研 究

スラリー減圧法による NiTi フォームの作製とその形状記憶特性

桜井 法昭^{☆1}, 武川淳二郎^{☆2}^{☆1} 石巻専修大学大学院理工学研究科研究生, 〒986-8580 石巻市南境新水戸 1.^{☆2} 石巻専修大学理工学部情報電子工学科, 〒986-8580 石巻市南境新水戸 1.

Shape Recovery Characteristics of NiTi Foams Fabricated by Vacuum Process Using of Slurry

Noriaki Sakurai^{☆1} and Junjiro Takekawa^{☆2}^{☆1} Research student of Science and Engineering, Ishinomaki Senshu University, 1 Shinmito Minamisakai, Ishinomaki 986-8580.^{☆2} Department of Information Technology and Electronics, Faculty of Science and Engineering, Ishinomaki Senshu University, 1 Shinmito Minamisakai, Ishinomaki 986-8580.

Received September 17, 2004

SYNOPSIS

In order to fabricate the NiTi foams with porosity over 80%, the vacuum process using of slurry was applied. The mixture of Ni and Ti elemental powders was dipped into the solution of 7.5 mass% polyvinyl alcohol, and stirred to make slurry. The lightly compacted lumps of slurry were subjected to diminished atmospheric pressure to make foamed compacts. The green foams were debound and sintered in vacuum into NiTi sintered foams with 85% porosity. X-ray analysis showed alloying of NiTi was completed by the sintering at above 1100°C. X-ray diffraction analysis and DSC measurement also indicated that the NiTi foams consisted of B2 austenite and B19' martensite phases. From the measurement of shape recovery strain, NiTi foams obtained from this process showed the far excellent shape recovery characteristics compared with those of NiTi bulk materials.

KEY WORDS

foams, shape memory alloy, NiTi, shape recovery strain, slurry

1 緒 言

内部に多量の空隙を含んだ金属フォーム(foam)¹⁾は非常に軽く、衝撃吸収性、断熱性、生体親和性などのユニークな性質をもつ新しい機能性材料として注目されている。

一方、等原子比のNiTi合金²⁾は形状記憶性と擬弾性をもった材料として知られており、その応用が過去20年間にわたって、様々な分野において試みられてきた。この内、NiTi合金のアクチュエータへの応用は、その応答の遅さと形状回復ひずみが小さいことから制限されてきた。しかし、もし気孔率が80%以上のNiTiフォームが作製できれば応答速度と形状回復ひずみを飛躍的に改善したアクチュエータが得られる可能性がある。なぜならば、NiTi合金をフォームにすれば、熱容量が小さくなるために冷却しやすく、加えて、その圧縮応力-ひずみ曲線上においてプラトー領域³⁾があらわれるために、バルク材に比べて極めて大きな形状回復ひずみが得られることが期待されるからである。これまでに、NiTi合金発泡体は多くの方法により作製されてきた。たとえば、Thangarajら³⁾は、通常焼結法を用いて、最大気孔率が40%で最大形状回復ひずみが

2.5%のNiTi合金発泡体を作製した。また、Y.H.Liら⁴⁾は、燃焼合成法を用いて最大気孔率が65%であるNiTi発泡体を作製した。さらに、Lagoudasら⁵⁾は、HIP(熱間静水圧圧縮)法を用いて、気孔率が約50%のNiTi発泡体を作製し、動的および静的な負荷を加えた際の機械的性質を検討した。一方、Shawら⁶⁾は重合フォームの前駆体に粉末冶金法を適用して最大気孔率が96%に達するNiTiフォームを作製した。一般に、金属発泡体は気孔率が80%以上でなければ応力-ひずみ曲線におけるプラトー領域は得られないが、これまでこの気孔率の水準に達したNiTiフォームは、ほとんど作製されておらず、従ってNiTiフォームの形状記憶特性についても殆ど調べられていない。

そこで、本研究では著者らが開発したスラリー減圧法⁷⁾を用いて気孔率が80%以上のNiTiフォームの作製を試み、さらに、その形状記憶特性を調べた。

2 実験方法

2.1 NiTi フォームの作製

Fig.1 は実験方法を示す。原料として、Ti 粉(粒径 45 μm 以

下、住友スティックス製)とNi粉(平均粒径 $5\mu\text{m}$, Type123; Inco製)を用い、Ti-50at%Niの組成に秤量、Vミキサーで70rpm, 5h混合して混合粉末とした。この混合粉末22gと7.5mass%ポリビニルアルコール(PVA, 重合度1500, 和光純薬工業製)水溶液3.4gを遠心型ミキサー(AR-250, シンキー製)を用いて約2000rpm, 60s混合し、スラリーを作った。スラリーをほぼ球形に成形し、チェンバー中で80hPa以下の気圧に減圧して成形体フォームを作製した。

Fig.2は減圧発泡装置を示す。NiTiスラリーは、減圧することにより発泡して膨張した。この発泡した成形体を大気中90°C, 5h乾燥後、高真空($1\sim 2\times 10^{-3}\text{Pa}$)中において1000°Cから1300°Cの各温度で1h焼結した。

Fig.3はNiTiフォームの焼結条件を示す。加熱および冷却速度は5°C/minであり、450°Cで1h保持してバインダのPVAを脱脂した。本実験のNiTiフォーム作製では、焼結温度を従来

よりも高めに設定することにより、焼結時間の短縮化と合金化の促進を図った。得られたNiTiフォームについて気孔率を求め、圧縮試験、組織観察、X線回折、示差走査熱量測定装置(DSC, セイコー電子工業製, EXSTAR6000)による変態点の測定を行った。

2.2 形状回復ひずみの測定

NiTiフォームから圧縮試験片(7×7×10mm)を切り出し、22°C(室温)で万能試験機(島津製作所製AG-1000A)を用いてひずみ速度約 $8\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ で圧縮試験を行った。圧縮後の試験片の寸法はマイクロメータで測定し、さらにこの試験片を熱機械分析装置(TMA, 島津製DT-40)を用いて加熱速度5°C/minで加熱し、150°Cにおける変位を測定した。

3 実験結果および考察

3.1 微細組織の観察

Fig.4はNiTi成形体フォームの気孔率と気圧の関係を示す。このフォームの気孔率は170hPa以上の気圧ではほとんど増加しないが、気圧がそれ以下になると急に増加し、0hPa付近では気孔率が90%に達した。本実験では気孔率が80%以上の成形体についてのみ焼結を行った。

Fig.5は1200°Cで焼結したNiTiフォームの切断面を示す。この断面において黒い部分は空隙であり、白い部分はNiTi合金基地を示す。

Fig.6はFig.5で示したNiTiフォームのSEM像を示す。これらの空隙はすべて他の空隙と連結したオープンポアとなっている。

Fig.1 Flow chart of experimental procedure.

Fig.2 Schematic illustration of the apparatus in this work.

Fig.3 Heating profile for debinding and sintering processes.

Fig.4 Relationship between porosity of NiTi foamed green compacts and atmospheric pressure.

Fig.5 Sectional views of NiTi foams sintered at 1200°C for 1 h.

Fig.7は各温度で焼結したNiTiフォームのX線回折像を示す。この図中には、比較のために原料の混合粉の回折パターンも示した。1000°Cで焼結したNiTiフォームにおいては、TiおよびNi元素の回折ピークがわずかに見られたが、1100°C以上で焼結したものではそれが見えなくなり、このことは1100°C以上の焼結で合金化が完了したことを示している。さらにFig.7は1100°Cと1200°Cで焼結したNiTiフォームが形状記憶合金の代表的な2つの相であるB2(オーステナイト)とB19'(マルテンサイト)を形成していることを示している^{8,9)}。また、このB19'相は焼結温度の上昇とともに減少して、1300°Cではほとんど消滅することがわかる。

Fig.6 Scanning electron micrographs of cross sections of NiTi foams.

Fig.7 X-ray diffraction patterns of NiTi foams sintered at various temperatures.

Fig.8 DSC(differential scanning calorimetry) curve for NiTi foams sintered at 1000°C for 1 h.

Fig.8はNiTiフォームの典型的なDSC(示差走査熱量測定)曲線の例として、1000°Cで焼結した試料の結果を示す。この

DSC 曲線は2つのピークをもっており、さらにその変態温度範囲はNiTi溶解材(バルク材)に比べて大きく広がっている。その理由として、NiとTiの素粉末の混合が不均一であったために焼結中に数種類の化合物が形成されたことが考えられる。本実験において、各変態点 M_f , M_s , A_s , A_f は B.Y.Li の方法¹⁰⁾に従って、Fig.8のように定めた。これらの M_f , M_s , A_s , A_f はそれぞれマルテンサイト変態終了温度、マルテンサイト変態開始温度、オーステナイト変態開始温度、オーステナイト変態終了温度を示している。

Fig.9はNiTiフォームの変態点(温度)に及ぼす焼結温度の影響を示す。これらの変態点は焼結温度によってほとんど影響されないように見える。Fig.9から、NiTiフォームの代表的な変態点として M_f : -30°C , M_s : 80°C , A_s : -20°C , A_f : 130°C が得られた。また、Fig.9はNiTiフォームが室温においてB2オーステナイトとB19'マルテンサイトの混合相により形成されていることを示している。

3.2 圧縮試験と形状回復ひずみの測定

22°C の温度において、NiTiフォームに静的な一軸荷重を負荷する圧縮試験を行なった。

Fig.10は数種類のNiTiフォームの圧縮応力-ひずみ曲線を示す。NiTiフォームの圧縮応力は気孔率の減少とともに増加しており、この現象は10%以下のひずみにおいて顕著であった。また、 1000°C で焼結したNiTiフォームにおいて、高気孔率のフォームの特徴である応力を一定に保ったままひずみだけが增加する、いわゆるプラトー領域が明確に示された。本

Fig.9 Effect of sintering temperature on transformation temperatures.

実験において、形状回復ひずみを測定する圧縮および加熱試験は、 1200°C で焼結したNiTiフォームについて行なうことにした。これは、 1000°C で焼結したフォームは脆く破壊しやすく、一方、 1300°C で焼結したフォームはやや緻密化が進みすぎたためである。

Fig.11は 1200°C で焼結した4個のNiTiフォームについての応力-ひずみ曲線を示す。これらのフォームはほぼ同じ85%

Fig.10 Compressive stress-strain curves for NiTi foams sintered at various temperatures.

Fig.11 Compressive stress-strain curves for four NiTi foams having same porosity of 85%.

の気孔率を有している。これらのフォーム(a), (b), (c), (d)にそれぞれ10%, 20%, 30%, 50%の圧縮ひずみを加えた後、除荷すると、フォーム(a), (b), (c), (d)はそれぞれ4.4%, 8.8%, 9.8%, 12.6%の弾性回復を示した。次の150°Cの加熱により、フォーム(a), (b), (c), (d)はそれぞれ矢印で示したように4.0%, 7.3%, 12.2%, 13.0%の形状回復ひずみを生じた。Fig.11より、形状回復ひずみは圧縮ひずみの増加とともに増大することが示された。

Fig.12はNiTiフォームの形状記憶効果を表す組織写真を示す。(a)は圧縮ひずみを加える以前の形態を示し、30%の圧縮ひずみを加えた後、除荷により約10%の弾性ひずみが回復し、20%の残留ひずみが生じた状態を(b)に示した。さらに、オー

Fig.12 Microstructural change of deformed NiTi foams. (a): before compression, (b): after compression and (c): after heating at 150°C.

Fig.13 Shape recovery strain vs. residual strain for NiTi foams.

ステナイト変態終了温度 A_f 点以上である150°Cに加熱することにより、12.2%のひずみを回復した状態を(c)に示した。この12.2%のひずみは、30%の圧縮ひずみを加えた際の形状回復ひずみである。

Fig.13はNiTiフォームにおける形状回復ひずみと残留ひずみの関係を示す。残留ひずみは、圧縮ひずみから弾性ひずみを差し引いたものである。形状回復ひずみは、残留ひずみの増加とともに増加し、本研究におけるNiTiフォームの最大形状回復ひずみは13.0%に達した。この量は、NiTi溶解材の最大形状回復ひずみ(8.5%)¹¹⁾の1.5倍に相当した。NiTiフォームの形状回復ひずみは、残留ひずみが20%までは残留ひずみに比例しており、その傾き $\Delta(\epsilon_r - \epsilon_p)/\Delta\epsilon_r$ は0.62であった。これは形状記憶効果によって残留ひずみの半分以上が回復することを示している。また、Fig.13の三角形で示す点は本研究室で作製したNiTi溶解材における形状回復ひずみを示している。NiTiフォームの形状回復ひずみはNiTi溶解材(バルク材)に比べて2倍以上大きいことがわかる。もし本実験で作製したNiTiバルク材の形状記憶回復ひずみ(3.1%)を最大値の8.5%にまで高めるための熱処理などの方法が開発されれば、その方法を適用することにより我々が作製したNiTiフォームの形状回復ひずみをさらに向上させることができると考えられる。このようにNiTiフォームはNiTiバルク材よりも大きい形状回復ひずみをもつ優れたアクチュエータとなると考えられる。

Fig.14は30%の圧縮ひずみを加えたNiTiフォームの顕微鏡組織を示す。この残留ひずみ20%のフォームの組織において、微細組織は全く損傷を受けておらず、また、潰れた空隙も見られない。これは気孔率が85%のNiTiフォームがセル構造体であるため、圧縮ひずみを加えたときの圧力の大部分がセルの座屈に使われて、フォームのマトリックス自体に作用する応力が小さかったためと考えられる。

本実験において、NiTiフォームはマルテンサイトとオーステナイトの2つの相から形成されていた。従って、このNiTiフォームにおいては、マルテンサイト相のマルテンサイトバリエーションの再配列とオーステナイト相の応力誘起マルテンサ

Fig.14 Microstructure of NiTi foams after compressed 30% at room temperature.

イト変態の2種類の形状回復のメカニズム¹²⁾が考えられる。Fig.11の応力-ひずみ曲線において、徐荷時の弾性回復ひずみは4.4%~12.6%であり、他の金属フォーム¹³⁾に比べて数倍大きいことから、オーステナイト相の変態によって超弾性が生じていると考えられる。しかし、このオーステナイト相が形状回復ひずみに対し、どの程度寄与しているかは、本実験では判断できないので、今後、この点について検討していきたい。

4 結 論

本実験により次のような結論を得た。

- (1) スラリー減圧法により気孔率が80%以上のNiTiフォームが作製できた。
- (2) NiTiフォームは最大で13.0%の形状回復ひずみを示し、NiTiバルク材の最大回復ひずみの1.5倍に達した。
- (3) NiTiフォームの形状回復ひずみは残留ひずみが20%までは残留ひずみに比例し、また、残留ひずみ量の半分以上は形状記憶効果により回復することがわかった。

文 献

- 1) L.J.Gibson and M.F.Ashby: Cellular Solids: Structures and Properties, 2nd edn., Cambridge University Press, (1987).
- 2) K.Otsuka and C.M.Wayman ed.: Shape Memory Materials, Cambridge University Press, (1998).
- 3) K.Thangaraj, Y.C.Chen and K.Salama: "Fabrication of Porous NiTi Shape Memory Alloy by Elemental Powder Sintering", Adaptive Structures and Material Systems, 60(2000)59-63.
- 4) Y.H.Li, L.J.Rong and Y.Y.Li: "Compressive property of porous NiTi alloy synthesized by combustion synthesis", J. Alloy. Compds, 345(2002)271-274.
- 5) D.C.Lagoudas and E.L.Vandygriff: "Processing and Characterization of NiTi Porous SMA by Elevated Pressure Sintering", Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 13(2002)837-851.
- 6) J.A.Shaw, A.Gremillet and D.S.Grumbon: "The Manufacture of NiTi Foams", Proceedings of 2002 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, New Orleans, Louisiana, (2002)3-12.
- 7) N.Sakurai and J.Takekawa: "Fabrication of Foamed Titanium by Vacuum Process Using Slurry", J.Jpn.Soc.Powder Powder Metallurgy, 50(2003)1025-1030.
- 8) B.Y.Li, L.J.Rong and Y.Y.Li: "Fabrication of cellular NiTi intermetallic compounds", J. Mater. Res., 15(2000)10-13.
- 9) T.H.Nam, T.Saburi, Y.Nakata and K.Shimizu: "Shape Memory Characteristics and Lattice Deformation in Ti-Ni-Cu Alloys", Mater. Trans., JIM, 31(1990)1050-1056.
- 10) B.Y.Li, L.J.Rong, X.H.Luo and Y.Y.Li: "Transformation Behavior of Sintered Porous NiTi Alloys", Metall. Master. Trans. A, 30A(1999)2853-2756.
- 11) D.E.Hodgson, M.H.Wu and R.J.Biermann: Metal Handbook, 10th ed., ASM International, 2(1990)899.
- 12) S.Miyazaki, T.Sakuma and T.Shibuya ed.: Characteristics and Applications of Shape Memory Alloys, CMC Inc., (2001)1-17.
- 13) Y.Sugimura, J.Meyer, M.Y.He, H.Bart-Smith, J.Grenstedt and A.G.Evans: "On the Mechanical Performance of Closed Cell Al Alloy Foams", Acta mater, 45(1997)5245-5259.