



研究ノート

形状記憶合金における 記憶可能変形と熱感応性

佐分利 敏 雄*

近年、形状記憶合金が種々の分野で利用されつつあるが、利用するにあたってそれら形状記憶合金の基本的性質をよく理解しておくことは重要である。形状記憶効果はマルテンサイト型の相変態に関係して起きる現象であることはよく知られている。もう少し具体的にいうと、ある種の合金をマルテンサイト状態で変形したのちある特定の温度以上に加熱すると、母相に逆変態し、その際強い力でもとの形に戻るという現象である。ここで利用価値があるのは、ある特定量の変形（形状記憶変形）が非常に強い力で自発的に起きるといふ点と、それがあつた特定の温度（作動温度）で起きるといふ点である。そしてこの現象を利用しようとする際に、前者の変形量の大きさが重要になる場合（形状記憶合金継手による接合など）と後者の作動温度の精度が重要である場合（各種のサーモスタットなど）とは材料の種類も違ってくる。もちろん両方の点で優れているにこしたことはないが、これらは相容れない性質のものであるからうまく使い分ける必要がある。ここではこれら形状記憶変形（記憶可能変形）量と作動温度のヒステリシスについて最近明らかになったことをマルテンサイト変態に結びつけて述べることにする。

マルテンサイト変態は原子の連携運動による結晶構造の変化であるが、この構造変化は必ず形の変化を伴う。このことはマルテンサイト相単位胞の変態前後における形の変化をみればよくわかる。例えば形状記憶 Ni-Al 合金では、図1に示すように B2 構造の β_1 母相（太線）が L10 構造の α_1' マルテンサイト（細線）に変態するとき $[100]$ マルテン方向と $[010]$

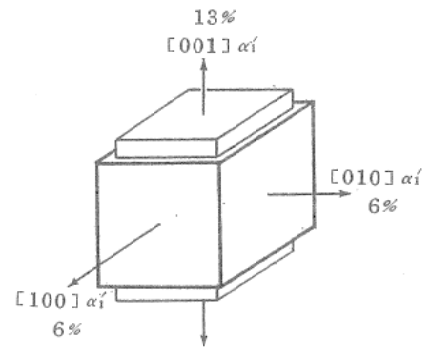


図1 Ni-Al 合金の B2(β_1) \rightarrow L10(α_1') 変態における形の変化（変態歪み）。太線：母相，細線：マルテンサイト。

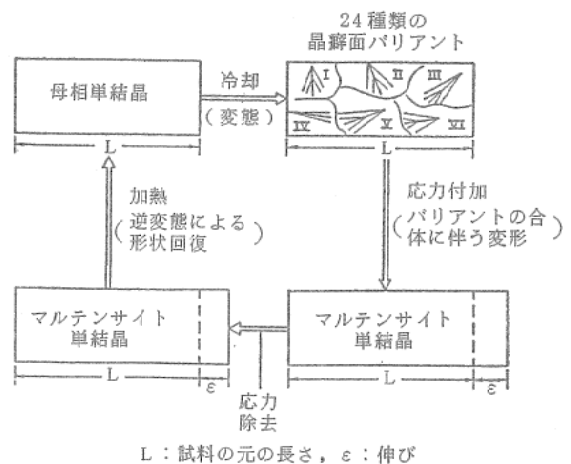


図2 形状記憶機構の模式図(引張り応力の場合)⁽¹⁾

マルテン方向に、約6%縮み、 $[001]$ マルテン方向に約13%伸びる。従つて母相が単結晶であり、これからマルテンサイトの単結晶が生じるときには、上に述べたような変形を生じることになる。形状記憶合金において、記憶可能な変形を担うのはこのような変態に伴う形状変化（変態歪み）である。そこでこの変態歪みに着目しつつ、形状記憶の機構を簡単に説明すると図2⁽¹⁾ のようになる。まず記憶可能な状態を作

*佐分利敏雄 (Toshio SABURI), 大阪大学, 工学部金属材料工学, 助教授, 工学博士, 物理冶金学

り出す過程である。形状記憶合金に外から力を加えないで冷却して変態させると、母相が単結晶でも生じるマルテンサイトは単結晶にならない。それは母相結晶格子に対するマルテンサイト相結晶格子の対応関係には等価ではあるが形状変化の方向が異なるもの（バリエントとよぶ）がいくつか可能であるからで、多くの形状記憶合金では6あるいは12のバリエントが生じる。外力の働かない状態で、冷却に伴って変態するときには、幾種類かのバリエントが微細結晶の形でそれぞれの形状変化を打消し合って、全体としては変形を生じないように配列する。これを self accommodation とよぶが、これによって“記憶可能な状態”が形成される。この状態のものに外から力を加えると、マルテンサイト結晶間の食い合いにより、この付加応力を緩和するのに最も有利なバリエントが増し、変形が進行する。そしてついには全体が、応力に対して最も有利なバリエントの単結晶になってしまう。図2ではこれにより長さLのものがL+ ϵ に伸びている。このようなマルテンサイト微細結晶間の食い合いは、格子対応の変換によるもので、一種の双晶変形であるから、変形後も母相と1対1の対応関係にある。従って母相の形状を記憶していることになる。

変形後、付加応力を除いても変形はそのまま消失しない。これは変態温度以下ではマルテンサイト相が安定だからである。ところが加熱すると母相の方が安定になるため、逆変態する。この際もと全く同じ結晶方位の母相単結晶に戻り、従って形も全くもとと同じようになる（図2参照）。しかし図2において付加応力によりマルテンサイト単結晶が生じたあとさらに変形しようとする時、この変形はすべりにより起きるため、あとで加熱しても回復不可能である。

このように形状記憶の機構から、記憶可能な歪みには結晶学的に制限のあることがわかる²⁾。またこの記憶可能歪みは、合金により異なるし、結晶方位によっても著しく異なることもわかる。そこでそれらを確かめるため、母相状態で単結晶であった Ni-Al 合金をマルテンサイト状態で引張試験してみると図3のような

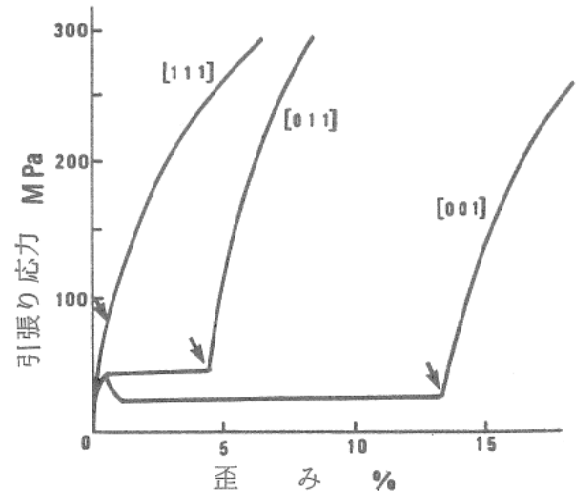


図3 Ni-Al 合金単結晶における回復可能変形の方位依存性。室温にて引張試験⁽³⁾。

応力—歪み曲線が得られる³⁾。引張方位は便宜上母相格子にもとづく指数で表わしてある。いずれの方位においても強度が急に上昇し始めるところ（矢印）まではマルテンサイト微細結晶間の食い合いにより変形が生じており、この変形は除荷後加熱すると消失する。しかし矢印のところ以上に変形しようとする時すべり変形が起きて回復不可能となる。この限度は〔001〕方向が最も大きく13%、次に〔011〕方向で4%、最も小さいのは〔111〕方向で1%である。これらの回復可能変形の限度は、母相とマルテンサイト相の格子定数と格子対応から予測されるもの（図1参照）とよく一致している。

同じように Ti-Ni 合金単結晶についても記憶可能歪みの限界を調べる目的で行った引張試験の結果を図4に示す。試験は10°C（変態温度以下）で、ある歪みまで引張変形したのち、除荷して70°Cに加熱した。引張変形が小さい間は、加熱により完全に回復する。少しずつ引張変形を増しつつ、70°Cに加熱しても変形が残留するようになるまで、このような試験を繰り返すことにより、回復可能な変形の限度を求めた（Ti-Ni 合金ではすべり変形のための応力が低く、マルテンサイト結晶間の食い合いに要する応力に近いため、このようにした）。例えば図4のA方位（引張軸）の試料では、4%変形すると除荷後3%の伸びが残るが、加熱により消失する。引張変形を5%に増すと残留伸びは

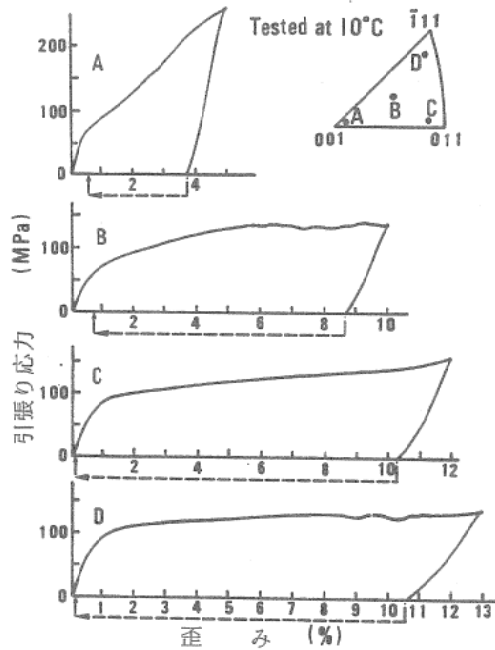


図4 Ti-Ni 合金単結晶における回復可能変形の方位依存性. 10°Cで変形したのち70°Cに加熱⁽⁴⁾.

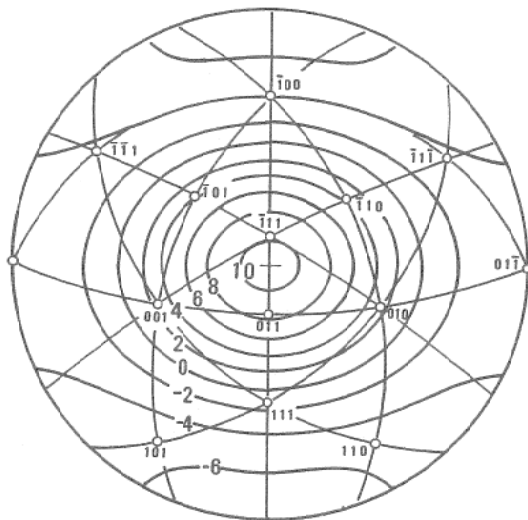


図5 Ti-Ni 合金単結晶において予測される回復可能変形の方位依存性⁽⁵⁾. を表わすステレオ投影図. 図中の大きな数字は変形量を%で表わす. 一付号は収縮.

図4の曲線Aにみられるように3.7%となる。除荷後加熱すると、このうち3.1%は消失する（図4中に矢印で示す）が0.6%は残留する。このようにして、A方位では回復可能歪みは3.1%であることがわかる。同様にB方位では8.0%、C方位では10.1%、D方位では10.6%

表1 回復可能変形の最大値²⁾

合金	伸び (%)			縮み (%)		
	001	011	111	001	011	111
Ni-Al(3R)	13.0	3.9	0.7	6.1	6.1	-0.7
Cu-Al-Ni(2H)	4.3	6.2	1.6	8.2	1.8	1.1
Ag-Cd(2H)	2.9	4.3	0.8	6.6	1.7	1.1
Cu-Zn-(18R)	8.9	6.2	1.4	9.0	4.4	1.0
Ni-Ti	2.7	8.4	9.8	4.2	5.2	3.6

であることがわかる。このようにして求めた回復可能変形は格子定数と格子対応から計算により求めた結果（図5）とよく合う。

表1に種々の形状記憶合金の代表的な方位について計算した記憶可能変形量を示す。これにより合金による方位依存性の違いがよくわかる。母相が単結晶の場合には、この表から記憶可能変形の予測がつくが、実用合金は多結晶であるから、方位による違いが平均化され、粒界での拘束も加わって記憶可能変形は表1の最大値よりかなり小さなものになる。多結晶体の記憶可能変形を大きくする方法としては、結晶粒の方位をある特定の方向にそろえることが考えられる。圧延、熱処理の方法を工夫して、再結晶組織を制御し、結晶方位をそろえるわけである。例えばTi-Ni合金の場合、〔111〕に近い方位が伸びに対して最も有利であることが表1からわかるから、それを利用するとよい。線では、伸線工程を工夫して〔111〕方位が伸線方向にそろえるようにしてやれば、記憶可能な伸び変形を大きくできる筈である。ただし10%が限度であることも表1からわかる。また板の場合も、〔111〕方位を圧延方向にそろえることができれば、その方向に大きな記憶伸びが得られる。Cu-Zn-Al合金の場合には〔001〕方位が伸びに対して最も有利であり、この方向に線あるいは板の圧延方向をそろえると大きな記憶伸びが得られるであろう。

形状記憶合金を熱感応装置として応用する場合には、形状記憶変形はそれ程大きくなくてもよいことが多く、その代り作動温度が正確であることが望まれる。形状記憶合金はふつう高温側の母相における形状を記憶しており、母相に

逆変態するときに自発的な形状変化をするが、冷却によりマルテンサイトになる際には自発的な形状変化がない。そこで高温側と低温側両方の形状を記憶させて、加熱、冷却により二方向に自発的な変化を起こさせるには、形状記憶合金にバイアスばねを組み合わせる必要がある。このようにして加熱と冷却で全く同じ温度において動作が行われればよいが、普通は冷却の際の作動温度と加熱の際の作動温度にはかなりの差があり（冷却の際の作動温度の方が低い）、ヒステリシスとよばれている。これはマルテンサイトの正変態と逆変態が起きる温度に差があることに起因しており、Ti-Ni 合金では数十度のヒステリシスがある。ところが最近、Ti-Ni に鉄を少量加えるとか、時効により母相の強度を上げるとマルテンサイト変態が2段階に分かれ、1段目のヒステリシスは非常に小さい（3℃以下）ことが明らかにされている。マルテンサイト変態の状況は図6の電気抵抗—温度曲線（Ti-Ni-Fe 合金）⁵⁾ をみるとよくわかる。まず300K 付近から冷却していくと温度 T'_R で第1段目の変態（B2 構造から斜方面構造へ）が始まり、 T_R で完了する。そしてさらに冷却

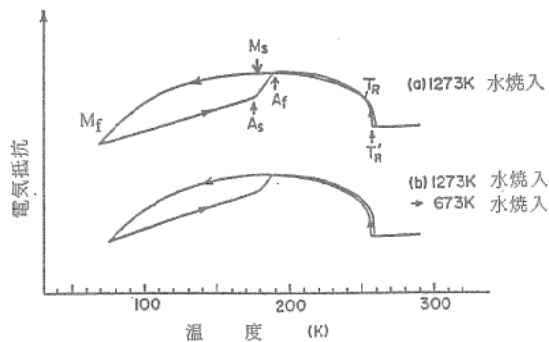


図6 Ti-Ni-Fe 合金のマルテンサイト変態に伴う電気抵抗変化⁵⁾。

すると M_s で第2段目の変態斜方面体から B19構造へが始まり M_f で終了する。ここから加熱をしていくと A_s で逆変態が始まり、 A_f で終了する。そしてそれ以上は冷却の際とほとんど同じ途をたどる。この図から第2段目の変態には大きなヒステリシスがあるが、第1段目の変態にはほとんどヒステリシスのないことがわかる。1段目の変態による記憶可能変形は1%以下とかなり小さいが、バイアスばねと組み合わせて形状記憶を二方向に起こさせた場合、冷却、加熱の作動温度差は数度以下にすることができる。一方2段目の変態では記憶可能変形が7%程度ある代りに、冷却、加熱の作動温度差が非常に大きい。従って熱感応素子として Ti-Ni 合金を用いる場合には、適当な方法で1段目と2段目の間の温度差をなるべく大きくし、1段目の変態温度を作動温度として用いればよいことがわかる。実際にこのような試みも行われている⁶⁾。ヒステリシスの小さな形状記憶合金は Ti-Ni 合金以外にもいくつかあり、同じような目的での開発が望まれる。

参考文献

- 1) T. Saburi, S. Nenno and C. M. Wayman : Proc. Int. on Martensitic Transformations, Cambridge, MA, (1979), 619.
- 2) T. Saburi and S. Nenno : Proc. International Conf. Solid-Solid Phase Transformations Pittsburgh, (1981), 1455.
- 3) K. Enami, V. V. Martynov, T. Tomie, L. G. Khandros and S. Nenno ; Trans. Japan Inst. Metals, 22 (1981), 357.
- 4) T. Saburi, M. Yoshida and S. Nenno : Scripta metall., 18 (1984), 363.
- 5) S. Miyazaki and K. Otsuka : Phil. Mag. A, (1984),
- 6) 轟恒彦, 福田克己, 早雲忠彦, 鈴木雄一 : 日本金属学会昭和58年度秋期大会講演概要, (1983), 364.