

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：33903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21477

研究課題名(和文)高機能形状記憶合金の開発

研究課題名(英文)Development of high functional shape memory alloy

研究代表者

松井 良介(MATSUI, Ryosuke)

愛知工業大学・工学部・准教授

研究者番号：00632192

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：TiNi形状記憶合金の医療分野や産業分野等への応用拡大のために、高機能形状記憶合金を開発した。一つは傾斜機能TiNi形状記憶合金であり、もう一つは高耐食性TiNi形状記憶合金である。傾斜機能TiNi形状記憶合金については、Ni濃度を段階的に変化させて作製した焼結体に適切な加工熱処理を行うことで局所ひずみの傾斜機能特性が現れることを明らかにした。また、高耐食性TiNi形状記憶合金において、熱窒化処理によって合金表面に不動態皮膜を生成でき、耐食性が未処理材対比大幅に向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This research developed two kinds of high functional shape memory alloys, which are a functionally graded and a high corrosion resistance TiNi alloys, in order to expand applications of the TiNi shape memory alloy into medical and industrial fields. The researcher revealed that the functionally graded TiNi shape memory alloy shows a gradual change of local strain distributions by appropriate thermomechanical treatment to the sintered compact having several Ni concentrations along its axial direction. The researchers also revealed that the TiNi alloy which has a thin passive layer generated by a thermal nitridation treatment shows a high corrosion resistance compare to that of the untreated TiNi shape memory alloy.

研究分野：材料力学，材料工学，塑性加工学

キーワード：形状記憶合金 TiNi合金 傾斜機能材料 耐食性 デジタル画像関連法 不動態皮膜

1. 研究開始当初の背景

形状記憶合金 (shape memory alloy, 以下 SMA) は大きな変形が加熱または除荷のみで元の形状を回復する特徴を持つ。これまでに様々な合金系で形状記憶特性の発現が見出されているものの、広く実用化されている合金系が TiNi 系である。しかし TiNi SMA においても応用は発展途上にあり、普及を妨げる主な原因は機能特性を十分に生かすことができない点にある。例えば医療用ガイドワイヤは、外科手術の際、様々な曲率を持つ血管に沿ってカテーテルを案内する役割を持つものであり、形状記憶合金の機能特性を発揮できる用途である。しかし、先端を軟らかく、他端を硬くすることが要求されるため積極的な実用化はなされておらず、それぞれの部位に応じて材料を選択し、これらを複雑に組み合わせる製造されたものが現状の主流である。さらに、ステント等の医療デバイスに用いる場合には Ni イオンの溶出や腐食疲労強度も懸念材料となる。

以上の現状を踏まえ、本研究者らは、曲げ剛性が長手方向に徐々に変化する傾斜機能 TiNi SMA ワイヤをその製造方法とともに考案した。この材料は、材料中で変態温度 (または曲げ剛性) が徐々に変化する特徴を有しており、医療用ガイドワイヤに要求される変形特性を満足できる。さらに、自己ストローク制御式アクチュエータも実現できる。自己ストローク制御式アクチュエータは傾斜機能 SMA をばね形状に成形したもので、ばね全体を加熱で形状回復する形状記憶効果を発現するように設定し、形状回復温度 (変態温度) を傾斜化させることで温度に応じたストロークに自ら形状変化する、温度センサ機能を備えた全く新しいアクチュエータである。この製造のために本研究者らは粉末冶金プロセスと塑性加工を組み合わせる方法を既に提案しているが、粉末冶金と塑性加工を組み合わせる方法で作製した SMA について微視組織や変態・変形特性を詳細に明らかにした結果は報告されていない。

一方、TiNi SMA の耐食性および腐食疲労寿命の改善については本研究者らのこれまでの研究で、TiNi SMA が曲げ疲労特性に優れていることを示してきており、世界的に高く評価されている。しかし本材料はアレルギー反応を引き起こす Ni を原子比で 50% 含み、体内のような腐食環境での疲労強度が十分でないことからステントのような医療デバイスやアクチュエータとしての使用は限定的であった。そこで本研究者らは、強固な不動態皮膜を形成可能な方法を提案しようとするものである。

2. 研究の目的

(1) 傾斜機能 TiNi SMA の開発

新規プロセスで得られた傾斜機能 TiNi SMA ワイヤについて、これまでに本研究者らはある一つの加工または熱処理条件において変

態温度と変形特性の傾斜機能特性の付与が可能であることを示してきたが、実用化のためには材料の材料的・機械的特性に及ぼす加工や熱処理条件の影響を詳しく理解することが課題となる。この解決のために、本研究では微視組織、変態および変形特性に及ぼす加工率、加工温度、熱処理温度・時間の影響の解明を目的とする。

(2) 高耐食性 TiNi SMA の開発

本研究では、耐食性および腐食疲労寿命を生体材料である純 Ti や Co-Cr 合金同等以上に引き上げるべく、TN 処理前の表面性状の改善に取り組む。これまでの研究で、表面性状が良好である (表面粗さが小さい) ほど均質な皮膜を生成できることを示唆する結果が得られており、系統的な実験からこのメカニズムを明らかにする。TiNi SMA において TN 処理の耐食性および曲げモードにおける腐食疲労寿命向上への効果を明らかにし、TiNi SMA を用いた血管内治療デバイスの長寿命化に向けた指針を示すことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 傾斜機能 TiNi SMA の開発

TiNi SMA ピレットはガスアトマイズ Ti 粉末とカルボニル Ni 粉末から成る混合粉末を焼結して作製した。まず、合金化後に Ti-49.8at%Ni から Ti-51.0at%Ni の組成比となるよう各粉末を秤量・混合し、混合粉末を黒鉛型に積層・充填した。これに真空環境下でパルス通電加圧焼結を施すことによって焼結体を作製した。この TiNi SMA の Ni 濃度は材料の一端では 49.8at% であり、他端では 51.0at% に設定し、その間は 0.2at% ごとに段階的に変化させてある。この後 Ti と Ni の相互拡散を促すための溶体化処理を 1273 K で 43.2 ks 施し、高さ約 29 mm の TiNi SMA 焼結体を得た。その後、焼結体の軸方向に沿ってワイヤ放電加工にて幅 5 mm、厚さ 1 mm のピレットに切り出した。ワイヤ放電加工後には材料に酸化物が付着し、さらに表面の凹凸が大きくなるため、1000 番の軸付砥石で表面研磨を施した。また、熱間圧延時には加熱したピレットの急激な温度低下を防ぐため、ピレットケース内にピレットを挿入し、加工温度に設定した電気炉内で共に加熱した。加熱温度は 1073 K に設定し、酸化皮膜の生成を防ぐため Ar 雰囲気中で加熱した。加熱時間は 1 回の圧延につき 1.5 ks とし、熱間圧延は圧下率を変更して 2 回行った。また圧延時に生じるスプリングバックを考慮した最終的な断面減少率 (断面積の減少割合) は熱間および冷間圧延についてそれぞれ $5 \pm 2\%$ および $10 \pm 2\%$ とした。本研究ではこの TiNi SMA を鏡面に磨き、デジタル画像相関法 (digital image correlation method, 以下 DIC) によって引張変形中のひずみ分布を測定して局所ひずみの傾斜機能特性を明らかにした。除荷後は試験片を逆変態終了温度以上まで加

熱し，非回復ひずみを調べた．

(2) 高耐食性 TiNi SMA の開発

供試材として株式会社古河テクノマテリアル製の TiNi SMA 線材 (Ti-49.71at%Ni, 直径 0.7 mm) を用いた．この線材に図 1 に示す手順で熱処理および研磨を行い試験片とした．本研究では TN 処理を施した材料 (以下 TN 材) の他に，比較のため本材料の耐食性向上に有効とされる高温酸化処理を施した材料 (以下 TO 材)，通常の形状記憶熱処理を施した材料 (以下 HT 材) および HT 材にバフ研磨を施した材料 (以下 HT-P 材) を用意した．

各材料の耐食性を評価するために，アノード分極試験を行った．アノード分極試験には，北斗電工株式会社製のオートマチックポラリゼーションシステム HSV-110 を用いた．参照電極には飽和カロメル電極，対極には Pt 電極を用いて 3%NaCl 水溶液中で行った．また，掃引速度は 10 mV/min とした．本研究では，電流密度が 10^{-3} mA/cm² を示す電位を腐食開始電位とした．

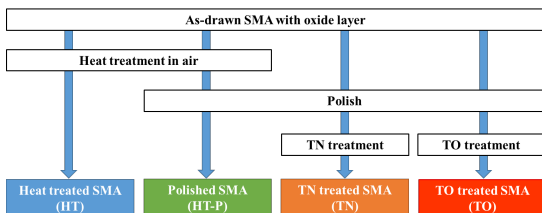


図 1 各試験片の作製プロセス

4. 研究成果

(1) 傾斜機能 TiNi SMA の開発

熱間および冷間圧延を施した傾斜機能 TiNi SMA 帯板材について，DIC を用いて求めた応力-ひずみ曲線を図 2 に示す．なお，この図の x は測定エリア両端の変位量から算出したものである．また，代表的なひずみにおける試験片の局所ひずみ分布も示している．この図において，試験片の右から左にかけて材料の Ni 濃度が高くなるように示した．図 2 からわかるように，負荷過程では Ni 濃度が低い位置において局所ひずみが優先的に大きくなることが明らかとなった．

次に，Ni 濃度の違いに伴う局所的な変形特性を明らかにするために，50.2at%および 50.6at%の Ni 濃度に対応する位置における応力-局所ひずみ曲線を図 3 に示す．図 3 からわかるように，Ni 濃度が 50.2at%に対応する位置においては局所ひずみの最大値が約 5.3%であり，除荷後の加熱においても 3.1%のひずみが残留した．一方で，50.6at%に対応する位置においては局所ひずみの最大値が 4.3%であり，除荷後の加熱でほとんどのひずみが消滅した．これは Ni 濃度の違いによる逆変態終了温度の違いによるものである．以上のように，Ni 濃度の違いに伴う非回復ひずみの変化は一般的な溶製材の TiNi 形状記憶合金と同様に，Ni 濃度が比較的高い位置

では部分超弾性が現れ，低い位置では形状記憶効果が現れることに起因していると考えられている．

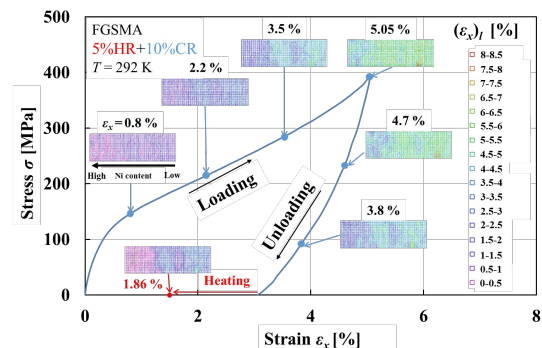


図 2 傾斜機能 TiNi SMA の応力 ひずみ曲線と局所ひずみ分布

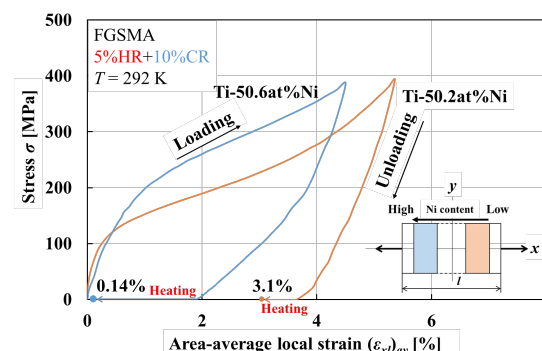


図 3 Ni 濃度 50.2 および 50.6at%の位置における応力 ひずみ曲線

(2) 高耐食性 TiNi SMA の開発

各材料のアノード分極曲線を図 4 に示す．これらの結果から，TN 材では分極曲線が貴方向にシフトしており，腐食開始電位が高いことがわかる．これは，TN 処理によって生成した皮膜の耐食性への効果が認められることを示している．TN 処理を施した試験片では材料表面に窒化物層が生成され，これが不動態皮膜として働き耐食性が大きく向上したと考えられるが，今後詳細な検討が必要である．

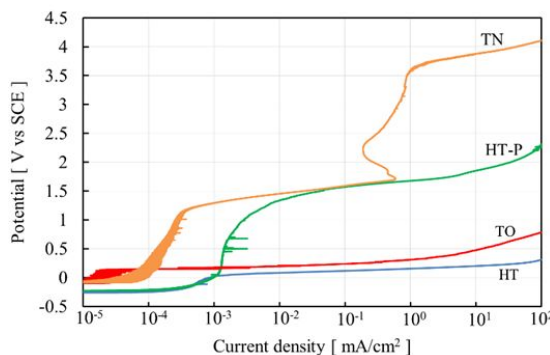


図 4 各材料のアノード分極曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

R. Matsui, K. Takeda, H. Tobushi and E.A. Pieczyska, Mechanical Properties and Advanced Subjects in Shape-Memory Alloy and Polymer, Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 査読有, Vol.56, No.2, pp.447-456.
DOI:10.15632/jtam-pl.56.2.447

K. Yamada and R. Matsui, Improvement of Corrosion Fatigue Strength for TiNi Shape Memory Alloy, Key Engineering Materials, 査読有, Vol.725, pp.389-393.
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.725.389

松井良介, 武田巨平, 戸伏壽昭, 形状記憶材料の力学的性質, 機械の研究, 査読無, Vol.68, No.9, pp.731-740.

〔学会発表〕(計 65 件)

松井良介, 芹澤元希, TiNi 形状記憶合金焼結体の曲げ疲労寿命およびその改善, 日本機械学会 2017 年度年次大会, 2017 年 9 月 3 日-6 日, 埼玉大学(埼玉県さいたま市).

R. Matsui, K., Takeda and H. Tobushi, Mechanical Properties of Shape Memory Alloy, Polymer and their composite, International Workshop on Advances in Shape Memory Materials, 2017 年 3 月 27 日-29 日, 愛知工業大学(愛知県名古屋市).

R. Matsui, K. Suzuki and A. Kato, Strain Distribution Analysis for Shape Memory Alloy with Functionally Graded Properties, the 40th Solid Mechanics Conference (SolMech2016), 2016 年 8 月 29 日-9 月 2 日, ワルシャワ(ポーランド).

R. Matsui, K. Takeda and H. Tobushi, Application of Shape Memory Materials into Actuators, The 26th International Conference on Adoptive Structures and Technologies (ICAST2015), 2015 年 10 月 14 日-16 日, 神戸ファッションマート(兵庫県神戸市).

〔図書〕(計 4 件)

Q.P. Sun, R. Matsui, K. Takeda and E.A. Pieczyska (Eds.), Springer International Publishing, Advances in Shape Memory Materials, 2017, 241 pages.

H. Altenbach, T. Matsuda, D. Okumura (Eds.), H. Tobushi, R. Matsui and K. Takeda, Springer International Publishing, From Creep Damage Mechanics to Homogenization Methods, pp.461-487.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井良介 (MATSUI, Ryosuke)
愛知工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 00632192