

研究報告

チタン系形状記憶合金の研究と開発 (II)

—本多記念賞受賞講演—

宮 崎 修 —*

MIYAZAKI, Shuichi* Research and Development of Titanium-Based Shape Memory Alloys (II)
—The Honda Memorial Prize Lecture—



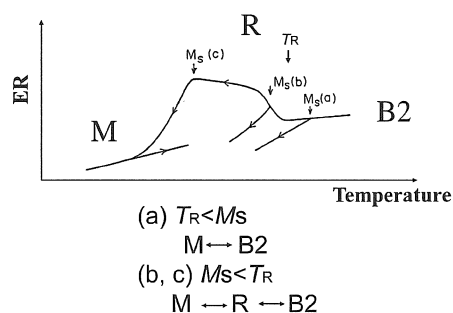
This paper presents the second part of the Honda Memorial Prize Lecture which is reproduced in three serial papers. This part includes four topics of sections 6.2–6.5 in chapter 6. The four topics are (6.2) research on the R-phase transformation in Ti-Ni single crystals, (6.3) determination of slip system, (6.4) sputter-deposited shape memory thin films and (6.5) high temperature shape memory alloys.

6.2 単結晶による R 相変態の研究 (前号に引き続き)

Ti-Ni 合金の研究が20年間もの間、混沌としていた理由には、先ほどの状態図が確立されていなかったことと、単結晶が作れなかったことの他に、マルテンサイト変態の他に R 相変態が時に現れ、時に現れないという不思議なことが起こっていたからです。また R 相変態の素性も不明でした。マルテンサイト変態の前駆現象かと考えられたこともありましたが²⁰⁾。

Fig. 19 に示す電気抵抗 (ER)–温度曲線において、R 相変態温度が T_R とすると、マルテンサイト変態開始温度がそれよりも高い $M_s(a)$ の場合は、冷却により母相から直接マルテンサイト変態が現れ、電気抵抗は減少していきます。この場合には冷却を続けても R 相は現れず、 $M \leftrightarrow B2$ の単一変態が起こります。マルテンサイト変態温度が低くなり $M_s(b)$ や $M_s(c)$ になると、母相から R 相変態が起こり、さらに冷却すると R 相からマルテンサイト変態が現れます。この場合は、 $M \leftrightarrow R \leftrightarrow B2$ の二段階変態が起こることになります。

溶体化処理した試料では、Fig. 20 のように母相の B2 構造が単相で現れます。冷間加工後に中間温度で焼鈍した場合には、Fig. 21 のように高密度の転位組織があり R 相が現れます。矢印で示すように 1/3 の位置にある



R-phase and M-phase transformations

Fig. 19 Electrical resistance vs. temperature curves of Ti-Ni alloys revealing martensitic transformation and/or R-phase transformation.

回折斑点が R 相の存在を示しています。さらに、冷間加工後に Ni 過剰組成の Ti-50.6 at%Ni に中間温度で焼鈍・時効処理を行うと、Fig. 22 のように高密度の転位と微細な Ti_3Ni_4 析出物 (回折斑点図中の双頭矢印) が共存する組織中に、R 相 (回折斑点図中の単頭矢印) が現れます²¹⁾。

このような内部組織は、大きな格子変形を伴うマルテンサイト変態に対しては大きな抵抗になり、マルテンサイト変態温度を下げます。しかし、格子変形がマルテンサイト変態の 1/10 以下の R 相変態に対しては抵抗にならず変態温度がほとんど下がりにくいです。その結果、R 相変態がマルテンサイト変態の前に現れることになります。このような内部組織と R 相の出現の関係が明らかになって、R 相を自在に出現させたり消滅させたりできるようになり、R 相変態の研究が進展しました^{22,23)}。

この R 相変態も Fig. 23 に示すような菱面体構造のマ

* 筑波大学 数理工学系 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

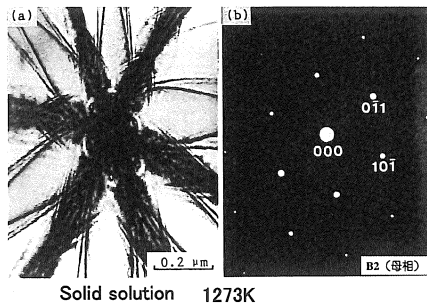


Fig. 20 Transmission electron micrograph and corresponding diffraction pattern of B2 parent phase in Ti-50 at%Ni solution-treated at 1273 K.

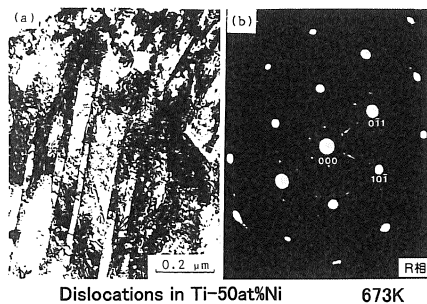


Fig. 21 Transmission electron micrograph and corresponding diffraction pattern of R-phase in Ti-50 at%Ni annealed at 673 K.

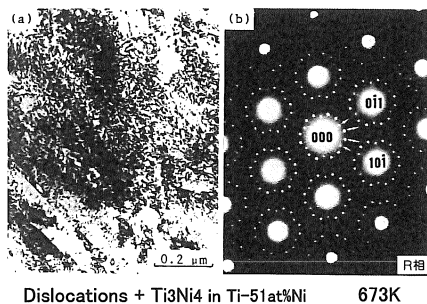


Fig. 22 Transmission electron micrograph and corresponding diffraction pattern of R-phase in Ti-51 at%Ni annealed at 673 K.

ルテンサイト的変態 (1 次の無拡散相変態) であるため、通常の単斜晶のマルテンサイト変態と同じく、形状記憶効果や超弾性を出現させることになります。その結果、Fig. 24 に示すように R 相の存在する温度で荷重を加えると、2 段階の変態と変形が現れることもわかりました。これらの変態と変形は除荷後の加熱により点線で示すように回復可能で、形状記憶効果が現れます。また、R 相変態温度以上で変形すると R 相変態による超弾性も現れます。R 相は、Fig. 23 に示すように、B2 構造の 3 辺が同じ長さで角度 α のみが温度が低下するにつれて小さくなる構造変化を示します。その結果、R 相変態に

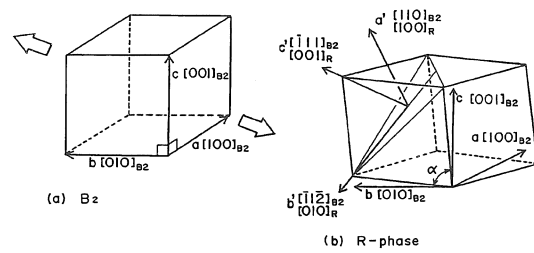


Fig. 23 Crystal structures of B2 parent phase and R-phase.

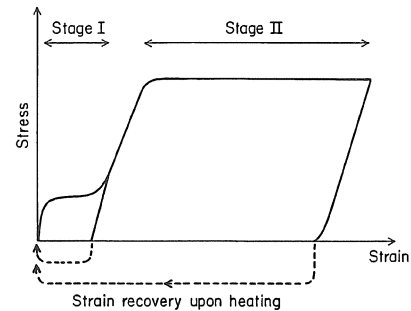


Fig. 24 Stress-strain curves showing two-stage transformation and deformation behavior associated with R-phase transformation and martensitic transformation.

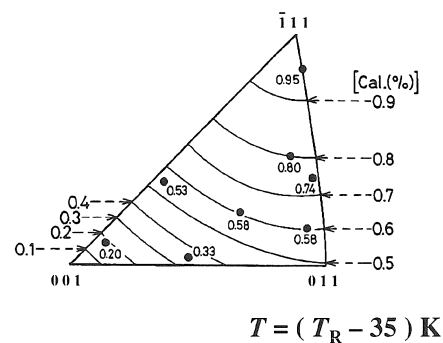


Fig. 25 Orientation dependence of R-phase transformation strain measured and calculated in Ti-Ni single crystals.

伴う歪みは、温度と方位の両方に強く依存します。そこで、方位依存性を調べるには、一定温度で測定した変態歪みを比較することが必要になります。R 相変態開始温度 T_R よりも 35 K 低い温度で変形することで測定した変態歪みの方位依存性を示したのが Fig. 25 で、等高線で示した計算結果と黒丸の実測値が良い一致を示すことを確認できました。

R 相変態とマルテンサイト変態が現れる場合には、Fig. 26 に示すように、試験温度の変化で変形挙動が多様に変化することを確認できました²¹⁾。試験温度 T が、R 相変態開始温度 T_R とマルテンサイト変態温度 (M_s , M_s , A_s , A_f) および母相のすべり応力とマルテンサイト

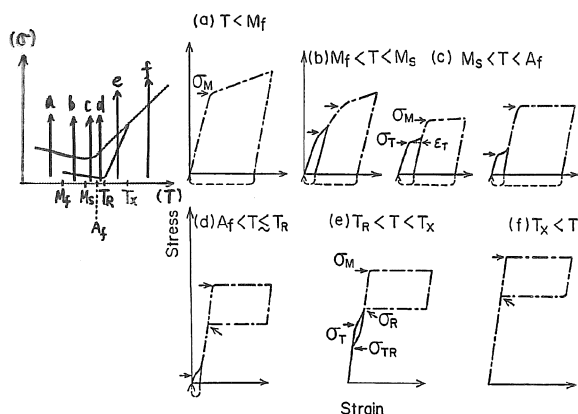


Fig. 26 Schematic stress-strain curves showing deformation behavior associated with R-phase transformation and martensitic transformation at various temperatures.

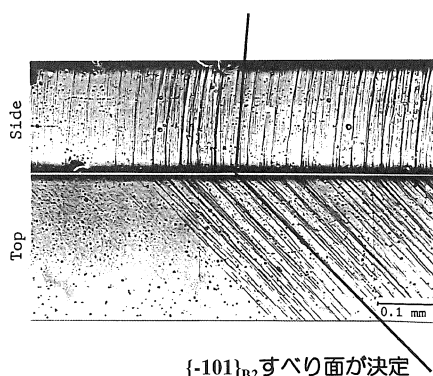


Fig. 27 Slip lines observed on top and side surfaces of a Ti-Ni single crystal.

変態誘起応力が一致する温度 T_X との関係で、応力-歪み曲線の形が多様に変化することがわかりました。

6.3 単結晶によるすべり系の解明

単結晶を作製すると、塑性加工の基本のすべり系を決めることもできます。**Fig. 27**のようにTop面とSide面のすべり線の観察から、ステレオ投影図を用いた2面解析法ですべり面が (-101) と決定できました。すべり方向は、ステレオ投影図中で (-101) すべり面を表す大円上に含まれており、候補としては $[1-11]$ と $[010]$ があります。それぞれ、BCC結晶のすべり方向とB2規則格子を崩さないすべり方向に対応します。すべり線をTopとSideの両面でステレオ写真を撮ることで、 $[010]$ 方向が決定でき、その結果すべり系が $\{-101\} \langle 010 \rangle$ と決まりました。

すべり方向の決定には、転位のバーガースベクトルを決める方法もあります。ツービーム回折条件で転位を観察すると、反射ベクトルが 011 の時は転位が観察でき、 -103 と 102 の時は転位が消えていました。その結果、転

(1) 平衡状態図が不明
(内部組織制御、特性改善、超弾性実現、実用化進展)

(2) R相変態による混乱
(R相出現条件、M変態との分離、二段階変態・変形)

(3) 単結晶がない
(形状記憶の機構、方位依存性、すべり系、基本特性解明)

↓
材料開発

薄膜SMA、高温SMA、生体用チタン系SMA

Fig. 28 Three major difficult problems which have been solved since 1981 and following development of new shape memory alloys.

位のバーガースベクトルは $[010]$ と決定でき、すべり方向と一致しています。すべり系は $\{-101\} \langle 010 \rangle$ であると確立したことになります。このような演習問題を解けたのも、結晶塑性の分野出身だからできたことでした。

以上のように、Ti-Ni合金の研究を進めてきた結果、**Fig. 28**にまとめたように、Ti-Ni合金の理解のための障害であった、(1)平衡状態図が不明、(2)R相変態による混乱、(3)単結晶がなかった問題が解決しました。その結果、平衡状態図の解明から、内部組織の制御と特性の改善ができ、超弾性を実現し、実用化が大きく進みました。またR相変態の出現条件の解明で、R相変態とマルテンサイト変態は共に一次の相変態であることがわかり、二段階の変態と変形挙動が解明されました。単結晶の作製で、形状記憶効果の機構解明、回復歪みの方位依存性の解明、すべり系を含む基本特性の解明等を行えました。これらの研究はいずれも著者が世界の中で先頭を走っているという実感をもちながら進めてきたもので、博士課程を修了してから10年間程のことでした。実際、単結晶は10年間どなたも作ることができず、著者一人が単結晶を用いた基礎研究を進めることができました。この間の研究には結晶塑性の経験が随所にみられるのが特徴ですが、その間にマルテンサイト変態と形状記憶合金の専門家と見なされるようになっていきました。

この間の研究としては、繰返し特性についての解明も行ってきました^{24,25)}。繰返しには熱サイクルと応力サイクルがあります。熱サイクルにより変態・逆変態が繰り返され、転位が導入される結果、変態温度が低下します。また、応力サイクルにより超弾性挙動が影響され、マルテンサイト変態誘起応力が低下していきます。これらのサイクルに対する機能特性の安定化のためには、加工・熱処理が有用であることがわかり、安定した特性が利用できることになりました。さらに、応力サイクルを繰り返すと、疲労き裂の発生と伝播が起こり、疲労破壊に繋がります。特に、き裂の伝播速度と疲労寿命については、応力依存性、温度依存性と組成依存性の特徴ある結果が得られています。このようなサイクル効果と疲労

引き続き材料開発研究(1)~(3)

(1) スパッタ薄膜の開発

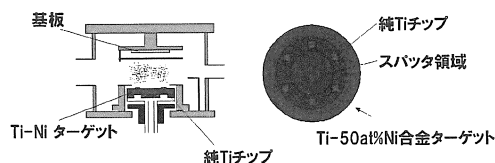


Fig. 29 Development of Ti-Ni sputter-deposited thin films.

特性の研究にも、著者の機械工学と結晶塑性分野の経験が役立っています。これらの応用研究については、詳細は省きます。

6.4 スパッタ薄膜形状記憶合金

Ti-Ni 合金の基礎研究が進み実用材料になった結果、Fig. 28に示すような新たな材料開発が要求されるようになりました。新しい材料開発には、形状記憶合金薄膜、高温形状記憶合金、生体用チタン系形状記憶・超弾性合金があり、これらについてそれぞれ以下に説明する予定です。

最初の1つは、Fig. 29に示すようなスパッタ法による1ミクロン厚さの薄膜の開発です。これが開発できれば、マイクロマシンなどを駆動できる強力なアクチュエータ材料になります²⁶⁻³⁶。

スパッタ薄膜は as-sputter の状態では、非晶質です。それを加熱すると結晶化が進みます。Fig. 30の薄膜は Ti-48.2 at%Ni ですから、チタンは51.8%です。平衡状態図ではチタンは50.5 at%程度しか固溶できないため、チタンが過剰です。平衡状態図に従わない非晶質では固溶できていましたが、結晶化すると平衡状態図に従い、過剰なチタンは結晶周辺に吐き出されます。

その結果、Fig. 31のようなスパッタ薄膜に固有の新たな Ti 過剰の析出物が形成されました。この析出物と母相の間の晶癖面は、母相の{100}面であり、数原子層厚さの析出物が確認できます。この組織を使うと、溶解法で作製した形状記憶合金に匹敵する安定した実用特性が実現でき、強力なマイクロアクチュエータ素子が作れることになりました。

マイクロアクチュエータ素子の作製には、Fig. 32のようにシリコン基板の上に、熱酸化で SiO₂ 膜を作製し、その上にスパッタ法で Ti-Ni 薄膜をコーティングします。シリコンを微細加工して作製した正方形の薄膜は、1ミクロンの SiO₂ と 2ミクロンの Ti-Ni 薄膜からなる、3ミクロン厚さのダイアフラムです。加熱・冷却で、このダイアフラムは形状変化できます。これはマイクロポンプやマイクロスイッチの素子ということにもな

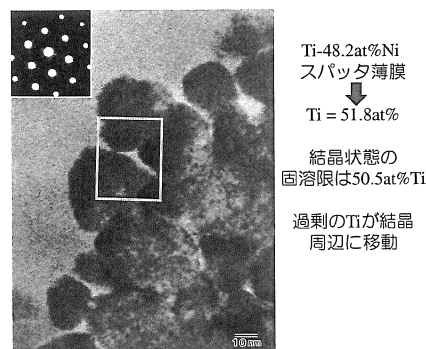


Fig. 30 Crystallization process of Ti-48.2 at%Ni sputter-deposited thin film.

Ti-48.2at%Ni thin film
微細なチタン過剰の板状析出物の形成
(スパッタ薄膜に固有の組織)

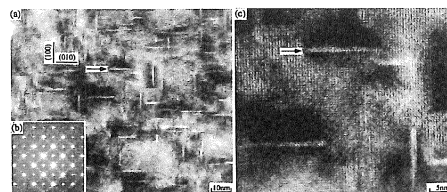


Fig. 31 Ti-rich precipitates formed after crystallization in Ti-48.2 at%Ni sputter-deposited thin film.

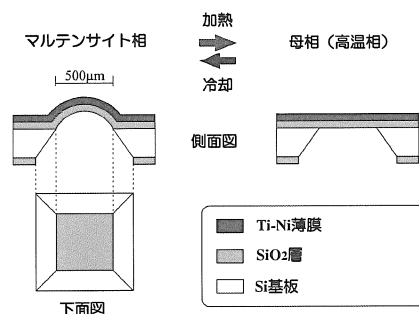


Fig. 32 A design of diaphragm microactuator consisting of Ti-Ni thin film and SiO₂ film.

ります。

実際の動きを見て頂きます。Fig. 33に示す1辺が0.3ミリメートルの小さなアクチュエータです。これに通電のオン・オフで加熱・冷却を繰り返すと動きます（講演では、0.1~20 Hzの速さで動くアクチュエータをビデオ画像で示しました）。これでマイクロマシン用の強力なアクチュエータ素子が作れることを実証できました。

しかし、Fig. 34に示すように、Ti-Ni 二元合金薄膜の場合には、高速で駆動すると変位量（アクチュエータ中心部の最大高さ）が減少することが問題です。50 Hzの速さでは、1 Hzの時の変位量を基準にすると30%と小さくなります。これを解決するには、高温で変態する

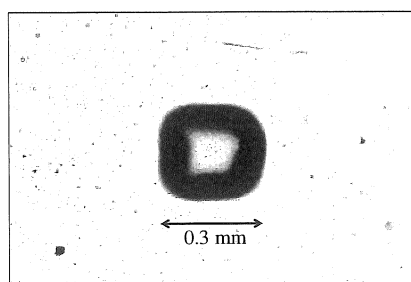


Fig. 33 A fabricated diaphragm microactuator showing the actuation behavior.

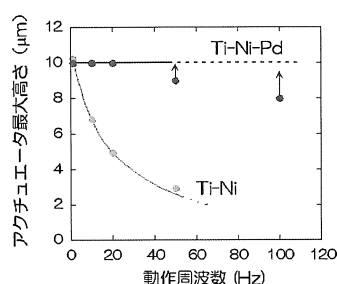


Fig. 34 Measured height of microactuators made of Ti-Ni and Ti-Ni-Pd thin films as a function of frequency.

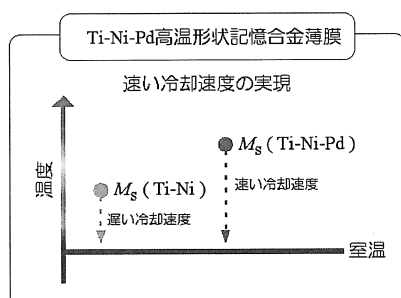


Fig. 35 A concept showing different cooling rates for Ti-Ni and Ti-Ni-Pd thin film microactuators.

薄膜の開発が必要です。Fig. 35のように、使用温度は室温ですから、室温と駆動温度（変態温度）の差が大きい程、変態時の冷却速度は高くなるので、高温側では、動きが速くなるからです。Pdを添加することで変態温度を80 K上昇させることができたため、Fig. 34のように、Ti-Ni-Pd 合金薄膜では、100 Hzの速さでも、1 Hzの時の高さの80%の動きを実現できました。変態温度ヒステリシスの小さいR相変態を使うと、100 Hzを超えても100%の変位が示されました。スパッタ薄膜は実用特性を獲得できたことで、マイクロマシン開発は機械系の仕事に委ねられました。Fig. 36に示すように、形状記憶合金スパッタ薄膜とマイクロアクチュエータの研究をまとめた本が編集できる程度に研究が進展しています³⁷⁾。

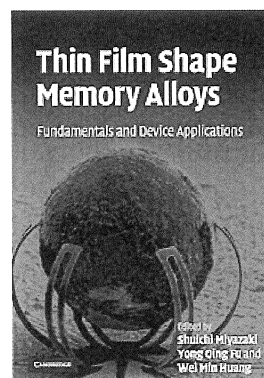


Fig. 36 An edited book on thin film shape memory alloy.

(2) 高温形状記憶合金の開発

従来の形状記憶合金の使用温度範囲

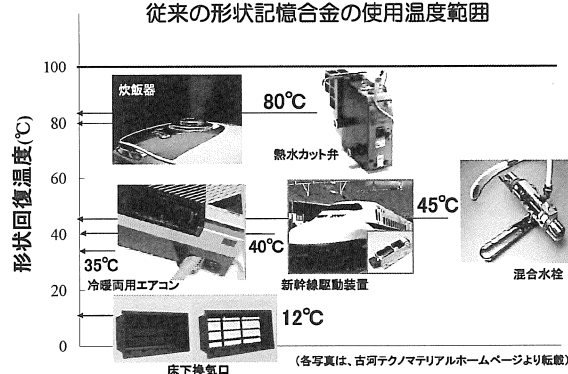


Fig. 37 Present applications used below 80°C.

6.5 高温形状記憶合金

次に開発を行った材料が高温形状記憶合金です。Fig. 37は、現在の市場における応用例を示しています。すべての応用は80°Cと室温の温度範囲に限定されています。理由は、80°C以上の温度域で使える材料を素材メーカーが提供できないからです。

使用温度範囲が80°C以上になれば、Fig. 38に示すように新たに多くの家電製品で使われるようになります。さらに温度が上がると、自動車、バイク、航空機のエンジン回りに使えます。また、ロケットや原子力発電所でも応用の機会が多くあります。どうしてこれまで使われていないかといいますと、これまで開発されてきた高温形状記憶合金は脆く、成形加工ができないためです。加工性の改善が重要な開発課題です³⁸⁻⁴³⁾。

著者らは、まず、Ti-Ni-Zr 高温形状記憶合金を取り上げてみました。この合金は、Fig. 39に示すように、Niが50%よりも少なくなると固いラーベス相が析出し脆くなります。また、Niを50%よりも増やすと、Niの固溶体効果で固くなります。ですから使える組成範囲は、



Fig. 38 Applications requiring high temperature shape memory alloys.

Equilibrium phase diagram of Ti-Ni-Zr ternary system (973K)

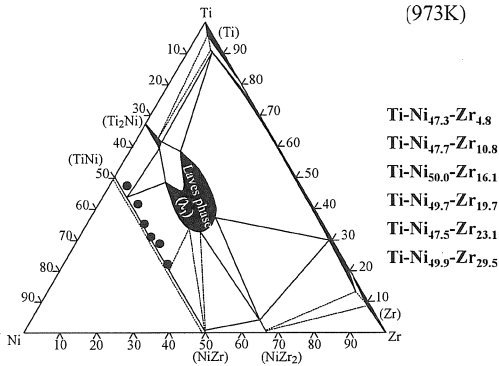


Fig. 39 An equilibrium phase diagram of Ti-Ni-Zr.

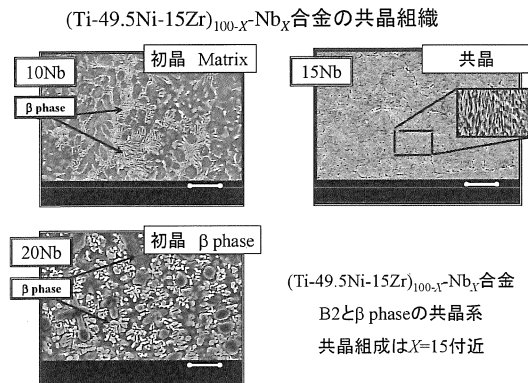


Fig. 40 Microstructures observed in Ti-Ni-Zr-Nb alloys.

Niが50%付近のライン上になります。このラインに沿ってZrを増やすと変態温度が上昇します。黒丸で示した6種類の合金組成の試料を作製してみた結果、いずれも固いため、延性の改善が必要です。

Ti-49.5Ni-15ZrにNbを添加してみました。すると、Fig. 40のSEM写真で示すように、10, 15, 20%と添加すると、組織が大きく変わり、15%Nb添加では、組織

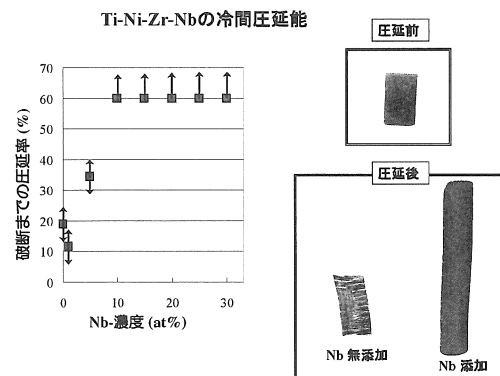


Fig. 41 Cold workability of Ti-Ni-Zr-Nb alloys.

高温形状記憶合金の開発

加工性の改善

- (1) Ti-Ni-Zr-Nb
- (2) Ti-Ni-Hf-Nb

高温特性の安定化

- (3) Ti-Ni-Pd-Cu

特性の安定化

- (4) Ti-Ta-(Sn, Al)

Fig. 42 A list of high temperature shape memory alloys developed by the author.

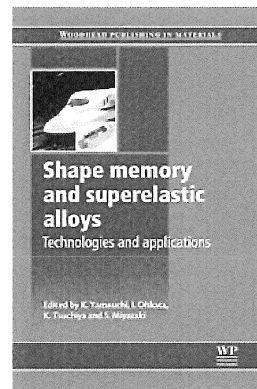


Fig. 43 An edited book on shape memory and superelastic alloys.

が微細化し、2相が共存する共晶組織になりました。この2相共存域には、柔らかいベータ相(Nb相)と硬い形状記憶合金(Ti-Ni-Zr相)が含まれています。成形加工の時の変形は、柔らかいベータ相が受け持ち、硬い形状記憶合金は形状記憶効果の発現に寄与します。

Fig. 41の図は、Nbの添加と圧延加工による破断までの圧延率の関係を示しています。Nb無しでは10%の圧延で破断しますが、Nb添加材では60%以上の圧延が可能になりました。圧延前のサンプルが右上の写真に示さ

れています。下の加工後の写真で示されるように、Nb 無添加材は割れが多く認められており、Nb 添加材では圧延加工が十分行われ、無添加材のような割れはありません。加工可能な高温形状記憶合金が開発できたこととなります。

この材料を含めて、**Fig. 42**のリストに示すような高温形状記憶合金の開発を進め、加工のできる実用材料として有望であることを確認してきました。

Fig. 43に示すように、日本における工業技術と応用製品をまとめた本も編集することができました⁴⁴⁾。

参 考 文 献

- 20) S. Miyazaki and K. Otsuka: *Phil. Mag. A*, 50 (1984) 393-408.
- 21) S. Miyazaki and K. Otsuka: *Met. Trans. A*, 17 (1986) 53-63.
- 22) S. Miyazaki, S. Kimura and K. Otsuka: *Phil. Mag. A*, 57 (1988) 467-478.
- 23) S. Miyazaki and C. M. Wayman: *Acta Met.*, 36 (1988), 181-192.
- 24) S. Miyazaki, T. Imai, Y. Igo and K. Otsuka: *Met. Trans. A*, 17 (1986) 115-120.
- 25) S. Miyazaki, Y. Igo and K. Otsuka: *Acta Met.*, 34 (1986) 2045-2051.
- 26) S. Miyazaki and A. Ishida: *Materials Science and Engineering, A* 273-275 (1999) 106-133.
- 27) 宮崎修一, 石田章: 日本金属学会会報一まてりあ, 38 (1999) 95-96.
- 28) S. Kajiwar, T. Kikuchi, K. Ogawa, T. Matsunaga and S. Miyazaki: *Phil. Mag. Letters*, 74 (1996) 137-144.
- 29) S. Kajiwar, K. Ogawa, T. Kikuchi, T. Matsunaga and S. Miyazaki: *Phil. Mag. Letters*, 74 (1996) 395-404.
- 30) T. Kikuchi, K. Ogawa, S. Kajiwar, T. Matsunaga and S. Miyazaki: *Phil. Mag. A*, 78 (1998) 467-489.
- 31) A. Ishida, M. Sato, T. Kimura and S. Miyazaki: *Phil. Mag. A*, 80 (2000) 967-980.
- 32) H. Y. Kim, M. Mizutani and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 57 (2009) 1920-1930.
- 33) T. Matsunaga, S. Kajiwar, K. Ogawa, T. Kikuchi and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 49 (2001) 1921-1928.
- 34) M. Tomozawa, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 57 (2009) 441-452.
- 35) P. J. Buenconsejo, K. Ito, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 56 (2008) 2063-2072.
- 36) M. Tomozawa, H. Y. Kim, A. Yamamoto, S. Hiromoto and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 58 (2010) 6064-6071.
- 37) S. Miyazaki, Y. Q. Fu and W. M. Huang: *Thin Film Shape Memory Alloys*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2009).
- 38) 金 熙榮, 宮崎修一, “新タイプ高温形状記憶合金の開発”, *チタン*, 56 (2008) 127-129.
- 39) P. J. Buenconsejo, H. Hosoda, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 57 (2009) 1068-1077.
- 40) P. J. Buenconsejo, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 57 (2009) 2509-2515.
- 41) H. Y. Kim, J. Takafumi, T. H. Nam, S. Miyazaki: *Scripta Materialia*, 65 (2011) 846-849.
- 42) M. Imran Khan, Hee Young Kim, Tae-hyun Nam and Shuichi Miyazaki: *Acta Materialia*, 60 (2012) 5900-5913.
- 43) M. I. Khan, H. Y. Kim, Y. Namigata, T. H. Nam and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 61 (2013) 4797-4810.
- 44) K. Yamauchi, I. Okata, K. Tsuchiya and S. Miyazaki: *Shape Memory and Superelastic Alloys: Technologies and applications*, Woodhead Publishing, England (2011).