

傾斜機能特性を有する TiNi 形状記憶合金の開発

Development of TiNi Shape Memory Alloy with
Functionally Graded Properties

2008 年

広島大学大学院 工学研究科

機械システム工学専攻 博士課程後期

D054540

松井良介

目 次

第1章 緒論	1
1.1 はじめに	2
1.2 従来の研究の展望	2
1.2.1 形状記憶合金の開発および製造技術に関する研究	2
1.2.2 傾斜機能材料の開発に関する研究	3
1.3 本研究の目的と論文の概要	3
第2章 溶解・鋳造法により作製された形状記憶合金ワイヤの特性	9
2.1 緒言	9
2.2 供試材および試験片	9
2.3 実験方法	9
2.3.1 引張り試験	10
2.3.2 疲労試験	10
2.3.2 (a) 片振り平面曲げ疲労試験	11
2.3.2 (b) 両振り平面曲げ疲労試験	11
2.4 実験結果および考察	14
2.4.1 変形特性	14
2.4.2 疲労特性	19
2.4.2 (a) SME ワイヤと SE ワイヤの疲労寿命	19
2.4.2 (b) ひずみ比が疲労寿命に及ぼす影響	22
2.5 結言	24
第3章 粉末冶金プロセスによる傾斜機能形状記憶合金の作製とその評価	26
3.1 緒言	26
3.2 パルス通電加圧焼結	26
3.3 観察・実験方法	28
3.4 結果および考察	30
3.4.1 組織形態	30
3.4.2 変態温度	34
3.5 結言	37
第4章 熱間押し出し成形による傾斜機能形状記憶合金ワイヤの作製とその評価	39
4.1 緒言	39
4.2 熱間押し出し成形によるワイヤ作製	39

4.3	観察・実験方法	41
4.4	結果および考察	42
4.4.1	材料の変形様式	42
4.4.2	組織形態	43
4.4.3	変態温度	45
4.4.4	変形特性	49
4.5	今後の展開	50
4.6	結言	53
第5章 結論		55
謝辞		58

第1章 緒論

1.1 はじめに

近年，地球環境問題やエネルギー問題などが取り上げられ，工学の分野においても省資源，省エネルギー，低公害の科学技術が必要とされている．このような背景から，通常金属にはない新たな機能を有する新素材の開発と応用が進められている．このような先端機能材料としては，形状記憶材料，傾斜機能材料，アモルファス合金，超耐熱合金や超伝導材料などが挙げられる¹⁾．特に形状記憶材料としては形状記憶合金 (shape memory alloy, 以下SMA)，形状記憶ポリマー²⁾⁻⁴⁾などが開発され，実用化が進んでいる．その中でもSMAは，特定の温度で形状変化するセンサとしての機能と，変形に応じて回復力を出すアクチュエータとしての機能を併せ持つ材料であることから，インテリジェント材料としての応用が注目を浴びている⁵⁾⁻⁷⁾．SMAを応用する場合，ロボットや熱エンジンなど，見かけ上の塑性変形が加熱により回復する形状記憶効果に伴う回復ひずみおよび回復応力を利用したものが多い．SMAではこの回復可能なひずみが従来の金属材料に比べ非常に大きく，回復応力も約500MPaと高い⁷⁾⁻¹⁰⁾ことから多方面への応用が期待されている．また，形状回復温度以上の温度においては除荷のみでひずみが回復する超弾性が現れるため，携帯電話のアンテナ芯線や歯列矯正ワイヤなどこの特性を利用した応用も進んでいる．このほかにも，各種の機械，電気製品，輸送機，医療機器，生活・レジャー用品など多様な分野への応用が進められている⁵⁾⁻⁸⁾．

一方で，傾斜機能材料^{10),11)}も1990年頃から機能性材料として開発が始まり，今後のさらなる発展が望まれている．傾斜機能材料は機能や特性が材料中で段階的あるいは連続的に変化する特徴を有する材料を指し，現在では航空宇宙材料や生体材料などとして様々な分野で応用されている¹¹⁾．

以上の現状を踏まえ，本研究では傾斜機能SMAを考案した．このSMAは材料中で形状記憶特性が異なるため，この後の塑性加工次第では後述するように医療用ガイドワイヤや各種アクチュエータなど様々な応用が期待できる．材料としては利点が多く最も普及しているTiNi系SMAをとりあげ，形状記憶特性を傾斜機能化するための新たな製造方法を提案する．この製造においてはTiNi SMAが有する変態温度（変態応力）の組成依存性に着眼し，材料内でTiとNiの組成比を段階的に変化させることができる粉末冶金法を用いることとした．この方法で作製されたSMAが有する変態特性や組織形態などの傾斜機能特性について詳細な検討を行った．本材料を実際にインテリジェント材料として応用するためにはこの後の加工熱処理が必要となる．このプロセスには様々な方法が考えられるが，本研究では上記ガイドワイヤや熱応答性の良いセンサ・アクチュエータへの応用をにらんで熱間押出し成形によってワイヤを作製すること

とした。このワイヤの評価に先立ち、本研究で作製するSMAの目標とすべき特性を取得するため、現在ガイドワイヤや歯列矯正ワイヤ、アクチュエータなどとして一般的に用いられている溶解・鋳造法で製造されたTiNi SMAワイヤの基本的な変形特性と疲労特性について評価を行ったので、この結果も併せて述べる。

1.2 従来の研究の展望

1.2.1 形状記憶合金の開発および製造技術に関する研究

現在実用化されているSMAはTiNi系、Cu系、Fe系などである。Cu系は加工が容易で安価であるが結晶粒が粗大化しやすいために十分な強度が得られず、また繰返し特性、疲労特性などにも問題がある。これに比べてTiNi系は結晶粒が微細で靱性に富み、生体適合性や疲労特性に優れていることから、ガイドワイヤやカテーテルなどの医療用途として用いられるようになっており、これらの用途に向けた多くの報告がある¹²⁾⁻¹⁶⁾。

SMAにおける形状記憶効果や超弾性などの変形特性は、主にマルテンサイト変態 (martensitic transformation, 以下M変態) およびその逆変態により生じる⁵⁾⁻⁹⁾。SMAでは、双晶変形により無拡散の変態が起こるため、逆変態によりひずみが回復する。このような可逆的M変態を熱弾性型M変態⁵⁾⁻⁹⁾という。またTiNi系ではM変態だけでなく、合金組成や加工熱処理などの条件によりM変態よりも小さいひずみ範囲で、菱面体晶変態 (rhombohedral phase transformation, 以下R相変態) が生じる⁵⁾⁻⁹⁾。R相変態においてもM変態と同様に形状記憶効果および超弾性が現れるが、降伏応力は低く、変態ひずみが小さいため、変態における結晶の損傷をほとんど生じない。このため、R相変態では繰返し特性、特に疲労特性が良好である^{5),6),8)}。

SMAの各種特性はその化学組成に敏感なため、高品質の材料を安定的に製造するために様々な製造法が開発されてきている。中でも粉末冶金法は不純物の材料内への混入を抑えられるとともにニアネットシェイプ成形が可能である利点を生かし、基礎研究のみならず応用に向けた研究も進んでいる。しかしながら粉末冶金だけでは熱応答性の良い薄板材やワイヤ形状の製品を得ることは難しい。

溶解・鋳造法で作製したSMAに各種塑性加工や熱処理を施し、その特性を調査する研究も盛んに行われている。Liら^{17),18)}はTiNi SMAビレットに大きなせん断ひずみを与え、この成形が組織の緻密化や変態温度幅の縮小に貢献することを示している。Wuら^{19),20)}やHuangら²¹⁾、Frickら²²⁾、Choufら²³⁾は様々な加工熱処理を施したSMAの変態特性をはじめとする機械的特性の調査結果を報告している。この他にも本材料独自の性質を調査した同様の報告²⁴⁾⁻²⁸⁾が多くある。しかしながら、粉末冶金法と塑性加工法で作製したSMAの調査結果はほとんど見当たらない。

また、Niそのものは金属アレルギーを起こしやすく発癌性をも有することから、Tiに様々な元素を添加してNiフリーSMAを実現した例も数多く報告されている²⁹⁾⁻³⁸⁾。し

かしながらこれらの材料の形状記憶特性はTiNi SMAには及んでいない。さらにTiNi SMAからのNiイオンの溶出はほとんどなく生体適合性が良いことが確認されており³⁹⁾、実際に人体に影響を及ぼした例もほとんど報告されていないようである⁴⁰⁾。

1.2.2 傾斜機能材料の開発に関する研究

傾斜機能材料はスペースプレーン構想をきっかけに開発が始まり、主に航空宇宙分野での応用が進められてきた。現在では研究開発が進み、生体材料や切削工具など様々な用途に応用されるようになってきている^{10),11)}。

SMAの傾斜機能化に関しては、以下に示すいくつかの研究報告がある。Fuら⁴¹⁾は傾斜機能TiN-TiNi SMAフィルムをマグネトロンスパッタリングによって作製し、TiN皮膜が耐摩耗性の向上に有効であることを明らかにしている。また、Burkesら⁴²⁾によって傾斜機能TiC_{0.7}-NiTi SMAを燃焼合成法で作製する試みがなされているが、析出物が多いことや空孔が大きいことなどから、品質の良いSMAは得られていないようである。ワイヤの傾斜機能化に関しては特許として公開されている。石田ら⁴³⁾が不均一熱処理による方法を示しており、山内ら⁴⁴⁾はベイナイトのスキン層の中に超弾性のコア層を挿入し、軸方向に徐々にスキン層を除去して傾斜機能ワイヤを作製する方法を示している。しかしながらこれらの方法では温度勾配を持たせた特殊な炉を必要とする、あるいはワイヤのテーパ加工処理が必要であるなど、実用の妨げになっている。

1.3 本論文の目的と本論文の概要

本研究の主な目的は粉末冶金法で傾斜機能SMAを作製するプロセスを確立することにある。このプロセスで傾斜機能SMAを作製することができれば、その後の加工熱処理によって所望の形状・特性の傾斜機能SMAが得られると考えられる。本研究ではこの傾斜機能SMAに熱間押し成形を施して傾斜機能SMAワイヤを試作した。ワイヤ形状に加工することで、熱応答性に優れるとともに記憶させる形状の自由度が高くなるだけでなく、そのワイヤが傾斜機能特性を有することで、さらなる応用展開が望めると考えた。本研究で作製する傾斜機能TiNi SMAワイヤの応用として我々が目指しているのは主に次の二点である。

ひとつは医療用ガイドワイヤである。ガイドワイヤは血管内手術の際にカテーテルの血管への挿入を補助する役割を持つ。そのためガイドワイヤには曲率の大きな血管内でも血管を損傷することなく挿入できる柔軟性や耐折損性、さらには疲労特性を含めた信頼性、トルク伝達性など多くの特性が要求される。現在ではTiNi系合金の超弾性ワイヤも徐々に用いられるようになってきているが、応力誘起M変態の際に生じる応力プラトーやワイヤ全体に亘る柔軟性の高さのために医師が扱いづらく、医療分野での本材料の普及の妨げとなっている。そこで、ワイヤ先端の曲げ剛性を低くして先端部

に柔軟性を持たせ、他端の曲げ剛性を高くして良好な操作性を持たせたガイドワイヤを傾斜機能TiNi SMAワイヤで実現させようと考えた。TiNi系SMAではNi濃度によってM変態および逆変態温度が変化する。M変態（逆変態）温度はM変態（逆変態）応力に密接に関係している。つまりNi濃度を変化させることで変態応力レベルを変化させ、ワイヤ全体に同じひずみを与えられても超弾性（低剛性）と線形弾性（高剛性）の二つの特性を併せ持つワイヤの作製が可能になる。

もうひとつは、より幅広い作動温度に対応したセンサ・アクチュエータへの応用である。SMAは温度変化による形状変化を利用してセンサとアクチュエータの両方の機能を併せ持つデバイスに応用できる。しかしながら現状では、その作動温度がSMA素子の唯一持つ変態温度で規定されるため、作動温度範囲は限定的である。そこで前述のようにワイヤの先端から他端にかけて変態温度を徐々に変化させることができれば、より幅広い温度範囲で動作可能なセンサ・アクチュエータの実現が望める。

本研究で新たに提案する傾斜機能TiNi SMAの作製プロセスを図1.1に示す。傾斜機能TiNi SMAは粉末冶金法で作製する。まず、TiとNiの素粉末の混合割合を変化させた7種類のTiNi混合粉末を作製し、それを順に黒鉛型内に積層・充填する。次に粉末が充填された黒鉛型にパルス通電加圧焼結を施して焼結体を作製し、十分均質な焼結体とするために溶体化処理を施す。この方法でバルク状の傾斜機能TiNi SMAを作製する。しかしこのままでは転位が導入されないことや密度が低いことなどの理由から実用材料としては不十分である。そこで押出し成形をはじめ鍛造、圧延など様々な塑性加工を含む加工熱処理を行うことで所望の特性や形状を得ることが必要となる。本研究では上述の応用を考慮に入れ、傾斜機能TiNi SMAをビレットとして熱間押出し成形を施し線材へと成形し、傾斜機能TiNi SMAワイヤを作製する手法をとることにした。

本論文は5章から構成されている。第1章は緒論であり、SMAおよびその傾斜機能材料についての従来の研究を概観し、本研究の目的を述べる。

第2章では、現在ガイドワイヤとして用いられている溶解・鋳造法で作製された超弾性ワイヤの熱・力学的特性および信頼性評価として疲労特性を調査した。ここでは、雰囲気温度や変形速度が変形特性に及ぼす影響とひずみ比が疲労寿命に及ぼす影響に主眼を置いた。

第3章では、本研究で新たに提案する粉末冶金法による傾斜機能TiNi SMAの作製プロセスの詳細を述べ、作製したSMAの変態特性および組織形態を調査・検討した。とりわけ焼結後の溶体化処理が各種特性に及ぼす影響を明らかにした。

第4章では、熱間押出し成形の詳細を述べ、作製したワイヤの変態特性、組織形態および基礎的な変形特性を調査・検討した。特に熱間での塑性加工による各種特性の変化を明らかにした。

第5章では、本研究で得られた結論をまとめている。

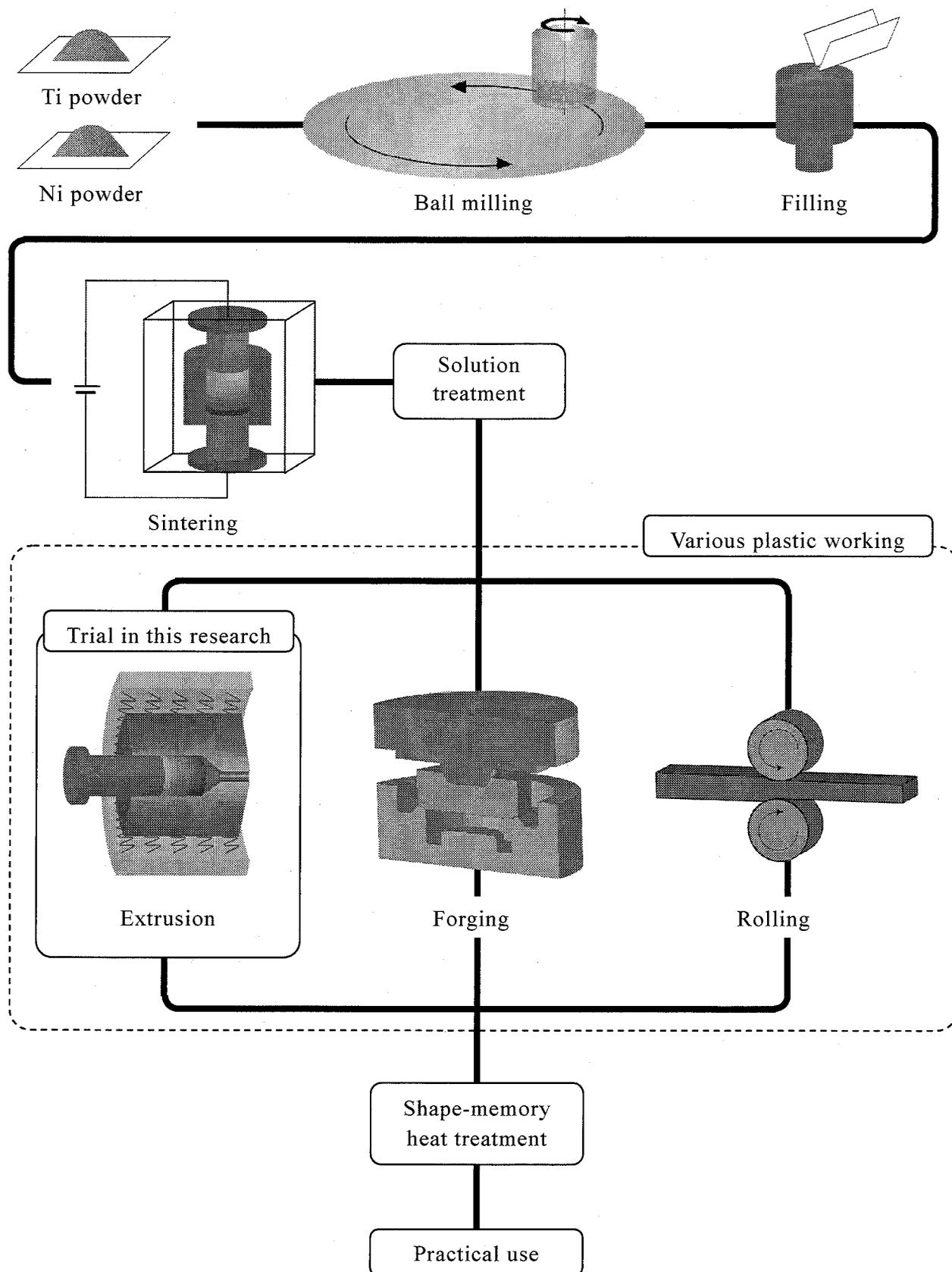


図1.1 傾斜機能TiNi SMAの製造工程

第1章の参考文献

- 1) 例えば, 工業材料編集部編: 新素材・新材料のすべて, 1993, 日刊工業新聞社.
- 2) H. Tobushi, D. Shimada, R. Matsui, S. Hayashi: *Trans. MRS-J*, **28-3** (2003), 643-646.
- 3) H. Tobushi, R. Matsui, S. Hayashi: *Smart Mater. Struct.*, **13** (2004), 881-887.
- 4) H. Tobushi, R. Matsui, S. Hayashi, D. Shimada: *Proc. PLASTICITY '05*, (2005), 559-561.
- 5) 戸伏壽昭, 田中喜久昭, 堀川宏, 松本實共著: 形状記憶材料とその応用, 2004, コロナ社.
- 6) 宮崎修一, 佐久間俊雄, 渋谷壽一編: 形状記憶合金の特性と応用展開, 2001, シーエムシー出版.
- 7) 舟久保熙康著: 形状記憶合金, 1984, 産業図書.
- 8) 田中喜久昭, 戸伏壽昭, 宮崎修一: 形状記憶合金の機械的性質, 1993, 養賢堂.
- 9) K. Otsuka, X. Ren: *Prog. Mater. Sci.*, **50** (2005), 511-678.
- 10) 未踏科学技術協会編: 傾斜機能材料, 1993, 工業調査会.
- 11) 上村誠一, 野田泰稔, 篠原嘉一, 渡辺義見: 傾斜機能材料の開発と応用, 2003, シーエムシー出版.
- 12) T. Mineta, T. Mitsui, Y. Watanabe, S. Kobayashi, Y. Haga, M. Esashi: *Sens. Actuators, A*, **97-98** (2002), 632-637.
- 13) N. B. Morgan: *Mater. Sci. Eng., A*, **378** (2004), 16-23.
- 14) T. Sugawara, K. Hirota, M. Watanabe, T. Mineta, E. Makino, S. Toh, T. Shibata: *Sens. Actuators, A*, **130-131** (2006), 461-467.
- 15) Y. Sutou, K. Yamauchi, T. Takagi, T. Maeshima, M. Nishida: *Mater. Sci. Eng., A*, **438-440** (2006), 1097-1100.
- 16) 浅野祐一郎, 石井芳一: クラッドワイヤー及びカテーテル用複合構造ガイドワイヤー, 並びにそれらの製造方法, 特開2006-255396.
- 17) Z. Li, X. Cheng, Q. S. Guan: *Mat. Lett.*, **59** (2005), 705-709.
- 18) Z. Li, G. Xiang, X. Cheng: *Mater. Des.*, **27** (2006), 324-328.
- 19) S. K. Wu, H. C. Lin, Y. C. Yen: *Mater. Sci. Eng., A*, **215** (1996), 113-119.
- 20) S. K. Wu, H. C. Lin, Y. C. Yen, J. C. Chen: *Mater. Lett.*, **46** (2000), 175-180.
- 21) X. Huang, Y. Liu: *Scr. Mater.*, **45** (2001), 153-160.
- 22) C. P. Frick, A. M. Ortega, J. Tyber, A. E. M. Maksound, H. J. Maier, Y. Liu, K. Gall: *Mater. Sci. Eng., A*, **405** (2005), 34-39.
- 23) S. Chouf, M. Morin, S. Belkahla, G. Guenin: *Mater. Sci. Eng., A*, **348-440** (2006), 671-674.

- 24) D. Favier, Y. Liu, P. G. McCormic : *Scr. Metall.*, **28** (1993), 669-672.
- 25) V. G. Pushin, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, T. C. Lowe, Y. T. Zhu : *Mater. Sci. Eng., A*, **410-411** (2005), 386-389.
- 26) S. H. Chang, S. K. Wu, G. H. Chang : *Scr. Mater.*, **52** (2005), 1341-1346.
- 27) L. J. Chiang, C. H. Li, Y. F. Hsu, W. H. Wang : *J. Alloys Compd.*, **458** (2008), 231-237.
- 28) G. Fan, W. Chen, S. Yang, J. Zhu, X. Ren, K. Otsuka : *Acta Mater.*, **52** (2004), 4351-4362.
- 29) M. Niinomi, T. Akahori, S. Katsura, K. Yamauchi, M. Ogawa : *Mater. Sci. Eng., C*, **27** (2007), 154-161.
- 30) 金熙榮, 細田秀樹, 宮崎修一 : β 型チタン形状記憶合金, 軽金属, **55-12** (2005), 613-617.
- 31) Y. Horiuchi, T. Inamura, H. Y. Kim, S. Miyazaki, K. Wakashima, H. Hosoda : *Mater. Trans.*, **47-4** (2006), 1209-1213.
- 32) T. Inamura, Y. Fukui, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki : *Materials Science Forum*, **475-479** (2005), 2323-2328.
- 33) K. Masumoto, Y. Horiuchi, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima, H. Y. Kim, S. Miyazaki : *Mater. Sci. Eng., A*, **438-440** (2006), 835-838.
- 34) T. Inamura, Y. Kinoshita, J. I. Kim, H. Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki : *Mater. Sci. Eng., A*, **438-440** (2006), 865-869.
- 35) H. Hosoda, Y. Kinoshita, Y. Fukui, T. Inamura, K. Wakashima, H. Y. Kim, S. Miyazaki : *Mater. Sci. Eng., A*, **438-440** (2006), 870-874.
- 36) J. I. Kim, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki : *Mater. Trans.*, **47-3** (2006), 505-512.
- 37) H. Y. Kim, Y. Ohmatsu, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki : *Mater. Trans.*, **47-3** (2006), 518-522.
- 38) Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura, H. Hosoda : *Mater. Trans.*, **47-3** (2006), 650-657.
- 39) D. Bogdanski, M. Köller, D. Müller, G. Muhr, M. Bram, H. P. Bunchkremer, D. Stöver, J. Choi, M. Epple : *Biomaterials*, **23** (2002), 4549-4555.
- 40) 細田秀樹 : 金属, **77-2** (2007), 162-166.
- 41) Y. Fu, H. Du, S. Zhang : *Mater. Lett.*, **57** (2003), 2995-2999.
- 42) D. E. Burkes, J. J. Moore : *Trans. ASME. J. Eng. Mat. Technol.*, **128** (2006), 445-450.
- 43) 石田清仁, 石井芳一 : 傾斜機能合金及びその製造方法, 特許第 3344946 号.

44) 山内清，石田清仁：傾斜機能合金素子及びそれを用いたガイドワイヤ，特開
2006-57159.

第2章 溶解・鋳造法により作製された形状記憶合金ワイヤの特性

2.1 緒言

一般的に量産ベースで形状記憶合金を作製する場合には溶解・鋳造法が用いられている。そのため、現在使用されている形状記憶合金の多くが溶解・鋳造工程等を経て製造されたものである。詳細な製造工程や条件は各メーカーのノウハウとされ、特許¹⁾として一部権利化されてはいるものの、学術論文としてはほとんど公表されていないのが現状である。数少ない報告のうち、鈴木²⁾は一連の製造工程をまとめて示しており、吉田³⁾やWuら^{4),5)}は各種温度・潤滑条件での加工性を詳細に検討した貴重なデータを示している。

本研究では粉末冶金法と加工熱処理による新しいTiNi SMAの製造法を提案するが、この方法で作製したSMAの目指すべき特性を把握するためセンサ・アクチュエータやガイドワイヤ、歯列矯正ワイヤなど多くの製品に使用されている溶解・鋳造法で作製されたTiNi形状記憶合金ワイヤの機械的性質を調査する必要がある。上記用途に限らずSMAを利用する場合には熱応答性の面から熱容量の小さいワイヤ形状で使用し、曲げ変形でエネルギーを取り出すことが多い。また、特にガイドワイヤをはじめとする医療器具にSMAを用いる場合には安全性の面から高い疲労強度が必要とされる。

そこで本章では常温で形状記憶特性と超弾性を発現する二種類のTiNi形状記憶合金ワイヤについて変形特性を定温引張り試験で、疲労特性を曲げ疲労試験で実験的に調査した結果を示す。特に疲労特性においてはひずみ比が疲労寿命に及ぼす影響の調査を行い、本材料の疲労特性を検討した。

2.2 供試材および試験片

供試材には古河電気工業株式会社製の常温で形状記憶特性を有するTiNi形状記憶合金ワイヤ（以下、SMEワイヤ）および常温で超弾性を示すTiNi形状記憶合金ワイヤ（以下、SEワイヤ）を用いた。SMEワイヤおよびSEワイヤの化学組成、直径、形状記憶熱処理条件を表2.1に示す。どちらのワイヤも直線形状を記憶させている。これらの供試材から各種試験片を切り出して実験を実施した。

引張り試験に用いた試験片の長さは100mmとし、両端のつかみ部の長さは17mmとした。曲げ疲労試験においてはワイヤに与える曲率（曲げひずみ）の大きさに応じて試験片の長さは異なる。ひずみ振幅が大きいほど短い試験片を用い、ひずみ振幅が小さい場合には長い試験片を使用した。片振り平面曲げ疲労試験すなわちひずみ比 S_r （=最小ひずみ ε_{\min} /最大ひずみ ε_{\max} ）が0以上での実験では試験片の全長は約80~100mmとし、両振り平面曲げ疲労試験（ $S_r = -1$ ）では全長約35~45mmとした。

示差走査熱量測定（differential scanning calorimetry, 以下DSC）により取得した各供

試材における初期無変形状態での変態温度を表2.2に示す。ここで、 M_s' および M_f' はR相変態の開始温度および終了温度を表し、 M_s および M_f はM変態の開始温度および終了温度を表す。また、 A_s' および A_f' 、 A_s および A_f はR相変態および逆変態終了温度をそれぞれ表す。なお、温度の未記入部は変態が生じなかった、あるいは変態温度を特定できなかったことを示している。

表2.1 各供試材の化学組成・直径・形状記憶熱処理条件

Material	Chemical composition	Diameter (mm)	Shape memory treatment
SME wire	Ti-50.3at%Ni	0.75	673K, 1h
SE wire	Ti-50.9at%Ni	0.5	803K, 3min

表2.2 各供試材の変態温度 (単位: K)

Material	M_s'	M_f'	M_s	M_f	A_s	A_f	A_s'	A_f'
SME wire	327.3	311.4	258.2	—	300.4	—	316.7	338.2
SE wire	—	—	283.6	257.5	262.2	293.5	—	—

2.3 実験方法

2.3.1 引張り試験

SMAの引張り試験には株式会社島津製作所のオートグラフ (AG-500A) を用いた。この装置の概要を図2.1に示す。この装置は、恒温槽②を取付けた引張試験機①と温度制御装置⑬およびデータ取得のためのコンピュータ⑩から構成される。実験における軸力は許容荷重1000Nのロードセル④で測定し、試験片③の変位は標点距離20mmの伸び計⑮を用いて測定した。温度は直径0.1mmのT型熱電対⑦を標点間の中央部で試験片に押し当てるように取付け測定した。試験中の温度制御は、加熱はヒータで加熱した圧縮空気を恒温槽内に吹付けて行い、冷却においては液化炭酸ガスを直接恒温槽内に吹付けて行った。この際、試験片、伸び計および熱電対には熱風・冷風が直接当たらないようにし、恒温槽内の空気を対流させることで温度分布を均一にし、一定温度を保つようにした。

本研究ではSMEワイヤおよびSEワイヤの単軸引張り試験を行い、応力-ひずみ曲線の温度依存性および負荷速度依存性を調査した。実験は雰囲気温度 T 一定の下で規定した最大ひずみ ϵ_{\max} まで負荷し、その後無応力になるまで徐荷を行った。

実験条件として、 T は303, 333, 353Kとし、 ϵ_{\max} は8%に規定した。負荷速度はひずみ速度 $d\epsilon/dt$ で制御し、1, 10, 30%/minとした。

2.3.2 疲労試験

疲労試験は S_r および変形モードに応じて片振り平面曲げ疲労試験 ($S_r \geq 0$)、両振り平

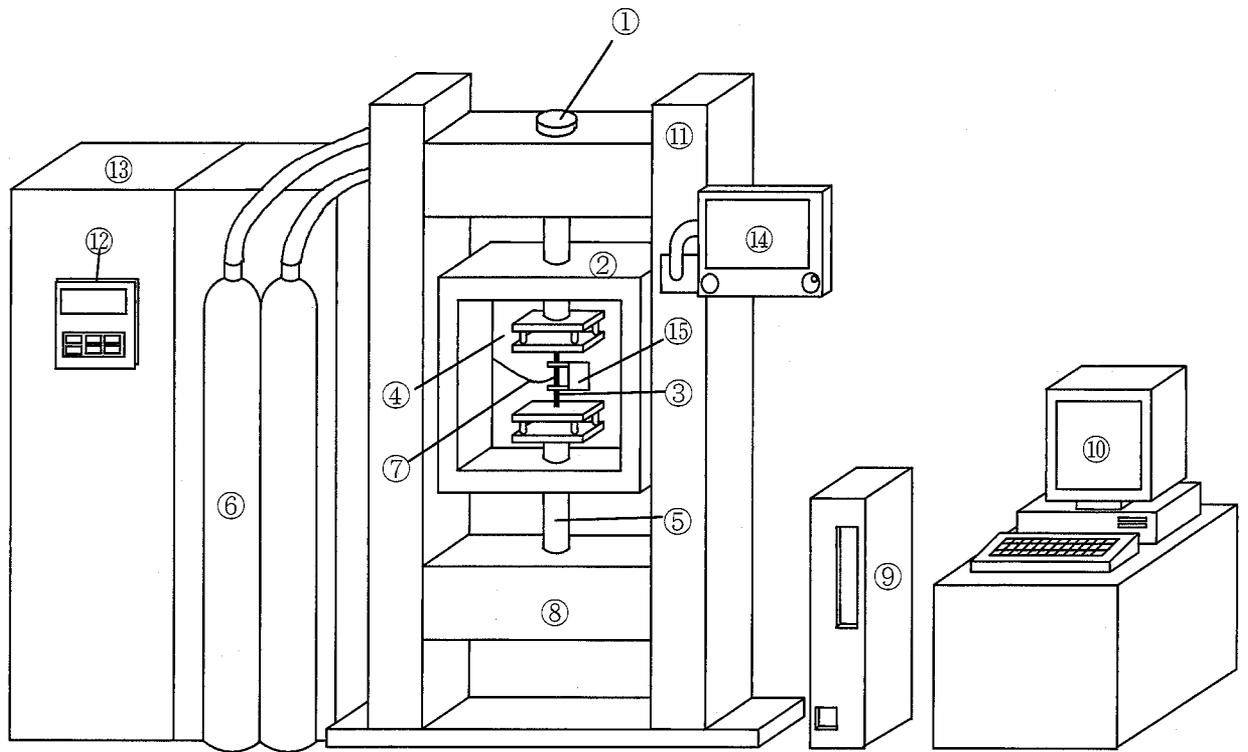
面曲げ疲労試験 ($S_r = -1$) の二種類で行った。

2.3.2 (a) 片振り平面曲げ疲労試験

片振り平面曲げ疲労試験装置の概要を図2.2に示す。この装置はモータ①の回転運動をクランク機構によりつかみ部の往復運動に変換し、試験片②に繰返しの曲げひずみを与える機構である。チャック間距離および試験片の長さを変化させることにより、 S_r が異なる曲げを試験片に与えることができる。繰返し数 N および破断繰返し数 N_f は固定端側に取付けたセンサ④により測定し、カウンタ③に表示される。繰返し速度 f は回転速度制御装置⑤で所定の値に調整し、反射式タコメータ⑥で測定した。

2.3.2 (b) 両振り平面曲げ疲労試験

図2.3に両振り平面曲げ疲労試験装置の概要を示す。本試験装置は、モータ⑤の回転を左右に配置したクランク⑦および試験片両側のクランク⑧に伝えることにより、繰返しの両振り平面曲げを与える機構である。モータとクランクの間に設置した8個の軸受⑨にはボールベアリングが用いられており、モータの回転はほとんど摩擦を受けず試験片に伝えられる。この仕組みにより、 f が大きくなるにつれて生じる振動も抑えられ、 $f = 16.7\text{Hz}$ にも耐えることができる。ひずみ振幅 ε_a (即ち最大・最小ひずみ)の調整は、つかみ部②の長さやクランク⑦の取付け位置を変化させることにより行う。また、曲げによる残留ひずみが生じて安定した両振り平面曲げを試験片に与えることができるように、片側のつかみ部では試験片を完全に固定せず、チャック部の案内の中を軸方向に自由に往復運動できる機構とした。 f はモータに接続された回転速度制御装置③で所定の値に調整し、ユニバーサルカウンタ④を用いて測定した。また、Vベルトが取付けられたプーリの回転をセンサによって読取り、 N および N_f をカウンタに表示させた。



- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| ① Load cell | ⑨ Auto-load displacement controller |
| ② Chamber | ⑩ Personal computer |
| ③ Specimen | ⑪ Tension tester |
| ④ Heater | ⑫ Programmable temperature controller |
| ⑤ Tension rod | ⑬ Temperature controlling equipment |
| ⑥ Liquefied carbon dioxide cylinder | ⑭ Operation unit |
| ⑦ Thermocouple | ⑮ Extensometer |
| ⑧ Crosshead | |

图2.1 SMA特性試驗裝置

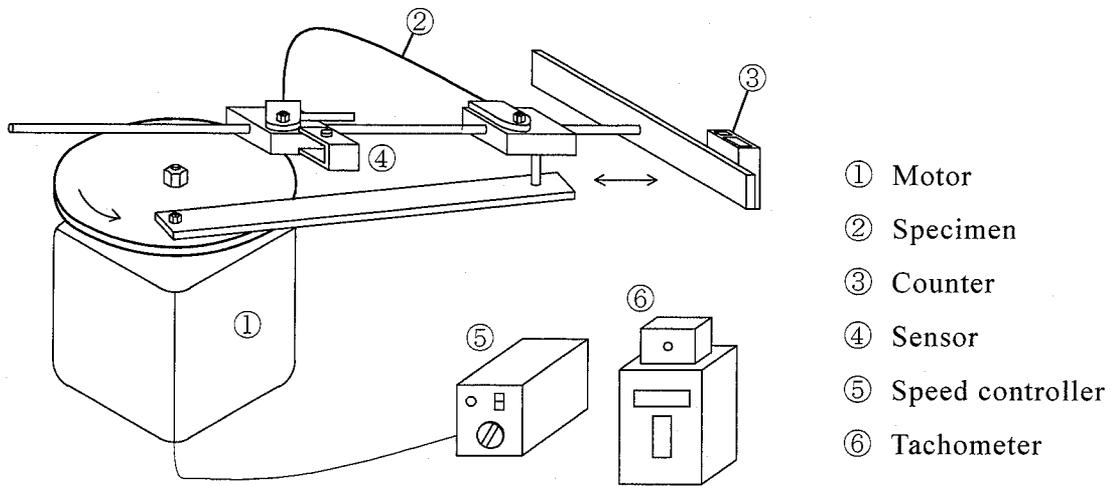
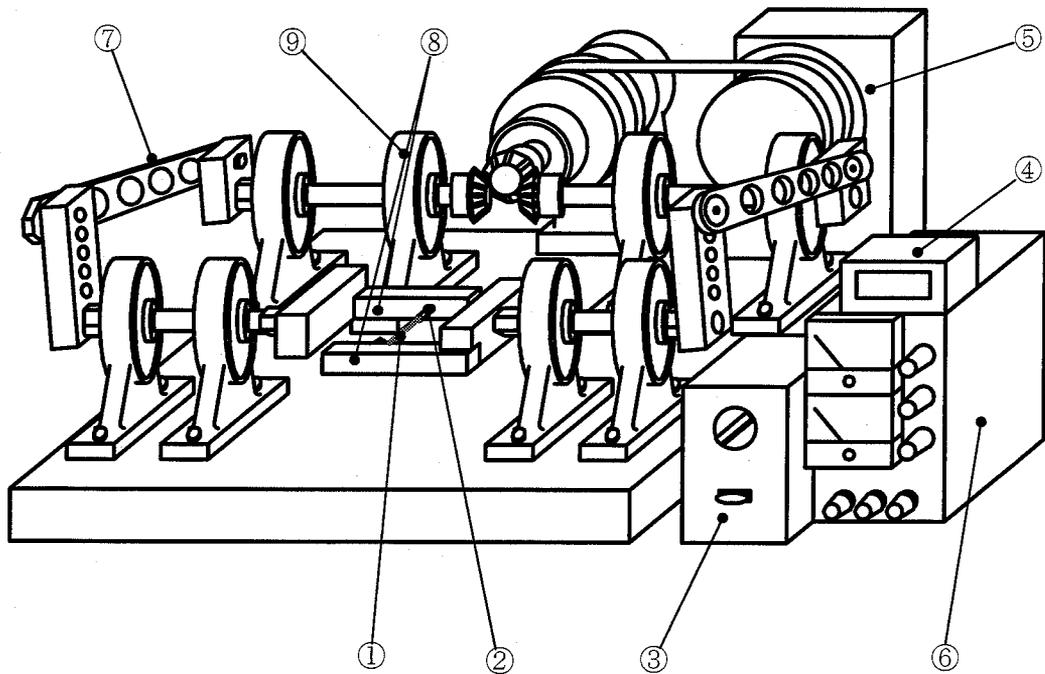


図2.2 片振り平面曲げ疲労試験装置



- | | |
|--------------------|----------------|
| ① Specimen | ⑥ Power source |
| ② Grip | ⑦ Crank 1 |
| ③ Speed controller | ⑧ Crank 2 |
| ④ Counter | ⑨ Bearing |
| ⑤ Motor | |

図2.3 両振り平面曲げ疲労試験装置

2.4 実験結果および考察

2.4.1 変形特性

SMEワイヤおよびSEワイヤについて種々の温度での単軸引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を図2.5および図2.6にそれぞれ示す。ここで、図中の S_R , F_R , S_M , F_M , S_A および F_A はR相変態, M変態および逆変態の開始点および終了点をそれぞれ表す。また、負荷速度はひずみ速度 $d\varepsilon/dt=1\%/min$ とした。

図2.5にSMEワイヤにおける各雰囲気温度での応力-ひずみ曲線を示す。図2.5(a)からわかるように、 $T=303K$ では負荷により応力誘起R相変態および応力誘起M変態(stress induced martensitic transformation, 以下SIMT)に伴う応力プラトーが現れる。この応力プラトーはそれぞれの変態が一定応力下で標点間を進展したことを表している⁶⁾⁻⁸⁾。R相変態は約0.3%のひずみで開始し、約0.8%で終了する。このときの応力レベルは約50MPaである。また、SIMTは約1.4%のひずみで開始し、約6%で終了する。このときの応力レベルは約300MPaである。SIMTの終了後にはM相の弾性域が現れ、除荷後に約5.5%のひずみが残留する。この残留ひずみは無応力下で A_f 点の温度以上に加熱することにより回復する。このように、 $T=303K$ ではSMEワイヤは形状記憶効果⁸⁾⁻¹⁴⁾を示す。

図2.5(b)にSMEワイヤにおける $T=333K$ での応力-ひずみ曲線を示す。図2.5(b)からわかるように、図2.5(a)に示した $T=303K$ の場合と比較してR相変態応力は高くなり、R相変態による応力プラトーは現れなくなる。既にTiNi SMAの基本的な性質として知られている⁹⁾⁻¹⁶⁾ようにSIMT応力も高くなり、約500MPaになる。また、SIMTの開始点 S_M でオーバーシュートが現れるようになる。オーバーシュートはM相の核形成に必要な応力がM相と母相の界面が移動するプラトーの応力より高くなるために現れる。除荷過程では逆変態開始点 S_A においてアンダーシュートを生じる。逆変態は応力が約130MPa一定の下で約4.5%から0.5%のひずみまで生じる。このように、 $T=333K$ の温度領域では負荷により生じた8%のひずみが除荷のみで回復する超弾性⁹⁾⁻¹⁶⁾を発現し、応力-ひずみ曲線は大きなヒステリシスループを描く。

試験温度 $T=353K$ でのSMEワイヤにおける応力-ひずみ曲線を図2.5(c)に示す。図2.5(c)からわかるように、 $T=353K$ でのM変態および逆変態の応力は $T=333K$ の場合よりもさらに高くなる。また、SIMTおよび逆変態に伴って生じる変態ひずみが大きくなる。

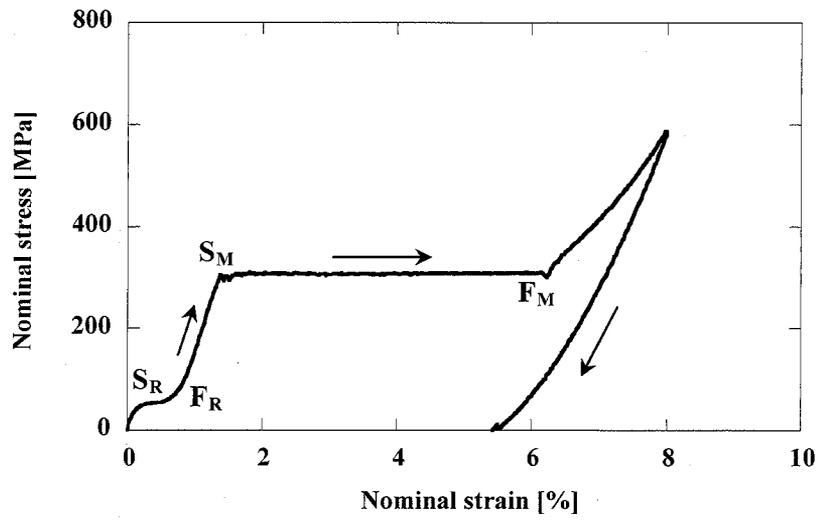
図2.6にSEワイヤの応力-ひずみ曲線を示す。図2.6からわかるように、SEワイヤはいずれの温度においても超弾性を示し、応力-ひずみ曲線は負荷・除荷で大きなヒステリシスループを描く。このヒステリシスループの囲む面積は単位体積あたりの散逸仕事 W_d を表す。 W_d が大きいほどエネルギー吸収量が増加するために、SEワイヤは制振材としての機能にも優れている。負荷過程ではSIMTによりプラトーが現れ、除荷過程においては逆変態によるプラトーが現れる。またM変態および逆変態の応力は温度に

比例して高くなる。除荷後の残留ひずみは $T = 303\text{K}$ ではほとんど生じないが、温度が高くなるほど大きくなる。

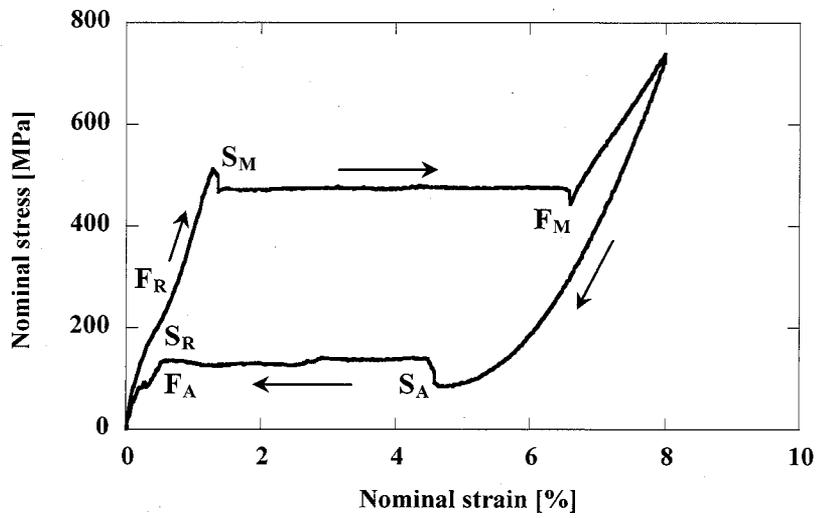
SMEワイヤ、SEワイヤについて種々の負荷速度での単軸引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を図2.7および図2.8にそれぞれ示す。ここで、雰囲気温度をSMEワイヤでは 353K とし、SEワイヤでは 303K とすることにより超弾性状態で調査を行った。

図2.7にSMEワイヤにおける負荷速度が異なる場合の応力-ひずみ曲線を示す。図2.7からわかるように、ひずみ速度が $1\%/min$ では明瞭なオーバーシュート、アンダーシュートおよび応力プラトーが現れるが、 $10, 30\%/min$ の場合にはこれらの特性は現れない。また、ひずみ速度の上昇に伴いM変態応力は増加し、逆変態応力は減少する。この原因は以下の現象に基づく。M変態は発熱反応であり逆変態は吸熱反応である^{9),13)-16)}。よってひずみ速度が高いほど試験片内部の温度が負荷過程では上昇し、除荷過程では低下する。ひずみ速度が高い場合、応力が緩和し、一定の温度になるのに十分な時間が無いまま変形が進展するために、変態応力の変化が現れる。

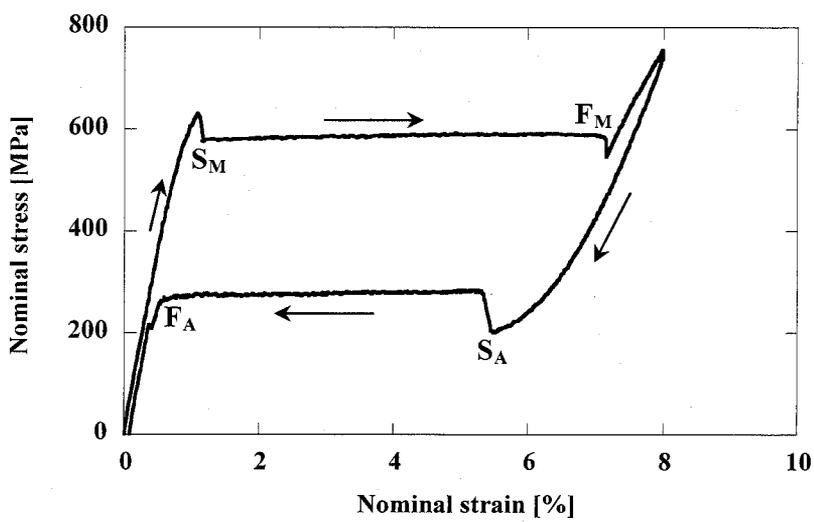
図2.8にSEワイヤにおける負荷速度が異なる場合の応力-ひずみ曲線を示す。図2.8からわかるように、SEワイヤの $T = 303\text{K}$ での応力-ひずみ曲線はSMEワイヤの $T = 353\text{K}$ の場合と同様な負荷速度の影響を受ける。



(a) $T = 303 \text{ K}$

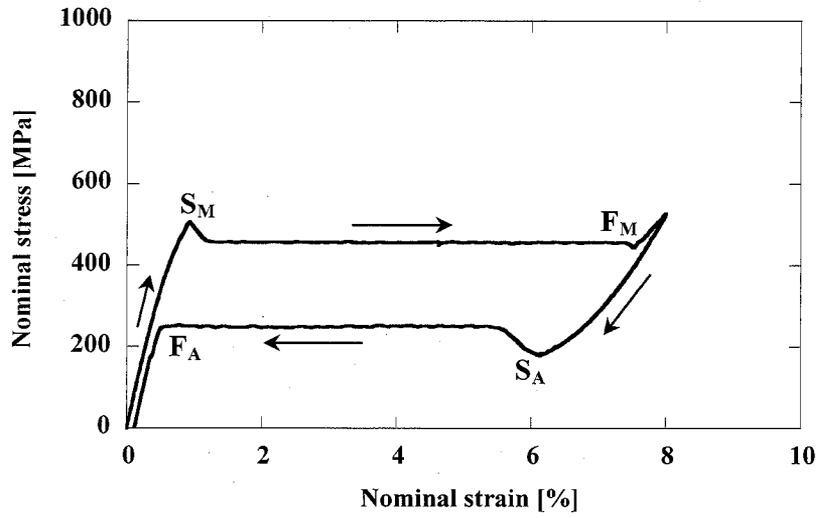


(b) $T = 333 \text{ K}$

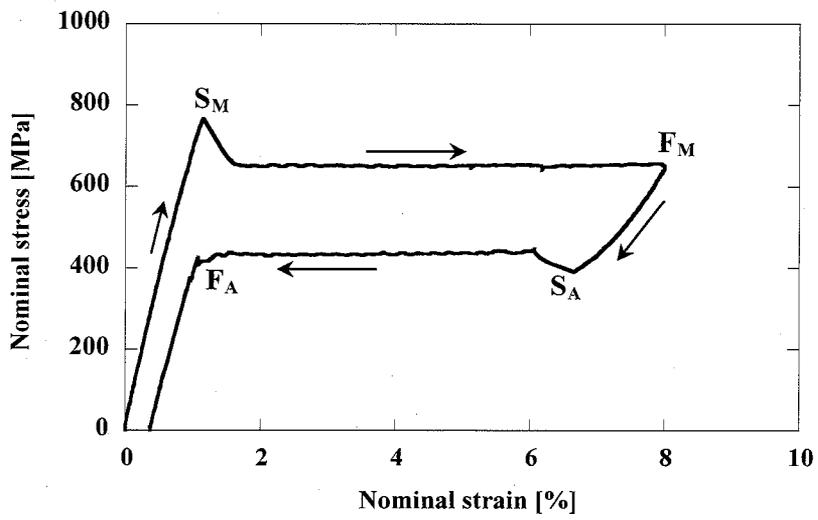


(c) $T = 353 \text{ K}$

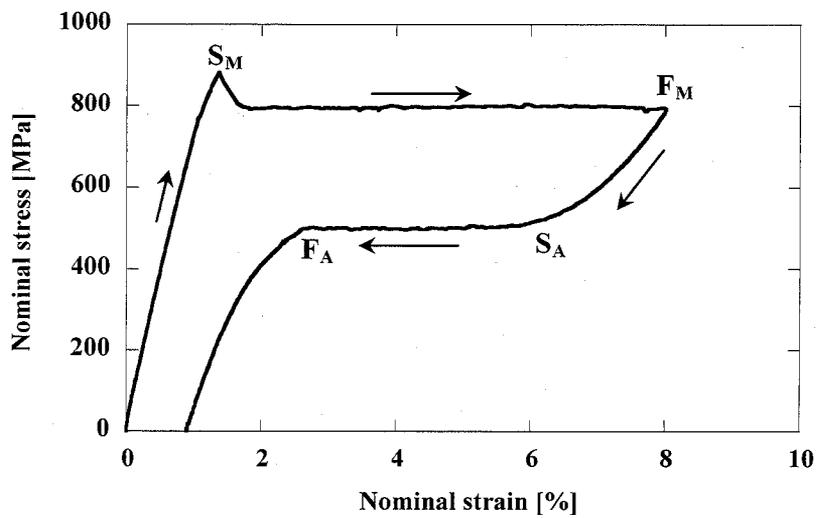
図2.5 SMEワイヤにおける公称応力-公称ひずみ曲線



(a) $T = 303 \text{ K}$



(b) $T = 333 \text{ K}$



(c) $T = 353 \text{ K}$

図2.6 SEワイヤにおける公称応力-公称ひずみ曲線

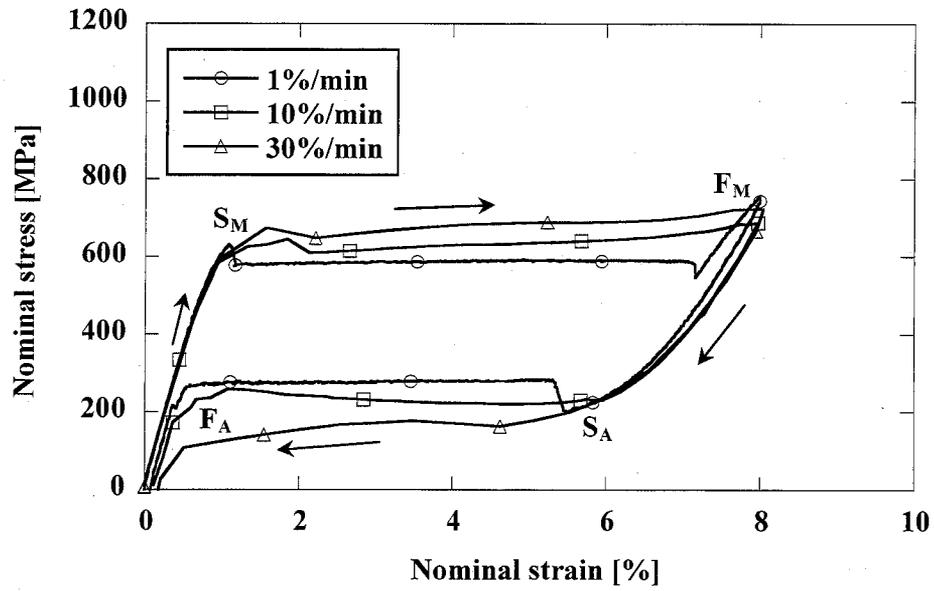


図2.7 SMEワイヤにおける各負荷速度での公称応力-公称ひずみ曲線
($T = 353\text{K}$)

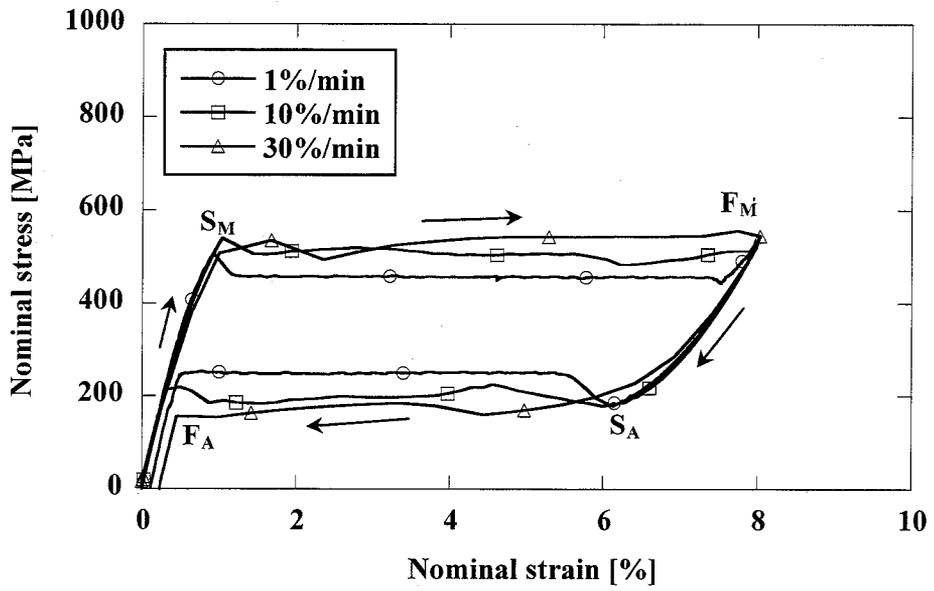


図2.8 SEワイヤにおける各負荷速度での公称応力-公称ひずみ曲線
($T = 303\text{K}$)

2.4.2 疲労特性

2.4.2(a) SMEワイヤとSEワイヤの疲労寿命

SMEワイヤおよびSEワイヤの完全片振り平面曲げ疲労試験より得られた ε_a と N_f の関係を図2.9に示す. 図中矢印を付した点の ε_a を疲労限度とし, 10^7 回繰返しても破断せず, そこで実験を中断したことを表す. 図からわかるように, いずれの疲労寿命曲線にも鉄鋼材料について応力振幅で整理した $S-N$ 曲線で認められるような水平部が存在する. 折れ曲がり点はSMEワイヤでは $\varepsilon_a=0.5\%$, $N_f=4\times 10^5$ 回の近傍にあり, SEワイヤでは $\varepsilon_a=0.35\%$, $N_f=4\times 10^4$ 回の近傍にある. 折れ曲がり点より低寿命側における関係は両対数グラフ上において直線で表され, この低サイクル疲労寿命領域において両材料の疲労寿命には大きな差がある.

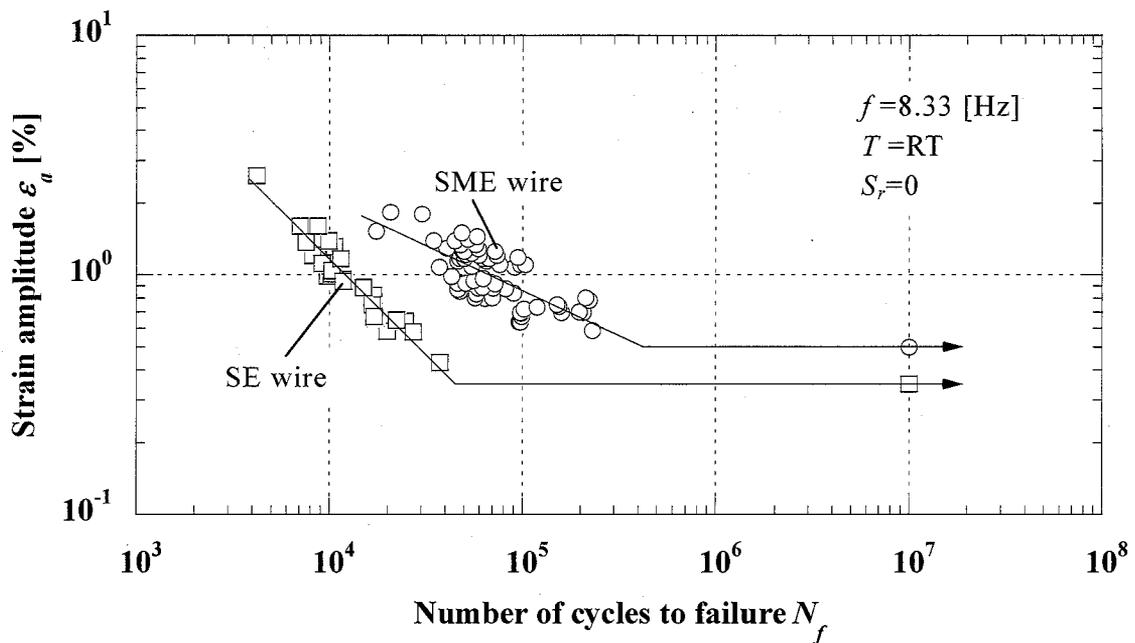


図2.9 完全片振り平面曲げ疲労試験により得られたひずみ振幅-疲労寿命曲線¹⁶⁾⁻¹⁸⁾

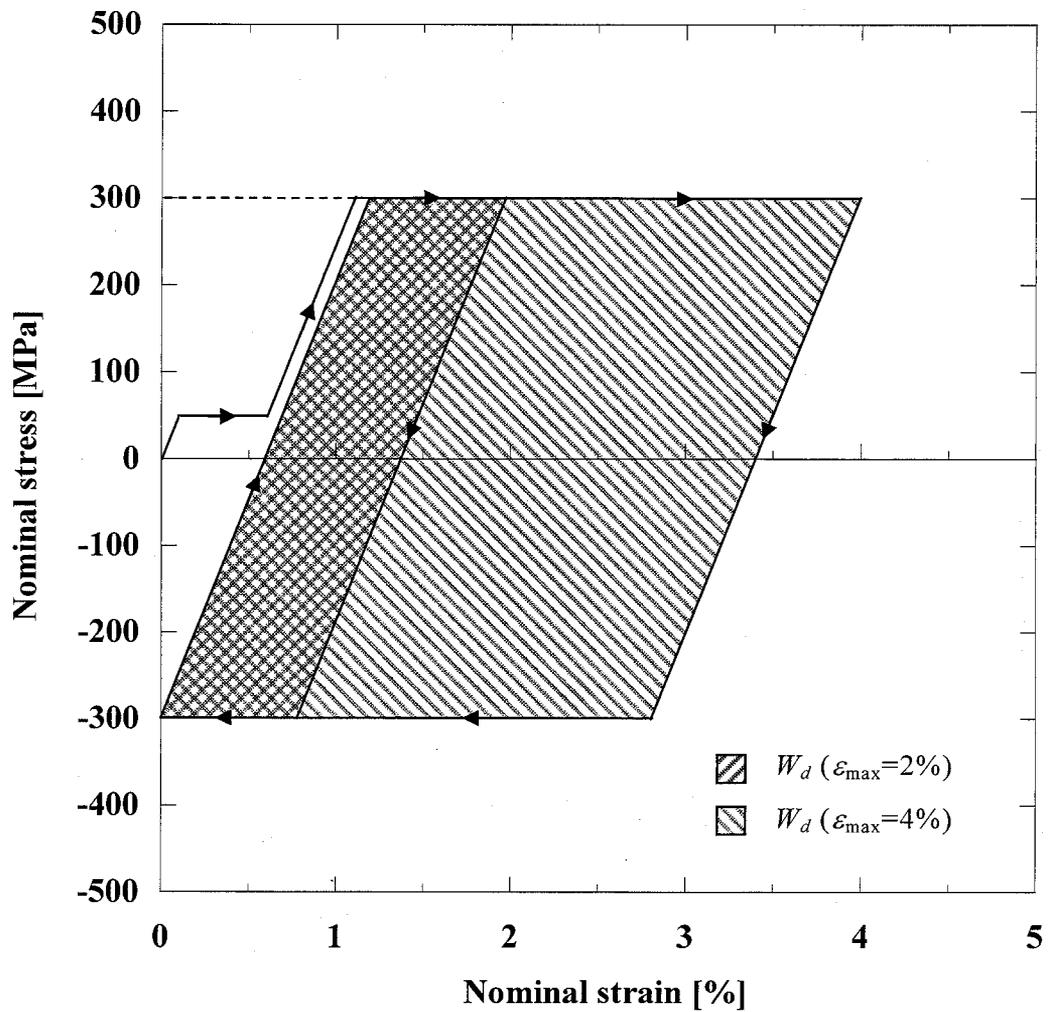
この低サイクル疲労寿命の差が現れる原因は以下のように考えられる。ひとつは両材料の変態応力差である。図2.5および2.6で示したように、応力プラトードで表され、大きな変態ひずみを生じるM変態応力はSMEワイヤの約300MPaに対してSEワイヤでは約450MPaである。したがってひずみの小さい範囲ではSEワイヤのほうが繰返し作用するM変態応力が高く、このため疲労損傷が大きくなり、疲労寿命が短くなる。一方、 ϵ_a が大きくなるとSMEワイヤとSEワイヤの疲労寿命差が小さくなる。この現象は次の理由により生じる。図2.10に示すように、 W_d （各サイクルにおける応力-ひずみ曲線のヒステリシスループが囲む面積）は、SMEワイヤとSEワイヤについてそれぞれ次のように概算できる。

$$W_d = 2\sigma_M(\epsilon_{\max} - 2\sigma_M/E) \quad : \text{SMEワイヤ} \quad (2.1)$$

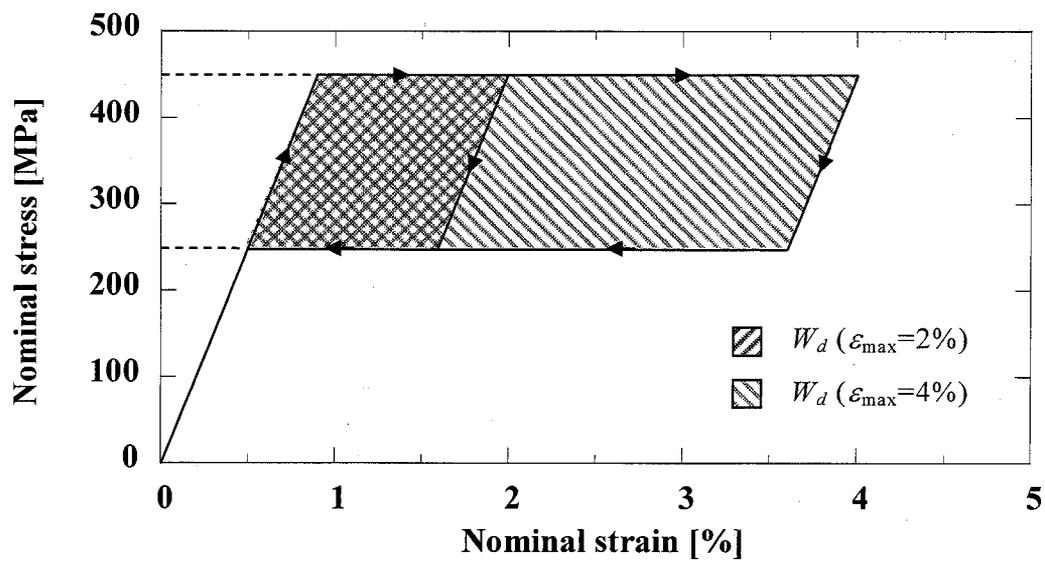
$$W_d = (\sigma_M - \sigma_A)(\epsilon_{\max} - \epsilon_{MS}) \quad : \text{SEワイヤ} \quad (2.2)$$

ここで、 σ_A 、 ϵ_{MS} および E はそれぞれ逆変態応力、M変態開始ひずみおよび縦弾性係数を表す。これらの式より求めた $\epsilon_{\max}=2\%$ と 4% における W_d の値はSMEワイヤではそれぞれ 1.8MJ/m^3 と 13.8MJ/m^3 であり、SEワイヤではそれぞれ 2.6MJ/m^3 と 6.6MJ/m^3 である。したがって、 ϵ_{\max} が大きくなるほどSMEワイヤの W_d が非常に大きくなる。両材料の疲労寿命に関して、 ϵ_{\max} （言い換えれば ϵ_a ）の小さい範囲では疲労損傷に σ_M の大きさが支配的であり、SEワイヤの疲労寿命が短くなる。これに対して ϵ_{\max} が大きくなるとSMEワイヤでは W_d が非常に大きくなり、疲労損傷に対して W_d が大きく影響するようになり、この結果疲労寿命が短くなる。このように、 W_d の影響により ϵ_{\max} が大きくなるほど両材料の疲労寿命の差が小さくなるものと考えられる。

さらに、図2.5(a)および2.6(a)の応力-ひずみ関係から疲労限度のひずみを考察すると次のとおりである。完全片振りの曲げ疲労試験においては、ひずみ振幅 ϵ_a は最大ひずみ ϵ_{\max} の1/2である。したがって、疲労限度の最大ひずみ ϵ_{\max} はSMEワイヤで1%、SEワイヤでは0.7%になる。SMEワイヤでのひずみ1%はR相変態の終了点近傍に対応しており、SEワイヤのひずみ0.7%はM変態の開始点近傍に対応している。したがって、SMA素子の設計において低サイクル疲労を考慮すべきひずみ領域はSMEワイヤではR相変態の終了後、SEワイヤではM変態の開始後の範囲である。



(a) SMEワイヤ



(b) SEワイヤ

図2.10 完全片振り曲げ状態 ($S_r=0$) での応力-ひずみ曲線の模式図

2.4.2(b) ひずみ比が疲労寿命に及ぼす影響

次にSMEワイヤにおいて、 S_r の異なる場合の平面曲げ疲労寿命特性を調べる。ここでは、ひずみ振幅 ε_a ではなく最大ひずみ ε_{\max} で疲労寿命を整理する。これは以下の理由に基づく。

ひずみ比の異なるSMEワイヤにおける室温での応力-ひずみ曲線の模式図を図2.11に示す。ここで、圧縮側の応力-ひずみ関係は引張り側と対称であると仮定している。図2.11からわかるように、 ε_{\max} が等しい場合、 S_r により W_d の大きさは異なる。同じ ε_{\max} に関して、 S_r が小さいほど W_d が大きくなる。疲労寿命は W_d に依存するので、このように ε_{\max} を規定することにより、 S_r が疲労寿命に及ぼす影響を系統的に表すことができるものと考えられる。

SMEワイヤにおいて、繰返し速度 $f=8.33\text{Hz}$ でひずみ比 S_r が異なる場合の片振り平面曲げ疲労試験で得られた ε_{\max} と N_f との関係を図2.12に示す。図2.12からわかるように、いずれの疲労寿命曲線も2本の折れ線で表される。折れ曲がり点は ε_{\max} が1~1.4%、 N_f が $(2\sim 3) \times 10^5$ 回の範囲にあり、疲労寿命は S_r が小さい方が短い。上述のように、同じ ε_{\max} に関して S_r の小さい方が W_d は大きい。したがって、 S_r の小さい方が W_d に基づく温度上昇量は大きく、このためにM変態応力が高くなり、疲労寿命が短くなる。

$S_r=0.2$ の場合、疲労限度の ε_{\max} は約1.4%である。図2.5の応力-ひずみ曲線でみたように、R相変態はひずみ0.8%で終了し、0.8%から1.4%のひずみの範囲は母相の弾性域である。したがって、0.8%から1.4%のひずみ範囲での負荷・除荷は弾性変形である。このために、 S_r が大きい場合には W_d が特に小さく、疲労損傷が生じにくいために疲労寿命が長くなる。

両振り曲げと片振り曲げの低サイクル域の疲労寿命をまとめて図2.13に示す。疲労寿命曲線は両対数グラフ上で直線で表されるので、この関係は次式で表される。

$$\varepsilon_{\max} \cdot N_f^b = a \quad (2.3)$$

ここで、 b は直線の傾きを表し、 a は $N_f=1$ での ε_{\max} を表す。 b の値は0.39から0.47の範囲にある。ここで、 b の平均値0.42をとって a を求めると、 a は S_r の範囲によって S_r にほぼ比例する。したがって a は次式で近似される。

$$\begin{aligned} a &= 0.62S_r + 2.08 & ; & -1 \leq S_r \leq 0 \\ a &= 4.84S_r + 2.08 & ; & 0 \leq S_r \end{aligned} \quad (2.4)$$

式(2.3)と式(2.4)を用いた計算結果を図2.13に実線で示す。式(2.3)と式(2.4)により低サイクル疲労寿命をうまく評価できることがわかる。

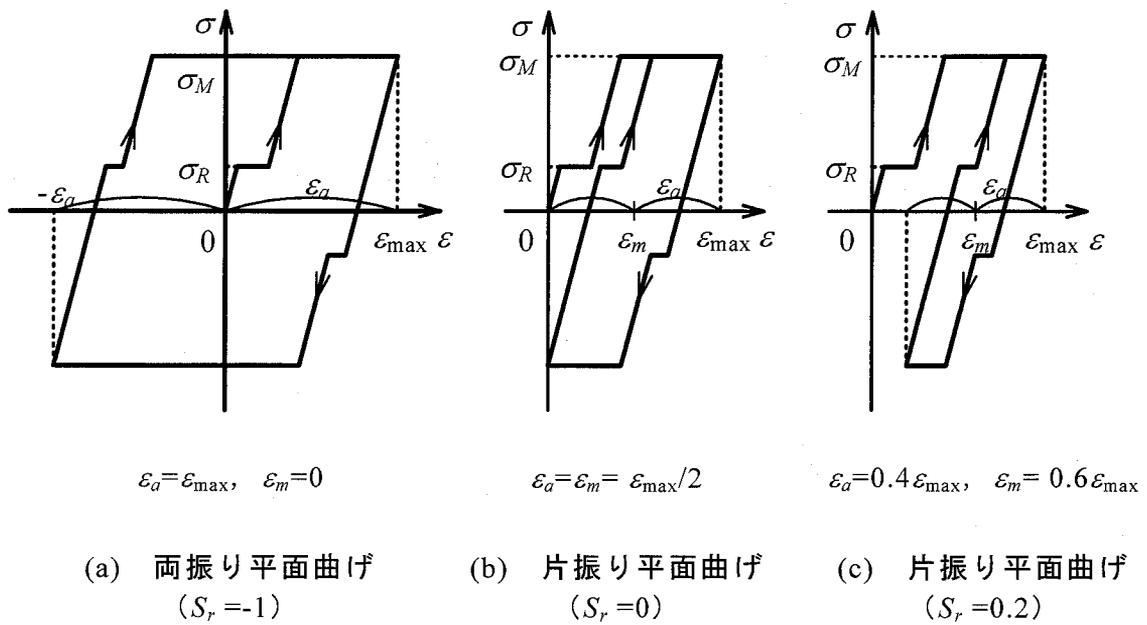


図2.11 ひずみ比 S_r が異なる場合のSMEワイヤにおける
応力-ひずみ曲線の模式図

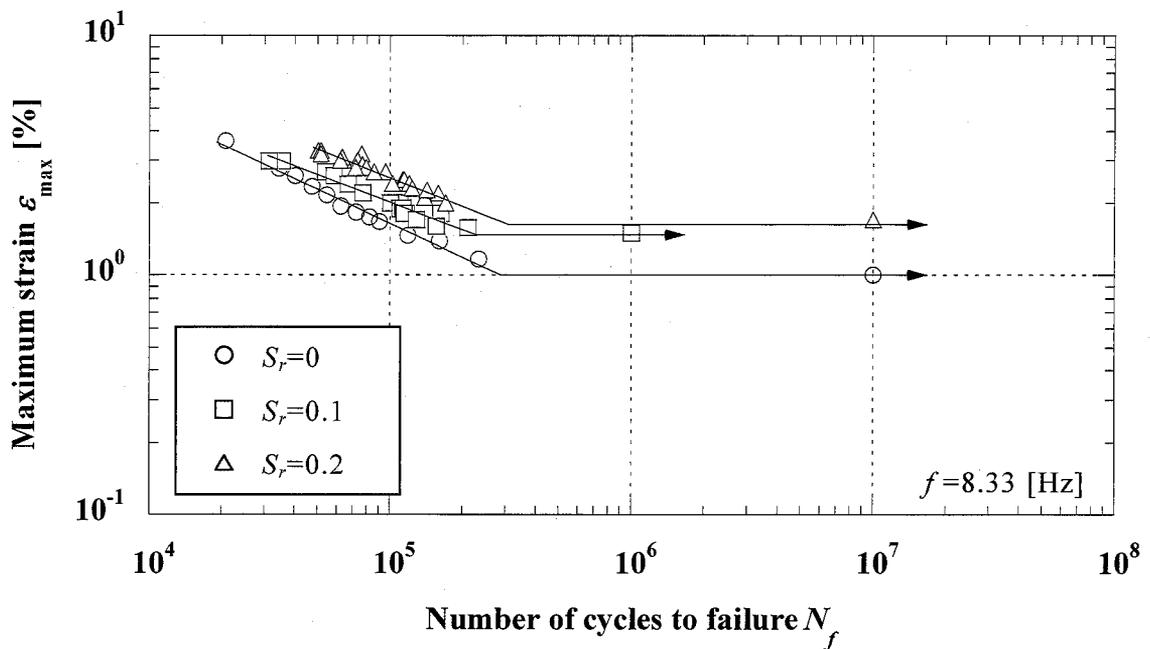


図2.12 ひずみ比 S_r が異なる場合のSMEワイヤにおける
最大ひずみ-疲労寿命曲線¹⁶⁾⁻²⁰⁾

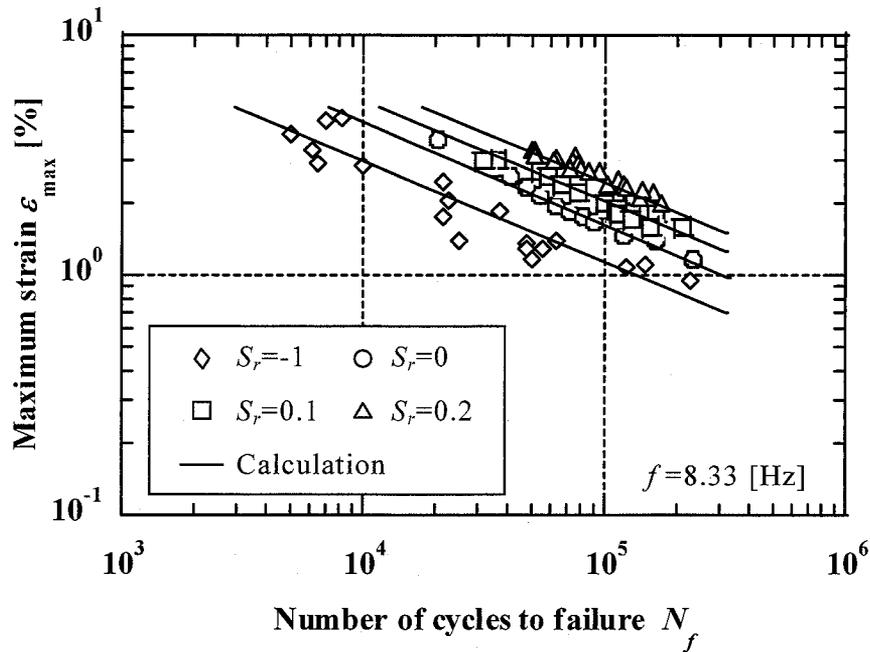


図2.13 ひずみ比 S_r が異なる場合のSMEワイヤにおける最大ひずみ-疲労寿命曲線（低サイクル疲労域）¹⁶⁾⁻²¹⁾

2.5 結言

本章では、量産されているTiNi SMAの最も一般的な製造方法である溶解・鋳造法で作製された常温で形状記憶特性を示すワイヤおよび常温で超弾性を示すワイヤについて、変形特性の雰囲気温度依存性と変形速度依存性、ひずみ比が疲労特性に及ぼす影響を調査した。本章で示した主な結果は以下のとおりである。

- (1) SMEワイヤおよびSEワイヤのM変態応力および逆変態応力は雰囲気温度の上昇に伴い増加する。また、両材料ともに負荷速度が低い場合には明瞭なオーバーシュートおよびアンダーシュートが現れるが、負荷速度が高い場合には現れない。M変態応力は負荷速度の上昇に伴い増加し、逆変態応力は減少する。
- (2) SEワイヤの片振り平面曲げ疲労寿命はSMEワイヤより短い。これは同じ雰囲気温度での変態応力差および散逸ひずみエネルギー密度差の両方に起因している。
- (3) 疲労寿命を最大ひずみで整理することでひずみ比の疲労寿命への影響を系統的に表すことができる。この方法で整理すれば、ひずみ比が-1から0.2の範囲ではひずみ比が大きいほど疲労寿命が長くなる。また、最大ひずみと疲労寿命の関係をべき関数で表すと、計算結果は実験結果をうまく表現できる。

第2章の参考文献

- 1) 茂木久, 片平賢一, 植木達彦, 城山魁助: NiTi合金パイプの製造方法, 特許第3557092号.
- 2) 鈴木雄一: 日本金属学会会報, **24-1** (1985), 41-44.
- 3) 吉田一也: 塑性と加工, **31-355** (1990), 1015-1021.
- 4) S. K. Wu, H. C. Lin, Y. C. Yen: *Mater. Sci. Eng., A*, **215** (1996), 113-119.
- 5) S. K. Wu, H. C. Lin, Y. C. Yen, J. C. Chen: *Mater. Lett.*, **46** (2000), 175-180.
- 6) J. A. Shaw, S. Kyriakides: *J. Mech. Phys. Solids*, **43-8** (1995), 1243-1281.
- 7) 村澤剛, 光真坊誠, 米山聡, 佐久間俊雄, 隆雅久: 日本材料学会誌, **53-9** (2004), 999-1005.
- 8) 村澤剛, 米山聡, 佐久間俊雄, 隆雅久: 金属誌, **69-8** (2005), 596-603.
- 9) 舟久保熙康編: 形容記憶合金, 1984, 産業図書.
- 10) 井口信洋: 形状記憶合金の話, 1984, アグネ.
- 11) 鈴木雄一: 形状記憶合金のはなし, 1988, 日刊工業新聞社.
- 12) 根岸朗: 形状記憶合金のおはなし, 1989, 日本規格協会.
- 13) 田中喜久昭, 戸伏壽昭, 宮崎修一共著: 形状記憶合金の機械的性質, 1993, 養賢堂.
- 14) 宮崎修一, 佐久間俊雄, 渋谷壽一編: 形状記憶合金の特性と応用展開, 2001, シーエムシー.
- 15) 戸伏壽昭, 田中喜久昭, 堀川宏, 松本實共著: 形状記憶材料とその応用, 2004, コロナ社.
- 16) K. Otsuka, X. Ren: *Prog. Mater. Sci.*, **50** (2005), 511-678.
- 17) R. Matsui, Y. Makino, H. Tobushi, Y. Furuichi, F. Yoshida: *Mater. Trans.*, **47-3** (2006), 759-765.
- 18) 松井良介, 牧野悦康, 戸伏壽昭, 古市裕司, 吉田総仁: 機論A, **72-716** (2006), 544-551.
- 19) R. Matsui, H. Tobushi, Y. Makino: *Key Eng. Mater. (Proc. AEPA2006)*, **340-341** (2007), 1193-1198.
- 20) Y. Furuichi, H. Tobushi, T. Ikawa, R. Matsui: *Proc. Instn Mech. Engrs.*, **217 L** (2003), 93-99.
- 21) Y. Furuichi, H. Tobushi, R. Matsui: *Trans. MRS-J.*, **28-3** (2003), 615-618.

第3章 粉末冶金プロセスによる傾斜機能TiNi形状記憶合金の作製とその評価

3.1 緒言

第1章で示したように、本研究では粉末冶金法によって傾斜機能TiNi SMAを作製する新たな手法を提案する。本章では、この作製プロセスを詳細に示し、作製した焼結体の評価を行う。

TiNi系に限らず、粉末冶金法で作製したSMAに関する研究はこれまでに数多くなされている。Zhangら¹⁾はプレス焼結によって相対密度が80から85%程度の焼結体が得られることを示している。またBurkesら²⁾はNiTi-TiC傾斜機能材料を燃焼合成法で作製しているが、十分な密度が得られておらず品質の面で問題がある。

そこで本研究では従来のプレス焼結と比較して、より短時間で高密度な焼結体を得られるパルス通電加圧焼結法（あるいは放電焼結法，SPS法）^{3),4)}を焼結工程に用いる。この方法で作製したTiNi SMAは粉末の混合方法によっては96%以上の極めて高い相対密度を有することを京極ら^{5),6)}やTerayamaら^{7),8)}が示している。変態温度の傾斜機能特性を付与するために、異なる混合割合のTiNi混合粉末を黒鉛型に積層・充填して焼結を行った。

本章では特に、焼結後の溶体化処理工程が焼結体の組織形態および変態温度分布に及ぼす影響について述べる。

3.2 パルス通電加圧焼結

傾斜機能TiNi SMAはガスアトマイズTi粉末とカルボニルNi粉末を用いて作製した。Ti粉末およびNi粉末の平均粒径と化学組成を表3.1に示す。TiNi SMAは以下の手順で作製した。まず、Ti粉末とNi粉末を秤量・混合した。このときのTi粉末とNi粉末の混合割合は完全に合金化しTiNi相となったとき、Ti-49.8at%NiからTi-51.0at%Niまで0.2at%刻みの合計7種類の組成になるように設定した。これらのTiNi混合粉末は遊星型ボールミルによって作製した。混合条件として、テーブルの回転数は200rpm、混合時間は0.6ksとした。

表 3.1 原料素粉末の平均粒径と化学組成

Powder	Mean particle size	Chemical compositions (mass%)				
		Fe	O	H	N	C
Gas-atomized Ti	45 μm	0.026	0.120	0.007	0.007	0.005
Carbonyl Ni	6.9 μm	0.004	0.054	—	—	0.049

図3.1に示すように、焼結体は作製した混合粉末を黒鉛型内に順に積層し、これにパルス通電加圧焼結を施して作製した。パルス通電加圧焼結にはエス・エス・アロイ株式会社製PLASMANを用いた。TiNi混合粉末の充填量はTi-49.8at%NiからTi-50.8at%Niではいずれも2.77gとし、Ti-51.0at%Niは42.7gとした。粉末充填の際、一層ごとに圧密をしながら充填することで異なる混合粉末が互いに混ざらないようにすることと、各々の層の高さを均一にするよう留意した。ここで、Ti-51.0at%NiのTiNi混合粉末の充填量が他の組成の混合粉末より多いのは、焼結後の塑性加工の際に成形できない体積を考慮したためである。なお、焼結温度は図3.1に示すとおり黒鉛型内に挿入したK型熱電対で制御・測定した。焼結中の温度、電流値およびパンチストロークの変化の一例を図3.2に示す。通電開始後30sはパルス電流を、その後は直流電流を印加して加熱し、焼結温度1023Kに達した時点から1.8ks保持する、という条件で焼結を行った。平均電流値が同等な場合、パルス通電のほうが直流通電と比較して粉末粒子接触点の温度を高くすることができ、より短時間での焼結が期待できる⁹⁾。本研究において初期のみパルス電流を印加したのは、以下の二つの理由に基づく。一つは焼結（ネックング）初期に粉末粒子接触点と内部の温度差が大きく、焼結が進行するにつれて徐々に温度分布が小さくなることである。つまりパルス通電のメリットが得られるのは焼結初期段階のみ⁹⁾だからである。二つ目は直流通電のほうがより正確な温度制御が可能であるという装置の特性によるものである。

焼結工程終了後、Ti粒子とNi粒子の固溶化および組織の均質化の促進をねらい、この焼結体に溶体化処理を施した。溶体化処理を施した焼結体は真空雰囲気にて処理温度1273Kを43.2ks保持した後、炉冷して作製した。

なお、上記の手順で作製した焼結体との比較のため、単一組成の焼結体（Ti-49.8, 50.4, 51.0at%Ni）も同様の条件で作製した。

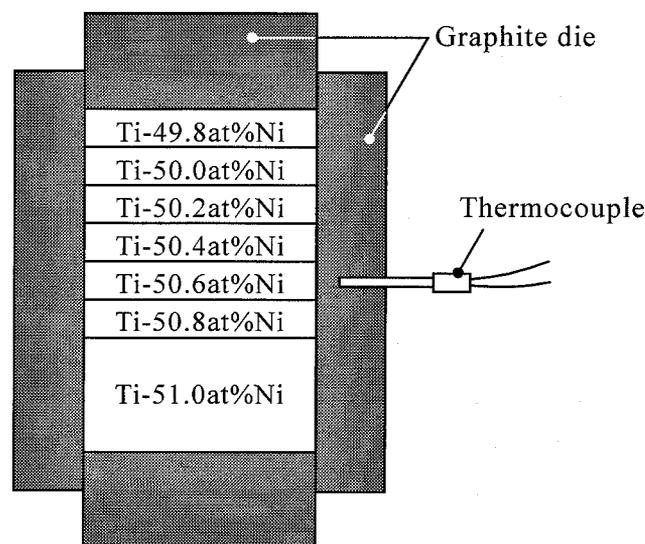


図 3.1 焼結時の黒鉛型断面（模式図）

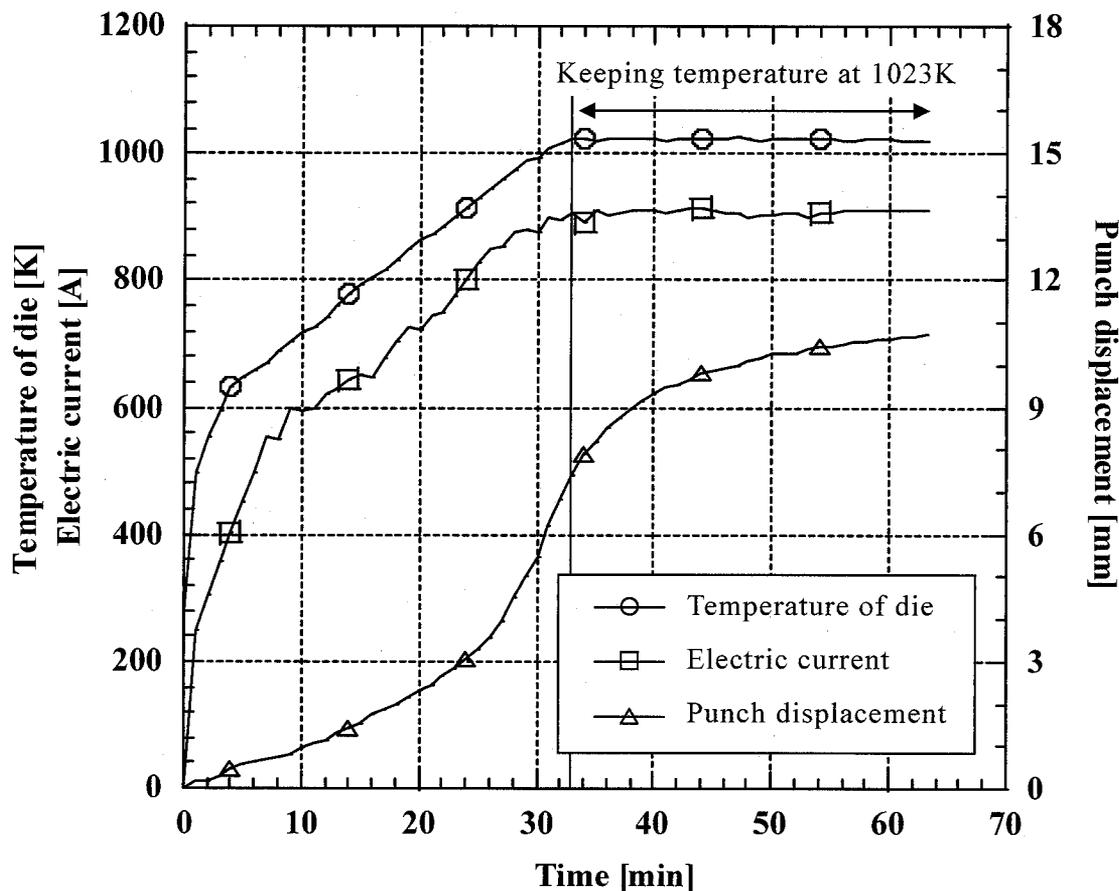


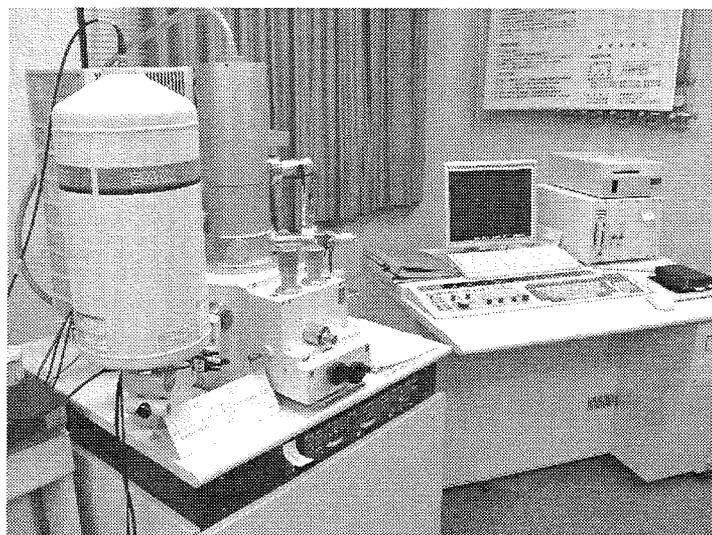
図 3.2 焼結中の温度，電流，パンチストローク履歴

3.3 観察・実験方法

焼結体および溶体化処理を施した焼結体の組織観察には光学顕微鏡に加え，広島県立総合技術研究所・東部工業技術センター所有の株式会社日立製作所製SEM S-4100およびこれに付属のエネルギー分散型X線分析（energy dispersive X-ray spectroscopy, 以下EDX）装置を用いた。また，化合物同定には株式会社リガク製X線回折（X-ray diffraction, 以下XRD）装置Multiflexを使用した。変態温度の測定には株式会社リガク製DSC装置DSC8230を使用した。これらの外観写真を図3.3(a)から(c)にまとめて示す。

顕微鏡観察に用いた試料は焼結体を高さ方向に切断し，断面に研磨・エッチング・Pt-Pdコーティング処理を施して作製した。

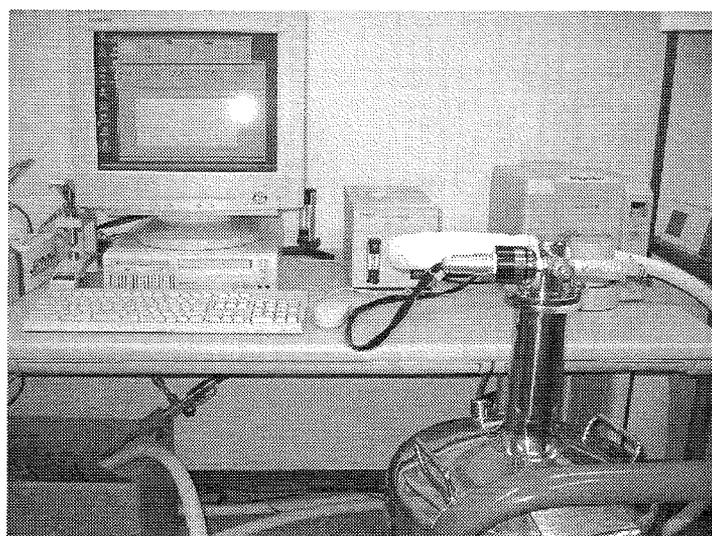
XRD測定に用いた試料は，焼結体をワイヤ放電加工で輪切りにしたものを研磨して作製した。測定位置は7層に積層した中央部と層境界部に相当する部分の合計13箇所とした。また比較のために作製した単一組成の焼結体についても，それぞれの組成に対応した位置（積層した焼結体と同一位置）で試料を切り出した。測定温度は室温とし，銅管球を用いて測定した。



(a) SEM, EDX 装置



(b) XRD 装置



(c) DSC 装置

图 3.3 各種分析装置

DSC測定を試料はXRD測定に用いた試料と同様の手順で作製したものを1×1mm程度の大きさに細断して作製した。加熱・冷却速度はそれぞれ10, 5K/minとした。

3.4 結果および考察

パルス通電加圧焼結の結果、相対密度が約94%の焼結体を得た。焼結体の寸法は直径が20.0mm、高さが約29mmであった。この焼結体の外観写真を図3.4に示す。焼結体中央部に観察されるリング状の模様は他の領域と比較して低密度であるニュートラルゾーン¹⁰⁾によって現れたと考えられる。また、これに溶体化処理を施した焼結体の相対密度は約92%に低下していた。密度低下の原因については顕微鏡観察結果を踏まえて次節で議論する。

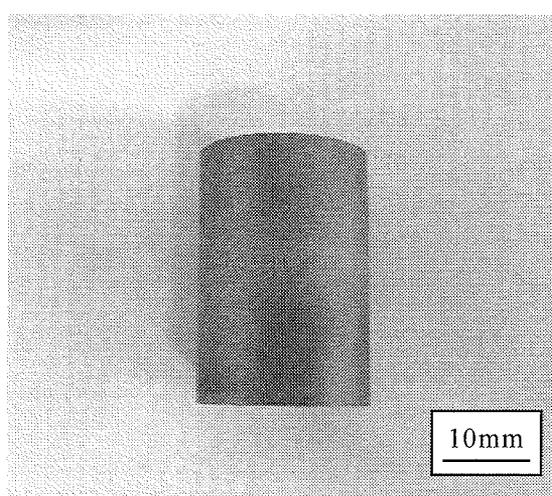
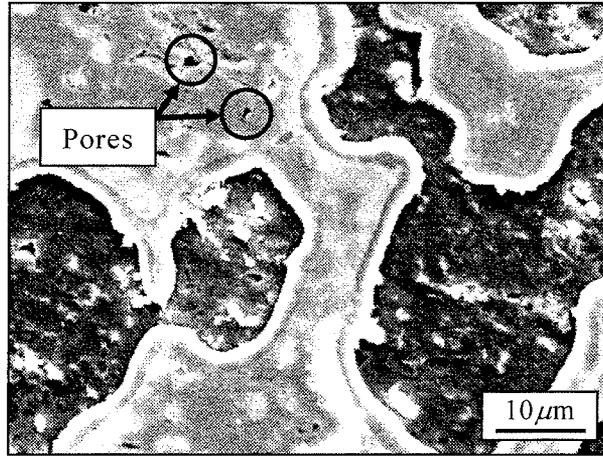


図 3.4 焼結体外観写真

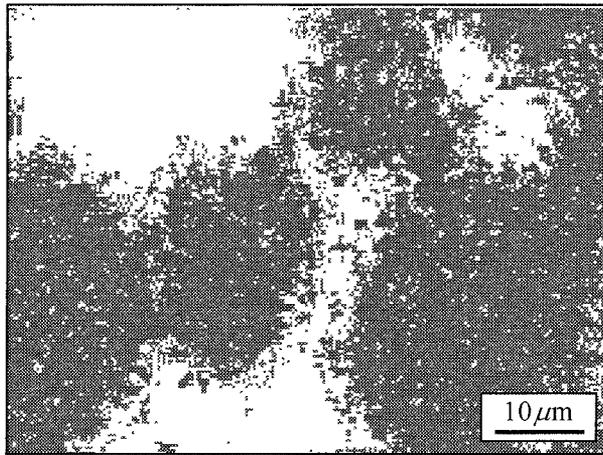
3.4.1 組織形態

溶体化処理前の積層焼結体の断面のSEM写真を図3.5(a)に示す。また、同視野のEDX分析から得られたTiおよびNi元素の分布を図3.5(b) および(c)にそれぞれ示す。なお、これらの写真はTi-49.8at%NiとTi-50.0at%Niの組成の境界近傍に対応する位置で撮影したものである。図3.5(a)からわかるように、溶体化処理前の焼結体では島状の組織が観察される。また、図中に示すように約1 μ mの大きさの空隙を確認できる。図3.5(b) および(c)からわかるように、島状に現れているのはTiであり、その周りを埋めるようにNiが存在している。これは、焼結のみではTiとNiの相互拡散が十分に行われなかったことを示している。Niと比べて融点が高く、平均粒径が約7倍大きいTi粒子がほぼそのまま残存した結果である。以上の傾向が試料内のすべての位置において同様に観察された。

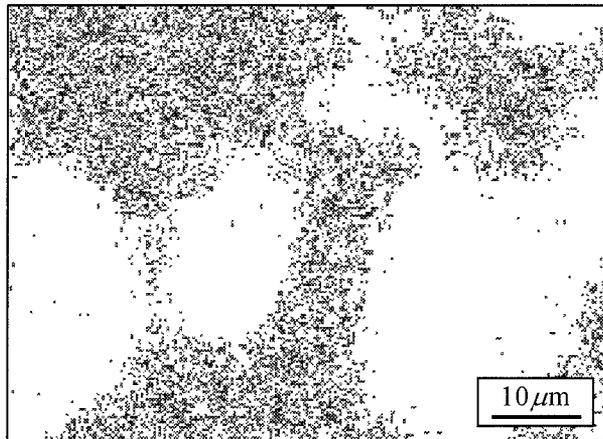
溶体化処理後の積層焼結体のSEM写真を図3.6(a)に示す。また、同視野のEDX分析か



(a) SEM 写真

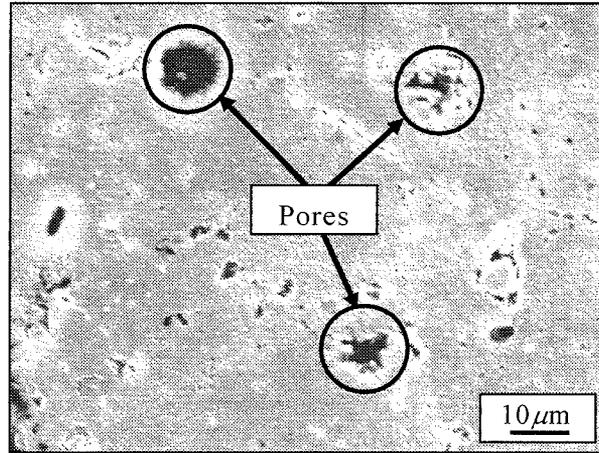


(b) Ti 分布

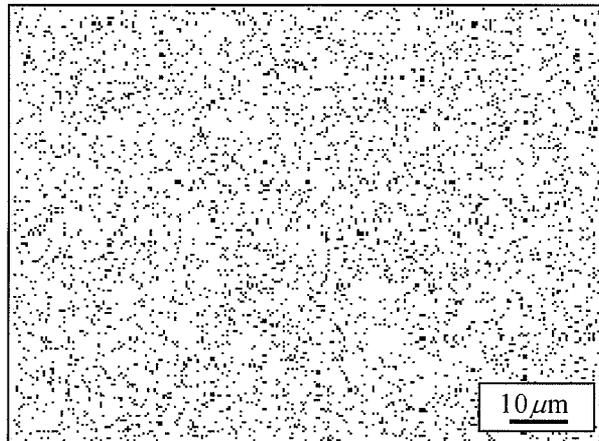


(c) Ni 分布

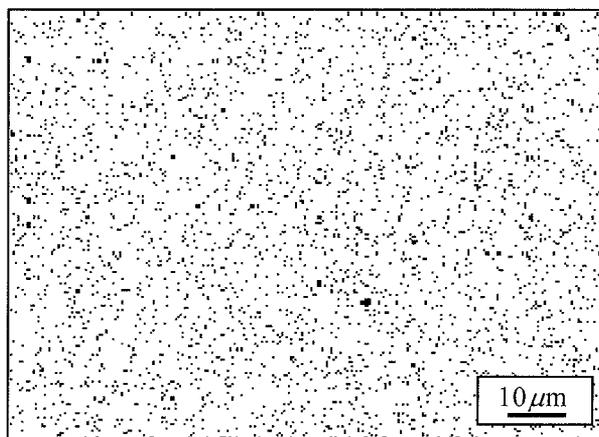
図 3.5 焼結体の組織観察結果（溶体化処理前）



(a) SEM 写真



(b) Ti 分布



(c) Ni 分布

図 3.6 焼結体の組織観察結果（溶体化処理後）

ら得られたTiおよびNi元素の分布を図3.6(b)および(c)にそれぞれ示す。なお、これらの写真はTi-50.4at%NiとTi-50.6at%Niの組成の境界近傍に対応する位置で撮影したものである。図3.6(a)から、溶体化処理後の焼結体では処理前の焼結体にみられた島状の組織は観察されないことがわかる。また、図3.6(b)および(c)からわかるように、TiとNiはほぼ均一に分布しており、溶体化処理によってTiとNiの相互拡散が促されたことが確認できる。

溶体化処理を施すことで空隙の大きさは最大で約 $10\mu\text{m}$ となり、処理前の焼結体と比較して拡大している。これは2種類の物質の拡散係数が異なることにより生じるカーケンダル効果^{5),6),11)}によるものであるといえる。これが焼結直後と比較して溶体化処理後の相対密度が低下した原因である。

溶体化処理の前と後の焼結体について、代表的な組成に対応する位置でのXRDパターンを図3.7および図3.8にそれぞれ示す。図3.7からわかるように、処理前の焼結体ではNi濃度が増加しても焼結体内の組成にはほとんど変化が現れない。また、TiとNiの単体が多く存在し、焼結過程だけでは固溶が不十分であることがこの結果からも明らかとなった。一方図3.8からわかるように、溶体化処理を施した焼結体においてはNi濃度が増加するほどB2相（オーステナイト相）のピークが明瞭に現れ、逆にB19'相（M相）のピークが不明瞭になる傾向にある。この理由は次節の変態温度測定結果とあわせて議論する。

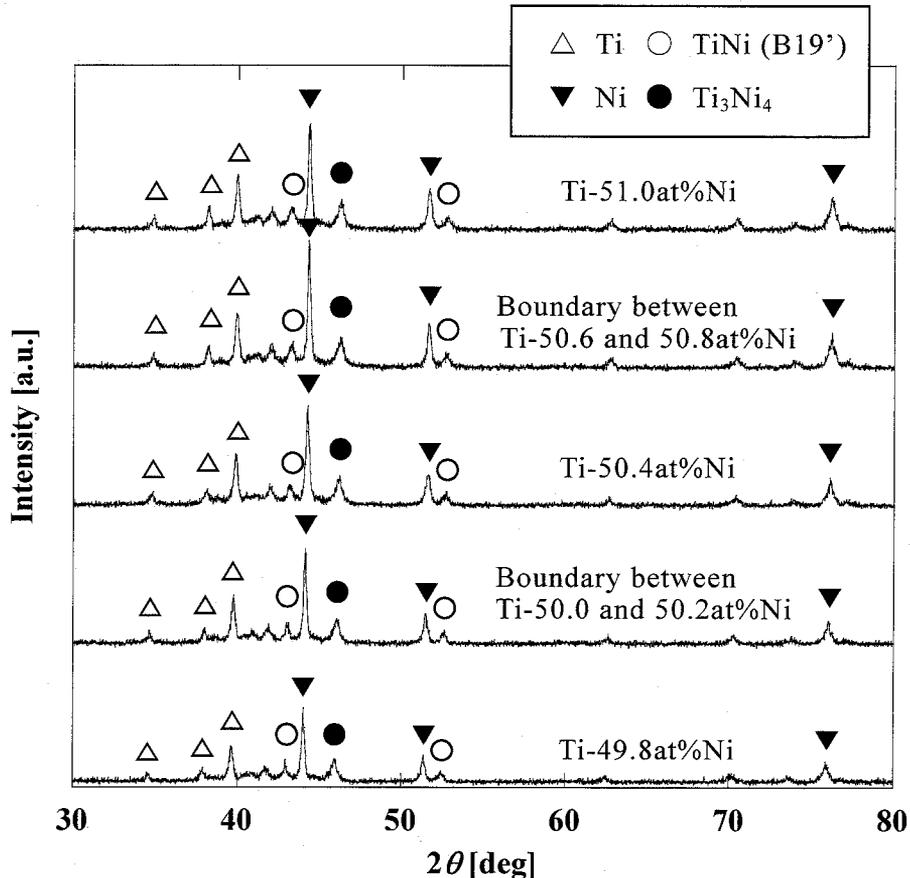


図 3.7 焼結体の XRD 分析結果（溶体化処理前）

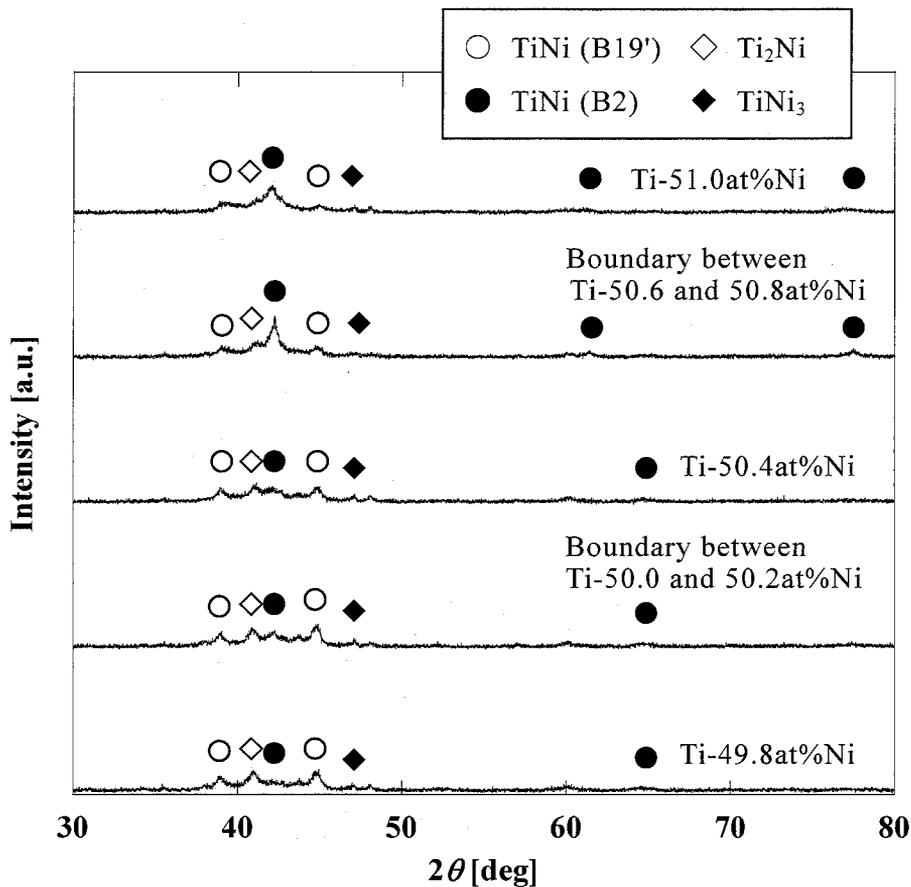


図 3.8 焼結体の XRD 分析結果（溶体化処理後）

3.4.2 変態温度

溶体化処理前後の焼結体について得られたDSC曲線の一例を図3.9に示す．なお，図3.9はどの曲線もTi-49.8at%Niに対応する位置での結果である．図3.9からわかるように，DSC曲線のピークは溶体化処理を施すことにより明瞭に現れるようになる．これはこれまでに述べてきたように，焼結過程だけでは十分に固溶できなかつたTiとNiが溶体化処理によって十分均質なTiNi相となったためである．

図3.10に溶体化処理前後の焼結体のM変態温度分布を示す．ここで， x/L は焼結体の一端からの相対位置を表している．また，横軸には x/L に対応するNi濃度も示している．一般的に，TiNi SMAにおいてはNi濃度が増大するほど変態温度は低下する¹³⁾⁻¹⁷⁾．しかしながら図3.10からわかるように，溶体化処理前の焼結体においてはどの位置においても M_s および M_f はほぼ一定である．つまり，Ni濃度が変態温度の変化に寄与していない．一方で，溶体化処理を施すと x/L の増加に伴って M_f が低下するようになる．このことは以下のように考えることができる．図3.5で示したように，溶体化処理前の焼結体ではTiとNiが別々に残存しているためTiNi相はTi粒子のまわりに一部生成されるのみである．ここに生成されたTiNi相の組成は周囲のNi濃度の変化に影響を受けず，このため溶体化処理前の焼結体では傾斜機能特性が現れなかつたと言える．溶体化処

理によってTiとNiの相互拡散が十分になされると、粉末の混合割合の変化がTiNi相のNi濃度に影響を及ぼすようになり、結果として変態温度が変化する。また、 M_s に注目すると溶体化処理を施しても材料内でほぼ一定であることがわかる。図3.10に示した溶体化処理を施した単層焼結体の変態温度は同じく溶体化処理を施して作製した積層焼結体と大きな差はない。

以上の結果を踏まえた上で、前節で述べた溶体化処理を施した焼結体におけるB2相およびB19'相の体積分率のNi濃度依存性について考える。上で述べたように、溶体化処理を施した焼結体ではNi濃度が増加するほど M_s は低下する。したがって、図3.10に破線で示すように、Ni濃度が低い場合には室温（XRD分析の雰囲気温度）が完全にM領域の中に含まれていたにもかかわらず、Ni濃度が増加するにつれて徐々にM変態温度域に含まれるようになり、次第にB19'相の体積分率が低下することになる。このことが図3.8に示したB19'相の体積分率のNi濃度依存性が現れる原因であると言える。

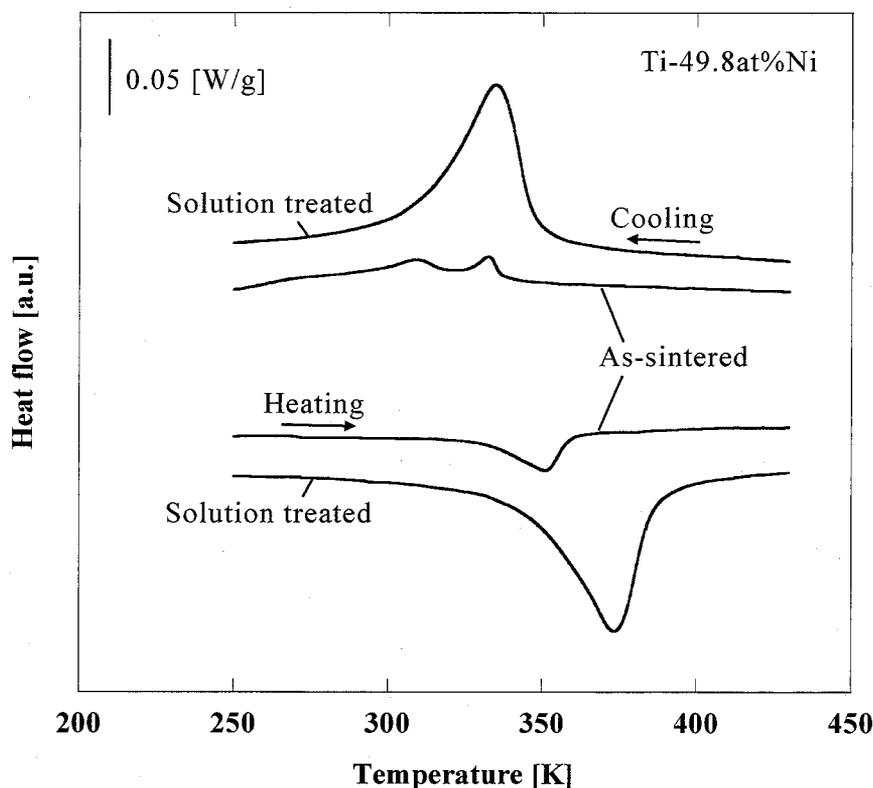


図 3.9 溶体化処理前後の DSC 曲線

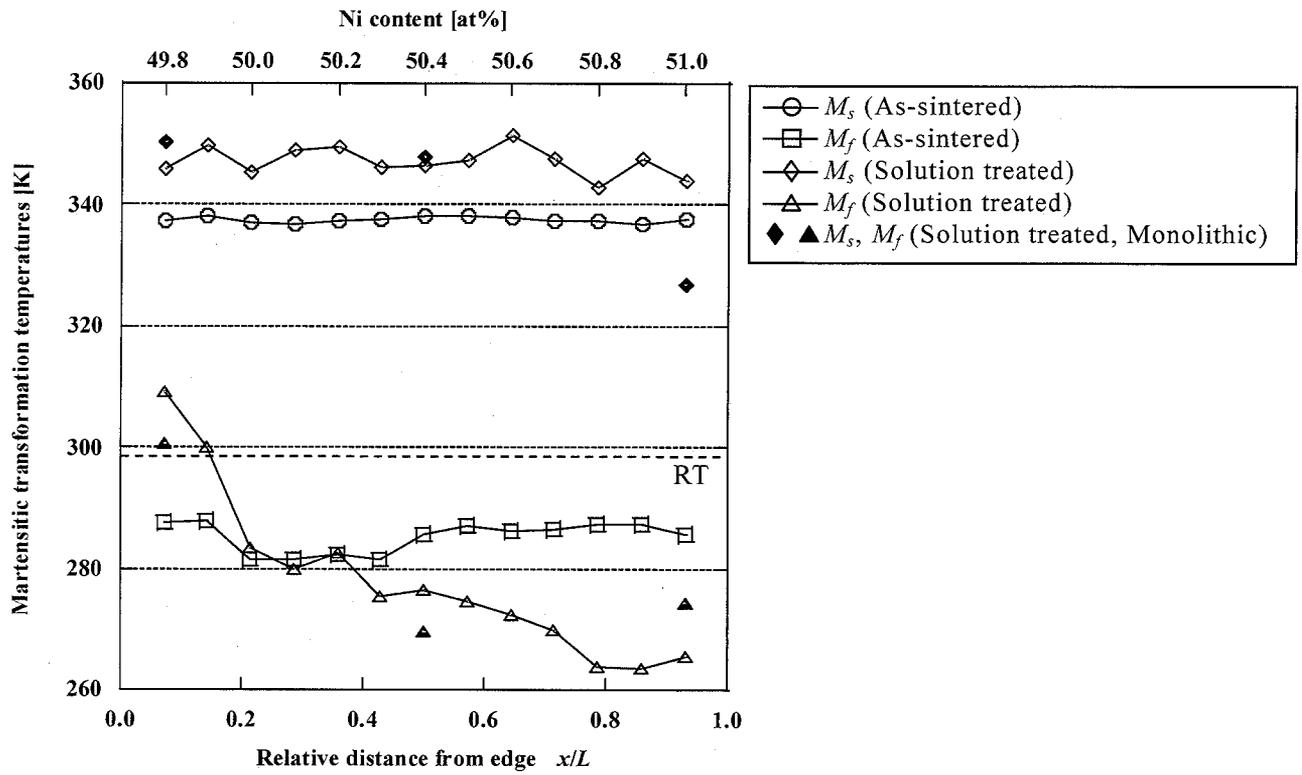


図 3.10 溶体化処理前後の焼結体の M 変態温度分布

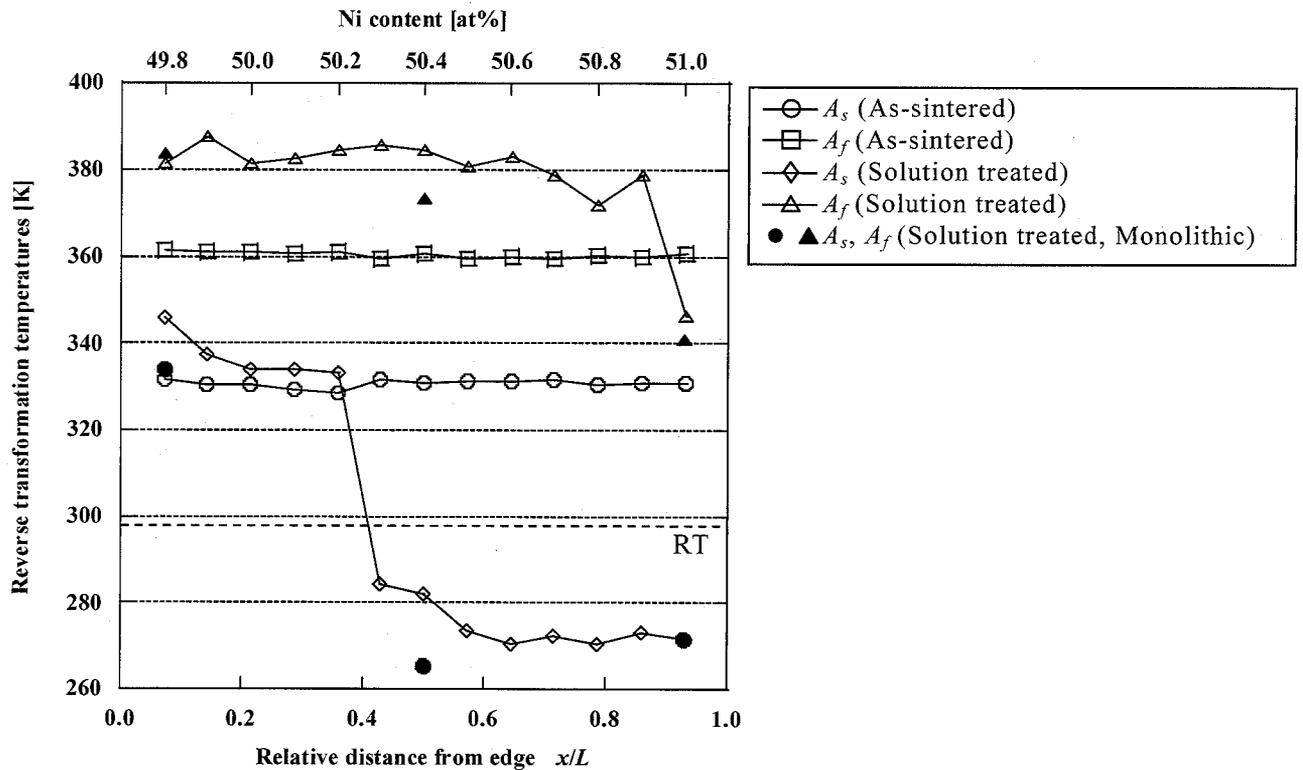


図 3.11 溶体化処理前後の焼結体の逆変態温度分布

図3.11に溶体化処理の前と後の焼結体の逆変態温度分布を示す。図3.11からわかるように、溶体化処理前の焼結体ではNi濃度が逆変態温度に寄与しない。一方で溶体化処理体では A_2 はNi濃度の影響を受けるが、 A_1 はほとんど影響を受けない。これらの傾向は図3.10に示したM変態温度分布と同様であるが、 A_2 はNi濃度50.2at%から50.4at%を境界として急激に低下している点が異なっている。M変態の場合と同様に、溶体化処理を施した単層の焼結体においても、逆変態温度は対応するNi濃度の溶体化処理を施した積層の焼結体とほぼ同様であるため、本研究で用いたパルス通電加圧焼結で作製したTiNi SMAの特性であるといえるが、詳細な理由は今後検討する必要がある。

以上の結果より、変態温度の形状記憶特性および傾斜機能特性を十分に発揮させるためには、焼結後の溶体化処理工程が不可欠であることが明らかとなった。

3.5 結言

本章では、本研究で新たに提案する傾斜機能TiNi SMAの作製方法について述べ、作製したSMAの変態特性や組織形態について検討した。特に、作製した焼結体の組織形態および変態温度分布の評価を行い、溶体化処理工程の有効性を確かめた。本章で示した主な結果は以下のとおりである。

- (1) 組成の異なるTiNi混合粉末を順に積層・充填して焼結しただけではTiNiの合金化が不十分であり、焼結体は十分な形状記憶特性を示さない。Ti粒子とNi粒子の境界部にわずかに生成されたTiNi相のNi濃度は、混合粉末を作製する際に設定したNi濃度の影響をほとんど受けないために、変態温度の傾斜機能特性は現れない。
- (2) 上記(1)の焼結体に溶体化処理を施すことによってTiNiの合金化が促進されるため、形状記憶特性が著しく改善する。また、生成されたTiNi相のNi濃度が混合粉末を作製する際に設定したNi濃度に従うようになり、変態温度の傾斜機能特性が現れる。
- (3) 溶体化処理を施す前の焼結体では、どの部位でも組織形態はほぼ同一である。しかしながら溶体化処理を施した焼結体の組織形態は部位（あるいはその位置のNi濃度）により異なり、高Ni濃度になるほどB2相が多くを占め、B19'相は逆に減少する。これはNi濃度が高いほど変態温度が低下し、高温相であるB2相が安定化することによる。

以上の結果から、変態温度の傾斜機能特性を有するTiNi SMAを作製するためには焼結後の溶体化処理工程が不可欠であることが明らかとなった。この後適切な加工熱処理を行うことで所望の特性や形状の傾斜機能TiNi SMAを得ることができると考えられるが、本研究では次章で述べるように傾斜機能TiNi SMAをピレットとして熱間押し出し成形を行うことで傾斜機能TiNi SMAワイヤを作製する。

第3章の参考文献

- 1) N. Zhang, P. B. Khosrovabadi, J. H. Lindenhovius, B. H. Kolster : *Mater. Sci. Eng., A*, **150** (1992), 263-270.
- 2) D. E. Burkes, J. J. Moore : *Trans. ASME. J. Eng. Mat. Technol.*, **128** (2006), 445-450.
- 3) 大森守 : 粉体および粉末冶金, **45-11** (1998), 1055-1060.
- 4) 尾崎公洋 : 第14回新粉末冶金入門講座テキスト, (2006), 81-90.
- 5) 京極秀樹, 畠山隆志, 吉田総仁, 小松眞一郎, 佐久間俊雄, 岩田宇一 : 機論A, **65-632** (1999), 873-878.
- 6) 京極秀樹, 反保豊明, 小松眞一郎, 渡辺暢, 吉田総仁, 佐久間俊雄, 岩田宇一 : 機論A, **67-662** (2001), 1667-1674.
- 7) A. Terayama, H. Kyogoku, M. Sakamura, S. Komatsu : *Mater. Trans.*, **47-3** (2006), 550-557.
- 8) 寺山朗, 京極秀樹, 坂村勝, 小松眞一郎 : 金属誌, **69-7** (2005), 523-529.
- 9) 才田一幸, 都筑亮一, 西本和俊 : 金属誌, **68-7** (2004), 419-426
- 10) 渡辺尙著 : 新版粉末冶金, 1976, 技術書院.
- 11) D. E. Burkes, J. J. Moore : *Trans. ASME. J. Eng. Mat. Technol.*, **128** (2006), 445-450.
- 12) G. F. Bastin, G. D. Rieck : *Metall. Trans. A*, **5A** (1974), 1817-1826.
- 13) 舟久保熙康編 : 形容記憶合金, 1984, 産業図書.
- 14) 田中喜久昭, 戸伏壽昭, 宮崎修一共著 : 形状記憶合金の機械的性質, 1993, 養賢堂.
- 15) 宮崎修一, 佐久間俊雄, 渋谷壽一編 : 形状記憶合金の特性と応用展開, 2001, シーエムシー.
- 16) 戸伏壽昭, 田中喜久昭, 堀川宏, 松本實共著 : 形状記憶材料とその応用, 2004, コロナ社.
- 17) K. Otsuka, X. Ren : *Prog. Mater. Sci.*, **50** (2005), 511-678.

第4章 熱間押し成形による傾斜機能形状記憶合金ワイヤの作製とその評価

4.1 緒言

熱間押し成形は前章で作製した変態温度の傾斜機能特性を有するTiNi SMAを用いて傾斜機能TiNi SMAワイヤを作製する工程である。

この熱間押し成形を含む熱間加工による一次加工は、量産ベースでTiNi SMAワイヤを作製する際に一般的に用いられる工程である¹⁾⁻³⁾。この工程では、インゴットから棒材あるいは板材へと成形する。TiNi SMAはTiとNiの原子比がほぼ1:1の金属間化合物であり、他の金属材料と比較して成形が困難な材料であるが、873K以上の高温で変形抵抗が著しく減少する²⁾⁻⁴⁾ため、熱間加工はこの性質を積極的に利用した成形であるといえる。

TiNi SMAに限らず、粉末冶金で作製した素材を熱間押し成形に用いた報告はほとんどない。ごく最近Nevesら⁵⁾がTiとNiのメカニカルアロイング粉末をそのまま用いて熱間押し成形をし、直径6mmの棒材を作製したという報告がなされているが、製品中に析出物が多いことや直線形状の棒材が得られていないことなどから、品質のよい製品を得るには至っていないようである。

一方で、TiNi SMAの特性を熱間加工で改善させることを目的とした研究も報告されている。Liら^{6),7)}は溶解・ casting法で作製したTiNi SMAピレットに大きなせん断ひずみを導入する特殊な押し加工であるECAE (equal channel angular extrusion) を高温で行い、この成形が組織の緻密化や変態温度域の縮小に貢献することを示している。

これらの報告を踏まえた上で、本章ではTiNi SMAの熱間押し成形が組織や変態温度に及ぼす影響について述べる。熱間押し成形の方法や条件について具体的に示し、得られたTiNi SMAワイヤの顕微鏡観察やXRD分析、DSC測定などで得られた結果を述べる。特に、熱間押し成形で作製したワイヤの特性を把握するため、このワイヤに形状記憶熱処理を施し、組織や変態温度分布にどのような影響を及ぼすのかを調査した結果について示す。

4.2 熱間押し成形によるワイヤ作製

本研究に用いた熱間押し成形装置の概略図を図4.1に示す。また、ダイセット上部を取り外して撮影した本装置の写真を図4.2に示す。本装置は主にダイスおよびダイスホルダからなる金型と二種類のヒータから構成される。ヒータはダイスホルダに挿入した4本のL字形カートリッジヒータとダイスホルダの外側に設置した電熱線ヒータを使用した。本装置では金型とパンチがダイセットの上下にそれぞれ固定されており、押しに要する荷重は株式会社島津製作所製UMH100型万能試験機で与えた。また、

金型の温度はダイスホルダ内に挿入したK型熱電対で測定し，ボルトスライダでカートリッジヒータへの出力電圧を調整することで制御した．高温での成形に対応するために，ダイスおよびダイスホルダにはそれぞれNi基耐熱合金Rene41およびSUS316を用いた．ダイスには 8° のテーパを設け，ダイスの交換作業を容易にできる構造としている．押し出し比は6.25（ピレット直径5mm，ワイヤ直径2mm）とした．

押し出しに用いるピレットには，第3章で示した直径20mmの溶体化処理を施した焼結体からワイヤ放電加工によって直径5mmの円柱形状に切り出したものを使用した．潤滑剤には日本黒鉛工業株式会社製L-BN（窒化ホウ素）を用い，成形温度は1073Kとした．ピレットに対して金型の熱容量が大きいこと，また成形荷重を下げるため成形速度を低く設定することを考慮し，ピレットを予め加熱した後に成形するのではなく，金型とピレットを同時に加熱しながら成形した．昇温の際，カートリッジヒータの負担を軽減するために段階的に出力電圧を上げていき，成形温度に達し次第直ちに成形を行った．成形速度は1mm/minとした．

図4.3に成形したワイヤの写真を示す．写真の左側がNi濃度49.8at%に，右側が51.0at%にそれぞれ対応している．なお，成形荷重は18.6kNであった．

十分に形状記憶特性を発現させるために，押し出し成形後のワイヤに形状記憶熱処理を施し，変態温度の傾斜機能特性を調査した．形状記憶熱処理を施したワイヤは大気中で温度773Kを3.6ks保持し，水冷して作製した．

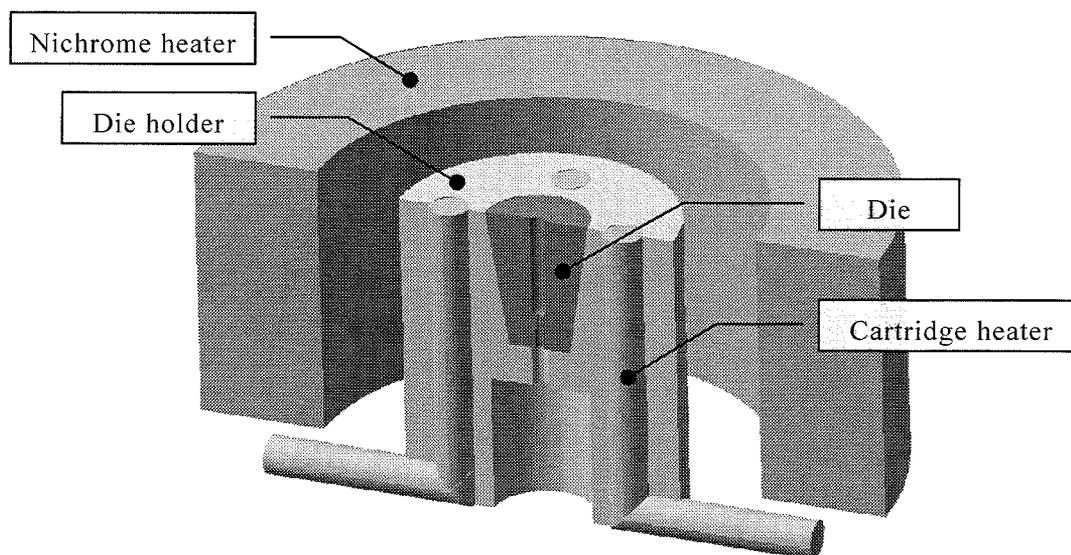


図4.1 熱間押し出し成形装置概略図

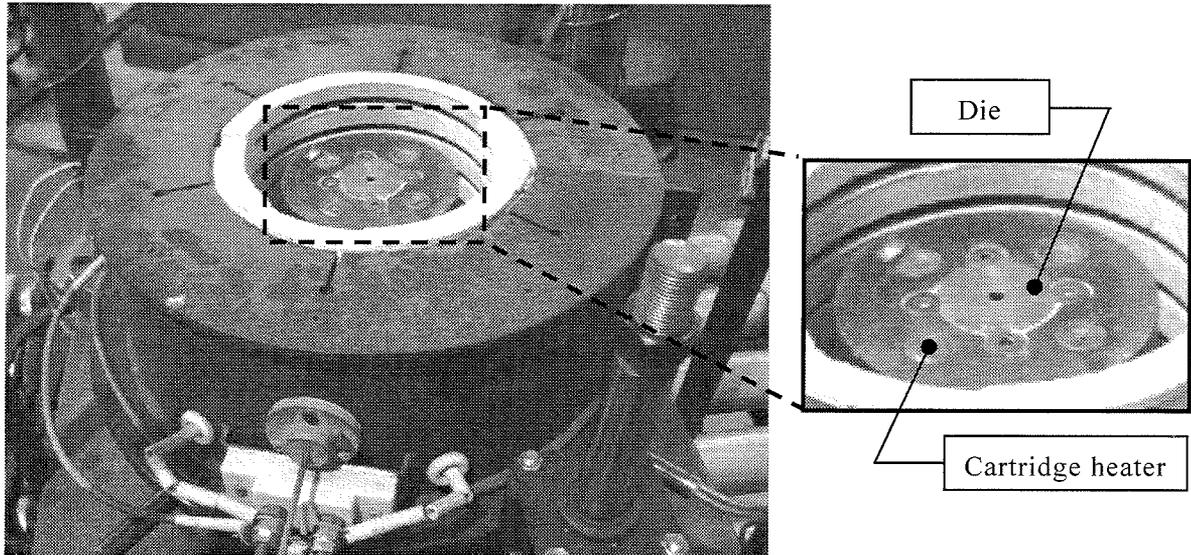


図4.2 熱間押し出し成形装置外観写真

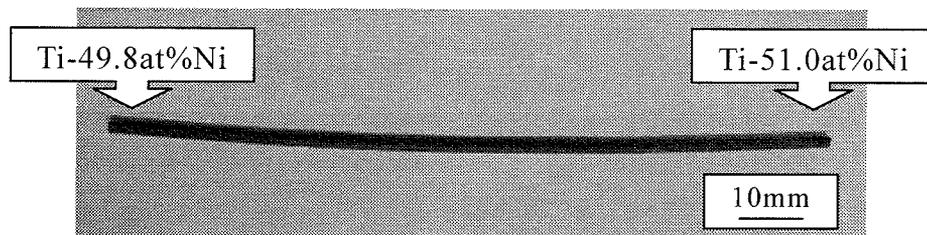


図4.3 押し出し成形で得られたTiNi SMAワイヤの外観写真

4.3 観察・実験方法

前節で作製したTiNi SMAワイヤについて、材料の変形様式、組織形態、変態温度および変形特性を調査した。組織形態および変態温度の取得は第3.3節で示した測定・分析装置と同様のSEM、EDX装置、XRD装置、DSC装置を用いた。また、材料の変形様式を調査するために株式会社キーエンス製マイクロスコープVH-8000を用いた。

材料の変形様式の調査は、途中でワイヤを切断せずに押し出し成形を2回連続で行った場合（ワイヤは2回分の押し出し成形で得られる長さを持つ）に得られたワイヤの1回目と2回目の押し出し成形の境界部で剥離させるために以下の手順で行った。熱間押し出し成形を一度行い、ダイス内に材料が残っている状態でその上から離型剤を塗布して次のピレットを挿入し、もう一度成形した。1回目と2回目の押し出し成形で作製されたワイヤを離型剤を塗布した部分で剥離させ、その断面形状を観察した。

SEM観察に用いた試料はワイヤを軸方向に沿って切断し、その断面に研磨、エッチングおよびPt-Pdコーティングを施したものとした。

DSC測定は形状記憶熱処理を施したワイヤについて軸方向に沿って行った。試料厚さは1mmとし、ワイヤ放電加工により切り出した。各変態温度の測定は積層した7層の中央部および各層の境界部に対応する位置の計15箇所にて行った。第2章で述べたように、Ti-51.0at%Niに対応する部位を他の組成よりも長く設定しているため、この部位については3箇所測定した。また比較のため、形状記憶熱処理を施していないワイヤについても変態温度を測定した。なお、加熱・冷却速度はそれぞれ10、5K/minとした。

ワイヤの基本的な変形特性を調査するため、単一組成のワイヤおよび積層ビレットから作製したワイヤについて室温での定温引張り試験を行った。ともに形状記憶熱処理を行ったものである。試験にはインストロン社製材料試験機5583を用いた。単一組成のワイヤのひずみは東京測器研究所製ひずみゲージYFLA-2を試験片の中央部に貼り付けて測定した。積層ビレットから作製したワイヤでは同様のひずみゲージをTi-50.4, 51.0at%Niに対応する位置に貼り付けて測定した。変形速度はクロスヘッドの変位速度で制御し、1mm/minとした。

4.4 結果および考察

4.4.1 材料の変形様式

押出し成形における材料の変形状態を把握するために、ワイヤ内の材料流動をマイクロ스코プで調査した。得られた結果を図4.4に示す。この図はビレットのときに平行に積層されていた層境界部が押出し成形によってどのように変形するかを示している。図より、境界層が成形方向に大きく変形しており、積層した各層はこの形状で積み重なっていることがわかる。このような変形は金型と材料との摩擦により生じることが知られており、押出し成形の基本的な変形様式^{8),9)}と同様である。測定の結果、先端から13.5mm程度の範囲に亘って変形していることが明らかとなった。

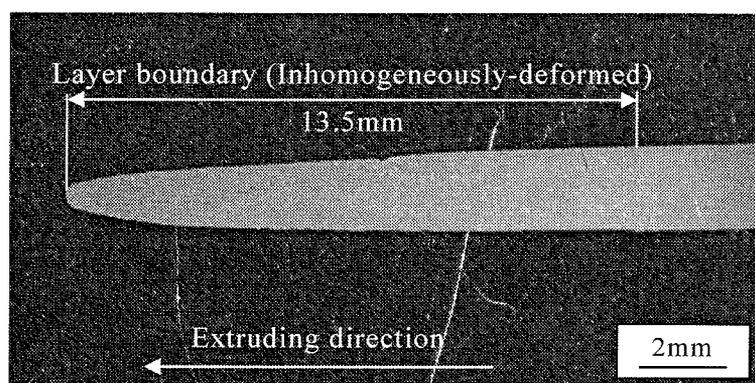


図4.4 ワイヤ内の変形状態

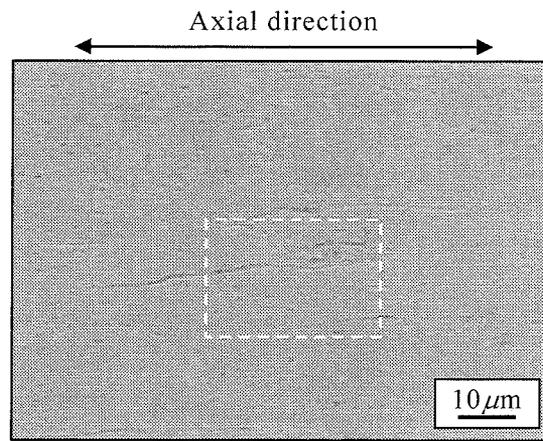
4.4.2 組織形態

押出し成形を施したワイヤの断面を撮影した低倍率のSEM写真を図4.5(a)に、また図4.5(a)に破線で示した範囲を撮影した高倍率のSEM写真を図4.5(b)に示す。また、同視野のEDX分析から得られたTiおよびNi元素の分布を図4.5(c) および(d)にそれぞれ示す。なお、これらの写真はTi-51.0at%Niの組成に対応する部位のものであり、ワイヤ軸方向が紙面左右方向になるよう撮影している。

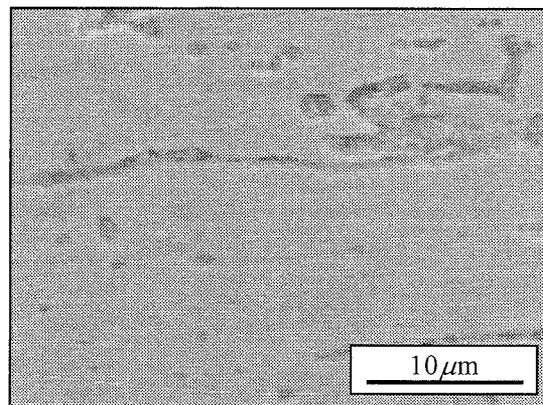
図4.5(a)および(b)からわかるように、押出し成形後のワイヤであってもワイヤ内に多くの空隙が存在している。この空隙は成形方向（ワイヤ軸方向）に大きく変形しており、その長さは最大で50 μm 程度であった。比較のために調査した溶解・鑄造法で作製されたTiNiワイヤの空隙の大きさは最大でも約10 μm であり、今回作製したワイヤと比較して明らかに小さいものであった。今回作製したワイヤの密度をアルキメデス法で測定した結果、相対密度が約97%であったのに対し、溶解・鑄造法で作製されたワイヤではほぼ100%と、空隙の大きさをそのまま反映した結果となった。これは押出し成形の前工程であるビレットの溶体化処理工程の際、カーケンダル効果で拡大した空隙が変形しながら残存した結果であると考えられる。これがワイヤの延性を損なう要因であると考えられるが、この調査結果については後述する。

一方で、図4.5(c)および(d)からわかるように、EDX分析より得られたTiとNiの分布はほぼ一様であり、第3.4.1節で示した溶体化処理を施したビレットの均質な組織をそのまま引き継いでいると考えられる。

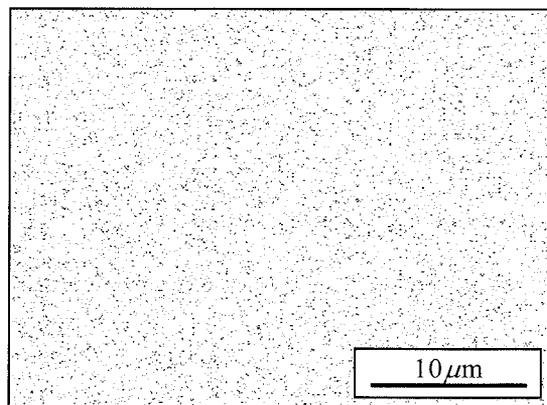
押出したままのワイヤおよびこれに形状記憶熱処理を施したワイヤのXRDパターンを図4.6に示す。なお、これらの結果はすべてTi-51.0at%Niの組成に対応する部位で取得したものである。また、この図には参考のため溶体化処理を施したビレットの結果も併せて示している。図4.6からわかるように、ビレットに比べ押出したままのワイヤではB2相やB19'相に対応するいくつかのピークが不明瞭になっている。これは、押出し成形前にビレットに存在したTiNi相が押出し成形で導入された多くの転位によってその組織形態を維持できなくなった結果であると考えられる。その後、形状記憶熱処理を施すことによってB2相、B19'相のピークがともにはっきりと現れるようになる。このことから、ワイヤが形状記憶熱処理を受けることで再度B2相やB19'相が生成され、良好な形状記憶特性が得られることが期待されるが、この詳細は次節で述べる。



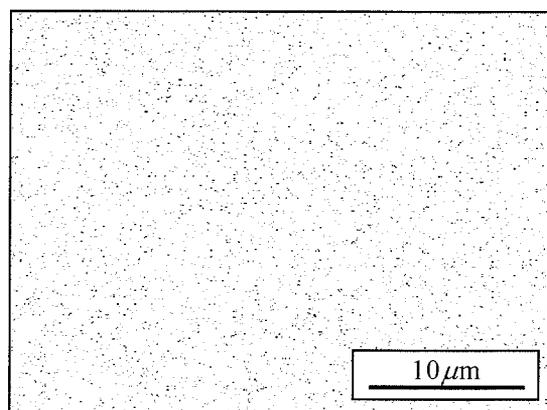
(a) SEM (×1000)



(b) SEM (×3000)



(c) Ti 分布



(d) Ni 分布

図 4.5 押し出しワイヤの組織観察結果 (Ti-51.0at%Ni)

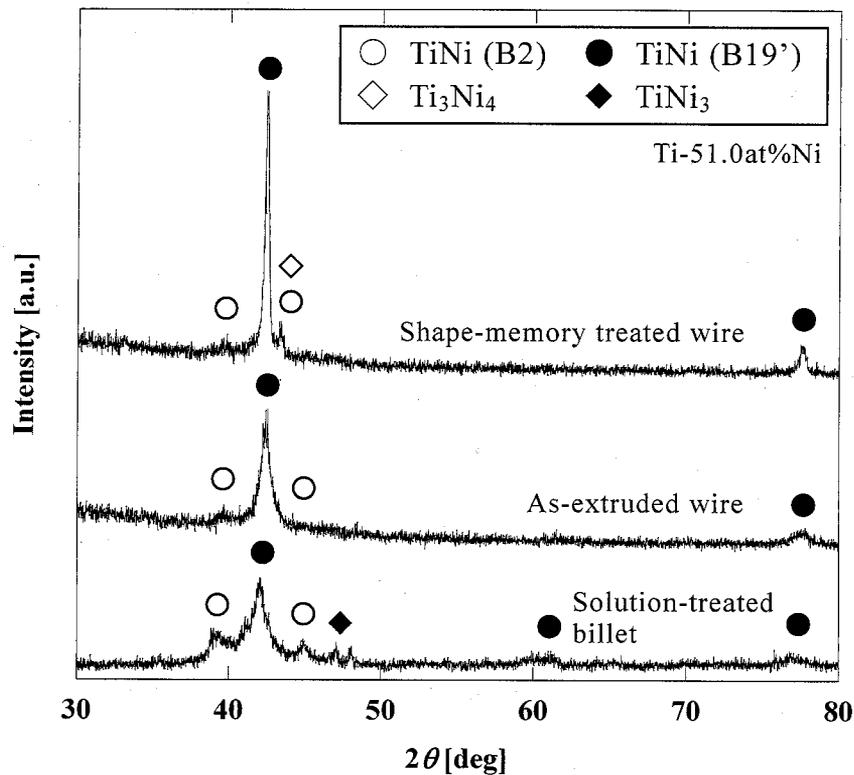


図4.6 各製造工程でのXRDパターン

4.4.3 変態温度

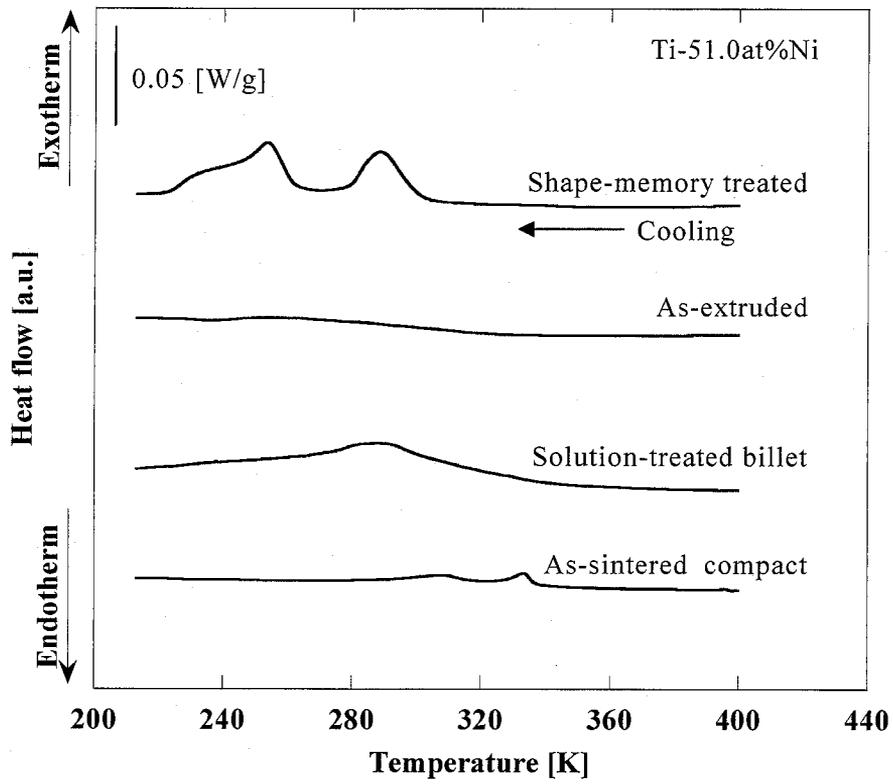
押出したままのワイヤおよびこれに形状記憶熱処理を施したワイヤのDSC曲線を図4.7に示す. 冷却過程を図4.7(a)に, 加熱過程を図4.7(b)にそれぞれ示している. なお, これらの結果はすべてTi-51.0at%Niの組成に対応する部位で取得したものである. また, これらの図には参考のため焼結体および溶体化処理を施したビレットの結果も併せて示している. 図4.7(a)および(b)から, 押出したままのワイヤではほとんど現れなかったピークが形状記憶熱処理を施すことによって明瞭に現れることがわかる. また, 形状記憶熱処理によってR相変態を生じるようになる. また, 製造工程による変態温度の変化に注目するとM変態温度, 逆変態温度ともに低下していく傾向にあることがわかる. 図4.6で示したように, B2相に対応するXRDパターンのピークは製造工程が進むにつれて大きくなる. この現象は製造工程が進むにつれて変態温度が低下し, 高温相であるB2相が常温で安定になった結果である.

ワイヤの各部位にて測定したDSC曲線から得たワイヤ内のM変態温度分布を図4.8(a)に, 逆変態温度分布を図4.8(b)にそれぞれ示す. ここで, x/L はワイヤの一端からの相対位置を表している. また, 横軸には x/L に対応するNi濃度も示している. なお, DSC曲線のピークがはっきり現れず, 変態温度を特定できなかった形状記憶熱処理前の M_f と A_s の一部はプロットしていない. 図4.8(a)からわかるように, 押出したままのワイヤでは M_s はNi濃度にほとんど依存しないが, 形状記憶熱処理を施すことで M_s および

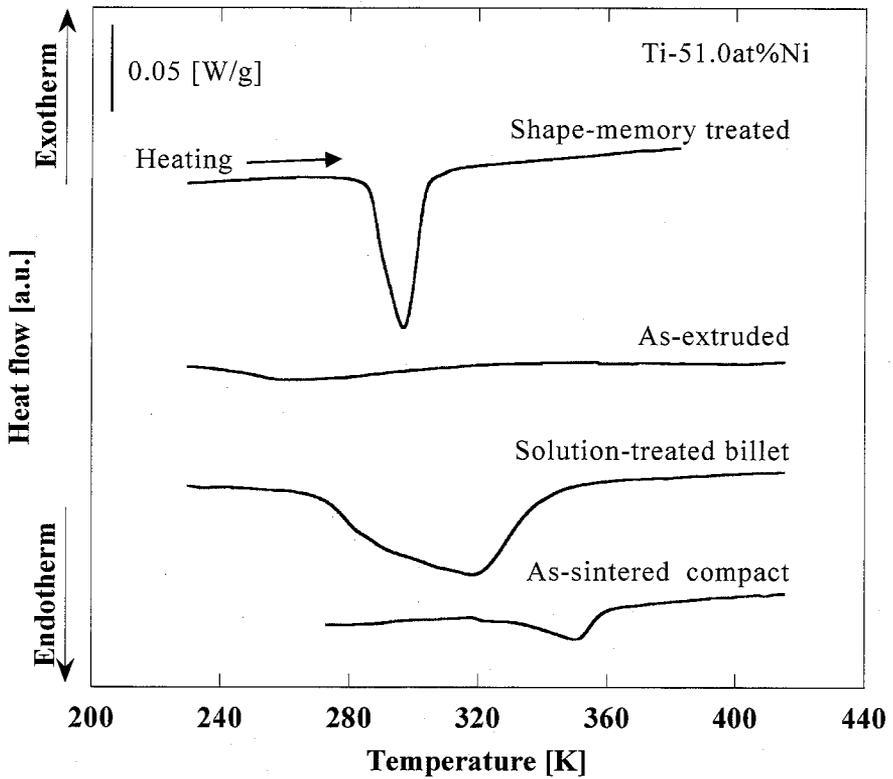
M_f がNi濃度の増加に伴って徐々に低下するようになる。しかしながらM変態温度域 ($M_s - M_f$) が最小でも78.1Kと大きく、さらに M_s と M_f それぞれのワイヤ両端での差は38.7, 30.2Kと溶製材の場合¹⁰⁾の1/5から1/4程度である。一方、図4.8(b)から、逆変態温度(特に A_s)においても形状記憶熱処理によってNi濃度依存性が現れることがわかる。また、M変態の場合と異なり、逆変態温度域 ($A_f - A_s$) が9.6Kから20.7Kと非常に小さく応答性が向上する。しかしながら A_s と A_f のワイヤ両端での温度差はそれぞれ16.0, 4.9KでありM変態の場合と比較しても小さくなった。M変態、逆変態ともにワイヤ両端での温度差が小さい原因は以下のように考えられる。第4.4.1節で示したとおり、ピレットでは平行に積層していた各層が熱間押し成形を受けると成形方向に大きく湾曲した形状に変化する。DSC測定の際には長手方向に対して垂直に切り出した試料を用いたために、複数の組成の層が混在する状態で変態温度を調査したことになる。このために設定したNi濃度の差が現れなかったものと考えられる。

この他に検討すべき項目は酸化物の影響である。熱間押し成形は大気中で行い、且つピレットは昇温時間を含めると3時間程度高温に曝される。この間の酸化は免れず、酸化物が少なからずワイヤ内に存在しているはずである。XRD分析やEDX分析では確認できなかったが、酸化物の生成は特にワイヤ表層部で顕著であると考えている。Niと比較して活性なTiが積極的に酸化物を生成することで相対的にNi濃度が増加し、全体的に変態温度が下がることが予想されるが、詳細は今後検討する必要がある。

特にM変態については良好な応答性(小さな変態温度域)が得られておらず実用上で問題があるが、熱間押し成形後に冷間引抜き成形を行うことで応答性の向上が図れるとともに、その後の形状記憶熱処理条件によって変態温度の調整も可能である^{6),7)}。冷間引抜き成形の変態温度への影響については後述する。

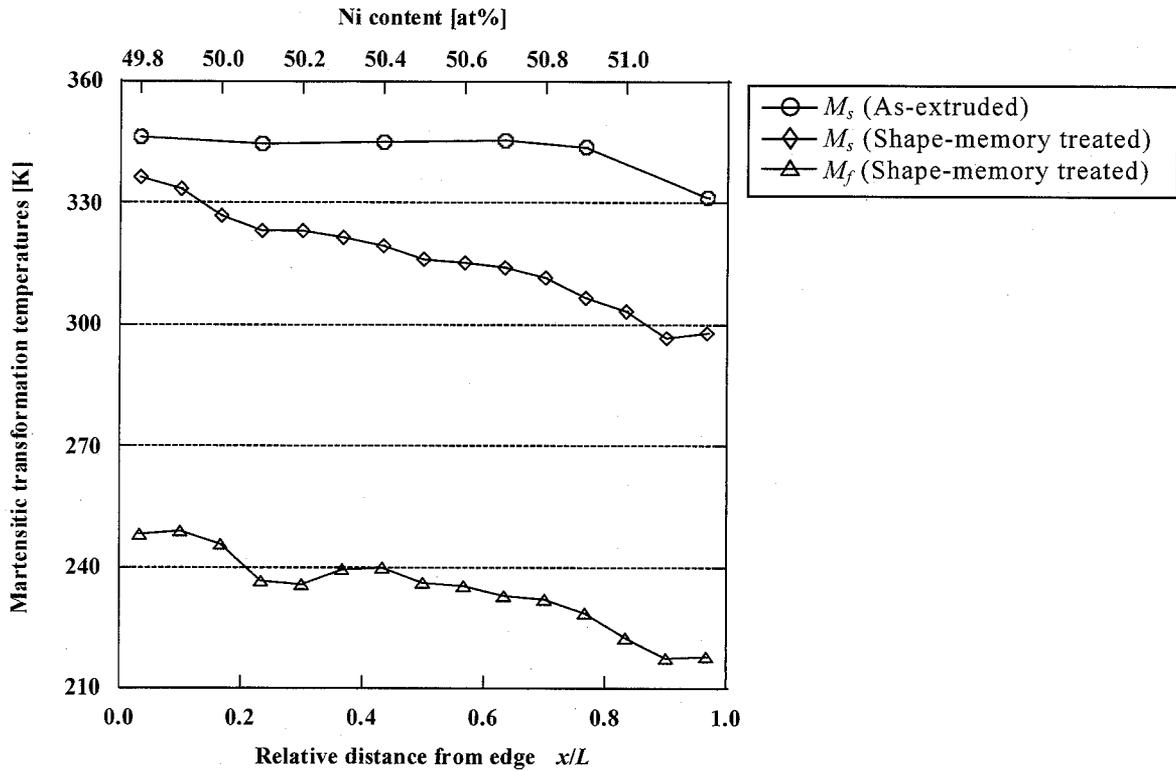


(a) 冷却過程

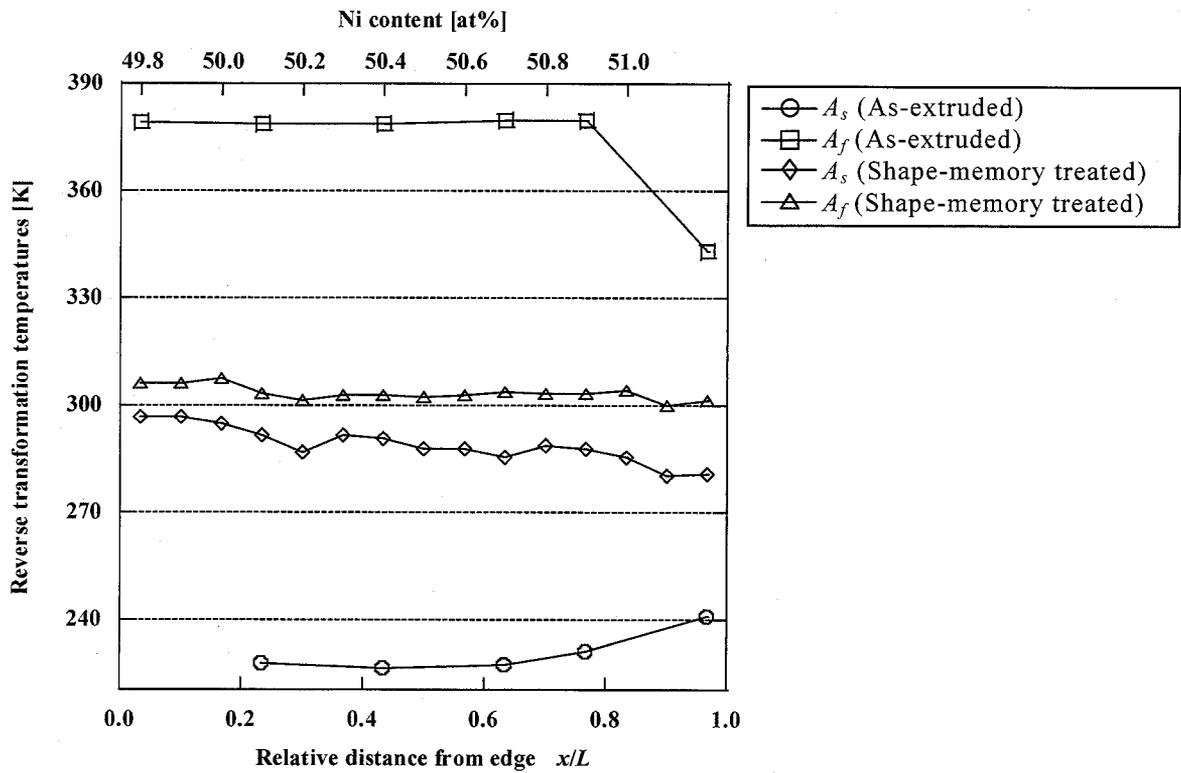


(b) 加熱過程

図4.7 各製造工程でのDSC曲線



(a) M変態温度分布



(b) 逆変態温度分布

図4.8 形状記憶熱処理前後の変態温度分布

4.4.4 変形特性

形状記憶熱処理を施したワイヤの変形特性を調査する第一段階として、室温での引張り試験を行った。この実験から得られた公称応力-公称ひずみ曲線を図4.9に示す。本実験に用いた試験片はTi-49.8at%Ni単層ビレットを用いて熱間押し成形を行った後に形状記憶熱処理を施した直径2mmのワイヤである。この図からわかるように、本研究で提案した方法で作製したワイヤもSMAの典型的な変形挙動¹¹⁾⁻¹⁴⁾を示す。しかしながら第2章で示した溶解・鋳造法で作製されたワイヤの応力-ひずみ曲線と比較すると負荷初期の弾性域やM変態による応力プラトー、M相の弾性域が不明瞭である。これは粉末冶金法で作製したSMAの特徴^{15),16)}であり、押し成形を行ってもこの挙動に大きな変化は現れなかった。前節で示したように、本材料のM変態温度域は溶製材と比較して大きい。これは、材料内の微視的なNi濃度分布によるものと考えられる。本材料はTiとNiの素粉末から作製しているため各粒子の中心部と表面部でNi濃度の差が生じており、それぞれのNi濃度に対応した変態温度が存在している可能性がある。これは第3.4.1節や前節で示したEDX定性分析では確認できない程度のものであると考えられる。M変態応力も微視的Ni濃度に応じて存在するために、負荷初期の弾性域、応力プラトー、M相の弾性域が明瞭に現れなかったと考察できる。

第4.4.2節で述べたとおり、熱間押し成形で作製したワイヤの空隙は溶製材と比較して大きかったにもかかわらず、公称ひずみ8.3%まで負荷を与えることができた。破断ひずみは調査していないが、本ワイヤは実用に際して十分な延性を有していることがわかった。負荷の後半、特にひずみ7%以降の変形ではすべり変形が支配的であると考えられる。ひずみ4%程度で除荷を行えば、無応力下で A_f 以上に加熱することでひずみが消滅する良好な形状記憶効果が現れると考えられる。

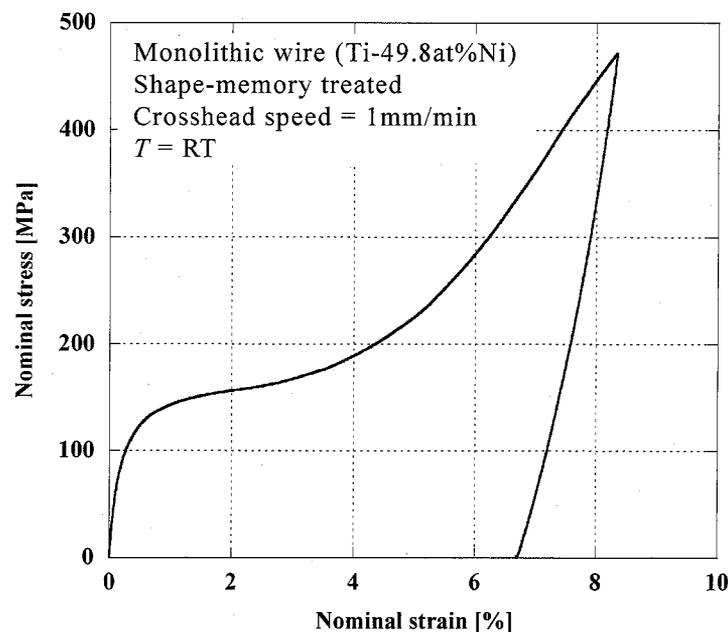


図4.9 押し成形で得られたワイヤの公称応力-公称ひずみ曲線（単一組成）

積層ビレットから作製したワイヤの公称応力-公称局所ひずみ曲線を図4.10に示す。図から、室温においてはTi-50.4at%Niの組成に対応する位置で形状記憶効果を、Ti-51.0at%Niの組成に対応する位置で超弾性をそれぞれ示すことがわかる。M変態応力を比較すると、高Ni濃度であるTi-51.0at%NiのほうがTi-50.4at%Niより150MPa程度高い結果となった。また、負荷初期の弾性係数はTi-50.4at%Niで約25GPa、Ti-51.0at%Niで約45GPaであり、それぞれ溶製材のM相と母相の弾性係数とほぼ一致した。これは図4.8(a)でみたM変態温度分布に対応した結果である。

これまでに述べてきた結果から、本研究で提案する手法でビレットおよびワイヤを作製すれば、ワイヤは変態温度の傾斜機能特性を有し、これに伴ってワイヤ内の位置により形状記憶効果と超弾性の異なった変形特性を示すことが明らかとなった。今後は変形特性および熱・力学的特性の系統的な調査を行い、ワイヤの傾斜機能特性を明らかにする必要がある。

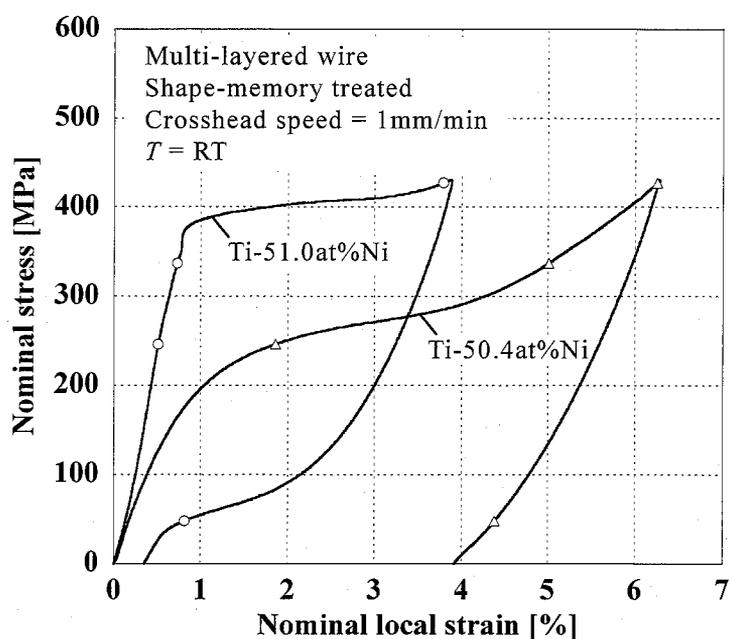


図4.10 積層ビレットから作製したワイヤの公称応力-公称局所ひずみ曲線

4.5 今後の展開

第4.4.3節および前節でみたように、熱間押し出し成形後に形状記憶熱処理を施したワイヤのM変態温度幅は溶解・鋳造法のそれと比較して大きく、M変態に伴う応力プラトーは不明瞭であった。これは塑性加工が不十分なために生じると考えられる。TiNi合金では冷間加工後、673から773Kで15分から1時間の中温処理（形状記憶熱処理）を行うことでTi₃Ni₄を積極的に析出させて変態温度幅を縮小させることが一般的であり¹⁷⁾、この結果として明瞭な応力プラトーが現れることとなる。このため本研究では冷間加工として冷間引抜き成形を行うこととし、作製した成形装置を用いて以下のよう

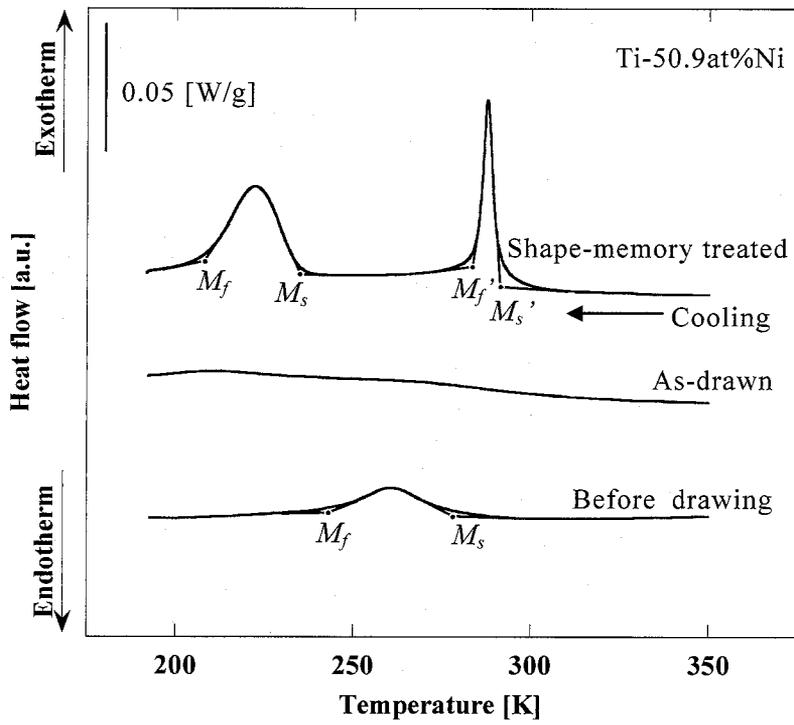
な条件で予備実験を行っている。

冷間引抜き成形を行うに当たり、成形条件として一段当たりの断面減少率(加工率)を5%に設定し、熱間押し出し成形で作製した直径2.0mmのワイヤを三段で引抜いて、最終的に直径1.85mmのワイヤを得ることとした。第一段の引抜き成形以降のワイヤ製造工程を図4.10に示す。本材料は加工硬化が大きいいため、一段の成形ごとに大気中で823K、0.6ksの中間焼鈍を行う。三段の冷間引抜き成形後、形状記憶特性を発現させるために形状記憶熱処理を施すこととしている。

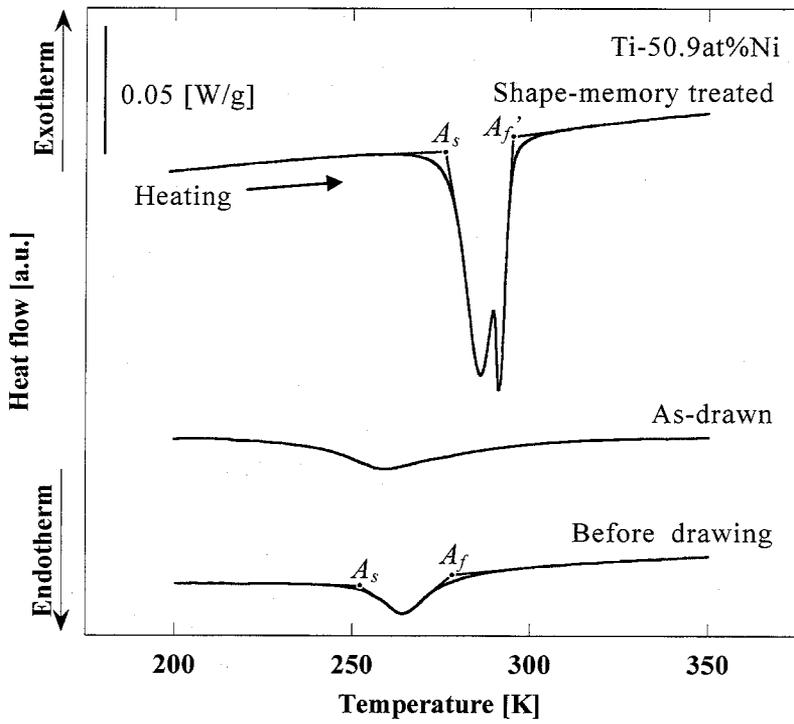
強加工を施したことによる形状記憶特性の改善について明らかにすべく、冷間引抜き成形を施したTiNi SMAワイヤの変態温度および組織形態を調査した。なお、本章では溶解・鑄造法で作製された直径2mmのTiNi SMAワイヤ(株式会社吉見製作所製)を使用している。本ワイヤはTi-50.9at%Niの化学組成であり、常温で超弾性を示すよう予め形状記憶熱処理を行ったものである。

上記引抜き成形の後に形状記憶熱処理を行い、その前後でDSC測定を行って変態温度特性の変化を調査した。試料の作製方法や熱処理、測定条件はこれまでに示してきたものと同様である。

引抜き成形で作製したワイヤの形状記憶熱処理前後のDSC曲線を図4.11に示す。冷却過程を図4.11(a)に、加熱過程を図4.11(b)にそれぞれ示している。なお、これらの図には成形前のワイヤのDSC曲線も併せて示している。図からわかるように、三段の引抜き成形による転位の増殖に伴って素材が有していたDSC曲線のピークが不明瞭となる。このワイヤに形状記憶熱処理を施すとピークが明瞭に現れ、形状記憶特性を発現するようになる。また、同時にR相変態に対応したピークも現れる。成形前のワイヤと成形後に形状記憶熱処理を施したワイヤの各変態温度を表4.1に示す。常温超弾性の特性に変化はないが、M変態温度およびM変態域の低下、逆変態温度の上昇などの変化を確認できる。形状記憶熱処理条件を変化させればR相変態の有無、変態温度、変態温度域などをある程度の範囲で調整できるため、使用目的に応じた条件を選定する必要があるが、本実験によって冷間加工による形状記憶特性の改善を確認することができた。今後は変態特性を有する傾斜機能TiNi SMAワイヤの用途に応じた作製条件を確立するために、本研究で提案しているプロセスで作製した傾斜機能TiNi SMAワイヤを用いて成形し、作製したワイヤの変態温度や組織形態、変形特性を調査することが必要である。



(a) 冷却過程



(b) 加熱過程

図4.11 引抜き成形前後および形状記憶熱処理後のDSC曲線

表4.1 引抜き成形前後のワイヤの各変態温度 (単位: K)

	M_s'	M_f'	M_s	M_f	A_s	A_f	A_s'	A_f'
Before drawing	—	—	282.1	227.4	251.1	280.9	—	—
After drawing (Shape-memory treated)	291.0	284.2	234.8	208.1	276.5	—	—	295.0

4.6 結言

本章では、粉末冶金法で作製した傾斜機能TiNi SMAを用いて熱間押し成形を行い、得られたTiNi SMAワイヤの組織形態や変態温度、基本的な変形特性を調査した。特に、形状記憶熱処理を施したワイヤの組織形態および変態温度分布の評価を行い、その傾斜機能特性を確かめた。本章で示した主な結果は以下のとおりである。

- (1) 熱間押し成形によるワイヤ内部の変形様式を調査した結果、平行に積層していた各層が成形方向に大きく湾曲した形状となり、一般的な押し成形の変形様式と同一となることを明らかにした。
- (2) 作製したワイヤの相対密度は約97%であり、溶製材のワイヤと比較して空隙が多く存在する。また、形状記憶熱処理を施すことでXRDパターンに鋭いB2相のピークが現れるようになる。
- (3) 形状記憶熱処理を施すことによって変態温度の傾斜機能特性が現れるようになるが、変態温度は溶製材と比較するとNi濃度に鈍感であり、ワイヤ両端での大きな温度差は現れない。また、同熱処理により逆変態温度域が急激に狭まる。
- (4) Ti-49.8at%Niの単層ビレットから作製したワイヤの引張り試験の結果、負荷初期の弾性域、M変態による応力プラトー域が現れたが、溶製材の結果と比較すると各段階の遷移領域が大きいことがわかった。これはワイヤ内の微視的なNi濃度分布によると考えられる。
- (5) 積層ビレットから作製したワイヤでは、一本のワイヤ内で形状記憶効果と超弾性の両方の特性を示すことを明らかにした。
- (6) 冷間引抜き成形と形状記憶熱処理を施すことにより変態温度幅が縮小し、熱応答の良いワイヤを作製できることを確かめた。今後は変態特性を有する傾斜機能TiNi SMAワイヤの用途に応じた作製条件を確立することが必要である。

第4章の参考文献

- 1) 茂木久, 片平賢一, 植木達彦, 城山魁助: NiTi合金パイプの製造方法, 特許第3557092号.
- 2) 鈴木雄一: 日本金属学会会報, **24-1** (1985), 41-44.
- 3) 宮崎修一, 佐久間俊雄, 渋谷壽一編: 形状記憶合金の特性と応用展開, 2001, シーエムシー.
- 4) A. G. Rozner, R. J. Wasilewski: *J. Inst. Metals*, **94** (1966), 169-175.
- 5) F. Neves, I. Martins, J. B. Correia, M. Oliveila, E. Gaffet: *Intermetallics*, **15** (2007), 1623-1631.
- 6) Z. Li, X. Cheng, Q. S. Guan: *Mat. Lett.*, **59** (2005), 705-709.
- 7) Z. Li, G. Xiang, X. Cheng: *Mater. Des.*, **27** (2006), 324-328.

- 8) 鈴木弘著：塑性加工，1961，裳華房.
- 9) 社団法人日本塑性加工学会編：押出し加工－基礎から先端技術まで－，1992，コロナ社.
- 10) K. Otsuka, X. Ren : *Prog. Mater. Sci.*, **50** (2005), 511-678.
- 11) 舟久保熙康編：形状記憶合金，1984，産業図書.
- 12) 田中喜久昭，戸伏壽昭，宮崎修一共著：形状記憶合金の機械的性質，1993，養賢堂.
- 13) 宮崎修一，佐久間俊雄，渋谷壽一編：形状記憶合金の特性と応用展開，2001，シーエムシー.
- 14) 戸伏壽昭，田中喜久昭，堀川宏，松本實共著：形状記憶材料とその応用，2004，コロナ社.
- 15) 京極秀樹，畠山隆志，吉田総仁，小松眞一郎，佐久間俊雄，岩田宇一：機論A，**65-632** (1999), 873-878.
- 16) 京極秀樹，反保豊明，小松眞一郎，渡辺暢，吉田総仁，佐久間俊雄，岩田宇一：機論A，**67-662** (2001), 1667-1674.
- 17) 細田秀樹，宮崎修一：日本機械学会誌，107-1028 (2004), 509-515.

第5章 結 論

本研究ではSMAの更なる応用展開を目指し、TiNi SMAの変態温度を軸方向に沿って徐々に変化させた傾斜機能TiNi SMAをその製造方法とともに提案した。本研究で提案した製造方法ではTiNi SMAが合金内のTiとNiの構成比率で変態温度（変態応力）が敏感に変化することを利用しており、化学組成を容易に調整できる粉末冶金法を用いた。このSMAをピレットとして熱間押し出し成形を行い、傾斜機能TiNi SMAワイヤの作製も試み、加工熱処理が作製されたワイヤの変態特性や組織形態に及ぼす影響についても調査した。また本論文では現在多くの分野で使用されている溶解・鋳造法で作製されたTiNi SMAワイヤの基本的な変形特性と疲労特性についての調査も行うことで提案したSMAの応用に向けて目標とすべき各特性値を得た。

本論文は全5章から構成され、その内容を章ごとに要約すると次のようになる。

第1章ではSMAや傾斜機能材料の特徴や応用例、従来研究について述べ、本研究で提案する傾斜機能TiNi SMAとその製造方法を示した。また、このSMAの作製が実現すればTiNi SMAのより幅広い応用展開が望めることも併せて示した。

第2章では、量産されているTiNi SMAの最も一般的な製造方法である溶解・鋳造法で作製されたワイヤについて、変形特性の温度依存性と変形速度依存性、ひずみ比が疲労特性に及ぼす影響を調査した。第2章で示した主な結果は以下のとおりである。

- (1) SMEワイヤおよびSEワイヤのM変態応力および逆変態応力は雰囲気温度の上昇に伴い増加する。また、両材料ともに負荷速度が低い場合には明瞭なオーバーシュートおよびアンダーシュートが現れるが、負荷速度が高い場合には現れない。M変態応力は負荷速度の上昇に伴い増加し、逆変態応力は減少する。
- (2) 疲労寿命を最大ひずみで整理することでひずみ比の疲労寿命への影響を系統的に表すことができる。この方法で整理すれば、ひずみ比が-1から0.2の範囲ではひずみ比が大きいほど疲労寿命が長くなる。また、最大ひずみと疲労寿命の関係をべき関数で表すと、計算結果は実験結果をうまく表現できる。

第3章では、本研究で新たに提案する傾斜機能TiNi SMAの製造工程である粉末冶金法による傾斜機能TiNi SMAピレット作製の方法について述べた。特に、作製した焼結体の組織形態および変態温度分布の評価を行い、溶体化処理工程の有効性を確かめた。第3章で示した主な結果は以下のとおりである。

- (1) 焼結体に溶体化処理を施すことによってTiNiの合金化が促進され、形状記憶特性が著しく改善する。同時にTiNi相のNi濃度が周辺のNi量の影響を受けるよう

になり、変態温度の傾斜機能特性が現れる。

- (2) 溶体化処理を施す前の焼結体では、どの部位でも組成はほぼ同一である。しかしながら溶体化処理を施した焼結体の組成は部位（あるいはその位置のNi濃度）により異なり、高Ni濃度になるほどB2相が多くを占め、B19'相は逆に減少する。これはNi濃度が高いほど変態温度が低下し、高温相であるB2相が安定化することによる。

以上の結果から、この後工程として加工熱処理を行う時点で既に材料が変態温度の傾斜機能特性を有するためには、焼結後の溶体化処理工程が不可欠であることを明らかにした。

第4章では、粉末冶金法で作製した傾斜機能TiNi SMAを用いて傾斜機能TiNi SMAワイヤを作製し、得られたワイヤの組織形態や変態温度、基本的な変形特性を調査した。特に、形状記憶熱処理を施したワイヤの組織形態および変態温度分布の評価を行い、その傾斜機能特性を確かめた。第4章で示した主な結果は以下のとおりである。

- (1) 作製したワイヤの相対密度は約97%であり、溶製材のワイヤと比較して空隙が多く存在する。また、形状記憶熱処理を施すことでXRDパターンに鋭いB2相のピークが現れるようになる。
- (2) 形状記憶熱処理を施すことによって変態温度の傾斜機能特性が現れるようになるが、変態温度は溶製材と比較するとNi濃度に鈍感であり、ワイヤ両端での大きな温度差は現れない。また、同熱処理により逆変態温度域が急激に狭まる。
- (3) Ti-49.8at%Niの単層焼結体から作製したワイヤの引張り試験の結果、負荷初期の弾性域、M変態による応力プラトー域が現れたが、溶製材の結果と比較すると各段階の遷移領域が大きいことがわかった。これはワイヤ内の微視的なNi濃度分布によると考えられる。
- (4) 積層焼結体から作製したワイヤでは、一本のワイヤ内で形状記憶効果と超弾性の両方の特性を示すことを明らかにした。
- (5) 冷間引抜き成形と形状記憶熱処理を施すことにより変態温度幅が縮小し、熱応答の良いワイヤを作製できることを確かめた。今後は用途に応じた変態特性を有する傾斜機能TiNi SMAワイヤの作製条件を確立することが必要である。

第5章では、本研究で得られた成果を章ごとに総括した。

本研究ではSMAの更なる応用展開を目指して傾斜機能特性を持たせたTiNi SMAを提案しただけでなく、粉末冶金と加工熱処理を組み合わせるというSMAの全く新しい製造方法も併せて提案した。しかしながら本研究は現時点で完了したとは言

えず，まだ今後の調査・研究の余地を十分に残している．実用に向けた今後の更なる発展を期待する．

謝 辞

本論文は広島大学大学院工学研究科の吉田総仁教授の終始懇切な御指導と御鞭撻の下にまとめることができたものであり、心より深く御礼申し上げます。

本研究の遂行及び本論文の執筆に当たり、近畿大学工学部京極秀樹教授並びに愛知工業大学工学部の戸伏壽昭教授には度重なる有益な御討論や御助言を戴き、厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるに当たり、数々の貴重な御助言や御指導を賜りました広島大学大学院工学研究科の山根八洲男教授，松木一弘准教授，日野隆太郎准教授，濱崎洋助教に深く御礼申し上げます。

さらに，成形装置の作製に対しては広島大学学術部技術センターの向井一夫技術統括，石原正文技術長，矢吹祐司技術班長に，ビレット及び試料の作製に対しては広島商船高等専門学校吉田哲哉教授に多大なる御協力を戴きました。また，顕微鏡観察に関する御助言と御指導を賜った広島県立総合技術研究所東部工業技術センターの坂村勝副主任研究員並びに大石郁研究員，材料を御提供戴いた元古河テクノマテリアルの堀川宏氏には心より深く感謝致します。

加えて，本研究の遂行に多くの御協力を戴いた多田幸弘氏，大角拓矢氏，新谷研一氏をはじめ広島大学工学部第一類弾塑性工学研究室の学生諸氏，芦田真一氏をはじめ近畿大学工学部機械工学科加工工学研究室の学生諸氏，さらには愛知工業大学工学部機械工学科材料力学研究室の学生諸氏に心より感謝致します。

最後に，本研究の一部は日本学術振興会特別研究員制度によって行われたことを付記し，謝意を表します。

本研究に関する公表論文

[1] 学術誌論文 (Proceedingsを含む)

1. 古市裕司, 戸伏壽昭, 井川毅信, 松井良介: TiNi形状記憶合金の曲げ疲労寿命に対するひずみ比の影響, 日本機械学会論文集A編, **69-683** (2003), 1094-1100.
2. Y. Furuichi, H. Tobushi, T. Ikawa, R. Matsui: Fatigue properties of a TiNi shape-memory alloy wire subjected to bending with various strain ratios, *Proceedings of Instn Mech Engrs (IMechE), Part L: Journal of Materials, Design and application*, **217** (2003), 93-99.
3. H. Tobushi, T. Ikawa, R. Matsui: Pseudoviscoelastic Behavior of TiNi Shape Memory Alloy in Subloop, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **28-3** (2003), 611-614.
4. Y. Furuichi, H. Tobushi, R. Matsui: Fatigue Properties of a TiNi Shape-Memory Alloy Wire in Bending, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **28-3** (2003), 615-618.
5. H. Tobushi, T. Ikawa, R. Matsui: Subloop Deformation Behavior of TiNi Shape Memory Alloy Under Various Loading Conditions, *Dislocations, Plasticity and Metal Forming (Proceedings of PLASTICITY '03)*, (2003), 241-243.
6. 戸伏壽昭, 堀川宏, 島田大介, 松井良介: NiTi形状記憶合金の高弾性細線および超弾性細管の変形および疲労特性, 日本機械学会論文集A編, **70-689** (2004), 76-83.
7. R. Matsui, H. Tobushi, Y. Furuichi, H. Horikawa: Tensile Deformation and Rotating-Bending Fatigue Properties of a Highelastic Thin Wire, a Superelastic Thin Wire, and a Superelastic Thin Tube of NiTi Alloys, *Journal of Engineering Materials and Technology (Transactions of the ASME)*, **126** (2004), 384-391.
8. R. Matsui, H. Tobushi, H. Horikawa, Y. Furuichi: Fatigue Properties of Highelastic Thin Wire and Superelastic Thin Tube of NiTi Alloy, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29-7** (2004), 3053-3056.
9. Y. Furuichi, R. Matsui, H. Tobushi, H. Horikawa: Bending Fatigue Properties of NiTi Shape-Memory Alloy Thin Wire and Tubes, *Proceedings of the Third International Conference on Very High Cycle Fatigue (VHCF-3)*, (2004), 254-261.
10. 松井良介, 牧野悦康, 戸伏壽昭, 古市裕司, 吉田総仁: TiNi形状記憶合金の曲げ疲労特性, 日本機械学会論文集A編, **72-716** (2006), 544-551.
11. R. Matsui, Y. Makino, H. Tobushi, Y. Furuichi, F. Yoshida: Influence of Strain Ratio on Bending Fatigue Life and Fatigue Crack Growth in TiNi Shape-Memory Alloy Thin Wires, *Materials Transactions*, **47-3** (2006), 759-765.
12. R. Matsui, H. Tobushi, Y. Makino: Influence of Strain ratio on Bending Fatigue Life in

TiNi Shape Memory Thin Wire, *Key Engineering and Materials*, **340-341** (2007), 1193-1198.

13. 松井良介, 京極秀樹, 吉田総仁: 粉末冶金プロセスと塑性加工による傾斜機能TiNi形状記憶合金ワイヤの作製 (第1報, TiNi形状記憶合金ビレットの作製とその変態特性), 日本機械学会論文集A編, **74-746** (2008), 1336-1341.

[2] 講演論文

1. 古市裕司, 戸伏壽昭, 松井良介: TiNi形状記憶合金線材の両振り曲げ疲労特性, 日本機械学会東海支部地区講演会講演論文集, 2002, 21-22.
2. 戸伏壽昭, 井川毅信, 松井良介: サブループ負荷を受けるTiNi形状記憶合金の変形挙動, 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集, 2002, 323-324.
3. 古市裕司, 戸伏壽昭, 松井良介, 井川毅信: 両振り曲げを受けるTiNi形状記憶合金線材の疲労特性, 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集, 2002, 609-610.
4. 古市裕司, 戸伏壽昭, 松井良介, 堀川宏: TiNi超弾性合金細線および細管の曲げ疲労特性, 日本機械学会東海支部第52期総会講演会講演論文集, 2003, 243-244.
5. 戸伏壽昭, 井川毅信, 松井良介: サブループ負荷を受けるTiNi形状記憶合金の変形挙動, 日本機械学会東海支部第52期総会講演会講演論文集, 2003, 277-278.
6. 古市裕司, 戸伏壽昭, 松井良介, 堀川宏: NiTi合金細管および細線の曲げ疲労特性, 日本機械学会東海支部地区講演会講演論文集, 2003, 190-191.
7. 戸伏壽昭, 井川毅信, 松井良介, 高田豪: 種々の負荷条件下でのTiNi形状記憶合金の変形特性, 日本機械学会東海支部地区講演会講演論文集, 2003, 192-193.
8. 古市裕司, 戸伏壽昭, 松井良介, 堀川宏: TiNi合金の超弾性細管および高弾性細線の変形特性, 日本機械学会2003年度年次大会講演論文集, 2003, 269-270.
9. Y. Furuichi, H. Tobushi, R. Matsui: *Abstract of ATEM '03*, 2003, 338.
10. 松井良介, 戸伏壽昭, 高田豪, 古市裕司: NiTi超弾性合金細線および細管の曲げ疲労特性, 日本機械学会東海支部第53期総会講演会講演論文集, 2004, 73-74.
11. 高田豪, 戸伏壽昭, 松井良介: TiNi形状記憶合金の単軸引張における変態の進展挙動, 日本機械学会東海支部第53期総会講演会講演論文集, 2004, 69-70.
12. 松井良介, 戸伏壽昭, 牧野悦康, 星尾一暢: TiNi形状記憶合金線材の曲げ疲労特性, 日本機械学会九州支部講演論文集, 2005, 9-10.
13. 松井良介, 多田幸弘, 京極秀樹, 吉田総仁: 粉末冶金と塑性加工を組み合わせた傾斜機能TiNi形状記憶合金ワイヤの作製, 日本機械学会2007年度年次大会講演論文集1, 2007, 147-148.
14. R. Matsui, H. Kyogoku, F. Yoshida: A new fabrication method for functionally graded TiNi shape memory alloy, *The International Conference on Shape Memory and Superelastic Technology (SMST2007)*, 2007, 62.

15. 松井良介，大角拓矢，新谷研一，京極秀樹，吉田総仁：傾斜機能TiNi形状記憶合金ワイヤの変態特性，日本機械学会2008年度年次大会講演論文集1，2008，27-28.
16. 新谷研一，大角拓矢，松井良介，京極秀樹，吉田総仁：粉末冶金法と塑性加工により作製したTiNi系形状記憶合金ワイヤの熱・力学的特性，日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集CD-ROM，2008.
17. 新谷研一，大角拓矢，松井良介，京極秀樹，吉田総仁：粉末冶金法と塑性加工法を組み合わせる作製したTiNi形状記憶合金ワイヤの熱・力学的特性，日本塑性加工学会第59回塑性加工連合講演会講演論文集，2008，453-454.