

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04143

研究課題名(和文) 格子チューニングによる超長寿命形状記憶合金の設計原理とスーパーニチノールの開発

研究課題名(英文) Design principle and development of super-long life shape memory alloy based on Nitinol

研究代表者

稲邑 朋也 (Inamura, Tomonari)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：60361771

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、形状記憶合金のドメイン組織に存在する「ねじれ」を消去もしくは低減することで、繰り返し使用しても特性が変化しない新合金を設計できることを提案し、本合金設計法の妥当性を、理論解析および実験によって明らかにした。TiNi系合金において、ねじれの解消が可能であることを理論的に明らかとし、必要な格子定数条件を満たす合金を作製して加熱・冷却サイクルに伴う駆動温度変化を測定したところ、ドメイン組織の形成・消去を200サイクル以上繰り返しても、駆動温度の変化は見られなかった。このことから、本合金設計法は、長寿命形状記憶合金の設計に有効であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Effects of the magnitude of incompatibility at domain-walls in martensite microstructure of Ti-Ni based shape memory alloys were investigated in this study. Numerical analysis on the incompatibility of domain-walls showed that the incompatibility can be vanished or very small at certain kinds of domain-boundary in Ti-Ni based alloys with B2-B19' or B2-B19' martensitic transformation. One of the alloys which satisfies the condition for the very small incompatibility exhibited no shift in transformation temperature upon thermal cycling more than 200 cycles. This result implies that the super-long life shape memory alloy can be developed in Ti-Ni based alloys.

研究分野：金属組織学

キーワード：形状記憶合金 生体材料 組織制御 マルテンサイト変態

1. 研究開始当初の背景

実用合金であるニチノール (TiNi) に代表される形状記憶合金の長寿命化が実現できれば、信頼性の高いインプラントや実用レベルの熱エンジン、超強力高速アクチュエータなどの実現を通じて、安心・安全・クリーン技術の発展に貢献できるが、機能劣化・疲労の抑制法は四半世紀に渡る未解決問題である。

形状記憶合金は、マルテンサイト晶ドメイン構造のスイッチングと正逆変態のサイクルで駆動するが、繰返し駆動中に転位が蓄積し、駆動1回目から形状回復量の低下や駆動温度変化等の機能劣化が開始し、高々100万回で破壊に至る。従来ドメインスイッチング中になぜ転位が累積するのか明確でなかったが、

申請者はこれまでの研究において、ドメイン境界に隠然と存在する「ねじれ」を発見している。ニチノールの「ねじれ」は 2.2° で、駆動一回で $10^{13}/m^2$ の転位が生じ、繰返し駆動で累積すると強加工時の転位密度 ($10^{15}/m^2$) に到達するが、ねじれを消せば転位が累積しないはずである。

そこで申請者は、「ねじれ」が格子定数比で一意的に決まることに着目し、駆動させても転位が発生しないように「ねじれ」を格子定数の組成依存性を利用して消去もしくは低減すれば、機能劣化・疲労しない超長寿命形状記憶合金を創製できると着想した。

2. 研究の目的

「ねじれ」を消失または低減させたニチノール合金を創製し、冷却・加熱サイクルにともなう変態温度変化および変形にともなう組織変化を明らかにすることで、本材料設計原理が超長寿命形状記憶合金の設計に有効であるか明らかにする。

3. 研究の方法

ニチノール合金の添加元素による格子定数変化を利用して、ドメイン境界の「ねじれ」を消失させた合金を作製し、その組織や諸特性を評価する。理論解析によって、格子定数とドメイン組織の「ねじれ」の関係を、立方晶 - 斜方晶変態および立方晶 - 単斜晶変態において明らかにする。解析結果を基に、ねじれの消失もしくは低減した合金を種々作製し、ドメイン組織の繰返し形成 (加熱・冷却サイクル) にともなう、駆動温度変化、およびドメイン組織の変形にともなう組織変化の過程を実験的に明らかにする。

4. 研究成果

(1) Rank-1 接続条件に基づく理論解析を立方晶 - 斜方晶および立方晶 - 単斜晶変態に対して行ったところ、数学的に可能なすべてのドメイン境界のねじれを同時に消去することは不可能であるものの、電子顕微鏡観察において高頻度に観察されるドメイン境界の

ねじれを消去もしくは 1° 以下に制御することは十分可能であることが明らかになった。また格子定数比が変化しても、ねじれを消去可能なドメイン界面種は不変であることを示した (図1)。つまり合金組成を変化させて格子定数を変化させたとしても、本合金設計法を適用することができる。

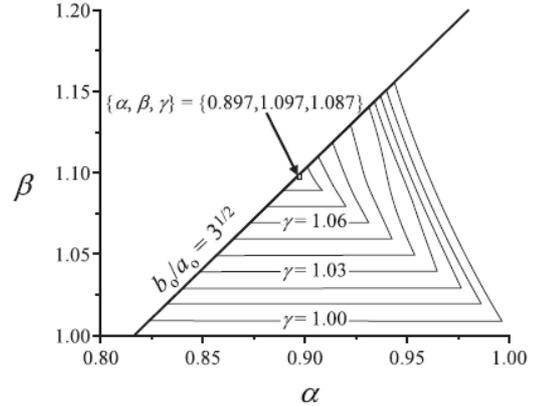


図1: 立方晶 - 斜方晶変態においてドメイン境界が Rank-1 となる変形勾配 (α, β, γ) の範囲

(2) ドメインサイズが比較的大きく電子顕微鏡解析に適した組織を呈する TiNiPd 系合金をもちいてドメイン組織の変形挙動におよぼすドメイン界面でのねじれの影響を解析した。TiNiPd 合金のドメイン組織を電子顕微鏡内で変形し、その過程をその場観察した結果、ドメイン界面は外力下で移動しにくいことが明らかになった。変形する際には、既存のドメイン界面は移動せずに、新たにドメイン界面 (変形双晶) が誘起されて変形が進行する。このことは、ドメイン界面に存在するねじれが、ドメイン界面の移動を妨げていることを強く示唆しており、ねじれの解消によってよりスムーズなドメインスイッチングが実現されうることを示している。

(3) 文献調査に基づき、第三・第四元素を添加してねじれを 0.1° 以下とした TiNi 多元系合金を作製し、繰返し加熱・冷却に伴う駆動温度変化におよぼすねじれの影響を明らかとした。図2は本研究で開発した TiNi 系多元系合金のドメイン組織である。本合金のドメイン組織は極めて微細であり、直線的で整合性の高い低指数なドメイン界面だけからなる特異な組織を呈している。

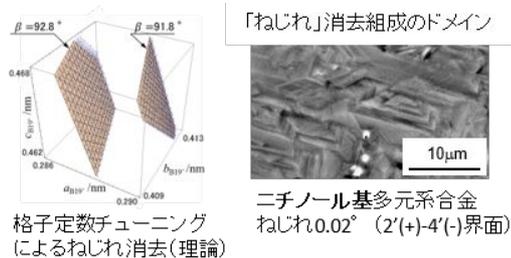


図2: ねじれ消去した TiNi 多元系合金のドメイン組織 (SEM-BSE 像)

図 3 は示差走査熱量計 (DSC) による加熱・冷却 10 サイクルにともなう駆動温度の変化を示しており, 加熱冷却を繰り返して, 繰り返しドメイン組織を出現させても, TiNi 合金とは大きく異なり, ねじれを低減させた新合金では駆動温度が全く変化しない. 本測定を 200 サイクル行っても駆動温度の変化は見られなかった. このことから, 本合金はドメイン組織形成にともなう転位の累積が極めて抑制されていることがわかり, 本合金設計法の妥当性が強く示唆される. 本合金は新合金として特許出願中である.

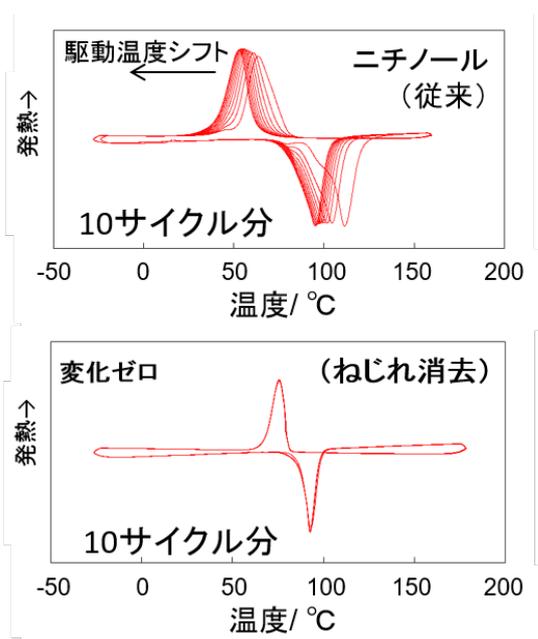


図 3 : 従来の TiNi 合金 (上段) と, 本研究で開発した新合金 (下段) の, DSC サイクル測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

1. M. Tahara, T. Inamura, H. Y. Kim, S. Miyazaki, H. Hosoda, Role of oxygen atoms in α " martensite of Ti-20at.%Nb alloy, Scripta Materialia, 112(2016)15-18. 査読有
2. T. Teramoto, M. Tahara, H. Hosoda, T. Inamura, Compatibility at junction planes between habit plane variants with internal twin in Ti-Ni-Pd shape memory alloy, Materials Transactions, 57(2016)233-240. 査読有
3. T. Inamura, R. Shimizu, H.Y. Kim, S. Miyazaki, H. Hosoda, Optimum rolling ratio for obtaining $\{001\}<110>$ recrystallization texture in Ti-Nb-Al biomedical shape memory alloy, Materials Science and Engineering C, 61(2016)499-505. 査

読有

4. Y. Soejima, S. Motomura, M. Mitsuhashi, T. Inamura and M. Nishida, In situ scanning electron microscopy study of the thermoelastic martensitic transformation in Ti-Ni shape memory alloy, Acta Materialia, 103(2016)352-360. 査読有
5. T. Teramoto, M. Tahara, H. Hosoda, T. Inamura, Lattice parameter dependence of kinematic compatibility in martensite microstructure of cubic-orthorhombic transformation, Materials Transactions, 57(2016)751-754. 査読有
6. M. Tahara, N. Okano, T. Inamura, H. Hosoda, Plastic deformation behavior of single-crystalline martensite of Ti-Nb shape memory alloy, Scientific Reports, 7(2017)15715. 査読有
7. Y. Tanaka, T. Inamura, H. Hosoda, Y. Suwa, T. Tomida, Temperature dependency of diffusional transformation texture development in steel sheet, Materials Transactions, 58(2017)554-560. 査読有
8. T. Inamura, M. Ii, M. Tahara, H. Hosoda, Formation process of the incompatible martensite microstructure in a beta-titanium shape memory alloy, Acta Materialia, 124(2017)351-359. 査読有

〔学会発表〕(計 20 件)

1. N. Kamioka, M. Tahara, H. Hosoda, S. Miyazaki, T. Inamura, Formation process of triangular morphology of self-accommodation martensite in Ti-Nb-Al shape memory alloy, MATEC Web of Conference 33(2015)06001.
2. T. Teramoto, M. Tahara, H. Hosoda, T. Inamura, Incompatibility of martensite variant clusters in self-accommodation microstructure in Ti-Ni-Pd high temperature shape memory alloy, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1760(2015)148-151. 査読有
3. T. Teramoto, M. Tahara, H. Hosoda and T. Inamura, Orientation relationship between martensite variants in Ti-Ni-Pd shape memory alloy, Esomat 2015, Sept. 2015
4. T. Inamura, T. Kokaji, M. Tahara, H. Hosoda, Reorientation process of martensite microstructure in Ti-Nb-Al shape memory alloy, Esomat 2015, Sep. 2015
5. T. Teramoto, M. Tahara, H. Hosoda, T.

- Inamura, Preferential morphology of self-accommodation microstructure in Ti-Ni-Pd shape memory alloy, Materials Today: proceedings, 2S(2015)S549-552.
6. 小梶智也, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 宮崎修一, Ti-22Nb-2Al 形状記憶合金におけるマルテンサイト組織の再配列挙動, SMA シンポジウム 2014, 形状記憶合金協会, Nov. 2015.
 7. T. Inamura, H. Hosoda, Development of biomedical shape memory alloys, Visual-JW 2016, Oct. 2016.
 8. 寺本武司, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也, 田中克志, Ti-Ni-Pd 形状記憶合金における自己調整組織の構造と組織形成過程の関係, 2016 年日本金属学会秋期大会, Sept. 2016
 9. 岡本岳大, 篠原百合, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也, Ti-39Ni-11Pd 形状記憶合金におけるバリエーション再配列挙動の in-situ 観察, 2016 年日本金属学会秋期大会, Sept. 2016
 10. 野本美樹, 三宮工, 稲邑朋也, 形状記憶合金における自己調整組織のフラクタル次元解析, ヤングメタラジスト研究交流会, Nov. 2016
 11. 稲邑朋也, チタン基形状記憶合金における自己調整組織とその形成過程, 2015 年度日本金属学会春期大会, March, 2016.
 12. Y. Tanaka, V. Mohles, T. Inamura, H. Hosoda, T. Tomida, Quantitative prediction of deformed austenite and transformed ferrite textures by double K-S relation and its validation, PFAM24, Dec. 2016
 13. 稲邑朋也, 形状記憶合金におけるマルテンサイト変態組織の形成と変形, 日本機械学会計算力学講演会, Sept. 2016
 14. T. Inamura, Experimental study on martensitic microstructure in shape memory alloys, Workshop on Solid and Liquid Crystals, KAIST, April 2016.
 15. T. Inamura, Formation process of incompatible martensite microstructure in shape memory alloy, Conference on Hysteresis, Avalanches and Interfaces in Solid Phase Transformation, University of Oxford, Sept. 2016
 16. 稲邑朋也, 土井雄介, 長内大輔, 篠原百合, 田原正樹, 細田秀樹, Ti-22Nb-2Al 合金における群発生する晶癖面バリエーションの対称性と KC 条件, 2017 年度日本金属学会春期大会, 首都大学東京, March. 2017
 17. 田原正樹, 岡野奈央, 稲邑朋也, 細田秀樹, Ti-Nb 合金の α'' マルテンサイトにおける転位の分解と面欠陥の生成,

2017 年度日本金属学会春期大会, 首都大学東京, March. 2017

18. 長内大輔, 岡本岳大, 篠原百合, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也, Ti-22Nb-2Al 形状記憶合金における自己調整組織のメソスケール解析, 2017 年度日本金属学会春期大会, 首都大学東京, March 2017
19. 長内大輔, 篠原百合, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也, Ti-22Nb-2Al 形状記憶合金における自己調整組織のスケール不変性, 2017 年度日本金属学会秋期大会, Sept. 2017
20. T. Inamura, Effect of incompatibility on martensite microstructure in shape memory alloys, Seminar of Solid Mechanics and Materials Engineering, University of Oxford, Jan. 2018.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

1. 名称: Ti-Ni 系合金、これを用いた線材、通電アクチュエータ、温度センサおよび Ti-Ni 系合金材の製造方法
 発明者: 稲邑朋也, 細田秀樹, 篠原百合, 田原正樹, 森繁亮太, 斎藤圭介, 喜瀬純男, 山下史祥, 藤井美里
 権利者: 国立大学法人東京工業大学, 株式会社古河テクノマテリアル
 種類: 特許権
 番号: 特願 2017-197222
 出願年月日: 平成 29 年 9 月 30 日
 国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲邑 朋也 (INAMURA, Tomonari)
 東京工業大学・科学技術創成研究院・教授
 研究者番号: 60361771

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

細田 秀樹 (HOSODA, Hideki)
 東京工業大学・科学技術創成研究院・教授
 研究者番号: 10251620
田原 正樹 (TAHARA, Masaki)
 東京工業大学・科学技術創成研究院・助教
 研究者番号: 80610146

(4) 研究協力者

篠原 百合 (SHINOHARA, Yuri)
 東京工業大学・科学技術創成研究院・助教
喜瀬 純男 (KISE, Sumio)

(株)古河テクノマテリアル
山下 史祥 (YAMASHITA, Fumiyoshi)
(株)古河テクノマテリアル
藤井 美里 (FUJII, Misato)
(株)古河テクノマテリアル