Ti-Ni 合金鑄造材の形状記憶特性

北村 一 浩¹ 口 田 敏 雄^{2,*} 稲 葉 忠 司² 徳 田 正 孝² 吉 見 幸 春³

¹長野県工業高等専門学校機械工学科

²三重大学工学部機械工学科

³吉見製作所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 8 (2005), pp. 604-607

Special Issue on Smart Materials

© 2005 The Japan Institute of Metals

An Experimental Study on Shape Memory Characteristics of Casted Ti-Ni Shape Memory Alloy

Kazuhiro Kitamura¹, Toshio Kuchida^{2,*}, Tadashi Inaba², Masataka Tokuda² and Yukiharu Yoshimi³

¹Department of Mechanical Engineering, Nagano National College of Technology, Nagano 381-8550

²Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu 514-8507

³Yoshimi Inc. Obu 474-0002

The shape memory properties of a cast Ti-Ni shape memory alloy (SMA) were studied. Base materials were prepared as a melting method ingot and a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) ingot. The composition of these ingots was Ti-50.5 at%Ni. Each ingot was cast into a rod shape by centrifugal casting. The heat-treatment conditions were 773 K for -1.8 ks and 873 K for -3.6 ks. Shape memory characteristics were measured by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and a tensile test. All cast specimens have good shape memory characteristics. According to DSC measurements, the specimens made by melting show gravity segregation.

(Received March 16, 2005; Accepted May 23, 2005)

Keywords: titanium-nickel, shape memory alloy, casting alloy

1. 緒 言

Ti-Ni 合金は、形状記憶特性や超弾性などの機能を有する機能材料であり、実用材として、混合水栓や携帯電話のアンテナ、ステントやガイドワイヤなど、さまざまな分野で応用されている。数ある応用の中でも、近年、特に生体分野での応用が進んでいる。Ti-Ni 合金は難加工材であるため加工コストが高く、応用範囲が限定されている。そのため、加工コストを下げることであれば、応用範囲をさらに広げることが可能になる。加工コストを下げる 1 つの方法が精密鑄造である。Ti-Ni 合金の精密鑄造の研究は、歯科分野で行われているが、鑄造が難しいため、研究を行っているグループはあまりない。歯科分野の研究では、歯科用クラスプの繰返し特性の評価¹⁾や、歯科鑄造を行った Ti-Ni 合金の Pd 添加の効果²⁾、Co および Mo 添加の効果³⁾、疲労特性の評価⁴⁾などの研究が行われている。Ti-Ni 系以外の形状記憶合金では、Fe-Mn-Co-Si 系形状記憶合金を用い、遠心鑄造により作成したパイプ継手への応用についての研究が行われている⁵⁾。しかし、遠心鑄造法を用いた Ti-Ni 精密鑄造材に対しての重力偏析についての考察は行われていない。

重力偏析の少ないインゴット作製方法として、Ti と Ni の

混合粉末から Ti-Ni 合金を作成する粉末法がある。現在、プラズマ焼結法⁶⁾や HIP 法⁷⁾、燃焼合成法⁸⁻¹¹⁾などの方法で、粉末から合金を作成する研究がなされている。燃焼合成法で作成した合金インゴットは、そのままではポーラス構造を取るため、この構造のインゴットについての研究が行われている¹²⁻¹⁶⁾。ポーラス構造の燃焼合成インゴットを板材や線材に用いるためには、密度がほぼ 100%になるように HIP で圧縮し、その後 10% 程度の加工を加える必要がある⁸⁻¹¹⁾。我々の研究グループでは、実際に歯科用歯根や骨折患者に用いるメンネンプレートを燃焼合成インゴットから精密鑄造法で作成し、十分な超弾性特性の現れる試料の作成に成功している。本研究では、鑄造材に及ぼす重力偏析の影響を明らかにするために、溶解法および燃焼合成法で作成した合金インゴットを用いて、遠心鑄造法で精密鑄造を行った試料について X 線回折 (XRD) 測定、示差走査熱量 (DSC) 測定、引張試験を用いて形状記憶特性の評価を行うことを目的としている。

2. 実 験 方 法

本研究では、一般的に用いられている溶解鑄造法で作成した合金インゴットと、原理的に重力偏析ない燃焼合成法で作成したインゴットを出発材料とした。インゴットの配合組成はいずれも Ti-50.5 at%Ni である。これら 2 種類の合金イ

* 三重大学大学院生 (Graduate Student, Mie University)

Fig. 1 View of the specimens (a) Cast from melting method ingot (b) Cast from Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) ingot.

ンゴットを用いて長さ 45 mm、直径 2 mm の棒状の試験片を遠心鑄造により作成した。Fig. 1 は精密鑄造により作成した試料の写真を示している。Fig. 1(a) は溶解鑄造インゴット、Fig. 1(b) は燃焼合成インゴットで作成した試料である。試験片にはエメリー研磨を行った後以下のような熱処理を施した。773 K-1.8 ks で熱処理後水中に急冷した試料と、773 K-1.8 ks 熱処理材に対して、さらに 873 K-3.6 ks の熱処理を施した試料の 2 種類を用意した。熱処理終了後、再びエメリー研磨を行うことで測定用の試料とした。それぞれの試料は放電加工機により切断した。試料内部にどのような化合物が存在するかを調べる目的で XRD 測定を、試料の変態・逆変態温度を測定する目的で DSC 測定を、機械的特性を明らかにする目的で引張試験機による応力-ひずみ曲線の測定を行った。DSC 用の試料は、ロット形状の鑄造材の最上部と最下部の 2 カ所をそれぞれ 3 mm の長さで切断した物を用いた。XRD 試料は、試料中心部の長さ 10 mm 部分を使用した。引張試験には、ロット材全体を使用し、上下 10 mm づつをつかみ部とした。ゲージ長さは 25 mm である。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 は、773 K-1.8 ks 熱処理材の、室温における XRD 測定の結果を示している。下の曲線が溶解鑄造材、上の曲線が燃焼合成材の結果である。溶解鑄造材では、 42° 付近に Ti-Ni 母相からの明瞭な回折ピークが現れている。また 60° 付近にも母相からのピークが確認できる。また、 39° 付近に Ti-Ni マルテンサイト相のピークが現れている。析出物である Ti_2Ni に対応するピークが 46° および 55° 付近で、Ti-Ni₃ からのピークが 47° 付近で確認できる。ここで 50° 付近にあるピークは、試料ホルダからの Cu のピークである。これらの結果から、溶解鑄造材では、試料の大部分が母相であるが、少量のマルテンサイト相が存在する。また、析出物である Ti_2Ni および TiNi_3 が少量存在することが明らかになった。これは、一般的な Ti-Ni 加工材とほぼ同様の結果である。

燃焼合成試料では 42° 付近と 60° 付近に母相からのピークが現れている。さらに、 39° 付近にマルテンサイト相からのピークが現れている。また、 46° 付近に TiNi_3 からのピークが、 55° 付近に Ti_2Ni からのピークが現れている。このことから、燃焼合成材においても、 Ti_2Ni や TiNi_3 などの析出物

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of a melting method specimen and the SHS specimen at room temperature.

Fig. 3 DSC curves of melting method specimens.

が存在することが明らかになった。母相のピークと析出物のピークとの比をとることにより、析出物の量が溶解鑄造材と比較して少ないことがわかった。

Fig. 3 は、溶解鑄造材の DSC 曲線を示している。実線が試料上部の測定結果、点線が試料下部の測定結果である。いずれの試料でも、冷却時にはマルテンサイト変態が 3 段階で起こっている。冷却時のマルテンサイト変態ピークに対応する組成は、変態温度と合金組成の関係のグラフより¹⁷⁾、溶体化処理材として考えると Ti-50.4 at%Ni, Ti-50.6 at%Ni, Ti-50.9 at%Ni となる。また、加熱時にも変態に対応するマルテンサイト逆変態ピークが 3 段階で現れている。溶解鑄造材では、試料上部と下部で 2 番目のマルテンサイト変態ピークに違いが現れた。このことは、重力偏析の影響で、Ni 濃度が高く密度の大きい Ti-50.6 at%Ni に対応する合金のボリュームフラクションが、試料上部よりも試料下部に多いことを示している。これらの違いは、遠心鑄造による重力偏析の影響であると考えられる。

Fig. 4 は、燃焼合成インゴットを用いて鑄造を行った試料の DSC 曲線を示している。実線が試料上部の測定結果、点

Fig. 4 DSC curves of SHS specimens.

Fig. 5 DSC curves of a melting method specimen and a SHS specimen upon cooling.

線が試料下部の測定結果である。先ほどの溶解鋳造材では、2 番目のマルテンサイト変態ピークに関係した、大きな重力偏析が見られたが、燃焼合成材では、重力偏析はほとんど見られなかった。このことから、溶解鋳造インゴットを用いて遠心鋳造を行うよりも、燃焼合成インゴットを用いて遠心鋳造を行った試料の方が、安定した形状記憶特性を発揮することが可能である。

Fig. 5 は、773 K-1.8 ks 熱処理材に対して、873 K-3.6 ks で熱処理を施した試料の DSC 冷却曲線である。下の実線が溶解鋳造材、上の点線が燃焼合成材である。溶解鋳造材では、変態に対応するピークが複数存在している。一方、燃焼合成材では、250 K 付近の大きなピークのみが現れた。このことから、燃焼合成材は溶解鋳造材と比較して、より内部組織が均一であることが明らかになった。

Fig. 6 は、Fig. 5 試料の DSC 加熱曲線である。上の実線が溶解鋳造材、下の点線が燃焼合成材である。冷却曲線で現れた変態ピークに対応した逆変態のピークが現れている。溶

Fig. 6 DSC curves of a melt method specimen and a SHS specimen upon heating.

Fig. 7 Stress-strain curves of a melt method specimen at room temperature.

解鋳造材では多段で逆変態が起こっているが、燃焼合成材では 1 段階のみで逆変態が起こっている。DSC 加熱曲線からも、燃焼合成材の内部組織が均一であることが見てとれる。

Fig. 7 は、溶解鋳造材の室温での応力-ひずみ曲線を示している。測定結果から、マルテンサイト誘起応力は 230 MPa であった。また 600 MPa 以上の応力を加えても破断しなかった。これは、Ti-49.8 at%Ni の試料に対し、773 K-3.6 ks の熱処理を施した試料の 259 K での加工材の結果と良く一致する¹⁸⁾。また、8%以上のひずみ領域で塑性ひずみが発生している。これらの結果から、加工材とほぼ同様の良好な形状記憶特性が現れていることがわかった。

Fig. 8 は燃焼合成試材の、室温での応力-ひずみ曲線を示している。マルテンサイト誘起応力は 270 MPa であった。また、400 MPa 付近の応力で破断した。破断面を見ると、巣が入っている部分で破断しており、今回用いた鋳造条件では燃焼合成材の方が巣が入りやすいことが明らかになった。燃焼合成法で作成した材料はポーラスな材料であるため、HIP 処理を行っても、数 μm の気泡が試料内に多数存在す

Fig. 8 Stress-strain curves of a SHS specimen at room temperature.

ることが SEM 観察により明らかになっている。このような数 μm の気泡が存在することが、溶解鑄造材よりも巣が入りやすい原因となっている。また、燃焼合成材では、6%以上のひずみ領域で塑性ひずみが現れている。この結果は加工材の結果と比較すると低いが、十分な形状記憶特性が現れていることが Fig. 8 より確認できる。

4. 結 言

溶解鑄造および燃焼合成法で作成した合金インゴットを用いて、遠心鑄造により精密鑄造を行った Ti-Ni 合金の形状記憶特性および重力偏析を調べ、以下の結論を得た。

(1) XRD 測定の結果、いずれの試料でも一般的な加工材と同様な Ti-Ni (母相・マルテンサイト相) および析出物 (Ti_2Ni ・ TiNi_3) からの回折ピークが現れた。また、析出物の量は、溶解鑄造材よりも燃焼合成材の方が少なかった。

(2) 773 K-1.8 ks 熱処理材の DSC 測定の結果、溶解鑄造材において、試料の上部と下部で、重力偏析に対応する変態ピークに違いが現れた。しかし、燃焼合成材では、ほとんど違いが見られなかった。

(3) 773 K-1.8 ks 熱処理後に 873 K-3.6 ks で熱処理を行った試料の DSC 測定結果より、溶解鑄造材では冷却・加熱

ともに複数の変態・逆変態ピークが現れたが、燃焼合成材では冷却・加熱ともに、それぞれ 1 つのピークのみが現れた。このことから、この熱処理条件では、燃焼合成材の内部組織が均一化していることが明らかになった。

(4) 室温での引張試験の結果、溶解鑄造材では、加工材とはほぼ同様の形状記憶特性が現れた。燃焼合成材では、溶解鑄造材よりも低い、6%以上のひずみ領域で塑性ひずみが入りはじめ、若干塑性ひずみが入りやすいことが明らかになった。しかし、応力-ひずみ曲線より、実用上十分良好な形状記憶特性を有していることを確認した。

文 献

- 1) D. Kim, C. Park, Y. Yi and L. Cho: THE JOURNAL OF PROSTHETIC DENTISTRY **91** (2004) 374-382.
- 2) Y. Soga, H. Doi, E. Kobayashi, T. Yoneyama and H. Hamanaka: Journal of the Japanese Society for Dental Materials and Devices **16** (1997) 150.
- 3) H. Doi, E. Kobayashi, T. Yoneyama and H. Hamanaka: Journal of the Japanese Society for Dental Materials and Devices **19** (2000) 62.
- 4) J. Kasuga, T. Yoneyama, H. Doi, E. Kobayashi, O. Fukushima and H. Hamanaka: Journal of the Japanese Society for Dental Materials and Devices **22** (2003) 139.
- 5) M. Yamamoto, H. Maedono, S. Matsumoto, K. Umemoto, K. Nakamura, Y. Michiura and H. Kubo: Kurimoto Technical report **49** (2003) 52-59.
- 6) H. Kyougoku, T. Hatakeyama, S. Yoshida, S. Komatsu, T. Sakuma and U. Iwata: Trans. the Jpn. Soc. Mech. Eng. A **65** (1999) 873-878.
- 7) M. D. McNeese, D. C. Lagoudas and T. C. Pollock: Mater. Sci. Eng. A **280** (2000) 334-348.
- 8) Y. Kaieda, M. Otaguchi, N. Oguro, T. Oie, S. Shite and M. Hatakeyama: MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats. **9** (1989) 623-628.
- 9) Y. Kaieda, M. Otaguchi, N. Oguro, T. Oie and T. Hirayama: Bulletin of the Japan Institute of Metals **30** (1991) 554-556.
- 10) Y. Kaieda: Advanced Synthesis and Processing of Composites and Advanced Ceramics **56** (1995) 27-38.
- 11) Y. Kaieda: Materia Japan **35** (1996) 613-615.
- 12) B. Y. Li, L. J. Rong, Y. Y. Li and V. E. Gjunter: Intermetallics **8** (2000) 881-884.
- 13) B. Y. Li, L. J. Rong, Y. Y. Li and V. E. Gjunter: Acta. Mater. **48** (2000) 3895-3904.
- 14) B. Y. Li, L. J. Rong and Y. Y. Li: Scr. Mater. **44** (2001) 823-827.
- 15) C. Y. Chung, C. L. Chu and S. D. Wang: Materials Letters **58** (2004) 1683-1686.
- 16) A. Biswas: Acta. Mater. **53** (2005) 1415-1425.
- 17) S. Miyazaki, T. Sakuma and T. Shibuya: Characteristics and Applications of Shape Memory Alloys C.M.C (2001) .
- 18) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: Journal de Physique **43** (1982) C4-225.