



可逆形状記憶効果について

稔 野 宗 次*

本稿では形状記憶効果とくに江南らにより当研究室**で見いだされた可逆形状記憶効果¹⁾について紹介する。

形状記憶合金に関する総合報告ないしは解説としては、本学産業科学研究所、清水謙一²⁾、大塚和弘³⁾の両氏によるものがあり、参照されたい。

説明の便宜上、Cu-Zn-Ga合金についての佐分利ら⁴⁾の実験を例示しよう。図1に示す合金の組成はCu-20.4at.% Zn-12.5at.% Gaであり、そのMs点(高温の母相から冷却中にマルテンサイトが生じはじめる温度)は35°C、Mf点(マルテンサイト変態完了温度)は20°C；

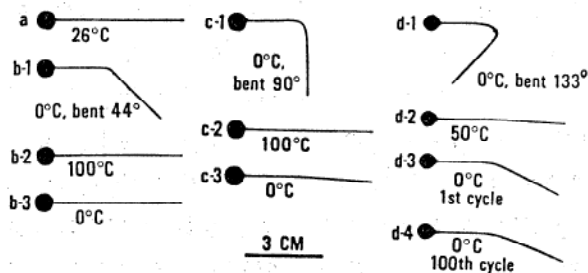


図1 Cu-Zn-Ga合金の形状記憶効果及び可逆形状記憶効果

- (a) 原形。(b-1) 0°Cで44°曲げる。
 (b-2) 100°Cに加熱。(b-3) 0°Cまで冷却。
 (c-1) 0°Cで90°曲げる。
 (c-2) 100°Cに加熱。(c-3) 0°Cまで冷却。
 (d-1) 0°Cで133°曲げる。
 (d-2) 50°Cに加熱。
 (d-3) 0°Cまで冷却(0°Cと100°C間の最初の熱サイクル)。試片は25°の角度まで自然に曲がる。
 (d-4) 100回目の冷却・加熱サイクルにおける、0°Cへの冷却。試片は21°の角度まで曲る。

* 稔野宗次 (Soji NENNO), 大阪大学工学部, 金属材料工学科, 教授, 工学博士, Ph. D. 金属物性工学

** 大阪市立大学理学部物理, 永沢 耿氏 (現奈良女子大物理, 教授) と共同研究。

As点(加熱に際し、マルテンサイトから母相への逆変態開始温度)は22°C、Af点(逆変態完了温度)は40°Cである。従って母相⇄マルテンサイト変態は20~40°Cのせまい温度範囲で起ることがわかり、大ざっぱに言って、このような変態温度範囲のせまいマルテンサイトを熱弾性型マルテンサイトという。上記変態特性温度(Msなど)は合金固有のもので、組成に敏感に依存する。この合金は、本質的にはβ黄銅(Cn-Zn)型電子化合物であり、Gaを添加したのはMs点調整のためである。試片の寸法は2×0.7×50mmで、前処理としては直空にした石英アンプルにこの試片を封じ込み、800°C 2hr保持した後、水-食塩水に焼入れし、電解研磨したものである。最終寸法は2×0.4×50mmである。図1は形状記憶効果及び可逆形状記憶効果に伴う試片の外形変化を示したものである。まず図1(a)は上記方法で作成した試片の室温における外形で、まっすぐである。この状態では試片はマルテンサイトになっている。この試片を0°Cで44°だけ曲げたものが図(b-1)である。これを100°Cに加熱すると外形が元に戻りまっすぐになる(図(b-2))。この状態では完全に母相に戻っている。この試片を0°Cまで冷却しても外形の変化は生じない。さらに、再び100°Cと0°Cの間で加熱・冷却を繰り返しても試片の外形の変化は生じない。従って形状記憶は1回きりである。再び形状記憶を起させるためには、0°Cで永久変形を新たに与えねばならない。以上のように、マルテンサイトの状態で永久変形(図(b-1))を与えて、これをAf点以上に加熱すると形状が完全に元に戻る。即ち母相の形状を記憶する現象を形状記憶効果と呼ぶ。合金が形状記憶効果を示す条件として、大塚、清水は(1)マルテンサイト変態が熱弾性型であること；(2)母相が規則格子

構造をもつこと；(3) マルテンサイト中の内部欠陥が双晶又は積層欠陥であること，を挙げている。

次に同一試片を 0°C で 90° 曲げ(図c-1)， 100°C に加熱すると外形は直直(図c-2)になる。これをそのまま 0°C に冷却するだけで試片は僅かだけ最初の変形方向に曲がる(図c-3)。この傾向は 0°C での変形量を多くすることにより更に顕著になる。図d-1に示すように 0°C で 133° 曲げ(曲率半径3mm)した後， 50°C に加熱すると試片はほぼ直直になるが，よく見ると僅か(角度にして約 2°)に下方へ曲っている(図d-2)。これをそのまま 0°C まで冷却するだけで図d-3に示すように著しく下方に曲がる。この加熱・冷却サイクルを100回繰り返した後の 0°C での外形を図d-4に示す。このようにMs点を挟む上下の温度で加熱・冷却を繰り返すと試片が何回でも高温の形状と低温の形状を繰り返すとる現象を可逆形状記憶効果と呼ぶ。この試片の曲り角度を測定し，加熱・冷却サイクル数に対してプロットしたものが図2である。

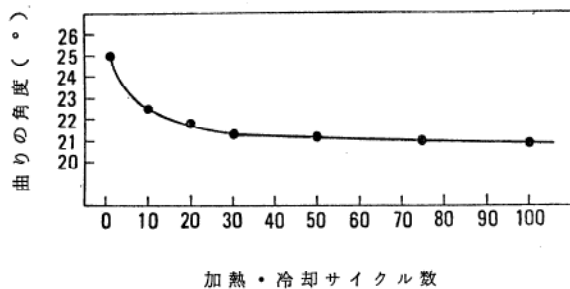


図2 Cu-Zn-Ga 試片の 0°C における曲り角度(°)のサイクル数依存性。

る。この図から明らかなように曲り角度は30サイクルまではやや急に減少するが，それ以上のサイクル数ではほとんど変化しないことがわかる。我々の研究のあとで，Wasilewski がサイクル数を30万回までしらべたが，約30サイクル以上では曲り角度は一定であることを実証している。図2からわかるように，完全にマルテンサイトになっている試片に加える永久変形量が少いときは通常の形状記憶効果しか現われないが，永久変形量が多くなると可逆形状記憶効果が出現する。それでは永久変形量をどの大きさにすれば可逆形状記憶効果が出現するかという

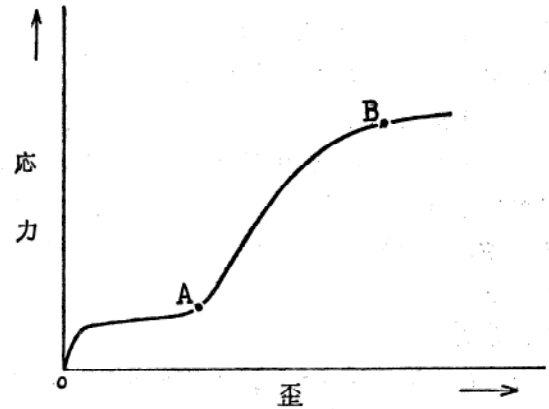


図3 マルテンサイト結晶の応力-歪曲線

と，図3に示す応力-歪曲線上で合金のマルテンサイト結晶の第一降伏点を越え，容易塑性流動領域を過ぎる部分でかつすべり変形による永久歪が多量に生ずる以前，即ち図3のA点とB点の間である。上記変形を与えた試片をAf点以上に加熱すると，試片はその変形前の形状(原形)に戻る。この試片をMf点以下に再度冷却すると合金は再びマルテンサイト相に変態し変形時の形状に戻る。かくして加熱冷却の繰り返しの伴い原形⇄変形時の形状を繰り返し再現できる。上記変形は曲げ，ねじり，引張，圧縮，圧延等の任意の変形であってよい。もし，変形量が少く合金のマルテンサイト結晶の第一降伏点附近にとどまると形状回復は1回限り，即ち通常の形状記憶効果が生ずるのみである。図1に例示したCu-Zn-Ga合金はβ黄銅型電子化合物に属するが，この種合金のマルテンサイトを変形すると通常の場合と異なり，塑性変形がすべりによらずに進行する，即ち(1)マルテンサイト相内での双晶変形；(2)新しいマルテンサイト相を形成することによる変形——これには2種類あり，一つは元のマルテンサイト相と異なる結晶構造のマルテンサイト相が形成される場合，他は元のマルテンサイトと同一の構造ではあるが特定方位に揃うような形で変形する場合——の2通りがある。この変形量が小さい(第一降伏点附近)と可逆形状記憶効果は生じないが，図3のA点とB点の間になれば，歪が逆変態後も母相に貯えられて，次の冷却の際にこの歪が引き金となり，形状を変形時の状態に戻す方向にマルテンサイト相が生成す

る。もし、変形が図4のB点を越え、すべり変形を多量に伴う形で進行すると、原形への回復は困難となり、やはり可逆形状記憶効果は損われると考えられる。

以上のことから、形状記憶効果を示す合金は、これに適切な処理を施してやれば、恐らくすべて可逆形状記憶効果を示すものと思われる。可逆形状記憶効果を示す合金の実例は増えており、最近ではFe-Ni, Fe-MnといったFe-基合金⁵⁾についても可逆形状記憶効果が見いだされている。β黄銅型電子化合物や上記Fe-基合金における可逆形状記憶効果の発現機構を統一的な立場で理解しようという試み⁶⁾もなされているが、多くの基礎的な実験的データの積み重ねが必要であろう。

参考文献

1) A. Nagasawa, K. Enami, Y. Ishino, S.

Neeno: Reversible Shape Memory Effect, Scripta Met., 8 (1974), 1055.

特許

特開 昭51—125623:

U. S. Pat. 4019925, 仏 Pat. 7513833,

東独 Pat. 117487, 英 Pat. 1499404.

- 2) C. M. Wayman, K. Shimizu: The Shape Memory Effects in Alloys, Met. Sci. J., 6 (1972), 175.
- 3) 大塚和弘: 超弾性材料と形状記憶材料, 精密機械, 43 (1977), 8号, 956.
- 4) T. Saburi, S. Neeno: Reversible Shape Memory in Cu-Zn-Ga, Scripta Met., 8 (1974), 1363.
- 5) K. Enami, A. Nagasawa, S. Neeno: Reversible Shape Memory Effect in Fe-Base Alloys, Scripta Met., 9 (1975) 941.
- 6) K. Enami, A. Nagasawa, S. Neeno: The Reversible Shape Memory Effect: Its Origin and Mechanism, Proc. of the First JIM International Symposium on "New Aspects of Martensitic Transformation", Kobe, May, 1976, Japan Inst. of Metals, p. 239.