形状を記憶する合金

清水 謙 一*

Ken'ichi SHIMIZU: Shape Memory Alloys.

A short description is given on the functional properties of shape memory alloys, being composed of the following five items: Mechanism of the shape memory effect and associated transformation pseudoelasticity. Prerequisites for shape memory alloys and the kinds so far found. Crystal structures of the matrix and various kinds of martensites in shape memory alloys. Two stage pseudoelasticity due to successive martensitic transformations. Applications of the shape memory effect. [J. Cryst. Soc. Japan 23, 90 (1981)].

1. ま え が き

通常の合金に臨界値以上の応力を負荷するといわゆる塑性変形が起きて、その塑性ひずみは応力を除去しても永久に回復しない。勿論加熱しても回復しない。金属材料は電気や熱の伝導体であるなどの多くの優れた性質を持っているが、強靱性があると同時に塑性変形させて希望の形に一旦成形したらその形を永久に保存できるという上記の性質も材料工学上の大きな特徴である。これらの多くの優れた性質があるために、金属材料は他の材料に比して最も多方面で多量に利用され、近代文明を支えてきた。一部の金属学者がより強靱な金属材料の開発を目指して研究している理由もそこにある。しかし一方では強靱化とは別の新しい機能性を金属材料のなかに見出そうとする努力もなされている。

金属の種類によっては、構造相転移の典型であるマルテンサイト型変態¹⁾が形状記憶効果および変態擬弾性という機能性に富んだ性質をもたらし、その性質を利用することによって従来の金属材料では期待し得なかった新しい種類のデバイスを作れる可能性のあることが最近の話題になっている。

それらを以下に紹介する。

2. 形状記憶効果と変態擬弾性の機構

第1図はCu-14.5%Al-4.4%Ni(重量比)合金の単結晶を温度を変えて引張ったときの応力-ひずみ曲線である²⁾。曲線の形が引張温度で著しく変化しているが、これらの変化は本合金のマルテンサイト変態が開始する温度 M_s 、それが終了する温度 M_f 、加熱に際して母相への逆変態が開始する温度 A_s ならびにそれが終了する温度 A_f と密接に関係している。(a)は M_f 以下、すなわち母相のすべてがマルテンサイトに変態したときのものであるが、マルテンサイト兄弟晶間および内部双晶間の界面が移動し易いため、わずかの応力でも容易にひずみが増大する。マルテンサイトが安定に存在し得る温度領域であるため、応力を除去して

* 大阪大学産業科学研究所

第1図 Cu-14.5%Al-4.4%Ni (重量比) 合金単結晶を
種々の温度で引張ったときの応力-ひずみ曲線

もそれらのひずみは残留する。この試料を A_f 以上の温度 ($10 \sim 30^\circ\text{C}$) に加熱すると、母相に逆変態して元の結晶方位に戻り残留ひずみは消失する。これが形状記憶効果である。逆変態の場合、すべての合金のマルテンサイトが母相の元の方位に戻るわけではない。母相ならびにマルテンサイト相が規則格子を形成していて、マルテンサイト変態が熱弾性型であるときにだけ、母相の元の方位に完全に返るのである。鋼はマルテンサイト変態をする金属の代表であるが、形状記憶効果を示さない。それは鋼が規則格子を形成せず、その変態が熱弾性型でないからである。(b)は母相の一部がマルテンサイト変態した M_f と M_s の間で引張ったときのものである。変形は既成のマルテンサイトの上述のような変化と残留母相から応力誘起されるマルテンサイトの生成によって行なわれる。ここでもマルテンサイトは安定に存在し得るため応力を除去してもひずみは残留する。しかし A_f 以上に試料を加熱すると(a)の場合と同様に、残留ひずみは消失して形状記憶効果が出現する。

一方、 A_f より高温で引張った(c)および(d)では、母相の弾性変形による直線領域につづいて降伏が起り見掛けの塑性変形が起きている。しかしその塑性ひずみは応力の除去だけで消失する。この見掛けの塑性変形は応力誘起マルテンサイトの生成によるものである。応力除去とともにひずみが消失しているのは、この温度領域ではマルテンサイトが応力ゼロの状態では安定に存在し得ないため、除荷によってマルテンサイトが母相に逆変態して元の結晶方位に戻ったからである。除荷によって塑性ひずみが消失する現象を広く擬弾性というが、上述のように応力誘起マルテンサイト変態とその逆変態に起因するものを変態擬弾性と呼ぶ³⁾。同じ変態擬弾性でも(c)と(d)とで応力-ひずみ曲線の形が異なるのは応力誘起マルテンサイトの結晶構造が試験温度で異なるからである(後述)。形状記憶効果も変態擬弾性も逆変態という同一の原因によって出現していて、どちらの現象が現われるかは、試験温度と A_s あるいは A_f の相対関係で定まる。

3. 形状記憶合金の種類

形状記憶効果あるいは変態擬弾性が現われるためには、見掛けの塑性変形に寄与したマルテンサイト晶が逆変態に際して母相の元の結晶方位を完全に記憶している必要がある。この記憶能力は、前項でも述べたように、熱弾性型のマルテンサイト変態⁴⁾を起こし得る合金が規則格子を形成しているときにのみ賦与される⁵⁾。もっとも、マルテンサイト変態が熱弾性型であるということと合金が規則格子を形成しているということは表裏の関係かも知れない。

1970年頃までの形状記憶合金は Au-Cd, In-Tl および Ni-Ti 合金の3種類であった。筆

第1表 形状記憶効果および変態擬弾性を示す合金の組成と特性温度

合 金	組 成	M_s 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$A_s - M_s$ ($^{\circ}\text{C}$)
Ag—Cd	44~49 at % Cd	-190~-60	~15
Au—Cd	46.5~50 at % Cd	30~100	~15
Cu—Al—Ni	14~14.5 wt % Al 3~4.5 wt % Ni	-140~100	~35
Cu—Au—Zn	23~28 at % Au 45~47 at % Zn	-190~40	~6
Cu—Sn	~15 at % Sn	-120~-30	—
Cu—Zn	38.5~41.5 wt % Zn	-180~-10	~10
Cu—Zn—X (X=Si, Sn, Al)	数 at % X	-180~100	~10
In—Tl	18~23 at % Tl	60~100	~4
Ni—Al	36~38 at % Al	-180~100	~10
Ti—Ni	49~51 at % Ni	-50~100	~30
Fe—Pt	~25 at % Pt	~-130	~4

者ら⁶⁾は1970年にCu—Al—Ni合金にも形状記憶効果のあることを見出したが、そのとき記憶能力を持つ原因として上記のことを提案した。それがきっかけになったかのように、1970年以降第1表に示されるような多くの合金系に形状記憶効果が見出された。表には、それぞれの合金の形状記憶効果を示す組成範囲および M_s 温度も記載してある。これらのうち、現在市販されて応用に供されているものはNi—TiおよびCu—Zn—Al合金の二つである。

4. 母相とマルテンサイトの結晶構造

第1表の形状記憶合金中、In—Tl、Ni—AlおよびFe—Pt合金の母相は基本的にはfcc構造で、後の二つはそれぞれ L_{10} 型および L_{12} 型の規則構造を有している(In—Tl合金は例外的に規則構造をとっていない)。他の形状記憶合金はすべて $3/2$ 電子化合物として知られるbccの β 相合金で、それらの母相は DO_3 あるいはB2型の規則構造を形成していて、それぞれ β_1 あ

第2図 Cu—Al—Ni形状記憶合金に現われる種々な長周期積層構造のマルテンサイト。
ただし(a)は共通した積層底面内の原子配列と可能な積層位置を示す。

るいは β_2 で記号される。第1図における Cu-Al-Ni 合金の成分は基本的には Cu_3Al (Ni は Cu と置換) であるから、その母相は DO_3 型の規則格子を形成していて β_1 と記号される。この母相から生成するマルテンサイトの結晶構造は第2図に示されるような種々の長周期積層構造になっている。なお底面の最密面 (原子半径の異なる2種金属が規則配列するので、厳密な意味では最密でない) は(a)に示されているが、母相の $\{110\}$ 面が変化したものである。第1図の(c)および(d)において β_1 母相から応力誘起されたマルテンサイトは、第2図においてそれぞれ γ_1' および β_1' と記号されたものであり、それぞれは Ramsdell 記号で 2H および 18R , Zhdanov 記号で $(\bar{1}\bar{1})_6$ および $(2\bar{1})_6$ の積層構造を持っている。図には $18\text{R}(\bar{1}13\bar{1})_3$ および $6\text{R}(1)_6$ 積層の β_1' および α_1' マルテンサイトの結晶構造も示されているが次項でも述べられるように、それぞれは γ_1' マルテンサイトに高応力を負荷したときおよび β_1'' と β_1' マルテンサイト (β_1 母相から応力誘起された) に高応力を負荷したときに得られる。なお、 β_1 母相を M_s 以下に冷却したときは γ_1' マルテンサイトが生成する。応力下でしか存在しない β_1' , β_1'' および α_1' マルテンサイトの結晶構造は、特殊な引張装置を使って中性子回折法で決定された⁷⁾。他の β 相合金におけるマルテンサイトも同様の積層構造を持っている。ただし、母相が β_2 のときは 18R の代りに $9\text{R}(2\bar{1})_3$ 型マルテンサイトが生成する。

5. 相次ぐ変態にもとづく多段階変態擬弾性

前項に述べたように数種類のマルテンサイトがあるが、底面の最密面はすべてのマルテンサイトに共通しているから、それらの間の結晶構造の違いは単に積層順序の違いだけである。したがって、応力によって一つのマルテンサイトから他のマルテンサイトに次々に変態することが可能であり、実際にマルテンサイト間の変態が多く形状記憶合金で見出されている。Cu-Al-Ni 合金の場合には応力負荷によって $\gamma_1' \rightarrow \beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$ あるいは $\beta_1 \rightarrow \beta_1' \rightarrow \alpha_1'$ というような相次ぐ変態が見出された。応力のもとで生成されたマルテンサイトは応力下でしか存在しないから、応力を除去すると、 α_1' マルテンサイトは $\alpha_1' \rightarrow \beta_1' \rightarrow \gamma_1'$ あるいは $\alpha_1' \rightarrow \beta_1' \rightarrow \beta_1$ の

順で逆変態を起こし、元の γ_1' マルテンサイトあるいは β_1 母相に戻る。この逆変態においても方位の可逆性があるため、応力誘起変態によって生じた見掛けの塑性変形は応力除去で回復して、変態擬弾性を示す。第3図の

第3図 相次ぐ2段階のマルテンサイト変態にもとづく2段階の変態擬弾性

第4図 母相 β_1 と γ_1' , $\beta_1'(\beta_1'')$ および α_1' マルテンサイト間の関係を示す温度-応力空間における相状態図

(a)および(b)に示した応力-ひずみ曲線はそれぞれ $\gamma_1' \rightarrow \beta_1'' \rightarrow \alpha_1' \rightarrow \beta_1' \rightarrow \gamma_1'$ および $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_1' \rightleftharpoons \alpha_1'$ 変態にもとづく2段階の変態擬弾性を示すものである。10%以上にも及ぶ見掛けの塑性変形が応力除去で完全に回復している。なお(a)において応力負荷時に β_1'' が、除荷時に β_1' が現われて可逆的でないのは、応力下での変態によるため、 β_1'' は変態機構上止むを得ず現われた準安定相と考えられている⁸⁾。

第3図のような応力-ひずみ線図を温度を変えて試験し、変態を誘起するに必要な応力を温度の関数としてプロットすると、 β_1 母相、 γ_1' 、 $\beta_1'(\beta_1'')$ および α_1' マルテンサイト間の温度-応力空間における状態図が第4図のように得られる。第3図の(a)および(b)は第4図の①および②の試験温度で得られた応力-ひずみ曲線である。

6. 形状記憶効果の実応用

上述の形状記憶効果および変態擬弾性を示す合金のなかには、“可逆形状記憶効果”⁸⁾、“逆形状記憶効果”⁹⁾、“ゴム弾性”¹⁰⁾あるいは“曲げ擬弾性”¹¹⁾と呼ばれる挙動をするものもある。これらはすべて金属についての従来の通念からは想像もできなかった性質である。それらを利用して機能性に富んだデバイスを作れるであろうことは容易に想像されるだろう。事実欧米では下記のように、いろいろな分野で特色ある利用法が考案され、そして実用にも供されている¹²⁾。

- (a) 宇宙開発：月面アンテナ，人工衛星かけ金装置
- (b) エネルギー関連機器：固体エンジン，温室自動温度調節バネ，住宅暖房用温水管バルブ
- (c) 自動車工業：エンジン過熱防止ファンクラッチ，排ガス自動調節ジェット・オリフィス
- (d) 電子機器：各種サーモスタット，火災報知器，バイメタル代替スイッチ，ソケット，集積回路ハンダ付け
- (e) 機械器具：締め付けピン，油圧・送水パイプ継手，各種カップリング，リティナー，クランプ，ファスナー，プラグ，ディスクシール，防火壁起動器，記録計用ペン駆動ユニット
- (f) 医療器具：人工心臓弁，人工心臓壁収縮用素子，凝血フィルター，脊椎矯正棒，脳動脈瘤手術用クリップ，各種整形外科用デバイス，避妊器具，歯列矯正用デンタルアーチワイヤー

以上の他にも沢山の利用法があるはずである。

7. む す び

紙数の制限もあって大雑把な記述に終わったが、構造相変態という結晶学に関係した現象が工学の分野でも大きく取り上げられ、世界的な規模で応用開発の研究が進められていることを知って頂けたら幸である。

文 献

- 1) 西山：マルテンサイト変態(基本編)，丸善(1971)。
- 2) K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto and K. Shimizu : Acta Metall., 24 (1976), 207.

- 3) K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu : Acta Metall., **27** (1979), 585.
- 4) G. V. Kurdjumov and L. G. Khandros : Dokl. Acad. Nauk SSSR, **66** (1949), 211.
- 5) K. Otsuka and K. Shimizu : Scripta Metall., **11** (1977), 757.
- 6) K. Otsuka and K. Shimizu : ibid., **4** (1970), 469.
- 7) K. Otsuka, M. Tokonami, K. Shimizu, Y. Iwata and I. Shibuya : Acta Metall., **27** (1979), 965.
- 8) A. Nagasawa, K. Enami, Y. Ishino, Y. Abe and S. Nenno : Scripta Metall., **8** (1974), 1055.
- 9) H. Pops : *Shape Memory Effects in Alloys* (J. Perkins ed.) Plenum Publ., New York, (1975).
- 10) L. C. Chang and T. A. Read : Trans. AIME, **191** (1951), 47.
- 11) K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu : Scripta Metall., **11** (1977), 41.
- 12) C. M. Wayman (唯木沢) : 日本金属学会会報, **19** (1980), 323.