超急冷アモルファス・ナノ結晶化 Ti 過剰 TiNiCu 形状記憶合金の材料プロセスと機能発現

The high-performance manufacturing process and its Mechanism of Ti-rich TiNiCu
Rapid-Solidification ribbon adjusted SPS to be rebulk with amorphous/nano crystallization.

○ 横山 雅紀 (弘前大) 正 古屋 泰文 (弘前大)
正 梶原 節夫 (物材機構) 小川 一行 (物材機構)
正 木村 久道 (東北大) 正 井上 明久 (東北大)

Masanori YOKOYAMA, Hirosaki University, 3 bunkyo-cho, Hirosaki, Japan

Yasubumi FURUYA, Hirosaki University, Sendai

Setuo KJIWARA, NIMS, Tsukuba

Ikko OGAWA, NIMS, Japan

Akihisa INOUE, Tohoku University, Sendai

Hisamichi KIMURA, Tohoku University, Sendai

Abstract: Our laboratory crew have been researched the functional properties and the mechanical properties of thermoelastic and magnetoelastic Shape Memory alloy applied by Rapid-Solidification method. When thermoelastic SMA composition is Ti-rich 50Ti-40Ni-10Cu(Ti54Ni40Cu6), we accomplished better SM properties using the nano thin plate precipitates and non-equilibrium phase. While, Spark Plasma Sintering (SPS) method was applied these rapidly solidified (RS) ribbons to make the bulky and most suitable sensor/actuator materials with higher power and larger volume for wider range of engineering application. This research is to manufacture high-performance RS-ribbon, furthermore SPSed RS-ribbon, and measuring lots of these performances.

Key Words: Rapid Solidification method, SPS, TiNiCu, amorphous, Sensor, Actuator.

1. はじめに

近年、スパッタ蒸着法により 50Ti-40Ni-10Cu(at%)よりも Ti 組成が過剰な合金組成(以後 Ti-rich TiNiCu)のアモルファス薄膜の作製に成功し、この薄膜を結晶化温度以下での低温熱処理することにより材料強度と相変態挙動の向上などによる形状記憶の応用範囲の向上となる研究報告が梶原ら¹⁾(NIMS, Japan)によりなされた。これを受け、私どもは結晶制御が可能な液体急冷凝固法を用い、ロール回転速度の上昇により、薄膜よりも加工プロセスが容易で、より厚いアモルファス薄膜の作製を試みた。そして、その急冷薄膜をスパッタ蒸着法での薄膜同様、低温熱処理による母相内に bcc 微細板状析出物の分散による様々な特性評価により、一層の形状記憶特性の改良を行った。しかし急冷薄膜でも、加工プロセスの制約による厚さに限りがあり、さらなる応用適応を目指し、粉体界面での放電現象を利用した放電焼結法 (SPS) の適応により、急冷凝固による高性能素材特性を活かし、形状に自由度を持たせつつ、ある程度の SMA 質量による大きな回復力を持ったバルク材を作製することを目的とした。

2. 実験方法

アーク溶解法による Ti-rich TiNiCu 合金を石英管内に入れ、Ar ガス雰囲気中で液体急冷凝固装置を用いて、ロール表面速

度を $V_r \geq 45\text{m/s}$ まで上げ薄带状試料を作製した。作製された試料を X 線回折解析によって結晶構造を調べ、示差走査型熱量計 (DSC) を用いて T_c 測定や様々な熱処理温度による変態温度測定、引張試験などの特性評価も行った。その後、アモルファス状態の薄膜をダイス (形状: 直径 40mm, 幅 3mm) 内に積層するように挿入し、Ar 雰囲気中で焼結放電焼結 (SPS) 法によるバルク固化を行った。今回作製した試料の焼結条件は、薄膜同士との結合を優先させるために T_c 以上のダイス限界条件 873K で焼結を行い、圧力 300MPa を 5 分間の保持時間で行った。その後作製された試料をアルキメデス法による密度測定をテトラプロモエタン溶液を用いて行い、X 線回折解析や DSC 測定などを SPS プロセス後の試料と T_c で 1 時間の熱処理を行ったものについて測定した。作製されたバルク固化材は長さ 40mm、幅 2.5mm、厚さ 500 μm (薄膜の約 50 倍) であった。

3. 結果および考察

3.1 アモルファス急冷薄膜の特性

X 線解析の結果 (Fig.1)、今回、アモルファス急冷薄膜の作製に成功した。DSC による結晶化温度 T_c 測定の結果、 T_c は 755(K)と確認され、 T_c での熱処理後の薄膜では結晶化しており bcc 構造であった。また変態温度の確認を $T_c, T_c - 20, T_c - 50, T_c - 60, T_c - 80$ で焼入れを行い

DSC 測定を行ったところ、それぞれに吸発熱ピークが見られ、形状記憶効果を確認した。さらに T_c 以下で熱処理した試料には高強度実現のための bct 板状析出物も確認できた (Fig.2)。

Fig.1 XRD patterns of Ti-rich TiNiCu RS-ribbon before and after heat-treatment.

Fig.2 TEM photograph of Ti-rich TiNiCu RS-ribbon heat-treated at T_c -60 for 1h.

その結果、引張試験の応力-歪曲線 (Fig.3) を室温 (Af+15) で行ったところ約 1000MPa といった高強度を得て、アクチュエータ素材としての高性能化を確認し、銅添加時の狭い温度ヒステリシス (約 15K)、速い応答性を持ちつつ高強度まで耐える試料の作製が可能となり、より一層の応用への適応が考

Fig.3 Stress-strain curve of Ti-rich TiNiCu RS-ribbon.

えられる。

3.2 バルク固化材の特性

今回バルク固化試料の密度は 95%程度あり、焼結による接

合が確認された。熱処理前後のバルク固化材と急冷薄帯をそれぞれ X 線解析 (Fig. 4) したところ、バルク固化材は SPS プロセスを経た時点で結晶化していた。さらに、このバルク固化材を熱処理せずに、DSC により T_c を測定したところ、素材の急冷薄帯とほぼ同じ温度のところに発熱ピークが見られた。この二つの結果より SPS プロセスを経た後には、試料内の一部が結晶化しているが、アモルファス部分も残っていることがわかる。これは今回の焼結温度条件が T_c よりも高温の 873K で行ったためだと考えられる。熱処理前のバルク固化材の変態点を DSC 測定によって確認したところ、熱処理前のバルク固化材にピークが見られ、SPS の過程での結晶化を確認した。この SPS プロセス後の結晶化に伴う試料内不均一性は、SPS 作製条件 (加圧、一定温度保持時間) などにより制御可能で、さらに、アモルファス薄帯のバルク化には最適条件を探さなければならないと思われる。bct 析出物分散による均一な急冷バルク材の高強度は実現出来なかったが、このような最適ではない SPS 条件でありながら、ビッカース硬度計測により SPS プロセス後の試料の硬度は 681 もあり、素材量が同組成の合金の約二倍の硬度が確認された。さらに熱処理前のバルク固化材の変態温度は急冷薄帯の変態温度よりも上昇していた。これは、急冷凝固時に伴った圧縮残留応力による変態温度の低下が SPS 時の温度条件により応力が解放されて変態温

Fig.5 Comparison of XRD for SPSed RS-ribbon and amorphous ribbon.

度の上昇が起こったためだと考えられる。

4. まとめ

今回のアモルファス薄帯の作成に成功し、高強度による形状記憶特性の向上を確認し、さらに、SPS プロセスにより、急冷薄帯のバルク化を実現した。SPS プロセスには熱処理と同じような効果があり、最適 SPS 条件により高性能バルク材作製の可能性があることが分かった。

参考文献) 1) K.Yamazaki, S.Kajiwar, T.Kikuchi, Kogawa and S.Miyazaki: ICOMAT-2002, Jun