TiNi 形状記憶合金の粉末成形

船見 国男* 関口 行雄** 舟久保 熙康*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 11 (1984), pp. 1113-1119

Fabrication of TiNi Shape Memory Alloy by Powder Metallurgy

Kunio Funami*, Yukio Sekiguchi* and Hiroyasu Funakubo*

Using pure titanium and nickle powders, a TiNi shape memory alloy was experimentally manufactured by the vacuum hot pressed powder metallurgy method. An influence of various hot pressed forming process on the homogeneity of alloy structure was investigated to fabricate practical device parts with the shape memory effect.

The results are as follows.

(1) The chemical diffusion of pure Ti and Ni mixed powder shows a tendency towards inferiority as compared with bulk materials. However, above 1273K, the diffusion behavior of this powder, which has the liquid phase locally, was closer to that of bulk materials.

(2) The homogeneity and density of TiNi alloy varied according to temperature and pressure as well as to the holding time. A density of 96-97% of the ideal value was obtained using a mixed powder of pure Ni and Ti processed by the vacuum hot pressed method at temperature 1323 K, pressure 35 MPa and holding time 3.6 ks.

(3) The transformation temperature region (M_s - A_f) shows slightly unsharpness as compared with that of molten material. But the result of mechanical and SME test confirmed that these alloys have extremely effective shape memory characteristics, that is, the recovery stress was 75-80% of that of molten material. Finally, as a practical example, we tried the fabrication of a spring washer and a pipe joint tube.

(Received March 6, 1984)

Keywords : shape memory alloy, vacuum hot press, powder metallurgy, chemical diffusion, transformation temperature, recovery stress, recovery rate

I. 緒 言

機能性材料としての形状記憶合金の開発は近年めざましい発達をとげ、記憶効果のメカニズムの解明と共に応用開発も様々な分野で進められている。形状記憶能を有する材料もこれまで数多く発表されており、形状記憶効果を利用したデバイス部品材料としても TiNi, Cu 系合金等は既に実用段階に達している。しかし、安定な形状記憶能、耐腐触性、高い回復力、疲労強度等を考慮すると、今日なお、TiNi 合金が Cu 系合金より優れた実用特性を有している。

成形プロセスとしては従来から一般に用いられている溶解-線引加工による線材に加えて、圧延による板材、ロール急冷法による薄帯⁽¹⁾、蒸着法⁽²⁾、スパッター法による薄膜⁽³⁾等と種々開発されており新しい分野での応用も期待されている。

粉末を利用した方法も近年いくつか試みられており⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、Cu 系合金においては微細粒を得て疲労特性を改善する目的で使用されている⁽⁹⁾。一方、TiNi 合金では M_s 点

制御のため Pre-alloy 粉末素材を用いた HIP 成形により実用材が作られている⁽⁴⁾。しかし、Ti, Ni 素粉末を用い、形状記憶用材料を目的としてその性能まで検討した研究はみられない。素材、加工コストの低減に、この種の粉末成形を利用した“near net fabrication”が今後、一層この分野でも要求されて来るだろう。

著者らは従来より Ti, Ni 粉末を直接用いてホットプレス法による形状記憶合金製造を試みてきた⁽¹⁰⁾。特に形状記憶合金の場合、成分元素のわずかな変化により、相変態温度、回復応力が大きく変化するため、他の焼結材に比較してより組織均質な合金が要求される。

以下、ホットプレス法を中心とした粉末 TiNi 形状記憶合金の諸特性とその応用について報告する。

II. 実験方法

本実験に使用した原料粉末は純度 99% 以上の Ti (100~350 mesh) と 673 K, 3.6 ks 還元したカルボニル Ni を Ti-49.0~51 at%Ni に混合したものである。Ti 粉末の化学

* 東京大学工学部精密機械工学科 (Department of Precision Machinery Engineering, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

** 職業訓練大学校福祉工学科 (Department of Rehabilitation Engineering, The Institute of Vocational Training, Kanagawa)

Table 1 Chemical compositions of Ti powder (mass%).

N	C	H	Fe	O	Cl	Mg	Ti
0.017	0.004	0.015	0.091	0.5	0.05	0.025	Balance

成分を Table 1 に示す。

拡散挙動の実験には Ti, Ni 各単体粉末材料の 2 層接合材 (直径 11.5 mm, 高さ 10 mm, 接合圧 500 MPa) を造り, 温度 1223~1323 K のもとで保持時間を変化させ, その界面の拡散層の成長を調べた。

焼結過程を調べるため粒径の異なった Ti 粉末 (100, 200, 325 mesh) と Ni 粉末の混合粉末 (50 at%Ni) を用い, 前述の二層接合試料と同一のプレス圧で 5 mm×5 mm×9 mm の角材試料を成形した。Ar ガス中で 8.3×10^{-2} K/s の加熱速度で 1273 K まで昇温させ, この温度で 3.6 ks 保持した。この間の試料寸法変化を熱膨張試験機により測定した。測定方向は圧縮方向に垂直な方向について行なった。

ホットプレス成形は Ti, Ni 混合粉末を用いて保持温度 (~1323 K), 加圧 (~35 MPa), 保持時間をそれぞれ変化させ, 真空中 (10^{-2} Pa) で成形した。

ホットプレスとしてカーボンダイスを使用したため表面にカーボンの拡散層が形成されるが, EPMA 分析結果をもとに, この層 (約 0.5 mm) を機械的に除去した。得られた試料に更に以下の 3 種の加工プロセスをそれぞれ行なった。

- (1) 均質化熱処理
- (2) ステンレスパイプに封入, 80% 熱間圧延 (1173 K)
- (3) パイレックスに封入, 1173 K, 800 MPa, HIP 処理

その後, 各処理材の組織分析, 変態温度測定, 引張試験を行なった。引張試験片寸法は 3.0 mm×0.5 mm×40.0 mm で放電加工により切り出し, 機械研磨, 焼鈍 (673 K~873 K, 3.6 ks), 電解研磨を行なった。得られた試験片の組織均質は EPMA 分析による成分測定, マイクロビッカースによる硬度測定により確認した。また密度測定は浮力を利用した天秤による方法を用いた。

試験片の変態点温度 M_s は電気抵抗測定により, 抵抗の最大値から急減する点として求め, その値は DSC 測定値とも比較した。また機械的強度, 回復応力等は試験片の温度を変化出来る侵漬装置を備えたインストロン引張試験機により初期歪速度 10^{-3} s^{-1} で測定した。

III. 実験結果および考察

1. Ti, Ni 粉末材の拡散挙動

混合粉末材料の場合, 保持温度, 負荷圧力, 拡散時間が組織均質に大きな影響を与える主要な因子となる。それ故, 最適なホットプレス条件の決定に際してはこれら因子の選定が重要となる。

保持温度の選定手段として Fig. 1 に示したような Ti-50 at%Ni プレス成形材の熱膨張測定結果を用いた。1073 K 以上で膨張が大きくなり, 共晶反応温度 (1228 K) 付近の 1223 K~1273 K で更に大きな膨張が生じている。この過程は使用粉末粒径により大きく変化している。この共晶反応, 1288 K の包晶反応による膨張の増大は真島ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾の実験結果と一致している。しかし, 粉末粒度依存性に関してはかならずしも同じ傾向を示していないが, 焼結密度の観点から, 出来るかぎり膨張の少ないことが望ましい。本実験の場合, 粒径の増加 (100 mesh) と共にカーゲンドール効果, 共晶反応に伴う局所的な液相発生の増加による膨張の増大の傾向が観察されているが, 200 mesh の膨張は, 325 mesh のそれよりも小さくなっている。これは初期の試料に密度差が存在していたためである。このことから, 使用粉末粒度と保持温度は微細な Ti 粉末 (325~350 mesh) で, かつ 1273 K 以上が必要であるが, より正確な保持温度は拡散実験により求めた。

次に保持時間と TiNi 相の成長速度との関係を調べるため Ti, Ni 粉末の 2 層接合材を用いて 1223 K, 1323 K のもとで接散時間を変化させ, これら合金中に発生する各相 (TiNi, Ti_2Ni , TiNi_3) の成長を観察した。Fig. 2 は 1223 K, 72 ks 保持した試料の Ni の拡散に伴う各相の成長幅を示した例である。1223 K では TiNi 相がわずかに観察されただけであるが, 1323 K, 7.2 ks では Fig. 4 にも示してあるように最大 70 μm に成長しており, 使用 Ti 粉末粒径の 2~2.5 倍にも達している。Fig. 3 の如く, Ni, Ti の拡散速度の大きな違いから各相の大部分は Ti 側への Ni の拡散により形成されており, 粒状の Ti_2Ni 相は TiNi 相の成長によりしだいに侵食されその粒形状が変化してくる。

Fig. 4 は保持時間の変化に伴う各相の成長幅と保持時間の平方根との関係を示したものである。平野ら⁽¹¹⁾のバルク材のそれに比べて成長幅の場所による差は大きく直線からずれた測定点が見られる。特に粒径が大きな場合にその

Fig. 1 Dilatometric curves of the titanium with various grain sizes-50 at%Ni mixed powder compacts during heating up 1273 K.

Fig.2 Typical concentration-penetration distance curves. Ti-Ni powder couple diffused at 1223 K for 72 ks.

Fig.3 Micrographs of diffusion zone. Ti-Ni couple diffused at 1223 K for 72 ks (a) and at 1323 K for 7.2 ks (b).

Fig.4 Time dependence of the width of intermediate phases at 1223 K and 1323 K.

傾向が強い。例えば、1323 K, 3.6 ks で TiNi 相はその接合面に沿った 20 点の測定で最少 3 μm, 最大 29 μm にも及んでいる。図中の測定点は平均値を示している。これに対

して 7.2 ks の場合、65~70 μm 程度に平均化してくる。1223 K での粉末材の各相の成長をバルク材⁽¹¹⁾のそれと比較すると、Ti₂Ni 相の成長幅は大きい、TiNi 相の成長は遅い。

Fig.5 は前述の TiNi 相の成長幅の温度依存性をバルク材のそれと比較するため単位拡散保持時間に対する相幅の 2 乗を絶対温度の逆数に対してプロットしたものである。破線はバルク材に対する結果である⁽¹¹⁾。温度が 1323 K へと上昇すると図の如くバルク材の成長挙動に近くなる。この場合の見掛けの活性化エネルギーは 27.2 kcal/mol である。しかし温度が 1223 K 以下ではバルク材と大きく異なっている。粉末粒子周囲の酸化膜をうちやぶり、接触域を増し、Ni が十分に Ti 内部に拡散するためには少なくとも 1323 K 程度の温度が必要であることを示している。この事実は保持温度を変化させた組織観察⁽¹⁰⁾からも明らかである。

Fig.5 Temperature dependence of factor W^2/t (cm^2/s). The dashed line shows the result of bulk materials⁽¹¹⁾ ($W^2 = 1.24 \times 10^{-5} \exp(-27200/RT) \cdot t$). W : TiNi phase width (cm), t : time (s).

2. 組織均質性と変態温度 M_s

Fig.6 は 50 at%Ni 濃度にブレインドした試料 (1323 K, 20 MPa) でのホットプレス保持時間の变化に伴う Ni 濃度、硬度、電気抵抗 (300 K) の変化を示したもので、明らかに保持時間の増加と共に均質化が進んでいる。また Fig.7 はホットプレス後の再熱処理による均質化の進展状況を示したものである。

Table 2 に試料の成形プロセスを示す。ここで、各 Sample はホットプレスのうち、後処理として Sample 3, 4, 5 は前述の① (Sample 5 はホットプレス圧力が異なる)、Sample 1 は②+①、Sample 2 は③+①の各加工プロセスを行なったものである。HIP 処理により M_s 点の大きな変化は認められなかった。①のプロセスを行なった Sample 4 は 3.6 ks の熱処理により、この圧力下で密度は若干低い均質に近いものが得られる。圧力が 20 MPa から 35 MPa

と増加することにより、密度も理想密度の 92~93% から 96~97% ($\pm 1\sim 2\%$) と増加してくる。

Fig. 8 は①の処理をした Sample 5 の組織写真である。②+①の処理を行なった Sample 1 の試料のほうが組織均質も、また後述の回復率も確かに上昇しているが、粉末を利用する最大の利点が near net fabrication であることを考えると①の処理だけで均質なものを得ることが必要である。しかし、ホットプレス処理だけの試料は Fig. 8 (a) のごとく若干の成分の不均一相が観察され、オーステナイト、マルテンサイト相の混在が見られる。そのため、その後の再焼結が必要である。その結果を (b) に示す。他方、③のプロセス、すなわち HIP 処理 (Sample 2) をすることにより密度は 2% 程上昇するが、ホットプレスにより一度、他の相が形成されると、高圧下での拡散速度の減少と合せて

1173 K では **Fig. 9** (a) のように部分的に Ni rich な不均一相が残存する。しかし、その後の熱処理で (b) のように改善される。

Fig. 10 は Ni 量と M_s 温度との関係を示したものである。炭素、酸素の混入、特にダイスからの炭素の侵入量は表面 (1.4 at%) から深さ 300 μm 程度 (0.65 at%) まで、この間直線的に減少している。このため、この層を機械的に除去したが、残留炭素により M_s 点は低温側へかなりずれている。本間ら⁽¹²⁾の炭素量と M_s 点との実験式をもとに推定した炭素量と実測した炭素量を比較すると同じオーダーである。それゆえ、溶解材と比較すると、 M_s 点のずれの主な原因は炭素の侵入によるものであり、その大部分はダイスからの拡散によるものと考えられる。また、**Fig. 11** に示した電気抵抗-温度曲線でも明らかなように溶解材⁽¹³⁾に

Fig. 6 Relation between holding time and hardness, resistivity and maximum Ni contents of 20 MPa pressure samples.

Fig. 7 Relation between maximum Ni contents and annealing time at 1273 K for various holding time samples.

Fig. 8 Typical micrographs of sample 5. (a) : Hot pressed treatment (A : Ni=50.66 at%, B : Ni=49.31 at%). (b) : After reannealing treatment.

Fig. 9 Microphotograph of sample 2. (a) : HIP treatment. (b) : After reannealing treatment.

Table 2 Fabrication process condition for various powder metallurgical TiNi alloy.

Sample	Holding time	Treatment	Annealing condition	M_s (50 at%Ni)	Oxygen contents (mass%)
1	3.6 ks (20 MPa)	HOT ROLLING (80%, 1173 K)	1273 K, 7.2 ks, W.C	253 K	0.26
2	0.3 ks (20 MPa)	HIP (800 MPa, 1173 K, 3.6 ks)	1273 K, 21.6 ks, W.C	258 K	
3	0.3 ks (20 MPa)		1273 K, 21.6 ks, W.C	258 K	
4	3.6 ks (20 MPa)		1323 K, 3.6 ks, W.C	271 K	
5	3.6 ks (35 MPa)		1323 K, 3.6 ks, W.C	271 K

Fig.10 Change of M_s temperature as a function of Ni concentration in powder metallurgical TiNi alloy. Broken line shows the M_s temperatures in arc melted TiNi alloys⁽¹²⁾.

Fig.11 Electrical resistivity loops for samples 1(1-1) and 5.

比で変態に伴う鋭い抵抗変化が見られず、Sample 5 の場合、抵抗変化量も少ない。これは熱処理温度の違いだけでなく、加工プロセスの違いからくる組織均一性、密度の低下のためである。図中の試料番号は Table 3 と同一である。

3. 機械的特性と形状記憶効果

Table 3 は形状記憶効果サイクル試験に用いた試験条件を示している。試料番号 1~5 は Table 1 の Sample 1~5 とそれぞれ同一加工プロセスを行なったものである。1-1~1-3 は試験条件が違っている。また試料 2-1, 2-2 は焼鈍温度が異なっている。**Fig.12** は Sample 1, 3, 5 の応力-歪曲線、**Fig.13** は Sample 1 の破面写真である。0.3 ks, 20 MPa の Sample 3 に比べて 3.6 ks, 35 MPa と保持時間、圧力の増加は均質化、密度の改善をもたらした大きな伸びを示している。

Fig.14 はサイクル試験の応力-歪曲線の概略図で、試験に用いた低温相での繰返し歪 ($\overline{ab}$) の値を Table 3 に示

Table 3 Cyclic test condition of shape memory effect.

Specimen No.	Cyclic strain (%)	Low temperature (K)	High temperature (K)	Annealing temperature (K)
1-1	6.0	253	373	773
-2	6.0	253	333	773
-3	4.0	253	373	773
2-1	4.0	253	333	773
-2	4.0	253	333	623
3	4.0	253	333	773
4	4.0	253	363	773
5	4.0	253	363	773

Fig.12 Stress-strain curves for the vacuum hot pressed powder metallurgical TiNi alloy.

Fig.13 SEM microstructure of sample 1(1-1) fractured at 300 K.

Fig.14 Schematic stress-strain hysteresis loop in cyclic heating test.

す。ここで、回復率 (RR)、回復応力 (RS) は次の様に定義する。

$$RR = \overline{ec}/\overline{ac}, \quad RS = \overline{cd}$$

すなわち、回復応力は図示のごとく予歪を与え、除荷したのち、高温相へ移した場合、チャックに固定された試料が予歪を与える前の状態に戻ろうとするために発生する応力、回復率はこの回復応力を除荷したのち(d→e)、低温相に戻した時に回復した量($\overline{ec}$)と予歪($\overline{ac}$)との比によって示される。

Fig.15, 16 は形状記憶効果による回復応力、回復率が低温から高温へと繰返し数と共に変化する様子をそれぞれ示したものである。

回復率、回復応力共、繰返し数と共に増加し、数回でほぼ安定した値に達する。しかし、Sample 5 においても繰返し歪を10%まで上昇させると試験本数5本中、4本までが6~10回で破断し、その破面上には引延されたボイドがいくつか観察された。最良の記憶効果を与える高温側の温度⁽¹⁰⁾、焼鈍温度の低下に伴う回復応力の増加等、溶解材の結果⁽¹⁴⁾とほぼ同一傾向を示している。回復率の各成形プロセスによる違いは Fig.16 のごとくホットプレスの場合でも他の処理を併用した試料に近い値が得られる。また回復応力は4%の予歪の場合、同一条件の溶解材の約75~80%である。

Fig.15 Stress recovery for various formed powder metallurgical TiNi alloy by Cyclic Shape Memory Effect (SME).

Fig.16 Relation between recovery rate and SME cycles.

4. 粉末成形の応用

粉末成形の場合、前述の電気抵抗測定から明らかなように M_s 点~ A_f 点の幅がブロードになり、溶解材のように変態点に相当する明確な矩形状抵抗変化を示さないことから、応用例としてはこれら変態温度点の許容範囲が広くても支障がないもの、また形状としてはこの成形法の特徴を生かし、リング状のものが最善であろう。以下、二つの応用例を試みた。

Fig.17(a)はスプリングワッシャ(外径27 mm, 内径16 mm, 厚さ1 mm)である。このワッシャを用いて(b)のごとく M16 のボルトを締結した結果、加熱(323 K)により約0.98 kNの軸力増加が得られた。温度上昇に伴うボルトの緩みを十分に補い、軸力増加を伴うワッシャとして利用出来る。

Fig.18 は肉厚約1 mm のパイプジョイント用リングである。このようになりにかなり小型の部品も粉末成形で製作可能である。

Fig.17 Bolt washer of powder metallurgical TiNi alloy (a) and its fastener (b).

Fig.18 Pipe joint tube of powder metallurgical TiNi alloy.

IV. 結 論

Ti, Ni 粉末を用い、ホットプレスにより形状記憶合金を成形した。その結果、適切なホットプレス条件(負荷圧力、温度、保持時間)とその後の均質化再焼結熱処理を組合せることにより、変態温度域($M_s \sim M_f$)は若干広がるが、回復応力も溶解材の75~80%得られ、十分実用に供する TiNi 形状記憶合金を成形することが出来た。

文 献

- (1) 守護嘉朗, 青木 清, 増本 健, 本間敏夫: 東北大学選鉱製錬研究所集報, 38, No.2 (1982), 85.

-
- (2) 関口行雄, 船見国男, 舟久保熙康: 材料学会 32 期講演前刷, (1983), 65.
- (3) 峯村哲郎, 安藤 寿, 北 芳明, 生田 勲: 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1983・10 月), 166.
- (4) M.T.Podob and W.A.Johnson: Proc. NITINOL heat Engine Conf. NSWC., (1978), MP79-441.
- (5) 真島一彦, 祖浜嘉男: 粉体および粉末冶金, **28**, No.4 (1981), 125.
- (6) 真島一彦, 祖浜嘉男: 粉体および粉末冶金, **30**, No.3 (1983), 87.
- (7) W.A.Johnson, J.A.Doninger and S.H.Reichman: J.de Phys., Colloque C4, Supplement, **43** (1982), 825, 291.
- (8) 上原重昭, 海江田義也, 大田口 透, 鈴木敏之: 粉体粉末冶金協会講演集, (1982), 40.
- (9) L.Delaey and A.Perayttre: INCRA Research Report 78R1, (1978), 47.
- (10) Y.Sekiguchi, K.Funami and H. Funakubo: J. de Phys., Colloque C4, Supplement, **43** (1982), 279.
- (11) 平野賢一, 大内権一郎: 日本金属学会誌, **32** (1968), 613.
- (12) 守護嘉朗, 山内 清, 宮川 量, 本間敏夫: 東北大学選鉱製錬研究所集報, **38**, No.1 (1982), 11.
- (13) Y.Sekiguchi, Y.Watanabe, K.Funami and H. Funakubo: J.Facul. Eng., Univ. of Tokyo(B), **36**, No.4 (1982), 777.
- (14) 関口行雄, 船見国男, 舟久保熙康: 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1983・10 月), 144.
-