研究速報

燃焼合成で溶融・凝固した Cu 系形状記憶合金の特性評価

鈴木 良和, 下川 勝義, 皆川 秀紀

北海道工業技術研究所, 〒062-8517 札幌市豊平区月寒東2条17丁目.

Characterization of the Melted and Solidified Cu-SMA System with SHS Process

Yoshikazu Suzuki, Katsuyosi Shimokawa and Hideki Minagawa

Hokkaido National Industrial Research Institute, 2-17 Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo 062-8517.

Received June 5, 2000

SYNOPSIS

To improve the property of Cu-SMA (shape memory alloy) system in a cold district, molten alloy was produced by means of SHS method. It was determined that the shape memory behavior of the Cu-Al-Ni alloy, which was added to other elements in the base of the alloy, showed a different behavior than the base alloy.

The following results were obtained.

- (1) A uniform Cu based shape memory alloy was prepared by use of exothermic reaction of Cu-Al-Ni.
- (2) By the elemental addition of B or the mixture of B and C to a Cu-Al-Ni-Ti alloys, the reversible curve of shape memory behavior was improved in the lower temperature than 0°C.
- (3) A molten Cu-Al-Ni alloy formed in the uniform structure improved in performance in terms of the fracture strength and the deformed ratio.

KEY WORDS

Cu-SMA, SHS method, molten alloy, cold district

1 緒 言

前報¹⁾では、焼結法で作製した多孔質 Cu 系形状記憶合金について、添加成分の種類で合金組織への影響や試片の形状の相違による形状記憶の挙動への効果について検討した結果を報告した。本論では燃焼合成による急速加熱で試料を溶融して合金化を試み、半リングの形状のまま急冷凝固した試片について、添加成分の種類による形状記憶挙動を前報告と比較検討し、寒冷地用として利用する場合の知見が得られたので報告する。

2 実験方法

Table 1 に示すように、前報¹⁾で用いた同一試料を準備し、Fig.1 に示す加熱装置により He ガス中で加熱し、500°C 前後で生じる発熱反応が始まると同時に赤外線ランプ用 200V 電源の電流を手動で急速に 15A まで上げ、急峻な熱量の供給によって溶融した試料を滴下させ、下側にセットした回転皿の側壁遠心力で細長く張り付いたまま急冷することによって半リン

グ状の試片を得ることが出来た。この時の加熱温度プロファイルを Fig.2 に、回収できた試料の外観を Fig.3 にそれぞれ示す。なお回収した試料は測定評価用として調製された。各試片の寸法を Table 2 に示す。

Table 1 Mixing ratio of powder samples (wt%).

Powder	Purity (wt%)	Average size (μm)
Cu	99.9	25
Al	99.99	16
Ni	99.9<	2.2
Ti	99<	19
B	99	10
C	99.999	10

Fig.1 Apparatus for heating and shaping specimens.
(1) Sample, (2) Thermo-couple, (3) Silica tube reactor,
(4) Rotating vessel, (5) Liquid paraffin, (6) Rotator,
(7) Magnetic stirrer, (8) Infrared lamp,
(9) Furnace with water jacket, (10) He gas, (11) Water.

Fig.2 Profile of sample's temperature with happened exothermic reaction.

- (1) Exothermic reaction temperature,
(2) Specimen's temperature, (3) Controller temperature.

Fig.3 Shaped specimen in rotating vessel.

Table 2 Dimention of each specimens (m/m).

Sample No.	Thickness	Width	Length	Depth
1-a	2.00	4.00	15.9	2.82
1-b	0.75	3.95	11.1	1.40
2	1.10	4.00	15.5	3.78
3	1.15	4.53	16.5	3.97
4-a	1.37	4.20	14.6	3.06
4-b	1.30	2.64	11.8	1.30

3 実験結果及び考察

3.1 添加成分の種類による形状記憶の効果に及ぼす影響

Cu系合金の形状記憶特性を評価する方法は幾つか上げられるが²⁾, 実用的な観点から今回も前回報告¹⁾の評価試験と同じ要領で, 荷重-温度のヒステリシス曲線を求め, 各試料で得られた平均的な曲線をFig.4に示す. いずれも初期荷重は49Nであり, 曲線は, その後の加熱冷却の繰り返しで得られた. 各試料共に変曲点(作動開始温度)はいずれも10°C前後を示しているが, 添加成分BまたはB+Cを含むものは, 無添加に比べて0°C以下の低温領域で強度を示し, 加熱冷却におけるいずれの行程でも勾配が変化していたことから可逆性の改善が認められた. 添加成分を含まない合金は低温領域での強度の回復で特に昇温時0°Cまでの変化が認められない. なおCu-Al-Ni系へのTiの添加による変曲点のシフトへの影響は少ない.

3.2 添加成分による合金組織への影響

各試料断面のSEM像およびXMAで面分析した結果をFig.5~8に示す. Cu-Al-Ni系におけるSEM像(Fig.5)から, 樹枝状の結晶組織が認められるがXMAの面分析から成分分布はほぼ均質であることがわかる. また, Fig.6からTiの添加によってTiとNiの高濃度分布が互いに重なることから, 重複部においてTi-Ni系化合物の形成が示唆される.

Fig.4 Load-temperature hysteresis curves of Cu alloys during heating and cooling, as starting load of 49N at room temperature. ($T_1 \sim T_2$: 6°C~14°C)

(1) Cu-Al-Ni, (2) Cu-Al-Ni-Ti, (3) (2)+B, (4) (2)+(B+C).

Fig.5 SEM and EPMA image of Cu-Al-Ni alloy.
(a) SEM image, (b) AlKα, (c) CuKα, (d) NiKα.

Fig.6 SEM and EPMA image of Cu-Al-Ni-Ti alloy.
(a) SEM image, (b) NiKα, (c) AlKα, (d) TiKα.

次に、この試料にBが加わるとFig.7から分かるように、結晶粒子の微細化と共にTi粒子の位置からNi濃度が減少すると同時にBの高濃度部分と重なることからTi-B系の化合物を形成していると考えられる。ここではBの添加でNiより優先的にBがTiと反応するためマトリックス全体のNi濃度は変化しない。さらにTiの他、BとCの添加ではFig.8に認められるようにFig.7と同じ傾向が認められる。ここでCについて明瞭な分布の確認は出来なかった。両者の結晶粒度分布の状態を比較するとFig.8の方が多少大きく、添加物による化合物の分布はFig.7の方が均質性を示しているのが認められる。

3.3 初期荷重の違いによる形状記憶効果への影響と破壊強さ

Cu-Al-Ni合金とこれにTiを添加したもの、さらにTiの他にBとCを添加した試片について初期荷重59Nと78Nにおいて得られた荷重-温度ヒステリシス曲線を、それぞれFig.9に示す。なお初期荷重49Nの曲線を比較のために点線で示した。いずれも初期荷重の増加に伴い縦軸に沿って曲線全体の荷重が増加する方向に、また作動開始温度が高いほう($T_1 \sim T_2$: 6°C~15°C)にシフトしているが、曲線の形はほとんど変わっていない。さらに耐久力を調べるため、破壊強さと試片の変形量を求めてその結果をTable 3にまとめ、これら破断面を光学顕微鏡で観察した概観をFig.10に、さらにそれらの微細組織をSEMで観察した結果をFig.11にそれぞれ示す。Cu-Al-Niの3元系の合金では粒内破断による破面が認められ、結晶粒子の強度が平均化されたと考えられる。一方、Ti添加の後B又はBとCを添加すると粒界破断が生じるため微粒子分散により強化された粒子自体の強度が、粒界の弱い部分からの破断の伝播に

Fig.7 SEM and EPMA image of Cu-Al-Ni-Ti-B alloy.
(a) SEM image, (b) TiKα, (c) AlKα, (d) Bkα, (e) NiKα.

Fig.8 SEM and EPMA image of Cu-Al-Ni-Ti-B-C alloy.
(a) SEM image, (b) TiK α , (c) AlK α , (d) Bk α , (e) NiK α , (f) Ck α .

Fig.9 Load-temperature hysteresis curves of Cu alloy, as starting load of (a): 59N and (b): 78N, dotted curve: 49N.
(1) Cu-Al-Ni alloy ($T_i \sim T_h$: 8°C ~ 13°C),
(2) Cu-Al-Ni-Ti alloy ($T_i \sim T_h$: 7°C ~ 14°C),
(3) Cu-Al-Ni-Ti-B alloy ($T_i \sim T_h$: 14°C ~ 15°C),
(4) Cu-Al-Ni-Ti-B-C alloy ($T_i \sim T_h$: 6°C ~ 13°C).

より低下し試料全体の強度が増加しなかったと考えられる。
なお Sample 1 についてはチャンピオンデータとして 1-b を併記したが、この試料については適性且つ均一な厚さと溶融組織の均質化が良好な例であり、強度が Sample 1-a の約 2 倍さ

Table 3 Results of strength tests.

Sample No.	Fracture strength (MPa)	Transformed distance, ratio (mm), (%)
1-a	82.6	0.84, 30
1-b	137.2	1.25, 89
2	34.6	2.15, 57
3	25.9	0.50, 13
4-a	31.2	0.45, 15
4-b	71.1	0.34, 26

Fig.10 Optical photographs of Cu alloy's fracture specimen after strength test.

(1) Cu-Al-Ni alloy, (2) Cu-Al-Ni-Ti alloy,
(3) Cu-Al-Ni-Ti-B alloy, (4) Cu-Al-Ni-Ti-B-C alloy.

Fig.11 SEM photographs of Cu alloy's fracture specimen after strength test.

(a) Cu-Al-Ni alloy, (b) Cu-Al-Ni-Ti alloy,
(c) Cu-Al-Ni-Ti-B alloy, (d) Cu-Al-Ni-Ti-B-C alloy.

らには Sample 4-b の 2 倍という改善が認められた。このような作製状況の適性化で合金の飛躍的な改良が見込まれた。

4 結 言

低温用 Cu 系の形状記憶合金の改質を目指し、燃焼合成を利用して作製した溶融合金について、その特性評価を行い下記のような結果が得られた。

- (1) Cu-Al-Ni 系混合圧粉体を He 雰囲気で加熱しながら 500°C に昇温して、発熱反応が誘起されると同時に外部ヒータで急速加熱することにより反応が促進され、十分な溶融温度に達して均質な合金化が得られた。
- (2) Cu-Al-Ni-Ti 系合金に B 及び B と C の混合成分を添加することにより、0°C より低い領域での温度変化にともなう形状記憶効果の可逆性が Cu-Al-Ni-Ti 系合金と比較して大幅

に改善された。

- (3) Cu-Al-Ni 系溶融合金が均質な組織を有して、板巾 4mm で長さ 11mm 以上にわたって 0.7mm の均一な厚さに作製することにより、破壊強度と曲率が飛躍的に改善された。

文 献

- 1) 鈴木良和, 下川勝義, 皆川秀紀: "Cu 系形状記憶合金の性能改質に関する研究", 粉体および粉末冶金, 47(2000)830-837.
- 2) 新素材試験評価調査委員会: "金属系新素材の試験評価法の現状と展望", (社) 日本鉄鋼協会, (昭和 62 年 3 月) 132-136.