

Ti-Ni 形状記憶合金を用いた実験実習の提案

北村 一 浩*

Report of the engineering experiment to use Ti-Ni shape memory alloy

KITAMURA Kazuhiro

In recent years, smart materials have attracted attention. It is advantageous to use smart materials in experiments in order to gain knowledge of materials in general. Among smart materials, shape-memory alloys show interesting characteristics but have not been very much for material experiments. The purpose of this study is to report on an experiment using a shape-memory alloy. This alloy is sensitive to differences of composition. If the Ni-content is increased by 1%, then the transformation temperature decreases to about 100K and so the heat treatment temperature effect is large. A sample composite of Ti-46.7Ni-6.6Cu(at%) was used for this experiment. The alloy was heat treated with 673K-1hour. The reverse transformation temperature becomes 345K when it does shape-memory processing in this situation. This temperature is the most suitable for the experiment. It used TG-DTA to measure transformation temperature. Power was measured using tension-tester and road cell.

キーワード：形状記憶合金, Ti-Ni 合金, 実験実習

1. はじめに

近年産業界では光触媒や有機EL素子など、機能材料が注目されている。数ある機能材料の中でも、熱を加えることであらかじめ記憶した形状に戻る形状記憶合金は、実際に動くものであるため学生の興味を引きやすい。形状記憶合金は、暖めるとあらかじめ記憶した形状に戻る合金である。この合金は1950年代後半にAu-Cdで見つかり、その後、アメリカ軍が軍事目的にパイプ継ぎ手として実用化した¹⁾。Ti-Ni形状記憶合金は1963年に発見されたが、当時は形状記憶メカニズムは謎に包まれたままだった。1980年代に入り、形状記憶メカニズムが解明され、この時期に応用研究も始まった。この合金は近年、マイクロマシンのアクチュエータとしての応用研究がなされている。本論文では、機能性材料であるTi-Ni系形状記憶合金を用いて、高専の材料学実験向けに応用可能な実験実習を提案すること

を目的としている。そのため、まずはじめにTi-Ni合金の性質や実験に最適な試料組成や熱処理条件を提案し、次に以下のような4つの実験実習の提案を行う。(1)電気炉を用いて、代表的な熱処理温度と時間で材料に形状を記憶させる。(2)熱分析装置を用いた変態温度の測定方法を示す。(3)コイルばねの形状回復率の測定方法を示す。(4)引張試験機を用いて形状記憶合金コイルばねの発生力の測定方法を示す。これらについて、例を示しながら実験方法を具体的に示す。

2. 形状記憶合金の種類

形状記憶効果は、現在様々な合金系で見つかっている。その中で代表的な合金系は、Ti-Ni系合金、銅系合金、鉄系合金である。Ti-Ni系形状記憶合金は、現在では唯一の実用形状記憶合金である。この合金系は温度ヒステリシスが小さく、繰り返し動作が要求される分野への応用もされている。また耐食性が良く、医療関係などの生体用途にも用いられている。さらに図1

*機械工学科助教授

から解るように、単位体積当たりの仕事が大きくピエゾ素子や電磁気力に比べて100倍程度であるため²⁾、この合金はマイクロアクチュエータの駆動源として注目されている。銅系形状記憶合金にはCu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Mnなどがある。銅系合金は原価が安く、Ti-Ni合金の1/10程度である。銅系合金の特徴として、温度ヒステリシスが小さい事があげられる。また、形状回復歪みはTi-Ni合金を上回る物もある。しかし多結晶は粒界破壊を起こし易いという欠点があり、応用の範囲が狭まってしまっている。この欠点を補うために単結晶材での応用がはじまっている。また、この合金系は熱処理に敏感であり、焼き入れ速度により形状記憶特性が変化する。鉄系合金は、Fe-Mn-Si, Fe-Ni-Co-Ti合金など幅広い組成で形状記憶効果が表れる。鉄系合金は銅系合金よりもさらに原価が安く、銅系の半額程度である。鉄系合金は温度ヒステリシスが大きいという欠点があり、繰り返し動作が要求される分野への応用は困難である。そのため、応用は水道管のパイプ継ぎ手など、繰り返し動作がなく大量生産されるものに用いられている。また、Fe-Pt, Fe-Pdなどの合金は、磁場駆動形状記憶合金として用いることができる。この磁場駆動形状記憶合金は近年注目されている。

3. Ti-Ni系形状記憶合金の概要

図2はTi-Ni合金の平衡状態図を示している。Ti-Ni合金が形状記憶効果を示すためには、Ti-Niが単相で存在しなければならない。この条件にあてはまる合金組成は、等原子組成近傍のわずかな領域のみである。そのため、Ti-Ni系のほとんどの形状記憶合金はTiの原子数の割合が48%から52%の間の組成を取っている。また、変態温度や変態ヒステリシスの制御のために第3元素を添加することもあるが、この場合Ti濃度はそのまま、Niを第3元素に置換して用いることが多い。Ti-Ni合金は1次の相変態を起こす合金であり、高温相と低温相で結晶構造が異なる。この変態の事をマルテンサイト変態と言う。また、高温相を母相、低温相をマルテンサイト相と言う。図3に母相とマルテンサイト相の結晶構造を示す。高温相はCsCl構造の体心立方格子をとり、立方晶である。低温相であるマルテ

ンサイト相では、図3(b)のような構造を取りモノクリニック構造をしている。Feなどの第3元素として鉄を添加したり加工組織が残っている場合、マルテンサイト変態に先立ってR相変態が表れる事がある。

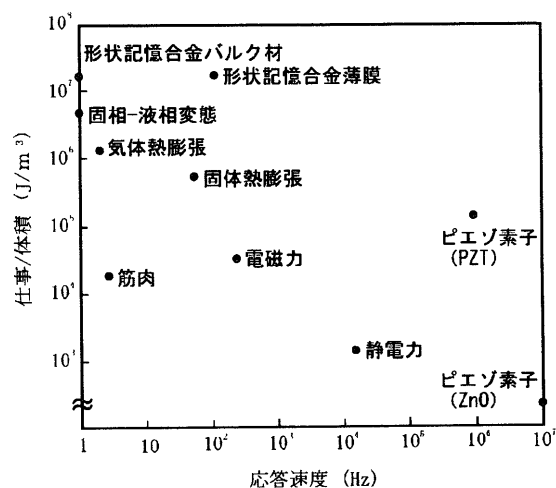


図1. 各アクチュエータの単位体積当たりの仕事³⁾

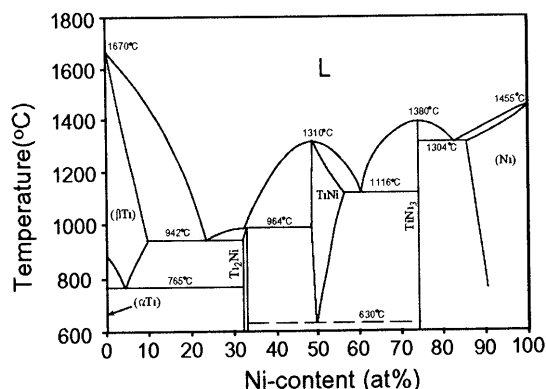


図2. Ti-Ni合金の平衡状態図

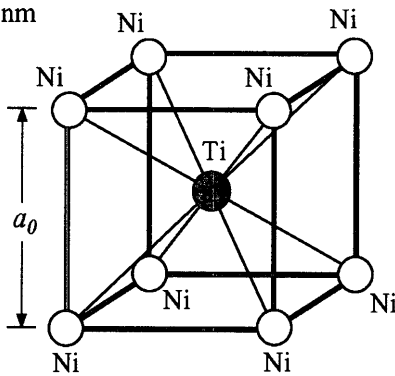
4. 形状記憶合金の形状記憶メカニズム

形状記憶材料は、超弾性材料と呼ばれる事がある。超弾性とは擬弾性などとも呼ばれ、数%もの大きな変形を加えてもあたかもバネの弾性領域のように振る舞う材料の事である。超弾性の応用例として携帯電話のアンテナが挙げられる。携帯電話のアンテナは、大きな変形を加えても外力を取り除くことにより元の形状に瞬時にバネのように戻る。形状記憶材料も超弾性材料も同じTi-Ni合金である。両者の違いは逆変態温度

のみである。逆変態温度が室温以上である材料が形状記憶材料であり、室温以下である材料が超弾性材料である。図4は形状記憶効果と超弾性効果のメカニズムを示したものである。図中の(a)は、高温相の母相である。この状態の材料を冷却すると、(c)のような双晶構造を取る。この状態ではマクロには形状は変化していないが、ミクロ的に見ると双晶構造をしている。(c)ではAとB、2つの向きの双晶が現れている。これら2つの双晶は、構造は同一であるが向きだけが異なっている。このような双晶を兄弟晶(バリエント)という。この兄弟晶はわずかなエネルギーで別の向きに向くことができる。(c)の状態ですのまま変形を加えずに加熱を行うと、(a)のような元の母相に逆変態する。次に(c)の状態の材料に矢印の方向に変形を加えると、Bのバリエントが優先方位であるAに向きが変わる。この時マクロなせん断歪みが発生する。この歪みは一般的な金属のように原子がすべり変形を起こして歪みが発生したのではなく、バリエントの移動によって発生したも

(a) B2 parent phase (CsCl type)

$$a_0 = 0.3015 \text{ nm}$$



(b) M-phase (monoclinic)

$$a = 0.2889 \text{ nm}$$

$$b = 0.4120 \text{ nm}$$

$$c = 0.4622 \text{ nm}$$

$$\beta = 96.80 \text{ deg.}$$

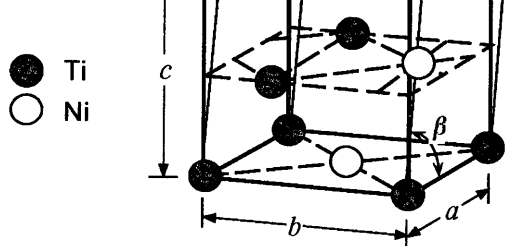


図3. 母相とマルテンサイトの結晶構造⁴⁾

のである。そのため加熱により逆変態が起こると、(a)の状態である元の形状に回復するのである。これがこの材料の形状記憶メカニズムである。超弾性の場合、(a)の母相の状態に変形を加えることになる。変形のエネルギーにより応力誘起でマルテンサイト変態が起こり優先方位であるAのバリエントのみが形成される。この変態によりマクロ的な歪みが発生する。(b)の状態では逆変態温度以上であるため、除荷を行うことで元の(a)の形状に逆変態する。これが超弾性のメカニズムである。

5. 変態温度の組成依存性

一般にTi-Ni合金は材料組成に敏感である。図5は、Ti-Ni合金の変態・逆変態温度の組成依存性を表したものである。図中のMsは変態開始温度、Mfは変態終了温度である。また、Asは逆変態開始温度、Afは逆変態終了温度である。変態・逆変態温度は、Ni濃度が49.5at%より高い領域から急激に減少していることが見てとれる。さらに、50.6at%以上の領域では、変態・逆変態温度低下の割合がさらに増加している。次に、第3元素を添加した場合の効果について述べる。Ti-Ni合金は第3元素にも敏感である。Feを添加した場合は変態温度は大幅に減少する。Pdを添加した場合は変態温度は上

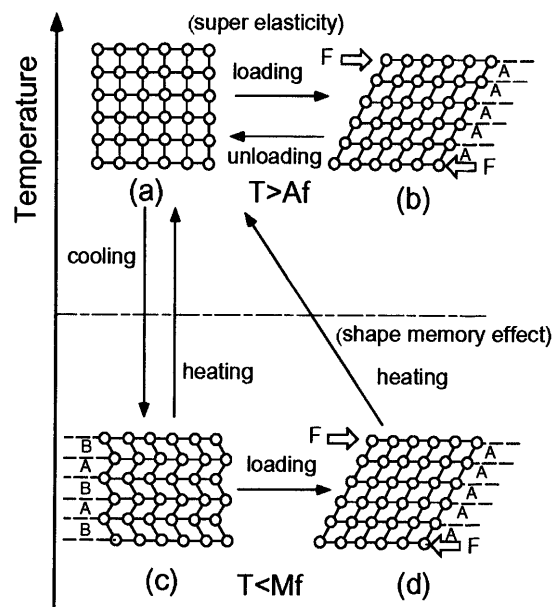


図4. 形状記憶効果と超弾性効果

昇する。Cuを添加した場合は変態温度と逆変態温度の差(変態温度ヒステリシス)が減少する。図6は変態・逆変態温度のCu添加量依存性を示している。この図から解るように、Cu添加量が増加するに従って、変態温度ヒステリシスが減少することが解る。

6. 形状記憶合金を用いた実験実習

5節で述べたように、Ti-Ni系合金は変態温度の組成依存性が高い。学生が興味を持つ性質が現れる形状記憶状態の試料で実験実習に用いるためには、室温でマルテンサイト相である材料を用いる必要がある。さらに変態温度ヒステリシスが小さな材料を用いれば、少ない加熱量で逆変態が起こるため、より実験がやりやすくなる。市販されているワイヤ材の中でこの条件

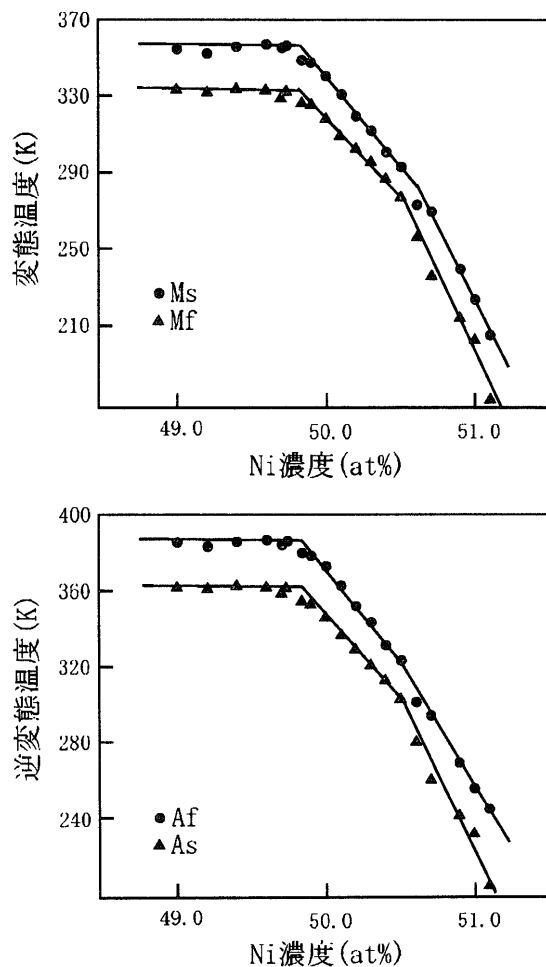


図5. 材料組成と変態温度の関係⁵⁾

にあてはまる組成のものは、Ti-46.7Ni-6.6Cu(at%)の材料である。そのため、実験にはこの試料を用いることにする。次に形状記憶合金の形状記憶処理について説明する。形状記憶合金といえども、大きな応力が加われば、すべり変形を起こす。すべり変形が起こると元の形状に形状回復できなくなる。そのため形状記憶特性を高めるには、材料中の加工組織を残した状態で形状記憶処理を行う必要がある。この条件を満たす最良の熱処理条件は、673Kで1時間の熱処理後、水中に急冷を行う処理である。

7. 熱分析測定

熱分析装置を用いることにより、形状記憶合金の変態・逆変態温度を測定することができる。熱分析装置にはDSCを用いるのが望ましいが、DTAを用いても測定を行うことができる。図7はTG-DTA装置を用いて実験を行った例である。TG-DTA装置には冷却装置が搭載されていないので、ここでは室温からの加熱曲線のみを載せている。加熱時は吸熱反応であるため、下に凸のピークが現れる。実際に測定は行っていないが、冷却時は発熱反応であるため、冷却曲線に現れるピークは上に凸となる。逆変態開始温度と終了温度は、図のようにピークの両端に接線を引くことで決定する。変態温度も同様の手順で求めることができる。

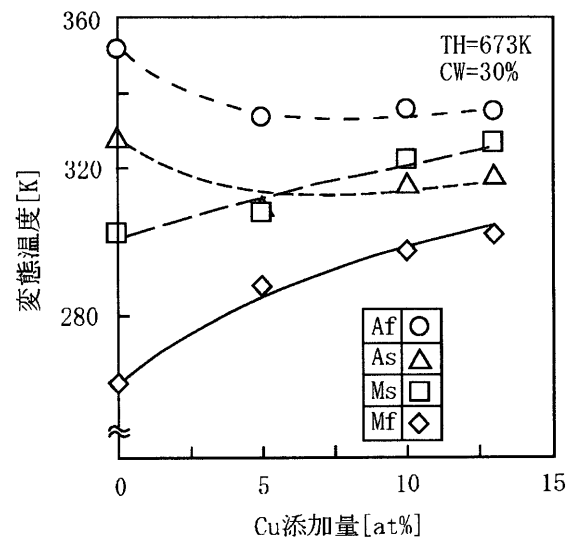


図6. 変態温度とCu添加量の関係⁶⁾

8. 形状回復測定

次に形状記憶合金コイルばねの形状回復率の測定の一例を示す。用いたコイルばねは、6節で述べた組成と熱処理条件でコイル状に形状記憶させたものである。形状を記憶させる手順は、まずはじめに適当なピッチと径のボルトに形状記憶合金ワイヤ材を巻き付け、細いステンレスのワイヤで固定を行う。このボルトを熱処理炉で形状記憶処理を行い、コイル状に形状を記憶させる。この試料の形状回復率の測定の一例を図8に示す。測定にはグラフ用紙とデジタルカメラを用いた。測定手順は、まずコイル材を一定の割合伸ばし、デジタルカメラに記録する。その後試料を加熱し、加熱後の形状をデジタルカメラを用いて記録する。カメラ画像から、コイルばねの長さの変化を求め、形状回復率の測定を行う。図9は画像から求めた形状回復率である。この測定の場合、形状回復率はばねの伸びが30mmまでの範囲では完全に元の形状に回復した。伸びが150mmまでの範囲では、約97%の形状回復率を示した。伸びが170mm以上の領域では、形状回復率は、ばねの伸びに比例して減少した。さらに、200mm以上の領域では、2方向形状記憶効果が現れた。2方向形状記憶効果とは、外力を与えなくても冷却するとばねが伸び、加熱を行うと縮むという現象である。これは大きな永久変形が導入された場合に起こる。

9. 引張試験機を用いた測定

図10に引張試験機の概略図を示す。図のように、引張試験機（材料試験機）に荷重の測定が行えるように

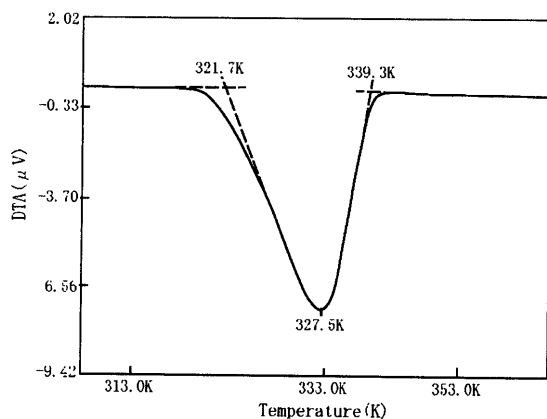


図7. DTA測定の結果

荷重計をセットし、試料ホルダに形状記憶合金ばねをセットした。この状態でクロスヘッドの移動距離と荷重データをパソコンに取り込むことで実験を行った。図11は、ばね長25mmで形状記憶処理を行った試料のカーブ伸び曲線である。この実験には、6節で述べた組成と熱処理条件で処理を行った試料を用いた。実験結果から力は、ばねの伸びが増加するに従って一次関数的に増加したが、伸びが150mm以上の領域では、ばねが伸びているにもかかわらず一定の値をとった。このような現象は、ある一定以上の応力では、ばねの伸びにより増加する応力を材料自身が応力誘起マルテンサ

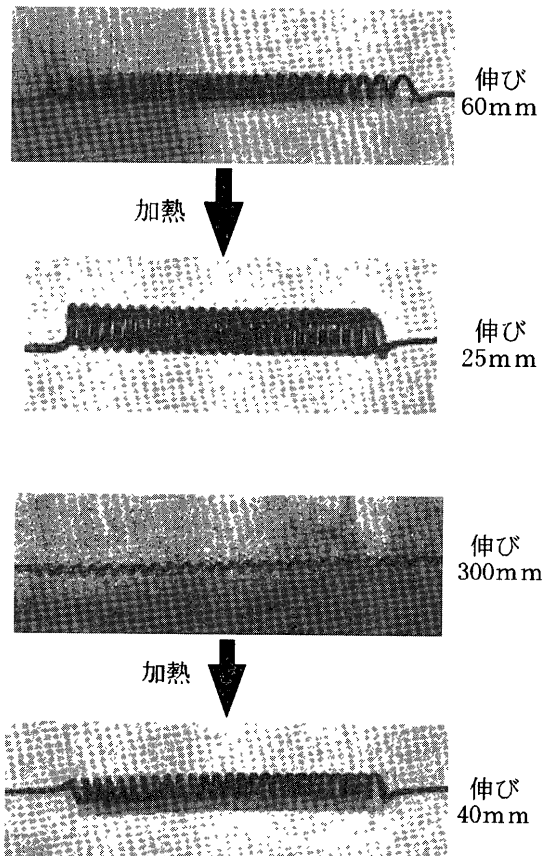


図8. デジタルカメラを用いた測定の実例

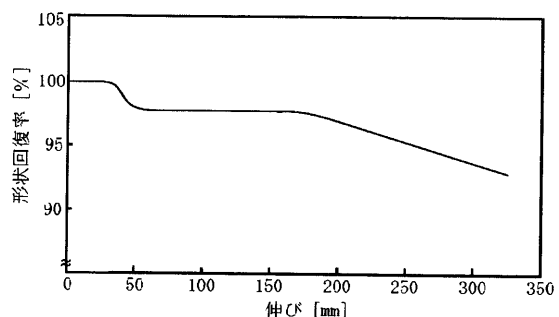


図9. 形状回復率の測定

イト変態をすることにより打ち消すことで起こる。これは形状記憶合金特有の現象であり、学生が興味を持つ実験である。この実験で用いた引張試験機は鋼の破断実験などで使われる一般的な装置であり、比較的簡単に導入可能である。

10. おわりに

本論文では、形状記憶合金の形状記憶メカニズムや変態温度の組成依存性などの説明を行うと共に、実験実習に用いるために最適な材料組成や熱処理温度を提案した。また、学生が興味を持つと思われるコイル材の形状記憶合金ばねの作成方法を示した。さらに熱分

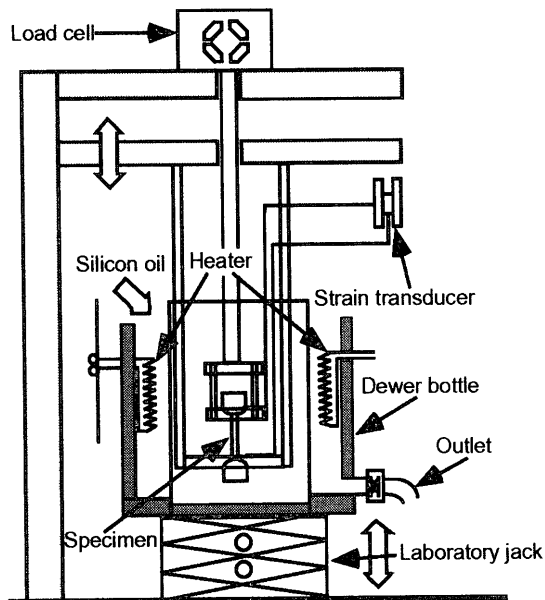


図10. 引張試験機の概要

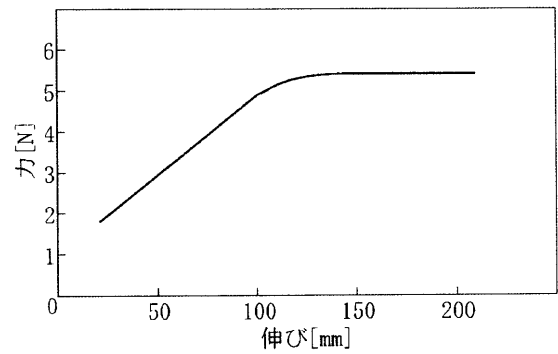


図11. コイルばねで発生する力

析装置や引張試験機、デジタルカメラを用いた実験実習を提案した。

参考文献

- 1) 加藤勉：「形状記憶合金に関する講習会予稿集」, pp. 21-32, 形状記憶合金協会, (2002)
- 2) 土谷浩一：「形状記憶合金に関する講習会予稿集」, pp. 1-10, 形状記憶合金協会, (2002)
- 3) 宮崎修一：「Ti-Ni 形状記憶合金薄膜 マイクロアクチュエータへの展開」, 第1号 pp. 38-42, 応用物理, (2000)
- 4) 大塚和弘, 沢村武彰, 清水謙一：Phys. Stat. Sol. (a) pp. 457-460 (1971)
- 5) 奥津和俊, 宮崎修一：形状記憶合金の特性と応用展開, pp. 10, シーエムシー (2001)
- 6) 岡部永年：形状記憶合金の特性と応用展開, pp. 179, シーエムシー (2001)