放電焼結法により作製した Ti-Ni 系形状記憶合金の熱・力学特性*

京極 秀樹^{*1}, 反保 豊明^{*2}, 小松 眞一郎^{*1},
渡辺 暢^{*3}, 吉田 総仁^{*4},
佐久間 俊雄^{*5}, 岩田 宇一^{*5}Thermo-Mechanical Properties of Ti-Ni Shape Memory Alloy Fabricated
by Spark-Plasma SinteringHideki KYOGOKU^{*6}, Toyooki TANBO, Shinichiro KOMATSU,
Toru WATANABE, Fusahito YOSHIDA,
Toshio SAKUMA and Uichi IWATA^{*6} School of Engineering, Kinki University,
1 Takayaumenobe, Higashihiroshima-shi, Hiroshima, 739-2116 Japan

The fabrication of Ti-Ni shape memory alloy by elemental powders was attempted by using a spark-plasma sintering method that can produce high-density sintered compacts in a very short sintering time. The relations between the fabrication conditions and the microstructures, tensile properties and thermo-mechanical properties of the sintered compacts were investigated. The appropriate sintering temperature that can fabricate the sintered compacts whose relative densities are as high as about 96% was found. The tensile properties of the as-sintered compacts were able to be improved greatly by performing a solution treatment, and the tensile strength and elongation of the solution-treated compact became 570 MPa and 6% respectively. The tensile properties of the solution-treated compacts were able to be improved fairly by performing the aging treatment, and the tensile strength and elongation of the aged compact became 750 MPa and 6.5% respectively. This result is one of the highest tensile properties that have been reported in powder metallurgy field so far. The solution-treated compacts showed a super-elastic like behavior above 333 K. The recovery stresses of the shape memory treated compact and the aged compact after loading of 2% pre-strain at the temperature change from 293 K to 353 K were around 250 MPa. These shape memory treated compacts and aged compacts were well applicable to the shape memory functional elements due to their sufficient shape memory effect and good temperature-response.

Key Words: Shape Memory Alloy, Spark Plasma Sintering, Sintered Material, Ti-Ni Alloy, Tensile Properties, Thermo-Mechanical Properties

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}。通常

の焼結法では, 素粉末を用いた場合には 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隙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高密度の焼結体を作製することが難しいため^①, HIP を利用して密度向上を図り, より一層優れた形状記憶特性を有する合金開発の研究^{②-⑦}が行われている。しかし, これまで溶製材の熱・力学特性に関する報告^{①②}は数多く行われてきたが, 粉末冶金法による TiNi 焼結体の熱・力学的特性については報告が少ない。Zhang ら^③はプレス焼結により作製した Ti-50at%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^④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

* 原稿受付 2001年3月12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, 近畿大学大学院。^{*3} ホーコス(株)(☎720-0831 福山市草戸町2-24-20)。^{*4} 正員, 広島大学工学部(☎739-8527 東広島市鏡山1-4-1)。^{*5} 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

溶化の難しさも指摘されている⁶⁾。これに対して、放電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著者ら^{8),9)}および大竹ら¹⁰⁾によって行われている。しかし、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著者ら以外に見当たらない。これまでの報告⁸⁾⁻¹⁰⁾では、相対密度 98% 程度の高密度の焼結体を得ることができたが、機械的性質については引張強さ 340MPa、伸び 5% 程度であった。形状記憶素子として実用化するには一層の引張特性の改善とともに形状記憶特性の向上が必要である。

本研究では、前報⁹⁾に引き続いて放電焼結法により Ti および Ni 素粉末を用いて Ti-Ni 系形状記憶合金の作製を試み、放電焼結による作製条件と得られた焼結体の組織、引張特性および熱・力学特性について系統的に調査している。

2. 実験方法

2.1 試料作製 本研究では、原料粉末としてガスアトマイズ Ti 粉末（平均粒径 24 μ m）および球状のカルボニル Ni 粉末（平均粒径 6.2 μ m）を用いた。表 1 に Ti および Ni 粉末の特性および化学成分を示す。Ni 粉末には、前報⁹⁾と異なり酸素量および炭素量の非常に低い球状の粉末を用いた。試験片は以下の手順で作製した。まず、Ti および Ni 粉末を V ブレンダーにより 3.6ks 攪拌・混合した。なお、合金における Ni 量は 50.2at% とした。この混合粉末を黒鉛型に充填した後、放電焼結装置により焼結を行った。試験片としては、引張試験片形状（標点間距離 24mm、平行部幅 5mm、厚さ 14mm）および平板形状（12 $\times$ 55 $\times$ 2mm）のものを作製した。焼結は加圧荷重 15kN で真空度 26.6Pa 以下でパルス通電（電流 500A、間隔 30ms、時間 30s）した後、焼結時間 1.8ks および 3.6ks、焼結温度 1073K、1103K、1123K および 1153K で行い、焼結後は炉冷した。焼結後は組織を均一にするため、溶体化処理を行った。溶体化処理は、真空中において温度 1273K、保持時間 43.2ks で行った。形状記憶処理は溶体化処理後 573K、673K および 773K の温度で、3.6ks 保持した後、水冷して行った。時効処理は溶体化処理後、1273K で 7.2ks 保持した後、水冷し、さらに、673K に加熱後 3.6ks 保持し水冷した。

2.2 試験方法 合金の組織観察は金属顕微鏡および SEM を用いて行った。組織変化は X 線回折装置により調べた。引張特性はインストロン引張試験機により調べた。合金の熱・力学特性は種々の温度（293K $\sim$ 353K）での等温引張試験、回復応力・ひずみ試験により調べた。試験

装置には、温度制御装置を備えたステップモータ駆動引張試験機を用いた。水槽に試験片を浸してヒータにより加熱し温度制御装置により温度の制御をし、攪拌装置を用いて温度を均一にした。各試験における負荷・除荷過程での引張・圧縮速度は 1.7mm/min とした。また、温度変化率は、313K $\sim$ 333K まで 2K/min、333K $\sim$ 368K まで 1K/min とした。等温引張試験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（ $\sigma=0$ ）した。回復応力試験は、温度 293K 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 353K 以上の温度まで加熱した。続いて温度を一定に保持したまま、完全除荷（ $\sigma=0$ ）した。回復ひずみ試験は、ひずみが 2% になるまで負荷し、その後完全除荷（ $\sigma=0$ ）した。続いて拘束のない状態で 293K から 353K に温度上昇させ、その時のひずみ量を測定した。

Table 1 Powder characteristics and chemical compositions of Ti and Ni powders

	Powder	Mean particle diameter (μ m)	Chemical compositions (mass%)				
			Fe	O	N	H	C
Ti	Gas-atomized powder	24	0.053	0.13	0.005	0.007	0.009
Ni	Carbonyl powder	6.2	0.003	0.069	—	—	0.078

3. 実験および考察

3.1 作製条件の検討 焼結体の作製において最も影響が大きい因子は焼結温度であるので、まず焼結温度が焼結体の組織および密度に及ぼす影響について調べた。図 1 に焼結温度 (a) 1073K、(b) 1103K、(c) 1123K および (d) 1153K で 3.6ks 焼結した Ti-50.2at%Ni の組織変化を示す。全ての焼結温度の組織に共通して島状の模様が観察されるが、焼結温度の上昇に伴って減少する傾向が見られる。また、空隙は焼結温度の上昇に伴って小さくなっており、密度の向上を示唆している。図 2 に焼結温度 1153K の焼結体の SEM 写真および EDX 分析結果を示す。これから Ti あるいは Ni 相が存在しており、組織が均質でなく焼結が不十分であることがわかる。この原因は、Ti と Ni の平均粒径が大きく異なるため、Ti と Ni の拡散速度が異なることとあいまって十分に固溶するための焼結温度と焼結時間が不十分であったことが考えられる。

以上のように、焼結のみでは均質な TiNi 組織は得られず、焼結体の組織を均質にするために溶体化処理を施した。以後、焼結体に溶体化処理を施した合金を溶体化処理体とよぶ。

Fig.1 Microstructures of sintered Ti-50.2at%Ni compacts for various sintering temperatures

Fig.2 SEM and EDX analysis of the Ti-50.2at%Ni compact sintered at 1153 K for 3.6 ks

図 3 に焼結温度 (a) 1073 K, (b) 1103 K, (c) 1123 K および (d) 1153 K で 3.6 ks 焼結した Ti-50.2at%Ni 焼結体を溶体化処理したものの顕微鏡組織を示す。全ての焼結温度において、焼結体において存在していた島状の模様が消滅しており組織が均質になっていることがわかる。また、溶体化処理を行なった全ての焼結温度において、焼結体と比較して空隙が成長していることがわかる。これは、焼結体の残留している Ti と Ni が溶体化処理時に固溶し、この際カーケンダール効果により空隙が成長したためと考えられる。

Fig.3 Microstructures of solution-treated Ti-50.2at%Ni compacts for various sintering temperatures

図 4 (a) に焼結温度 1073 K, 1103 K, 1123 K および 1153 K で 3.6 ks 焼結した Ti-50.2at%Ni 焼結体の X 線回折結果を示す。焼結温度 1073 K の場合、TiNi 相のピークが低く Ti と Ni が十分に固溶できていないことがわかる。また、Ti₂Ni, TiNi₃ のピークが確認され固溶が不十分である。焼結温度が 1103 K, 1123 K, 1153 K と高くなるにしたがって TiNi 相の値が高くなっており、Ti と Ni の固溶が促進されていることがわかる。これに伴って Ti₂Ni, TiNi₃ のピークが低くなっているが、1153 K でも完全には消滅していない。このように焼結温度が高いほど、TiNi 相の値が高く組織の均質な焼結体ができることがわかる。図 4 (b) に焼結温度 1073 K, 1103 K, 1123 K および 1153 K で 3.6 ks 焼結した Ti-50.2at%Ni の溶体化処理体の X 線回折結果を示す。全ての焼結温度において、焼結体と比較して組織が均質に

なっていることがわかる。また焼結温度 1153K と 1073K での TiNi 相のピークの高さを比較すると、焼結温度 1153K のほうが焼結温度 1073K よりピークが高くなっており、Ti と Ni の固溶が進んでいることがわかる。このように、より均質な TiNi 相を得るには、高い焼結温度でできる限り均質な焼結体を作製し、これに溶体化処理を施すことが重要である。

(a) as-sintered compact

(b) solution-treated compact

Fig4 Comparison of X-ray diffraction patterns of as-sintered and solution-treated Ti-50.2at%Ni compacts

図 5 に焼結温度 (a) 1073K, (b) 1103K, (c) 1123K および (d) 1153K で 3.6ks 焼結した Ti-50.2at%Ni の焼結体と溶体化処理体の相対密度の変化を示す。焼結温度が上昇するにつれて密度は向上しており、焼結温度 1153K では焼結体で相対密度 96.5% (密度 6.22Mg/m³)、

溶体化処理体で相対密度 95.9% (密度 6.18Mg/m³) である。全ての焼結温度について焼結体より溶体化処理体の密度が低く、焼結温度が低いほど低下の割合が大きいことがわかる。これは、焼結温度が低いほど組織が不均質であるので、溶体化処理時にカーケンダール効果による空隙の生成がより多かったためであると考えられる。このように、本実験の焼結温度範囲では焼結体および溶体化処理体の両方とも 1153K で密度が最も高くなっていることおよびこれ以上の温度では共晶温度 1215K に近くなり溶融しやすくなるため、以後、焼結温度として 1153K を採用した。

Fig5 Variations in relative density of sintered and solution-treated Ti-50.2at%Ni compacts

3.2 焼結温度の引張特性への影響 図 6 (a)に焼結温度 (a) 1073K, (b) 1103K, (c) 1123K および (d) 1153K で 3.6ks 焼結した Ti-50.2at%Ni の焼結体の引張試験結果を示す。いずれの焼結温度においても変形抵抗が大きい。これは、上述したように組織が不均質であるためと考えられる。しかし、焼結温度が高くなるにつれて引張強さ、伸びともに向上しており、焼結温度 1153K で引張強さ 380MPa, 伸び 4%の値を示している。これは焼結温度の上昇に伴う密度の向上に起因している。図 6 (b)に焼結温度 (a) 1073K, (b) 1103K, (c) 1123K および (d) 1153K で 3.6ks 焼結した Ti-50.2at%Ni の溶体化処理体の引張試験結果を示す。すべての溶体化処理体の引張試験結果は同じ焼結温度の焼結体と比較して、引張強さ、伸びともに大きく向上しており、焼結温度 1153K で引張強さ 570MPa, 伸び 63%の値を示している。この結果は、これまでに報告されている粉末冶金法による形状記憶合金の引張試験の結果と比較しても、最も優れた結果の一つである。

(a) as-sintered compact

(b) solution-treated compact

Fig. 6 Stress-strain curves of as-sintered and solution-treated Ti-50.2at%Ni compacts

3.3 形状記憶処理の引張特性への影響 図 7 に (a) 673K で形状記憶処理および (b) 時効処理を施した溶体化処理体の応力-ひずみ曲線を示す。形状記憶処理を施した場合には、その変形挙動は図 6 (b) に示した溶体化処理体の変形挙動と大きな違いはなく、引張り強さ 550MPa、伸び 75% を示している。これに対して、時効処理を施した場合には、応力がほぼ一定であるプラトー部が明確に現れた溶製材に近い変形挙動となり、引張り強さ 750MPa、伸び 65% を示している。これらの値は、粉末冶金法^{9,10)}で得られたものとしては極めて優れている。このように、時効処理を施すことによって形状記憶処理を施したものより優れた引張特性を得ることができた。

Fig. 7 Stress-strain curves of shape memory treated and aged Ti-50.2at%Ni compacts

3.4 熱・力学特性 形状記憶合金を形状記憶素子に適用する場合、形状記憶合金の形状記憶特性を熟知し、形状記憶素子の設計にあたりその特性を有効に利用することが重要である。その重要な形状記憶特性のひとつである熱・力学特性について回復ひずみ試験、等温引張試験および回復応力試験により検討した。

3.4.1 回復ひずみ試験 Ti-50.2at%Ni 焼結体 (焼結温度 1123K、焼結時間 1.8ks) を温度 1273K、時間 43.2ks で溶体化処理した後、各種温度で形状記憶処理および時効処理した試料についての回復ひずみ試験結果を図 8 に示す。形状記憶処理温度 573K の試料では、 A_s 点が 316K、 A_f 点が 322K、形状記憶処理温度 673K では、 A_s 点が 326K、 A_f 点が 329K、形状記憶処理温度 773K では、 A_s 点が 320K、 A_f 点が 324K、時効処理の試料では、 A_s 点が 317K、 A_f 点が 320K であった。形状記憶処理および時効処理を行った試料のすべてにおいて、6K 以内と逆変態幅が狭く、応答性がよいということがわかる。しかし、回復ひずみは形状記憶処理温度 573K 以外では 0.5% までしか回復していない。この原因は上述したように、組織の均質化が不十分であるためと考えられる。また、曲線の曲率が大いことは、組織が不均質であることの証左である。

3.4.2 等温引張試験 図 9 (a) に Ti-50.2at%Ni の焼結温度 1153K の溶体化処理体における等温引張試験の結果を示す。試験温度の上昇とともに変形抵抗は高くなるのに対して、除荷後の残留ひずみは減少する傾向を示し、333K 以上ではほとんど存在しない、すなわち超弾性挙動を示している。また、これらの負荷-除荷曲線は線形的な変化をしており、溶製材の曲線¹¹⁾とは全く異なる変化を示している。これは、上述したように組織の影響、すなわち Ti と Ni の組成分布が一定ではなくヘテロな状態と

なっているためと考えられる。図 9 (b)および(c)に Ti-50.2at%Ni 合金 (焼結温度 1123K, 焼結時間 1.8ks) を温度 1273K, 時間 43.2ks で溶体化処理した後, 673K で形状記憶処理した試料および時効処理した試料についての等温引張試験結果を示す。形状記憶処理を施した試料では, 溶体化処理体よりも各試験温度とも変形抵抗が低く, 除荷後の残留ひずみが大きい。また, 試験温度 333K 以上でも超弾性挙動は見られない。時効処理を施した試料では, 形状記憶処理を施した試料よりも変形抵抗は高く, 除荷後の残留ひずみは小さく, 15%程度まで回復している。

Fig.8 Variations in recovery strain of shape memory treated and aged Ti-50.2at%Ni compacts

3・4・3 回復応力試験 図 10 に Ti-50.2at%Ni の(a)溶体化処理体, (b)形状記憶処理体および(c)時効処理体をそれぞれ温度 293K 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 353K 以上の温度まで加熱し, 温度を一定に保持したまま完全除荷した場合の回復応力試験結果を示す。溶体化処理体では, 回復応力は 280MPa で除荷時はほぼ直線的に変化しており, 除荷後の残留ひずみ量は 0.7%である。この除荷後の残留ひずみは塑性ひずみと考えられる。形状記憶処理体では, 回復応力は 250MPa で溶体化処理体よりわずかながら低い値であるが, 除荷時の変化は曲線的で 0.6%程度の残留ひずみが存在している。時効処理体では, 回復応力は 260MPa, 除荷後の残留ひずみ量も 0.8%程度であり, 形状記憶処理体とはほぼ同様の値を示している。戸伏ら⁽¹²⁾は溶製材で 4%予ひずみに対して 520MPa の回復応力が発生することを報告している。得られた結果は, 前報⁹⁾で報告したものとほぼ近い回復応力値であるが, 予ひずみが 2%であるので, 戸伏らの結果よりかなり低い値となっている。

(a) Solution-treated compact

(b) Shape memory treated at 673K compact

(c) Aged compact

Fig.9 Stress-strain curves of solution-treated, shape memory treated and aged Ti-50.2at%Ni compacts at various holding temperatures

(a) Solution-treated compact

(b) Shape memory treated compact

(c) Aged compact

Fig.10 Stress-strain responses of solution-treated, shape memory treated and aged Ti-50.2at%Ni compacts at temperature change from 293K to 353K

4. 結 言

放電焼結法により Ti および Ni 素粉末を用いて Ti-Ni 系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。得られた結果はつぎのとおりである。

- (1) 焼結体の引張特性についてみると、Ti-50.2at%Ni では 1153K の焼結温度において引張強さ 400MPa、伸び 4%程度であった。これら焼結体の特性を改善するために溶体化処理を施すことにより、引張特性を引張強さ 600MPa、伸び 6%程度まで大幅に改善できた。また、時効処理を施すことにより一層の引張特性を改善でき、引張強さ 750MPa、伸び 6.5%の優れた引張特性を有する形状記憶合金を作製できた。この結果は、これまで報告されている粉末冶金法による結果の中でも最も優れたものの一つである。
- (2) 等温引張試験の結果、Ti-50.2at%Ni の溶体化処理体では温度 353K で超弾性に近い挙動を示し、形状記憶特性が優れていることを確認できた。
- (3) 形状記憶素子として利用するために重要な回復応力については回復応力試験の結果、2%予ひずみで 293K から 353K に温度変化を与えた場合には、形状記憶処理した Ti-50.2at%Ni ではほぼ 250MPa の優れた値を示した。
- (4) 回復ひずみ試験の結果、Ti-50.2at%Ni では時効処理まで行うことにより逆変態幅が 6K 程度と非常に狭くなり、応答性の良い形状記憶素子として利用できることがわかった。

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により形状記憶素子への適用が可能であると考えられる。

最後に、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・簡本隆博氏に深謝の意を表す。また、本研究の一部は文部省科学研究費一般研究 (C) (2)No. 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 Metallurgy*, 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-C4 (1991), 163-168.

- (4) Hey, J.C. and Jardine, A.P., *Materials Science and Engineering*, **A188** (1994), 291-300.
- (5) Uehara, S., Sasano, H., Kaieda, Y. and Suzuki, T., *Powder Metallurgy Int.*, **28-3** (1985), 311-318.
- (6) 船見国男, 関口行雄, 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) Kyogoku, H., Hatakeyama, T., Yoshida, F., Komatsu, S. and Sakuma, T., *Proc. of 1998 Powder Metallurgy World Congress*, Vol.5 (1998), 431-436.
- (9) 京極秀樹, 畠山隆志, 吉田総仁, 小松眞一郎, 佐久間俊雄, 岩田宇一, 機論, **65-632**, A (1999), 873-878.
- (10) 大竹正寿, 磯部賢二, 小杉敏己, 土谷浩一, 梅本実, 粉体および粉末冶金, **46-7** (1999), 873-878.
- (11) 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.
- (12) 戸伏壽昭, 大橋義夫, 齋田治男, 堀達哉, 機論, **57-534**, A (1991), 392-397.