Ti-50at.%および52at.%Ni 合金薄膜の 形状記憶特性に及ぼす熱サイクルの影響

佐藤守夫*, 石田 章*, 武井 厚*, 宮崎修一**

Effect of Thermal Cycling on the Shape Memory Characteristics of Ti-50at.% and 52at.%Ni Thin Films

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

The stability of shape memory characteristics in thermal cycling was investigated for Ti-50at.%Ni and Ti-52at.%Ni thin films prepared by r.f. sputtering and annealed for 1 h at 773K. The transformation temperatures measured by differential scanning calorimetry indicated less sensitivity to thermal cycling in the Ti-52at.%Ni film than in the Ti-50at.%Ni film. The stability of the shape memory effect was evaluated using a small tensile tester. Under a stress of 120MPa, 100 thermal cycles caused the martensitic and reverse martensitic transformation temperatures of the Ti-50at.%Ni film to decrease by 10 and 20K, respectively. However, the reverse martensitic transformation temperature of the Ti-52at.%Ni film remained constant, and its martensitic transformation temperature decreased by 5 K after the first 20 cycles but then remained constant owing to a training effect. The transformation strains of the films remained constant throughout the thermal cycling. Plastic strain was not observed in the Ti-52at.%Ni film, while in the Ti-50at.%Ni film it varied from 0.4% to 0.03% with thermal cycling. These results, showed that the Ti-52at.%Ni film had highly stable shape memory characteristics against thermal cycling.

Key Words: Ti-Ni, Shape Memory, Sputtering, Micro Machine, Thin Film

1. 緒 言

最近, マイクロマシンを動かすための超小型駆動源(マイクロアクチュエータ)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¹⁾。これまでに筆者らは, スパッタリング法によって作製したTi-Ni 合金薄膜の形状記憶特性について定量的な評価を行うことにより, スパッタリング条件²⁾, 合金組成³⁾, 熱処理条件^{4), 5)}などが特性に与える効果を検討してきた。その結果, 最適スパッタリング条件で作製したNi-richなTi-Ni 合金薄膜を773Kで1h, 熱処理することにより, ほぼ完全な形状記憶効果が得られることを明らかにした。

しかし, マイクロアクチュエータとして実際に使用する場合には, 繰返し冷却・加熱を行っても, 形状記憶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, Ti-52at.%Ni 合金薄膜および比較材としてのTi-50at.%Ni 合金薄膜の2種類の薄膜を作製し, 無負荷あるいは負荷した状態で, 繰返し冷却・加熱を行い, 熱サイクルに対する変態温度および形状記憶特性の安定性に

ついて検討を行った。

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, Ti-50at.%Niと52at.%Niの2種類の合金薄膜を作製した。薄膜の組成はEPMAにより分析した。

作製後, ガラス基板からはく離させ真空封入した後, 結晶化を行うために773Kで1hの熱処理を施した。熱処理後, 示差熱分析装置を用いてTi-50at.%Ni 合金薄膜に対して273~393K, Ti-52at.%Ni 合金薄膜に対しては123~323Kの温度範囲で10K/minの冷却・加熱を40回行い, 熱サイクルに対する変態温度の安定性を評価した。

さらに, 加熱炉を備えた小型の引張り試験機を用いて, 母相の状態になるまで加熱した試料に一定荷重(120MPa)を負荷し, Ti-50at.%Ni 合金薄膜の場合は223~473K, Ti-52at.%Ni 合金薄膜の場合には123~373Kの温度範囲で10K/minの冷却・加熱を100回行い, その時の形状変化を測定することにより形状記憶特性の安

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

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

Fig. 1 Effect of thermal cycling on DSC curves upon (a) cooling and (b) heating for a Ti-50at.%Ni thin film annealed at 773K for 1 h. N indicates the number of cycles.

M^* : martensitic transformation temperature,
 A^* : reverse martensitic transformation temperature,
 R^* : R-phase transformation temperature

定性を評価した。なお、本試験に用いた試験片の大きさは幅 1 mm, ゲージ長 5 mm, 厚さ 6~9 μm である。

3. 実験結果

3. 1 Ti-50at.%Ni 合金薄膜

図 1 に、Ti-50at.%Ni 合金薄膜について繰返し冷却・加熱を行った場合の示差熱分析の結果を示す。ここで 1 回目のデータがないのは、マルテンサイト変態温度が 331K と室温よりも高く、熱処理後の水冷時に 1 回目のマルテンサイト変態が既に起きてしまうためである。

図 1 (a) に示した冷却時の結果では、2 回目の冷却過程において相変態に伴う発熱ピークは一つしか検出されなかった。しかし、3 回目以降ピークは R 相変態とマルテンサイト変態に相当する二つのピークにはっきりと分かれることがわかった。これは、マルテンサイト変態のピーク温度が冷却・加熱の繰返しによって低下した結果、R 相変態のピークが現れたためと考えられる。さらに熱サイクル数を増やすとマルテンサイト変態のピーク温度は低下するが、一方、R 相変態のピーク温度はほとんど変化しないことから、両者のピーク温度の差は繰返しとともに大きくなることがわかった。なお、2 回目の冷却曲線にみられるピークは、マルテンサイト変態のみによるものか、あるいは R 相変態とマルテンサイト変態のピークが重なったものなのかは明らかでない。

一方、図 1 (b) に示す加熱時の結果では、逆 R 相変態のピークは認められず、逆マルテンサイト変態のみの 1 段の変態で母相に戻ってしまうことがわかった。図から明らかにように逆マルテンサイト変態温度は熱サイクル

Fig. 2 Transformation temperature as a function of the number of thermal cycles for the Ti-50at.%Ni thin film.

Fig. 3 Strain vs. temperature curves under a stress of 120MPa for a Ti-50at.%Ni thin film subjected to thermal cycles of (a) 1, (b) 25, (c) 50 and (d) 100 times.

ϵ_M : martensitic transformation strain,
 ϵ_P : plastic strain

数とともに低下した。

上述の示差熱分析で得られた変態温度の変化を、図 2 に繰返し数で整理して示す。繰返しの初期にマルテンサイト変態温度 (M^*) と逆マルテンサイト変態温度 (A^*) は、大きく低下し、20 回を超えると変化量は少なくなる傾向がみられた。特に逆マルテンサイト変態温度よりもマルテンサイト変態温度の低下が大きいために、温度ヒステリシスは繰返しの初期に大きくなることがわかった。一方、R 相変態温度 (R^*) は繰返しの初期から大きな変化はみられずほぼ一定になることがわかった。これらの結果は、バルク材で得られている結果⁶⁾とも一致する。

次に、荷重を負荷した状態で熱サイクルを行った場合

の形状記憶特性の変化を示す。図3は、試料に120MPaの荷重を負荷した状態で冷却・加熱を繰返すことにより得られたひずみ-温度曲線である。ここでの繰返し数は負荷してから熱サイクルの回数を示している。既に述べたように示差熱分析では、冷却過程においてR相変態を含む2段の変態が認められたが、荷重を負荷した試験では、図3に示すようにR相変態はみられず、マルテンサイト変態による1段の変形のみが認められた。一般に、応力を負荷するとマルテンサイト変態温度およびR相変態温度は上昇するが、変化量はマルテンサイト変態温度の方が大きい。その結果、高応力下では、マルテンサイト変態温度がR相変態温度を超えてしまう場合があり、その時R相変態はみられなくなる¹⁾。図1と図3を比較すると、薄膜のマルテンサイト変態温度は荷重の負荷によって331Kから336Kまで上昇しており、その結果、R相変態がみられなくなったと考えられる。図3に示した温度-ひずみ曲線の形状からわかるように正変態と逆変態の間の温度ヒステリシスは繰返しとともに小さくなることがわかった。また、熱サイクル後の塑性ひずみ(ϵ_p)は1回目の場合、0.36%と大きいですが、50回を超えると小さくなり、ほぼ一定になる。

図4に、上記の試験で得られた変態温度の変化を繰返し数で整理して示す。変態温度は、図3に示したようなひずみ-温度曲線から変態開始温度と変態終了温度を接線法で測定し⁵⁾、それらを平均することによって求めた。示差熱分析の結果と同様に、繰返しの初期にマルテンサイト変態温度および逆マルテンサイト変態温度は大きく低下した。しかし、その変化量は、示差熱分析の結果と異なり、逆マルテンサイト変態温度の方がマルテンサイト変態温度に比べて大きく、その結果、温度ヒステリシスは逆に小さくなることがわかった。マルテンサイト変態温度と逆マルテンサイト変態温度のこのような繰

Fig. 4 Transformation temperatures under a stress of 120 MPa as a function of the number of thermal cycles for the Ti-50at.%Ni thin film.

返しにおける変化は約20回まででその後はほぼ一定になった。

図5に、変態ひずみ(ϵ_M)と塑性ひずみ(ϵ_P)の変化を繰返し数で整理して示す。変態ひずみは4.2%で、繰返しによらずほぼ一定になることがわかった。塑性ひずみは繰返しの初期に大きな値を示すが、繰返しとともに次第に小さくなった。しかし、100回前後でも約0.03%を示し、非常に僅かであるが、塑性ひずみが蓄積される。

3. 2 Ti-52at.%Ni 合金薄膜

図6にTi-52at.%Ni 合金薄膜の示差熱分析の結果を

Fig. 5 Martensitic transformation strain (ϵ_M) and plastic strain (ϵ_P) under a stress of 120 MPa as function of the number of thermal cycles for the Ti-50at.%Ni thin film.

Fig. 6 Effect of thermal cycling on DSC curves upon (a) cooling and (b) heating for a Ti-52at.%Ni thin film annealed at 773K for 1 h. N indicates the number of cycles.

M* : martensitic transformation temperature,
A* : reverse martensitic transformation temperature,
R* : R-phase transformation temperature,
R* : reverse R-phase transformation temperature

Fig. 7 Transformation temperature as a function of the number of thermal cycles for the Ti-52at. %Ni thin film.

Fig. 9 Transformation temperatures under a stress of 120 MPa as a function of the number of thermal cycles for the Ti-52at.%Ni thin film.

Fig. 8 Strain vs. temperature curves under a stress of 120MPa for a Ti-52at.%Ni thin film subjected to thermal cycles of (a) 1, (b) 25, (c) 50 and (d) 100 times.

Fig. 10 Martensitic transformation strain (ϵ_M), R-phase transformation strain (ϵ_R), and total transformation strain (ϵ_{M+R}) under a stress of 120MPa as a function of the number of thermal cycles for the Ti-52at.%Ni thin film.

示す。冷却時にマルテンサイト変態とR相変態，加熱時に逆マルテンサイト変態と逆R相変態のそれぞれ2段の変態が認められた。この薄膜では，それぞれの変態温度のピークは繰返しによらずほぼ一定になっていることがわかる。

図7に，上述の示差熱分析で得られた変態温度の変化を繰返し数で整理して示す。マルテンサイト変態温度は，5 K程度低下しているが，逆マルテンサイト変態温度はほぼ一定になっており，Ti-50at.%Ni 合金薄膜に比べて安定した特性が得られた。

次に，荷重を負荷した状態で熱サイクルを行った場合の形状記憶特性の変化を示す。図8は，120MPaの荷重を負荷した状態で冷却・加熱を行うことにより得られたひずみ－温度曲線である。冷却による正変態では，R相変態とマルテンサイト変態による明瞭な2段の変形が観察されたが，加熱による逆変態の場合は，逆マルテンサイト変態終了温度と逆R相変態開始温度が接近しており，

両者の形状変化をはっきりと区別することはできなかった。温度ヒステリシスは，繰返しの初期に小さくなり，25回目以降，安定することがわかった。

上記の試験によって得られた変態温度の変化を繰返し数で整理して図9に示す。マルテンサイト変態温度は繰返しによらずほぼ一定であり，逆マルテンサイト変態温度は25回ぐらいまでに5 K程度低下するがその後はほぼ安定している。R相変態温度は繰返しの初期に僅かに上昇するが，その後はほぼ一定になることがわかった。

図10に変態ひずみと塑性ひずみの変化を繰返し数で整理して示す。この結果から，マルテンサイト変態ひずみは2.2%，R相変態ひずみは0.27%で，熱サイクルの影響を受けず，ほぼ一定になることがわかった。また，塑性ひずみはほとんど観察されなかったために，図中には示されていない。

4. 考 察

既に述べたように、Ti-50at.%Ni 合金薄膜では、無負荷の状態で冷却・加熱を行った示差熱分析と120MPaの負荷を与えて冷却・加熱を行った熱機械試験のいずれにおいても、熱サイクルによってマルテンサイト変態温度および逆マルテンサイト変態温度が10~20K程度低下することがわかった。一方、Ti-52at.%Ni 合金薄膜の場合、変態温度の変化量は示差熱分析および熱機械試験のいずれにおいても5K程度であり、Ti-50at.%Ni 合金薄膜に比べて安定した特性を示した。

また、塑性ひずみは、Ti-52at.%Ni 合金薄膜ではほとんど観察されなかった。これに対して、Ti-50at.%Ni 合金薄膜の場合は20回目付近から塑性ひずみが小さくなるものの、0%にはならず繰返しとともに僅かながらひずみが蓄積していくことがわかった。

以上のように、Ti-50at.%Ni 合金薄膜に比べてTi-52at.%Ni 合金薄膜の方が形状記憶特性が安定している理由として、以下のような微細組織の違いが考えられる。

Ti-50at.%Ni 合金薄膜は、平衡状態図から明らかにようにTiNi単相の組織になっており⁷⁾、そのためにひずみを受け易く薄膜の内部に徐々に加工組織が形成される。形成された加工組織の内部応力場は変態に伴う形状変化を抑制する効果をもつために、変態が起きにくくなって、繰返しとともに変態温度が低下すると考えられる。この効果は、既に述べたようにR相変態よりも形状変化が大きいマルテンサイト変態で顕著になるものと思われる。さらに、変態温度の低下は、加工組織が形成され易い繰返しの初期に大きく現れ、加工硬化によって塑性変形が起きにくくなる、すなわち塑性ひずみが小さくなると変化の程度が小さくなると考えられる。

一方、Ti-52at.%Ni 合金薄膜は、平衡状態図⁷⁾の上ではTiNiとTiNi₃の2相領域にあるが、低温で熱処理を行った場合、TiNi₃相に代わって準安定相のTi₃Ni₄相がTiNi結晶粒の内部に微細に析出することが知られている⁸⁾。このような組織は、塑性変形を抑制する効果を有するために上記のような加工組織が形成されにくく、既に述べたように熱サイクルを与えても変態温度がほとんど変化しないものと考えられる。バルク材においても、時効処理によって析出物が形成されるTi-51.6at.%Ni合金の場合、熱サイクルの影響は少ないが、等原子比に近いTi-49.8at.%Ni合金は、熱サイクルの影響が大きくなることが報告されている⁹⁾。

また、Ti-52at.%Ni 薄膜について120MPaの荷重下で熱サイクルを行った場合、逆マルテンサイト変態温度は熱サイクルの初期に5K程度低下したが、その後は一定になることがわかった。このことは、薄膜においてもバルク材⁹⁾と同様にトレーニングによって形状記憶特

性を安定化できることを示している。

示差熱分析と熱機械試験の結果を比較すると、Ti-50at.%Ni 合金薄膜とTi-52at.%Ni 合金薄膜のいずれにおいても、示差熱分析では、マルテンサイト変態温度の低下が大きく温度ヒステリシスは大きくなる傾向を示し、熱機械試験では、逆マルテンサイト変態温度の低下が大きいために温度ヒステリシスは小さくなることがわかった。熱サイクルが形状記憶特性に影響を与える理由は、既に述べたように熱サイクル中に変態の繰返しに伴って薄膜の中に転位が導入され、その結果、形成された加工組織の内部応力場が形状変化を伴うマルテンサイト変態に影響を与えることにある。従って、上記の結果は、荷重を負荷していない状態で熱サイクルを与えた場合と荷重を負荷した状態で熱サイクルを与えた場合とで形成される加工組織が異なることを示唆しているものと考えられるが、詳細については、さらに検討が必要である。

5. 結 論

773Kで1hの熱処理を行ったTi-52at.%NiとTi-50at.%Ni 合金薄膜の形状記憶特性について熱サイクルの効果を検討した結果、示差熱分析と熱機械試験の結果から以下のことがわかった。

- (1) 示差熱分析では、Ti-50at.%Ni 合金薄膜のマルテンサイト変態温度と逆マルテンサイト変態温度は、繰返しの初期に10~20K程度低下するのに対して、Ti-52at.%Ni 合金薄膜では、変態温度の低下は5K程度であることがわかった。
- (2) 熱機械試験では、Ti-50at.%Ni 合金薄膜は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繰返しの初期に10~20K程度低下した。一方、Ti-52at.%Ni 合金薄膜では、マルテンサイト変態温度はほぼ一定であり、逆マルテンサイト変態温度も繰返しの初期に5K程度低下するが、その後はほぼ一定になった。このことからTi-52at.%Ni 合金薄膜は、ある程度のトレーニングをすることにより安定した変態温度が得られることがわかった。
- (3) 変態ひずみは、Ti-50at.%Ni 合金薄膜とTi-52at.%Ni 合金薄膜ともにほぼ一定になることがわかった。一方、塑性ひずみは、Ti-50at.%Ni 合金薄膜において認められたが、Ti-52at.%Ni 合金薄膜ではほとんど観察されないことがわかった。
- (4) 以上のことから、Ti-52at.%Ni 合金薄膜は、120MPaの荷重下で安定した形状記憶特性を示すことがわかった。

終わりに、本研究の一部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 July 20, 1995 ; Accepted November 20, 1995)

文 献

- 1) 宮崎修一, 石田 章; 金属, **63**, (3), 9 (1993)
 - 2) A. Ishida, A. Takei and S. Miyazaki; *Thin Solid Films*, **228**, 210 (1993)
 - 3) K. Nomura, S. Miyazaki and A. Takei; *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **18B**, 1049 (1994)
 - 4) S. Miyazaki and A. Ishida; *Materials Transactions, JIM*, **35**, 14 (1994)
 - 5) A. Ishida, A. Takei, M. Sato and S. Miyazaki; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 360, 381 (1994)
 - 6) T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu; *Trans. JIM*, **28**, 883 (1987)
 - 7) M. Hansen and K. Anderko; *Constitution of Binary Alloys*, p. 1050 (Mcgraw-Hill Book Co., 1958)
 - 8) S. Miyazaki, S. Kurooka, A. Ishida and M. Nishida; *IUMRS-ICAM-93* (1993)
 - 9) 宮崎修一, 坂本英和; 日本金属学会会報, **24**, (1), 33 (1985)
- ~~~~~