

形状記憶合金変態点測定法 に関する取り決め*

杉本孝一**

形状記憶合金は、金属系新素材の一つとして、最近大きな注目を集めている。その用途開発の進展に伴い、材料の諸特性の評価方法の標準化が要望されている。昭和57年度から4年間にわたり、(財)大阪科学技術センター内に設置された『形状記憶合金用途開発委員会』(委員長：村上陽太郎 京都大学名誉教授、他委員41名[学界10、官界2、産業界29名])では、特性評価小委員会(主査：杉本孝一 関西大学教授)を設けて、形状記憶合金素材の変態点測定法の標準化を目指して検討を行い、各所の意見、要望などのとりまとめ、各所提案の方法の審議、ならびに共同実験の実施などを進めて来た。昭和59年度には、形状記憶合金の重要な特性の一つである変態点測定法の標準化に関する調査・試験研究事業が、通商産業省の外郭団体である日本自転車振興会の補助対象事業に取り上げられた。

筆者は上記小委員会の主査として、これらの調査・試験研究結果をもとに変態点標準測定法の原因案をとりまとめ、上記の形状記憶合金用途開発委員会での検討審議を経てこの取り決めを作成した。ここに上記委員会の許可を得て、その要旨を抜粋掲載し、読者諸賢の御批判を仰ぎたい。なお、取り決めは本文および解説の2部からなっているが、以下に順を追って紹介する。

【本文要旨】

1. 適用範囲 この取り決めは、形状記憶合金素材の変態点測定方法について規定する。この取り決めにおける形状記憶合金素材は、室温付近に変態点を持つTi-Ni形状記憶合金、およびCu-Zn-Al形状記憶合金とする。

2. 測定法および基準物質 (a)測定法 示差走査型熱量測定(DSCと略記)による。(b)基準物質 Ti-Ni形状記憶合金には粉末アルミナまたは純アルミニウムを、Cu-Zn-Al形状記憶合金には純銅を用いる。

3. 試料の切出し方法および重量 (a)試料の切出

*財団法人 大阪科学技術センター 形状記憶合金用途開発委員会編集：形状記憶合金の用途開発に関する調査研究報告書Ⅲ，1985年3月，p.107，第6章「形状記憶合金変態点測定法」より抜粋

**関西大学工学部金属工学科：吹田市千里山3-10-1 〒564

し方法 形状記憶合金素材を、ペンチ、ニッパーなどの適当な工具を用いて測定用試料として切出す。(b)一同の測定に供する試料の重量はTi-Ni形状記憶合金では30~50mg、Cu-Zn-Al形状記憶合金では40~70mgとする。

4. 測定値の表し方と操作上の注意 (a)測定値の表し方 DSCは、原則として同一ロットから2個以上の試料を採取して行い、変態点測定値の平均値を求め、0.5℃ごとに丸めて表すものとする。各変態点(M_s , M_f , A_s , A_f)は、DSC曲線の各ベースラインとピークの最大傾斜の交点として図1のように定義する。(b)操作上の注意事項として、(1)DSC曲線のベースラインが、できるだけ水平となるように、あらかじめ測定装置を調整すること。(2)上記のベースラインはピークの低温側と高温側でそれぞれ20℃以上の温度領域にわたること。ただし、Cu-Zn-Al形状記憶合金の場合には、上限の温度を100℃とする。

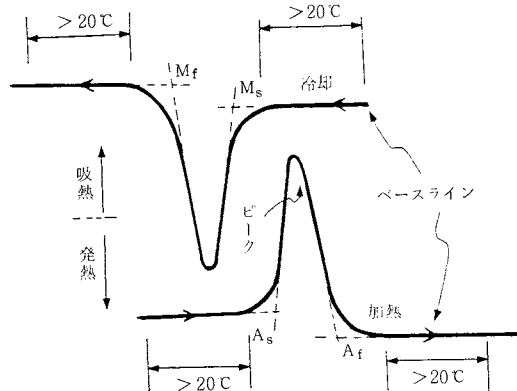


図1 冷却・加熱に伴うDSC曲線と変態点の決め方

5. 測定方法 (a)3-(a)および3-(b)により、試料を所定の重量・寸法に切出す。(b)切出した試料の表面を平滑かつ清浄にするために、エメリー紙を用いて研磨する。(c)熱処理法 Ti-Ni形状記憶合金では、900℃、30minの溶体化処理を、またCu-Zn-Al形状記憶合金では800℃、10minの溶体化処理を行う。雰囲気はアルゴン、または真空とする。溶体化処理後の試料は水冷する。ただし、Cu-Zn-Al形状記憶合金では、水冷後ただちに時効処理する。時効処理は100℃、20minとする。上記の熱処理を行った試料を、DSC装置の試料カプセル内にセットする。その際、試料がカプセル底面全体をできるだけ覆うようにする。

6. 測定条件 (a)加熱・冷却速度は10℃/minとする。(b)予備加熱として、室温からいったん100℃まで昇温し、5min保持する。(c)その後、冷却(下限：-50℃、5min保持)、ついで加熱(上限：100℃)しながらそれぞれDSC曲線をチャート紙に描き、それらの

表1 Ti-Ni 合金変態点測定結果

	測定者 No.	変 態 点 (°C)				測 定 装 置 メーカー名・型式
		M _s	M _f	A _s	A _f	
グループ I	1.	23.5	14.0	40.0	52.0	理学電機(低温 DSC)
	2.	20.5	9.0	40.0	51.5	理学電機 11168
グループ II	3.	20.0	12.0	36.0	49.0	真空理工 DSC-1500
	4.	24.7	15.4	44.5	55.4	パーキンエルマー DSC-2C
	5.	21.3	13.8	39.4	48.9	理学電機 DSC-8131 L 型
	6.	20.3	14.8	38.8	46.8	パーキンエルマー DSC-2C
	7.	19.0	10.0	38.0	48.0	理学電機 L-DSC
	8.	23.0	15.0	40.0	49.0	理学電機 8131 L (低温型)
	9.	21.0	13.0	40.5	49.0	島津製作所 DSC-30 L
	10.	24.0	16.0	36.0	48.0	真空理工 DSC 1500 L/M
	11.	21.2	9.5	39.5	53.0	理学電機
平均	$\bar{x}$	21.6	13.3	39.1	49.7	
標準偏差	σ_{n-1}	± 1.9	± 2.3	± 2.5	± 2.7	

(注) グループ I : 学界
グループ II : 産業界

曲線から4-(a)にしたがって各変態点を読み取る。(d) DSC 曲線の作成にあたっては、4-(b)を参照し、DSC 装置の調整と測定温度範囲に充分注意する。

〔解説要旨〕

1. 適用範囲について (a)今回は形状記憶合金素材として、Ti-Ni 形状記憶合金とCu-Zn-Al 形状記憶合金の2種類のみを取り上げ、かつ変態点が室温付近にあるもののみを対象とした。これは、これらの2種類の合金が、現在最も普及しているからである。なお、これら以外の形状記憶合金も種々検討されているが、それらの合金素材については、この取り決めに基づいて測定を行うものとする。(b)形状記憶合金の組成については、取り決めをしなかった。その理由は、Ti-Ni 系、およびCu-Zn-Al 系は、ともに合金の種類が多く、現時点ではたとえ変態点が室温付近にある合金に限定したとしても、その組成を特定することが困難なためである。(c)素材の形状については、3-(a)、3-(b)にあるとおり、適当な工具を用いて所定の重量・寸法になるように切り出すため、とくに規定せず、塊、板、線、管等、何れでも可とした。

2. 測定法および基準物質 (a)本取り決めを審議する段階で、まず各所での実績をもとに、変態点の測定法として電気抵抗法と DSC 法の両方法を同時に検討した。ついで、共通試料を用いて両法による共同実験を実施し、そのデータおよび各所で行われている測定法による諸データを収集解析した結果、最終的には、変態点測定法としてもっぱら DSC 法を採用した。その理由は、DSC が現在市販されている汎用機器によって容易に実施可能なことと、操作が簡単で、測定時間が短くて済むことなど、実用性を特に重視したためである。なお、電気抵抗法は、形状記憶合金の変態挙動の詳細を調べるうえで、優れた方法であることが学問的にも認められており、その活用については今後の課題とした。(b)基準物質については、今回の目的は変態点を測定することにあるので、相変化がないもので、当該形状記憶合金素材と性質、とくに比熱がほぼ等しいものであれば何を用いても良い。本取り決めでは、入手が容易であることから、Ti-Ni 形状記憶合金には粉末アルミナまたは純アルミニウムを採用した。また、Cu-Zn-Al 形状記憶合金には純銅を採用した。なお、本取り決めではこのほかに、測定試料、測定値の表し方と操作上の注意、測定方法の各項目についても簡単に解説するとともに、用語の説明(変態点、溶体化処理、時効処理)も加えて、利用者の便宜を図った。

最後に、Ti-Ni 形状記憶合金標準試料による変態点測定の実施例を以下に挙げ、そのデータの集計結果を表1に示す。試験は、あらかじめ試料を一個所で、熟練した技術者の手により熱処理、切断された Ti-Ni 形状記憶合金(0.75 mm 厚、長さ3 mm のもの約10本)を各所に配布して行った。この試料を、一度に4本づつ試料カプセル内に平行にならべてセットし、冷却・加熱速度10°C/min、DSC測定温度範囲は下記の通りで測定を行った。
室温→100°C(5min 保持)→-50°C(5min 保持)→100°C
(冷却中測定) (加熱中測定)

各所で測定された変態点の集計結果は表1に示すとおりで、M_s点で平均値21.6°C、標準偏差は約±1.9°C、またA_s点でも同様に39.1°Cおよび約±2.5°Cとなり、十分に満足すべきものとなった。なお、同様の試験は、Cu-Zn-Al 形状記憶合金試料(厚さ0.5 mm の板)についても実施されたが、変態点の平均値とその標準偏差 σ_{n-1} は、M_s=31.6±1.3°C、A_s=27.0±6.4°C(学界グループ5者の平均値と標準偏差)、およびM_s=30.8±3.0°C、A_s=28.6±4.0°C(同じく産業界グループ5者)となり、バラツキはやや大きい結果となった。これは、表1のTi-Ni 形状記憶合金の場合と異なり、試料の切断と熱処理を、上記の取り決め本文の第3項、および第5項にしたがって、各所でそれぞれ別々に実施したために生じたバラツキとして理解された。

(編者注)本解説は本文冒頭に記されている委員会における取り決めの紹介をお願いしたものである。したがって使用する単位は取り決めのまま掲載してあるが、換算は次のとおりである。

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$$

(応用熱測定研究グループ主査 斎藤安俊)