

京大 正 ○加藤博之, 京大 [院] 山本武司,
京大 正 橋本 敏, 熊本工大 正 三浦 精

1. 緒言

ニッケル組成が49～57at.%の組成のニッケル・チタニウム合金では、およそ900K以上の温度でB2型規則度をもつ金属間化合物 (β 相) が安定に存在する。特に、49～51at.%Niの範囲においては、 β 相を室温付近に焼入れ凍結し、さらに冷却すると、 β 相を母相として熱弾性型マルテンサイト変態が起こり、超弾性と形状記憶効果が発現する。

RoznerとWasilewskiによって、等原子比組成のTi-50at.%Ni合金の700℃までの引張り変形挙動が報告されている[1]。NiTi合金の β 相は規則合金としては例外的に延性が大きい。400℃以下では、急冷凍結した β 相は、マルテンサイト変態およびその前駆現象の影響により、すべり変形応力の逆温度依存性が現れる。それより高温では、通常の熱活性化過程による変形を示す。しかしながら、 β 相が平衡状態にある温度域での機械的性質については、鈴木と増本による硬度測定[2]以外には現在まで報告されていない。

NiTi形状記憶合金のマルテンサイト変態温度は、合金組成に極めて敏感であるため、通常、合金組成を調整することによって目的の動作温度を得ている。規則合金では、組成が化学量論的組成からずれた場合、過剰となった元素が他の元素の格子点に置換型不正原子として入るか、あるいは不足となった元素の格子点が空孔となるかのいずれかの点欠陥が形成され则认为られている。後者は構造空孔と呼ばれ、 β NiAlでは組成のずれに対応した濃度があるとされている[3]。しかし、その他の多くの金属間化合物では、化学量論的組成のずれに比例した濃度の構造空孔はない[4]。また、応力ひずみ挙動におよぼす構造空孔と転位との反応の効果についても、現在まで検討されていない。

本研究では等原子比付近の組成をもつNiTi合金について、 β 相が安定である温度領域における応力ひずみ挙動を明らかにすることを目的とする。特に、化学量論的組成からのずれと機械的性質の関係について検討する。

2. 実験方法

純度99.7wt.%のTiと99.97wt.%のNiを高周波溶解後、熱間押し出しおよび冷間伸線したTi-49.5, 50.0, 50.5at.%Niの3種類の組成の直径0.75mmの線

材について、表面酸化膜をクロール氏液で除去し、1073K,12hの均質化焼鈍後、炉冷し、引張り試験およびクリープ試験に用いた。高温引張り試験は、ロータリーポンプで排気した石英管中でイメージ炉により加熱し、インストロン型試験機により行った。クリープ試験は、試料の両端に引張りのためのつかみ部を溶接し、真空中で定荷重を加えた。

析出物の観察のみ、焼鈍後のTi-48.5, 50.0, 51.0 at.%Niの板材を用いた。所定の温度での焼鈍後、水焼入れし、機械的研磨の後、エッチングを行った。

3. 結果および考察

3.1 表面観察 NiTi合金の平衡状態図から、 β 相は等原子組成からNi過剰側に存在し、Ni不足側の組成ではTi₂Niとの二相共存となる。図1に1073K,24hの焼鈍後、水焼入れしたTi-48.5at.%Niのエッチング後の表面写真を示す。ロッド状の析出物がTi₂Niである。点状の微細な粒子は、炭化物TiCもしくは酸化物Ti₄Ni₂O_xと考えられる。一方、Ti-50.0, 51.0at.%Ni合金では、同様な炭化物、酸化物と均一な β 相のみ観察された。

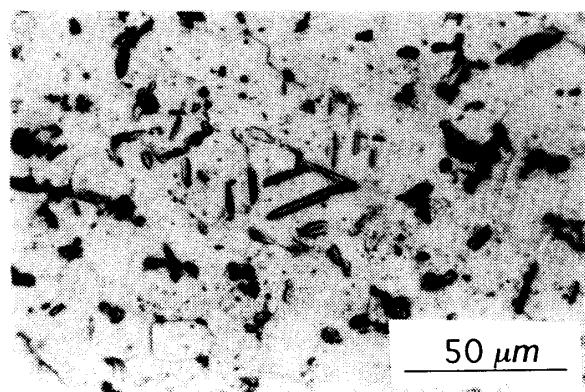


Fig.1 Eched surface of a Ti-48.5at.%Ni alloy annealed at 1073K for 24h and quenched into water.

3.2 引張り変形の応力ひずみ挙動 Fig.2にTi-49.5, 50.0, 50.5at.%Ni合金について、800Kから1150Kまでの温度で、インストロン型試験機によりクロスヘッド速度一定の引張り試験により得られた応力ひずみ曲線を示す。初期ひずみ速度は 5.6×10^{-4} /secである。3つの組成の合金に共通に、

900K以上の温度における応力ひずみ曲線は、ネッキングをともなう延性破壊が起こる直前まで、一定応力で変形が進んでおり、ほぼ定常変形と見なすことができる。

組成による応力ひずみ曲線の形状の顕著な相違点は、Ti-50.5at.%Ni合金のみ塑性変形開始直後に大きな降伏点降下を示すことである。降伏点降下の大きさは変形温度にほぼ比例して小さくなる。図の様な上降伏点から下降伏点までのひずみが大い降伏挙動は、Al-Mgなどの固溶体合金に典型的に観察されるものであり、それらと同様に、Ti-50.5at.%Ni合金でも転位の粘性的運動と溶質原子との反応が起こっているのであろう[5]。下降伏点の大きさは、全ての温度において、Ti-49.5, および50.0at.%Ni合金の降伏点とほとんど変わらない。

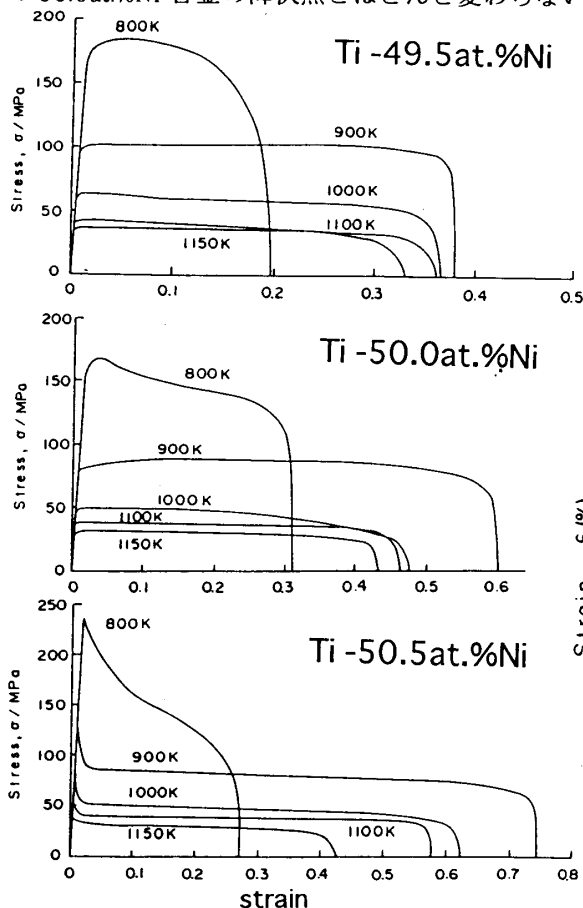


Fig.2 Stress-strain curves of Ti-49.5, 50.0 and 50.5at.%Ni alloys.

破断伸びと変形温度との関係を、Fig.3 に示す。破断伸び値は、900K付近で極大値を示し、それより低温では温度の低下とともに急激に低下する。800K以上では、Ti-50.5at.%Niの伸びが最も大きく、Ti-49.5at.%Niが最も小さい。NiTi合金では900K付近において $\text{TiNi} \rightarrow \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ti}_2\text{Ni}_3$ の共析反応が起こるが、Ti-50.5および50.0at.%Ni合金では、この共析点直上の温度で伸びが最大となることを示している。一方、Ti-49.5at.%Ni合金では、900K以上でほとんど破断のび値の温度変化がない。

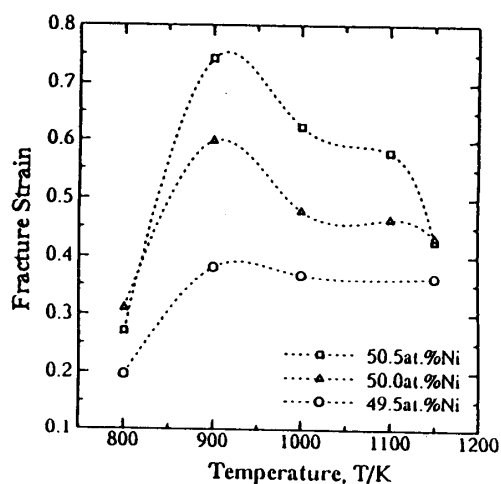


Fig.3 Relation between fracture strains and deformation temperature.

Fig.4に1100Kで初期応力25MPaの定荷重クリープ試験におけるクリープ曲線を示す。荷重および温度にかかわらず、クリープ速度はNi組成とともに大きくなった。Fig.4のTi-50.5at.%Niの曲線はクリープ速度が時間とともに単調増加するものであるが、これは固溶体合金に見られる特徴である[5]。

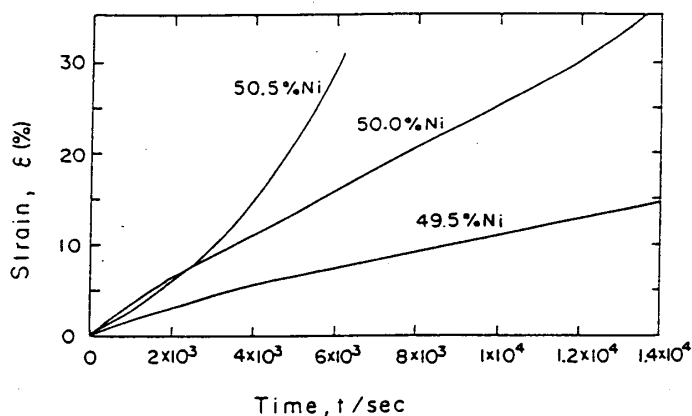


Fig.4 Creep curves at 1100K, 25MPa.

4. 結言

ニッケル・チタニウム合金のβ相の機械的性質は化学量論的組成からのずれに敏感であり、ニッケル過剰側では固溶体型、不足側では二相合金型の変形挙動が顕著となる。

参考文献

- [1] A.G. Rozner and R.J. Wasilewski, J. Inst. Metals, 94 (1966), 169.
- [2] T. Suzuki and K. Masumoto, Met. Trans., 3 (1972), 2009.
- [3] J.H. Westbrook, Mechanical properties of Intermetallic compound, John Wiley & Sons, New York, (1960).
- [4] Private Communication with Dr. Y. Shirai, Osaka Univ.
- [5] 鈴木平, 転位のダイナミックスと塑性, 裳華房 (1985).