

■ 技術報告 ■

合金の形状記憶効果とその応用

Shape Memory Effects in Alloys and Their Applications

清水 謙 一*
Ken'ichi Shimizu

1 はじめに

一般の金属は弾性限界以上の応力が負荷されると、いわゆる塑性変形を起こして、その塑性ひずみは応力を除去しても永久に回復しない。勿論加熱しても回復しない。金属材料は電気や熱の良導体であるなどの多くの優れた性質を持っているが、強靱性があると同時に塑性変形させて希望の形に一たん成形したら、その形を永久に保持できるという上記の性質も材料工学上の大きな特徴である。これらの多くの優れた性質があるために、金属材料は他の材料に比して最も多く利用され、近代文明を支えている。

しかし最近になって、塑性変形を起こしたある種の合金は僅か(30°C程度)加熱されるだけで、元の形状を記憶していたかのように変形前の形状に戻るという、これまでの金属の一般通念からは想像できない現象が見出された。これが表題の形状記憶効果である。また変形温度によっては加熱せずに除荷しただけでも10%以上の塑性ひずみが回復する擬弾性が現われる。形状記憶効果および擬弾性はともに金属に新たな機能性をもたらす、それらの性質を利用することにより従来の金属材料では期待し得なかった新しい種類のデバイスを作れる可能性があり、その応用開発が進められつつある¹⁻⁸⁾。

以下では形状記憶効果および擬弾性が発現する機構と各分野での応用例を紹介し、エネルギー・資源に関するものを少し詳しく説明しよう。

2 マルテンサイト変態と形状変化

まず形状記憶効果を目で見え、そしてその効果の基本になっているマルテンサイト変態について述べることにしよう。

図-1は実用化が最も進んでいるNi-Ti合金(約50:

50の組成で商品名はニチノール)の線をコイル状に成形したものの形状記憶効果を示している。(a)がコイルを縮めた元の状態を表す。室温で(b)のように伸ばしたあと50°C程度の温湯に入ると、(c)のように元の形状に戻る。これが形状記憶効果である。(b)では明らかに見掛けの上で塑性変形を起こしている。この塑性変形が転位の移動による通常のすべり変形で行われたとしたら、加熱しても(c)のように戻るはずがない。したがって(b)の見掛け上の塑性変形はすべり変形とは別の機構で行われていなければならない。

ここでマルテンサイト変態による形状変化について説明する必要がある。マルテンサイト変態は固体内相変態の一種で、原子無拡散型のものである^{9) 10)}。ある種の合金を冷却してゆくと、高温側で安定な結晶構造をもつ母相から低温側で安定な結晶構造をもつマルテンサイト相への構造相変態が M_s 点と呼ばれる温度で始まり、 M_f 点と呼ばれる温度で変態が完了して母相のすべてがマルテンサイト相になる。それを逆に加熱してゆくと、マルテンサイト相から母相への逆変態が A_s 点と呼ばれる温度で始まり、 A_f 点と呼ばれる温度で逆変態が完了してすべて母相の状態に戻る。これらのマルテンサイト変態とその逆変態において、結晶構造変化は個々の原子がばらばらに動いて行われるのではなく、母相内のある体積部分の原子が全体として“将棋倒し”⁹⁾に連携移動することによって行われる。すなわち母相とマルテンサイト相の界面(晶癖面)に沿

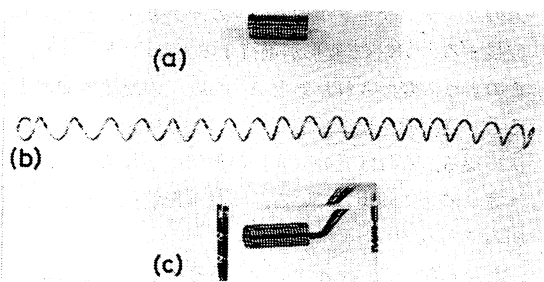


図-1 Ni-Ti合金コイルの形状記憶効果

* 大阪大学産業科学研究所教授

〒565 吹田市山田丘

う剪断変形（厳密には体積変化があるので擬剪断変形）によって行われる。図-2(a)はその様子を示しているが、そこには1つの剪断面に沿う2つの方向への剪断変形が示され、2方位のマartenサイト相（AとB）が生成したことを示している。一般に1つの方位の母相結晶内には24種類の方角のマartenサイト晶が生成する。図を見ると明らかなようにマartenサイトに変態した部分では形状変化が起きている。しかし、母相とマartenサイト相とは結晶構造が異なっていて、それらの温度に対する安定性が異なるので、母相が安定な温度まで加熱するとマartenサイト相は母相に逆変態し、生成するときに生じた形状変化は消失する。一方、図-2(b)にすべり変形が起きたときの結晶の形状変化を示しているが、結晶構造および方位はすべての部分で同じであり、温度に対して同じ安定性を有している。したがって温度を変えてもすべり変形によって生じた形状変化は決して消失しない。

3 形状記憶効果の機構

マartenサイト変態が一種の変形機構になっていて、それが逆変態によって消失することを上述したが、これだけでも形状記憶の仕組みは容易に想像されよう。

形状記憶効果は多くの場合、母相のすべてがマartenサイト相になった M_f 点以下で変形を与えている。この変形で何が起きたかを図-3で説明しよう。(a)は母相状態での試料の巨視的形狀を表わしている。それを M_f 点以下に冷却すると24種類のマartenサイト晶が生成する。変態によるひずみエネルギーをできるだけ小さくするように、24種類のうちの幾種類かが組になって生成する¹¹⁾。そのため(b)に示したように個々のマartenサイト晶の微視的な形状変化は相殺されて、巨視的には(a)とほとんど形状が変わらない((b)では分かり易いように、2組だけが示されている)。

このマartenサイト状態にある試料に外部応力を負荷するとマartenサイト晶間の境界面が移動して、一方のマartenサイトが他方のマartenサイトを食って成長するようにして変形が進行する((c)と(d))。このように変形されたあと A_f 点以上の温度に加熱すると、逆変態を起こして(e)のように元の母相の形状に戻る。これは元の(a)の形状に他ならず、形状は完全に元に回復している。これが形状記憶効果の仕組みである¹²⁾。

しかしながら、マartenサイト変態を起こす合金のすべてが形状記憶効果を示すわけではない。鋼はマル

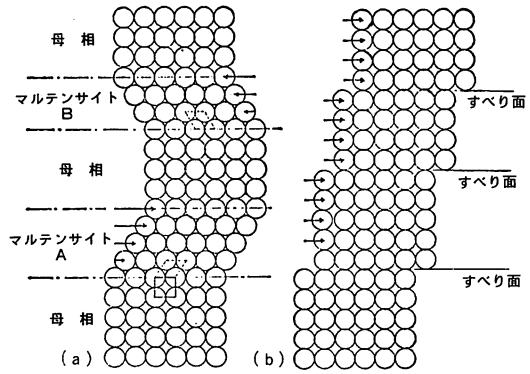


図-2 マartenサイト変態(a)、およびすべり変形(b)、における原子移動と形状変化の概念図。

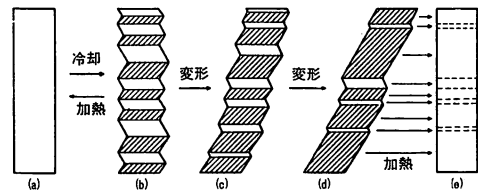


図-3 形状記憶効果の機構を示す概念図。

テンサイト変態を起こす金属の代表であるが、全然あるいは部分的にしか形状記憶効果を示さない。完全な記憶効果を示すためには、図-2および3からも分かるようにマartenサイト晶間の境界あるいは母晶とマartenサイト晶間の境界が外部応力に対して動き易い性質を持っていなければならない。この性質を具備しているのは合金が熱弾性型のマartenサイト変態¹³⁾を起こした場合である。鋼のマartenサイト変態は非熱弾性型のもので、一旦生成したマartenサイト晶の境界は決して動かない。そのため完全な形状記憶効果を示さない。

熱弾性型マartenサイト変態を起こす金属は2種類以上の原子が互いに規則正しく配列したいわゆる規則格子合金である。母相およびマartenサイト相が規則格子を形成していることが、母相の元の結晶構造および方位を記憶していることの要因になっている¹⁴⁾。表1は現在までに公表された形状記憶合金であり、そこには変態の特性温度なども示してあるが、ほとんどすべてが規則格子合金である。なお、これらのうち現在市販に供されているのはNi-TiおよびCu-Zn-Al合金(商品名はベータロイまたはプロテウス)である。

4 形状記憶効果と変態擬弾性

図-4はCu-14%Al-4%Ni合金の単結晶を温度を

変えて引張り変形したときの応力-ひずみ線図¹⁵⁾である。M_r点以下で引張った(a)では前にも説明したようにマルテンサイト晶の食い合いで容易に変形し、応力を除くとその変形ひずみは残っている。しかし、それを加熱すると逆変態によって元の母相の方位に戻り、いわゆる形状記憶効果が現われる。

また M_s 点と A_s 点の間の温度で引張った (b) では、母相の弾性変形領域について降伏が起きている。この降伏は応力誘起マルテンサイト変態によるものであるが、それによる変形ひずみも残留する。しかし A_r 点以上の温度に加熱するとその残留ひずみは消失し、形状記憶効果が現われる。この同じ合金を A_r 点より上の母相の状態 で引張った (c) では応力を除くだけでも変形ひずみは消失している。(d) も同様である。この (c) と (d) における変形ひずみも応力誘起マルテンサイト変態による剪断ひずみである。

しかしながら A_r 点以上で応力誘起されたマルテンサイト相は応力下でしか存在し得ない準安定相であるから、応力除去によってより安定な母相に逆変態してしまう。この逆変態は加熱のときのものと同様に可逆的であるため、元の形状に戻ってしまうというわけである。これが変態擬弾性と呼ばれる現象であるが、逆変態が関与しているという意味では本質的には形状記憶効果と同じ現象である。ただ変形温度が異なり、最初の状態がマルテンサイト相か母相かの違いがあるだけである。

変態擬弾性は母相状態で変形した場合だけでなく、M_r 点以下ですべてがマルテンサイト相になった場合にも現われる。図-3の (d) において一方位のマルテンサイトに変形されたあと、さらに応力が負荷されると別の結晶構造を持ったマルテンサイトが応力誘起されるためである。結晶構造の異なるマルテンサイト相は数種類あるが、マルテンサイトからマルテンサイトへの変態が次々に応力誘起されて多段階の変態擬弾性を示す合金もある¹⁶⁾。これらの詳細については文献 (16) ~ (19) を参照して頂きたい。

5 形状記憶効果の応用

上述の形状記憶効果および変態擬弾性を示す合金のなかには、「可逆形状記憶効果」²⁰⁾、「逆形状記憶効果」²¹⁾、「ゴム弾性」²²⁾あるいは「曲げ擬弾性」²³⁾と呼ばれる特徴ある性質を示すものもある。それらの性質を利用して機能性に富んだデバイスを作れるであろうことは容易に想像できる。事実欧米では下記のように、いろいろの

表 1 完全な形状記憶効果を示す合金

合金	組成	M _r 点	ヒステリシス (°C)	規則構造の有無
Ag-Cd	44 ~ 49 at % Cd	-190 ~ -50°C	~15	規則
Au-Cd	46.5 ~ 50 at % Cd	30 ~ 100°C	~15	規則
Cu-Al-Ni	14 ~ 14.5 wt % Al 3 ~ 4.5 wt % Ni	-140 ~ 100°C	~35	規則
Cu-Au-Zn	23 ~ 28 at % Au 45 ~ 47 at % Zn	-190 ~ 40°C	~6	規則
Cu-Sn	~15 at % Sn	-120 ~ 30°C	~10	規則
Cu-Zn	38.5 ~ 41.5 wt % Zn	-180 ~ -10°C	~10	規則
Cu-Zn-X (X=Si, Sn, Al, Ga)	数 at % X	-180 ~ 100°C	~	規則
In-Tl	18 ~ 23 at % Tl	60 ~ 100°C	~4	不規則
Ni-Al	35 ~ 38 at % Al	-180 ~ 100°C	~10	規則
Ti-Ni	49 ~ 51 at % Ni	-50 ~ 100°C	~30	規則
Fe-Pt	~25 at % Pt	~ -130°C	~4	規則
Fe-Pd	~30 at % Pd	~ -100°C	~	不規則

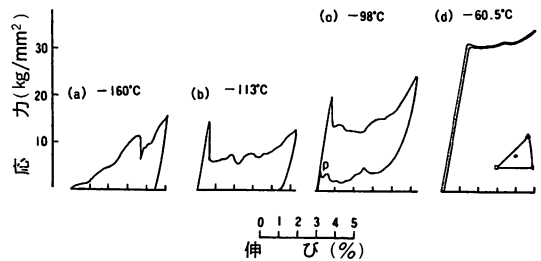


図-4 Cu-14.5% Al-4.4% Ni (重量比)合金単結晶を種々の温度で引張ったときの応力-ひずみ曲線

分野で特色ある利用法が考案され^{21) 24)}、実用化されたり検討されつつある。ごく最近では本邦においても実用化が進みつつある。

- (a) 宇宙開発：月面アンテナ、人工衛生かけ金装置
- (b) エネルギー関連機器：固体エンジン、温室自動温度調節バネ、住宅暖房用温湯送水管バルブ、地下油汲上機
- (c) 自動車工業：エンジン過熱防止ファンクラッチ、排ガス自動調節ジェット・オリフィス
- (d) 電子機器：各種サーモスタット、火災報知器バイメタル代替スイッチ、ソケット、集積回路ハンダ付け
- (e) 機械器具：締め付けピン、油圧・送水パイプ継手、各種カップリング、リティナー、クランプ、ファスナー、プラグ、ディスクシール、防火壁起動器、記録計用ペン駆動ユニット
- (f) 医療器具：人工心臓弁、人工心臓壁収縮用素子、人工腎臓ポンプ、凝血フィルター、脊椎矯正棒、脳動脈瘤手術用クリップ、各種整形外科用デバイス、避妊器具、歯列矯正用デンタルアーチワイヤー

以上の他にも沢山の利用法があるが、以下ではエネルギー・資源に関係した装置や部品について、もう少し詳しく説明する。

5.1 固体エンジン

加熱によって元の形状に回復するときの応力は非常に大きく、Ni-Ti合金の場合は約700 MPa/mm²にも達する。したがって形状記憶合金を利用して熱エネルギーを機械的エネルギーに変換することができる。図-5はその熱エンジンの原理図である。M_f点以下の温度でW₁の荷重によって形状記憶合金は変形するが、W₂(W₁の約10倍)の荷重を付加しても、母相が安定な温度まで加熱すれば元の形状に回復する。W₂の荷重に相当するだけの仕事が残ったことになる。その分をエネルギーとして取り出そうというわけである。

図-6は米国の Banks 等²¹⁾によって試作された発電機の構成図であるが、太陽熱を利用して豆電球を灯すことに成功している。回転軸のまわりに多数のスポークが放射状に取り付けてあり、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。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变形できる。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、発電機をまわすという仕組みになっている。異なった構成の発電機が他にも数種類²⁵⁾ ²⁶⁾試作されている。これらのエンジンにおいて、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、室温と50~60℃の温度差のときの理論効率は4~6%とかなり低い。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²⁷⁾とか、カルノー・サイクル効率の80%程度²⁸⁾であるなどの報告がある。いずれにしてもエネルギー資源に乏しい本邦としては、この固体エンジン実用化の可能性を本格的に検討すべきであろう。

5.2 自動温度調節用起動器

図-7は温室窓用の起動器である。これは基本的にはバネを取り付けたちょうつがい、そのバネにバイアス用のものと形状記憶合金でできたものが使われる。室温付近のある一定温度以下ではその形状記憶合金バ

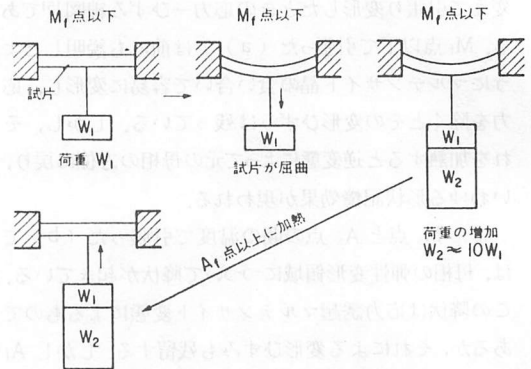


図-5 形状記憶合金の熱エンジンへの応用原理図

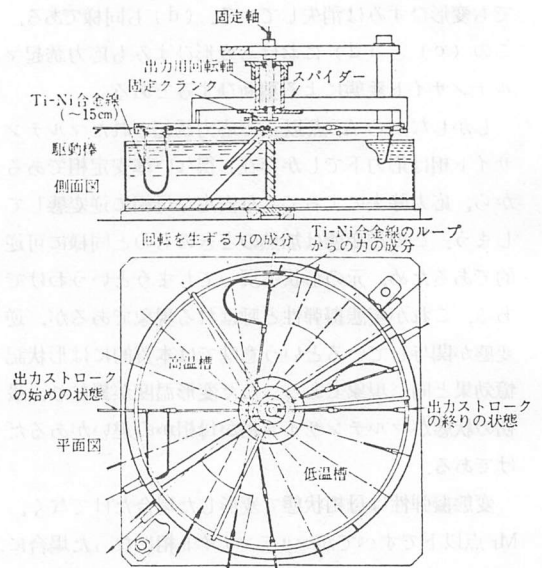


図-6 Banks のニチノール熱エンジン。



図-7 Cu-Zn-Al 形状記憶合金を組みこんだ温室窓自動温度制御用起動器

ネはマルテンサイト相の状態にあって収縮し、したがって窓は閉じている。室内の気温が上昇して設定した温

度を越えると、形状記憶合金バネはバイアスバネの拘束に打ちかって伸び、温室窓は全開する。気温が下がると、バイアスバネの力で窓は再び自動的に閉じるというわけである。無負荷の場合、形状記憶合金バネ（この実施例ではCu-Zn-Al合金）の M_s と A_s との温度履歴は約 10°C （表1）であるから、 10°C の温度差でしか作動しないはずである。しかし形状記憶合金バネに抗して作動するバイアスバネの強さを変えることによって作動温度差を僅少差にできる。同様の起動器は防火戸の開閉、工場の換気装置の起動、ディゼルトラックのラジエーター孔の開閉あるいは暖房装置の通風孔の開閉用としても試作されている。

図-8は図-7と同様の起動器で、住宅暖房用温水装置のためのラジエーターバルブである。部屋の温度が設定温度以上に上昇すると形状記憶合金バネが伸び、バイアスバネに打ちかってラジエーターシステムの温水管バルブを閉じるという仕組みである。この起動器では頭の部分をまわせばバイアスバネの強さを変えることができるので、それによって希望の温度差が設定できる。適当なバイアスバネを用いると温度履歴を 1.2°C まで僅少にできると報告されている。遠隔操作も可能ということである。

5.3 自動車工業における省エネルギー用デバイス

図-9は自動車用ファンクラッチを示しているが、ここでは形状記憶合金がコイル状バネの形で使用されている。図には見えないが4枚1組になった鋼製の葉状バネが形状記憶合金バネに抗するバイアスバネの役目を果たす。ラジエーターから出て来た空気のある値（通常 53°C ）を越えると、コイル状の形状記憶合金バネはラジエーターファンをまわすクラッチと噛み合う。温度が高い間、バネはそのクラッチ板に接続したままである。低温ではラジエーターファンは回転速度 4.2s^{-1} でからまわりする。高温になるとファンの回転速度はエンジン全体を冷やすに十分な速さまで上昇する。もしエンジン冷却に必要なファンの回転速度がエンジン速度より小さければファンクラッチははずれる。このようにしてファンは必要なだけの回転しかしないので、エネルギーが節約できるとのことである。このファンクラッチはエンジンの騒音（暖気運転時）を下げ、燃料消費を軽減する（エンジン冷却時のみファンをまわすため）目的で考案されたとのことである。

自動車工業への応用のもう1つの例はキャブレターへの利用である。その利用によって大気汚染を最小限に抑えることができ、また燃料粘性の温度変化の補償

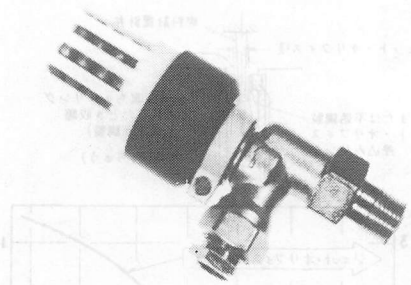


図-8 Cu-Zn-Al 形状記憶合金で作動する住宅暖房用温水装置のラジエーター・バルブ

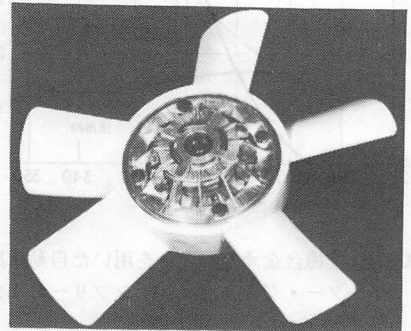


図-9 形状記憶合金バネを利用した自動車用ファン・クラッチ

から燃料消費を最適化できるとのことである。図-10の上部に示したようなジェットを形状記憶合金（この実施例はCu-Zn-Al合金）で作り、それをキャブレター内に挿入する。燃料が温まってくるとジェット口径が減少するので、必要な燃料体積が正しく計量されることになる。図の下部にジェット・オリフィスの収縮度と排ガス放出量の燃料温度に対する関係が示されている。温度の上昇とともに排ガス放出量が少なくなっているのが分かる。

むすび

以上のほかにも省エネルギー用として考案されたデバイスは幾つかあるが、ページ数の制約もあり割愛した。これらのデバイスの実用化にあたり、形状記憶合金の耐疲労性、自動温度調節器における設定温度の経年変化などの材料学的課題がまだ沢山残されている。それらについての記述も割愛したが末記の文献²⁹⁾ 30)を参照されたい。

前半の形状記憶効果の機構については、大筋を分かって頂こうとして平易な記述にした。そのため厳密さを欠き、逆に分かり難いという点があったかも知れ

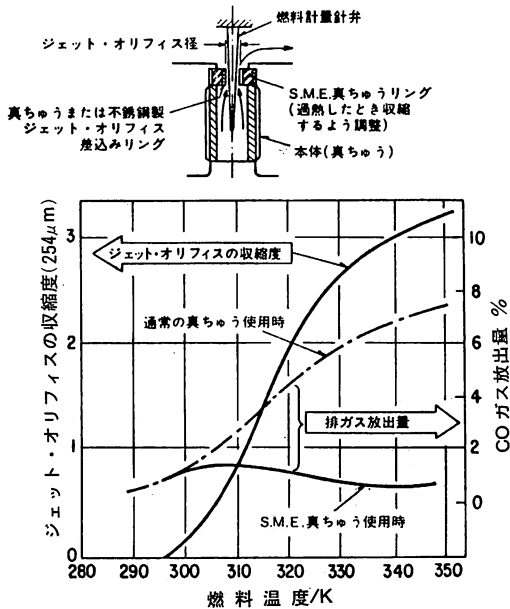


図-10 形状記憶合金オリフィスを用いた自動車用キャブレター・ジェット・アセンブリおよび燃料温度とCOガス放出量の関係

ない。それは未記文献で補って頂きたい。この小文がエネルギー・資源対策の面で研究を行っている方々の参考になれば幸甚である。

日頃、形状記憶合金の諸特性について共同研究をしてきた筑波大学物質工学系大塚和弘教授および本研究所坂本英和助手にこの機会をかりて謝意を表します。

文 献

- 1) C. M. Wayman and K. Shimizu : Metal Sci. J., 6 (1972), 175.
- 2) L. Delaey, R. V. Krishnan, H. Tas and H. Warlimont : J. Mat. Sci., 9 (1974), 1521, 1536, 1545.
- 3) 大塚和弘 : 精密機械, 43 (1977), 74.
- 4) 清水謙一 : 日本金属学会会報, 17 (1978), 5.
- 5) 大塚和弘 : 機械の研究, 30 (1978), 25.
- 6) 本間敏夫 : チタニウム, ジルコニウム, 27 (1979), 60.
- 7) 清水謙一 : 日本結晶学会誌, 23 (1981), 90.
- 8) 清水謙一, 坂本英和 : 機械設計, 25 (1981), No.8, 67.
- 9) 西山善次 : マルテンサイト変態(基本編), 丸善(1971).
- 10) C. M. Wayman (清水謙一訳) : マルテンサイト変態の結晶学, 丸善, (1969).
- 11) T. Saburi and C. M. Wayman : Acta Met., 27 (1979), 979.
- 12) K. Otsuka : Jap. J. Appl. Phys., 10 (1971), 571.
- 13) G. V. Kurdjumov and L. G. Khandros : Dokl. Acad. Nauk SSSR 66 (1949), 211.
- 14) K. Otsuka and K. Shimizu : Scripta Met., 11 (1977),
- 15) K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto and K. Shimizu : Acta Met., 24 (1976), 207.
- 16) K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu : Acta Met., 27 (1979), 585.
- 17) K. Otsuka and C. M. Wayman : Rev. Deformation Behavior of Materials (P. Feltham ed.), Freund Publ. House Ltd., 11-2 (1977), 81.
- 18) K. Otsuka and K. Shimizu : Proc. ICOMAT-79, Cambridge (U. S. A.), 607.
- 19) K. Otsuka and K. Shimizu : to be Published in Metals Forum, (1981).
- 20) A. Nagasawa, K. Enami, Y. Ishino, Y. Abe and S. Nenno : Scripta Met., 8 (1974), 1055.
- 21) J. Perkins ed. : Shape Memory Effects in Alloys, Plenum Publ., New York (1975).
- 22) L. C. Chang and T. A. Read : Trans. AIME, 191 (1951), 47.
- 23) K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu : Scripta Met., 11, (1977), 41.
- 24) C. M. Wayman (唯木次男訳) : 日本金属学会会報, 19 (1980), 323.
- 25) W. S. Ginell, J. L. McNichols and J. S. Cory : Mech. Engr., (1979), May, 30
- 26) 本間敏夫 : 日本金属学会会報, 19 (1980), 366.
- 27) O. Mercier and K. N. Melton : TMS-AIME Fall Meeting, St. Louis, (1978), Abstract p. 78.
- 28) J. S. Cory and J. L. McNichols : Proc. 13th Intersoc. Energy Conv. Engr. Conf., (1978) p. 1998.
- 29) 大塚和弘, 杉本和俊 : 塑性と加工, (1981), 印刷中
- 30) 宮崎修一, 大塚和弘, 清水謙一 : 金属物理セミナー 4 (1980), 111.

