

形状記憶合金粒子を分散した高加工性 Smart Composite の作製

豊橋科学技術大学 生産システム工学系
助教授 土谷 浩一
(平成9年度研究開発助成 AF-97020)

キーワード：形状記憶合金、スマートマテリアル、複合材料、プラズマ焼結、制振材料

1. 研究の背景

TiNi に代表される形状記憶合金は温度センサーとアクチュエータの機能を併せ持つ典型的なスマートマテリアルである。またマルテンサイト変態温度付近での弾性率の低下やマルテンサイト相の双晶界面の移動による大きな振動減衰能を有するため、制振材料としても注目されている。しかし TiNi 合金は冷間加工や切削が非常に困難である。そこで TiNi 合金の粒子や線材を Al 合金等に分散させることで、上述の様な形状記憶合金の特性を有し且つ加工しやすいスマート複合材料 (smart composite) が得られるであろう。

しかしこれまでに研究されている形状記憶合金を用いた複合材料は繊維を用いたもののみであり [1]、TiNi を粒子の形状で用いた例は数が少ない。

そこで本研究では Al 中に TiNi の粒子を分散させた複合材料をプラズマ焼結により作製し、4 点曲げ試験によりその機械的特性を評価する事を目的として実験を行った。

2. 実験方法

2-1. 試料粉末

Al 粉末は市販の純度 99.9%、#80 (<180 μm) の物を用いた。TiNi 粒子は大同特殊鋼によりガスアトマイズ法で作成された合金組成 Ti-55.8wt%Ni の物を用いた。しかし、そのままでは平均粒度 1000 μm と大きな粒子を含んでいたため、#32 (<500 μm) の篩を用いて分級後使用した。

2-2. 焼結体の作成

Al-TiNi の複合材を作成するため住友石炭鉱業 (株) 製放電プラズマ焼結装置 SPS-1030 を用いて温度 773K でプラズマ焼結を行った。Al 粉末中に 10~40vol% の TiNi 粒子を添加し、バインダーとしてメタノールを少量 (1 ~ 2 ml) 加えハンドシェイクを行い試料粉末とした。得られた試料粉末をカーボン治具内に 3 g 仕込みハンドプレスで成形後、メタノールを蒸発させる目的で 15 分間真空引きを行った。焼結は温度 773 K、圧力 50 MPa、焼結時間 10 分で行った。

2-3. 熱分析

TiNi 粒子のマルテンサイト変態温度を明らかにする目的で、リガク (株) 製 8230L 示差走査型熱分析装置 (Differential Scanning Calorimetry ; DSC) を用いて熱分析を行った。測定温度は 120~320 K、加熱・冷却速度 10 K/min とした。Al-TiNi 焼結体についても同様な条件で分析を行った。

2-4. 曲げ試験

ワイヤー放電加工機を用いて円盤状の焼結体から短冊状試料を切り出した。曲げ試験には島津製作所 (株) 製万

能試験機 AG-B500 を使い、上部支点間距離 12mm、下部支点間距離 20mm、試験温度範囲 213K~室温、クロスヘッド降下速度 0.2mm/min. で曲げ試験を行った。

3. 実験結果と考察

TiNi 粒子及び Al-10~30vol.%TiNi 焼結体の光学顕微鏡写真を図 1 に示す。この写真より TiNi 粒子内には第 2 相らしき物は見えず、結晶粒は 10 μm 程度であることがわかる。Al-10~30vol.%TiNi では、いずれの焼結体においても TiNi 粒子が均一に分散した良好な焼結体であることがわかる。しかし 40vol.%以上 TiNi 粒子を含む焼結体では、TiNi 粒子同士が接触しその間に空隙が生じたため、良好な焼結体は得られなかった。またマトリックス/粒子界面に反応相は認められない。

今回用いた TiNi 粒子の構造を確認するため X 線回折を行った結果を図 2(a) に示す。B2 構造に対応するピークのみが見られ、粒子は単相であることがわかる。Al-TiNi 焼結体の X 線回折結果を図 2(b) に示す。この図より、Al マトリックス、TiNi のピークの他に、 $2\theta = 47^\circ$ 付近に微少なピークが見られるが、これは焼結時に界面に生成した化合物と思われる。

Al-TiNi 焼結体における Al、Ti、Ni 原子の分布状況を図 3 に示した。点分析の結果では、Al 中の Ni、Ti、および TiNi 中の Al 量は 1% 以下あり検出誤差の範囲内であると思われる。Al-TiNi 界面付近では反応相の生成によると思われるより顕著な濃度変化が見られたが、光学顕微鏡観察、X 線回折の結果と合わせて考えると反応相は極微量であると考えられる。

TiNi 粒子の熱分析結果を図 4(a) に示す。冷却時に 260 K、230 K で発熱ピークが見られ、加熱時には 267 K に吸熱ピークが見られる。2 つの発熱ピークはそれぞれ R 相変態、

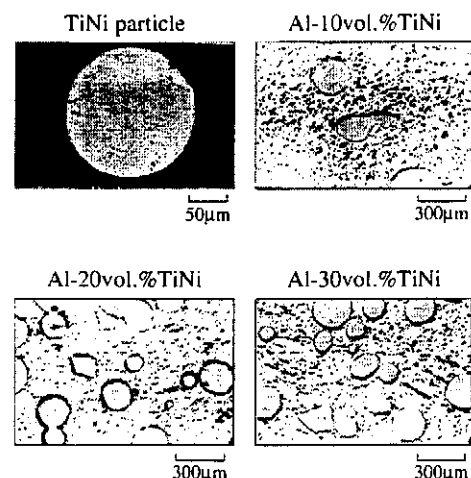


図 1 Al-TiNi 焼結体の SEM 像。

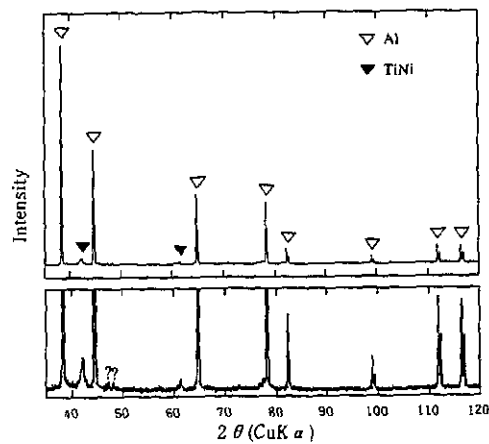
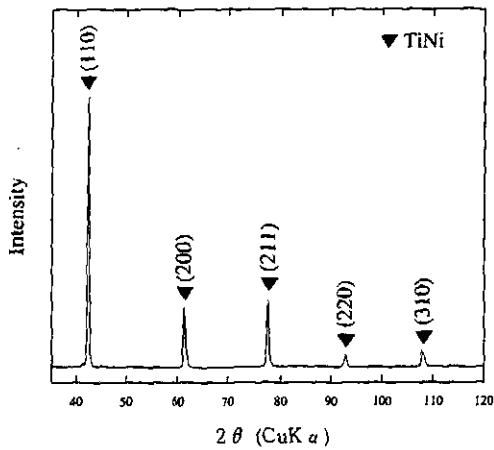


図 2 (a)TiNi 粒子の X 線回折パターン。(b)Al-TiNi 焼結体の X 線回折パターン。

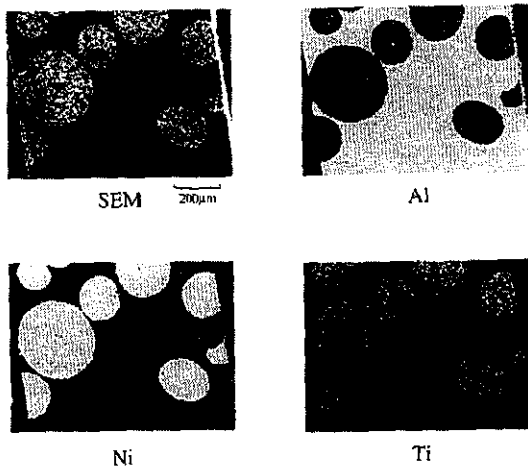


図.3 Al-TiNi 焼結体の元素分析像

マルテンサイト変態に対応する。DSC より決定される M_s 点は 232.6 K、 M_f 点は 217.8 K また A_s 点、 A_f 点はそれぞれ 250.9 K、294.9 K である。Al-30vol%TiNi 焼結体の熱分析結果を図 4 (b) に示す。これによると、 M_s 、 M_f は TiNi 粒子単体とほぼ同じであるが、 A_s および A_f がそれぞれ 283.4 K、305 K となり、10 K 以上上昇している。これは Al マトリックスによる拘束が TiNi 粒子の逆変態を阻害するた

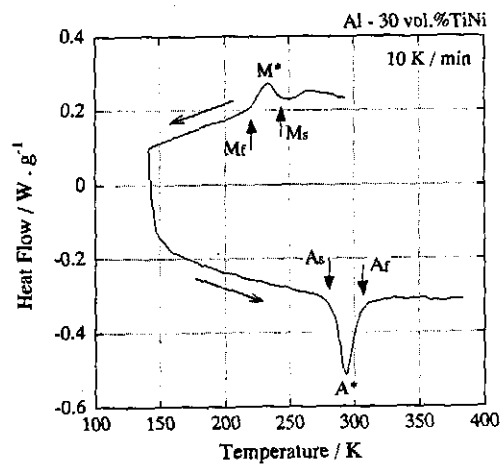
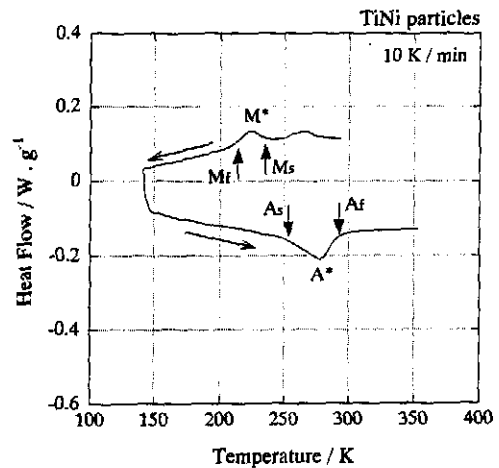


図 4 TiNi 粒子および Al-TiNi 焼結体の DSC 曲線。

めと思われる。

Al 及び Al-TiNi 焼結体の 4 点曲げ試験で得られた変位-荷重曲線を図 5 に示す。この図より試験温度の低下に伴い見かけの加工硬化率が上昇していることが分かる。試験途中に除荷を行い TiNi の擬弾性挙動による変形の戻りを見ようと試みたが、顕著な擬弾性挙動は見られなかった。また、荷重-変位曲線の荷重が大きな変位で急激に低下しているものがあるが、これは試験片に Al/TiNi 粒子の界面から割れが生じたためである。このような曲線は試験温度が高い場合にのみ見られる。高温では界面強度が母相の変形強度よりも低いためにこの様な割れが生じるが後述するように変態温度に近い変形温度では TiNi 粒子は応力誘起マルテンサイト変態、またはマルテンサイト相の双晶変形によって比較的低応力で変形するため Al マトリックスの変形に追従できるため割れは生じない。

図に示す様に荷重変位曲線の弾性変形部分に直線を引き、その線に平行な線を変位 0.1mm の位置より引き、荷重-変位曲線と交わった点の荷重を $F_{0.1}$ とした。このように 0.1mm の塑性たわみが得られる荷重 $F_{0.1}$ を求めた。その温度依存性を図 6 に示す。比較のために Al 焼結体についての結果も示した。

Al 焼結体では温度の低下に伴い $F_{0.1}$ はわずかに増加した。Al-10vol%TiNi では温度による $F_{0.1}$ のばらつきが大きく温度依存性は見られなかった。Al-20vol.%TiNi では $F_{0.1}$ は 243K で最低を示し、243K、253K の温度以外では Al より高い値を示した。Al-30vol.%TiNi では $F_{0.1}$ は 253K で

最低を示し、243K、253K以外の温度では全てAlより高い値を示した。

一般的な形状記憶合金の変形機構は以下のような温度依存性を示す[2]。高温では母相の塑性変形により変形するが、変形温度がマルテンサイト変態温度に近づくにつれ変態誘起応力が低下し、母相の降伏応力より低くなると応力誘起マルテンサイト変態により、その変態歪みに相当する変形が生じる。この変態誘起応力 σ_M は次式で与えられる[3]。

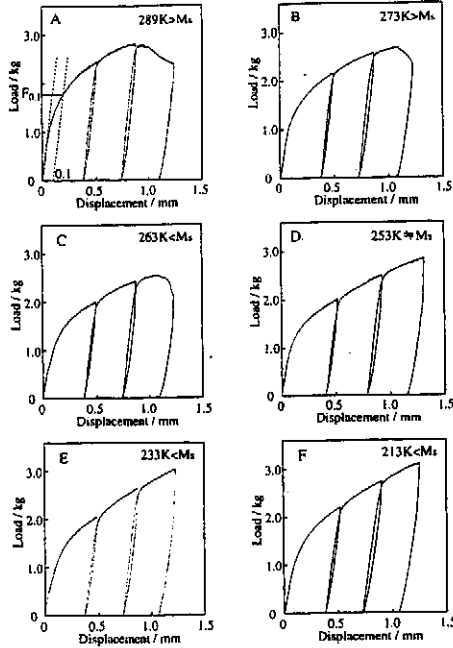


図5 変位-荷重曲線。

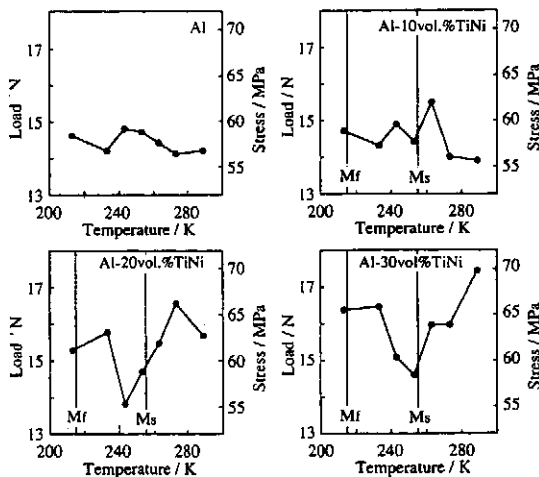


図6 変形荷重の温度依存性。

$$\sigma_M = - \frac{S \Delta T}{V_m \epsilon}$$

ここでSは変態エントロピー、 V_m はモル体積、 ϵ は変態歪

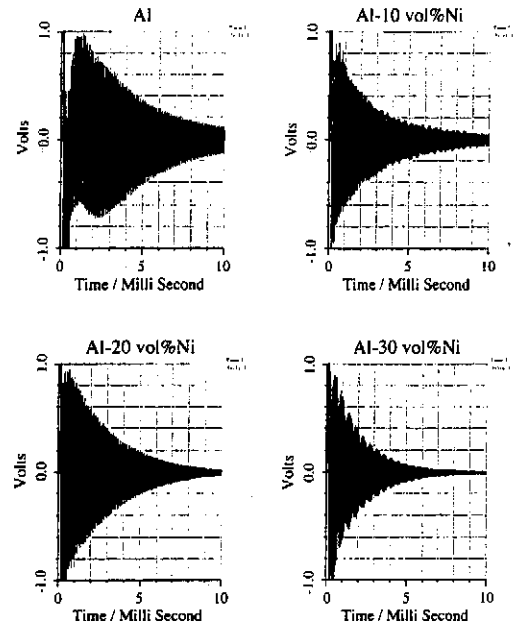


図7 Al-TiNi焼結体の制振能試験結果。

み、 $\Delta T (=T_{test} - T_0)$ は試験温度 T_{test} と変態温度 T_0 の差である。従って、変態誘起応力は ΔT に比例して減少し、変態温度で0となる。変態温度以下では、マルテンサイト相に含まれる双晶界面の移動・変形双晶の生成及び転位による塑性変形により歪みが生じる。これに必要な応力は温度低下とともに緩やかに上昇する。Al-20、30vol.%TiNiにおける $F_{0.1}$ 温度依存性は、このような形状記憶合金の性質を反映しているといえる。

しかし、 M_s 点以上での直線の傾きを比較するとは約5.0MPa/Kとなっているのに対し、Al-TiNi焼結体ではAl-20vol.%TiNiの場合、約0.22MPa/K、Al-30vol.%TiNiの場合、約0.32MPa/Kと大幅に減少している。これは、母相であるAlの変形応力が温度によって大きく左右されないことが影響していると思われる。

図7には自由振動法で測定した室温における振動減衰曲線である。横軸は振動励起後の時間、縦軸の弾圧は振幅に対応している。これらと比較するとAl焼結体比べてAl-TiNi複合材料では減衰時間が短く、この傾向はTiNi粒子の体積分率が高いほど顕著である事がわかる。一般に形状記憶合金はマルテンサイト変態またはマルテンサイト相の双晶境界移動により大きな制振能を示すとされている[4]。

DSCの結果よりTiNi粒子は室温で母相の状態にあるので振動の減衰は応力誘起マルテンサイト変態、または焼結の際に生じたポイドによるものが大きいと思われるが、その詳細についてはさらに詳しい実験を行う必要がある。

5. 結論

1. Al-10~30vol.%TiNiの試料はAl中にTiNi粒子が均一に分散し良好な焼結体がえられた。しかし、40vol.%TiNi以上の焼結体ではTiNi粒子同士が多数接触し、良好な焼結体を得ることはできなかった。

2. Al-10vol.%TiNiの焼結体では、温度変化による $F_{0.1}$ へ

の系統的变化は見られなかった。

3. Al-20, 30vol.%TiNi の焼結体の $F_{0.1}$ は、マルテンサイト変態開始温度付近 (253K) で低い値を示した。

4. TiNi 粒子を含む焼結体では Al 焼結体と比べて大きな室温制振能を示した。

参考文献

[1] W. D. Armstrong and H. Kino, *J. Intelligent Materials Systems and Structures*, vol. 6, (1995), 809.

[2] M. Ahlers, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 30, (1987), 135.

[3] 宮崎修一、大塚 和弘、*金属* 8月号 (1989) ,2.

[4] K. Sugimoto, *J. de Physique*, vol. 42, (1981), 971.