粉末冶金による形状記憶合金の 新たな加工法

京 極 秀 樹*

1. はじめに

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素子をはじめとして，医療分野，エネルギー分野などの種々の機能素子として幅広く利用されている．これらの素子のほとんどは，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⁽¹⁾⁽²⁾．最近では，マイクロアクチュエータ材料としてスパッタリング法による薄膜作製に関する研究⁽³⁾も盛んに行われてきている．その他，急冷法によるリボン材料の製造方法なども利用されている⁽³⁾．従来の溶解-加工法では，

- ① Ti の C, N, O などとの反応性が高いため，溶解雰囲気や坩堝の選定が厳しい
- ② インゴットの成分偏析や不純物の混入が生じやすい
- ③ 製造工程が大掛かりとなり，素子に形状付与することが難しい

などの問題点がある⁽¹⁾．このため，これらを解決する加工法として粉末冶金法の利用が試みられている．粉末冶金法は，

- ① 成分調整が容易で，均一組成の材料を得やすい
- ② ニアネットシェイプでの製造が可能である

などの特長を有しているため，上記問題点を解決する一つの手段として有効である．粉末冶金法の適用例として，海江田ら⁽⁴⁾により研究され，実用化された燃焼合成法によるインゴットの作製が挙げられる．このインゴットを用いて熱間押出後，冷間引抜されて製造された線材については，溶解により製造されたものと遜色のない材料特性を有することが報告⁽⁴⁾されている．また，最近では高温での燃焼合成により作製したインゴットを溶解材料として使用し，遠心鋳造法により鋳造材を作製する方法も提案⁽⁵⁾されており，インプラントなど

への適用が期待されている．

粉末冶金法を利用して形状記憶合金を作製する報告については，Ti 粉末と Ni 粉末の素粉末を用いてホットプレスおよび熱間静水圧成形(以下，HIP と記す．)により実用に供する Ti-Ni 形状記憶合金を作製した報告⁽⁶⁾⁽⁷⁾，プラズマ回転電極法により作製した合金粉末を用いて HIP により焼結体を作製し，これが真空溶解法により作製した合金に匹敵する形状記憶特性を有することの報告⁽⁸⁾，NiTi 合金粉末を用いて HIP 処理した報告⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾がある．また，素粉末での組織の不均質さを避けるためにメカニカルアロイング(以下，MA と記す．)法による合金粉末の作製についての報告⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾や，最近ではマイクロ化のためにナノ粉末を利用した研究も行われている⁽¹⁶⁾．

新たな加工法として，カルシウム還元剤を使用した焼結プロセス(VPCR プロセス)を利用した NiTi 合金の作製法の提案⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾がある．また，短時間で高密度の焼結体を得ることができるパルス通電加圧焼結法を利用した素粉末あるいは MA 粉末による形状記憶合金作製に関する著者らの報告⁽¹⁹⁾⁻⁽²⁴⁾，合金粉末を利用してポーラス体を作製して医用材料として利用しようとする試みの報告⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾などがある．さらに，形状付与を目的として，著者ら⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾は金属粉末射出成形法を用いた研究についても報告している．Stöver ら⁽²⁹⁾⁻⁽³¹⁾は，金属粉末射出成形法による焼結体を HIP 処理することにより緻密な合金を作製し，溶製材に匹敵する特性が得られることを報告している．

このように，最近の粉末製造技術の飛躍的な向上と新たな粉末加工法の開発により，優れた形状記憶特性を有する製造法の提案がなされている．本報告では，著者らが報告しているパルス通電加圧焼結法あるいは金属粉末射出成形法による Ti-Ni 系形状記憶合金の作製法ならびにその特性について，他の研究者の結果と比較しながら紹介する．

* 近畿大学教授；工学部機械工学科(〒739-2116 東広島市高屋うめの辺 1 番)

New Processing Technology of Shape Memory Alloy Using Powder Metallurgy; Hideki Kyogoku (Professor, Kinki University, School of Engineering, Higashihiroshima)

Keywords: shape memory alloy, Ti-Ni alloy, powder metallurgy, pulse-current pressure sintering, metal injection molding, shape memory characteristics

2007年4月3日受理

2. 加工法

(1) パルス通電加圧焼結⁽³²⁾

パルス通電加圧焼結あるいは放電焼結は、粉末を黒鉛型などに充填し、加圧しながら通電加熱を行って焼結する方法で、短時間で種々の材料を焼結できる方法として利用されてきている。

本研究では、パルス通電加圧焼結装置を利用し、ガスアトマイズ Ti 粉末、カルボニル Ni 粉末、ガスアトマイズ Cu 粉末などの混合粉末あるいは MA 粉末を焼結した。焼結に際しては、これらの粉末を黒鉛型に詰め、パルス通電した後、加圧荷重 20 MPa、焼結時間 1.8 ks、焼結温度 1123 K ~ 1223 K の条件で実施した。その後、固溶化処理、形状記憶処理を行った。

(2) 金属粉末射出成形法⁽³³⁾⁻⁽³⁴⁾

金属粉末射出成形法は金属粉末に有機バインダを混練し、射出成形して製品形状にした後、バインダを除去し焼結して精度良く複雑形状品を製造する加工法である。

本研究では、ガスアトマイズ Ti 粉末、カルボニル Ni 粉末、ガスアトマイズ Cu 粉末などの混合粉末あるいは MA 粉末をバインダと混練し、射出成形機で試験片形状に成形した後、真空焼結炉において脱バインダおよび焼結を行った。その後、固溶化処理、形状記憶処理を行った。なお、金属粉末射出成形法による結果については、紙面の都合上著者らの文献⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾を参照いただきたい。

3. パルス通電加圧焼結により作製した形状記憶合金の特性

(1) 素粉末による形状記憶合金の特性

まず、パルス通電加圧焼結による素粉末を利用した合金の特性について述べる。素粉末による焼結では、Ti-Ni-Cu 系の場合について図 1 (a) に示すように、平均粒径の大きい Ti 粉末が島状に残り、不均質な組織となる。このため、固溶化処理を施して組織の改善を行った。図 1 (b) に示すように、固溶化処理により島状の組織が消え、組織が均質になっていることがわかる。また、この組織は溶解-加工材の焼なまし状態に対応した組織になっている。この図からもわかるように空隙も見られる。焼結体の密度は、相対密度 98% 程度であるが、焼結体の組織が不均質なために固溶化処理時にカーケンダル効果により空隙が生じて数%低下する。

作製した合金を素子として利用する場合には、その力学的特性を検討しておくことは重要である。これまでの多くの報告⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾では、強度試験を行っていない例や高密度化が難しいために圧縮試験を行っている例が多い。しかし、実用上では、引張、ねじりあるいはこれらの組合せ応力状態となることが多く、引張特性を検討しておくことは重要である。ここでは、著者らが行った Ti-Ni 合金において、組成を変化させた場合の形状記憶処理体の応力-ひずみ線図を図 2 に示

図 1 Ti-Ni-Cu 合金の焼結体と固溶化処理体の SEM 写真と EDX 分析結果。

す。これからわかるように、どの合金においても弾性変形後、応力誘起マルテンサイト変態によるプラトーな双晶変形域が見られ、その後塑性変形域に入っていることがわかる。また、変形抵抗は Ni 量の増加とともに上昇している。これは、Ni 量の増加とともに変態温度が低下し、母相が安定になることに起因している。引張強さおよび伸びをみると、焼結状態にもよるが、ほぼ 500 MPa 以上および 5% 以上を示している。この結果については、HIP 処理⁽⁶⁾を行ったものとはほぼ遜色のない結果である。また、HIP 処理を行っても圧縮挙動で評価しているものも多く⁽⁹⁾⁽¹¹⁾、本法による合金の作製は材料特性の面から見ても有効であるといえる。

(2) MA 粉末による形状記憶特性の改善

上述したように、素粉末では均質な組織を得にくいので、

図2 Ti-Ni合金形状記憶処理体における組成による応力-ひずみ曲線の変化。

メカニカルアロイング(MA)による合金粉末の作製を試みた。合金粉末を作製するために遊星型ボールミルを用いてMAを行い、MA粉末利用による組織の均質化と焼結性の向上を目指して検討を行った。しかし、MA粉末ではコンタミネーションの問題が発生し、素粉末の場合と比べてCおよびO量が高くなった。ほとんど合金化していないミリング状態のMA1粉末(500 rpm, 0.3 ks)では、CおよびO量とも低い状態にあるが、完全に合金化したMA2粉末(500 rpm, 180 ks)では、かなり高い状態となった。

MA粉末を用いて、作製した焼結体の組織の例を図3に示す。MA粉末による組織を見ると、混合粉末の場合と異なり、MA1粉末およびMA2粉末とも組織が均質で空隙もほとんど観察されない。特に、完全に合金化しているMA2粉末の組織は非常に微細な組織で、溶解加工材に類似した組織となっていることがわかる。MA1粉末の形状記憶処理体では、相対密度99.5%、MA2の形状記憶処理体では、相対密度はほぼ100%であった。このように、MA粉末を利用することにより、組織の均質化と密度の大幅な改善を図ることができた。

また、形状記憶合金素子として利用する場合には、変態温度および応答性は重要な因子である。図4にMA1粉末の場合の示差走査熱量測定結果を示す。溶製材におけるTi-50.2 at%Niの変態ピーク温度 A^* および M^* は、それぞれ340 Kおよび310 K程度であるが、この場合には、変態ピーク温度 A^* および M^* はそれぞれ331 Kおよび376 Kと高くなっている。これは、Ni量の低下を示唆しており、MA時にNiが容器壁あるいはボールに付着することによるNiの低下が起こっているものと考えられる。このため、MA粉末を利用するには、この点に十分注意しておくことが重要である。

図5に各種MA粉末により作製した合金の応力-ひずみ曲線を示す。素粉末(E4)の場合と比較して、MA1粉末による形状記憶処理体の変形抵抗が高く、MA3粉末(200 rpm, 18 ks)ではさらに高いことがわかる。これは、MA粉末のC量およびO量が上昇したこと、また示差走査熱量測定の結果でも示したように、Ni量の減少により変態温度が低下した

(a) 焼結体 (b) 形状記憶処理体

(A) MA1 粉末 (500 rpm, 0.3 ks)

(a) 焼結体 (b) 形状記憶処理体

(B) MA2 粉末 (500 rpm, 180 ks)

図3 MA粉末による焼結体および形状記憶処理体の組織変化。

図4 MA1粉末による形状記憶処理体のDSC熱分析結果。

ことによると考えられる。しかし、MA1粉末による合金の引張強さおよび伸びは、それぞれほぼ800 MPaおよび8%を示しており、これまでの粉末冶金法による結果の中でも最も優れた結果の一つである。

合金を素子として使用する場合には、形状記憶合金の変態が応力、温度に依存しているため、形状記憶特性を調べる回復ひずみ試験、超弾性を調べる等温引張試験、締結要素などの用途に必要な締付け力を調べる回復応力試験などによる熱・力学特性を検討しておくことが重要である。

例として、MA1粉末の合金の等温試験結果を図6に示

図5 MA粉末および素粉末による形状記憶処理体の応力-ひずみ曲線。

図6 MA1粉末の形状記憶処理体の熱・力学特性。
(a) 等温引張試験結果, (b) 393 Kにおける等温引張試験結果

す。これからわかるように、試験温度の上昇とともに、変形抵抗は増加し、残留ひずみは低下していることがわかる。試験温度 393 K では、超弾性特性を示しており、優れた形状記憶特性を有していることがわかる。このように、ミリングにより形状記憶特性を改善できることがわかった。

4. 第三元素添加による形状記憶特性の改善

形状記憶合金の特性は、組成により大きく変化することは

図7 Ti-Ni-Cu合金の応力-ひずみ曲線に及ぼすCu添加量の影響。

周知のとおりで、Ti-Ni系においては、第三元素の添加により変態温度、変形挙動などを変化させることができる。特に、第三元素としてCuを添加すると、変形抵抗が低下して疲労特性を向上させることができることなどが知られている⁽³⁵⁾。図7にTi-50.2 at% Ni合金をベースにして、素粉末でNiをCuに置換したTi-(50.2-X) at% Ni-X at% Cu (X=0~14.1 at%)合金の形状記憶処理後の引張試験結果を示す。これからわかるように、Cuの増加とともに、変形抵抗が低下していることがわかる。特に、9 at% Cu近傍の添加量では、プラトー部での変形抵抗は、50 MPa から 100 MPa の範囲内にあり、ほぼ溶製材の値に匹敵している。また、9 at% Cu近傍の添加量の場合に最も優れた引張特性を示しており、引張強さ 500 MPa、伸び 7% 程度の値が得られている。

締結要素などの用途に必要な締付け力について検討するために、ひずみが約 2% になるまで負荷し、その拘束を保持した状態で温度を 353 K まで上昇させた後、除荷する回復応力試験を行った。一例として、図8にTi-Ni-Cu合金の回復応力試験の結果を示す。9.4 at% Cuでは応力の上昇が高く、回復応力 350 MPaと最も高い値を示し、温度変化により発生した実用回復応力で見ると、4.0 at% Cuの2倍程度の上昇が見られる。負荷過程における変形抵抗を見ると、Cu添加量が多い方が降伏応力は低いため、形状記憶素子に用いる場合、素子に変形を加える時に負荷が少なくてすみ、実用回復応力を十分に取り出せることがわかる。このように、Ni量を約 10 at% Cuに置換した合金では回復応力 350 MPaという高い値を得ることができた。

5. 力学的手法による形状記憶特性の改善

本研究で作製した焼結体においては、図1の組織写真においても示したように焼なまし状態にある。そのため、すべりに対する臨界応力が低くなり、各応力-ひずみ曲線からもわかるように、すべりによる塑性変形を起こしやすい。この

図8 Ti-Ni-Cu 合金の回復応力試験結果。
(a) Ti-46.2at%Ni-4.0at%Cu, (b) Ti-40.8at%Ni-9.4at%Cu

ような状態では、図9に示すように、臨界応力が低い状態にあり、十分な力学特性および形状記憶特性を付与することは難しい。そこで、すべりに対する臨界応力を高める目的で、

- ① 冷間静水圧成形(CIP)処理による改善
- ② トレーニングによる改善

を実施した。①については、焼結体を固溶化することによって試験片中に空隙が発生するため、空隙の減少と併せて転位導入を目的として、CIP処理を9000気圧で10分間行った。②については、逆変態点終了(A_f)点以上の温度で負荷・除荷を繰返すことにより、ある程度のすべりを起こさせ、すべりの臨界応力を上げるためにトレーニングを実施した。

(1) CIP 処理による改善

CIP 処理による形状記憶処理体の応力-ひずみ曲線の変化を図10に示す。図に示すように、CIP 処理を施すことにより応力誘起マルテンサイト変態による双晶変形領域がほぼ水平になり、溶製材に近い変形挙動となっていることがわかる。また、引張強さおよび伸びとも向上していることがわかる。このように、CIP 処理により焼結体の引張特性を向上させることができることがわかった。これは、所期の目的どおり、空隙の減少と転位導入がなされたためと考えられる。

図9 形状記憶効果と超弾性の出現領域を示す温度-応力の関係⁽³⁷⁾。

図10 CIP 処理体の応力-ひずみ曲線。

図11 繰返し変形挙動。

(2) トレーニングによる改善

一例として、図11に繰返し変形(トレーニング)時の変形挙動を示す。本結果は負荷-除荷-加熱のサイクルを20回繰返した場合の変化を示したものであるが、15回程度以上ではほぼ同様の変形挙動をとっている。トレーニング後の熱・力

学試験の結果を見ると、繰返し変形を行うことにより転位密度の上昇のため、変形抵抗が低下し、双晶変形域が比較的に明確に現れることが確認できた。このように、トレーニングにより合金の変形挙動を安定化できることがわかった。

6. お わ り に

これまでの著者らの研究成果をまとめると、つぎのとおりである。

(1) パルス通電加圧焼結法による Ti-Ni 系形状記憶合金の作製条件を確立し、粉末冶金法でも優れた引張特性および形状記憶特性を有する合金を作製できた。

(2) MA 粉末の利用により、高密度、均質組織の合金を作製できるが、完全に合金化した MA 粉末ではコンタミネーションの影響により引張特性、形状記憶特性が大きく低下することがわかった。

(3) 粉末冶金法において、組成により合金の特性をうまく制御できることがわかった。

(4) 第三元素として Cu 添加により、変形抵抗の低減、実用回復応力の向上などの効果があることを確認でき、締結部品への適用の可能性を示した。

(5) CIP によるすべりに対する臨界応力向上のための効果を明らかにできた。

(6) トレーニング処理により、安定した形状記憶特性を示すようになることを確認できた。

以上の結果より、継手のような締結部品やインプラント材料などには、粉末冶金法により作製した合金を適用できると考えられる。また、非常に高価ではあるが合金粉末の適用、HIP 処理の適用により合金の形状記憶特性を一層向上できることも報告されており、これらも考慮すると、粉末冶金法の適用により形状記憶合金のさらなる応用展開が図れるものと期待される。

文 献

- (1) 例えば、宮崎修一、佐久間俊雄、渋谷壽一編：形状記憶合金の特性と応用展開、シーエムシー、(2001)。
- (2) Y. Suzuki: Shape Memory Materials, edited by K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge Univ. Press, (1998), 133-148.
- (3) 宮崎修一：まてりあ, **46**(2007), 171-174.
- (4) 海江田義也：形状記憶合金の特性と応用展開、シーエムシー、(2001), 153-156.
- (5) K. Kitamura, T. Kuchida, T. Inaba, M. Tokuda and Y. Yoshimi: Mater. Sci. and Eng. A, **438-440**(2006), 675-678.
- (6) 船見国男、関口行雄、舟久保照康：日本金属学会誌, **48**(1984), 1113-1119.
- (7) K. Johansen, H. Voggenreiter, and G. Eggeler: Mater. Sci. And Eng. A, **273-275**(1999), 410-414.
- (8) H. Kato, T. Koyari, S. Miura, K. Isonishi and M. Tokizane: Scripta Met., **24**(1990), 2335-2340.
- (9) B. Bertheville, M. Neudenberg and J.-E. Bidaux: Mater. Sci. And Eng. A, **384**(2004), 143-150.
- (10) B. Yuan, X. P. Zhang, C. Y. Chung, and M. Zhu: Mater. Sci. And Eng. A, **438-440**(2006), 585-588.
- (11) B. Yuan, X. P. Zhang, C. Y. Chung, and M. Zhu: Mater. Sci.

- And Eng. A, **438-440**(2006), 657-660.
- (12) 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**(1999), 746-751.
- (13) T. H. Nam, I. S. Ahn, S. G. Hur, S. H. Kang: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1999, MPIF, (1999) 12.95-12.105.
- (14) 寺山 朗、京極秀樹、坂村 勝、小松眞一郎：日本金属学会誌, **69**(2005) 523-529.
- (15) 寺山 朗、京極秀樹、坂村 勝、小松眞一郎：日本機械学会論文集(A編), **71**(2005) 803-808.
- (16) C. Shearwood, Y. Q. Fu, L. Yu and K. A. Khor: Scripta Mater., **52**(2005), 455-460.
- (17) B. Bertheville and J.-E. Bidaux: J. Alloys and Compounds, **387**(2005), 211-216.
- (18) B. Bertheville: J. Alloys and Compounds, **398**(2005), 94-99.
- (19) 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：日本機械学会論文集(A編), **65**(1999), 873-878.
- (20) 京極秀樹、反保豊明、小松眞一郎、渡辺 徹、吉田総仁、佐久間俊雄、岩田宇一：日本機械学会論文集(A編), **67**(2001), 1667-1674.
- (21) H. Kyogoku, T. Tanbo, M. Yokota, S. Komatsu, F. Yoshida, T. Sakuma and U. Iwata: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-2001, MPIF, (2001), 7.1-7.9.
- (22) H. Kyogoku, T. Kadomura, S. Komatsu, F. Yoshida and T. Sakuma: MRS Symp. Proc. **785**(2004), 207-212.
- (23) H. Kyogoku, T. Kadomura, S. Komatsu, F. Yoshida and T. Sakuma: Mater. Sci. Forum, **475-479**(2005), 1961-1964.
- (24) A. Terayama, H. Kyogoku and S. Komatsu: Mater. Sci. Forum, **539-543**(2007), 3313-3318.
- (25) Y. Zhao, M. Taya, Y. Kang and A. Kawasaki: Acta Mater., **53**(2005), 337-343.
- (26) S. L. Zhu, X. J. Yang, D. H. Fu, L. Y. Zhang, C. Y. Li, Z. D. Cui: Mater. Sci. And Eng. A, **408**(2005), 264-268.
- (27) 京極秀樹、小松眞一郎、粉体および粉末冶金, **46**(1999), 1103-1107.
- (28) H. Kyogoku, H. Kawasaki and S. Komatsu: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-2006, MPIF, (2006), 4.14-4.20.
- (29) M. Bram, A. Ahmad-Khanlou, A. Heckmann, B. Fuchs, H. P. Buchkremer, D. Stöver, Mater. Sci. Eng. A, **337**(2002), 254-263.
- (30) E. Schüller, O. A. Hamed, M. Bram, D. Sebold, H. P. Buchkremer, D. Stöver, Adv. Eng. Mater., **5**(2003), 918-924.
- (31) L. Krone, E. Schuller, M. Bram, O. A. Hamed, H. P. Buchkremer, D. Stöver, Mat. Sci. and Eng. A, **378**(2004), 185-190.
- (32) 例えば、R. M. German: Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing, MPIF, (2005), 296-298.
- (33) 例えば R. M. German and A. Bose: Injection Molding of Metals and Ceramics, MPIF, (1997).
- (34) 京極秀樹：チタン, **54**(2006), 33-35.
- (35) 例えば、T. Saburi: Shape Memory Materials, edited by K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge Univ. Press, (1998), 73-76.
- (36) K. Otsuka and C. M. Wayman: Shape Memory Materials, edited by K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge Univ. Press, (1998), 41.

京極秀樹

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1979年 愛媛大学大学院工学研究科修士課程修了
 広島県立東部工業技術センター研究員
 1993年 近畿大学工学部機械システム工学科助教授
 1999年-現在 近畿大学工学部機械システム工学科教授
 この間、2001/2002 テキサス大学オースティン校客員研究員
 専門分野：材料工学
 粉末冶金法による形状記憶合金の開発に関する研究、金属粉末射出成形技術に関する研究、レーザー積層造形技術に関する研究などに従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★