

Cu-Zn-Al合金の拘束加熱による 逆形状記憶効果

Inverse Shape Memory Effect of Cu-Zn-Al Alloy by Constraint Aging

藤田 直也* 花立 有功*
Naoya Fujita Yūkō Hanatate

(1994年10月31日 受理)

Inverse shape memory effect is spontaneous shape changes of Cu-Zn-Al alloys. The alloys show the other spontaneous shape changes which are shape memory effect and high temperature shape change.

In this report, it has been studied that constraint aging conditions had influenced magnitude of the spontaneous shape change, $\Delta\theta_1$, for inverse shape memory effect. The results are summarized as follows: The rise of the constraint aging temperature T_c , from A_f to about 500K, increased $\Delta\theta_1$. But, at the higher temperature, $\Delta\theta_1$ decreased in the long constraint aging time t_c . The rise of the deformation temperature T_d , from A_f to T_c , decreased $\Delta\theta_1$. The specimens, which had large $\Delta\theta_1$ by pat constraint aging, showed two type spontaneous shape changes as inverse shape memory effect.

1. 緒 言

形状記憶合金は、温度変化により自発的に形状が変化する合金として良く知られており、Ti-Ni合金を中心にCu-Zn-Al合金などが実用化されている。しかし、銅系の形状記憶合金は安価で加工性が良いにも関わらず、材料強度、疲労寿命、作動温度の安定性、耐食性などでの不十分な点も多く、大きく応用範囲に制限を加えており、これらの改良の研究が広く行われている。加えて、形状記憶合金全般に、応用範囲を広げるべく使用温度を上昇させる研究が盛んに行われている。その様な研究の中、Popsは逆形状記憶効果⁽¹⁾（以下逆SMEとする）を、著者らは高温形状変化⁽²⁾（以下HTSCとする）と呼ぶ自発的の形状変化現象を、それぞれ銅系の形状記憶合金で発現機構の異なる現象として見出した。銅系の形状記憶合金において、高温の β 相を急冷すると得られる準安定な β 相は、さらに冷却すると熱弾性マルテンサイト変態を起こし、この可逆的な変態に起因して形状記憶効果（以

下SMEとする）を示す。逆SMEは、準安定な β 相を逆に加熱することで現れる、ベイナイト変態という相分離を伴う変態に密接な関係があると説明されている。HTSCについては、逆SMEと変化量に相関性があり、何らかの関係を持つことが明らかになった⁽³⁾が、詳しい機構については研究中である。

PopsはCu-Sn合金を予備変形後に加熱していくと、SMEによる形状回復に続いて逆方向に自発的に形状変化が現れ、これを逆SMEと呼んだが⁽¹⁾、武沢らはCu-Zn-Al合金を約530Kで拘束加熱を行うと時間の経過とともに自発的に形状変化が現れることを見出し、これを逆SMEであるとした⁽⁴⁾。ここで、拘束加熱とは変形した形状をそのままの形で拘束して加熱する処理であり、二方向のSMEを示すための予備処理として考案された方法である⁽⁴⁾。逆SMEの発現機構は武沢らにより詳しく調べられており⁽⁵⁾、ベイナイト変態に密接に関係することを明らかにしているが、その諸性質の解明については未だ不十分な部分もある。特に、武沢らは発現機構を中心に調べているため、実用的な面での変化量の制御や、変化の現れる温度の上限などについては、まだ調べる必要があると考えられる。

* 材料技術部 金属材料研究室

著者らは、Cu-Zn-Al合金のHTSCの諸性質を調べる一連の研究の中で、曲げ変形した試料に室温と1000Kの間の熱サイクルを与えて、曲げられた試料の自発的形狀変化挙動を調べ、変形後の加熱過程の約500~800Kで逆SMEが現れる事を示した⁽²⁾。本報告では、種々の条件で拘束加熱を予備処理として行い、逆SME変化量 ($\Delta\theta_1$ とする) に与える影響を詳しく調べた結果を報告する。さらに、逆SMEの変化量を大きくすることにより、形状変化の挙動を詳しく調べることができるようになったのでその結果も報告する。

2. 実験方法

所定量の銅、亜鉛、アルミニウムを大気中で高周波誘導溶解炉により総量4kgを溶製した。高周波誘導溶解炉によって溶製すると短時間に溶かせるため、蒸発、酸化などによる組成変化が比較的少なく済み、攪拌も強く、急冷により均一な組成の鋳塊ができるが、スラグ等の異物の巻き込みも多くなる。そこで、溶解した試料をルツボごと約1300Kのシリコン坩堝に移し、ホウ砂をフラックスとして加えて数分間静置してスラグ等を浮上させた後、金型に鋳込んで凝固させた。なお、Bによる結晶粒の微細化⁽⁶⁾を目的として、溶製時に2%B-Cu合金を200g添加した。鋳塊を約1100Kで鍛造後に水冷し、フライス盤で酸化物等の表面層を除去して、約800Kで中間焼なましを行いながら圧延により薄板とした。薄板より8×50mmの短冊状に切り出した試片をエメリー紙研磨により板厚0.50mmに調整して試験片とした。第一段階の予備処理としては、形状記憶合金の処理と同じで、 β 相が単一に存在する温度である1130Kで300s保持後に、320Kの10mass% KOH水溶液中に急冷した。これを373Kで1.8ks保持して M_s 点の安定化処理とした。第二段階の予備処理として拘束加熱処理を行ったが、この時用いた金型を図1に示す。

(a)の凹型に(b)の凸型で試験片を(c)の様に押し込み、曲げ変形を行ったが、凸型の押し込みは(d)の枠型のネジを締め付けることで行い、ネジを締め付けたまま熱処理することで拘束加熱*を行った。変形や拘束加熱のための熱媒体には、液体窒素、エタノール、水、シリコンオイルをそれぞれ適当な温度で使用した。試験片を変形する温度(変形温度 T_d)、これを拘束し金型ごと浸漬する熱媒体の温度(拘束加熱温度 T_c)、浸漬時間(拘束加熱時間 t_c)を種々に変えた拘束加熱を行い第二段階の予備変形とした。

予備変形を行った試料に熱電対を点溶接して测温し、

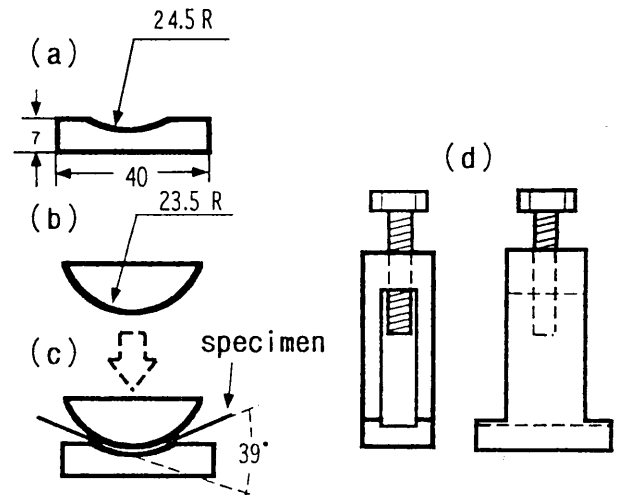


図1 拘束加熱に用いた金型の概略図

Experimental jig for deforming and constraining specimens

室温から0.5K/sで加熱する過程の種々の温度で写真撮影して、図1(c)に示した様に両端未変形部の直線部分が成す角度 θ を変位として求めた。試料温度と θ の関係を求め、約500Kから800Kまでに現れた θ の増加量を逆SME変化量 $\Delta\theta_1$ として求めた。

試料の組成は、第一段階の予備処理後の試料を誘導プラズマ発光分光分析法(ICP)により分析した結果、27.0mass%Zn, 3.8mass%Alおよび0.04mass%Bであった。またDSC法により同様の試片から求めた変態点は、それぞれ M_s 点が267K, M_r 点は256K, A_s 点は270K, A_r 点は277Kであった。

3. 実験結果

(1) 拘束加熱温度の影響

図2には、試料を M_s 点以下の温度である液体窒素中で変形して($T_d=77K$)、そのまま(a)液体窒素中($T_c=77K$)、(b) A_r 点より高い340Kの水槽中($T_c=340K$)、または(c)逆SMEの発現する温度より低いと思われる500Kのシリコンオイル槽中($T_c=500K$)に浸漬して、それぞれ 10^3 s間保持をする拘束加熱の後、室温から800Kまで加熱した時の形状変化挙動を示す。参考のため、それぞれ拘束加熱温度と同じ温度で、同じ金型を用いて変形だけを行った場合の形状変化挙動を図中に破線で示した。 θ が大きい程試験片が曲がっていることを意味する。本試料の A_r 点は277Kであり、室温(300K)以上ではSMEは現れず、図2には約500Kから800Kでの逆SMEしか現れていない。(a),(b),(c)と T_c が高くなるにしたがって、変化量も大きくなっているのがわかるが、(c)では変形だけを行った場合に比べて、拘束加熱を行う効果が著しく現れているように見られる。また、試験片を図1に示した金型で曲げた状態での θ は39°であるが、拘束加

* たとえ室温以下の低い温度で熱処理したとしても、変形温度よりも高い温度で処理をすれば加熱になるので、すべて拘束加熱という言葉を使用した。

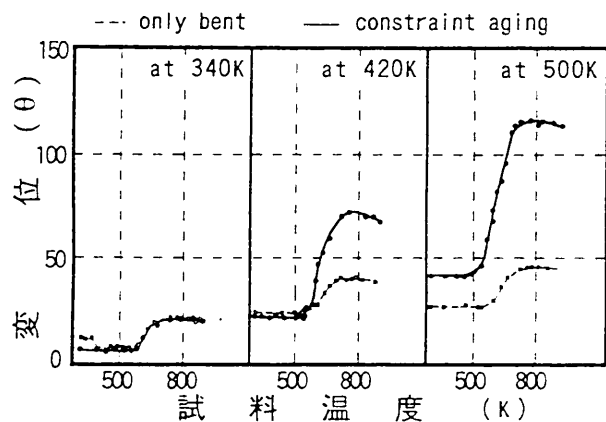


図2 拘束加熱した試料と変形だけの試料の加熱過程での形状変化挙動

Spontaneous shape changes of specimens, which had been constraint aged after deforming, and, as references, which had been only deformed, on heating. The constraint aging had been done under conditions which had been the deformation temperature $T_a=77K$, the constraint aging time $t_c=10^3s$, the constraint aging temperature $T_a=77K, 340K$ and $500K$. In the case of only deformation, the temperature had been $77K, 340K$ and $500K$.

熱後の室温での θ (以下 θ_0 とする)が(c)の拘束加熱した試料では 44° と少し大きくなっており、さらに $\Delta\theta_1$ は 69° であり、与えた変形量よりも大きな形状変化が自発的に発現していることがわかる。しかし、これらの値は同じ条件で拘束加熱しても数個の試験片の間でばらつきが見られたので、試験数を増やし詳細に調べた。 $T_a=77K$, $t_c=10^3s$ に一定とし、 T_c を種々変化させて θ_0 および $\Delta\theta_1$ におよぼす影響を詳しく調べた。結果を図3に示す。 θ_0 は約 $300K$ より低い温度では0に近い値を示し、同様に $\Delta\theta_1$ もほぼ0で逆SMEがほとんど生じておらず、拘束加熱の影響の無いことがわかる。 $300K$ を越えると θ_0 は $520K$ までほぼ単調に増大し、 $\Delta\theta_1$ も同じく増大するが $400K$ を越えると増大が急激となり $440\sim 550K$ で最も大きな値を示して、これを越えると減少を示す。

(2) 拘束加熱時間の影響

T_a を $77K$ に一定にし、図3の結果をふまえて T_c が $340K, 420K, 480K$ のそれぞれの場合について、拘束加熱の時間 t_c が θ_0 と $\Delta\theta_1$ に影響を与えるかどうかを調べた。結果を図4に示す。 $T_c=340K$ の場合、 $\theta_0, \Delta\theta_1$ 共に値が小さいため大きな変化は観察されないが、 t_c の増加に対してやや増大傾向が見られる。 $T_c=420K$ の場合は $\theta_0, \Delta\theta_1$ は緩やかな増大傾向を示し、 $t_c=10^3s$ では本実験中の最大の $\Delta\theta_1$ を示した。 $T_c=480K$ では、図3の結果で T_c の上昇に対して $\Delta\theta_1$ が最大値を示した後に減少に転じる温度である。 t_c の増加に対して θ_0 は増大傾向が見られるが、長時間側ではあまり変わらなくなる。一方、 $\Delta\theta_1$ は、ばらつきを伴って大きな値を示しているが、 10^3s を越えると減少傾向が見ら

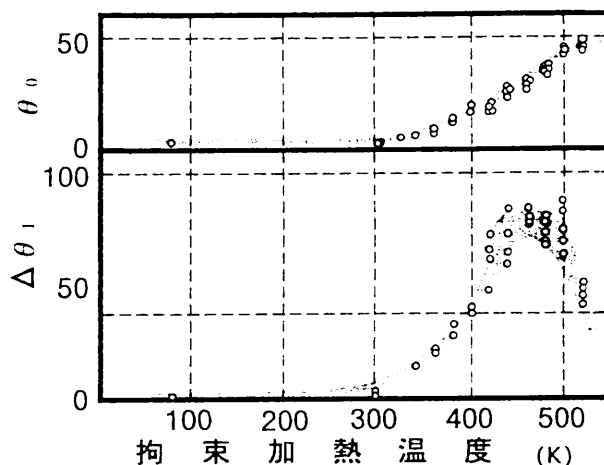


図3 拘束加熱温度が逆形状記憶効果変化量におよぼす影響 Influences of T_a on the shapes (θ_0) at room temperature after constraint aging, and on the magnitude ($\Delta\theta_1$) of spontaneous shape changes as inverse shape memory effect.

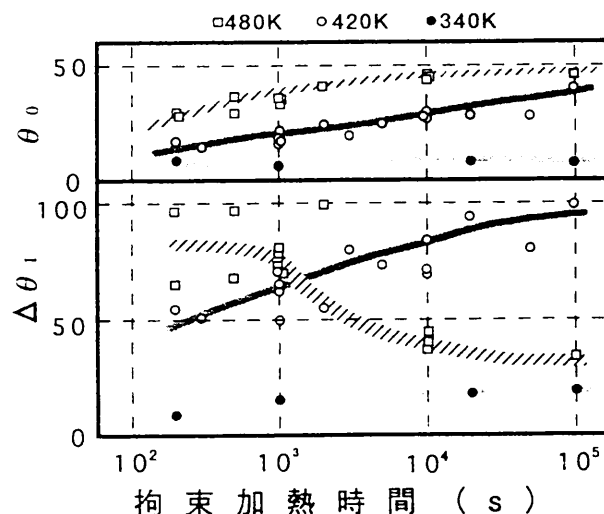


図4 拘束加熱時間が逆形状記憶効果変化量におよぼす影響 Influences of t_c on θ_0 and $\Delta\theta_1$.

れる。

(3) 拘束加熱前の変形温度の影響

逆SMEを発現させるためには必ずしも拘束加熱を必要とするわけではなく、第二段階の予備処理を変形するだけで行ってもよく、著者らはその変形時の試料温度が $\Delta\theta_1$ に与える影響を調べている⁽⁷⁾。この時の試料は、 M_s 点が室温以上で組成の異なる試料ではあったが、 M_r 点以下のマルテンサイト相の状態を変形温度を変えても $\Delta\theta_1$ にはほとんど影響を与えないこと、 A_r 点を越える変形温度では変化量は増大して約 $400K$ で極大値を示し、それ以上の変形温度では変化量は減少する事を報告した。

図3および図4の結果をふまえ、 $T_c=460K, t_c=10^3s$ と一定の条件で、拘束加熱の前に行う変形の温度 T_a の影響を調べた。その結果を図5に示す。 θ_0 は T_a に影響を受

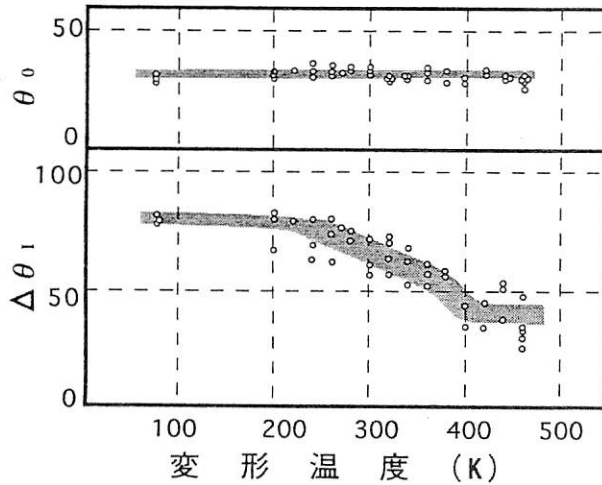


図5 拘束加熱前に行う変形温度の影響
Influences of T_a on θ_0 and $\Delta\theta_1$.

けずに、ほぼ一定の値を示している。 $\Delta\theta_1$ は約250Kよりも高い T_a では約400Kまで減少を示し、400Kを越えればつきは大きくなるが T_a による影響は少なくなる様に見られる。

(4) 逆SMEの形状変化挙動

上述の結果をふまえて、逆SMEが大きな変化量を示す予備処理条件として $T_a=77\text{K}$ 、 $T_c=460\text{K}$ 、 $t_c=10^3\text{s}$ を選んで拘束加熱を行った後、ゆっくりと加熱してさらに詳細に形状変化挙動を観察した。その結果を図6に示す。縦軸は変位 θ 、横軸は試料温度であり、形状変化挙動を観察する際の加熱速度を 0.6K/s と 0.1K/s の二つの場合について調べた結果である。逆SMEは、ベイナイト変態に密接な関係を持ち、恒温変態的に温度と時間の影響を受けながら形状変化が進むと考えられるので、一定速度の加熱過程では単調な θ の増加を示すはずである。しか

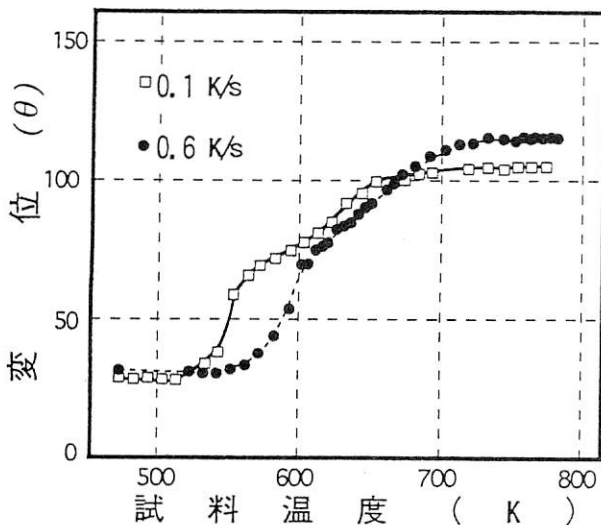


図6 形状変化挙動の加熱速度による影響

Influences of heating rate on the behavior of spontaneous shape change as inverse shape memory effect.

し図6では、どちらの形状変化曲線も θ が約 60° のところでは θ の温度に対する変化率が変わっている。そこで確認のため、曲げ変形を与えた試料を約 0.5K/s で加熱し、温度に対する電気抵抗の変化を導線としてステンレス線を点溶接して四端子法で調べた。その結果を図7に示す。約600Kまでの電気抵抗の増減は測定方法に起因するものか、原子配列の規則化の変化などに起因するものか不明であるが、600K以上での減少はベイナイト変態による α 相の析出に起因すると思われる。続いて、660Kあたりから緩やかに増加しているのが見られ、図6に見られる形状変化挙動に対応しており、変態モードの変化など何らかの構造的な変化が考えられる。

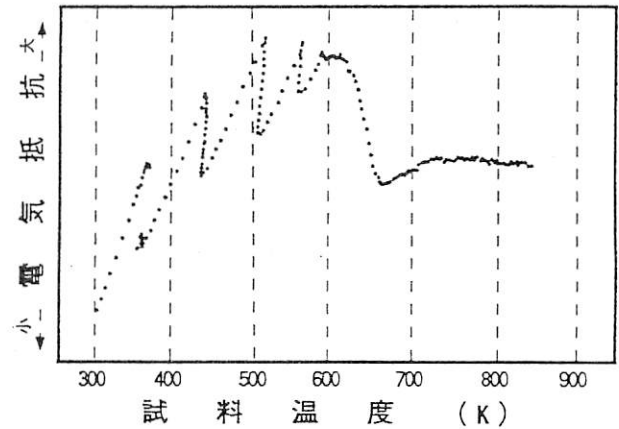


図7 拘束加熱した試料の加熱による電気抵抗変化
Variations in electrical resistivities of a constraint aged specimen on heating.

4. 考察

(1) 拘束加熱の影響

マルテンサイト相で試料を変形すると、歪みの自己調整機能によりバリエーションが再配列し、変形に有利な方向に並ぶ。これを、加熱していくと A_s 点から A_f 点にかけて過冷された β 相(母相)に逆変態することでSMEが起こり、形状が回復する。この形状回復を拘束により妨げると、逆変態による形状回復力は内部応力として試料内に存在するが、応力によりマルテンサイト相が誘起して応力を緩和することも起こる。この変態にともなう応力は温度とともに上昇するが、常に応力誘起変態に必要な応力よりも逆変態による応力の方が小さいので⁽⁴⁾、拘束加熱を行っている間の試料の状態は、母相であると考えられる。しかし、拘束加熱中に母相に内部応力が発生しただけでは、図2や図3の様な効果は期待できない。したがって、内部応力による転位の移動や、結晶粒界などへの応力集中による部分的な応力誘起マルテンサイト相の生成などが起こって内部応力を緩和し、拘束加熱後にこれらが残留して、これが逆SMEの発現に密接な関係を持つベイナイト板の析出に寄与することが考えられる。ここで、

M_s 点以上でマルテンサイト相が残留するとしたのは、拘束加熱中に応力誘起変態した β' マルテンサイト相が歪み時効的な効果で安定化するか、さらに応力が大きい場合は α' マルテンサイト相への二段のマルテンサイト変態をし⁽⁴⁾⁽⁸⁾、内部応力を解放し温度を下げても、これらが内部応力場を周りにともなって母相中に残留したものと考えた。また、転位の集積も周りに応力場を生成するので、これら応力場の影響を受けてベイナイト板が方向性を持って析出する⁽⁵⁾ことが考えられ、この方向性の程度が逆SMEの変化量の大小に関係してくるものと考えられる。ベイナイト板を方向性を持って析出させる原因となるものは、上述の様に α' マルテンサイト相や転位の集積などが考えられるが未明であり、これを解明するにはさらに詳細な研究を必要とする。ここではこれをX相と呼び、X相の量がベイナイト板の方向性に影響を与え、その結果生じるベイナイト板の規則性が逆SMEの変化量を決めると仮定すると、本実験結果を以下の様に説明することができる。すなわち、図3の結果の場合、拘束加熱温度の上昇にともない内部応力は上昇するので、X相の残留量も増加し、その分 θ_0 が増加し、さらに $\Delta\theta_1$ も増加すると考えられる。しかし、温度が高くなると各相の降伏点が下がってくるので、塑性変形による応力緩和も起こり複雑になり、ばらつきが大きくなることから機構の複雑さが推測できる。図4の結果は、 T_c が340Kと420Kの場合、 θ_0 および $\Delta\theta_1$ ともに時間の経過とともに増大し、420Kの方がより大きく増大していることから、空孔の拡散などによる歪み時効的な効果がX相を増加させたものと考えられる。しかし、 T_c が480Kになると θ_0 は時間の経過にともない増大しているのに対して、 $\Delta\theta_1$ が 10^3 sを越えると減少しているのは、恒温変態で潜伏時間をもって析出するベイナイト板の析出が始まっていたことが考えられる。この現象は図3の $T_c=520$ Kの場合にも見られ、ともに θ_0 が金型による変形時の $\theta=39^\circ$ を越えていることから推測できる。すなわち、ベイナイト板が方向性を持って析出することで逆SMEが起こるとすれば、これは θ が増大することであり、拘束加熱中に θ_0 が 39° を越える分だけベイナイト板が析出したため、その後の加熱過程で観察される $\Delta\theta_1$ を生み出すベイナイト変態の量は、先に変態した分だけ少ないためと考えることができる。次に、図5の結果から θ_0 は変形時の試料の状態ではなく、拘束加熱温度によって決まることがわかる。変形時の試料の状態がマルテンサイト相であると、 $\Delta\theta_1$ が変形温度に影響を受けないことは変形だけを行う予備変形と同じ結果であるが、 A_s 点を越える温度、すなわち応力誘起変態が起こり超弾性を示す温度になると、拘束加熱を行う影響が現れて T_d の上昇に対して $\Delta\theta_1$ が減少する。マルテンサイト相状態で変形した場合は、バリエーションの再配列により歪の自己調

整機能が働き、変形により発生する内部応力を緩和して、これを拘束加熱することになる。再配列したバリエーションは、変形する前のバリエーションから再配列するのであるから、大幅な再配列はできずに、いくらかの制約を持った状態である。このことが逆変態する時に応力集中を起し易く、X相を生成し易くしているものと考えられる。一方、 A_r 点以上で変形を受ける場合、 A_r 点近傍では変形に有利な方向のバリエーションを持った応力誘起マルテンサイト相に変態するが、温度の上昇とともに変態に必要な応力も上昇して、変態をせずに母相を弾性変形させた状態になる。マルテンサイト相から拘束加熱する場合は、温度の上昇過程で応力誘起変態などをして内部応力を緩和しながら上昇するのに対して、母相を変形して内部応力のある状態から加熱する場合は、内部応力の上昇が大きく、母相または応力誘起変態したマルテンサイトに塑性変形が一部に集中して起こり易いことが考えられる。図5の結果は T_d が400Kを越えると拘束加熱時に塑性変形を起し易いことを現していると考えられる。

以上述べたことはX相の仮定に基づいた考えであり、未だベイナイト変態すなわちベイナイト板の析出の機構が明確に解明されておらず、詳細はこれらの研究結果を待たなければならない。

(2) 逆SMEの形状変化挙動

これまで、逆SMEはベイナイト変態によるベイナイト板の析出と成長によるものとされ、恒温変態の特徴として時間と温度の両者の因子が関わり合いを持つと考えられて、温度変化に対する研究はあまり行われなかった。特に、発現機構としてはベイナイト変態との関わり合いを調べるため、発現温度や応力下での恒温保持による発現形態などについて調べられていた⁽⁵⁾。さらに著者らは、高温形状変化の研究において、予備変形後に約1000Kまでの加熱を行って観察する際に、約500~800Kで現れる自発的の形状変化を見出し、さらに繰り返し熱サイクルを与えてもこの形状変化が現れないことから、これを非可逆的なベイナイト変態による逆SMEであると考えてきた。しかし、拘束加熱により大きな形状変化量を得られる様になり、詳細に調べて見た結果、図6に示した様に昇温時間を遅くすると、温度変化に対して θ の増大率の大きくなる前半の形状変化と、温度変化に対して昇温速度にあまり関係せず同程度の θ の増大率を示す後半の形状変化とに異なって観察された。図7の電気抵抗変化においても、前半はベイナイト板の析出にともなうと考えられる電気抵抗の減少が観察されるが、後半では僅かながら増加した。後半部分は温度の上昇による電気抵抗の増加を差し引けば、減少もしくは変化無しと考えるべきかもしれないが、何らかの金相学的な機構の変化があったことは確かであると考えられる。平衡状態図⁽⁹⁾的にも、この辺り

の温度は複雑でありよくわかっていないが、恒温変態の結果得られる組織としては、下部ベイナイトと上部ベイナイトが異なった形態の α 相を析出する⁽¹⁰⁾ことから、異なった機構のあることが推測できる。考えられる現象として以下の事が考えられる①ベイナイト板の析出が全て終わり、それぞれの成長が起こる。②再結晶が起こり、ベイナイト板の成長の方位と母相との関係が異なる。③規則化が崩れ不規則状態での成長に変わる。これらを確認するにはさらに詳細な研究が必要であり、今後の課題とする。

5. 結 言

Cu-27.0mass% Zn-3.8mass% Al-0.04mass%B合金に予備変形として拘束加熱を行い、逆SMEに与える影響を調べた結果以下のことが明らかになった。

- ①マルテンサイト相状態で変形した試料を A_c 点以上で拘束加熱すると、 T_c が高いほど大きな $\Delta\theta_1$ が得られる。ただし、拘束加熱中にベイナイト変態が起こった場合は、その分だけ $\Delta\theta_1$ は少なくなる。
- ② t_c が長い程、僅かではあるが $\Delta\theta_1$ は増大し、その影響は T_c が高い程大きい。ただし、 T_c が高くベイナイト変態が起こった場合は、 $\Delta\theta_1$ は減少する。
- ③ T_a は、 A_s 点まではあまり $\Delta\theta_1$ に影響を与えないが、それ以上では T_a が高い程 $\Delta\theta_1$ は減少する。
- ④逆SMEは、温度に対する時間の影響のある恒温変態的な変化をする前半の形状変化と、時間にあまり関係しない後半の形状変化との二種類の形状変化挙動を示す。

最後に、試料溶製に協力頂いた当所素形材加工研究室橋堂忠主任研究員、試料分析に協力頂いた同分析技術研究室上田順弘研究員、電気抵抗測定に協力頂いた同電子デバイス研究室四谷任主任研究員に、この場をかりて心から感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) H. Pops. Shape Memory Effects in Alloys. Ed. J. Perkins, Plenum Press, 1975, P. 525.
- 2) 花立有功, 藤田直也, 宮城政和, 日本金属学会誌, 50, 1095 (1986)
- 3) 藤田直也, 花立有功, 日本金属学会誌, 5, 486 (1993)
- 4) 武沢和義, 足立健治, 佐藤進一, 日本金属学会誌, 43, 229 (1979)
- 5) K. Takezawa and S. Sato. Trans. JIM. 29, 894 (1988)
- 6) 花立有功, 宮城政和, 浜田紉, 浦谷文博, 大阪府立工業技術研究所報告, 81, 17 (1982)
- 7) 藤田直也, 花立有功, 辻新次, 宮城政和, 日本金属学会誌, 51, 694 (1987)
- 8) T. A. Shroeder and C. M. Wayman. Scripta Met. 10, 241 (1976)
- 9) Delay, L., Deruyttere, A., Aernoudt, N. and Roos, J. R. Shape Memory Effect, Superelasticity and Damping in Cu-Zn-Al Alloys, INCRA Research Report (Project No.238), February (1978)
- 10) P. E. J. Flewitt and J. H. Towner. J. Inst. Metals. 95, 273 (1967)