

# 純Ti・純Ni板を用いた圧延によるTi-Ni合金の作成

鳥羽商船高等専門学校 電子機械工学科  
助手 北村一浩

(平成13年度奨励研究助成 AF-2001029)

キーワード：Ti-Ni合金 積層圧延材 圧延加工

## 1. 研究の目的と背景

Ti-Ni合金は形状記憶合金として様々な応用がされている実用合金である。携帯電話のアンテナや眼鏡のフレームなどの構造材の分野にとどまらず、医療分野へも応用されている。この合金は耐食性・耐摩耗性が優れており<sup>2)~3)</sup>、容易に交換が出来ない原子力発電所用の材料としても用いられている。耐摩耗性が優れていると言う事は、逆に加工性が悪い事を示している。Ti-Ni合金の応用が進まない原因に、材料コストの高さがあげられる。材料コストが高い主な原因は、加工コストが高い事である。加工コストを下げる事が出来れば、さらに応用範囲が広がると考えられる。そのため本研究では、加工の容易な純Ti・純Ni板を出発材として、あらかじめ目的の形状に加工しておき、その後熱処理により固相拡散を行う事によりTi-Niを作成する事を目的としている。加工コストをできるだけ抑えるために、試料作成には入手が容易なTi板とNi板を用い、金属切断用のはさみを用いて出発材の加工を行った。圧延に関しても冷間圧延法を用いて、単ロールの安価な圧延機を用いて試料を作成した。圧延により作成した試料は金属切断用のはさみで簡単に切断可能なほど加工が容易であった。

## 2. 実験方法

試料作成には厚さ0.1mmの99.5%のTi板と99.7%のNi板を用いた。この板材を幅1cmに切り出し、圧延用の試料とした。Ti板、Ni板ともに5枚ずつ交互に重ね、圧延機を用いて室温にて冷間圧延を行った。圧延には吉田製作所製の小型電動圧延機（ロール径3cm）を用いた。50 $\mu$ mまで圧延を行った後、試料を半分に切り重ね、さらに圧延を行った。この作業を3回繰り返した。この試料は、金属切断用のはさみで容易に切断できるので、この状態で複雑な形状を作成する事も可能である。今回の測定では、金属切断用のはさみを用いて縦2cm、横1cm形状になるように切断した。試料厚さは50 $\mu$ mである。図1は、今回作成した試料をである。この試料に対して973K,1073K,1173K,1273Kで、12時間または24時間熱処理を施し、固相拡散によりTi-Ni相が形成できるかの評価を行った。試料は熱処理時の酸化の影響を防ぐため石英管に真空封入し、熱処理終

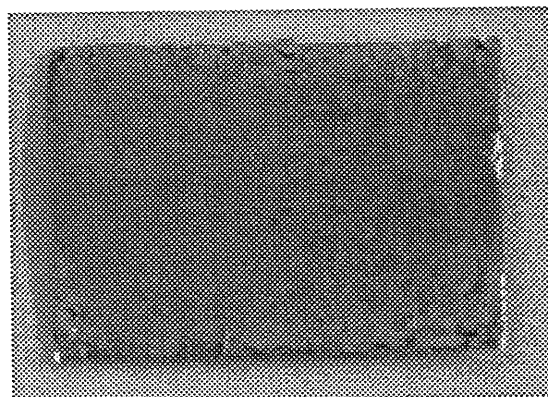


図1 今回作成した圧延材

了後ただちに水中に急冷する事で熱処理をおこなった。これらの試料に対して、X線回折測定と示差走査熱量測定を行い、Ti-Ni合金が形成されているかの確認を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 X線回折測定

本研究は、固相拡散を用いてTi-Ni单相得る研究であるため、試料内部にどのような物質が形成されるかという事が重要である。X線回折測定を行うと、試料内部でどのような物質が形成されているかの情報を得る事ができる。そこで、まずはじめにTi-Ni合金单相のX線回折プロファイルを示す。図2は、Ti-50.2at%Niの

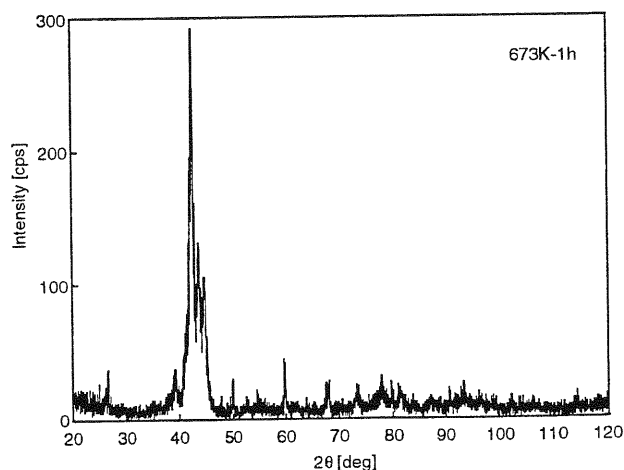


図2 Ti-50.2at%Ni 673K 1時間材のX線回折プロファイル

試料に673K-1時間の熱処理を行った試料のX線回折プロファイルである。この試料は、測定温度で母相とマルテンサイト相の両相が混在した状態である。このプロファイルの特徴は、42°付近に存在する母相の(110)ピークと39°付近になるマルテンサイト相のピークが存在することである。この2つのピークを目安にする事でTi-Ni合金の相を同定する事ができる。

図3にTi-Ni合金薄膜のX線回折プロファイルを示す。この薄膜は結晶化しておらず、アモロファス状態である。アモロファス状態の試料では、このようなブロードなピークが現れる。今回作成した試料がもし結晶化していなければ、このようなプロファイルが現れる。これらの情報を元に、今回作成した積層圧延材について、評価を行う事にする。

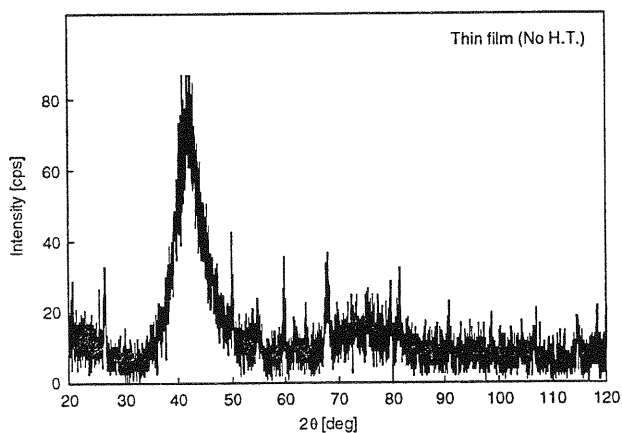


図3 Ti-Niアモロファス試料のX線回折プロファイル

図4は、973K-12時間の熱処理を施した試料のプロファイルである。Ti-Ni単相の母相及びマルテンサイト相のピークは現れていない。また、Ti単体やNi単体のピークが現れており、この熱処理温度では、TiとNiがそのまま存在している事が明らかになった。この結果、この熱処理条件では、固相拡散が十分に進まない事が

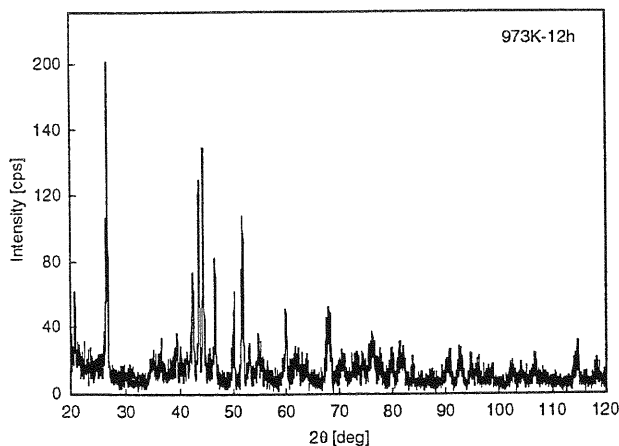


図4 973K 12時間で熱処理を行った積層材のX線回折プロファイル

明らかになった。

図5は、1073K-12時間で熱処理を行った試料のX線回折プロファイルである。Ti-Niの母相のピークが現れており、Ti-Niの単相が存在する事が明らかになった。

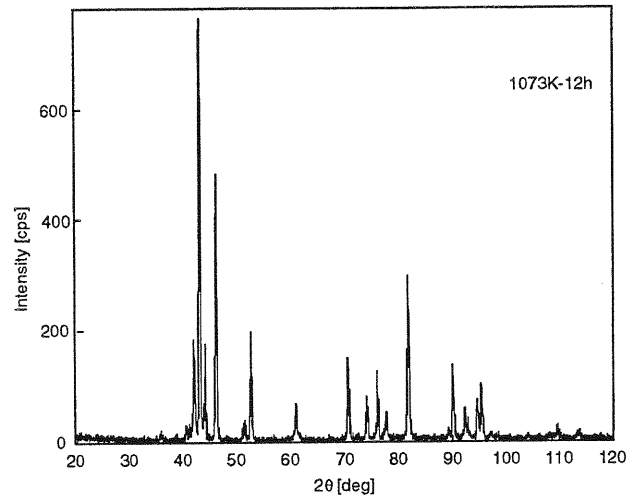


図5 1073K 12時間で熱処理を行った積層材のX線回折プロファイル

図6は、1073K-24時間で熱処理を行った試料のX線回折プロファイルである。Ti-Niの母相のピークとマルテンサイトのピークがはっきり現れており、Ti-Niの単相が存在する事が明らかになった。

図7は、1173K-12時間の熱処理を行った試料のX線

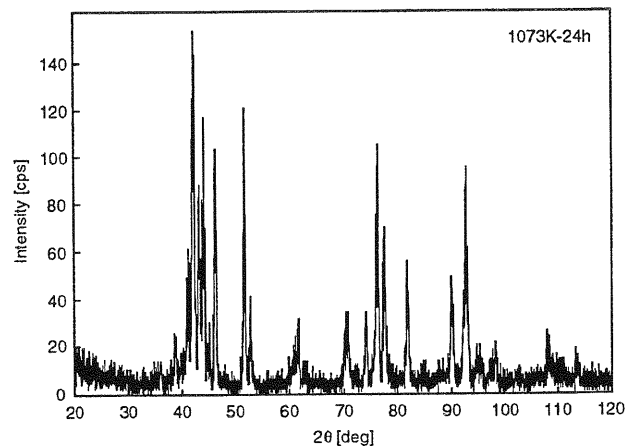


図6 1073K 12時間で熱処理を行った積層材のX線回折プロファイル

回折プロファイルである。Ti-Ni母相のピークが現れているが、マルテンサイトのピークは現れなかった。

図8は、1173K-24時間の熱処理を行った試料のX線回折プロファイルである。12時間材同様にTi-Ni母相のピークのみが現れ、マルテンサイトのピークは現れなかった。その他に、TiNi<sub>3</sub>などのピークが現れており、Ti-Ni単相のボリュウムフラクションは少ない。

図9は、1273K-24時間の熱処理を行った試料のX線

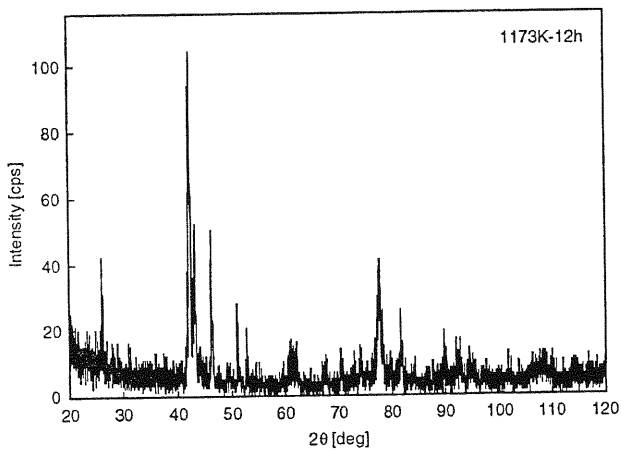


図7 1173K 12時間で熱処理を行った積層材のX線回折プロフィール

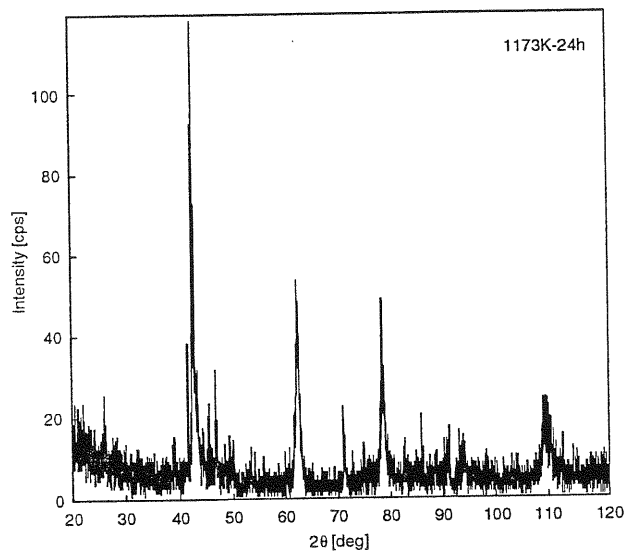


図8 1173K 24時間で熱処理を行った積層材のX線回折プロフィール

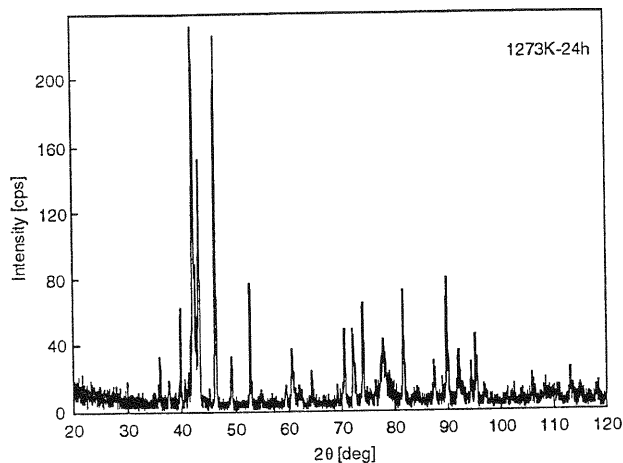


図9 1273K 24時間で熱処理を行った積層材のX線回折プロフィール

回折プロフィールである。1173K-24時間材同様にTi-Ni母相のピークが現れたが、マルテンサイトのピークは現れなかった。その他に、 $TiNi_3$ などのピークが現れており、Ti-Ni単相のボリュームフラクションは少なかった。

### 3.2 示差走査熱量測定

次に示差走査熱量測定の結果を示す。Ti-Ni合金は1次の相変態を起こす材料であり、変態・逆変態に伴って熱の出入りがある。この熱を示差走査熱量計を用いて測定する事で、変態・逆変態温度を決定することができる。熱の出入りがある組成はTi-Ni単相だけであるので、Ti-Niの単相が十分な量存在すれば、示差走査熱量測定でピークが現れる事になる。そこで、今回作成した試料について示差走査熱量測定を行った。

図10は、1073K-12時間の熱処理を行った試料の示差走査熱量測定結果である。図中の上の曲線が冷却時、下の曲線が加熱時である。この熱処理の試料では、冷却時に母相からマルテンサイトへの変態ピークが現れている。もう一つ小さなピークが320K付近に現れている。この理由は組成の揺らぎにより、マルテンサイト変態温度が2つに分離したものである。また、加熱時には、マルテンサイト相から母相への逆変態ピークが現れている。この事は、試料内部に十分な量のTi-Ni単相領域が存在することを示している。

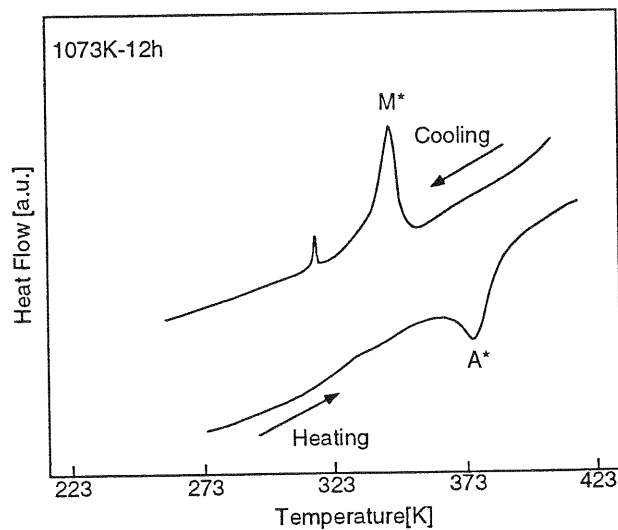


図10 1073K 12時間で熱処理を行った積層材の示差走査熱量測定結果

図11は、1073K-24時間の熱処理を行った試料の示差走査熱量測定結果である。熱処理時間の増加により、冷却時に2つに分離していたマルテンサイト変態ピークが一つになり、組成の揺らぎが小さくなっている。加熱時は、12時間の試料と同様に逆変態ピークは1つである。

図11・図12より求められた変態・逆変態温度を表1に示す。ここで表中の $M_s$ は、マルテンサイト変態開始温度、 $M^*$ は、マルテンサイト変態ピーク温度、 $M_f$ は、

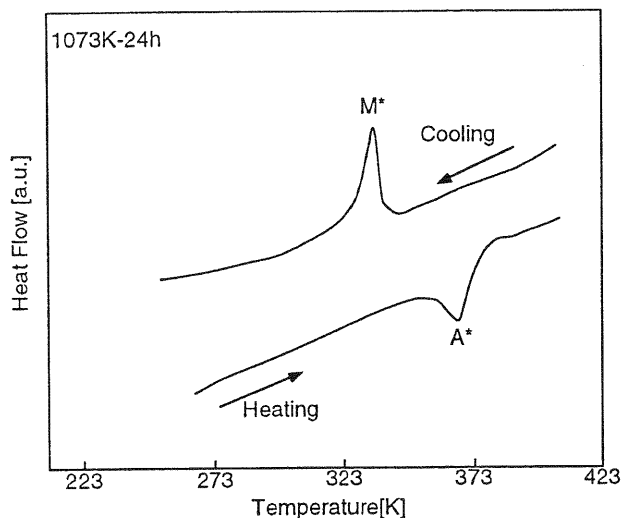


図 11 1073K 12 時間で熱処理を行った積層材の示差走査熱量測定結果

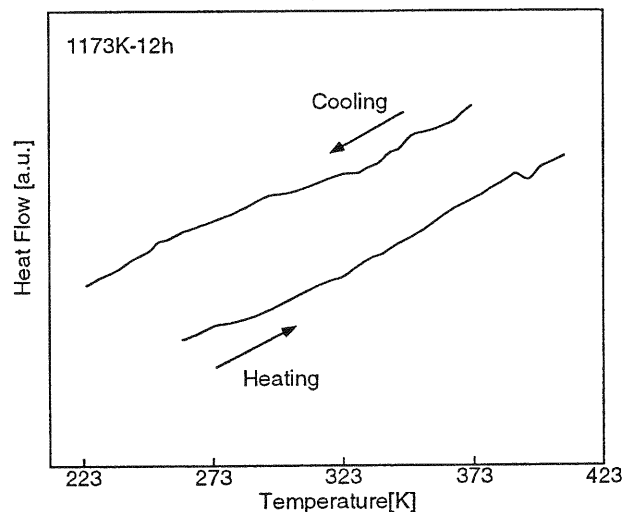


図 12 1173K 12 時間で熱処理を行った積層材の示差走査熱量測定結果

マルテンサイト変態終了温度である。また、 $A_s$ は、逆変態開始温度、 $A^*$ は逆変態ピーク温度、 $A_f$ は逆変態終了温度である。1073K材では、熱処理時間によらず、ほぼ同様の変態・逆変態温度が現れた。この事から、試料のマトリックスの合金組成はほぼ同様である事が解った。また、12時間材で分離していた変態ピークが24時間材で1つになっている事から、24時間材の方が、Ti-Ni単相の結晶化がより進んでいると考えられる。

	1073K-12H	1073K-24H
Ms	341.6	340.0
M*	336.1	334.6
Mf	329.0	324.9
As	361.5	358.2
A*	367.7	367.2
Af	377.8	374.5

表 1 1073K 材の変態・逆変態温度

図 12 は、1173K-12 時間の熱処理を行った試料の測定結果である。冷却時は変態と確認できるピークは観測されなかった。加熱時では、380K 付近で吸熱のピークが現れたが、逆変態ピークとは確認できなかった。この事は、Ti-Ni 単相のポリウムフラクションはほとんど無い事を示している。

図 13 は、1273K-24 時間の熱処理を行った試料の測定結果を示している。冷却時には小さな発熱ピークが現れたが、変態ピークとは確認できなかった。また加熱時には、逆変態に対応する吸熱ピークは現れなかった。

#### 4. 結論

(1) Ti・Ni 積層圧延材に単ロール圧延機で冷間圧延を施し積層圧延材を作成した。

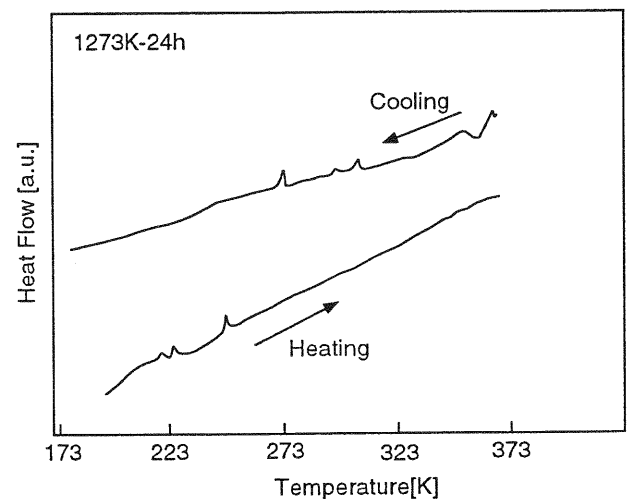


図 13 1273K 12 時間で熱処理を行った積層材の示差走査熱量測定結果

- (2) 熱処理前の積層圧延材は加工が容易であり、金属切断用はさみで容易に切断が可能であった。  
 (3) 1073K-24 時間程度の熱処理を行う事で、Ti-Ni 単相を得る事ができる事が解った。

#### 5. 謝辞

本研究の遂行にあたり、(財)天田金属加工機械技術振興財団の研究助成を受けた事を付記し、財団及び関係各位に深く感謝の意を表します。

#### 6. 参考文献

- 1) S. Miyazaki, Y. Oshida and R. Sachdeva Proc. of International Conference on Medical Application of SMA, Shanghai (1990) 170.
- 2) 押田良機, 宮崎修一 材料と環境, 40 (1991) 834.
- 3) 形状記憶合金の特性と応用展開 (宮崎修一, 佐久間俊雄, 渋谷壽一編著), (株) シーエムシー, (2001).