

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01728

研究課題名(和文)ねじれたドメイン組織に基づく形状記憶合金の機能劣化機構と超長寿命化原理の解明

研究課題名(英文) Design of super-long life shape memory alloy and based on incompatible domain structure

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) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：形状記憶合金を高性能アクチュエータや廃熱利用技術へ幅広く応用するためには長寿命化が必要である。長寿命化のためには、駆動時に材料中に累積する格子欠陥(原子レベルの損傷)を抑制する必要がある。形状記憶合金の内部構造は相変態によって生じるドメイン組織であるが、ドメイン構造内部にはねじれが存在し、格子欠陥の発生源であると考えられる。本研究では、実用化形状記憶合金であるTiNiを用いて、ねじれを消去する幾何学的条件を満足できるように格子定数を添加元素によって制御した合金を作製して、組織・格子欠陥・特性劣化および長寿命化原理を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来知られているねじれ消去の幾何学条件よりも、格子定数への制約が緩い条件を見出したことで、種々の形状記憶合金に応用可能な設計原理を解明できたことに学術的意義がある。また研究に供した合金は耐久性だけでなく加工性にもすぐれ、TiNi合金では不可能であった高出力アクチュエータへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to widely apply shape memory alloys to high-performance actuators and waste heat utilization technologies, it is necessary to extend the functional fatigue life. In order to extend the life, it is necessary to suppress lattice defects (damage at the atomic level) that accumulate in the material during driving. The internal structure of the shape memory alloy is a domain structure formed by phase transformation, but there is twist inside the domain structure, which is considered to be the source of lattice defects. In this research, using TiNi, which is a practical shape memory alloy, an alloy in which the lattice constant is controlled by added elements so as to satisfy the geometrical conditions for eliminating twists is produced. The structure, lattice defects, and performance are examined. The principle of extending the life was clarified.

研究分野：マルテンサイト変態，形状記憶合金，

キーワード：形状記憶合金 マルテンサイト変態 相変態組織

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ニチノール(TiNi)に代表される形状記憶合金の最大の問題の一つは耐久性であり、例えば TiNi 製ステントは 12.2%が施術後 1 年以内に一部破損する(Johnson&Johnson 調べ 2009).100 倍以上長寿命化できれば、より信頼性の高いインプラント、廃熱エンジン、微小アクチュエータ等が実現できる。しかし耐久性の問題は四半世紀以上に渡り未解決である。

形状記憶効果は、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得られるが駆動中に累積する転位によって、形状回復量と発生力の低下や駆動温度シフト等の機能劣化がおり実用的でない。転位累積の本質的機構と抑制法を解明する必要があるが、従来の理解では、ドメイン同士は整合に結合しスムーズにスイッチングするとされており、転位累積の機構を明確に説明できなかった。

ところが申請者は若手研究 A(2012-14)にて、整合と考えられてきたドメイン境界に隠然と「ねじれ」が存在することを発見した。TiNi では「ねじれ」は転位密度 $10^{12}/\text{m}^2$ に相当する転位列を生成し、駆動サイクル毎に新たな転位を形成すると予想される。またねじれたドメインを外力で強制的にスイッチングさせれば転位増殖も起こり得る。よって「ねじれ」を消去すれば形状記憶合金を長寿命化できる可能性がある。そこで基盤研究 B(2015-2017)において、添加元素による格子定数チューニングにより、ねじれを 20 分の 1 (0.1°) まで減少させほぼ消去した TiNi 基多元系合金を設計した。

以上を踏まえ本課題では、このねじれ消去した TiNi 基多元系合金を用いて、駆動時の転位の累積挙動とねじれの関係を明らかにすれば、形状記憶合金の機能劣化機構を解明し、ねじれ消去が長寿命化に有効か検証できると考えた。

2. 研究の目的

ドメイン組織のねじれを低減させた TiNi 基多元系合金を用いて、繰返し駆動に伴う形状記憶特性の転位累積・劣化挙動とねじれの関係を明らかにすることで機能劣化機構を解明し、ねじれ消去による超長寿命形状記憶合金の設計原理を確立する。

3. 研究の方法

「ねじれ」が消去されるニチノール基多元系合金およびニチノール(比較材)にて、特性劣化挙動と「ねじれ」の関係を明らかにし、超長寿命化原理を実証すると共に、ニチノール基の超長寿命形状合金の設計指針を得る。

合金は、高純度原料をアーク溶解して作製し、900 6 時間の均質化処理後に試験片を切り出し観察および試験に供した。

ねじれの消去されたドメイン組織の構造を透過型電子顕微鏡(TEM)ならびに後方散乱電子回折(EBSD)検出器および反射電子(BSE)検出器を搭載した電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により解析した。ドメイン間に成り立つ関係式を、幾何学的非線形性を考慮して運動学的に定式化した。

加熱冷却サイクルによるマルテンサイト変態による転位の累積過程を TEM および SEM-EBSD/BSE 観察によって解明した。また変形前組織の精密解析を行った。熱サイクルは液体窒素および熱湯を用いて 0 ~ 1000 サイクル行った。また示差走査熱量計(DSC)によるサイクル試験も行った。

無応力下での繰返し変態に伴う変態温度シフトとねじれとの関係を明らかにする．マルテンサイト状態で予歪みを与えた試料の変態温度シフトも測定した．

応力を負荷して形状記憶効果による駆動を反復させ，回復歪み・駆動温度・発生応力のサイクル数依存性と「ねじれ」の関係を明らかにした．応力値は 50MPa および 100MPa として，変態点を含む温度範囲内において 100 サイクルまで実施した．

4. 研究成果

電子顕微鏡観察の結果，ねじれの消失した合金においては，マルテンサイトバリエーションが{111}type I もしくは<211>type II 双晶により結合した3重点を形成していることがわかった．さらにこれら3重点の連鎖によってよりスケールの大きな組織が形成されていた．このことから，3重点の形成条件を満足するマルテンサイトバリエーション3つが単位構造となっており，それら単位構造がさらに連鎖してゆく幾何学条件の存在を示唆していると考えられる．

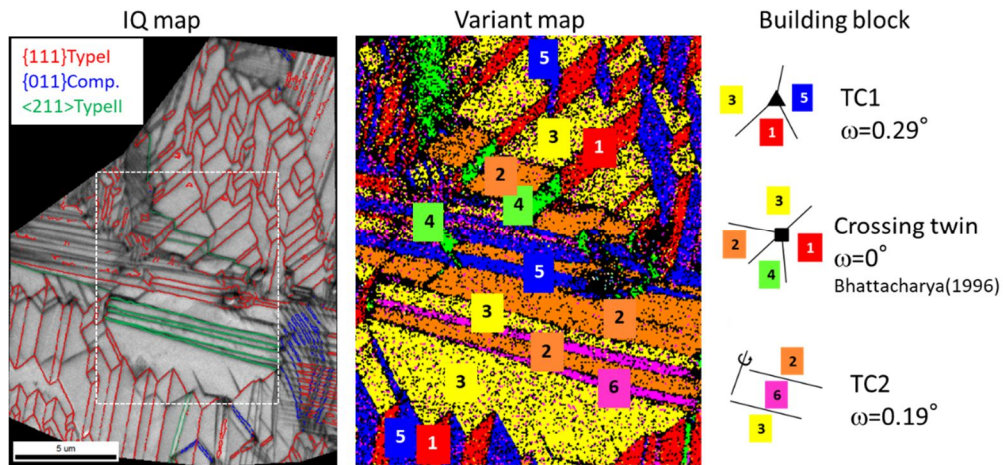


図1:ねじれ消去にともない3重点が連鎖したマルテンサイト組織のEBSD像

マルテンサイトバリエーションが3重点を形成する条件を，rank-1 接続に基づき定式化した (Triplet condition: TC) . 数学的には3重点は4種存在し，研究中の合金ではそのうち2種の3重点において回位強度が 0.1° オーダーまで小さくなっていることがわかった．またミネソタ大のグループが提唱している cofactor 条件(CC)と比較すると，CC ならば TC であるが，その逆は成り立たないことも証明できた．すなわち，組織形成時に rank-1 接続がたまため転位が発生しない無拡散変態組織を形成するための

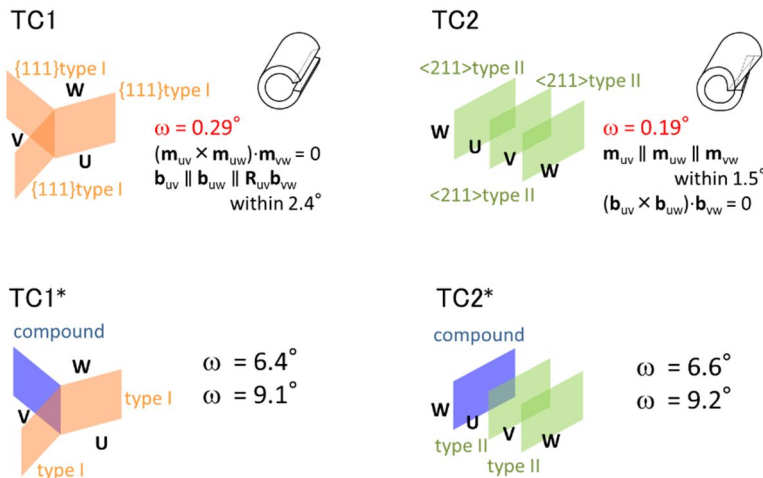


図2:TC 条件を満足する4種の3重点と，本合金における3重点の回位強度．各 TC の満足すべき条件は，格子変形の固有値 α, β, γ を用いて定式化している．

格子定数条件は, TC の方が CC よりも緩く, 合金組成の自由度が高いことが示された.

応力下・無応力下において繰り返し駆動サイクル試験を行ったところ, TC を満足する合金では変態温度シフトや形状回復ひずみの低下が抑制されていた. TC を満足した合金ではサイクル試験後に転位がほとんど発生していないことが, 電子顕微鏡, 硬さ試験, 引張試験から明らかになった.

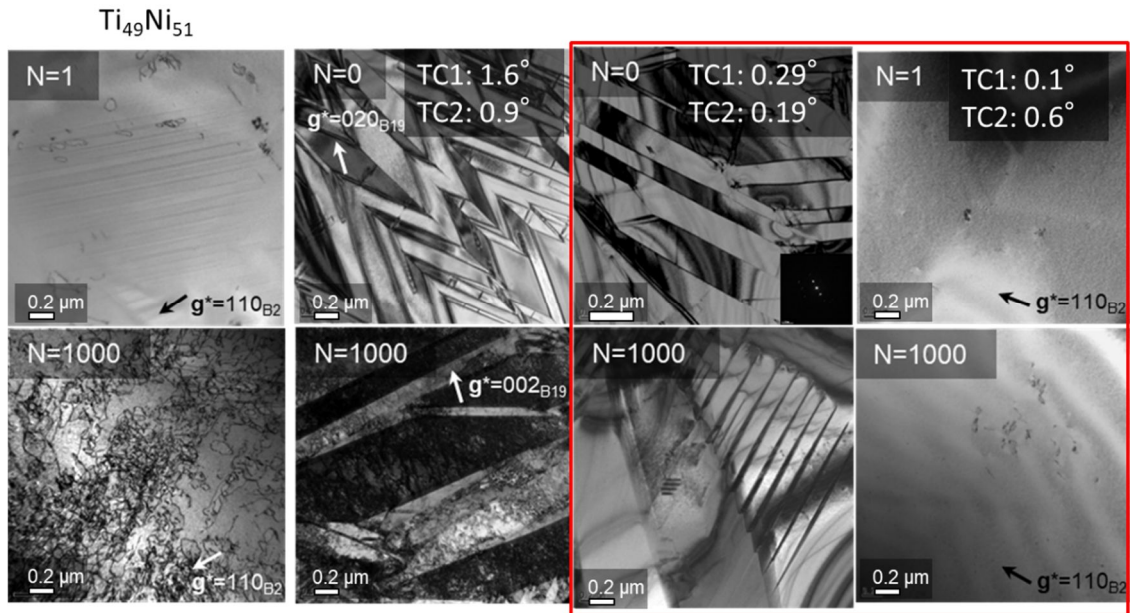


図3: TC からの偏差と無応力下での熱サイクル試験後の転位組織の関係. 赤枠で囲った2合金では, TC がほぼ満足された結果, 転位の累積が1000サイクル後においてもほとんど見られない.

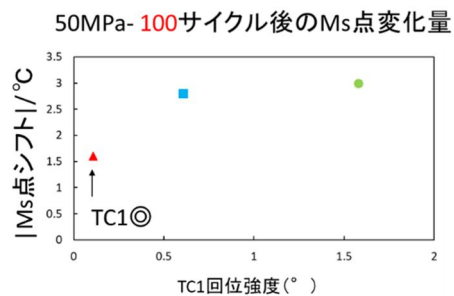
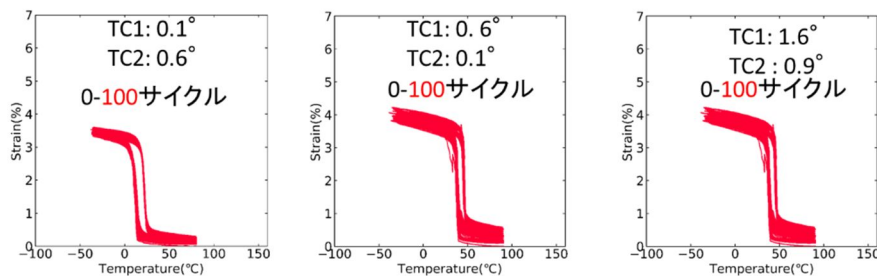


図4: 応力下での形状回復挙動および Ms 点シフトと TC の関係

以上のことから, マルテンサイトバリエーション間の不適合性(ねじれ)は, 繰り返し駆動にともなう転位発生の主因であり, ねじれを消去することで耐久性を向上できることがわかった. また従来いられている Cofactor 条件よりも格子定数に対する制約が緩和された Triplet 条件により, 耐久性に優れた形状記憶合金を設計できることも明らかになった.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4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 Tomonari Inamura	4. 巻 173
2. 論文標題 Geometry of kink microstructure analysed by rank-1 connection	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 270-280
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.actamat.2019.05.023	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 Y. Shinohara, Y. Matsumoto, M. Tahara, H. Hosoda, T. Inamura	4. 巻 1
2. 論文標題 Development of <001>-fiber texture in cold-groove-rolled Ti-Mo-Al-Zr biomedical alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 52-61
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtla.2018.07.008	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 Y. Shinohara, T. Sasaki, M. Tahara, H. Hosoda, T. Inamura	4. 巻 60
2. 論文標題 Goss orientation evolution in Ti-5.5Mo-8Al-6Zr shape memory alloy upon heat treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1890-1897
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.M2019039	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 T. Inamura, Y. Shinohara	4. 巻 61
2. 論文標題 Rank-1 connection of kink bands formed by non-parallel shears	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 870-874
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MM2019005	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Y. Soejima, A. Heima, H. Akamine, T. Inamura, M. Nishida	4. 巻 61
2. 論文標題 Comparison of in situ and TEM observations of thermoelastic martensitic transformation in Ti-Ni shape memory alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials transactions	6. 最初と最後の頁 2107-2114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020219	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12件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Tomonari Inamura
2. 発表標題 Microstructures of martensite and kink resulting from incompatibility between deformations
3. 学会等名 RIMS Workshop: Pattern formation and defects in biology and materials science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomonari Inamura
2. 発表標題 Emergence of power law in martensite microstructure of shape memory alloy
3. 学会等名 Newton Institute Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丸田彩佳, 篠原百合, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也
2. 発表標題 Ti-Ni基形状記憶合金のマルテンサイト変態サイクルに伴う変態温度変化と不適合性の関係
3. 学会等名 第16回ヤングメタラジスト研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丸田彩佳, 篠原百合, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也
2. 発表標題 Ti-Ni基合金のマルテンサイト変態・逆変態サイクルに伴う変態温度変化と不適合性の関係
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomonari Inamura
2. 発表標題 Microscopy study on interface and dynamics of microstructure in shape memory alloy
3. 学会等名 Mathematics and Science: In honour of Sir John Ball (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomonari Inamura
2. 発表標題 Microscopy study on interface and dynamics of microstructure in shape memory alloy
3. 学会等名 MPI-Oberseminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomonari Inamura
2. 発表標題 Analysis of kink deformation based on rank-1 connection
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Millefeuille Structure (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 稲邑朋也
2. 発表標題 Rank-1接続に基づくキンク変形の解析
3. 学会等名 軽金属学会第135回秋期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomonari Inamura
2. 発表標題 Incompatible microstructure of martensite and kink deformation
3. 学会等名 Mathematical design of new materials: strategies and algorithms for the design of alloys and metamaterials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Hara, M. Tahara, T. Inamura, H. Hosoda
2. 発表標題 Slip deformation behavior of a stress-induced martensite single crystal in Ti-6Mo-10Al biomedical shape memory alloy
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Biomedical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Hara, M. Tahara, T. Inamura, H. Hosoda
2. 発表標題 An in-situ observation of slip deformation in a compressed Ti-Mo-Al single crystal
3. 学会等名 Thermec2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Tahara, N. Okano, T. Inamura, H. Hosoda
2. 発表標題 Observation of slip deformation in stress-induced martensite single crystal of Ti-27mol%Nb alloy
3. 学会等名 Thermec2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 Ti-Ni系合金，これを用いた線材，通電アクチュエータ及び温度センサ並びにTi-Ni系合金材の製造方法	発明者 稲色朋也，喜瀬純男ら	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2018/034368	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	西田 稔 (Nishida Minoru) (90183540)	九州大学・総合理工学研究院・教授 (17102)	

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
---------	---------