

修士論文

**Cu-Al-Mn 系形状記憶合金の変形特性
に関する実験的研究**

平成 22 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

伊藤 崇順

目次

第1章 緒言	1
第2章 理論	2
2-1. 形状記憶特性	2
2-2. 歴史	2
2-3. 銅系形状記憶合金	5
2-4. マルテンサイト変態と形状記憶特性	5
2-4-1. マルテンサイト変態	5
2-4-2. 格子変形	6
2-4-3. 無拡散相変態	8
2-4-4. 晶癖面とバリエント	8
2-5. マルテンサイト変態の熱力学	11
2-6. 形状記憶特性と超弾性特性	15
2-6-1. メカニズム	15
2-6-2. 変形挙動	17
2-7. 金属材料の降伏条件	19
2-7-1. 破損と破壊	19
2-7-2. 最大主応力説	19
2-7-3. 最大せん断応力説	19
2-7-4. 最大ひずみエネルギー説	20
第3章 実験方法	23
3-1. 試験片	23
3-1-1. 試料	23
3-1-2. 試験片形状	23
3-1-3. 溶体化処理	24
3-1-4. 時効処理	24
3-1-5. 変態温度測定	24
3-2. 力学試験機概要	28
3-3. 時効処理条件の異なる試験片に対する単軸引張負荷試験	30
3-3-1. 単軸引張試験概要	30
3-3-2. 結晶粒組織観察	30

3-4. 繰り返し負荷試験	34
3-4-1. ひずみと応力の算出方法	34
3-4-2. 力学試験手順	34
3-5. 種々の温度での各種単純負荷試験	35
3-6. マルテンサイト変態開始応力の求め方	39
 第4章 実験結果	 40
4-1. DSC 測定結果	40
4-2. 時効処理条件の異なる試験片に対する単軸引張負荷試験結果	43
4-2-1. 単軸引張試験結果	43
4-2-2. 結晶粒組織観察結果	46
4-3. 各種単純負荷条件下における繰り返し負荷試験結果	51
4-4. 種々の温度における各種単純負荷試験結果	58
 第5章 考察	 66
5-1. 変形特性に及ぼす時効効果の影響	66
5-2. 変形特性に及ぼす繰り返し負荷の影響	67
5-2. 種々の温度における変形特性	68
 第6章 結言	 70
 参考文献	 71
謝辞	73

第1章 緒言

近年、省資源化や低公害化などを目指した科学技術の発展に伴い、新素材の開発と応用が注目されている。新素材の中には周辺環境（温度、湿度、pH、電場、磁場等）の変化に応じて、検知する機能(Sensing)、考えて判断する機能(Processing)、そして行動する機能(Actuation)の3つの要素を備えた知的材料 (Intelligent material) がある^{1, 2, 3)}。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。中でも特に注目されている材料の一つに形状記憶合金がある。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と、除荷を行うだけで元の形状に戻る超弾性特性を有する合金である。

形状記憶特性および超弾性特性を有する合金として Ti-Ni 系、銅系、鉄系等、数多くの合金が存在する。現在最も実用化されている Ti-Ni 系形状記憶合金は、優れた特性を数多く有するものの難加工性材料であり、製品は小型で単純な形状に制限されている。それゆえ、安価で加工性に優れる銅系や鉄系形状記憶合金に注目が集まっている。

以前より注目の集まっていた銅系形状記憶合金であるが、延性に乏しいという理由から実用化には至っていない。そこで延性に富む銅系形状記憶合金として開発されたのが Cu-Al-Mn 系形状記憶合金である。延性に富む Cu-Al-Mn 系形状記憶合金の有する超弾性ひずみは、Ti-Ni 系形状記憶合金に匹敵すると報告されている⁴⁾。そのため、Ti-Ni 系形状記憶合金では困難な複雑形状品あるいは大型構造用制振材への利用に期待が高まっている。しかしながら、Cu-Al-Mn 系形状記憶合金についてこれまで報告されてきた研究は、熱処理あるいは結晶粒組織に関するものなど金属学的なものが多い^{5~10)}。Cu-Al-Mn 系形状記憶合金の広範な応用展開のためには、材料の調質を目的とした熱処理、使用中の熱サイクルや繰り返し変形に対する超弾性特性の安定性、環境温度に対する作動応力、疲労強度、破壊強度およびその他数多くの特性を明らかにしなければならない。また、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、複雑な負荷条件下におかれる。材料の適切な機能設計、塑性加工を実現する上で複雑な負荷条件下での変形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。

そこで本研究では、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金に関して変形特性を明らかにすることを目的とした。時効処理、繰り返し負荷および環境温度、以上3つの着眼点について Cu-Al-Mn 系形状記憶合金の変形特性に及ぼす影響を調査するために、単軸引張、圧縮および単純ねじり負荷の各種単純負荷試験を実施した。

第2章 理論

2-1. 形状記憶特性⁷⁾

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。徐荷後に残る数%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、徐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%のひずみが徐荷のみで回復する。この徐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、負荷過程及び徐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、負荷および徐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。

2-2. 歴史⁴⁾

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²⁾。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。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。主な形状記憶特性を示す合金を表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。図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。また鑄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 ²⁾

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 alloy¹²⁾



Fig.2-2 Application of shape memory alloy Teeth-straightening wire¹²⁾



Fig.2-3 Water mixing valves of shape memory alloy¹²⁾

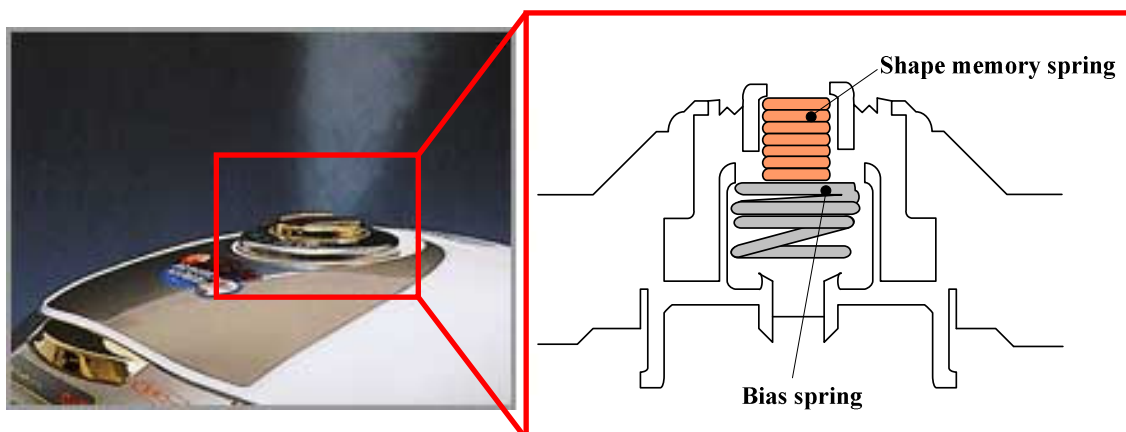


Fig.2-4 Shape memory spring of a rice cooker¹²⁾

2-3. 銅系形状記憶合金^{2,5)}

1970年代中頃から新しい機能性材料として注目され出し、多くの分野で形状記憶合金の応用が考えられている現在、広い分野での応用を可能にするためには経済性も重要な因子となり、高価な TiNi 合金に置き換わり Cu 系合金(TiNi 合金の 1/10 の値段)の利用が望まれる。Cu 系合金は単結晶の作製が容易であり、ごく初期から単結晶を用いた研究が統計的に行われ、形状記憶効果および擬弾性の基本的な機構はほぼ解明されている。しかし、基礎研究の域を脱して実用化の段階に入りつつある現在、実用化に際しては新たな材料学的問題が研究の対象として重要性を持つようになってきた。実用化を進めるにあたり解決すべき点としては、使用中の熱サイクルおよび繰り返し変形に対する形状記憶特性の安定性、疲労強度、破壊強度、延性、細粒化技術、時効効果およびその他数多くある。数多くの形状記憶合金のうち Cu 系合金は最も多く発見されており、表 2.5 には完全な形状記憶効果を示す Cu 系合金の種類とそれらの物理的諸性質を示してある。これらの種類のうち、実用材として開発されつつあるのは CuAl 系 3 元合金と CuZn 系 3 元合金である。第 4 元素を添加した合金は細粒試料作製のために開発されたものであり、基本的な特性は 3 元合金と変わらない。3 元合金のうち CuAlNi 合金と CuZnAl 合金が、最も多く研究および材料開発の対象とされてきた。しかしながら、延性に乏しいという理由から、実用化には至っていない。一方、1990 年代初め、Cu-Al 系 2 元合金に Mn を添加することで、延性の改善が認められた。その後、マルテンサイトの結晶学や形態論、変態温度、相安定性、時効効果および形状記憶特性という様々な側面から研究されてきた。中でも、特に延性に優れる Cu-Al-Mn 系が開発された。Al 含有量が 17% 以下のもので、Mn が 8% 以上のものが注目されている。

2-4. マルテンサイト変態と形状記憶特性⁴⁾

2-4-1. 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℃前後の温度を通過するときに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。

2-4-2. 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' 相の結晶構造を図 2-5～2-6 に示す。図 2-5 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 度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、以下のようになっている。

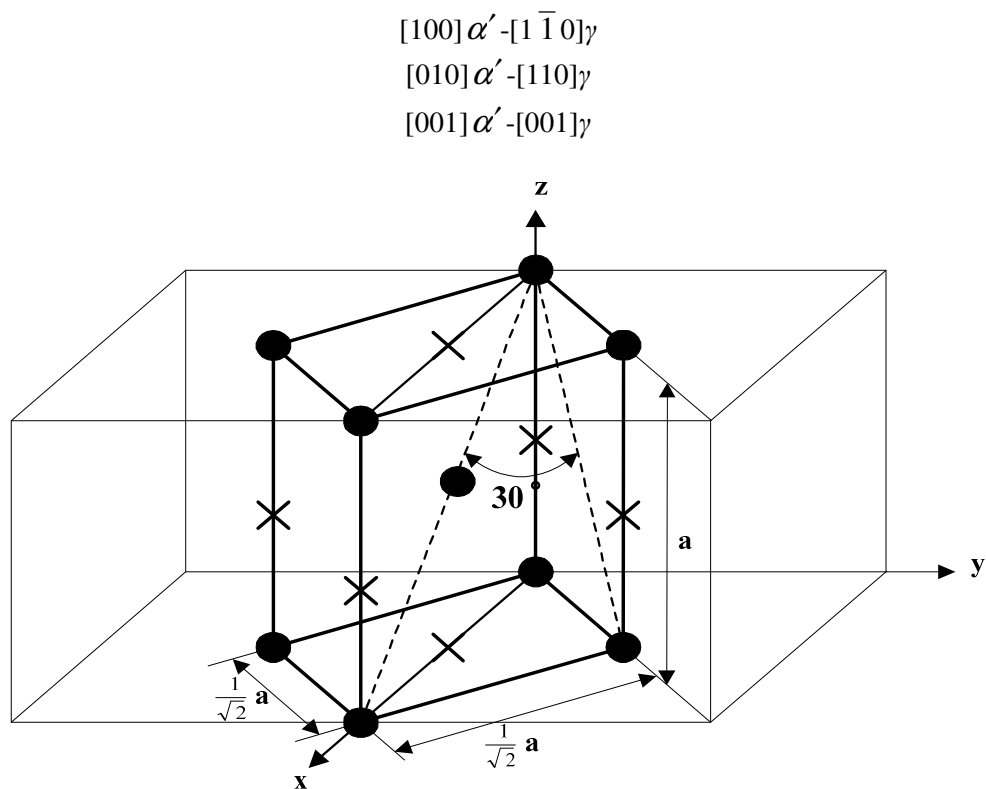


Fig.2-5 Atomic structure of γ phase (Parent phase)

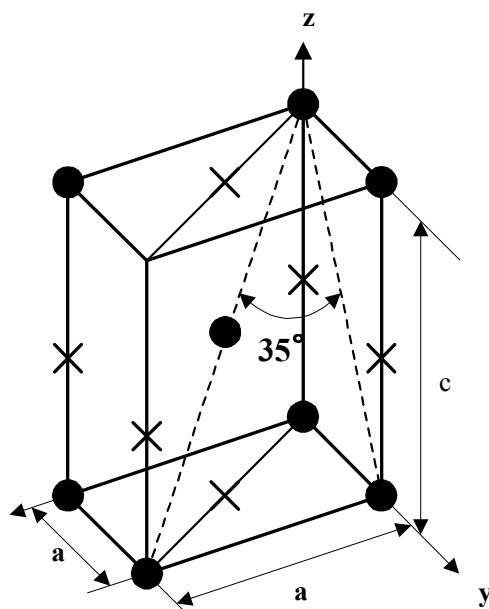


Fig.2-6 Atomic structure of α' phase (Martensite phase)

2-4-3. 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図2-7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。

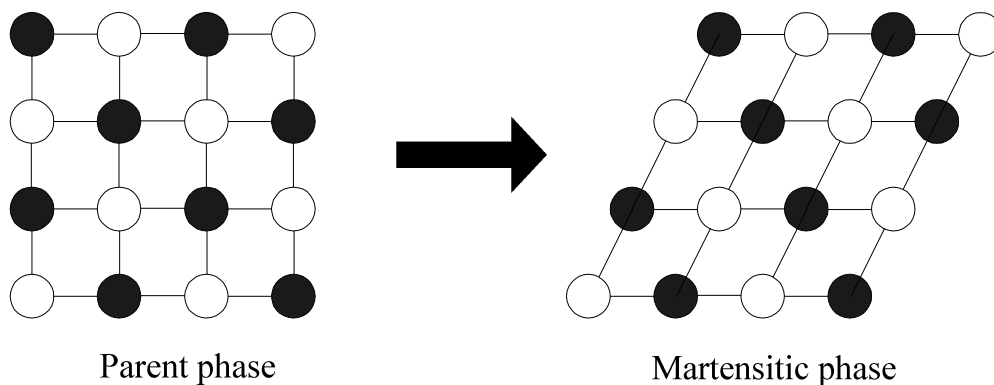


Fig.2-7 Atomic arrangement before and after phase transformation

2-4-4. 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。図2-8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、図 2-8(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。

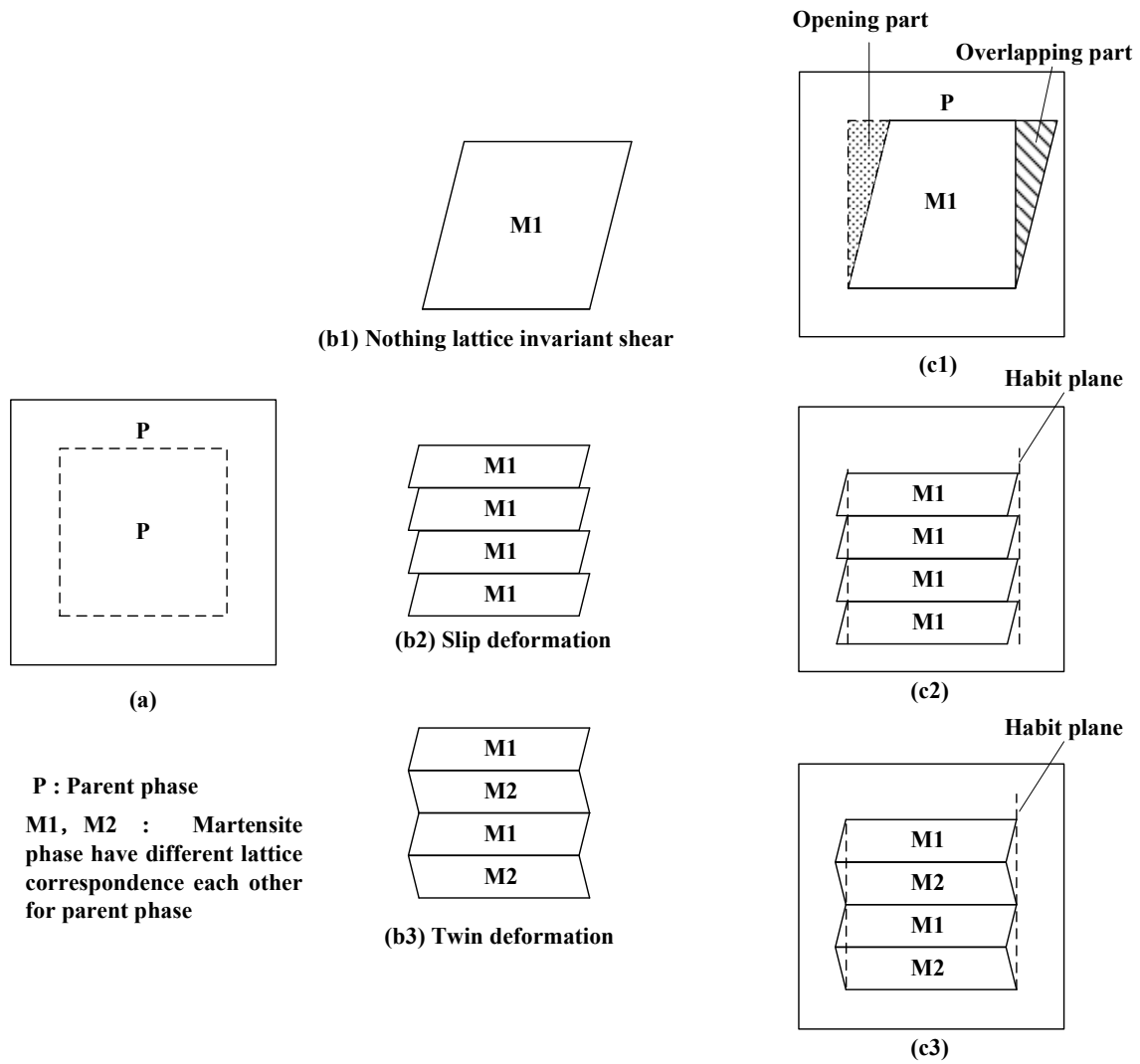


Fig.2-8 Shape deformation accompanied by transformation and lattice invariant shear⁴⁾

2-5. マルテンサイト変態の熱力学¹¹⁾

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。図2-9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。

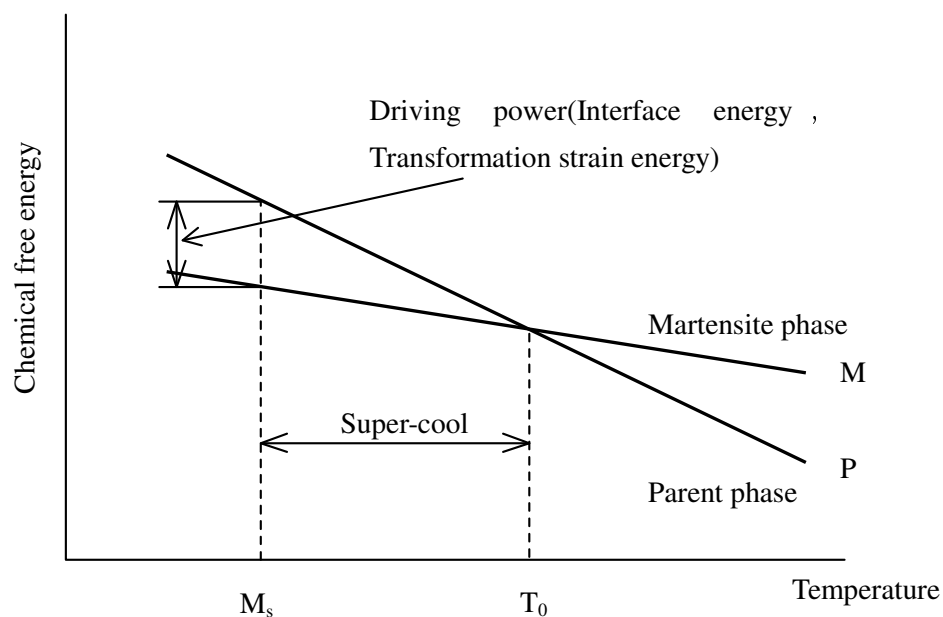


Fig.2-9 Chemical free energy of Martesitic phase or Parent phase, and temperature of martensitic transformation

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、次の式のようになる。

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

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。

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

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。

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

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。

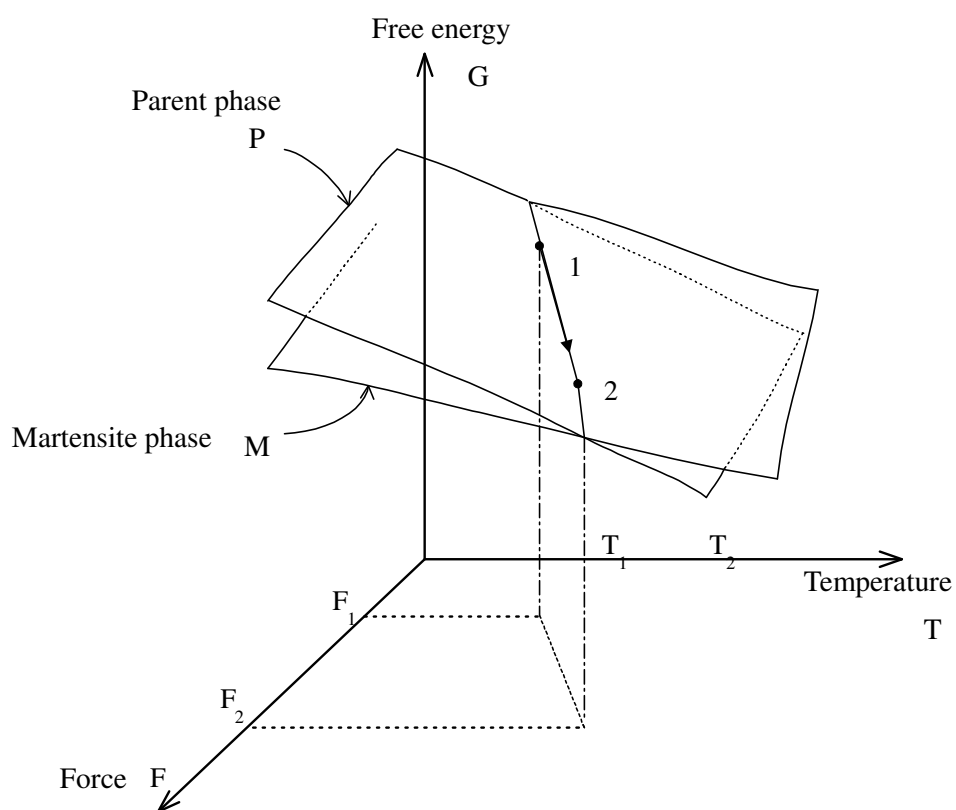


Fig.2-10 Free energy with parent phase and martensitic phase under thermodynamic equilibrium

2-6. 形状記憶特性と超弾性特性²⁾

2-6-1. メカニズム

形状記憶効果と超弾性のメカニズムを図 2-11 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。

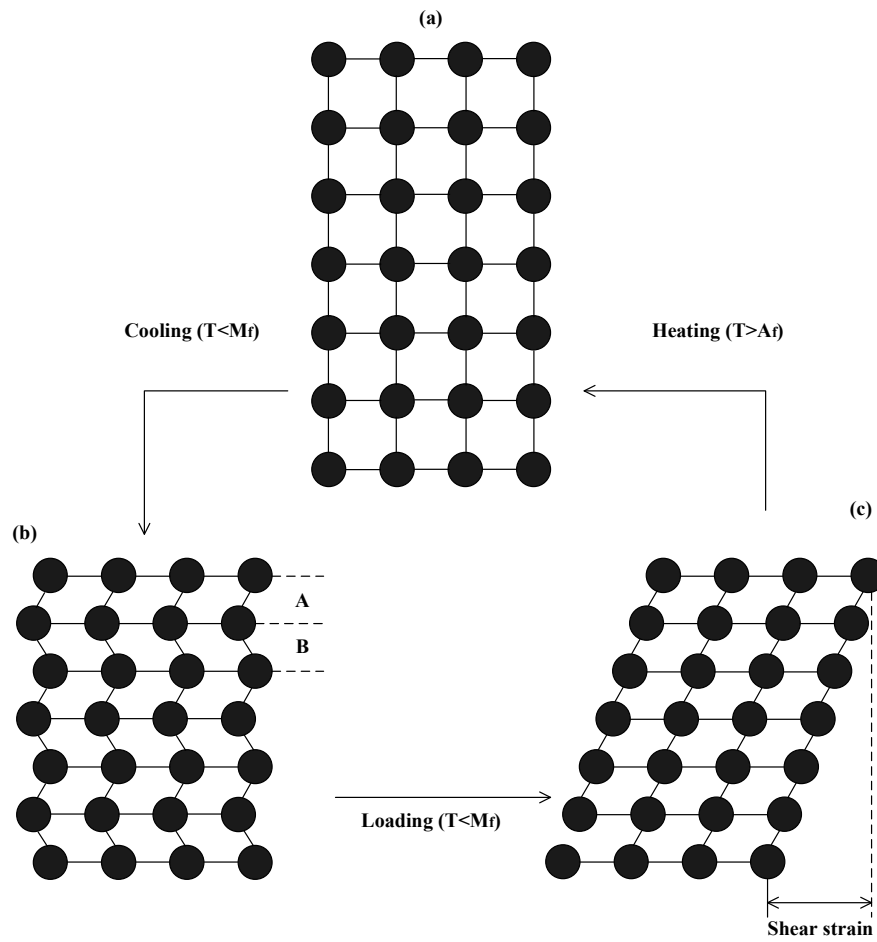


Fig.2-11 Atomic transfer and shape deformation
in shape memory effect

2-6-2. 変形挙動¹¹⁾

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 2-12 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 より高くなることもある($T_s < T$)．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図 2-13 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 2-12 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．

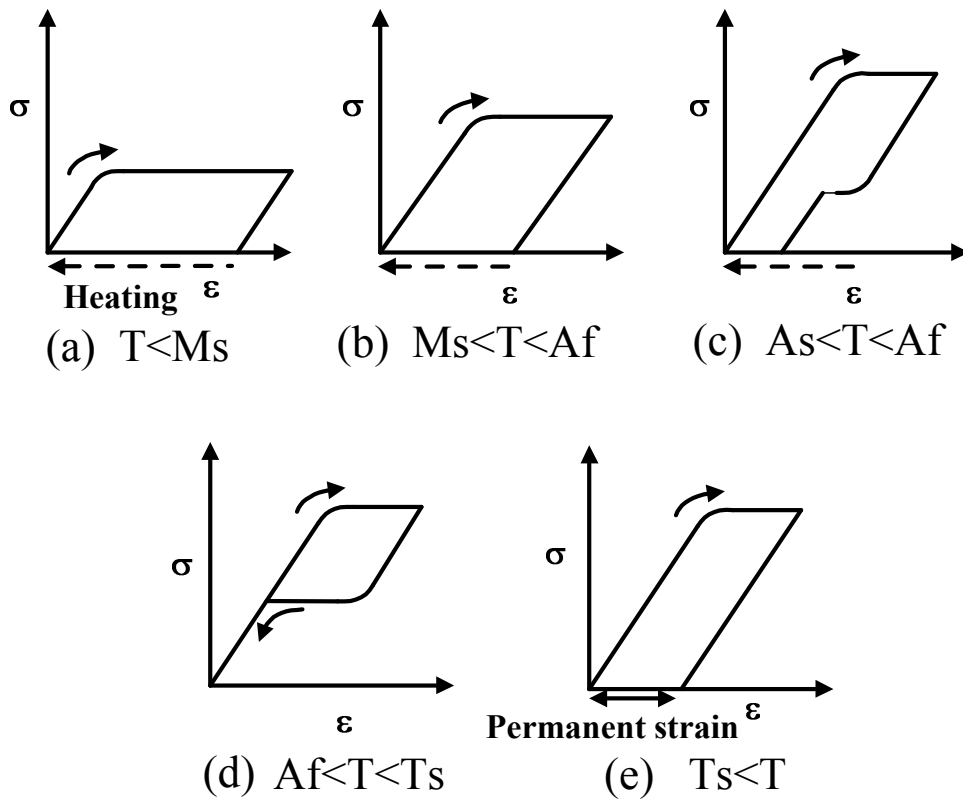


Fig.2-12 Typical shapes of stress-strain curve on characteristic transformation temperature

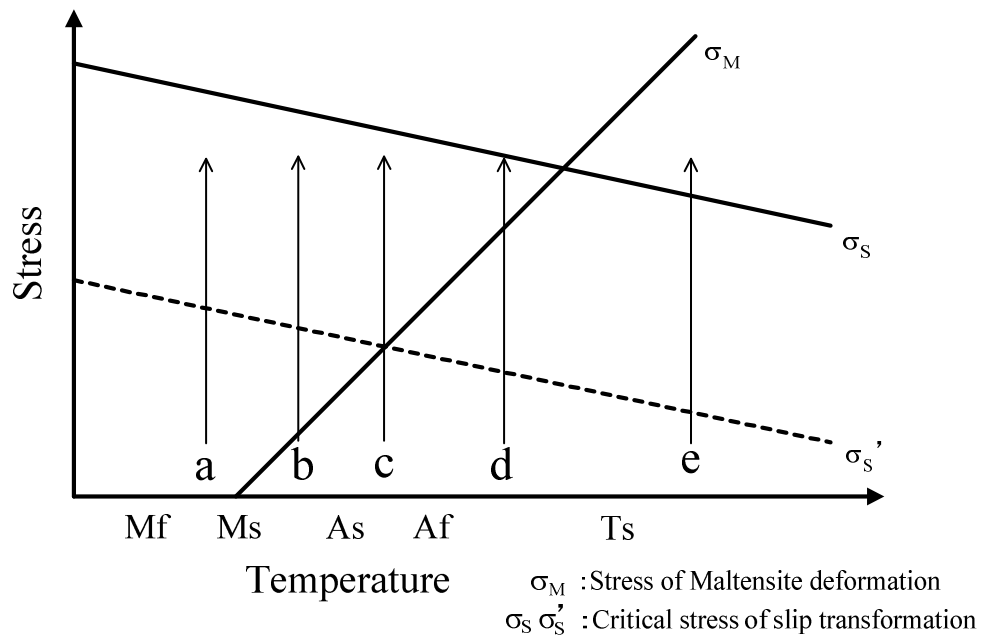


Fig.2-13 Relation on stress and temperature against transformation

2-7. 金属材料の降伏条件

2-7-1. 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²⁰⁾。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²⁰⁾。

2-7-2. 最大主応力説 (maximum principal stress theory)

この説は最も古く、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図 2-14 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²²⁻²³⁾。

2-7-3. 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図 2-15 とする。これを降伏曲面という。

2-7-4. 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

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

となる。

式(2.16)、式(2.17)から式(2.15)は

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

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

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 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 とするとき、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 $f(\sigma_{ij}) = 0$ となるとき、その降伏曲面を図 2-15 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²²⁻²³⁾。

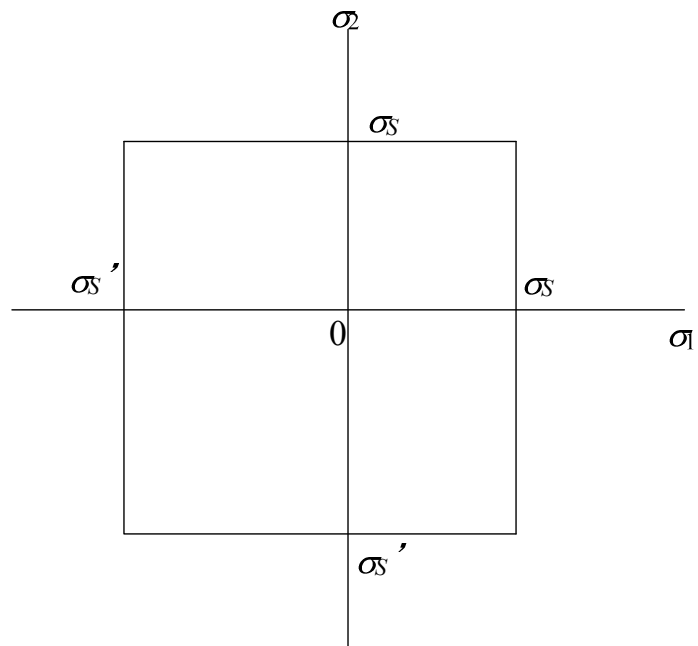


Fig.2.14 Rankine criterion on stress surface

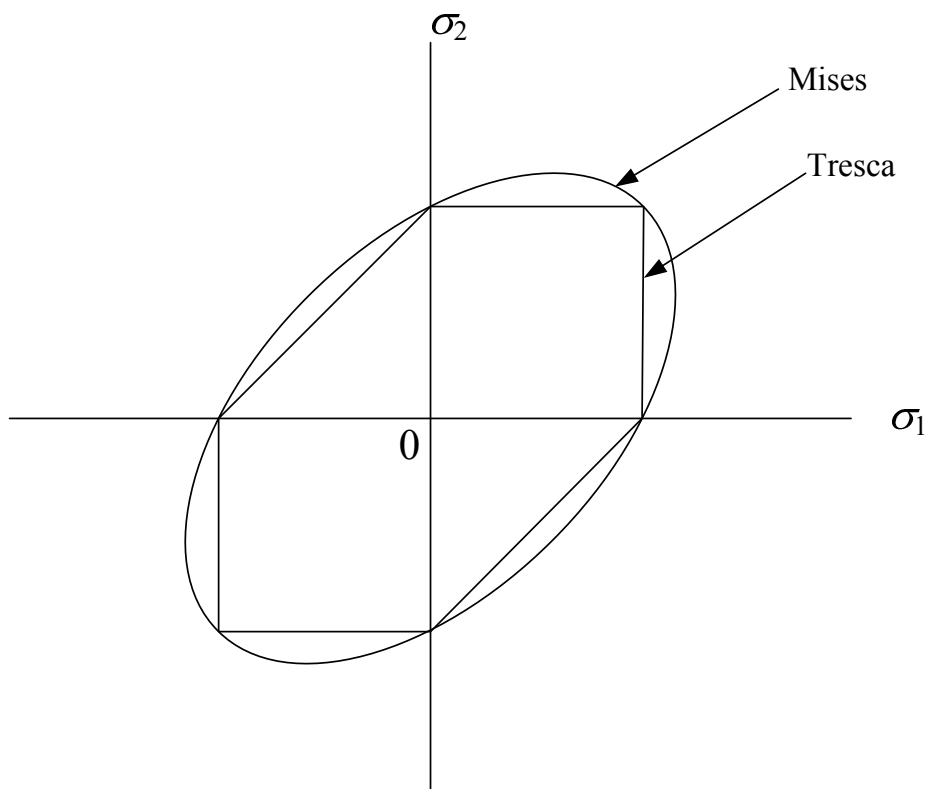


Fig.2.15 Mises and Tresca criterion on stress surface

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, Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金(古河テクノマテリアル製)である. 製作元が提示する組成を表 3-1 に示す. なお, 値は at% で示してある.

Table. 3-1 Alloy composition

Cu	Al	Mn
Bal.	17.00	11.00

3-1-2. 試験片形状

力学試験を実施するために, 供試材を機械加工により試験片形状に加工した. 図 3-1 に試験片形状を示す. 試験片形状に関しては, JIS Z 2201 金属材料引張試験片を参考にした. 本研究では, 単軸引張および圧縮負荷だけでなく単純ねじり負荷も試験片に与える. それゆえ, 試験片に加わる応力を一様な状態にするために厚さ 1mm の薄肉円管形状とした. 標線間部の形状は長さ 20mm, 外径 7mm, 内径 5mm であり, その両端に R5 の肩部を介して, 力学試験機に取り付けるための M10 のねじ部を有している.

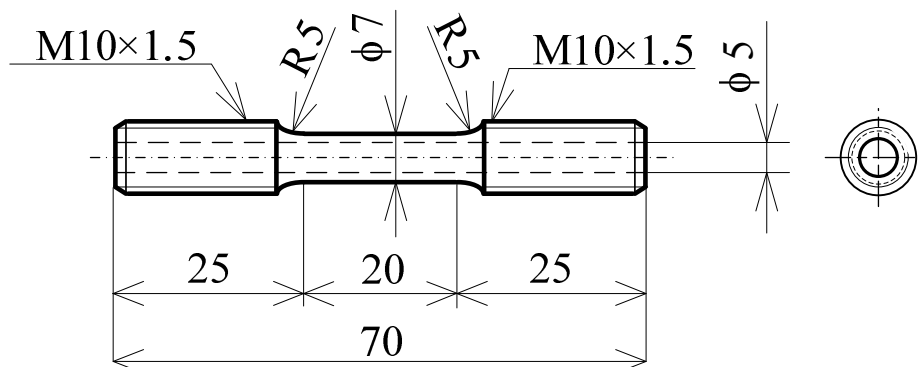


Fig. 3-1 Shape of specimen

3-1-3. 溶体化処理

超弾性特性を発現させるために、マッフル炉 ETK-11(いすゞ製作所製, 図 3-2)を用いて以下の熱処理を行った。なお、機械加工時に発生する熱による材料の変質を防ぐために、前項で示した試験片形状に機械加工を施したのちに熱処理を行った。まず、試験片を炉内にて室温から 900℃になるまで 10℃/min にて加熱し、900℃で 5 分間保持したのちに 0℃の氷水で満たされた容器に投入して急冷させる溶体化処理を行った。溶体化処理は、2 回繰り返して行い、試験片が熱によって変形してしまうのを防ぐために、加熱の際にはジグを用いて固定した(図 3-3)。試験片は、軸方向が鉛直になるようにジグにより拘束され、たわむことはない。

3-1-4. 時効処理

これまでの研究で Cu-Al-Mn 系形状記憶合金に対する熱処理の影響が調査されてきた。変形特性に大きな影響を及ぼすのは、結晶粒の大きさであることが報告されており、溶体化処理後に様々な条件で時効処理が施されている^{6, 10, 13)}。

そこで、本研究では試験片内部に存在する結晶粒を粗大化させるために加熱温度を 100℃に固定し、時効処理時間を変化させることで変形特性に及ぼす時効処理の影響を調査した。マッフル炉にて室温から 100℃まで加熱したのち、異なる試験片に対し、それぞれ保持時間を 15 分間、30 分間、60 分間として時効処理を行った。ただし、溶体化処理と同様に、熱処理ジグを用いて固定した状態で時効処理した。

3-1-5. 変態温度測定

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 (Differential Scanning Calorimeter, 以下 DSC 測定と表記) を行った。DSC 測定には DSC-50(島津製作所製, 図 3-4)を用いた。JIS H7101 形状記憶合金の変態点測定方法に倣い、試料形状、測定条件を以下の通りとした。試料は精密切断機リファイン・ソー・エクセル Z (リファインテック製, 図 3-5) を用い、DSC 測定容器に入るよう 20~50mg 程度の適切な大きさに切り出した。切り出した試料の質量を微量電子天秤 AB204 (METTLER TREDO 製, 図 3-6) にて測定した。基準物質は α -アルミナ粉末を同電子天秤にて試料と等量になるよう測定し、DSC 測定容器に入れて用意した。DSC 測定容器にはアルミニウム製のクリンプセルを用い、試料および容器底面との熱的接触状態を安定させるためにクリンプを行った。測定に際しては、不活性ガスとして窒素ガスをパージ (50ml/min) し、昇温速度を 5℃/min, 降温速度を -5℃/min とした。室温から -90℃まで冷却し、その後 150℃まで加熱した。なお DSC 測定におけるベースラインは、溶体化処理を施していない供試材を DSC 測定することで得た。溶体化処理を施していない材料は、形状記憶効果および超弾性効果が発現していないために、特徴的な熱的特性を示さず、ベースラインに適切な DSC 自体の加熱制御に起因する熱的挙動のみが計測される。



Fig.3-2 Muffle furnace ETK-11K

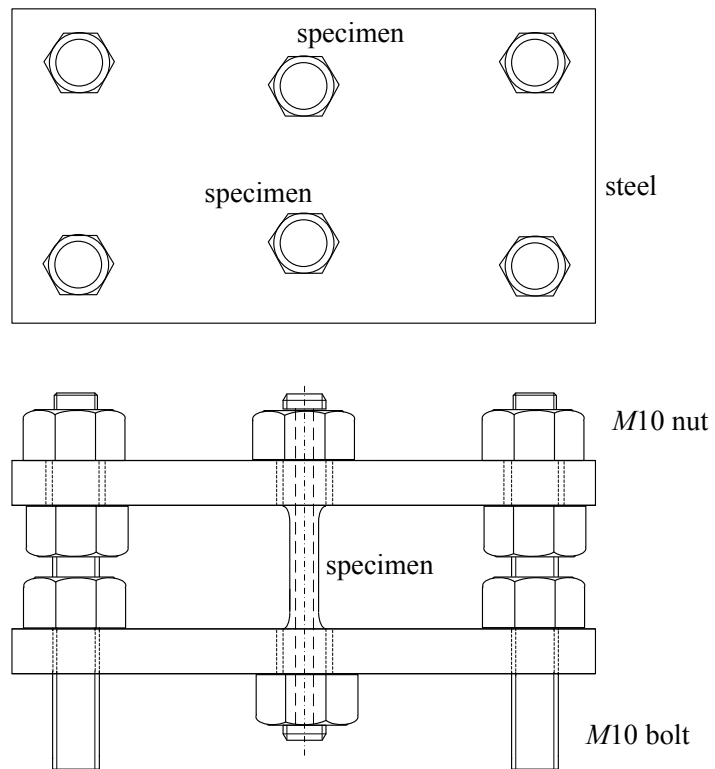


Fig.3-3 Jig for heat treatment



Fig.3-4 Differential scanning calorimeter DSC-50



Fig.3-5 Refine cutter



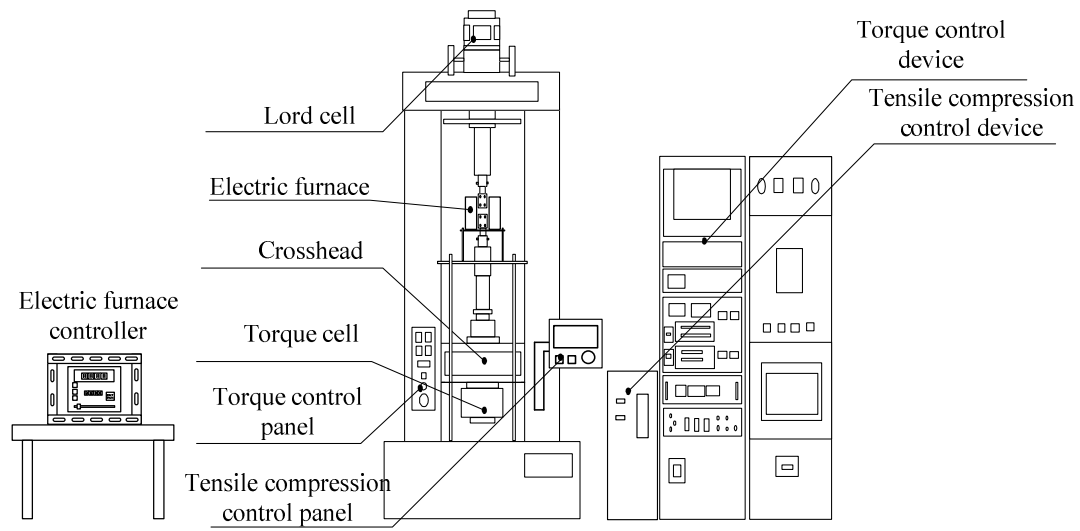
Fig.3-6 Electronic balance AB204

3-2. 力学試験機概要

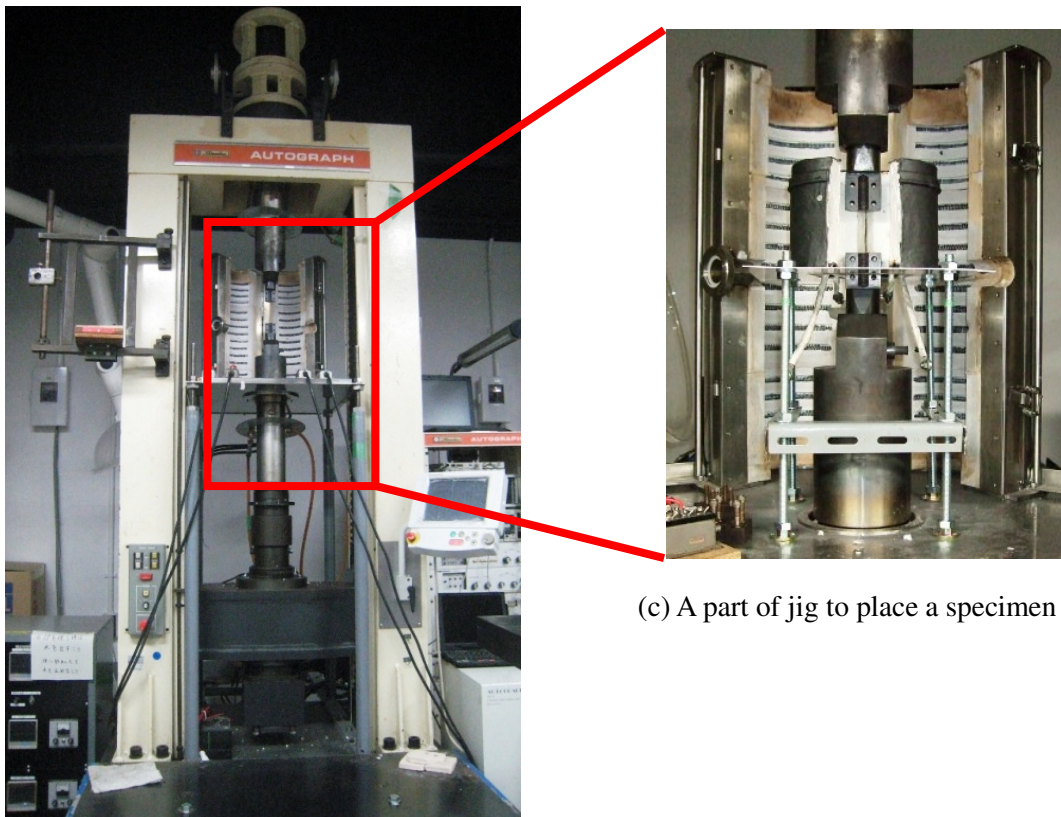
本研究では、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金の変形特性を明らかにするために、複合負荷力学試験機 Autograph AG-10TC-IR(島津製作所製，図 3-7(a)～(c))を用いた。本試験機は、クロスヘッドの上下移動によって試験片に軸方向の引張負荷および圧縮負荷を与え、クロスヘッド上に設置された旋回機構により、ねじりによるせん断力を負荷することができる。本試験機は、引張・圧縮負荷に対して最大荷重 100kN のロードセルを、ねじり負荷に対して最大トルク 10kN・m のトルクセルをそれぞれ備えている。

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インターフェース PCD-320A(共和電業製)を用いて A/D 変換し、時間、荷重、トルクのデータを数値としてパーソナルコンピュータに取り込んだ。

また、ひずみの計測にはひずみゲージを用い、ブリッジボックス DB-120P(共和電業製)および動ひずみ測定器 DPM-711B(共和電業製)を介して PCD-320A を用いて A/D 変換した。



(a) Overall view of Autograph AG-10TC-IR



(b) Appearance of Autograph AG-10TC-IR

(c) A part of jig to place a specimen

Fig.3-7 Experimental apparatus Autograph AG-10-TC-IR

3-3. 時効処理条件の異なる試験片に対する単軸引張負荷試験

3-3-1. 単軸引張試験概要

本研究では、Cu-17Al-11Mn 合金の変形特性を明らかにするために、力学負荷試験を行った。変形特性に対する時効処理条件の影響を明らかにするために、3-1-4.項で示した条件で時効処理を施した試験片に対し、単軸引張負荷により変形を与えた。

試験片形状は、3-1-2.項に示した通りであり、3-1-3.項で記述した溶体化処理を2回施したのち、3-1-4.項で示した100℃での時効処理を行った。時効処理時間が15分間、30分間および60分間のそれぞれを施した試験片を用意した。

試験片に与える変形量ひずみ量2%とした。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 $d\varepsilon/dt=1.5\times10^{-4}\text{s}^{-1}$ とした。ここで $d\varepsilon/dt$ は軸ひずみ速度である。

力学試験機には先に示した複合負荷試験機 Autograph AG-10TC-IR を用いた。 $\dot{\varepsilon}=1.5\times10^{-4}\text{s}^{-1}$ となるようにクロスヘッド速度一定による単軸引張負荷を行った。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 Autograph 制御ソフト TRAPEZIUM2（島津製作所製）を用いて制御した。負荷過程の後、2%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させた。

3-3-2. 結晶粒組織観察

結晶粒の状態を確認するため、力学試験後の試験片を用いて結晶粒観察を行った。以下に観察試料作成手順を示す。

力学試験後の試験片の標線間部を精密切断機により切断し、試験片表面を研磨するために、冷間埋込樹脂(丸本ストルアス製)に埋め込んだ。埋め込み後の試料を粒度#320, #600, #800, #1000, #1500の順に耐水研磨紙(丸本ストルアス製)で研磨したのち、研磨バフ・スエード・クロス(リファインテック製)によって鏡面仕上げした。標線間部の表面を鏡面化したのち、蒸留水で超音波洗浄を行ない、腐食を施した。腐食液は、銅および黄銅に用いられるものを参考にした^{14, 15)}。塩酸(ナカライテスク製, Hydrochloric Acid 塩酸($1.18\text{g}/\text{cm}^3$)), 塩化鉄(III)六水和物(ナカライテスク製, Iron(III) Chloride Hexahydrate)および蒸留水の混合液を腐食液として使用した。混合量は、塩酸が7.5ml, 塩化鉄(III)が2.5g, 蒸留水が30mlである。腐食時間は室温(22℃)で1分45秒間とした。腐食したのち、腐食の進行を直ちに止めるべく水酸化ナトリウム水溶液で満たされたビーカーに投入し、中和させた。その後、蒸留水で超音波洗浄を行なった。なお、腐食および中和を行う際には十分に注意し、ドラフター内にて作業を行った。顕微鏡観察試料作成の略式図を示す(図3-8)

以上により作成した観察試料を光学顕微鏡BH2-UMA(Olympus製, 図3-9)にて観察し、画像処理にはデジタルカメラDS-Fil(Nikon製)を用いた。なお光学顕微鏡の対物レンズ

は, 図 3-10 に示す Cu-17Al-11Mn 系形状記憶合金の結晶粒組織観察の一例のように結晶粒が大きく肉眼でも認識できるため倍率は 5 倍とした.

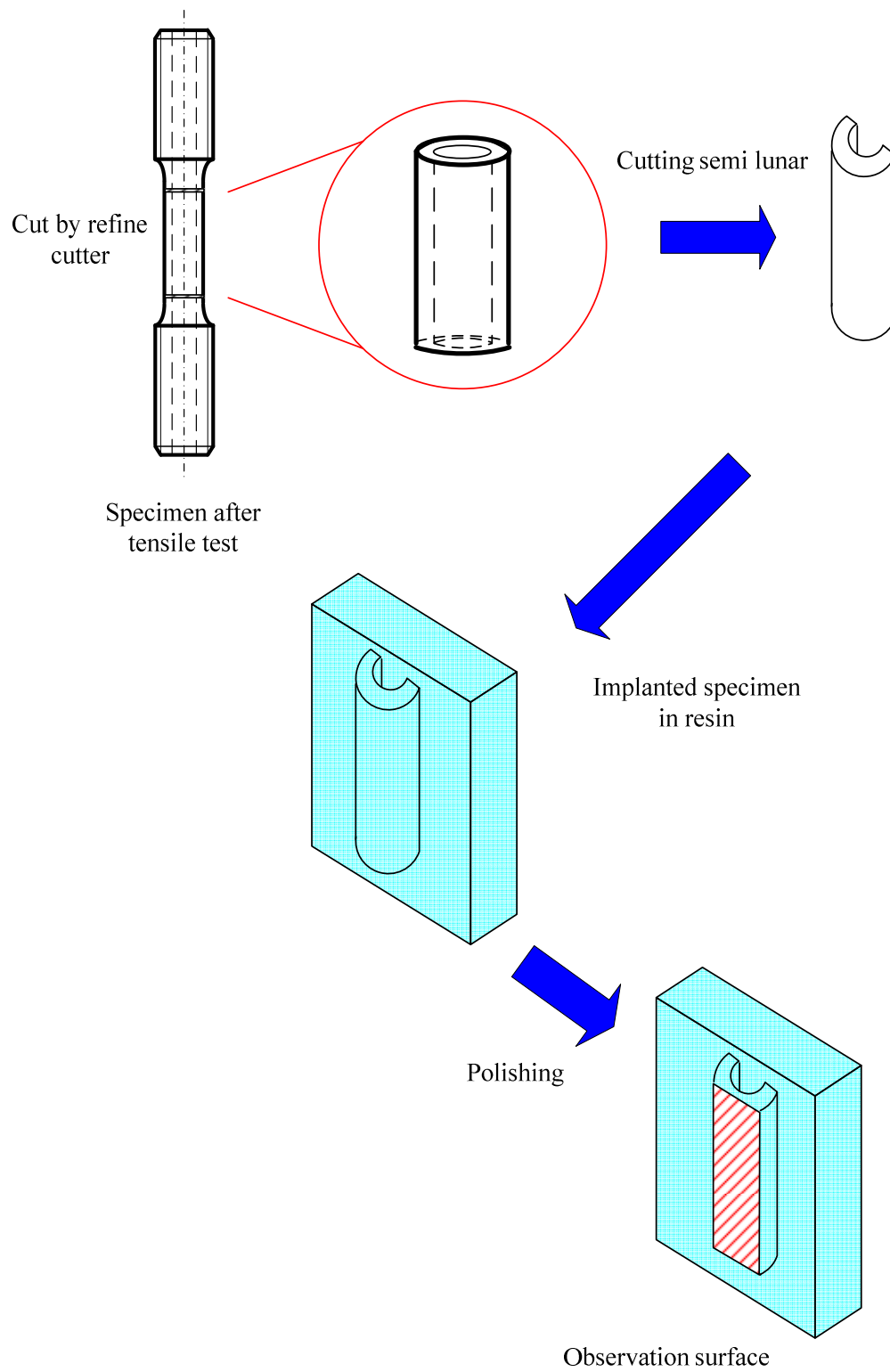


Fig.3-8 Schematic view of preparing for observation surface



Fig.3-9 Appearance of optical microscope BH2-UMA

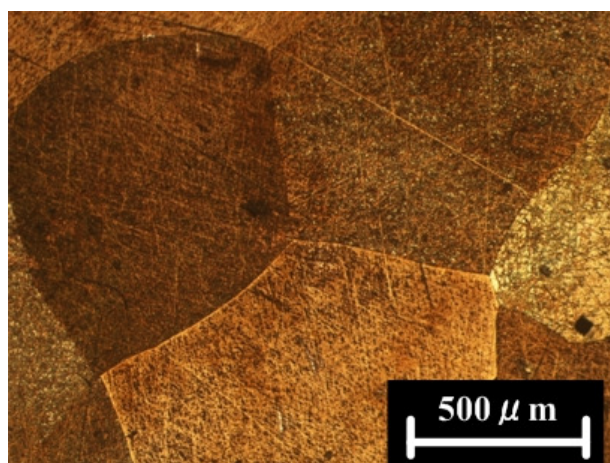


Fig.3-10 Example of microscope image about Cu-17Al-11Mn

3-4. 繰り返し負荷試験

本研究では、Cu-Al-Mn 合金の変形特性を明らかにするために、力学負荷試験を行った。形状記憶合金は負荷の履歴の影響を受けることが知られている。形状記憶合金に負荷-除荷の繰り返し負荷を与えると、第1回目のサイクルと第2回目のサイクルにおいては、変形特性が異なる。よって、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金に関しても、繰り返し負荷に対する変形特性を明らかにすることは重要である。そこで、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金に単軸引張負荷、単軸圧縮負荷および単純ねじり負荷を繰り返し与え、変形特性を調査した。

3-4-1. ひずみと応力の算出方法

本試験では、単軸引張および単軸圧縮負荷試験だけではなく、単純ねじり負荷試験も実施する。そのため、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} を用いた(式 3-1)。なお、 ε は軸ひずみ、 γ はねじりひずみである。

$$\varepsilon_{eq} = \sqrt{\varepsilon^2 + \gamma^2 / 3} \quad (3-1)$$

ひずみと同様に応力についても von Mises の相当応力を用いた。軸荷重を W 、試験片内径を d_{int} 、試験片外径を d_{ext} およびトルクを T として軸応力とねじり応力は以下であらわされる(式 3-2 および 3-3)。

$$\text{軸応力} \quad \sigma = \frac{W}{\pi(d_{ext}^2 - d_{int}^2)} \quad (3-2)$$

$$\text{ねじり応力} \quad \tau = \frac{16Td_{ext}}{\pi(d_{ext}^4 - d_{int}^4)} \quad (3-3)$$

相当応力は、 σ と τ を用いて以下のようにあらわされる(式 3-4)。

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\sigma^2 + 3\tau^2} \quad (3-4)$$

3-4-2. 力学試験手順

試験片形状は、3-1-2.項に示した通りであり、3-1-3.項で示した溶体化処理を2回施したのち、3-1-4.項で示した 100℃での時効処理を行った。時効処理時間は、60 分間とした。与えるひずみ量は、前項で示した von Mises の相当ひずみ 2%である。

単軸引張負荷、単軸圧縮負荷および単純ねじり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 $\dot{\varepsilon}_{eq} = 1.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ とした。

$\dot{\epsilon}_{eq} = \sqrt{\dot{\epsilon}_2^2 + \dot{\gamma}_2^2 / 3}$ として速度の決定を行った。ここで $\dot{\epsilon}$ は軸ひずみ速度、 $\dot{\gamma}$ はねじりひずみ速度である。ただし、単軸引張および単軸圧縮負荷において $\dot{\epsilon}_{eq} = \dot{\epsilon}$ 、単純ねじり負荷 $\dot{\epsilon}_{eq} = \dot{\gamma} / \sqrt{3}$ である。

力学試験機には先に示した複合負荷試験機 Auto Graph AG-10TC-IR を用いた。先述のように $\dot{\epsilon}_{eq} = 1.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 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。軸方向の負荷制御は前節と同様であり、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旋回機構の回転速度の制御をした。負荷過程の後、2%のひずみ量が試験片に生じたところで負荷を止め、荷重を除荷した。荷重ゼロになったところでクロスヘッドを停止させた。その後、初回の力学負荷の際に与えたひずみ量と等しい相当ひずみ 2%まで再度負荷を与え続ける。この繰り返し負荷および除荷を行うことにより、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金の変形特性に対する繰り返し負荷の影響を調査する。なお、繰り返し回数は各負荷-除荷サイクル前後の残留ひずみの差分が 0.02%未満になるまで実施した。除荷後に残る残留ひずみが 0.02%未満であれば、弾性変形の範囲内であると考えられるためである。力学試験概略図を示す(図 3-11)。

3-5. 種々の温度での各種単純負荷試験

Cu-Al-Mn 合金の実用化の際には、環境温度に対する作動応力を知ることが重要である。そこで本研究では、種々の温度での各種単純負荷試験を行い、変形特性に対する環境温度の影響を調査した。

試験は、前節 3-4.の試験後に行う。前節の試験結果より、繰り返し負荷を受けた Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金の変形特性の安定化が認められたため、各種単純負荷を与えた前節の試験片をそのまま用いた。

力学試験手順は、先述の 3-4-2.項における初回に与える各種単純負荷試験と同様である。ただし、環境温度は、室温から時効処理温度である 100℃未満で実施し、20℃、40℃、60℃、80℃とした。

力学試験中に環境温度を制御するために電気炉を用いた。電気炉の温度制御にはデジタルプログラム設定器 KP1131-000(チノー製、図 3-12)を用いた。

電気炉中の試験片表面温度を K 型熱電対によって計測した。試験片標線間部中央に熱電対を設置し、基準接点を 0℃の氷水で維持しながら計測した。また、熱電対から発生した熱起電力をデジタルマルチメータ 34401A(Hewlett Packard 社製、図 3-13)を用いて計測し、これをパーソナルコンピュータでデータ保持した。なお、使用した熱電対の較正は、0℃の氷水、100℃の沸騰水および純度 99.9(%)以上の純金属(ニラコ製)である Sn(融点：233℃)を用いて実施した。

ここで得られた試験片表面温度を確認しながらデジタルプログラム設定器を用いて電気炉の温度制御を実施した。なお、種々の温度における各種力学試験は、試験片表面

温度計測用熱電対から得られる温度が安定してから開始した。室温，40℃，60℃および80℃で力学試験を実施して，変形特性を調査した。なお，試験片実体温度は， $18.9 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$ ， $40.3 \pm 1.1^{\circ}\text{C}$ ， $60.8 \pm 1.3^{\circ}\text{C}$ ， $80.8 \pm 1.9^{\circ}\text{C}$ であった。計測温度と制御温度がほぼ同値であることから，以降に表記する温度は20℃，40℃，60℃，80℃とする。温度制御システムを図3-14に示す。

なお，電気炉による加熱の際には，試験片の熱膨張による熱応力が発生する。それゆえ，熱応力を Autograph 制御ソフト TRAPEZIUM2 を用いてゼロ近傍に保持した。

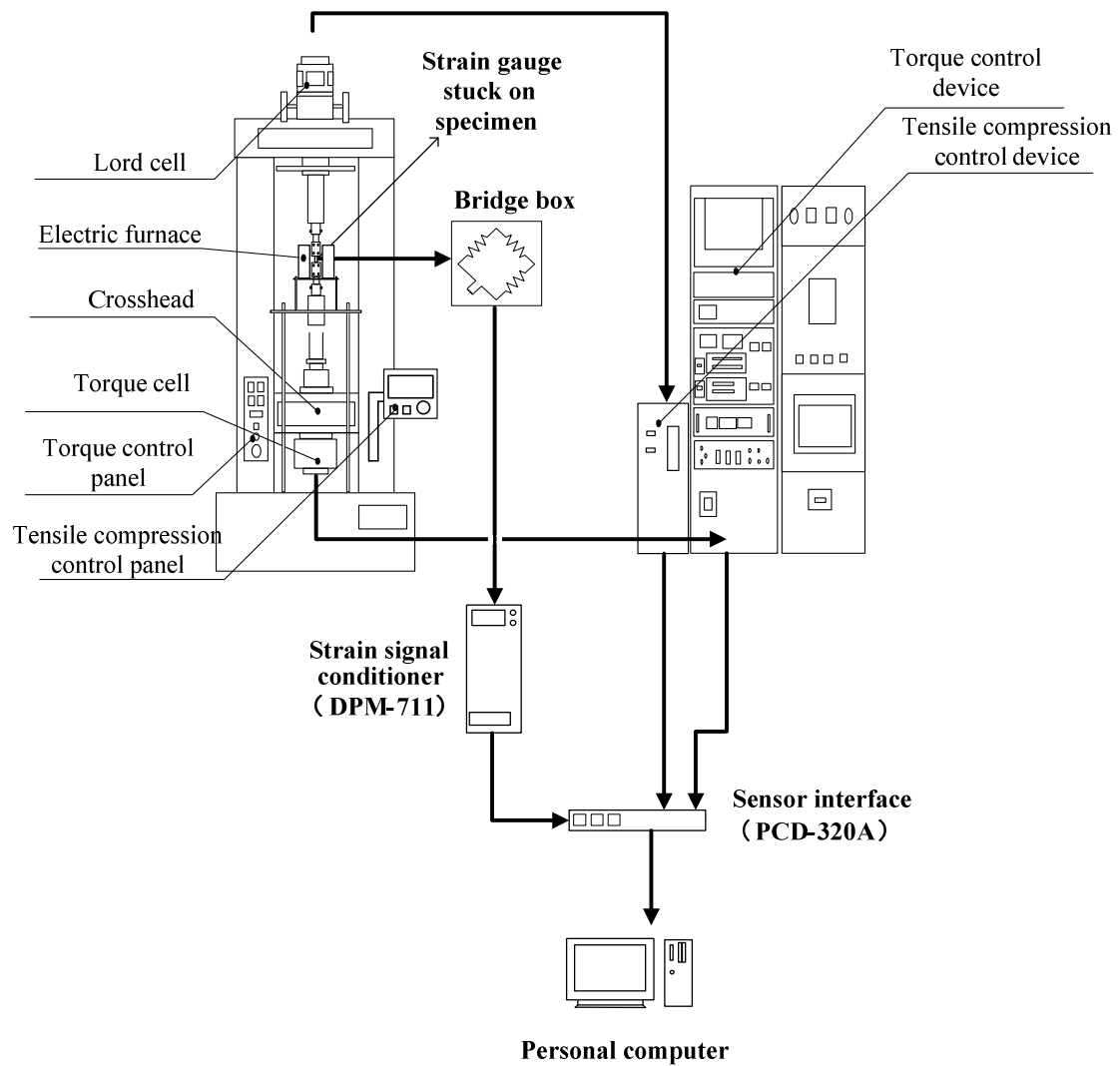


Fig.3-11 Scheme of mechanical experimental system

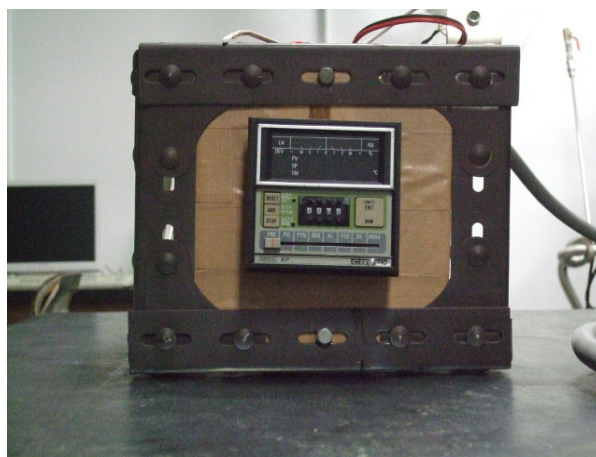


Fig.3-12 Digital program controller KP1131-000



Fig.3-13 Digital multi meter 34401A

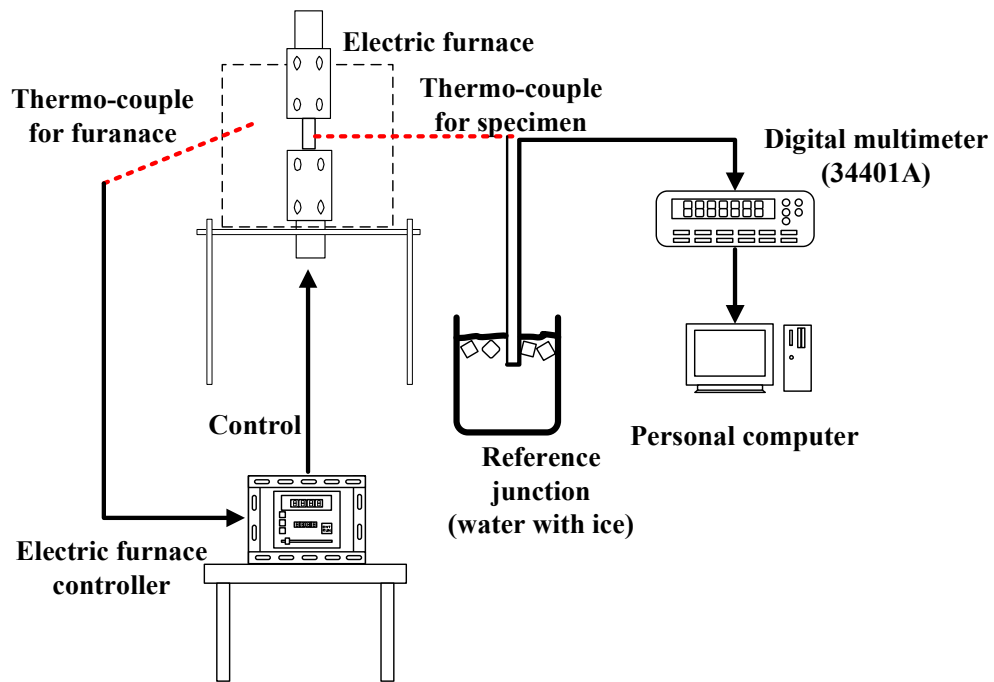


Fig.3-14 Temperature measurment system

3-6. マルテンサイト変態開始応力の求め方

Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金の力学試験によって得られる応力-ひずみ曲線の一例を図 3.15 に示す。変形初期では応力-ひずみ関係は線形的に増大する。その後、応力-ひずみ関係は緩やかに屈曲する。そのためマルテンサイト変態の開始する応力が明瞭に確認できない。本材料において、弾性変形から応力誘起マルテンサイト変態へメカニズムが変化する弾性限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 0.2%耐力を本研究における弾性限の応力とした。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。

同様に、除荷過程で生じる逆変態開始応力も応力-ひずみ曲線がゆるやかに屈曲しているため、不明瞭である。それゆえ、逆変態開始応力は、除荷過程初期における線形的な傾きで直線を描き、その直線を 0.2%オフセットさせ、応力-ひずみ曲線と交わる点を逆変態開始応力とした。

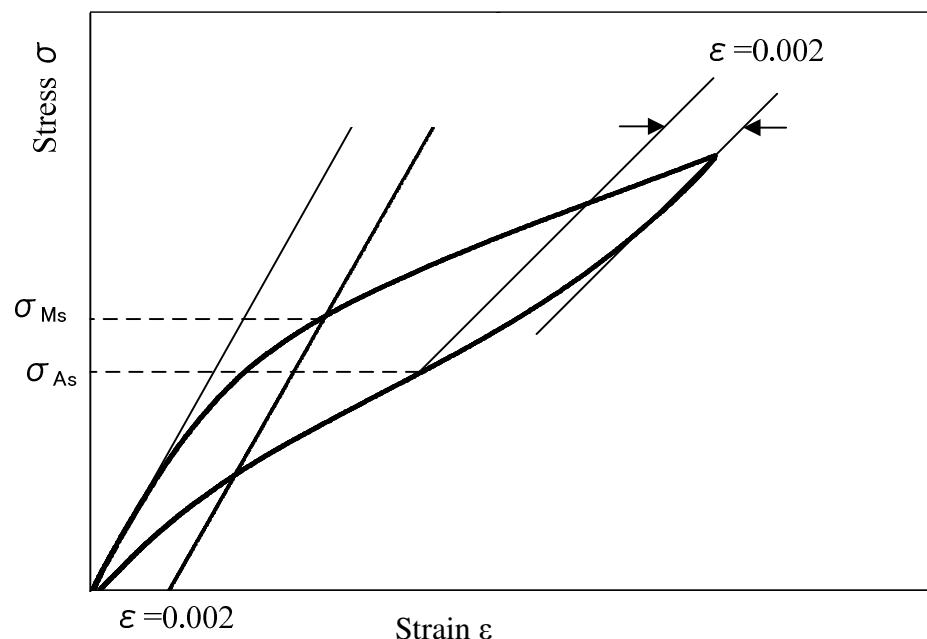


Fig.3-15 Calculation of elastic limit and reverse transformation start stress

第 4 章 実験結果

本章では、Cu-Al-Mn 系形状記憶合金の変形特性を明らかにすることを目的として前章で示した方法をもとに実施した試験結果を示す。変形特性に対して時効処理、繰り返し負荷および環境温度におけるそれぞれの影響を明らかにするために行った試験の結果である。

4-1. DSC 測定結果

時効処理条件の異なる Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金の変態点を調査する目的で DSC 測定を行った。時効処理は 100℃にて 15 分間、30 分間、60 分間行った。測定によって得られた DSC 曲線をそれぞれ図 4-1～3 に示す。縦軸は試料の単位質量あたりの熱量[W/g]を、横軸には温度[℃]をとった。青の凡例は、冷却過程における熱的变化をプロットしたもの。赤の凡例は、加熱過程における熱的变化をプロットしたものである。なお DSC 曲線は、前章の実験方法で述べたベースラインを用いて、ベースライン補正してある。図 4-1 の DSC 曲線の冷却過程において、おおよそ $-70^{\circ}\text{C} \sim -85^{\circ}\text{C}$ の範囲で DSC 曲線は緩やかな山を描いた。一方、加熱過程においては、 $-80^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$ の範囲で DSC 曲線は緩やかな谷を描いた。これらは、形状記憶熱処理を施していない試料に対して行った DSC 測定結果を用いてベースライン補正してある。ゆえに、冷却および加熱の両過程において認められた緩やかな山と谷は、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金の相変態時に生じる熱量の変化である。図 4-2 と 4-3 でも同様の傾向が認められた。

DSC 曲線のベースラインの延長線とピークの最大傾斜線の交点は、それぞれ変態開始温度および終了温度である。マルテンサイト変態開始温度を M_s 、終了温度を M_f 、母相への逆変態開始温度を A_s 、終了温度を A_f とすると、図 4-1 において M_s および M_f はそれぞれ、 -75.7°C と -82.3°C である。一方、 A_s および A_f はそれぞれ、 -77.6°C と -51.5°C である。また、図 4-2、4-3 より、同様に各変態温度を求め、時効処理による各変態温度への影響を、横軸に時効時間[min]、縦軸に変態温度[℃]として整理した(図 4-4)。図より、時効処理が 15 分間から 30 分間の間において、各変態温度が概ね 30°C 程度増加していることが認められた。一方で、30 分間から 60 分間の間において各変態温度の上昇は、概ね $10 \sim 15^{\circ}\text{C}$ であった。これらより、時効処理時間が長くなるほど各変態温度が高くなるが、その上昇傾向は、ゆるやかになっていくことが示された。

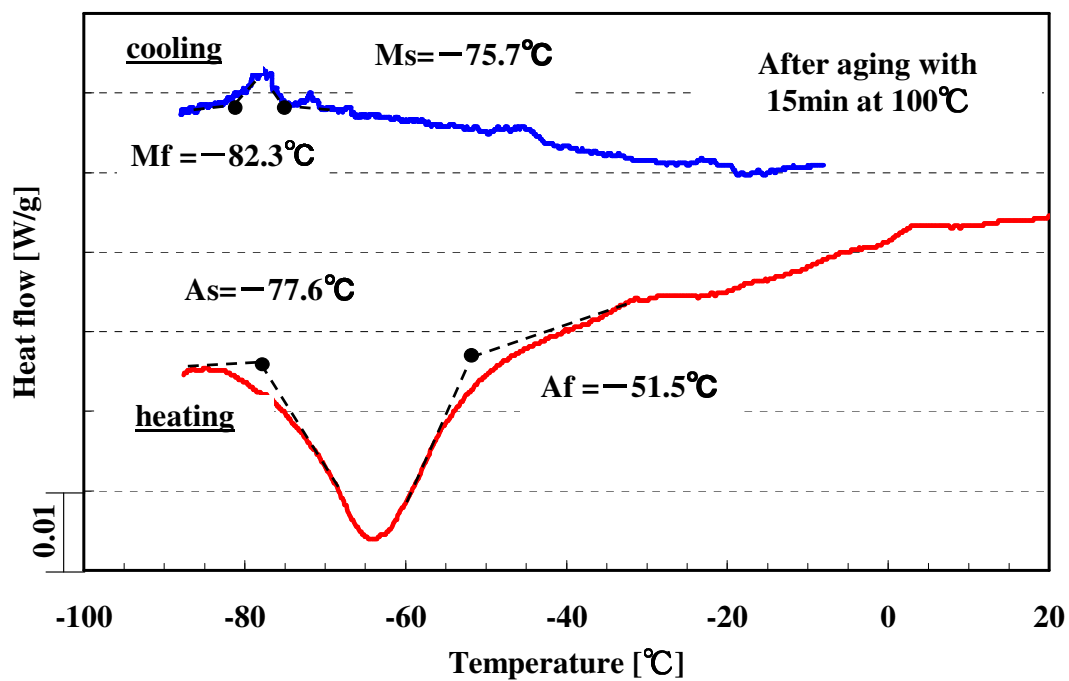


Fig.4-1 DSC curve about aging 15min at 100degree centigrade

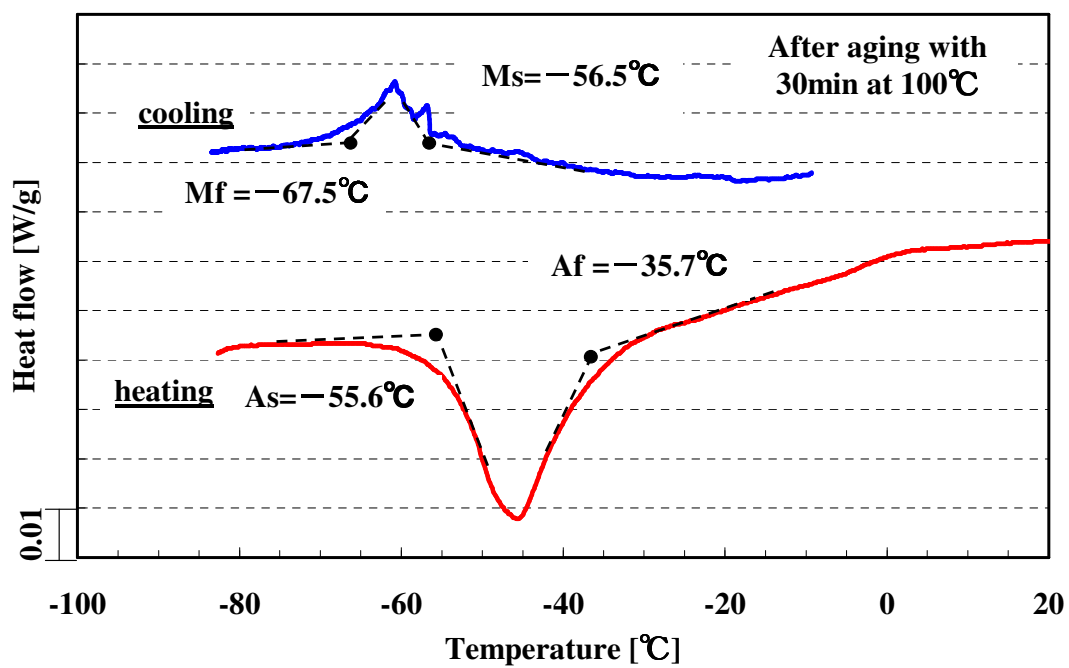


Fig.4-2 DSC curve about aging 30min at 100degree centigrade

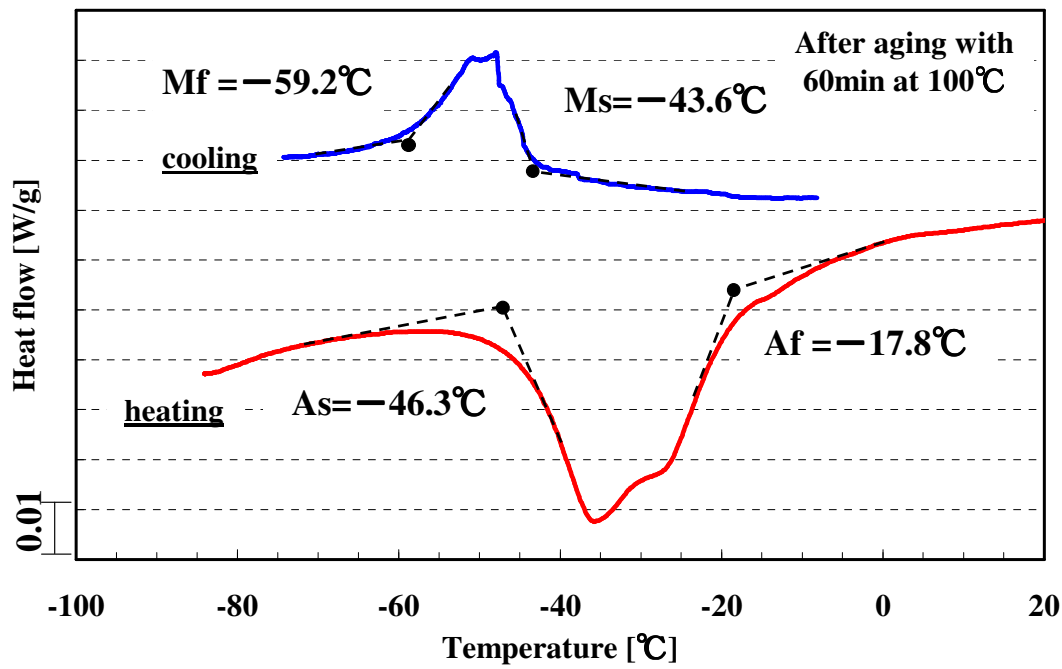


Fig.4-3 DSC curve about aging 60min at 100degree centigrade

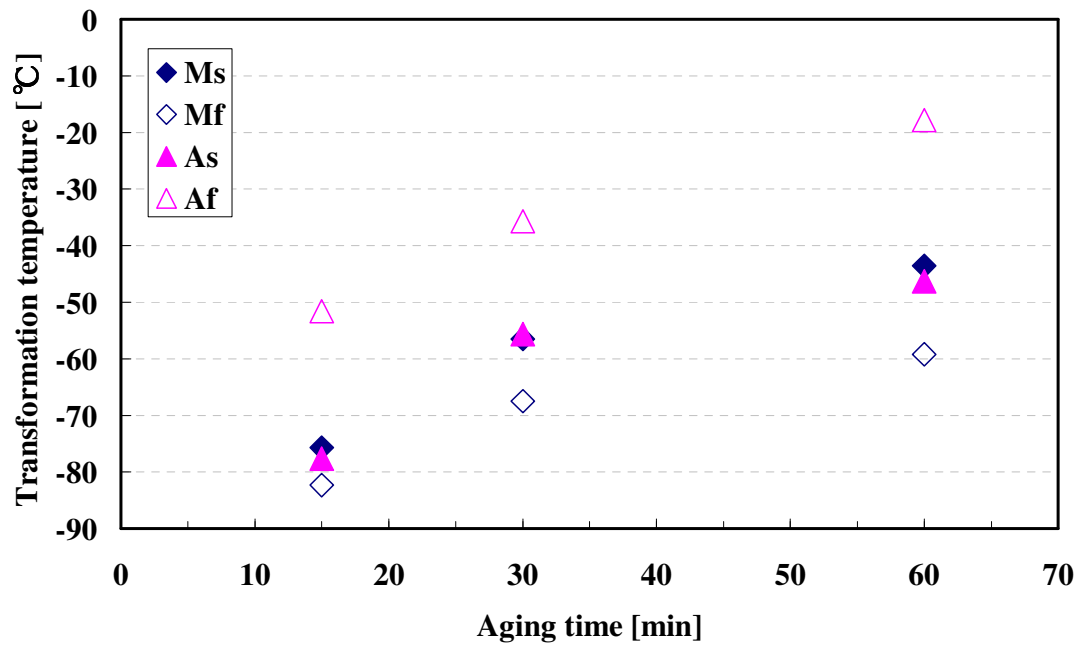


Fig.4-4 Each transformation temperature

4-2. 時効処理条件の異なる試験片に対する単軸引張負荷試験結果

4-2-1. 単軸引張試験結果

時効処理を 100℃で 15 分間, 30 分間, 60 分間施した試験片に対して行った単軸引張試験結果を図 4-5 から図 4-7 に示す. それぞれ, 縦軸にはロードセルで計測された荷重を試験片標線間部の初期断面積で除した公称応力[MPa]を, 横軸にはひずみゲージで計測されたひずみ(%)をとっている. 時効処理を 15 分間施した試験片に対する引張負荷試験結果(図 4-5)において, 応力-ひずみ曲線は負荷過程初期において, おおよそ 57GPa の傾きで線形的に増加していき, のちにゆるやかな屈曲を描く. さらに負荷を与えると, 応力-ひずみ曲線の増加傾向は, 負荷過程初期に比べて緩やかな傾きで変形が進行していく. 2%のひずみ量が生じたところで負荷を停止し, 除荷した. 除荷過程時においても当初, 応力はおおよそ 48GPa の傾きで線形的に減少していくが, のちに下に凸の緩やかな屈曲を描く. その後, 除荷過程初期に比べて緩やかな, おおよそ 12GPa の傾きで応力が減少している. 荷重がゼロとなったときの残留ひずみは, 0.8%であった. すなわち超弾性ひずみは 1.2%である. また, マルテンサイト変態開始応力が不明瞭であるため, 第 3 章で述べたように 0.2%耐力を用いてマルテンサイト変態開始応力を算出すると, 177MPa(図中○印)であった. 同様に, 逆変態開始応力を 0.2%オフセットにより算出すると, 103MPa(図中◇印)であった. 一方, 時効処理を 30 分間施した試験片に対する引張負荷試験結果(図 4-6)においても同様の傾向が認められた. ただし, マルテンサイト変態開始応力は概ね 20~30MPa 程度低く, その後の屈曲は 15 分間の時効を施した試験片に対する結果よりも明瞭であり, 以降に描く傾きは, 15 分間時効を間施したものと同一であった. 除荷過程においては, 15 分の時効を施した試験片の応力-ひずみ曲線よりも急な傾きで応力が減少していた. 除荷により回復した超弾性ひずみは, 0.67%であった. マルテンサイト変態開始応力は 152MPa であった(図中○印). また, 逆変態開始応力は 21MPa であった. なお, 試験片表面には表裏 2 枚のひずみゲージを貼付けており, その出力値の平均値を確認しながら試験機を操作していた. よってひずみ量が 2%と若干異なる. 図 4-7 における応力-ひずみ曲線の結果もこれまで述べてきた応力-ひずみ曲線と同じ傾向を示していた. ただし, 30MPa 付近において上に凸の緩やかな山を描いて傾きがさらに変わっている. その後, 負荷開始後と同様の傾きで, 応力がゼロになるまで減少している. 超弾性ひずみは 1.42%であり, マルテンサイト変態開始応力は, 154MPa, 逆変態開始応力は 103MPa であった.

縦軸にマルテンサイト変態開始応力[MPa], 横軸に時効時間[min]をとって整理した(図 4-8). 時効処理時間が 15 分~30 分間の間でマルテンサイト変態開始応力は 25MPa 減少し, 30 分~60 分間の間ではほとんど差が認められなかった. 時効処理時間が長くなるほどマルテンサイト変態開始応力は減少するが, その減少傾向は, ゆるやかになっていくことが示された.

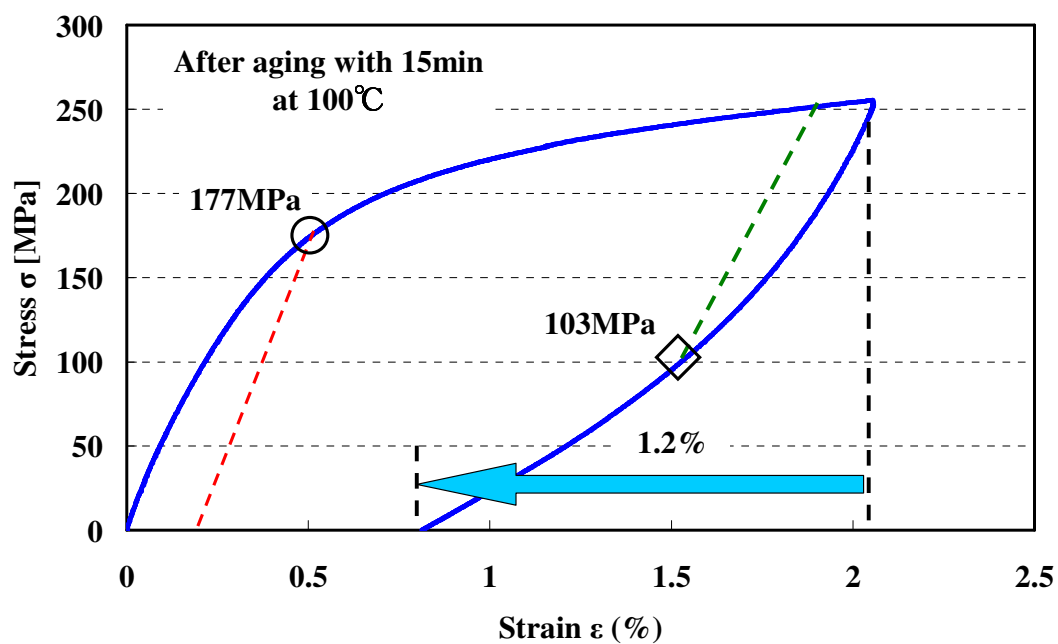


Fig.4-5 Stress strain curve in tensile test for about aging 15 min specimen

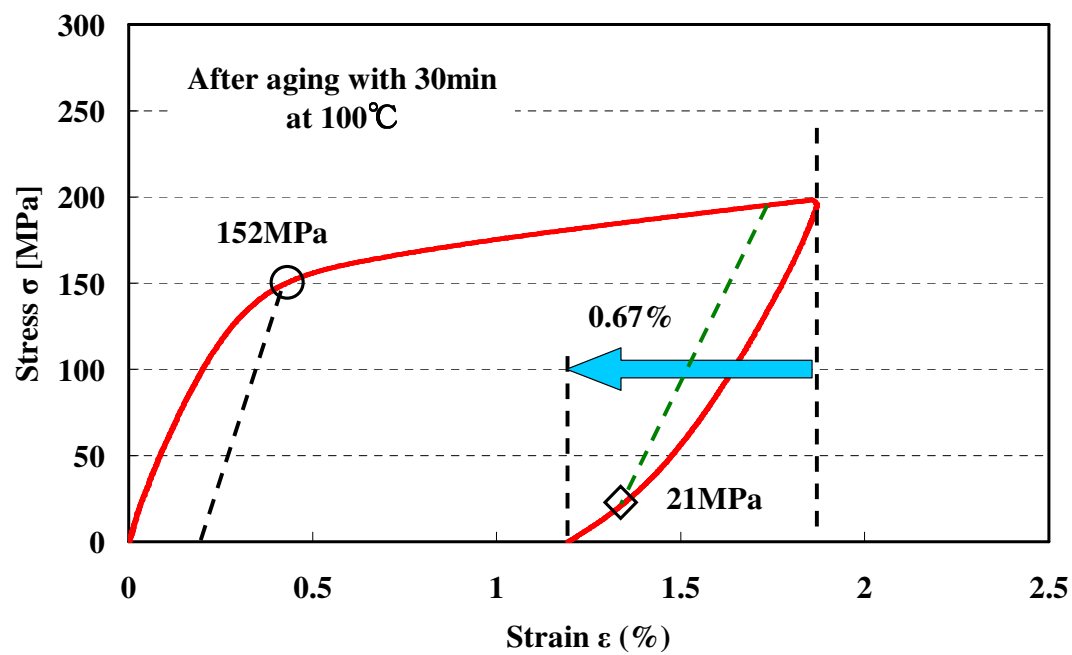


Fig.4-6 Stress strain curve in tensile test for about aging 30 min specimen

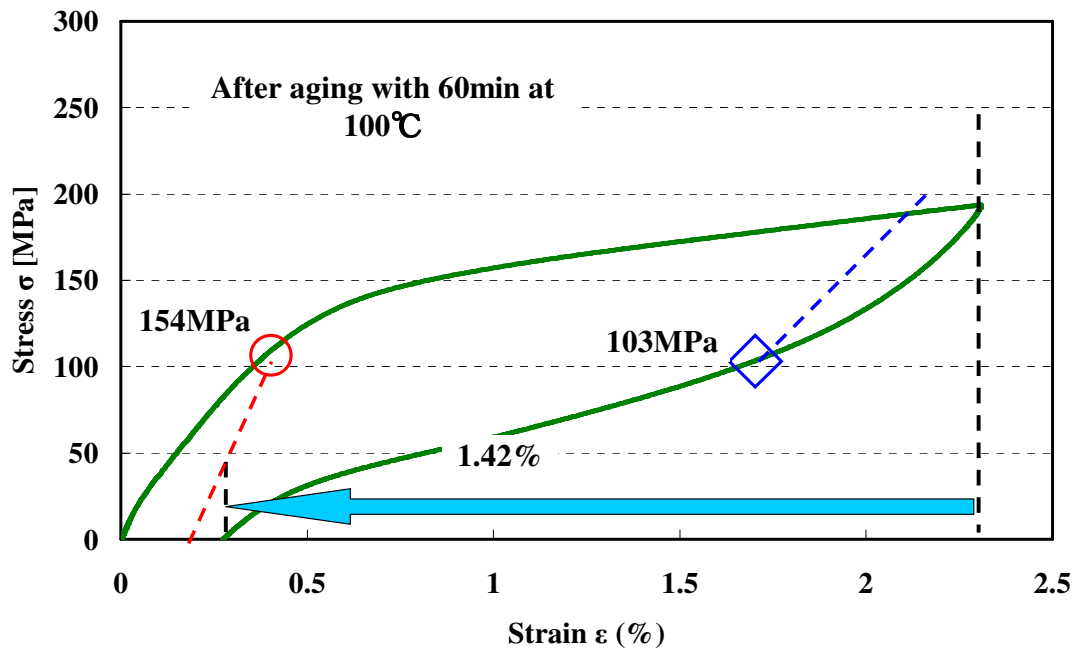


Fig.4-7 Stress strain curve in tensile test for about aging 60 min specimen

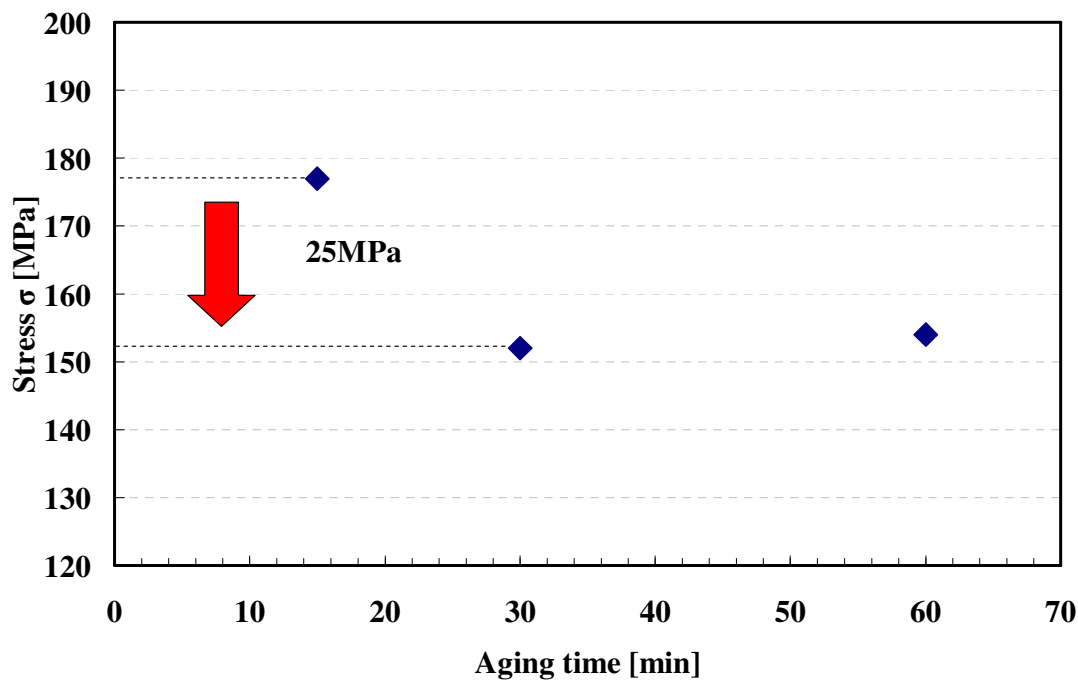


Fig.4-8 Variation of Martensite transformation start stress against aging time

4-2-2. 結晶粒組織観察結果

前項で示した単軸引張試験実施後に、試験片表面観察を行った。観察された試験片表面の結晶粒組織像を図 4-9～11 に示す。それぞれ、時効処理を 15 分間、30 分間および 60 分間施した試験片に対し単軸引張負荷をひずみ量 2%まで与えた試験片の結晶粒組織観察像である。図 4-9、4-10 のそれぞれにおいて、針状の紋様が認められる。この針状の紋様は観察像内の各結晶粒において、異なる方向に配向している。結晶粒観察のために行う研磨時において結晶粒ごとに異なる方向の研磨痕を残すことは困難である。よってこの針状の紋様はマルテンサイト変態するときを生じる双晶であると判断できる。双晶は、時効処理を 30 分間行った試験片(図 4-10)が最も多かった。また図 4-11 においては、双晶がほとんど認められない。

観察された各結晶粒組織像に対し、伸銅品結晶粒度試験方法(JIS H0501)を参考に、求積法を用いて結晶粒度の算出を行った。観察像上に既知の面積で長方形を描き、観察面内に完全に含まれる結晶粒の数、長方形で切断されている結晶粒の半分との和をとり、長方形の四隅に存在する結晶粒の和を 1 として総和をとった。これを観察面内における全結晶粒とし、描いた長方形断面積を全結晶粒で除して平方根をとった。これを平均結晶粒度とした。平均結晶粒度は、図 4-9 において 0.71mm、図 4-10 において 0.90mm、図 4-11 において 1.08mm であった。縦軸に平均結晶粒度[mm]、横軸に時効時間[min]をとって整理した(図 4-12)。これらより、時効処理が 15～30 分間で結晶粒度が 0.19mm 大きくなり、30～60 分間でさらに 0.18mm 大きくなったことが明らかとなった。

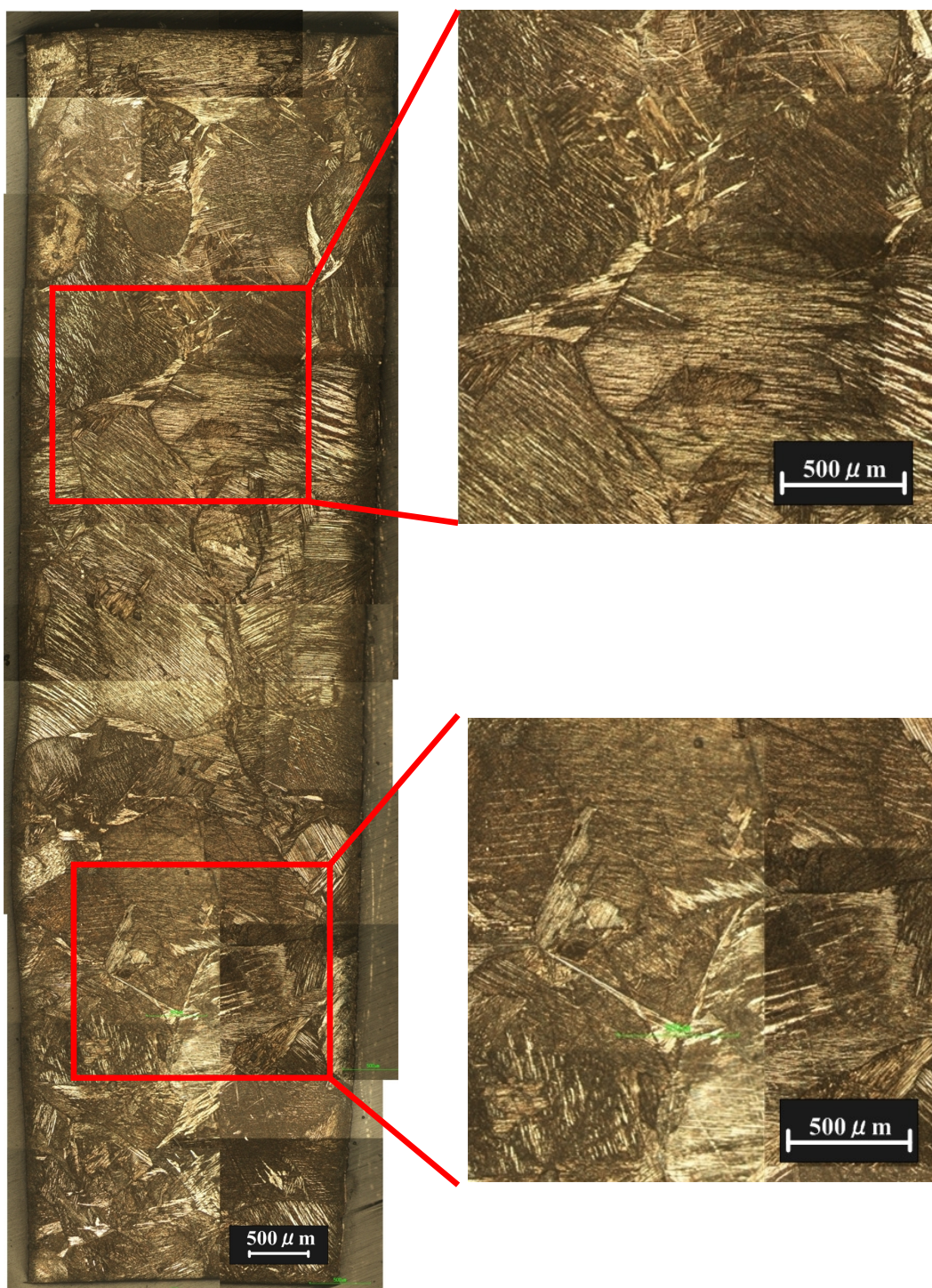


Fig.4-9 Specimen surface after tensile test for 15 min aging

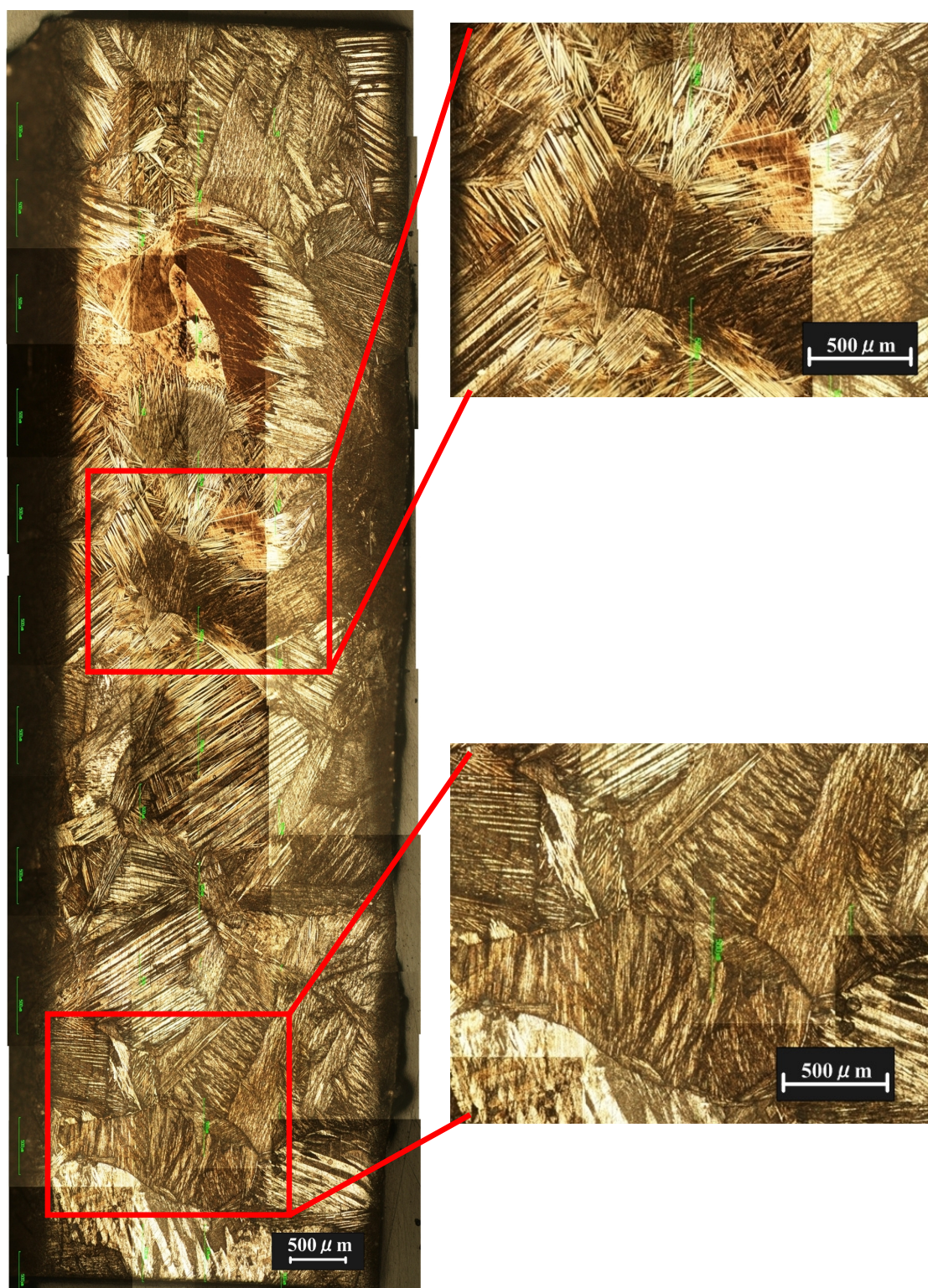


Fig.4-10 Specimen surface after tensile test for 30min aging

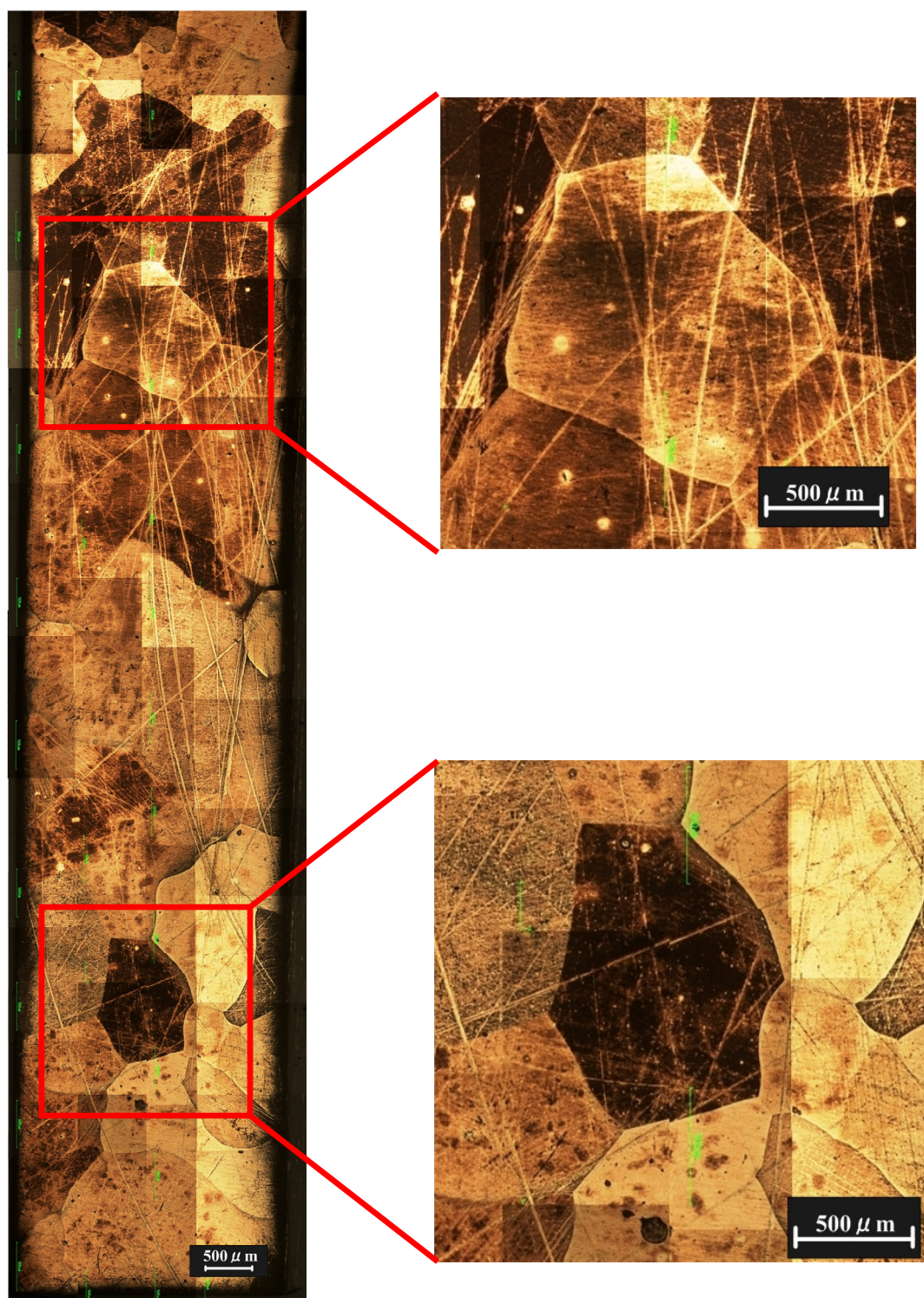


Fig.4-11 Specimen surface after tensile test for 60 min aging

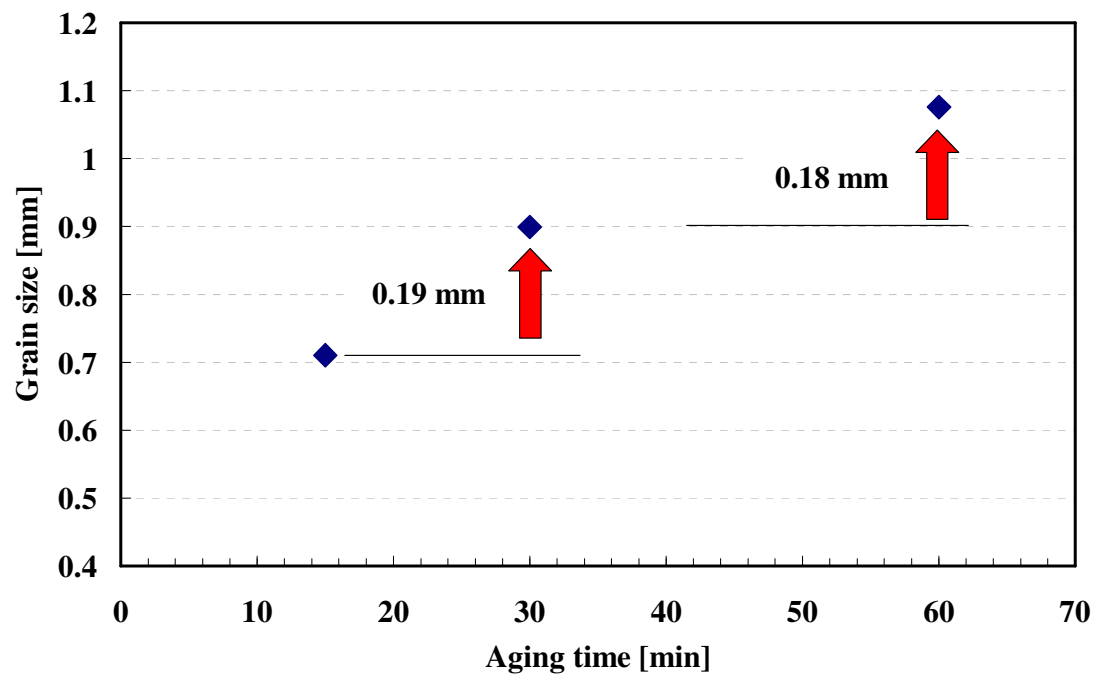


Fig.4-12 Variation of grain size against aging time

4-3. 各種単純負荷条件下における繰り返し試験結果

形状記憶合金に負荷-除荷の繰り返し負荷を与えると、主に第1回目のサイクルと第2回目のサイクルにおいては、変形特性が異なることが報告されている²⁾。これは、応用化に際して材料特性の安定性という面からは重要な問題である。よって、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金に関しても、繰り返し負荷に対する変形特性を明らかにすることは重要である。そこで、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金に単軸引張負荷、単軸圧縮負荷および単純ねじり負荷を繰り返し与え、変形特性を調査した。

前節で示した時効処理を 100℃で 60 分間行うという条件に固定し、各種単純負荷条件下において実施した繰り返し試験結果を述べる。

単軸引張負荷に対する繰り返し試験結果を図 4-12 に示す。縦軸にはロードセルで計測された荷重を試験片標線間部の初期断面積で除した公称応力[MPa]を、横軸にはひずみゲージで計測されたひずみ(%)をとっている。1 回目の負荷-除荷サイクルにおいて、応力-ひずみ曲線は、前節で述べた 60 分間の時効処理を施した試験片で実施した単軸引張試験結果と同様の傾向を示していた。縦弾性係数がおよそ 45GPa であり、マルテンサイト変態開始応力が 181MPa、逆変態開始応力は 152MPa であった。除荷後には残留ひずみが 0.12%存在していた。よって 2 回目以降の再負荷-除荷においては残留ひずみが 0.12%残った状態で始まる。2 回目の負荷-除荷サイクルにおいて、応力-ひずみ曲線は 1 回目よりも 30MPa ほど低い応力で緩やかな屈曲が始まる。屈曲を描いた後、応力はひずみに対して線形的に増加していた。応力の増加傾向は 1 回目のサイクルにおけるマルテンサイト変態開始後の傾きよりも急であるおよそ 6GPa の傾きで変形が進行していた。これは、1 回目のサイクルでの応力-ひずみ曲線の挙動と異なる。除荷過程においては 1 回目のサイクルとほぼ同じ傾向で応力がゼロになるまで応力-ひずみ曲線は減少しているが、除荷後に残った残留ひずみが 0.17%であった。すなわち、残留ひずみは 1 回目の負荷-除荷サイクル終了時よりも増加しており、その差分は 0.05%であった。一方、変態開始応力はそれぞれ減少しており、マルテンサイト変態開始応力が 150MPa、逆変態開始応力は 144MPa であった。3 回目以降のサイクルにおいても除荷後には残留ひずみが増加しているが、増加傾向は徐々にゆるやかとなっていた。各サイクル前後での残留ひずみの差分が 0.02%未満となった 10 回目で試験を終了した。除荷後に残る残留ひずみの差分が 0.02%未満であれば、弾性変形で生じるひずみの範囲内であると考えられたためである。なお、10 回目終了時の残留ひずみの総量は、0.35%であった。一方で、変態開始応力はそれぞれサイクルを重ねるごとに 2~3MPa 程度減少していた。

変形特性に対する繰り返し負荷の影響を明らかにするため、残留ひずみおよび変態開始応力の変化を整理した(図 4-13)。ただし、横軸に繰り返し回数、縦軸にサイクル前後での残留ひずみの差分および変態開始応力(凡例◆; マルテンサイト変態開始応力, ▲; 逆変態開始応力)をとった。各サイクル後には残留ひずみが存在し、その値は徐々に大きくなっていった。これをサイクル前後での差分として表現することで、そのサイクルで生じた残留ひずみとして扱える。すなわち、図 4-13 において棒グラフで示したサイクル前後での残留ひず

みの差分は、各サイクルで生じた残留ひずみそのものを示している。よって以降では、サイクルで生じたこの差分を残留ひずみと表記する。各サイクルで生じた残留ひずみは、サイクルの前後で比較すると1回目のサイクルと2回目のサイクルの間が最も大きく減少しており、2回目のサイクルで生じた残留ひずみは1回目に対して58%の低下が認められた。試験を終了した10回目のサイクルにおいて生じた残留ひずみは0.011%であった。マルテンサイト変態開始応力も同様に、1回目と2回目のサイクルの間で大きく減少する傾向が認められ、2回目のサイクルでのマルテンサイト変態開始応力は、1回目に対して17%減少していた。4回目までに、マルテンサイト変態開始応力の値はわずかながら減少しており、その後ほとんど変化しなくなった。4回目のサイクルの時点で1回目に対して23%減少していた。この値は10回目のサイクルでも変化していない。逆変態開始応力は1回目から徐々に減少し、8回目のサイクル終了時で1回目の17%の減少が認められ、それ以降は10回目まで変化していない。

単軸圧縮負荷に対する繰り返し試験結果を図4-14に示す。なお応力、ひずみの双方は絶対値で示してある。応力-ひずみ曲線は、単軸引張試験と同様の傾向を示していた。ただし、マルテンサイト変態開始応力は、各サイクルにおいて引張に対しておよそ10MPa程度高く、逆変態開始応力は、およそ20MPa程度低い値であった。マルテンサイト変態開始後の応力-ひずみ曲線における傾きは引張時よりもおよそ5GPaほど急であった。単軸引張同様、繰り返し負荷に対する残留ひずみおよび変態開始応力の変化を整理した(図4-15)。単軸引張負荷に対する繰り返し試験結果と同様の傾向を示していた。ただし、試験を終了した7回目のサイクル後に残った残留ひずみは0.001%であり、単軸引張負荷と比較するとごく僅かであった。

単純ねじり負荷に対する繰り返し試験結果を図4-16に示す。なお、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。図4-16において、応力-ひずみ曲線はこれまでに述べてきた単軸引張および単軸圧縮負荷に対する繰り返し試験と同様の傾向を示している。ただし、各変態開始応力は、単軸引張負荷と比べて概ね70~80MPa低い値であった。試験を終了した12回目までの残留ひずみおよび各変態応力を、単軸引張および単軸圧縮負荷と同様に繰り返し負荷に対して整理した(図4-17)。図4-17より、単軸引張および圧縮負荷に対する繰り返し試験と同様の挙動である。マルテンサイト変態開始応力は、1回目のサイクルと2回目のサイクル間で大きな減少傾向が認められ、2回目のマルテンサイト変態開始応力はおおよそ1回目に対して22%減であった。また、マルテンサイト変態開始応力の減少は、3回目のサイクル以降ではほぼ認められなかった。一方、逆変態開始応力は、1回目から試験を終了した12回目のサイクルに至るまで徐々に減少しており、12回目のサイクルにおいては、1回目のサイクルの19%減であった。単軸引張、単軸圧縮および単純ねじりの各種単純負荷条件下における繰り返し試験から、いずれの結果においても1回目と2回目の間で、残留ひずみおよび変態開始応力がいずれも大きく減少し、3回目以降の各値の減少傾向は小さく、

安定化していくことが明らかとなった。

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 von Mises, Tresca が提唱したクライテリアとマルテンサイト変態開始応力を比較し、応力平面であらわした。各種単純負荷試験における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 の理論を紫の破線で示した。それぞれの理論は単軸引張試験における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。繰り返し負荷試験の 1 回目のサイクルで得られた各種単純負荷におけるマルテンサイト変態開始応力の変態曲面を図 4-18 に、それぞれの単純負荷において安定化した際のマルテンサイト変態開始応力の変態曲面を図 4-19 に示す。図 4-18 において、1 回目のサイクルにおけるマルテンサイト変態開始応力の実験によって得られた値と von Mises の理論とを比較すると、単軸圧縮試験では 9%、単純ねじり試験では 43%のずれであった。また Tresca の理論と比較すると、単軸圧縮においては von Mises の理論と同様、9%のずれ、単純ねじり試験においては、34%のずれであった。一方、図 4-19、安定化したために試験を終了したサイクルにおけるマルテンサイト変態開始応力と von Mises の理論を比較すると、単軸圧縮試験においては、7%のずれであり、ずれが第 1 回目のサイクルよりも 2%減少した。また、単純ねじりにおいては、42%のずれであり、単軸圧縮同様 1 回目のサイクルよりもずれが 1%減少した。また Tresca との比較においては、単軸圧縮試験は von Mises と同様であるが、単純ねじり試験では、33%のずれであり、von Mises との比較時と同様、第 1 回目のサイクルよりもずれが 1%減少した。単軸引張および単軸圧縮負荷に比べて、単純ねじり負荷時のマルテンサイト変態開始応力が小さいことから、本材料は、単純ねじり負荷に対して変形抵抗が小さい可能性があることが明らかとなった。

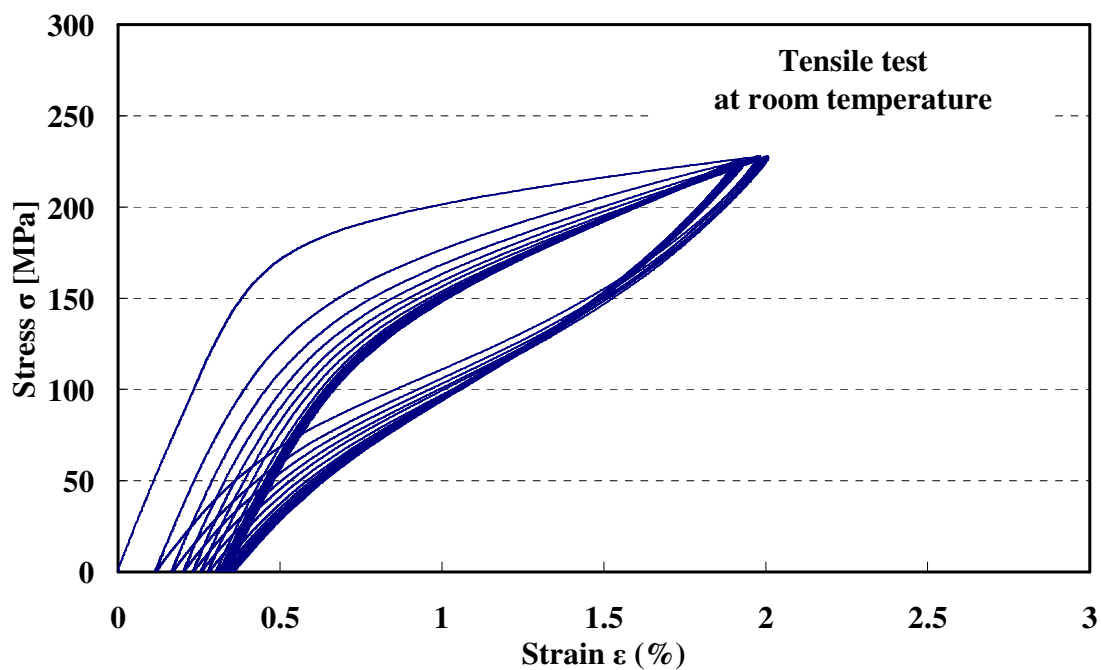


Fig.4-12 Stress strain curve for cyclic tensile test

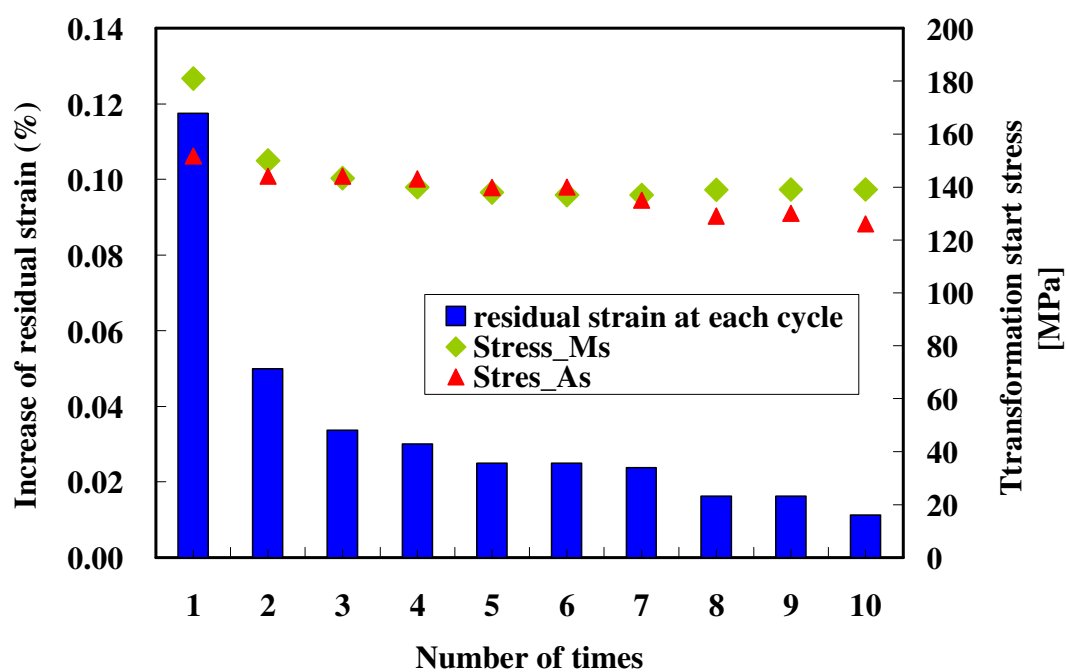


Fig.4-13 Relationship between residual strain/stress induced martensitic transformation stress and number of cycles in tensile test

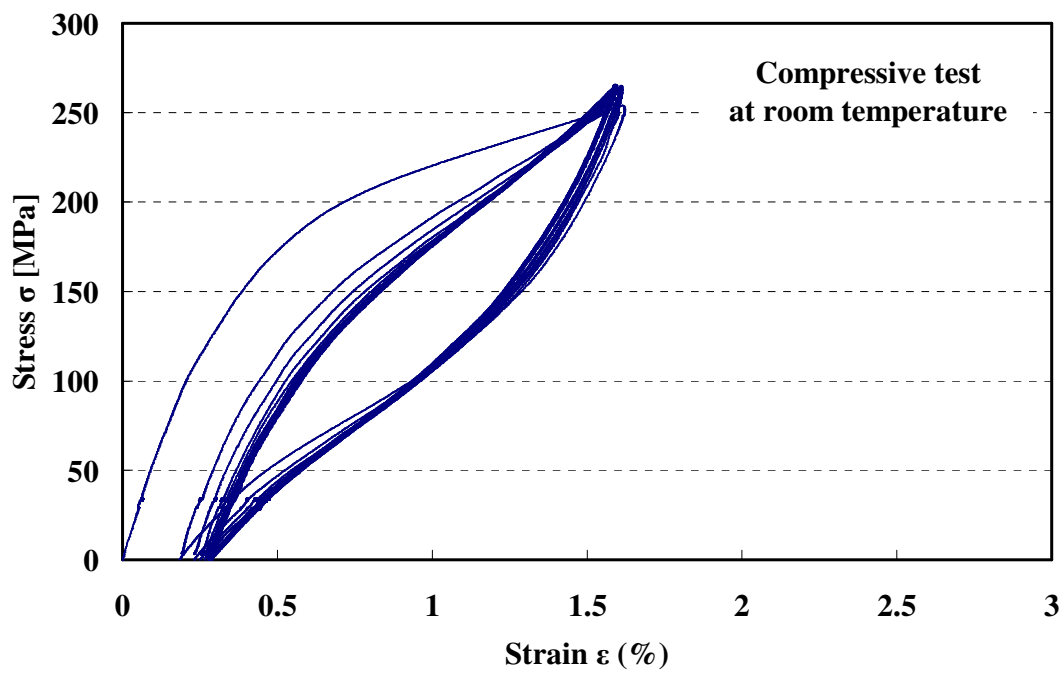


Fig.4-14 Stress strain curve for cyclic compressive test

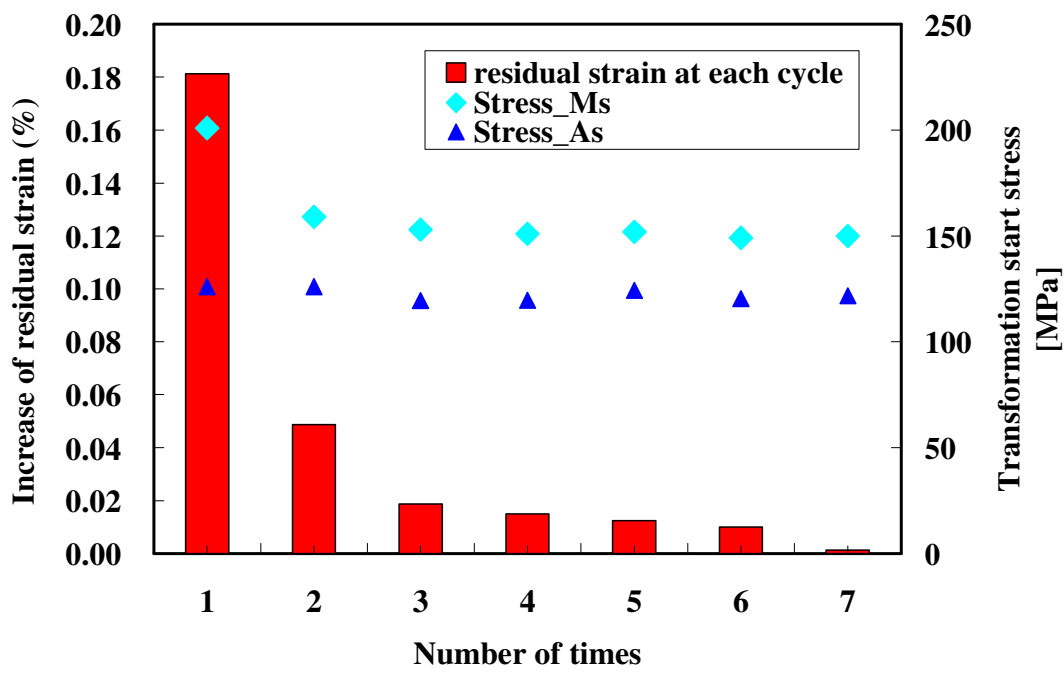


Fig.4-15 Relationship between residual strain/stress induced martensitic transformation stress and number of cycles in compressive test

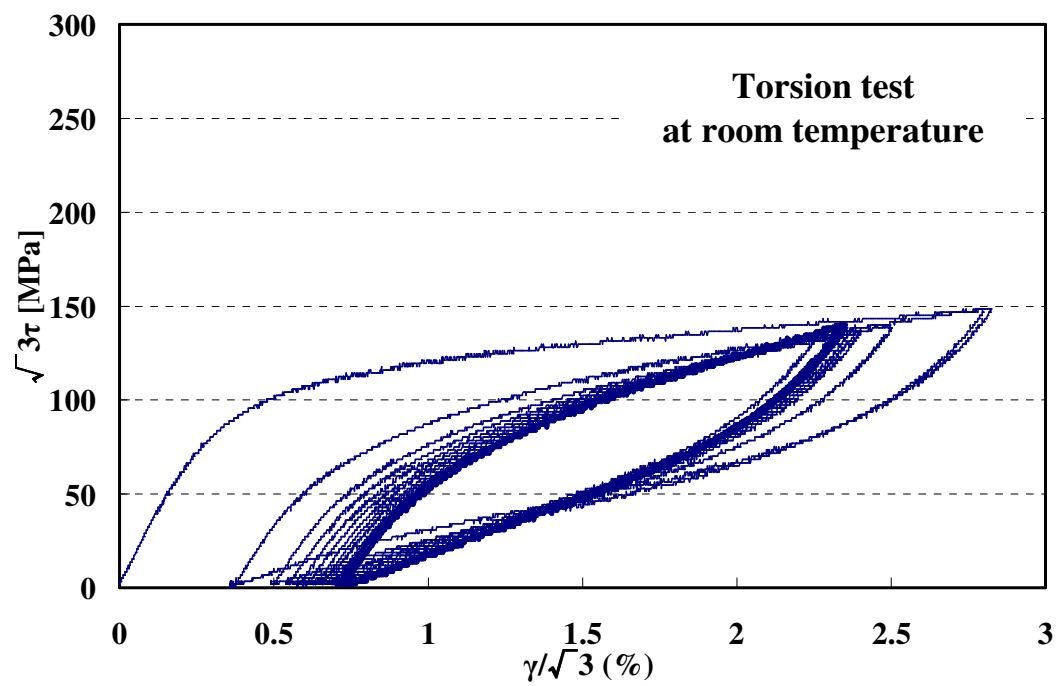


Fig.4-16 Stress strain curve for cyclic torsion test

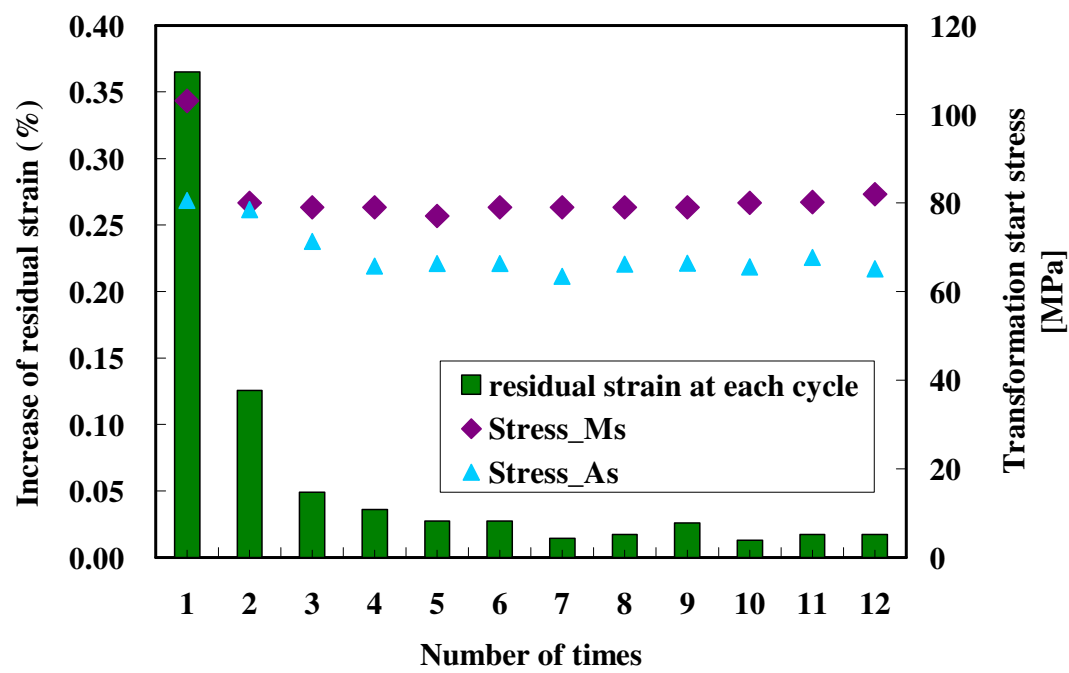


Fig.4-17 Relationship between residual strain/stress induced martensitic transformation stress and number of cycles in torsion test

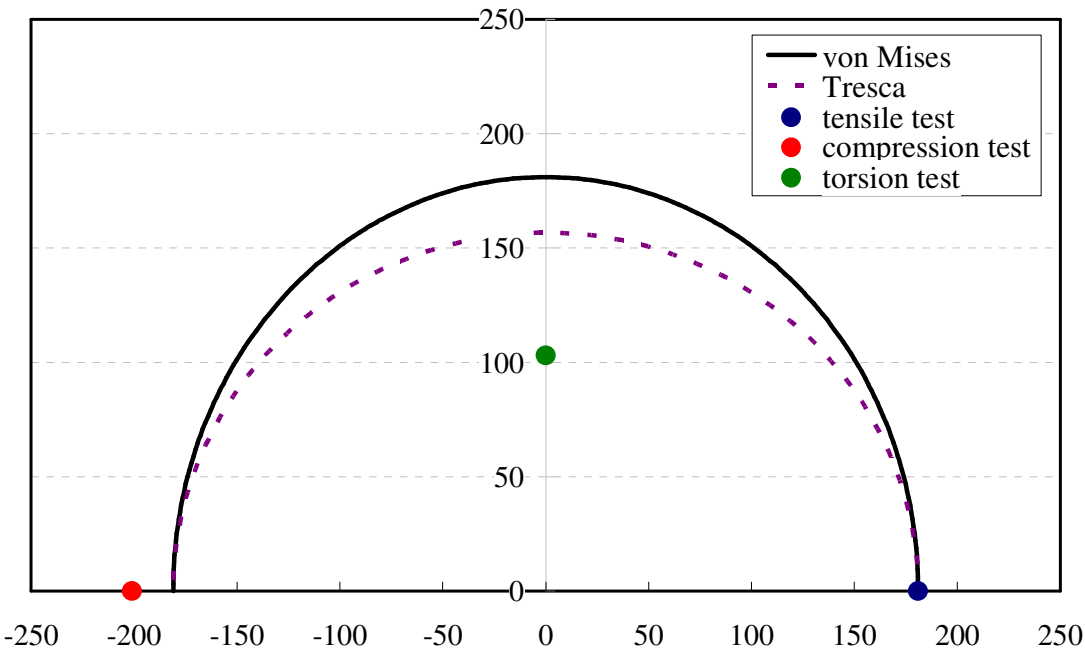


Fig.4-18 Martensite transformation surface at 1st cycle

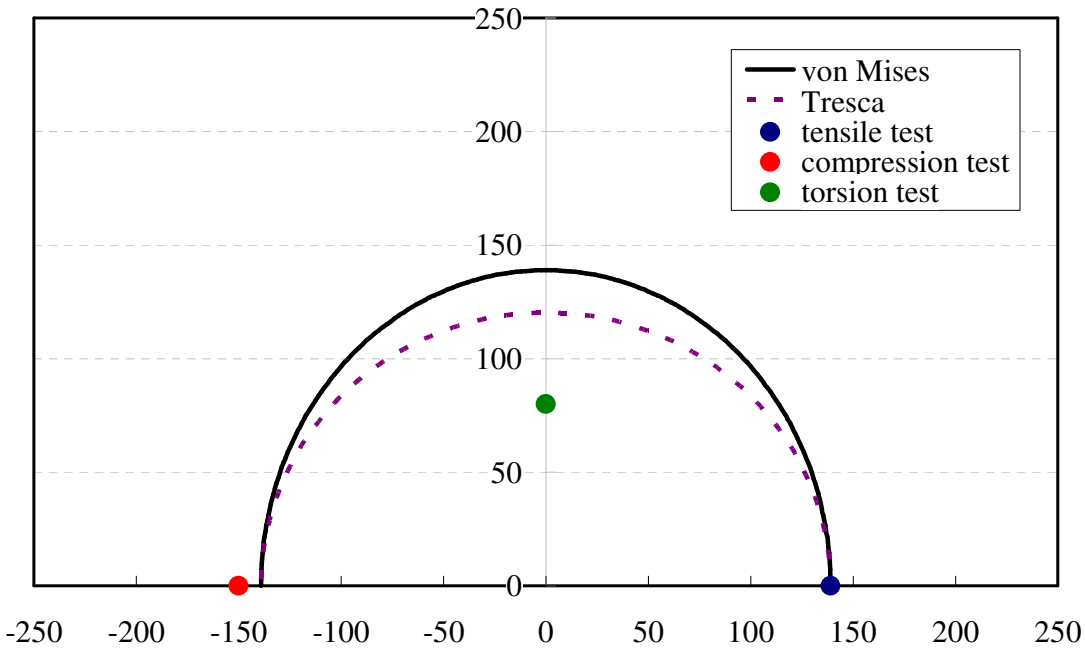


Fig.4-19 Martensite transformation surface at stabilized

4-4. 種々の温度における各種単純負荷試験結果

形状記憶合金の実用化に向けて環境温度に対する変形特性を明らかにすることは重要である。そこで、変形特性に対する環境温度の影響を明らかにするために行った各種単純負荷試験の結果を示す。なお、各試験に用いた試験片は、前節で示した繰り返し負荷試験を終えたものを使用した。これは、繰り返し負荷試験結果より、変形特性が安定することが認められたためである。

20℃、40℃、60℃、および80℃で実施した単軸引張負荷試験結果を図4-20(a)~(d)に示す。縦軸にはロードセルで計測された荷重を試験片標線間部の初期断面積で除した公称応力[MPa]を、横軸にはひずみゲージで計測されたひずみ(%)をとっている。なお、図4-20(a)で示した応力-ひずみ曲線は、先述した単軸引張負荷に対する繰り返し負荷を行った10回目のサイクルを示している。除荷後に残った残留ひずみは、先述のように0.35%であった。最大応力は、225MPaであり、マルテンサイト変態開始応力は0.2%耐力を用いて算出し、その値は140MPaであった(図中○印)。また、逆変態開始応力は、0.2%オフセットを用いて算出し、130MPaであった(図中◇印)。図4-20(b)~(d)に示した単軸引張試験においては、電気炉を用いて加熱した。室温(20℃)で実施した単軸引張負荷試験の後に、試験片は力学試験機に取り付けたままで電気炉による加熱を行った。試験片表面温度が目標温度である40℃、60℃および80℃に達し、温度が安定してからその温度における単軸引張負荷試験を実施した。図4-20(b)~(d)においても応力-ひずみ曲線は同様の傾向を示している。加熱時、温度が上昇するにつれて最大応力およびマルテンサイト変態開始応力がそれぞれ上昇していることが認められた。そこで横軸を温度[℃]、縦軸に変態開始応力[MPa]で整理した(図4-21)。凡例は、○印がマルテンサイト変態開始応力、◇が逆変態開始応力である。図より、変態開始応力は温度に対し線形的に増加していることが認められた。これは、第2章、理論で述べたClausius-Clapeyronの関係に一致する。変態開始応力の増加傾向は、マルテンサイト変態開始応力、逆変態開始応力ともにそれぞれ1℃あたり、0.8MPaであった。また、近似直線において応力がゼロである温度は温度誘起による M_s および A_s に相当し、 $M_s = -146^\circ\text{C}$ および $A_s = -139^\circ\text{C}$ であるが、DSC測定で得られた結果よりも低い。

20℃、40℃、60℃および80℃で実施した単軸圧縮試験の結果を図4-22(a)~(d)に示す。なお応力、ひずみの双方は絶対値で示してある。単軸圧縮試験においては、マルテンサイト変態および逆変態開始応力のそれぞれが単軸引張試験結果とほぼ同等の値を示していた。一方で、最大応力は単軸引張試験結果よりも40MPaほど大きい値となっていた。

20℃、40℃、60℃および80℃で実施した単純ねじり試験の結果を図4-23(a)~(d)に示す。なお、単純ねじり試験については、前節と同様に相当応力および相当ひずみで示した。最大応力は、140MPaであり、マルテンサイト変態開始応力は、81MPa(図中○印)である。また、逆変態開始応力は、65MPa(図中◇印)である。すなわち温度の上昇に伴い、最大応力、マルテンサイト変態開始応力、逆変態開始応力の増加が認められた。マルテンサイト変態開始応力はそれぞれ90MPa、99MPaおよび107MPaであった(図中○印)。また、逆変態開始

応力は、79MPa、93MPa および 105MPa であった。最大応力および変態開始応力は、単軸引張および単軸圧縮試験のそれらと比べて 60～70MPa ほど低い値となっていた。温度に対する変態開始応力の関係を、各種単純負荷試験について横軸を温度[℃]、縦軸に変態開始応力[MPa]で整理した(図 4-24)。単軸引張負荷については、前述の通り、1℃あたり 0.8MPa の変化であった。一方、単軸圧縮負荷および単純ねじり負荷についても変態開始応力は、ほとんど同じ割合で増加する傾向が認められた。

前節と同様、von Mises, Tresca のクライテリアとマルテンサイト変態開始応力を比較し、応力平面であらわした。各種単純負荷試験における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 の理論を紫の破線で示した。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。40℃、60℃および 80℃における各種単純負荷におけるマルテンサイト変態開始応力の変態曲面を図 4-25～4-27 に示す。各温度における単軸圧縮および単純ねじり負荷試験によって得られたマルテンサイト変態開始応力と、von Mises の理論値との比較は、温度に対するマルテンサイト変態開始応力の増加割合が各種単純負荷で同程度であったことから、各温度とも単軸圧縮においておよそ 1%程度のずれであり、単純ねじり負荷に対してはおよそ 43%のずれであった。一方、Tresca の理論値との比較においても同様、各温度におけるマルテンサイト変態開始応力は単軸圧縮負荷時においておよそ 1%程度のずれであり、単純ねじり負荷時においては、およそ 35%程度のずれであった。

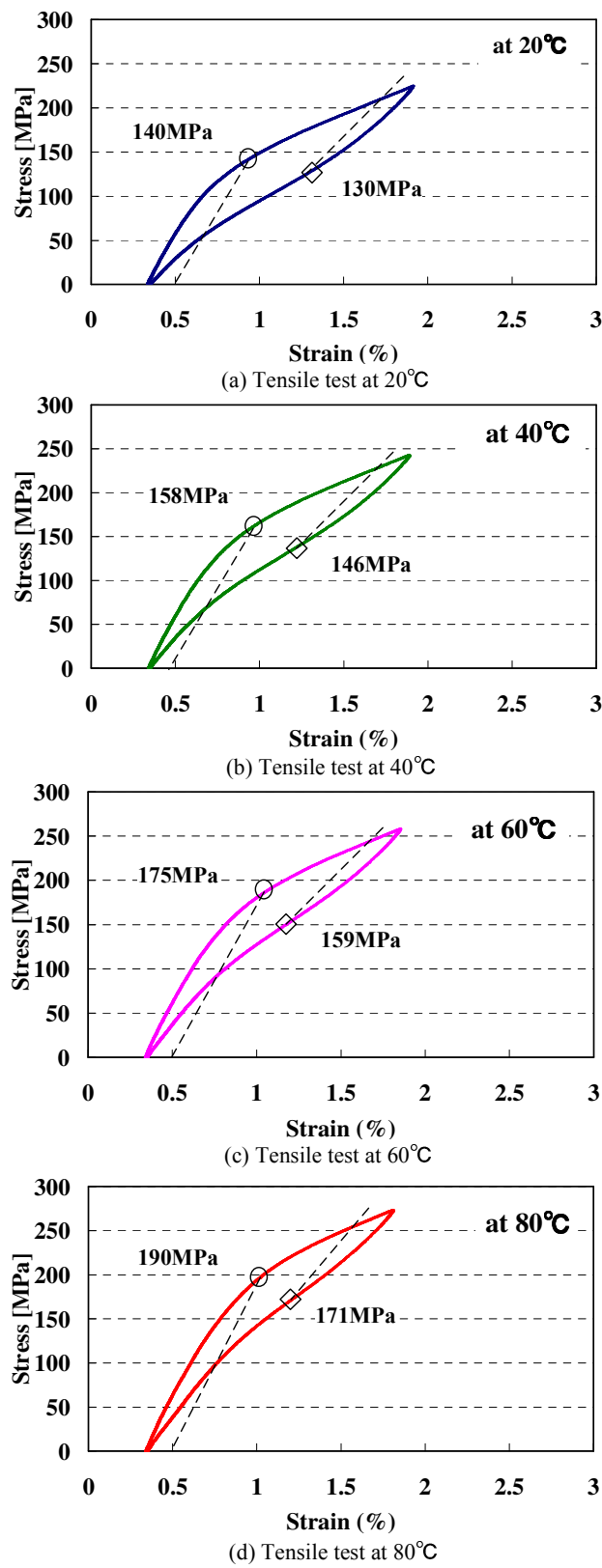


Fig.4-20 Stress strain curve for tensile test at several conditions for about temperature

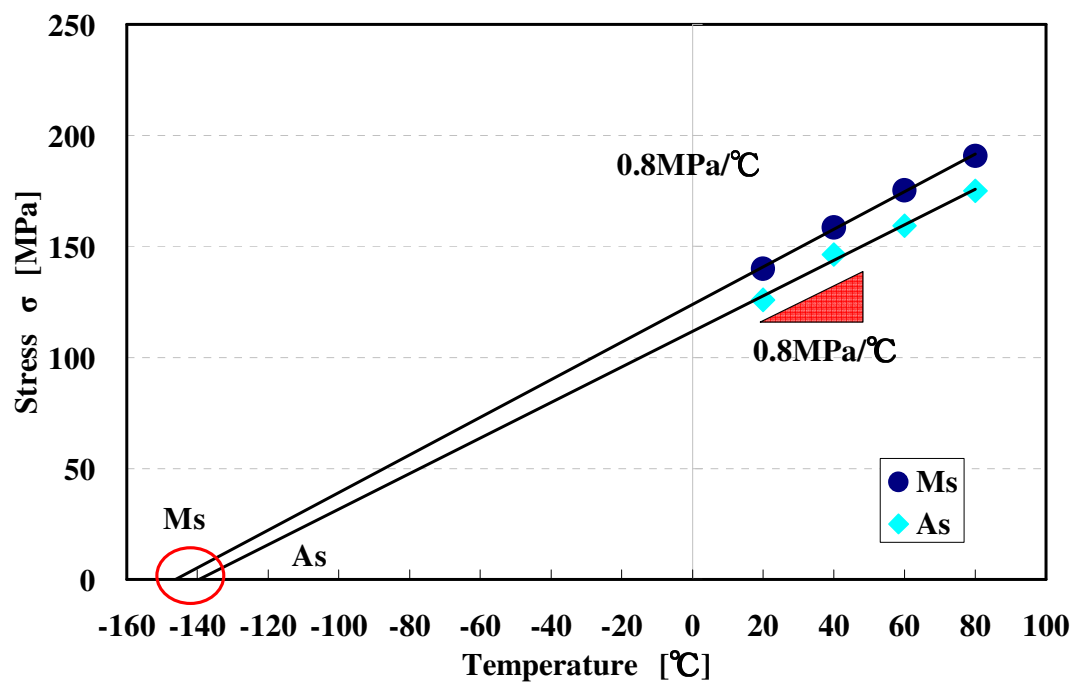


Fig.4-21 Relationship between stress-induced martensitic transformation stress and temperature

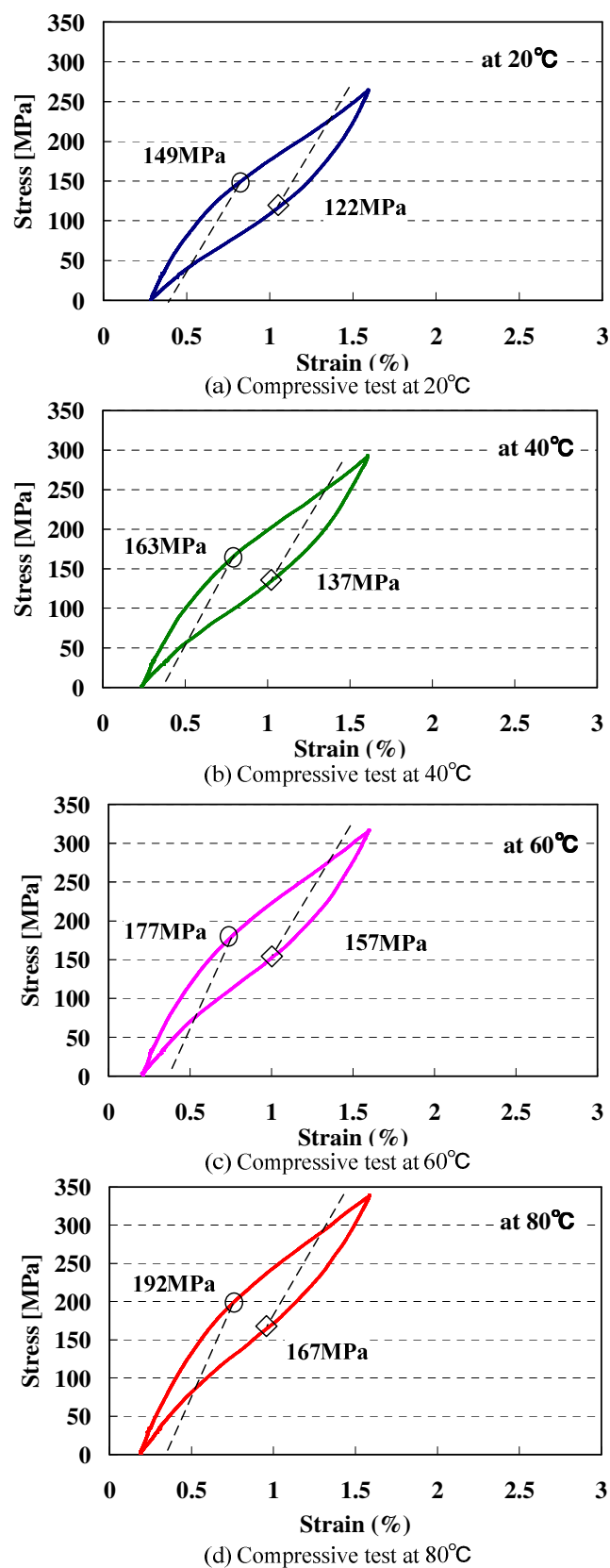


Fig.4-22 Stress strain curve for compressive test at several conditions for about temperature

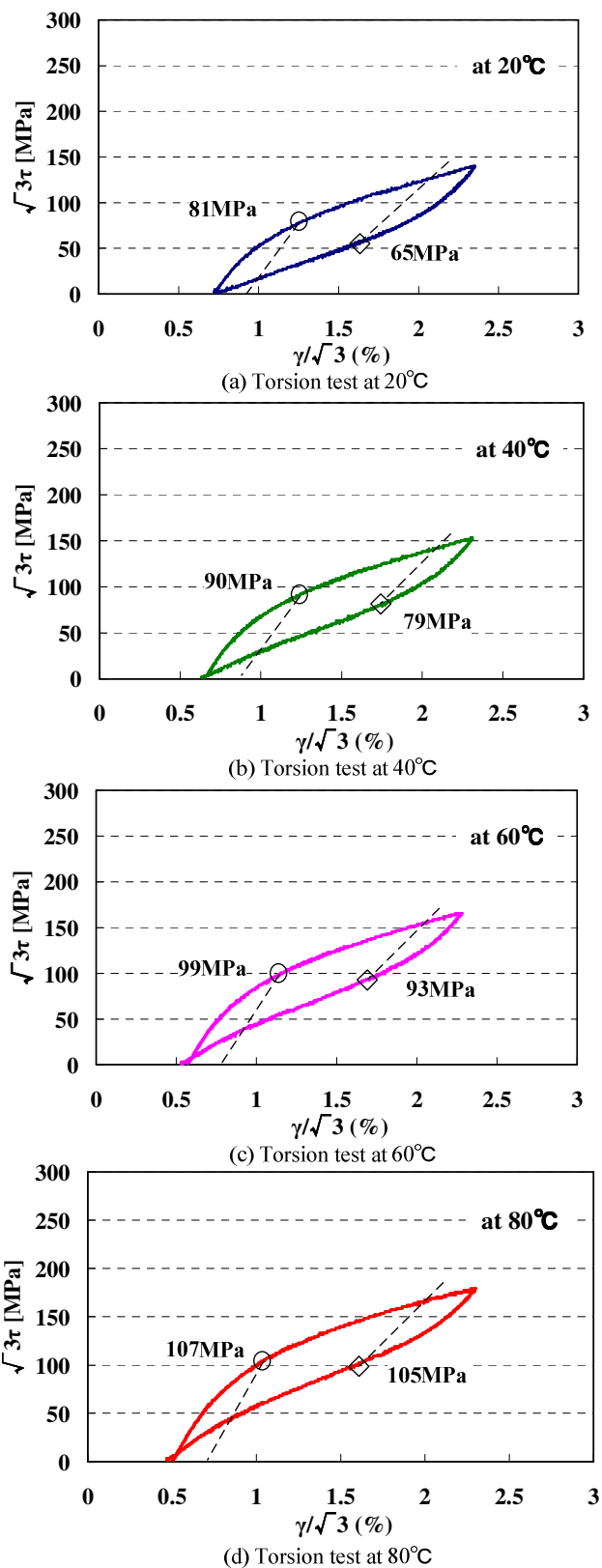


Fig.4-23 Stress strain curve for Torsion test at several conditions for about temperature

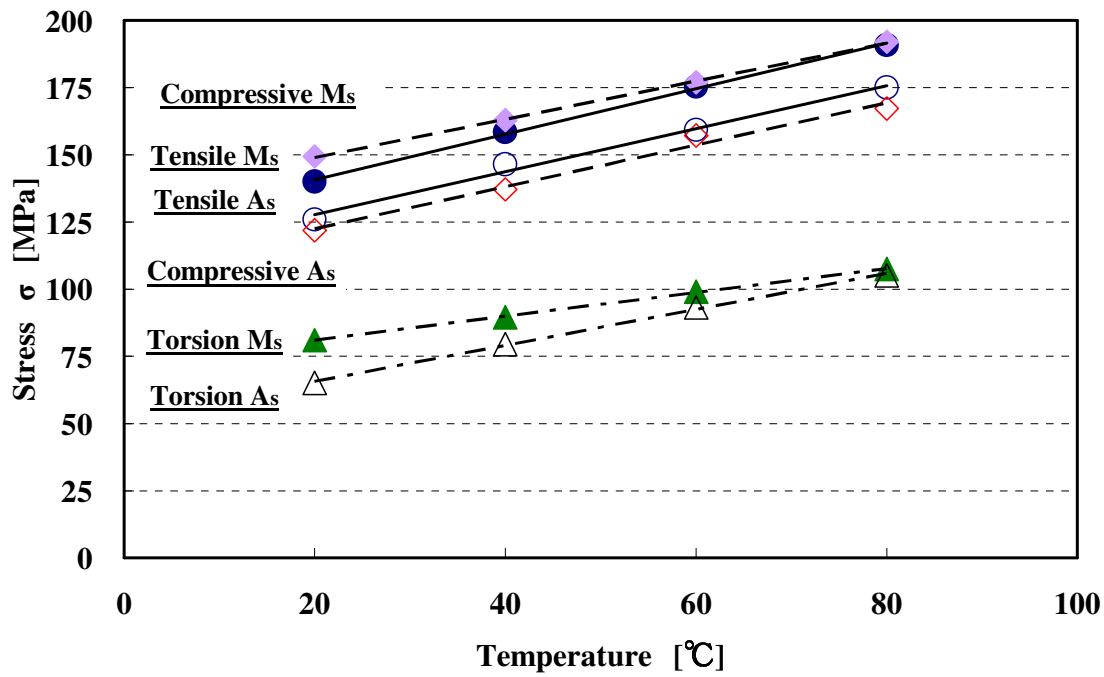


Fig.4-24 Relationship between stress-induced martensitic transformation stress and temperature

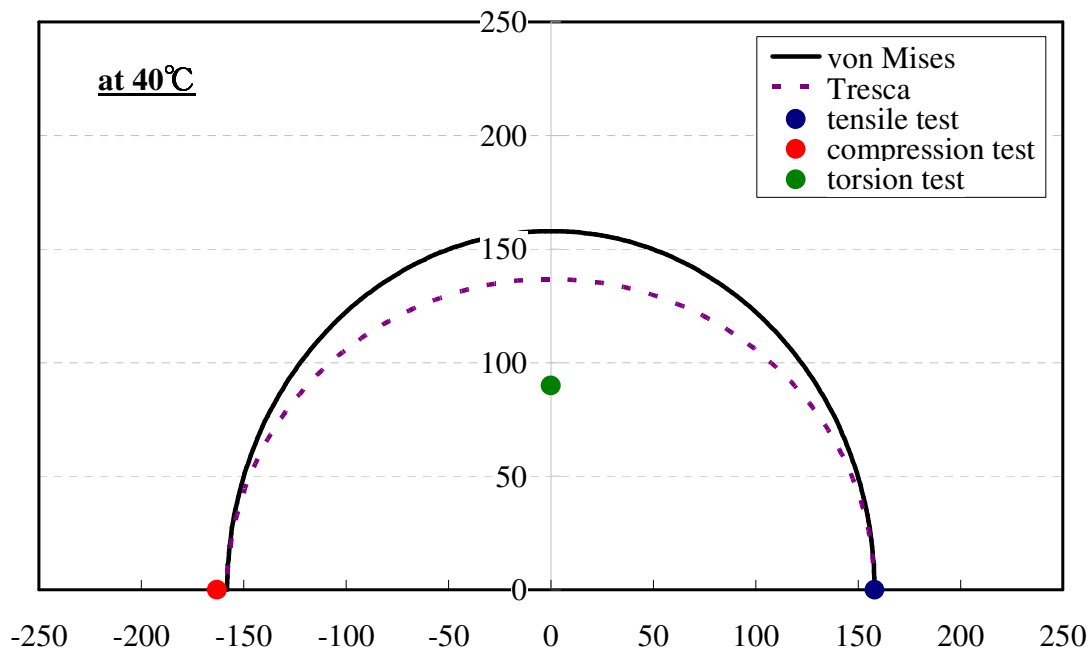


Fig.4-25 Martensite transformation surface at 40°C

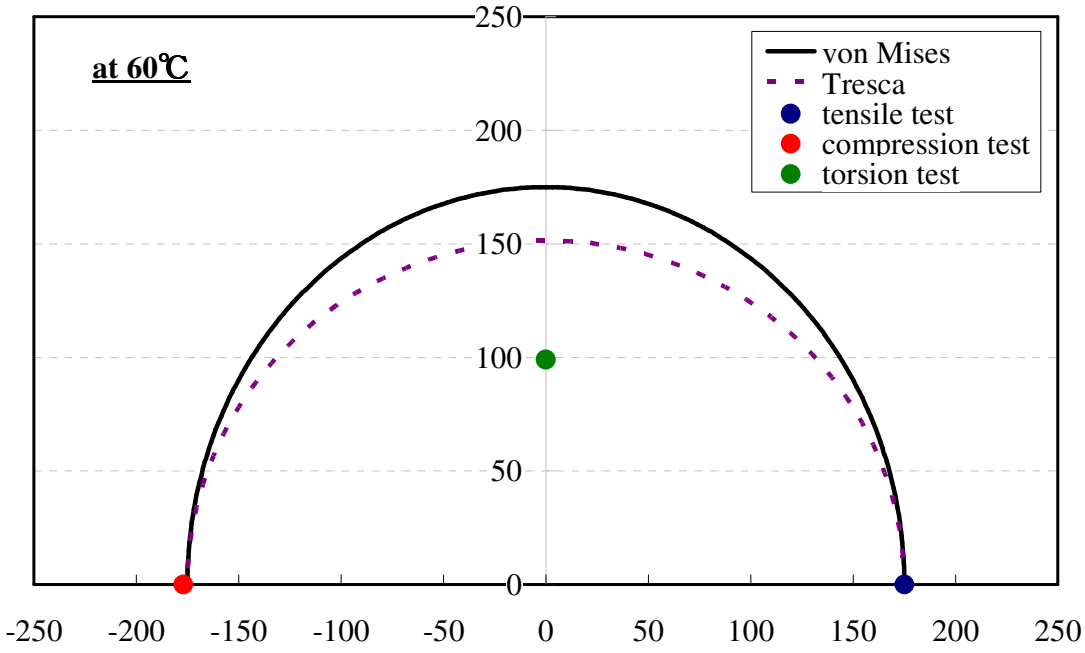


Fig.4-26 Martensite transformation surface at 60°C

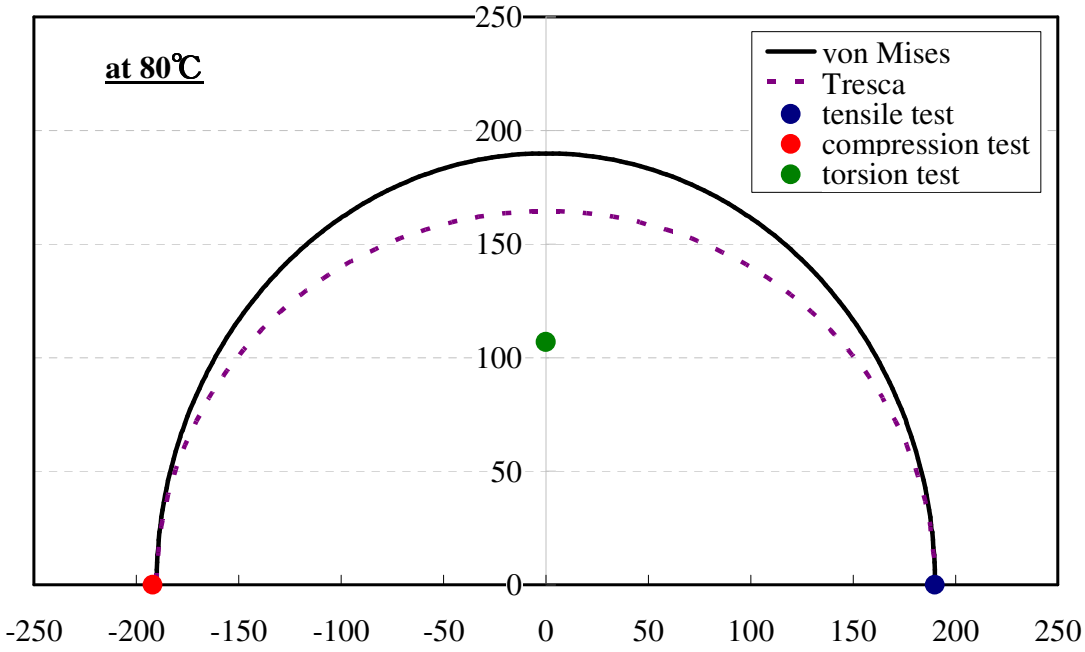


Fig.4-27 Martensite transformation surface at 80°C

第 5 章 考 察

5-1. 変形特性に及ぼす時効効果の影響

変態温度、結晶粒度およびマルテンサイト変態開始応力に関する時効処理時間の影響は、15～30 分間の間で顕著にあらわれており、30～60 分間の間では 15～30 分間と比較して、各特性が変化する割合はゆるやかであることが明らかとなった。

溶体化処理において、急冷をすることにより結晶構造は、高温時の β 相不規則格子構造から規則格子の β_1 構造になる^{5, 16)}。しかしながら、急冷直後は規則化が完了していない状態にある。それゆえ、急冷で生じた材料内の格子欠陥の移動、もしくはそれを消滅させるための時効処理が必要となる。よって、時効処理によって材料内の結晶の短距離あるいは長距離規則度が増加し、変態温度の上昇が引き起こされる¹⁷⁾。また、規則度が増加したことにより、結晶粒界における格子欠陥が消滅し結晶粒度が成長することで結晶粒が大きくなったと考えられる。

時効時間によるマルテンサイト変態開始応力への影響は以下のように説明できる。時効時間が 15 分間であった試験片と 30 分および 60 分間であった試験片にはマルテンサイト変態開始応力の差がおよそ 20MPa あった。また超弾性ひずみは、マルテンサイト変態開始応力が低かった時効時間 60 分間の試験片が最も多かった。Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金に負荷を与えると、すべりによる塑性変形に先立って、マルテンサイト変態が生じることが予備実験により確認されている。この一例を図 5-2 に示す。ひずみ量 1% まで与えた試験においては、除荷により変形が全て元に戻っているものの、ひずみ量 3% まで与えた試験においては、残留ひずみが生じている。しかしながら、より小さなひずみ量 1% を与えた試験においては、除荷によりひずみが全て回復している。よって、すべりによる塑性変形に先立ってマルテンサイト変態が生じていることが考えられる。結晶粒が小さいと、結晶粒間の拘束力が大きくなり、応力誘起マルテンサイト相の生成が困難と考えられる。その結果、マルテンサイト変態開始応力が高くなり、すべり変形を伴う降伏応力までの差が小さくなる。よって、除荷により回復する超弾性ひずみが少ないと考えられる。ゆえに、結晶粒を大きくする、すなわち時効時間を長くすることで、マルテンサイト変態開始応力を低下させることができたものとする。Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金にみられたこれらの傾向は、これまでに報告されている他の Cu-Al-Mn 系形状記憶合金の特徴と一致する。

5-2. 変形特性に及ぼす繰り返し負荷の影響

変形特性に対する繰り返し負荷の影響を単軸引張、単軸圧縮および単純ねじりの各種単純負荷試験によって調査した。負荷-除荷サイクル前後での残留ひずみ各変態応力の変化に着目した。それぞれの力学特性は、回を重ねるごとに安定し、一定値に近づいていく傾向が認められた。

繰り返しサイクルによって、残留ひずみが増加していた。すなわち、除荷後にはすべりによる塑性ひずみが存在していたために、残留ひずみが増加したと考えられる。

マルテンサイト変態開始応力は、各種単純負荷に対して 2 回目の負荷-除荷サイクルで 1 回目に対しておよそ 20%程度減少していた。この現象が現れる原因として、1 回目の負荷-除荷サイクル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。3 回目以降において、マルテンサイト変態開始応力の減少傾向は、1 回目と 2 回目の間と比較するとゆるやかであった。試験を終了したサイクルにおけるマルテンサイト変態開始応力は、2 回目に対して単軸引張および単軸圧縮でおよそ、6%の減少、単純ねじりでは変化していなかった。負荷-除荷サイクルを重ねるごとに、サイクル前後での残留ひずみの差分は減少していたことから、変態を助ける残留応力場の変化が少なく、徐々に安定していったためと考えられる。以上の特性が、単軸引張負荷だけでなく、単軸圧縮および単純ねじり負荷に関しても明らかとなった。これらのことから、実用化を考えた際、あらかじめ負荷-除荷の繰り返しサイクルを施しておくことで、変形特性が安定化し、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。

5-3. 種々の温度における変形特性

種々の環境温度で各種単純負荷試験を実施することで、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金の応力温度線図が明らかになった。変態応力と温度は線形的に比例する関係であり、これは第2章 理論で述べた Clausius-Clapeyron の関係と一致する。一方で、第4章 図4-19の変態応力-温度の関係において、線形近似式の応力がゼロになるところの変態温度は、DSC による変態温度測定で得られた温度とは一致しなかった。この結果は、DSC 測定で得られる温度誘起によるマルテンサイト変態点から応力誘起によるマルテンサイト変態点に過冷却という変態駆動力を与えることが必要であることを示していると考えられる。あるいは、使用した試験片は安定化のために繰り返し負荷-除荷を与えたものであることから負荷履歴の影響も考えられる。DSC 測定で得られた変態温度が、変態応力-温度関係における線形近似式の応力がゼロとなる変態温度と一致しないという結果は、他の Cu-Al-Mn 系形状記憶合金に関して報告された結果と同様の傾向である¹⁸⁾。

これまでに報告されている Ti-50.8Ni 形状記憶合金に関しての環境温度に対する単軸引張応力の変化¹⁹⁾と比較した(図5-2)。縦軸にマルテンサイト変態開始応力[MPa]を、横軸には温度[°C]をとっている。Ti-50.8Ni 形状記憶合金は、1°C当たり 6MPa の増加傾向であるのに対し、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金は1°C当たり 0.8MPa の増加傾向であった。これは、誘起されるマルテンサイト相の種類が Ti-Ni 系と Cu-Al-Mn 系形状記憶合金では異なるためだと考えられる。すなわち、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金の環境温度に対する作動応力の変化は、Ti-50.8Ni 形状記憶合金よりも緩やかであった。ゆえに、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金は温度変化による影響を受けにくい形状記憶合金であることが明らかとなった。

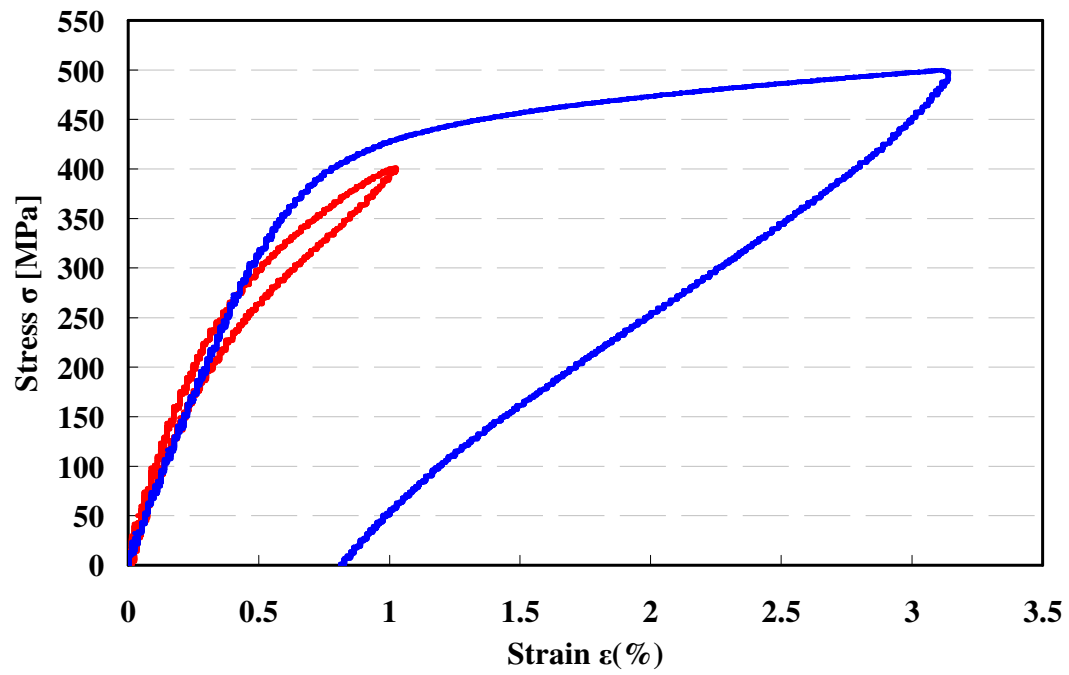


Fig. 5-1 Example of stress-strain curve

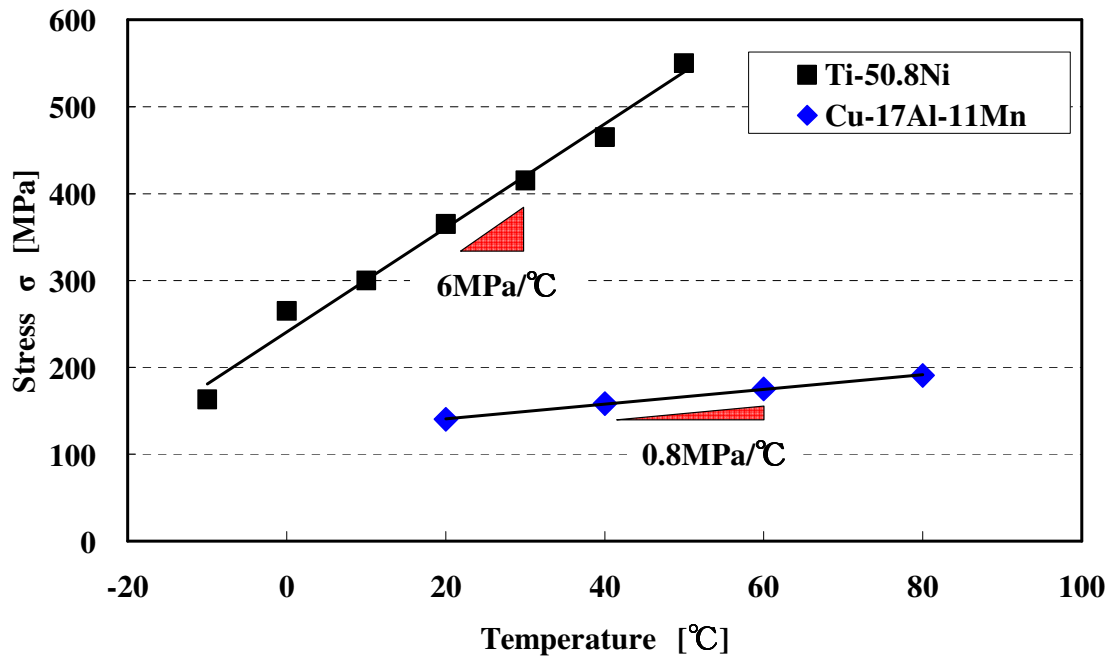


Fig. 5-2 Comparison Ti-50.8Ni and Cu-17Al-11Mn shape memory alloy

第6章 結 言

Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金の変形特性を明らかにすることを目的として、時効処理の影響、繰り返し特性、および環境温度が及ぼす影響を単軸引張、単軸圧縮および単純ねじりの各種単純負荷試験により調査した。

- ◆ 時効処理(100℃)の影響は、変態温度、結晶粒度およびマルテンサイト変態開始応力に関して、15～30 分間の間で大きな増加あるいは減少傾向を示し、30～60 分間においては、それらの増加・減少傾向は、小さくなっていた。
- ◆ 負荷-除荷を繰り返し与えると、1 回目と 2 回目のサイクルでマルテンサイト変態開始応力および逆変態開始応力は、大きく減少し、サイクルを重ねるごとに次第にある一定値に近づく傾向が明らかとなった。
- ◆ また、サイクル前後での残留ひずみの差分は負荷-除荷を繰り返す度に小さくなり、安定化することが明らかとなった。
- ◆ 環境温度が上昇するにつれて各変態開始応力は線形的に増加し、単軸引張と単軸圧縮負荷に対してほぼ同じ傾きで増加、単純ねじり負荷に対しては単軸引張や単軸圧縮と比較して、ゆるやかな傾きで増加していた。
- ◆ 環境温度に対するマルテンサイト変態開始応力の増加傾向は、Ti-50.8Ni と比較してゆるやかであった。

これらの結果は、Cu-17Al-11Mn 形状記憶合金の広範な応用展開のために不可欠な変形特性を明らかに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, 5.
- (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) 須藤祐司, 大森俊洋, 山内清, 貝沼亮介, 肥田直樹, 石田清二, 高強度 Cu-Al-Mn 系超弾性合金の開発, 日本機械学会 2007 年度年次大会講演論文集, (2007) 167
- (5) R.Kainuma, S.Takahashi, and K.Ishida, Thermoelastic Martensite and Shape Memory Effect in Ductile Cu-Al-Mn Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol 27A, (1996) 2187-2195
- (6) Y.Sutou, T.Omori, N.Koeda, R.Kainuma, K.Ishida, Effect of grain size and texture on damping properties of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A* 438-440, (2006)743-746
- (7) H.Kato, T.Ozu, S.Hashimoto, S.Miura, Cyclic stress-strain response of superelastic Cu-Al-Mn alloy single crystals, *Materials Science and Engineering A* 264, (1999)245-253
- (8) U.S.Mallik, V.Sampath, Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 469, (2009)156-163
- (9) R.Kainuma, N.Sato, X.J.Liu, I.Ohnuma, K.Ishida, Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu-Al-Mn system, *Journal of Alloys and Compounds* 266, (1998)191-200
- (10) A.Mielczarek, N.Kopp, W.Riehemann, Aging effects after heat treatment in Cu-Al-Mn shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A* 521-522, (2009)182-185
- (11) 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.
- (12) <http://www.fitec.co.jp>, The homepage of FURUKAWA TECHNO MATERIAL CO, LTD
- (13) Y.Sutou, N.Koeda, T.Omori, R.Kainuma, K.Ishida, Effects of aging on stress-induced martensitic transformation in ductile Cu-Al-Mn-based shape memory alloys, *Acta Materialia* 57, (2009)5759-5770
- (14) 鈴木秀和, 岡本貴幸, 平田雄一, 脇田将見, Cu-Al-Mn 合金の超弾性特性に及ぼす組織制御の効果, ばね技術研究会 ばね論文集, 2005, pp23-30
- (15) von Gunter Petzow, 松村源太郎 訳, 金属エッチング技術, 1977, pp62
- (16) Y.Sutou, T.Omori, K.Yamauchi, N.Ono, R.Kainuma, K.Ishida, Effect of grain size and texture on pseudoelasticity in Cu-Al-Mn-based shape memory wire, *Acta Materialia*

- 53, (2005)4121-4113
- (17) S.Ii, K.Tsuchiya, T.Koyano, Aging effect on martensitic transformation at cryogenic temperatures in Cu-Al-Mn alloy, ESOMAT, (2009)
 - (18) N.Zarubova, V.Novak, Phase stability of CuAlMn Shape memory alloys, Materials Science and Engineering A 378, (2004)216-221
 - (19) 沢田豊, 精密遠心鑄造 TiNi 形状記憶合金の力学特性に関する実験的研究, 平成 17 年度三重大学大学院工学研究科修士論文, 2005
 - (20) 長田修次, 柳本潤, 基礎からわかる塑性加工
 - (21) Y.C ファン, 訳大橋義夫, 連続体の入門力学, 培風館, pp61-67, 1974.
 - (22) 平修二, 現代 材料力学, オーム社, pp153-156, 1970
 - (23) 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，終始直接御指導いただきました稲葉忠司教授および吉川高正助教に深く感謝いたします。また，側面から数多くの助言をいただきました，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先生，愛知教育大学の北村一浩先生には大学院の講義の際だけではなく，形状記憶合金勉強会においても大変お世話になりました。

さらに，本論文を製作するにあたりご協力いただいた生体システム工学研究室の博士後期課程および前期課程，ならびに学部4年生の皆様に深く御礼申し上げます。実験を遂行するにあたり協力していただいた金属チームの皆様に心から感謝いたします。特に，同じ形状記憶合金に関して研究を遂行していた博士前期課程1年の成澤麻人君には感謝の言葉しかありません。高等専門学校から現在に至るまで，さまざまな知見を与えて下さいました先生方，時に楽しく，時に辛いことを一緒に乗り越えてきた仲間たち，そして常に支えてくださいました両親にも，この場をお借りして御礼の言葉を申し上げます。ありがとうございました。

平成23年 3月吉日
伊藤 崇順