

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14426

研究課題名（和文）マルテンサイト変態時の組織形成後期における転位発生機構の解明とその制御原理

研究課題名（英文）Mechanism and control principle of dislocation generation in late-stage of martensitic transformation

研究代表者

寺本 武司 (Teramoto, Takeshi)

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：10781833

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：形状記憶合金の繰り返し動作寿命を改善することを目的とし、その原因である転位の発生箇所と内部応力場について実験とマイクロメカニクスに基づく数値解析により調査を行なった。研究当初、転位は内部構造を形成するマルテンサイト晶同士の間界面に形成されると予測したが、主にはマルテンサイト晶の周囲に観察された。内部応力場解析から内部応力を効率的に緩和する転位と観察された転位が対応した。また母相とマルテンサイト相の弾性率における弾性異方性を近づけることで転位の発生応力を低減する可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロメカニクスによる内部応力解析と内部構造観察結果を組み合わせることにより、マルテンサイト晶に発生する結晶格子の歪み、弾性率と内部応力場、転位の関係を明確にした。特に材料の弾性率については内部応力場に影響を与える主要な物性であるにもかかわらずこれまで明確な設計指針が示されてこなかったが、本研究により弾性異方性に着目した物性制御が転位抑制に効果的であることが示唆され、形状記憶合金の材料設計における未開拓領域を開拓した。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the lifetime of shape memory alloys, the locations of dislocations and their internal stress fields were investigated experimentally and numerically based on micromechanics. Initially, dislocations were predicted to form at the interface between martensitic crystals that form the internal structure, however, they were mainly observed around or inside the martensitic crystals. The observed dislocations corresponded to dislocations that effectively relax internal stresses based on the internal stress field analysis. It was also shown that the elastic anisotropy in the elastic constants of the parent and martensitic phases could be made closer to each other to reduce the stress generated by the dislocations.

研究分野：構造機能材料

キーワード：形状記憶合金 マルテンサイト変態 弾性率 マイクロメカニクス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

TiNi 形状記憶合金に代表される形状記憶合金は材料そのものがアクチュエータとして機能し、重量あたりに発生する力が大きいため、小型・ハイパワーな高性能アクチュエータとして応用が期待されている。本材料が実用化されれば医療・介護現場においてパワーアシストスーツや遠隔手術用ロボットの高性能化に繋がり、持続可能な社会の実現に貢献することが期待される。しかし、現在使用されている形状記憶合金では繰り返しにより内部に転位が蓄積され動作温度の変化や形状回復量の低下といった機能劣化が発生することが実用上の問題であり、機能劣化抑制が重要な開発課題となっている。形状記憶合金のマルテンサイト組織はバリエーションと呼ばれる板状マルテンサイト晶により構成される。形状記憶合金は応力負荷によるマルテンサイト組織の変形と正逆マルテンサイト変態を繰り返すことにより駆動し、機能劣化の原因である転位はこのサイクル中に材料内部に蓄積される。マルテンサイト変態による組織形成時には形成初期に結晶粒内や粒界を起点にバリエーションの成長が始まり、その後発生する内部応力場を緩和するように新たなバリエーションが形成されマルテンサイト組織が形成される。バリエーションの取り得る形状は材料の結晶構造の対称性により制限されるため、バリエーションの形成や弾性的緩和では緩和しきれず転位の発生が必要となる大きな応力緩和が発生することが、転位が生じる原因であると考えられる。しかし組織形成において具体的にどの過程で転位が発生しているのかは明確にされておらず、その制御方法も未解明である。

2. 研究の目的

形状記憶合金のマルテンサイト組織において正逆マルテンサイト変態に起因する転位発生メカニズムを解明し、形状記憶合金の機能劣化を抑制する材料設計指針を示すことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 転位組織の観察及び変態温度との関係

TiNi 形状記憶合金及びチタン形状記憶合金である Ti-Nb-Al 形状記憶合金を対象にしてマルテンサイト組織に存在する転位の分布を調査した。アルゴンアーク溶解でインゴットを作製し、真空雰囲気中で 1000℃、2 時間の均質化処理後、冷間圧延を実施した。1000℃、1 時間の熱処理後に水冷し溶体化処理を施した。真空加熱炉中で四端子法による電気抵抗率測定を行いながら加熱冷却サイクルを実施し変態温度の変化を測定した。加熱冷却サイクルにより導入された転位の影響を調査するために、加熱冷却サイクル前後の試料からそれぞれツイングジェットポリッシュ法による電解研磨により組織観察用の試験片を作製し、透過型電子顕微鏡により組織中の転位を観察した。

(2) 内部応力場の解析

転位の発生原因である内部応力状態を理解するためにマイクロメカニクスによる内部応力解析を実施した。本手法ではバリエーションの形状を回転楕円体形状と仮定してバリエーションの内部及周囲の応力場を解析する手法であり、解析の入力として格子対応、格子定数、弾性率を用いる。格子定数は、格子対応は $-2 \times$ 回折測定により得られた実験値を用い、測定の難しい弾性率は第一原理計算に基づく歪み-エネルギー法により算出した値を用いた。バリエーション周囲の外部応力場に対して母相のすべり系の転位発生に作用する分解せん断応力を計算した。また対応する転位が発生した際に解放される弾性歪エネルギーを相互作用エネルギーから評価した。

4. 研究成果

(1) マルテンサイト変態前後の組織変化

Ti-22Nb-2Al (at%) 合金において加熱冷却サイクルを繰り返すと転位の蓄積に伴う変態温度変化が観察され 10 サイクルで約 8℃ マルテンサイト変態温度開始温度が低下した(図 1)。加熱冷却サイクル後の組織を観察すると研究当初はバリエーション同士の界面に転位が形成されると予測していたが、実際にはバリエーション全体に渡って転位が形成されていた(図 2)。TiNi においてもバリエーション周囲に沿って転位が発生することが報告されており、研究当初想定していたバリエア

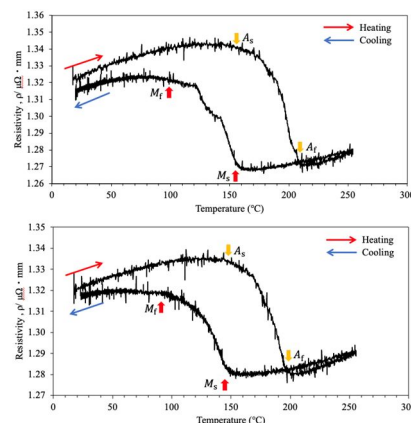


図 1 Ti-22Nb-2Al (at.%)
における変態温度変化

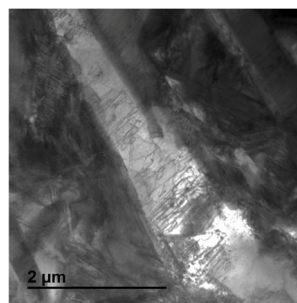


図 2 Ti-22Nb-2Al (at.%)
サイクル後の転位組織

ント同士の衝突や相互作用を原因とする転位発生メカニズムは実際には起きておらず，バリアント単体の形成，消失自体が転位を発生させていることが示唆された．

(2)バリエーション周囲の内部応力場の数値解析

組織観察結果やTiNi形状記憶合金における研究報告から単体のバリエーションが発生させる内部応力場について調査することで転位発生メカニズムの理解を試みた．単一バリエーション周囲の応力場を実験的に観察することは困難であるためマイクロメカニクスによる数値解析を用いた．数値解析は転位組織の研究報告例が多数あり，研究成果の与える影響度がより高いTiNi形状記憶合金のB2母相とB19'マルテンサイト相の相変態を対象として実施した．十分に成長したバリエーションの形状を回転楕円体の長軸方向を晶癖面とする扁平楕円体形状(図3：短軸と長軸のアスペクト比0.01)と仮定し，バリエーション周囲の内部応力場の解析を行なった．B2母相で観察されたすべり系である $\{110\}\langle 001\rangle_{B2}$ に作用する分解せん断応力(RSS)を解析した．RSSの応力集中は回転楕円体の長軸をつなぐ円周部に存在する．図4に円周部に沿ったRSSと相互作用エネルギーの方位依存性を示す．晶癖面法線方向を母相の $[-924]_{B2}$ 方向とした場合， $(101)[010]_{B2}$ のすべり系で最も大きいRSSが発生するがこれは実際に観察されたすべり系である $(1-10)[001]_{B2}$ すべり系とは異なる．転位が発生した際に解放される弾性歪エネルギーを相互作用エネルギーにより評価すると，RSSが最大値を示す $(101)[010]_{B2}$ は相互作用エネルギーが正の値を示し，転位が形成されても弾性歪エネルギーが解放されないすべり系であるのに対して，観察された $(1-10)[001]_{B2}$ すべり系は最も低い相互作用エネルギーを示し，転位が形成されることにより効率的に弾性歪エネルギーが緩和されることを示している．従って，単一バリエーション周囲の内部応力場で実験的に観察された転位の形態を説明することができ，バリエーション周囲の内部応力場が正逆マルテンサイト変態に伴う転位発生の一因であると考えられる．

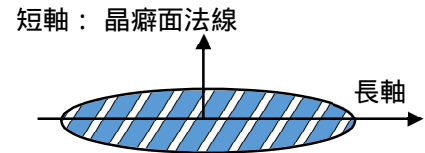


図3 回転楕円体形状

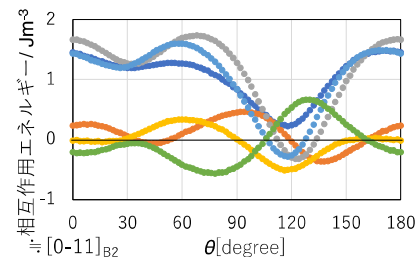
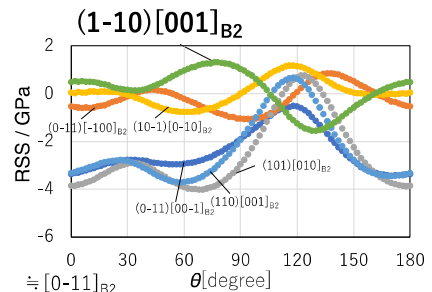
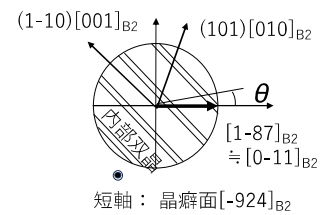


図4 RSSと相互作用エネルギーの円周方向方位依存性

(3)形状記憶合金の機能劣化を抑制する材料設計について

効率的に弾性歪エネルギーを解放すること可能な転位のRSSを下げることであれば，正逆マルテンサイト変態に起因する転位の発生を抑制し，形状記憶合金の機能劣化を抑制できると考えられる．RSSは格子定数，母相とマルテンサイト相の格子対応，弾性率に依存する．格子対応は合金系で固有であるため，既往の研究では格子定数に基づく材料設計指針が多数示されてきた．一方で弾性率については制御指針がこれまで示されてこなかった．これは一般的にマルテンサイト変態の組織制御に用いる幾何学的アプローチでは内部応力場を定量的に取り扱えないことが一因である．本研究ではマイクロメカニクスで内部応力場を定量的に取り扱うことが可能である点を利用し，弾性率に関する材料設計指針を検討した．TiNi形状記憶合金においてRSSに関連する弾性率は母相の3種の弾性率とマルテンサイト相の13種の弾性率である．これらの弾性率を1%変化独立に変化させた際にRSSの変化量を評価した(図5)．RSSを低下させる弾性率の変化は母相とマルテンサイト相の結晶の弾性異方性因子を近づける変化を発生させる．従って母相とマルテンサイト相の弾性異方性のギャップを近づけることができれば転位の発生を抑制することが可能であると考えられる．また，元素添加により弾性率の制御がどの程度可能であるかを第一原理計算を用いて検討した．TiNi形状記憶合金のTiサイトに固溶するNb,Niサイトに固溶することPd,Cuを添加した際の母相の弾性率の変化を調査した．計算セルはSpecial Quasi-random

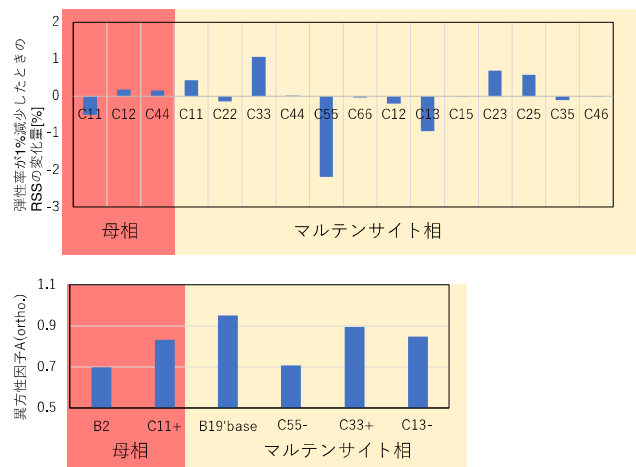


図5 RSSの弾性率依存性と弾性異方性との関係

Structure 法により作製した 32 原子のスーパーセルである。添加量 (mol%) あたりの弾性率の変化量を 図 6 に示す。Cu は C11 下げる効果が大きく, RSS の低減が期待される。元素添加による弾性率制御手法については第一原理計算, 実験を組み合わせたさらなる研究が必要である。また, 母相からマルテンサイト相に相変態する際には相変態に先んじて母相の弾性異方性がマルテンサイト相の弾性異方性に近づく前駆現象が発生することが TiNi を含む一部の合金系で発生することが知られている。今回の内部応力場解析から前駆現象による弾性率の変化は相変態時に発生する転位を抑制する効果があることを示唆している。一方でマルテンサイト相から母相への逆変態時には前駆現象は確認されていない。TiNi 形状記憶合金においては逆変態時に転位が発生しているとの観察結果もあり, 弾性率の前駆現象の有無は転位の発生メカニズムを理解するうえでさらなる研究が必要であると考えられる。

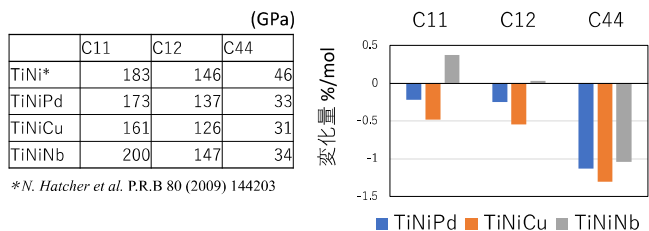


図 6 TiNi に添加元素を添加した際の母相の弾性率変化量

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Teramoto Takeshi, Noguchi Daisuke, Qayyum Mohamad, Tanaka Katsushi	4. 巻 22
2. 論文標題 Elastic interaction energy analysis during twin plane formation in the martensitic transformation process of β' -martensite in Ti-Nb-Al	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 101420 ~ 101420
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtla.2022.101420	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 寺本武司、堀尾昂平、モハマドコユン、田中克志
2. 発表標題 Ti-Nb-Al形状記憶合金の β' マルテンサイト相における 内部双晶形成時のエネルギー障壁の評価
3. 学会等名 日本金属学会2023春期講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺本武司、堀尾昂平、田中克志
2. 発表標題 晶癖面バリエーション形成時の応力場に対する単結晶弾性率の影響
3. 学会等名 日本金属学会2023秋期講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺本武司、田中克志
2. 発表標題 TiNi形状記憶合金におけるマルテンサイト組織の弾性定数測定と内部応力状態解析
3. 学会等名 日本金属学会2024春期講演大会（招待講演）
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------