Ti-Ni 形状記憶合金溶接部の形状回復及び引張特性に及ぼす窒素の影響*

—Ti-Ni 形状記憶合金の GTA 溶接に関する研究 (第2報)—

佐藤 嘉洋**, 粉川 博之***, 桑名 武****, 佐藤 正一*****, 佐藤 裕***

Effect of Nitrogen on Shape Recovery and Tensile Properties of Ti-Ni Alloy Weldments*

—GTA Welding of Ti-Ni Shape Memory Alloy (Report 2)—

by Yoshihiro SATO**, Hiroyuki KOKAWK***, Takeshi KUWANA****, Shouichi SATO*****
and Yutaka S. SATO***

Effects of nitrogen on microstructure, shape recovery behavior and tensile property of Ti-Ni alloy weldments were investigated. A near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloy was welded by a gas tungsten arc (GTA) welding technique under Ar-N₂ welding atmosphere. The nitrogen absorbed into the weld metal increased with rising nitrogen partial pressure and welding current. Second phase particles were observed in the weld metal containing nitrogen. The second phase was identified as TiN by transmission electron microscopy. The shape recovery stress of the weldment was equivalent to that of the base material. As temperature of the weld metal decreased with increasing nitrogen content. Tensile strength of the alloy decreased by welding process, and the further reduction was observed for the weld metal absorbed nitrogen. Elongation also decreased by welding and rising nitrogen content.

Key Words: GTA welding, Ti-Ni shape memory alloy, nitrogen content, TiN second phase, shape recovery stress, mechanical property.

1. 緒 言

前報¹⁾では、Ti-Ni 合金 GTA 溶接部の形状回復及び引張特性に及ぼす酸素の影響について検討した。この合金は、形状記憶特性などの特異な機能性を持つために、各種用途に応用²⁾され始めているが、溶融状態でガス成分と反応³⁾し易いにも拘わらずガス成分の影響についての検討は未だ十分とは言えないからである。本研究では、前報¹⁾に引き続き窒素の影響について検討する。窒素は、酸素とともに溶接過程で材料に及ぼす影響が大きいガス成分と考えられている。しかし、窒素が Ti-Ni 合金溶接部の形状回復及び引張特性に及ぼす影響について系統的に調べた報告はほとんど見あたらないのが現状である。また、この合金の変態温度などの機能特性に及ぼす窒素の影響についても著者らの研究⁴⁾以外にはほとんど見あたらない。従って、この合金の溶融を伴う接合法の基礎的データとして酸素と同様に、窒素

との反応挙動、並びに諸特性に及ぼす窒素の影響について明らかにしておくことが、是非とも必要である。

そこで本研究では、酸素の影響とを調べた前報¹⁾と同様な方法を用いて Ti-Ni 形状記憶合金を Ar-N₂ 雰囲気でガス・タングステン・アーク (GTA) 溶接し、Ti-Ni 溶融金属の窒素吸収挙動を調べ、金属組織、形状記憶特性及び接合部の機械的性質に及ぼす窒素の影響について検討する。

2. 実験方法

供試材料及び実験装置は、前報¹⁾と同じである。供試材料の化学組成を Table 1 に示すが、等原子比組成に近い Ti-49.7 mol% (at.%) Ni 合金である。溶接雰囲気は Ar-N₂ 混合ガスであり、全圧 ($p_{Ar} + p_{N_2}$) を 0.1 MPa 一定として窒素分圧 (p_{N_2}) を 0~0.02 MPa に変化させた。溶接条件は、溶接電流を 40~80 A に変化させる以外前報¹⁾と同じである。溶接金属の窒素量は、不活性ガス融解ガスクロマトグラフ法 (IECO 社製) で測定した。溶接部の組織観察、形状回復

Table 1 Chemical composition of base material (mass%).

	O	C	N	Ni	Ti
Base material	0.0501	0.0460	0.0034	54.72	Bal.

*原稿受付 平成10年7月16日 平成8年11月6WS で発表
**正 員 大阪市立大学工学部 Member, Osaka City University, Faculty of Eng.
***正 員 東北大学大学院工学研究科 Member, Tohoku Univ., Graduate School of Eng.
****正 員 東北大学名誉教授 Member, Honorary Professor of Tohoku Univ.
***** ㈱トーキン Tokin Corp.

力測定および引張試験が行ったが、前報¹⁾と同様な試験片を用いてはば同様な方法で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 窒素吸収挙動

Ti-Ni 合金の窒素吸収挙動を調べるために、窒素分圧

(p_{N_2}) を 0~0.02 MPa, 溶接電流を 40~80 A の範囲で変化させて溶接を行い、溶接金属中の窒素量を調べた結果を Fig. 1 に示す。窒素分圧及び溶接電流の増加とともに、溶接金属の窒素量は増加する。溶接電流の増加により窒素量が増加するのは、溶接電流が増加すると溶接ビード幅が広くなる傾向があり、雰囲気ガスと熔融金属との反応比表面積が広くなるためであり、酸素を吸収する場合¹⁾と同様に考えられる。

Fig. 1 Nitrogen content of weld metal in Ar-N₂ welding atmosphere.

Fig. 2 Width of weld bead as a function of nitrogen partial pressure and welding current.

Fig. 3 Microstructure of weld metal in Ar-N₂ welding atmosphere (60 A): (a) 0.005 mass%N, (b) 0.056 mass%N, (c) 0.093 mass%N, and (d) 0.10 mass%N.

3.2 溶接ビード形状および金属組織

溶接ビード幅を調べた結果を Fig. 2 に示す。ビード幅は溶接電流が増加すると広くなり、雰囲気中の窒素分圧が増加すると増加する傾向を示し、およそ 3~6 mm である。また、溶接金属にブローホールなどの溶接欠陥は観察されなかった。ビード断面のマクロ組織を観察すると、溶融境界部から柱状的な結晶が成長し、ビード中央部では粗大で等軸的な結晶粒組織であった。これは、前報¹⁾の Ar-O₂ 雰囲気の場合と同様な結果である。窒素量が異なる溶接金属のミクロ組織を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) から (d) への順に窒素量が増加している。溶接金属が窒素を吸収すると黒いコントラストで示される第二相が観察され始め、窒素量が増加するとともに、この第二相の量は増加する。Fig. 4 に、この

Fig. 4 TEM image of second phase in weld metal ($p_{N_2} = 0.020$ MPa, 60 A) : (a) bright field image, (b) electron diffraction pattern, and (c) key diagram.

第二相を TEM 観察した結果を示す。Fig. 4 (a) は明視野像、(b) はこの第二相からの制限視野電子回折パターンである。(c) の回折斑点解析により、この第二相は fcc 構造の格子定数 0.424 nm の TiN 相であると同定された。

3.3 形状回復応力

中央部に溶接金属が位置するように作製した試料を用いて、前報¹⁾と同様な方法で形状回復応力を測定した。これは

Fig. 5 Relationship between shape recovery stress of weld specimen and temperature (40 A).

Fig. 6 Relationship between shape recovery stress of weld specimen and temperature (60 A).

Fig. 7 Relationship between shape recovery stress of weld specimen and temperature (80 A).

昇温過程で試料が形状回復する力を測定するもので、併せて温度変化による変態挙動が推定される。尚、この場合にも前報¹⁾と同様に試験後の試料形状は、ほぼ完全に回復することが確かめられた。溶接電流が40 A、60 A及び80 Aの場合の結果を各々Fig. 5, Fig. 6及びFig. 7に示す。

溶接部の無い母材だけの試料では形状回復応力は温度とともに増加し、高温になると急激に増加しており、本実験の材料の基本的な形状回復挙動を示している。

溶接電流が40 Aの場合には、各試料とも形状回復応力は高温になると急激に増加しており、溶接をしない母材試料と同様な傾向の変化を示している。また、母材試料及び溶接試料のいずれにおいても、372 K (昇温の最終段階) で得られる形状回復応力に大きな差はなくほとんど同等である。

溶接電流が60 A及び80 Aの場合には、形状回復挙動は40 Aの場合とは異なり、昇温過程の比較的低温度で形状回復応力が増加した後、母材試料に近づくように増加している。この様に溶接電流が40 Aの場合と60 A及び80 Aの場合で形状回復挙動が異なるのは、40 Aの場合には吸収される窒素量が少ないことに加え、溶接金属が小さく溶接金属に窒素が吸収されるために起こる変化が、本測定では十分に検知されなかった可能性が考えられる。溶接電流が60 A及び80 Aの場合の比較的低温度での形状回復応力の増加は、雰囲気窒素分圧が高く溶接金属の窒素量が多いほど低温度で起こる傾向を示している。しかし、各試料の372 Kで得られる形状回復応力に大きな差は認められない。溶接電流が60 A及び80 Aの場合の形状回復挙動は、酸素の影響を調べた前報の結果¹⁾とよく似ており、溶接金属の変態

温度が変化して、昇温過程の比較的低温度で溶接金属が変態して形状回復が起こり、続いて溶接金属以外の試料部分が変態して形状回復した結果であることが示唆される。この昇温過程での形状回復は、マルテンサイト相から母相へ変態することで起こるので、溶接金属では母相へ変態開始温度 (A_s 点) が低温度側に移動したことになる。本実験では組織観察の結果、TiN が第二相として認められた。Ti-Ni合金のTi及びNiが他の成分と反応して第二相を生成する場合には、マトリックスのTi/Ni量比は変化し、TiNのようにTiとの化合物を生成する場合にはマトリックスのTi/Ni量比は相対的に低下する。また、TiN相の生成量が増加すると、このTi/Ni量比は更に低下する。このTi/Ni量比が低下するとTi-Ni合金の変態温度は低下する^{4,5)}ことが知られている。従って、本実験では溶接金属に吸収された窒素がTiN相を作りマトリックスのTi/Ni量比を低下させることが一つの原因となり、溶接金属の A_s 点が低温度側に移動し、昇温過程の比較的低温度で形状回復応力が増加し、その後の昇温で溶接金属以外の試料部分が変態して母材試料に近づくように形状回復応力が増加したと考えられる。このように、形状回復挙動が前報¹⁾の酸素の影響を調べた結果と似ているのは、生成する第二相がマトリックスのTiを相対的に多く消費することが酸素の場合と共通していたためであると考えられる。しかし、Ti-Ni合金の変態温度に及ぼす窒素の影響を調べた著者らの報告⁴⁾では、変態温度の低下はTiN生成によるマトリックスのTi/Ni量比の変化の他に、窒素の固溶などの別の効果も考慮しなければならないことが示唆されている。このことは、Ti-Ni合金の変態温度に及ぼすガスの影響を考える場合、酸素と窒素とではやや異なる点である。本実験においては、吸収された窒素はTiNを生成し A_s 点を低下させる他に、マトリックスへの固溶などの効果により A_s 点を低下させた可能性も考えられる。

窒素が A_s 点に及ぼす影響を酸素の影響を調べた前報¹⁾と同様にして、Fig. 6及びFig. 7から推定した A_s 点に及ぼす窒素の影響を調べた結果をFig. 8に示す。これを直線で近似して、この直線の傾きから A_s 点に及ぼす窒素の影響を表す実験式を質量百分率を用いて(2)式に示す。

$$A_s(K) = 354 - 335 [\text{mass}\%N] \quad (2)$$

これを原子百分率に変換して(2)'式に示す。

$$A_s(K) = 354 - 88.4 [\text{mol}\%(\text{at.}\%)N] \quad (2)'$$

この式を用いると A_s 点に及ぼす窒素の影響を概算することができる。 A_s 点の低下に及ぼす窒素の係数は88.4であり、前報¹⁾の酸素の係数-107と比べるとやや小さい値となる。また、Ti-Ni合金の変態温度に及ぼす窒素の影響をアーク溶解法を用いて調べた著者らの研究⁴⁾では、 M_s 点に及ぼす窒素の影響を原子百分率で考えた係数は、-126.2であった。 A_s 点の変化をこの値と直接比較することはできないが、本実験での係数-88.4とはやや異なる。この値の違いは、試料の溶融方法が異なるためにマトリックスへ固溶す

Fig. 8 Effect of nitrogen content on As temperature of weld metal.

Fig. 10 Effect of nitrogen content on elongation of weld specimen.

Fig. 9 Effect of nitrogen content on ultimate tensile strength of weld specimen.

3.4 溶接部の機械的性質

Ti-Ni 合金溶接部の機械的性質に及ぼす窒素の影響を調べるために、室温での引張試験を前報¹⁾と同じ方法で行い、引張強さ及び破断伸びを調べた。

溶接試料の窒素量と引張強さの関係を Fig. 9 に示す。尚、溶接試料はいずれも溶接金属の中央部で破断した。溶接試料の引張強さは、母材試料に比べて600 MPa 程度まで大きく低下し窒素の増加により更に低下する。窒素量と破断伸びの関係を調べた結果を Fig. 10 に示す。溶接試料の伸びは、母材と比べて急激に減少し、窒素量が増加すると更に低下し10%以下程度に減少する。このように引張強さ及び伸び共に減少するのは、酸素の影響を調べた前報¹⁾でも述べたように溶接金属の結晶粒が粗大となり、また第二相としてTiNを生成するために延性が乏しくなり、脆化することが原因と考えられる。以上のようにTi-Ni合金をGTA溶接すると、溶接部の機械的性質は大きく劣化する。

4. 結 論

等原子比近傍組成のTi-Ni合金をAr-N₂雰囲気中でGTA溶接し、溶接部の窒素吸収挙動、金属組織、形状記憶挙動及び機械的性質に及ぼす窒素の影響を調べ、次の結果を得た。

- (1) 溶接金属の窒素量は、雰囲気中の窒素分圧及び溶接電流の増加により増加する。
- (2) 溶接ビード幅は、溶接電流及び雰囲気中の窒素分圧の増加により増加する傾向を示す。溶接金属が窒素を吸

る窒素量が異なる可能性などが考えられる。

以上のように、Ti-Ni形状記憶合金をGTA溶接して溶接金属の形状回復力及び形状回復挙動に及ぼす窒素の影響について調べたが、窒素は酸素の場合¹⁾と同様に形状回復挙動に大きな影響を及ぼしAs点を低下させる可能性があり、この合金を溶接する際には窒素の混入に十分な注意が必要である。

収すると、金属組織に第二相が観察され、窒素量が増加すると第二相の量は増加する。この第二相は、TiNと同定された。

- (3) 窒素量が異なる溶接試料においても形状回復力は、母材と同等で大きな差は見られない。溶接金属の窒素量が多くなるに従いAs点が低下するために、接合試料は母材と異なる形状回復挙動を示す。
- (4) 溶接金属の機械的特性は、酸素の場合と同様に大きく低下する。引張強さは母材の60%程度まで、伸びは1/4程度に減少し、窒素を吸収するとこれらは更に低下する。

謝 辞

終に臨み、本実験遂行にご協力いただいた松永英子工学修士ならびに東北大学工学部本田明技術専門職員に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 佐藤嘉洋, 粉川博之, 桑名 武, 佐藤正一: Ti-Ni 形状記憶合金溶接部の形状回復及び引張特性に及ぼす酸素の影響, 溶接学会論文集, 18-2 (2000), 485-521.
- 2) 鈴木雄一, Ti-Ni 基形状記憶および超弾性合金の実用化状況, まてりあ, 36-12 (1997), 1132-1138.
- 3) A.G. Rozner, E.F. Heintzelman, W.J. Buehler and J.V. Gilfrich: Effect of Addition of Oxygen, Nitrogen and Hydrogen on Microstructure and Hardness of Cast TiNi Intermetallic Compound, ASM Trans. Quart., 58-3 (1965), 415-418.
- 4) 佐藤嘉洋, 高橋英則, 粉川博之, 桑名 武, 山内 清, 佐藤正一: Ti-Ni 形状記憶合金の変態温度に及ぼす窒素の影響, 溶接学会論文集, 17-1 (1999), 78-85.
- 5) 守護嘉朗, 山内 清, 宮川 量, 本間敏夫: TiNi 合金のMs温度および機械的性質に及ぼす炭素の影響, (東北大学) 選研集報, 38-1 (1982), 11-20.
- 6) 守護嘉朗, 花田修治, 本間敏夫: TiNi 合金のマルテンサイト変態に及ぼす酸素の影響ならびに欠陥構造の同定, (東北大学) 選研集報, 41-1 (1985), 23-34.