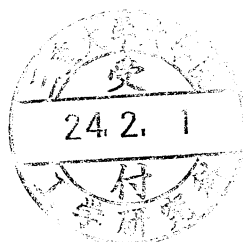


修士論文

平成 23 年度

**Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の
変形機構と回復応力に関する実験的研究**



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

成澤 麻人

目次

第1章 序論	1
1・1 緒言	1
1・2 本論文の構成	2
第2章 理論	3
2・1 形状記憶合金	3
2・1・1 形状記憶特性	3
2・1・2 形状記憶合金の歴史	3
2・1・3 鉄系形状記憶合金	4
2・2 マルテンサイト変態と形状記憶特性	5
2・2・1 マルテンサイト変態	5
2・2・2 格子変形	5
2・2・3 無拡散相変態	6
2・2・4 晶癖面とバリエーション	6
2・2・5 Fe-Mn-Si-Cr 系形状記憶合金の結晶方位関係	7
2・3 マルテンサイト変態の熱力学	7
2・4 形状記憶特性と超弾性特性	10
2・4・1 メカニズム	10
2・4・2 変形挙動	10
2・5 金属材料の降伏条件	11
2・5・1 破損と破壊	11
2・5・2 最大主応力説	11
2・5・3 最大せん断応力説	12
2・5・4 最大ひずみエネルギー説	12
第3章 変形機構調査	25
3・1 緒言	25
3・2 実験方法	26
3・2・1 試料および試験片	26
3・2・2 力学試験機概要	27
3・2・3 応力の算出方法	27
3・2・4 ひずみの測定方法	28
3・2・5 試験片温度測定	29
3・2・6 複合負荷試験条件	29

3・2・7 実験手順	29
3・3 実験結果および考察	31
3・3・1 単軸引張負荷試験結果	31
3・3・2 単軸圧縮負荷試験結果	32
3・3・3 単純ねじり負荷試験結果	32
3・3・4 複合負荷試験結果	33
3・3・5 応力誘起マルテンサイト変態開始応力	33
3・3・6 変態ひずみ・塑性ひずみと応力の関係	34
3・3・7 初期マルテンサイト変態面および降伏面	35
3・3・8 再負荷試験	36
3・4 結言	38
第4章 回復応力調査	59
4・1 緒言	59
4・2 実験方法	60
4・2・1 試料および試験片	60
4・2・2 力学試験機および測定方法	60
4・2・3 実験手順	60
4・3 実験結果および考察	62
4・3・1 回復応力によるすべり変形の進行の有無	62
4・3・2 高温域における変形挙動	63
4・3・3 温度変化に対する回復応力の応答	64
4・4 結言	67
第5章 総括	78
参考文献	80
謝辞	82

第1章 序論

1・1 緒言

近年，省資源・省エネルギー・低公害への関心が高まるにつれ，知的材料(Intelligent material)を利用したセンサーやアクチュエータの研究が盛んになされている⁽¹⁾．知的材料は温度，電界，磁界等の環境の変化に対し，Sensing(検知する)機能，Processing(考えて判断する)機能，そしてActing(行動する)機能を備えた次世代の材料である．代表的な知的材料には形状記憶合金，形状記憶ポリマー，圧電材料，磁歪材料が挙げられる．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．

形状記憶合金は形状記憶特性と超弾性特性という2つの特性を有する材料である．形状記憶合金に負荷を加え，除荷したのちに残留した変形は加熱によって回復する．与えた変形が加熱によって回復する特性を形状記憶特性と称する．また形状回復させる際，変形を拘束して加熱すると材料が元の形状に戻ろうとする力，すなわち回復応力が発生する．形状記憶合金の形状記憶特性を利用することによってアクチュエータの動力源としての応用が可能となる⁽²⁾．また，高温域で負荷を加えて非弾性変形を与えると，除荷後に変形が残留せず回復する．与えた非弾性変形が除荷のみで回復する特性を超弾性特性と呼ぶ．変形によって形状記憶合金にエネルギーを吸収させることができるため，超弾性特性を利用することで防振材としての応用が可能である⁽²⁾．これらの特性は，材料内の母相が応力によってマルテンサイト相に相変態する応力誘起マルテンサイト変態と，結晶間の整合性を保つために導入される双晶による格子不変変形，そしてマルテンサイト相から母相に戻る逆変態に起因する⁽³⁾．

形状記憶特性を示す合金には多くの種類があるが，その中でも現在，Ti-Ni系，銅系および鉄系の形状記憶合金が実用化されている．Ti-Ni系形状記憶合金は銅系，鉄系の形状記憶合金と比べて形状回復量が大きい．また，疲労強度，耐食性，生体適合性に優れているため，工業，医療などの幅広い分野で応用されている．その反面，高価で難加工材料であり，重力偏析が起きやすいという欠点があるため，Ti-Ni系形状記憶合金の応用は小型で単純な形状の製品に限られている⁽⁴⁾．一方，鉄系形状記憶合金は形状回復量が少なく，マルテンサイト変態温度と逆変態温度との差が大きいという欠点を持つが，組成的に高価な元素を含まないため，材料自体は非常に安価である．また，鉄鋼やステンレス鋼の生産設備を利用しての大量生産が可能であるため，Ti-Ni系形状記憶合金と比較してコストを大幅に抑えることができる．加えて，良好な加工性を有しているため，複雑な形状の製品を容易に作製することができる．以上の理由から，鉄系形状記憶合金はTi-Ni系形状記憶合金では困難であった大型構造物材料への応用が高く期待されている材料である⁽⁵⁾．

鉄系形状記憶合金は1982年にFe-Mn-Si合金に形状記憶特性が発見されて以来、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てきた。その結果、Fe-28Mn-6Si-5Cr(mass%)形状記憶合金が開発された。現在、鉄系形状記憶合金の実用化を目指した開発のほとんどはFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金を用いて進められている⁽⁶⁾。以上に述べたように、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金は今後の産業発展に大きく貢献する可能性を秘めた材料である。

本材料に関して、応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形が発生する臨界応力が近いという報告がある⁽⁶⁾。このことは、負荷時にマルテンサイト変態とすべり変形が同時に進行し、形状記憶効果の制御が困難になることを意味する。形状回復量や回復応力を制御できなければ、設計時に意図していた機能を使用時に発揮できない可能性がある。したがって、本材料を応用するためには、発生する変態ひずみ、塑性ひずみ、および回復応力の大きさを予測・制御できることが肝要である。また、本材料は研究報告が少なく、明らかにされていない特性が多いため、実験的に特性を調査することは重要である。そこで本研究では、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の変形機構と回復応力に関する基礎的な特性を、構成方程式の構築を視野に据えた実験によって解明することを目的とした。応用の観点から、以下の点に着目した。

- (1) 応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形の発現応力
- (2) 応力に対する変態ひずみと塑性ひずみの増加傾向
- (3) 温度に対する回復応力の変化

以上3つの特性について調査することで、本材料のさらなる応用の展開を目指した。

1・2 本論文の構成

本論文はFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の特性を、変形機構、回復応力の2つの観点から述べるために、次の構成で成り立っている。第1章(本章)で本研究の意義と目的を述べた後、形状記憶合金の歴史と形状記憶特性の原理を第2章で紹介する。その上で、第3章において変形機構の観点から調査し、(1)、(2)の特性を解明した結果を示す。次いで第4章に(3)の特性を解明した結果を記述する。そして、最終章である第5章にて本論文の総括を述べる。

第2章 理論

2・1 形状記憶合金

2・1・1 形状記憶特性⁽³⁾

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。以上の変形と形状回復挙動が形状記憶特性である。ところで、形状記憶合金を逆変態温度以上の環境におくと、先述の形状回復挙動によって、負荷時に生じた数%のひずみが除荷のみで回復する。この除荷のみでひずみが回復する特性は超弾性特性と呼ばれる。この場合、負荷過程および除荷過程における応力-ひずみ関係は非線形となり、ヒステリシスループを描くので、負荷および除荷により生じる回復ひずみエネルギーおよび散逸ひずみエネルギーの値は、通常の金属の弾性範囲内における各ひずみエネルギーの値に比較して非常に大きくなる。このような応力-ひずみ関係の特徴に基づき、形状記憶合金の応用において利用できる特性として回復変形、回復応力、ひずみエネルギーの蓄積・散逸、これらの組み合わせが考えられる。

2・1・2 形状記憶合金の歴史

形状記憶特性は1951年にイリノイ大学で単結晶のAu-Cd合金において初めて発見された⁽⁷⁾。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⁽⁸⁾。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⁽³⁾。形状記憶特性を示す主な合金を表2-1-1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2-1-1～2-1-4にTi-Ni系形状記憶合金の実用例を示す。

ところで、Ti-Ni系形状記憶合金は難加工性材料であり、切削加工によって複雑な形状の

製品を作製することが困難である。また鑄造による製造を考えると、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。

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⁽¹²⁾。この時に用いられた合金は Fe-30Mn-1Si(mass%)合金であり、マルテンサイト変態開始温度は 100℃付近であった。この変態開始温度を下げるべく、組成研究が行われ、Fe-30Mn-6Si 合金等が開発された。1984 年から新日本製鐵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⁽¹³⁾。

鉄系形状記憶合金は素材自体が非常に安価であり、また鋼やステンレス鋼の大量生産設備を利用して製造できる工程も多いため、Ti-Ni 系形状記憶合金と比較してコストを遥かに低く抑えることができる。また、良好な加工性を有する材料であり、自由な形状の製品を作製することが容易である。これらの利点を有することから、鉄系形状記憶合金は Ti-Ni 系形状記憶合金の代替として期待され開発が進められてきた。しかしながら、鉄系形状記憶合金の形状回復ひずみは最大で 4%程であり、Ti-Ni 系形状記憶合金に及ばない。また上述したように Ti-Ni 系形状記憶合金は小型の部材への応用が大半であるが、形状回復ひずみの小さい鉄系形状記憶合金を Ti-Ni 系形状記憶合金と同様の小型の部材に活用することは適切でない。一方、コストや加工性といった観点から、鉄系形状記憶合金は Ti-Ni 系形状記憶合金では実現困難である形状記憶特性を持った大型構造用材料として期待されている。現在すでに形状記憶合金管継手⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、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⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾への適用が検討され始めている。(図 2-1-5~図 2-1-6)

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、理想状態である単結晶の形状回復特性は概ね解明されてきた。現在、鉄系形状記憶合金の実用化に向け多結晶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室温に近い M_s 点を持つような成分調整の結果、Fe-28Mn-6Si-5Cr(mass%)が開発された⁽⁶⁾。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。

2・2 マルテンサイト変態と形状記憶特性⁽³⁾

2・2・1 マルテンサイト変態

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

鉄を例にすると、高温で安定な面心立方晶の 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。マルテンサイト変態が起こる材料の中に形状記憶合金がある。形状記憶合金の持つ形状記憶特性はマルテンサイト相が母相へ戻るマルテンサイト逆変態に伴う形状回復挙動である。

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

2・2・2 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 2-2-1～2-2-2 に示す。図 2-2-1 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。

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

$$\begin{aligned} &[0\ 1\ 0]\alpha' - [1\ 1\ 0]\gamma \\ &[0\ 0\ 1]\alpha' - [0\ 0\ 1]\gamma \end{aligned}$$

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図 2-2-3 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。

2・2・4 晶癖面とバリエーション

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 2-2-4 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て塑性変形を起こし、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2-2-4(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。

2・2・5 Fe-Mn-Si-Cr 系形状記憶合金の結晶方位関係⁽¹⁷⁾

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

2・3 マルテンサイト変態の熱力学⁽³⁾

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2-3-1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℃以上になるが、一般的に形状記憶合金の場合には数℃から数十℃である。

これは、形状記憶合金において、母相とマルテンサイト相の界面の整合性が良いことが一つの理由となっている。

マルテンサイト変態は、合金を M_s 点以下に冷却することによって誘起するが、 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。

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ G &= U + PV - TS \end{aligned} \quad (2-3-1)$$

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。

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

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。

$$\begin{aligned} G^{*P} &= H^{*P} + TS^P \\ G^{*M} &= H^{*M} - TS^M \end{aligned} \quad (2-3-3)$$

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。

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= G^{*P} - G^{*M} \\ &= (H^{*P} - H^{*M}) - T_0(F)(S^P - S^M) \\ &= \Delta H^* - T_0(F)\Delta S = 0 \end{aligned} \quad (2-3-4)$$

その結果、次のような関係が得られる。

$$\frac{\Delta H^*}{T_0(F)} = \Delta S \quad (2-3-5)$$

さて、熱力学の第一及び第二法則により、次式が成り立つ。

$$(2-3-6)$$

$$dG^* = VdP - SdT - l dF$$

この式は、一定圧力の条件では、次のように変形できる。

$$dG^* = -SdT - l dF \quad (2-3-7)$$

その結果、一定圧力条件下では、図 2-3-1 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、次式のようである。

$$dG^{*P} = dG^{*M} \quad (2-3-8)$$

T と F の関係は次式で表わせる。

$$\begin{aligned} -S^P dT - l^P dF &= -S^M dT - l^M dF \\ \frac{dF}{dT} &= -\frac{\Delta S^{P \rightarrow M}}{\Delta l^{P \rightarrow M}} = \frac{\Delta H^{*P \rightarrow M}}{T_0(F) \Delta l^{P \rightarrow M}} \end{aligned} \quad (2-3-9)$$

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。

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S^{P \rightarrow M}}{\varepsilon^{P \rightarrow M}} = \frac{\Delta H^{*P \rightarrow M}}{T_0(F) \varepsilon^{P \rightarrow M}} \quad (2-3-10)$$

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。

2・4 形状記憶特性と超弾性特性⁽¹⁸⁾

2・4・1 メカニズム

形状記憶効果と超弾性のメカニズムを図2-4-1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。

2・4・2 変形挙動

マルテンサイト変態が変形様式となる場合の変形挙動について説明する。図2-4-2に各温度で材料に負荷を与え、変形した際に得られる応力-ひずみ曲線を示す。負荷を与える際の環境温度を T で示し、 M_s 、 M_f 、 A_s 、 A_f はそれぞれ、マルテンサイト変態開始温度、マルテンサイト変態終了温度、オーステナイト変態開始温度、オーステナイト変態終了温度を示す。 $T < M_s$ の範囲では、主として熱的に形成された多くのマルテンサイト兄弟晶が外力に対して優先方位となる兄弟晶へと再配列することにより変形が進行する。この場合は(a)のように外力を除いても形状は元に戻らず、 A_f 点以上の温度に加熱して初めて破線で示すように形状回復を行う。 $M_s < T < A_s$ の温度範囲では外力によりマルテンサイト相が誘起されるが、この場合も除荷だけでは逆変態しないため(b)のように(a)と同じ形になる。 $A_s < T < A_f$ の温度範囲では応力誘起したマルテンサイト相の一部は除荷により逆変態し残りは残留するため、(c)のように超弾性特性と形状記憶特性が共存した状態になる。 $A_f < T$ の温度範囲では(d)のような完全な超弾性特性が現れる。 T が M_s 点以上の温度ではマルテンサイト相が応力によって誘起されるが、マルテンサイト相誘起応力 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、加熱しても形状回復が起らない。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 2-4-2 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 2-4-3 の (a)~(e) と対応している。すなわち、図は形状記憶特性、超弾性特性および結晶のすべり変形の相互関係を示しており、すべりの臨界応力 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。

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⁽¹⁹⁾。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)、せん断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・5・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_c 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

$$\sigma_1 = \sigma_s \text{ あるいは } \sigma_3 = \sigma_s' \quad (2-5-1)$$

のとき降伏し

$$\sigma_1 = \sigma_B \text{ あるいは } \sigma_3 = \sigma_C \quad (2-5-2)$$

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 2-5-1 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おいて一致することが多い一方で、延性材料に対しては正確ではない⁽²¹⁾⁽²²⁾。

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 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ としたとき降伏条件は

$$f(\sigma_{ij}) = \left\{ \left| \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \right|, \left| \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{2} \right|, \left| \frac{\sigma_3 - \sigma_1}{2} \right| \right\} - \kappa_0 = 0 \quad (2-5-3)$$

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(3-2-3)より

$$\frac{|\sigma_1 - \sigma_2|}{2} = \kappa_0, \quad \frac{|\sigma_1|}{2} = \kappa_0, \quad \frac{|\sigma_2|}{2} = \kappa_0 \quad (2-5-4)$$

となる。これを $\sigma_1 - \sigma_2$ 平面に示したものを図 3-2-2 とする。これを降伏曲面という。

2・5・4 せん断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

$$f(\sigma_{ij}) = J_2 - \kappa_0^2 = 0 \quad (2-5-5)$$

と表記される。また J_2 は偏差応力 S_{ij} を用いて

$$J_2 = \frac{1}{2} S_{ij} S_{ij} \quad (2-5-6)$$

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

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \sigma_{ij} - \frac{\bar{\sigma}}{3} \delta_{ij} & \delta_{ij} &= 1 (i = j), \delta_{ij} = 0 (i \neq j) \\ S_{11} &= \sigma_{11} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \\ S_{22} &= \sigma_{22} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \\ S_{33} &= \sigma_{33} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \\ S_{12} &= \sigma_{12}, S_{21} = \sigma_{21}, S_{13} = \sigma_{13}, S_{31} = \sigma_{31} \end{aligned} \quad (2-5-7)$$

となる。

式(2-5-6), 式(2-5-7)から式(2-5-5)は

$$\begin{aligned}
 f(\sigma_{ij}) &= \frac{1}{2} S_{ij} S_{ij} - \kappa_0^2 \\
 &= \frac{1}{2} (S_{11} S_{11} + S_{22} S_{22} + S_{33} S_{33} + S_{12} S_{12} + S_{21} S_{21} + S_{13} S_{31} + S_{31} S_{31}) - \kappa_0^2 \\
 &= \frac{1}{2} \left[\left(\sigma_{11} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \right)^2 + \left(\sigma_{22} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \right)^2 + \left(\sigma_{33} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \right)^2 \right. \\
 &\quad \left. + \sigma_{12}^2 + \sigma_{21}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{32}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{31}^2 \right] - \kappa_0^2 \\
 &= \frac{1}{6} \left[(\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + (\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{31}^2) \right] - \kappa_0^2
 \end{aligned}
 \tag{2-5-8}$$

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.

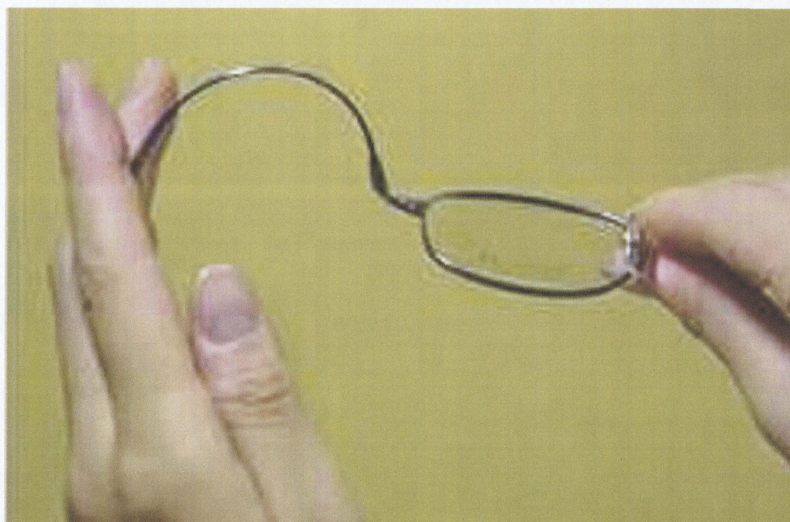
ここで, 物体に作用する主応力を $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ とすると, 平面応力状態において $\sigma_3 = 0$ となるので式(2-5-7)から式(2-5-8)は

$$\begin{aligned}
 f(\sigma_{ij}) &= \left(\sigma_1 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + 0}{3} \right)^2 + \left(\sigma_2 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + 0}{3} \right)^2 + \left(0 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + 0}{3} \right)^2 - \kappa_0^2 \\
 &= (\sigma_1 + \sigma_2)^2 - 3\sigma_1\sigma_2 - 3\kappa_0^2
 \end{aligned}
 \tag{2-5-9}$$

となる. 式(2-5-9)について $f(\sigma_{ij}) = 0$ となるとき, その降伏曲面を図2-5-2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となる⁽²¹⁾⁽²²⁾.

Table 2-1-1 Typical components of Shape memory alloy ⁽⁹⁾

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 2-1-1 Application for glasses of frame of shape memory alloy ⁽¹⁰⁾

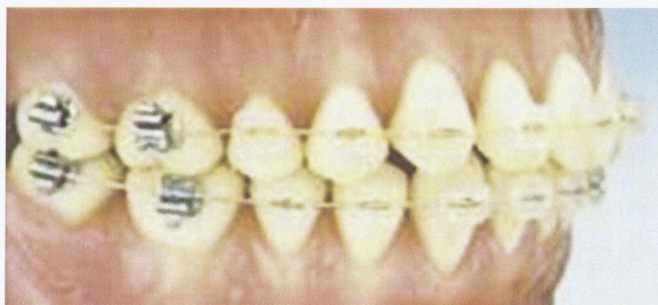


Fig.2-1-2 Application of shape memory alloy Teeth-straightening wire⁽¹⁰⁾

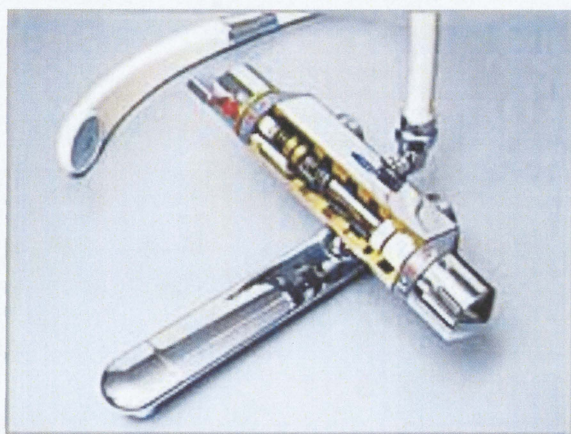


Fig.2-1-3 Water mixing valves of shape memory alloy⁽¹¹⁾

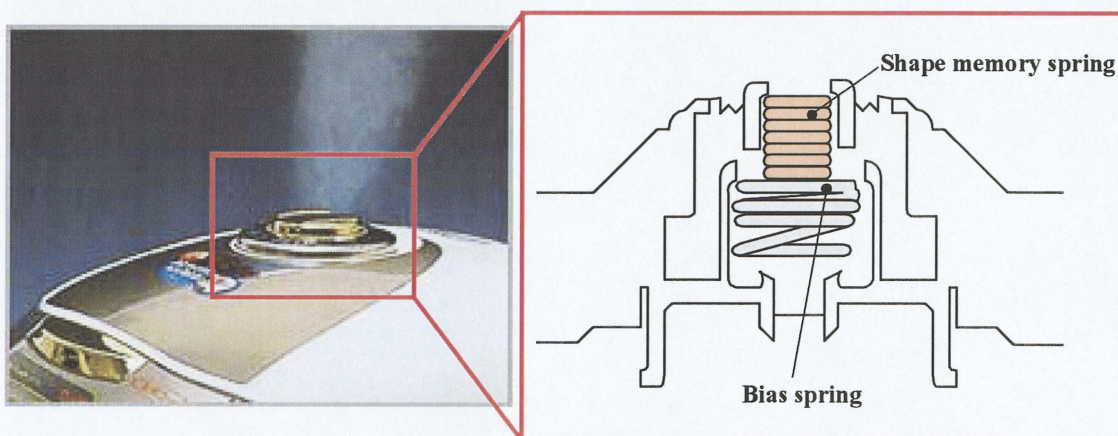


Fig.2-1-4 Shape memory spring of a rice cooker⁽¹¹⁾



Fig.2-1-5 Locking joint material of Fe-Mn-Si shape memory alloy⁽¹⁵⁾

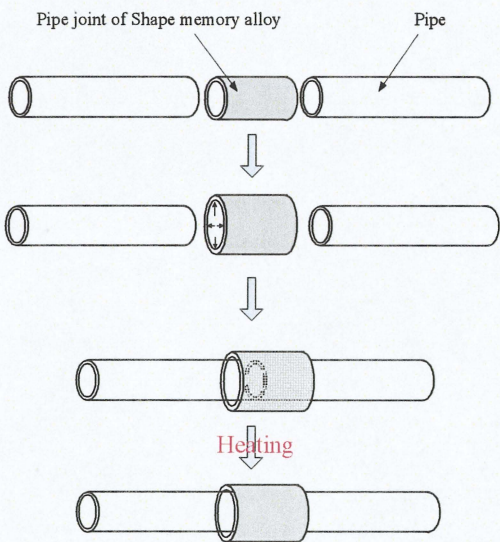
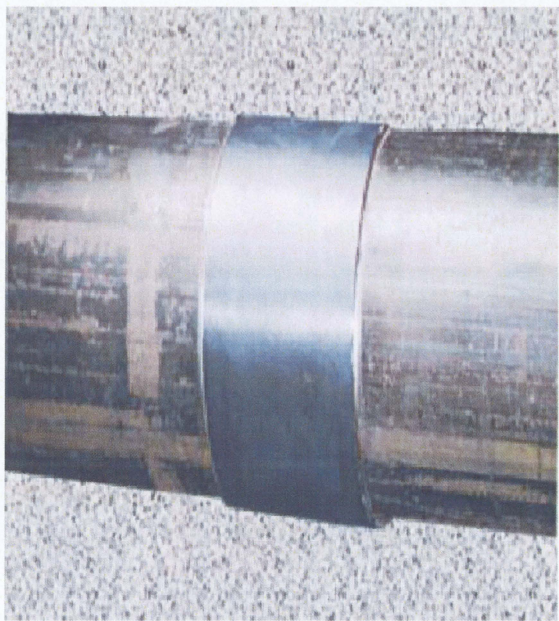


Fig.2-1-6 Pipe joint of Fe-Mn-Si shape memory alloy⁽¹⁵⁾

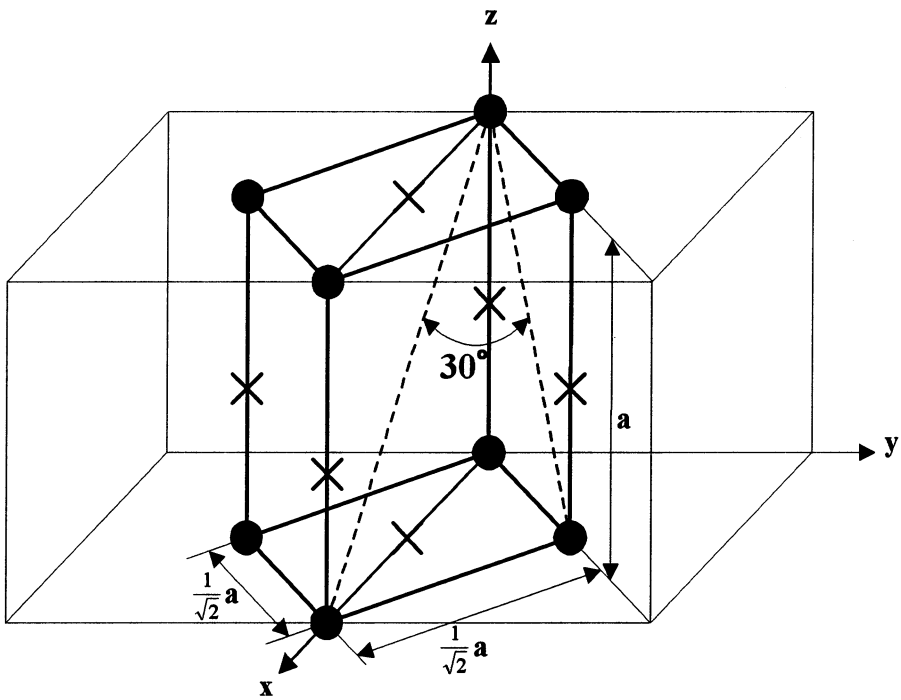


Fig.2-2-1 Atomic structure of γ phase (Parent phase)

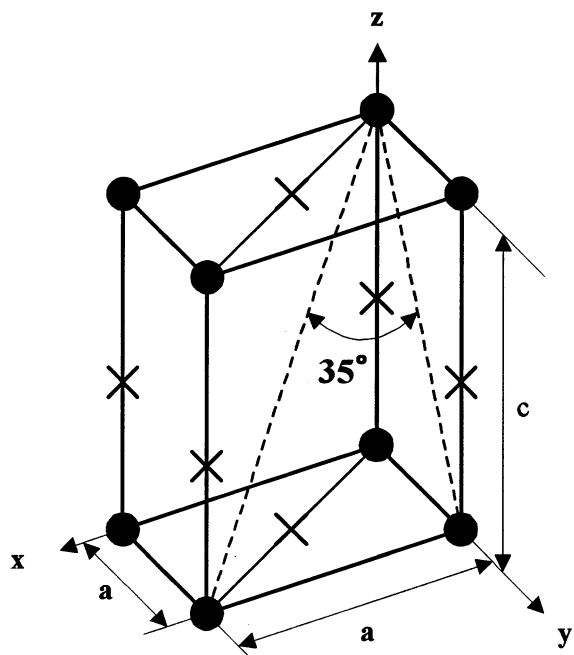


Fig.2-2-2 Atomic structure of α' phase (Martensitic phase)

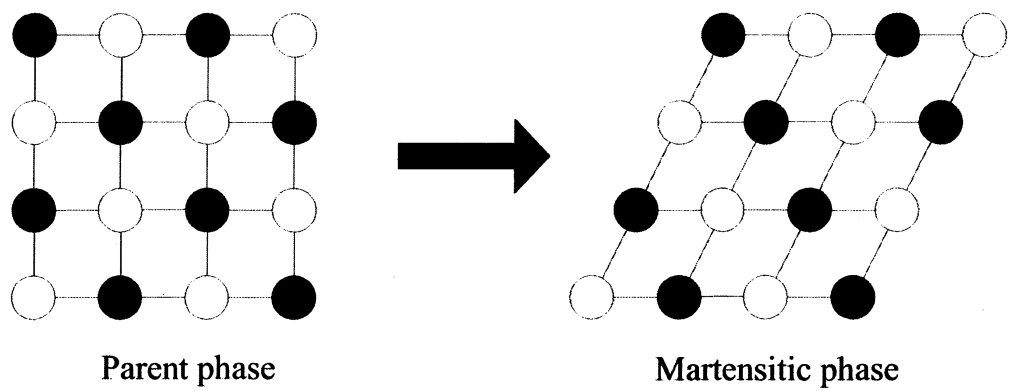


Fig.2-2-3 Atomic arrangement before and after phase transformation

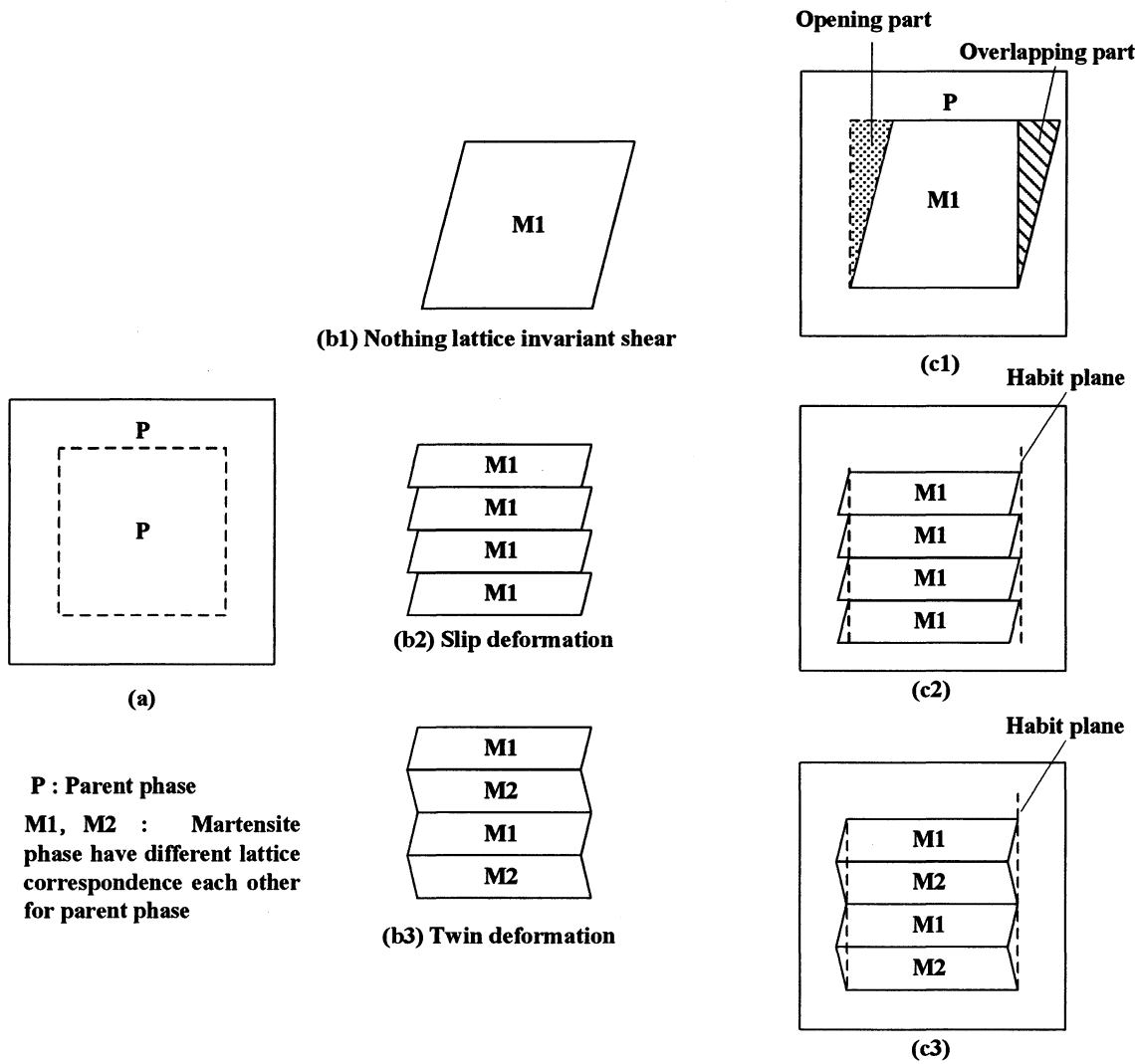


Fig.2-2-4 Shape deformation accompanied by transformation and lattice invariant shear⁽³⁾

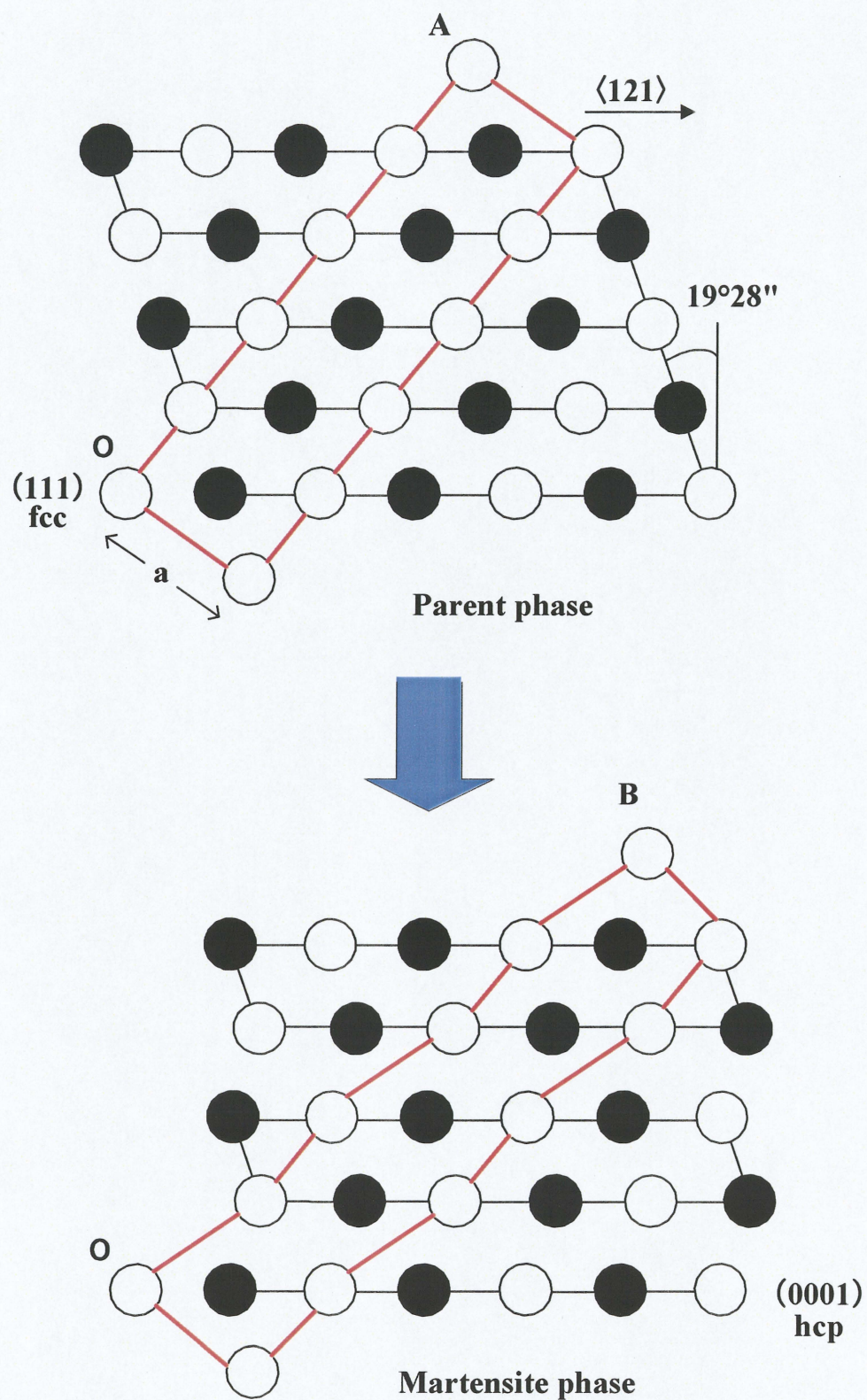


Fig.2-2-5 Change of atomic arrangement with phase transformation²⁰⁾

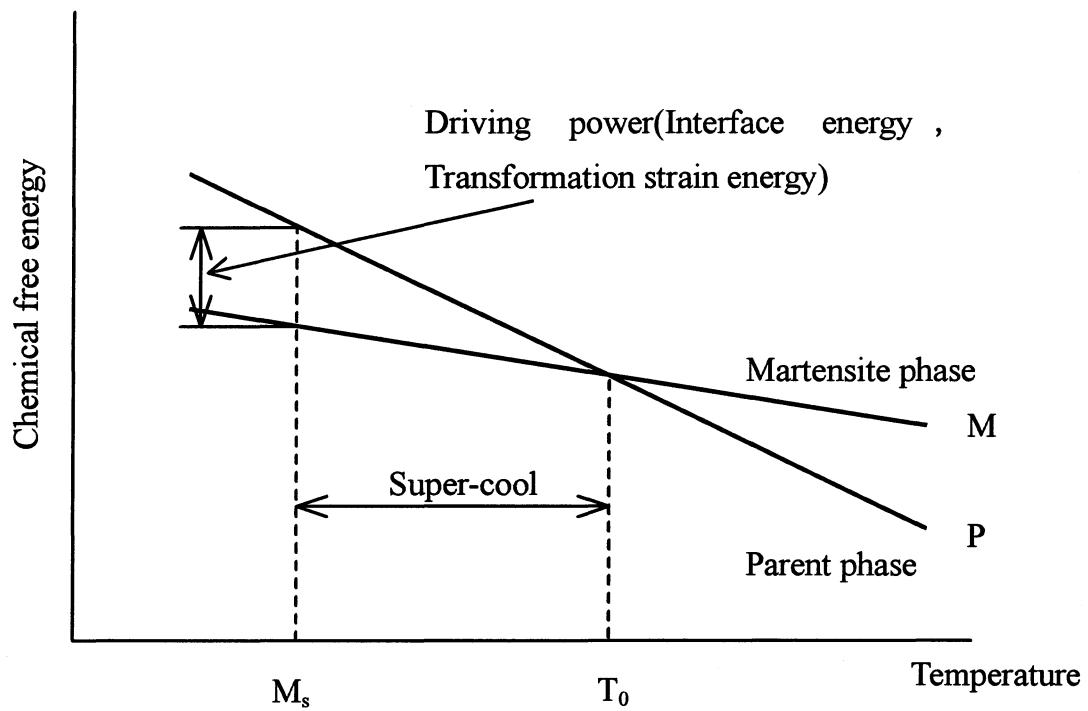


Fig.2-3-1 Chemical free energy of Martensitic phase or Parent phase, and temperature of martensitic transformation

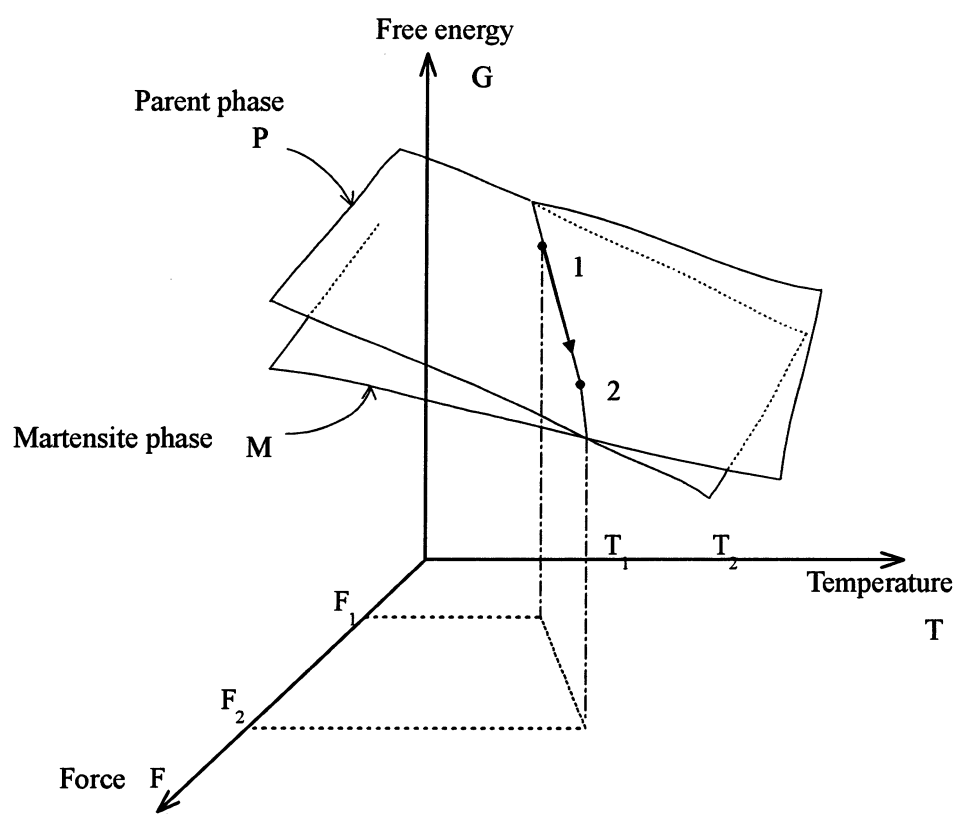


Fig.2-3-2 Free energy with parent phase and martensitic phase under thermodynamic equilibrium

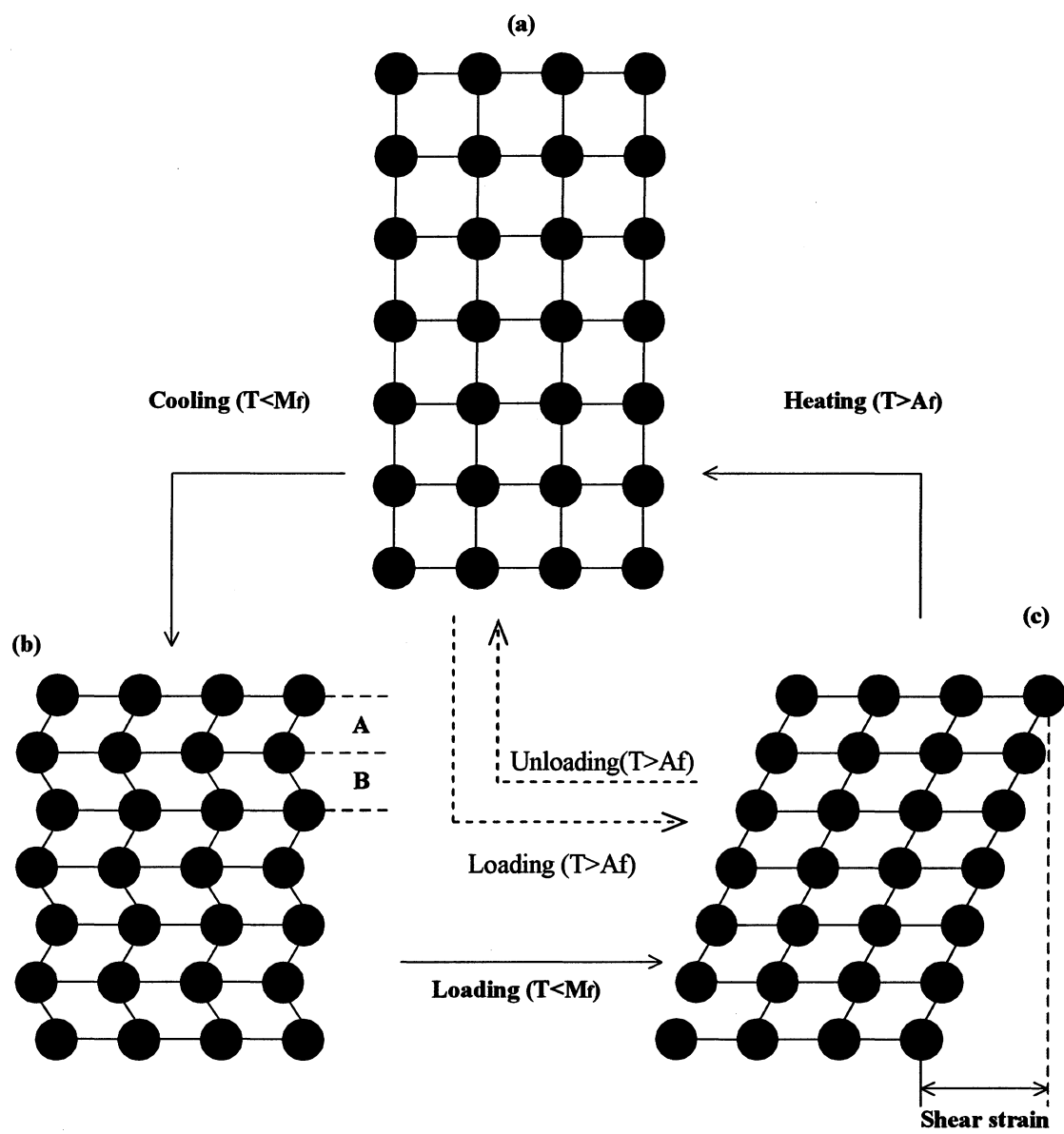


Fig.2-4-1 Atomic transfer and shape deformation in shape memory effect

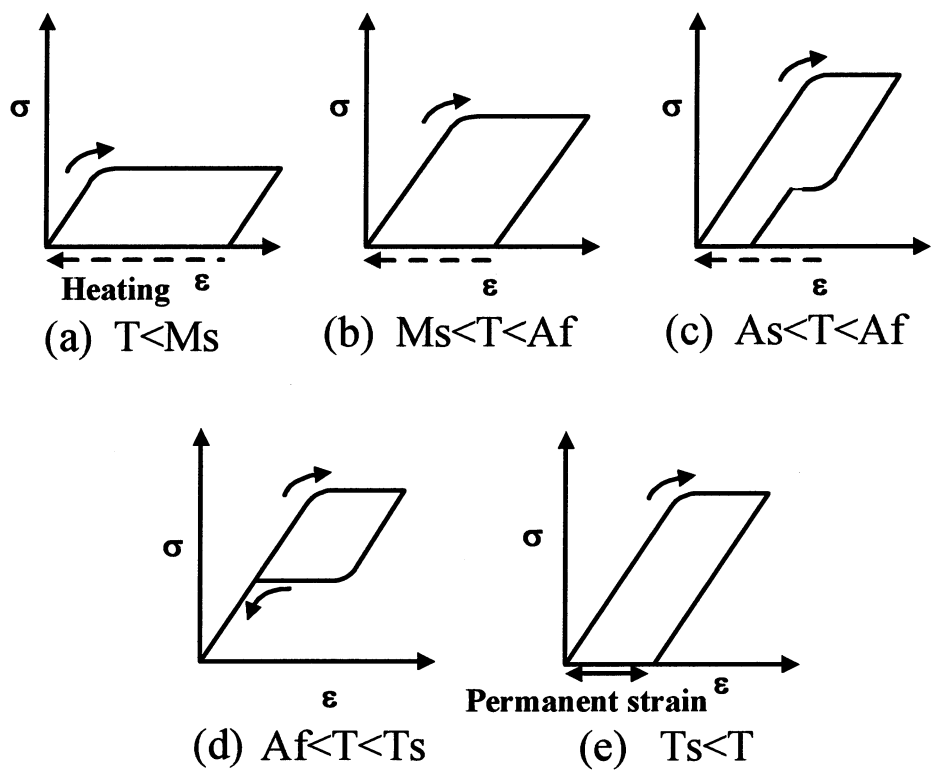


Fig.2-4-2 Typical shapes of stress-strain curve on characteristic transformation temperature

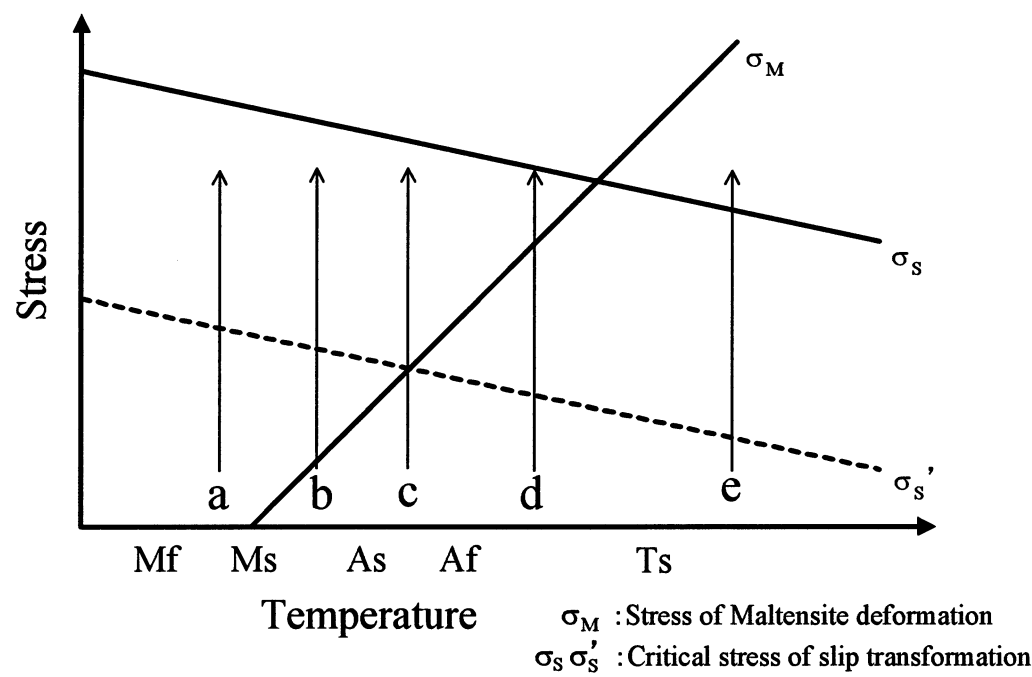


Fig.2-4-3 Relation on stress and temperature against transformation

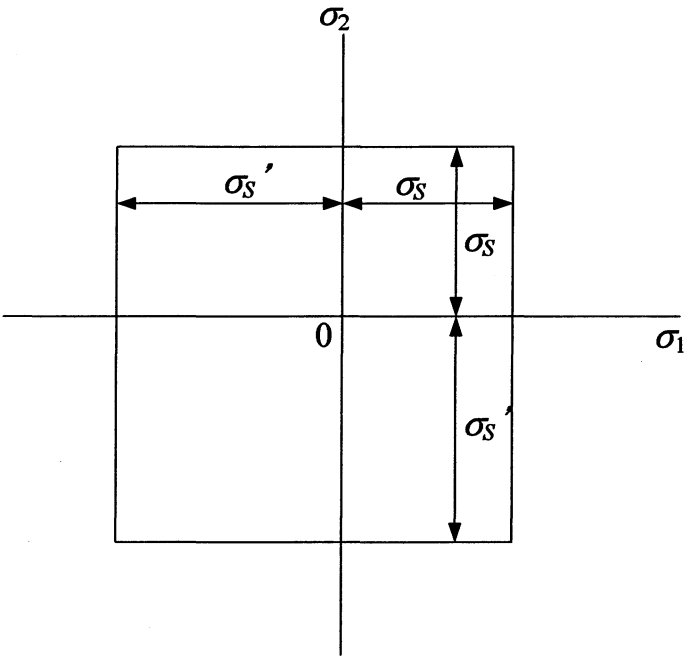


Fig.2-5-1 Rankine criterion on stress surface

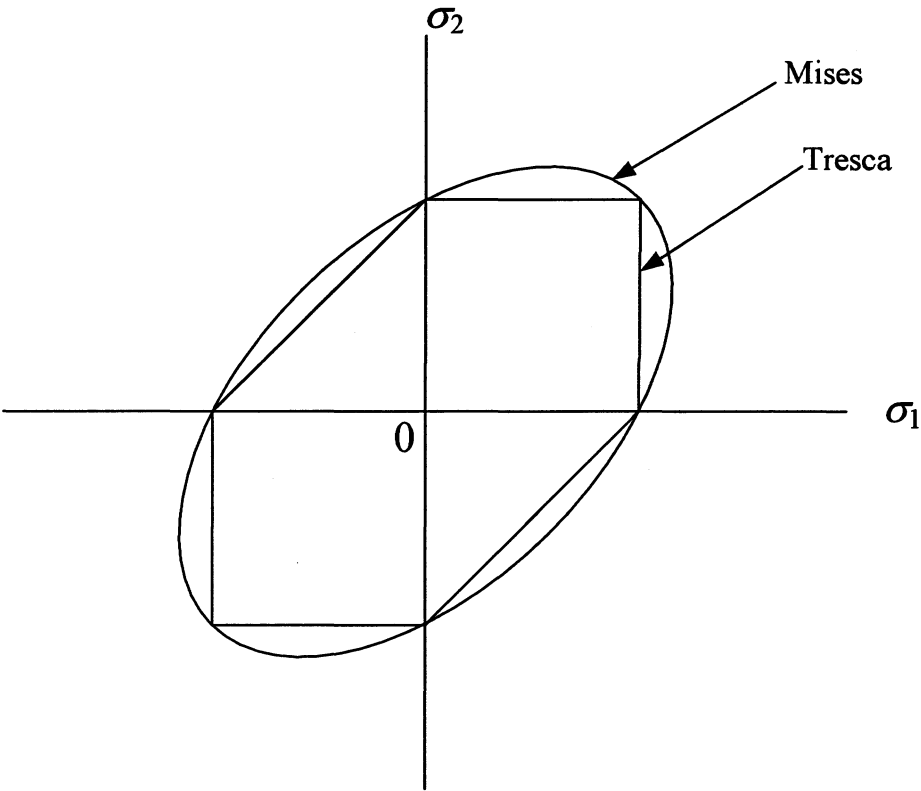


Fig.2-5-2 Mises and Tresca criterion on stress surface

第3章 変形機構調査

3・1 緒言

材料費が安価である Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金は Ti-Ni 系形状記憶合金では困難であった大型構造用材料としての応用が可能であり、すでに形状記憶合金パイプ継手やクレーンレール用継目板といった応用例も存在する。すべり変形によって変形する従来の材料とは異なり、形状記憶合金はマルテンサイト変態とすべり変形によって変形する。異なる特性を示す2つの変形機構によって変形するため、形状記憶合金の変形は従来の金属材料の変形と比較して複雑である。特に本材料は、応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形が発生する臨界応力が近い材料であるため、マルテンサイト変態とすべり変形が同時に進行するというさらに複雑な変形機構を有する可能性がある。このことは、形状記憶合金の重要な特性である形状回復を制御することが困難になることを意味する。形状回復を制御できなければ、応用した際に問題が発生する。例えば、設計時に意図した形状回復量が、使用時に発揮されなかったり、塑性加工による成形を施した部品が形状回復によって意図していない形状になってしまうといった現象が起こる。したがって、本材料を用いた部材の安全設計・塑性加工を実現するためには、変形時に発生する変態ひずみ量と塑性ひずみ量を予測・制御できることが肝要である。以上の理由から、本材料の負荷に対する変形機構を解明することが必要不可欠である。

本材料に関する研究報告のほとんどは単軸引張などの単純な負荷条件下での力学試験によるものに限られ、多軸負荷条件下での変形挙動に関する実験的な研究はあまりなされていない。実用化された構造用材料は単純な負荷条件下ではなく、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。また、多軸負荷試験の結果は材料の変形挙動を表す構成方程式を求める上で必要不可欠であるため、製品設計において重要な役割をもつ数値解析シミュレーションの構築にもつながる。したがって、多軸負荷条件下での力学試験による変形機構の解明は重要である。

本研究では 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変形機構の解明を目的とした。単軸引張、単軸圧縮、単純ねじりの各種単純負荷条件下および引張-ねじり、圧縮-ねじりの複合負荷条件下での負荷試験を行い、除荷後加熱するプロセスの実験を行った。以上の実験により、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の応力誘起マルテンサイト変態、すべり変形が発現する条件、および変態ひずみ、塑性ひずみの応力に対する増加傾向を変形挙動の観点から実験的に調査した。

3・2 実験方法

本材料の非弾性変形の変形機構はマルテンサイト変態とすべり変形である。これらの変形が混在する可能性があるため、負荷・除荷のプロセスの試験だけでは変形機構を解明することができない。そこで、除荷後に加熱し、マルテンサイト相を逆変態させることで、変態に起因する変態ひずみとすべり変形に起因する塑性ひずみを分離した。また、多軸負荷条件下における変形機構を解明するため、単軸引張、単軸圧縮、単純ねじりの各種単純負荷条件下および引張－ねじり、圧縮－ねじりの複合負荷条件下での試験を行った。本研究における実験方法を以下に示す。

3・2・1 試料および試験片

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。その化学成分表を表 3-2-1 に示す。

供試材を炉内に入れ、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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て急冷する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、図 3-2-1)を用いた。

形状記憶熱処理の後、供試材を機械加工して図 3-2-6 に示す試験片を作製した。ねじりの負荷を加えた時に標線間部の半径方向の応力分布が一樣な状態に近づくように、標線間部厚さ 1mm の薄肉円筒試験片とした。全長 95mm、標線間部外径 7mm、内径 5mm、標線間長さ 25mm であり、力学試験機に取り付けるため両端に M12 のねじ加工を施してある。

形状記憶熱処理後の各変態温度を調査するために、DSC-50(島津製作所製、図 3-2-2)を用い、示差走査熱量測定(DSC 測定)を行った。本測定では加熱・冷却を行う必要があるため、セル・カバーに LTC-50 を使用した。本カバーは最大 400°C まで加熱でき、冷媒に液体窒素を用いることで -150°C まで冷却することが可能である。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、図 3-2-3)を用いて供試材から切り出し、微量電子天秤 AB204(METTLER TREDO 製、図 3-2-4)で質量測定した後、アルミニウムクリンプセルに封入した。そして、標準物質であるアルミナ粉末を試料と同量分、アルミニウムクリンプセルに封入し、2 つのクリンプセルを装置内に設置し、窒素雰囲気下(流量 $30\text{ml}/\text{min}$)で測定を行った。なお、加熱時の昇温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、冷却時の降温速度は $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。

DSC 測定の結果を図 3-2-5 に示す。加熱過程において、試料温度が 110°C までの範囲では熱量はほぼ $-0.01\text{W}/\text{g}$ 一定であった。ここで、熱量 $-0.01\text{W}/\text{g}$ を加熱過程におけるベースラインと定める。試料温度が 110°C を超えると熱量は徐々に減少し始め、 144°C で最小となった。 144°C を超えると熱量は増加し始め、 160°C 付近でベースラインに漸近し、その後は再び熱量 $-0.01\text{W}/\text{g}$ 一定となった。冷却過程において、試料温度 35°C までは熱量は $0.01\text{W}/\text{g}$ 一定であった。この熱量 $0.01\text{W}/\text{g}$ のラインを冷却過程のベースラインと定める。

35℃を下回ると熱量は徐々に増加し始め、18℃で最大となったのちに減少し、6℃でベースラインに漸近した。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との交点として求めた。各変態温度は次の通りである。

$$M_f=5.8^{\circ}\text{C}, M_s=33.3^{\circ}\text{C}, A_s=129.6^{\circ}\text{C}, A_f=157.1^{\circ}\text{C}$$

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。

3・2・2 力学試験機概要

本研究では高温炉付き複合負荷試験機 Autograph AG-10TC-IR(島津製作所製, 図 3-2-7～3-2-8)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負荷を与え、クロスヘッド下部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。なお、軸力制御部と回線制御部は独立しているため、それぞれ異なる装置にて制御している。設定可能なクロスヘッド仕様速度範囲は軸方向速度が $\pm 0.005\text{mm/min} \sim \pm 500\text{mm/min}$, 旋回部の回転角速度が $\pm 9.0 \times 10^{-5} \text{deg/min} \sim \pm 9 \text{deg/min}$ である。軸方向のクロスヘッド速度は Autograph 制御ソフト TRAPEZIUM2 (島津製作所製) を用いて制御し、クロスヘッド回転角速度はねじり負荷制御部にて制御した。本試験機は軸方向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 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。各試験により検出された荷重データはロードセルから Autograph 制御器付属のアンプで信号を増幅され、センサーインターフェイス PCD-320A(共和電業製)を用いて A/D 変換されたのち、数値としてパーソナルコンピュータに取り込まれる。

3・2・3 応力の算出方法

各試験における応力の算出方法は、以下のとおりである。ここで W [N]はロードセルによって計測された軸方向荷重, T [N・mm]はトルクセルによって計測されたトルク, d_m は試験片内径, d_{out} は試験片外径である。

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

$$\text{せん断応力} \quad \tau = \frac{Td_{ext}}{\pi(d_{out}^4 - d_{in}^4)/16} \quad (3-2-2)$$

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

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

3・2・4 ひずみの測定方法

本研究では 100℃を超える温度域でひずみを計測する必要がある。したがって、本研究では 300℃までひずみ計測が可能な高温用箔ひずみゲージ KFU 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、加圧した状態で、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、加圧をはずした状態で再び加熱し、300℃で 2 時間保持するエージングを施した。軸方向ひずみの計測には高温用箔ひずみゲージ KFU-5-120-C1-11(共和電業製)を、せん断ひずみの測定には高温用箔ひずみゲージロゼットタイプ KFU-2-120-D16-11(共和電業製)を用いた。図 3-2-9、図 3-2-10 に示すように試験片標線間部中央に貼り付けた。図 3-2-9 に示し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 は式 3-2-4 で表される。

$$\varepsilon = \varepsilon_y = \varepsilon_0 \quad (3-2-4)$$

y 軸から θ だけ傾いて張り付けられているひずみゲージによって計測されるひずみ ε は式 3-2-5 で表される。

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

図 3-2-4 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、これらの値は式 3-2-5 の θ にそれぞれ 45° 、 -45° 代入することで求めることができる。せん断ひずみ γ は、図 3-2-10 に示すせん断方向を正とすると、式 3-2-6 で表される。

$$\gamma = \gamma_{xy} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (3-2-6)$$

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

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

各種試験とも、リード線に高温用リード線を使用したうえで、1 アクティブゲージ法 3 線式を用いてブリッジボックスとひずみゲージを結線した(図 3-2-11)。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、センサーインタフェース PCD-320A(共和電業製)を用いて A/D 変換したのち、パーソナルコンピュータにて記録した。図 3-2-12 にひずみ測定システムの概略図を示す。

3・2・5 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必要がある。そのため、試験片の標線間部に K 型熱電対を取り付けて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, 図 3-2-13)を用いて計測し、これを PC に取り込んだ。使用した熱電対の較正は純度 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。

3・2・6 複合負荷試験条件

複合負荷試験を行う場合、軸方向応力とせん断応力の比率が試験中終始一定であることが望ましい。しかし、本研究で用いた力学試験機 Auto Graph はクロスヘッドの移動速度・回転角速度を制御する機構であるため、負荷荷重を直接制御することは不可能である。さて、一般的に金属材料の応力は環境条件が不変の場合はひずみのみに依存するため、あるひずみ量に対する応力は一つの値に決まる。したがって、軸方向ひずみとせん断ひずみの比率は、軸方向応力とせん断応力の比率にほぼ等しいと考えられる。そこで本研究の複合負荷試験では、相当ひずみにおける軸方向ひずみとせん断ひずみの比率が負荷過程において常に 1:1 の比率になるように制御した。

3・2・7 実験手順

変形機構を調査する実験では形状記憶熱処理を施した試験片に対し、先に示した高温炉付複合負荷試験機 Autograph AG-10TC-IR を用いて負荷試験を行った。室温条件下でひずみ量が 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%に達するまで単軸引張, 単軸圧縮, 単純ねじりの各種単純負荷を加えた。引張-ねじり, 圧縮-ねじりの複合負荷条件では 2.0%のひずみを与えることが困難であるため, 0.5%, 1.0%, 1.5%のひずみを与えた。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。除荷後, 試験片を無負荷の状態で加熱し, 残ったひずみを形状回復させた。試験片全体を A_f 点以上の温度にする必要があるため, 試

試験片表面温度が 250℃に達するまで加熱を行った。試験片の実態温度は K 型熱電対を用いて測定した。なお、電気炉の高温範囲内に存在するプルロッド、治具、試験片はいずれも加熱過程で熱膨張する。この時、クロスヘッドの位置を固定すると、電気炉外部につながるプルロッドを介して試験片に圧縮荷重が加わることになる。そこで加熱時には TRAPEZIUM2 の制御プログラムを用いて、検知された荷重に対してクロスヘッドを微動することで熱膨張による試験片への負荷を常時ゼロ近傍に保持した。

3・3 実験結果および考察

3・3・1 単軸引張負荷試験結果

Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の弾性挙動の調査を行った。本材料の無負荷時の A_s 点は 129.6°C であるため、非弾性変形が除荷によって回復する超弾性挙動は室温での負荷時には発現しない。したがって、負荷により生じたひずみが除荷のみで完全に回復すれば、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。そこで、単軸引張負荷を加えたのち除荷するプロセスを、非弾性ひずみが生じるまで繰り返した。初めに 50MPa の負荷を加え、その後加える負荷を 50MPa ずつ増やしながら負荷・除荷を繰り返し、残留ひずみの現れ方を調査した。そのときの応力-ひずみ線図を図 3-3-1 に示す。除荷時は逆方向に応力がかからないよう、基本荷重として応力 10MPa で除荷を止めた。各試験における最大応力の点を◇のマーカーで示した。図 3-3-1 を見ると、 50MPa まで負荷を加えた試験では、応力-ひずみ関係は線形であり、負荷により生じたひずみは除荷することですべて回復していることが確認できる。 100MPa まで負荷を加えた試験では、 10MPa まで除荷した時にほとんど無視できるほどの微小なひずみしか残留しなかった。一方 150MPa まで負荷を加えた結果を見ると、 10MPa において 0.06% 程度の有意な残留ひずみが認められた。したがって、加える負荷が 100MPa までの範囲では弾性変形のみによって変形しており、 150MPa まで負荷を加えると非弾性変形を生じることがわかる。すなわち、少なくとも 100MPa までは弾性域であり、非弾性変形は応力 $100\sim 150\text{MPa}$ の範囲で生じ始めることがわかる。

弾性域がわかったため、続いて形状記憶特性について議論する。形状記憶特性に関する単軸引張負荷試験の試験結果を図 3-3-2 に示す。グラフ上側は負荷時の応力-ひずみ線図、下側は加熱による形状回復時の温度に対するひずみの変化を示したグラフである。2つのグラフを組み合わせることで、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。応力-ひずみ線図では応力 $[\text{MPa}]$ を縦軸に、ひずみ $(\%)$ を横軸にとってある。また、温度-ひずみ線図では試験片表面温度 $[\text{C}]$ を縦軸(下向きを正)に、ひずみ $(\%)$ を横軸にとってある。なお、応力は式 3-2-1 によって求めた値であり、ひずみ、温度はそれぞれひずみゲージ、K型熱電対によって計測した値である。いずれの試験の応力-ひずみ線図についても、負荷開始直後において応力はひずみに対して線形に増加した。その後、応力が 150MP 付近から緩やかに屈曲した。各試験において、ひずみ量がそれぞれ 0.5% 、 1.0% 、 1.5% 、 2.0% に達した時点で負荷を止めて除荷を開始した。除荷過程では、応力はひずみに対してほぼ線形に減少したのち、途中でひずみがより小さくなる方向へ一度緩やかに屈曲した。除荷過程での屈曲は、 0.5% のひずみを与えた試験では応力 50MPa 付近で生じ、その他の試験では応力が $150\sim 200\text{MPa}$ の領域でそれぞれ始まった。除荷後、すべての試験でひずみが残留していた。

負荷試験終了後引き続き、試験機に付帯している電気炉にて試験片を加熱する形状回復試験を行った。加熱開始直後はひずみの変化は認められないが、 130°C を超えると温度の上

昇とともにひずみが減少し始め、その後材料の熱膨張によるひずみの増加直線に漸近した。試験片温度が250℃に達した時点で加熱を止め、電気炉内で冷却した。冷却中は温度の低下とともにひずみが線形に減少した。このひずみの減少は冷却時の熱収縮によるものである。0.5%の単軸引張ひずみを与えた試験において、除荷後の残留ひずみ量は0.35%であった。残留ひずみは250℃まで加熱して形状回復させることですべて回復した。一方、1.0%、1.5%、2.0%の単軸引張ひずみを与えた試験では除荷後の残留ひずみ量はそれぞれ0.70%、1.07%、1.49%であった。残留ひずみは加熱による形状回復でそれぞれ0.07%、0.23%、0.43%まで減少し、加熱によって回復しないひずみが残った。

3・3・2 単軸圧縮負荷試験結果

単軸圧縮負荷試験の試験結果を図3-3-3に示す。単軸引張試験に関する図と同様に、グラフ上側は負荷時の応力－ひずみ線図、下側は形状回復時の温度－ひずみ線図である。応力－ひずみ線図の縦軸は応力[MPa]、温度－ひずみ線図の縦軸は試験片温度[℃]であり、横軸はいずれもひずみ(%)である。各軸の値は単軸引張試験と同様の方法で求めた。ここで、応力、ひずみに関して、単軸引張試験とは逆向きを正の値としてグラフ化した。応力－ひずみ線図の形状は単軸引張負荷試験の結果とほぼ同じであることがわかる。一方、温度－ひずみ線図は単軸引張負荷試験と形状が異なっている。これは引張試験とはひずみの正の方向が逆であるため、熱膨張によるひずみの変化も見かけ上引張試験と逆向きに現れたからである。0.5%の単軸圧縮ひずみを与えた試験において、除荷後の残留ひずみ量は0.30%であり、加熱による形状回復ですべて回復した。1.0%、1.5%、2.0%の単軸圧縮ひずみを与えた試験では除荷後の残留ひずみ量はそれぞれ0.76%、1.23%、1.57%であり、加熱による形状回復でそれぞれ0.07%、0.23%、0.34%まで減少した。

3・3・3 単純ねじり負荷試験結果

単純ねじり試験の実験結果を図3-3-4に示す。単軸引張試験、単軸圧縮試験と同様に負荷時の応力－ひずみ線図と形状回復時の温度－ひずみ線図を組み合わせた図である。応力－ひずみ線図の縦軸は式3-2-3を用いて求めた相当応力[MPa]、温度－ひずみ線図の縦軸は試験片温度[℃]であり、横軸はいずれも式3-2-7を用いて求めた相当ひずみ(%)である。応力－ひずみ線図の形状は単軸引張試験、単軸圧縮試験の結果とほぼ同じであった。一方、温度－ひずみ線図はどちらの結果とも異なり、熱膨張によるひずみの変化が認められなかった。これは熱膨張がねじり方向に対して影響を及ぼさないためである。室温まで冷却した時点で、すべての試験でひずみが残留していた。0.5%、1.0%、1.5%、2.0%の単純ねじりひずみを与えた試験で除荷後に生じていた残留ひずみ量はそれぞれ0.21%、0.61%、0.93%、1.38%であり、加熱することでそれぞれ0.04%、0.26%、0.47%、0.65%まで減少した。

3・3・4 複合負荷試験

本研究で行ったひずみ制御による複合負荷試験の一例の結果を図3-3-5, 図3-3-6に示す。グラフはそれぞれ試験中の試験時間とひずみの関係, 試験時間と応力の関係である。図3-3-5の縦軸の値は軸方向ひずみ量および式3-2-7より求めたせん断の相当ひずみ量であり, 横軸は負荷開始からの経過時間である。また, 図3-3-6のグラフ縦軸の値は軸方向応力および式3-2-3より求めたせん断の相当応力であり, 横軸は経過時間である。図3-3-5からわかるとおり, 試験開始から終了まで, 軸方向ひずみ量とせん断ひずみ量はほぼ同量であることがわかる。すなわち, 負荷中の軸方向ひずみとせん断ひずみはほぼ1:1の比率で一定であったことがわかる。この時の軸方向応力とせん断応力の比率は, 図3-3-6からわかるようにほぼ1:1であった。したがって, 負荷時に材料に与える軸方向ひずみとせん断ひずみの比率を制御することで, 間接的に軸方向応力とせん断応力の比率を制御することができると考えられる。

引張-ねじりの負荷条件下での試験結果を図3-3-7に, 圧縮-ねじりの負荷条件下での試験結果を図3-3-8に示す。各種単純負荷試験に関するグラフと同様に, グラフ上側は負荷時の応力-ひずみ線図, 下側は形状回復時の温度-ひずみ線図である。単純ねじり試験同様, 応力-ひずみ線図の縦軸は3-2-3式で表される相当応力[MPa], 温度-ひずみ線図の縦軸は試験片温度[°C]であり, いずれも横軸は3-2-7式で表される相当ひずみ(%)である。応力-ひずみ線図の形状は単純負荷試験の結果とほぼ同じであることがわかる。一方, 温度-ひずみ線図に関しては, 熱収縮時の傾きが単軸引張・圧縮の負荷条件と比較して小さい。これは, 横軸の値である相当ひずみが熱収縮の影響をうける軸方向ひずみと, 熱収縮の影響を受けないせん断ひずみとの複合であるため, 冷却によるひずみの減少が少なく見えるからである。引張-ねじりの負荷条件で0.5%, 1.0%, 1.5%の相当ひずみを与えた試験において, 除荷後に生じていた残留ひずみ量はそれぞれ0.25%, 0.67%, 1.07%であり, 加熱することでそれぞれ0.04%, 0.21%, 0.40%まで減少した。同様に圧縮-ねじりの負荷条件において, 除荷後に残留していたひずみ量はそれぞれ0.18%, 0.56%, 0.87%であり, 加熱することでそれぞれ0.06%, 0.27%, 0.50%まで減少した。

3・3・5 応力誘起マルテンサイト変態開始応力

各種負荷条件下での力学試験および加熱試験の結果, すべての負荷条件において, 除荷後の残留ひずみが加熱によって減少することが確認された。応力誘起マルテンサイト変態が生じたとき, 双晶変形も同時に起こるため, 原子の位置関係および結晶間の整合性を保ったまま変形する。双晶はマルテンサイト相が母相に戻る際に消滅するため, 材料を加熱して逆変態させると変形も回復する。一方, すべり変形は結晶内の転位の移動によって生じ, 変形前後で原子の位置関係が変わってしまうため, 加熱しても変形が回復しない。したがって, 加熱後に残留したひずみはすべり変形によって発生した塑性ひずみが主であり, 加熱によって回復したひずみは応力誘起マルテンサイト変態によって発生した変態ひずみ

であったと考えられる。すなわち、各試験で発生した塑性ひずみ量は加熱後に残留していたひずみ量であり、加熱前後でのひずみ量の差分は各試験で発生した変態ひずみ量であると考えられる。また、0.5%の単軸引張ひずみ、および単軸圧縮ひずみを与えた試験では塑性ひずみが発現していなかった。他の負荷条件下で0.5%のひずみを与えた試験では塑性ひずみの発生が認められたが、変態ひずみと比較して微量であった。したがって、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金に室温で負荷を加えると応力誘起マルテンサイト変態が先に起こって変態ひずみが発現し、その後すべり変形が起こって塑性ひずみが発現すると考えられる。このことから、応力-ひずみ線図において、弾性域の直線から傾きが変化する点、すなわち弾性限はすべり変形が発現する降伏点ではなく、変態ひずみが発現する変態開始点であると考えられる。ただし、弾性限と思われる応力付近では応力-ひずみ曲線が緩やかに屈曲しているため、弾性限を明瞭に特定することは困難である。そこで、金属材料の降伏点を定める際に用いられる耐力を弾性限の代替値として求めた。ここで、多くの場合、0.2%耐力を金属材料の降伏点とみなすが、0.2%では形状回復後に残留したひずみのオーダーよりも大きくなる。また、十分な精度を有するひずみゲージを用いた本研究の計測において、応力-ひずみ線図から、線形的に変化している領域は0.2%よりも小さいことがわかる。したがって、本研究では0.02%耐力の値を弾性限とみなした。図3-4-1の結果から、応力100MPaまでは弾性域であることが確認されたため、応力-ひずみ線図の0～100MPaの範囲の弾性係数を用いて0.02%耐力の値を求めた。0.02%耐力の平均値は単軸引張の負荷条件で121MPa、単軸圧縮で135MPa、単純ねじりで119MPa、引張-ねじりで121MPa、圧縮-ねじりで135MPaであった。以上の値が、各負荷条件における本材料の室温の応力誘起マルテンサイト変態開始応力であると考えられる。

3・3・6 変態ひずみ・塑性ひずみと応力の関係

ところで、変態ひずみと塑性ひずみは、与えたひずみによって駆動されると考えるよりも応力で駆動されると考える方が妥当である。そこで、ひずみを制御して得られた各力学試験の結果を応力で整理し、その傾向を調査した。図3-3-9～3-3-13に負荷時の応力に対する塑性ひずみ量、変態ひずみ量を表したグラフを示す。図3-3-9が単軸引張、図3-3-10が単軸圧縮、図3-3-11が単純ねじり、図3-3-12が引張-ねじり、図3-3-13が圧縮-ねじりの負荷条件のものである。すべてのグラフにおいて、横軸の値は各試験でそれぞれ意図したひずみを与えたときの応力値[MPa]であり、縦軸の値はそのときの変態ひずみ量および塑性ひずみ量(%)である。変態ひずみ量および塑性ひずみ量は上述のとおり、それぞれ除荷後の加熱によって回復したひずみ量と、形状回復試験後に残留したひずみ量である。いずれについても応力200～450MPaの範囲では応力に対して線形に増加する傾向が認められたため、近似直線を示した。ここで、塑性ひずみの近似直線を求める際、塑性ひずみ量が0%である点を計算上除外し、塑性ひずみの発生が認められた試験の結果のみを用いた。

各点の位置関係から、応力が増加すると塑性ひずみ、変態ひずみ共に増加していること

が確認できる。この結果は、塑性ひずみ、変態ひずみともに一定応力の作用の下では増加しないということを意味していると考えられる。塑性ひずみが一定応力下では増加しない理由は、通常の金属材料と同じように加工硬化が起こったためであると考えられる。一方、変態ひずみに関しては、本材料が異なる結晶方位を有する多数の結晶粒の集合体であることが理由であると考えられる。各結晶粒のある方向に関する双晶の臨界せん断応力はおなじであるが、配向が異なるために、双晶の臨界せん断応力に達するために必要な外力による応力は結晶粒ごとに異なる。すなわち、ある結晶粒に作用する応力が臨界に達した時、その結晶粒は変態するが、結晶粒によって結晶方位が異なるため、作用する応力が臨界に達していない結晶粒も同時に存在する。変態を進行させるためには材料にさらなる応力を加える必要がある。負荷過程において、原子に作用する応力が臨界に達した結晶粒から随時変態していくため、変態応力は一定ではなく、増大しうると考えられる。また、塑性ひずみの近似直線における横軸との交点の応力は材料の総体的なすべり変形が起こる臨界応力、すなわち降伏応力であると考えられる。したがって、降伏応力は、単軸引張の負荷条件で320MPa、単軸圧縮で309MPa、単純ねじりで263MPa、引張－ねじりで273MPa、圧縮－ねじりで311MPaであると考えられる。

3・3・7 初期マルテンサイト変態面および降伏面

形状記憶合金がアクチュエータなどの形状記憶素子としての機能を発揮するためには、変態ひずみが発現する応力以上の負荷を加えて変形させる必要がある。また、本材料に塑性加工を施す場合、降伏応力を超える負荷を加える必要がある。したがって、本材料を応用するためには、変態ひずみと塑性ひずみが発現するクライテリアを求めることが重要である。

変態ひずみを発生させる応力誘起マルテンサイト変態は、室温では応力が弾性限に達した時に発現するため、材料が弾性変形を終了するメカニズムの観点から議論することが有用であると考えられる。弾性変形を終了した時、従来の延性金属材料はすべりを伴う塑性変形を開始する。すべりの発現メカニズムはvon MisesやTrescaが提唱するように、せん断応力によって決定されるせん断ひずみエネルギー、または最大せん断応力が臨界を超えた時に生じるとされる。よって、本研究における応力誘起マルテンサイト変態開始応力をvon MisesやTrescaの理論と比較することは有効であると考えられる。降伏応力に関しても、von MisesやTrescaの降伏理論との比較が有効である。そこで、すでに求めた単軸引張、単軸圧縮、単純ねじり、引張－ねじり、圧縮－ねじりの負荷条件における応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力を応力平面上で表し、von MisesおよびTrescaのクライテリアによる応力円と比較した。

図3-3-14に応力誘起マルテンサイト変態開始応力に関する応力平面を示す。横軸は軸方向応力、縦軸はせん断の相当応力であり、グラフ上の点は実験的に求められた各負荷条件における応力誘起マルテンサイト変態開始応力である。ここで、すべての負荷条件で負荷

を加えると先に応力誘起マルテンサイト変態が起こることから、応力-ひずみ線図における0.02%耐力が応力誘起マルテンサイト変態開始応力であると推測した。また、外側の円はvon Misesの条件から求めた応力円であり、内側の楕円はTrescaの条件から求めた応力円である。なお、2つの円はどちらも単軸引張負荷条件下での応力誘起マルテンサイト変態開始応力の平均値を基に構築されたものである。グラフより、変態開始応力がvon Misesの応力円の周辺に集中していることがわかる。各実験結果の平均値とvon Misesのクライテリアとの半径方向の差をvon Misesのクライテリアで除した比は、引張-ねじり試験の条件でほぼ等しく、単純ねじりで2%小さかった。一方、圧縮-ねじりで12%、単軸圧縮で12%で共に大きく、圧縮側でやや高くなる傾向を示した。

図3-3-15に降伏応力に関する応力平面を示す。図3-4-14と同様、横軸は軸方向応力、縦軸はせん断の相当応力であり、グラフ上の点は各負荷条件における降伏応力である。ここで、降伏応力は図3-4-9～3-4-13における塑性ひずみの近似直線と横軸との交点の値であると推測した。また、図3-4-14と同様、外側の円はvon Mises、内側の楕円はTrescaの条件から求めた応力円であり、どちらも単軸引張負荷条件下での降伏応力を基に構築されたものである。各負荷条件での降伏応力を比較すると、単軸引張、単軸圧縮の値がほぼ同じであることに對し、単純ねじりの値が小さいことがわかる。変態開始応力の時と同様の方法で求めた百分率の値は、引張-ねじりで10%、単純ねじりで5%低かった。また、圧縮-ねじりで4%高く、単軸圧縮で4%低かった。したがって、負荷方向による違いは認められず、Trescaのクライテリアにほぼ一致していると考えることができる。

過去の鉄系形状記憶合金の研究において、応力誘起マルテンサイト変態開始応力は von Mises のクライテリアにも Tresca のクライテリアにも一致しないという報告がある⁽²³⁾。この研究の実験結果では、引張の負荷条件下における変態開始応力と比較して、圧縮負荷条件下の変態開始応力について高い値を示し、ねじりの負荷条件下における変態開始応力はやや低くなる傾向を示すと報告されている。本研究の実験結果でも、単軸引張、単純ねじり、引張-ねじりの負荷条件下における応力誘起マルテンサイト変態開始応力の平均値は同程度の値を示し、単軸圧縮、圧縮-ねじりの負荷条件下ではやや高くなる傾向を示した。また、実験結果一つ一つの分布は引張と比較して圧縮が高く、ねじりがやや低いという傾向を示していることがわかる。したがって本研究の結果は、傾向としては過去の鉄系形状記憶合金の研究報告⁽²³⁾にほぼ一致していると考えられる。

一方、降伏応力はTrescaのクライテリアに近い値を示した。これまでの研究により、Feを主成分とする多くの材料において、降伏応力がTrescaの応力円に一致することが確認されている。Trescaの応力円は2・5・2項で述べたように、最大せん断応力が臨界に達した時に降伏が起こるという理論に従って描かれたものであり、降伏応力がTrescaの円に一致する材料の降伏はせん断応力によって引き起こされる。したがって、今回の結果は本材料の降伏が、最大せん断応力が臨界に達することによって起こることを示唆していると考えられる。

3・3・8 再負荷試験

形状記憶合金をアクチュエータとして応用する場合、材料は負荷による変形と形状回復を繰り返すことになる。そこで、一度負荷を加え、形状回復させた材料に対し、再度負荷を加え、形状回復させる試験を行うことで、本材料に再負荷を加えた時の特性を調査した。

単純ねじりの負荷条件下で行った再負荷試験の試験結果を図3-4-16に示す。これまで議論してきた各種負荷試験のグラフ同様、上側に負荷時の応力-ひずみ線図、下側に加熱時の温度-ひずみ線図をとり、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。応力-ひずみ線図の縦軸はせん断応力の相当応力[MPa]、温度-ひずみ線図の縦軸は試験片温度[°C]であり、横軸はいずれもせん断の相当ひずみ(%)である。一度目の負荷では、相当ひずみ量が1.5%に達するまで負荷を加え、除荷した。その後、無負荷の状態で材料を250°Cまで加熱して形状回復させた。この試験における0.02%耐力の値、すなわち応力誘起マルテンサイト変態開始応力の値は130MPaであり、相当ひずみ量が1.5%に達した時の応力、すなわちこの試験における最大応力の値は348MPaであった。また、加熱前後でのひずみの減少量、すなわち変態ひずみ量は0.46%であり、加熱後に残留したひずみ量、すなわち塑性ひずみ量は0.53%であった。一度負荷を加えた試験片に対し、再度負荷を加えた。二度目の負荷では一度目の負荷試験での最大値である348MPaの応力を加えた。その後、一度目の負荷試験同様、無負荷の状態で250°Cまで加熱して形状回復させた。この試験における応力誘起マルテンサイト変態開始応力の値は80MPaであり、一度目の負荷試験と比較して50MPa低い値となった。また、250°Cまでの加熱によって除荷後に残留していたひずみがすべて回復した。

一度目の負荷と二度目の負荷で応力誘起マルテンサイト変態開始応力が大きく違う要因として、一度目の負荷により発生した残留応力の影響が考えられる。多結晶体である本材料に負荷を加えると、材料内に応力が残留し、個々の結晶粒の応力状態が不均一になる。この残留応力は材料を加熱し、マルテンサイト相が母相に戻った後も結晶粒に作用している。この残留応力がマルテンサイト相への変態を助けるように作用しているため、試験片に加える応力が小さくてもマルテンサイト変態が起こる。したがって、一度目と比較して二度目の負荷時の応力誘起マルテンサイト変態開始応力が小さくなったと考えられる。また、二度目の負荷試験で除荷後に残留していたひずみが加熱によってすべて回復したことから二度目の負荷ではすべり変形が進行せず、マルテンサイト変態のみが発生していたことがわかる。上述したように、本材料は加工硬化する材料であり、すべり変形を進行させるためには一度目の負荷試験での最大値より大きな応力を与える必要がある。一度目の負荷試験の最大応力値は348MPaであり、二度目の負荷試験ではこの値に達した時点で除荷を開始した。つまり、二度目の負荷では一度目の最大応力値を超えていないため、すべり変形は進行せず、応力誘起マルテンサイト変態のみが発生したと考えられる。

3・4 結言

本章では変形挙動に着目した力学試験から、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の応力誘起マルテンサイト変態、すべり変形が発現する条件、および変態ひずみ、塑性ひずみの増加傾向について検討した。単軸引張、単軸圧縮、単純ねじり、引張－ねじり、圧縮－ねじりの複合負荷条件下での負荷・除荷後に加熱する実験によって以下のことが認められた。

- 1) すべての負荷条件において、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金に負荷を加えると、先に応力誘起マルテンサイト変態が起こって変態ひずみが発現した。その後、負荷を続けるとすべり変形による塑性ひずみが発現した。そして、応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形は同時に進行した。したがって、すべり変形が発生しない低応力域ではマルテンサイト変態による変態ひずみのみを取り出すことができると考えられる。
- 2) すべての負荷条件において、応力 200～450MPa の範囲では塑性ひずみ、変態ひずみともに応力に対して線形に増加した。したがって、変形によって発生する変態ひずみ量、塑性ひずみ量を、加える応力の大きさによって予測・制御することができると考えられる。
- 3) 応力平面上において、応力誘起マルテンサイト変態開始応力は、von Mises のクライテリアによる応力円と比較して圧縮側で高い値を示した。この傾向は過去の鉄系形状記憶合金の研究報告と一致する。
- 4) 降伏応力は、最大せん断応力説に基づく Tresca のクライテリアに近い値を示した。この結果は他の Fe を主成分とする材料の結果と一致する。
- 5) 材料に一度負荷を加えて回復させたのち、一度目の負荷時の最大応力以下の応力を再び材料に負荷した場合、二度目の負荷ではすべり変形は進行せず、応力誘起マルテンサイト変態のみが発生した。したがって、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の変態ひずみのみを利用したい場合、上記の条件でマルテンサイト変態を発生させれば良いことがわかる。

本研究で Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の多軸負荷条件下における基礎的な力学特性および変形機構を解明することができたと考える。

Table.3-2-1 Alloy composition (mass %) of Fe-28Mn-6Si-5Cr shape memory alloy

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



Fig.3-2-1 Muffle furnace ETK-11K



Fig.3-2-2 Differential scanning calorimeter DSC-50



Fig.3-2-3 Refine so excel



Fig.3-2-4 Electronic balance AB204

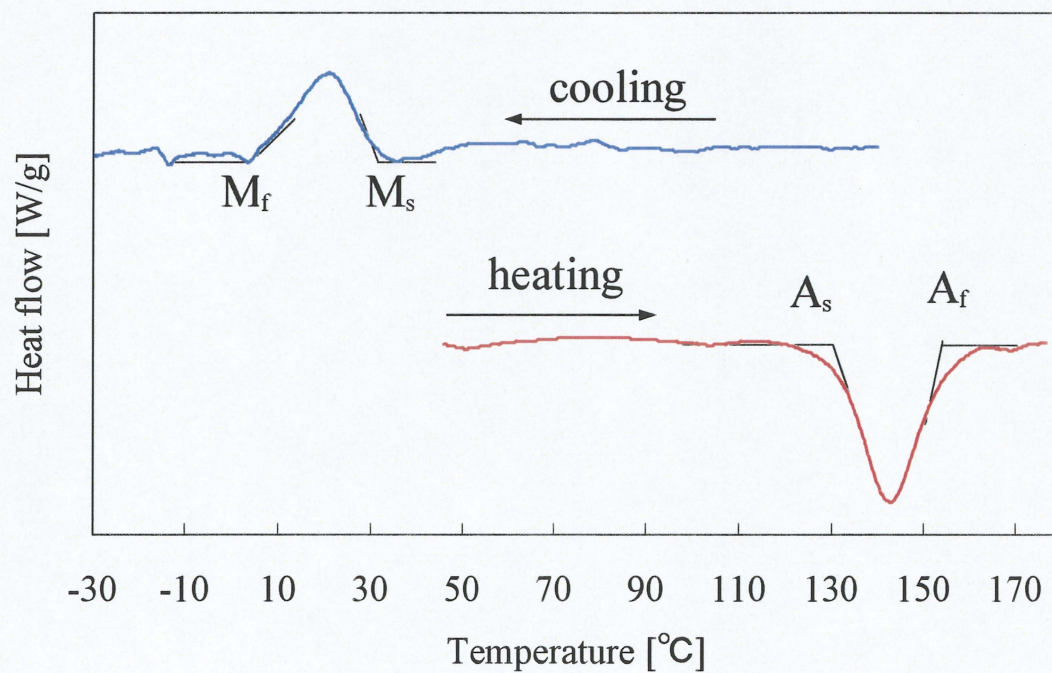


Fig.3-2-5 DSC curves of Fe-28Mn-6Si-5Cr shape memory alloy on temperature under cooling or heating

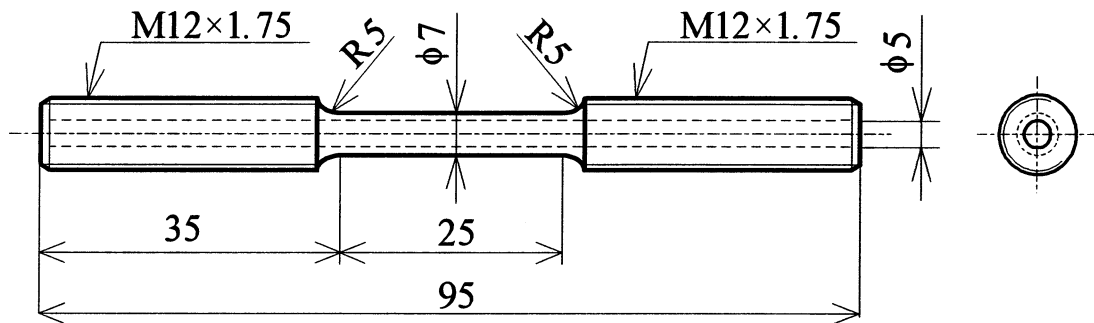


Fig.3-2-6 Dimension of specimen

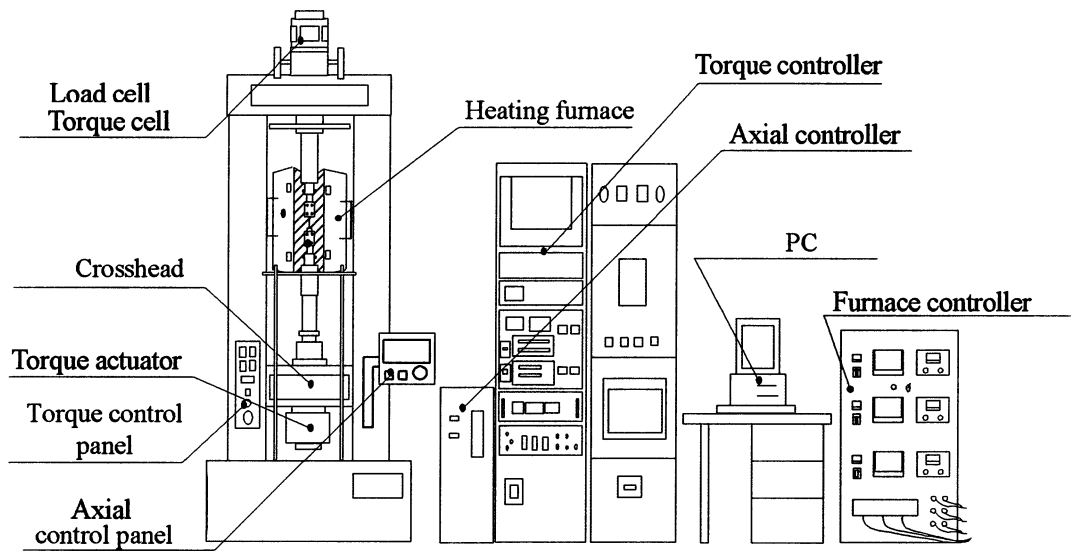


Fig3-2-7 Autograph AG-10TC-IR system

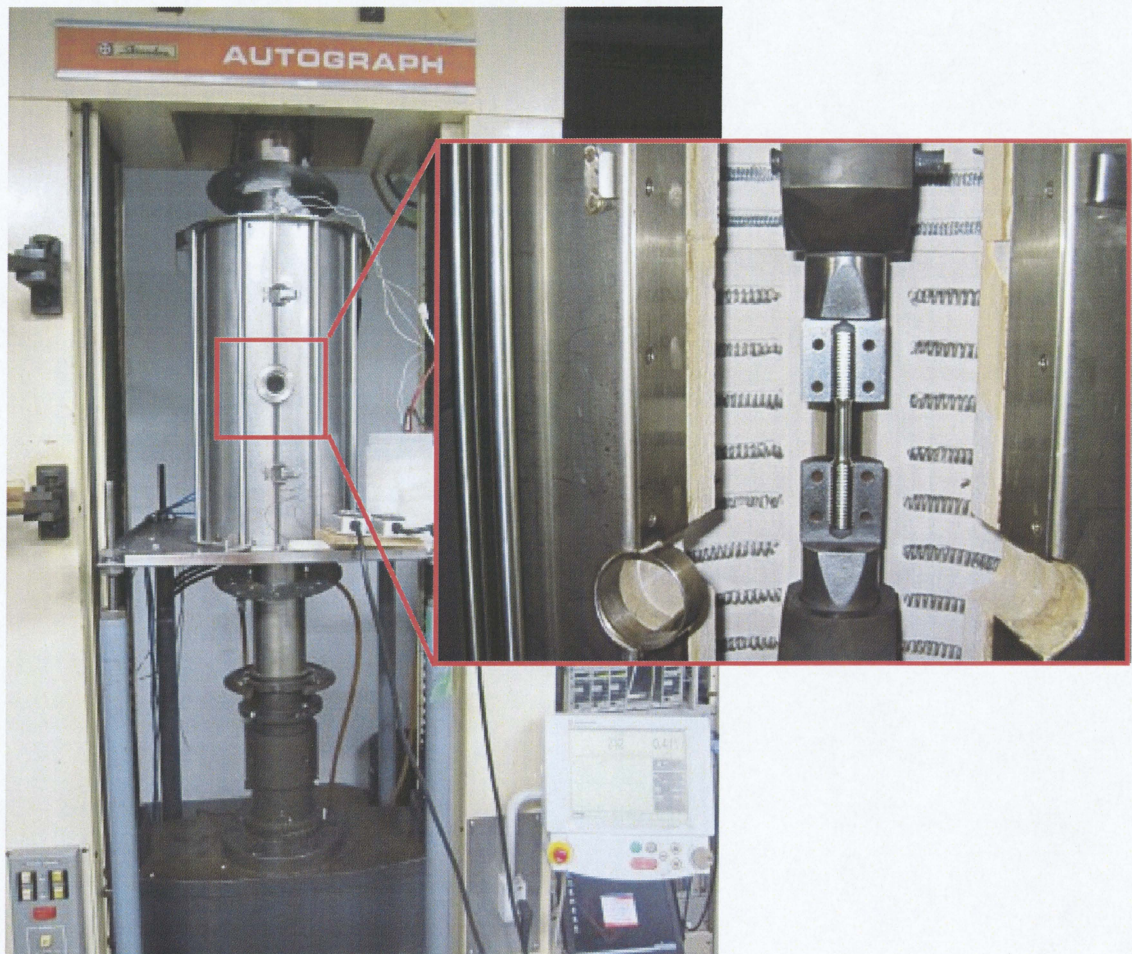


Fig3-2-8 Autograph AG-10TC-IR

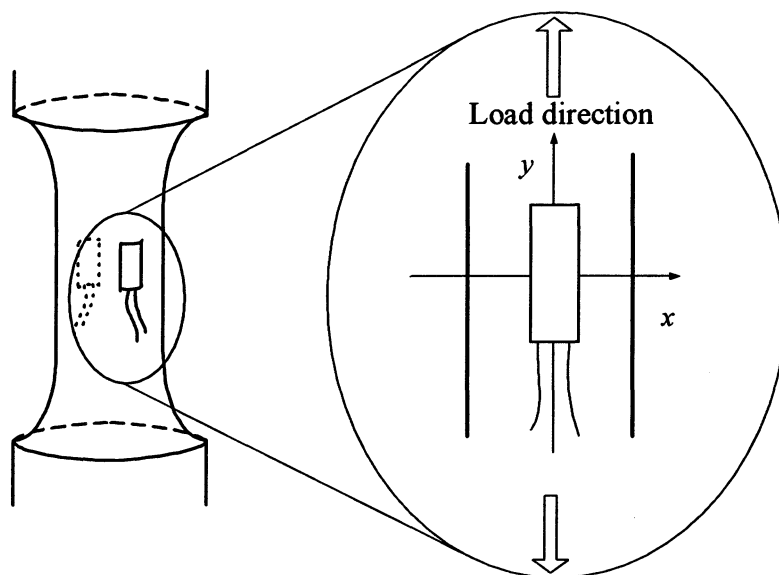


Fig.3-2-9 Strain gauge stuck on specimen

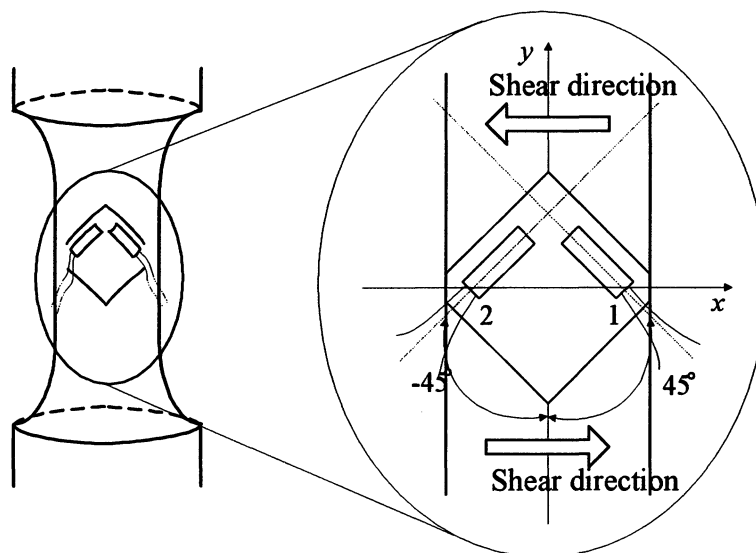


Fig.3-2-10 Strain gauge stuck on specimen

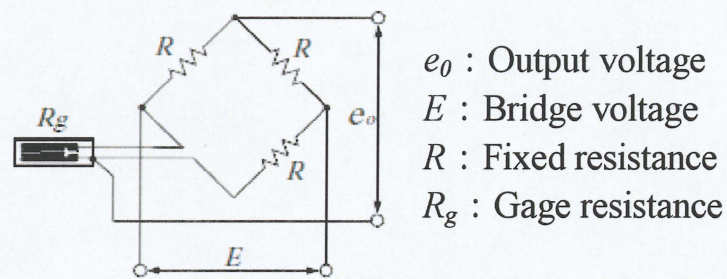


Fig.3-2-11 Connecting diagram of strain gauge

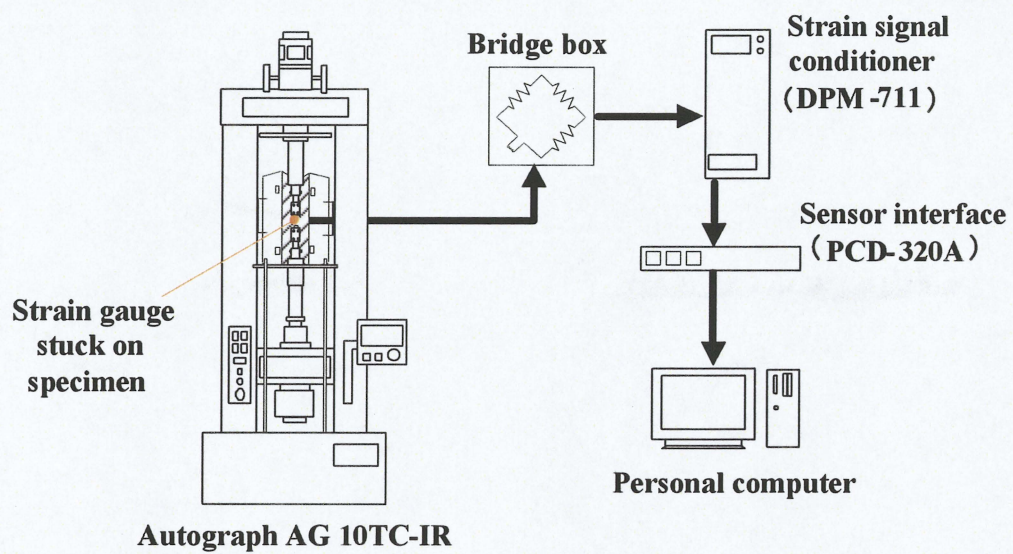


Fig.3-2-12 Scheme of strain measuring system



Fig.3-2-13 Digital multimeter 34401A

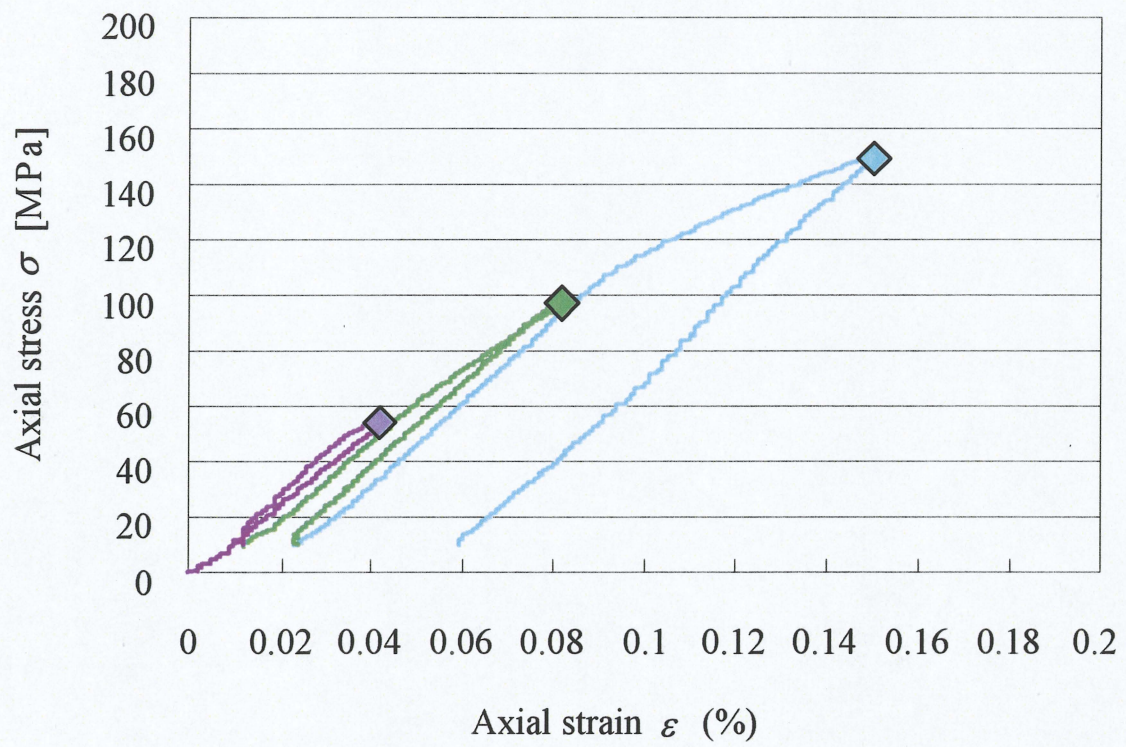


Fig.3-3-1 Tensile loading and unloading test for investigation elastic limit

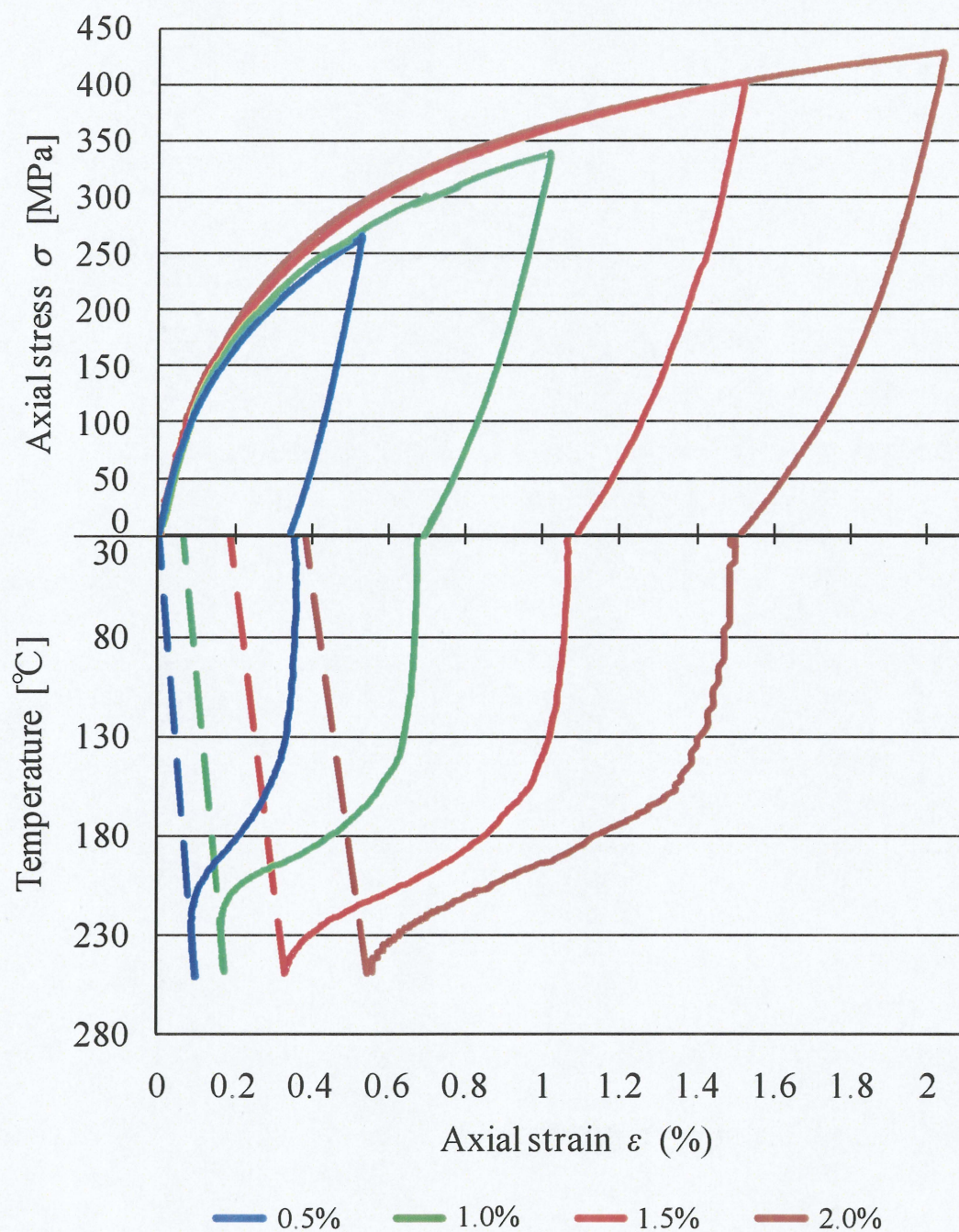


Fig.3-3-2 Stress-strain curve of tensile test at room temperature and temperature-strain curve during heating process

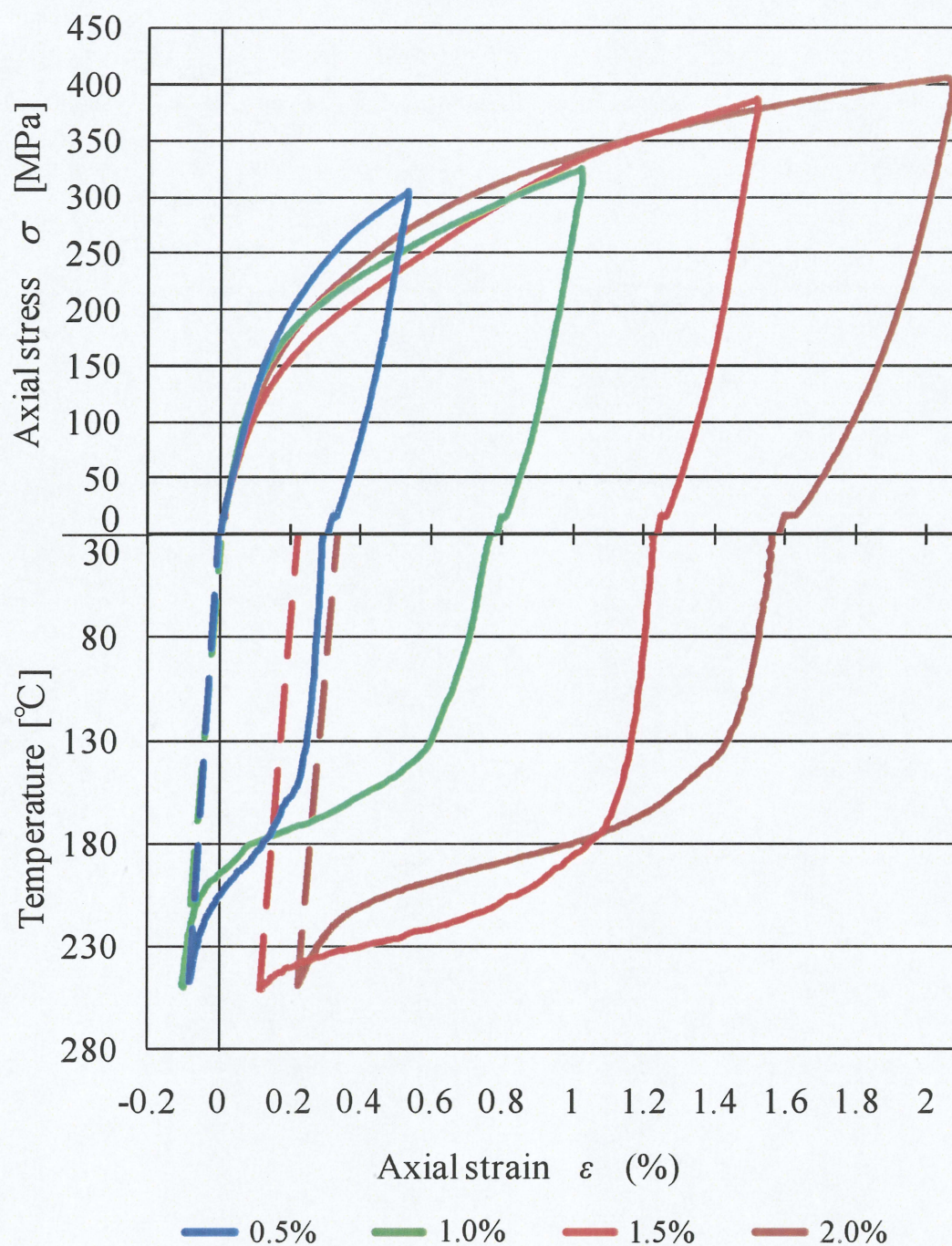


Fig.3-3-3 Stress-strain curve of compressive test at room temperature and temperature-strain curve during heating process

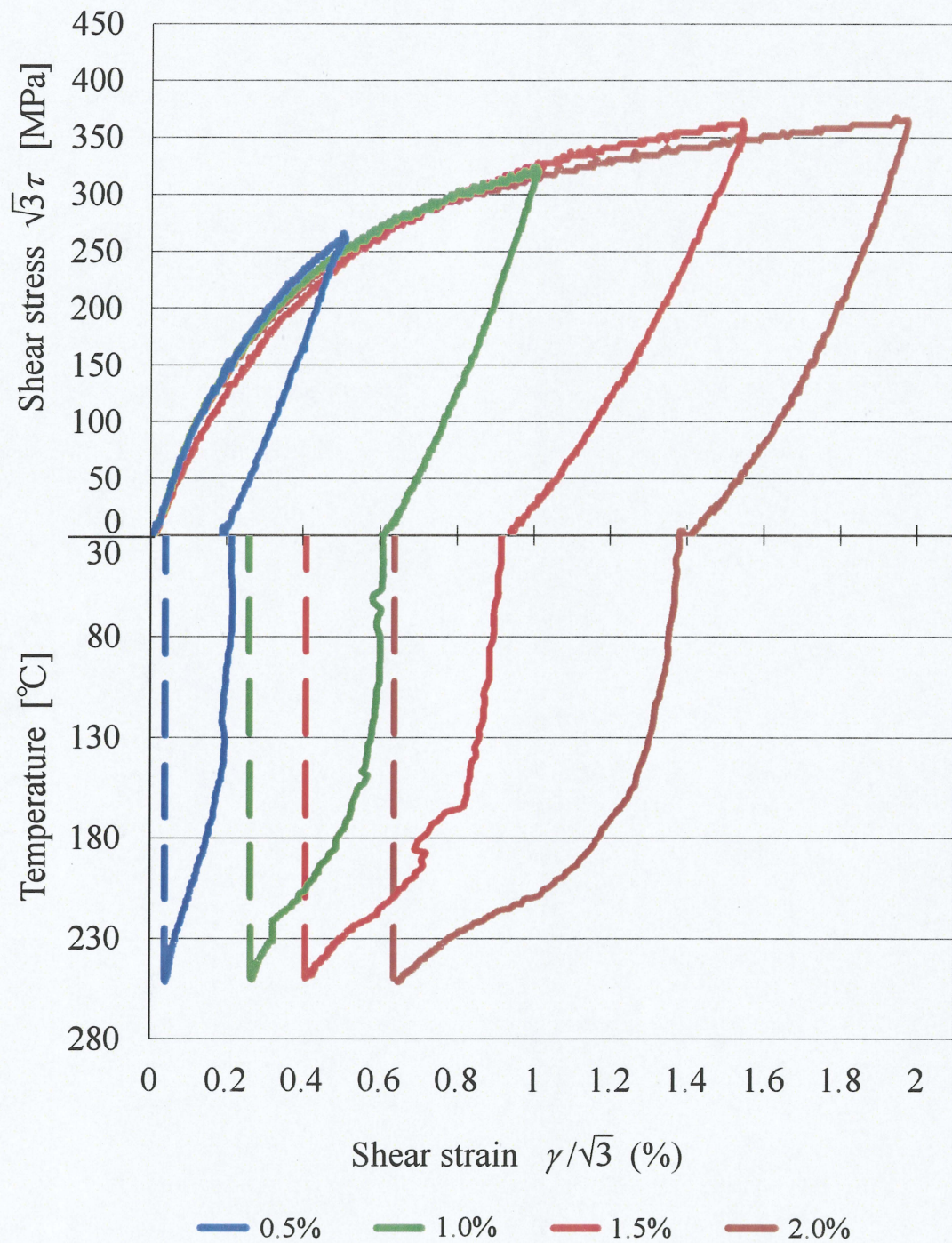


Fig.3-3-4 Shear stress-strain curve of torsion test at room temperature and temperature-strain curve during heating process

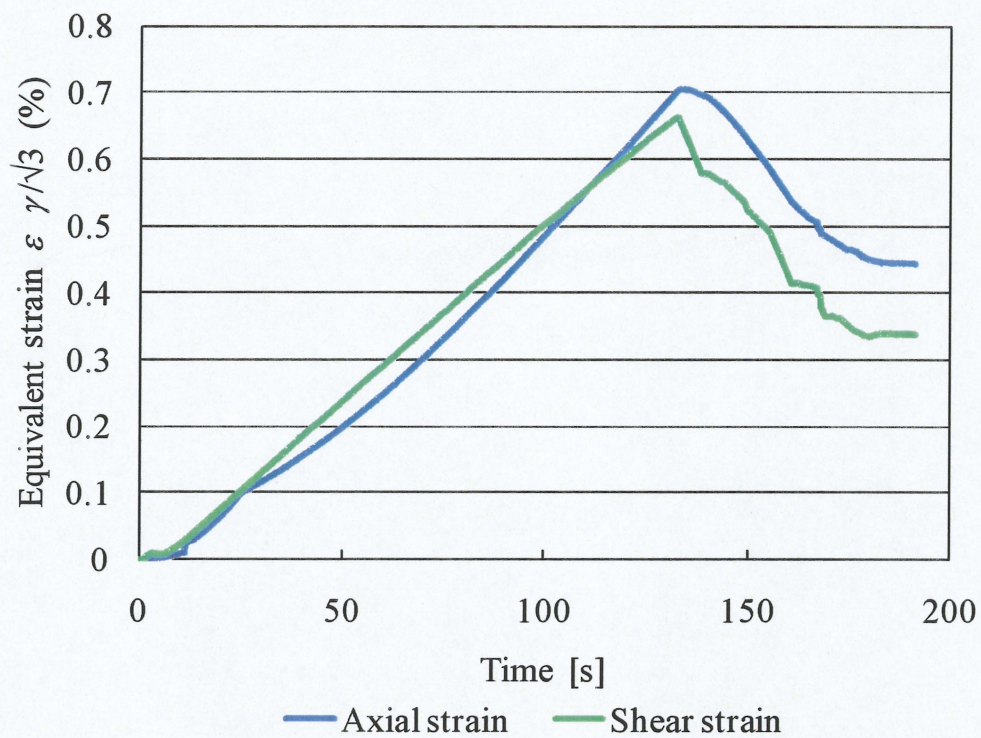


Fig.3-3-5 Proof of unison between axial and shear strain on multi-axial test

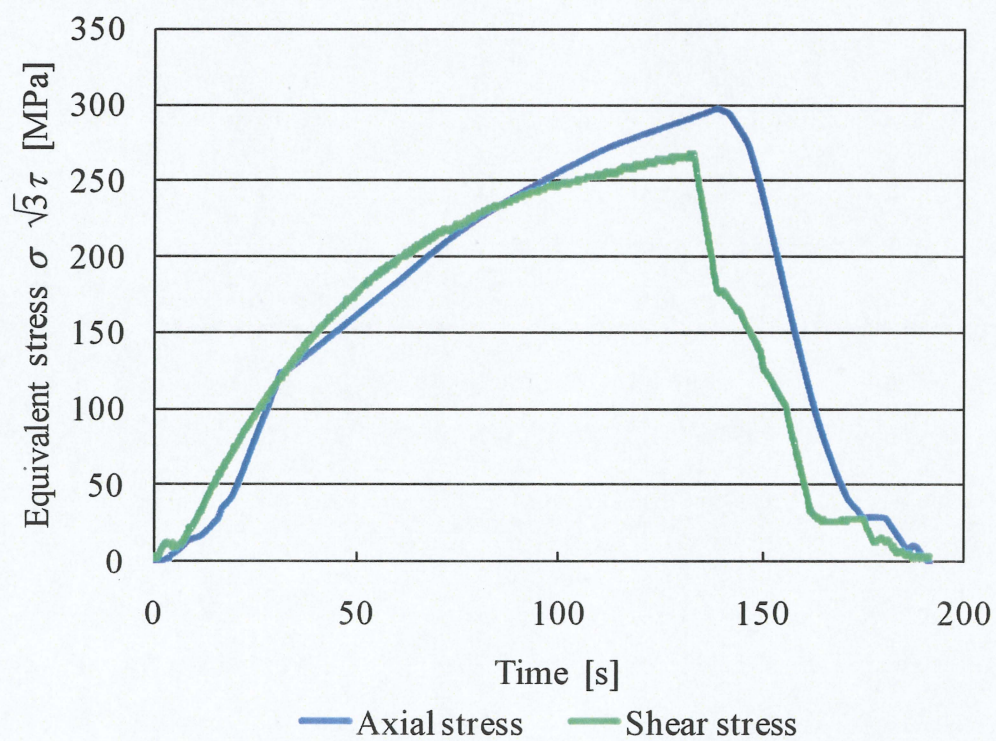


Fig.3-3-6 Proof of unison between axial and shear stress on multi-axial test

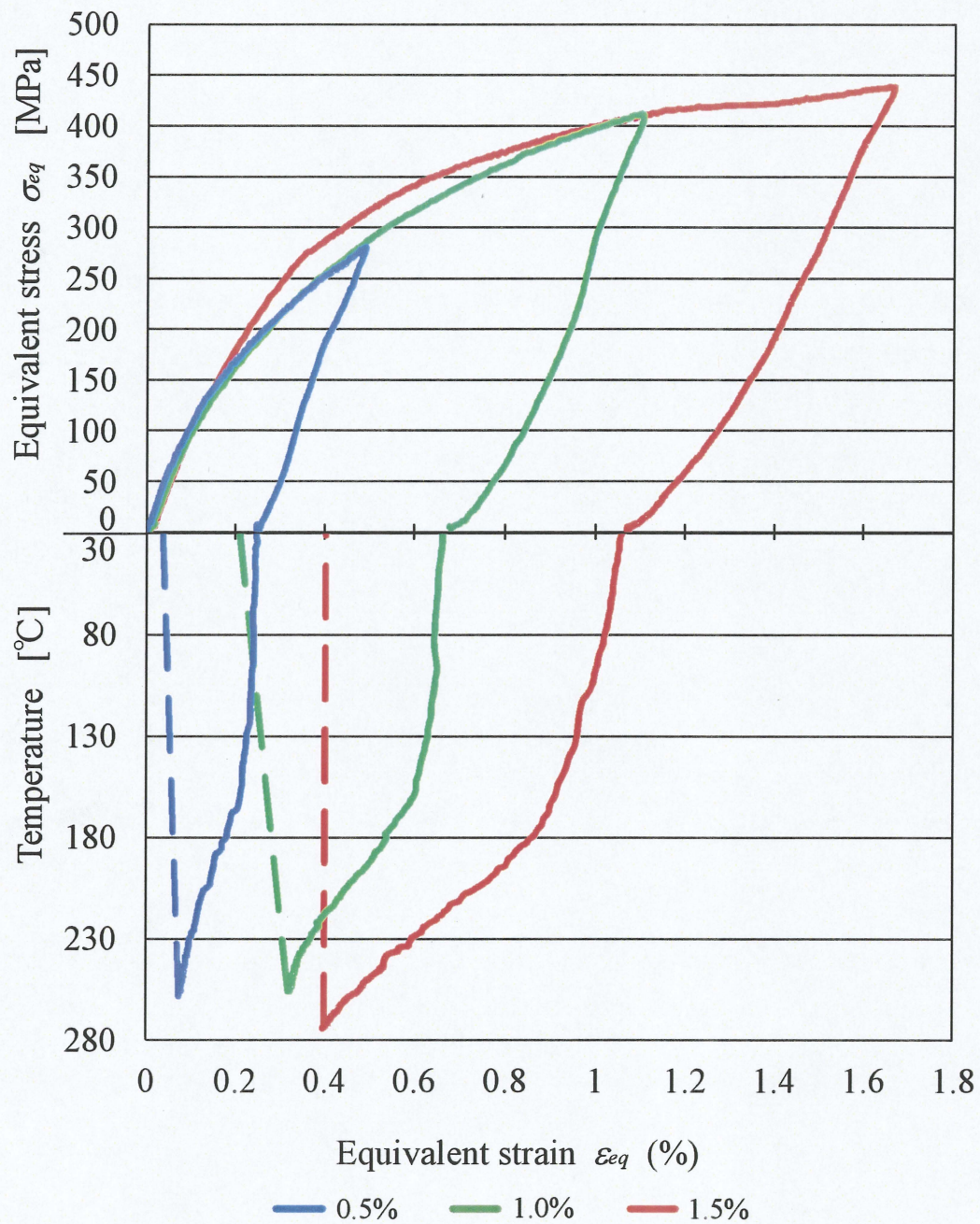


Fig.3-3-7 Equivalerent stress-strain curve of tensile-torsional test at room temperature and temperature-strain curve during heating process

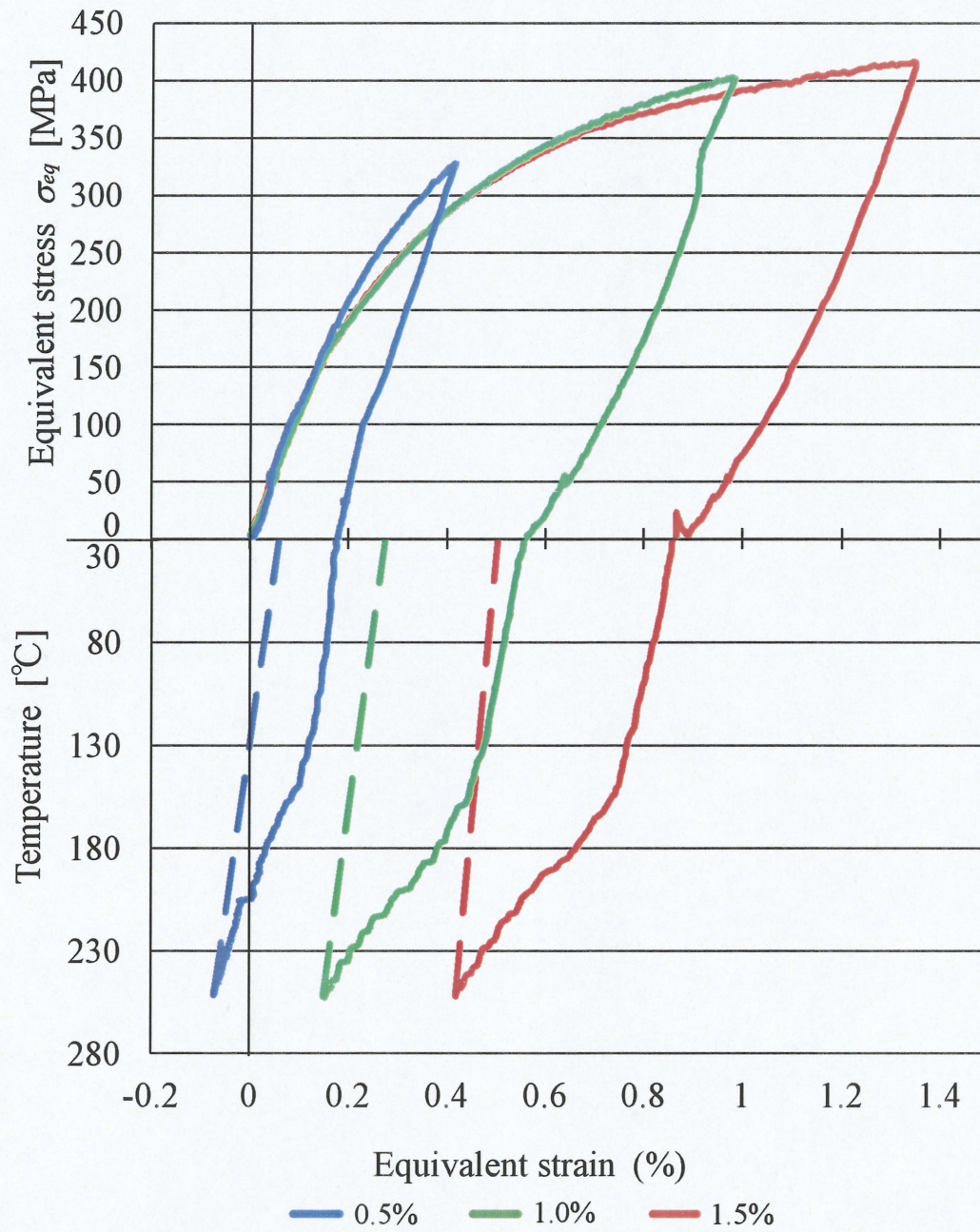


Fig.3-3-8 Equivalrent stress-strain curve of compressive-torsional test at room temperature and temperature-strain curve during heating process

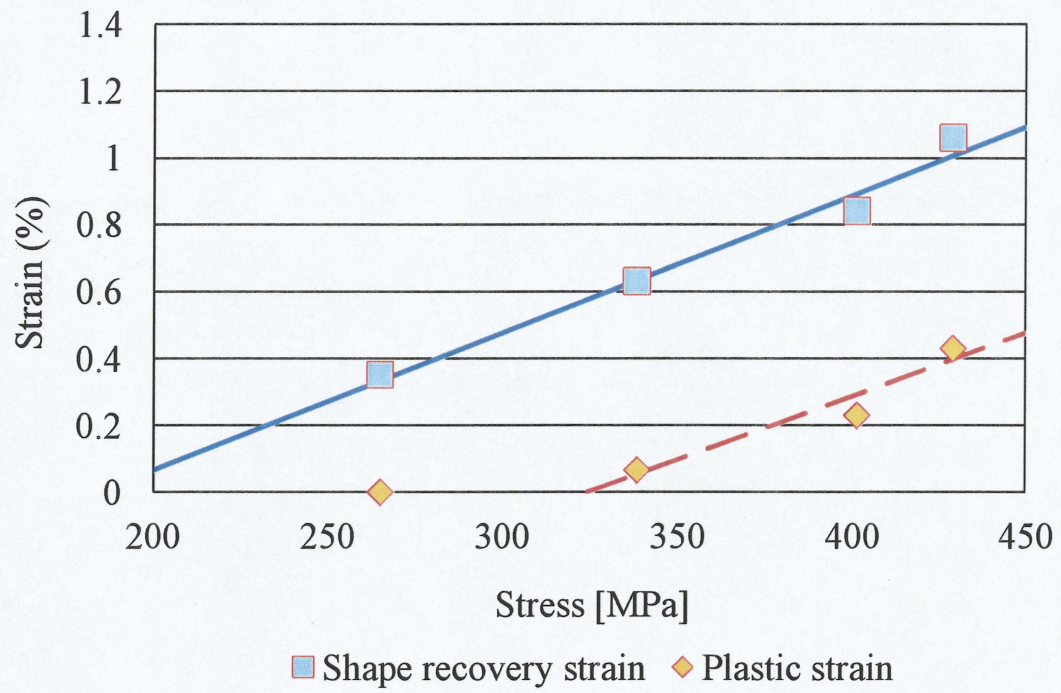


Fig.3-3-9 Shape recovery strain and plastic strain correspond to stress of tensile test

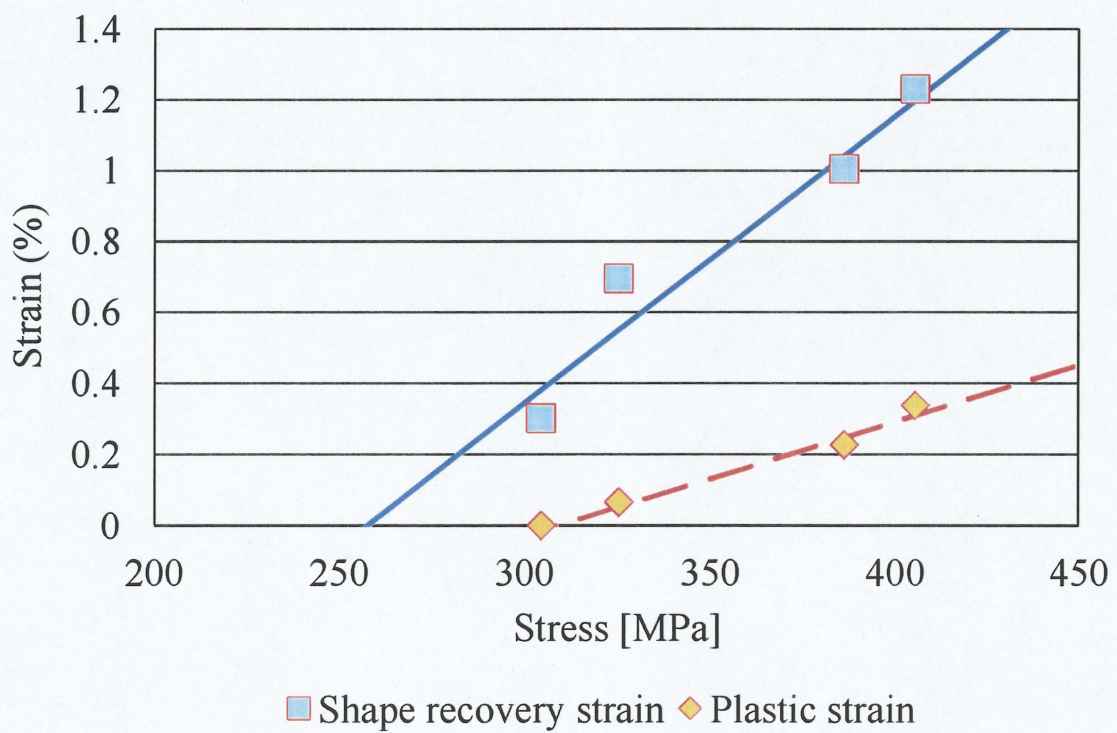


Fig.3-3-10 Shape recovery strain and plastic strain correspond to stress of compressive test

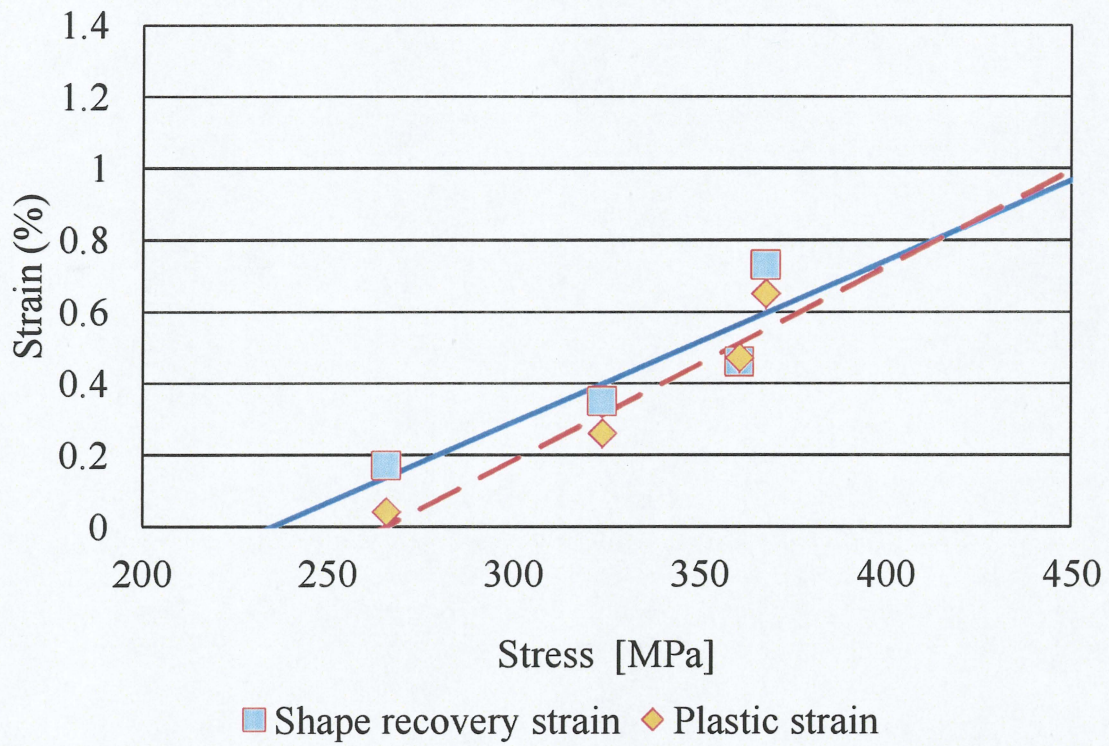


Fig.3-3-11 Shape recovery strain and plastic strain correspond to stress of torsional test

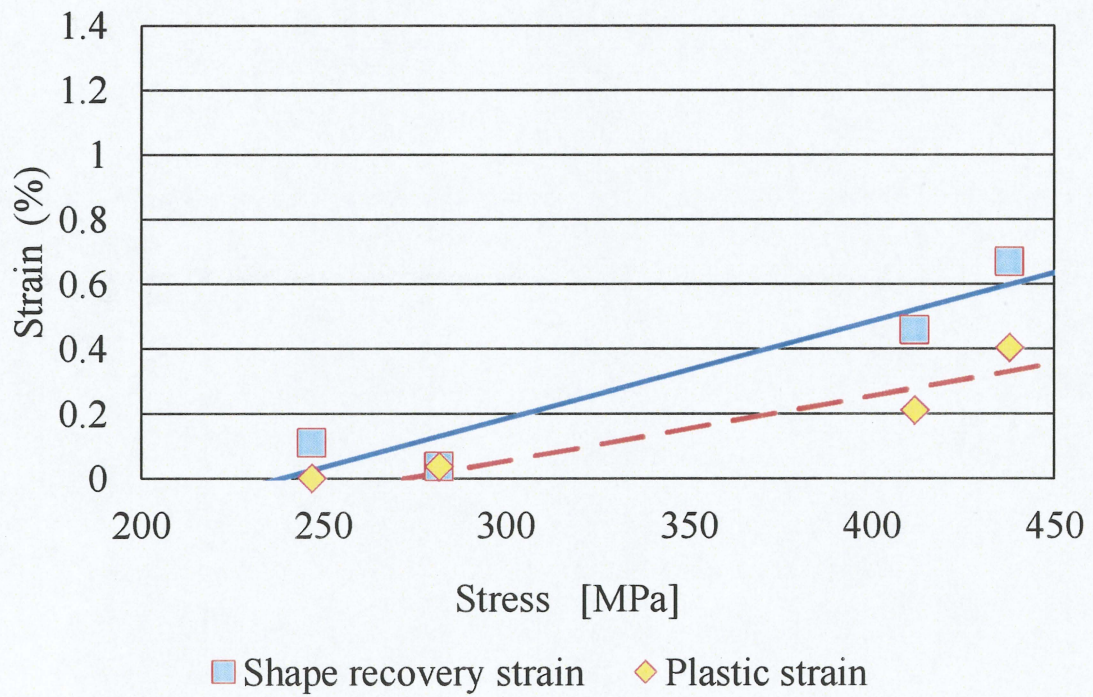


Fig.3-3-12 Shape recovery strain and plastic strain correspond to stress of tensile-torsional test

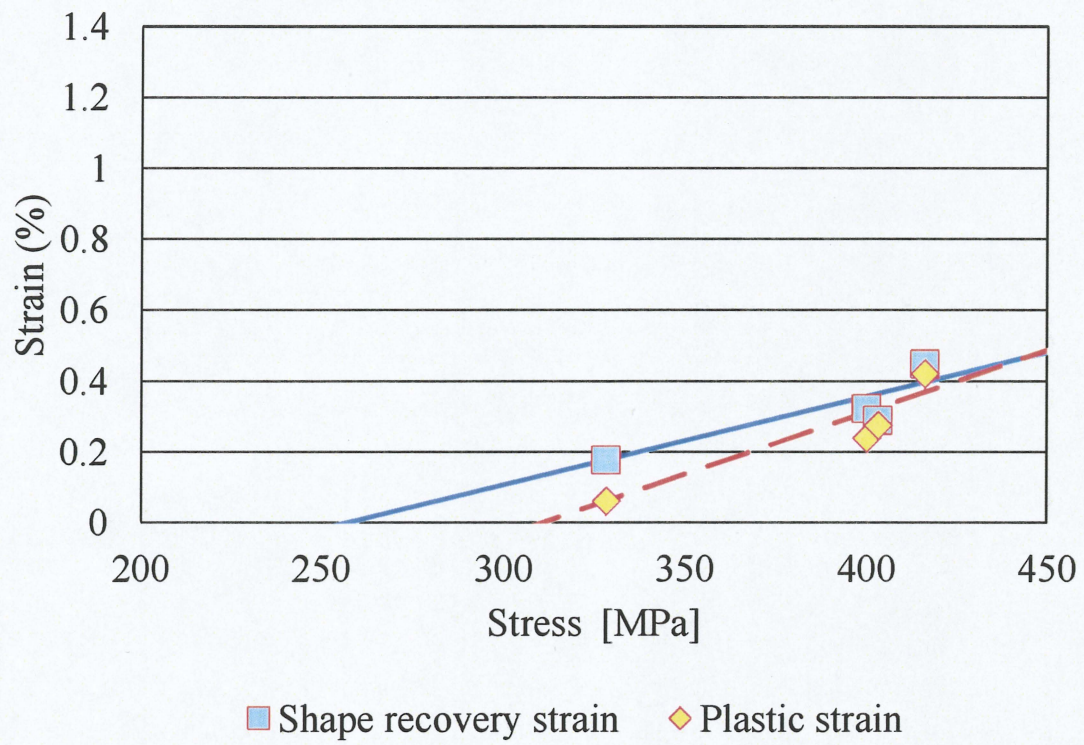


Fig.3-3-13 Shape recovery strain and plastic strain correspond to stress of compressive-torsional test

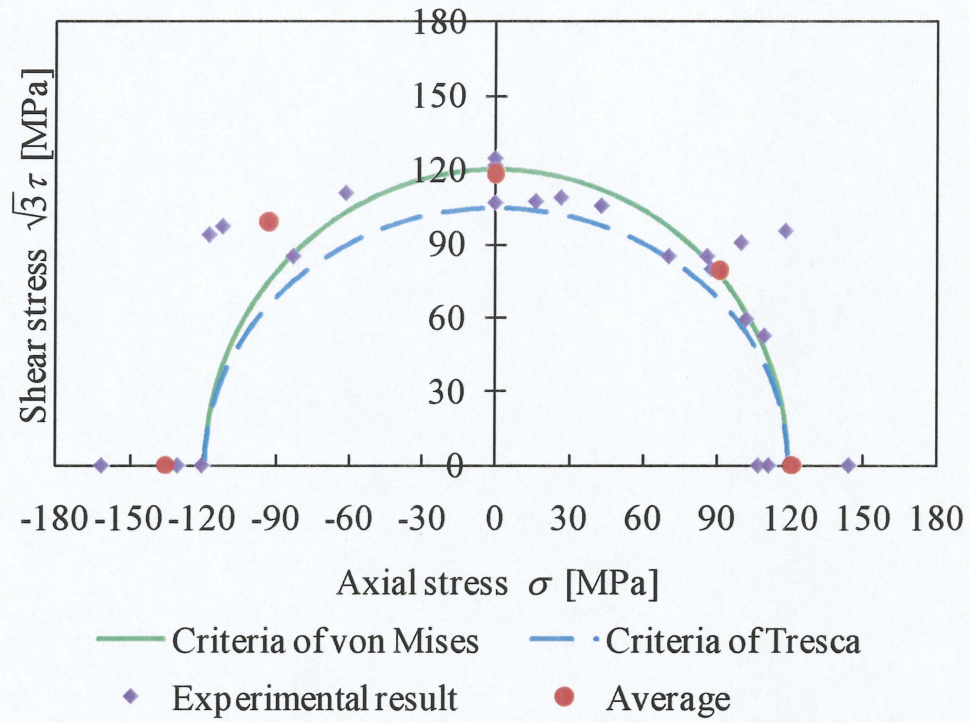


Fig.3-3-14 Stress plane of martensite transformation of Fe-28Mn-6Si-5Cr shape memory alloy

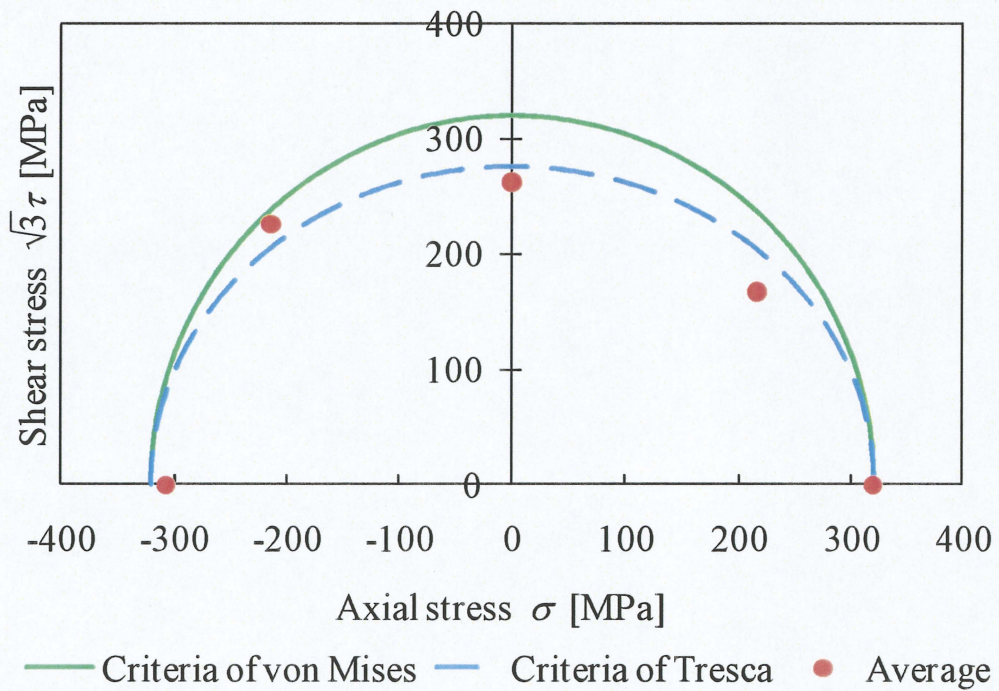


Fig.3-3-15 Yield surface Fe-28Mn-6Si-5Cr shape memory alloy

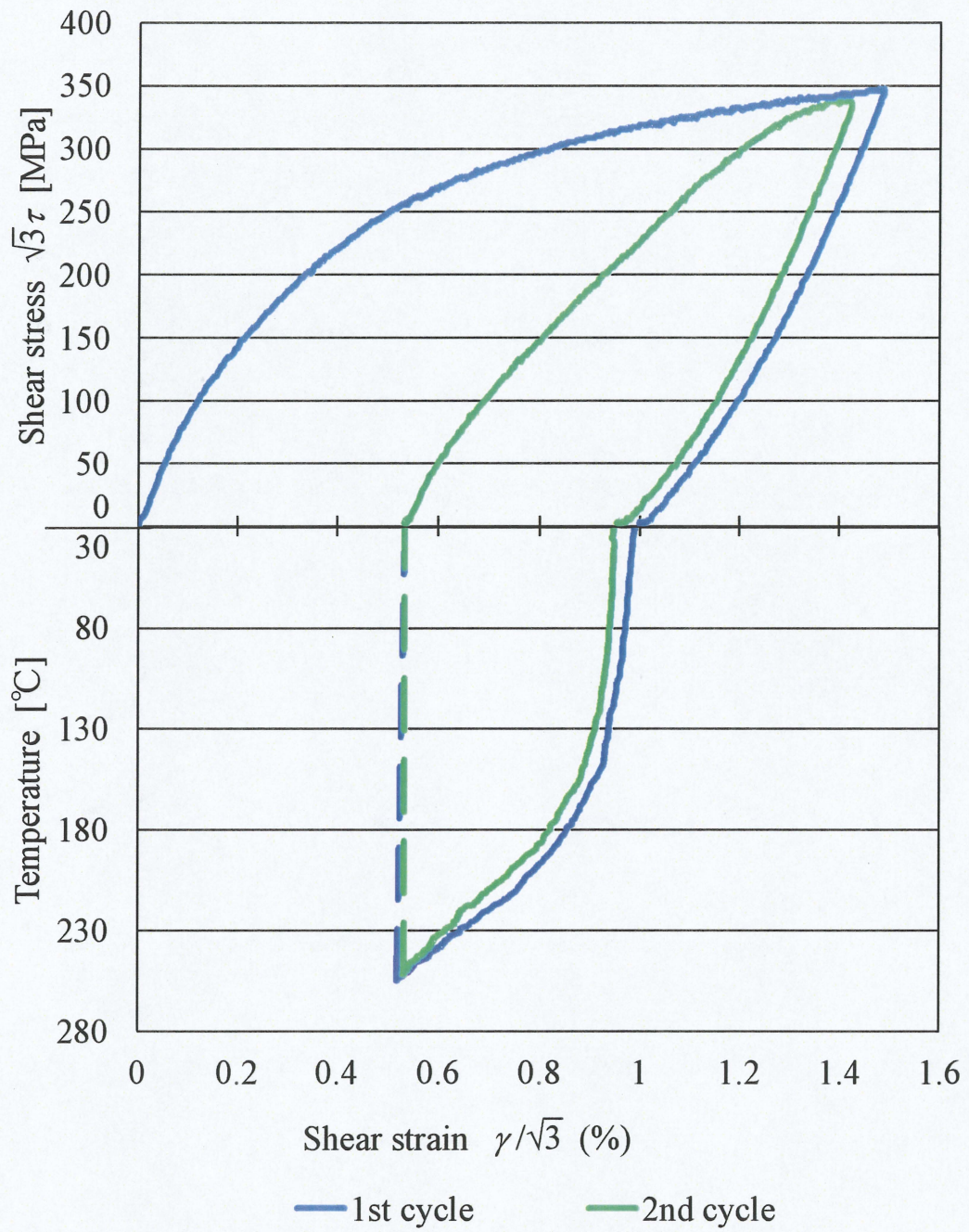


Fig.3-3-16 Shear stress-strain curve and temperature-strain curve of 2 cycles torsional test

第4章 回復応力調査

4・1 緒言

Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金は Ti-Ni 系形状記憶合金よりも回復ひずみ量が少ない一方で、材料費が比較的安価である。したがって、本材料は回復応力を利用した大型部材への応用が有効である。実際に、本材料の応用例として挙げられる形状記憶合金パイプ継手やクレーンレール用継目板は回復応力を利用したものである。これまで溶接によって行われてきた部材の接続を形状記憶合金を用いて行くと、作業時間を大幅に短縮できる⁽²⁴⁾。また、特別な技能を必要としないために誰でも作業ができ、接続に必要な温度も 1/5 程度であるため、作業は比較的安かつ低コストである⁽²⁴⁾。このように、本材料を構造用部材として利用した場合、多くの利点がある。

上記の応用はパイプやレールを回復応力によって締め付けることで締結する。この時、回復応力による締結力が弱いと部材は外れてしまい、過大な回復応力を発生させると部材を変形させてしまう。そのため、本材料の回復応力を利用するためには、発生する回復応力の大きさを正確に予測し、的確に制御する技術が必要である。

形状記憶合金のマルテンサイト変態と逆変態は環境温度の変化に対する応答であるため、環境温度の変化は回復応力に影響を与えられと考えられる。したがって、環境温度の変化に対する回復応力の特性を解明することは、回復応力の大きさを予測・制御するために重要であると考えられる。また、本材料は応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形が発生する臨界応力が近い材料であるため、材料が発した回復応力によって材料自身のすべり変形を進行させてしまう可能性がある。すべり変形の進行によって製品の持つ機能を損ねてしまうことが懸念されるため、回復応力を発生させる前後でのすべり変形の進行の有無を確認する必要がある。

本研究では、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の回復応力に関する基礎的な特性の解明を目的とした。熱膨張の影響を受けない単純ねじりの負荷条件下で負荷を加えた後、除荷後の残留ひずみを固定した状態で加熱することで回復応力を発生させた。以上の方法で、環境温度の変化に対する回復応力の特性と、回復応力によるすべり変形の進行の有無を調査した。

4・2 実験方法

回復応力は材料に非弾性変形を与えた後、変形を拘束して加熱した時に発生する。回復応力の特性を調査するためには、これと同様のプロセスの実験を行えばよい。しかし、材料に与える変形が軸方向の変形であった場合、加熱時に発生する応力は回復応力と熱応力の和となり、回復応力のみの特性をみることができない。一方、ねじり変形においては、熱応力は軸応力として、回復応力はねじり応力として発生するため、両者を分離することが可能である。そこで本研究では、単純ねじりの負荷条件下で負荷を加えた後に回復応力を発生させた。本研究における実験方法を以下に示す。

4・2・1 試料および試験片

本研究では、3章同様 Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金(淡路マテリア製)を用いた。化学成分表は表 3-2-1 に示すとおりである。供試材に、3章同様マッフル炉(いすゞ製作所製、図 3-2-1)を用いて形状記憶熱処理を施した。形状記憶熱処理は 950℃で 30 分間加熱保持した後、急冷することで施した。形状記憶熱処理後の各変態温度は以下のとおりである。

$$M_s=5.8^{\circ}\text{C}, M_f=33.3^{\circ}\text{C}, A_s=129.6^{\circ}\text{C}, A_f=157.1^{\circ}\text{C}$$

なお、変態温度は 3章同様 DSC-50(島津製作所製、図 3-2-2)を用いた示差走査熱量測定(DSC 測定)によって求めた。

試験片形状は 3章同様標線間部外径 7mm、内径 5mm、標線間長さ 25mm の中空丸棒形状とした(図 3-2-6 参照)。

4・2・2 力学試験機および測定方法

試験装置は 3章同様、高温炉付き複合負荷力学試験機 Autograph AG-10TC-IR(島津製作所製、図 3-2-7～3-2-8)を用いた。本試験機のトルクセルによって測定されたトルクを、式 3-2-2、式 3-2-3 を用いて相当応力に変換した。ひずみの測定には、3章同様高温用箔ひずみゲージロゼットタイプ(KFU-2-120-D16-11、共和電業製)を用いた。ひずみゲージを図 3-2-10 に示すように試験片標線間部に貼り付けた。ひずみゲージによって測定されたひずみを、式 3-2-8、式 3-2-9 を用いて相当ひずみに変換した。加熱には試験機に付帯している電気炉を用いた。加熱中の試験片温度は 3章同様 K 型熱電対を用いて測定した。

4・2・3 実験手順

回復応力に関する基礎的な特性を解明するために、本研究では以下の 3 つの試験を行った。

① 高温除荷試験

回復応力の発生によるすべり変形の進行の有無を調査するために、以下に示す実験を行った。

試験片に室温において単純ねじり負荷を加え、除荷した。その後、除荷後に残留していたひずみを固定した状態で加熱し、回復応力を発生させた。そして、加熱時に固定していたひずみを高温域で解放し、除荷した。ひずみの固定は、ひずみゲージの値が一定になるように試験機のカロスヘッドの角変位を微調整することで行った。また、今回用いたひずみゲージの上限温度が 300℃であるため、昇温は試験片表面温度が 280℃に達した時点で止め、その後温度を 280℃に保持し、除荷した。なお、回復応力によるすべり変形の進行を議論するために、この試験は 3・3・8 項で示したすべり変形が進行しない条件で行った。この実験の簡略図を図 4-2-1 に示す。

② 高温負荷試験

本材料の A_f 点以上の温度域における変形挙動を調査するために、以下に示す実験を行った。

①の試験で、280℃での除荷を行った直後に、280℃の温度において再び負荷を加えた。①の試験において加熱時に固定していたひずみ量まで変形させ、除荷する試験を 4 回行った。その後、加える応力を 10MPa ずつ増加させ、負荷・除荷を 3 回繰り返した。この実験の簡略図を図 4-2-2 に示す。

③ 加熱・冷却試験

加熱・冷却した時の温度に対する回復応力の特性を調査するために、以下に示す実験を行った。

①の試験と同様の条件・方法で回復応力を発生させた後、加熱時のひずみ固定を保ったまま室温まで冷却した。そして、室温にてひずみを解放し、除荷した。その後、無応力条件下で試験片を再び加熱し、250℃まで加熱したところで炉冷した。この実験の簡略図を図 4-2-3 に示す。

4・3 実験結果および考察

4・3・1 回復応力によるすべり変形の進行の有無

Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金は応力誘起マルテンサイト変態とすべり変形が発生する臨界応力が近いこと、加熱過程において発生した回復応力で材料自身のすべり変形を進行させてしまうことが懸念される。そこで、回復応力を発生させない場合と発生させる場合を比較し、塑性ひずみ量の変化の有無を調査した。

4・2・3項で述べた高温除荷試験の結果を図4-3-1に示す。グラフ縦軸はせん断の相当応力、横軸はせん断の相当ひずみであり、二度目の負荷試験での結果のみを示している。この試験では、327MPaの応力(1.5%のひずみ)を加えた後に除荷・加熱して形状回復させた試験片に対し、二度目の負荷で213MPaの応力(0.5%のひずみ)を加えた。そして、除荷後に残留していた0.26%のひずみを固定した状態で280℃まで加熱した。温度が280℃に達した時点で155MPaの回復応力が発生していた。その後、温度を280℃に保持した状態で固定していたひずみを解放し、除荷した。その結果、ひずみに対して応力は線形に減少していき、除荷が完了した時点でひずみは0%となった。すなわち、280℃での除荷によってすべてのひずみが回復した。

図3-3-16の結果より、試験片に対する2回目の負荷で、1回目の負荷時の最大応力を超えない範囲の応力を加えた場合、すべり変形は進行せず、応力誘起マルテンサイト変態のみが発生することが確認された。図4-3-1の試験は一度327MPaの応力を加え、形状回復させた試験片に対し、213MPaの応力を加えたものである。そのため、室温での負荷によるすべり変形の進行はなく、無応力条件下で加熱すればひずみはすべて回復すると考えられる。したがって、回復応力を発生させた後に280℃で除荷した本試験で、回復応力によるすべり変形の進行の有無を議論できると考えられる。

図4-3-1の結果において、回復応力を発生させた後の280℃での除荷によって、ひずみがすべて回復したことがわかる。結晶状態がマルテンサイト相である形状記憶合金を、変形を拘束して A_c 点以上の温度まで加熱した場合、結晶粒同士の界面の整合性を保つためにマルテンサイト相は逆変態することができず、回復応力を発生させる。回復応力が発生している状態で変形の拘束を解くと、逆変態できずにいたマルテンサイト相が逆変態するため、マルテンサイト変態によって発生した変態ひずみは回復する。一方、3章でも述べたとおり、すべり変形に起因する塑性ひずみは加熱しても回復しない。つまり、280℃での除荷で減少したひずみはマルテンサイト変態によって発生した変態ひずみである。除荷後にひずみが残留しなかったことから、塑性ひずみが発生していなかったことがわかる。したがって、回復応力が発生することによるすべり変形の進行はなかったと考えられる。

4・3・2 高温域における変形挙動

過去のTi-Ni系形状記憶合金の研究で、発生する回復応力の上限値は、超弾性特性発生時の応力-ひずみ線図の除荷過程における応力値と一致することが確認されている⁽²⁵⁾。超弾性特性は A_f 点以上の温度における形状記憶合金の特性であるので、 A_f 点以上の温度における変形特性についての調査は、回復応力の特性を解明するうえで有用であると考えられる。そこで、本材料の A_f 点以上の温度域での負荷試験を行った。

4・3・1項で示した高温除荷試験の直後に、280℃で再度試験片に負荷を加えた高温負荷試験の結果を図4-3-2に示す。縦軸の値は応力、横軸の値はひずみである。高温除荷試験において、加熱時に固定していた0.26%のひずみが発生するまで負荷を加え、除荷するプロセスを4回繰り返した。その後、加える応力を10MPaずつ増加させて負荷・除荷を繰り返した。グラフの形状は、負荷開始直後、応力はひずみに対して線形的に増加し、応力が前のcycleで加えた最大応力に達したところで急激に屈曲した。除荷時は、除荷開始直後に応力がひずみに対して線形的に減少した後、応力50～100MPaの領域でひずみが減少する方向に一度緩やかに屈曲した。1cycle目の負荷では、除荷後に0.06%のひずみが残留した。1cycle目と同じひずみ量を与えた2～4cycle目の試験では応力、残留ひずみ共にほぼ同じ値であった。5～7cycle目の試験では加える応力を増加させるにつれ、除荷後の残留ひずみも増加した。

図4-3-2に示す試験における加えた応力と残留ひずみの関係を図4-3-3に示す。縦軸の値は各cycleにおいて除荷後に残留したひずみ量、横軸の値は各cycleで加えた最大応力である。各点の上下に、それぞれのcycle数を示した。同量のひずみを与えた1～4cycleでは応力、残留ひずみともにほぼ同程度であった。加える応力を増加させた5～7cycleでは残留ひずみは応力に対して線形に増加する傾向を示した。

A_f 点を超える温度条件下におかれる形状記憶合金に負荷を加えると超弾性特性が発現し、マルテンサイト変態によって発生した非弾性ひずみが除荷時に回復する。本材料の A_f 点は157.1℃なので、280℃の温度条件下で負荷を加えると、本材料においても超弾性特性が発現し、非弾性ひずみは除荷過程で回復すると予測される。しかし、図4-3-2に示す280℃での負荷試験において超弾性挙動は認められず、非弾性ひずみのほとんどが除荷後に残留していることがわかる。すなわち、負荷過程で発生した非弾性変形はマルテンサイト変態による変形ではないことがわかる。また、図4-3-3から、加える応力を増加させなければ残留ひずみ量もほとんど増加せず、加える応力を増加させると残留ひずみ量は応力に対して線形に増加する傾向が認められる。以上の特徴から、280℃での負荷試験における非弾性変形の主たる変形メカニズムはすべり変形であると考えられる。第3章で述べたように、室温において、本材料の応力誘起マルテンサイト変態開始応力は降伏応力よりも低い。しかし、一般的に知られているように、降伏応力は温度上昇につれて低下する。また、過去のTi-Ni系形状記憶合金の研究で、各変態応力は環境温度と線形関係にあり、応力誘起マルテンサイト変態開始応力は材料の温度が上がる

につれて上昇することが報告されている⁽²⁵⁾。この特性は本材料のマルテンサイト変態においても同様であると考えられる。以上のことから、280℃ではすでに本材料の応力誘起マルテンサイト変態開始応力と降伏応力が逆転していたため、負荷時に超弾性特性が発現せず、すべり変形が支配的に進行したと考えられる。

図4-3-2に示す試験の1cycle目の応力-ひずみ線図における0.02%耐力の値、すなわち降伏応力は128MPaであった。ここで図4-3-1の結果と比較すると、加熱過程において、280℃での降伏応力を超える回復応力が発生していたことがわかる。本来、降伏応力を超える応力が材料に加わった場合、すべり変形が起こって塑性ひずみが発生する。しかし、図4-3-1の結果からは回復応力によるすべり変形の進行は認められなかった。この理由として、回復応力が加わる方向がマルテンサイト相のすべり系の方向と異なる点が挙げられる。2・2・5項にあるとおり、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の母相の結晶格子はfcc構造であり、マルテンサイト相はhcp構造である。マルテンサイト変態は母相の結晶格子であるfccの(111)面に位置する原子が $\langle 121 \rangle$ 方向に移動することによって発生する。変態前のfccの(111)面は変態後の結晶格子であるhcpの(0001)面に相当し、原子の移動方向は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に相当する(図4-3-4参照)。マルテンサイト相から母相への逆変態はマルテンサイト変態の逆の経路で原子が移動し、逆変態を妨げた場合に発生する回復応力も同一の方向に加わる。一方、hcpのすべり系は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ であり、回復応力が加わる方向とは30°傾いている(図4-3-5参照)。 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向の回復応力の成分は発生した回復応力の $1/\sqrt{3}$ の大きさである。すなわち、155MPaの回復応力が発生した時、すべり系方向には89.5MPaしか加わっていない。したがって、回復応力のすべり系方向成分の大きさは降伏応力に達していなかったため、すべり変形の進行がなかったと考えられる。

4・3・3 温度変化に対する回復応力の応答

Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の応用例であるパイプ継手やレール用継目板は材料を加熱して回復応力を発生させた後、室温まで冷却し、室温で回復応力を利用する。したがって、室温まで冷却した時の回復応力の特性を調査することは重要である。

図4-3-6に4・2・3項で述べた加熱・冷却試験の結果を示す。グラフ上側は負荷時の応力-ひずみ線図、下側は形状回復時の温度-ひずみ線図である。応力-ひずみ線図の縦軸は応力[MPa]、温度-ひずみ線図の縦軸は試験片温度[℃]であり、横軸は共にひずみ(%)である。また、この試験における温度と回復応力の関係を図4-3-7に示す。グラフ縦軸は発生した回復応力[MPa]、横軸は試験片温度[℃]である。この試験では予め285MPaの応力(1.0%のひずみ)を加えた後に加熱して形状回復させた試験片に対し、239MPaの応力(0.5%のひずみ)を加えて除荷した。その後、残留した0.23%のひずみを固定して280℃まで加熱し、回復応力を発生させた。この時、加熱開始直後から50℃程度までは回復応力の増加は認められず、60℃を超えたところから徐々に応力が増加した。その後、90℃から280℃までの範囲で、回復応力は温度に対して単調増加する傾向が認められた。試

試験片温度が280℃の時、152MPaの回復応力が発生していた。試験片温度が280℃に達した時点で加熱を止め、ひずみを0.23%に固定したまま炉内で冷却した。すると、冷却開始直後から180℃程度までは応力の変化は認められず、180℃を下回ったところから徐々に応力が減少し始めた。室温において回復応力は97MPaまで減少した。室温で固定していたひずみを解放し、除荷を行うと、0.12%のひずみが残留した。このひずみは再び加熱することですべて回復した。

DSC測定の結果より、本材料の A_s 点は129.6℃、 A_f 点は157.1℃であることが確認されている。回復応力はマルテンサイト相の逆変態を妨げることで発生するため、本来なら、回復応力は A_s 点の温度から増加し始め、 A_f 点以上の温度では増加せず一定であるはずである。しかし、実際の実験結果では A_s 点よりも低温の60℃付近から増加が始まり、 A_f 点以上の温度になっても増加が続いている。この現象は過去のTi-Ni系形状記憶合金の研究においても報告されている⁽²⁵⁾。形状記憶合金は多結晶金属であり、巨視的特性と微視的特性が必ずしも同じではない。つまり、DSC測定によって確認された巨視的な A_s 点と結晶粒一つ一つの微視的な A_s 点が異なる可能性がある。巨視的な A_s 点よりも微視的な A_s 点が低い結晶粒は、より低温で逆変態する。以上のような差があるため、回復応力の増加し始める温度がDSC測定結果の A_s 点とは異なると考えられる。回復応力が温度に対して単調増加し、 A_f 点以上の温度域でも増加し続ける理由は、回復応力発生時に逆変態温度もわずかに上昇するためであると考えられる。図4-3-8にTi-Ni系形状記憶合金の実験結果の一部を拡大したものを示す⁽²⁵⁾。材料の温度を上昇させ(経路①)、 A_s 点(A 点)に達した時、回復応力が増加する(経路②)。この時、応力と線形関係にある A_s 点も上昇して B 点に移動するため、逆変態が進行しなくなり、回復応力の増加も止まる。逆変態を進行させるにはさらなる材料の昇温(経路③)が必要となる。加熱過程において、上記のように回復応力の発生と逆変態温度の上昇を細かく繰り返すため、グラフ上では回復応力が温度に対して単調に増加しているように見え、無負荷時の A_f 点を超えても回復応力が増加し続けると考えられる。以上の考察はTi-Ni系形状記憶合金に対するものであるが、同じ変形メカニズムをもつ本材料にも適応できると考えられる。

また、図4-3-7の結果から、冷却過程において、280～180℃の温度域では回復応力に変化がなく、180℃以下の温度域で徐々に減少することが認められた。前述したとおり、マルテンサイト相が逆変態しようとして発する力が回復応力である。マルテンサイト相から母相への逆変態は母相が安定な温度域において起こり、マルテンサイト相が安定な温度域では起こらない。加熱を止め、温度が下がり始めても、母相が安定な温度域ではマルテンサイト相は逆変態しようとして回復応力を発生させ続けるため、冷却過程初期における回復応力の低下が認められなかったと考えられる。一方、マルテンサイト相が安定な M_s 点以下の温度域まで冷却が進むと、逆変態しようとしていたマルテンサイト相が逆変態を止めるため、180℃程度の温度から回復応力が低下し始めたと考えられる。この時、回復応力が加わることによって各変態温度が上昇しているため、無負荷時に測

定された M_s 点よりも高温で回復応力の低下が始まったと考えられる。また、加熱時と同様に、回復応力の減少と M_s 点の低下を細かく繰り返すことが予測されるため、今回計測を行っていない室温以下の温度域では回復応力は温度に対して単調減少すると考えられる。冷却後に除荷すると、母相に逆変態した方が安定化できる結晶粒が逆変態することでひずみが減少し、マルテンサイト相のままで安定な状態を保てる結晶がそのまま残ることでひずみが残留すると考えられる。除荷後に残留したひずみがマルテンサイト変態による変態ひずみであることは、再度の加熱でひずみがすべて回復したことから確認できる。

4・5 結言

本章ではFe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の回復応力について検討した。単純ねじりの負荷条件で負荷を加えた後、除荷後に残留したひずみを固定した状態で加熱して回復応力を発生させる実験によって、以下のことが確認された。

- 1) ひずみを拘束した状態で280℃まで加熱して回復応力を発生させた場合、すべり変形は進行しなかった。つまり、回復応力を利用する際、少なくとも280℃以下の温度域では回復応力を発生させることによる材料の機能の低下を考慮する必要がないと言える。
- 2) 回復応力は温度に対して単調に増加した。この時、回復応力が発生し始める温度は A_s 点より低く、 A_f 点以上の温度域でも増加し続けた。したがって、温度を調整することによって回復応力の大きさを制御することが可能であると考えられる。
- 3) ひずみを拘束した状態で室温まで冷却すると、280℃から180℃程度までの温度域では回復応力の変化は認められなかった。その後180℃以下の温度域で回復応力は徐々に減少した。

本研究で、Fe-28Mn-6Si-5Cr形状記憶合金の回復応力に関する基礎的な特性を解明することができたと考える。特に2)、3)の結果は本材料の回復応力を利用した製品を設計する際に有用な知見であると考えられる。

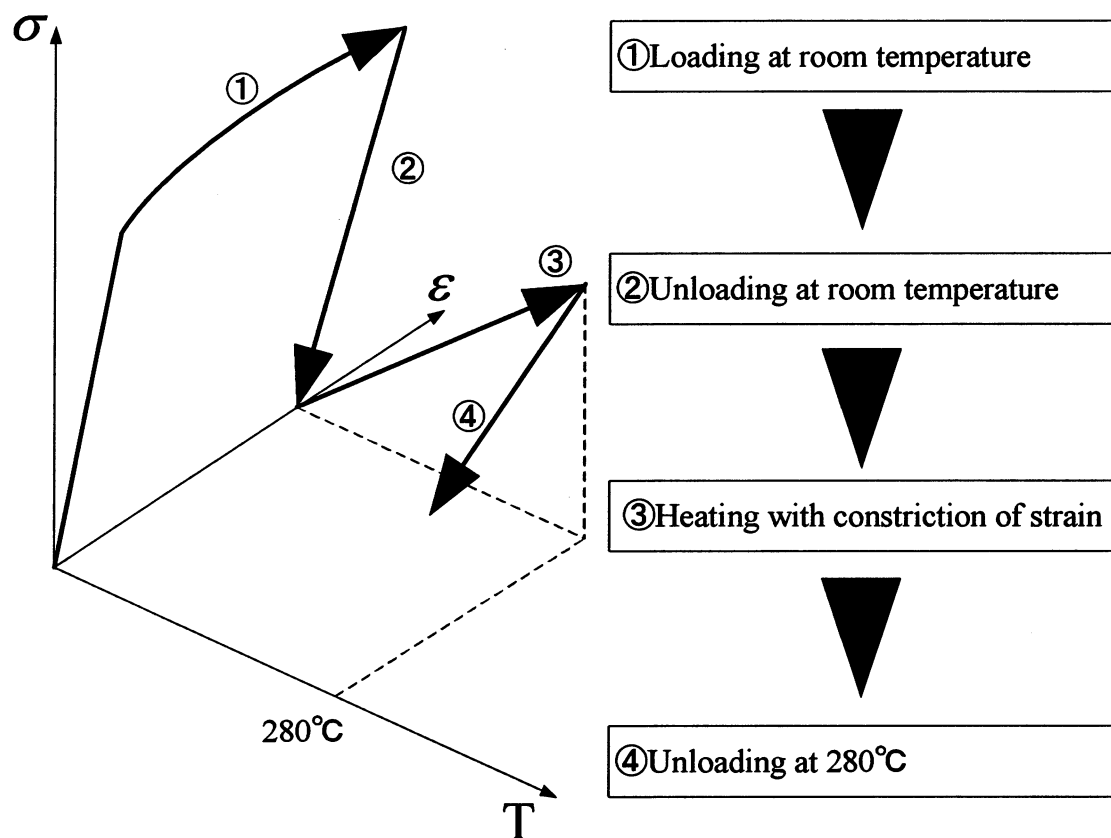


Fig.4-2-1 Simplified schematic of experiment ①

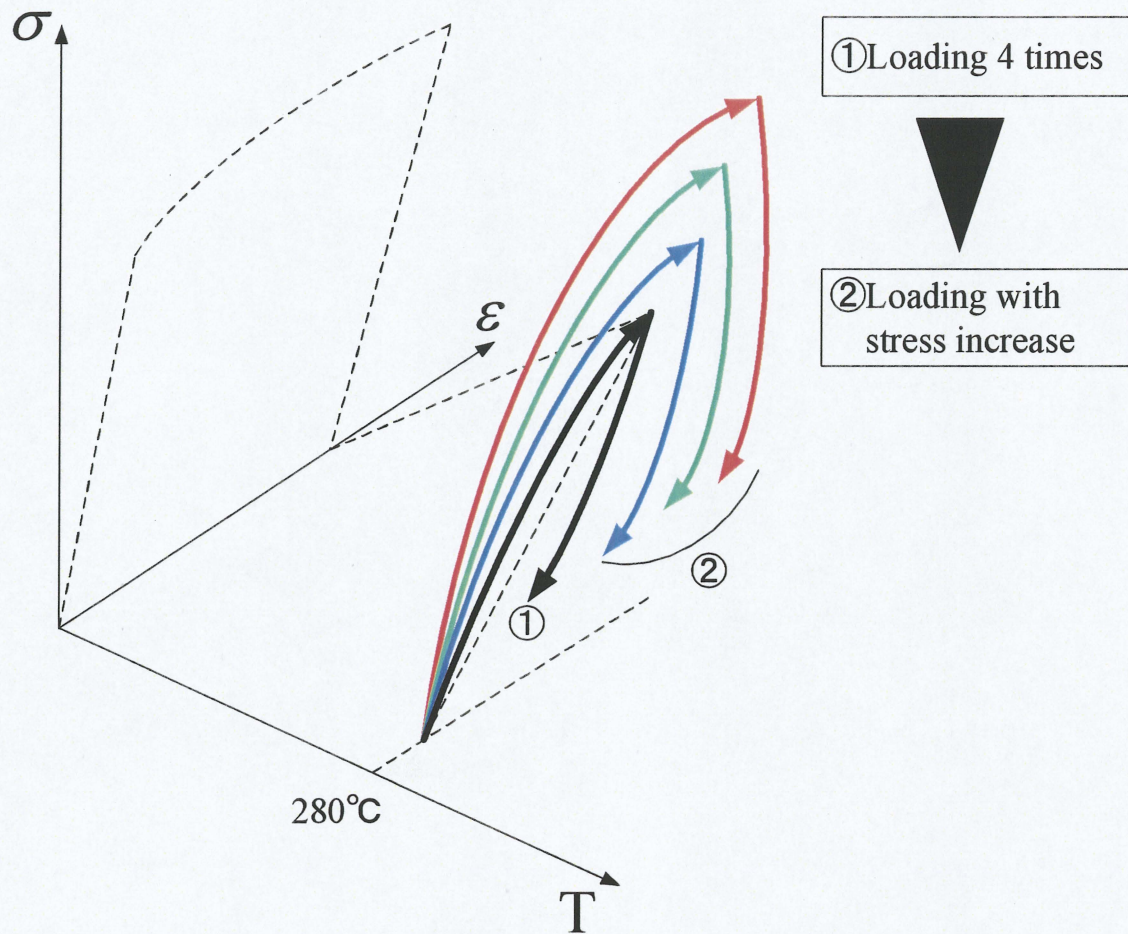


Fig.4-2-1 Simplified schematic of experiment ②

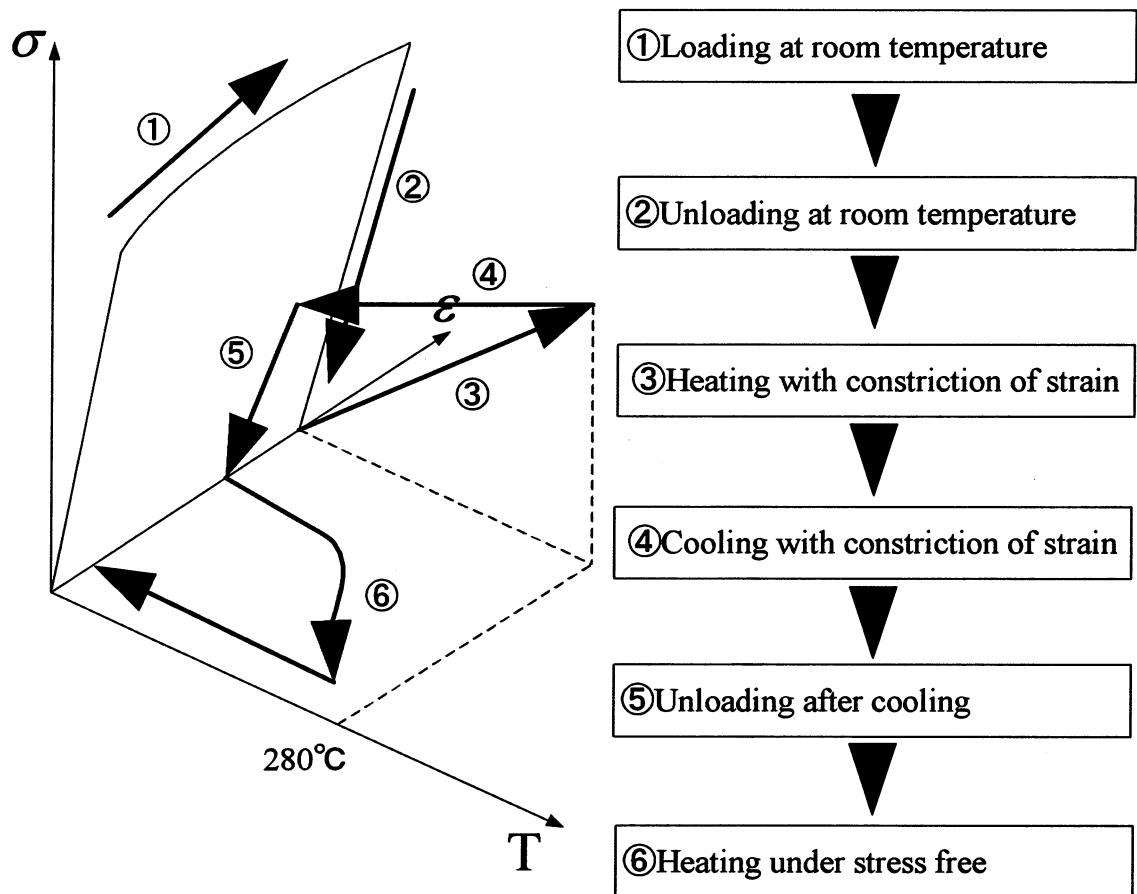


Fig.4-2-1 Simplified schematic of experiment ③

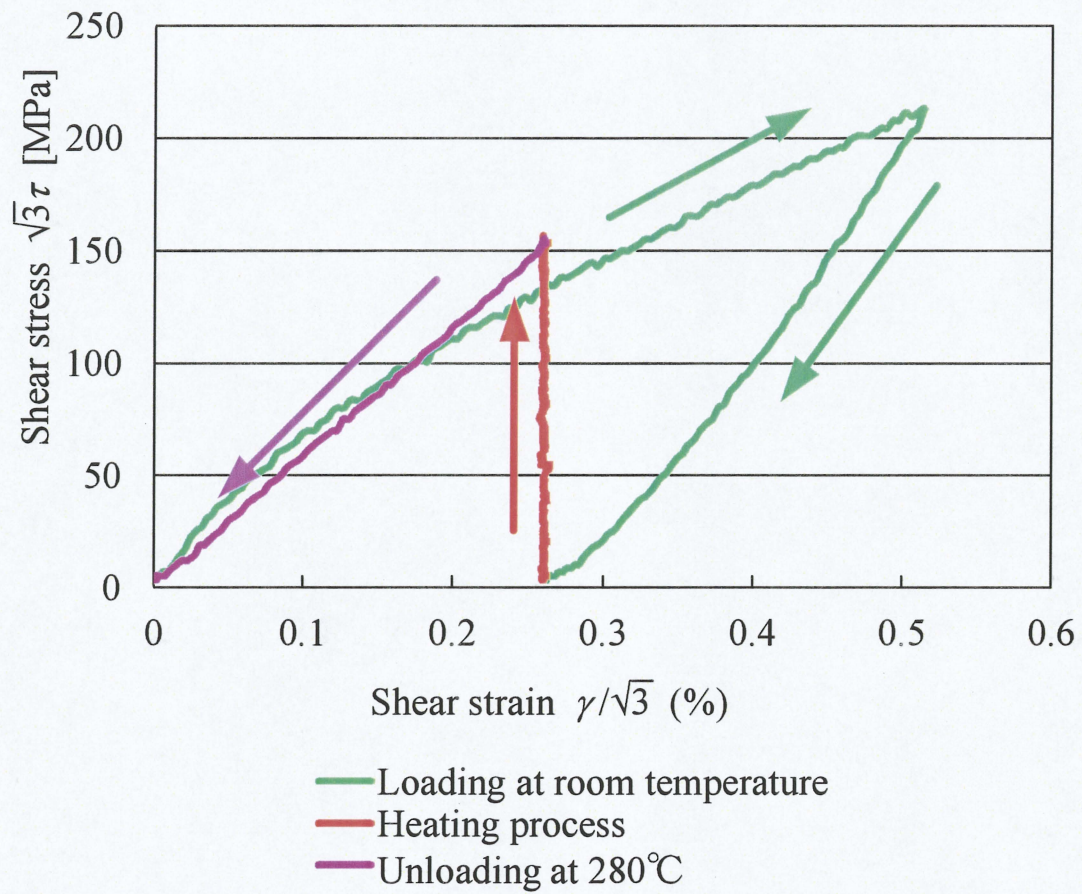


Fig.4-3-1 Produce of recovery stress under strain restraint and unloading process at 280°C

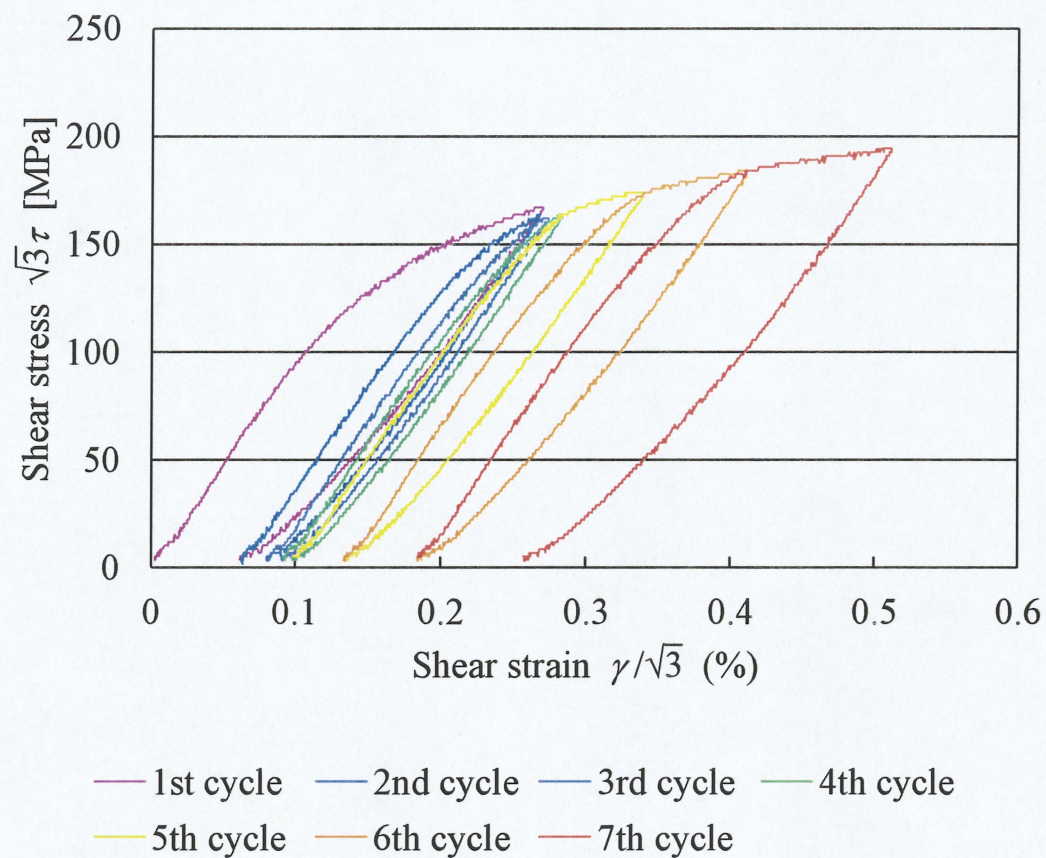


Fig.4-3-2 Shear stress-strain curve of iteration torsional test at 280°C

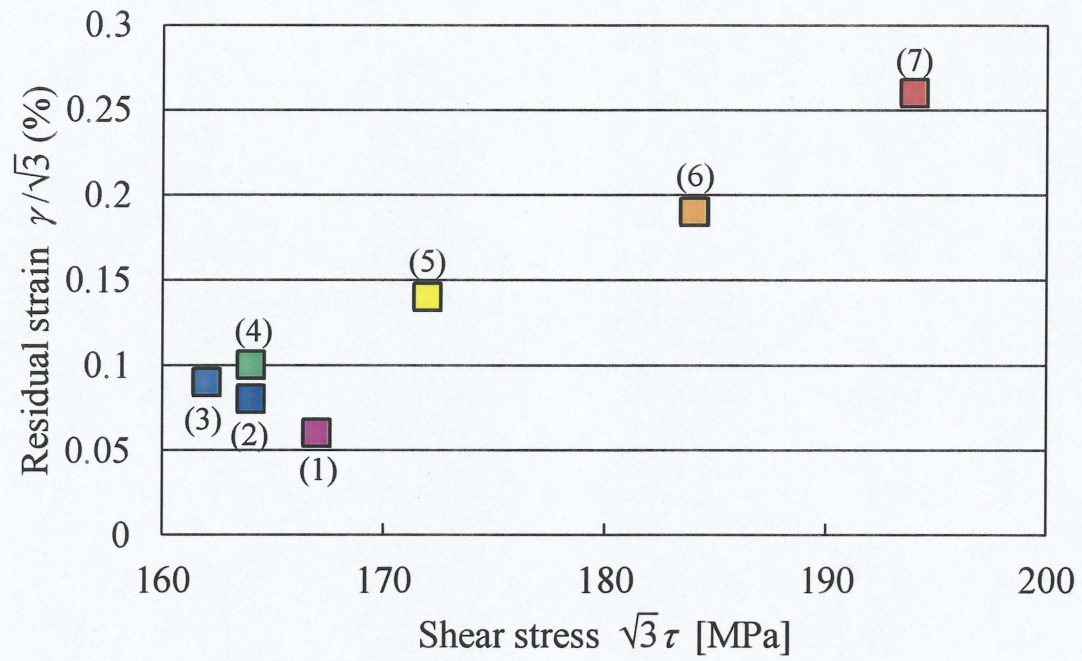


Fig.4-3-3 Residual strain of iteration torsional test at 280°C

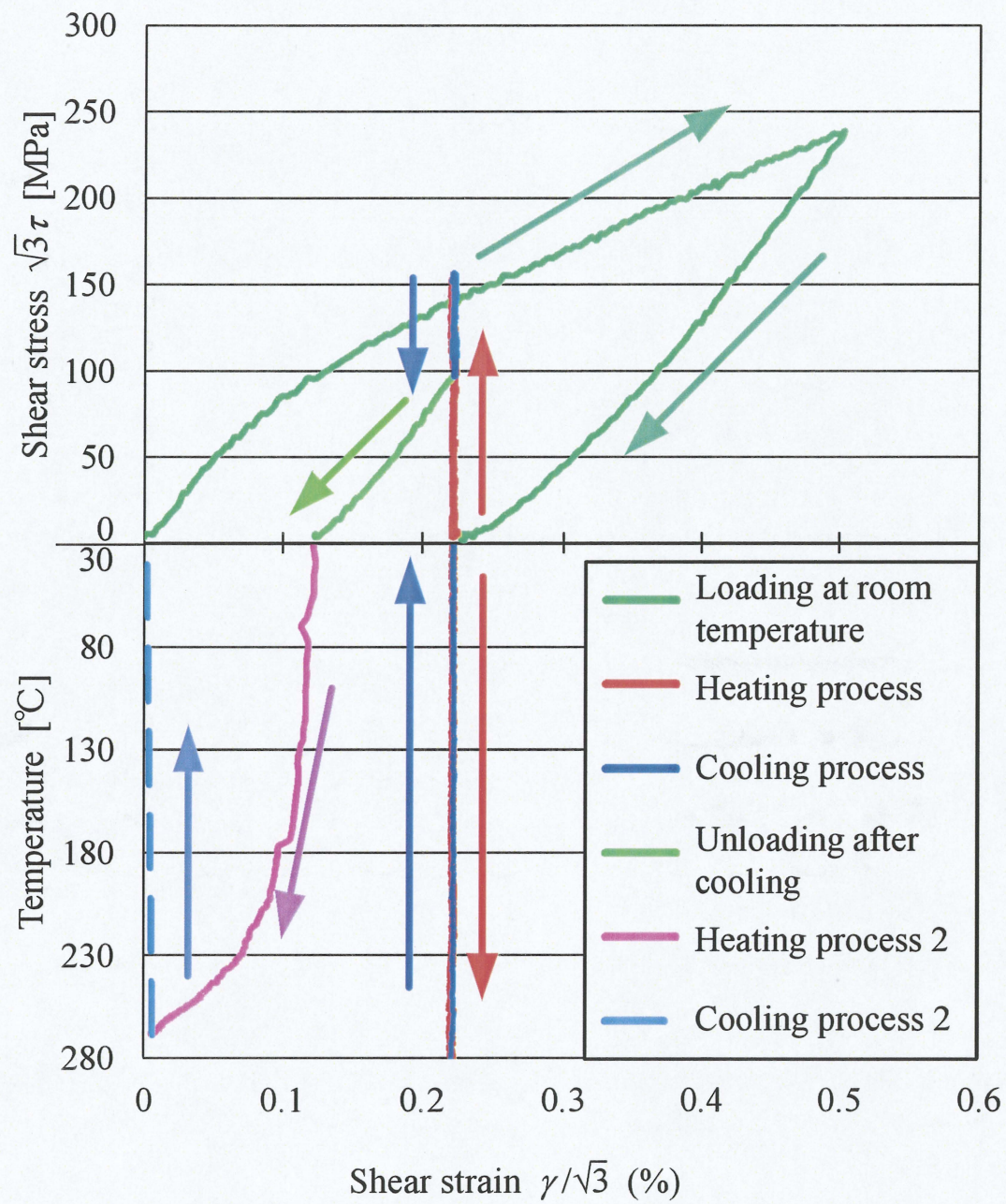


Fig.4-3-4 Variation of recovery stress under strain restraint and unlading after cooling process

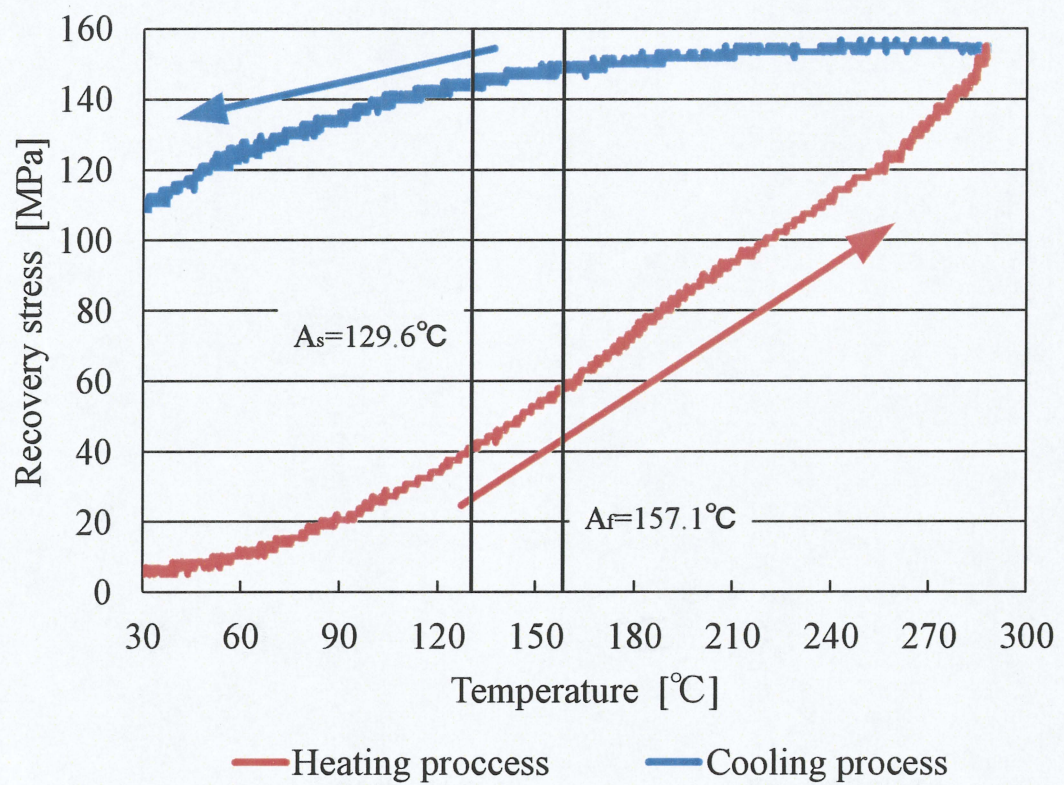


Fig.4-3-5 Recovery stress during heating and cooling process

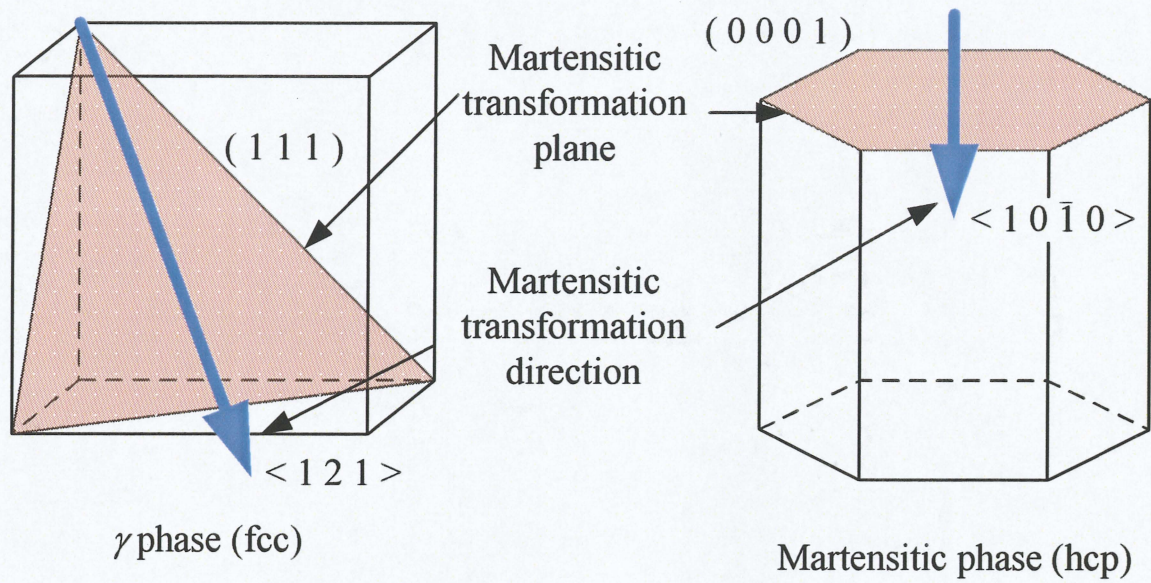


Fig.4-4-1 Martensitic transformation direction of Fe-28Mn-6Si-5Cr shape memory alloy

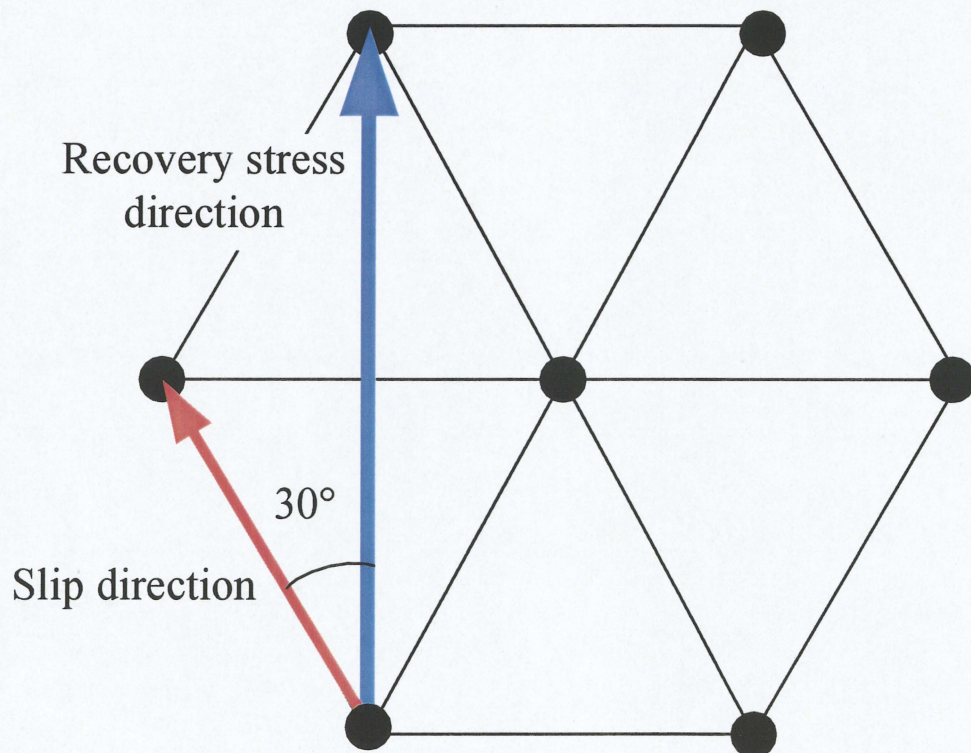


Fig.4-4-2 Recovery stress direction and slip direction of Fe-28Mn-6Si-5Cr shape memory alloy

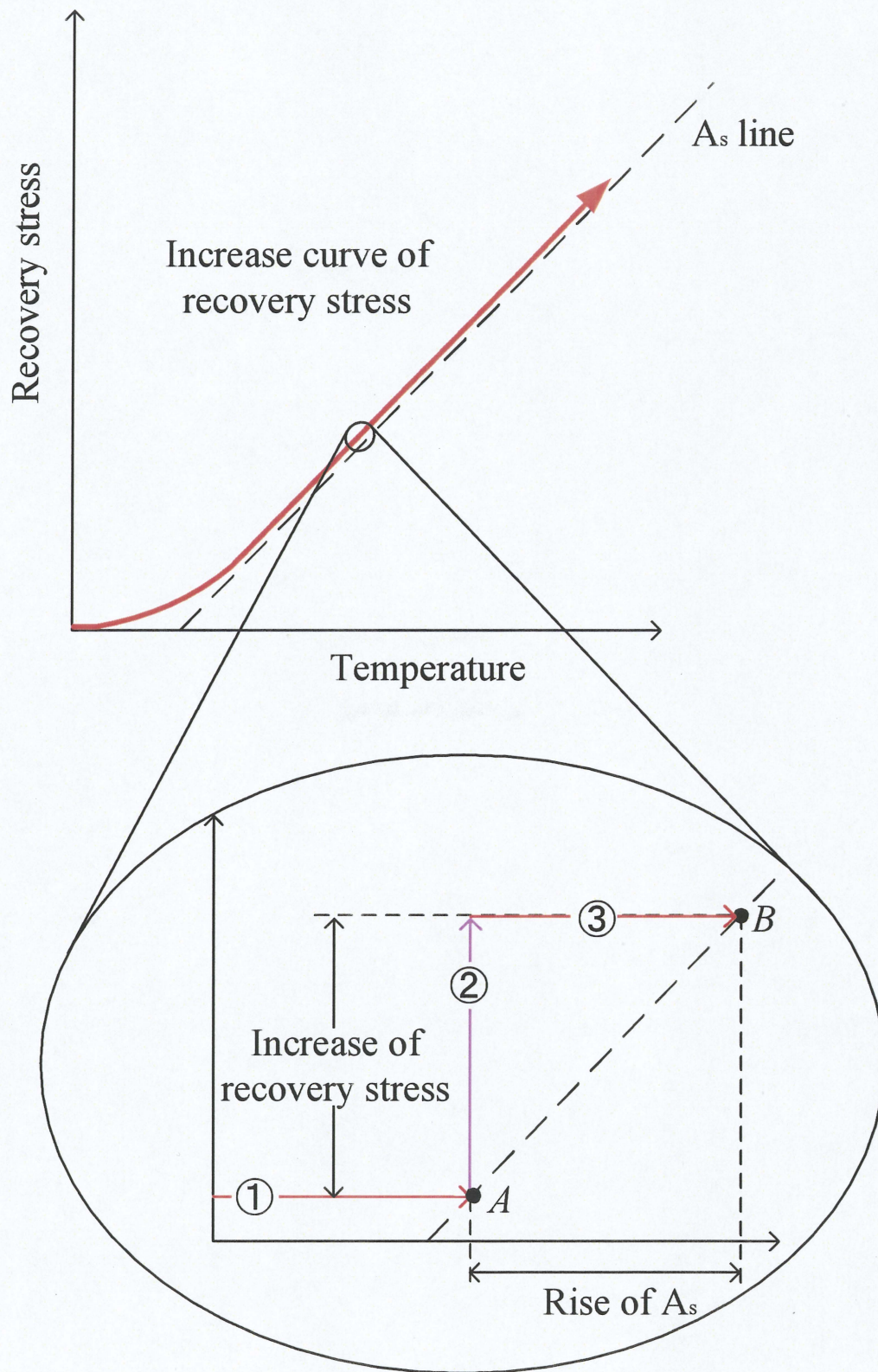


Fig.4-4-3 Increase of recovery stress correspond to temperature on Ti-Ni shape memory alloy⁽²⁵⁾

第5章 総括

本研究では、現在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 形状記憶合金の、変形機構と回復応力に関する基礎的な特性を解明することを目的とした。

本材料を実用化する上で重要となる変形機構の解明を目的として、応力誘起マルテンサイト変態、すべり変形が発現する応力と変態ひずみ、塑性ひずみの応力に対する増加傾向を調査した。単軸引張、単軸圧縮、単純ねじりの各種単純負荷条件とともに引張－ねじり、圧縮－ねじりの複合負荷条件下での負荷および、除荷後の加熱によって、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の変形挙動を実験的に調査した。

また、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金について回復応力の観点から、温度に対する回復応力の変化の傾向と、回復応力によるすべり変形の有無を調査した。熱膨張の影響を受けない単純ねじりの負荷条件下にて負荷試験を行い、除荷後のひずみを拘束した状態で加熱して回復応力を発生させることによって、Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の回復応力に関する基礎的な特性を実験的に調査した。

以上の調査により、以下の事が確認された。

- 1) Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金に負荷を加えると先に応力誘起マルテンサイト変態による変態ひずみが発現し、その後すべり変形が起こって塑性ひずみが発現した。
- 2) 応力が 200～450MPa の範囲では塑性ひずみ、変態ひずみともに応力に対して線形に増加した。
- 3) 応力平面上において、応力誘起マルテンサイト変態開始応力は、von Mises のクライテリアによる応力円と比較して圧縮側で高い値を示した。
- 4) 降伏応力は、最大せん断応力説に基づく Tresca のクライテリアに近い値を示した。
- 5) 材料に一度負荷を加えて回復させたのち、一度目の負荷時の最大応力以下の応力を再び材料に負荷した場合、二度目の負荷ではすべり変形は進行せず、応力誘起マルテンサイト変態のみが発生した。
- 6) ひずみを拘束した状態で 280℃まで加熱して回復応力を発生させた場合、すべり変形は進行しない。

- 7) 回復応力は温度に対して単調に増加した。この時、回復応力が発生し始める温度は A_s 点より低く、 A_f 点以上の温度域でも増加し続けた。
- 8) ひずみを拘束した状態で室温まで冷却すると、 280°C から 180°C 程度までの温度域では回復応力の変化は認められなかった。その後 180°C 以下の温度域で回復応力は徐々に減少した。

本研究で Fe-28Mn-6Si-5Cr 形状記憶合金の基礎的な変形特性と回復応力に関する基礎的な特性を解明することができたと考える。本材料を応用する際に必要となる回復ひずみ・回復応力の制御に関する知見が得られたため、本研究の結果は今後の材料の応用、特に製品設計や塑性加工に対して、大きな指針を与えるものと考えられる。

参考文献

- (1) R Tomlinson and W A Bullough., Smart Materials and Structures, Proceeding of the 4th European Conference on Smart Structures and Materials in conjunction with the 2th International Conference on Micromechanics, *Intelligent Materials and Robotics*, Harrogate, UK (1998), pp.6-8
- (2) Tobusi, H., A Characteristic of Function and Application of Shape Memory Alloy, *Journal of Japan, Society For Technology Of Plasticity* , SOSEI-TO-KAKOU Vol.35, No.403 (1994-8), pp.910-916
- (3) Tanaka, K. Tobushi, H. and Miyazaki, S., *Mechanical Nature of Shape Memory Alloy*, (1993), pp.7-17, Youkendou.
- (4) Osaka science and technology research center Shape Memory Alloy using development commission edit, Shape Memory Alloy and how to use it, *Nikkan Kogyo Shinbun* (1987), pp.55-201
- (5) Naoi, H. and Maruyama, T., Deformation Behaviors of Ferrous Shape Memory Alloy, *Journal of Japan, Society For Technology Of Plasticity* , SOSEI-TO-KAKOU Vol.45, No.524 (2004-9), pp.697-701
- (6) A stock company awaji materia development group, A Characteristic and Application of Fe-Mn-Si Shape Memory Alloy (2008), p.2
- (7) L, C, Chang. and T, A, Read., Trans.AIME, 191, pp47-52, 1951,
- (8) Z, S, Basinski. and J, W, Christian., Acta Metal, 2, 101, 1954.
- (9) 松本寛, 金属便覧改訂 6 版, 日本機械学会編, p780.
- (10) <http://www.sumitomometals.co.jp>, The homepage of Sumitomometals.
- (11) <http://www.fitec.co.jp>, The homepage of FURUKAWA TECHNO MATERIAL CO, LTD

- (12) Sato, A., Chishima, E., Soma, K. and Mori, T., *Acta Metal*, 30, 1177-1183, 1982.
- (13) 宮崎修一, 大塚和弘, 形状記憶合金, 産業図書, 1984.
- (14) 丸山忠克, 栗田孝, 金属, 74, pp48-51, 2004.
- (15) <http://www.awaji-m.jp>, The homepage of AWAJI MATERIA CO.LTD
- (16) 村田雄一, 直井久, 塑性加工連合講演会, 334, pp211-212, 2005.
- (17) Otsuka, H., Murakami, M and Matsuda, S., *Proc. of MRS Int.Mtg. onAdvanced Materials*, 9, 1989, 451-456.
- (18) 船久保熙康編, 形状記憶合金, 産業図書, 1984.
- (19) 長田修次, 柳本潤, 基礎からわかる塑性加工
- (20) Y.C ファン, 訳大橋義夫, 連続体の入門力学, 培風館, pp61-67, 1974.
- (21) 平修二, 現代 材料力学, オーム社, pp153-156, 1970
- (22) 日本機械学会, 機械工学便覧 A4 材料力学(新版), pp11-15, 1984.
- (23) Nishimura, F., Watanabe, N., T. Watanabe and Tanaka, K., Transformation Conditions in an Fe-based Shape Memory Alloy under Tensile-torsional Loads : Martensite Start Surface and Austenite Start/Finish Planes, *Mater. Sci. Engng A*, Vol.264, (1999), pp.232-234
- (24) 丸山忠克, 「ベッセマー+200 の鉄と社会」 第4回シンポジウム, 2011.
- (25) Inaba, T., Tokuda, M., Hayashi, A., Ueda, N and Kitamura, K., Experimental Research on Recovery Stress in TiNi Shape Memory Alloy under Several Loading Conditions
- (26) Ping-hua, L., Tobusi, H., Tanaka, K., Hattori, T. and Makita, M., Recovery Stress of Ti-Ni Shape Memory Alloy, *Research Paper Collection of The Japan Society of Mechanical Engineers (A)* Vol.60, No.569 (1994-1), pp.113-119

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始ご指導して頂いた稲葉忠司教授、吉川高正助教に心から感謝するとともに、尊敬の意を表したいと思います。授業や教科書からでは学ぶことができない知識、考え方、そして機械屋としての姿勢を教えてくださいました。また、側面から数多くの助言をいただいた中村昇二技官に深く感謝いたします。同じ形状記憶合金に関する研究をなさっている愛知工業大学の戸伏壽照教授、愛知教育大学の北村一浩准教授には数多くの助言をいただきました。この場をかりて感謝に意を表させていただきます。

また、4年生の時から3年間、苦楽を共にしてきた同期の伊藤君、犬飼君、大井君、宮地君、矢頭君、横尾君には心から感謝いたします。互いにけなし合い、愚痴を言い合い、そして励まし合った日々は、一生の宝になるでしょう。そして、共に実験を行ってきた金属チームの後輩である水谷君、岡久君、藤原君、橋本さんにはお世話になりました。優秀な後輩たちのおかげで、実験を楽に成功させることができました。私はこの生体システム工学研究室に配属されて本当によかったと実験しております。それは、上に書いたみなさんを始め、素晴らしい先輩、同期、後輩たちに恵まれたからだと思います。本当にありがとうございました。

最後に、常に私のことを応援し、支えてくれた両親に心から感謝します。

平成 24 年如月吉日

成澤 麻人