可逆形状記憶効果

武 沢 和 義* 佐 藤 進 一**

1. はじめに

可逆形状記憶効果⁽¹⁾ (reversible shape memory effect 以下 RSM と略す)は、熱弾性型マルテンサイト変態をおこす合金が、変態点をはさんで、その高温側と低温側の両方の形状を記憶し、温度を変えて生ずる正逆の変態に伴って形状が可逆的に変化する現象である。この現象は、よく知られている変態擬弾性 (pseudoelasticity, PE) や形状記憶効果† (shape memory effect, SME) と同様に、変態に伴うせん断変形によっておこされる。PE や SME は、外力によって作られた特定方位のマルテンサイトが、除荷したり加熱したときの逆変態の際に形状変化を伴って母相に戻る現象であるが、RSM はこの特定方位のマルテンサイトを外力によってでなく温度変化に伴って生ずるようにしたものである。

RSM をおこさせるには、母相あるいはマルテンサイトのいずれかの状態で、(1) 強加工変形を加える方法⁽²⁾と、(2) 変形した後にそのひずみを拘束したまま比較的低い温度で加熱する方法⁽³⁾とがある。また、(3) 母相中に析出物を作っておいて変形を加えても RSM の生ずる場合がある⁽⁴⁾し、PE や SME を繰り返行なうと次第に RSM が現われてくる⁽⁵⁾ことも知られている。これらのすべての方法で RSM が特に顕著に認められるのは Cu-Zn 系 (Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ga 等) の合金である。また、Ti-Ni 合金でも RSM は生ずるが、この場合に特筆すべきことは、Ni を過剰に含む合金を析出物の生成が認められる温度領域で拘束時効すると、いわゆる全方位形状記憶効果が出現することである⁽⁶⁾。これは形状を記憶させた向きと逆の方向へも形状変化が生ずるので、極めて大きな変化量となる。

RSM をおこさせる手段は多岐にわたっており、合金によってもそのおき方が異なるので、その発生源につい

ては諸説がある。例えば、塑性変形に伴う内部応力や母相中の種々の格子欠陥、あるいは残留マルテンサイト等、いろいろな物が原因で RSM がおきると考えられている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。これらのいずれの場合も、試料の内部に集中応力の発生源があり、それによって特定方位のマルテンサイトが優先的に生成して RSM がおきると定性的に説明されているに過ぎない。従ってここでは、我々がマルテンサイトの生成、消滅の過程と内部応力の発生の関係を詳しく調べた⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾ Cu-Zn-Al 合金の拘束加熱法による RSM について説明し、他の場合はそれに基づいて類推するというやり方で RSM のおきる機構を考察する。

2. 拘束加熱処理

図 1 (a) のような短冊状の Cu-Zn-Al 合金を円筒に巻きつけて (b) のように変形し、この形を拘束して 330~450 K の範囲で加熱すると RSM がおきるようになる。加熱後に Ar 点以上の温度で拘束をはずしたのが (c) で、

図 1 可逆および全方位形状記憶効果による形状変化

† 加熱時のみ形状変化がおきるので One way (1 方向性) の SME と呼ばれる。これに対し RSM は冷却時にもおきるので Two way (2 方向性) の SME である。

* 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
 Appearance of the Reversible Shape Memory Effect in Alloys: Kazuyoshi Takezawa, Shin'ichi Sato (Faculty of Eng. Hokkaido Univ. Sapporo)
 Keywords: reversible shape memory effect, martensitic transformation, thermoelastic martensite, transformation pseudoelasticity, copper-zinc alloy, titanium nickel alloy
 1984年9月25日受理

これを M_f 点以下に冷却すると自然に変形して (e) になる。昇温と冷却に伴って、この (c) と (e) の間で形状変化を繰り返すのが RSM である。

図 2 は Cu-31.0 原子%Zn-4.5 原子%Al 合金を室温で 6% 引張った後、このひずみを固定して加熱し、拘束加熱中の応力変化を調べたものである。330 K までは温度と共に応力が急激に上昇するが、RSM のおき始める 330 K をこえると、その勾配がゆるやかになるのが[†]、この勾配の低下の原因が RSM のおきる原因とも関連していることが予想される。この合金の β_1 母相は B2 型規則構造を持っており、これに図 3 の $T_1 > A_f$ の温度で変態応力 σ_{β_1} に相当する力を加えて ϵ_c のひずみまで変形すると、9R 構造の β_1 マルテンサイト (以下 β_1 相とする) の生成による変態ひずみ ϵ_{t1} と弾性ひずみ ϵ_{e1} が生じる。この温度では β_1 相は不安定であり、除荷すると $\sigma_{\beta_1}^1$ の応力で逆変態してひずみは取り除かれ、図のようなループができる。これが PE である。正変態と逆変態の応力は温度が高くなると急激に大きくなるので、 ϵ_c のひずみを一定にしたまま昇温すると、 β_1 相は不安定になり $\sigma_{\beta_2}^1 (> \sigma_{\beta_1})$ の応力で逆変態して変態ひずみの一部 $\Delta\epsilon$ が弾

図 2 拘束加熱中の応力変化の例。

図 3 擬弾性ループの温度変化。

† 450 K 以上で認められる応力の低下は、ベイナイト変態による逆形状記憶効果⁽¹⁴⁾ (これは Pops の命名によるもので、RSM とは全く別の現象である)[†]が生じて試料が伸びたことを示している。

性ひずみに置き代わり $\Delta\sigma$ の応力上昇が生じる。この $\Delta\sigma$ に対応する変化が図 2 の室温から 330 K に至る応力上昇で、組織観察でもこの温度変化に伴って β_1 相の逆変態が確認されている。

この合金の β_1 マルテンサイトは応力下でもう一度マルテンサイト変態をおこして 3R 構造の α_1' マルテンサイト (α_1 相とする) になる。 β_1 から α_1' 相への変態応力 σ_{α} は β_1 相の場合と異なりほとんど温度に依存しないので、 $T > A_f$ で $\sigma_{\beta} \sim \sigma_{\alpha}$ になる温度が必ず存在する。この合金ではこの T が室温附近にあることはすでにわかっているが⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、実際には $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ と $\beta_1' \rightarrow \alpha_1'$ の 2 つの変態の相互作用のために、もう少し高い 330 K 附近の温度から α_1' 相の生成が明瞭になる。すなわち RSM には α_1' 相の生成が関係していることが考えられる。

そこで、拘束加熱を行って RSM をおこさせた試料を加熱冷却して光学顕微鏡で組織変化と局所的な形状変化を調べたところ、 α_1' 相が塊状に生成している場所ではほとんど変化が認められず、 β_1 相と α_1' 相が層状に混在しているところで顕著な RSM が認められた。従って、この混合組織が RSM の発現に重要な役割を果していることになる。以下、この組織のまわりに発生する応力場を検討するが、それに先立って、生成したマルテンサイトの方位と形状変化を調べる。

3. 残留組織とそれによる形状変化

β_1 相は立方晶であるので、その中に生成する β_1' 相には結晶学的に 24 通りの兄弟晶があり得るが、応力誘起の場合には、外力の向きに適合するせん断変形を持つもののみが誘起される⁽¹⁶⁾。このうち最も生成しやすいものを $\beta_1'(1)$ とし、その晶癖面を $(12\bar{2}11)_{\beta_1}$ とする。力を加えると、まずこの $\beta_1'(1)$ が生成し大きくなった後にその内部に α_1' 相 ($\alpha_1'(1)$ とする) ができる場合もあるが、図 4 (a) に示すように $(1211\bar{2})_{\beta_1}$ 晶癖面の兄弟晶 ($\beta_1'(2)$) が $\beta_1'(1)$ に交叉して生成し、その交叉部が α_1' 相に変態する

図 4 2 つの β_1' 相の交叉組織と α_1' 相。

のがしばしば認められ、 $\beta_1'(2)$ 内に生成する α_1' 相 ($\alpha_1'(2)$) の方位を調べると $\alpha_1'(1)$ のそれに一致していた (以下では、必要がなければこの両者を区別せず α_1' 相とのみ示す)。これを拘束加熱して、その後に残留した組織を調べると、 $\beta_1'(1)$ が小さくなって $\beta_1'(2)$ と α_1' 相の混合組織

の α' 相の部分に接しているのがしばしば認められ、それを冷却すると、この $\beta_1(1)$ が優先的に成長して形状変化をひきおこした。この組織は最初にひずみを拘束したときに生成していた(a)であるから、冷却によって拘束ひずみと同じ形状変化が現われることが理解できる。もう一度昇温するとこの $\beta_1(1)$ だけが逆変態して形が元に戻った。

つぎに、これらのマルテンサイトの生成による形状変化を考えると、 $\beta_1 \rightarrow \beta_1(1)$ 変態は $(101)_{\beta_1} [10\bar{1}]_{\beta_1}$ セン断変形(系 I)、 $\beta_1(1) \rightarrow \alpha'(1)$ 変態は $(110)_{\beta_1} [1\bar{1}0]_{\beta_1}$ セン断変形(系 II)と近似できる。兄弟晶(2)については兄弟晶(1)とは逆に $\beta_1 \rightarrow \beta_1(2)$ が系 II で、 $\beta_1(2) \rightarrow \alpha'(2)$ が系 I のセン断系となる⁽¹⁶⁾。

ここで図 4 (a) の交叉組織が生成する場合の形状変化を考えると、まず $\beta_1(1)$ が系 I のセン断系で生成し、続いて AA' と BB' の間の領域に系 II のセン断系が働くと、 β_1 相の部分は $\beta_1(2)$ になり、 $\beta_1(1)$ の部分は α' 相になる。従って、 α' 相の部分には系 I と系 II のセン断系が重なり合っている。いま、この組織から $\beta_1(1)$ だけが逆変態し、 $\beta_1(2)$ と α' 相の混合組織が残留したとすれば、図 4 (b) に示すように α' 相の周辺領域にだけ系 I のセン断変形がおきることになり、破線部分に大きな集中応力が生じる。

4. RSM の発現機構

この集中応力をもう少し一般的に考えたのが図 5 である。(a) に示す固体 P の点線部分だけを (b) の M のように変形すると、これは (a) の点線部分をくり抜き M の形のものを取り換えた後、無理に元の位置に戻すことと同等であるので、その回りには集中応力が発生するが、(b) のハッチを入れた部分も M と同じセン断変形で形が変われば、形は (c) のようになり応力は解放される。ここで P を β_1 相、M を α' 相と考え図 4 と対応させると、集中応力の発生およびその場所での $\beta_1(1)$ の優先的生成の原因を理解することができる。これが我々の提唱している Cu-Zn-Al 合金における拘束加熱による RSM 発現の機構である。

ここで 1. に述べた他の方法による RSM の発現につ

図 5 局所的形状変化と集中応力。

† α' 相は一度できると逆変態がおこりにくい⁽¹⁵⁾。

いて考える。まず、Cu-Zn 系の α' 相は拘束加熱のみならず、強加工によっても得られるから、強加工に伴って RSM が発現することは上に述べた機構で理解できる⁽²⁾。また平衡 α 相が母相中に析出していて α 相の降伏応力が β_1 相のそれに比べて小さい場合、これを変形すると、 α 相は塑性変形し、 β_1 相は、 β_1 相を作って PE となるので、除荷後には変形された α 相が残され、図 5 (b) の状態となることが考えられ、この場合も同様に RSM がおきる事が想像できる⁽⁴⁾。また、 α' 相は β_1 相に規則的に積層欠陥が入っている構造と考えられるので、変形としては積層欠陥が不規則に高密度で入っている場合と同等と見なすことができる。従って、 α' 相のように新しいマルテンサイトができなくても、変形によって β_1 内に多量の積層欠陥が作られ、 β_1 , β_1' の界面に Schockley 型半転位が堆積し、逆変態の際にこれが取残されるような場合にも、図 5 (b) の状態が実現されるであろうから、この場合も RSM がおきて不思議ではない。PE や SME において、形状変化を繰り返したときに現われるいわゆる training による RSM の発現の際に、形状変化を担う β_1 兄弟晶の近傍の β_1 母相中に高密度の転位が認められるのは⁽¹⁷⁾、このように考えれば理解できる。

ただし、ここで注意したいのは、上に述べた発現機構によって RSM がすべて理解できるわけではないことである。すなわち、 β_1 相や β_1' 相の塑性変形に伴う応力分布や結晶粒界附近の残留応力なども RSM の発現に何らかの役割を果たしているかも知れないからである。しかし残念なことに、これらに関してはまだ全く研究が行なわれておらず、現在不明のままになっている。

Cu-Zn-Al 合金の場合に比べて加熱温度は高いが、Ti-Ni (50-50) 合金でも拘束加熱によって RSM が発現する。この合金ではマルテンサイト変態が中間相を経由するので、母相→中間相の変態(変態温度を M_f)の際にも形状変化が生じる(図 1 の (c') ~ (e'))。この変化の向きは Cu-Zn-Al 合金の場合と同じであり、上述の機構で説明できる可能性がある。

一方、Ni 過剰の合金を、 $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$ 組成の X 相⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ が生成する温度で時効した場合には、図 1 (c'') $\leftrightarrow$ (d'') $\leftrightarrow$ (e'') に示したように、全方位形状記憶効果がおきるようになる。注意しなければならないのは、(e'') に示したように、最初に形状を記憶させた (b) とは反対側の曲率に形状変化が生じることである。この全方位形状記憶効果の発現の機構については現在のところ明らかでなく、上に述べた考え方では説明ができない。(d'') $\rightarrow$ (e'') は対称性の悪い中間相からの変態によるので兄弟晶の数が限られているから、(d'') の状態での組織が詳細に分かれればその機構も究明できる見込みがあるが、(c'') $\rightarrow$ (d'') の形状変化は、X 相の周辺の応力場だけではなく、試料中の X

相の分布をも考えなければ説明が困難と思われ、今後は曲げ変形だけでなく、引張りや圧縮の変形モードについての研究も必要と考えられる。

文 献

- (1) 武沢和義, 佐藤進一: 日本金属学会会報, **21** (1982), 403.
- (2) T. Saburi and S. Nenno: Scripta Met., **8** (1974), 1363.
- (3) K. Takezawa and S. Sato: Proc. 1st JIM Int. Symp. on New Aspects of Martensitic Transformation, Suppl. to Trans. JIM, **17** (1976), p. 233.
- (4) 大嶋隆一郎, 納谷栄造: 日本金属学会誌, **39** (1975), 175.
- (5) T. A. Schroeder and C. M. Wayman: Scripta Met., **11** (1977), 225.
- (6) 西田 稔, 本間敏夫: 東北大選研彙報, **38** (1982), 75.
- (7) R. J. Wasilewski: Met. Trans., **2** (1971), 2973.
- (8) A. Nagasawa, K. Enami, Y. Ishino, Y. Abe and S. Nenno: Scripta Met., **8** (1974), 1055.
- (9) J. Perkins: Scripta Met., **8** (1974), 1469.
- (10) 武沢和義, 足立健治, 佐藤進一: 日本金属学会誌, **43** (1979), 229.
- (11) 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.
- (12) 武沢和義, 足立健治, 佐藤進一: 日本金属学会誌, **44** (1980), 846.
- (13) 武沢和義, 佐藤進一: 日本金属学会誌, **44** (1980), 852.
- (14) H. Pops: Shape Memory Effects in Alloys, Ed. J. Perkins, Plenum Press, (1975), 525.
- (15) H. Sato, K. Takezawa and S. Sato: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **A29** Suppl.1 (1981), 85.
- (16) H. Sato, K. Takezawa and S. Sato: Trans. JIM, **25** (1984), 332.
- (17) J. Perkins and R. O. Sponholz: Met. Trans., **15** A (1984), 313.
- (18) M. Nishida and T. Homma: J. de Phys., **43** (1982). Colloque C4, Supplément au n°12, ICOMAT-82, C4-225.
- (19) 本間敏夫, 西田 稔: 日本金属学会講演概要, (1984・4月), p. 313.

—— お手本のなかった Ti-Ni 合金の相変態の研究 ——

米海軍研究所の Buehler 達が Ti-Ni 合金の形状記憶効果を見出したのが 1963 年で、それから 20 有余年を経過している。この間この合金は多くの研究者を引きつけると共にまどわせ続けたものは他にないのではなからうか。

初期の研究で活躍したのは Wang 達である。彼は形状記憶効果を Ti-Ni 合金だけの特異な性質と位置づけ、Mott 転移その他電子論的な理論を展開していた。一方、清水をはじめとするマルテンサイト屋は、マルテンサイト変態の枠内で理解できる現象と考えており、その後この現象は熱弾性型マルテンサイト変態に付随する現象という認識で決着がついた。しかし問題はマルテンサイト変態の結晶構造である。当初から 7 指に余る構造が提唱されていて、実験的にも理論的にも満足のいく構造の定められたのはごく最近のことである。こうして得られた結晶構造は、 β 相合金のような 2 次元稠密面の積層構造ではなく、3 次元的に稠密な構造であった。たかが構造解析にこれだけ時間がかかったのは、最近までマルテンサイト単結晶が得られなかったことと、 β 相合金の長周期積層構造の先入観が災にしていたためと思われる。

もっと厄介なのは、マルテンサイト変態とそれに前駆する“R 相変態”のかかわりであった。このような相変態の存在は、既に 1965 年 Dautovich らおよび Wang らによって見出されていたが、当時の研究者にとって最も

困ったことは、この現象には再現性のないように見えることであった。つまり組成や熱処理によって結果が敏感に変わり、R 相変態が見えたり見えなかったりしたわけである。結論を言えば、Ti-Ni 合金ではマルテンサイト変態と R 相変態が競合関係にあり T_R 点と M_s 点のどちらが上にくるかによって、R 相変態が現われたり、現われなかったりするるのであるが、このことを理解するのに約 10 年かかっている。この理解への到達には、Fe 元素の添加によりマルテンサイト変態と R 相変態が分離することを見出した本間らの研究が大きな力となっている。この後 $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ 合金単結晶を用いた中性子回折で、incommensurate 相を経て commensurate 相に至る相変態であることがわかったが、その成因が電荷密度波の生成に起因するものであるかどうかについては、いまだ尾を引いている。この場合には、R 相変態そのものの特異性と、マルテンサイト変態と R 相変態のからみ合い、および単結晶の得難さ等がこの現象の理解を困難にした原因と思われる。

こうみてくると、この合金の理解をはばんできた原因には種々あるが、あえて 1 つだけ挙げるとしたら、それは β 相合金のようなお手本がなかったことによるのではないだろうか。最近日本人の創造的研究に対する議論がやかましい。この合金は我々日本人が挑戦すべき格好の材料である。(K.O.記)