

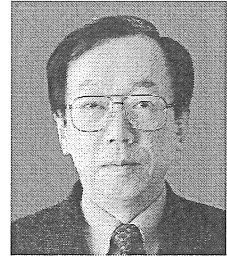
チタン系形状記憶合金の研究と開発 (I)

—本多記念賞受賞講演—

宮崎 修一*

MIYAZAKI, Shuichi* Research and Development of Titanium-Based Shape Memory Alloys (I)

—The Honda Memorial Prize Lecture—



The Honda Memorial Prize Lecture is arranged to be reproduced in three papers serially starting from this paper as the first part. This part includes five topics consisting of (1) how the author became a researcher for metals, (2) explanation of shape memory effect and superelasticity, (3) intergranular fracture of Cu-Al-Ni shape memory alloys, (4) development of Ti-Ni shape memory alloys and progress of applications, and (5) research on the martensitic transformation in Ti-Ni single crystals.

1. はじめに

第56回本多記念賞の授賞式が2015年5月29日に学生会館で開催され、受賞記念講演を行いました。歴代受賞者の中で、チタンに関する業績での受賞は初めてです。(一社)日本チタン協会編集委員会より、受賞記念講演の内容をまとめて報告するように執筆依頼を受けました。本誌への寄稿は願ってもないことで、感謝申し上げます。1979年から行ってきた形状記憶合金の研究成果をまとめたもので、40分間の講演でした。講演の再現を目的としていますので、講演原稿に基づいてまとめますが、活字版として読んでいただくために、必要に応じて追記・修正を行っています。図は、講演で用いたパワーポイントを白黒版にしています。本稿を1回目として3回に分けての紹介になります。

2. 金属材料の研究へ

本稿では、著者が博士課程修了後、36年間に渡って行ってきました、マルテンサイト変態と形状記憶合金の主な研究成果について、どのように取り組んできたかがわかるような話ができればと思っています。特に、若い研究者の方に参考になればと思います。

金属材料の機械的性質の研究を行う分野としては、金

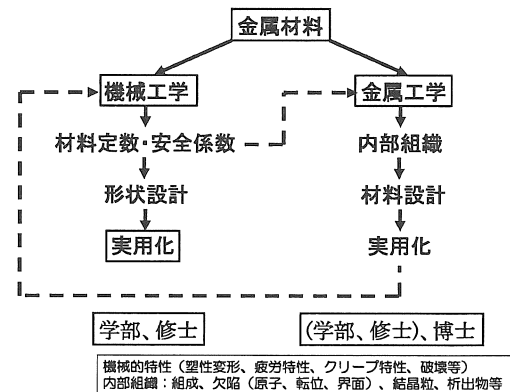


Fig. 1 Two departments for researches of metals.

属工学と機械工学の二つがあります。違いは、Fig. 1に示すように、金属工学では、内部組織の理解と調整により材料設計を行い、実用材料を開発することです。その金属材料を材料定数と安全係数を用いて形状設計を行い実用化するのが機械工学です。学部と修士課程では機械工学に席を置き、金属材料の研究を行っていました。「材料定数と安全係数」をブラックボックスとして受け止めて、形状設計に進めれば問題なく機械工学の本流で研究ができる訳です。しかし、「材料定数と安全係数」の中身である内部組織に興味を持つと、先へ進めません。金属工学へ移るしかありません。大抵の学生は、そうは思っても、本流に乗っていくのですが、私は転出組です。修士課程の2年生の時に、金属工学の学部と修士の授業を単位なしで受講し、博士課程から金属工学に移りました。移った先の研究室は結晶塑性の分野で、内

* 筑波大学 数理物質系 特命教授
〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1
Specially Appointed Professor, Division of Materials Science, University of Tsukuba
1-1-1 Tennodai, Tsukuba Ibaraki 305-8573
E-mail: miyazaki@ims.tsukuba.ac.jp

マルテンサイト変態・形状記憶合金

- (1) Cu-Al-Ni合金の粒界破壊の機構解明と対策
多結晶
双結晶
- (2) Ti-Ni合金の研究と開発
熱処理条件の確立
単結晶による基礎研究
(マルテンサイト変態とR相変態)
実用材料の開発(薄膜SMA、高温SMA)
- (3) チタン合金の研究
生体用 β チタン超弾性合金
ゴムメタル

Fig. 2 Major topics which are included in the Honda Memorial Prize Lecture.

部組織が機械的特性に反映され、塑性変形中にも内部組織が変化します。まさに結晶塑性は structure sensitivity を意識しないと研究になりません。希望通りの分野に入って博士号をいただきました¹⁾²⁾。

3. 形状記憶合金

Fig. 2 は、36年間に行ってきた主要な研究課題を示し、本稿で取り上げる内容です^{3)~5)}。(1)の Cu-Al-Ni 合金は、多結晶と双結晶を用いた粒界破壊の研究です。これは表題のチタン系合金とは違いますが、形状記憶合金の初めての研究課題であったため、特に入れておきます。(2)の Ti-Ni 合金に関しては、熱処理条件を確立し、内部組織と特性の関係を解明し、単結晶による基礎研究を推進し、マルテンサイト変態と R 相変態を区別し、薄膜形状記憶合金と高温形状記憶合金の実用材料開発を行ってきたものです。十数年前からは(3)の β チタン合金で形状記憶効果と超弾性を開発し、ゴムメタルのユニークな変形機構を解明しました。これらの研究について述べてみたいと思います。

まず、形状記憶合金に馴染みのない方のために、形状記憶合金についての基本を簡単に説明したいと思います。Fig. 3 に示すように、一般金属の弾性変形は、回復できる歪みは0.2%程度と小さいのが特徴です。しかし、多くのばね材料が利用され、産業の発展には欠かせないものになっています。例えば、自動車、鉄道、飛行機、船舶、家電、電子機器、情報通信機器、各種機械、建築物、各種プラント等で用いられ、ばね材料がなければ、今のような産業のレベルには達していません。

それに対して、形状記憶合金は、6%もの大きな変形後も、加熱したり荷重を除くだけで形状回復する形状記憶効果や超弾性を示します。この回復量は、通常の弾性の数十倍も大きく、応用展開の大きな可能性を秘めています。

Fig. 4 に示すように、マルテンサイト変態温度を境にして、高温側で母相、低温側でマルテンサイト相があ

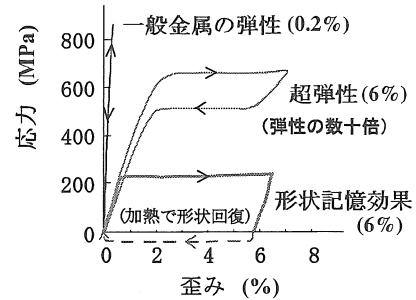


Fig. 3 Properties of elasticity, superelasticity and shape memory effect.

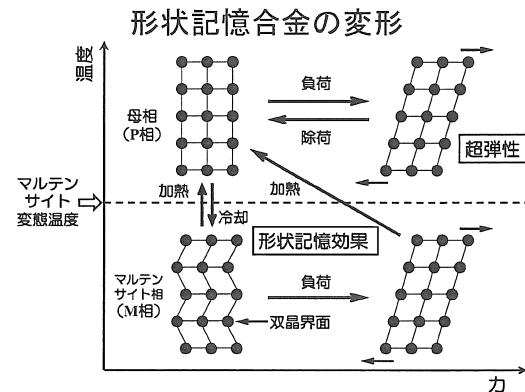


Fig. 4 Mechanisms of shape memory effect and superelasticity.

ります。形状記憶合金では、冷却すると軟らかいマルテンサイト相に変態し、力を加えると双晶界面の移動で容易に変形します。その後、加熱すると、高温で安定な母相に逆変態し、形状も元に戻ります。これが形状記憶効果です。同じ材料に変態温度以上で荷重を加えると、外力でマルテンサイト変態が誘起し変形が起こります。しかし、外力を除くと母相に逆変態し、形状が元に戻ります。これが超弾性です。いずれの効果も、マルテンサイト変態に伴う格子変形により起こるため、同じ大きさの回復歪みを示します。

4. Cu-Al-Ni 形状記憶合金の粒界破壊

まず、博士過程を結晶塑性の分野で終えた後、取り組んだテーマが、Cu-Al-Ni 形状記憶合金の粒界破壊の機構解明とその対策です^{6)~8)}。Fig. 5 に示すように、Ti-Ni は破断面がくびれ、破面はディンプルパターンの典型的な延性破壊で、50%もの変形が可能です。ところが、Cu-Al-Ni 合金の破断面は脆性破壊を示し、応力-歪み曲線に示すように弾性変形中にも破壊が発生します。破壊は粒界に沿って進行します。

Cu-Al-Ni合金の粒界破壊の機構解明と対策

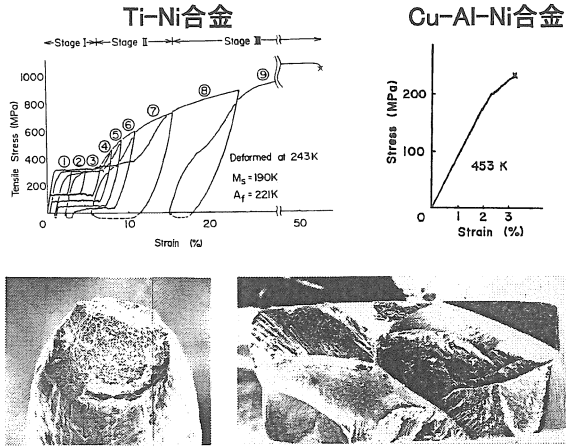


Fig. 5 Intergranular fracture of Cu-Al-Ni alloy and ductile fracture of Ti-Ni alloy.

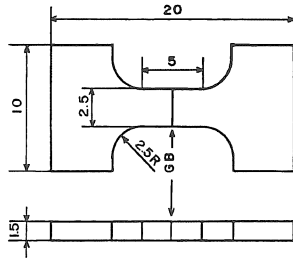


Fig. 6 Shape and dimensions of Cu-Al-Ni bicrystals.

そこで、二つの種結晶を用いて、Fig. 6 に示すように色々な結晶方位を組み合わせた双結晶を作製しました。このような双結晶の粒界面上には、Fig. 7 に示すように二つの伸び歪みと一つのせん断歪みの三つの歪み成分が現れます。両結晶中のこれらの歪みの食い違いが粒界にあると、応力が集中します。歪みの種類には、弾性歪みと変態歪みの二種類がありますから、六組の歪みの整合性を考えることで、色々な性格の双結晶が作製できます。

このような双結晶の応力-歪み曲線を Fig. 8 に示します。非対称双結晶では、弾性歪みに不整合があり弾性変形中に粒界破壊します。この双結晶よりも大きな弾性歪みの不整合がある双結晶では、焼き入れ時の熱歪みの不整合で粒界破壊し、引張試験結果は示されていません。また、非対称双結晶の中には、弾性歪みは整合性を満たすが、変態歪みは不整合である双結晶があります。この場合は、弾性変形中は破壊せずマルテンサイト変態が発生してから粒界破壊が起こります。対称双結晶は10度、20度結晶方位を傾けても、弾性歪みも変態歪みも整合性を保ち、破線の単結晶と同じく十分な塑性変形後に粒内破壊を示し、粒界破壊は起こりません。

この結果、粒界破壊の原因は、弾性歪みと変態歪みの

弾性歪みと変態歪みの整合性
粒界面上の歪み成分 ($\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{xy}$): 3種類
歪みの種類 (弾性、変態): 2種類

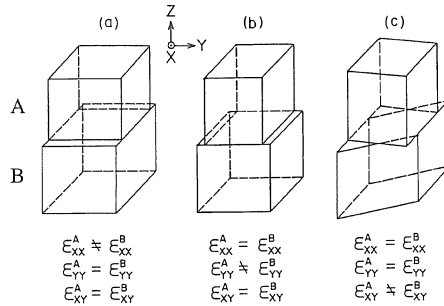
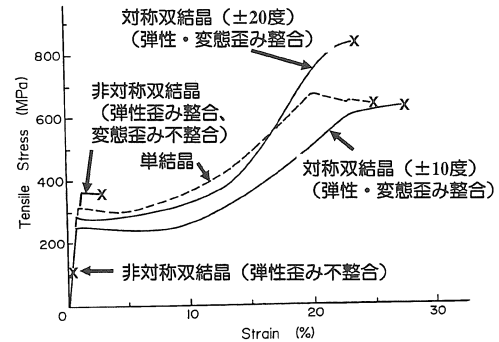


Fig. 7 Three types of components for each of elastic strain and transformation strain on a grain boundary.



対策: 弾性歪みと変態歪みの整合性を保てる集合組織の形成

Fig. 8 Stress-strain curves of Cu-Al-Ni single crystal, symmetric bicrystals and asymmetric bicrystals.

不整合からくる応力集中であり、特定の集合組織を形成すれば粒界破壊を抑えられることがわかりました。この研究のように、二つの種結晶を使って作製した双結晶を用いる研究は、結晶塑性分野と機械工学の影響を強く受けていたために可能になったものです。しかし、現実には、非常に強い集合組織でも何百個にひとつ不都合な粒界があれば、破壊が起こります。粒界破壊の機構は解明できても、粒界破壊を抑えられる手立てはないという結論になりました。これで2年間のCu-Al-Niの研究は打ち切り、1年間並行して進めていたTi-Niの研究に集中することになりました。

5. Ti-Ni合金の特性開発と実用化の進展

金属の研究には、平衡状態図というものが必要不可欠です。Fig. 9 はTi-Niの当時の平衡状態図ですが、温度と合金組成を変えた時に安定に存在する相の種類を示しています。形状記憶効果を示すTi-Ni相は斜線で示した等原子比組成近傍にあります。これによると、この相は高温域に限定されています。これよりも低い温度になると、

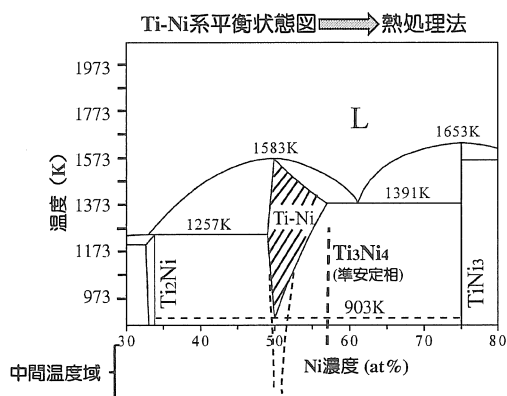


Fig. 9 An old equilibrium phase diagram of Ti-Ni.

Ti₂Ni と TiNi₃ の二つの相に分離し、Ti-Ni 相は存在できません。他の形状記憶合金も同じたため、高温で熱処理をした後、中間温度を避けて、水に焼き入れて高温相を凍結します。これが鉄鋼も含めたマルテンサイト変態研究の常識としての熱処理法です。しかし、Ti-Ni 相は2つの補助破線で示すように、室温まで安定に存在することが研究を進めるとわかってきました。また、平衡状態図にはない Ti₃Ni₄ という準安定相があるということもわかりました。

Fig. 10 に示すように、冷間加工を施した Ti-50 at% Ni を中間温度 (400°C) で熱処理すると、熱的に再配列された転位が大量に含まれる組織ができます。一方、溶体化処理により転位組織を消した Ni リッチの Ti-50.6 at% Ni では、同じ中間温度 (400°C) での時効処理で Ti₃Ni₄ の微細な析出物が形成されることもわかりました。これらの高密度の転位や析出物の組織は、高温 (600°C 以上) で熱処理すると、なくなってしまいます。鉄鋼や他の形状記憶合金では、この中間温度の熱処理は

使えませんが、Ti-Ni 合金は例外であることがわかったため、これらの微細な組織が利用できることになりました^{9)~14)}。

Fig. 11 は、冷間加工後 400°C で熱処理した Ti-50.6 at% Ni において、各試験温度で得られた応力-歪み曲線を示します。800 MPa の応力を加えてもほぼ完全な超弾性を示し、極めて安定した特性が現れました。この新しい熱処理法を使うと、高密度の転位組織と緻密な Ti₃Ni₄ 析出物を利用できる結果、高い強度と完全な形状回復を獲得できることになりました。

以上をまとめますと、Fig. 12 の図式に示すように、Ti-Ni 合金は、発見されてから 20 年間謎に包まれた材料でしたが、この成果を起点にして 1981 年になって初めて、内部組織の形成原理と特性との関連についての謎が解明されました。その結果、材料学的理解がなされ、熱処理方法が確立し、Ti-Ni に初めて超弾性が出現しました。同じ熱処理法が極めて安定な形状記憶効果を実現することにも繋がりました。その結果、基礎研究が進展し、実用化の展開が大きく進みました。数千億円の応用市場が出現しました。単結晶の作製にも成功し、基礎研究を進めることができました。その後の材料開発では、スパッタ薄膜、高温形状記憶合金、生体用チタン系超弾性合金の開発を行ってまいりました。これらの材料開発については次章以下で紹介いたします。

まず、実用化の状況については、Fig. 13 の年表で説明いたします。Ti-Ni が発見された 1961 年から、著者が超弾性を実現し、極めて安定した形状記憶効果を出現させるまでの 20 年間で、主な応用例はパイプの継手だけでした。Fig. 14 に示すように、2 つのパイプを繋ぐときに使うものです。形状記憶効果が完全でなくても利用でき、1 回だけの形状回復を使うものなので、何度も使える安定性を要求するものではありませんでした。

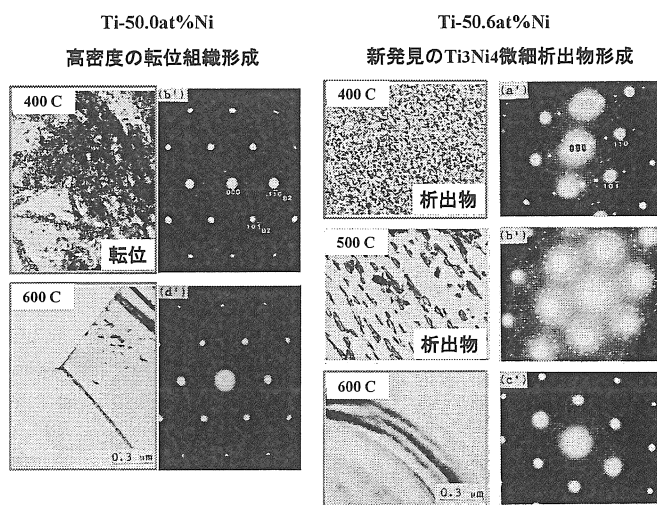


Fig. 10 Microstructures of Ti-50.0 at% Ni and Ti-50.6 at% Ni alloys.

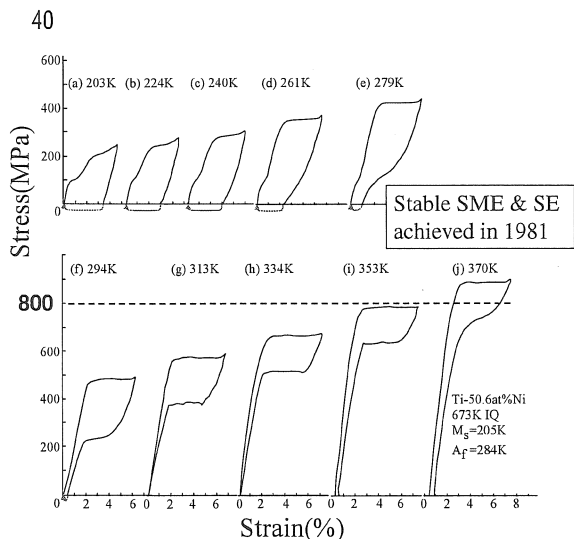


Fig. 11 Stress-strain curves showing shape memory effect and superelasticity of Ti-50.6 at%Ni alloy.

Ti-Ni合金は1961年から20年間、謎に包まれた材料。
 1981年に謎が解明された。
 (1) 材料学的理解が為された
 (2) 新たな熱処理方法が確立
 (3) 超弾性が出現
 (4) 極めて安定な形状記憶効果を実現

Ti-Ni合金の基礎研究の進展と実用化の展開

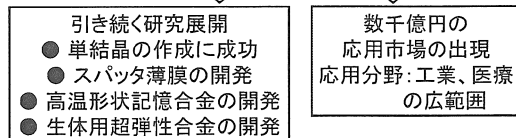


Fig. 12 Brief review showing the flow of research and application development of Ti-based shape memory alloys.

	1950	1960	1970	1980	1985	1990	1995	1996	1997	1998	1999	2000
材料	○ Au-Cd (SME)			● Ti-Ni (SE, 安定SME、筑波大)						● 実用高温SMA、筑波大		●
	○ Ir-Ti (SME)			● 単結晶作製、筑波大						● スパッタ薄膜 (SME)、筑波大、NIMS		
			● Ti-Ni (SME、米国)									● 生体用βチタンSMA、筑波大
形状記憶		パイプ継手		コーヒーメーカー	エアコン	放飯器			液量調整弁		血管内フィルター	
			乾燥庫	電子レンジ	混合水栓	織機消毒保管			水ガバナ		熱水カット弁	内視鏡
			OVCV	ガソリン防止	浄水器	新幹線車軸油制御			防火扉		風呂流路切替	カメラ
			床下換気	風呂アダプタ							温室室開閉	
超弾性				眼鏡リム	ガードル						釣り糸	
				ブラジャー	U字ブラ							
				眼鏡フレーム	ガイドワイヤ							
				ヘッドフォン	携帯電話アンテナ					NTチューブ		時計バンド
				歯後ガン	シリレンジ							
				歯列矯正ワイヤ						ドレス		ステント

古河テクノマテリアル資料に加筆修正

Fig. 13 History of development of shape memory alloys and applications utilizing shape memory effect and superelasticity.

しかし、著者らが開発した超弾性と安定した形状記憶効果ができた1981年から出現した応用製品のほとんどは、100%の形状回復と何度も繰り返し利用する安定性を要求するものです。また、超弾性の応用については、超弾性の実現なしには成立しないものです。この技術が数千億円的应用市場を作り上げたということになります。素材の使用分野としては、工業と医療のほとんどの分野をカバーしますが、現在では医療分野への応用が70%以上を占めています。医療分野で用いられる特性の主要なものは超弾性であり、超弾性の利用は応用分野全体の80%程度にもなります。

6. Ti-Niの基礎研究の進展と各種材料開発

応用の流れと並行して、単結晶による基礎研究の推進

と、新しい材料開発を進めてきました。基礎研究としては、マルテンサイト変態とR (Rhombohedral) 相変態に伴う形状記憶効果の過程の観察と結晶方位依存性を確立することです。材料開発としては、応用範囲を拡大するために、マイクロな領域で使用するためのスパッタ薄膜形状記憶合金、80°C以上の温度範囲で使用可能な高温形状記憶合金の開発を行いました。これらについては、本シリーズII部に含まれる、本章の残りの節(6.2-6.5)で述べます。また、生体に安全な元素で構成されたβチタン形状記憶合金の開発については、本シリーズIII部に含まれる7章で紹介いたします。

6.1 単結晶によるマルテンサイト変態の研究

まず単結晶の成果について紹介いたします。まともな単結晶も1961年以来20年間できていませんでした。理

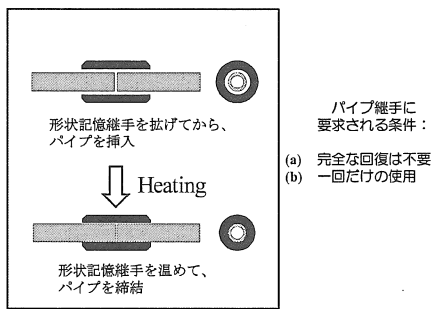


Fig. 14 Pipe coupling application of shape memory effect.

由は、ブリッジマン法を使うと単結晶はできますが、酸素や炭素が入り込み変態温度が下がり、形状記憶効果が現れないからです。著者らは坩堝を用いない歪み焼鈍法を適用して、大きな結晶粒を成長させることで純度の良い大きな単結晶を得ることができました。この歪み焼鈍法の適用も博士課程の時に結晶塑性の分野にいたから発想できたものでした。

Fig. 15に単結晶を用いて得られた成果を記しています。(a)母相 (B2) とマルテンサイト相 (単斜晶, B19') の結晶構造の決定¹⁵⁾, (b)形状記憶効果の機構解明¹⁶⁾¹⁷⁾, (c)マルテンサイト変態の結晶学的知見 (方位関係, 晶癖面等の現象論理論で予想される情報) の解明¹⁸⁾, (d)変形特性 (変態歪み, クラウジウス-クラペイロンの関係等) の結晶方位依存性の解明¹⁹⁾等を通じて, 基本情報を確立しました。

Fig. 16のように母相とマルテンサイト相の格子対応に基づいて変態歪みを計算し, 各種方位で引張変形して形状回復歪みを測定しました。それらの方位依存性を比較したのが Fig. 17で, 等高線で示した計算結果と黒丸で示した実測値が良く一致することを確認できました。

形状記憶効果の過程を単結晶表面で観察した結果, Fig. 18に示すように形状記憶効果の機構が明らかにな

りました。すなわち, 母相 (P) を冷却すると, 二つの格子対応兄弟晶 (バリエント) からなる一つの晶癖面バリエントが形成され, その晶癖面バリエントが複数組み合わせることで, 歪みがほぼゼロになるように自己調整が行われ, 冷却を進めることで試料全体が自己調整された晶癖面バリエントの組合せで埋められます。次に荷重を加えると, 晶癖面バリエントが再配列しながら変形が起こり, 最終的には M1 で示された優先方位 (荷重に対して最も大きい歪みを形成できる方位) の格子対応バリエントが形成され, 最大の回復可能歪み状態になります。除荷後に加熱すると, 逆変態で母相が現れるため, 再び晶癖面を形成するために, マルテンサイトは, 二つの格子対応バリエントからなる一つの晶癖面バリエントになります。加熱を続けると, 逆変態が進行し, 最終的に母相だけになり形状が完全に回復します。これが形状記憶効果を示す時の過程です。

参考文献

- 1) H. Fujita and S. Miyazaki: Acta Met., 26 (1978) 1273-1281.
- 2) S. Miyazaki, K. Shibata and H. Fujita: Acta Met., 27 (1979) 855-862.
- 3) 宮崎修一: あたりあ, 35 (1996) 179-184.
- 4) 宮崎修一: あたりあ, 51 (2012) 209-215.
- 5) 宮崎修一: あたりあ, 53 (2014) 197-208.
- 6) S. Miyazaki, T. Kawai and K. Otsuka: Scripta Met., 16 (1982) 431-436.
- 7) S. Miyazaki, T. Kawai and K. Otsuka: Journal de Physique, 43, Suppl. 12 (1982) C4-813-818.
- 8) 宮崎修一: 日本金属学会会報, 22 (1983) 140-141.
- 9) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: Journal de Physique, 43, Suppl. 12 (1982) C4-255-260.

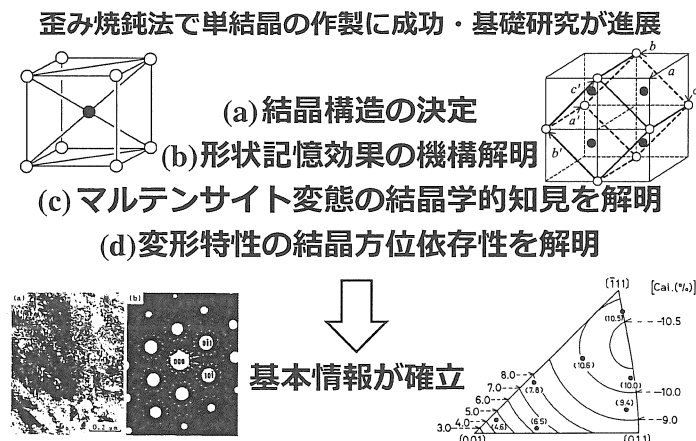


Fig. 15 Basic research topics accomplished by using Ti-Ni single crystals.

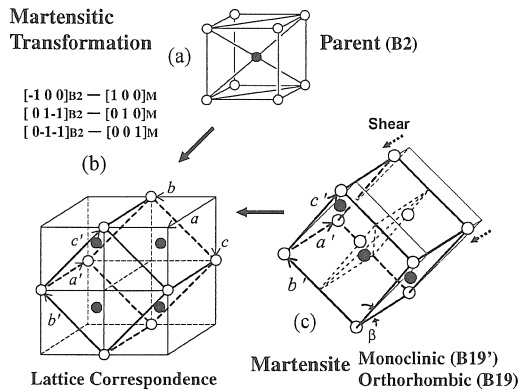


Fig. 16 Crystal structures and lattice correspondence of B2 parent phase and martensite phase.

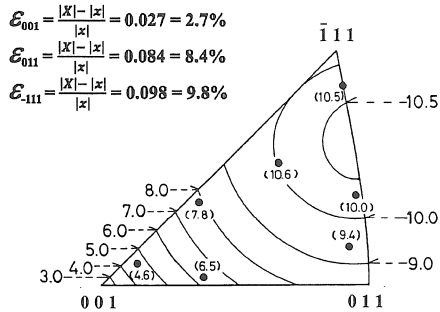


Fig. 17 Orientation dependence of martensitic transformation strain measured and calculated in Ti-Ni single crystals.

10) S. Miyazaki, K. Otsuka and Y. Suzuki: Scripta Met., 15 (1981) 287-292.
 11) S. M. Tan and S. Miyazaki: Acta Materialia, 46 (1997) 2729-2740.

形状記憶効果の機構

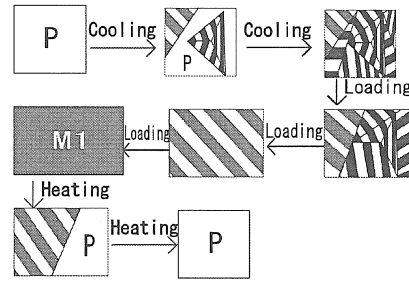


Fig. 18 Mechanism of shape memory effect.

12) J. I. Kim, Y. Liu and S. Miyazaki: Acta Materialia, 52 (2004) 487-499.
 13) Y. Liu, J. I. Kim and S. Miyazaki: Phil. Mag. A, 84 (2004) 2083-2102.
 14) J. I. Kim and S. Miyazaki: Acta Materialia, 53 (2005) 4545-4554.
 15) Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka: Acta Met., 33 (1985) 2049-2056.
 16) S. Miyazaki, K. Otsuka and C. M. Wayman: Acta Met. 37 (1989) 1873-1884.
 17) S. Miyazaki, K. Otsuka and C. M. Wayman: Acta Met. 37 (1989) 1885-1890.
 18) O. Matsumoto, S. Miyazaki, K. Otsuka and H. Tamura: Acta Met., 35 (1987) 2137-2144.
 19) F. Takei, T. Miura, S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka and Y. Suzuki: Scripta Met., 17 (1983) 987-992.

ご案内

国際会議のご案内

5th International Round Table on Titanium
 Production in Molten Salt (Ti-RT2016)

主催：電気化学会溶融塩委員会
 共催：Royal Society Molten Salt Group
 協賛：日本チタン協会他 8 団体
 日時：2016年 7月10日 (日)~14日 (木)
 場所：北海道大学大学院工学研究院フロンティア応用科学棟および洞爺湖文化センター
 札幌市北区北13条西 8 丁目および北海道虻田郡洞爺湖町

申込：北海道大学工学研究院材料科学部門内
 溶融塩委員会 Ti-RT2016事務局
 電話：011-706-6339 FAX：011-706-7882
 e-mail：TiRT@eng.hokudai.ac.jp に申込書をメール。参加証、請求書が返信される
 講演申込：3月4日 (金) 締切 (応相談)
 参加申込：至急受付連絡
 詳細：http://www.eng.hokudai.ac.jp/TiRT2016/