研究

粉末冶金法によって調製した Ti-50at%Ni 合金の組織*

林 宏 爾**, 板 橋 正 雄**

Koji Hayashi and Masao Itabashi: Microstructures of Ti-50at%Ni Alloy Prepared by Powder Metallurgy Technique

The microstructure of Ti-50at%Ni vacuum-sintered compact was investigated in relation to the particle size of powders and the sintering temperature. The green compacts of [TiH₂+Ni] powders ball-milled for various times were sintered in vacuum of 10⁻³Pa at 1273~1473K for 3.6ks.

It was found that the sintered compact obtained was almost free from micropores, when the particle size of TiH₂ in the milled powders was smaller than about 3 μm (particle size of Ni was 2 μm) and the sintering temperature was between 1423~1473K. The microstructure of compact, however, was not consisted only of TiNi phase, but Ti₄Ni₂O_x (x≤1) and TiNi₃ phases were generally formed due to the increase in the oxygen content of compact with decreasing the particle size of TiH₂.

(Received December 6, 1982)

I 結 言

TiNi形状記憶合金を粉末冶金法によって作る試みは従来^{2, 3}みられるが, 本合金を真空焼結法によって作ると焼結体の組織中にはかなりの量の空隙が残留し, 焼結体密度は理論密度の80~85%程度にしか達しない^{1,2)}とされている。

ところで真空焼結法によって高密度の焼結体を得るためには, 粉末の粒度を小さくする, 焼結温度を高くする, などの一般的方法がある。しかし本焼結体については, これらの方法の検討は従来必ずしも十分になされていないようである。すなわち既報^{1,2)}における粉末粒度の最小値はTi, Ni粉についてそれぞれ-325メッシュ, 3~4 μmであり, 焼結温度の最高値は1323 Kである。よってここでは, TiH₂が真空中加熱によりH₂を放出してTiとなり³⁾, その粉末はボール・ミルによって粉碎されやすいことに注目し, 市販のTiH₂粉とNi粉とを原料として真空焼結によってTi-50at%Ni焼結体を作り, その焼結縮みまたは空隙量に及ぼすボール・ミル時間(TiH₂またはTi粉粒度)と焼結温度の影響を調べた。

その結果, 上記の方法によりほとんど空隙の無い緻密な焼結体を得られることが分かった。しかし, 他方では, 焼結体の組織中には溶解合金においては通常みられない相が生じた。本論文ではこれらの空隙や出現相などの組織について調べた結果を報告する。

II 試料調製および実験方法

原料として, 粒度が-325メッシュ(平均粒度22 μm)と

-100メッシュ(130 μm)の2種のTiH₂粉(H₂量はいずれも約3.9%, 酸素量はそれぞれ0.53, 0.20%)と約2 μmのカーボニルNi粉(酸素量は0.10%)とを用いた。これら粉末を組成が普通はTi-50at%Ni(TiH₂-54 wt%Ni)となるように配合し, ボール・ミル(ポットとボールはいずれもWC-10%Co超硬合金製, 分散剤はエチルアルコール, ポット内はN₂ガスで置換)により1.8~172.8 ks粉碎・混合した。ここで, ミル中粉末に混入する炭素量は最大0.1%であった。混合粉を真空中で乾燥した後, 直ちに粉末へ少量のアルコールを添加し, 出来るだけ短時間内に圧力100 MPaの下で成形し, 5×10×30 mm³の圧粉体をえた。そして1273~1473 Kの各温度で3.6 ks, 真空中(1173 K以上の真空度は10⁻³ Pa, リーク速度は2×10⁻² Pa・l/s)で焼結した。ここで昇温, 降温速度はそれぞれ0.13, 0.42 K/sとした。昇温中におけるTiH₂粉からのH₂の放出は約1173 Kまでに完了することを, 焼結体の水素分析(残留水素量は約5 ppm)と焼結炉内の真空度変化から確かめた。なお, 上記の混合粉については, XMAが装着されているSEMにより観察し, TiH₂粉は長時間ミルほど粉碎されることを確認した(後述)。

各焼結体について, 焼結縮みと比重の測定, 光顕およびSEM組織の観察, XMA分析, 酸素分析(堀場EMGA 1200を使用), X線回折などを行い, 焼結体の空隙量と

* 昭和57年11月本協会秋季大会にて発表, 昭和57年12月6日受理

** 東京大学生産技術研究所, 〒106 東京都港区六本木7-22-1

組織に及ぼすボール・ミル時間 (TiH₂ または Ti 粉の粒度) と焼結温度の影響を検討した。

III 実験結果および考察

Fig. 1 は, (TiH₂+Ni) 混合粉中における TiH₂ 粉の粒度に及ぼすボール・ミル時間の影響を示す。ここで TiH₂ 粉としては既述の 2 種を用いているが, いずれの TiH₂ 粉の場合もその粒度はミル時間の増大と共に著しく小さくなり, 約 80 ks 以上では 3~2 μm となった。他方, Ni 粉の粒度はミルによってほとんど変化しなかった。

Fig. 2 は Ti-50 at%Ni 焼結体の焼結縮みに及ぼすミル時間と焼結温度の影響を示す。図の右の縦軸には 1448 K 焼結体の比重を示した。同一条件下では -325 メッシュ

Fig. 1 Effects of ball-milling time on the mean particle size of TiH₂ in (TiH₂+Ni) powders. Two kinds of TiH₂ powders with particle size of -325 and -100 mesh are used.

Fig. 2 Effects of ball-milling time and sintering temperature on the linear shrinkage (or specific gravity) of Ti-50at%Ni compact. Sintering time, 3.6 ks. Sintering atmosphere; vacuum of 10^{-3} Pa.

ユ粉の方が -100 メッシュ粉よりも焼結縮みは一般に大となるが, いずれの粉末の場合も, 焼結縮みは長時間ミル, 高温焼結ほど増大する。そしてミル時間が約 80 ks 以上の場合, 換言すると TiH₂ 粉の粒度が約 3 μm 以下の場合には焼結温度が 1423~1473 K において約 20% と一定の焼結縮みを示す。そしてこの場合の焼結体の比重はいずれの TiH₂ の場合も 6.4~6.5 となり, これは溶解法で作った Ti-50 at%Ni 合金の比重に一致する。なお

Photo. 1 Effects of ball-milling time on the pore distribution of Ti-50at%Ni compact sintered at 1448K for 3.6 ks. The TiH₂ powder of -100mesh is used.

Photo. 2 Effects of ball-milling time on SEM microstructure of Ti-50at%Ni compact sintered at 1448 K for 3.6 ks. The TiH_2 of -100 mesh is used.

1523 K で焼結した場合には、試料は溶解し形状が崩れた。

Photo. 1 は、1448 K 焼結体 (-100 メッシュ TiH_2) について光顕組織 (研摩状態) に及ぼすミル時間の影響を示す。Fig. 2 の結果に対応し、短時間ミルでは粗大な空隙が観察されるが、約 80 ks 以上の長時間ミルでは空隙はほぼ消滅している。

以上のように、粉末粒度を小さくすると共に焼結温度を 1423~1473 K 程度の高温とすることにより、緻密な Ti-50 at%Ni 焼結体がえられることが分かった。しかし以下に示すように、本焼結体の組織は、短時間ミルの場合も含めて、一般に TiNi の一相とならず複数の相から成ることが分かった。すなわち Photo. 2 に Photo. 1 の試料の SEM 組織を示すが、短時間ミルでは淡灰色の母相 (XMA 分析によると Ti/Ni 原子比は 1/1) の他に、少量の濃灰色の分散相 (Ti/Ni 比は 2/1) を生じており、長時間ミルとなると濃灰色相の量が多くなると共に新たに板状または粒状の白色相 (いずれも Ti/Ni

Photo. 3 Distribution of the dark gray phase in Ti-50at%Ni sintered compact. Ball-milling time, 7.2 ks. The TiH_2 of -100 mesh is used.

Photo. 4 SEM microstructures of Ti-52at%Ni sintered compact. Ball-milling times are shown in the photograph.

比は 1/3) も生じた*。これらの諸相は、焼結温度が 1273~1473 K の全温度範囲でほぼ同様に生じた。Photo. 3 には 7.2 ks ミルの 1448 K 焼結体について低倍率の SEM 組織を示すが、短時間ミルで生じる濃灰色相の分布は不均一である。

Photo. 4 には Ni 量を 52 at% と増加した、1448 K 焼結体の組織を示すが、ほぼ同様な組織となることが分かる。また、48 at%Ni と低 Ni としても、濃灰色相は同様に生じ、長時間ミルで生じる白色相はその量が減少した。この他、(1)焼結の昇温速度を 0.03 K/s と減少させた場合、(2)焼結時間を 0.9~14.4 ks と減少または増加させた場合、(3)焼結後の冷却速度を 4.2 K/s と増加させた場合、のいずれの場合も焼結体はほぼ同様の組織を示した。

上記のように、本焼結体は 2 相または 3 相組織となっ

* この他、長時間ミルの試料では微量の小さな黒色相 (約 0.5 μm) が散見された。これは、XMA 分析によると高濃度の Ti を含む相であることから、混入炭素 (既述) に基づいて生じた炭化チタンであると考えられた。

Fig. 3 Effects of ball-milling time on the oxygen content in Ti-50at% Ni sintered compact.

たが、Ti-Ni 2元系平衡状態図⁴⁾によると Ti-50at%Ni 組成の近傍で3つの相が同時に生じることはない。そこで、これに関連し、各焼結体の酸素を分析し、Fig. 3の結果をえた。焼結体の酸素量は、短時間ミルでは0.15~0.35%であるが、ミル時間と共に多くなり172.8 ksでは1.1~1.3%にも及んでいる。ここで、各焼結体の酸素量は焼結の昇温速度と時間を種々変化させてもほとんど変わらないことを確かめた。Ti-Ni-O 3元系等温断面図⁵⁾によると、Ti/Ni 原子比=1の下で酸素量を増していくと、相域は、酸素を少量固溶した TiNi の1相域、次に、酸素を少量固溶した TiNi と TiNi₃ および酸素を多量に固

Fig. 4 X-ray diffraction profiles of Ti-50at% Ni sintered compact (TiH₂, -100mesh) as a function of ball-milling time. Cu K α radiation is used.

溶した Ti₂Ni から成る3相域、の順に変化する。ここで酸素を固溶した Ti₂Ni は Ti₄Ni₂O_x と表示され^{4,6)}、この場合 x は1に近い値となる。そして、例えば Ti/Ni>1の高 Ti 側では、(TiNi+Ti₄Ni₂O_x) の2相域 (x の値は、高酸素合金となるほど0から1に近づく)、次に、上記の (TiNi+TiNi₃+Ti₄Ni₂O_x) の3相域となる。

したがって、Photo. 2~4 にみられた TiNi 以外の相は上記の Ti₄Ni₂O_x と TiNi₃ と思われたが、念のため焼結体のX線回折 (ターゲットは Cu) を行った。例として1448 K 焼結体 (-100メッシュ TiH₂) の結果を Fig. 4 に示す。これによると、1.8 ks の短時間ミルでは $2\theta = 42.8^\circ$ に TiNi のピークが認められるが、21.6 ks 以上ではそれ以外に多くのピークが認められるようになる (図示しなかったが、74.3, 90.3° などにもピークを生じた)。ASTM カードによれば、Fig. 4 における $2\theta = 43.7, 46.6^\circ$ (74.3, 90.3°) のピークは TiNi₃ のピークとなる。他の 39.1, 41.6, 48.3,58.4° などのピークは Ti₂Ni か Ti₄Ni₂O のいずれかのピークとなる*。しかし、既述のように、本焼結体はかなりの量の酸素を含むことから、後者のピーク群は Ti₄Ni₂O_x に基づくものとして良いと考えられる。すなわち Photo. 2~4 における濃灰色相は Ti₄Ni₂O_x、板状または粒状の白色相は TiNi₃ とみなせた**。

ところで、既述の Ti-Ni-O 3元系状態図⁵⁾によると、合金組成が Ti/Ni=1 (50 at%Ni) の下では Ti₄Ni₂O_x は単独に生じることはなく TiNi₃ と共に生じるはずであるが、本焼結体では短時間ミルの場合 Ti₄Ni₂O_x のみを生じた。これは酸素が主として Ti (または TiH₂) 粒子表面部にあるため、Ti₄Ni₂O_x は Ti 粒子表面近傍 (Ti/Ni>1) で生じ、その後もかなり安定に存在することによって考えられた。既掲の Photo. 3 において濃灰色相 (Ti₄Ni₂O_x) が不均一に生じたのはこのためと思われた。長時間ミル (高酸素量) の焼結体で Ti₄Ni₂O_x の他に TiNi₃ を生じたことは、状態図の示すところであり、問題はない。そして、板状の TiNi₃ は、その形状と Ti-Ni 状態図⁴⁾とを考慮すると、焼結の冷却過程で析出したものであり、粒状の TiNi₃ は焼結温度で生成していたものと考えられた。

さて、長時間ミルの焼結体ほど酸素量が増加したことは、長時間ミルほど粉末の粒度が減少しその表面積が大きくなったことに基づくことはもちろんのことであるが、酸化が何時起ったのかを以下考察する。まずボール・ミ

* Ti₂Ni と Ti₄Ni₂O が同じ回折角を示すのは、両化合物は同じ晶形であり、格子定数もほぼ同じ値であることに基づく。なお Ti₄Ni₂O は既述の Ti₄Ni₂O_x において $x=1$ の化合物となる。

** X線回折図形において、 $2\theta = 43.7^\circ$ のピークは、白色相を生じていない焼結体 (ミル時間は21.6 ks) にも生じたが、このピークに対応する相は同定できなかった。

ルは窒素雰囲気中で行っており、また焼結の昇温速度、保持時間などを変えても酸素量はほとんど変わらなかった（既述）ので、ミルおよび焼結中に起こる酸化の量は少ないとして良い。残る工程である粉末の乾燥、成形はそれぞれ真空中、大気中で行っているが、前者を大気中で行った場合も焼結体の酸素量は変わらなかった。したがって、ミルした粉末を大気にさらしたとき、粉末が急速に酸化したのか、または酸素が粉末表面に吸着し焼結中ほとんど脱着することなく酸化物を形成したのかのいずれかと思われる。

合金の硬さ (H_v , 9.8 N) は、緻密な焼結体では280~450となり、溶解法によってえられる合金の150⁷⁾ に比べてかなり高かった。これは $Ti_4Ni_2O_x$ や $TiNi_3$ を生じたことに基づこう。また従って本焼結体の塑性加工は困難と思われたが、実際に 873~1073 K での熱間圧延を行ったところ、主として $Ti_4Ni_2O_x$ 粒子からクラックが生じてしまった。したがって、Ti 酸化物を炭素、水素などによって還元することが困難である⁸⁾ ことを考慮すると、普通の真空焼結法によって緻密で低酸素の $TiNi$ 合金を得るためには、粉末の酸化または酸素吸着の防止法を検討する必要があると考えられた。この点は今後検討したい。

IV 総 括

原料として TiH_2 粉 (−325メッシュと−100メッシュ

の2種) と Ni 粉 (2 μm) を用い、組成が Ti-50 at%Ni となるように配合し、ボール・ミル時間と焼結温度を種々変化させて得られた焼結体について組織を調べ、以下の結果をえた。

(1) いずれの TiH_2 粉の場合も、長時間ミルを行って TiH_2 粒度が約 3 μm 以下となった混合粉については、1423~1473 K の高温焼結により、ほとんど空隙の無い緻密な焼結体がえられた。

(2) しかし、そのようにしてえられた緻密な焼結体の酸素量は約 0.6% 以上となり、組織中には $TiNi$ 相の他に $Ti_4Ni_2O_x$ 相 ($x \leq 1$) と $TiNi_3$ 相を生じた。その結果、焼結体は著しく硬くなり、塑性加工することは困難であった。

(3) 従って、普通の真空焼結法によって緻密で低酸素の $TiNi$ 合金を作るためには、粉末の酸化または酸素吸着の防止法を検討すべきであると思われた。

文 献

- 1) 真島, 祖汎, 三谷: 粉体および粉末冶金, **28** (1981), 125.
- 2) 上原, 本間, 笹原, 鈴木: 日本金属学会秋季講演概要集, (1981), 497.
- 3) 黄, 藤田, 内田: 日本金属学会報, **18** (1979), 694.
- 4) R. J. Wasilewski, et al.: Met. Trans., **2** (1971), 229.
- 5) W. Rostoker: J. Metals, **7** (1955), 113.
- 6) R. J. Wasilewski et al.: Met. Sci. J., **1** (1967), 104.
- 7) 本間: 東北大選研彙集, **27** (1971), 245.
- 8) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善(1974), 81.

本 会 記 事

第 145 回 理 事 会

日 時: 昭和58年 5 月 23 日 (月) 10時30分~11時30分

場 所: 神田学士会館 202号

出席者: 久野会長他22名, 委任状 5 名, 計28名

議 事:

1. 昭和57年度事業報告及び収支決算報告の件
2. 昭和57年度会計及び事業監査報告の件
3. 昭和58年度事業計画案及び収支予算案の件
4. 第22回協会賞受賞候補者推薦委員選出の件
5. その他
 - (1) 共催, 協賛の件
 - (2) 第3回無機フェイン新材料入門セミナーの件
 - (3) 第1回最新の粉末冶金技術講座の件

第 30 回 評 議 員 会

日 時: 昭和58年 5 月 23 日 (月) 11時30分~11時45分

場 所: 神田学士会館 202号

出席者: 久野会長他 9 名, 委任状56名, 計66名

議 事:

1. 昭和57年度事業報告及び収支決算報告の件
2. 昭和57年度会計及び事業監査報告の件
3. 昭和57年度協会賞受賞者報告の件
4. 昭和58年度事業計画案及び収支予算案の件

第 30 回 総 会

日 時: 昭和58年 5 月 23 日 (月) 11時45分~12時30分

場 所: 神田学士会館 202号

出席者: 久野会長他51名, 委任状249名, 計301名

議 事:

1. 昭和57年度事業報告及び収支決算報告の件
2. 昭和57年度会計及び事業監査報告の件
3. 昭和57年度協会賞受賞者報告の件
4. 昭和58年度事業計画案及び収支予算案の件