

## 銅系形状記憶合金巻き爪用クリップ

### Development of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloy and Its Application to Ingrown Toenail Correcting Clip

#### 1. はじめに

株式会社古河テクノマテリアルでは、このほど東北大学殿が開発したCu-Al-Mnの形状記憶合金を巻き爪用クリップとして製品化し、レキットベンキーマー・ジャパン株式会社殿から発売いたしました。

形状記憶効果はこれまで、多くの合金系で見出されており、銅系合金でもCu-Al-Niなどで盛んに研究が行われましたが、加工性に乏しく、形状記憶特性も十分でないために、現在実用化されている主な形状記憶合金はTi-Ni合金のみという状況です。しかし、Ti-Ni合金は広い分野で応用されていますが、加工が難しいために線や管以外の形状では実用化されておりません。

当社は東北大学殿のご指導を得てCu-Al-Mn合金の形状記憶特性の改善を行い、この合金を用いた巻き爪用クリップの実用化に成功いたしました。本合金の応用は世界初のケースであります。

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ことが多いものです。これまでもTi-Ni超弾性ワイヤを利用した矯正法など様々な治療法がありますが、患者への負担や医師の手技の煩雑さ、高い費用などが問題点として挙げられていました。

今回開発したCu-Al-Mn合金は加工性がよく板の製作、三次元形状への加工が容易であるうえ、記憶処理の際に金型が不要でコストを大幅に削減できることから、多くの実験、モニタテストを経て製品化されたものです。

#### 2. 合金設計と組織制御

東北大学殿の研究で、以下の合金設計と組織制御により高加工性Cu-Al-Mn形状記憶合金が得られることが分かりました。

Cu-Al-Mnの3元系合金に於いてMnを添加することにより、マルテンサイト変態を示す $\beta$ 相が広く存在するようになります。 $\beta$ 相は規則変態を示し、この規則変態温度はAl濃度に強く依存します。また、Al濃度の低下とともに冷間加工性は劇的に向上します。これはAl濃度低下による規則度の低下に起因するものと推測されました。一方、形状記憶効果はA2不規則構造になる16 at%Al以下において特性低下が見られました。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-17 at%Al-Mn (Mnはマルテンサイト開始温度 $M_s$ の調

整のために10～13 at%程度)であることが分かりました。

次にこの合金は、良好な形状記憶特性を得るための組織制御が必要です。線径 $D$ で規格化した結晶粒径 $d$ と引張試験による超弾性の関係を図1に示します。結晶粒が線径を貫通した図1(a)では、優れた超弾性特性が得られます。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分かっています。

Cu-Al-Mn合金と他の形状記憶合金の諸特性を表1にまとめます。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Ti-Niに匹敵する超弾性歪み量を得ることができます。また、Cu-Al-MnはTi-Niよりも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す。

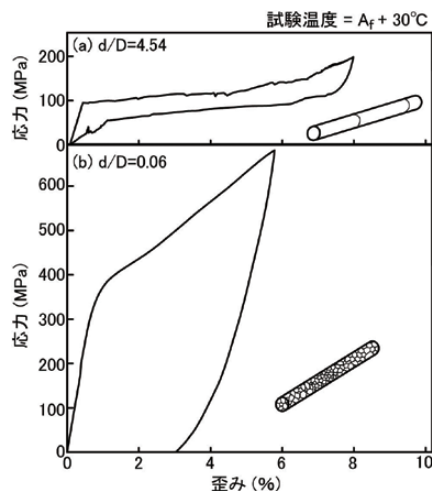


図1 比粒径( $d/D$ )の異なるCu-Al-Mn合金の超弾性挙動  
Superelastic behavior of Cu-Al-Mn alloys in different grain sizes.

表1 Cu-Al-Mnと他の形状記憶合金の諸特性比較  
Comparison of Cu-Al-Mn and other shape-memory alloys.

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

### 3. クリップの特性

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Ti-Ni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す。そのため、図2(a)に示した新しい巻き爪矯正デバイスを製品化しました。この製品は二重折りされた4つのフックで図2(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します。通常のパネ材と異なり、超弾性の変形応力はひず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、矯正に適しています。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ます。

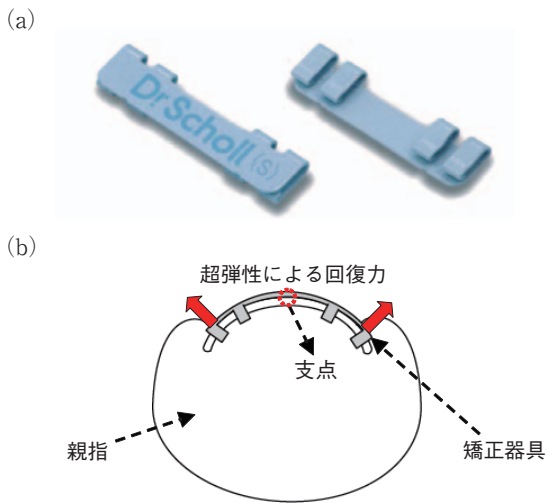


図2 (a) 巻き爪用クリップと(b) 矯正の仕組み  
(a) Ingrown toenail correcting clip.  
(b) Correcting method.

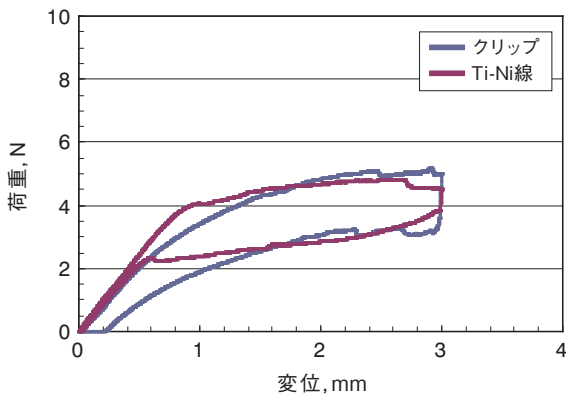


図3 Cu-Al-MnクリップとTi-Ni線の超弾性評価  
Superelastic properties of the Cu-Al-Mn clip and the Ti-Ni wire.

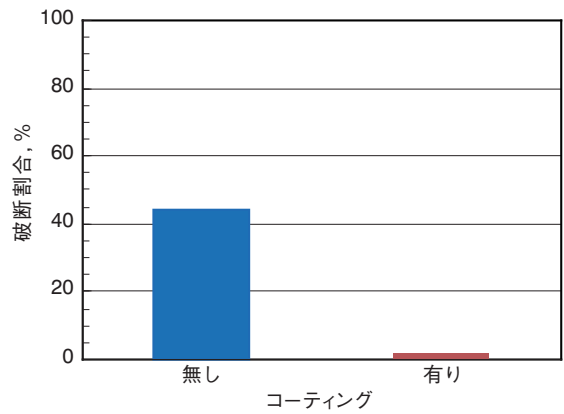


図4 コーティング有無による応力腐食試験結果  
Result of coating in the stress corrosion test.

本合金はTi-Niとは異なり、型で固定しなくても熱処理のみで記憶処理が可能です。そのため、図2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す。記憶処理には900℃で約10分の熱処理を行います。冷却する際には $\alpha$ 相析出を抑制するために急冷を行う必要があります。さらに、変態温度を安定化させるために、記憶処理後100～200℃で15分の時効処理を行うことが望ましいです。製品化にあたり、使用環境で良好な超弾性を得るため、逆変態終了温度 $A_f$ を約-20℃に制御しました。

クリップの超弾性を評価するため三点曲げ試験を行いました。得られたチャートを図3に示します。Cu-Al-Mn合金製クリップは若干の残留ひず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ました。

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ります。使用中は爪をクリップするフック部の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ました。したがって、製品化にあたっては表面コーティングが必要となりました。コーティングは二重折りされたフック部の内面にまで行うために電着にて行い、応力腐食試験に供しました。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4に示します。コーティング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ました。

### 4. 実用化状況及び特許

巻き爪用クリップを用いた仙台赤十字病院皮膚科殿での臨床試験では、早期の痛み消失や彎曲の改善が確認され、装着の容易さのみならず、矯正効果に優れることが分かりました。2011年3月よりレキットベンキナー・ジャパン株式会社殿よりDr.Schollブランドにて医療機関向けに販売を開始しました。既に約千ヶ所の医療機関に販売され、高い評判を得ています。なお本技術に関して、国内外へ特許出願を行っております。

## 5. おわりに

高加工性Cu-Al-Mn形状記憶合金を用いた巻き爪用クリップを製品化しました。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ます。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ります。

なお本紹介記事は、『まてりあ』に投稿中の論文(田中豊延, 喜瀬純男, 大森俊洋, 貝沼亮介, 石田清仁: “高加工性Cu-Al-Mn形状記憶合金の開発と巻き爪矯正クリップの実用化”, まてりあ, vol.51, no.3(2012))を基に編集したものです。

<製品問合わせ先>

株式会社古河マテリアル 特殊金属営業部

TEL: 0463-21-7316 FAX: 0463-21-7385