

Ni-Ti合金の形状記憶特性について

岩井 保善・谷口 幸典・市瀬 辰己・尾崎 充紀

A Fundamental Study about Shape Memory Properties of Ni-Ti Alloy

Yasuyoshi IWAI, Yukinori TANIGUCHI, Tatsumi ICHISE and Mitsunori OZAKI

The shape memory property of Ni-Ti alloy has been investigated to provide some knowledges about the expansion of its applications. Ni-Ti alloy wires that have conducted the heat treatment in various temperatures were tested to estimate its shape-recovery characteristics. The influence of the strain on the shape-recovery characteristics was also estimated by using the pre-stretched wire that was conducted before or after heat treatment. The obtained results are as follows: (1) In the range of heat treatment temperature 400 °C to 600 °C, tensile strength of Ni-Ti wire decreases, and elongation increases rapidly. (2) Temperatures on the occurrence of A_s or A_f transformation increase with heat treatment temperature, and its behavior is related to the crystalline structure formed while heat treatment. (3) The A_s and A_f point increases with the progress of pre-stretch, and its behavior becomes significant when the elongation after heat treatment becomes higher than 50%.

1. 緒 言

形状記憶合金 (Shape Memory Alloy) は、常温で塑性変形させても、加熱により元の形状にもどる形状記憶効果 (Shape Memory Effect) ¹⁾ と呼ばれる特徴を有している。形状記憶効果のメカニズムを図1に示す。形状記憶合金を高温のオーステナイト相から冷却させたとき、ある特定の温度 (M_s 点) を通過するとマルテンサイト変態を起こして双晶マルテンサイト相となる。この状態で外力の作用を受けると、変形されたマルテンサイト相になる。その後、変形されたマルテンサイト相を加熱することにより、 A_s 点と呼ばれる温度でオーステナイト相に逆変態し始め、形状回復を開始して A_f 点と呼ばれる温度でオーステナイト一相になって形状回復を終了する。このオーステナイト相は規則格子であり、このときの形状をあらかじめ記憶しており、形状が回復することになる。形状記憶合金は1960年に発見されて²⁾ 以来、家電分野や生活関連分野などあらゆる分野で利用されて来た。現在では、形状記憶効果の特徴を生かし、センサやアクチュエータを兼ね備えた機能材料として、産業機械分野をはじめ、多くの分野で利用されている³⁾。

これまでに多くの形状記憶効果を示す合金が発見されてきたが、形状記憶特性と強度特性の観点から、Cu-Zn-Al系、Ni-Ti系の合金が現在では主流となっている⁴⁾。本研究では、形状記憶合金の利用範囲をさらに広げるための変形-形状回復特性の調査を目的として、形状記憶合金の主流となっているNi-Ti合金に関して種々の温度で形状記憶させた試験片を作成し、その引張り試験および形状回復特性の評価を行った。さらに、400 °Cで形状記憶処理した試験片については、処理後の冷却速度、および熱処理の前後に付与された前負荷のそれぞれが形状回復特性に及ぼす影響についても実験的検討を行ったので、これらの結果についても併せて報告する。

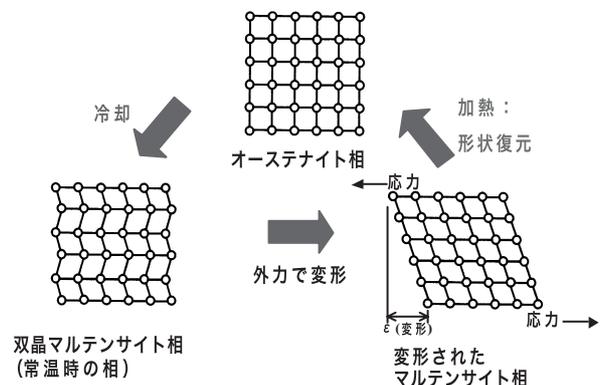


図1 形状回復のメカニズム

2. 実験方法

2.1 試験片

本研究で使用した試験片は、日本精線製 Ni-Ti 系合金の線材であり、素線の直径は 0.8mm である。表 1 にその化学成分を示す。

表 1 Ni-Ti 合金の化学成分

化学成分 (%)		
C	Ni	Ti
0.055	55.09	Bal.

試験片の記憶する形状を図 2(a) に示すような直線形状とするために、長さ 100mm に切断した素線と同じ長さのステンレスパイプ (内径 1mm、外径 2mm) に挿入し、電気炉にて 350℃、400℃、500℃、550℃、600℃、700℃ の各種温度で 30 分間保持の形状記憶熱処理を行ったあと、炉中冷却を施して試験片とした。なお、形状回復実験において熱処理温度と形状回復率の関係を調べるために、試験片に図 2(b) に示すような曲げ変形を与えておき、加熱による形状回復過程を測定するものとした。各試験片の曲げ角度は 120 度と一定にした。また、熱処理温度が 400℃ の場合について、熱処理後の冷却を水冷および液体窒素中で行った試験片を作成し、炉冷の場合との比較を行った。さらに、同じく熱処理温度が 400℃ の場合について、熱処理前に素材の引張強さの 70%~90% の範囲であらかじめ前負荷を付与したもの、並びに、熱処理後に試験片の引張強さの 50%~90% の範囲で前負荷を付与したものをそれぞれ作成し、形状回復に及ぼす前負荷の影響を併せて調べた。

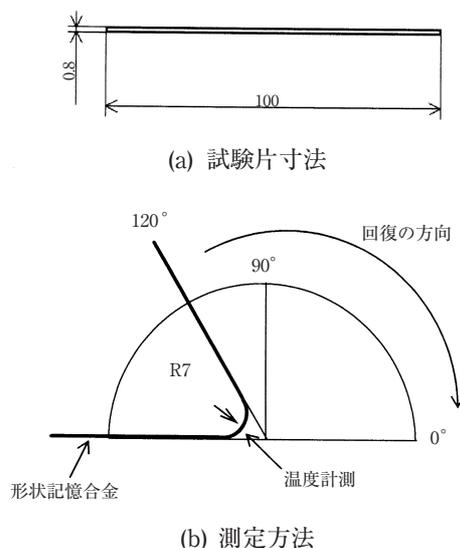


図 2 試験片寸法および形状回復過程の測定方法

2.2 オートグラフによる静的引張り試験

熱処理温度を変化させた各試験片について、オートグラフによる静的引張り試験を行い、熱処理後の試験片の静的強度を調べた。引張り試験には、島津製作所製卓上型オートグラフ (AGS-形シリーズ TYPE III) を使用した。なお、試料の直径が 0.8mm と非常に細いため、通常のチャックではつかみ部に滑りが生じ、正確に荷重を測定することができない問題が生じたため、つかみ部と試料との間にサンドペーパーを挟んで抵抗を大きくさせて実験を行った。また、比較のため形状記憶熱処理前の素材の静的引張り試験も行った。

2.3 形状回復の測定装置

形状回復の測定装置は、加熱ヒータ、温度測定用の温度計、形状回復量計測用の分度器、および耐熱容器を用いて構成した。加熱ヒータには、八光電機製作所製の投込みヒータ (型番 AWA1103) [定格電圧 100V、定格消費電力 300W] を使用し、温度計はカスタム社製 DIGITAL THERMOMETER (型番 CT-1200D) [温度計測範囲 -160℃~300℃] と温度センサ (型番 LK-300) を使用した。試験片の加熱は水を介して行い、水温を最高温度 100℃ とし、その温度に耐えうる容器として、日電理化学硝子株式会社製 FOC-1 耐熱耐冷容器を使用した。形状回復による試料の変位は、1 度置きに目盛りの入った分度器で回復角度を読み取ることで定量化し、試験片角度が 12 度回復するごとに温度センサを試料のコーナー部に直接接触させることで随時温度計測を行った。

3. 実験結果と考察

図 3 に静的引張り試験で得られた各種熱処理温度と伸び率および引張強さの関係を示す。試験片の伸びについては、熱処理温度がおよそ 500℃ までではほとんど変化が認められず、いずれも 10% 以下と低い値を示している。しかし、500℃ を越える温度域での熱処理になると急激な延性が現れ、600℃ における熱処理材の伸びは 500℃ 以下の場合の約 10 倍にも達することが確かめられた。一方、引張強さは上述の伸び値と相対的な関係を示し、延性が急激に増加する 400℃~600℃ の温度域で大幅な強度低下が認められた。したがってこれらの現象は、素材の組織変化に起因するものと考えられる。以上より、Ni-Ti 合金の熱処理温度の変化に伴う伸びと引張強さの変化には相関関係が認められ、この急激な性質変化を示す温度域が形状記憶効果にも関連すると思われる。

加熱温度に伴う形状回復率の変化を図 4 に示す。本実験において作成したいずれの熱処理温度の Ni-Ti 合金試

験片においても形状回復効果が現れていることがわかる。加熱温度と形状回復率の関係は、熱処理温度が350℃と400℃ではほぼ同じ傾向を示し、形状回復が現れる温度、すなわちA_s点（ここでは、形状回復率が10%に達したときの温度をA_s点とする）が、それぞれ熱処理温度350℃のときに49.9℃、400℃のとき48.6℃、500℃のとき62.9℃、550℃のとき73.3℃、600℃のとき80.5℃および700℃のとき82.6℃であった。すなわち熱処理温度が400℃以上では熱処理温度の増加に伴ってA_s点が高温側に移行していくことが認められた。また、いずれの熱処理温度においても、形状回復率はA_s点を過ぎた後にほぼ直線的に急上昇することがわかる。

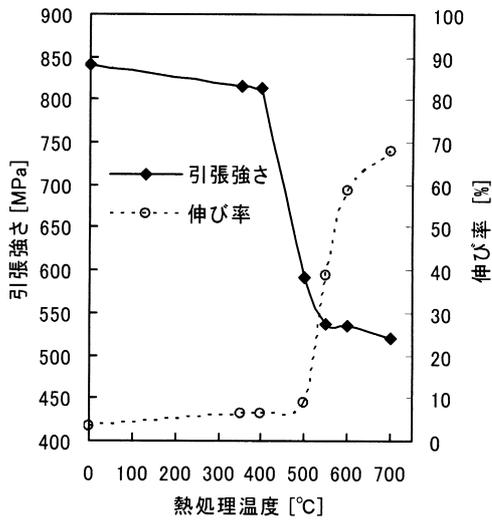


図3 熱処理温度と引張強さおよび伸び率の関係

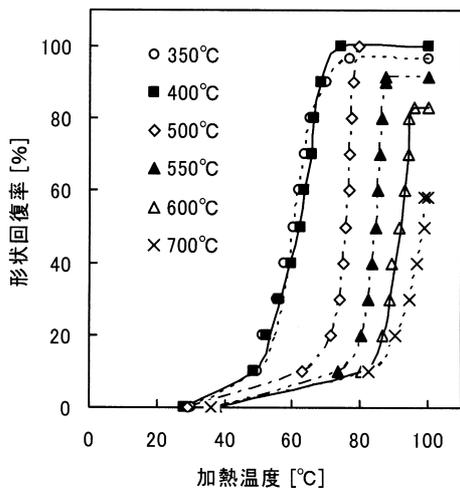


図4 加熱温度に伴う形状回復率の変化

図5に熱処理温度と加熱温度が100℃までの最大形状回復率の関係を示す。形状回復率は、熱処理温度が350℃～500℃のときにほぼ100%となっていることがわかる。しかし、それより高い熱処理温度になると、形状回復率が熱処理温度の上昇とともに低下していき、700℃で58.3%まで低下していることが認められた。これは、オーステナイト相の規則格子が、過度の加熱により一部破壊されたためと思われる。本研究では、この最大形状回復率に達したときの温度を便宜的にA_f点とする。

図6にA_s点・A_f点と熱処理温度の関係について示す。熱処理温度が300℃～400℃の間では、A_s点が50℃、A_f点が75℃とほぼ一定の値を示し、400℃以上の熱処理温度の上昇とともに、A_s点、A_f点ともに急激に高温側へ移行し、600℃の熱処理温度ではA_s点が80℃、A_f点が95℃を示した。先に述べたように、この400℃～600℃の温度域はNi-Ti合金の伸びと引張強さが急激に変化する温度域であり、熱処理温度が400℃～600℃の間の温度域では、A_s点・A_f点と伸びおよび引張強さに相関関係があると言える。

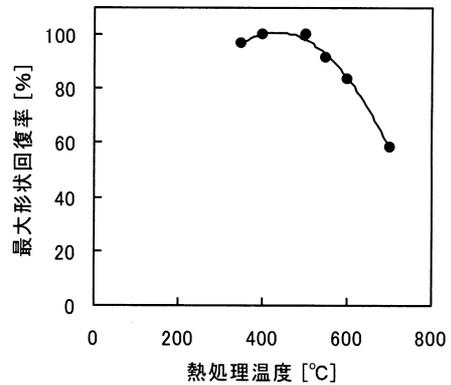


図5 熱処理温度と最大形状回復率の関係

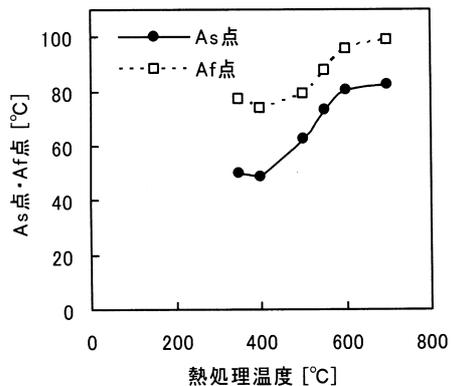


図6 A_s点・A_f点と熱処理温度の関係

図7に、形状回復に及ぼす冷却方法の影響（熱処理温度400℃）を示す。それぞれ冷却方法の違いから、若干の変化はあるものの、いずれの場合もAs点およびAf点に大きな差異は見られない。このことから、熱処理温度が同じ場合は、その後の冷却方法の違いが形状回復特性に大きな影響を及ぼさないことがわかる。

形状回復に及ぼす熱処理前の前負荷の影響（熱処理温度400℃）を図8に示す。このときの冷却方法を炉冷とした。あらかじめ試験片に引張強さの70%~90%と大きな前負荷をかけているにもかかわらず、As点、Af点ともにほとんど変化が見られないことがわかった。これは、熱処理により残留ひずみを取り除かれ、その上で形状記憶処理が施されているためであると思われる、したがって形状回復温度は熱処理前の負荷の影響をほとんど受けないとと言える。

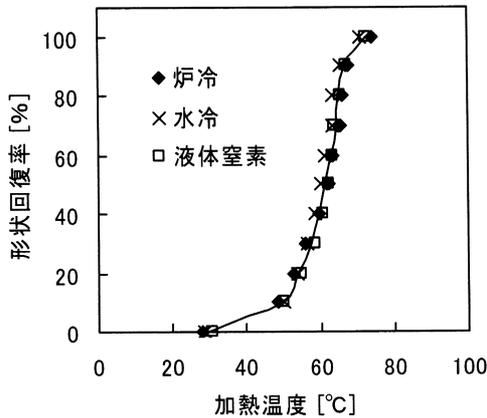


図7 形状回復に及ぼす冷却方法の影響 (400℃)

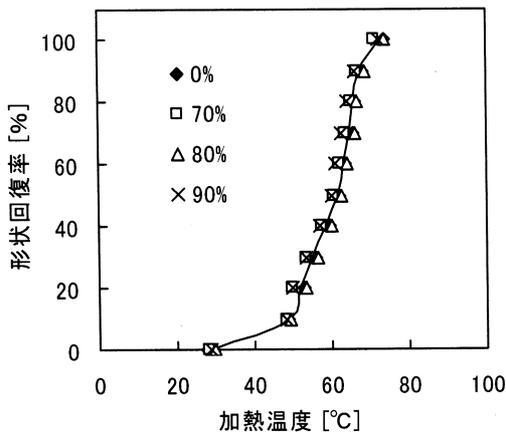


図8 形状回復に及ぼす熱処理前の前負荷の影響 (400℃、炉冷)

図9に、形状回復に及ぼす熱処理後の前負荷の影響（熱処理温度400℃）を示す。図8と異なり、As点は前負荷が50%のとき54.2℃、60%のとき56.2℃、70%のとき61.6℃、80%のとき62.5℃、90%のとき70.6℃と変化している。また、Af点は前負荷が50%のとき74.6℃、60%のとき79.3℃、70%のとき81.3℃、80%のとき84.6℃、90%のとき92.8℃と変化している。つまり、前負荷が大きくなるにつれて、As点、Af点ともに高温側に移行していることがわかる。前負荷が0%の場合と90%の場合を比較すると、As点およびAf点でそれぞれ22℃および18.7℃の差異を生じていることになり、前負荷の影響が顕著に現われていると言える。

図10は、As点・Af点と熱処理後の前負荷の関係を示す。前負荷が引張強さのほぼ50%を越えると、前負荷が大きくなるにつれてAs点およびAf点が高温側に移行

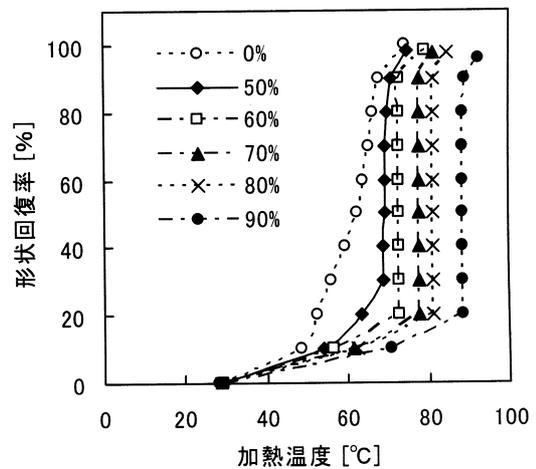


図9 形状回復に及ぼす熱処理後の前負荷の影響 (400℃、炉冷)

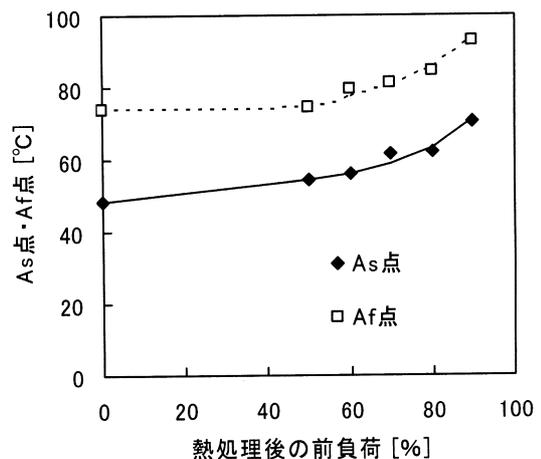


図10 As点・Af点と熱処理後の前負荷の関係

していくことがわかる。

4. 結 言

本研究では、形状記憶熱処理温度や冷却速度、熱処理前の負荷、および熱処理後の負荷のそれぞれがNi-Ti合金の変形-形状回復特性に及ぼす影響について調べるための基礎的な実験を行った。その結果、明らかになった点を以下に述べる。

- (1) 各種熱処理温度で形状記憶処理された試験片の静的引張り試験において、熱処理の温度域が400℃～600℃の範囲で伸び率が急上昇するとともに引張強さが急激に減少する性質変化がある。
- (2) 熱処理温度が400℃以上に上昇するとA_s点・A_f点とともに高温側に移行していくことから、熱処理の温度域が400℃～600℃の範囲で、A_s点・A_f点と伸びおよび引張強さに相関関係が認められる。

- (3) 熱処理温度が400℃の場合において、形状回復温度は熱処理前の前負荷の有無や冷却速度の違いには関係しない。
- (4) 熱処理温度が400℃の場合において、熱処理後の前負荷が引張強さのほぼ50%を越えている場合、形状回復時におけるA_s点、A_f点とともに前負荷の上昇に伴って高温側に移行していく。

参考文献

- 1) 高橋且：新素材。金属材料編，財団法人放送大学教育振興会，1991.
- 2) 金子秀夫：新合金，産業図書，1985.
- 3) 田中良平：新金属と最新製造・加工技術，総合技術出版，1988.
- 4) 藤吉敏生：形状記憶合金とその使い方，日刊工業新聞社，1987.

