

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686077

研究課題名(和文) 無拡散変態で生じるねじれ欠陥の制御による形状記憶合金の超長寿命化原理

研究課題名(英文) Design principle of super long life shape memory alloy by controlling topological defect of diffusionless transformation

研究代表者

稲邑 朋也 (Inamura, Tomonari)

東京工業大学・精密工学研究所・准教授

研究者番号：60361771

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,700,000円

研究成果の概要(和文)：インプラントやエネルギー回収に利用可能な超長寿命な形状記憶・超弾性合金を実現するために、研究代表者が発見した、疲労の黒幕であるねじれ欠陥の、種別発生頻度と組織形態との関係を明らかにし、ねじれ制御による超長寿命形状記憶合金の設計が可能かチタン基形状記憶合金において研究した。その結果、ドメイン結晶面でのねじれが組織形態と欠陥構造を決定する支配因子であり、格子定数の制御(合金組成の調整)によって、ねじれを制御できることが明らかとなった。これらの成果によりドメイン制御による超長寿命化は、実用合金であるニチノール合金をベースにして実現可能であることが示され、制御方法の具体的指針も明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The relationship between topological defect at domain interface that is the source of the fatigue damage and the preferential microstructure was investigated in some Ti-based shape memory alloy to reveal the design principle of the super long life shape memory alloy for biomedical use and energy harvesting. It was revealed that the twist-angle at the interfaces between martensite domains (an indicator of the incompatibility of microstructure) determines the preferential microstructure and defect structure. In addition, the twist-angle can be controlled by the lattice parameters that are determined by the alloy composition. This indicates that the development of the super long life shape memory alloy is possible by controlling simultaneously the twist-angle of the topological defect and the transformation temperature of the martensitic transformation.

研究分野：金属組織学

キーワード：マルテンサイト変態 形状記憶合金 疲労損傷 ドメイン組織 電子顕微鏡 格子欠陥

#### 1. 研究開始当初の背景

超長寿命な形状記憶・超弾性合金が実現できれば様々な革新的新技術をもたらす。例えば低侵襲治療インプラント用のチタン基合金には、 $10^8$  回以上(人の拍動は  $10^7$  回/年)の繰返し変形に耐えられる耐久性が要求され、 $10^2$ Hz で強力に駆動する形状記憶マイクロアクチュエータにはさらなる超長寿命が必要である。ところが現状では  $10^6$  回程度の寿命しかなく、希少な機能性を有しても短寿命故に実用化できない応用技術が多数ある。

形状記憶合金の動作は、無拡散変態に伴い形成する結晶ドメインの相互変換と消滅(逆変態)を素過程とし、ドメイン境界の移動や変態に伴う転位の累積が疲労の主因であるが具体的機構が不明確であった。

ドメイン境界に対する現状の理解が不十分であると考えた研究代表者はドメイン境界の幾何学理論と、電子顕微鏡観察によってドメイン境界を詳細に再解析した。その結果ドメイン境界は整合で改善の余地は無いとする通説を覆し、ドメイン境界には整合方位からの「ねじれ」が存在することを発見した。

発見したねじれ欠陥は駆動時に格子欠陥を累積させる「黒幕」である。ねじれ欠陥が存在するドメイン境界を外力で無理矢理移動させると、ねじれに起因した転位などが必然的に形成され、逆変態するとその格子欠陥は母相に受け継がれ、損傷として次々累積する。ねじれ欠陥は一つの合金でも数種類可能で、ねじれ角は組成依存性(格子定数依存性)を持つ。ほとんどの形状記憶合金の格子定数は顕著な組成依存性を持っているので、損傷に最も関与するねじれ欠陥を同定し、そのねじれを、合金組成を調整して最小化すれば、超長寿命化できるはずである。

そのためにはまず、数学的に可能なねじれ欠陥各々が実際に発生する頻度と組織形態の関係を実験で明らかにし、制御対象とすべきねじれ欠陥種を同定する必要がある。

#### 2. 研究の目的

チタン基形状記憶合金(チタン合金、ニチノール)において、ねじれ欠陥の種類発生頻度と、組織形態の関係を明らかにし、ねじれ制御による超長寿命形状記憶合金の設計が可能であるか明らかにする。

#### 3. 研究の方法

チタン基形状記憶・超弾性合金の基本系である Ti-Nb 系と、ニチノール(TiNi)合金のねじれ欠陥種別発生頻度と、組織形態の関係を、各種顕微鏡法によって明らかにする。これにより制御対象とすべきねじれ欠陥種を明確にした上で、合金組成の最適化指針を明らかにする。

#### 4. 研究成果

#### 4. 1 ねじれ角の理論解析

まずマルテンサイト正逆変態によって形成されるマルテンサイトドメイン間のねじれを理論解析(Ti-Ni および チタン合金)した。Kinematic compatibility(KC)からの偏差 Q (3次元回転)および研究代表者が考案した双晶関係からの偏差 J (3次元回転)を晶癖面バリエーションの組み合わせ全てに対して計算した。その結果、Ti-Ni 合金では Ni 濃度の上昇とともに格子定数が変化するために、6つのドメインからなる形態のねじれが顕著に減少することが分かった。チタン合金(Ti-Nb-Al)では Nb 濃度の減少と共に、6種類のドメインクラスターのうち、 $\langle 211 \rangle$  第二種双晶で結合されるクラスターのみ、ねじれ角が顕著に減少することが分かった。これらの結果から、Ti-Ni、Ti-Nb-Al いずれにおいても、ねじれ角を合金組成によって制御可能なことが明らかになった。

立方晶-単斜晶変態、立方晶-斜方晶変態におけるねじれと格子定数の関係を Ti-Ni 系、Ti-Ni-Pd 系合金を用いてさらに詳細に解析した結果、実験で高頻度に発生することが分かっているドメイン形態に対して、すべてのねじれを同時に消去することは不可能であるが、特定の形態のねじれだけを狙った消去することが可能であると明らかになった。

#### 4. 2 各種顕微鏡解析

電子顕微鏡および光学顕微鏡を用いた広範なサイズスケールにおよぶ組織解析と、高速ビデオカメラを用いた逆変態過程の in-situ 観察から、Ti-Nb-Al、Ti-Ni、Ti-Ni-Pd においてねじれが小さい形態ほど優先的に発生することを明確にした。

Ti-23Nb-3Al (mol%) の透過型電子顕微鏡観察では、理論値とほぼ一致するねじれが  $\langle 211 \rangle$  第二種双晶で結合するドメイン間に観察され、それによって生じる転位密度は  $10^{13}/\text{m}^2$  程度と見積もられた。また3つのドメインが結合した形態では、 $1.9$  度の部分楔回位が形成されることもわかり、刃状転位列に分解したとすると、転位は約 20nm 間隔でドメイン壁に配列することも分かった。

Ti-Ni-Pd 合金では、理論的には6種類のドメイン結合が可能だが、優先発生したドメイン結合面は、サブドメイン同士の KC を犠牲にしてドメイン間の巨視的な KC 条件を満足可能な3種に限られた。これらの3種においてはドメイン間においても、ねじれが存在することがわかった。

Ti-Nb-Al を用いてメゾスケールでのドメイン組織の分布状態を解析した結果、ドメイン種は100ミクロンオーダーのスケールで偏って形成し、互いに近接して群発生するグループと、互いに避け合って発生するグループが存在し、後者は格子変形の対称性によって明確に予測できることが分かった。この結果から、ねじれ消去の格子定数制御を行う場合、互いに避け合うグループが形成するドメイ

ンクラスターを考慮する必要がないことがわかった。

Ti-Nb-Al 合金の冷却・加熱に伴うマルテンサイト変態・逆変態を微分干渉光学顕微鏡によってその場観察し、組織形成過程を高速デジタルビデオカメラで撮影して解析した。その結果、高頻度に発生することが透過型電子顕微鏡観察で確認されている2つの形態（便宜上、I, II型と記す）の形成過程に大きな違いがあることがわかった。ねじれ角の小さいII型は、I型に比べると発生頻度が1/2程度しかなく、しかも結合面から核形成して発生するケースが皆無であった。このことは結合面でのKC条件だけではドメイン結合部におけるマルテンサイト相の核形成頻度を説明できないことを示しており、組織形態は幾何学的因子だけでは決まらないことが明らかになった。また冷却・加熱を繰り返して、ドメイン構造の再現性を観察したところ、10回以上サイクルしても毎回全くおなじドメイン構造が出現することがわかった。ねじれ角が1桁大きいTi-Niでは、組織に再現性がないことから、ねじれ角と組織の再現性にも強い相間があると示唆された。

#### 4.3 合金設計指針の検討

本研究成果をさらに発展させるべく、ねじれを消去した実用合金を設計可能か検討した。組織の基本ユニットである、ドメインが2つ結合した組織に対して、ねじれを消去または低減できるニチノール基合金が設計可能であるか、文献データを基にした理論解析によって検証し、第3、第4元素の添加によってねじれ角を0.02度（現状の約1/100）まで低減可能であることを明らかにした。

#### 4.4 まとめ

ドメイン結合面でのねじれが組織形態と欠陥構造を決定する支配因子であることを解明した。さらに格子定数の制御（合金組成の調整）によって、ねじれを制御することも明らかとなった。本課題で提唱するドメイン制御による超長寿命化は、実用合金であるニチノール合金をベースにして実現可能であることが示され、制御方法の具体的指針が明らかになった。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

1. T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: "Incompatibility and Preferred Morphology in the Self-accommodation Microstructure of  $\beta$ -titanium Shape Memory Alloy", *Philosophical Magazine*, **93** (2013) pp. 618-634. 査読有
2. T. Inamura, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: "Competition between Invariant Habit Plane and Compatible Junction Plane in TiNb-Based Shape Memory Alloy",

*Journal of Alloys and Compounds*, **577** (2013) pp. S92-S95. 査読有

3. T. Teramoto, M. Tahara, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, "Composition Dependence of Compatibility in Self-accommodation Microstructure of  $\beta$ -titanium Shape Memory Alloy", *Advances in Science and Technology*, **78** (2013) pp. 25-30. 査読有
4. H. Tobe, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, "Origin of {332} Twinning in Metastable Beta-Ti Alloys", *Acta Materialia*, **64** (2013) pp. 345-355. 査読有
5. K. Endoh, M. Tahara, T. Inamura, H. Y. Kim, S. Miyazaki and H. Hosoda, "Effect of Zr Addition on Martensitic Transformation in TiMoSn Alloy", *Advanced Materials Research*, **922** (2014) pp. 137-142. 査読有
6. M. Ii, M. Tahara, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki and T. Inamura, "Determination of Preferred Morphology of Self-Accommodating Martensite in Ti-Nb-Al Shape Memory Alloy Using Optical Microscopy", *Advanced Materials Research*, **922** (2014) pp. 260-263. 査読有
7. T. Teramoto, M. Tahara, H. Hosoda and T. Inamura: "Incompatibility of Martensite Variant Clusters in Self-Accommodation Microstructure in Ti-Ni-Pd High Temperature Shape Memory Alloy", *MRS proceedings*, **1760** (2015) pp. 148-151. 査読有
8. Y. Shinohara, M. Tahara, T. Inamura, S. Miyazaki and H. Hosoda: "Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Superelastic Properties of Ti-Au-Cr-Zr Alloy", *Materials Transactions*, **56** (2015) pp. 404-409. 査読有
9. 稲邑朋也, チタン形状記憶合金を通じて見るマルテンサイト変態組織, までりあ, 第53巻, 第7号, 2014, pp. 321-327 査読有

〔学会発表〕(計39件)

1. T. Inamura, T. Nishiura, H. Kawano, H. Hosoda and S. Miyazaki, "Self-accommodation of B19' martensite in Ti-Ni alloys. Part 2. Theoretical analysis", European Symposium on Martensitic Transformation", Saint-Petersburg, Russia, 11 Sept. 2012.
2. M. Nishida, T. Inamura, Y. Soejima, T. Nishiura, H. Kawano and T. Hara, "Self-accommodation of B19' martensite in Ti-Ni alloys. Part 1. Experimental approach", European Symposium on Martensitic Transformation", Saint-Petersburg, Russia, 11 Sept.
3. T. Teramoto, M. Tahara, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, "Composition dependence of compatibility in

- self-accommodation microstructure of beta-titanium shape memory alloy”, Smart Materials, Structures and Systems, Montecatini Terme, Italy, 14 June 2012
4. T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki “Incompatibility in Self-Accommodation Microstructure of  $\beta$ -Titanium Shape Memory Alloy”, Intl’Conf. on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (Thermec 2013), Dec. 5, Rio Hotel, Las Vegas, USA
  5. T. Inamura, M. Tahara, H. Hosoda, S. Miyazaki “Self-Accommodation Microstructure in  $\beta$ -Titanium Shape Memory Alloys”, The 13th Japan-Korea Joint Workshop on Materials Science, Tsukuba, Japan, 30, August, 2013.
  6. M. Tahara, T. Inamura, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki “Martensitic Transformation and Shape Memory Behavior of Ti-Nb-O Alloys”, The 13th Japan-Korea Joint Workshop on Materials Science, Tsukuba, Japan, 30, August, 2013.
  7. T. Inamura, T. Sasaki, M. Tahara and H. Hosoda, “Formation of Goss texture in Ti-Mo based shape memory alloy”, 5th International Conference on Recrystallization and Grain Growth, Sydney, Australia, 6 May, 2013.
  8. M. Ii, K. Yodogawa, M. Tahara, H. Hosoda, S. Miyazaki and T. Inamura “Determination of Preferred Morphology of Self-Accommodating Martensite in Ti-Nb-Al Shape Memory Alloy Using Optical Microscopy”, Intl’Conf. on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (Thermec 2013), Dec. 5, Rio Hotel, Las Vegas, USA
  9. T. Inamura, M. Ii, N. Kamioka, M. Tahara, H. Hosoda and S. Miyazaki: “Formation Process of Incompatible Martensite Microstructure in beta-Titanium Shape Memory Alloy” International Conference on Martensitic Transformations 2014, Bilbao, Spain, 8 July 2014
  10. T. Teramoto, M. Tahara, H. Hosoda, S. Miyazaki and T. Inamura: “Incompatibility and Morphology of Self-Accommodation Microstructure in Cubic-Orthorhombic Martensitic Transformation” International Conference on Martensitic Transformations 2014, Bilbao, Spain, 7 July 2014
  11. M. Tahara, T. Inamura, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: “Time-dependent Martensitic Transformation Behavior of Oxygen-added Beta-Ti Alloys” International Conference on Martensitic Transformations 2014, Bilbao, Spain, 7 July 2014
  12. T. Teramoto, M. Tahara, H. Hosoda and T. Inamura: “Preferential Morphology of Self-Accommodation Microstructure in NiPdTi High Temperature Shape Memory Alloy” 2014 MRS Fall Meeting & Exhibition, Boston, USA, 30 Nov. ~5 Dec. 2014.
  13. 稲邑朋也, 副島洋平, 細田秀樹, 西田稔, 「Ti-Ni 合金の自己調整組織における incompatibility の組成依存性」日本金属学会第 151 回講演大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 18 日
  14. 寺本武司, 小野裕一郎, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 宮崎修一, 「Ti-Nb-Al 合金の自己調整組織における優先形態の Nb 濃度依存性」日本金属学会第 151 回講演大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 18 日
  15. 遠藤一輝, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 宮崎修一 「Ti-Mo-Sn-Zr 合金の相と力学特性に及ぼす時効の影響」日本金属学会第 151 回講演大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 17 日
  16. 田原正樹, 稲邑朋也, 金熙榮, 細田秀樹, 宮崎修一 「Ti-Nb 合金の ” マルテンサイトと侵入型原子の関係」日本金属学会第 151 回講演大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 18 日
  17. 稲邑朋也, 細田秀樹, 西田稔 「形状記憶合金の自己調整組織に関する新しい理解」日本金属学会第 152 回講演大会, 東京理科大学, 2013 年 3 月 29 日
  18. 田原正樹, 稲邑朋也, 金熙榮, 細田秀樹, 宮崎修一 「Ti-Nb-O 合金における等温マルテンサイト変態挙動」日本金属学会第 152 回講演大会, 東京理科大学, 2013 年 3 月 28 日
  19. 寺本武司, 小野裕一郎, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 宮崎修一 「Ti-Nb-Al 形状記憶合金における晶癖面バリエーションの多重結合状態の組成依存性」日本金属学会第 152 回講演大会, 東京理科大学, 2013 年 3 月 27 日
  20. 伊井雅俊, 淀川建, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 宮崎修一 「Ti-Nb-Al 合金における自己調整組織形成過程の in-situ 光学顕微鏡観察」日本金属学会第 152 回講演大会, 東京理科大学, 2013 年 3 月 27 日
  21. 遠藤一輝, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 宮崎修一 「Ti-Mo-Zn-Sn 合金のマルテンサイト変態挙動に及ぼす Zr および Sn 濃度の影響」日本金属学会第 152 回講演大会, 東京理科大学, 2013 年 3 月 27 日
  22. 稲邑朋也 「チタン形状記憶合金におけるマルテンサイトの結晶学」日本金属学会 2013 年秋期 (第 153 回) 大会, 金沢, 2013 年 9 月 18 日
  23. 稲邑朋也 「形状記憶合金の自己調整組織に対する理解の現状」日本金属学会 2013 年秋期 (第 153 回) 大会, 金沢,

- 2013年9月19日
24. 稲邑朋也「形状記憶合金の自己調整組織における優先形態の支配因子」第23回日本MRS年次大会,万国橋会議センター,横浜,2013年12月9日
  25. 稲邑朋也「形状記憶合金の自己調整組織を決定する幾何学的因子」日本金属学会2014年春期(第154回)大会,東京,2014年3月22日
  26. 田原正樹,稲邑朋也,金熙榮,細田秀樹,宮崎修一「Ti-Nb-O合金における等温マルテンサイトの組織観察」日本金属学会2013年秋期(第153回)大会,金沢,2013年9月17日
  27. 伊井雅俊,田原正樹,稲邑朋也,細田秀樹,宮崎修一「光学顕微鏡下でのin-situ加熱・冷却観察によるTiNbAl形状記憶合金の自己調整組織形成過程の解析」日本金属学会2013年秋期(第153回)大会,金沢,2013年9月18日
  28. 寺本武司,田原正樹,細田秀樹,稲邑朋也,宮崎修一「TiNbAl形状記憶合金における内部双晶を有した晶癖面バリエーションの結合状態」日本金属学会2013年秋期(第153回)大会,金沢,2013年9月18日
  29. 稲邑朋也「チタン形状記憶合金の集合組織制御による高性能化」チタン若手交流会,新日鐵住金製鋼所,大阪,2013年11月15日
  30. 寺本武司,田原正樹,細田秀樹,稲邑朋也,宮崎修一「格子不変変形を有するTiNbAl形状記憶合金における自己調整組織の解析」日本金属学会2014年春期(第154回)大会,東京,2014年3月23日
  31. 加藤潤一,田原正樹,稲邑朋也,細田秀樹「立方晶・単斜晶マルテンサイト変態におけるKinematic Compatibilityの格子定数依存性」日本金属学会2013年秋期(第153回)大会,金沢,2013年9月17日
  32. 寺本武司,田原正樹,細田秀樹,稲邑朋也,格子不変変形を有するTi-Ni-Pd合金における自己調整組織の優先形態,2014年日本金属学会秋期講演大会,名古屋大学,2014年9月26日
  33. 神岡のぞみ,伊井雅俊,田原正樹,稲邑朋也,細田秀樹,宮崎修一,TiNbAl形状記憶合金における自己調整組織の形成過程に及ぼす熱サイクルの影響,2014年日本金属学会秋期講演大会,名古屋大学,2014年9月24日
  34. 小梶智也,田原正樹,稲邑朋也,細田秀樹,宮崎修一,Ti-Nb-Al形状記憶合金における自己調整組織の再配列挙動,2014年日本金属学会秋期講演大会,名古屋大学,2014年9月24日
  35. 齋藤圭介,加藤潤一,田原正樹,細田秀樹,稲邑朋也,TiNiの自己調整組織にお

- けるKinematic Compatibilityの格子定数依存性,2015年日本金属学会春期大会,東京大学駒場キャンパス,2015年3月18日
36. 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,アクロス福岡,福岡,2014年11月13日
  37. 寺本武司,田原正樹,細田秀樹,稲邑朋也,Ti-Ni-Pd形状記憶合金の自己調整組織におけるマルテンサイトバリエーションの結合状態と優先形態の関係,第11回ヤングメタラジスト研究交流会,東京工業大学すずかけ台キャンパス,2014年10月31日
  38. 土井雄介,田原正樹,稲邑朋也,細田秀樹,宮崎修一,Ti-Nb-Al形状記憶合金における晶癖面バリエーション集団の解析,第11回ヤングメタラジスト研究交流会,東京工業大学すずかけ台キャンパス,2014年10月31日
  39. 寺本武司,田原正樹,細田秀樹,稲邑朋也,Ti-Ni-Pd形状記憶合金におけるマルテンサイトバリエーション間の方位関係,2015年日本金属学会春期講演大会,東京大学駒場キャンパス,2015年3月19日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕  
研究室ホームページ  
<http://www.mater.pi.titech.ac.jp/>

研究紹介記事  
日経サイエンス「形状記憶合金の高性能化を目指して」2013年11月号

研究紹介イベント  
『廃熱で動く材料を作ります』稲邑朋也,サイエンスカフェ「触れてみよう!最先端の材料科学」,平成24年5月20日(日),東京工業大学すずかけ台キャンパス 精密工学研究所 1階第2セミナー室

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
稲邑 朋也(Inamura, Tomonari)  
東京工業大学・精密工学研究所・准教授  
研究者番号:60361771

(2)研究分担者  
なし

(3)連携研究者  
なし