

# 銅－亜鉛－アルミニウム高温形状変化合金の 温度モニターへの適用性

## *An Application of High Temperature Shape Change Effects of a Cu-Zn-Al Alloy to a Temperature Monitor*

藤田 直也\*      藤井 俊之\*      花立 有功\*  
Naoya Fujita      Tosiya Fuji      Yuko Hanatate

It is well known that shape recovery of the shape memory effect (SME) in Cu-Zn-Al alloys is caused by the reverse transformation of the thermoelastic martensite. It has also been reported that the alloys show an inverse shape change, which is attributed to a bainitic transformation. In addition to the aforementioned shape changes, the authors have reported that another kind of shape change appears in the alloys. This shape change phenomenon occurs at approximately 600–1000K, and has been named “High Temperature Shape Change (HTSC)”.

In the present paper, the HTSC behavior has been examined by using a Cu-25.3Zn-4.1Al-0.004B-0.002Ni alloy (mass%) at elevated temperature between 600 and 1000K. Specimens of the alloy were tempered at 960, 910 and 860K for  $10^3$ ,  $10^4$  and  $10^5$ s, respectively. No shape change was observed during holding at these temperatures. However, when the specimens were cooled from those temperatures, HTSC phenomenon was observed. The magnitude of the shape change was examined on those tempered specimens. The specimen tempered at 960K for  $10^5$ s indicated the smallest shape change among them, while the specimen tempered 860K for  $10^3$ s did the largest shape change among them. Consequently, it may be considered that there is a certain obvious relationship between the magnitude of the shape change and the temperature of specimens. Hence, the HTSC in the Cu-Zn-Al alloy may be applicable to a temperature monitor under a condition of low temperatures or short times in tempering treatments.

### 1. 緒言

一般によく知られている形状記憶合金は、変形を与えても一定温度以上に加熱すると、その形状が復元する性質を持った合金である。著者らは銅－亜鉛－アルミニウム形状記憶合金の実用化を目指し、とくに動作温度の高温化を一つの課題として研究を行ってきた。その結果、従来の銅系形状記憶合金と同組成の合金において、約600～1000Kの高温でも形状変化挙動を示すことを見出した。これを高温形状変化と名付け、当所発表会や学会などで報告してきた<sup>1)–11)</sup>。一般の形状記憶処理を行った後、曲げ変形を与えた短冊状試料を加熱すると、曲げた方向と逆の方向へ変形して曲げ角度が減少し、冷却時

には曲げた方向へ変形して曲げ角度が増加する様な自発的形狀変化を示す。その動作温度は約600～1000Kであり、従来の形状記憶合金に比べて高く広い温度範囲で作動する。一度高温形状変化を示すようになった試料は、加熱・冷却を繰り返しても同様の形状変化を示し、その変化量は加熱時よりも冷却時の方が大きいため、累積変化量は増加を示す<sup>6)</sup>。しかし、動作温度域では銅系合金は強度が低いため、力学的エネルギーを取り出すことは困難があるが、温度変化と形状が一对一の対応をしていれば、温度モニターなどへの応用が可能となる。これまでは主に形状変化量を大きくするための前処理の検討を行い<sup>2)3)8)10)</sup>、応用の可能性の拡大ならびに形状変化量の読み取り精度をあげる研究を進めてきた。その結果、前処理として拘束加熱処理法が大きな変化量を生み出すことを見出した<sup>10)</sup>。拘束加熱を前処理として適用すると、比較的簡単

\* 材料技術部 金属材料研究室

な条件下で大きな変化量を得ることができるようになった。しかし、この高温形状変化の特性を利用して、温度モニターとしての適用を試みる場合には寿命の問題がある。一度高温形状変化を示したものを1~2年間、室温で放置しておいたものが同様な変化を示すことは確認している。したがって室温保存に関しては十分な寿命があると考えられ、これは銅系形状記憶合金の形状記憶特性が劣化することと比べれば勝る。しかし、銅-亜鉛系合金は、酸化、脱亜鉛などの材料の劣化もあり、高温形状変化の現れる約600~1000Kという高温域では、構造材としてもあまり使用されていない。さらに、高温形状変化現象の機構がまだ明らかにされていないため、原子の拡散が活発である高温域で安定に使用できるかどうかは、予測することは困難である。またこれまでの研究では、主に加熱-冷却過程（以下簡単のために単に“熱サイクル”ということにする）での、温度変化に対する形状変化挙動を調べてきたが、高温のある温度に保持した場合に形状も一定に保たれるかどうかについては調べていない。そこで、動作温度内のある温度で一定時間保持することが高温形状変化にどのような影響を与えるかを調べ、温度モニターとしての適用性を検討したので報告する。

2. 実験方法

実験に用いた合金は、所定量に秤量した銅、亜鉛、アルミニウム、そして結晶粒の微細化を目的とした硼素添加のためのニッケル-硼素の粉末を黒鉛のつばに入れ、高周波誘導溶解炉により大気中で溶解して金型に鋳込んだ。合金は約1100Kで鍛造後、0.8mmまで温間で圧延して、50mm×8mm×0.8mmの短冊状試験片を切り出した。試験片は1140Kより氷水中に急冷した後、安定化処理として沸騰水中で30分間加熱した。試験片の変態点、 $M_s$ および $M_f$ はDSC（示差走査熱量計）法により測定したところ、それぞれ314Kおよび300Kであった。試験片の変形は以下のような拘束加熱処理法を適用した。すなわち図1に示す凹形および凸形の金型を用い、273Kのアルコール中で凹形金型に凸形金型で試験片を押し込んで曲げ変形

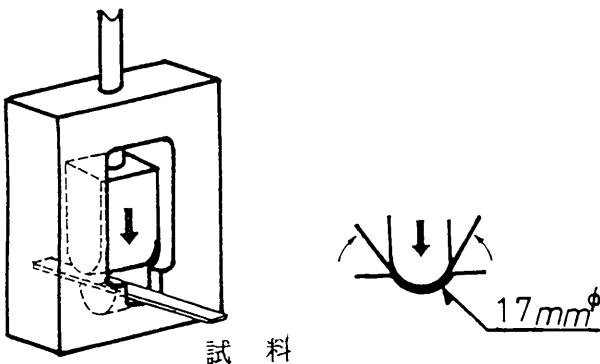


図1 拘束加熱処理に用いた金型の概略図

Schematic diagram of metal die for a constraint annealing

を与えて、押し込んだまま460Kのシリコンオイルバス中に $10^3$ s間保持した後、除荷して空冷した。この拘束加熱を前処理とし、すべての試料について同一条件で行なった。次に、前処理した試料の変形部を避けてPR（白金-白金ロジウム）熱電対をスポット溶接し、試料の一端を支持棒にネジ止めして、1000Kに設定した上端開放の縦型炉中に上下することで試料の加熱・冷却を行なった。試料の形状は上方より写真撮影して両端直線部分のなす角度を測定し、これを変位 ( $\theta$ ) として変化量 ( $\Delta\theta$ ) を求めた。試料の形状変化測定用のシステムを図2に示す。初め温度制御器 (I) によって1000Kに設定された炉の上方より、除々に試料を下降して昇温し、試料温度の上限が温度制御器 (II) によって960Kになるように炉温を制御した。高温域に長時間保持する場合は、試料温度が設定温度に数十K低い温度まで近づいた時点で、透明石英板で炉に蓋をして、保温性を良くすることで温度の揺らぎを少なくした。保持中は透明石英板を透して、適時上方より試料形状を写真撮影して形状を観察した。冷却時には蓋を取り、試料を炉中から上昇させて室温まで冷却した。ここで、種々の温度で種々の時間保持した影響を厳密に評価するため、それらの保持処理の前後に約1K/s

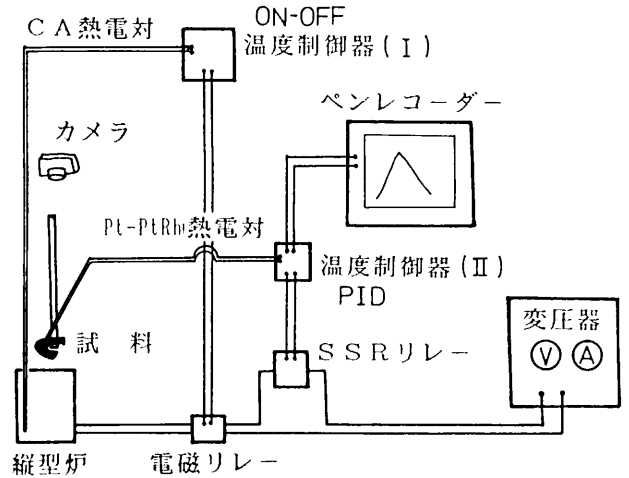


図2 試料の形状変化挙動観察のためのシステムの概略図  
Diagram of experimental apparatus

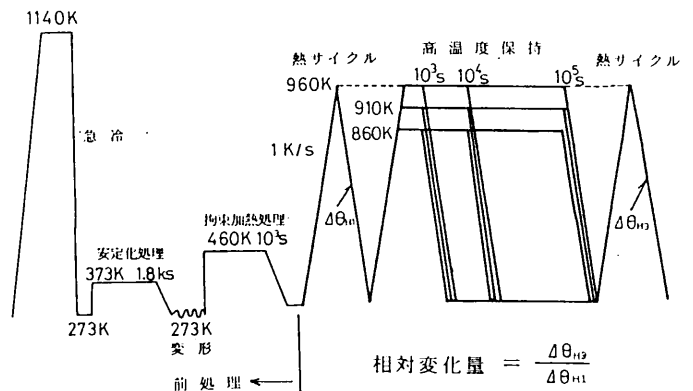


図3 試料の熱履歴の概略図

Condition of temperature cycling

の速さで室温と960Kとの間で熱サイクルを与え、960Kから室温までの冷却中に見られる形状変化量を観察した。両者の変化量の比を相対変化量として求め、960、910および860Kで $10^3$ 、 $10^1$ および $10^5$ s保持した影響を評価した。この評価のための試料の熱履歴の概略図を図3に示す。試料組成は高周波誘導プラズマ発光分光分析(ICP)法により分析し、その結果、亜鉛は25.3mass%、アルミニウムは4.1mass%、また硼素は0.0004mass%、ニッケルは0.002mass%であった。

### 3. 実験結果

図4には室温で曲げ変形しただけの試料に、室温と960Kの間で熱サイクルを2回与えた場合の、形状変化挙動を示す。縦軸は試片の両端直線部分のなす角度 $\theta$ を変位として表わし、 $\theta$ が大きくなるほど試片が曲がることを表わす。横軸は試料温度である。試料の曲げ変形は $M_s$ 点以下で行っており、室温では変形時の形状が残留している。

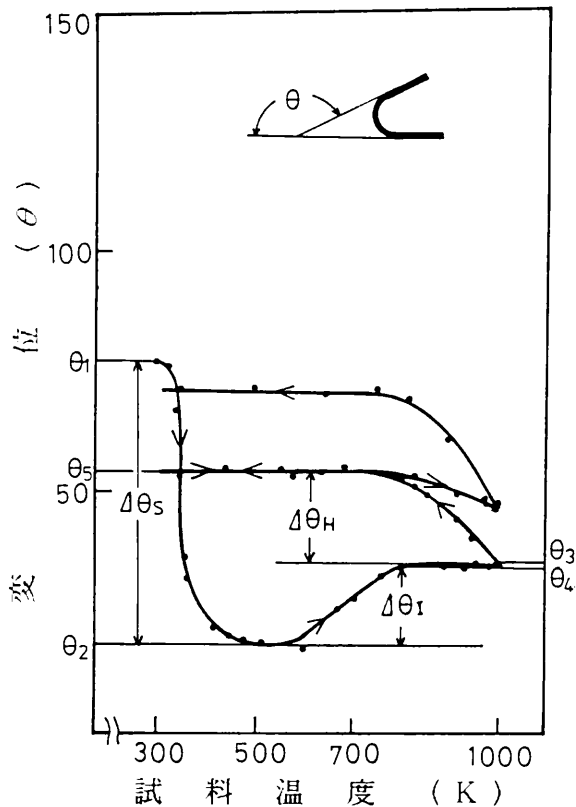


図4 300Kで変形した試料が室温と960Kの間の2回の熱サイクル過程で示す形状変化

Shape changes of a specimen, bent at 300K, during two heat cycles between room temperature and 960K

試料を加熱するにしたがい、 $A_s$ 点で形状回復が始まって $\theta$ が減少し、 $A_f$ 点で終わる。この室温での $\theta_1$ と約500Kでの最小値 $\theta_2$ との差を形状記憶効果変化量 $\Delta\theta_s$ とする。続いて約800Kまで加熱を続けると、逆形状記憶効果<sup>[21][33]</sup>により $\theta$ は $\theta_3$ まで増加を始める。この $\theta$ の増加分である

$\theta_3 - \theta_2$ を $\Delta\theta_H$ とする。さらに加熱を続けると、 $\theta$ は僅かながら $\theta_4$ まで減少する。そして試料組成に固有なある温度( $\beta$ 単一相になる温度 $T_\beta$ であると考えられる)<sup>[6]</sup>よりも低い温度までの加熱であれば、続く冷却過程では約600Kまで温度が下がるとともに $\theta$ が増加して $\theta_5$ となる。この時の $\theta$ の増加量 $\theta_5 - \theta_4$ を $\Delta\theta_I$ とする。そのまま試料を室温まで冷却して、さらに同様に熱サイクルを加えれば、約600Kと1000Kの間で見られた変化だけが起る。これを著者らは高温形状変化と呼んでいるが、さらに熱サイクルを何度か繰り返しても、2回目の熱サイクルと同様な高温形状変化が繰り返し起る。

所定の温度で試料を保持する場合に、温度の揺らぎがあるときの影響を調べた。すなわち、保持中は試料に付けたPR熱電対によって炉温を制御するが、これをCA熱電対にして、試料温度が設定温度に近づいた時点で、炉温制御用のCA熱電対と交換し、温度制御器(1)に接続して炉温を制御した。この時SSR駆動リレーは通電した状態にした。さらに石英ガラス製の蓋はせず、ヒーター

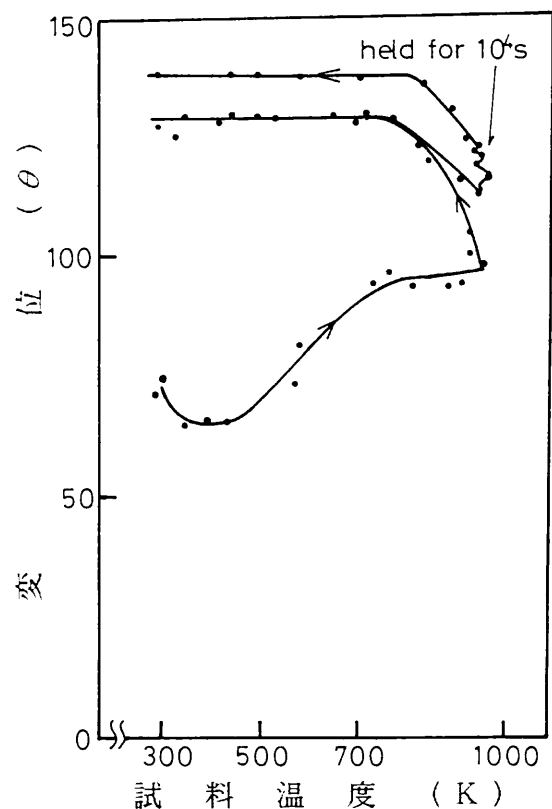


図5 273Kで変形し460Kで $10^3$ s間の拘束加熱処理した試料に室温と960Kの間の熱サイクルを2回与え、2回目は960Kで $10^3$ sの保持を電磁リレーを用いてON-OFF制御で行った場合の試料の形状変化(数十Kの温度のゆらぎ)

Shape changes of a specimen, constrained at 460K for  $10^3$ s after bent at 273K, during two heat cycles between room temperature and 960K. On second cycle the specimen was held at 960K for  $10^3$ s as ON-OFF controlled with electromagnetic relay

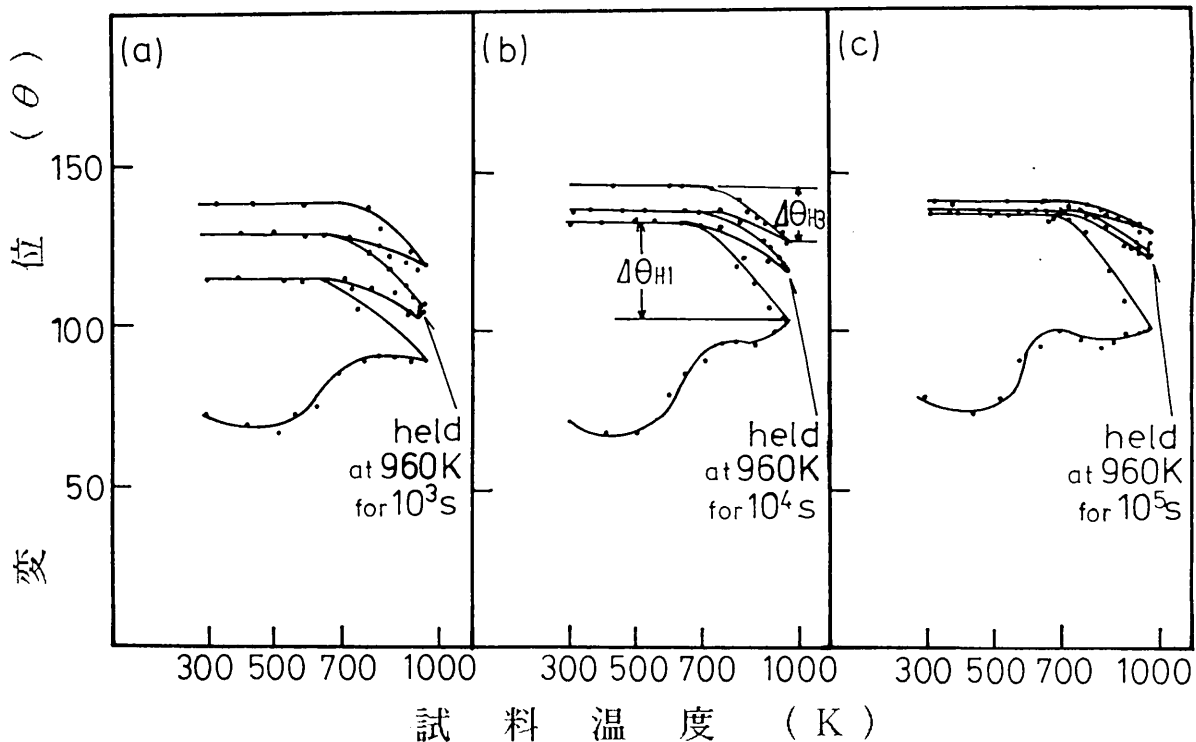


図6 273Kで変形し460Kで $10^3$ s間の拘束加熱処理した試料に室温と960Kの間の熱サイクルを3回与え2回目は960Kで (a)  $10^3$ s (b)  $10^4$ s (c)  $10^5$ sの保持をSSR駆動リレーを用いてPID制御で行なった場合の試料の形状変化挙動(温度の揺らぎなし)

Shape changes of three specimens, constrained at 460K for  $10^3$ s after bent at 273K, during three heat cycles between room temperature and 960K. On second cycle a specimen was held at 960K for (a)  $10^3$ s, (b)  $10^4$ s, (c)  $10^5$ s, respectively, as PID controlled with state relay

の電流を多めに流すことで、保持中の試料温度を設定温度から数十Kの幅をもって変動させた。図5には前処理後の試料を加熱して、室温と960Kの間の熱サイクルを一度与え、再度加熱して960Kに達したところで $10^4$ s間の保持をして徐冷した時の、試料の形状変化挙動を示す。縦軸を $\theta$ 、横軸を試料温度として、写真撮影による測定点を描き、それらを滑らかに実線で結んである。前処理の拘束加熱処理の影響で形状記憶効果はほとんど現われず、逆形状記憶効果と高温形状変化だけが現れている。960Kで $10^4$ sの保持を行なった時に、約20~30Kの幅で10回程度の温度の変動があった。これと同時に $\theta$ もわずかに増減を繰り返し、ちょうど繰り返し熱サイクルを与えたように、 $\theta$ の増減の繰り返し回数とともに $\theta$ が増加している。また高温形状変化による冷却中の変化量 $\Delta\theta_H$ は、1回目の熱サイクルの時に比較して、 $10^4$ sの保持を行なった後には半減している。

次に図2に示す様なシステムにより、図3に示す様な履歴を与え、試料を960, 910および860Kで $10^3$ ,  $10^4$ および $10^5$ s保持をした場合に高温形状変化が受ける影響を調べた。所定の温度に保持中は、試料温度による電磁リレーだけの制御に比べて、初めに石英ガラスの蓋をした時に、数回わずかに試料温度が変動したが、全般にほぼ±3Kまでの変動で収まった。図6は、試料を前処理後に3回

の熱サイクルを与え、その内、2回目には960Kで (a)  $10^3$ s, (b)  $10^4$ s, (c)  $10^5$ sの保持を行った場合の、形状変化挙動である。縦軸は変位 $\theta$ 、横軸は試料の温度である。適時写真撮影により測定した角度を、滑らかに実線で結んである。保持時間が長くなるにつれて、3回目の変化量は減少しているのが見られる。また、保持中の温度の変動による $\theta$ の増加量は図5の場合に比べて、わずかである。

以上の様にして、保持温度ならびに保持時間の影響を調べ、1回目の熱サイクルにおける $\Delta\theta_H$  ( $\Delta\theta_{H1}$ とする)と3回目の熱サイクルにおける $\Delta\theta_H$  ( $\Delta\theta_{H3}$ とする)の比、 $(\Delta\theta_{H3}/\Delta\theta_{H1}) \times 100$ を相対変化量(%)として整理したものを図7に示す。縦軸は相対変化量、横軸は保持時間を示す。保持温度が高い程、また保持時間が長い程、変化量への影響は大きく、相対変化量は減少している。保持時間が $10^5$ sの場合は、960Kでは約20%、910Kでは約40%と大幅に減少しており、図6(c)に見られるように変化量もかなり小さなものである。ここで860Kは60%程度であったので、さらに $10^6$ sの保持を行ったところ、これも約20%程度まで減少した。したがって応用に当たっては、定量的な変化が求められる場合、低温度での使用か、もしくは短時間での熱サイクルにおける変化を利用したものに限られることになる。

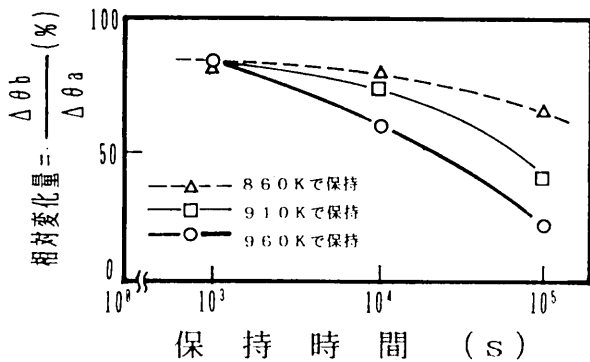


図7 試料の高温形状変化の変化量におよぼす保持時間と保持温度の影響

Effects of holding times and holding temperatures on a magnitude of shape change by HTSC

#### 4. 考察

図5の960Kでの保持過程で見られるように、数十Kの温度の変動でも、高温形状変化による $\theta$ の増加が見られる。これに対して図6で見られるように、保持過程での温度の変動がほとんど無い場合には $\theta$ も変化せず一定である。これは、高温形状変化現象における形状変化が、試料温度に対して一対一の対応を示すことを意味しており、同じ履歴の試料であれば、温度が決まれば形状も決まり、温度モニターとして適用できることの可能性を示している。例えば、温度に対応して形状が決まることと、加熱過程の変化量と冷却過程での変化量が一定の差を持つこと<sup>2)</sup>を利用することにより、単調な加熱、冷却を示す過程の熱履歴であれば、冷却後にその炉の最高加熱温度を知ることができる。しかし、図6の3回目の熱サイクルでの変化量や、図7に示されるように、保持時間とともに変化量の減少が見られ、高温で長時間おかれるような場合、例えば熱サイクルに要する時間が長い場合などには適さない。また短時間の熱サイクルでも、繰り返し用いる場合にも、同様な影響が考えられる。しかし、熱サイクルの回数とともに $\theta$ が増加するため、 $\theta$ が大きくなると試片の両端が接触して、それ以上の $\theta$ の増加は観察できなくなるため、繰り返し回数の耐久性を定量的に調べることは困難であり、今回の実験の対象とはしなかった。しかし、急速加熱一空冷による形状変化の有無については、数十回程度までは確認した。

#### 5. まとめ

銅-25.3mass% 亜鉛-4.1mass% アルミニウム合金 (0.0004mass% 硼素, 0.002mass% ニッケル) の高温形状変化現象を利用した温度モニターの適用性を検討するための実験を行い、その結果以下のことがわかった。

(1) 960K付近で10<sup>4</sup>s間の保持中の20~30K程度の小さな温度の変動においても高温形状変化挙動が見られたが、±3K以内の温度制御では、ほとんど形状変化は見られず、温度と形状は一対一の対応をしていることが確認された。

(2) 960Kまでの温度で10<sup>5</sup>sまでの時間保持することの影響を調べたが、保持温度が高いほど、また保持時間が長い程、相対変化量は減少する。

したがって、高温形状変化現象の特性を温度モニターとして適用するには、短時間の使用に限られるなど使用条件が限られることがわかった。

最後に、試料作製にご協力頂いた当所素形材加工研究室の橋堂忠主任研究員、試料の分析にご協力頂いた当所分析技術研究室の浦谷文博主任研究員にお礼申し上げます。また、的確なご助言を頂いた大阪大学産業科学研究所清水謙一教授ならびにDSC測定にご協力頂いた清水研究室の皆様にお礼申し上げます。また、実験の遂行にあたり助力を頂いた近畿大学学生大前史君にお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 花立有功, 藤田直也, 宮城政和, 浦谷文博, 浜田紉, 日本金属学会昭和60年度春期大会講演概要, 63 (1985)
- 2) 藤田直也, 花立有功, 宮城政和, 日本金属学会昭和60年度秋期大会講演概要, 421 (1985)
- 3) 藤田直也, 花立有功, 辻新次, 宮城政和, 日本金属学会昭和61年度春期大会講演概要, 210 (1986)
- 4) 藤田直也, 花立有功, 辻新次, 宮城政和, 日本金属学会昭和61年度秋期大会講演概要, 386 (1986)
- 5) 藤田直也, 花立有功, 辻新次, 宮城政和, 日本金属学会昭和62年度春期大会講演概要, 230 (1987)
- 6) 花立有功, 藤田直也, 宮城政和, 日本金属学会誌, 50, 1095 (1986)
- 7) 藤田直也, 花立有功, 辻新次, 工業技術研究所昭和62年度研究発表会概要集, 40 (1987)
- 8) 藤田直也, 花立有功, 宮城政和, 日本金属学会誌, 50, 694 (1987)
- 9) 藤田直也, 花立有功, 辻新次, 宮城政和, 日本金属学会昭和63年度年春期大会講演概要, 72 (1988)
- 10) 藤田直也, 花立有功, 辻新次, 宮城政和, 日本金属学会昭和63年度秋期大会講演概要, 662 (1988)
- 11) 藤田直也, 花立有功, 日本金属学会1990年春期大会講演概要, 40 (1990)
- 12) H. Pops, Shape Memory Effect in Alloys, Plenum Press, 525 (1975)
- 13) 武沢和義, 足立健治, 佐藤進一, 日本金属学会誌, 43, 229 (1979)