

形状記憶合金の表面と界面

宮崎 修 一

筑波大学物質工学系 305 つくば市天王台 1-1-1

(1994年1月11日受理)

The Surface and Interface of Shape Memory Alloys

Shuichi Miyazaki

Institute of Materials Science, University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305

(Received January 11, 1994)

形状記憶合金は、マルテンサイト変態という無拡散の1次の相変態に関連して、特異な形状記憶効果を示す。マルテンサイト変態が起こると、幾種類かの界面が結晶内に必然的に形成される。たとえば、マルテンサイト晶が未変態領域と接するために必要な晶癖面、この面を形成するためにマルテンサイト相内部に導入される双晶界面、異なる方位のマルテンサイト晶同士の接する界面などがある。これらの界面の性格と挙動が形状記憶効果を理解するために重要であることを解説する。さらに、これらの界面を同定すると共に動きを観察するために、試料表面はきわめて重要な場所であることを説明する。

1. はじめに

形状記憶合金は、文字どおり自身の形状を記憶でき、約7~8%のひずみの範囲内でどのように変形しても、加熱すると記憶した形状に戻る特異な形状記憶機能をもっている¹⁾。さらに、形状回復する際に500 MPa以上の大きな復元力を発揮するため、仕事をするための力を発生するアクチュエータ機能をも有する。このような形状記憶効果は、マルテンサイト変態と呼ばれる1次の相変態に起因するものである。高温で安定な相(オーステナイト相)で形状は記憶され、変形は低温相(マルテンサイト相)で行われる。オーステナイト相(A相または母相)を基準に考えると、マルテンサイト相(M相)で行われた変形は、加熱によりM相からA相に逆変態することにより完全に回復する。逆変態温度は、合金の組成や熱処理条件に依存して変化し、一般的には373 Kから173 Kの範囲内で調整することができる。その結果、個々の合金で形状回復するときの温度を自由に決めることができ、温度センサーの機能をも兼ね備えていることになる。

以上のように、形状記憶合金は単に形状回復機能だけではなく、アクチュエータ機能と温度センサー機能をも兼ね備えているため応用の仕方には多様性があり、ほとん

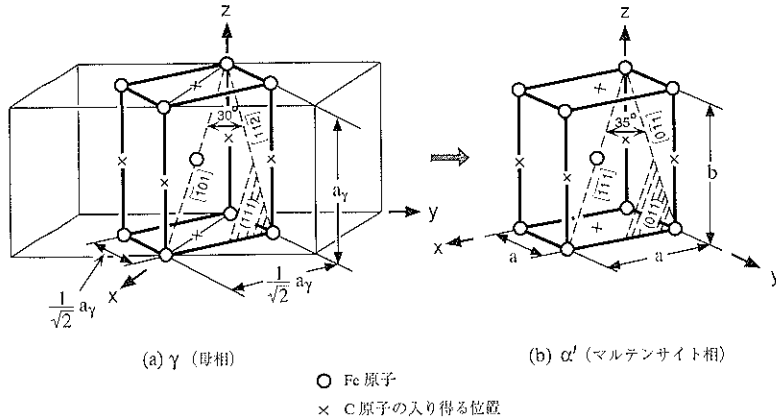
どの産業分野で利用されている。特に、数十種類ある形状記憶合金の中で、実用材料のTi-Ni合金が耐食性と生体適合性に優れているため、工業分野のみならず医療分野でも利用価値が高い。これを反映して、1984年以来特許および実用新案の申請件数は毎年1,000件を越え、通算すると現在までに15,000件以上にもなっている²⁾。

本稿では、まずこのような形状記憶合金中でマルテンサイト変態が起こると、必然的に幾種類かの界面が形成されることを述べることににより、マルテンサイト変態の特性を説明する。さらに、表面で起こる現象を観察することにより、これら界面の挙動を観察でき、形状記憶効果の過程と機構が理解できることを説明したい。

2. 形状記憶合金の界面

形状記憶合金に現れるマルテンサイト変態が形状記憶効果に密接な関係があり、この変態に伴って界面が形成されるため、この変態についてまず少し説明したい。

もともと、マルテンサイト変態は鋼において発見された相変態である。鋼を高温から焼き入れると、緻密な組織が現れ硬くなる。この性質は実用的に重要なため、古くから利用されると共に研究もされてきた。たとえば、日本刀を硬くするために経験的に行われていた焼き入れ

図1 鋼の γ - α' 変態の格子対応

処理は、この組織を形成するための技術であった。この組織は、その研究者であるドイツの Adolf Martens の名前にちなんで、マルテンサイト (martensite) と名付けられた³⁾。

マルテンサイトの特性としては、つぎのような(1)～(5)が挙げられる。

(1) 格子変形：マルテンサイト変態が起こると、結晶構造が変わるため格子が変形する。図1の(a)と(b)には、それぞれ炭素鋼の γ 相 (A 相または母相) と α' 相 (M 相) の結晶構造を示してある。(a)には、 A 相の f. c. c. 格子の単位胞を二つ描いてある。この二つの単位胞にまたがるように z 軸 (c 軸) の周りに 45° 回転した体心正方格子 (b. c. t.) を太線で描いてある。このときの正方晶の軸比 c/a は $\sqrt{2}$ である。マルテンサイト変態をすると、これに対応する格子が変形して、(b)のように軸比 c/a が $\sqrt{2}$ より小さい b. c. t. 格子を単位胞とする M 相になる。このように見ると、 A 相の格子と M 相の格子は1対1に対応している。この場合の格子対応は、以下のようにになっている。

$$[100]_M \sim [\bar{1}\bar{1}0]_A$$

$$[010]_M \sim [110]_A$$

$$[001]_M \sim [001]_A$$

結晶の対称性を考慮すると、多くの場合、上のような格子対応のとり方は6通りとか12通りある。

(2) 無拡散： A 相と M 相は前述のように格子が対応しているわけであるが、変態後も対応する各原子は同一の原子である。これは、マルテンサイト変態が無拡散で起こるためであり、お互いの隣接する原子同士は変態後も隣接関係を保つことを意味している。形状記憶合金の格子は、一般的に規則構造をしているが、 A 相格子の規則性が M 相にも引き継がれる結果、 M 相も規則構造になる。

(3) 形状変化： A 相の状態で電解研磨をし、試料表面を鏡面にしておくと、マルテンサイト変態に伴い細かい起伏が観察できる。これは、変態が無拡散で起こり、原子が連動的に移動する結果でもある。この表面起伏を解析し、応力下での表面起伏の形態変化を観察すれば M 相中での変形過程が明らかになる⁴⁾。

(4) 晶癖面：形状変化を伴うマルテンサイト変態が起こっても、 M 相と A 相の界面は接合している。この界面は常に各合金に特有の結晶学的に等価な面からなっており、晶癖面 (habit plane) と呼ばれている。この晶癖面で割れが生じないためには、マルテンサイト変態後も変形しない面が晶癖面として選択されなければならない。一般的には、マルテンサイト変態に伴う格子変形 (lattice distortion) だけでは、このような無ひずみの晶癖面は存在しない。そのような晶癖面を作るためにマルテンサイト変態が起こると、格子変形とは異なる別の変形の導入が必要になる。この変形のことを格子不変変形 (lattice invariant shear) と呼んでいる。格子不変変形には、転位によるすべり変形や双晶界面の導入による双晶変形がある。この点を、以下に少し説明する。

図2には、マルテンサイト変態した領域の形状変化と周囲の未変態領域との境界の様子を模式的に示してある。(a)は全領域が未変態の母相を示している。破線で示された中央部が変態すると、(b1)のように一つの格子対応をもつマルテンサイト晶 (M_1) が形成され、格子変形に伴う形状変化が起こる。しかし、このような形状変化が A 相中に起こると、(c1)のように周囲の A 相との界面で、重なり部や開き部ができることになり晶癖面が存在しない。

晶癖面を作るための格子不変変形としてすべりを導入すると、(b2)のようにマルテンサイト晶 (M 晶) がすべり変形する。その結果、変態領域の形状は、すべりの間

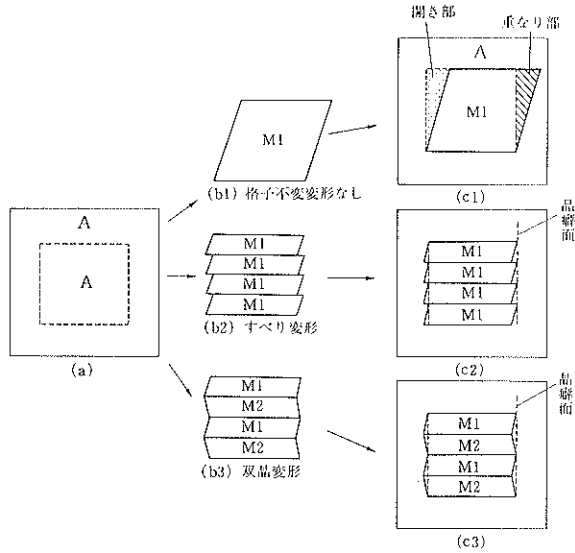


図 2 変態に伴う形状変化と格子不変変形

A : オーステナイト相または母相

M1, M2 : それぞれ母相に対して異なる格子対応をもつマルテンサイト相

隔が十分小さければ、マクロ的には (c2) に示すように周囲の A 相とうまく整合し、無ひずみの晶癖面が形成される。このとき、すべりが入っても M 相の結晶構造は不変である。

別のタイプの格子不変変形として、双晶変形が導入されると、(b3) のように M1 の M 晶と双晶関係をもつ別の M 晶 (M2) が形成される。M2 は、A 相に対して M1 とは異なる格子対応をもつため異なる形状変化を示すが、結晶構造は M1 と変わらず同じである。双晶変形も格子不変変形と呼ばれる所以である。この場合も、双晶界面間の間隔が十分小さければ (c3) に示すように、周囲の A 相と整合し、無ひずみの面 (晶癖面) で整合できる。

このような (c2) や (c3) に示された晶癖面を有する形態のものをひとつの単位として、マルテンサイト兄弟晶 (M variant) と呼ぶ。このような兄弟晶は、晶癖面の数だけあり、一般的には 24 通りある。A 相の中で M 相が存在するためには、晶癖面を作らなければならず、そのためには M1 や M2 のような個々の格子対応の M 晶は格子不変変形なしでは単独には存在できない。このため晶癖面を有するマルテンサイト兄弟晶が M 晶の基本単位として扱われている。

鋼などの場合には、格子不変変形として多量の転位が導入され、塑性変形を起こし加工硬化する。このことがマルテンサイト変態により材料が硬くなるひとつの理由である。しかし、このことは鉄鋼材料において形状記憶効果が現れない理由にもなっている。一方、多くの形

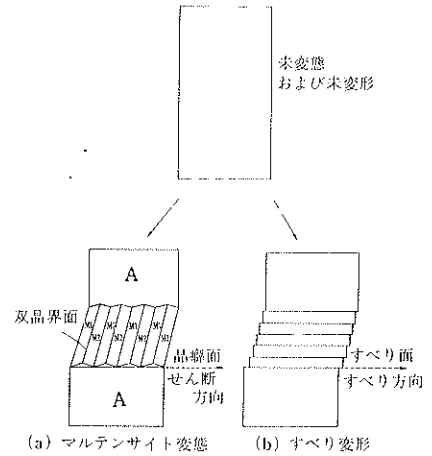


図 3 マルテンサイト変態とすべり変形をしたときの変形の様子

状記憶合金では、格子不変変形は双晶により行われるため、逆変態とともに双晶も消え去り、形状記憶効果が発現することになる。

マルテンサイト兄弟晶は、マクロ的には晶癖面をすべり面としてせん断変形を起こした領域と考えることができる。鋼の場合とは異なり、形状記憶合金の場合には変態に伴う体積変化は、きわめて小さく、せん断方向はほとんど晶癖面上にあると考えてもよい。このような兄弟晶を形成するマルテンサイト変態は、マクロ的には転位によるすべり変形と類似している。図 3 には、マルテンサイト兄弟晶が一つ試料断面を横切ったときの形態 (a) とすべりが生じた場合の形態 (b) を比較してある。マクロ的には、いずれもせん断変形を示している。晶癖面とすべり面、せん断方向とすべり方向がそれぞれ対応していることが理解できる。

晶癖面を厳密に数学的に求めることもできる。これは、変態の結晶学的理論あるいは現象論と呼ばれており、約 40 年前に完成されている⁵⁾。この理論では、入力データとして、母相とマルテンサイト相の格子定数、格子対応および格子不変変形としての双晶要素あるいはすべり系を与えれば、晶癖面、形状変化、母相とマルテンサイト相の結晶格子方位関係などが求まる。きわめて有用な理論として現在でもよく利用されている。

(5) 温度ヒステリシス：一般に、二つの相が、ある温度を境にして安定領域を分けるとき、安定な相は他方の相よりも化学的自由エネルギーが低い。A 相と M 相の化学的自由エネルギーが等しくなる温度で両相が共存しう。この平衡温度 T_0 以上で母相が安定に、 T_0 以下でマルテンサイト相が安定になる。しかし、マルテンサイト変態のように 1 次の相変態の場合には、変態ひず

みエネルギー、界面エネルギーなどの非化学的自由エネルギーが生ずるので、両相の化学的自由エネルギーの差が、このエネルギー以上になる M_s 点まで過冷却しなければ、変態は開始しない。そのため、マルテンサイト変態は、温度ヒステリシスを伴う。

鋼と形状記憶合金に現れる、マルテンサイト変態に伴う温度ヒステリシスは大きな違いがあり、形状記憶合金に現れるマルテンサイト変態を熱弾性型マルテンサイト変態と呼び、鉄鋼材料などで現れるマルテンサイト変態を非熱弾性型と呼んで区別することもある。

これら両マルテンサイト変態の比較を以下に行う。非熱弾性型マルテンサイト変態の例として Fe-30 at%Ni、熱弾性型マルテンサイト変態の例として Au-47.5 at% Cd 形状記憶合金を比較してみる。Fe-Ni 合金では、逆変態開始温度 (A_s) と変態開始温度 (M_s) の温度差 ($A_s - M_s$)、すなわち変態温度ヒステリシスは非常に大きく 420 K もある。それに対して、Au-Cd 合金の場合にはヒステリシスは 16 K ときわめて小さい。

Fe-Ni 合金の温度ヒステリシスが大きい理由の一つは、この合金ではマルテンサイト相と母相の界面が整合性を保つために、多量の転位などの格子欠陥を導入して、塑性変形を行わねばならないからである。これが、前述したように鋼で形状記憶効果が現れない理由である。このように変態に際して、界面エネルギーや塑性変形に必要なエネルギーのような非化学的自由エネルギーが大きく要求される場合には、大きな駆動力が必要になる。その結果、変態は平衡温度付近では起こらず、十分に過冷却を行うことが必要になる。さらに、このような転位は、加熱による逆変態の際に障害となるため、逆変態を起こすためには平衡温度よりも十分に高い温度まで加熱する必要がある。このようなわけで、変態温度ヒステリシスが大きくなると考えられる。このような材料では、変態が開始するときわめて高い速度で進行し、変態の成長を阻止することは不可能である。

一方、Au-Cd 合金の場合には、転位などによる塑性変形を起こさず、双晶変形の導入で M 相と母相の界面は整合している。このため界面エネルギーが低く、塑性変形のためのエネルギーも要らないので、変態および逆変態はいずれも平衡温度付近で起こる。その結果、変態温度ヒステリシスは小さくなる。このような場合の変態に伴う主要なエネルギー変化は、化学的自由エネルギーのほかには、マルテンサイト晶の体積に比例した弾性ひずみエネルギーのみである。冷却に際しては、マルテンサイト晶の成長と共に、系の化学的自由エネルギー（熱的エネルギー）が減少し、弾性エネルギーは増加する。その結果、これら両エネルギーの和が、各温度で最小値

になるように両相の界面位置が定まり、マルテンサイト晶の成長は止められる。温度が変わると、それに応じて成長が進む。形状記憶合金のマルテンサイト変態がこのような特徴をもつために熱弾性型マルテンサイト変態と呼ばれ、これに対して鋼の場合は、非熱弾性型マルテンサイト変態と呼ばれるわけである。

3. 変態の結晶学的可逆性

前述のように、熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金が形状記憶効果を示すことになり、合金の形状回復力は、低温側で安定な M 相が、高温で安定な A 相へ加熱により逆変態するときに発生する。しかし、一般的には、結晶構造の可逆性は必ずしも形状の可逆性を保証するものではない。

図4で、簡単な2次元の規則構造をもつ結晶モデルを用いて、形状回復の必然性について説明する。図4(a)が A 相の結晶構造であり、これを冷却すると図4(b)のような M 相になる。白丸と黒丸は異種合金元素である。Ti-Ni 形状記憶合金では、それぞれ Ti と Ni に対応していることになる。形状記憶合金の大部分は、結晶は規則構造をしており、各合金元素は規則配列をとっている。ここでは、理解を容易にするため、結晶構造の変化とマクロな形状変化とが対応するように描いてある。その結果、試料形状は変態に伴い①の矢印で示すせん断変形を起こす。簡単のために、まず白と黒の元素を区別しない場合について考えてみる。マルテンサイト晶の単位胞を②のように太線で描いてある。②と①の矢印は、絶対値は同じで、逆向きであるから、この単位胞を②の矢印の方向に逆変態させると、図4(a)の太線で示した母

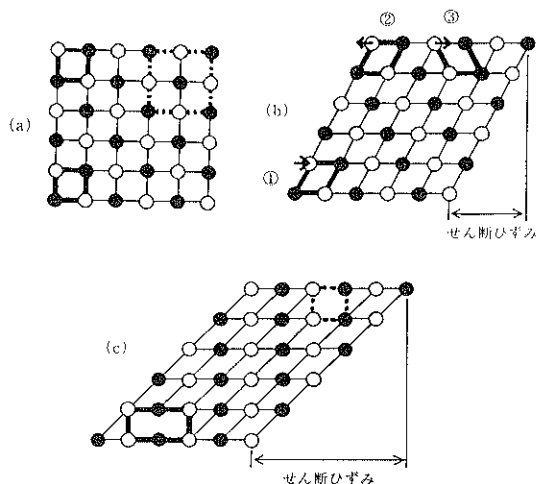


図4 規則合金における結晶構造の可逆性と形状回復の関係を示す説明図

相の単位胞に戻ると共に、形状も回復できる。しかし、一般的には、元の単位胞の形に戻る経路は複数ある。もしも、不規則構造を仮定すると、たとえば、図4(b)の③で示した太線部を③の矢印方向に前と等量変位させることによって、元と同じ単位胞が図4(c)に示した太破線のように得られる。しかし、このときの試料形状は、元のように回復しておらず、形状記憶効果は現れない。

しかし、多くの形状記憶合金がそうであるように、規則構造の場合には、図4(b)の③の矢印方向ではなく②の方向に逆変態する必然がある。各原子の規則配列を考え合わせると、元のA相の単位胞は図4(a)の太破線で示したようになる。図4(c)における新しい結晶での単位胞は、下の太線で示したように元のA相の場合の半分の大きさになり、異なる結晶構造となる。その結果、自由エネルギーが高くなり、そのような選択は行われず、原子は常に元の位置に戻るほうが有利となる。このような理由のため、多くの形状記憶合金が規則構造をもつ理由となっている。

4. 例外的な形状記憶合金

FCC→FCT 構造相変態を起こす In-Tl, In-Cd, Mn-Cu および Fe-Pd では、規則構造ではないが、原子は元の位置に戻る。この理由は、これらのマルテンサイト変態に伴う格子変位がきわめて小さいからである。その結果、原子が長距離移動して、別の等価な位置に移動するよりも、元の原子位置に戻るほうがはるかに容易となる。

最近、いくつかの鉄系合金にも形状記憶効果が現れることが発見されている。これらのほとんどは不規則構造をしており、格子変位は大きいにもかかわらず、ほぼ完全な形状記憶効果を示す。このような場合にも、それぞれにおいて、元の母相の原子位置へ戻る原因がある。たとえば、Fe-Ni-Co-Ti の場合には、微細な整合析出物が存在し、母相が強化される結果、変態に伴い十分な弾性ひずみが蓄積できることになり、変態時の経路を逆に辿る駆動力が与えられる。

他方、Fe-Mn-Si とか Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co の鉄系形状記憶合金では、冷却により複数のM晶を形成した場合には、原子が元の位置へ戻る駆動力は小さく、十分な形状記憶効果を引き出せない。しかし、応力により一種類の方位のM晶を誘起すると、粒界などに堆積して応力場が形成され、これが駆動力となり逆変態の方向性を定める結果、形状記憶効果が現れる。

5. 形状記憶合金の表面

マルテンサイト変態に伴い双晶界面、晶癖面、M兄弟

晶間の界面などが形成されるが、表面の重要性はこれらの界面を観察できる場所ということにある。表面に現れたこれらの界面を解析して面指数を決定することができるため、M兄弟晶がどのように配列しているかが調べられる。冷却して形成されるM兄弟晶の配列状態は、合金ごとに特有の形態が観察される。一般的には、24種類のM兄弟晶のうち、三つか四つが組合った配列が認められる⁴⁾。個々のM兄弟晶は10%ものせん断ひずみを生み出すため、ひずみエネルギーを下げるために別のM兄弟晶が必要になる。うまく組合うと、お互いのひずみを打消し合って、全体のひずみはゼロになる。このように組合ったM兄弟晶の配列をとることを自己調整という。M兄弟晶が自己調整の形態をとるため、冷却によりマルテンサイト変態しても、マクロ的には試料は変形しない。このような試料に外力を加えると各種の界面が動き、M兄弟晶の配列状態が変化すると共に試料が変形する。外力を加え続けると、M兄弟晶間の界面が移動し、外力に対して最も大きいひずみを形成する優先方位のM兄弟晶が試料全体を占めるようになる。A相がない状態なので晶癖面を作る必要がなく、格子不変変形として導入された双晶界面は不用になる。これらのM晶の間の界面やM晶中の双晶界面移動すると、図2(b3)のM兄弟晶の中のM1とM2のうち、外力に対して大きなひずみを形成する優先方位の格子対応M晶(たとえばM1)が成長して試料全体を占めるに至る。この段階では、M1のM相単結晶になり、試料表面にはどのような界面も認められず、表面起伏も消える。これが、回復可能な最大ひずみを与える状態である。この試料を加熱すると、逆変態によりA相に戻る結果、形状が回復することになる。このような形状記憶の過程は、表面観察により詳細に研究されている⁴⁾。形状記憶合金の表面は、変化と情報に富む場所である。

6. おわりに

以上では形状記憶合金の表面と界面の特性を考えることにより、形状記憶効果の機構が理解できることを述べた。しかし、形状記憶合金にはそのほかにも多くの興味ある側面がある。たとえば、逆変態温度以上で変形すると、A相中にM相が応力誘起し、形状記憶効果と同様の変形量を発生する。この場合は、外力を除くだけでゴムのように元の形に復元する超弾性(変態擬弾性)と呼ばれる機能を示す。この機能は、歯列矯正ワイヤー、眼鏡フレーム、ブラジャーなどに実用化されており、市場のサイズとしては形状記憶効果よりも大きくなると考えられている。また、弾性異方性の高いCu系形状記憶合金は、A相はピンク色をしているがM相は黄色で

ある。両相が混在するときには、肉眼による色の識別で両相の存在領域が確認できる。変態と逆変態に伴い材料の色変化があり、これは色記憶効果ともいべき機能である。この機能は現時点では利用されていないが、将来、面白い応用が見つかるかもしれない。最近の話題としては、マイクロマシンを動かすための超小型駆動源(マイクロアクチュエータ)としての形状記憶合金薄膜の開発が期待されている⁶⁾。このような目的には、ミクロンサイズの薄膜が必要であり、従来の溶解材を圧延する方法では作製できない。最近、スパッタリング法で作製した Ti-Ni 合金薄膜で、完全な形状記憶効果が実現されたので、ミクロな世界でも形状記憶効果が利用できつつある⁷⁾。

以上のように、形状記憶合金には多様な機能があると

共に利用領域も拡張されている。本稿により形状記憶合金の面白さの一面が多少とも伝えられたなら望外の幸せである。

文 献

- 1) たとえば、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).
- 2) 宮崎修一: 金属 **62**, 88 (1992).
- 3) 西山善次: “マルテンサイト変態” (丸善, 1971).
- 4) たとえば, S. Miyazaki, K. Otsuka and C. M. Wayman: Acta Met. **37**, 1873 (1989).
- 5) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read: Trans. AIME **197**, 1503 (1953).
- 6) 宮崎修一: 材料 **42**, 720 (1993).
- 7) “特集・マイクロマシンと材料技術” 金属 **63**(3), (1993).

次号予告 第15巻 第8号 (特集 光電子分光法—最近における展開) (1994年10月10日発行)

巻頭言	飛躍する光電子分光法	宮原恒晃 (高エネ研)
解説	光電子分光法の発展と現状	枝元一之 (東工大理)
	2光子光電子分光法	宗像利明 (理 研)
	逆光電子分光	生天目博文, 谷口雅樹 (広島大理)
	角度分解光電子分光で見た単結晶ステップ表面	難波秀利 (東大理)
	光電子ホログラフィー	大門 寛 (阪大基礎工)
	微小部 X線光電子分光と走査型光電子顕微鏡	二宮 健, 長谷川正樹 (日立中研)
論文	STMによる (BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂ 結晶の分子・電子構造の研究	重川秀実, 三宅晃司, 相磯良明, 森 健彦 (筑波大), 齊藤芳男 (分子研)
	Si(111)7×7 上でのホモエピタキシャル成長中の RHEED 強度振動の初期異常の原因	島田 互, 栃原 浩 (北大触媒センター)
	NaOH 処理を施した層状物質における表面超構造の STM	三宅晃司, 相磯良明 (筑波大) 小宮山真 (東大), 重川秀実 (筑波大)
ポピュラーサイエンス	ここまで進歩したフレーバー性に優れた飲料缶	長沢善雄, 野口雅敏 (大和製缶)