可逆形状記憶のメカニズム

武 沢 和 義* 佐 藤 進 一**

可逆形状記憶効果 (RSM) とは

金属の変形といえば、じりや双晶生成による変形、すなわち、塑性変形がまず頭に浮かぶ。しかし、マルテンサイト変態も双晶変形と同様剪断変形を伴うので、材料が容易に変態しうる条件下でこれに力を加えると、塑性変形の代りにマルテンサイト変態が変形をささえることがおきる。このような場合、変態の可逆性が関連して、塑性変形とは異なった多くの興味ある挙動の変形が現われ、工業利用の観点から最近注目を集めている。

本題の可逆形状記憶効果 (Reversible shape memory effect または Two way shape memory, 以下 RSM と略記) は、温度を変えることによって材料がひとりでに可逆的に変形する現象であり、上記の変態誘起変形に関連する一現象である。

昔から、マルテンサイト変態は析出のように拡散によらず、母結晶内の原子群が集団で連携して変位し、剪断的な変形を伴って新しい結晶を作る型の相転移であることが知られている⁽¹⁾が、冷却してマルテンサイトを作る場合は、1つの母結晶から生成する兄弟晶が変態歪を互いに打ち消しあって外形変化が現われないのが普通である。しかし、もしこのような歪の調整なしにマルテンサイトが生成消滅するようなことがあれば、それに伴って、当然、外形変化が生ずることになる。ごく簡単にいえば、このような特異な条件下でマルテンサイト変態をおこさせるようにしたのが RSM といえる。

どんな合金で RSM がおきるか

RSM がおきるには、まず一般的にマルテンサイト変態の可逆性が必要である。すなわち、冷却するか外力をかけることによりできたマルテンサイト結晶が昇温あるいは除荷によって、容易に元の母相に戻る材料でなければならない。このような変態を特に熱弾性型変態と呼ぶが、この性質は RSM と親戚関係にある擬弾性 (Pseudo Elasticity, PE) や形状記憶効果 (Shape Memory Effect, SME) にも必要である。これらの現象については応用も含めて、清水⁽²⁾、大塚⁽³⁾、Wayman⁽⁴⁾らの解説があるので参照されたい。RSM の場合は、変態の可逆性のほかに、特定方位のマルテンサイトを優先して作ることを誘導する発生源があること、およびその発生源が変態と逆変態の繰り返しによって破壊されないこと⁽⁵⁾が必要である。

RSM をおこすことが報告されている材料は、Ti-Ni, Cu-Zn, Cu-Zn-Ga, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Zn, Ni-Al, Fe-Mn, Fe-Ni-Cr などである。Fe-Mn, Fe-Ni-Cr 等の Fe 基合金のマルテンサイトが通常非熱弾性型変態であると記憶している読者は、上記の熱弾性変態の必要性と矛盾すると思われるかも知れないが、実はこれらの合金の RSM は可逆性のある $\gamma(fcc) \rightarrow \epsilon(hcp)$ 変態によっておきるもので、 $\gamma(fcc) \rightarrow \alpha'(bct)$ 変態のほうは何も RSM に寄与しない⁽⁶⁾。

RSM をおこさせるのに、われわれは一定歪のもとで材料を加熱する方法⁽⁷⁾ (以後、拘束加熱法と呼ぶ) を採用しているが、一般的によく知られているのは材料を強加工する方法⁽⁸⁾ (強加工法と呼ぶ) である。上にあげた合金もほとんどが強加工法によって RSM が得られている。この場合、

* 北海道大学助手；工学部応用物理学科

** 北海道大学教授；工学部応用物理学科
Mechanism of the Reversible Shape Memory; Kazuyoshi Takezawa, Shin'ichi Sato (Faculty of Eng. Hokkaido Univ. Sapporo)
1982年2月1日受理

強加工によって前述の RSM 発生源が生まれるということになるが、具体的にこの発生源がどんなものかについては、例えば塑性変形に伴う内部応力であるとか、母相中の種々の格子欠陥、あるいは残留しているマルテンサイト等々^{(9)~(11)}の諸説がある。しかし、多くの合金についてまだ詳細な研究が行なわれていないため、定性的な説明が多く、果たして材料ごとに発生源や機構が違うのか同じなのか分からない状態にある。従ってここでは、これらの諸説にふれることは避けて、われわれが詳しく調べた Cu-Zn-Al に材料を限ってその RSM の特性と発生源および考えている発現機構を以下に紹介したい。

Cu-Zn-Al 合金の応力誘起マルテンサイト

ここで Cu-Zn-Al 合金のマルテンサイト変態の結晶学について概略を述べておく必要がある。この合金に力を加えると、 β_1 母相 (B2 規則構造) はまず稠密面が ABCBCACAB の順に積み重なった 9 層の長周期稠密構造をもつ β_1' マルテンサイトに変態し、ついで ABC の積層を持つ *fcc* (3R) 構造の α_1' マルテンサイトに変わる⁽⁵⁾。応力誘起マルテンサイト変態に必要な臨界分解剪断応力は、1 段目の $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ と 2 段目の $\beta_1' \rightarrow \alpha_1'$ 変態とで異なっており、前者が著しい温度依存性を示すのに対して後者はほとんど温度によらない⁽¹²⁾。このような 2 段階の応力誘起をする合金としてはほかに Cu-Al-Ni⁽¹³⁾がある。

最初にできる β_1' の兄弟晶は、24 通りの可能な方位の兄弟晶のうち外力のむきに適合する剪断変形をするような方位のものである。この合金の β_1' は変態の可逆性に優れているから、外力を外すとすぐ逆変態をおこして形が元に戻る (PE)。ここで重要なことは β_1' の結晶が長周期構造をとるため対称性が悪いという点であって、変態の正逆方向の進行にこの性質が大きな影響を及ぼす。また、2 段目の変態が 1 段目に比べて可逆性が悪いということも RSM には重要な性質である。

RSM を発現させる処理

前述のように、RSM は強加工をすると発現するが⁽⁸⁾、Cu-Zn-Al 合金の場合は、拘束加熱によ

ってもこの現象がおきる⁽⁷⁾⁽¹⁴⁾。写真 1 は Cu-31.6 原子%Zn-4.2 原子%Al 合金のリボン状試料 (厚さ 0.45 mm) を半径 25 mm の円筒にまきつけて固定し、373 K で加熱して RSM をおこさせた例である。加熱前には拘束を外すと元の形に戻っていた (PE) のが、300 s の加熱後には (b) のように半径 50.2 mm の円弧にしか形が戻らなくなり、RSM が発現するようになった。すなわち、冷却すると形が (a) のような半径 21.0 mm の円弧にひとりでに変化し、室温に戻すとまた (b) に戻り、何度でもこれをくり返す。この実験を拘束加熱の条件を変えて行なった結果、RSM がおきる温度範囲は 330~450 K の間であり、330 K 以下では PE が生じ、450 K より高い温度では加熱中にベイナイト変態がおきて曲率半径の小さな円弧に激しく曲がり、元には戻らなくなる[†]。

図 1 は多結晶試料を室温で約 6% 引張った後、歪を固定して加熱したときの応力を調べた例である。室温から約 330 K まで応力は直線的に増加し、330 K をこすと勾配が急に小さくなるが、それでも 450 K 近くまでは僅かに増加して、その後減少に転じた。330 K までの増加は β_1' が逆変態して生じたもので、450 K 以上での減少はベイナイト

写真 1 拘束加熱 ($r=25.0$ mm) による RSM。冷却、加熱に伴って (a) 低温 ($r=21.0$ mm)、(b) 高温 ($r=50.2$ mm) の形状へ可逆的に変化する。

図 1 拘束加熱中の応力変化。

† Pops⁽¹⁵⁾はこれを逆形状記憶効果と呼んでいる。

生成によると考えてよく理解できる⁽¹⁴⁾が、問題は 330 K~450 K の領域での変化がどのように RSM と結びつくかであり、まずこの領域での処理中の組織変化を調べた。

RSM 処理中に何がおきたか

写真 2 に拘束加熱から RSM 発現に至る過程における組織変化の一例を示す。(a) は室温で引張

写真 2 拘束加熱法による RSM 発現過程の光学顕微鏡組織。

- (a) 引張り変形により β_1' ができる。
- (b) (a) を拘束加熱すると $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ 逆変態と $\beta_1' \rightarrow \alpha_1'$ 正変態が同時に進行する。
- (c) (b) を除荷すると β_1 母相が増え、 α_1' は X に変わる (c') X は β_1 と β_1' の相境界で折れ曲がっている
- (c'') X は内部構造を持つ。
- (d) (c) を冷却すると (a) と同じ兄弟晶の β_1' が成長して試料が伸びる。

た状態で視野の大半が β_1' になっている。これを拘束加熱したのが (b) で、中央右寄りに α_1' が筋状にできているが、一方では左下に β_1 母相が現われ、近くで正逆の変態が共存しているのが認められる[†]。これを除荷すると (c) になり、 β_1 母相の領域が大きく右に張り出すが、 β_1' が戻った場所に、依然として、 α_1' の筋状組織が残っている。注意して調べると、この残留している α_1' (X と記した) は (c') のように β_1 と β_1' の境界で折れ曲っていて、枠内の引伸し写真 (c'') で明らかなように、内部に微細組織を持っている。さらに詳細を X 線回折や電子顕微鏡で調べた結果、X は α_1' と β_1' が層状に交互に並んだ組織であることが判明した。(c) を冷却したのが (d) で、この場所はほとんど最初に引張ったときにできた β_1' になり、最初の引張り方向に約 4% ひとりでに伸びた。その後の昇温冷却の度に、(c) と (d) の組織を再現しながら 4% の伸縮をくり返した。

ここで、これらの組織の観察結果をもとに図 1 の応力変化について考察する。まず、室温で 70 MPa の応力のもとで約 6% の伸びに相当する β_1' が作られている。これを加熱すると歪が固定されているので、温度の上昇による逆変態に伴い応力が増大して、330 K ではこれが 85 MPa に達する。別の実験⁽¹²⁾でも分かっているが、この温度でまだ残っていた β_1' の内部に α_1' が作られ始める。 $\beta_1' \rightarrow \alpha_1'$ の形状変化は最初の $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ と同様試料に伸びを与えるから、 α_1' ができると、温度上昇に伴う逆変態による応力上昇が押えられ、従って勾配がゆるやかになる筈である。この状態は写真 2 (b) において明らかに認められ、 $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ と $\beta_1' \rightarrow \alpha_1'$ が同時におきているので、矛盾なく応力変化が説明できるし、その後の除荷に伴う組織 X が RSM 発現の鍵をにぎっていることが推定される。このような X は、上述の拘束加熱の場合に限らず、強加工の場合もできて、この組織のある場所では明らかに RSM が顕著であった。

RSM の発現機構

以上のように RSM の発生源はどうやら β_1 中に残る β_1' と α_1' の混合組織 X らしいので、ここで

[†] 組織を構成する結晶の同定は発散 X 線法で行なった⁽⁵⁾。

図 2 固体内部での形状変化。
(a) の破線の部分が剪断変形して (b) の M になるとその周囲に応力が発生するが、斜線の部分も剪断変形して (c) になると、この集中応力は緩和される。

図 3 RSM の発現。

- (a) X 組織には集中応力がある。
(b) (a) の集中応力は $\beta_1'(1)$ の生成によって緩和される。

この X の周辺の応力場を検討するが、その前に一般的に集中応力場について考えてみよう。図 2 (a) の P の点線の部分が剪断変形をおこして (b) の M になったとすると、これは (a) の点線部分に穴をあけ、その中に (b) の M の形をしたものを押し込むことと同等であるから、その周りに集中応力が発生するが、これを緩和するには、(b) の斜線の部分が剪断変形されて (c) のようになればよい。P を母相、M をマルテンサイト結晶と考え、(b) と (c) の間に変態点を設定すれば (b) の応力場は冷却時 (c) の状態をもたすことが容易に理解できる。

さて、問題の X の周辺の応力場であるが、これを実際に測定することはあまり容易ではないので、代りに、変態の現象論理論によって計算する方法⁽¹⁶⁾で応力場を知った。まず、写真 2 に現われる β_1' および α_1' の結晶方位を X 線回折や電子顕微鏡で調べ、その兄弟晶の方位の関係を知り、 $\beta_1 \rightarrow \beta_1' \rightarrow \alpha_1'$ と進む変態の形状変化をこれらについて計算する。その結果、最初にできる β_1' (これを $\beta_1'(1)$ と命名) が拘束加熱あるいは強加工によって

$\alpha_1'(\alpha_1'(1))$ になり,これがその後の除荷で逆変態する際に, $\alpha_1'(1)$ は $\beta_1'(1) \rightarrow \beta_1$ とほぼ同じ形状変化をもつ $\alpha_1'(1) \rightarrow \beta_1'(2)$ によって $\beta_1'(1)$ とは別の兄弟晶 $\beta_1'(2)$ に変態して混合組織Xを作ること,およびこのとき元に戻らなかった $\alpha_1'(1)$ の周辺には図3に示すように, $\alpha_1'(1)$ を $\beta_1'(2)$ にさせようとする応力,見方を変えて母相についてみれば,その周辺部を $\beta_1'(1)$ に変態させようとする応力場が残ることが明らかに求まった.この状態は図2のsituationと全く同等で,このために,その後の冷却で図3(b)のように最初の $\beta_1'(1)$ マルテンサイトができ温めると元の(a)になり,RSMが発生することが理解される[†].

お わ り に

RSMは僅かな温度差で材料にくり返し変形を与えることができるので,温度差発電などのエネルギー変換をはじめ多くの工業利用が考えられるが,その際,350 K以上の温度で材料に荷重がかかることがしばしばおきると考えられる.そこで,われわれは,この荷重下の条件がRSMにどのように影響するかを調べた⁽¹⁸⁾.その結果は,RSMの特性に明らかな変化が認められ,それは,当然ながら,材料に改めて拘束加熱処理を施した場合と同じ変化であった.このようなことは,荷重下でSMEをおこさせる場合にも同様におきるか

ら,ここで述べたRSMの発現機構は,Cu-Zn-Al合金のRSMやSMEを工業利用に供する際に重要な問題である特性変化や疲労とも密接に関連している.

文 献

- (1) 西山善次:マルテンサイト変態基本編,丸善,(1971),4.
- (2) 清水謙一:日本金属学会会報,17(1978),5.
- (3) 大塚和弘:精密機械,43(1977),956.
- (4) C.M.Wayman, 唯木次男 訳:日本金属学会会報,19(1980),366.
- (5) 武沢和義,佐藤博保,阿部良賢,佐藤進一:日本金属学会誌,43(1979),235.
- (6) H.Schumann: Kristall und Technik, 9(1974), 33.
- (7) K.Takezawa and S.Sato: Proc. 1st JIM Int. Symp. on New Aspects of Martensitic Transformation, Supplement to Trans. JIM, vol.17(1976), p.233.
- (8) T.Saburi and S.Nenno: Scripta Met., 8(1974), 1363.
- (9) R.J.Wasilewski: Met. Trans., 2(1971), 2973.
- (10) A.Nagasawa, K.Enami, Y.Ishino Y.Abe and S.Nenno: Scripta Met., 8(1974), 1055.
- (11) J. Perkins: Scripta Met., 8(1974), 1469.
- (12) H.Sato, K.Takezawa and S.Sato: Proc. Joint US/Japan Seminar, (1980), 92.
- (13) K.Otsuka, H.Sakamoto and K.Shimizu: Scripta Met., 10(1976), 983.
- (14) 武沢和義,足立健治,佐藤進一:日本金属学会誌,43(1979),229.
- (15) H.Pops: Shape Memory Effects in Alloys, Ed. J.Perkins, Plenum Press, (1975), 525.
- (16) 武沢和義,佐藤進一:日本金属学会誌,44(1980), 852.
- (17) 武沢和義,足立健治,佐藤進一:日本金属学会誌,44(1980), 846.
- (18) K.Takezawa, S.Edo and S.Sato: Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations, ICOMAT-79(1979), 661.

[†] 「かいせつ」の性質上大筋を述べるにとどめたので,詳細は原論文(5)(14)(16)(17)特に(16)を見ていただきたい.