Ti-Ni形状記憶合金の製法と加工

鈴木 雄一*

1. Ti-Ni 合金の製造工程

形状記憶効果を示す Ti-Ni 合金の製造工程は一般の Ti 系または Ni 系合金の製造工程と特に変りはない。図 1 は Ti-Ni 合金の細線の加工工程の一例で⁽¹⁾、熱間ロール、熱間スエーピング加工により太径の線材にした後、冷間伸線と中間焼なましを繰返して所定の寸法の細線材に仕上げる。線材、板材などの素材を形状記憶素子に成形する工程は、熱処理工程を除けば、ピアノ線などのばね成形加工と大体同じである。一般的なコイル状素子の場合、冷間圧延または伸線により十分に加工硬化した線材を引張り圧縮または、トーションばねなどのコイル形状に成形加工した後、それぞれの用途に適した熱処理をして所定の特性を持つ形状記憶素子とする。

以下、工程別に順を追って説明する。

図1 Ti-Ni 合金線の製造工程。

2. 溶解・ casting

Ti-Ni 合金のマルテンサイト変態温度は合金組成に大きく依存し、実用組成範囲(49.5~51.5 原子%)では、Ni 量が約 0.1% ずれると変態温度が 10 K も変化する。したがって、実用的な精度の温度作動素子を作るには、まず、合金の組成が正確に制御され、かつ合金全体にわたって成分が均一に分布してなければならない。さらに、Ti-Ni 合金はチタンを主成分とし、溶湯が活性なため、溶解作業を真空中または不活性ガス雰囲気で行い、ルツボとの反応をできるだけ避ける必要がある。これらのすべての条件を満たすことは難かしいが、実験室的な小

さな鋳塊はアルゴンアーク溶解、電子ビーム溶解などの溶解ルツボを使わない溶解法で比較的容易に作る事ができる。

工業的な規模の鋳塊は、高周波真空溶解またはプラズマ溶解法によって作られる。前者は溶湯が高周波誘導効果で攪拌されるために組成の均一な鋳塊が得られる利点がある。溶解ルツボの材質としては黒鉛が多く用いられる。これは、炭素が化学量論組成付近の Ti-Ni 合金の溶湯に溶けにくいという性質を利用したもので、手際良く作業を行えば、炭素濃度 0.05% 以下の健全な鋳塊が得られる。しかし、真空度、溶解時間等の作業条件によっては不純物濃度や変態温度が変化することがあるので、良好な鋳塊の製造は容易ではない。この点は Buehler も指摘しており、原料の挿入法など幾つかの溶解方式を提案している⁽²⁾。ルツボの材質にカルシア (CaO) を使用すると炭素の混入を容易に低減できると報告されているが⁽³⁾、酸素の混入やルツボの耐久性に問題があり工業化に至っていない。後者のプラズマ溶解法⁽⁴⁾は、最近開発された Ti-Ni 合金の溶解法で、図 2 に示すように中空陰極中の低圧ガスプラズマから放出される電子流(プラズマビーム)を低電圧で溶解材に当てて溶かし、水冷銅モールド内に滴下して溶湯プールを形成し、鋳塊をゆっくり引下げながら凝固させる方式である。ルツボを用いない溶解法としては溶湯の状態が平静なため、溶湯の飛散による組成のずれが少なく、低圧アルゴン中で操作する

図2 プラズマ溶解炉の構成図。

* 古河電気工業株式会社開発本部中央研究所主任研究員

Fabrication Method of the Shape Memory Ti-Ni Alloys:
Yuichi Suzuki (The Central Research Lab. The Furukawa Electric Co. Ltd. Tokyo)

Keywords: shape memory alloy, nickel-titanium alloy, titanium-nickel alloy, coil spring, heat treatment, differential scanning calorimeter, powder metallurgy, precision casting, fabrication
1984年8月21日受理

ため蒸発損失が少ないなど Ti-Ni 合金溶解の要件の多くを満たしており、今後期待される溶解法の 1 つである。

3. 熱間・冷間加工

高温で Ti-Ni 合金がのびやすくなることは Rozner らの報告⁽⁶⁾により以前から知られている。図 3 は Ti-Ni 合金の高温引張特性⁽⁶⁾で、673 K (400°C) をこえると引張強さが急激に減少し、同時にのびが増している。したがって、Ti-Ni 合金の熱間加工は温度さえ管理すれば、プレス、圧延、ハンマー鍛造、スエージング加工など比較的に容易に行える。

図 3 Ti-Ni 合金の高温引張特性。

Ti-Ni 合金は金属間化合物にまれな冷間加工が可能な材料であるが、実際の冷間加工作業はそれほど容易ではない。その第 1 の理由は急激な加工硬化である。十分に焼なましした Ti-Ni 合金の降伏応力は、100 MPa (M_s 点近傍) くらいで非常に低いが、これが、引張り破断時で約 1000 MPa、ロール圧延や伸線加工では容易に 1500 MPa 以上に加工硬化する。したがって良好な冷間加工を行うには加工率の適正な設定が重要である。また、中間焼なまし時に、形状記憶効果によって線径などが変化するので、加工率はそれらを見込んで設定する。

Ti-Ni 合金はブリネル硬さで 90 程度で決して硬くはないが切削性はかなり悪い。特にドリルによる穴あけ加工が難しい。切削工具には高速度鋼も使えるが工具寿命が短かいので普通は超硬合金(タングステンカーバイド)を用いる。切削速度には最適条件があり、速すぎても遅すぎてもいけない。

研削加工には GC (緑色炭化けい素質) 系砥石が良いと言われている。

4. 成形加工および熱処理

形状記憶合金は動作ストロークを拡大するため、コ

イルばねの形で使われることが多い。例えば、長さ 50 mm の直線状素子では数 mm の動作ストロークを得るのがやっとであるが、同じ長さのコイル素子では 50 mm ストロークが容易に得られ、発生力が低くて良ければストロークは 200 mm 以上になる。

コイル素子は、少量の試作品の場合、円筒状の固定治具に巻付けて作ることもあるが、大抵は普通のコイルばねと同様に図 4 に示すような自動コイル機によって成形加工する。図 5 は自動機によるコイル機の機構を示したもので⁽⁷⁾、線材は送りローラ B、B' によりガイド C を通して送り出され、コイルリングピン D、D' によって所定の曲率に曲げられる。コイル径の調節は心棒 E に対して D、D' を移動させて行う。爪 F は紙面と直角の方向に移動してコイルのピッチを変える。一定の線材が送り出されると自動的に送りを停止し、切断刃 G と E の直線部分でコイルを切り落す。

この機械は、線材がガイドやコイルリングピンと摩擦するので、その材質や仕上状態がコイルの品質に影響する。特に、伸線加工上りの Ti-Ni 合金線は見かけの弾性限が高くなっており、スプリングバックが大きいので、より強加工する必要がある。滑りや焼付きの点で普通のばね材より加工が難しい。

成形加工した合金は、成形した形状を記憶させるため

図 4 自動コイル機。

図 5 自動コイル機のコイル機機構。

に所定の熱処理(形状記憶処理)を行う。形状記憶処理には一方方向性記憶処理と二方向性記憶処理があるが、ここでは工業的に利用されている一方方向性処理について述べる。

Ti-Ni 合金の形状記憶処理には、(1)冷間加工により十分に加工硬化した合金材を成形後、673~773 K (400~500°C)の温度で3.6 ks (1 h)前後保持する中温処理⁽⁸⁾と、(2)1073 K (800°C)以上の高温で正準化焼なましをあらかじめ行い、なまし状態で成形した後、473~573 K (200~300°C)で記憶処理する低温処理⁽⁹⁾と、(3)溶体化処理後、673 K 前後の温度で数時間時効する時効処理の3通りがあるが、工業的にはほとんどの製品が中温処理で記憶処理される。

中温処理では処理温度の管理が重要である。図6は処理温度と合金の形状回復温度との関係⁽¹⁰⁾であるが、処理温度が673 K (400°C)から723 K (450°C)になると、形状回復温度が約10 K 上昇することが分かる。これらの関係から、処理温度を変えて形状回復温度を制御することが考えられるが、実際には容易でない。コイルのたわみ、発生力など他の特性も同時に変ってしまう。高精度の素子の変態温度を正確に制御した合金を正確な温度で熱処理してはじめて得られる。

図7はこのようにして作られた製品の例である。

図6 Ti-Ni 合金の形状回復温度と処理温度の関係。

図7 Ti-Ni 形状記憶合金コイル素子の例。

5. 合金および素子の特性の測定

形状記憶合金は温度の変化によって動作するため、その特性は必然的に温度を変数として含んでおり、特性の測定・評価は温度を主変数またはパラメータとして行う。一定温度における応力-ひずみ曲線は基礎特性として重要であり、解析に便利のため研究データとして広く測定されているが、実用特性としては温度を変化させた時の変位または荷重の変化のデータの方が実用性が高い⁽¹¹⁾。バイアスばねと組合せた二方向性形状記憶素子では、実際の組合せと同じ可変荷重化で温度・荷重・変位の変化を測定することもある。実用的な測定器の例として、一定荷重下の温度・変位測定器の原理図を図8に、測定結果を図9にそれぞれ示す⁽¹²⁾。

形状記憶合金のマルテンサイト変態温度は、品質上重要であり、溶解から最終熱処理まで注意深く制御されるが、Ti-Ni 合金の場合、その測定を DSC (Differential

図8 形状記憶合金コイルの温度・変位特性測定装置の原理図。

図9 形状記憶合金コイル素子の一定荷重下における温度・変位曲線。

図 10 Ti-Ni 合金の変態挙動の DSC による測定。
Scanning Calorimeter: 示差走査熱量計) 法によってい
る。DSC 法は変態熱の影響を受けないため測定精度が高
く、試料が少量ですむことが特徴である。また、試料の
形状を問わないため製造工程中のサンプリングが容易で
生産管理に適している。図 10 は測定結果の例で、熱処
理温度による変態挙動の変化が明らかである。

6. 粉末冶金・精密鑄造

Ti-Ni 合金は加工性が良くないので、加工工程数を少
なくできる粉末冶金と精密鑄造が開発されている。関口
ら⁽¹³⁾は H_2 ガスで前処理したチタンとカーボニル Ni を
真空ホットプレスで合金化し、1273 K (1000°C) で均一化
処理して溶解材とはほぼ同等の合金を得ている。Ti-Ni 合
金粉末を用いる方法は Johnson ら⁽¹⁴⁾により開発され、
変態温度のわかった 2 種類以上の合金粉末を混合して、
変態点を ± 5 K 以内に制御している。密度については
HIP (1173 K (900°C)) によりほぼ 100% を得ている。

Ti-Ni 合金の精密鑄造では、アルゴン雰囲気中の圧力
鑄造法が有望である⁽¹⁵⁾。この方法では鑄型の材質と作
り方がポイントで、リン酸塩系の鑄型材は熱収縮、仕上

り精度の点ですぐた歯科の精密鑄造で良く使われるが、
Ti-Ni 合金と反応しやすい。アルミナ、マグネシア内面
コーティングが効果的で、微粉末を水ガラスで練和する
と作業性も良い。精密鑄造した合金は体温で形状記憶効
果または超弾性を示す。

文 献

- (1) W.J.Buehler and W.B.Cross: Wire Journal, **2**(1969), 41.
- (2) W.J.Buehler: U.S.Patent 3, 529, 958.
- (3) 浜田 糾, 浦谷文博, 花立有功, 宮城政和: 大阪府立工業技術研究所報告, **82**(1983), 20.
- (4) S.Kashu, S.Nishino, C.Hayashi: Trans.Int. Vac. Met. Conf., (1967), 771.
- (5) A. G. Rozner and R. J. Wasilewski: J. Inst. Metals, **94**(1966), 169.
- (6) 高柳 潔, 池田 長: チタニウム・ジルコニウム, **17**(1969), 412.
- (7) ばね技術研究会編: ばね, 丸善, (1970), 392.
- (8) S.Miyazaki, Y.Ohmi, K.Otsuka and Y.Suzuki: J. de Phys., Colloque C4(1982), C4-255.
- (9) 本間敏夫, 瀬津信彦: 東北大学選研彙報, **34**(1978), 105.
- (10) D.Goldstein, R.E.Jones and R.S.Sery: U.S. Patent 4, 283, 233.
- (11) 佐藤繁美, 川口 茂, 浜野俊雄, 小山 博: 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1983・10月), p.132.
- (12) 轟 恒彦, 福田克己, 早雲忠彦, 鈴木雄一: ibid., (1983・10月), p.130.
- (13) Y.Sekiguchi, K.Funami, H.Funakubo and Y. Suzuki: J. de Phys., Colloque C4(1982), C4-279.
- (14) W. A. Johnson, J. A. Dominique and S. H. Reichman: ibid., (1982), C4-285.
- (15) 浜中人士, 渡辺勝久, 土居 寿, 三浦維四: 歯科材料・器械, **2**(1983), 515.