Ti-Ni 形状記憶合金薄膜の 変態温度に及ぼす熱サイクルの効果

佐藤守夫*, 石田 章*, 武井 厚*, 宮崎修一**

Effect of Thermal Cycling on Transformation Temperatures of Ti-Ni Thin Films

Morio SATO*, Akira ISHIDA*, Atsushi TAKEI* and Shuichi MIYAZAKI**

Key Words : Ti-Ni, Shape Memory, Sputtering, Micromachine

1. 緒 言

最近のマイクロマシンの開発に伴い, その駆動源としてスパッタリング法で作製した形状記憶合金薄膜が注目されている。筆者らは, 既に薄膜においても良好な形状記憶効果が得られることを報告¹⁾したが, 実際に使用する場合には, 繰り返しの使用に対して特性が安定していることが重要である。そこで本研究では, 特に素子の作動温度を決定する変態温度について, 冷却・加熱を繰り返した時の安定性を検討した。

2. 実験方法

薄膜の作製には5インチの高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いた。ターゲットにはTi-50at%Ni合金を用い, その上に直径10mmのTiの板を, 枚数を変えて置くことにより組成の異なるAとBの2種類の薄膜を作製した。スパッタ条件は, 基板温度523K, Ar圧0.3Pa, 投入電力600W, 基板-ターゲット間距離80mmとし, 2hのスパッタ蒸着を行って, 6~9μmの厚さの薄膜を得た。基板からはく離させた薄膜は, 真空封入を行った後, 結晶化のために773Kで1h保持し, その後水冷を行った。X線回折及び電子顕微鏡観察により, Aの薄膜はTiNi単相組織, Bの薄膜はTiNi結晶粒内にTi₃Ni₄が微細に析出した組織になっていることを確認した。

変態温度の測定は, 示差熱分析装置を用いて行った。測定条件は, Aの薄膜では273~393K, Bの薄膜では123~323Kの温度範囲で10K/minの速度で冷却・加熱を行い, それぞれの薄膜について40回の熱サイクルを行った。

3. 実験結果及び考察

図1にAの薄膜の変態温度について示差熱分析を行った結果を示す。なお, ここで1回目の冷却・加熱のデータがないのは, 熱処理後の水冷時に1回目の変態が既に起きてしまうためである。図1(a)からわかるように2回目の冷却時には, マルテンサイト変態に相当するピークが一つしか検出されないが, 3回目以降ピークはR相変態(R*)とマルテンサイト変態(M*)に相当する2つのピークに分離し, マルテンサイト変態のピークは繰り返しのとともに次第に低温側にずれていくことがわかった。また, 個々のピークの形状も繰り返しのとともに広がる傾向が認められた。一方, 図1(b)に示された加熱時の示差熱分析の結果では, マルテンサイト相は一段の逆変態で母相へ戻ってしまうことがわかった。この逆マルテンサイト変態温度(A*)も正変態と同様に繰り返しのとも

Fig. 1 Effect of thermal cycling on DSC curves upon (a) cooling and (b) heating for film A.

* 金属材料技術研究所 (〒305 茨城県つくば市千現1-2-1)
National Res. Inst. for Metals (2-1, Sengen 1-chome,
Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

** 筑波大学 物質工学系 (〒305 茨城県つくば市天王台)
Inst. of Materials Sci., Univ. of Tsukuba (Tennoudai,
Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

Fig. 2 Effect of thermal cycling on DSC curves upon (a) cooling and (b) heating for film B.

に低下する傾向が認められた。

図2にBの薄膜の変態温度について示差熱分析を行った結果を示す。この薄膜では、冷却時、加熱時ともに2段の変態が認められた。冷却時におけるR相変態温度及びマルテンサイト変態温度、加熱時における逆マルテンサイト変態温度及び逆R相変態温度(R'')はいずれも繰り返し冷却・加熱に対してほぼ一定になっており、個々のピークの形状にもほとんど変化が認められなかった。なお、正変態におけるピークが、バルク材でみられるピークに比べてかなり広がっているが、これは薄膜の膜厚方向に若干の組成分布が存在しているためと考えられる。

図3には、繰り返し冷却・加熱に伴う上述の各種変態のピーク温度の変化を繰り返し回数で整理して示す。図3(a)からわかるように、Aの薄膜では、繰り返し初期にマルテンサイト変態温度と逆マルテンサイト変態温度が大きく低下し、20回目以降は変化量が少なくなることがわかった。これに対してR相変態温度は多少低下するものの大きな変化はみられず、バルク材でみられるような繰り返しに伴う変態温度の上昇は認められなかった^{2), 3)}。一方、Bの薄膜では図から明らかなようにいずれの変態温度もほぼ一定になることがわかった。

上述のような薄膜の変態温度の安定性はバルク材とはほぼ類似しており、バルク材と同様に^{2), 3)}、Bの薄膜ではTiNi結晶粒内に析出した Ti_3Ni_4 相が転位によるすべり変形を抑制する結果、変態温度が安定するものと考えられる。これに対して、Aの薄膜ではTiNi単相であるために変態の繰り返しによって転位が導入され、変態温度が不安定になると考えられる。

Fig. 3 Effect of thermal cycling on the transformation temperatures for (a) film A and (b) film B. R^* : R-phase transformation temperature; M^* : martensitic transformation temperature; A^* : reverse martensitic transformation temperature and R'' : reverse R-phase transformation temperature.

4. 結 言

スパッタリング法によって作製したTi-Ni合金薄膜について、冷却・加熱を繰り返した場合の変態温度の安定性を示差熱分析により検討した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) TiNi単相の薄膜の場合、R相変態の温度は安定しているが、マルテンサイト変態温度及び逆マルテンサイト変態温度は不安定であり、熱サイクルの初期に低下することがわかった。
 - (2) 一方、TiNi結晶粒内に Ti_3Ni_4 が析出した薄膜ではバルク材と同様に変態温度の低下がほとんどみられず、薄膜においても安定した特性が得られることがわかった。
- 終わりに、本研究は表面技術協会柴田記念研究助成交付金により行われたものであり、ここに感謝の意を表します。

(Received August 31, 1994; Accepted September 26, 1994)

文 献

- 1) A. Ishida, A. Takei and S. Miyazaki; *Thin Solid Films*, **228**, 210 (1993)
- 2) T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu; *Trans. JIM*, **28**, 883 (1987)
- 3) S. Miyazaki, Y. Igo and K. Otsuka; *Acta metall.*, **34**, 2045 (1986)