

高加工性 CuAlMn 形状記憶合金の開発と 巻き爪矯正クリップの実用化

田中豊延¹⁾ 喜瀬純男²⁾ 大森俊洋¹⁾
貝沼亮介²⁾ 石田清仁³⁾

1. はじめに

これまで、多くの合金系で形状記憶効果が見出されており、Cu系合金でもCu-Al-Niなどで盛んに研究が行われた。しかし、規則合金であるために加工性に乏しく、形状記憶特性も十分でないために、現在、実用に広く用いられているのはNiTi合金のみである。NiTi合金はステントや歯列矯正ワイヤなどに利用されているが、加工が難しいために線や管以外の利用には制約がある。著者らは、Cu-Al-Mn合金において、状態図を基に高加工性を得るための合金設計を行い、さらに、組織制御により形状記憶特性の改善を行ってきた。また、この合金を用いた巻き爪矯正クリップの実用化を行った。巻き爪とは爪が横方向に彎曲する症状のことで足の第一趾(親指)に多く見られ、爪が指に食い込んで痛みを伴う事が多い。NiTi超弾性ワイヤを利用した矯正法を含む様々な治療法があるが⁽¹⁾、患者への負担や手技の煩雑さ、高い費用などが問題点として挙げられる。

著者らは、開発したCu-Al-Mn合金の高加工性を活かし、着脱が可能で簡便に利用できる巻き爪用クリップを考案した。本稿では、Cu-Al-Mn合金の開発の概要と巻き爪矯正クリップの製品化について紹介する。

2. 合金設計と組織制御

図1は、実験的に決定したCu-Al-10at%Mn 3元系の縦断面状態図である⁽²⁾。Mnを添加することにより、マルテンサイト

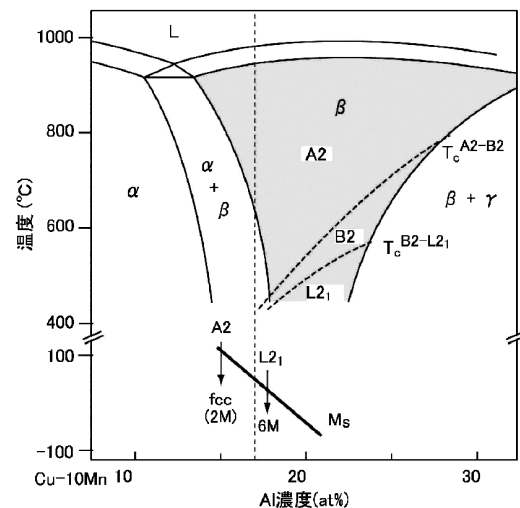


図1 Cu-Al-10at%Mn 3元系における縦断面状態図。

ト変態を示す β 相(BCC構造)が広く存在するようになる。 β 相はA2/B2/L21の規則変態を示し、この規則変態温度はAl濃度に強く依存していることがわかる。

冷間加工性を評価するため、様々な組成のCu-Al-Mn合金に対し冷間圧延を行った。図2に示す通り、Al濃度の低下とともに冷間加工性は劇的に向上した。これは、図1の状態図から、Al濃度低下による規則度の低下に起因するものと考えられる。一方、形状記憶効果は、A2不規則構造になる15~16at%Al以下において特性低下が見られた(図2)。以上より、良好な形状記憶特性と高加工性を両立する最適組成は、Cu-17at%Al-Mn(Mnは M_s の調整のために10~13at%程度)と決定できた。

次に、良好な形状記憶特性を得るための組織制御を行った。マルテンサイト変態に伴う変態歪みは異方性があるため、多結晶体においては応力誘起マルテンサイト変態時に結晶粒間の拘束力が生じる。その結果、転位が導入されて超弾性特性が低下する。そこで著者らは、結晶粒径の制御と集合組織制御を行った。線径 D で規格化した結晶粒径 d と引張り試験による超弾性の関係を図3に示した。比粒径 d/D が

* 株式会社古河テクノマテリアル特殊金属事業部技術部
1)技術課課補 2)技術課課長

** 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻
1)助教 2)教授 3)名誉教授
Development of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloy and Its Application to Ingrown Toenail Correcting Clip; Toyonobu Tanaka*, Sumio Kise*, Toshihiro Omori**, Ryosuke Kainuma**, Kiyohito Ishida**(*Furukawa Techno Material Co., LTD., **Tohoku University)
2011年10月31日受理

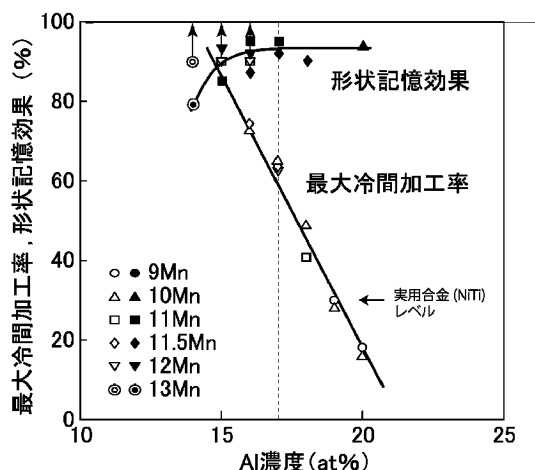


図2 Cu-Al-Mn合金における冷間圧延率，形状記憶効果の組成依存性。

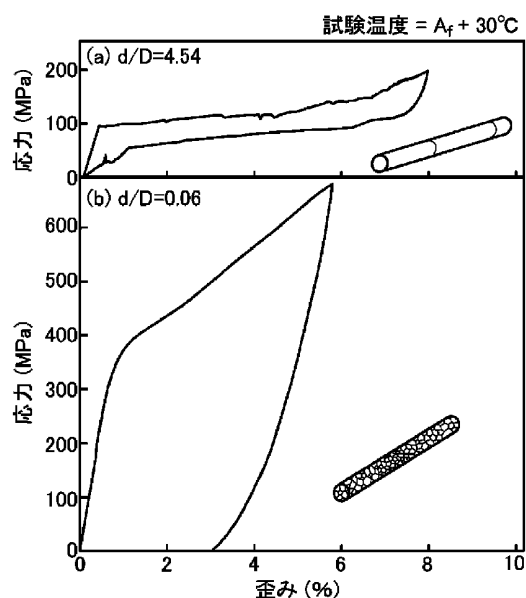


図3 比粒径(d/D)の異なるCu-Al-Mn合金の超弾性挙動。

表1 Cu-Al-Mnと他の形状記憶合金の諸特性比較。

	最大冷間加工率 (%)	超弾性歪量 (%)	超弾性応力の温度依存性 ($\text{MPa} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	記憶処理の簡便性
Cu-Al-Mn	>60	7.5	2.4	○金型不要
Ni-Ti	30	8	5.7	×金型必要
Cu-Al-Ni	10	2	—	—
Cu-Zn-Al	30	2	—	—

大きいほど加工硬化が少なく，結晶粒間の拘束力が低減されたことにより単結晶に類似した超弾性特性に近づく⁽³⁾。結晶粒が線径を貫通した図3(a)では，8%の歪みに対してほぼ完全に形状回復し，極めて優れた超弾性特性が得られた。また，本合金は加工熱処理により $\{112\}<110>$ 再結晶集合組織が形成され，超弾性特性の向上に有効であることもわかった⁽⁴⁾。

Cu-Al-Mn合金と他の形状記憶合金の諸特性を表1にま

とめた。最大の特徴は冷間加工率が他の合金に比べ2倍以上高いことであり，これにより製造性が向上するのみならず，集合組織などの組織制御を可能にしてNiTiに匹敵する超弾性歪み量を得ることができた。また，Cu-Al-Mn合金は変態エントロピー変化がNiTiよりも小さいことに起因して超弾性応力が温度に依存しにくく，環境温度変化に対してより安定な超弾性が発現できる点も実用上の利点である⁽⁵⁾。

3. 巻き爪矯正クリップへの応用と求められる特性

以上のように，Cu-Al-Mn形状記憶合金は加工性に優れることから，既存のNiTi合金では製造が困難な複雑形状の製品に適用することが可能である。著者らは，図4(a)に示した新しい巻き爪矯正デバイスの製品化に成功した。二重折りされた4つのフックで図4(b)のように爪先に装着し，超弾性による回復力により彎曲した爪を矯正する。通常のパネ材と異なり，超弾性の変形応力は歪み量に対して大きく依存しないため，爪の彎曲度合いに依らずほぼ一定の矯正力を与えることができ，爪の割れや不快感を与えにくく，矯正に適している。クリップ式のために着脱が容易であり，専門家による処置が必ずしも必要ではないために治療コストを下げることができる。

Cu-Al-Mn合金の製造条件の検討を行った。17 at% Al, 11.4 at% Mn, 残Cuの配合材料を高周波真空溶融炉にて溶解鋳造し，直径80 mm，長さ350 mmの丸棒インゴットを作製した。インゴットを熱間鍛造，熱間圧延，冷間圧延することにより，0.2 mm厚の板材とした。冷間圧延時の焼鈍は600°Cとすることで良好な冷間加工性が得られた。この合金は，図1からわかる通り，600°C程度で熱処理を施すことで $\alpha+\beta$ の2相となる。この状態では超弾性特性を失うため，NiTiと異なり，型で固定しなくても熱処理のみで記憶処理が可能である。そのため，図4のような二重折りのある複雑形状に成形・記憶させることが容易である。板材はプレス加工を施し製品形状に成型した。成形後， β 単相となる900°Cで約10分の形状記憶熱処理を行った。高温から冷却する際には，約700°C以下で析出する α 相を抑制するため急冷(水冷)を行う必要がある。さらに，マルテンサイト変態温度を安定化させるために，記憶処理後，100~200°Cで15分の時効処理を行うことが望ましい。これは，高温から凍結された β 相は室温で徐々に規則化してマルテンサイト変態温度が変動するため，予め時効処理により規則化しておくための処理である。製品化にあたり，時効条件とマルテンサイト変態温度の関係を明確化し，使用環境で良好な超弾性を得るために， A_f 温度を約-20°Cに制御した。

クリップの超弾性を評価するため三点曲げ試験を行った。供試材は19 mm幅の巻き爪用クリップ，比較材として ϕ 0.6 mmのNiTi線を用いた。試験条件は，試験速度2 mm/min，支点間距離10 mm，圧子および支持台の半径は1 mmとした。得られたチャートを図5に示す。CuAlMn合金製クリップは若干の残留歪みが見られるものの，除荷後に荷重変動の少ない変位域が十分存在するため，巻き爪の矯正に十分有用であることが確認できた。

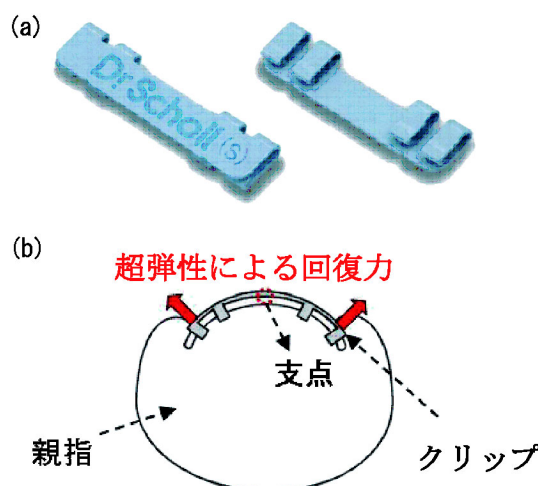


図4 (a)巻き爪矯正クリップと(b)矯正の仕組み。

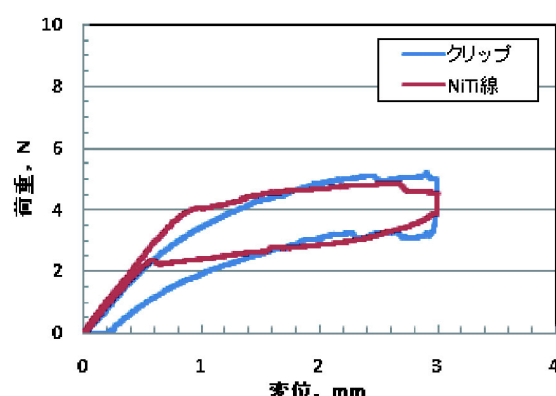


図5 三点曲げ試験によるCu-Al-MnクリップとNi-Tiの超弾性評価。

4. 耐 食 性

本クリップは爪に装着され、靴下や靴の中で使用されて湿潤環境に曝されるため、耐食性に問題を生じる可能性がある。使用中は爪をクリップするフック部に負荷が大きくなるため、フック部が応力腐食割れにより破損する現象が稀ではあるが確認された。破断面を観察したところ粒界破壊であり、応力腐食割れによる破損と考えられる。従って、製品化にあたっては表面コーティングが必要である。

二重折りされたフック部の内面にまでコーティングするために電着にてめっきもしくは塗装を施し、応力腐食試験を行った。試験はJISB7285の8.2耐汗性試験に準じて行った。JIS試験の溶液濃度を2倍、温度を80℃、更にフック部に160gの錘を吊るすことでより過酷な応力腐食環境にして試験を行った。24時間以内にフック部が破断したサンプルの割合を、コーティングの有無で比較した結果を図6に示す。コーティングを施すことで破断割合が大幅に減少し、耐応力腐食割れを改善することができた。

5. 実用化状況および特許

試作した巻き爪矯正クリップを用いて仙台赤十字病院皮膚科で臨床試験を行った。早期の痛み消失や彎曲の改善が確認

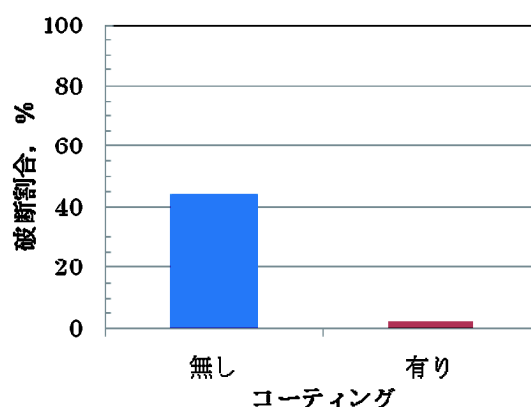


図6 コーティング有無による応力腐食試験結果。

され、装着の容易さのみならず、矯正効果に優れることがわかった⁽⁶⁾。2011年3月よりレキットベンキーズ・ジャパン株式会社よりDr. Schollブランドにて医療機関向けに販売を開始した。既に約1000ヶ所の医療機関に販売され、高い評判を得ている。本技術に関して、特許第3335224号(US6,406,566)、特許第3300684号、特許第3474998号、特許第4415992号を取得しており、海外への出願も行っている。現在、切削性に優れ、低コストである点を活かして建築部材への応用展開を図っており、幅広い製品化を行っていき

6. ま と め

著者らは、状態図に基づく合金設計と組織制御を行うことで、高加工性Cu-Al-Mn形状記憶合金を開発した。さらに、巻き爪矯正用のクリップ型デバイスを考案して製品化し、簡便に巻き爪を矯正できる新しい治療法として広く普及することが期待されている。Cu-Al-Mn合金は、成形性や切削性を必要とする製品に適用できる形状記憶合金として、新たな材料の選択肢となると考えられる。

7. 謝 辞

Cu-Al-Mn合金の開発は東北大学大学院工学研究科須藤祐司准教授との共同研究で行われました。巻き爪矯正クリップは、仙台赤十字病院皮膚科田畑伸子先生のご指導のもと開発されました。深く御礼申し上げます。

文 献

- (1) 東 萬彦：爪—基礎から臨床まで—，金原出版，(2004)。
- (2) R. Kainuma, N. Satoh, X. J. Liu, I. Ohnuma and K. Ishida: J. Alloys Comp., **266**(1998), 191-200.
- (3) Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma and K. Ishida: Acta Mater., **53**(2005), 4121-4133.
- (4) Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, N. Ono and K. Ishida: Metall. Mater. Trans. A, **33A**(2002), 2817-2824.
- (5) 大森俊洋, 須藤祐司, 田畑伸子, 貝沼亮介, 石田清仁：銅と銅合金, **50**(2011), 86-91.
- (6) 田畑伸子, 北 純, 末武茂樹, 大森俊洋, 貝沼亮介：靴の医学, **24**(2010), 105-110.