放電プラズマ焼結法による TiNi 形状記憶合金の作製と その熱・力学特性*

京 極 秀 樹^{*1}, 畠 山 隆 志^{*2}, 吉 田 総 仁^{*3}
小松 眞一郎^{*1}, 佐久間 俊雄^{*4}, 岩 田 宇 一^{*4}

Fabrication of TiNi Shape Memory Alloy by Spark-Plasma Sintering and Its Thermo-Mechanical Properties

Hideki KYOGOKU, Takashi HATAKEYAMA, Fusahito YOSHIDA,
Shinichiro KOMATSU, Toshio SAKUMA and Uichi IWATA

Ti Ni shape memory alloy was fabricated by spark-plasma sintering method, and isothermal tensile and recovery stress tests were carried out on the alloy. The effect of fabrication conditions, such as sintering and heat-treatment conditions, on the mechanical properties of the alloy were investigated. The appropriate sintering and heat-treatment conditions were found out by measuring the density, observing the microstructure and analyzing the X-ray diffraction of the sintered compacts. The relative density of the sintered compacts was around 98%. The obtained alloy showed apparent shape memory effect, but its tensile strength and elongation were much less than those of cast material of the same alloy. The recovery stresses for various stress-strain histories by a temperature rise from 293 K to 353 K were around 230 MPa.

Key Words: Shape Memory Alloy, Spark Plasma Sintering, Sintered Materials, Ti-Ni Alloy, Tensile Properties, Recovery Stress

1. 緒 言

形状記憶合金, 特に Ti-Ni 系合金はその優れた形状記憶効果を生かして締結継手, ばね, アクチュエータなど産業機械分野の機能要素を始めとして, 医療分野, エネルギー分野などの種々の機能要素として幅広く利用されている。これらの要素はほとんど溶解・加工の工程により製造された線材あるいは板材を用いて製造されている。この方法では製造工程が大がかりになり, 要素に複雑形状を付与することは難しい。このため, これらを解決する加工法として, 粉末冶金法が試みられている^{(1)~(7)}。Igharo ら⁽¹⁾は素粉末を用いたプレス焼結の場合には Ti と Ni の相互拡散係数の違いから起こるカーケンダル効果による空けきの発生あるいは共晶温度以上の焼結における凝固収縮の発生により焼結体の密度が相対密度で 85%程度以上には向

上しないことを報告している。このため, HIP を利用して密度向上を図り, よりいっそう優れた形状記憶特性を有する合金開発の研究^{(5)~(7)}が行われている。TiNi 焼結体の熱・力学的特性については報告が少なく, Zhang ら⁽³⁾はプレス焼結により作製した Ti-50 at%Ni 焼結体で 6%予ひずみに対して約 200 MPa の回復応力が得られることを報告している。船見ら⁽⁶⁾はホットプレスにより焼結体を作製し, その回復応力は HIP 処理を施すことにより 4%予ひずみに対して溶製材の約 75~80%の値となり, 十分実用に供すると報告している。しかし, HIP 処理は作業上の難しさやコストの問題があり, 素粉末の場合には Ti と Ni 粉末の固溶化の難しさも指摘されている⁽⁵⁾。これに対して, 放電プラズマ焼結法は非常に短時間で高密度の焼結体を得ることができる加工法として注目されており, この方法を TiNi 合金に適用した報告は少ない。また, TiNi 合金の作製条件と焼結体の組織および熱・力学的性質について系統的に検討した報告はない。

本研究では, このような特長を有する放電プラズマ焼結法により Ti および Ni 粉末を用いて Ti-Ni 系形状記憶合金の作製を試み, 放電プラズマ焼結における作製条件と得られた焼結体の組織および熱・力学特性

* 1998 年 3 月 31 日 第 75 期通常総会講演会において講演, 原稿受付 1998 年 7 月 2 日。

^{*1} 正員, 近畿大学工学部 (〒739-2116 東広島市高屋うめの辺 1)。

^{*2} 学生員, 広島大学大学院 [現: 住友電工(株)]。

^{*3} 正員, 広島大学工学部 (〒739-8527 東広島市鏡山 1 4 1)。

^{*4} 正員, (財)電力中央研究所 (〒201-8511 狛江市岩戸北 2-11-1)。

E-mail: kyogoku@hiro.kindai.ac.jp

について系統的に検討を加えている。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法 実験には、原料粉末として平均粒径 $23\ \mu\text{m}$ のガスアトマイズ Ti 粉末および平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ のカーボニル Ni 粉末を用いた。これらの粉末の化学成分を表 1 に示す。合金における Ni 量は $49.8\sim 51.0\ \text{at}\%$ の間で変化させた。これらの粉末をツインシェル形回転容器の混合装置により $1.8\ \text{ks}$ 搅拌・混合した後黒鉛形に充てんし、放電プラズマ焼結装置を用いて板状 ($12\times 52\times 2\ \text{mm}$) および引張試験片形状 (平行部 $24\ \text{mm}$, 幅 $5\ \text{mm}$, 厚さ $14\ \text{mm}$) の試験片を作製した。焼結は真空度 $13.3\ \text{Pa}$ ($=0.1\ \text{torr}$) 以下でパルス通電 (電流 $500\ \text{A}$, 間隔 $30\ \text{ms}$, 時間 $30\ \text{s}$) した後、加圧荷重 $15\ \text{kN}$ で、焼結温度を $1173\ \text{K}\sim 1223\ \text{K}$, 焼結時間を $0.6\ \text{ks}\sim 2.4\ \text{ks}$ の間で変化させて焼結を行った。熱処理は、均質化温度 $1273\ \text{K}$ で保持時間を $7.2\ \text{ks}\sim 72\ \text{ks}$ に変化させて行った。

2.2 試験方法 得られた焼結体および熱処理体試験片を用いてアルキメデス法による密度測定、顕微鏡組織観察、X 線回折、DSC 測定、EDX 分析などを行った。引張試験片形状の焼結体より試験片を切り出し、平行部 $24\ \text{mm}$, 幅 $5\ \text{mm}$, 厚さ $2\ \text{mm}$ の形状に研削して引張試験片を作製した。この試験片を用いてインストロン引張試験機により引張速度 $0.5\ \text{mm/min}$ で引張試験を行った。また、試験片の熱・力学的特性を検討するために、回復ひずみ、回復応力を温度制御

装置を備えたステップモータ駆動引張試験機により調べた。

3. 結果および考察

3.1 作製条件の検討 まず、放電プラズマ焼結装置による焼結体の作製において重要な因子である焼結温度と焼結時間について検討した。図 1 に Ti-50.0 at%Ni について焼結時間 $0.6\ \text{ks}$ で焼結温度を変化させた場合の焼結体の密度変化を示す。焼結温度が高いほど密度が上昇する傾向を示しており、 $1173\ \text{K}$ 以上ではほぼ飽和傾向を示している。図 2 に焼結温度 $1223\ \text{K}$ で焼結時間を変化させた場合の焼結体の密度変化を示す。焼結時間が長いほど密度が向上する傾向を示しており、 $1.2\ \text{ks}$ 以上ではほぼ $6.37\ \text{Mg/m}^3$ で飽和した。この値を真密度 $6.44\ \text{Mg/m}^3$ として相対密度で表すと 98.9% となり、非常に高密度の焼結体が得られた。プレス焼結では 85% 程度の値が報告⁽²⁾⁽⁵⁾ されており、この値と比較すると極めて高密度であることがわかる。以上の結果に基づいて、焼結条件は焼結温度 $1223\ \text{K}$, 焼結時間 $1.8\ \text{ks}$ とした。この焼結温度は Ti-Ni 平衡状態図⁽⁸⁾ から判断して、Ti と Ni の素粉末で焼結する場合問題となる共晶温度 $1215\ \text{K}$ よりわずかに高い温度である。

図 3 および図 4 にそれぞれ Ti-50.2 at%Ni について焼結体を熱処理した場合の組織変化および X 線回折結果を示す。図 3(a) に焼結のままの組織を示す。焼結のままでは組織が不均質であることがわかる。素粉末混合の場合には、粉末混合の段階で偏析が起り、焼結体中に偏析部がそのまま残ったものと考えられる。図 4 の X 線回折の結果から Ti あるいは Ni の存在が確認され、十分固溶していないことがわかる。この原因として、Uehara ら⁽⁵⁾ は、Ti と Ni の固溶にはプレス焼結では $1273\ \text{K}$ で $36\ \text{ks}$ 以上の焼結時間が必要であると報告しており、本実験では焼結時間が不十

Table 1 Chemical composition of Ti and Ni powders

Powder	Chemical compositions (mass%)				
	Fe	O	N	H	C
Ti	0.052	0.14	0.017	0.008	0.012
Ni	< 0.01	< 0.15	—	—	< 0.3

Fig. 1 Influence of sintering temperature on the density of sintered compacts

Fig. 2 Influence of sintering time on the density of sintered compacts

分であったためと考えられる。また、高静水圧下では焼結速度が遅くなることも報告⁽⁵⁾されており、本実験においても高圧下で焼結しており、このような圧力の影響も考えられる。したがって、このような不均質組織を均質にするために熱処理を行う必要があることがわかった。このような熱処理の必要性については船見ら⁽⁶⁾も報告している。図3に均質化温度 1273 K で均質化時間を (b) 21.6 ks, (c) 43.2 ks および (d) 72 ks とした場合の組織変化を示す。均質化熱処理を行うと、43.2 ks 以上では Ti および Ni はほぼ消滅し、組織がかなり均質になっていることがわかる。図4に示す X 線回折の結果から見ると、高温で安定な立方晶の母相 TiNi (B2) と低温で安定な単斜晶のマルテンサイト TiNi (B19') および Ti_2Ni のピークが観察される。均質化時間が長くなるほど B2 のピークは低くなり、B19' のピークが明確になっている。これは、熱処理時間が長いほど、Ti と Ni が十分固溶するた

Fig. 3 Microstructure of sintered Ti-50.2 at%Ni compacts for various heat-treatment time

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of sintered Ti-50.2 at%Ni compacts for various heat-treatment time

め、変態温度が下がりマルテンサイトの存在が多くなるためと考えられる。図3の組織写真からもマルテンサイトの存在が確認できる。また、熱処理後の焼結体の組織を見ると、焼結のままより多くの空けきが観察される。これは、Uehara ら⁽⁵⁾が報告しているように、不均質組織の場合に熱処理を行うとカーケンダル効果により新たな空けきが発生するためと考えられる。このため、焼結の段階でできる限り均質組織にしておくことが必要であることがわかった。

3.2 Ni 量による組織および変態温度の変化 形状記憶合金における変態温度は Ni 濃度に大きく依存し、0.1 at%Ni 量が増加すれば変態温度は 10 K 低下するといわれている⁽⁸⁾。図5に Ni 量に対するマルテンサイト開始 (M_s) および終了 (M_f)、ならびに母相開始 (A_s) および終了 (A_f) の変態温度の変化を示す。Ni 量の増加に対していずれの変態温度も低下する傾向を示したが、溶製材に対して得られているような明確な低下傾向ではなく、溶製材の場合に得られる変態温度よりかなり高い値であった。図6に Ni 量に対する焼結体の組織変化を示す。これからわかるように焼結のままの組織ではいずれの Ni 量の場合にも不均一組織となっているのがわかる。図7に Ti-49.8 at%Ni 焼結体の SEM と EDX 分析の結果を示す。これから明らかなように Ti あるいは Ni のみの相が存在していることがわかる。このように Ni 量が増加しても十分固溶しないために変態温度の低下が小さかったものと考えられる。

3.3 熱・力学的特性 作製した TiNi 合金を実用化していくためには、熱・力学的特性を十分検討しておくことが重要である。まず、得られた焼結体の強度特性について調べるために、図8に焼結のままおよび熱処理した試験片の室温における応力-ひずみ曲線を示す。焼結のままの試験片では変形抵抗が高く、伸びが 3.2% 程度であるが、1273 K で 43.2 ks 熱処理を

Fig. 5 Variations in transformation temperature as a function of Ni content

施すことによりかなり変形抵抗が低くなり、伸びは5%程度にまで向上している。これは、TiとNiの固溶が進み、均質組織に近づいたためと考えられる。引張強度は焼結したままと比べ低下することなく熱処理した試験片でも引張強度 340 MPa 程度である。船見

Fig. 6 Microstructure of sintered Ti-Ni compacts for various Ni content

Fig. 7 SEM and EDX analysis of the Ti-49.8 at%Ni compact sintered at 1223 K for 1.8 ks

ら⁽⁶⁾はホットプレスにより作製した焼結体の引張強さは500 MPa程度、伸びは8%程度、これにHIPを施すと引張強さはほぼ同じで、伸びは10%程度のみで向上すると報告している。本実験で得られた結果はこれらの値より低い値となっている。これは、密度および組織の結果を考慮すると、試験片の表面状態の影響を受けているためと考えられる。すなわち、彼らは試験片を不純物の多い全表面をかなりの厚さ機械研磨し、さらに電解研磨を行っているのに対し、本実験では試験片の側面以外の表面を研削したのみであるため、試験片の表面状態の影響をかなり受けたものと考えられる。いずれにしても、これらの値は溶製材に比べると強度、延性ともかなり低い。図9に引張試験後の破断面を示す。全体的にディンプルが観察され、延性的な破壊形態であることがわかる。しかし、矢印で示すようなかなり大きな空けき(A)やTiあるいはNi相の破壊と見られる脆性破面(B)が観察される。焼結のままあるいは熱処理後の焼結体の強度および延性が十分でなかったのは、組織の成分的な不均質と空けきの存在によるためと考えられる。

次に、得られた焼結体の熱・力学的特性を知るために、回復ひずみ試験、一定温度における引張試験および回復応力試験を行った。各試験における負荷・除荷過程での引張り-圧縮速度は1.7 mm/minとした。

回復ひずみ試験では、293 Kでひずみが約2%になるまで負荷し、その後完全除荷した。続いて拘束がな

Fig. 8 Stress-strain curves in tensile test

Fig. 9 Fracture surface of sintered compact

い状態で温度を 343 K 以上に加熱した。温度変化率は 313 K~333 K まで 2 K/min, 333 K~368 K まで 1 K/min とした。図 10 に回復ひずみに及ぼす Ni 量の影響を示す。50.2 at%Ni の試験片では A_s 点が 326 K, A_f 点が 336 K, 50.4 および 51.0 at%Ni では A_s 点が 323 K, A_f 点が 325 K である。50.2 at%Ni の変態温度は 50.4 および 51.0 at%Ni の場合より高い値を示しているが、50.4 および 51.0 at%Ni の場合には両者ともほぼ同じ逆変態点を示している。

一定温度における引張試験では、種々の温度でひずみが約 1% になるまで負荷し、その後完全除荷した。図 11 に Ti-50.2 at%Ni の 293 K から 363 K の一定温度におけるそれぞれ力-ひずみ曲線の変化を示す。保持温度が高いほど、変形応力の増加量および残留ひずみの減少量が多いことがわかる。特に 323 K 以上ではその傾向が顕著である。また、いずれの温度でも除荷後の残留ひずみは温度の上昇とともに回復傾向を示しており、323 K 以上ではその傾向が顕著であるが、超弾性は示していない。Kato ら⁽⁷⁾ は Ti-50.0 at%Ni で熱間圧延した材料と HIP 処理した焼結体の等温引張試験結果を示している。図 11 に示した結果はほぼ Kato らの結果と一致しており、ひずみの小さい範囲では圧延材に近い形状記憶特性を示すことがわかった。しかし、高温において回復が不十分であるのは、焼結時に結晶粒の成長が生じ、塑性加工による結

晶粒の微細化処理を行っていないこと、また、空けきが存在していることなどが理由として考えられる。これらは塑性加工を施すことにより改善可能ではあると考えられる。

回復応力試験では、Ti-50.2 at%Ni の試験片を 293 K でひずみが約 2% になるまで負荷し、ひずみを一定に保持したまま 353 K の温度まで加熱した。続いて温度を一定に保ったまま完全除荷した。なお、温度変化率は回復ひずみ試験と同じにした。この結果を図 12(a) に示す。回復応力は 230 MPa 程度の値を示している。また、図 12(b) に応力-ひずみ経路を変えて温度 293 K でひずみを 2% 負荷し、除荷した後に残留ひずみを一定に保ったまま 293 K から 353 K に温度上昇させた場合の回復応力を調べた結果を示す。回復ひずみ率はほぼ 67% 程度である。このように回復ひずみ率が低いのは焼結体に空けきが存在しているためと考えられる⁽³⁾。このような繰返し回復応力試験において 1 回目の試験での回復応力は 230 MPa 程度の値を示している。Zhang ら⁽³⁾ はプレス焼結により作製した Ti-50 at%Ni 焼結体で 6% 予ひずみに対して約 200 MPa の回復応力が得られることを報告している。この結果は相対密度が 85% 程度の焼結体の値であるため、相対密度の高い焼結体による本実験結果のほうが高い回復応力を示している。また、2% 予ひずみで

Fig. 10 Influence of Ni content on the recovery strain of sintered compacts

Fig. 11 Stress-strain curves of sintered Ti-50.2 at%Ni compacts at various temperatures

(a)

(b)

Fig. 12 Stress-strain response of sintered Ti-50.2 at% Ni compacts at temperature change from 293 K to 353 K

は 20 回繰返し試験を行っても破断することなく、15 回以上では回復応力 300 MPa 程度の値を示した。戸伏ら⁽¹⁰⁾は Ti-50.2 at%Ni 合金線材を用いて、予ひずみ一定下での回復応力の繰返し特性について検討している。4%予ひずみで 373 K に加熱した場合、1 回目の回復応力は 520 MPa 程度、100 回繰返し後の回復応力は 460 MPa 程度の値となることを報告している。本実験の繰返し後の回復応力は、この戸伏らの結果のほぼ 65%程度の値となっている。船見ら⁽⁶⁾はホットプレスにより焼結体を作製し、その回復応力は HIP 処理を施すことにより 4%予ひずみに対して加工材の約 75~80%の値となると報告しており、本実験結果より高い値となっている。これは、彼らの用いた焼結体の密度は 96~97%であったのに対して、本実験で用いた熱処理した焼結体の密度は 93~94%で、彼らの用いた焼結体の密度のほうが高かったためと考えられる。

4. 結 言

非常に短時間で高密度の焼結体を得ることができる放電プラズマ焼結法により Ti および Ni 素粉末を用いて Ti-Ni 形状記憶合金の作製を試み、その作製条件と得られた焼結体の組織および熱・力学的性質の関係について系統的に調べた。得られた結果は次のとおりである。

(1) 相対密度 98%以上の高密度焼結体を作製できる適切な焼結温度、焼結時間などを見い出した。また、形状記憶特性に大きな影響を及ぼす組織の均質化に重要な熱処理条件を見い出した。

(2) 焼結体の変態温度は Ni 量が増加しても素粉末の固溶が不十分なため、加工材に比べてかなり高い値を示した。

(3) 焼結体の引張特性、すなわち変形抵抗および延性を熱処理により大幅に改善することができ、熱処理した焼結体の引張強さは 340 MPa 程度、伸びは 5%程度であった。この結果、加工材に比べてかなり強度、

延性とも劣るが、これまで報告されている通常焼結の結果と比較するとかなりよい値が得られた。

(4) 等温引張試験の結果、ひずみの小さい範囲では圧延材に近い形状記憶特性を示した。

(5) 形状記憶素子に利用するために重要な回復応力は 2%予ひずみで 230 MPa 程度の優れた値を示した。また、繰返し試験後では 300 MPa 程度の高い回復応力を示した。

今後、より詳細な作製条件の検討、合金粉末の利用などを行うことにより組織の改善を行い、機械的性質および形状記憶特性の向上を図ることができると考えられる。

なお、試料作製にあたり多大なるご協力をいただいた広島県立西部工業技術センター・筒本隆博氏に深謝の意を表す。また、本研究の一部は平成 9 年度文部省科学研究費一般研究(C)(課題番号 09650122)の助成によることを付記し、謝意を表す。

文 献

- (1) Igharo, M. and Wood, J. V., *Powder Met.*, **28-3** (1985), 131-139.
- (2) Andrews-Koryta, R. M. and Weins, W. N., *Proc. of 25th Annual Conference of Metallurgist* 1986, (1986), 283-291.
- (3) Zhang, N., Babayan Khosrovabadi, P., Lindenhovius, J. H. and Kolster, B. H., *J. de Physique IV*, **1-C 4** (1991), 163-168.
- (4) Hey, J. C. and Jardine, A. P., *Mater. Sci. Eng.*, **A**, **188** (1994), 291-300.
- (5) Uehara, S., Sasano, H., Kaieda, Y. and Suzuki, T., *Power Met. Int.*, **28-3** (1985), 311-318.
- (6) 船見国男・関門行雄・舟久保熙康, 日本金属学会誌, **48-11** (1984), 1113-1119.
- (7) Kato, H., Koyari, T., Miura, S., Isonishi, K. and Tokizane, M., *Scripta Met.*, **24** (1990), 2335-2340.
- (8) *ASM International's Binary Phase Diagrams*, 2nd ed., (1996), ASM.
- (9) 田中喜久昭・戸伏壽昭・宮崎修一, 形状記憶合金の機械的性質, (1993), 24, 養賢堂.
- (10) 戸伏壽昭・大橋義夫・齋田治男・堀達哉, 機論, **57-534, A** (1991), 392-397.