

形状記憶合金に関する研究および 開発の進展

貝 沼 亮 介*

1. はじめに

現在、形状記憶合金として広く利用されている TiNi 合金 (ニチノール) で初めて形状記憶効果が見出されたのは1963年とされており⁽¹⁾、実用的な形状記憶合金の発見から既に半世紀以上経過した。この間、特に1980年代から、TiNiにおいて超弾性も含めた材料特性の飛躍的な向上が図られ⁽²⁾、今までに様々な分野で製品化されている。他合金系でも形状記憶効果が報告されているが、金属間化合物としては高い加工性や優れた形状記憶特性から、実用に耐えうる形状記憶合金は実質的に TiNi に限定されてきた。ただ、TiNi 系形状記憶合金は、近年医療分野で益々その存在感を増しているものの、それ以外の分野では応用展開が十分に進まないのも実情である。その阻害因子として度々議論されるのが、TiNi 合金の①難加工性および高素材コスト、②熱伝導に律速される低応答性、③Ni アレルギー問題、④使用可能温度の制約、⑤繰り返し特性の制約である。この観点で振り返ると、この10年間に① Cu 基合金の特性向上⁽³⁾および Fe 基新超弾性合金の開発⁽⁴⁾⁽⁵⁾、②メタ磁性形状記憶合金の発見⁽⁶⁾、③ Ti 基超弾性合金の開発⁽⁷⁾、また④極低温での変態挙動⁽⁸⁾および⑤低変態ヒステリシス⁽⁹⁾に関する基礎研究において新しい進展が報告されている。

本稿では、過去10年間における研究の進展と展望を、上記項目に合わせて簡潔に説明したい。なお、それ以前の動向については宮崎による解説⁽¹⁰⁾があるので、是非ご参照頂きたい。

2. 高加工性で低廉な合金の開発

TiNi 合金は、低加工性のため工業的には伸線加工以外難しく、容易に加工硬化するため冷間加工時には複数回にわたる途中焼鈍処理が必要であり、素材コスト以上に加工コストが高くなる。従って、低廉であるためには、素材コスト以上に高い加工性が求められる。

高加工性 Cu-Al-Mn 系合金は⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、1995年に報告されて以来20年以上にわたって研究され、集合組織⁽¹³⁾や結晶粒径制御⁽³⁾により TiNi 系に匹敵する超弾性特性が得られることが明らかとされている。Cu-Al-Mn 合金は、異形材への加工が可能であり、切削性・打ち抜き性にも優れている。さらに、TiNi とは異なり金型フリーで形状記憶処理が可能なことから、近年図1に示すような複雑な形状を持つ「巻き爪矯正デバイス」が実用化された⁽¹⁴⁾。また、2013年には高温

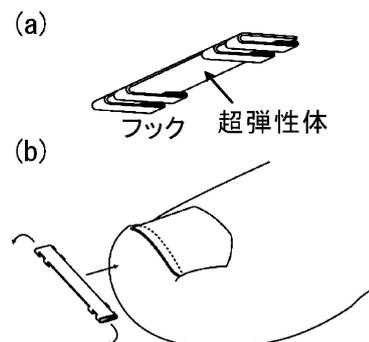


図1 高加工性 Cu-Al-Mn 合金で実現した巻き爪クリップの外観(a)と装着法(b)⁽¹⁴⁾。

* 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻；教授 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
Recent Progress of Fundamental Studies and Developments on Shape Memory Alloys; Ryosuke Kainuma (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: martensitic transformation, shape memory alloy, superelastic alloy, transformation hysteresis, metamagnetic alloy, biomaterial, magnetocaloric alloy
2016年4月5日受理 [doi:10.2320/materia.56.151]

の β (bcc)相域と低温の $\beta+\alpha$ (fcc)2相域の間をサイクル熱処理することで、センチメートル級の粗大粒が得られることが見出された⁽¹⁵⁾。Cu-Al-Mn合金の超弾性特性は、試料断面積以上の結晶粒径にすることで飛躍的に向上することから⁽³⁾、今後、本合金が建築や土木分野の大型超弾性部材としての利用が期待される。

他の低廉な新合金として、2種類の鉄系超弾性合金：Fe-Ni-Co-Al-Ta-B⁽⁴⁾およびFe-Mn-Al-Ni⁽⁵⁾が2010年以降に報告された。ここで、Fe-Ni-Co-Al-Ta-BはFe-Ni基合金に一般的な γ (fcc)/ α' (bcc)マルテンサイト(M)変態だが、Fe-Mn-Al-Niは、鉄合金では珍しい α (bcc)/ γ M変態を利用している。両合金は母相とM相の結晶構造が、互いに入れ替わった関係になっているものの、不規則マトリックスに整合規則相(前者はNi₃Al:L1₂構造、後者はNiAl:B2構造)を析出させることで変態を非熱弾性型から熱弾性型へと変化させ形状記憶効果を得る点で共通項が多い⁽¹⁶⁾。

ボロン無添加のFe-Ni-Co-Al-Ta合金は、時効熱処理中にB2相が粒界析出して著しい脆化が起こる⁽⁴⁾。粒界析出を抑制するために微量のBを添加し加工熱処理により強力な再結晶集合組織を得ることが重要であり、この手法で粒界脆化の劇的な抑制が実現した。Fe-Ni-Co-Al-Ta-B合金は、13%にもおよぶ超弾性歪と非常に大きな応力ヒステリシスを示すことから、制震部材としての応用が期待されている。

しかし、延性化を目的とする加工熱処理には95%以上の冷間圧延が必須なため、今のところ優れた超弾性特性を示す試料形状は薄板に限られる。

一方、Fe-Mn-Al-Ni合金は、変態時のエントロピー変化が非常に小さく、**図2**に示すように超弾性応力の温度依存性がTiNiの約1/10である⁽⁵⁾。すなわち、応力と温度の関係を示す Clausius-Clapeyron の式から、TiNiでは応力誘起変態の降伏応力が高温になるに従って急激に上昇するが、Fe-Mn-Al-Ni合金ではその上昇率が1ケタ小さい。この特性は、本合金がTiNiに比べ10倍もの広い温度域で超弾性を利用できることを意味し、屋外等の温度変化の大きな環境で使用する超弾性材料としては非常に魅力的である。ただし、Fe-Mn-Al-Ni多結晶合金は、結晶粒間の機械的拘束が非常に強く、試料断面に対する結晶粒サイズを大きくすることが不可欠である⁽¹⁷⁾。

3. メタ磁性形状記憶合金

TiNiを始めとした形状記憶合金は、アクチュエータとして利用する場合、変態制御に温度変化を利用する。従って、出力としての歪やエネルギーは大きいもののバルク材の応答性は著しく低い(およそ10 Hz以下)⁽¹⁸⁾。強磁性を示す形状記憶合金に利用しう温度以外の外場としては、磁場が挙げられる。実際、1996年にNi₂MnGaホイスラー合金を利用した磁場駆動が報告された⁽¹⁹⁾。Ni₂MnGa系強磁性形状記憶合金に関しては、10年前の本誌に掲載された掛下、福田による解説をご参照頂きたい⁽²⁰⁾。Ni₂MnGa合金は、10%もの磁場誘起歪を示し実用化が期待されたが、材料の脆さ、素材コスト、数MPaに留まる低応力出力等の問題により、報告から20年を経た今も実用化に至っていない。

2006年、材料の脆さと低出力の問題を解決しうる新合金として報告されたのがNiCoMnIn合金である⁽⁶⁾。本合金は、強磁性母相が常磁性M相へ変態することから、ゼーマンエネルギーの寄与により外部磁場による母相の安定化が起こる。従って、予め逆変態温度直下のM相に外部磁場を印加することで、**図3**に示すように⁽²¹⁾温度一定の条件下でも磁場誘起逆変態が生じ、形状記憶効果が得られる⁽⁶⁾。NiCoMnIn合金では、予め3%の圧縮歪を与えた試料に対し、7Tの定常磁場および数ミリ秒幅の単パルス磁場を加えることでほぼ完全な形状回復を得ることに成功した⁽²²⁾。このような磁場誘起形状記憶効果は、磁場誘起相転移(メタ磁性相転移)に起因するためメタ磁性形状記憶効果と呼ばれている。メタ磁性形状記憶効果は、入力する磁場さえ大きくすればそれに比例する出力を得ることができるため、100MPa以上の応力が得られることが報告されている⁽²³⁾。また、メタ磁性形状記憶合金では、磁場誘起逆変態による負の変態潜熱(吸熱)が得られる。最近では、磁場駆動素子以上にこの現象(逆磁気熱量効果)に関する研究発表が多くなされている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。

しかし、本合金もNi₂MnGa合金と同様、現在までに殆ど

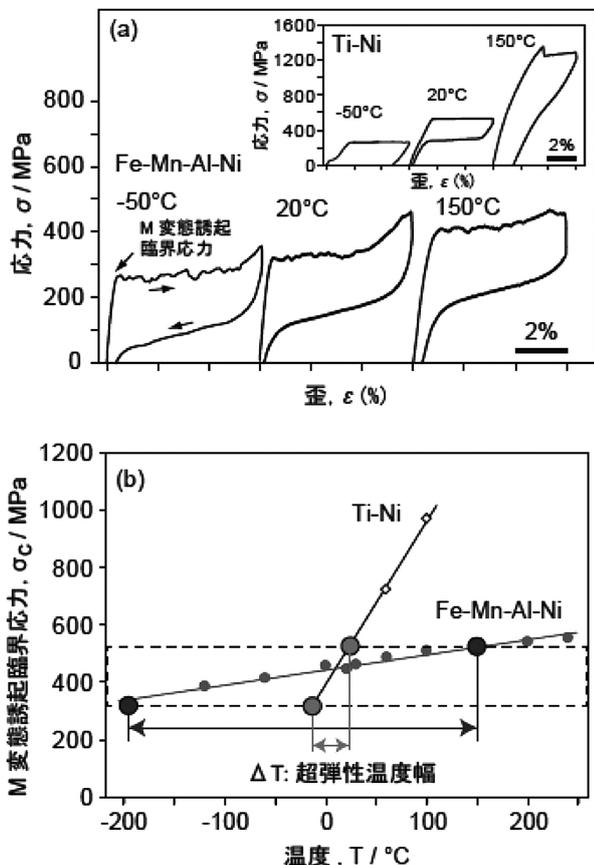


図2 Fe-34Mn-15Al-7.5Ni合金の超弾性効果を示す応力-歪線図(a)と超弾性応力の温度依存性(b)⁽⁵⁾。

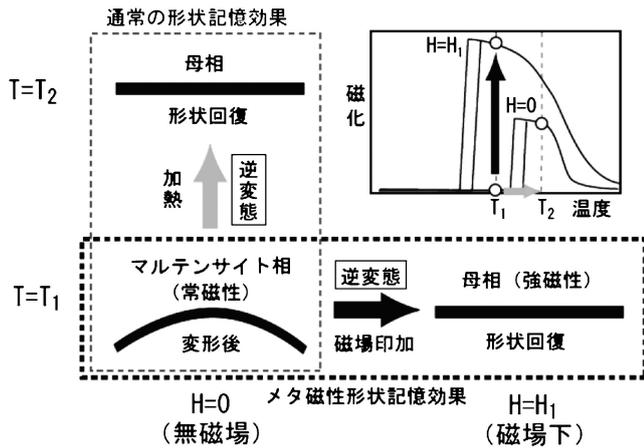


図3 メタ磁性形状記憶効果の原理図⁽²¹⁾.

実用化が進んでいない。その大きな理由として、変態時の磁場ヒステリシスが3 T以上と大きいことが挙げられる。磁性デバイスにしても磁気冷凍材料にしても、変態ヒステリシスを最低でも希土類磁石で得られる2 T以下に下げることがある。

4. 医療用形状記憶合金(TiNi および Ti 基系)

TiNi 合金は、優れた形状記憶特性に加え耐食性に優れることから医療分野を中心に普及している。Jani ら⁽¹⁸⁾によれば、1990–2013年の期間の TiNi 形状記憶材料に関する論文の中で医療分野の論文は13%に過ぎないのに対し、その期間の米国特許数は形状記憶材料関連全体の約60%を占め、2位の航空機関係約4%を大きく引き離している。また、ここ数十年にわたり形状記憶合金に関する論文や特許数は指数関数的に増加している⁽¹⁸⁾。これは、カテーテル治療におけるステントやガイドワイヤーを始めとした多くの医療分野で TiNi 合金が大きな存在感を示していることによると思われる。Ni はアレルギー反応等人体へ悪影響を及ぼすことが知られているが、TiNi では Ti 酸化物の不導電皮膜により Ni が外部に溶出しにくい問題視されない場合も多い。

とはいえ、生体適合性の問題を考慮し、Ni を含有せず生体に悪影響を及ぼさないとされている元素のみからなる新合金の開発も盛んに行われている⁽²⁶⁾。その典型例が Ti-Nb を始めとした Ti 基合金である⁽⁷⁾。Ti は 882 °C において β (bcc)/ α (hcp) 変態を示すが、 β 安定化元素である Nb 等を多量に添加することで低温域において β/α'' (斜方晶) M 変態が現れ、形状記憶効果が得られる。また、低温時効して ω 相を析出させることで良好な超弾性が得られることが報告されている⁽⁷⁾。その後、超弾性効果ばかりか生体適合性、弾性率等の観点で合金設計がなされ Ti-(Ta,Nb)-(Zr,Hf)⁽²⁶⁾ の様な組み合わせで多くの生体用 Ti 合金が報告されている。

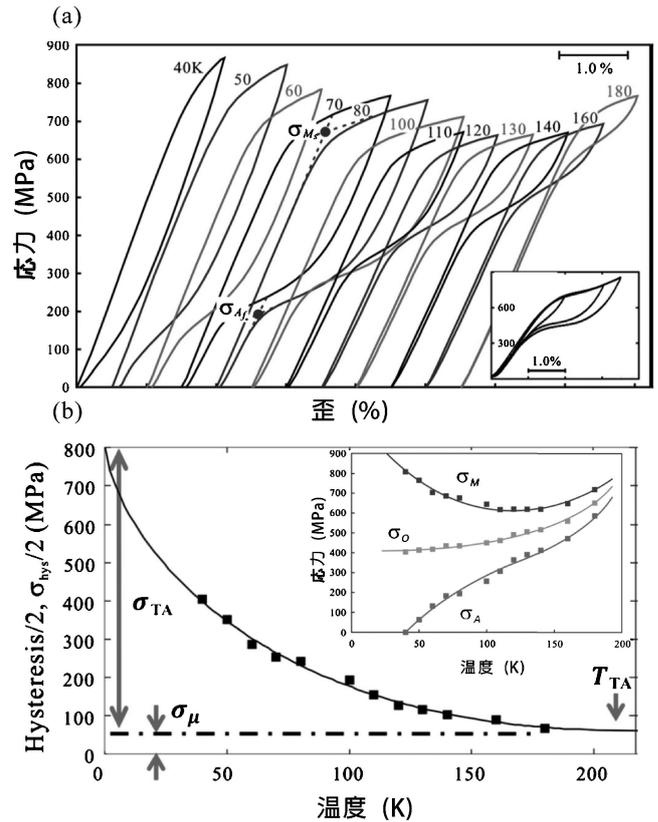


図4 極低温域における Ni 過剰 TiNi 合金の応力-ひずみ線図 (a) と応力ヒステリシスの温度依存性 (b). (a) 内挿図は、120 K における繰り返し曲線。 (b) 内挿図は、応力誘起変態開始応力 σ_M および逆変態終了応力 σ_A の温度依存性⁽⁸⁾。ここで、 $\sigma_0 \equiv (\sigma_M + \sigma_A)/2$, $\sigma_{hys} \equiv \sigma_M - \sigma_A$ 。

5. 高温形状記憶合金と極低温でのマルテンサイト変態

TiNi 合金は、利用できる温度域に制約があるため、100 °C 以上で機能する高温形状記憶合金の研究が盛んに行われてきた⁽¹⁰⁾。近年は、従来の TiNi+貴金属元素もしくは TiNi+4, 5 属元素を始めとした TiNi 基合金以外に、本来磁性形状記憶合金として研究されてきた Ni-Mn-Ga⁽²⁷⁾ 等がその高温域での安定性から新たな高温形状記憶合金として報告されている。しかし、形状記憶特性はもとより加工性・コスト・熱的安定性等、実用上重要な条件を同時にクリアする合金系は、なかなか見出されていない。

一方、極低温域における超弾性特性に関しては基礎的な研究が着手され始めている。従来、液体窒素温度以下における超弾性特性は、TiNi 系も含め殆ど研究報告が無かった。2013年、Niitsu らは Ni 過剰 TiNi 合金において極低温域における超弾性特性を調査した⁽⁸⁾。その結果、図4に示すように変態応力ヒステリシス σ_{hys} が約 150 K 以下で著しく増大することを見出した。その後、メタ磁性形状記憶合金 Ni-Co-Mn-In 単結晶においても類似した応力ヒステリシスの増大が認められた⁽²⁸⁾。なお、メタ磁性形状記憶合金では、磁場誘起変態でも同様な低温域でのヒステリシスの増大が観察

され⁽²⁹⁾, 応力ヒステリシスと殆ど同程度の散逸エネルギーを示すことが確認された⁽²⁸⁾. これらの挙動は, 金属材料の臨界分解せん断応力(CRSS)の温度依存性と類似した温度依存性を持っており, これらと同様な現象論的解析が可能であることが示された. すなわち, 応力ヒステリシスは熱活性項と非熱活性項に分けられ, 熱活性項は試験温度や歪速度に大きく依存する⁽⁸⁾⁽³⁰⁾. M変態におけるヒステリシスは, 基本的に変態時における母相/M相界面の移動に対する摩擦抵抗によると考えられるため, 熱活性項の存在は異相界面移動の素過程に原子振動が寄与することを意味している. しかし, 具体的にどの様な素過程が移動を妨げるエネルギー壁として働くのかは, 今のところ不明である.

6. 低ヒステリシス合金

前節にて, 変態応力ヒステリシスに関して触れたが, 基本的に1次の相転移を示すM変態においてヒステリシスの存在は不可避的であると言える. TiNi合金におけるR相変態の様に変態歪が小さい場合は良いが, 大きな変態歪を取り出せる熱弾性型M変態では, 一般に変態温度ヒステリシスは数十°C程度であり, アクチュエータの作動温度の大きな誤差や不安定さに直結する. さらに, ヒステリシスは変態サイクル中に熱として散逸する無駄なエネルギーに対応するばかりか, 繰り返し特性なども密接に関連している. その様な意味で, 大きな変態歪を維持しつつヒステリシスを低減させることが, 形状記憶合金の永遠の課題ともいえる.

この様な中で, 近年 Songらは8%もの大きな変態歪を示すCuAuZn合金のbcc/単斜晶(6M)M変態において, 変態温度ヒステリシスを2°Cまで低減でき, さらに1.6万回の熱変態サイクルによっても変態温度が殆ど変化しないことを報告した⁽⁹⁾. この様な低ヒステリシスは, 母相とM相の結晶構造と格子定数の良好なマッチングによって説明されている. また極最近, Chlubaらは, Ti過剰TiNiCuスパッタ膜試料において母相中にナノサイズの整合析出物を析出させることで, 10⁷回もの安定した繰り返し超弾性を報告している⁽³¹⁾. これらの結果は, 母相とM相間の格子定数のチューニングや整合析出物の利用によっては, 大きな変態歪を持つM変態でも, そのヒステリシスを著しく縮小させ, 繰り返し特性を劇的に向上させることができることを示唆しており, 形状記憶合金の用途拡大に対し常に大きな障害となってきた問題を解決するための糸口が見えてきたと言える.

7. その他の研究

2005–2015年までの期間において, Shape Memory Alloyで文献検索をかけたところ, 最近のトレンドとしてmagetocaloricやmechanocaloric(elastocaloricおよびbarocaloric)⁽³²⁾といったエネルギー変換材料としてのキーワードを挙げる文献が多く引用されていた. この分野の研究は, 比較的ヨーロッパで盛んだが, これも昨今のエネルギー問題に絡めた当地

における研究プロジェクトの存在による結果であろう. 本用途では, 桁違いに安定した繰り返し変態特性が要求されるが, 特に超弾性を利用するelastocaloricでは数百回程度でへたってしまう既存材料では明らかに役不足である. しかし, 前節で示したTiNiCu薄膜のような超越した繰り返し特性がバルク材において実現すれば, エネルギー変換材料としての用途もあながち夢ではないのかもしれない.

その他, 形状記憶合金において注目すべき研究としては, TiNi基合金におけるストレインガラスの提唱⁽³³⁾, M相の自己調整組織についての厳密な解析⁽³⁴⁾, Fe-貴金属系合金における異常低弾性率の発現⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾等が挙げられる. また, Fe-Mn-Si基合金の $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を利用した制震ダンパーの実用化⁽³⁷⁾といった, 新しい用途への応用があったことも付記しておきたい.

8. おわりに

本稿を通し, 半世紀に及ぶ歴史を経ても形状記憶合金の分野には, まだ多くの未解決な問題とホットな話題があることをご理解いただけたと思う. また, 西山善次先生を源流とする本邦におけるマルテンサイト変態の研究は, 全体的に見ても明らかに世界をリードする立場を維持している. 今後も世界を牽引する分野であり続けるためにも, 多くの若手研究者が本研究分野に参画して下さいことを切望する.

最後に, 本稿の執筆に当たり東北大学 大森俊洋准教授に多大なご協力を頂きました. 心から御礼申し上げます.

文 献

- (1) K. Otsuka and C. M. Wayman: Shape Memory Materials, Cambridge University Press, (1998).
- (2) S. Miyazaki and K. Otsuka: ISIJ Int., **29**(1989), 353–377.
- (3) Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma and K. Ishida: Acta Mater., **53**(2005), 4121–4133.
- (4) Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ishida: Science, **327**(2010), 1488–1490.
- (5) T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: Science, **333**(2011), 68–71.
- (6) R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida: Nature, **439**(2006), 957–960.
- (7) H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Acta Mater., **54**(2006), 2419–2429.
- (8) K. Niitsu, T. Omori and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., **102**(2013) 231915.
- (9) Y. Song, X. Chen, V. Dabade, T.W. Shield and R. D. James: Nature, **502**, (2013), 85–88.
- (10) 宮崎修一: まてりあ, **46**(2007), 171–174.
- (11) R. Kainuma, S. Takahashi and K. Ishida: Metall. Mater. Trans. A, **27**(1996), 2187–2195.
- (12) 須藤祐司, 大森俊洋, 貝沼亮介, 石田清仁, 山内 清: まてりあ, **42**(2003), 813–821.
- (13) Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, N. Ono and K. Ishida: Metall. Mater. Trans. A, **33**(2002), 2817–2824.
- (14) 田中豊延, 喜瀬純男, 大森俊洋, 貝沼亮介, 石田清仁: まてりあ, **51**(2012), 108–110.
- (15) T. Omori, T. Kusama, S. Kawata, I. Ohnuma, Y. Sutou, Y. Araki, K. Ishida and R. Kainuma: Science, **341** (2013), 1500–

