

令和 4 年 4 月 25 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05066

研究課題名(和文)高機能TiNi形状記憶合金のプロセス開発

研究課題名(英文)Development of High Functional TiNi Shape Memory Alloy

研究代表者

松井 良介 (Ryosuke, Matsui)

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)：本研究ではTiNi形状記憶合金の応用拡大を狙い、傾斜機能化と高耐食化の2つの観点から高機能化に取り組んだ。傾斜機能化は粉末冶金法と加工熱処理を組み合わせた新規プロセスを提案し、高耐食化は表面平滑化と熱窒化処理の組合せで達成することを目指した。本研究の主な成果は以下の通りである。(1)超音波ショットピーニング処理はNi濃度を長手方向に傾斜させたTiNi形状記憶合金焼結体の変形抵抗に明瞭な傾斜機能特性を与える。(2)TiNi形状記憶合金の高耐食化のためには、適切な条件下での表面平滑化と熱窒化処理による不動態皮膜の生成が有効である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で行ったTiNi形状記憶合金高機能化に対する取り組みは、本材料の応用範囲をさらに拡大させるものであり、社会的意義は大きい。例えば、傾斜機能TiNi形状記憶合金が実用化されれば、電源不要の高性能アクチュエータを実現できる。また、高耐食TiNi形状記憶合金を用いれば医療用ステントや野外で使われるアクチュエータの長寿命化が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to expand the application of TiNi shape memory alloys, and investigated the functionalization of TiNi shape memory alloys from two viewpoints: functionally-graded properties and high corrosion resistance. A new process combining powder metallurgy and heat treatment was proposed for gradient functionality, while high corrosion resistance was achieved by a combination of surface smoothing and thermal nitridation. The main results of this research are as follows (1) Ultrasonic-shot peening gives distinct functionally-graded properties to the deformation resistance of sintered TiNi shape memory alloys with longitudinally graded Ni concentration. (2) Surface smoothing under appropriate conditions and the generation of a passive film by thermal nitridation are effective for the high corrosion resistance of TiNi shape memory alloys.

研究分野：機能材料工学，材料力学

キーワード：形状記憶合金 傾斜機能特性 耐食性 腐食疲労特性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

TiNi 形状記憶合金 (以下, SMA) は大きな変形が加熱または除荷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, 唯一実用化されている合金系が Ti-Ni 系である。しかし TiNi SMA においても応用は発展途上にある。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選択し, これらを複雑に組み合わせて製造されたものが現状の主流である。

従って, TiNi SMA を医療用ガイドワイヤに応用する場合, 「部位に応じた要求特性の違いを如何にシンプルな方法で実現するか」が課題の一つとなる。ステント等の医療デバイスや腐食環境で動作するアクチュエータに用いる場合にはこれに加えて「Ni イオンの溶出をどこまで抑えることができるか」, 「腐食疲労強度をどこまで向上させられるか」が課題となる。

### 2. 研究の目的

前述の背景に鑑み, 本研究では TiNi SMA について, 変形抵抗の傾斜機能特性を明瞭に発現させること, 耐食性および腐食疲労寿命を改善すること, を目的とする。これらの目的を達成するために, 次章に示す材料を使用して各種検討を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 傾斜機能 TiNi SMA の開発

傾斜機能特性を明瞭に発現させることを目的とした検討には, Ti および Ni の素粉末からパルス通電加圧焼結法で作製した焼結体を採用した。図 1 に傾斜機能 TiNi SMA の製造プロセスの一例を示す。このプロセスの特徴は, TiNi 混合粉末を積層充填して焼結体の Ni 濃度に傾斜を持たせる点にある。この焼結体に各種熱処理や塑性加工, 表面処理 (図 1 は超音波ショットピーニング) 等を施すことによって圧密や加工硬化等を図るプロセスである。このようにして得た焼結体に対して示差走査熱量測定 (以下, DSC) を行って変態温度分布を明らかにした。これに加えて引張試験も行い, デジタル画像相関法 (以下, DIC) によって試験片全体のひずみ分布を求めた。

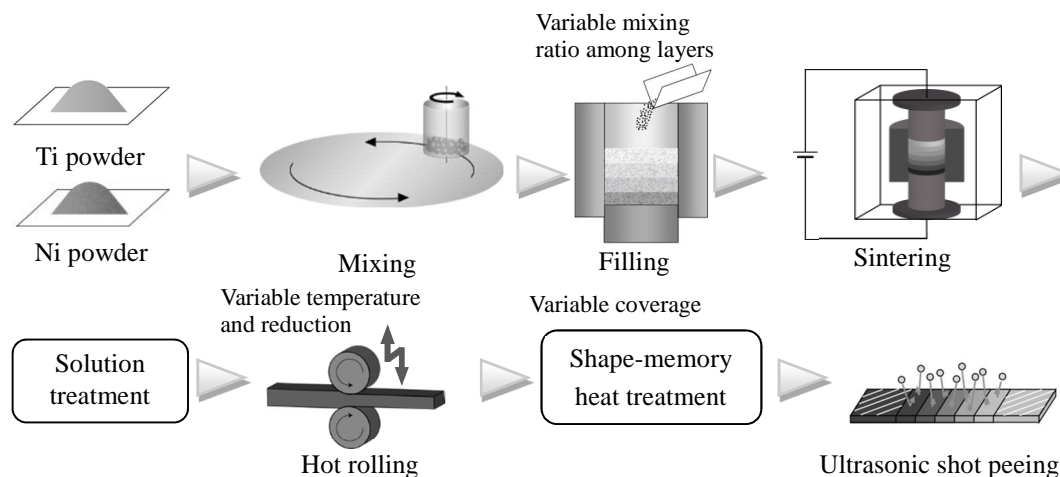


図 1 傾斜機能 TiNi SMA の製造プロセス (一例)

#### (2) 高耐食性 TiNi SMA の開発

供試材には (株) 古河テクノマテリアル製の Ti-49.7at%Ni 溶製材 (黒皮付き, 0.7 mm) を用いた。この供試材の黒皮を機械的研磨によって剥離し, その後電解研磨を施して平滑化した。その後 400 °C-1h の熱室化処理 (純 N<sub>2</sub> ガス雰囲気下での熱処理) によって不動態皮膜生成と形状記憶特性付与を行ったものを試験片とした。得られた試験片はまず表面観察および表面粗さ測定を行った。耐食性は 3%NaCl 水溶液中でのアノード分極試験によって評価し, 耐食性は 10%NaCl 水溶液中における回転曲げ疲労試験によって評価した。疲労試験後は疲労破面観察を SEM によって実施した。

## 4. 研究成果

### (1) 傾斜機能 TiNi SMA の開発

ここでは図 1 に示したプロセスで作製した傾斜機能 TiNi SMA について、局所的な引張変形特性を示す。局所ひずみは図 2 に示すようなランダムパターンを塗布した試験片画像から、DIC によって求めた。傾斜機能 TiNi SMA 焼結体は Ni 濃度を 5 段階に変えた粉末を積層して作製したため、この試験片では図 2 のように Ni 濃度がエリアによって異なることになる。傾斜機能 TiNi SMA の応力-局所ひずみ線図（一例）を図 3(a) に示す。横軸は DIC によって求めた 5 箇所の局所ひずみであり、Ni 濃度が同一と見なせる範囲におけるひずみの平均である。また、比較のために超音波ショットピーニングを施す前の同曲線を図 3(b) に示す。これらの図からわかるように、両材料において Ni 濃度にかかわらず応力水平段が現れることがわかる。これは、マルテンサイトから母相であるオーステナイト相への相変態または温度誘起マルテンサイト相の再配列によって生じることが知られている。次に各 Ni 濃度に対応する位置における応力-局所ひずみ線図に注目すると、図 3(b) の超音波ショットピーニング前においては大きな差異が現れないことがわかる。一方で、超音波ショットピーニング処理を施した TiNi SMA の結果（図 3(a)）においては、Ni 濃度が低いほど応力水平段のレベルが低下し、変形抵抗が下がる傾向が明瞭に現れている。この傾向は一般的な TiNi SMA のそれと同一である。これは主に超音波ショットピーニング処理による加工硬化によるものであり、その効果が Ni 濃度によって異なることによると考えられるが、この点は今後詳細な検討を加える必要がある。以上のように、本研究では超音波ショットピーニング処理が Ni 濃度を長手方向に傾斜させた TiNi SMA 焼結体の変形抵抗に明瞭な傾斜機能特性を与えることを明らかにした。

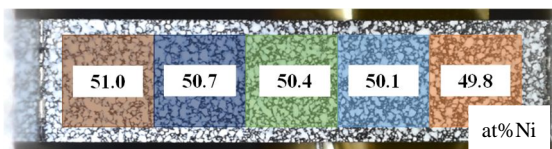


図 2 試験片画像と Ni 濃度

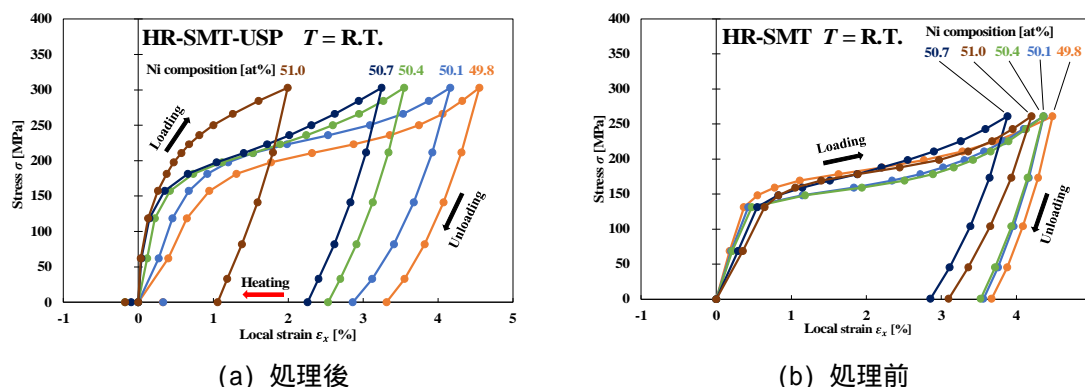


図 3 超音波ショットピーニング処理前後の応力-局所ひずみ曲線

### (2) 高耐食性 TiNi SMA の開発

熱室化処理によって不動態皮膜を生成した TiNi SMA 線材について、表面性状や皮膜成分、耐食性、腐食疲労特性などの様々な分析や実験を行って評価した。ここでは腐食疲労寿命に関する結果を示す。図 4 は 10%NaCl 水溶液中における熱室化処理材の回転曲げ疲労寿命曲線である。一般的な TiNi SMA との比較のため、同図には黒皮付きのまま大気中で 400 °C -1h の熱処理を施した TiNi SMA 線材の結果も併せて示している。この結果からわかるように、不動態皮膜を生成した材料の腐食疲労寿命は黒皮付きの比較材に比べて長いことがわかる。この結果には 表面粗さ低減の効果と 不動態皮膜生成による耐食性向上効果の両方が含まれる。別途行った腐食疲労試験結果から、上述の 2つの効果が相対的に高いことが明らかになったが、その効果も認められた。さらに、本研究において その効果をより発揮させるためには表面の平滑化が必須であることもわかった。また、アノード分極試験から、平滑化した TiNi SMA に熱室化処理を施して生成した不動態皮膜は不動態保持電流密度を著しく低減させることも明らかになった。これらの結果から、TiNi SMA の高耐食化のためには適切な条件下での表面平滑化と不動態皮膜の生成が有効であるという、実用化に向けて有用な成果を得ることができた。

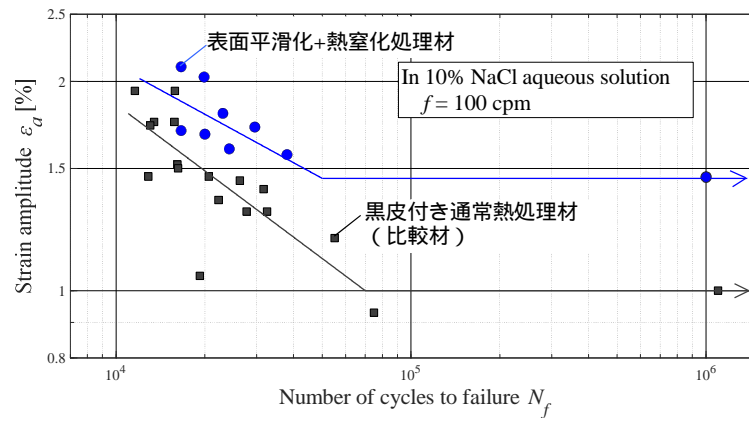


図4 腐食環境における回転曲げ疲労寿命曲線

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Matsui Ryosuke, Okumura Masato	4. 巻 32
2. 論文標題 Effect of Electrolytic Polishing on Corrosion Fatigue Strength of TiNi Shape Memory Alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors and Materials	6. 最初と最後の頁 2859 ~ 2859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18494/SAM.2020.2865	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Dunic Vladimir, Pieczyska Elzbieta, Kowalewski Zbigniew, Matsui Ryosuke, Slavkovic Radovan	4. 巻 12
2. 論文標題 Experimental and Numerical Investigation of Mechanical and Thermal Effects in TiNi SMA during Transformation-Induced Creep Phenomena	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 883 ~ 883
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma12060883	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 松井良介, 武田亘平	4. 巻 55
2. 論文標題 形状記憶材料の機能特性と応用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本設計工学会誌	6. 最初と最後の頁 85 ~ 91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 桑原 稜太郎, 松井 良介, 奥村 雅斗
2. 発表標題 TiNi形状記憶合金の腐食疲労特性に及ぼす不動態皮膜の厚さの影響
3. 学会等名 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2021 (TEC21)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本 崇志, 松井 良介, 服部 兼久, 加藤 章
2. 発表標題 超音波ショットピーニングを施した傾斜機能TiNi形状記憶合金の機械的特性
3. 学会等名 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2021 (TEC21)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田紘輝, 奥村雅斗, 松井良介, 服部兼久
2. 発表標題 超音波ショットピーニングを施したTiNi形状記憶合金線材の腐食疲労特性
3. 学会等名 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2021 (TEC21)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田紘輝, 奥村雅斗, 松井良介, 服部兼久
2. 発表標題 TiNi形状記憶合金の腐食疲労特性に及ぼす超音波ショットピーニングの効果
3. 学会等名 2020年度砥粒加工学会学術講演会 (ABTEC2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桑原稜太郎, 奥村雅斗, 松井良介
2. 発表標題 不動態皮膜生成によるTiNi形状記憶合金の耐食性改善
3. 学会等名 2020年度砥粒加工学会学術講演会 (ABTEC2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 島村真人, 石田椋大, 松井良介, 服部兼久
2. 発表標題 粉末冶金プロセスで作製したTiNi形状記憶合金の機械的特性に及ぼす表面改質処理の影響
3. 学会等名 2020年度砥粒加工学会学術講演会 ( ABTEC2020 )
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮本崇志, 大杉洋人, 秋宗和幸, 松井良介, 加藤章
2. 発表標題 傾斜機能特性を有するTiNi形状記憶合金の局所変形特性
3. 学会等名 2020年度砥粒加工学会学術講演会 ( ABTEC2020 )
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 E.A. Pieczyska, Z. Kowalewski, V. Dunic, R. Slavkovic and R. Matsui
2. 発表標題 Investigation of Mechanical and Thermomechanical Effects in Shape Memory Alloy during Transformation-Induced Creep Phenomena
3. 学会等名 36th Danubia-Adria Symposium on Advances in Experimental Mechanics ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋宗 和幸, 松井 良介, 加藤 章
2. 発表標題 粉末冶金プロセスを利用したTiNi形状記憶合金の傾斜機能化に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会M&M材料力学カンファレンス2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥村 雅斗, 松井 良介
2. 発表標題 表面改質処理を施したTiNi形状記憶合金の腐食疲労特性
3. 学会等名 日本機械学会M&M材料力学カンファレンス2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田 椋大, 松井 良介
2. 発表標題 2次加工を施したTiNi形状記憶合金焼結体の曲げ疲労特性
3. 学会等名 日本機械学会M&M材料力学カンファレンス2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋宗 和幸, 松井 良介, 加藤 章
2. 発表標題 粉末冶金プロセスを利用した傾斜機能TiNi形状記憶合金の局所変形特性
3. 学会等名 日本機械学会東海支部第69期総会・講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田 椋大, 松井 良介, 服部 兼久
2. 発表標題 超音波ショットピーニングショットピーニング処理によるTiNi形状記憶合金の機械的特性改善
3. 学会等名 日本機械学会東海支部第69期総会・講演会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 奥村 雅斗, 松井 良介
2. 発表標題 耐食性を向上させたTiNi形状記憶合金の腐食疲労特性
3. 学会等名 日本機械学会東海支部第69期総会・講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大杉 洋人, 秋宗 和幸, 松井 良介, 加藤 章
2. 発表標題 傾斜機能TiNi形状記憶合金の局所変形特性
3. 学会等名 日本設計工学会東海支部令和元年度研究発表講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥村 雅斗, 松井 良介, 服部 兼久
2. 発表標題 超音波ショットピーニングを施したTiNi形状記憶合金の腐食疲労寿命改善
3. 学会等名 2019年度ばね学会秋季定例講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田 椋大, 松井 良介, 服部 兼久
2. 発表標題 熱間圧延および超音波ショットピーニングを施したTiNi形状記憶合金焼結体の機械的特性
3. 学会等名 2019年度ばね学会秋季定例講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松井 良介, 古川 由隆
2. 発表標題 二方向に復元力を発揮するTiNi形状記憶合金の開発と応用
3. 学会等名 2019年度ばね学会秋季定例講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Akimune, R. Matsui and A. Kato
2. 発表標題 Strain Distribution of Functionally-Graded TiNi Shape Memory Alloy
3. 学会等名 International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Ishida and R. Matsui
2. 発表標題 Improvement of Fatigue Property for Sintered TiNi Shape Memory Alloy by Secondary Working
3. 学会等名 International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Okumura and R. Matsui
2. 発表標題 Corrosion Resistance and Fatigue Life of Surface-Modified TiNi Shape Memory Alloy
3. 学会等名 International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

## 〔図書〕 計2件

1. 著者名 H. Tobushi, R. Matsui, K. Takeda, T. Ikeda, K. Kitamura	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Nova Science Publishers	5. 総ページ数 395
3. 書名 Functional Properties of Shape Memory Materials and their Applications	

1. 著者名 松井良介ほか56名	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 446
3. 書名 自己修復材料、自己組織化、形状記憶材料の開発と応用事例	

## 〔産業財産権〕

## 〔その他〕

<受賞歴> 2022年03月11日, 形状記憶合金協会, 優秀賞, TiNi形状記憶合金ステントの疲労特性解明 2021年11月12日, 日本ばね学会, 2021年度 秋季ばね及び復元力応用講演会 最優秀ポスター賞, 超音波ショットピーニングによる傾斜機能TiNi形状記憶合金の機械的特性改善 2019年11月08日, 日本ばね学会, 2019年度 秋季ばね及び復元力応用講演会 最優秀ポスター賞, 超音波ショットピーニングを施したTiNi形状記憶合金の腐食疲労特性改善
--

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

## 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

## 8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------