最高作動温度を示す形状記憶合金

山 内 清*

表1 形状記憶合金応用商品と特徴.

商 品	合 金	機能	形状回復温度 (K)	常用温度 (K)
メガネフレーム	TiNi 合金	超弾性	263	室温
携帯電話アンテナ			263	室温
ガイドワイヤー			273	生体温度
アーチワイヤー			273	生体温度
パイプ継手	TiNi 合金	形状記憶	223	室温
床下換気口			278	273~283
エアコン			303	293~313
シャワーバルブ			313	303~323
コーヒーメーカー			343	333~353
炊飯器			343	333~353

1. は じ め に

TiNi 合金を初めとする形状記憶合金がマルテンサイト変態を示し、その形状記憶効果および超弾性がマルテンサイト相から母相への逆変態に付随して起きることは良く知られているところである。また、これらはこれまでの金属材料に見られなかった新機能材料として注目され、その応用開発はエレクトロニクス、メカトロニクスなどの幅広い分野において進められている。

TiNi 合金特許期限切れの1980年以降、開発された商品とその特性を表1に示した⁽¹⁾。

形状記憶合金は TiNi のみならず CuZnAl などの Cu 基合金、NiAl 合金、FeMnSi 合金など20種を越えているが、実用化されたのは TiNi 合金のみであり、形状回復温度は 353 K 未満の用途に限定されてる。

開発初期の頃、Cu 基合金や一部の Fe 基合金は安価で最高で 473 K 程度の形状回復温度を持つために、防災関連のスプリング、防火扉や安全関連の継ぎ手やヒューズなどへの用途が提案された。これを受け、Ti, Be, Co など添加による結晶粒微細化や時効処理による特性改質が試みられたが実用化には至らなかった。国内でも合金メーカー数社が開発に参入したが、現在ではすべて撤退を余儀なくされている。

一方、TiNi 合金の変態温度はマトリックスの Ni 濃度に依存し、逆変態完了温度 (A_f 温度) は最高で 393 K を示すが、繰返し寿命、特性を考慮した加工熱処理を行うと Ni 濃度に依らず 353 K 以下に収束する。加工熱処理は強加工により高められた素材の転位密度を低下させないように、その後

の記憶熱処理温度を再結晶温度未満に抑える方法である⁽²⁾。

これは TiNi および TiNi-X 合金に固有の方法であり、この技術の開発が実用化に貢献している。

しかし、373 K を越えて作動を求められる素子の需要は大きく、前記スプリングなどの防災関連、原子炉の温度センサー (773 K)、ガスバーナー逆火防止弁 (473 K)、半導体検査装置 (423 K) などへの引き合いは相変わらず続いている。本稿では、TiNi 合金による高温化の開発経緯、Ti をベースにした Ti-X 合金の現状と実用化研究について述べる。

2. 高温化の現状

(1) TiNi 合金強変形による高温化

温度センサーとアクチュエータの機能を合わせて持つ感温駆動素子としての TiNi 合金研究は合金開発当初から進めら

* 商品開発部技術部長；株式会社トーキン(〒982 仙台市太白区郡山6-7-1)
Shape Memory Alloy Having the Highest Shape Recovery Temperature; Kiyoshi Yamauchi (Materials Development Laboratory, Tokin Corporation, Sendai)
Keywords: shape memory alloy, titanium-nickel alloy, titanium-palladium alloy, martensitic transformation
1996年7月18日受理

れてきた。その研究の中で合金の変態温度が予歪みの増加と共に上昇することが見出されている⁽³⁾。

また、この性質を利用した時限爆弾用ヒューズが検討されている⁽⁴⁾。図1にそのモデルを示したが、点火用スライド板は板上のロックピンで拘束されているが、ピンに架けられたTiNi合金線が通電による形状回復で収縮してロックを解放すると同時に、板側面のバネの力で作動する仕組みになっている。合金素子には $\phi 0.25\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ の細線を使うことで、通電加熱に要するバッテリーの消費を抑えて、素子の回復力・作動ストロークを確保している。素子の作動温度は年間の環境温度を考慮すると最低でも373 Kが求められる。この場合、合金の組成を変えても達成し得ないため、素子に予歪みを加えて作動温度の上昇を試みている。

試料にはTi-49.5Ni合金を $\phi 0.25\text{ mm}$ まで加工後698 K-1.8 ksの熱処理を行い、それぞれ0%から最大11.5%の予歪みを加えた。DSCによる吸熱ピーク(逆変態ピーク)を図2に示した。予歪み9.4%の試料は予歪み0%に対し70度程度

図1 時限爆弾ヒューズの概念図。

図2 予歪みTiNi合金のDSC逆変態ピーク。
(Ti-49.5Ni合金；冷間加工後698 K-1.8 ks処理)

の変態温度上昇が認められている。これで目的の373 Kの環境下で誤動作しない高温形状記憶素子の製作は可能となるが、この場合は一回限りの使用に限定される。TiNi合金の回復可能な予歪みは繰返しを考慮しなくても8%が限界で、それを越えると A_f 温度以上に加熱しても歪みは残り、繰返しによってその量は蓄積され A_f 温度、回復量は低下する。このような予歪みによって変態温度を上昇させる実用例はパイプ継ぎ手に現在使われている。

(2) TiNi-X合金

TiNi合金に第三元素を添加して変態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⁾⁽⁶⁾。しかし、殆どの場合変態温度の上昇にはつながらず、低温化の傾向を示す(図3参照)。

Cr, V添加合金は変態温度の低温化に伴い超弾性特性も低温から発現できるため、メガネフレーム、携帯電話アンテナなどの用途に使用されている。軽元素(Si, B, Beなど)をNiに置換して添加すると変態温度は若干上昇する傾向を示す。しかし、これは添加量の増加に伴うマトリックスNi量低下の為に考えられ、変態温度はTiNi合金の組成を変えた以上には高くならない。これらの添加量は何れも数%程度でそれ以上の添加は形状記憶合金の機能特性が喪失する。ただし、Cuは低濃度置換では20%まで添加してもその機能は損なわれず、添加量が10%前後でマルテンサイト相は単斜晶から斜方晶に変わるが、変態温度の上昇には寄与しない。

(3) Ti基合金

TiPd二元系状態図によれば、等原子比組成近傍のTiPdは約783 K以下の温度ではB19型構造を有し、それより高温ではB2(CsCl)型構造を有する。B2構造からB19型構造への変態はマルテンサイト変態であることが確かめられている⁽⁷⁾。

図3 $\text{TiNi}_{1-x}\text{X}$ 合金の M_s 温度。

また, Au, Pt, Pd 添加合金が高温から低温に冷却することにより BCC から斜方晶にマルテンサイト変態をする高温で作動可能な形状記憶合金であるとして特許出願されている(表 2 に実施例)⁽⁸⁾. 中でも TiPd 合金について Khachin らは M_s 点, M 相の結晶構造と組成の関係を詳しく調べ高温作動素子の実用化を示唆した⁽⁹⁾. その後, 江南や守護らは Pd の一部を Fe, Cr, W, Ni など置換し, それぞれの変態の挙動を調べた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. その結果の一例を図 4 に示したが, 置換元素によって異なるがいずれも M_s 温度は 773 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.

一方, TiNi 合金の Ti を多量の Zr および Hf で置換した合金が前記貴金属置換合金と同等の高温形状記憶合金であることが米国特許に提案されている⁽¹²⁾⁽¹³⁾. 明細書の実施例では, 31Ti-49Ni-20Zr 合金の A_f 温度は 503 K, 21Ti-49Ni-30Hf 合金の A_p 温度は 895 K と報告している.

表 2 Ti 基合金の M_s 温度.

合金組成	組成範囲	M_s 温度 (K)	文献
$Au_{1-x}Ti_x$	$0.525 \leq x \leq 0.600$	$73 \leq M_s \leq 773$	(8)
$Pd_{1-x}Ti_x$	$0.55 \leq x \leq 0.45$	$673 \leq M_s \leq 773$	
$Pt_{1-x}TiCo_x$	$0 \leq x \leq 0.76$	$223 \leq M_s \leq 773$	
$Ni_{1-x}TiPd_x$	$0 < x \leq 1.0$	$73 \leq M_s \leq 773$	
$Ni_{1-x}TiAu_x$	$0 < x \leq 0.76$	$73 \leq M_s \leq 773$	
$Ni_{1-x}TiPd_x$	$0 < x \leq 0.5$	$73 \leq M_s \leq 773$	
$Ti_{1-A-B}Ni_AHf_B$	$0.30 \leq A \leq 0.51$	$353 \leq M_s \leq 673$	(12)
$Ti_{1-A-B}Ni_A(Hf+Zr)_B$	$0.035 \leq B \leq 0.4$	(特許請求範囲)

図 4 TiPd_{1-X}合金の M_s 温度.

3. 実用化研究

筆者らは Ti 基高温形状記憶合金の中で最も研究が進んでいる TiPd 合金素子製造検討を行った. 素子で最も需要が見込める防災関連の作動温度は 373~473 K である. しかし, TiNi 合金と異なり TiPd 合金の変態温度は組成の依存性が低く, 673 K 以下にすることが出来ない. Pd を Fe, Ni などの 3d 元素で置換した合金の変態温度は添加と伴に急激に低下する, しかし W などの 5d 元素はその効果が小さく原子量が大きいことから, 3d 元素との併用で Pd 使用重量を減らして所用の合金素子を得られる経済的效果がある⁽¹⁴⁾.

TiNi 合金と TiPd-W 合金の冷間加工性を比較した結果を図 5 に示した. Pd 合金の伸びは焼鈍後で 10~15% (Ti-Ni 合金伸び; 60%) であるが, 30% の減面加工後も 5% の伸びを保持しており, その後のバネなどの加工が可能である. また, 防災用素子として試作した A_f 400 K および A_f 450 K (いずれも溶体化処理後) を示す TiPd-Ni-W 合金を 30% 冷間加工後 773 K の加工熱処理を行った試料の引張試験と曲げによる形状回復試験の結果を図 6, 図 7 に示したが, いずれも 50 度程度の A_f 温度低下はあるものの, 良好な超弾性特性と形状回復が認められる. ただし, 図 6 から明らかなように繰り返しに依って徐々に歪みが残留することおよび伸びが TiNi 合金に比べ小さいことなど解決の課題は多い.

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減面加工率で 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, 工業的に一般的に用いられているプロセス (高周波誘導溶解→鋳造→熱間加工→冷間加工) では最終素線の歩留まりは 30~40%, 詰まり原料

図 5 TiNi 合金と TiPd-W 合金の加工硬化曲線.

図6 Ti-20Pd-25Ni-5W 合金の応力-歪み曲線。
(30%冷間加工後 773 K-1.8 ks 処理)
($A_f=400$ K: 溶体化処理)

図7 Ti-22Pd-23Ni-5W 合金の曲げ試験。
(30%冷間加工後処理後 773 K-1.8 ks)
($A_f=450$ K: 溶体化処理)

の半分以上は捨てている。鋼やステンレスなどは各工程で発生したスクラップは原料として再利用するが、TiNi 合金では精製が困難な為に使えない。このことが合金を高価にさせる原因となっている。原料費は kg 当たり 1000 円 (Ti, Ni 各約 1000 円) に対し合金素材価格が 3 万から 5 万円となる所以

である(数年前は 10 万円)。

Ni に Pd, Au など大量に置換した合金では素材歩留まり向上、工程の簡素化はコストに大きく反映する。その方法の一つにスパッタリングによる薄膜化がある。薄膜化は将来のマイクロマシン用素子として実用化の研究がされているが、TiNi Alloy Company(米)は Hf 添加合金の研究を進めている⁽¹⁵⁾。一方、筆者らは溶湯をノズルから液中に噴射して細線を得る回転液中紡糸法によって TiPd 系合金の線材化を、黒鉛製ノズルで Ti のノズルとの反応を抑えるおよび回転液を従来の水から石油系非水液で酸素の侵入を抑えるなどの考慮をすることで最大 $\phi 2$ mm まで可能としている⁽¹⁶⁾。

4. お わ り に

現在の形状記憶合金用途の主流は超弾性である。携帯電話アンテナ、メガネフレーム、ガイドワイヤーなどはその分野での主流を占めている。また、最近の動向を見ると新商品開発による市場拡大の展望が見えず、一時的にせよ撤退を決めたメーカーが現れている。しかし、これら高温変態形状記憶合金実用化による TiNi 合金にない新機能の付加は、これまでの形状記憶合金市場と異なる新分野の開拓に大きく寄与するものと考えられる。

文 献

- (1) 山内 清: 日本金属学会会報, **32**(1993), 495.
- (2) S. Miyazaki, K. Otuka and Y. Suzuki: J. de Phys., **43**, Suppl. No. 12(1982), C4-255.
- (3) C. M. Jackson, H. J. Wagner and R. J. Wasilewski: NASA-SP 5220, (1972), 52.
- (4) D. Golgstein, E. Alexweiner: 'Nitinol-Based Fuse Arming Component', NSWXTR88-340, (1988).
- (5) 本間敏夫, 守護嘉朗, 松本 実: 選研彙報, **28**(1972), 209.
- (6) K. H. Eckelmeyer: Scripta Met., **10**(1976), 667.
- (7) H. C. Donkersloot and J. H. N. van Vucht: J. Less COMMON Met., **20**(1970), 83.
- (8) 特開昭 46-1502.
- (9) V. N. Khachin, N. M. Matveeva, V. I. Sivokha: Dokl. AN. SSSR, **257**(1981), 167.
- (10) K. Enami, T. Yoshida and S. Nenno: Proc. ICOMAT-86, The Japan Institute of Metals, (1986), 103.
- (11) K. Enami and T. Hoshiya: Proc. Mat-Tech'90, 1, Finland, (1990).
- (12) U. S. Pat. No. 5, 114, 504.
- (13) U. S. Pat. No. 5, 108, 523.
- (14) K. Enami, K. Yamauchi, T. Seto and O. Takahata: Advanced Mat. '93(1994), 1021.
- (15) A. D. Johnson, V. V. Martynov and R. S. Minners: Journal De Physiq., **5**(1995), C8-783.
- (16) 石川 洋, 木村 栄, 山内 清: トーキン技報, **18**(1991), 1.