受賞記念講演

微小重力場を利用した燃焼合成法による Ti-Ni 化合物の創製に関する研究

鈴木 良和, 下川 勝義, 植田 芳信

北海道工業技術研究所, 〒062 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2-1.

Research on SHS Reaction of Ti-Ni Alloy Under Microgravity

Yoshikazu Suzuki, Katsuyoshi Shimokawa and Yoshinobu Ueda

Hokkaido National Industrial Research Institute, 2-17 Tsukisamu-Higashi Toyohira-ku, Sapporo 062.

Received January 20, 1997

SYNOPSIS

SHS Process has been applied to the production of ceramic and metallic compound materials as powder metallurgy method.

Authors have examined the mechanism of the high speed reaction in Ni-Ti compacts and made a porous shape memory alloy from the compacts under microgravity by use of a drop shaft.

In the results, it was recognized that SHS process showed the effect of rapid heating and cooling in a short duration during microgravity experiment.

In this paper, the author describes the reviews of the recent studies on the Ti-Ni intermetallic compound through a new processing of applying the SHS reaction and microgravity environment.

KEY WORDS

SHS process, microgravity, a drop shaft, Ti-Ni intermetallic compound

1 はじめに

Ti-Ni系合金は耐蝕性合金材料¹⁾として, また近年では形状記憶合金としてポピュラーな利用^{2,3)}が目につくようになった。さらに形状記憶合金の利用分野を拡げるために, 合金が本来有する機能性を最大限に引き出し, 高性能化することが望まれている。

この合金は金属間化合物としての物性から, 高温強度は優れているもののそのため精密加工し難く, また形状変化に高精度の変態温度を有する合金として製品化するためには, 分留りが低い故に広く活用するにあたってコスト的にも不利な状態にあるのが現状である。

この合金を製造する場合, 他の金属間化合物やセラミックスを生成する過程でみられるような自己発熱反応 (SHS プロセス) を伴って溶融合金化することがで

きる。この時, 非常に短い時間で高温反応を引き起こすのが特徴である^{4,5)}。

また均一に混合し難い組成の合金や複合材料の製造で, 微小重力場の利用が有効であることが期待され, これを実現するためロケットやスペースシャトルによる宇宙実験が行われている。金属材料系の実験⁶⁾では偏晶や包晶を有する合金組成の分布状態, 並びに金属-セラミックス系の複合材料について検討されている⁷⁾。

著者らも, これらの研究に着手して10年近くになり落下塔で得られる短い微小重力場を効率よく利用する方法, 並びにこれらの技術を駆使した新しい材料の創製研究においてこれまで進めてきた内容を, 本稿ではその研究の流れに沿って成果の一部を概説する。

2 SHS プロセスを利用した Ti-Ni 化合物の合成⁹⁻¹⁵⁾

無機物質合成法の一例に自己燃焼反応の適用が報告されている⁶⁻²⁰⁾。これは金属元素の化合時に発生する熱が着火の調整で方向性をもって伝わる現象を利用するもので、この燃焼反応の制御で物質の合成反応が進むとされている。同様に、金属化合物である Ti-Ni 合金を自己燃焼反応で合成する場合、Ti-Ni の組成が 50-50at % で合金化する時の生成熱は (1) 式²¹⁾ で与えられている。

筆者らは、真空中で Ni-Ti 圧粉体を焼結する過程で一定温度から昇温速度を速めることによって、これら圧粉体に発熱反応が生じ、圧粉体が熔融する事実から、高温に達する発熱過程について追跡した。

はじめに、Ni-Ti 圧粉体を減圧中加熱する過程で放出されるガス成分を明らかにするため、減圧中でのサンプリングガスを導入する方法でガスクロマトグラフィ (SHIMADZU 9A) により分析を行った。その結果を Fig.1 に示す。図は圧粉体の加熱過程で示す炉の温度 (点線) に沿った圧力変化と、試料温度の変化を示している。図中 (1)、(2) の減圧ピークは 10^{-3} Pa のオーダであり、サンプリングされるガス量がガスクロの検出感度以下のため、発生ガスの成分は確認できなかった。なお、試料温度約 673 K ~ 873 K の間で、発熱と思われるわずかな温度増加がみられる。さらに (3) の減圧ピーク位置では 1 Pa オーダまでガスの放出があり、その後わずか 6 sec で試料が熔融温度に達し、分析に必要なガス量のサンプリングが可能であることを示している。モレキュラーシーブ 5A カラムを使用してガスクロマトグラムで分析した結果、水素の存在が明らかに認められた。ポラパック Q カラム使用した分析からは H_2O の存在を確認することはできなかった。

次にオージェ分析による結果を Fig.2 に示す。分析した蒸着物は、反応した試料より 12.5 mm 以上離れた Ni 箔上、温度が 673 K ~ 873 K の場所に付着したものである。Fig.2 (a) はマトリックス上ほぼ均一に蒸着した部分、(b) は同じ場所に点在する粒状の析出物を点分析した結果であり O、Na 及び Cl の存在が明らかに確認できる。従って脱ガスの主成分は H_2 であり、Na と Cl 及び O が反応後脱ガスに伴って放出され析出することが分かった。

次に試料に用いた市販の Ti 粉末中の Cl と Na について JIS 法及び原子吸光による化学分析結果から、

255 ppm の Cl と 596 ppm の Na の存在が認められた。これは前述のオージェ分析でも確認されており、Ti 粉末の製造工程で塩化 Ti を金属 Na で還元した後、粉末中にこれらがわずかに残留したものと考えられる¹⁾。

従って、Ti 粉末中の Na が真空中の急速加熱時に 1093 K 付近で Ti 粒子表面に残留していると思われる塩化 Ti と、(2) 式で示すような発熱をとともなう還元反応を起こしているものと考えられる。また、この反応と並行して、両粉末に含まれている O_2 と Ti 中の Na との反応も考えられる。(3) 式からいずれの場合も発熱反応であり、これらの発熱反応が Ti と Ni の発熱溶解反応の誘起をどの程度効果的にしているかについて考察した。

Fig.1 Temperature (full line: sample, dashed line: furnace) and vacuum change with exothermic reaction.

Fig.2 Auger spectra of deposits after evaporating from Ni-Ti compact during quick heating vacuum. (a) result of spot analysis on deposited surface. (b) result of spot analysis on precipitated gain.

Table 1 Calculated thickness and quantity of surface layer of Ti and Ni particles for exothermic reaction and elevating temperature.

Surface layer thickness		Ti layer	Ni layer	Elevating temp. (K)		Reached temp. (K)
Ti (μm)	Ni (μm)	(g)	(g)	NaCl	Na ₂ O	
0.1	0.037	0.0108	0.0068	305	371	1769
0.2	0.074	0.0270	0.0122	136	172	1401
0.3	0.111	0.0377	0.0176	97	124	1314

Fig.3 に示すように、Ni 粒子と Ti 粒子の接する粒子表面に存在する Na と Cl 並びに O (Phase 1) とが減圧中で急速加熱されることによって反応を起こし、Ni と Ti の粒子表面が活性化される (Phase 2)。且つこの時の反応熱で Ti と Ni による (1) 式の発熱反応が促進される液相 (Ti > Ni) の形成を助長することが予測できる (Phase 3)。Ni-Ti 圧粉体の自己発熱反応機構を明らかにするため、反応途中過程に生成する脱ガス成分、及び合金化による化合物の組成についてそれぞれ分析した。その結果に基づいて反応過程の熱量計算による解析を行い、発熱熔融反応については段階的な反応で進むことを確認し、熔融による均一な合金相が得られるのは全発熱量が多い組成領域内にあることを示した。

また、粉末粒子表面層の深さを考慮して、発熱熔融反応を初めに引き起こす着火には、Ni-Ti 圧粉体に含ま

Fig.3 Surface layer size for self-exothermic fusing reaction happen with interacting Na and Cl or O.

Phase 1: Concentration on Na, Cl and O on surface of Ti and Ni particles.

Phase 2: Forming with exothermic reaction into Na₂O and NaCl.

Phase 3: Liquid (Ti>Ni) appeared firstly in contact zone of Ti and Ni particles by phase 2 process before starting exothermic fusing reaction between Ti and Ni.

(R, r: radius of Ti and Ni, x: effective thickness for beginning self-exothermic fusing reaction)

れる Na と Cl 及び O の反応も加わって高温に達することを明らかにし、その結果を Table 1 に示した。

次に自己発熱反応に及ぼす、減圧下で Ni-Ti 圧粉体を加熱する速度の効果について調べた結果を Fig.4 (a, b) に示す。(a) の昇温速度 0.5 K/s では加熱途中の脱ガスが、加熱後 9min と 19min の付近でピークを示し、

Fig.4 Temperature and vacuum change with exothermic reaction by different heating rates. (a) heating rate: 0.5K/s, (b) heating rate: 0.6K/s.

23min 後わずかな脱ガスのきざしはみられるが、発熱はほとんど認められない。一方 (b) の昇温速度 0.6 K/s では加熱後 18min で脱ガスピークと同時に発熱しているのが認められる。

次に発熱反応時に排気系を遮断した時の脱ガス及び発熱に及ぼす影響について検討した。試料断面の観察

Photo.1 Effect of degas on producing porous alloys. (a) volume ratio of specimen and closed evacuation tube; 1:20 (porosity: 27%). (b) volume ratio of specimen and closed evacuation tube; 1:30 (porosity: 37%). (c) evacuating gas from specimen (porosity: 0%).

結果を Photo.1 (a, b, c) にそれぞれ示す。なお (a) は密閉封入した容積が小さい場合で、密封容積と試料の比が約 20, (b) はその比が約 30 の場合である。いずれも排気系を遮断せずに反応させて溶融した試料 (c) に比べ直径 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の気孔が存在し、またマトリックスの合金相は半溶融のため不均一に分散しているのが認められた。(a) の気孔率は 27%, (b) では 37% あり、両者の比較から密封容積の大きい方が気孔も大きくなっており、多孔質になる傾向が認められる。

これらの事実から、発熱反応時に排気系を遮断して脱ガスできる容量を適当な大きさにすることによって圧粉体から放出されるガスの圧力が制御でき、半溶融状態で多孔質合金になることが分かった。

3 短時間の微小重力場の利用による

合金特性への影響²²⁻²⁵⁾

落下塔のように微小重力場を短時間でしか利用できない場合、ここでは高融点材料のように高温に加熱しなければ液相を生じない材料生成実験を行うことを目標に、当研究室では幾つかの課題をクリアすることによって短時間でも溶融・凝固実験を可能にし、その後の評価試験用のサンプリングができるようにした。

実験方法の詳細についてはこれまでの報告⁹⁾を参照していただくが、Fig.5 に示す実験の特徴は落下カプセルのわずか 10 秒の間の落下過程で、急熱された Ti-Ni 系の圧粉体が発熱溶融反応を起こして微小重力状態を保っており、着地直前の急冷による凝固で試料の過重力による影響が少ない条件をつくり出している。小型の予熱による発熱反応で溶融する場合 (a) の結果として、Photo.2 に示すように試料上下にほぼ均一に気孔が分布した金属間化合物の多孔質体が得られる。これは、反応初期に発熱によって 1523 K 以上に発熱溶融すると同時に、Ti に含まれている水素ガスの発生で生じた気泡が、急冷によって凝固時に固定されたことを示している。

一方、対型赤外線加熱炉では赤外線ランプ 2 台で両側から試料を加熱し、(b) に示すように、わずか 1 分程度で 1600 K まで加熱され急熱溶融が可能である。さらに、パワーアップした 3 方型赤外線加熱炉は、赤外線ランプ 3 台で 3 方向からのセンターにセットした試料を加熱することによって前記装置の性能を上まわり、試料量を 3~4 倍まで、且つ $1.5 \sim 2$ 分の間に 1773 K 以上に達するようにしている。

この場合、微小重力状態のカプセル着地直前から冷

Fig.5 Change in temperature of (a) a small type and (b) large type apparatus, and (c) acceleration. (1) sample, (2) furnace.

却開始を行うため、反応管内部に液体 CO₂ を瞬時に導入したり、または堅型反応管の下部にウッドメタルのプールをセットして、過重力時に試料を落下させて浸漬し、急冷することによって凝固するときに過重力の影響で気孔の無い緻密な板状の試料を得ることができた。

次に、小型の落下装置による Fig.5 (a) に示した温度履歴の試料と、赤外線ランプ 2 台で加熱した Fig.5 (b) の試料についての X 線回折結果を Fig.6 (a) と (b) にそれぞれ示す。前者は結晶性が不充分であるのに比べ後者では TiNi 相の結晶化がすすんでいることを示している。

さらに、Fig.6 (a) に対応する試料面の SEM 像と XMA の線分析による結果を示す Photo.3 から、TiNi 系の合金より相分離したサブミクロンオーダーの析出粒子がみられ、Ti と Ni の濃度は、マトリックスより Ti 濃度が高く Ni 濃度が低いことを示している。また、Fig.6

Photo.2 Porous specimen of Ti-Ni alloy. (1) macroview. (2) cross section.

Fig.6 X-ray diffraction pattern. (a) porous specimen, (b) dense specimen.

Photo.3 SEM image and line analysis of the porous specimen.

Photo.4 SEM image of the dense specimen.

Fig.7 Auger spectra of the dense specimen.

(b) に対応する試料面のSEM像はPhoto.4に、そのオージェ分析結果をFig.7にそれぞれ示すように、相分離した組織は前者に比べ微細であるが、マトリックス (A) に比べ微細な析出物 (B, C) のTi濃度は同じように高いことを示している。

次に、多孔質合金の形状記憶効果にどのような特性があらわれるのかについて調べた結果をFig.8に示す。試料を輪切りにして両側から室温で5Kgの荷重を负荷したまま、周りに試料を加熱・冷却した時に記録される応力を連続して記録した荷重-温度のヒステリシス幅は、市販のものに比べて小さくなる。この事実から形状記憶合金として改善できる可能性が見出される。

従って、ここで述べた研究分野において、微小重力

Fig.8 Load-temperature hysteresis loop.
(a) porous specimen, (b) commercial specimen.

下で熔融・凝固した合金の均質化、及び均一な多孔質化への効果が認められており、今後さらに新しい材料開発への挑戦は充分期待できるものと考えられる²⁰。

4 ま と め

Ti-Ni系金属間化合物が自己発熱熔融反応によって瞬時に合成される過程を解析した結果、発熱反応に及ぼすTi粉末に含まれるNa, Cl元素の効果を明らかにした。さらに短時間で得られる微小重力場を効果的に利用することは、Tiに含まれていた H_2 ガスの放出で多孔質体の金属間化合物が形成され、且つ均質な合金として形状記憶効果の改善につながる新材料の創製プロセスとして有効であることを示した。

今後さらに、微小重力場の利用分野として無容器状態で材料物性を精度良く測定する等、不純物が混入しない高品質の新しい材料を創製するプロセスの開発が有望視されており、微小重力の利用分野がさらに広がることを期待して本報告の結びとしたい。

謝 辞

本研究の一部を、科学技術振興調整費の総合研究の中で遂行するにあたり、共同研究として御協力していただきました東京工業大学小田原修助教授、また落下実験及び落下施設利用分科会等でお世話いただいた(財)宇宙環境利用推進センター(JSUP)及び(株)地下無重力実験センター(JAMIC)等の関係各位には、心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) 「金属チタンとその応用」編集委員会編: 金属チタンとその応用, 日刊工業新聞社 (1985) 209.
- 2) 井口信洋: 形状記憶合金の話, アグネ (1984) 90.
- 3) 宮崎修一, 大塚和弘: 日本金属学会会報, 22 (1983) 3.
- 4) 鈴木雄一: 工業材料, 34 (1983) 33.
- 5) 宮本欽生, 上條栄治, 小泉光恵: 粉体および粉末冶金, 34 (1986) 26.
- 6) H.C.Yi, J.J.Moore: J. Matex. Sci. Let., 8 (1989) 1182.
- 7) 金属研究会, (財) 宇宙環境利用推進センター: 平成 2 年度 JSUP 宇宙環境利用研究会報告書, (1991,3) 42.
- 8) 鈴木朝夫, 三島良直, 三浦誠司: ふわっと '92 宇宙実験成果報告会予稿集, (1993,12) 14.
- 9) 鈴木良和, 下川勝義, 植田芳信, 笹森政敬: 北海道工業技術研究所シンポジウム講演要旨集, (1994,10) 5.
- 10) 鈴木良和, 広木栄三, 窪田大, 下川勝義, 鶴沼英郎: 粉体および粉末冶金, 35 (1988) 731.
- 11) 鈴木良和, 下川勝義, 鶴沼英郎: 粉体および粉末冶金, 36 (1989) 707.
- 12) 鈴木良和, 下川勝義, 鶴沼英郎, 植田芳信: 粉体および粉末冶金, 37 (1990) 433.
- 13) 鈴木良和, 下川勝義, 鶴沼英郎, 植田芳信: 北海道工業開発試験所所報, 51 (1991) 5.
- 14) 鈴木良和, 下川勝義, 植田芳信: 北海道工業開発試験所報告, 54 (1992) 1.
- 15) 鈴木良和: 平成 2 年度北海道工業開発試験所講演要旨集, (1990,10) 1.
- 16) 小田原修, 海江田義也: 塑性と加工, 28 (1987-1) 3.
- 17) 宮本欽生: セラミックス, 22 (1987) 489.
- 18) Yoshinari Miyamoto: Ceramic Bulletin, 69 (1990) 686.
- 19) H.C.Yi, J.J.Moore: J.Mater. Sci., 24 (1989) 3449.
- 20) H.C.Yi, J.J.Moore: J.Mater. Sci., 24 (1989) 3456.
- 21) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: Metallurgica Thermochemistry, Pergamon Press, (1979) 300.
- 22) Y.Suzuki, K.Shimokawa and Y.Ueda: Int. J. of SHS, 3 (1994) 155.
- 23) 鈴木良和, 下川勝義, 植田芳信: 日本マイクログラフィティ応用学会, 9 (1990) 324.
- 24) 鈴木良和, 下川勝義, 植田芳信: 北海道工業技術研究所報告, 64 (1995.3) 12.
- 25) Y.Suzuki, K.Shimokawa, Y.Ueda and J.Nagao: Proc. of Sympo. in the TMS Annual Meeting, (1996,2) 201.
- 26) 佐藤彰: 日本金属学会会報 までりあ, 35 (1996) 3.