形状記憶合金の 最近の応用開発研究

山 内 清*

1. は じ め に

形状記憶合金は、形状記憶効果および超弾性を有する機能材料として注目され、エレクトロニクス、メカトロニクスなどの幅広い分野において、これまでの金属材料では実施されえなかった応用開発がすすめられている。

形状記憶合金として代表的な Ti-Ni 合金は高温相の母相で CsCl 型構造を示し、低温相のマルテンサイト相で単斜晶の結晶構造を示す。高温相の母相は硬くて変形しにくい、低温相のマルテンサイト相は柔らかく変形しやすい。低温相には兄弟晶とよばれる方位の異なる領域があり、変形はそれらの界面が移動することによって起こり、転位による永久変形はない。形状記憶効果とは、ある形状の試料を低温相で変形させても永久変形をうけていないために、これを加熱によって逆変態させ高温相にすると、変形が回復する現象である。一方、超弾性も形状記憶効果と同様の原理によって起きる。すなわち、ある形状の試料を母相で変形させると、変形によって低温相(応力誘起マルテンサイト相)が生成し、除荷と同時に可逆的に逆変態が起き、変形が回復する現象である⁽¹⁾。

金属材料に形状記憶効果があることは、1951年に Au-Cd 合金に見いだされ、1960年には同合金を使った温度スイッチが米国で提案された。しかし、実用化のための研究が始まったのは、Ti-Ni 合金が1963年にアメリカの海軍兵器研究所で艦船用構造材料の開発中に偶然発見された以降のことである。Ti-Ni 合金の応用はいち早く人工衛星のアンテナに提案されたが、実用化は航空機の油圧配管継手によって初めてなされた。

国内での応用開発は、Ti-Ni 合金基本特許「NICKEL-BASE ALLOYS」(US, Pat. 3, 174, 851)および応用基本特許「熱エネルギーを機械エネルギーへ変換する装置」(実公

昭49-309)が相次いで期限切れを迎えた1981年以降に本格化した。当時は、実用化のための特性データが不足していたせいもあって、おもちゃにとりあえず使われた。次いで、乾燥庫のシャッター、電子レンジのダンパー、エアコンの風向制御等の感温アクチュエータに使われ、各メーカーは応用開発にしのぎをけずった。

合金の機能性で見ると、形状記憶効果を利用したものが先行し、超弾性を利用したものは、それまで米国でアーチワイヤーに僅かに使われていたにすぎなかったが、国内でのカテーテルガイドワイヤーおよびブラジャーへの応用で一気に広まった(表1に商品化年表)⁽²⁾。

応用開発の本格化から10年を越えた現在、すっかりその勢いは失われ、新規開発品が新聞などに報道されることも少なくなった。また、表中の商品を含めこれまでの商品の多くはコスト、信頼性などの点で他の機能部品に替えられている。新素材は目新しいことで商品化されるケースが多いが必然性に欠けるものはいずれ消滅の道は避けられない。しかしながら、筆者ら合金メーカーは、これまでは合金の普及啓蒙活動であり、これからが材料としての市民権を得る応用開発のはじまりと考えている。そのためには合金の特徴を引き出す商品開発と、それを支える合金性能の改善および新プロセスの導入によるコスト低減、新機能化などの課題を克服しなければならない。以下、現在の応用開発状況について述べる。

2. 合金性能の改善

現在、実用化されている形状記憶合金は Ti-Ni 合金のみであると言っても過言ではない。それは合金性能(形状回復力、温度ヒステリシス、再現性、信頼性など)と機能コスト(仕事量当りの合金単価)の点で他の合金に比べ優れていることに

* 株式会社トーキン材料開発研究所副部長(〒982 仙台市太白区郡山6-7-1)
Recent Application of Shape Memory Alloy; Kiyoshi Yamauchi (Materials Research Laboratory, Tokin Corporation, Sendai)
Keywords: *shape memory alloy, titanium-nickel alloy, development and application*
1993年6月1日受理

表 1 形状記憶合金商品化年表.

年度	'81	'82	'83	'84	'85	'86	'87	'88	'89	'90	'91
分野											
家電		電子レンジ	コーヒーメーカー	シャワー	炊飯器						アンテナ
		エアコン	VTR ウォシュレット	ゆで卵							
自動車			フォグランプ	ラジエータバルブ							
			ファンクラッチ	エンジンガラ音防止							
生活関連	おもちゃ	乾燥庫	火災報知機			ブラジャー		コルセット	釣糸		
								メガネフレーム		浄水器	
建築		ハウス換気口				床下換気口		軒下換気口			
										岩石破砕器	
エネルギー	ヒートエンジン										
産業機器	パイプ継手				ロボット						
医療	アーチワイヤー						ガイドワイヤー		人工歯根		

超弾性利用

他ならない。しかし、形状記憶合金の実用領域を広げ、商品アイテムを増やすためには、合金性能の一段の改善が必要である。

(1) 形状回復温度の高温化

Ti-Ni 合金の設定可能な形状回復温度 (A_s 温度) は 173~373 K である、更に、温度ヒステリシス、信頼性などを考慮した加工熱処理あるいは時効処理を行うと中間相 (R 相) の出現によって、その A_s 温度は 293~333 K に狭くなる⁽³⁾⁽⁴⁾。このため実用化は生活環境温度近傍に限られ、373 K 以上で機能することが求められる防災・保安関連への合金の実用化はほとんどなされていない。

Ti-Ni 合金に第三元素を添加して A_s 温度を変化させる試みは、3d 遷移元素をはじめとして多くの元素について行われた⁽⁵⁾。しかし、一部の例外を除いて A_s 温度の上昇の成果は認められなかった。

Matveeva らは Ti-Pd 擬二元合金が高温相で B2 構造およびマルテンサイト相で斜方晶 B19 構造を示し、低温相から高温相へ 783 K で変態することを見いだした⁽⁶⁾。その後、江南や守護らは Pd の一部を Fe, Cr, W, Ni 等で置換し、それぞれの変態の挙動を調べた。その結果の一例を図 1 に示したが、置換元素によって異なるがいずれも A_s 温度は 783 K 以下で任意に設定可能で、かつ良好な形状記憶合金としての確認をしている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。また、筆者らは後述の回転液中紡糸法による直接線材化を行い、加工熱処理により 373 K 以上での超弾性の発現を確認している。

これらの応用は原子炉内の温度モニター (773 K 作動)、燃料棒のキャップ (573 K 作動)、バーナーの逆火防止弁 (473

図 1 $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{(50-x)}\text{X}_x$ 合金の A_s 温度と添加量の関係。

K 作動) など従来の合金では達成できなかった高温領域で進められている。

また、新しい合金系で、1990 年米国特許 (US. Pat. 5, 114, 504) に Ti-Ni 合金の Ti の一部を Hf で置換した高温形状記憶合金が提案されており、その確認実験が始まっている。ちなみに Hf25 原子% 添加合金の A_s 温度は 703 K である。

(2) 超弾性の低温化

形状記憶合金に超弾性があることは Wasilewski らによって見いだされた⁽⁹⁾。大塚らは加工熱処理によってすべりの臨界応力を高くすることで、超弾性の温度領域が拡大すると同時に繰り返しの耐久性が向上することを明らかにした⁽¹⁰⁾。

しかし、この加工熱処理によると、Ti-Ni 合金組成を A_s 温

図2 加工熱処理材の応力-ひずみ曲線。
(40%減面率加工後 773 K, 1.8 ks)

度 273 K 以下に設定しても R 相の出現によって、超弾性出現温度は高温側にシフトする。

通信、自動車など屋外での用途の場合、外気温を考えると氷点下でのバネ特性保持、すなわち超弾性の低温化は不可欠である。

Ti-Ni 合金に第三元素を添加した Ti-Ni-X 合金は、前項で述べたように、ほとんどの場合 As 温度の上昇にはつながらず、低温化の傾向を示す。これは超弾性の低温化に極めて有効であるが、バネ材としての繰り返しを考慮すると添加元素は限定される。有効添加元素例の V 添加合金の 773 K 加工熱処理材の応力-ひずみ曲線の例を図 2 に示したが、超弾性の出現温度は 263 K である。

これらはすでにメガネフレーム、携帯電話アンテナ、ヘッドホーンなど氷点下からの超弾性を必要とする用途に使用されている。

(3) 可逆性の改善

形状記憶合金を可逆的な感温駆動素子として使用する場合、低温相での合金素子変形の外力となるバイアスバネを必要とする。しかし、温度変化で可逆的形状変化をする素子は上記バイアスを不要とするため駆動素子の小型化ができる。

可逆性を付与する方法として時効、強加工、トレーニングなどがあるが再現性、変化量に難点があった。西田らは Ti-Ni 合金の Ni 過剰側素子を拘束時効によって $Ti_{11}Ni_{14}$ 相を析出させ、その析出界面に拘束によるひずみの応力場を設けることで、最大伸びひずみ 2% の定量的な可逆形状記憶効果を見いだした⁽¹¹⁾。これは VTR 防塵窓、換気口、火災報知器などにすでに実用化されている。また、最近、堀川らは合金をマルテンサイト相で 15% 程度の伸びひずみを加えることで最大 7~8% の可逆性が得られることを見いだしている⁽¹²⁾。

3. プロセスの改善

Ti-Ni 合金は金属間化合物の中で希な塑性加工可能な合金

と言われている。しかし、その加工性は悪く、コストの大半は加工費と言ってもよい。一例として線材化の場合、合金の加工硬化が激しく断面積率が 20~30% の伸線加工毎に焼鈍を繰り返さなければならない。また、絞り加工などは極めて難しく、実用的な素材の形状は線材(丸線、角線、潰線)および板材である。

形状記憶合金の用途拡大のためのプロセス改善は、加工コストの低減、新機能化の実現に大別できる。表 2 に現在行われているものの代表例を示した。その中で筆者らが検討した回転液中紡糸法(紡糸法)について以下紹介する。

大中は合金溶湯をノズルから回転液中に噴射することによって直接線材が得られることを見いだした。しかし、紡糸法によって得られた線材は真円度化および組織強化のために後加工を必要とする。このため、Fe-Si-B 合金のように紡糸法でアモルファス細線($\phi 0.1$ mm)が得られる合金以外は、欠陥のない後加工可能な線材は得難いとされていた。

しかし、Ti-Ni 合金についても、ノズル(黒鉛)、冷媒(非水系)ドラム回転数などの条件を検討することで、 $\phi 0.15$ mm の線材が得られることがわかった(図 3 に TiNi 合金紡糸写真)⁽¹³⁾。更に、紡糸法によれば高含有量 Cu 添加合金の線材化も可能である。Cu 添加合金は通電加熱に強く、出力

表 2 プロセス開発技術概要。

名 称	目的	概 要
粉末冶金	コスト	アトマイズ等による合金粉末をニヤネットに成形。
自己燃焼法	コスト	原料 Ni, Ti 粉末を混合により発熱・拡散させて合金化。
束ね伸線法	コスト	原料 Ni, Ti 線を束ね伸線により拡散させて合金化。
回転液中紡糸法	コスト 新機能	合金溶湯を回転液中に噴射して直接線材化。
急冷薄帯法	コスト 新機能	合金溶湯を回転ロールに噴射して直接リボン化。
スパッタ法	新機能	合金、原料ターゲットをスパッタして薄膜化。

図3 Ti-Ni 合金の回転液中紡糸写真。

の大きな素子であるが、添加量が15原子%以上になると通常法では溶解後の冷却過程でCuが析出し、後加工ができない。しかし、紡糸法では急冷凝固できるためCuの析出を抑えることができる。

4. 応 用

形状記憶合金の最近の応用開発動向は形状記憶効果の新規用途と超弾性の幅広い分野での展開である。形状記憶特性のなかで超弾性は他の合金に例を見ない特徴であり、通産省が1986年に出した将来予測資料でも2000年には形状記憶合金は年当り1000億円市場に成長し、その中で超弾性は800億円としている⁽¹⁴⁾。

調査から7年たった現在、超弾性の応用は形状記憶効果を上回り、素材ベースの実績は超弾性が20億円、形状記憶効果が6億円と推定される。

以下これから期待される新用途および成長と思われる分野について2,3述べる。

(1) 固体圧力源としての利用—静的岩石破砕器⁽¹⁵⁾

ダイナマイトを使わない無発破工法いわゆる静的岩石破砕工法は都市部近傍のトンネル掘削、ビル解体等の建設土木事業での環境対策上不可欠なものである。現在、人力によるクサビ打ち込み、膨張性セメント、油圧ジャッキなどの方法が使われているが、反応時間、メンテナンス等に難点がある。

一方、形状記憶合金の逆変態に伴う形状回復力は最大700 MPaを示すことは知られていたが、これを固体圧力源として利用することはこれまでにはなかった。この利用法はこれまでのセンサーとアクチュエータを兼ねた駆動素子が作動温度、ストローク、繰り返し等を満足させる繊細さを求められたのに対し、形状回復力を最大限相手に伝えること、すなわちボパイの缶詰でよく、極めて単純な使い方である。

破砕器の構成は岩石に圧力を伝え易くするためのテーパ形状載荷板と圧力源としての形状記憶合金からなっている(図4)。形状記憶合金は A_s 温度323 KのTi-Ni合金を $\phi 15$

図4 岩石破砕器写真.

mm長さ29 mmに加工し、27.5 mmに予圧縮されている。この合金1個当りの形状回復力は10トンを示し(図5)、合金の数は破砕器の長さを変えることで破砕器当り3~9個同時装填できる。

実際の構造物破砕の場合は、破砕器の種類と個数は破砕構造物の強度、大きさおよび穿孔数によって決定され、合金の A_s 温度以上への加熱はヒーターによって行う。

図6に花崗岩破砕実施例を示したが破砕はヒーター通電後2分で完了している。

この破砕器は構造物のき裂方向制御が容易、ブレーカなどの大型機が不要、反応時間が短いなどの実用的利点のみならず、形状記憶合金の全く新規な用途として国内外から注目を集めている。

図5 荷重-変位曲線(Ti_{49.5}Ni_{50.5}; 673 K, 3.6 ks).
細実線: 初期載荷-除荷特性(常温下).
太実線: 回復力-回復変形特性(高温下).

図6 花崗岩破砕写真.

(2) 超弾性の医療器具への利用—ガイドワイヤー

最近の人体の疾患部診断には血管造影カテーテルを用いることが一般的になっている。血管造影は、太腿部動脈に設けられた導入口から送られたカテーテルを通して造影剤を注入して行われる(図7に脳動静脈奇形の造影写真)。この時、医者は予めカテーテルの案内役を果たすガイドワイヤーを目的部位まで、モニターを見ながら前記導入口からの操作で誘導する。このため、ワイヤーは先端トルク伝達性、耐キンク性に優れていなければならない。

ガイドワイヤーはステンレス線のヘリカルコイルに樹脂をコートしたものが主に米国のメーカによって製造されていた。約7年前、形状記憶合金の直線形状超弾性線を用いた商品を国内の医療器メーカが開発した結果、ワイヤーが細くできる、トルク伝達性に優れるなどの特徴が評価され、現在では国内市場の大半を占めるに至っている。図8にガイドワイヤーの構造例を示したが、線材の周囲には造影性をあげるためにBa粉末を含んだウレタンが被覆され、更にその外側には滑りを良くするための親水性ポリマーがコートされている。

超弾性の人体への応用は他にも注射針、ステント材などへの適用が検討されている。ただし、Niイオンの皮膚アレルギー、細胞毒性などの点から長期留置の用途には非Ni系合

図7 脳動静脈奇形の血管造影写真(昭和大・宇佐美氏提供)。
1: 造影剤注入カテーテル。
2: 造影された奇形部。

図8 ガイドワイヤー概念図。

金、たとえばTi-Pd合金が検討されている。

(3) 超小型アクチュエータへの利用—マイクロマシン

マイクロマシンは半導体製造などの高度で精密な各種産業分野、患者の肉体的苦痛を少なくする血管内手術などの高度な医療技術分野など、きわめて幅広い分野での利用が期待されている。これをうけて、次世代大型プロジェクト「財団法人マイクロマシンセンター」が通産省のバックアップで設立され、2000年の実用化を目指している。

マイクロマシンの駆動素子には圧電セラミックス、静電モータなどが挙げられるが、それらの中で形状記憶合金は駆動力、駆動ストロークは他のものに比べ圧倒的に大きく、その駆動エネルギーは通電による抵抗加熱でよく周辺機構への影響を少なくできるなどの利点が考えられている。

すでに米国ではスパッタによって得られた薄膜を実際使うことを検討している。また国内でもスパッタ薄膜の製造技術開発およびマシンへの要素技術開発はすでにスタートしている。

5. おわりに

形状記憶合金に関する「変態温度測定法(H7101)」「コイルバネ試験法(H7104他)」はJISに制定された。また需要の将来予測でもこれからも伸長すると考えられている。現在、学界レベルでは一時期の応用研究から基礎研究に戻っているように見えるが、これは材料として定着した形状記憶合金の次への飛躍のための充電期と思われる。

文 献

- (1) L. Delaey, P. F. Gbin, G. Guenin and H. Warlimont: ICOMAT-79, Cambridge, Mass, (1979), 400.
- (2) 山内 清: 繊維機械学会誌, **42**, No. 11(1989), 27.
- (3) 轟 恒彦: 日本金属学会誌, **49**(1975), 439.
- (4) 守護嘉朗, 山内 清, 宮川 量, 本間敏夫: 選研彙報, **38**, No. 4(1972), 255.
- (5) たとえば本間敏夫, 守護嘉朗, 松本 実: 選研彙報, **28**(1972), 209.
- (6) N. M. Matveeva, Yu. K. Kovneristyi, A. S. Savinov, V. P. Sivokha and V. N. Khachin: J. de Physique, **43**(1982), C4-249.
- (7) 守護嘉朗, 矢木与志正, 本間敏夫: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1985), p. 417.
- (8) たとえば江南和幸, 吉田智信, 関 博司, 稔野宗次: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1985), p. 112.
- (9) C. M. Jakson, C. J. Wagner and R. J. Wasilewski: NASA-SP5110, (1972), 63.
- (10) S. Miyazaki, K. Otuka and Y. Suzuki: J. de Phys., **43**, Suppl. No. 12(1982), C4-255.
- (11) M. Nishida and T. Honma: Scripta Met., **18**, No. 11(1984), 1293.
- (12) 堀川 宏, 植木達彦: 日本金属学会春期大会講演概要, (1993), p. 228.
- (13) 石川 洋, 木村 栄, 山内 清: トーキン技報, **18**(1991), 1.
- (14) 通産資料調査会編: 新素材便覧, (1986).
- (15) 金子勝比古, 西田 稔, 稲葉 力, 山内 清: 資源・素材学会誌, **107**(1991), 959.