



## 形状記憶合金とその応用

清水 謙 一\*

### 1. まえおき

数年前、本誌の特集号<sup>1)</sup>(金属の最近の話題)に「熱弾性型マルテンサイト変態と記憶効果」と題して、合金の形状記憶効果について解説したことがある。そこでは主として形状記憶効果の現われる理由およびそれが熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金に共通する特有の性質であることを紹介した。ここではその後のこの研究分野における発展およびこの記憶効果の機能的な利用法について紹介することにする。

熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金は、形状記憶効果のほかに擬弾性というもう一つの機能性を持っている。これらの性質は従来の金属に対する通念からすれば思いもよらなかったもので、金属の利用法を大幅に広げるものと思われる。事実、後述するように欧米では太陽熱を利用した装置や省力化のための部品として大段的に利用され始めている。本邦でもそのような利用法の開発が行われることを願って再び筆をとった次第である。

基礎的事柄の記述にあたっては、以前の解説と一部重複せざるを得ないところもあるので、御承知おき願いたい。

### 2. 形状記憶合金の応力-ひずみ線図

図1は Cu-14.5% Al-4.4% Ni (重量%) 合金の単結晶を種々の温度で引張ったときの応力-ひずみ線図である<sup>2)</sup>。線図の形が温度に著しく依存していて、この合金におけるマルテンサイト変態の特性温度(図の右肩に示した  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  および  $A_f$ ) と密接に関係している。 $M_s$  点より上の温度で引張った(a)~(d)では弾性

変形に伴う直線領域につづいて降伏点が見われ、見かけの上では塑性変形を起している。通常の金属ではすべり面に沿う転位の運動によって塑性変形が起きるので、外力を除去してもまた加熱しても試料は永久に変形したままである。しかし図1における見かけの塑性変形は応力誘起マルテンサイト変態によるもので、生成したマルテンサイトは  $A_f$  点より上の温度では応力ゼロの状態でも熱力学的に不安定であるから、除荷すれば逆変態を起して母相に戻ってしまう。この合金では逆変態が結晶学的にも可逆的に行われるから、母相の元の結晶方位に戻って塑性ひずみ(今の場合は変態ひずみ)が完全に消失する((a)~(c))。塑性ひずみが除荷だけで消失する現象を広く擬弾性と呼ぶが、それには原因と機構の違いにより数種類あって、上述のような応力誘起マルテンサイト変態とその逆変態に起因するものを特に“変態擬弾性”と呼んでいる<sup>3)</sup>(超弾性と呼んでいたこともある)。同じ変態擬弾性でも(a)と(c)とで応力-ひずみ線図の形が異なるのは、変形温度によって応力誘起マルテンサイトの形態および結晶構造が異なるからである<sup>2)</sup>。 $M_s$  点と  $A_f$  点との間の温度で引張った(d)ではマルテンサイトが応力ゼロでも安定に存在しうるため、除荷してもマルテンサイト変態による見かけの塑性ひずみが残留する。また  $M_s$  点以下では既に生じたマルテンサイト内の変態双晶およびマルテンサイト兄弟晶の界面が移動することによって塑性ひずみを生ずるが、この場合もマルテンサイトが安定な温度領域であるため、除荷しても塑性ひずみは残留する((e)および(f))。このような試料を  $A_f$  点以上の温度に加熱して逆変態を起させると、この逆変態も結晶学的に可逆的であるから、それらの塑性ひずみは完全に消失して試料は変形前の元の形に戻る。これが“形状記

\*清水謙一 (Ken'ichi SHIMIZU), 大阪大学産業科学研究所, 金属結晶部門, 教授, 理学博士, 金属結晶工学

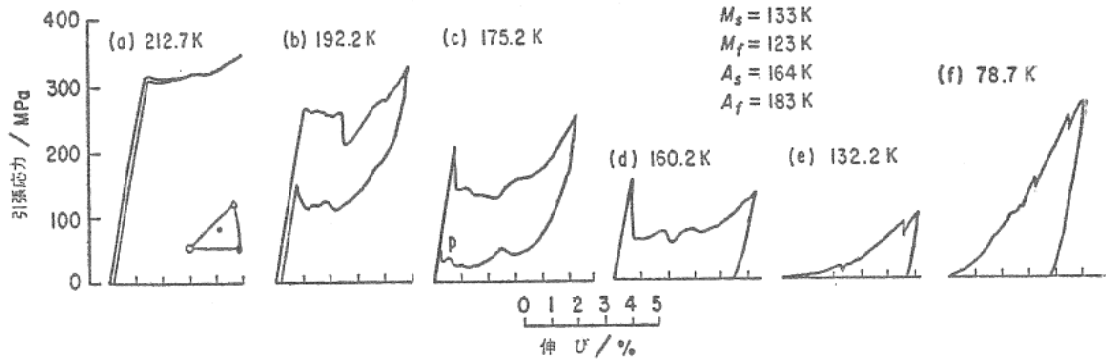


図1 Cu-14.5% Al-4.4% Ni (重量%) 合金単結晶における応力—ひずみ線図の温度による変化 (ひずみ速度:  $4.2 \times 10^{-5}$ /sec).

憶効果”である。したがって、変態擬弾性も形状記憶効果もともに逆変態が形状回復の原動力になっていて、そのどちらが起きるかは変形温度と  $A_f$  点との相対関係で定まる。2つの現象にとって最も基本的なことは、逆変態が結晶学的に全く可逆的に行われているということである。すなわちマルテンサイトは母相の方位を覚えているのである。これが熱弾性型マルテンサイト変態に特有の性質である。

### 3. 2段階変態擬弾性と温度—応力状態図

$A_f$  点より上の温度で引張ると母相とマルテンサイト間の応力誘起変態に伴って変態擬弾性が現われることは上述したが、 $M_f$  点以下の温度でもマルテンサイトが別の結晶構造のマルテンサイトに応力誘起変態し、同じような変態擬弾性の現われることが最近見いだされた<sup>5)</sup>。しかも試料の方位によっては更にまた別の結晶構造のマルテンサイトが応力誘起されて2段階の変態擬弾性を生ずる。図2(a)はそれを示したCu-14%Al-4.2%Ni合金単結晶の応力—ひずみ線図である。母相  $\beta_1$  (DO<sub>3</sub>型規則格子)の単結晶から特殊な方法<sup>4)</sup>で単一バリエントの  $\gamma_1'$  マルテンサイト (2H型積層構造) を作り、それを引張ったときのものである。応力を負荷すると  $\gamma_1'$  内の変態双晶境界が動いて容易にわずか変形し、すぐに  $\gamma_1'$  の単結晶になる。さらに応力を負荷すると弾性変形領域を経て降伏が起きるが、これは  $\beta_1''$  マルテンサイト ((11 $\bar{1}$  31 $\bar{1}$ )<sub>0</sub> の18R型積層構造) への変態によるもので、ひずみの増加にしたがって  $\beta_1''$  の

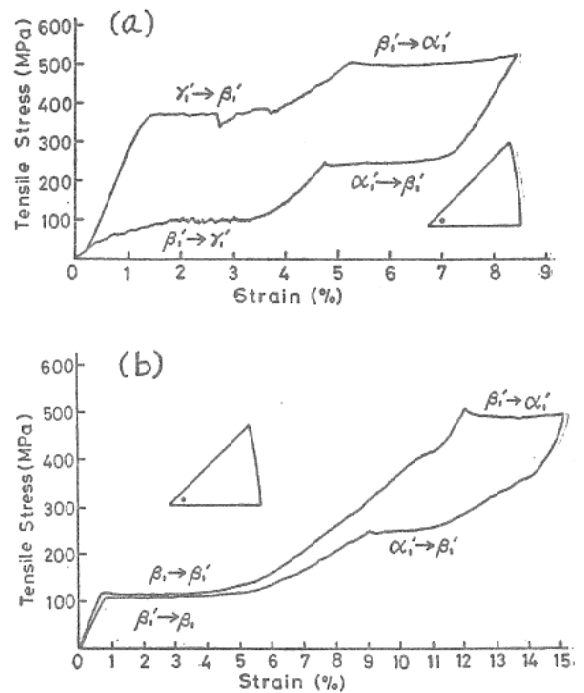


図2 Cu-14% Al-4.2% Ni (重量%) 合金における単一バリエント  $\gamma_1'$  マルテンサイト、(a) および母相  $\beta_1$  単結晶、(b) の2段階変態擬弾性ループ (ひずみ速度  $1.5 \times 10^{-2}$  /min).

単結晶になる。さらに応力を負荷すると直線の硬化領域を経て再び降伏を示す。この2段階目の降伏は  $\alpha_1'$  マルテンサイト (6R型積層構造) への変態によるものである。2つの変態による見かけの塑性ひずみは約9%に達しているが、除荷すると  $\alpha_1' \rightarrow \beta_1'$  (負荷の際の  $\beta_1''$  とは異なる (21 $\bar{1}$ )<sub>0</sub> の18R型積層構造)  $\rightarrow \gamma_1'$  の逆変態が次々と可逆的に生じて、それらの塑性ひずみが完全に消失する。母相  $\beta_1$  から出発したときの  $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$  変態による擬弾性について

は先に述べたが、更に応力を負荷すると  $\beta_1' \rightarrow \alpha_1'$  変態とその逆変態がつづいて起きるので同様の2段階変態擬弾性を示す。方位にもよるが、このときの見かけの塑性ひずみは15%にも及んでいる(図2(b))。これらの2段階擬弾性においてもマルテンサイトが前のマルテンサイトおよび母相の方位を覚えているということが根本になっている。

図3(a)は応力負荷および除荷の相次ぐ変態および逆変態の変態応力を温度の関数としてプロットしたものである。 $\beta_1 = \beta_1'$  における応力のヒステリシスは小さいが、他の型の変態におけるものは非常に大きい。各温度における応力負荷ならびに除荷のときの相対する2つの変態応力の中間を平衡応力と考えると、温度と応力空間における相状態図を図3(b)のように描くことができる。実線のものが実験から得られたものであるが、状態図の法則からは点線のものが妥当と考えられる。したがって括弧を付けた低温側の  $\beta_1''$  および高温側の  $\beta_1'$  は応力下での変態機構上やむをえずに出現した準安定相と考えられる。このことは、例えば低温側の  $\gamma_1'$  か

ら応力誘起される  $\beta_1''$  の場合、次に応力誘起される  $\alpha_1'$  から逆変態するときは必ず  $\beta_1'$  の構造をとること、 $\beta_1''$  を応力下で数10日間時効すると  $\beta_1'$  に変態すること、などからも知ることができる。すなわち図3(b)の  $O_1$  CDO<sub>2</sub> の領域では  $\beta_1'$  が安定相であるが、一軸応力のもとでは  $\gamma_1'$  から  $\beta_1'$  に直接変態する機構がないために  $\beta_1''$  が準安定相として現われたものと考えられる。なおまた高温側の  $\beta_1'$  も  $\beta_1$  から  $\alpha_1'$  に直接変態できないために現われた準安定相であろう。詳しくは文献(3)を参照して頂きたい。

#### 4. 形状記憶合金の種類と特徴

形状記憶効果も変態擬弾性もともに逆変態が形状回復の原動力になっていることは、これまで述べてきた通りである。そして逆変態が結晶学的に全く可逆的に行われるということが根本になっている。この可逆的逆変態はマルテンサイト変態が熱弾性型の特長であり、この種の変態は母相が規則格子を形成しているときあるいは母相とマルテンサイト相の間にユニークな格子対応があるときに実現される<sup>5)</sup>。そのような材料としては、Fe-Pt, In-Tl, Ni-Ti, Ni-Al, Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Al-Ni, Cu-Au-Zn, Cu-Cu-Sn, Zn, Cu-Zn-X (XはAl, Si, Sn, Gaなど)などの合金が知られている。これら形状記憶合金の組成範囲、 $M_s$  点および  $M_s$  と  $A_s$  点との間の温度差を表1に掲げた。

以上のように多くの形状記憶合金が知られているが、実用面では Ni-Ti 合金がニチノールの商品名で最も広範に利用されている。その理由は Ni-Ti 合金の多結晶材では粒成長速度がおそくて微結晶粒であることと粒界割れが少ないためであり、かつまた耐蝕性が非常に良いからである。これに対して、Cu, Ag, Auなどの貴金属基  $\beta$  相合金の多結晶材では粒成長速度が早くて結晶粒が粗大化し易く粒界割れも激しいため、実用的には利用しにくい状況にある。Cu-Al-Ni 合金は、図1および2にも示されたように、単結晶状態では非常に典型的な形状記憶効果および変態擬弾性を示す。しかし実用的には単結晶状態で利用することは非常にコスト高になるので、多結晶状態で利用できるに越し

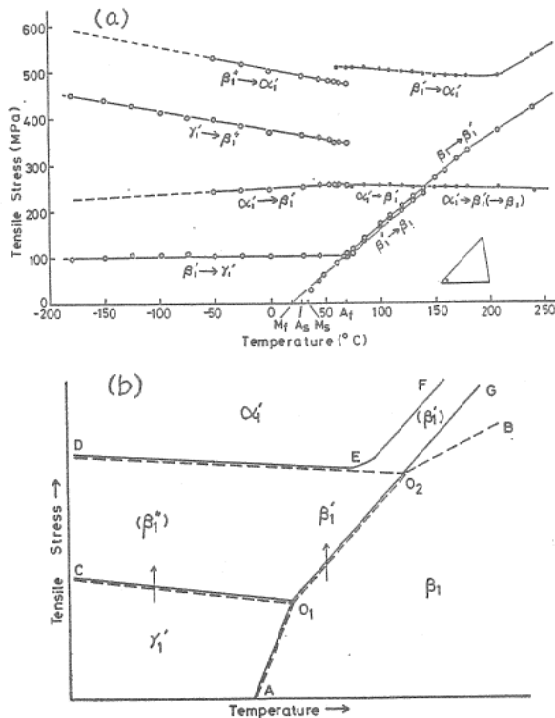


図3 Cu-Al-Ni合金における各種マルテンサイト変態の温度の関数としての変態応力、(a) およびそれから求めた温度-応力空間での状態図。

表1 各種形状記憶合金の組成と温度特性

合金	組成	$M_s$ 温度 (°C)	$A_s-M_s$ (°C)
Fe-Pt	23~25at%Pt	-120~-75	~10
In-Tl	18~23at%Tl	60~100	~4
Ti-Ni	49~51at%Ni	-50~100	~30
Ni-Al	36~38at%Al	-180~100	~10
Ag-Cd	44~49at%Cd	-190~-50	~15
Au-Cd	46.5~50at%Cd	30~100	~15
Cu-Al-Ni	14~14.5wt%Al 3~4.5wt%Ni	-140~100	~35
Cu-Au-Zn	23~28at%Au 45~47at%Zn	-190~40	~6
Cu-Sn	~15at%Sn	-120~-30	—
Cu-Zn	38.5~41.5wt%Zn	-180~-10	~10
Cu-Zn-X (X=Si, Sn, Al)	数 at%X	-180~100	~10

たことはない。ところが上に述べたように粒界割れが起き易いという問題のために実用に供されにくい状況にある。その意味では Cu-Zn-Al 合金も実用に供しにくい材料であるが、粉末法によって材料を作製したところ、粒成長および粒界割れなどの欠点を少なくすることができて実用にも供され始めている。貴金属基  $\beta$  相合金といえども、Cu-Zn-Al 合金のように材料作製法を工夫すれば、Ni-Ti 合金のように広範に利用できる可能性がある。今後、そのような材料開発に努力が払われるべきである。

Ni-Ti 合金の形状記憶材は表1にもあるように約50:50の組成比である。いずれの成分金属とも比較的高価であるから、最近では他の廉価な金属を加えて3元系とする試みが行われている。Niの代りにCuを25%程度加えてNi<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub>Ti<sub>50</sub>の成分にしても、形状記憶効果は失われなかったと報告されている<sup>6)</sup>。

マルテンサイトの状態で変形したあと母相状態まで加熱して変形前の形状に復させる形状記憶効果にしても、また応力除荷だけで変形前の形状に復する変態擬弾性にしても、いわゆるすべりによる塑性変形は関係していない。したがってそれらの現象がいくら繰り返されても原理的には疲労現象を生じないはずである。しかし実際には疲労が起きているということは、変形と形状回復が繰り返されているうちに転位が発

生してすべりが起きているのかも知れない。形状記憶合金における疲労の研究は緒についばかりであり、疲労の原因はまだ究明されていないが、Ni-Ti 合金について行われた疲労の研究<sup>7)</sup>を簡単に紹介する。試験は室温で行っているが、 $M_s$  点がそれより上であろうと下であろうと、すなわち変態擬弾性の温度域と形状記憶効果の温度域とを問わず疲労亀裂の伝播速度は同じであり、弾性率から期待できるような一般の金属のものよりは小さい。一方、疲労寿命が $10^7$  サイクルまで保たれるときの応力レベルを調べると、 $M_s$  点が室温より下がるほどに高くなり、室温より上では低くなる。すなわち形状記憶効果を示す状態では応力レベルを低く押えないと疲労寿命が $10^7$  サイクルまで保てない。逆に変態擬弾性を示す状態では応力レベルが可成り高くても疲労寿命は長く保たれる。これらは多結晶材についての試験結果であるが、Cu-Al-Ni 合金の単結晶で調べた限りでは、変態擬弾性を示す状態の方が疲労寿命は短いようである<sup>8)</sup>。いずれにしても、疲労寿命に関する限り、Ni-Ti 合金が Cu-Al-Ni 合金よりも優れていることは確かである。しかしその原因については分らず、今後の研究課題として残される。

## 5. 形状記憶効果の利用法

上述してきた形状記憶効果も擬弾性も金属についての従来の通念からは想像もできなかった性質である。それらを利用して機能性に富んだ機器を作れるであろうことは容易に想像できるだろう。事実欧米では下記のように、いろいろな分野で特色ある利用法が考案され、そして実用にも供されている。

1. 宇宙開発：月面アンテナ
2. エネルギー機器：固体エンデン，温室自動温度調節バネ
3. 医療器具：人口心臓弁，脊椎矯正棒，脳動脈瘤手術用クリップ
4. 電子機器：火災報知器，ソケット，集積回路ハンダ付け

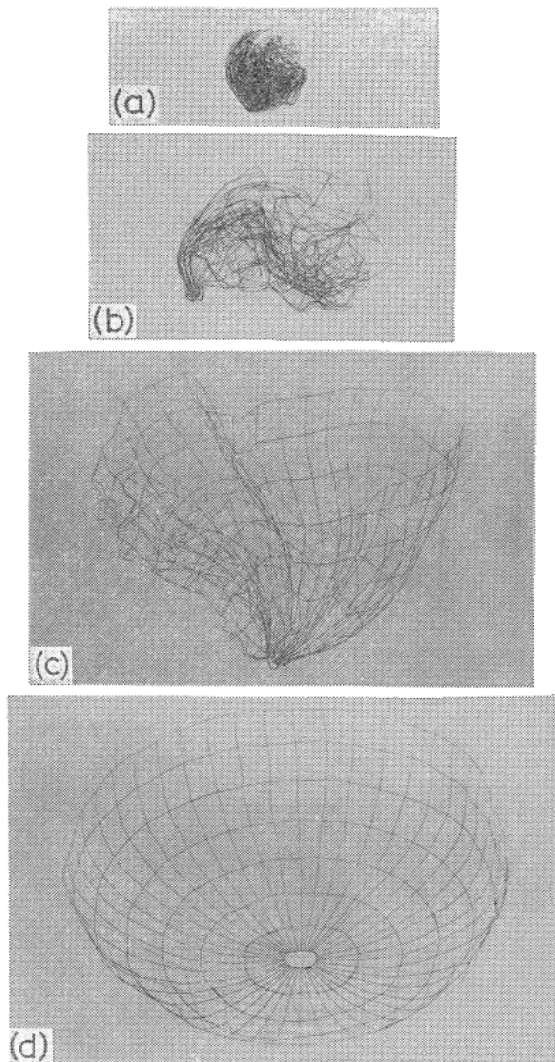


写真1 宇宙開発のために考案された月面アンテナ (Goodyear Aerospace Corp. 提供)

5. 機械器具：締め付けピン，油圧パイプ継手，海底送水管継手

これらの幾つかについて、もう少し詳しく紹介する。

(1) 月面アンテナ：写真1は宇宙開発のために考案されたという形状記憶合金で作ったアンテナを示している。母相の状態(d)のように成形しておく。(a)は $M_s$ 点以下の温度に冷却してマルテンサイトにしたあと、小さく折りたたんだ状態である。このように小さくすると宇宙ロケット内の狭い空間にも無理なく積み込める。月面に達したあとロケットから取り出して月面に放置しておくと、太陽熱で加熱されて逆変態を起こし、(b)、(c)と順次に形状が回復し始め、ついには(d)の元の形に完全に戻ってアンテナとしての機能を果たすというわけである。このような材料の共通な性質として、マルテンサイトは変形し易く(図1の(e)および(f)の応力-ひずみ線図からも分かる)、母相は非常に変形しにくい(規則格子のため)という性質があるから、(a)のように折りたたむのは容易であり、また(d)のようにアンテナとして作動するときは太陽光線が当たっている限り容易に変形しないという特徴がある。

(2) 固体エンジン：写真2は形状記憶効果を利用した固体エンジンの基本原理を示した巧妙なおもちゃ<sup>9)</sup>である。おもりになる金属棒の両端に弓なりに曲げた2つの形状記憶合金を取り付け、それらを板ばねを介して1本の棒に固定して水槽の上に渡してある。水槽に温湯を注いで、たとえば右側の形状記憶合金がつか

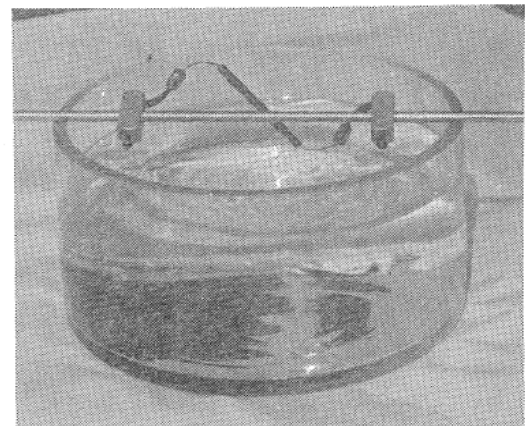


写真2 形状記憶効果を利用した固体エンジンの基本原理を示す Frank のおもちゃ。

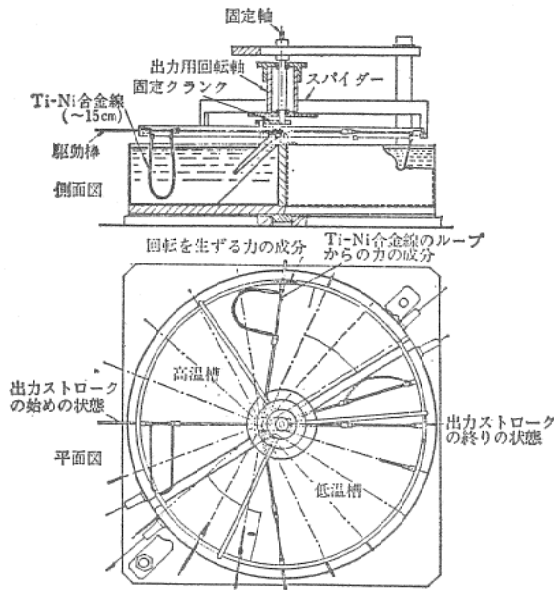


図4 形状記憶効果を利用した発電機 (Banks).

るようにわずかの回転を与えると、その記憶合金が元の真直ぐな形に戻ろうとし、その力でももりは反対の左側の記憶合金の方に動く。そうすると左側の記憶合金の方が重くなって湯につかり左側の記憶合金は水上に出る。今度は左側の記憶合金が伸びて重心は再び左側に移動して右側の記憶合金が湯につかり左側のものが水上に出る………という回転または往復運動を繰り返す。湯の温度が保たれる限りその運動を永久に続けることができる。水槽に渡した棒に発電機を取りつけておけば、熱エネルギーを電気エネルギーに変換することも可能というわけである。これと原理はやや異なるが、発電機が実際に試作され<sup>10)11)</sup>、太陽熱あるいは温泉熱を利用して豆電球がともるところまでいっている。図4は米国で試作されたものの構成図である。すなわち回転軸のまわりに多数のスポークが放射状に取りつけてあり、各スポークに沿って形状記憶合金が屈伸できるようにしてある。形状記憶合金は母相の状態では真直ぐになるよう成形してあるが、マルテンサイトの状態では前述したように容易に自由に変形できる。水槽が2つに仕切られていて、高温と低温の2つの適温に保たれている。いま何らかの形で回転を与えると、低温槽にあった形状記憶合金が高温槽に入って真直ぐになろうとする。このように形状記憶合金は回転に伴いスポークに沿ってピス

トン運動をするが、このピストン運動がクランク軸を通して回転運動に変えられ、発電機を廻らすという仕組みになっている。熱エネルギーを機械エネルギーに変換するときの効率が問題になるが、計算によると、合金の種類にもよるが、理論効率は5~20%とかなり低い<sup>12)</sup>。しかし Nernst 効果または Peltier 効果を利用した固体エンジンの効率よりは良いという報告<sup>13)</sup> およびカルノー・サイクル効率の80%程度という報告<sup>14)</sup>もある。いずれにしてもエネルギー資源に乏しい本邦としては、本格的にこの固体エンジンの開発に取り組むべきではなかろうか。

(3) 集積回路ハンダ付け<sup>15)</sup>: あらかじめリード線を母相の状態では図5(c)のように曲げておき、次にマルテンサイトの状態で(b)のように真直ぐにする。これを(b)のようにフレームに取りつけて、半導体チップおよびハンダと一緒に200℃程度に熱した炉に入れると、ハンダは

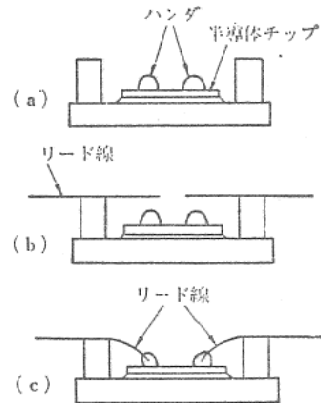
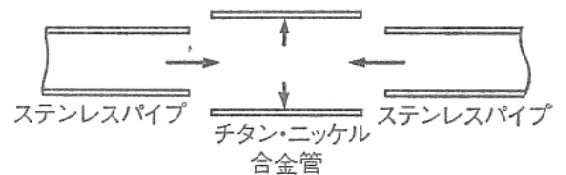


図5 形状記憶効果の集積回路のハンダ付けへの応用 (Pops).

(a) 変態点以下



(b) 温度上昇

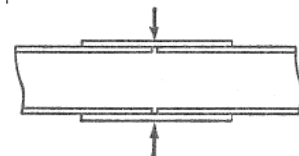


図6 ステンレスパイプの継手として利用した形状記憶合金 (Ti-Ni).



溶けリード線は(c)のように元の曲った形に戻ってハンダと接触する。これを炉から取り出すとハンダは固まり、ハンダ付けは終了するというわけである。図には2本のリード線しか示されていないのであまりにも簡単すぎると思われるかも知れないが、実際はフレームに多数のリード線が付いていて、細かな作業を必要とするハンダ付けが一挙に仕上がるという点に着目して頂きたい。

(4) 油圧系パイプの継手<sup>16)</sup>：図6は溶接が困難なようなパイプの継手としての利用法を示している。接合したいパイプの外径よりわずかに小さい内径の継手を形状記憶合金の母相の状態を用意する。それを液体窒素中あるいはドライアイス中に入れて  $M_f$  以下の温度に冷却して、(a)のように内径を押し広げ、それが冷えているうちに接合したいパイプをその両側から挿入すると、継手の温度が室温に戻るにしたがって元の内径の形に近づき、ついには(b)のようにパイプを締め付けて、あたかもパイプが接合されたかのようになる。これは米国海軍のF-14戦闘機の油圧系統のパイプの継手として実際に使用され、1970年以降10万個以上の継手を作製したがいまだに1つとして破損がないとのことである。しかも必要とあれば冷却することによっていつでも取りはずせるという溶接法にはない便利さがある。継手を利用せずに溶接する場合、溶接性を良くするためには良質のパイプでなければならないが、継手を利用する場合には良質のパイプである必要がなく、そのための費用節約がパイプ製作会社の莫大な利益になったという余談もある。

以上4種類の利用法を紹介したが、それらの利用法の特徴からみて、多くの似たような他の利用法があることに気付かれるにちがいない。

それは従来の金属のような一度成型したら永久にその形状を維持できるといった類のものでなく、新しい機能をもつ製品であって、金属材料の利用範囲を飛躍的に広げるだろう。それを切に望んで止まない。

## 文 献

- 1) 大塚和弘, 清水謙一: 本誌, 23 (1971), No. 9, 24.
- 2) K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto and K. Shimizu: *Acta Met.*, 24 (1976), 207.
- 3) K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu: *Acta Met.*, 27 (1979), 585.
- 4) K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu: *Scripta Met.*, 9 (1975), 491.
- 5) K. Otsuka and K. Shimizu: *Scripta Met.*, 11 (1977), 757.
- 6) O. Mercier and K. N. Melton: *Met. Trans.*, 10A (1979), 387.
- 7) K. N. Melton and O. Mercier: *Acta Met.*, 27 (1979), 137.
- 8) K. Shimizu, K. Otsuka and H. Sakamoto: *Japan-U.S. Seminar*, Troy, N.Y. (1979).
- 9) F. C. Frank and K. H. G. Ashbee: *British Science News*, No. 132 (1975), 2.
- 10) R. Banks: *Shape Memory Effects in Alloys*. (Ed. J. Perkins), Plenum Press, (1975), p. 537.
- 11) 本間敏夫, 祢津信彦: 東北大学選鉱製錬所研究所報告, No. 776 (1978), 105.
- 12) H. C. Tong and C. M. Wayman: *Met. Trans.*, 6A (1975), 29.
- 13) O. Mercier and K. N. Melton: *TMS-AIME Fall Meeting*, St Louis, (1978), Abstracts, p. 78.
- 14) J. S. Cory and J. L. McNichols: *Proc. 13th Intersoc. Energy Conv. Engn. Conf.*, (1978), p. 1998.
- 15) H. Pops: *Shape Memory Effects in Alloys* (Ed. J. Perkin), Plenum Press, (1975), p. 525.
- 16) J. D. Harrison and D. F. Hodgson: *ibid.*, p. 517.

