかった。

この結果は Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金を実用化するために不可欠な多軸負荷条件下における変形挙動を解明するための礎を築くものである。

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分科会」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) 田中喜久昭, 戸伏壽昭, 宮崎修一, 形状記憶合金の機械的性質, 養賢堂, 1993.
- (5) P.Thamburaja, L.Anand, Superelastic behavior in tension-torsion of an initially-textured Ti-Ni shape-memory alloy, *International Journal of Plasticity* 18, pp1607-1617, 2002.
- (6) 林萍華, 戸伏壽昭, 田中喜久昭, 服部丈晴, 内野敬一, 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, 日本機械学会論文集(A 編), 60 巻 569 号, 1994.
- (7) 直井 久, 丸山 忠克, 鉄系形状記憶合金の変形特性, 塑性と加工 (日本塑性加工学会誌), 第 45 巻, 第 524 号, 2004.
- (8) 淡路マテリア株式会社, 鉄系形状記憶合金とその応用.
- (9) Jianfeng feg, Shipu Chen, Martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si based alloys, *Current Opinion in Solid State Materials Science*.
- (10) L.C.Chang and T.A.Read, *Trans.AIME*, 191, pp47-52, 1951, .
- (11) Z.S.Basinski and J.W.Christian, *Acta Metal*, 2, 101, 1954.
- (12) 松本寛, 金属便覧改訂 6 版, 日本機械学会編, p780.
- (13) <http://www.sumitomometals.co.jp>, The homepage of Sumitomometals.
- (14) <http://www.fitec.co.jp>, The homepage of FURUKAWA TECHNO MATERIAL CO, LTD
- (15) A.Sato, E.Chishima, K.Soma and T.Mori, *Acta Metal*, 30, 1177-1183, 1982.
- (16) 宮崎修一, 大塚和弘, 形状記憶合金, 産業図書, 1984.
- (17) 丸山忠克, 栗田孝, 金属, 74, pp48-51, 2004.
- (18) 村田雄一, 直井久, 塑性加工連合講演会, 334, pp211-212, 2005.
- (19) <http://www.awaji-m.jp>, The homepage of AWAJI MATERIA CO.LTD
- (20) H.Otsuka, M.Murakami, and S.Mattsuda, *Proc. of MRS Int.Mtg. onAdvanced Materials*, 9, 1989, 451-456.
- (21) 長田修次, 柳本潤, 基礎からわかる塑性加工
- (22) Y.C ファン, 沢大橋義夫, 連続体の入門力学, 培風館, pp61-67, 1974.
- (23) 平修二, 現代 材料力学, オーム社, pp153-156, 1970
- (24) 日本機械学会, 機械工学便覧 A4 材料力学(新版), pp11-15, 1984.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、数多くの方から数え切れないほどの恩恵を賜りました。直接指導して戴きました稲葉忠司教授、吉川高正助教に深く感謝し、心より御礼申し上げます。研究に対し、いつも適切な指摘、助言をいただき、研究の方針、遂行をととても親身に助けていただきました。また4年生の1年間指導していただきました徳田正孝教授に深く感謝致します。実験機器の使用方法などは中村昇二技官に指導していただきましたありがとうございました。本研究の遂行にあたって愛知工科大学の北村一浩准教授、愛知工業大学の戸伏壽昭教授に数多くの助言をいただきました。

4年生の1年間で形状記憶合金の研究について研究の背景、実験方法、論文作成まで手取り足取り教えていただいた浅井孝宜先輩に深く感謝致します。また研究を共に行ってきた形状記憶チームの伊藤崇順君、藤野準也君、成澤麻人君に深く感謝致します。生体システム工学研究室で共に研究に励んだ山下祐輝君、渡辺隆司君、桐生拓明君、打田圭佑君、羽立雄一君、大井賢君に心より感謝致します。M2のみんなには研究について、日常について様々なことについて本当に助けられ、共に研究室生活を楽しく過ごすことができました。また美馬貴仁君、北松宗親君には大学生活6年間を通じてお世話になりました。

家族、中学、高校、また三重大大学、生体システム工学研究室、バレーボールを通じてここには書ききれない程の多くの方々に出会い、助けられてきました。心より感謝致します。

“ありがとうございました”

平成22年3月