

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 8 月 23 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14159

研究課題名(和文) 微小材料試験による形状記憶合金の寸法効果と完全形状回復を示す臨界材料寸法の解明

研究課題名(英文) Evaluation of size effect and critical size for perfect shape recovery in shape memory alloy by micro-sized testing

研究代表者

稲邑 朋也 (Inamura, Tomonari)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：60361771

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)：形状記憶合金の医療応用においては、材料寸法の微小化が進んでいるため、形状記憶特性に及ぼす試料サイズ効果を明らかにする必要がある。本研究では、生体用合金として有望なAu系およびTi系合金の微小サイズ試験を行い、形状記憶特性におよぼす試料サイズの影響を研究した。その結果、10ミクロンオーダーのサイズにおいては、応力誘起変態挙動はバルクと同じであるが、超弾性変形挙動はマルテンサイトドメインと試料の相対寸法に影響されることが示唆された。またバルクで脆性を示す合金でも、単結晶マイクロピラーにおいては延性的となり、さらに完全な超弾性を示すことも明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Evaluation of size-effect of shape memory properties is necessary because the size of the material is becoming smaller in medical devices such as stents which is made of shape memory alloys. Effects of specimen size on shape memory properties is investigated in Au-based and Ti-based shape memory alloys using micro-testing machine in this study. The stress-induced martensite transformation behavior is independent of the specimen size (in the order of 10 micron meter), whereas superelastic deformation behavior seemed to be affected by the relative size between martensite plates and specimen size. Micro-sized specimen exhibited ductile plastic deformation behavior and perfect superelasticity even though the macro-sized specimen is brittle.

研究分野：金属組織学

キーワード：生体用形状記憶合金 微小材料試験 サイズ効果

### 1. 研究開始当初の背景

形状記憶合金は変形しても加熱すると元の形状に回復する「形状記憶効果」と、数%の可逆歪みを発生する「超弾性」が得られる材料で、種々の工業製品に利用されている。近年は特に医療器具やインプラントへの応用の拡大がめざましく、有害元素を含まずX線造影性に優れるなどの付加価値を有した、生体用形状記憶合金の開発が世界的にすすめられている。形状記憶合金の形状回復機能は、特に、血管治療用のステントには欠かせない機能であり、これを利用すれば直径0.5mm程度の冠動脈への施術も低侵襲で行うことができる。医療器具への応用は今後益々拡がると考えられ、それに伴い形状記憶合金の機能性に及ぼす材料サイズ依存性が重要になってくると考えられている。ステントを例に挙げれば、既にステントメッシュの厚みは最小で50 $\mu\text{m}$ まで微小化している。

試料サイズが小さくなり、転位源の枯渇により降伏応力が上昇するなど、塑性変形挙動に試料サイズ依存性が見られることが既に知られている。形状記憶合金の変形は、転位による塑性変形と、マルテンサイト変態に関わる変形(超弾性、ドメインスイッチング)との競合関係に支配され、転位によるすべり臨界応力(降伏応力)が高いほど、機能性は高くなる。従って、試料サイズが縮小された場合、形状記憶特性は向上する可能性がある。また一部の形状記憶合金は粒界破壊が顕著であるが、粒径は変化させずに試料サイズだけ微小化した場合、脆性破壊が生じにくくなる可能性もある。この様に、塑性の観点においては、試料サイズ縮小にともない、バルクと比較して形状記憶特性が向上する可能性もある。一方で、試料サイズの減少にともない材料内部でのマルテンサイト核形成サイトとなりえる転位や粒界が枯渇することによって応力誘起マルテンサイト変態誘起応力が上昇したり、変態組織内部のバックストレスが表面で解放されることにより変形挙動が変化する可能性もある。

この様に形状記憶特性におよぼす試料サイズ依存性には解明すべき点が多数ある。

### 2. 研究の目的

生体用形状記憶合金として有望なAu系およびTi系合金のモデル材であるAuCuAl合金およびTi-Nb合金において、形状回復挙動におよぼす、試料サイズ効果ならびに試料サイズと粒径の相対寸法効果を明らかにすることが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

形状記憶効果の試料サイズ依存性を明らかにするために、AuCuAl合金およびTi-Nb形状記憶合金(いずれも生体用形状記憶合金)のミクロンサイズ単結晶ピラー(図1)を集束イオンビーム(FIB)を用いて作製し、その特性を微小材料試験機(図2)で評価す

る。また必要に応じて通常サイズの単結晶試料・多結晶試料の試験も行い、形状記憶効果や力学特性におよぼす試料サイズの効果を調べた。

種々の組成を有するAuCuAl合金をArアーク溶解により作製し、Ar雰囲気中で873K-21.6ksのホットプレスを行い薄板状に整形後、773K-3.6ksの溶体化処理を施して水冷した。Ti-27Nb合金については、単結晶をOptical Floating Zone (OFZ)法により作製し、多結晶試料はArアーク溶解で作製した。溶体化温度は1173K-3.6ksとした。

示差走査熱量測定によりマルテンサイト変態温度を測定し、 $-2 \times$ 線回折法により相同定及び格子定数の決定を行った。電子線後方散乱(EBSD)により試料表面の結晶方位を測定した後、所望の負荷方位となるような単結晶マイクロピラーを集束イオンビーム加工機(FIB)により作製した。単結晶マイクロピラーを、微小材料試験機を用いて室温~363Kの範囲で圧縮し、力学特性ならびに形状記憶特性を評価した。歪み計測はビデオカメラを用いてリアルタイムに行うと共に、試験前後のSEM観察によって残留歪みを定量化した。

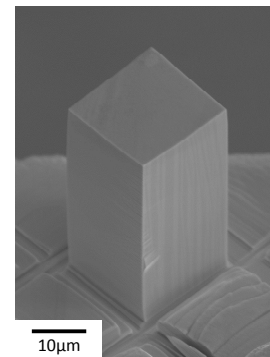


図1: FIBにより加工した単結晶ピラー

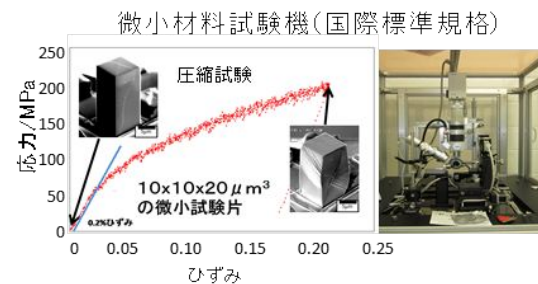


図2: 微小材料試験機の外観

### 4. 研究成果

まずバルクでの形状記憶特性が十分に解明されているTi-27Nb合金ならびにAuCuAl合金を用いて、単結晶マイクロピラーの形状記憶特性を温度可変微小圧縮試験によって評価した。格子変形の圧縮軸はいずれの合金においても[001]P(Pは母相を表す)であり、この方位を圧縮軸とするような単結晶マイ

クローピラーを作製して試験に供した。

Ti-27Nb 合金においては、 $10 \times 10 \times 20 \mu\text{m}^3$  および  $9 \times 9 \times 13.5 \mu\text{m}^3$  の、アスペクト比の異なる 2 種類の試験片を用いて試験を行った。試験温度と変態誘起応力  $\sigma_{\text{SMT}}$  の関係を解析したところ、各温度における  $\sigma_{\text{SMT}}$  は低アスペクト比の場合の方が高いが、 $d\sigma_{\text{SMT}}/dT$  はアスペクト比に依らず一定で、 $1.8 \text{MPa/K}$  となりバルク材とほぼ同じであった。図 3 は AuCuAl 合金における  $\sigma_{\text{SMT}}$  の試験温度依存性であり、赤線はバルク材の変態エントロピーと格子ひずみから算出した理論値である。この結果にも見られるように、本研究で用いた試料サイズにおいては、 $d\sigma_{\text{SMT}}/dT$  には寸法効果は顕著に現れないことが分かった。ただし、変態誘起応力に達すると、直ちに大幅な応力降下が見られた。図 4 に  $\text{Au}_2\text{CuAl}$  合金  $[001]_p$  単結晶ピラーの微小圧縮試験結果を示すとおり、323K では明瞭な応力降下後に応力プラトーが現れ、超弾性変形が起こっており、除荷後の残留歪みはゼロである。応力誘起変態後の応力降下は比較的大きなマルテンサイトドメインが応力誘起変態後直ちに、マイクロピラーを貫通して成長することに起因しており、ドメインサイズと試料の相対寸法により変形挙動が影響をうけると考えられる。

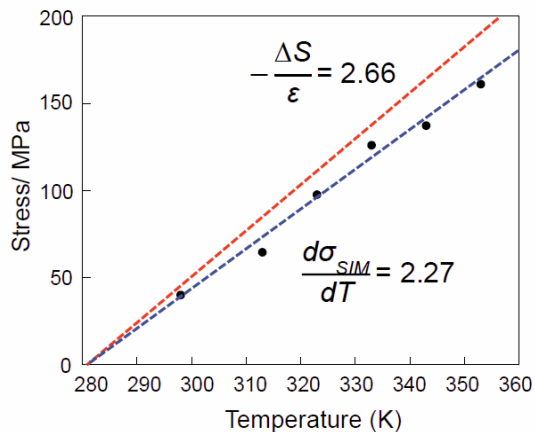


図 3:  $\text{Au}_2\text{CuAl}$  合金における  $\sigma_{\text{SMT}}$  の温度依存性

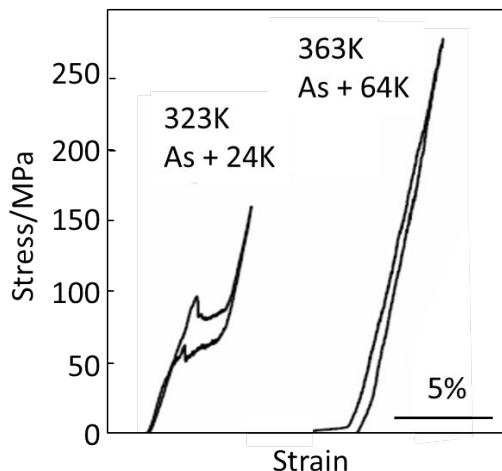


図 4:  $\text{Au}_2\text{CuAl}$  合金単結晶マイクロピラーの応力歪み線図 (負荷方位  $\sim [001]_p$ )

さらに、 $\text{AuCuAl}$  合金はバルク材では脆性的であるが、単結晶マイクロピラー ( $10 \times 10 \times 25 \mu\text{m}$ ) では延性を示し、良好な超弾性・形状記憶効果が得られることが明らかになった。図 4 に示すように、363K での応力歪み線図では、超弾性は消失し塑性変形が起こっている。図 5 は 363K での圧縮試験後の単結晶マイクロピラーの SEM 像である。試料表面には多数のすべり線が観察され、多重すべりがおこっている。このような明瞭な塑性変形は、バルク材では見られない。そこで、粒径を  $30 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$  となるように制御した多結晶バルク材の破壊挙動を調べた。その結果、脆性破壊を生じる臨界き裂長さよりも結晶粒径が小さい場合には、破壊モードが粒界破壊から粒内破壊に遷移することが明らかとなった。従って単結晶マイクロピラーが示した延性は粒界が存在しないことに起因していると考えられる。よって本合金は試料サイズが粒径以下であるならば、バルクと同等な形状記憶特性を保ちながらも延性的となることが明らかになった。

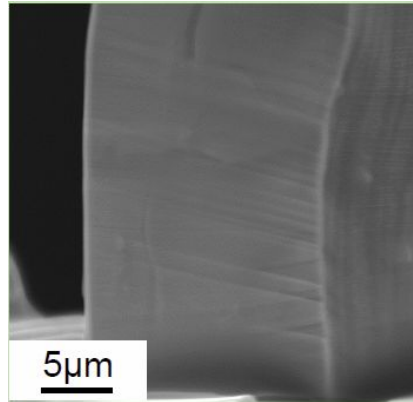


図 5: 363K での圧縮試験後における試験片表面 SEM 像

以上の様に、本研究においては、生体用形状記憶合金である  $\text{AuCuAl}$  および Ti-Nb において、応力誘起マルテンサイト変態挙動、塑性変形能および形状記憶特性に及ぼす試料サイズおよび試料サイズと結晶粒径の相対寸法の効果を明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 10 件)

海瀬晃, 郡司隼人, 小井田剛, 柳田佐里, 後藤研滋, 田原正樹, Tso Fu Mark Chang, 稲邑朋也, 曾根正人, 細田秀樹, 「 $\text{AuCuAl}$  三元系生体用形状記憶合金のミクロ組織と機械的性質」2015 年日本金属学会秋期大会, 2015.9.15, 九州大学

岡野奈央, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 「Ti-Nb 合金における応力誘起 マルテン

サイトの塑性変形挙動」2015年日本金属学会秋期大会，2015.9.15，九州大学

海瀬晃，柳田佐里，後藤研滋，田原正樹，Tso Fu Mark Chang，稲邑朋也，曾根正人，細田秀樹，「微小圧縮試験によるAuCuAl生体用形状記憶合金の機械的性質」SMAシンポジウム2015，2015.11.12，金沢歌劇座

T. Yasuda, N. Okano, T.M. Chang, C. Chen, M. Tahara, T. Inamura, H. Hosoda, M. Sone, "Crystal Anisotropy Effect on Deformation of Ti-27Nb Ni-free Biomedical Shape Memory Alloy Evaluated by Micro-Compression Test", The 4th International Conference on Micro and Nano Engineering, 21 Sept.2015~24 Sept.2015, The Hague, Netherlands

T. Yasuda, N. Okano, T.M. Chang, M. Tahara, T. Inamura, H. Hosoda, M. Sone, "Mechanical Property of Ni-free Ti Based Shape Memory Alloys Evaluated by a Micro-compression Test", ICMAT2015&IUMRS-ICA2015, 28 June~2 July 2015, Suntec, Singapore

海瀬晃，芹澤留依，柳田佐里，後藤研滋，田原正樹，Tso Fu Mark Chang，稲邑朋也，曾根正人，細田秀樹，「AuCuAl形状記憶合金単結晶マイクロピラーの圧縮変形挙動」2017年日本金属学会春期講演大会，2017.3.15，首都大学東京

井川健吾，柳田佐里，Tso-Fu Mark Chang, Chen Chun-Yi，田原正樹，稲邑朋也，細田秀樹，Volodymyr Chernenko，曾根正人，「微小圧縮試験片を用いたNiFeCoGa形状記憶合金の機械的特性評価」，第64回応用物理学会春季学術講演会，2017.3.14-17，パシフィコ横浜

芹澤留依，海瀬晃，柳田佐里，後藤研滋，田原正樹，Tso-Fu Mark Chang，稲邑朋也，曾根正人，細田秀樹，「微小機械試験によるAuCuAl生体用形状記憶合金単結晶の超弾性挙動」第4回グリーンエネルギー材料のマルチスケール創製研究会，2016.11.20-22，南三陸ホテル，宮城

海瀬晃，柳田佐里，後藤研滋，田原正樹，Tso Fu Mark Chang，稲邑朋也，曾根正人，細田秀樹，「微小圧縮試験によるAu-28Cu-22Al超弾性合金単結晶材の変形挙動」2016年日本金属学会秋期講演大会，2016.9.22，大阪大学

芹澤留依，柳田佐里，郡司隼人，海瀬晃，後藤研滋，田原正樹，Tso Fu Mark Chang，稲邑朋也，曾根正人，細田秀樹，「Au<sub>2</sub>CuAl生

体用形状記憶合金単結晶マイクロピラーの機械的性質の評価」2016年日本金属学会秋期講演大会，2016.9.22，大阪大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mater.pi.titech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

稲邑 朋也 (INAMURA, Tomonari)  
東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授  
研究者番号：60361771

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

細田 秀樹 (HOSODA, Hideki)  
東京工業大学・科学技術創成研究院・教授  
研究者番号：10251620

田原 正樹 (TAHARA, Masaki)  
東京工業大学・科学技術創成研究院・助教  
研究者番号：80610146

曾根 正人 (SONE, Masato)  
東京工業大学・科学技術創成研究院・教授  
研究者番号：30323752