

Ti-Ni 系高成形性形状記憶合金の成形加工法の研究

名古屋大学 大学院マイクロ・ナノ機械工学専攻
准教授 櫻井 淳平
(平成 28 年度 奨励研究助成 AF-2016043)

キーワード：成型加工，金属ガラス，粘性流動，形状記憶合金，マルテンサイト変態

1. 研究の目的と背景

Ti-Ni 形状記憶合金は、超弾性特性や形状記憶特性等の機能性や、生体適合性に優れるところから、メガネフレームなどの生活用品から、ステントや歯科矯正用ワイヤ等の医療用器具等幅広い分野で用いられている。しかし、Ti-Ni 形状記憶合金は金属間化合物であるため加工性に乏しく、切削加工や塑性加工が困難である。そのため、単純なワイヤ形状及び板材での利用に限られている。

筆者らは Ti-Ni 系形状記憶合金の加工性を向上させるため、非晶質時金属ガラスの特性を示し、結晶化後、形状記憶合金になる Ti-Ni-Zr 高成形性形状記憶合金の探索に成功したり²⁾。金属ガラスは、加熱し過冷却液体状態になると粘性流動を示し軟化するため、成形加工により三次元構造を直接作製することが可能である。

本合金を形状記憶合金として利用する場合、熱処理に結晶化させる必要がある。従来の金属ガラスは結晶化すると共晶相が結晶化し脆化するが、本合金は擬 2 元系等原子比組成{(Ti, Zr)₅₀-Ni₅₀ 近傍}を有するため、結晶化直後は B2 相の单相を有し、脆化が起こりにくく、十分な機械的特性を示す。

本論文では Ti-Ni-Zr 高成形性形状記憶合金を用いて、その非晶質時の過冷却液体域での粘性流動特性を利用して成形加工を行った後、熱処理を施し結晶化させることで、複雑・微細構造を有する Ti-Ni 系高成形性形状記憶合金の三次元構造物の作製方法について述べる。特に折りたたみ可能なパイプ構造の作製方法について述べる。

2. 実験方法

2.1 折りたたみ可能なパイプ構造の作製方法

折りたたみ可能なパイプ構造の作製プロセスを図 1 に示す。プロセスは(a)成形加工、(b)接合と(c)形状記憶合金化の三つのプロセスからなる。(a)成形加工では、過冷却液体域での粘性流動を利用して折りたたむための折り目を加工する。(b)接合では、折り目が付いた一枚の薄膜サンプルの両端を接合することにより、管形状を作製する。(c)形状記憶合金化では、作製したサンプルに熱処理を施し、形状記憶特性を発現させる。本構造は、管内側に折り畳むことで管径を小さくすることができる構造である。

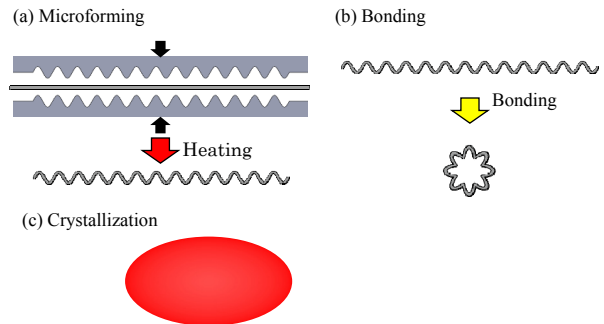


図 1 提案する高成形性形状記憶合金を用いた折り畳み可能なパイプ構造の作製方法

2.2 使用作製方法

使用する材料は、スパッタ法により作製された厚さ 5 μm の $\text{Ti}_{38}\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{12}$ [at.%] 薄膜を用いた。本材料のガラス転移温度 T_g 及び結晶化開始温度 T_x はそれぞれ 704 K, 764 K である。本合金は 873 K, 1 時間での熱処理材で、約 6% の形状回復ひずみを発現することが確認されている³⁾。

2.3 成型加工性評価

本合金の成形加工は図 2 に示す成型治具を用いて室温でサンプルを挟み込み、真空加熱により所定の温度まで加熱し 10 分保持し、その後冷却した。この時の成形圧力は 75 MPa であった。折りたたみ形状の角度は、図 2 に示す 60°, 90° の 2 種類で行った。

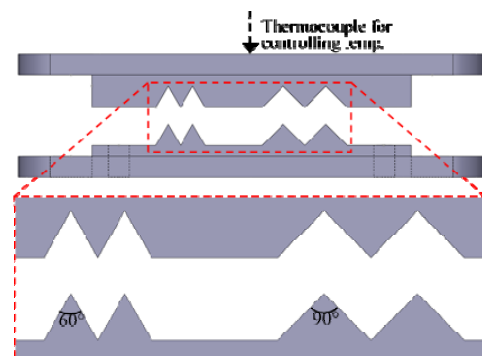


図 2 成型加工性評価用治具

2.4 折り目部の形状記憶特性評価

成形加工後、HFSMAのサンプルを、真空中で873 K-3.6 ksの熱処理を施し結晶化させた。結晶化後の折り目部の形状記憶特性評価について、図3に示す方法で行った。

- ① サンプルをホットプレート上で逆変態終了温度 A_f 以上の423 Kまで加熱し、母相に逆変態させ、そのときの折り角度 θ を測定
- ② 液体窒素でマルテンサイト変態終了温度 M_f 以下まで冷却してマルテンサイト相に変態させ、スライドガラスで挟みサンプルを真直($\theta=180^\circ$)に変形させる
- ③ スライドガラスを取り除き、その時の折り角度 θ を計測する
- ④ ①と同様に423 Kまで加熱し、その時の折り角度 θ を計測する

このサイクルを3回繰り返し行い、角度測定については、図3の θ_1 , θ_2 , θ_3 の平均値を取って行った。

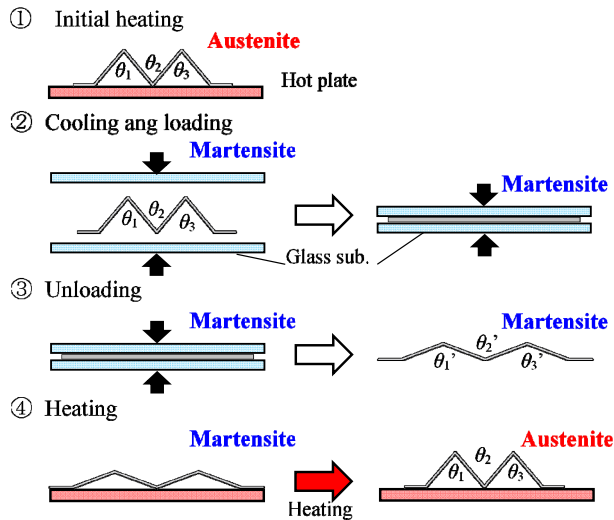


図3 折り目部の形状記憶特性評価方法

2.5 接合強度評価

図1で示した通り、成形後のサンプルを管構造にするため、サンプル端部同士を接合する。接合条件の探索を行うため、図4に示す接合治具を用いて2枚の試料を重ね合わせて接合した。接合強度評価は、引張せん断接合強度試験

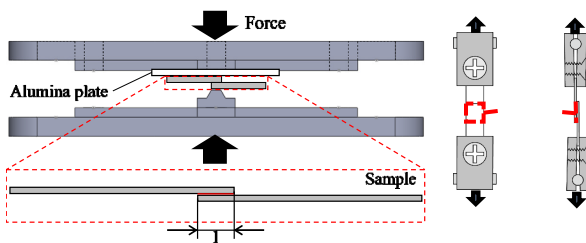


図4 接合強度試験

(JIS K6850)により、接合面破壊時の最大荷重から引張せん断接合強度を算出した。

3. 実験結果

3.1 成型加工性

成形加工後及び、結晶化後のサンプル形状について、折り角度を表1に、形状を図5に示す。いずれのサンプルでも成形加工後、折り目部での破断などは確認されず、成型加工に成功した。しかし、サンプルの折り角度 θ は、治具の形状に対して増加していることがわかる。本原因としては、バックラッシュや、治具と試料の線膨張係数の差による変形等が考えられる。また、さらに熱処理を行い結晶化させたサンプルの折り角度 θ は、成形加工後の値よりも大きくなっている。これは熱処理の際のサンプルを拘束せずに行ったため、加熱中の過冷却液体域での、サンプルの自重による応力緩和に起因すると考えられる。

また $\theta_{fig}=90^\circ$ の折り目部のSEM写真を図6に示す。折り目に垂直方向、すなわち曲げ方向に沿って、筋状の模様があるのが確認できる。加熱中の過冷却液体域における粘性流動による応力緩和が起こり、曲げ方向にサンプルが粘性流動による変形が起きたと考えられる。

表1 折り目部の折り角度

		θ_1	θ_2	θ_3	Average
$\theta_{fig}=60^\circ$	After micro forming	69.6°	54.9°	70.2°	64.9°
	After annealing	75.9°	58.0°	72.5°	68.8°
$\theta_{fig}=90^\circ$	After micro forming	105.0°	93.8°	104.7°	101.2°
	After annealing	109.1°	106.2°	107.5°	107.6°

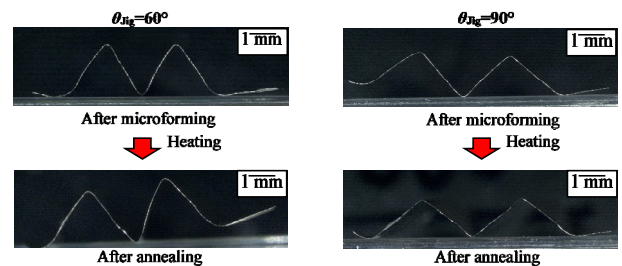


図5 成型加工後の試料形状

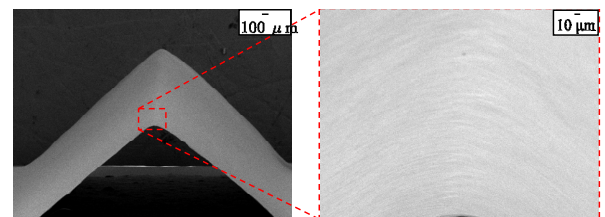


図6 $\theta_{fig}=90^\circ$ の折り目部の形状

3.2 折り目部の形状記憶特性

成型加工後の HFSMA の折り目部の形状記憶特性評価の結果を図 7 に示す。マルテンサイト相の試料を真直に変形させ (図 3 ②, 図 7 ②矢印), 荷重を除荷すると, マルテンサイトの弾性変形形状が回復する (図 3 ③, 図 7 ③矢印)。折り角度 60° の試料の弾性変形分は 69°, 90° の試料の弾性変形分は 41° であった。本サンプルを逆変態温度以上に加熱すると元の形状に回復した (図 3 ④, 図 7 ④矢印)。加熱・冷却を 3 サイクル繰り返してもサンプルの大きな角度変化は見られなかったため, 少ないサイクル数ではあるが, 折り目部では良好な繰返し特性が得られた。

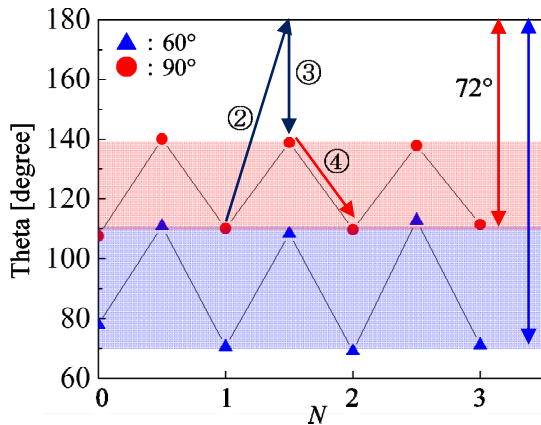


図 7 折り目部の形状記憶特性

3.3 接合強度評価

図 8 に接合温度が 673 K の引張せん断接合強度試験の接合部の SEM 写真を示す。図 8 より 2 枚の薄膜サンプルが接合していることが確認できる。拡大写真から点接触による接合形態であることが分かる。これらの結果から, 加熱中に粘性流動特性による変形は見られず, 点接触部での固相拡散による接合が起きたと推測される。

図 9 に応力-ひずみ曲線を示す。弾性変形後, マルテンサイト相の応力誘起が確認され, さらに塑性変形域で試料が破断した。応力-ひずみ曲線から, 接合間に試料が結晶化していることが分かる。試験後の試料の写真を図 10 に

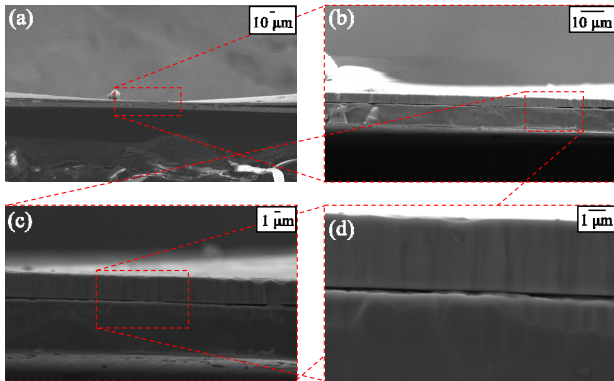


図 8 接合温度 673 K の試料の接合部 SEM 写真

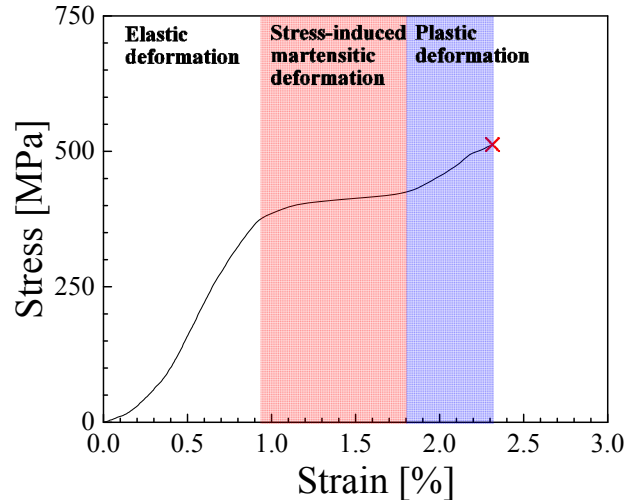


図 9 接合温度 673 K の試料の応力-ひずみ曲線

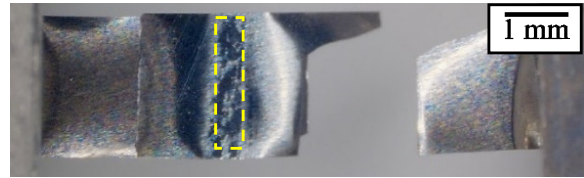


図 10 接合温度 673 K の破断後の試料

示す。引張せん断強度試験後の試料は, 接合部での剥離や破断は発生せず, 接合部以外で破断した。引張せん断接合強度は $S > 2.5$ MPa だった。

接合温度が 623 K の時, 接合強度は $S = 0.46$ MPa だった。本条件では試料は結晶化していなかった。一方, 接合温度が 723, 773 K の時は, サンプル間の接合には成功したが, サンプルが治具に固着してしまい, 取り外しの際にサンプルが破損した。治具との良好な離型性を考え, 管形状の作製時の接合温度を 673 K に決定した。

3.4 折りたたみ可能なパイプ構造の作製

これまでに得られた知見をもとに, 折りたたみ可能なパイプ構造の作製を行った。図 11 (a) に示す折り角度 120° の構造を成型加工で作製した後, 接合を実施しやすいように, 円管の中に試料を挿入し再度, ガラス転移温度近傍で加熱した。その結果, 図 11(c) に示す筒形状が作製される。この時の試料は非晶質のままである。その後治具を用いて管形状に接合した。最後に変態温度の調整のため, 追加の熱処理を 823 K-3.6 ks を施した。

作製した管形状の写真を図 12 に示す。点線で示した辺で接合している。接合時の加熱の際の過冷却液体域を経るため, その際構造の自重で形状が撓ってしまった。

3.5 折りたたみ可能なパイプ構造の形状記憶特性

最後の作製した折りたたみ可能なパイプ構造の形状記憶特性を示す。図 13 は, パイプ構造の形状記憶特性を示している。マルテンサイト相まで冷却した後, 変形させる。その後, 母相まで加熱すると元の形状に戻った。図 14 は

パイプ構造の超弾性特性を示している。こちらは室温で母相の状態を潰しても、応力を除荷すると元の形状に戻る。今回は作成した形状が折りたたみ構造としては不適であったため、今後はサイン形状等を持つパイプ構造を作製し、折りたたみ可能なパイプ構造の実現を目指す。

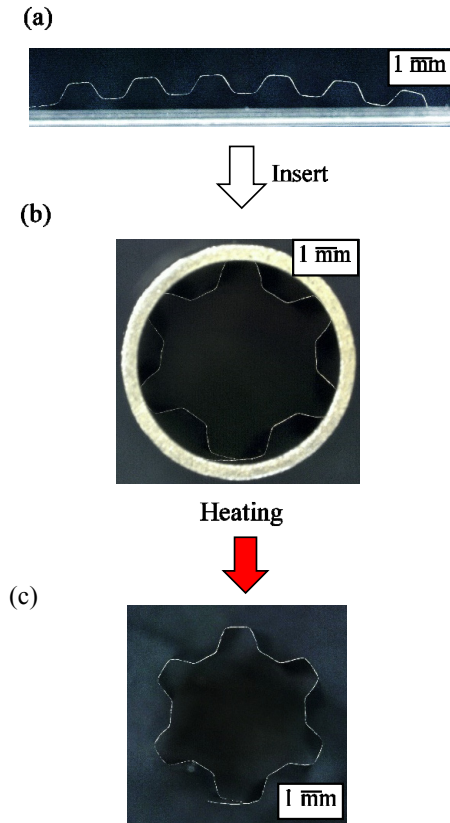


図 11 接合前の筒状成型

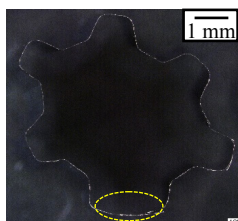


図 12 折りたたみ可能な形状記憶合金パイプ

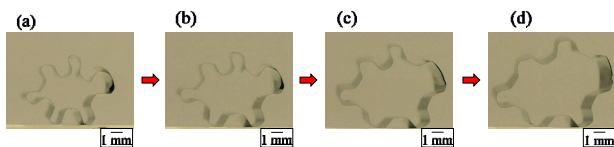


図 13 形状記憶合金パイプの形状記憶特性

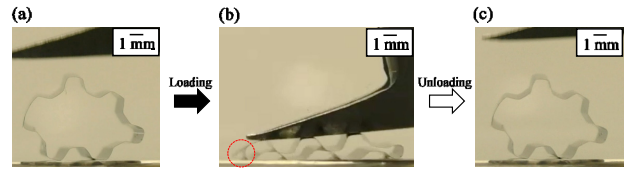


図 14 形状記憶合金パイプの超弾性特性

まとめと展望

本研究では、Ti-Ni-Zr 系高成形性形状記憶合金を用いて、成型加工を行い、折りたたみ可能なパイプ構造の作製を試みた。その結果、形状記憶特性を示すパイプ構造の作製に成功した。

今後の展望は下記の通りである。

- ・熱間プレス加工による成型加工

本研究では、図 2 で示す様に、装置の都合上、あらかじめサンプルを治具で固定した後、粘性流動特性による応力緩和を利用した成型加工を行っている。この手法では、非晶質状態の材料の弾性変形を超えた変形を行うことはできない。今後は、熱間プレス機による成型加工を試みる予定である。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の研究助成を受けて行いました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) J. Sakurai and S. Hata, *Mat. Sci. Eng.*, A541, (2011) 8-13
- 2) Junpei Sakurai, Seiichi Hata, *International Journal of Automation Technology*, 9, (2015) 662-667
- 3) H. Watanabe, M. Mizoshiri, S. Hata and J. sakurai, *Inter. Sym. Biomed. Eng.*, 190-191 (2016.11, Tokyo, Japan)