研 究

パルス通電焼結法による形状記憶合金粒子分散材料の作製

浅岡 照夫, 村岡 裕之

東京電機大学理工学部知能機械工学科, 〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町.

Fabrication of SMA Particle Dispersed Materials by Pulse Electric Current Sintering

Teruo Asaoka and Hiroyuki Muraoka

Dept. Intelligent Mech. Eng., Fac. Sci. Eng., Tokyo Denki University, Hatoyama, Hiki-gun, Saitama 350-0394.

Received April 21, 2000

SYNOPSIS

The authors tried to fabricate the shape memory alloy (SMA) particle dispersed materials by pulse electric current sintering and to investigate the microstructures of particle-matrix interface. Ti-Ni alloy was used as the dispersed particles and SCM435 steel powder was selected as the matrix. In the fabricated materials, Ti-Ni particles were dispersed uniformly and almost non-deformed in their shape. The relative density was about 95 %. By EPMA and by TEM observations, we confirmed the segregation of Ti and Ni at the surface of dispersed particles, and also the diffusion of Fe into the particles. As the pulse electric current sintering method has advantages of shortening the time for fabrications and lowering the temperature for fabrication, the observed interface segregation layers were more thin in compare with other fabrication method such as HIP. When the crack arrest function is expected, these interface structures are considered to be favorable, because of eliminating the transformation temperature shift in Ti-Ni particles due to local composition change.

KEY WORDS

Shape memory alloy, particle dispersed material, pulse electric current sintering, crack arrest function

1 緒 言

近年, 形状記憶合金の繊維や粒子を金属あるいは高分子マトリクス中に分散させ, あるいは埋め込んで, 記憶合金の変態による応力場を亀裂進展の抑止機能に利用しようとする研究がいくつか報告されている¹⁻³⁾. これは前もってマトリクス中の分散粒子や埋め込まれた繊維に記憶処理を施して分散材/埋め込み材中に残留応力場を生じさせる場合と, 使用中の材料の変形亀裂先端近傍での誘起変態により生じる応力場を利用しようとする場合とが考えられ, これまでの報告ではマトリクスとしてアルミや銅等の金属とエポキシ等の高分子が用いられている. しかし, マトリクス材として重要と思われる鉄基に関しては未だ例がない. 我々はこれまで予備焼結及びHIP法を組み合わせ, 鋼をマトリクスとしTi-Ni形状記憶合金粒子を分散させた材料を作製し, 粒子の分散率によってはある程度の亀裂抑止・強化の効果の現れることを見いだしている⁴⁾. しかしながらこの作製法においては, 分散材料の作製に要する条件が高温・長時間になること, それに伴い分散粒

子マトリクス界面に厚い反応層が出来やすくなり変形条件によっては強化にマイナスとなるような界面割れが生じてしまうこと, また反応層形成に伴って分散形状記憶合金粒子の組成が大きく変化して粒子の変態温度をずらせてしまうこと等, 多くの問題点が出てきた. これらの問題に対処するため我々は, パルス通電焼結法を用いて鋼マトリクス中にTi-Ni形状記憶合金粒子を分散させた材料を作製することを試みた. まず最初のステップとして, パルス通電焼結法による作製条件の確立と作製された分散材料の性質(特に界面の性質)の検討を目的として実験を行った.

2 形状記憶合金分散材料について

分散させる形状記憶合金を粒子状とした場合, この分散材料中を進展する亀裂に対し抑止機構として働くと考えられる要因には次のようなものが挙げられる.

- (1) 分散粒子周辺への亀裂の回り込みによる応力緩和の効果:
これは記憶合金粒子の分散に限らず, ほとんどの分散材料

の場合に想定される機構であろう。分散粒子の大きさや体積分率が影響を与えるものと考えられる。

- (2) 分散材料の焼結過程において発生する熱応力により、粒子周囲に生じる圧縮残留応力の効果:マトリクスを鉄基とした場合、Ti-Ni合金粒子との熱膨張率の差から冷却過程において粒子周囲に圧縮残留応力が生じると考えられ、これが亀裂近傍の応力場と相互作用することにより亀裂進展に対する抑止効果を与える。
- (3) 形状記憶合金粒子の記憶効果により生じる圧縮残留応力の効果:この機構を働かせるためには、作製した分散材料を室温で数%程度変形してマルテンサイト相状態の分散粒子にマルテンサイト晶バリエーションの再配列による変形を導入し、粒子のAf点以上の温度(373K)前後に加熱して形状記憶合金粒子の母相への変態を起こさせる必要がある。この変態により粒子は形状回復のため縮もうとするため、マトリクス中に圧縮残留応力を生ずる可能性が考えられる。古屋、水内らは^{5,6)}形状記憶合金を埋め込んだ複合材においてこの機構を提唱している。
- (4) 変態温度以上で変形させ亀裂進展させる場合の、応力誘起変態に伴う粒子の体積変化の効果:これは変形が分散記憶合金粒子のAf点以上の温度で進行する場合に限られるが、変形温度において母相状態の粒子が変形応力あるいは進展亀裂の応力場の影響を受けて誘起変態を起こし、マルテンサイト晶に変わることを想定している。母相からマルテンサイト相への変態は体積変化としては収縮であると言われており⁷⁾、マトリクスには引っ張り残留応力を生じて亀裂抑止にはマイナスであるように考えられるが、亀裂先端近傍の応力緩和に寄与するという報告もあり⁸⁾未だ明確にはなっていない。

いずれにしてもこれらの効果を発現させるためには、分散材料として粒子の均一分布、分散材作製過程での粒子の割れや大きな変形のないこと、粒子-マトリクス界面が厚い反応層の影響などで弱くなりすぎないこと等が必要となる。反応層に関してはその性質界面の結合の強さによっては亀裂抑止にプラスする場合もあり得るが(界面剥離による応力緩和等)、これは形状記憶合金を利用する場合の本来の狙いとは多少異なると思われる。(2)(3)の機構に関しては、Eshelbyによる等価介在物モデルを用いて発生する残留応力の大きさの計算がアルミ基複合材等について試みられている⁹⁾。

3 試料及び実験方法

上記のような機能を持たせるため、Ti-Ni形状記憶合金粒子を鋼マトリクス中に分散させた材料を以下の方法で作製した。用いた粉末は、Ti50-Ni50at.%の等原子比組成の形状記憶合金粉末(粒径<40 μ m:住友シチックス)及びSCM435組成の鋼粉末(粒径<70 μ m:日立粉末冶金)である。Ti-Ni粉末のSEM写真をFig.1に示す。Ti-Ni粉末の変態温度はDSCにより測定され、Ms=310K, Mf=278K, As=324K, Af=361Kであった。分散材料の作製にはパルス通電焼結装置(住友石炭製:SPS-

511S)を用いた。記憶合金粉末が1vol.%となるように秤量し、2種の粉末をボールミルにて混合後、カーボンダイスをを用い種々の加熱温度、保持時間で焼結を行い、最適条件を探った。昇温速度は100K/minであり、加圧は22MPaの設定とした。作製された試料の寸法は直径15mm、厚さ3mmである。作製した分散材料はEPMA及びTEMにより、粒子-マトリクス界面付近の観察を行った。

4 実験結果及び考察

パルス通電焼結の加熱温度・保持時間と得られた焼結体の相対密度との関係は、Table 1に示す通りである。なお加熱温度は、カーボンダイス中に埋め込まれた熱電対の示す温度である。表に示す温度の最低値1073Kは、十分な強度を示す焼結体を得るための下限値と考えられたので、これ以下の温度のデータはカットした。表に見られるように一定加圧力(22MPa)の条件下で加熱温度が高くなるほど、得られた焼結体の相対密度は高くなり、ばらつきは小さくなる。加熱温度が1123Kを超えると、焼結中に試料が一部溶融するのが観察された。そのため温度を1093Kに抑え保持時間を長めにとることにより、ある程度の密度の確保が可能であることが分

Fig.1 SEM image of Ti-Ni powder.

Table 1 Relative density of sintered materials.

Sintering Temp.(K)	Heating time(s)	Holding time(s)	Relative density(%)
1073	6x10 ²	6x10 ²	92.9
1123	6x10 ²	6x10 ²	93.4
1173	6x10 ²	6x10 ²	95.5
1093	6x10 ²	1.2x10 ³	97.0

かった。これまで同種の材料を HIP 法により作製した場合には、95%以上の密度を持ち十分な強度を示す焼結体を得るためには 1373K、200MPaでの処理が最低温度条件であり、予備焼結も含めると 6hの時間がかかっていたことを考えると、少なくとも時間的には大幅な短縮が確認された。パルス通電焼結の場合の加熱温度は前述のようにカーボンダイスの温度であり、試料自体の温度ではないので試料の温度は Table1 に示した値より高くなるはずであるが、現時点では正確な温度は測定出来ていない。パルス通電焼結法ではその原理から考えて粒子表面が局部的に高温になる可能性があり、加熱及び保持時間が短いと試料の温度分布が均一ではないことは考えられる。

得られた焼結体の光学顕微鏡組織を Fig.2 に示す。Ti-Ni 粒子の変形は全体としては余り見られず、分散も良好であった。マトリクスの組織はパーライトであると考えられ、結晶粒は細かい。パルス通電焼結後、保持時間をとらずに電源を切って冷却すると、アトマイズにより得られたマトリクス粉末の焼き入れ組織はそのまま残ることが確かめられているので、本実験程度の保持時間をとることは実用的な組織を得るためには有効である。高倍の光学顕微鏡組織からは、Ti-Ni 粒子表面に芯部とは色調の異なった層が観察された。そこで EPMA により Ti, Ni, Fe の各元素の分布を調べた結果を Fig.3 に示す。1173K (保持時間 6×10^2 s) と高温で焼結した場合は、ライン分析より明らかに粒子表面近傍での Ti の偏析を示し、それに対し Ni は最表面でわずかに偏析が見られるものの Ti のピーク位置ではほとんど検出されておらず、極端な組成変化の状況が見て取れる。また粒子表面に食い込む形で Fe の偏析層が顕著に見られる。焼結温度 1073K (保持時間 6×10^2 s) の場合には 1173K の場合ほど極端ではないものの Ti と Ni は粒子表面で

それぞれ偏析を示し、そのピーク位置はずれている。即ち Ni のピークのある位置では Ti 量が減少(その逆も同様)し、領域により異なる偏析状態のあることを示している。このように焼結に要する時間が短時間であるにもかかわらず粒子表面での偏析が大きく現れるのは、パルス通電焼結法の特長として粉末粒子表面に流れる電流のジュール熱による急速加熱が原因と考えられる。前述のように焼結温度が高いと鋼マトリクスが一部溶融する場合が観察されたが、これに対応して急速な拡散による極端な偏析が起こるものであろう。同じ焼結温度 1073K でも昇温後の保持時間を長めに (1.2×10^3 s) とった場合には、Fig.3(c)のごとく表面偏析がかなり抑えられている。焼結が進んで緻密化が進行したあとには、パンチとダイからの抵抗発熱により全体が均一に加熱されるためではないかと考えられる。粒子周辺にはやはり Ti の飛散が認められた。1073K の焼結では密度のばらつきも多いため、焼結温度を 1093K に上げ保持時間を 1.2×10^3 s とした場合最良と思われる焼結体を得られたので、その粒子表面近傍の EPMA 分析を行った結果が Fig.4 である。粒子表面に Ti の偏析が多少見られるものの、やはり全体として偏析はよく抑えられていることが分かる。このようにパルス通電加熱法により焼結を行っても分散粒子表面における Ti, Ni の偏析は完全にはさけられないが、焼結温度と保持時間の組み合わせにより比較的偏析の少ない状態を得ることが出来る。本実験では昇温速度を 100K/min に固定して行ったが、この速度を低めにするあるいはある温度以上から昇温速度を低下させるといった条件を与えることで、短時間で焼結できることや粒成長を抑えられること等の利点を失わずにより細かく表面偏析を制御することは可能であろう。予備焼結と HIP 処理の組み合わせでは、分散粒子表面の偏析というよりは粒子-マトリクス界面に数 μm オーダーの厚い反応層が観察されており、これを制御して減少させることはかなり困難であったことから、本実験の目的とする分散材料を作製するにはパルス通電法を用いるのが有利であると言える。EPMA により観察された Ti-Ni 粒子表面の偏析層をさらに詳細に検討するため、TEM による観察を行った結果を Fig.5 に、また各領域の電子線回折パターンの様子を Fig.6 に示す。Fig.5 に見られるように、画面上側の鋼マトリクスと接した Ti-Ni 粒子(画面下側)の表面数 μm の領域内に、針状析出物を含む層①、Ni 偏析層②及び Fe 偏析層③が存在する。①の針状析出物は晶癖面を持って出ているように見え、Fig.6(a)の電子回折像より Ti_2Ni と同定され、かなり密に析出していることが分かる。②の層は Fig.6(b) から Ni リッチの六方晶であることは同定されたが、正確にあてはまる化合物は見いだせなかった。③は $0.1\mu\text{m}$ 以下の非常に細かい粒子から成り、MO 型の酸化物であり (Fig.6(c)), EPMA で Fe の侵入が見られていることから FeO である可能性が高い。Fig.4 において界面付近で少し O の濃度が上がっていることから、この領域に当たっているものと思われる。④の鋼マトリクスの部分 (Fig.6(d)) は、組織としてはパーライトであることが確認された。Ti-Ni 粒子と鋼マトリクスとは全体としてよく結合しているが、Ni 偏析層

Fig.2 Optical micrograph of sintered specimen.
(sintering temperature: 1093 K, holding time: 6×10^2 s)

Fig.3 EPMA analysis of dispersed Ti-Ni particles.
 (a) sintering temperature: 1173 K (holding time 6×10^2 s)
 (b) sintering temperature: 1073 K (holding time 6×10^2 s)
 (c) sintering temperature: 1073 K (holding time 1.2×10^3 s)

Fig.4 EPMA analysis of dispersed Ti-Ni particles.
 (sintering temperature: 1093 K, holding time: 1.2×10^3 s)

とマトリクスの界面では一部剥離が見られる。この剥離はTEM観察のための薄膜試料作製の過程でイオン照射を繰り返したときに起きているので、この部分の結合が他の部分に比

Fig.5 TEM observation of dispersed Ti-Ni/matrix interface.

Fig.6 Results of electron diffraction image.

(a) diffraction from needle like precipitates layer (b) diffraction from Ni rich layer
(c) diffraction from oxide layer (d) diffraction from matrix

弱いことを示している。またマトリクスのパーライト組織中には転位が多数観察され、これは焼結過程での膨張率差に起因する熱応力によるものと考えられる。

2において述べたように、形状記憶合金粒子分散による亀裂抑止機能を発揮させようとした場合に必要と考えられる因子のうち、粒子の均一分布、分散材作製過程における粒子の割れや変形のないことに関しては、パルス通電焼結による作製法で満足な結果となっている。HIP法を用いた場合、しばしば分散材作製過程で粒子自身にも割れの見られたことから、この結果もパルス通電焼結法の利点であると考えられる。一方、粒子-マトリクス界面での反応層に関しては、HIP法により作製された材料に見られたような界面における厚い反応層及び作製過程における界面の割れ等はパルス通電焼結法に

よる作製においては見られなかったものの、形状記憶合金粒子表面における成分偏析は存在することが分かった。Ti-Ni形状記憶合金はNi濃度が0.1at.%増大すると M_s , A_f 温度が約10K下がることが知られており、パルス通電焼結法により分散させたTi-Ni粒子のNi濃度に変化があれば、この分散材を変形させるときの温度が同じであっても変形機構が変わってくることになる。即ち変形温度を T_d として、 $T_d < M_f$ であれば形状記憶効果を利用して2(3)の圧縮残留応力の効果を狙うことが出来るが、 $T_d > A_f$ となった場合には誘起変態が起きることになり、2(4)の効果を利用する必要がある。HIP処理により作製された分散材では前述のようにかなり厚い反応層が形成され、それに伴ってのTi溶出が顕著で、高温硬さ測定による変態温度の推定からは A_f 点の数10Kの低下が見られた⁴⁾。パ

ルス通電焼結法による分散材の作製では Ti-Ni 粒子表面に Ti, Ni の偏析領域があるが, HIP 処理による作製に比べ粒子自体の大きな組成変化は抑えられていると考えられるので, 変態温度の変化が少ないとすれば, 目的とする機能を分散材料に持たせるためには有用であろう。

5 結 言

パルス通電焼結法を用いて, Ti-Ni 形状記憶合金粒子を分散させた鋼基の分散材料を作製し, 以下の結果を得た。

- (1) 作製された分散材において, Ti-Ni 形状記憶合金粒子の分散は良好で, 焼結過程での粒子の変形や界面剥離は見られなかった。相対密度 95% 程度の焼結体が HIP 法に比べ短時間, 低温度で得られ, パルス通電焼結法の利点が確認された。
- (2) パルス通電焼結の温度, 保持時間の制御により, 分散粒子表面近傍での Ti, Ni の偏析をある程度抑えられることが分かった。TEM 観察より, 粒子表面の偏析領域では Ti の析出物相, Ni リッチの相, Fe を含む酸化物相の存在が確かめられた。
- (3) Ti, Ni の偏析を抑えることにより, 形状記憶合金粒子の変態温度の変化を少なく抑えることが可能であり, これは目的とする亀裂抑止機能発現のために有用であると考えられた。

文 献

- 1) 古屋泰文, 田谷稔: "TiNi ファイバ/Al 複合材の高温側の強度と疲労に及ぼす形状記憶効果の影響", 日本金属学会誌, 60(1996)1163-1172.
- 2) 中澤忠勝, 船見国男, 呉林志: "Ti-Ni 形状記憶合金粒子を分散した Cu 複合材料の機械的性質", 日本機械学会第 74 期講演会講演論文集 (I), 東京, (1997)627-628.
- 3) F.Thiebaud, B.Zeghamati, J.F.Charmoillaux and C.Lexcellent: "Smart Material Thermal Characterization: NiTi Shape Memory Alloy Embedded in a Resin Epoxy Matrix", Proc. of the 3rd Intn. Conf. on Intelligent Materials, Ed. by P.F.Gobin and J.Tatibouet, Lyon, INSA de Lyon, SPIE, (1996)535-540.
- 4) T.Asaoka, K.Kimura and K.Funami: "Characteristics of SMA Particle Dispersed Steel Matrix Composite", J. of Appl. Mech. and Eng., 5(2000) to be published.
- 5) 古屋泰文, 矢口仁, 斉藤雅弘, 渡邊龍三: "放電プラズマ焼結による TiNi/Al 基複合材の機械的特性改善", 第 6 回インテリジェント材料シンポジウム講演要旨集, 東京, インテリジェント材料フォーラム, (1997)16-18.
- 6) 水内潔, 井上漢龍, 田谷稔, 江南和幸, 濱田賢一, 山内清: "TiPd 系形状記憶合金ファイバーで強化した Ti マトリックススマートコンポジットの組織と機械的性質", 第 8 回インテリジェント材料シンポジウム講演要旨集, 東京, インテリジェント材料フォーラム, (1999)66-67.
- 7) 舟久保熙康: 形状記憶合金, 産業図書, (1984)8.
- 8) 古屋泰文, 島本聡, 田谷稔: "形状記憶 TiNi 繊維強化 Al 基複合材での強度向上・疲労亀裂伝播抑制効果", 日本機械学会第 73 期講演会講演論文集, 晋志野, (1996)492-493.
- 9) Y.Yamada, M.Taya and R.Watanabe: "Strengthening of Metal Matrix Composite by Shape Memory Effect", Mater. Trans. of JIM, 34(1993)254-260.