

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K13846

研究課題名(和文)Ti-Ni系金属ガラス/形状記憶合金の三次元積層造形法

研究課題名(英文)3D printing method of Ti-Ni-based thin film metallic glass / shape memory alloys

研究代表者

櫻井 淳平 (Sakurai, Junpei)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40345385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本課題は非晶質時はガラス転移を示し、結晶化後形状記憶特性を示すTi-Ni系金属ガラス/形状記憶合金の過冷却液体域での粘性流動を利用した新しい三次元積層造形技術の確立を目的とした。

まず、スパッタ法により作製したTi-Ni-ZrとTi-Ni-Cuの粘弾性評価を行った。その結果、いずれの合金系も結晶化温度より約10℃下で、粘性が最小になり10の10乗Pa・sオーダーであった。

三次元積層造形用の合金粉末をガスアトマイズ、メカニカルアロイニング法を用いて作製したが、いずれの手法でも金属ガラス粉末を作製できなかった。今後は、単ロール法で作製した非晶質リボンを用いた三次元積層造形法の検討を行う。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study are to establish new 3D printing method for shape memory alloy using viscous flow of Ti-Ni-based thin film metallic glasses (TFMGs) / shape memory alloys (SMAs) in supercooled liquid region. Ti-Ni-based TFMGs show glass transition, and crystallized Ti-Ni-based TFMGs show shape memory effect. At first, we investigated the viscosity of Ti-Ni-Zr and Ti-Ni-Cu TFMGs. Both TFMGs show the viscosity order of 10¹⁰ Pa・s.

We tried to prepare the Ti-Ni-based MG powder by a gas atomizing or mechanical alloying. However, we couldn't prepare them. In further work, we prepare the MG ribbon by melt spun method, and we will establish new 3D printing method for SMA using them.

研究分野：金属工学, MEMS

キーワード：金属ガラス 形状記憶合金 3Dプリンティング

1. 研究開始当初の背景

近年、切削加工では作製困難な形状の構造物を作製可能な三次元積層造形技術開発が盛んに行われている。代表的な三次元積層造形方式を図 1 に示す。熱溶解積層法 (Fused Deposition Modeling: FDM) は、熱可塑性樹脂をエクストルーダ内で溶解させ、熔融樹脂をノズルから射出し、積層造形する方法である (図 1(a))。

一方、金属材料では、金属粉末や金属粉末/樹脂粉末の混合パウダーをレイヤーに敷き、レーザー照射によりパウダーを溶解又は焼結し、その工程を繰り返すことで三次元造形する粉末焼結 (熔融) 積層法 (Selective Laser Sintering/Melting: SLS/SLM) が用いられている (図 1(b))。これまでは、Ti 等の純金属やステンレス、インコネルの様な固溶体型合金の積層造形が主流で、形状記憶合金のような金属間化合物の積層造形の例は非常に少ない。これは、純金属粉末を用いた焼結や熔融で合金を作製する場合、目的外の中間の金属間化合物が生成し易く、高温での固溶体処理や均一処理が必要となるためである。

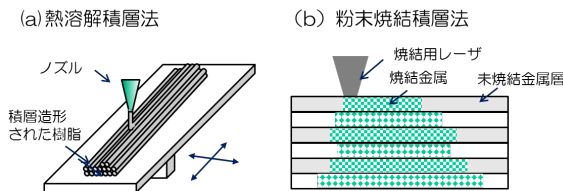


図 1 従来の三次元積層造形法

研究代表者はこれまでに新規の金属ガラスのコンビナトリアル探索を行っており、これまでに、非晶質時ガラス転移を示し、結晶化後、形状記憶特性を示す、Ti-Ni-Zr 金属ガラスの探索に成功している。金属ガラスは過冷却液体域で軟化するため、熱可塑性樹脂と同様に FDM 方式に近い方法で積層造形できる可能性があると考えた。さらに非晶質状態で積層造形が可能ならば、その後の結晶化の熱処理により、非平衡相の導入が可能となり、機械的特性に優れる Ti-Ni 系形状記憶合金の三次元積層構造の作製が可能になる。

2. 研究の目的

Ti-Ni 系金属ガラス/形状記憶合金の過冷却液体域での粘性流動特性を利用した新しい三次元積層造形技術 (Metallic Glass Deposition Modeling: MGD M 法) を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

Ti-Ni 系金属ガラス/形状記憶合金の新しい三次元積層造形技術の確立のために下記について検討した。

- 1) Ti-Ni 系薄膜金属ガラスの過冷却液体域での物性評価
- 2) 装置設計のための押出力検討
- 3) 非晶質金属粉末の作製方法の検討

4. 研究成果

4.1 Ti-Ni-Zr 薄膜金属ガラスの過冷却液体域の物性評価

4.1.1 サンプル作製

初めにこれまでに探索に成功している Ti-Ni-Zr 系の物性評価を行うために、9 種類 ($Ti_{46}Ni_{50}Zr_4$, $Ti_{39}Ni_{50}Zr_{11}$, $Ti_{39}Ni_{49}Zr_{12}$, $Ti_{35}Ni_{52}Zr_{13}$, $Ti_{35.5}Ni_{49.5}Zr_{15}$, $Ti_{35}Ni_{50.5}Zr_{15}$, $Ti_{29}Ni_{55}Zr_{16}$, $Ti_{32}Ni_{51}Zr_{17}$, $Ti_{27}Ni_{51}Zr_{22}$) のサンプルをカルーセルスパッタ装置により合成・作製した。サンプルの合金組成は EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いて同定した。

4.1.2 熱特性評価

作製したサンプルの熱的特性 (ガラス転移温度: T_g , 結晶化温度: T_x , 過冷却液体域: ΔT) を DSC (Differential Scanning Calorimeter) により測定した。昇温レートは 20 K/min で実施した。代表的な Zr 濃度が 12 at.% 程度のサンプルの結晶化 DSC 曲線を図 2 に示す。Ni 濃度が 50 at.% 未満の $Ti_{39}Ni_{49}Zr_{12}$ は、754 K で結晶化に対応する発熱ピークが観察されたが、ガラス転移を示す吸熱ピークは確認できなかった。そのため、本試料はただの非晶質合金であった。一方、Ni 濃度が 50 at.% を越えた $Ti_{39}Ni_{50}Zr_{11}$ と $Ti_{35}Ni_{52}Zr_{13}$ では、結晶化ピークの前にガラス転移の吸熱ピークが確認できた。これらの結果から、両試料は金属ガラスであることが分かった。また、金属ガラスの試料は、ただの非晶質合金と比べて、結晶化ピークは非常にシャープな形状を示していることがわかる。

その他の試料の DSC 測定の結果を表 1 に示した。Ni が 50 at.% 以上のいずれのサンプルも、ガラス転移を示す金属ガラスであった。Ni 濃度が 50 ~ 52 at.% では、Zr 濃度の増加に伴い、ガラス転移温度は上昇した。結晶化温度は、Zr 濃度の増加に伴いわずかに上昇するにとどまった。その結果、過冷却液体域の範囲は、Zr 濃度の増加に伴い狭くなった。

続いて $Ti_{39}Ni_{50}Zr_{11}$ と $Ti_{32}Ni_{51}Zr_{17}$ の 2 種類のサンプルについて、DSC を用いて結晶化の TTT (Time-temperature-transformation) 曲線を測定した。その結果を図 3 に示す。代表的な MEMS 用金属ガラスとして PdCuSi のデータ

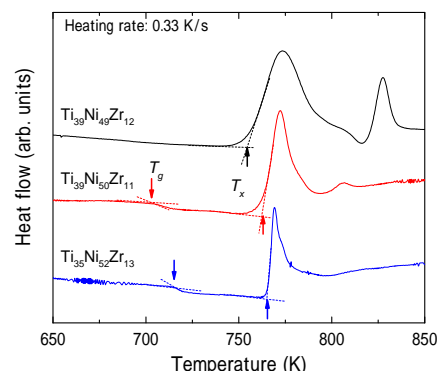


図 2 DSC curves for crystallization of as-sputter Ti-Ni-Zr thin films

も示した．評価した試料の中で，一番低い T_g (703 K) かつ過冷却液体域が一番広い ($\Delta T=57$ K) $Ti_{39}Ni_{50}Zr_{11}$ については， T_g での結晶化開始は 18,000 s でも確認できなかった．一方， $Ti_{32}Ni_{51}Zr_{17}$ については， T_g (732 K) では，3,100 s で結晶化開始が確認された．各試料の T_g での熱的安定性は $Ti_{39}Ni_{50}Zr_{11}$ が優れていた．しかし，730 K 付近の $Ti_{39}Ni_{50}Zr_{11}$ の結晶化開始時間は $Ti_{32}Ni_{51}Zr_{17}$ とほぼ同じ値を示しており，ほぼ同じ TTT 曲線に乗ることが分かった．また，従来の PdCuSi と比較しても， T_g 付近での熱的安定性は優れていることが分かった．

表 1 Thermal properties of Ti-Ni-Zr TFMG

Composition(at.%)	T_g (K)	T_x (K)	ΔT (K)
$Ti_{46}Ni_{50}Zr_4$	-	774	-
$Ti_{39}Ni_{50}Zr_{11}$	703	760	57
$Ti_{39}Ni_{49}Zr_{12}$	-	754	-
$Ti_{35}Ni_{52}Zr_{13}$	715	765	50
$Ti_{35.5}Ni_{49.5}Zr_{15}$	736	764	28
$Ti_{35}Ni_{50.5}Zr_{15}$	741	770	29
$Ti_{29}Ni_{55}Zr_{16}$	726	781	55
$Ti_{32}Ni_{51}Zr_{17}$	732	767	35
$Ti_{27}Ni_{51}Zr_{22}$	739	771	32

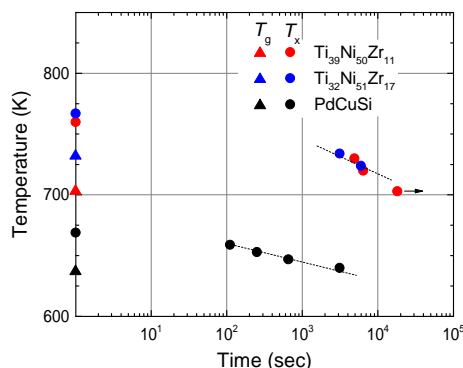


図 3 TTT diagram of $Ti_{39}Ni_{50}Zr_{11}$, $Ti_{32}Ni_{51}Zr_{17}$, and PdCuSi TFMG

4.1.3 粘弾性特性評価

熱機械試験機 (Thermal mechanical analyzer:TMA) を用いて粘弾性特性評価を行った．試験は，試験片に一定応力下 (5 MPa) で，加熱しガラス転位後の変位量及び変形時のひずみ速度より見かけの粘性を見積もった．その結果を図 4 に示す．過冷却液体域が一番広い $Ti_{39}Ni_{50}Zr_{11}$ は，一番高い粘度の 7.8×10^{10} Pa · s を示した．Zr 濃度の増加に伴い粘度は減少していき， $Ti_{27}Ni_{51}Zr_{22}$ で最小の 2.2×10^{10} Pa · s を示した．本数値はバルクの金属ガラスと比較すると 100 倍程度以上大きいことがわかる．これは，測定サンプルが薄膜で，測定中の酸化の影響や昇温速度が低い (20 K/s) ことが原因だと思われる．

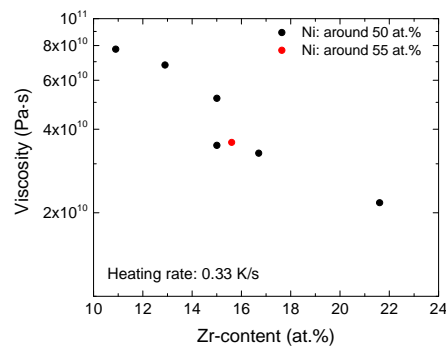


図 4 Apparent viscosity of the Ti-Ni-Zr TFMGs.

本仮説を検証するために，従来の Cu-Zr 系の金属ガラスを作製し，同じ測定方法を用いて測定を行った結果， $Cu_{54}Zr_{46}$ の粘度は 2.5×10^{10} Pa · s を示し，Ti-Ni-Zr の見かけの粘度とほぼ同等であった．十分な真空中での粘度測定を実施すれば， 1×10^8 Pa · s の粘度の実現も可能と考えられる．

4.2 装置設計のための押出力検討

本課題で想定している装置構成を図 5 に示す．FDM の様にワイヤー形状のサンプルを作製することが困難と考えたため，試料は粉末で作製し，円筒内のスクリーを用いて前方に押し出す機構になっている．円筒増焔先端のヒーターにより，試料を過冷却液体域まで加熱する．装置設計のため，簡易的なモデルを用いて押出力の検討を行った．モデル図を図 5 に示す．簡易的に押し出し時の粘性流体の管摩擦損失を計算し，それを押出力と仮定する．加熱部を通過する時間を図 3 の TTT より 2000 sec 以内とした．加熱されているシリンダー部の長さ L_c を 10 mm，直径 ϕ_c を 2 mm，ノズル長 L_n を 1 mm，ノズル径 ϕ_n を 0.1 mm とした．加熱された金属ガラスの粘度を 1×10^8 Pa · s とし，吐出速度を 0.1 mm/s，押し出し速度を 0.01 mm/s とした．その結果，押し出し力は 360 MPa と見積もられた．しかし，積層造形時の酸化環境中であれば，粘度は指数関数的に増加する．その結果，押し出し力も指数関数的に増大し，積層造形を実施することは困難であ

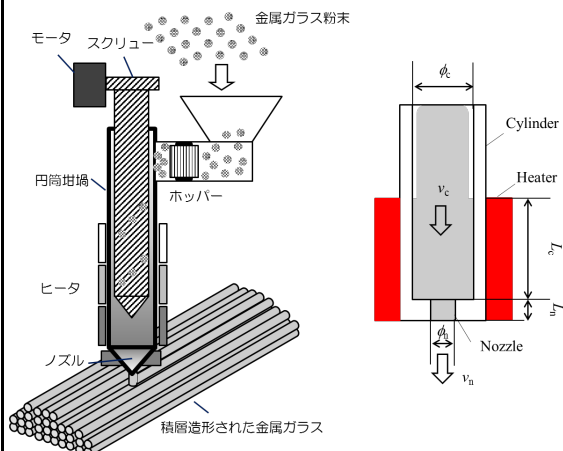


図 5 装置構想図及び押し出し力検討モデル

ると考えられる．本合金を用いて積層造形を行う場合，積層造形装置には，積層環境は高真空中で，供給する金属ガラスは，高レートで昇温させる必要があることが明らかになった．

4.3 非晶質金属粉末の作製方法の検討

Ti-Ni-Zr の非晶質金属粉末の作製をガスアトマイズ法により試みた．作製した試料の組成は $Ti_{39}Ni_{50}Zr_{11}$ である．作製した粉末の粒径は $50\ \mu m$ 程度であった．作製した粉末の構造を調べるために XRD 測定を行った．その結果を図 6 に示す．作製した粉末の XRD プロファイルから，結晶相の B2 相のピークが確認され，結晶化していることが分かった．作製条件を変えても，非晶質粉末を得ることはできなかった．

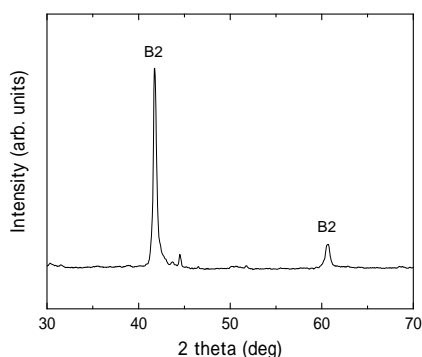


図6 XRD profile of Ti-Ni-Zr powder fabricated gas atomization

4.4 Ti-Ni-Cu 薄膜金属ガラスの過冷却液体域の物性評価

4.4.1 サンプル作製

Ti-Ni-Zr 系では非晶質粉末を作製することが困難であったため，別の Ti-Ni 系薄膜金属ガラス/形状記憶合金として可能性を持つ，Ti-Ni-Cu 系で材料探索を行った．Ti-Ni-Zr 系と同様にカルーセル型スパッタを用いてサンプルを合成・作製した．

4.4.2 熱特性及び粘弾性評価

Ti-Ni-Zr と同様に，作製した Ti-Ni-Cu サンプルの熱的特性を DSC，粘弾性特性を TMA を用いて測定した．各特性を図 7 に示す．

金属ガラス化する組成については，図 7 (a) に示すように，Ti濃度が50 at.%以下で金属ガラス化した．ガラス転移温度は，700 K程度であった．結晶化温度については(図 7 (b))，730 K程度で，Ti-Ni-Zr系よりも低くなった．過冷却液体域(図 7 (c))は，Ti-Ni-Zr系と同等で30~50 Kであった．

粘度(図 7 (d))については，一番低い粘度を示した試料 $Ti_{50}Ni_{27}Cu_{23}$ で $3.1 \times 10^{10}\ Pa \cdot s$ であり，Ti-Ni-Zr 系と比べると粘度は少し高い傾向が見られ， $10^{11}\ Pa \cdot s$ オーダーの試料も見られた．

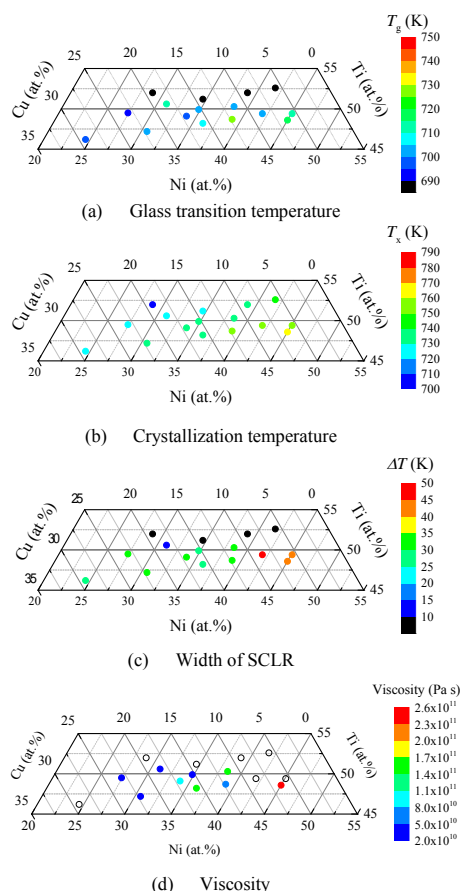


図7 Various properties of Ti-Ni-Cu TFMGs

4.4.3 非晶質金属粉末の作製方法の検討

Ti-Ni-Zr と同様に非晶質金属粉末の作製をガスアトマイズ法により試みた．作製した試料の組成は $Ti_{39}Ni_{27}Cu_{23}$ である．作製した粉末の粒径は，Ti-Ni-Zr と同様 $50\ \mu m$ 程度であった．作製した粉末の XRD プロファイルを図 8 に示す．こちらも結晶相の B2 相のピークが確認され，結晶化していた．作製条件を変えても，非晶質粉末を得ることはできなかった．

4.5 本課題のまとめと今後の展望

本課題を実施以下の点について明らかになった．

1. Ti-Ni-Zr 系については，Ni が 50 at.%以上で金属ガラス化し，粘度は従来の

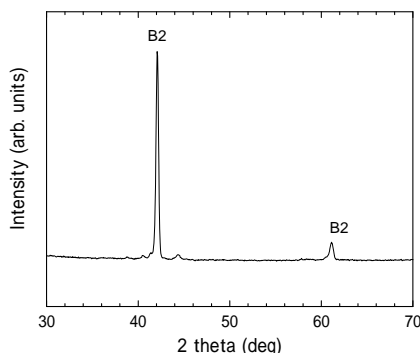


図8 XRD profile of Ti-Ni-Cu powder fabricated gas atomization

Cu-Zr 系金属ガラスと同等であった。

2. Ti-Ni-Cu 系については, Ti が 50 at.%以下で金属ガラス化した 粘度は Ti-Ni-Zr 系よりは若干高かった。
3. 粘性流動を試料した試料の押出には約 400 MPa の力が必要であることが分かった。しかし, 酸化雰囲気中では, 試料の粘度が上昇することが懸念されるため, 積層造形は真空中で実施する必要があることが分かった。

今後の展望については, 現状で Ti-Ni 系非晶質粉末の作製が困難であり, 装置構成を再考する必要があることが明らかになった。非晶質 Ti-Ni 系材料として, 急冷単ロール法によるリボン材を作製できることは知られている。よって, 今後はリボン材料をフィラーとして利用できる機構を考案し, Ti-Ni 系金属ガラス/形状記憶合金の積層造形法の確立を目指していきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

1. Junpei Sakurai, Seiichi Hata, Characteristics of Ti-Ni-Zr Thin Film Metallic Glasses / Thin Film Shape Memory Alloys for Micro Actuators with Three Dimensional structure, International Journal of Automation Technology, Vol.9, No.6, (2015) 662-667

[学会発表](計 6 件)

1. Junpei Sakurai, Mizue Mizoshiri, Seiichi Hata, Characteristics of Ti-Ni-Zr thin film metallic glasses for MEMS with three dimensional structure, 2015 ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment, MoB-2-1 (2015.6, Kobe, Japan)
2. 櫻井淳平, 溝尻瑞枝, 秦誠一, TiNi 系薄膜金属ガラス/形状記憶合金, 第 1 回日本機械学会イノベーション講演会, 0035, 2015 年 11 月, 広島大学東広島 キャンパス
3. 櫻井淳平, Ti-Ni 系薄膜金属ガラス/形状記憶合金の材料特性, SMA シンポジウム, 2015 年 11 月, 金沢歌劇座
4. 櫻井淳平, 溝尻瑞枝, 秦誠一, Ti-Ni-Cu 薄膜金属ガラス/形状記憶合金の特性評価, 2015 日本機械学会年次大会, 2015 年 9 月, 北海道大学
5. 櫻井淳平, 溝尻瑞枝, 秦誠一, Ti Ni Zr 薄膜金属ガラス/形状記憶合金の過冷却液体域特性, 粉体粉末冶金協会平成 27 年度春季大会, 2015 年 5 月, 早稲田大学
6. Junpei Sakurai, Mizue Mizoshiri, Seiichi Hata, Characteristics of Ti-Ni-Cu thin film high formable shape memory alloys, PRICM9, (2016.9, Kyoto, Japan)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

櫻井 淳平 (Junpei Sakurai)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 40345385