

# 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

機能材料として知られる TiNi 形状記憶合金をさらに広範な分野で応用するため高機能化を進めている。本研究において表面処理による高耐食化を達成したため、ここではその成果を述べる。具体的には TiNi 形状記憶合金線材に熱窒化処理を施し、不動態皮膜を生成することによってこれを実現した。熱窒化処理の前処理として電解研磨を施した。これは各種熱処理によって TiNi 形状記憶合金線材表面に生成される不動態皮膜は、熱処理前の材料の表面粗さが小さいほど均一になることが先行研究によって示されているためである。電解研磨において、電解液には硝酸メタノールを用い、陽極には形状記憶合金線材、陰極には純 Ti 板を用いた。以下に本研究で得られた成果の要約を示す。(1) 熱窒化処理で生成される不動態皮膜は TiNi 形状記憶合金線材の耐食性を大幅に向上させる。(2) 電解研磨によって表面を平滑にした後に熱窒化処理を行うことで、TiNi 形状記憶合金線材の不動態保持電流密度は減少する。

**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，耐食性，不動態皮膜，アノード分極曲線

## 1. 研究開始当初の背景

TiNi 形状記憶合金 (shape memory alloy, 以下 SMA) は、Fe 系や Cu 系をはじめとする他の合金系の SMA に比べて形状回復力が大きく疲労強度に優れることが知られている。そのため様々な分野で応用がなされており、特に医療分野での応用が盛んに進められている。医療分野での具体的な応用例として、カテーテル治療の際に用いられる自己拡張型ステントがある。ステントは腐食環境である血管内に長期間にわたって留置されるため、腐食反応である Ni イオン溶出に起因する金属アレルギーを引き起こしたり、早期に腐食疲労破壊することが懸念されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、TiNi SMA の耐食性を向上させ、さらに腐食環境中での疲労特性を改善することを目的とする。本講演では、熱窒化処理 (thermal nitridation treatment, 以下 TN 処理) によって SMA 表面にごく薄い不動態皮膜を生成させ、耐食性を向上させることに成功したのでその内容を述べる。

## 3. 研究の方法

### (1) 研磨および熱処理

熱処理によって TiNi SMA 線材表面に生成される不動態皮膜は、熱処理前の材料の表面粗さが小さいほど均一になることが水谷らによって報告されている。そのため、TN 処理前に試験片に機械的研磨もしくは機械的研磨と電解研磨の両方を施し、表面粗さを小さくすることで不動態皮膜を均一に生成させることができると考えた。機械的研磨は軸付砥石によって行い、仕上げにバフ研磨を施した。

電解研磨において、電解液には硝酸とメタノールを 1 : 3 の体積比で混合し 218 K まで冷却したものを用いた。陽極に SMA 線材、陰極に純チタン板を設置し電流密度 237 mA/cm<sup>2</sup> になるように電流を印加した。通電時間は 30 s とした。

窒化物系の不動態皮膜を生成させるため、TN 処理は純窒素ガス雰囲気で行った。7.2 ks で室温から 673 K まで昇温後 3.6 ks 保持し、その後炉冷した。この処理によって不動態皮膜の生成に加え、形状記憶効果を発現するようになることを確認した。形状記憶熱処理は大気中で行い、温度パターンは TN 処理の条件と同一とした。TN 材および EP-TN 材の表面写真を図 2 に示す。TN 処理前に電解研磨を

行うことで表面の微細な傷が除去されることがわかる。このことに加え、TN 処理を行うことによって金色の皮膜が生成されることも確認した。

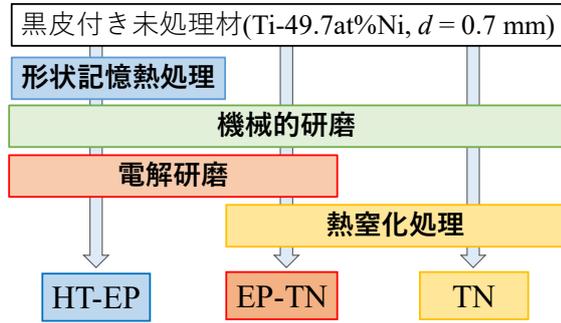
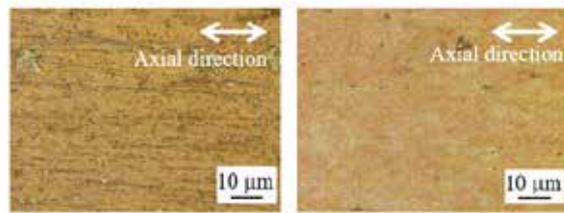


図1 各材料の作製プロセス



(a) TN 材 (b) EP-TN 材

図2 各材料の表面写真

## (2) 実験条件・方法

試験片の耐食性はアノード分極試験によって評価した。試験には北斗電工株式会社製のオートマチックポラライ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、室温の 3%NaCl 水溶液中で掃引速度 10 mV/min の条件で試験した。3%NaCl 水溶液は試験前に Ar ガスでバブリングすることで溶存酸素量を低下させた。

## 4. 研究成果

各試験片の代表的なアノード分極曲線を図3に示す。本研究では、電流密度が  $1 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$  に達した時点の電位を腐食開始電位と定義する。腐食開始電位の平均値および最大・最小値の範囲を図4に示す。これらの図より、電解研磨後の TN 処理によって不動態皮膜を生成させた EP-TN 材では、不動態皮膜を生成させていない HT-EP 材に比べて耐食性が著しく向上していることがわかる。さらに、不動態保持電流密度も低下する。特に EP-TN 材においては、同条件の TN 処理を施して皮膜を生成させた TN 材よりも低い不動態保持電流密度を示しており、さらなる耐食性の

向上が確認できた。これは図2でみたように、電解研磨によって材料表面の微細な研磨傷が除去され、TN 材に比べて均一な不動態皮膜を生成できたことによると考えられる。図3には生体材料として広く実用化されている純 Ti の同曲線も示している。TN 材、EP-TN 材共に純 Ti 同等以上の高耐食性を示すことがわかる。

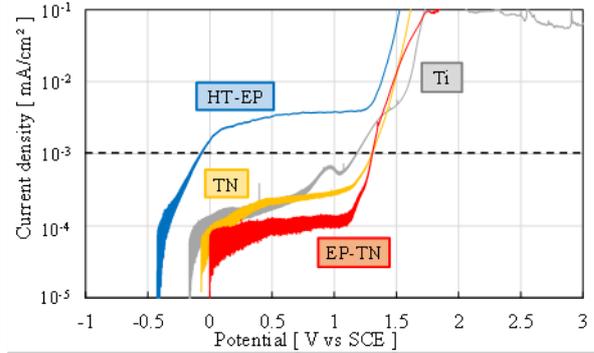


図3 各材料のアノード分極曲線

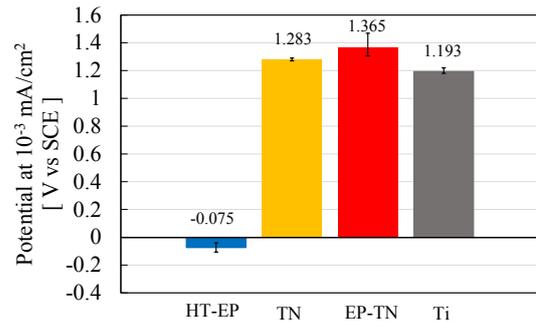


図4 各材料の腐食開始電位

## 5. 本研究に関する発表

- (1) H. Tobushi, R. Matsui, K. Takeda, T. Ikeda and K. Kitamura: Functional Properties of Shape Memory Materials and their Applications, Nova Science Publishers, New York, 2021.
- (2) R. Matsui and M. Okumura: Effect of Electrolytic Polishing on Corrosion-fatigue Strength of TiNi Shape Memory Alloy, Sensors and Materials, Vol.32, No.8(3), pp.2859- 2866, 2020.
- (3) 桑原稜太郎, 奥村雅斗, 松井良介: 不動態皮膜生成による TiNi 形状記憶合金の耐食性改善, 2020 年度砥粒加工学会学術講演会 (ABTEC2020), 2020 年 9 月 10 日, オンライン.
- (4) 宮本崇志, 大杉洋人, 秋宗和幸, 松井良介, 加藤章: 傾斜機能特性を有する TiNi 形状記憶合金の局所変形特性, 2020 年度砥粒加工学会学術講演会 (ABTEC2020),

2020年9月10日, オンライン.

- (5) 島村真人, 石田椋大, 松井良介, 服部兼久: 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, 2020 年度砥粒加工学会 学術講演会 (ABTEC2020), 2020 年 9 月 10 日, オンライン.
- (6) 山田紘輝, 奥村雅斗, 松井良介, 服部兼久: 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, 2020 年度砥粒加工学会学術講演会 (ABTEC2020), 2020 年 9 月 10 日, オンライン.
- (7) 山田紘輝, 奥村雅斗, 松井良介, 服部兼久: 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, TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2021 (TEC21), 2021 年 3 月 13 日, オンライン.
- (8) 宮本 崇志, 松井 良介, 服部 兼久, 加藤 章: 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, TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2021 (TEC21), 2021 年 3 月 13 日, オンライン.
- (9) 桑原 稜太郎, 松井 良介, 奥村 雅斗: 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, TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2021 (TEC21), 2021 年 3 月 13 日, オンライン.