

## 粉末冶金と塑性加工による傾斜機能形状記憶合金の作製 Fabrication of Functionally-Graded Shape Memory Alloy

松井 良介<sup>†</sup>, 竹ノ内 良輔<sup>††</sup>  
Ryosuke Matsui<sup>†</sup>, Ryosuke Takenouchi<sup>††</sup>

**Abstract** The martensitic and the reverse transformation temperatures are directly related to the bending rigidity of the TiNi shape memory alloy (SMA) wire. The present paper aimed to obtain the functionally graded wire in which bending rigidity varies along the wire axis, and a new fabrication process of combined powder metallurgy and plastic working was proposed. A multi-layered TiNi compact with various Ti/Ni compositions was obtained by pulse current pressure sintering (SPS) which was hot-extruded into a wire. The resulting wires were investigated on the transformation temperatures and deformation properties. The differential scanning calorimetry measurements showed that functionally graded properties of transformation temperatures retained in the wire. The wire had both shape memory effect and superelasticity.

### 1. 緒言

形状記憶合金 (Shape memory alloy, 以下 SMA) は大きな変形が加熱または除荷のみで元の形状を回復する特徴を持つ。これまでに様々な合金系で形状記憶効果の発現が見出されているが、主に実用されている合金系は TiNi 系である<sup>1)2)</sup>。しかし TiNi SMA においても応用は発展途上であり、傾斜機能 TiNi SMA ワイヤ (以下, FG-TiNi SMA ワイヤ) は、医療用ガイドワイヤや自己ストローク制御式アクチュエータ、温度センサ機能を備えた新しいアクチュエータへの応用が期待される。例えば医療用ガイドワイヤへの応用のためには先端が軟らかく、末端が硬い傾斜機能を有することが要求される。そのため現状では、それぞれの部位の要求特性に応じて材料を選択し複雑に組み合わせ製造されている。

上記の現状を踏まえ、本研究においては、曲げ剛性が長手方向に徐々に変化する FG-TiNi SMA ワイヤをその製造方法と併せて考案した。この材料は、材料中で変態温度 (すなわち曲げ剛性) が徐々に変化する特徴を有する。この製造のために著者らは粉末冶金プロセスと塑性加工とを組み合わせた方法を既に提案している<sup>3)</sup>が、変態・変形特性を詳細に調査した結果は報告してこなかった。

ここでは、Ni 濃度が軸方向に沿って変化する TiNi 焼結体ピレットを熱間押し成形した FG-TiNi SMA ワイヤについて、変態温度および応力の傾斜機能特性を評価し、冷間加工による変態特性の変化を報告する。

### 2. FG-TiNi SMA ワイヤの作製プロセス

FG-TiNi SMA ワイヤの作製方法を Fig. 1 に示す。TiNi SMA ピレットは原料粉末としてガスアトマイズ Ti 粉末とカルボニル Ni 粉末を用いた。TiNi SMA ピレットの作製は以下の手順で行った。まず、Ti 粉末と Ni 粉末の混合割合は、Ti-49.8at%Ni から Ti-51.0at%Ni の範囲になるように設定した。遊星型ボールミルによる TiNi 粉末の混合条件は、テーブル回転数 200rpm、混合時間 0.6ks であった。作製した混合粉末は黒鉛型内に積層しながら充填した。このとき、下から Ni 濃度 51.0at%、50.8at%の順に 49.8at%まで 7層に積層し、パルス通電加圧焼結した。TiNi 混合粉末の充填量は Ti-49.8at%Ni から 50.8at%Ni ではいずれも 2.77g とし、Ti-51.0at%Ni は 42.7g とした。ここで、Ti-51.0at%Ni の TiNi 混合粉末の充填量が他の組成の混合粉末より多いのは、焼結後の熱間押し後、金型の構造上一定量が金型内に残存し、ワイヤとして得られないためである。焼結条件は焼結温度 1023K、焼結時間 1.8ks とし、焼結後は炉冷した。通電開始後 30s はパルス通電を、その後は直流通電

<sup>†</sup> 愛知工業大学 工学部 機械学科 (豊田市)

<sup>††</sup> (株) 東海理化電機製作所 (丹羽郡大口町)

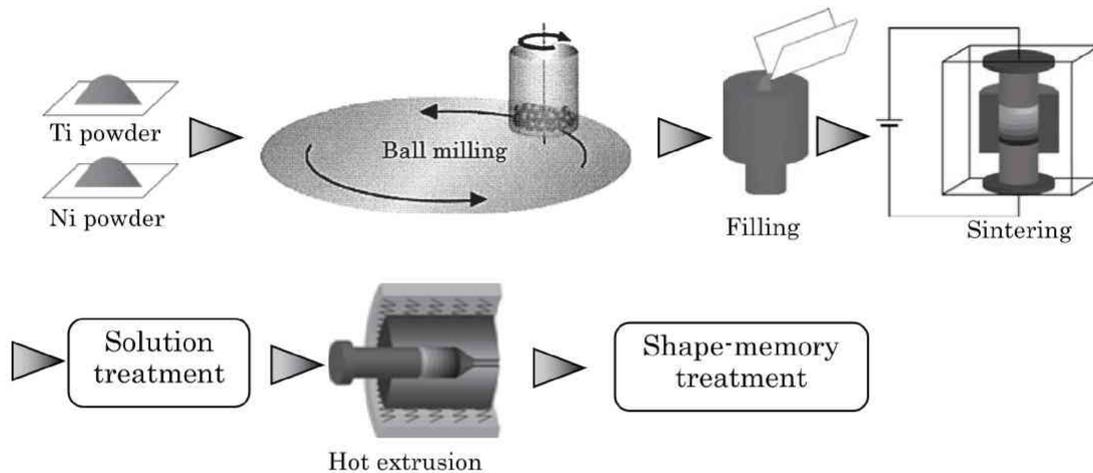


Fig. 1 Fabrication process of the functionally graded TiNi shape memory alloy wire

で焼結を行った。焼結体は直径 20mm, 長さ約 29mm の円柱形状であった。この焼結体の Ti と Ni の相互拡散を促すため, 真空雰囲気にて処理温度 1273K を 43.2ks 保持する条件にて溶体化処理を施した。この溶体化処理体に対して熱間押し成形した。装置の概要および成形条件は次章に示す通りである。また形状記憶特性を発現させるため, 押し成形後のワイヤに形状記憶熱処理を施した。形状記憶熱処理を施したワイヤは大気中で温度 773K を 3.6ks 保持し, 水冷して用意した。

### 3. 熱間押し装置および成形条件

溶体化処理体に対して熱間押し成形した。押し成形に用いるピレットには, 直径 20mm の溶体化処理体からワイヤ放電加工によって直径 5mm の円柱形状に切り出したものを使用した。潤滑剤には BN (窒化ホウ素) を用い, 成形温度は 1073K とした。成形速度は 1mm/min とし, 押し比は 6.25 (ピレット直径 5mm, ワイヤ直径 2mm) とした。また形状記憶特性を発現させるため, 押し成形後のワイヤに形状記憶熱処理を施した。形状記憶熱処理を施したワイヤは大気中で温度 773K を 3.6ks 保持し, 水冷して用意した。さらに, 形状記憶熱処理を施したワイヤの変形特性を調査するため, 室温での引張試験を行った。

冷間加工の変態特性への影響を調査するために, 溶体化処理した Ni 濃度 49.8at% 単相焼結体から幅 5mm, 厚さ 1mm の帯板材を切り出し, 熱間圧延と冷間圧延を行って DSC 測定を実施した。熱間圧延の温度は熱間押し成形と同様に 1023K とした。熱間および冷間圧延の断面減少率はそれぞれ 15%, 10% とした。

## 4. 結果および考察

### 4.1 熱間加工したワイヤの傾斜機能特性

#### 4.1.1 変態温度

形状記憶熱処理後のワイヤ各部位にて測定した DSC 曲線から得たマルテンサイト (martensite, 以下 M) 変態温度分布を Ni 濃度と  $x/L$  の関係で Fig. 2 に示す。 $x/L$  はワイヤの長さ  $L$  に対する測定位置  $x$  の相対位置を示す。ここで Ni 濃度はワイヤの横断面内の組成が一様で, かつ Ti-49.8at%Ni から Ti-51.0at%Ni まで軸方向に線形に傾斜したと仮定した場合の値を示している。 $M_s$ ,  $M_f$  は M 変態の開始・終了温度をそれぞれ表す。M 変態温度幅 ( $M_s - M_f$ ) は最小でも 78.1K であり, さらに  $M_s$  と  $M_f$  それぞれのワイヤ両端での差は 33.5, 25.6K と溶製材の場合<sup>1)</sup>の 1/5 から 1/6 程度である。ワイヤ両端での温度差が小さい原因は以下のように考えられる。押し成形後のワイヤにおいては, 同じ  $x$  の位置における表層部と中心部の Ni 濃度が異なっている。DSC 測定の際には長手方向に対して垂直に切り出した試料を用いたために, 複数の組成の層が混在する状態で変態温度を調査したことになる。このために設定した Ni 濃度の差が現れなかったものと考えられる。

この他に検討すべき項目は酸化物の影響である。熱間押し成形は大気中で行い, 且つピレットは昇温時間を含めると 3 時間程度高温に曝される。この間の酸化は避けられず, 酸化物が少なからず生成しているはずである。XRD 分析や元素分析では確認できなかったが, 一般的に酸化物の生成は特にワイヤ表層部で顕著である。Ni と比較して活性な Ti が積極的に酸化物を生成することで相対的に Ni 濃度が増加し, 全体的に変態温度が低下することが予想されるが, 詳細は今後検討する必要がある。

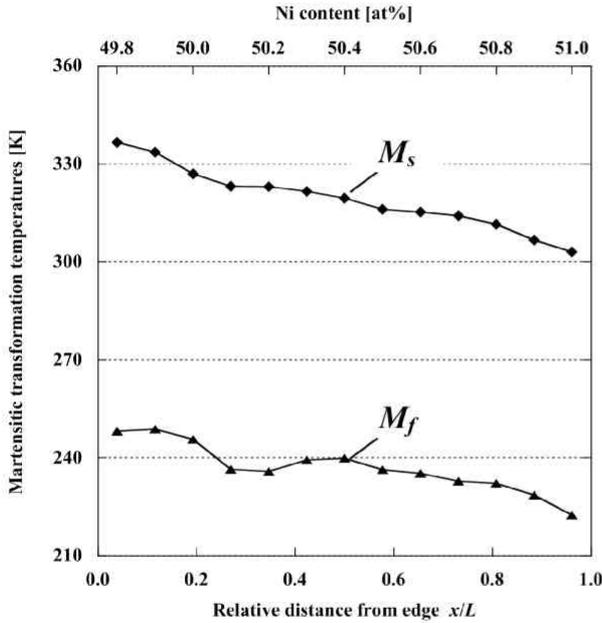


Fig. 2 Distribution of the martensitic transformation temperatures for shape-memory treated wire

4.1.2 変形特性

形状記憶熱処理を施したワイヤにおいて、室温での引張試験から得られた公称応力-公称局所ひずみ曲線を測定箇所  $x/L$  から求めた Ni 濃度とともに Fig. 3 に示す。形状記憶熱処理後のワイヤは Ti-50.4at%Ni の位置で形状記憶効果を、Ti-51.0at%Ni の位置で超弾性をそれぞれ示すことがわかる。また、Ti-50.6at%Ni の位置では部分超弾性が現れている。M 変態応力を Ti-50.4at%Ni の結果と比較すると、Ti-50.6at%Ni で 90MPa 程度、Ti-51.0at% で 150MPa 程度高い結果となった。また、負荷初期の弾性係数は Ti-50.4at%Ni で約 25GPa、Ti-50.6at%Ni で約 50GPa、Ti-51.0at%Ni で約 45GPa であり、Ti-50.4at%Ni では M 相、Ti-50.6at%Ni および Ti-51.0at%Ni では母相の弾性係数<sup>4)</sup>とほぼ一致した。仮に形状記憶熱処理後のワイヤを体内でガイドワイヤとして使用することを想定した場合（実際に直径 2mm のワイヤをそのまま用いることは困難であるが）、低 Ni 濃度側をガイドワイヤの先端とすれば、先端で低剛性の（柔軟性の高い）特性が、末端は高剛性の（操作性の高い）特性が得られる。このように、用途に合わせて SMA の異なる機能特性を連続的に変化させながら引き出すことが可能となることを示唆する結果が得られた。

これまでに述べてきた結果から、本研究の手法でピレットおよびワイヤを作製すれば、ワイヤは変態温度の傾斜機能特性を有し、これに伴ってワイヤ内の位置により形状記憶効果と超弾性の異なった変形特性を示すことが明らかとなった。

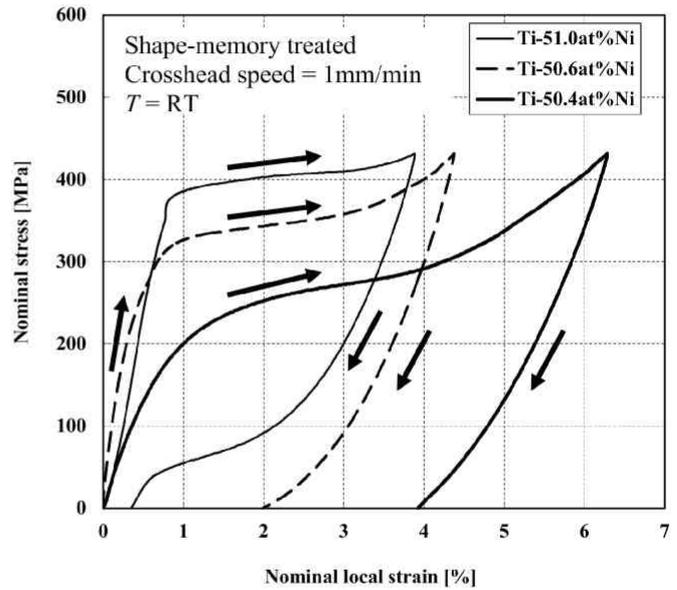


Fig. 3 Nominal stress-local strain curves obtained at each composition of the shape-memory treated wire

4.2 冷間加工による変態特性の変化

3 章で述べた方法で熱間圧延および熱間と冷間圧延の両方を施した、Ni 濃度 49.8at%単相の帯板材における加熱過程の DSC 曲線を Fig. 4 に示す。 $A_s$  および  $A_f$  は逆変態開始および終了温度をそれぞれ表す。冷間圧延を施さない場合のピークと比較すると、冷間圧延後のピークは鋭く、変態温度幅 ( $A_f - A_s$ ) が小さくなっていることがわかる。また、冷間圧延前には複数段の変態ピークが現れたが、冷間圧延後には一つになっている。これは冷間圧延によって微視的な Ni 濃度のゆらぎが抑制され、材料内の組成が均一になったことを示唆する結果であり、溶製材と同様の傾向である。今後アクチュエータとして応用する場合には、変態温度幅を狭めて温度変化による形状回復の応答を早くする必要があり、粉末冶金プロセスで作製した SMA において冷間加工の有用性を示している。

5. 結言

変態温度の傾斜機能特性を有する TiNi SMA ワイヤ作製において、熱間押し成形で得られたワイヤについて変態特性、組織形態および変形特性について実験的に調査した。以下に得られた成果を要約して示す。

- (1) 熱間押し成形で得られたワイヤに形状記憶熱処理を行うと変態温度の傾斜機能特性が現れる。
- (2) 形状記憶熱処理を行ったワイヤでは、位置によって形

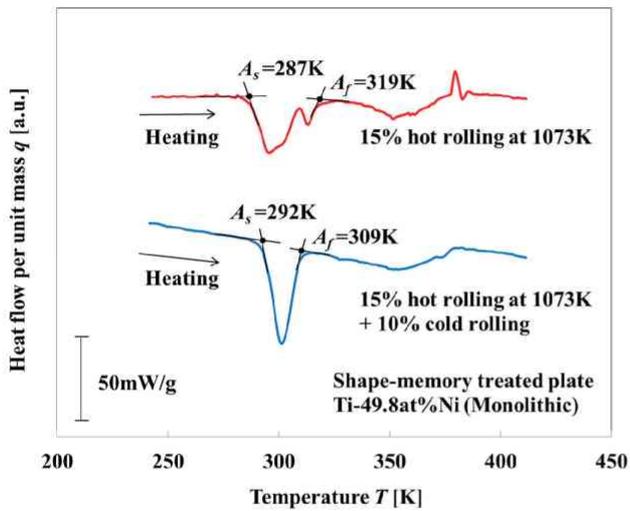


Fig. 4 DSC curves of the SMA plates subjected to 5% hot rolling and then 10% cold rolling

状記憶効果と超弾性の異なった特性を示す。

- (3) 粉末冶金プロセスで作製した SMA においても、冷間加工によって変態温度幅を小さくすることが可能である。

以上のことから、傾斜機能特性を有する TiNi SMA 焼結体を素材として熱間押し出し成形を行うことにより、得られるワイヤもまた変態温度の傾斜機能特性を有し、さらにその後

の冷間加工により変態温度幅の狭小化による熱応答性の改善が可能であることを明らかにした。

#### 謝辞

本研究の一部は財団法人日東学術振興財団の研究助成金によって為されたものであることを付記し、謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) Otsuka, K., and Ren, X., Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Sciences*, 50, pp. 511-678, (2005).
- 2) Tobushi, H., Matsui, R., Takeda, K. and Pieczyska, E.A., *Mechanical Properties of Shape Memory Materials*, Nova Science Publishers, (2013).
- 3) 松井良介, 京極秀樹, 吉田総仁, 粉末冶金プロセスと塑性加工による傾斜機能 TiNi 形状記憶合金ワイヤの作製 (第 1 報: TiNi 形状記憶合金ビレットの作製とその変態特性), *日本機械学会論文集 A*, 74 (746), pp. 1336-1341, (2008).
- 4) 田中喜久昭, 戸伏壽昭, 宮崎修一, 形状記憶合金の機械的性質, 養賢堂, (1993).