

高機能形状記憶合金の開発

[研究代表者] 松井良介 (工学部機械学科)

研究成果の概要

本研究では TiNi 形状記憶合金の耐食性および腐食環境中での疲労寿命を改善すべく、熱窒化処理 (以下 TN 処理) を行い、その効果を検証した。また、均質な皮膜形成に必要な材料素地の更なる平滑化のために電解研磨に取り組んだ。これらの研究の結果、以下の成果を得た。(1) TN 材では腐食開始電位が極めて高く、TN 処理によって分極曲線を貴方向にシフト可能であることを明らかにした。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。(2) 特にひずみ振幅 1.6% 近傍では TN 材の疲労寿命は大気中の疲労寿命と大きな差異が現れないことを明らかにした。これは繰返し曲げ変形を受けても不動態皮膜が割れや剥離を生じることなく材料に密着しているためであると考えられる。(3) 電流密度 $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で 180s 電解研磨した場合、ワイヤ長手方向の算術平均粗さは約 40nm となり、物理研磨のみでは得られない値を達成することができる。

研究分野: 材料工学, 材料力学, 塑性加工学

キーワード: TiNi 合金, 形状記憶合金, 傾斜機能材料, 腐食, 耐食性, 電解研磨

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。

本研究ではこれまでの研究で、TiNi SMA が曲げ疲労特性に優れていることを示してきた。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。そこで本研究では、強固な不動態皮膜を形成可能な方法である熱窒化処理 (thermal nitridation treatment, 以下 TN 処理) を提案しようとするのである。

2. 研究の目的

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、電解研

磨によって 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

供試材には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 (thermal oxidation, 以下 TO 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。

疲労寿命の評価には回転曲げ疲労試験装置を用いた。繰返し速度を 100cpm とし，10%NaCl 水溶液中で行った。温度は室温とし，ひずみ振幅 ϵ_a の範囲は 1% から 2% とした。なお， 10^6 回繰返しても破断しない ϵ_a を疲労限として扱い，実験を打ち切った。

本研究では，前述の通り皮膜のさらなる均質化のために，TN 処理前の材料に電解研磨を行うことを検討している。そのために，まず電流密度および研磨時間を種々に変動させ，表面粗さの評価を行った。

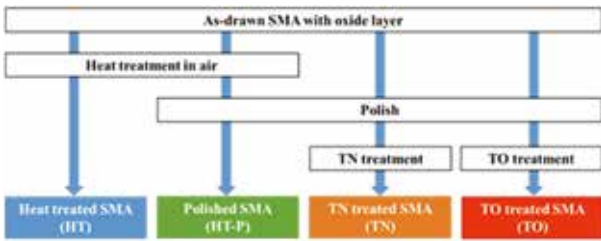


Fig. 1 Fabrication process for each material

図 1 各試験片の作製プロセス

4. 研究成果

(1) 耐食性

図 2 に各材料の腐食開始電位を示す。この図には比較のため，納入材の黒皮を残したまま大気中での熱処理(温度・時間は TN 処理と同一)を行った材料 (HT 材)，HT 材の皮膜を物理研磨で取り除いた材料 (HT-P 材)，先行研究で作製した N₂:O₂ = 8:2 の雰囲気での熱処理で得た材料 (TO 材) の結果も示している。これらの結果から，TN 材では腐食開始電位が極めて高く，TN 処理によって分極曲線を貴方向にシフト可能であることがわかる。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いた結果，耐食性が大きく向上したのと考えられる。

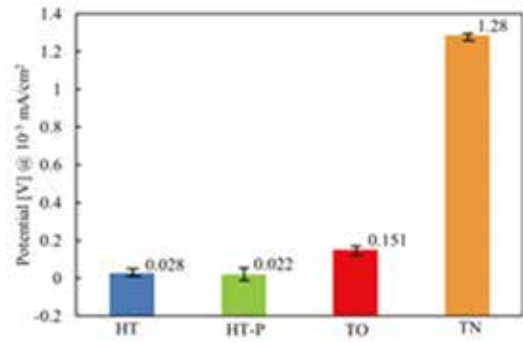


図 2 各材料の腐食開始電位

(2) 腐食疲労寿命

10%NaCl 水溶液中における回転曲げ疲労試験の結果を図 3 に示す。この結果を大気中の疲労寿命と比べた場合，TN 材以外の試験片では疲労寿命が著しく低下することがわかった。つまり，これらの材料の疲労寿命は腐食の影響を受けていると考えられる。一方，特に $\epsilon_a = 1.6\%$ 近傍では TN 材の疲労寿命は大気中の疲労寿命と大きな差異が現れず，繰返し曲げ変形を受けても不動態皮膜が割れや剥離を生じることなく材料に密着していると考えられる。しかしながら， $\epsilon_a = 2.0\%$ 近傍においては TN 材と HT-P 材の疲労寿命がほとんど変わらないことから，高ひずみ域では不動態皮膜の効果が十分に現れていない可能性がある。この点については今後詳細な検討を加える必要がある。

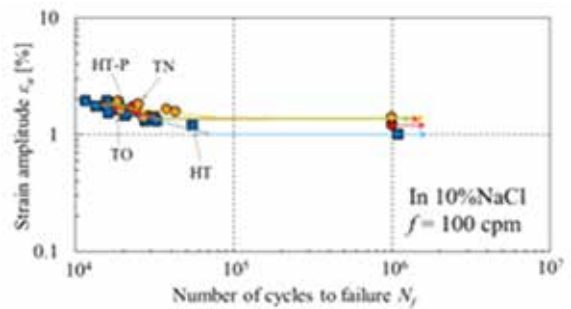


図 3 各材料の疲労寿命曲線 (NaCl 水溶液中)

(3) 電解研磨の表面性状への効果

電解研磨は 3 章に示した物理研磨を施した TiNi SMA ワイヤに対して行った。電流密度および研磨時間を種々に変動させ，レーザー顕微鏡で算術表面粗さ R_a を求めた結果，電流密度および研磨時間が長いほど R_a が小さくなる傾向が得られた。特に電流密度 3.5mA/cm² で 180s 研磨した場合，ワイヤ長手方向の R_a は約 40nm となり，物理研磨で

は得られない値を達成することができた。しかしながら Ra には反映されない比較的大きなうねりが材料全体に観察される問題があり、これを解決するためにさらなる条件の最適化が必要である。