

令和元年6月4日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14843

研究課題名(和文) マルテンサイト変態初期構造の選択性に着目した形状記憶合金の自己調整組織制御原理

研究課題名(英文) Design principal of self-accommodation microstructure by controlling initial structure 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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：Ti-Ni形状記憶合金において、室温組織であるマルテンサイト組織の組織形成初期の組織形成メカニズムを解明するために、初期の組織に含まれる双晶界面の界面エネルギーを第一原理計算により評価した。初期構造は体積が小さく、双晶界面エネルギーが組織の主な形態を決定する支配因子であると予測したが、界面エネルギーの大きさだけでは組織形成過程を説明できず、弾性歪エネルギーも考慮する必要があった。したがって初期組織の構造決定は比較的大きなスケールで生じていることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マルテンサイト変態により組織が形成される際に最初期に観察される構造の選択性は界面エネルギーの大きさだけでは説明できず、弾性歪エネルギーが大きな影響を与える大きさで生じていることが示唆された。今後、弾性歪エネルギーを定量的に見積もることができれば、初期組織の選択が発生する組織の具体的な大きさのオーダーを解明することが可能である。本研究で得られた知見は、実験的に観察することが極めて困難であり、いまだ不明な点が多いマルテンサイト変態の変態初期の組織形成メカニズム解明につながることを期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to reveal the formation mechanism of the initial stage of the martensitic transformation, which is a room temperature structure of shape memory alloy, the interfacial energy of the twin included in the initial stage structure was evaluated by the first principle calculation in Ti-Ni. Twinning interfacial energy is predicted to be the controlling factor that determines the microstructure in the initial stage. However, the amount of the interfacial energy can not explain the formation process, and consideration of elastic strain energy is needed. Therefore, it was supposed that the structure determination of the initial stage microstructure occurred at a relatively large scale.

研究分野：マルテンサイト変態

キーワード：形状記憶合金 マルテンサイト変態過程 双晶界面エネルギー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マルテンサイト組織が有する転位組織はそれを利用した構造材料や形状記憶合金の力学特性と密接に関係しており、現在までに多種多様な転位組織制御手法が研究されている。既往の研究では焼鈍、析出強化、加工硬化、といったマルテンサイト組織に既に発生した転位の増殖や伝播を抑制する対症療法的手法が考案されているが、マルテンサイト変態によりマルテンサイト組織が形成される際に発生する転位を根本的に制御する手法はほとんど発達していない。

組織中に発生する転位が比較的少なく、組織観察が容易な形状記憶合金のマルテンサイト組織である自己調整組織はバリエーションと呼ばれるマルテンサイトプレートが合わさった構造をもち、特定のバリエーション同士が選択的に結合することで、数種類の双晶界面が形成する。従来論ではバリエーション同士の界面は厳密な双晶関係を有する無歪面であるとされてきた。しかし、近年、一部の界面には約数度の方位差からなる「ギャップ」が存在することが報告されている。この界面のギャップが組織形成時に塑性的に緩和されることが転位を発生させる原因である。発生する転位組織は界面のギャップの構造に依存し、ギャップの構造は界面の種類によりことなるため、自己調整組織に形成される界面の種類を制御できればマルテンサイト変態時に生じる転位組織を制御することが可能である。しかし、現在までに自己調整組織における界面の選択性を明確に説明した例はない。

マルテンサイト変態に伴う自己調整組織の形成過程に着目すると、バリエーション間の界面には2つのバリエーションが界面を形成起点として生じるものと、各々成長してきたバリエーション同士の衝突により形成される界面の2種類が存在する。Ti-Ni-Pd形状記憶合金の自己調整組織において、組織形成の起点となる界面は数学的に約500通り存在するバリエーション間の双晶界面のうち12種類の界面のみが選択され、その後、バリエーション同士の衝突により形成される界面の構造は組織形成の起点となる界面の種類により決定されることが知られている。これは組織形成の起点となるバリエーションが形成される際に強い選択性が存在すること、そしてマルテンサイト変態時の組織形成起点となる構造にはその後形成されるマルテンサイト組織の構造に大きな影響を与えることを示している。組織形成初期にみられる組織の強い選択性はTi-Ni、Ti-Nb-Al形状記憶合金でも同様に観察されているが、強い選択性が生じるメカニズムは解明されていない。したがって、形成起点となる界面の種類を制御できれば、その後形成される組織全体を制御することが可能である。しかし、組織形成初期の構造には組織の積要選択形成起点となる界面を決定している因子は不明である。一般的な組織形成時のエネルギー論で考えると、形成起点となる界面は形成時に生じる弾性歪エネルギーと界面エネルギーの和が最小となるものである。組織形成初期はマルテンサイト相の体積が小さく、表面積の影響が大きいこと、また形成起点となる界面はすべてギャップを持たない厳密な双晶関係を有する無歪面であるため、弾性歪エネルギーの影響は小さく、形成起点となる界面の選択性には、形成起点の候補となる双晶界面の界面エネルギーの大小関係が大きな影響を与えているはずである。したがって、界面エネルギーに着目して形成起点となる界面の種類を制御することで、自己調整組織に形成される界面の種類を制御することが可能であると考えた。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて申請時の研究の目的はマルテンサイト変態初期の組織の選択性を解明するために、第一原理計算により双晶界面ごとの界面エネルギー定量的に評価し、マルテンサイト変態初期に形成される構造にみられる強い選択性を解明すること。添加元素により界面エネルギーを変化させそれらを制御することが可能かどうかを検討することとした。当初は申請書に記載した通りTi-Ni-Pd形状記憶合金において不規則性をSQS(Special Quasirandom Structure)モデルを用いて表現し、界面エネルギーの定量評価を実施する予定であったが、実際に不規則性を考慮したセルを構築すると計算セルが肥大化し、本プロジェクトで購入した計算機だけでは十分な計算資源を確保できず、研究の遂行が困難であった。したがって最終的に本研究ではTi-Ni-Pd形状記憶合金と同様の組織観察結果があり規則合金であるTi-Ni形状記憶合金において、初期組織の選択性と界面エネルギーの関係、初期構造の制御を目指したPd添加が双晶界面エネルギーに与える影響の解明を実施した。

3. 研究の方法

本研究で行う第一原理計算は一般化密度勾配近似を用いて行い、計算コードとしてVienna Ab initio Simulation Package (VASP)を用いて実施した。双晶界面エネルギーは対象となる双晶界面を含むスーパーセルの全エネルギーと双晶界面を含まないスーパーセルの全エネルギーの差分を計算することで評価する。第一原理計算では周期境界条件を考慮して計算に使用するユニットセルを計算する必要がある。Fig.1にTi-Niの双晶界面を含んだユニットセル(スーパーセル)の一例を示す。セルの周期性を保つために一つのスーパーセルには2つの双晶界面が含まれる。双晶界面近傍は構造緩和により原子位置が大きく変化し、その影響は双

晶界面から原子数層にわたって広がる．したがって，片方の双晶界面の構造緩和がもう一方の双晶界面に影響を与えないよう，十分に大きな双晶面間隔を有するスーパーセルにおいて界面エネルギーの評価を実施する必要がある．Fig.1 に示す通り双晶界面より離れた部分で緩和量が十分小さい領域が存在するようにスーパーセル中の双晶界面の間隔を確保した．本研究で計算したいずれの双晶界面においてもおよそ 20 程度の双晶界面間隔を取ることで，双晶界面間に十分に緩和量が小さい領域が存在し，双晶面間隔の変化に伴う界面エネルギーの変化量 $\pm 5\text{mJ}/\text{m}^2$ 程度に収束した．

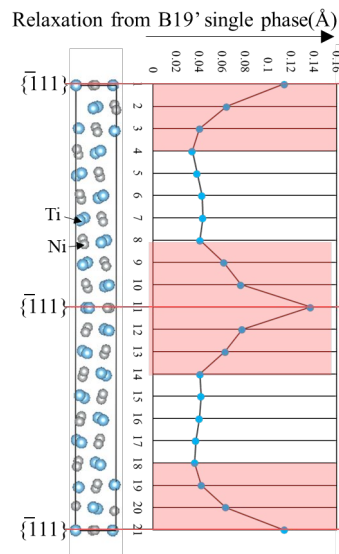


Fig.1 スーパーセル

(1) Ti-Ni 形状記憶合金における初期組織の選択性と界面エネルギーの関係

B2-B19' マルテンサイト変態を生じる TiNi 形状記憶合金のマルテンサイト組織を対象として，変態初期構造の選択性と双晶界面エネルギーの関係を調査した．最初にマルテンサイト変態に関する非線形幾何学 (GNLTM : Geometrically Non-Linear Theory of Martensite Crystallography) を用いてバリエーション間に幾何学的に存在しうる，双晶界面をリストアップし，それらの対象に対して界面エネルギーの計算を実施した．

(2) 初期構造の制御を目指した Pd 添加が双晶界面エネルギーに与える影響

元素添加により界面エネルギーの大小関係を変化させることが可能かどうかを検証するために Pd を例として，元素添加が界面エネルギーに与える影響を評価した．Pd は Ti-Ni 中に添加された際に，Ni と置換される形で固溶することが知られている．Ti-Ni 合金の界面エネルギー評価を行った双晶スーパーセルにおいて，双晶界面近傍の Ni 元素を Pd に置換したスーパーセルにおいて界面エネルギーを評価し，添加前の双晶界面エネルギーと比較した．

4. 研究の成果

(1) Ti-Ni 形状記憶合金における初期組織の選択性と界面エネルギーの関係

TiNi 形状記憶合金には数学的に 552 通りのバリエーションの組み合わせがあるが，組織形成初期に形成されるのはそのうちの 24 通りのみである．Fig.2 に示す通り，TiNi のバリエーションはバリエーション内部にも微細な双晶構造を有しており，TiNi のバリエーション間の双晶界面はこの双晶間のミクロな双晶界面により構成されている．組織観察結果より，これらの双晶界面はすべて厳密な双晶関係を満足しており，組織成長時に発生する弾性歪エネルギーが小さくなる構造を取っている．まず，第一原理計算を双晶界面の構造をリストアップするために，現実の組織と同様の幾何学構造を取ることが可能な双晶界面を GNLTM を用いて計算した．552 種類のバリエーションのペアは幾何学的に等価な構造を有するペアをまとめると Fig.3 に示す 12 グループに分類される．そのうち実際に観察される組織と同様の構造を有する双晶界面は I~V の 5 グループであった．この中で実際の組織で観察された双晶界面はグループ I に属する．これら 5 つの双晶界面の界面エネルギーを第一原理計算により計算した．各双晶界面の界面エネルギーの計算結果を Fig.4 に示す．実際に初期組織として選択さ

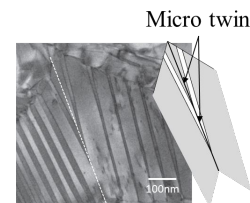


Fig.2 TiNi 合金の双晶界面

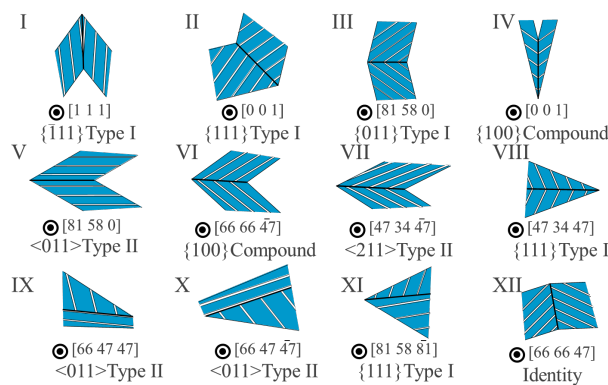


Fig.3 双晶界面グループ

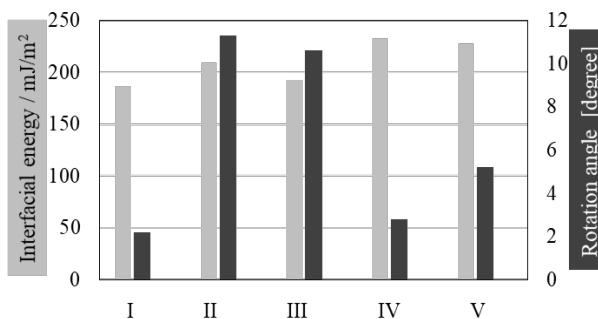


Fig.4 双晶界面エネルギーと剛体回転角

れる双晶界面であるグループ I の双晶界面エネルギーは全ての界面エネルギーの中で最小の値を示すが、それぞれの双晶界面の界面エネルギーのオーダーは同程度であり、実組織で見られる初期組織の強い選択性を説明することは難しい。初期組織形成時のエネルギー障壁は弾性歪エネルギーと双晶界面エネルギーの和であるから、初期組織形成時の双晶界面の選択が生じるスケールが当初の予測よりも大きく弾性歪エネルギーが組織の選択性に影響していることが示唆される。GNLTM によればバリエーション間が厳密な双晶関係を形成するためには、バリエーションの剛体回転が必要である。この剛体回転量は組織形成時に発生する弾性歪エネルギーの指標である。Fig.4 に各双晶界面に生じている剛体回転の角度を示す。グループ I が他より 1 オーダー小さい剛体回転を示しており、グループ I の双晶界面エネルギーが小さく、組織形成時の弾性歪エネルギーも小さい構造であることが明らかとなった。したがって、初期構造として観察される構造の組織の選択は弾性歪エネルギーが大きな影響を与える大きさで生じていることが示唆された。現在、初期構造に発生する弾性歪エネルギーを定量的に評価するために、微小変形理論を用いた解析を行っており、弾性歪エネルギーを定量的に見積もることができれば、初期組織の選択が発生する組織の具体的な大きさのオーダーを解明することが可能である。本研究で得られた知見は、観察が困難であるマルテンサイト変態の変態初期の組織形成メカニズム解明につながることを期待される。また、現在、Ti-Ni 合金に関する幾何学解析と双晶界面エネルギー評価をまとめた結果を学術論文として投稿中である。

(2) 初期構造の制御を目指した Pd 添加が双晶界面エネルギーに与える影響

剛体回転量および双晶界面エネルギーの両方が小さい Ti-Ni 合金の双晶セルの B19' 構造において Ni サイトは二つ存在するため、片方を Pd で置換したスーパーセルの界面エネルギーそれぞれ計算し、界面エネルギーが小さくなる方をそのスーパーセルの双晶界面エネルギーとして評価した。Fig.5 に双晶界面エネルギーおよび剛体回転量がともに小さいグループ I 及びグループ IV において Pd 添加前後の界面エネルギーを示す。双晶界面の種類により Pd 添加により双晶界面エネルギーの大きさの変化の仕方が大きく異なる。本解析では双晶界面中の Pd 濃度が高いため界面エネルギーがかなり大きく変化しているが、実際の固溶体において、元素添加が界面エネルギーに与える影響は本結果と比較して少なくなると考えられることを考慮しても、元素添加により界面エネルギーの大小関係を変化させる可能性があることが示唆された。

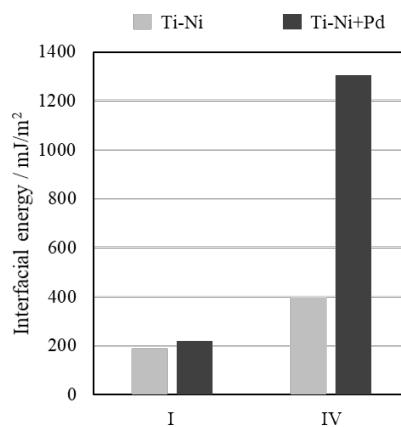


Fig.5 Pd 添加の影響

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 3 件)

1. 永平和也, 寺本武司, 田中克志, TiNi 自己調整組織におけるマルテンサイトバリエーション双晶面の界面エネルギーの第一原理計算, 日本金属学会春期講演大会 (2018) 優秀ポスター賞受賞
2. T. Teramoto, K. Nagahira and K. Tanaka, Interfacial Energy and Geometry of Twin Boundary Between Martensite Variants in TiNi Shape Memory Alloy, MRS fall meeting & exhibit (2018)
3. 寺本武司, 永平和也, 田中克志, TiNi 形状記憶合金のマルテンサイト変態初期組織の選択性と界面エネルギーの関係, 日本金属学会 春期講演大会(2019)

6. 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 田中 克志

ローマ字氏名: Katsushi Tanaka

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。