#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号: 13901

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2017~2019 課題番号: 17H03143

研究課題名(和文) Ti-Ni系高成形性形状記憶合金のコンビナトリアル物性評価

研究課題名(英文)Comibinatorial evaluation of Ti-Ni based high formable shape memory alloys

研究代表者

櫻井 淳平 (Junpei, Sakurai)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号:40345385

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文):非晶質時,金属ガラス,結晶化後形状記憶特性を示す高成形性形状記憶合金の新規合金探索と物性評価をコンピナトリアル手法を用いて行った.その結果,Ti-Ni-Hf高成形性形状記憶合金を発見した.また,熱的特性やアノード分極試験による生体適合性評価基板の作製やコンビナトリアル評価法を確立した.その結果,新規Ti-Ni-Hf高成形性形状記憶合金を発見した.またこれまでに探索したTi-Ni-ZrとTi-Ni-Cuの 生体適合性を評価し,合金による不動態被膜の違いを明らかにし,生体適合性の優れたTi-Ni-Cu高成形性形状記 **億合金を開発した** 

最後に本合金を用いて折りたたみ可能なパイプ構造を作製した.

研究成果の学術的意義や社会的意義 今回評価したTi-Ni系高成形性形状記憶合金は,非晶質時金属ガラスの特性を示すにも関わらず,結晶化後脆化 することなく良好な形状記憶特性を示すことが明らかになった.材料の主たる機能としては結晶質の形状記憶特 性や超弾性になるが,製作時の非晶質時の特性に注目することで,本合金の欠点であった加工性を克服すること ができた.形状記憶合金は医療用など様々な分野に応用されているが,加工性の欠点を克服することで,多様な デバイスへの応用が可能となる. また,コンビナトリアル手法を用いることで効率的に材料探索や物性評価を行うことが可能となり,材料開発を 加速することができた.

研究成果の概要(英文):A combinatorial method was used to search and evaluate the physical properties of highly formable shape memory alloys. These alloys become metallic glass when they are amorphous state, and after crystallization they show shape memory effect. In this research, we succeeded in searching for new Ti-Ni-Hf high formable shape memory alloys. In addition, library fabrication methods and combinatorial evaluation for thermal properties and biocompatibility by using anodic polarization test were established evaluation of these alloys. We evaluated the biocompatibility of Ti-Ni-Zr and Ti-Ni-Cu highly formable shape memory alloys and clarified that the components of the passivation film differ depending on the alloy system. It was clarified that the Ti-Ni-Cu has excellent biocompatibility. Finally, a foldable pipe structure was produced using this alloy, and it showed excellent

formability and shape memory characteristics.

研究分野: 金属工学,機械工学, MEMS

キーワード: 形状記憶合金 金属ガラス コンビナトリアル MEMS

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様 式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)

#### 1.研究開始当初の背景

- (1) Ti-Ni 形状記憶合金は,マルテンサイト変態に起因する超弾性特性や形状記憶特性を示す機能性材料として知られ,ステント等の医療用デバイスに応用されている.しかし,Ti-Ni 形状記憶合金は加工性が乏しいため,現在流通している形状は,単純なワイヤ材及び圧延板材に限られている.近年,Ti-Ni 形状記憶合金の加工性の欠点を克服するため,鋳型を持ちいた燃焼合成法により,三次元構造の直接成形が試みられている.本手法では目的の形状の製作は成功しているが,十分な機械的強度を示していない.これは,形状の変化を伴う冷間加工等の内部組織制御による機械的強度の向上が困難であるためである.
- (2)研究代表者はこれまでに,非晶質状態でガラス転移を示す Ti-Ni-Zr 及び Ti-Ni-Cu 高成形性形状記憶合金を見出している.本合金を用いれば,非晶質時に過冷却液体域で,複雑微細な三次元構造の製作が可能で,形状記憶合金の加工性を大幅に改善できる.さらに,本合金は Ti-Ni非晶質合金と同様に,非晶質からの結晶化の過程で,微結晶や非平衡相の析出物形成が現れ,高い機械的強度を示す可能性を有している.従来の金属ガラスは結晶化すると脆化するが,結晶化した Ti-Ni-Zr 高成形性形状記憶合金では,脆化することなく良好な形状記憶特性を示す.

## 2. 研究の目的

本研究は,加工性と機械的強度を両立しうる全く新しい高成形性形状記憶合金を探索し,その有用性の実証を目的とし,以下の項目について研究を行う.

コンビナトリアル法による Ti-Ni 系金属ガラスの探索及び物性評価

コンビナトリアル法による Ti-Ni 系高成形性形状記憶合金の物性評価

コンビナトリアル評価を行う物性は下記の通り.

・金属ガラス : ガラス転移温度,結晶化開始温度

・形状記憶合金:生体適合性,マルテンサイト変態温度,機械的強度,

Ti-Ni 系高成形性形状記憶合金の成形加工性の評価

## 3. 研究の方法

コンビナトリアル法による Ti-Ni 系金属ガラスの探索及び物性評価 電気抵抗測定によりガラス転移温度測定のハイスループット評価基板(図1)を用いて, 新規 Ti-Ni 系高成形性形状記憶合金探索を行う.

コンビナトリアル法による Ti-Ni 系高成形性形状記憶合金の物性評価 生体適合性評価のためアノード分極測定用ハイスループット評価基板の作製法を確立 し高成形性形状記憶合金の生体適合性評価を行う.

ハイスループット評価基板 Ti-Ni 系高成形性形状記憶合金の成形加工性評価 高成形性形状記憶合金に成形加工を施し,成形温度,成形時間,成形力,形状を変化 させ金属ガラスの成形加工性及び,形状記憶合金の各物性への影響を評価する.

#### 4. 研究成果

コンビナトリアル法による Ti-Ni 系金属ガラスの探索及び物性評価電気抵抗測定によりガラス転移温度測定のハイスループット評価基板とサーモグラフィによる温度測定を組み合わせることにより,測定精度の向上に成功した.また,Ti-Ni-Hf について金属ガラス化について調査した結果,一部の組成で金属ガラス化することが明らかになった.今後は金属ガラス化する組成範囲の特定を引き続き行う予定である.

コンビナトリアル法による Ti-Ni 系高成形性形状記憶合金の物性評価 これまでに発見している Ti-Ni-Zr , Ti-Ni-Cu 高成形性形状記憶合金のアノード分極試 験のコンビナトリアル評価基板(図2)及び評価法を確立した.また,評価結果から生 体適合性に優れる合金組成域を特定した.さらに, Ti-Ni-Zr , Ti-Ni-Cu の生体適合性の 比較を行い,生成する不働態により生体適合性が異なることを明らかにした.

# Ti-Ni 系高成形性形状記憶合金の成形加工性評価

これまでに発見している Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Cu 高成形性形状記憶合金の成形加工性を評価した.また,形状記憶合金化した折りたたみ構造を作製し,その形状回復可能な曲げ角について考察した.最終的に成形加工性及び形状回復可能な曲げ角の知見から,直径7mm から直径4mm まで折りたたみ可能なパイプ構造(図3)を作製した.

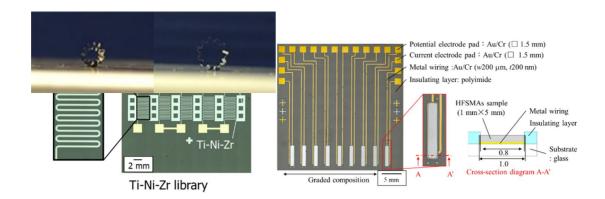


図 1 ガラス転移温度測定のハイスループット評価基板

図 2 アノード分極試験のコンビナトリアル評価 基板



図3 高成形性形状記憶合金製折りたたみ可能なパイプ構造

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔 学会発表〕	計27件 (	(うち招待護演	2件/うち国際学会	8件
1 千 云 井 仪 」	- 12/IT (	し ノ り 10 1寸 碑/史	41十/ ノり出版千五	: 017

1. 発表者名

Ryosuke Aoyama, Hiroto Watanabe, Chiemi Oka, Seiichi Hata, Junpei Sakurai

2 . 発表標題

Fabrication of Foldable Pipe Structures Using Ti-Ni Based High Formable Shape Memory Alloys

3 . 学会等名

The 5th Asian Symposium on Materials and Processing (ASMP2018) (国際学会)

4.発表年

2018年

1.発表者名

Kaname CHIZUWA, Chiemi OKA, Seiichi HATA, Junpei SAKURAI

2 . 発表標題

Combinatorial Evaluation for Biocompatibility of High Formable Shape Memory Alloys

3.学会等名

3rd International Symposium on Biomedical Engineering (国際学会)

4.発表年

2018年

1.発表者名

Kaname CHIZUWA, Chiemi OKA, Seiichi HATA, Junpei SAKURAI

2 . 発表標題

Development of evaluation substrate for biocompatibility combinatorial evaluation of high formable shape memory alloys

3 . 学会等名

10th International Workshop on Combinatorial Materials Science(国際学会)

4.発表年

2018年

1.発表者名

千須和要,岡智絵美,秦誠一,櫻井淳平

2 . 発表標題

高成形性形状記憶合金の生体適合性のコンビナトリアル評価

3.学会等名

第4回日本機械学会イノベーション講演会

4.発表年

2019年

1.発表者名 青山椋祐,岡智絵美,秦誠一,櫻井淳平
2 . 発表標題 高成形性形状記憶合金の接合法による接合強度評価
3 . 学会等名 第4回日本機械学会イノベーション講演会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 青山椋祐,岡智絵美,秦誠一,櫻井淳平
2 . 発表標題 Ti-Ni系高成形性形状記憶合金の接合方法の検討
3.学会等名 日本機械学会第26回機械材料・材料加工技術講演会
4 . 発表年 2018年
1.発表者名 千須和要,溝尻瑞枝,秦誠一,櫻井淳平
2 . 発表標題 高成形性形状記憶合金のアノード分極特性のコンピナトリアル評価
3.学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4 . 発表年 2018年
1.発表者名 青山椋祐,渡邊寛人,溝尻瑞枝,秦誠一,櫻井淳平
2.発表標題 Ti-Ni-Cu高成形性形状記憶合金を用いた折りたたみ可能な管構造の製作
3.学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4 . 発表年 2018年

1.発表者名 Junpei Sakurai, Motoki Murakami, Mizue Mizoshiri, Seiichi Hata
2. 発表標題 High throughput characterization method for glass transition of Ti-Ni-Zr high formable shape memory alloy by in-situ measuring electric properties
3.学会等名 6th JSME/ASME 2017 International Conference on Materials and Processing, ICM&P2017(国際学会)
4 . 発表年 2017年
1. 発表者名 Hiroto Watanabe, Mizue Mizoshiri, Seiichi Hata, Junpei Sakurai
2.発表標題 MICRO FOLDING STRUCTURE USING TI-NI-ZR HIGH FORMABLE SHAPE MEMORY ALLOYS
3.学会等名 28th 2017 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science(MHS2017)(国際学会)
4 . 発表年 2017年
1.発表者名 Hiroto Watanabe, Mizue Mizoshiri, Seiichi Hata, Junpei Sakurai, Hideki Hosoda
2.発表標題 MICRO FOLDABLE PIPE STRUCTURES USING TI-NI-ZR HIGH FORMABLE SHAPE MEMORY ALLOYS
3.学会等名 2nd International Symposium on Biomedical Engineering
4 . 発表年 2017年
1.発表者名 櫻井淳平 2.発表標題
2 . 光衣信題   新規機能性金属薄膜材料の開発

日本機械学会・材料力学部門 第5回「形状記憶材料の医療および産業分野への利用拡大のための研究開発に関する分科会」(招待講演)

3 . 学会等名

4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 櫻井淳平
2 . 発表標題 新規機能性金属薄膜材料の開発とその応用
3.学会等名
3.チムヤロ 第44回金属ガラス部門委員会・研究会「金属ガラス・ナノ組織材料の最近の研究展開」(招待講演)
4.発表年
2017年
1.発表者名 千須和要,溝尻瑞枝,秦誠一,櫻井淳平
!
2 . 発表標題 高成形性形状記憶合金の生体適合性のコンビナトリアル評価法の確立
3.学会等名
3 · 子云寺石 日本機械学会東海支部 第67期総会・講演会
4.発表年
2018年
1.発表者名 櫻井 淳平,村上 元規,溝尻 瑞枝,秦 誠一
授开 <i>净</i> 平,约工 儿戏,梅风 烔仪,宋 觇
2.発表標題 Ti -Ni -Zr高成形性形状記憶合金のコンビナトリアル探索
3.学会等名
日本機械学会2017年度年次大会
4.発表年
2017年
1. 発表者名
渡邊寛人,溝尻瑞枝,秦誠一,櫻井淳平
2 . 発表標題 Ti-Ni-Zr高成形性形状記憶合金を用いた折りたたみ構造の作製
3 . 学会等名 第 3 回日本機械学会イノベーション講演会
4.発表年
2017年

1.発表者名 渡邊寛人,溝尻瑞枝,秦誠一,櫻井淳平
2.発表標題 Ti-Ni-Zr 高成形性形状記憶合金を用いた折りたたみ可能なパイプ構造の作製
3 . 学会等名 第10回 SMAシンポジウム2017
4.発表年
2017年
1.発表者名 櫻井淳平,渡邊寛人,溝尻瑞枝,秦誠一,細田秀樹
2.発表標題
高成形性形状記憶合金を用いた 折りたたみ可能なパイプ構造の作製
3.学会等名 平成29年度生体医歯工学共同研究拠点成果報告会
4.発表年
2018年
1.発表者名 渡邊寛人,溝尻瑞枝,秦誠一,櫻井淳平
2.発表標題 Ti -Ni -Zr高成形性形状記憶合金のマイクロ折りたたみ構造の作製
3 . 学会等名 日本機械学会2017年度年次大会
4 . 発表年 2017年
1.発表者名 青山椋祐,渡邊寛人,溝尻瑞枝,秦誠一,櫻井淳平
2 . 発表標題 高成形性形状記憶合金を用いた折りたたみ可能な構造体の製作
3.学会等名 日本機械学会東海支部 第67期総会・講演会
4.発表年 2018年

1	. 発表者名 K. Chizuwa, C. Oka, S. Hata, Sakurai, H. Hosoda
2	. 発表標題 Combinatorial Evaluation for Corrosion Resistance of Ti-Ni-based High Formable Shape Memory Alloys
	5.学会等名 The 4th International Symposium on Biomedical Engineering(国際学会)
4	· . 発表年 2019年
1	. 発表者名 K. Chizuwa, C. Oka, S. Hata, J. Sakurai
2	. 発表標題 Combinatorial Evaluation for Biocompatibility of High Formable Shape Memory Alloys
	5.学会等名 PRICM10(国際学会)
4	· . 発表年 2019年
1	. 発表者名 Keita Nambara, Keiichirou Iki, Chiemi Oka, Seiichi Hata, Junpei Sakurai
2	発表標題 Fabrication and Evaluation of Tactile Pins for Passive Type Tactile Displays using High Formability Shape Memory Alloys
	: .学会等名 International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems and Eurosensors XXXIII, TRANSDUCERS 2019 and EUROSENSORS XXXIII (国際学会)
4	· . 発表年 2019年
1	. 発表者名 千須和要,岡智絵美,秦誠一,櫻井淳平
2	発表標題 高成形性形状記憶合金の耐食性のコンビナトリアル評価
3	.学会等名 日本機械学会第27回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2019)

4 . 発表年 2019年

1.発表者名 南原圭汰,伊木啓一郎,岡智絵美,秦誠一,櫻井淳平
2.発表標題 Ti-Ni-Cu高成形性形状記憶合金を用いた,受動形触覚ディスプレイ用触知ピンの作製と評価
3 . 学会等名 第36回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 谷健太,青山椋祐,岡智絵美,秦誠一,馬伏弘恭,網谷健児,櫻井淳平
2.発表標題 単ロール急冷凝固法により作製したTi-Ni-Cu高成形性形状記憶合金リボン材の特性評価
3 . 学会等名 SMAシンポジウム2019
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 西谷健太,青山椋祐,岡智絵美,秦誠一,馬伏弘恭,網谷健児,櫻井淳平
2.発表標題 単ロール急冷凝固法により作製した高成形性形状記憶合金の特性評価
3.学会等名 日本金属学会2019年秋期講演大会
4.発表年 2019年
〔図書〕 計0件
〔産業財産権〕 〔その他〕
The 4th International Symposium on Biomedical Engineering (ISBE2019)にてYoung Researchers Poster Awardを受賞

# 6 . 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	秦 誠一	名古屋大学・工学研究科・教授	
連携研究者	(Hata Seiichi)		
	(50293056)	(13901)	