

形状記憶合金の基礎

MIYAZAKI Shuichi

宮崎 修一

筑波大学大学院数理工学研究所 教授

金属に外力を加えると変形するが、通常の金属では弾性変形以上の変形を行うと永久変形する。しかし、ある種の金属では、加熱すると形状が回復し、記憶処理した元の形に戻る。この現象を形状記憶効果と呼ぶ。形状記憶合金とは形状記憶効果を示す合金の総称で、実用的には Ti-Ni 合金が用いられている。本稿では、形状記憶合金の動作機構の基本、超弾性の実現、ゴム弾性などについて概説する。

1 はじめに

一般の金属では変形された後、力を除くと元の形に戻る弾性変形を示す。弾性変形の回復可能な歪みは、0.2~0.3%である。これに対して、形状記憶合金は変態温度以下の温度で5~6%の歪みの範囲内でどのように変形されても、力を除いた後に加熱されると元の形に戻る形状記憶効果を示す。また、形状記憶合金は、変態温度以上の温度で5~6%歪みの大きな変形をした場合、加熱しなくても力を除くだけで元の形に戻る超弾性と呼ばれる性質も示す^{1,2)}。形状記憶効果と超弾性の二つの性質は極めて有用であるため、多くの製品に応用されている。

形状記憶合金は、工業分野だけではなく、生活・家電製品、医療用品まで幅広く利用されている。例えば、電気器具ではエアコン、お風呂の湯温調節器、炊飯器、コーヒーメーカー等、日用品では、眼鏡フレーム、超弾性ブラジャー等、工業製品では、新幹線車軸油温制御器、流量調節弁、パイプ継手等、医療分野では、医療ガイドワイヤ、ステント、内視鏡、歯列矯正用超弾性ワイヤ等に使用されている^{3,4)}。現在の応用市場は数千億円と見積もられている。このような実用化が進展したのは、1982年に Ti-Ni 合金に超弾性が実現され、形状記憶効果が極めて安定になる加工・熱処理技術が著者らにより開発されてからである⁵⁾。

形状記憶合金には、チタン系、銅系、鉄系等の数十種類もの材料があるが、主として利用されている材料は、特性が最も優れた Ti-Ni 合金である。Ti-Ni 合金が発見され開発されていなければ、形状記憶合金は面白い材料ではあるが実用的に役に立つ材料には育っていなかった。

本稿では、形状記憶効果と超弾性の動作機構の基本を説明する。また、ゴムメタルと呼ばれる材料の示すゴム弾性についても取り上げ、形状記憶効果や超弾性との違いを説明する。さらに、形状記憶合金を開発し実用化につなげた金属学についても述べたい。

2 形状記憶効果と超弾性

2.1 形状記憶効果の機構

図1に形状記憶効果と超弾性の現れる条件を示し、結晶状態の変化とそれに対応する変形挙動について以下に説明する¹⁾。

回復可能な変形を起こす理由は、形状記憶合金の変形が、結晶学的に可逆的な構造変化により起こるためである。この構造変化は、ある温度(相変態温度)より低い温度にすると隣接する原子の結合は切らずに格子変形だけが起こり、マルテンサイト(M)変態と呼ばれる。この相変態は可逆的に起こるため、試料の形状変化が可逆性を持つことになる。

図1には、2次元モデルの結晶で温度と応力を変えたときの状態を模式的に描いてある¹⁾。縦の温度軸に対応して、高温側で安定な構造の母相を(a)図に示す。温度を下げると、 M_f (M変態終了温度)以下の温度では、(b)図に示すように低温で安定なM相が存在する。母相とM相の構造を比べると、格子の形が異なっており、この格子変形の分だけ可逆的な変形が現れることになる。温度を上げて、 A_f (逆変態終了温度)以上にするとM相は母相に逆変態する。

母相とM相の構造を比較すると、母相からM相へはせん断変形だけで構造が変わっていることがわかる。(b)図のM相には、AとBで示された2種類のM晶が交互に組み合わさっている。AもBも同じ結晶構造をしているが、結晶方位が異なるだけである。AとBの結晶の原子配列は、A-B界面を境にして鏡対象になっているので、AとBは双晶関係にある。母相から見ると、AとBは、符号が逆で大きさが同じせん断変形を起こしている。このため、AとBが組み合わさることで、お互いの変態歪みを打消しあい、冷却しただけでは、試料全体では変形しないことになる。このような複数のM晶の組み合わせをとることを自己調整という。外力のない条件で、冷却して

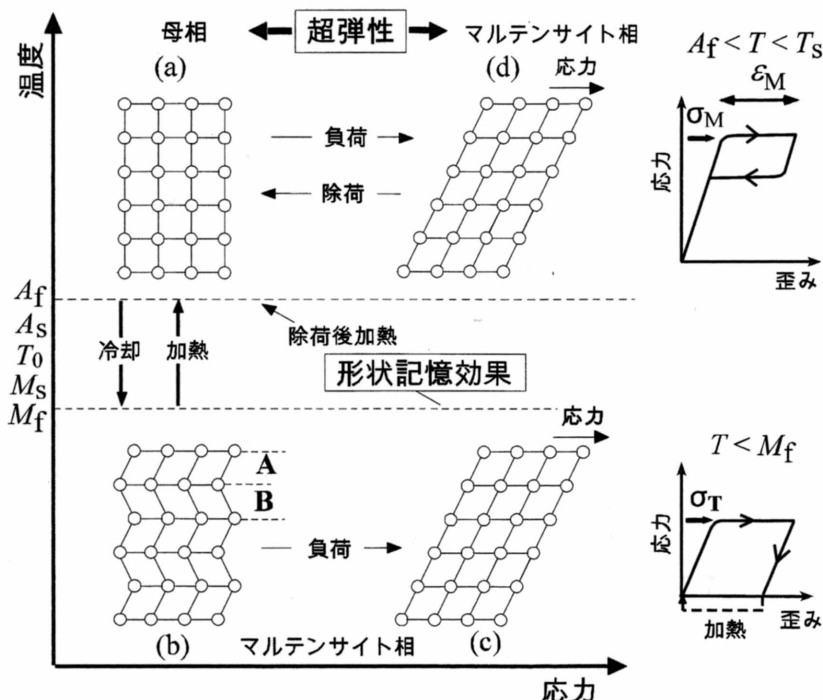


図1 形状記憶効果と超弾性の機構を示す模式図。T: 変形温度, $M_s \cdot M_f$: M変態開始・終了温度, $A_s \cdot A_f$: 逆変態開始・終了温度, T_0 : 母相とM相の平衡温度, $\sigma_T \cdot \sigma_M \cdot \epsilon_M$: M相の双晶変形応力・M変態誘起応力・M変態歪み。

M変態を起こしても、自己調整の結果、試料は変形しないことになる。

冷却で得られた自己調整した(b)図のM晶に応力を加えると、応力に対して優先方位のAで示したM晶が成長し、BのM晶が消えていく。この過程は、A-B双晶界面が移動することにより起こり、M相の双晶変形と考えられる。双晶変形が終了すると、(c)図に示したように優先方位のAのM晶だけになる。この変形過程を、応力-歪み曲線で示すと、(c)図の右隣の図になる。応力をかけ始めると、(b)図のM相の弾性変形が現れ、双晶変形応力(σ_T)に達すると、双晶変形により(b)図から(c)図への過程に対応した変形が現れる。この過程ではM相変態は変形に関与していない。双晶界面は小さな応力で移動するため、この双晶変形はゴムのよう柔軟な感触を与える。完全にAのM晶だけになると、それ以上は双晶変形で変形が進まず、形状回復可能な最大の歪み状態になる。応力を除くと、弾性歪み成分だけ形状回復し、双晶変形により生じた歪みは残留する。この試料を加熱して、 A_f 以上の温度にすると、逆変態を起こし、(a)図の母相に戻る。このとき双晶変形で生じた歪みは消えるため、応力-歪み曲線に示した破線のように形状回復が起こる。これが形状記憶効果である。

2.2 超弾性の機構

次に、母相が安定な A_f 以上の温度で変形する場合を考えてみよう。母相に応力を加えると、M変態が応力誘起

し、M相が(d)図のように形成される。この過程では応力に対して優先方位のAのM晶だけが形成される。母相とM相の化学自由エネルギーは温度により変化し、高温で母相の自由エネルギーが低くなり、低温ではM相の自由エネルギーが低くなることは前述の現象で理解できた。応力(外力)も自由エネルギーを変える状態変数であるため、温度的には母相が安定な高温域でも、応力を加えることで、両相の自由エネルギーが変化し、M相が出現することになる。この過程に対応する応力-歪み曲線が(d)図の右側に示されている。母相の弾性変形の後に、応力がM変態誘起応力(σ_M)に到達すると、M変態により変形が行われる。この時の変形は、試料が全て優先方位のM晶に変化した(d)図に対応する状態まで進行する。この後、応力を除くと、 σ_M より低い応力で逆変態が起こり超弾性的に形状回復が現れ、逆変態が終了後は弾性直線に沿って形状回復が終了する。(d)図と(c)図の状態はAのM晶が試料全体を占めており、同じ変形量を示している。すなわち、形状記憶効果も超弾性も同じ形状回復歪みを示すことができる。

2.3 変態温度

以上のことから、形状記憶効果を示す条件は、変形をM相が安定な低温で行い、超弾性を示す条件は、変形を母相が安定な高温で行うことである。室温で変形して形状記憶効果を示すためには、 M_f が室温よりも高い試料を用いればよく、室温で超弾性を示すには、 A_f が室温よりも



低い試料を用いればよいことになる。変態温度の調整が必要になるが、Ti-Ni合金の場合、TiとNiが1:1の等原子比の組成近傍で M_f は約335 Kである。Ti過剰の組成では M_f は335 Kでほぼ一定であるが、Ni過剰組成域では変態温度がNi濃度の増加に伴い大きく低下する。即ち、Ti-Ni二元合金の場合、マルテンサイト変態温度は、Ni濃度が1モル%増で約100 K低下するので、広い温度範囲で調整可能である。

ここで、変態温度について少し詳しく説明する。前述の M_f と A_f の他に、冷却中にM変態が開始する温度が M_s 、加熱中に逆変態が開始する温度が A_s である。M変態は一次の相変態であり、母相とM相の二つの相だけがあり、中間の結晶構造は経ない。このことは、変態した領域は、未変態の母相に囲まれており、両相の界面があることになる。変態が起きると、界面エネルギーと界面の整合性を弾性的に維持するために弾性歪みエネルギーも形成される。その結果、変態の核を形成するためには、両相の化学自由エネルギーの大小が逆転する平衡温度(T_0)では変態と逆変態が起こらず、歪みエネルギーの分だけ両化学自由エネルギーに差が生じる M_s で変態が開始することになる。冷却を続けるとM相が周辺の母相領域へ成長し変態が進行する。 M_f で試料全体が変態を起こし、変態を終了する。冷却中の変態温度の大小関係は、 $M_f < M_s < T_0$ となる。

次に、M相から加熱すると、母相への逆変態が起こるが、この時も同じ理由で T_0 では逆変態は起こない。さらに加熱して A_s で逆変態が開始し、その後の加熱で逆変態が進行し、 A_f で逆変態が終了する。逆変態温度の大小関係は、 $T_0 < A_s < A_f$ となる。これらの変態温度の大小関係は、**図1**の縦軸にも示してある。この結果、核形成と成長により起こる一次の相変態の場合、変態温度と逆変態温度に差があることになる。応力により変態を起こす時も、変態の核形成と成長で変形が進行し、応力を除くことで逆変態により形状が元の形に戻るようになる。温度変化で変態-逆変態を起こすときと同様、変態誘起応力と逆変態誘起応力に差が現れる。

2.4 変形挙動の温度依存性

両相の化学自由エネルギーは温度と応力で変わるため、温度が高くなると、母相が安定になるため、M変態を応力で誘起するためには応力を上げることが必要になる。このことは、M変態誘起応力は、温度に対して正の依存性を示すことを意味する。応力-歪み曲線が試験温度により変化する様子を**図2**の模式図で示す。変形温度(T)に応じて応力-歪み曲線の形が以下のように変化する。(1) $T < M_f$ の場合には、M相の弾性変形後、双晶変形応力(σ_T)で変形が行われる。応力を除いた後の加熱で A_f 以上に温度を上げると破線で示すように形状回復して形状記憶効果が現れる。(2) $M_s < T < A_s$ の場合には、母相の弾

性変形の後、応力が σ_M に達すると、M変態が応力誘起し変形が行われる。変形後、応力を除いても A_s 以下の温度であるため、逆変態は開始せず、M相の状態ですみは残留する。加熱を行うと、 A_f 以上の温度で逆変態が起こり、破線のように形状記憶効果が現れる。(3) $A_s < T < A_f$ の場合には、応力誘起変態後に応力を除くと、歪みの一部は超弾性的に回復し、逆変態が終了できなかった分だけ歪みが残留する。この残留歪みは加熱により形状記憶効果により回復する。(4) $A_f < T < T_s$ の場合には、M変態により生じた変形は、応力を除く過程で全て超弾性を示しながら逆変態により回復する。ここで、 T_s の温度以上では、M変態が応力誘起する前に、結晶面のすべりによる塑性変形が起こり、応力を除いても、加熱しても形状回復は起こらない。(5) $T_s < T$ の場合には、すべり変形応力(σ_s)がM変態誘起応力(σ_M)よりも低いため、一般金属と同じく変形はすべりによる永久変形であり、歪みは残留する。

図2の変形応力(σ_T , σ_M , σ_s)を温度の関数としてプロットすると、**図3**のようになる。①~⑤は、それぞれ**図2**の(1)~(5)の試験条件に対応する。①の条件では、

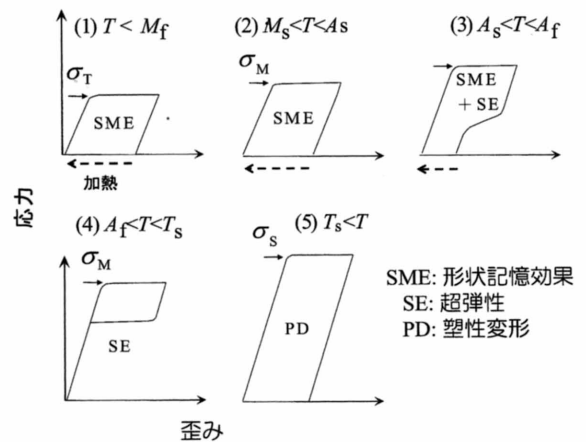


図2 形状記憶合金の応力-歪み曲線の温度依存性。 σ_s : すべりによる塑性変形応力。他の記号の説明は**図1**と本文を参照のこと。

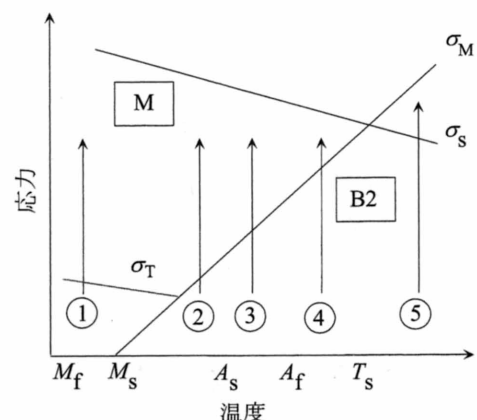


図3 **図2**で示した各種変形応力の温度依存性。記号の説明は**図1**と本文を参照のこと。

応力を増加させると σ_T に到達して M 相の双晶変形により変形が現れる。しかし、 σ_T 以上の応力範囲でも、M 相が安定な領域内にあるため、相変態は起こらない。②では、 M_s 以上の温度であり、変形前から母相の状態である。応力を上げ、 σ_M を超えると M 変態が応力誘起され、M 相に変態する。試験温度が上がり、③と④では σ_M が高くなる。さらに試験温度が上がり、⑤では σ_M に到達する前に、 σ_s を超えるため、すべりによる塑性変形が先行し、通常の金属と同じく永久変形するため形状記憶効果も超弾性も現れない。

2.5 マルテンサイト変態の熱力学

図3の②~④の場合、 σ_M と温度は直線関係を示す。これはクラウジウス-クラペイロン (Clausius-Clapeyron) の関係であり、以下のように表される。

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{-\Delta H}{\varepsilon_M T_0}$$

ここで、 ΔH は M 変態にともなうエンタルピー変化で負の値、 ε_M は変態に伴い発生する歪み、 T_0 は M 相と母相の平衡温度である。傾き $d\sigma/dT$ は正の値である。この式を用いて熱力学で重要なエンタルピーが、以下のような力学実験で求まることになる。まず、Ti-Ni 合金のワイヤを、 M_s 以上の温度範囲で引張変形させて、応力-歪み曲線を求める。その時に得られた②~④に対応する σ_M を温度の関数で整理すると、図3の σ_M と温度の直線関係が得られる。この直線から、傾きが求まる。この直線を応力がゼロまで外挿して横軸との交点として M_s が求まる。形状記憶合金の場合は、 M_s と T_0 の差が小さいので、 M_s を T_0 と見做しても良い。また、図1(d)に示す状態まで変形すると、 ε_M は弾性歪みを除くことで求まる。右側の応力-歪み曲線では、M 変態が開始してから応力が一定の元で回復可能な最大歪みまで変形した右端のところまでの歪みとして求まる。これで、上式のエンタルピー以外の値は全て実験値として得られたことになり、エンタルピー変化が求まる。

3 ゴムメタル

前述のように、超弾性は5~6%の大きな変態歪みを示す。この変形は非線形の弾性変形である。この大きな回復歪みは、結晶学的に可逆的な結晶構造変化で起こる。一方、大きな弾性変形を示すゴムメタルと呼ばれる金属材料もある。ゴムメタルの弾性変形は、結晶構造変化によるものではなく、一般金属材料の弾性変形と同じ原子の安定位置からのずれで起こる。応力を除くと、再び安定位置に戻るため弾性変形に近い。ただ、ゴムメタルの弾性変形では原子の移動距離が長いので歪みは1~2%と大きい。一般金属材料の弾性歪みよりも大きい、超弾性よりも小さい。

い。ゴムメタルが大きな弾性変形を示す理由は、ヤング率 (弾性定数) が小さく、塑性変形を始める応力が1 GPa以上と高いため、弾性範囲が広いためである。

4 おわりに

金属材料の研究には、原子の配列を示す結晶構造の情報を基本にして、マクロな変形挙動を測定し、相変態の熱力学を考察することが必要になる。結晶構造の測定には、X線回折や透過型電子顕微鏡*1による電子線回折を用いる。透過型電子顕微鏡は金属試料の中の微細組織 (ナノ・マイクロサイズの析出物や格子欠陥を含む組織) を拡大して観察でき、分解能の高い装置では原子の配列まで観察できる。金属材料の力学特性は結晶構造を含めた微細組織が支配因子であるため、透過型電子顕微鏡が重要な測定装置になる。

2011年度のノーベル化学賞を準結晶の発見で単独受賞したのはダン シェヒトマン (Dan Shechtman) 教授である。彼は日本金属学会の名誉員であり、金属学を学び透過型電子顕微鏡で金属材料を観察中に準結晶を発見した。金属学は、このような基礎研究により新たな材料の学問分野を開拓し、多くの新規構造・機能材料の発見・開発を通じて、構造物、機械、運送装置、エネルギー関連施設、電子機器、医療機器等の開発を可能とし、社会に貢献する学問である。

ノーベル賞は、理工系では物理学賞、化学賞、生理学・医学賞の3分野に大きく振り分けられている。また、高校での理系科目もこれら3分野に大別される。しかし、学問分野は、物理学、化学、生物学、医学、薬学、金属学、電気電子工学、機械工学、建築・土木工学、情報工学等多様である。大学における専門分野も、学問分野に対応して多様である。高校生にとって、将来の仕事に繋がる選択は、大学の専門分野の選択で決まる。分野の多様性を知った上で、自分に合った専門を選ぶことが大事である。

参考文献

- 1) 宮崎修一, バリテイ 2004, 19, 11.
- 2) 宮崎修一, 未来材料 2003, 3, 2.
- 3) 田中喜久昭, 戸伏寿昭, 宮崎修一, 形状記憶合金の機械的性質, 養賢堂, 1993.
- 4) K. Yamauchi, I. Okata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape Memory and Superelastic Alloys—Technologies and applications, Woodhead Publishing, England, 2011.
- 5) 宮崎修一, 日本金属学会会報-まてりあ 1996, 35, 179; 2012, 51, 209.

用語解説

- *1 透過型電子顕微鏡: 加速した電子線を1ミクロン以下の厚さの金属試料を透過させ、透過した電子線を拡大して微細組織の観察ができる。試料を透過した電子線は、結晶構造の情報も持っているため、電子線回折により結晶構造が決定できる。

[連絡先] 305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1 (勤務先)。