

令和元年6月17日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2014～2018

課題番号：26220907

研究課題名（和文）形状可変材料のドメインホモ界面ダイナミクスの学理究明と高機能化原理の確立

研究課題名（英文）Quest for fundamental dynamics of domain homo interface in shape change materials and principles for high performance materials

研究代表者

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

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 145,100,000円

研究成果の概要（和文）：医療やエネルギーに用いられる形状記憶合金や圧電材料などの形状可変材料は、形状と、力や磁場などの外場と、発生力などの材料の機能が相互に可逆的に関係する。形状変化の根源はドメインホモ界面の移動によるドメイン変換と相変態である。本材料の高機能化のために、ドメイン界面がスムーズに移動できるドメインホモ界面の構造とダイナミクスを明らかにし、また、高機能化のため、界面構造の制御と第一原理計算による格子軟化の制御により、移動中の摩擦を低減できる指導原理を打ち立て、実際に高・多機能の新形状可変材料を創成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来深く考えられていなかったホモドメイン界面構造を掘り下げ、幾何学的にまた実験的に明らかにした。特に、相安定性と結晶格子の軟化現象を結びつけ、予測した界面のねじれが実在することやその生成過程を明らかにした。本研究により、疲労変化の極めて少ない形状記憶合金、巨大な変形を示すチタン合金や磁場駆動複合材料、より高速応答の可能な強誘電体など、今後の医療・エネルギー分野で大きな工業発展が期待できる新材料を開発できた。

研究成果の概要（英文）：In shape-change materials such as shape memory alloys and piezoelectric materials used for medical and energy applications, external fields such as force and magnetic field and material functions are deeply related each other. The origin of the shape change is the domain rearrangement and phase transformation due to the motion of domain homo interface. In order to improve the material functions, the structure and dynamics of the domain homo interface have been clarified for the smooth motion with low friction. Principles for the control of interface structure and lattice softening from the first principle calculations have been established to reduce the friction of motion for the enhancement of higher functionality. Moreover, several multifunctional and high performance new shape change materials have been developed.

研究分野：材料工学

キーワード：形状可変材料 相変態 第一原理計算 界面制御 医療・エネルギー材料 多機能材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

日本のエネルギーと医療の革新のために、革新的デバイスや革新的治療法などが求められており、それらをもたらす材料技術が重要である。特に形状可変材料は、これら革新技術のための新材料として利用が増えつつある。例えば、エネルギーハーベスティングには強誘電体が、ステントなどの血管治療には形状記憶・超弾性材料が使われるようになってきた。これらの形状可変材料の機能発現は、磁場、電場、応力場などの外場が印可されることで、材料中に形成されている方位の異なるドメイン（兄弟晶）間の界面が移動してドメインの量比が変化し、結晶方位に依存した異方性の発現が原因である。各ドメイン量と外形が連動するため、ドメイン量（＝形状）を可逆的に制御、あるいは逆にチューニングできる材料が形状可変材料である。本材料の特性向上には、外場に有利なドメインを素早く成長・発達させることが必要であり、ドメインの構造や界面移動のダイナミクスについての基礎学理を解明し深化させることが求められている。

2. 研究の目的

これまで、形状記憶合金や圧電材料は、金属材料と無機材料として別個に研究されていたが、共に低温相の低結晶対称性に起因する異方性を活かした形状可変材料である。このため、材料種によらず、ドメインホモ界面の構造の共通学理を解明し、その移動のダイナミクスを確立することと、形状可変性とそれに付随する強磁性や強誘電性などのセンサー・アクチュエータとなる物性のチューニング機能を深化させるための一般的原理を確立することが、材料革新の礎として重要である。また、応力、電場、磁場などの外場に高速可逆的に反応しドメイン変換を起こすために必要となるドメインホモ界面の構造と移動ダイナミクスについて、金属、無機、プロセス、計算という異分野の専門家チームが協働することで、材料に依らない共通学理を導き、また、それにより高機能化発現の指導原理を打ち立て、実際に、材料設計により革新的新材料を創成することを目指した。大きく、下記の二つの目的を立て、それを5項目に別け研究することとした。

3. 研究の方法

ドメインホモ界面の構造とそのダイナミクスを本質的に解明し、高機能化の学理を構築し、新材料創成を実現するために、上記の目的に従い、課題として以下の5項目を設定した。

- (1) ドメインホモ界面幾何学
- (2) 相安定性によるホモ界面
- (3) ホモ界面の構造と解析
- (4) ホモ界面と力学・圧電・磁気特性
- (5) ホモ界面の原子・界面ダイナミクス

形状可変材料として、形状記憶合金、圧電材料、磁性形状記憶合金を取り上げた。また、異分野チームで材料によらない共通原理の究明を目指した。特に、実験的に材料研究を行うだけで無く、第一原理計算も駆使し、格子軟化挙動や相安定性を評価した。さらに、単一ホモ界面易動度の評価のため、単結晶や微小材料試験機の利用など評価法も発展させた。

4. 研究成果

(1) 立方晶－（斜方晶、単斜晶、正方晶、菱面体晶）変態について、格子定数を因子としてホモ界面の幾何学を理論解析した。ホモ界面でのねじれの大きさと軸を評価して、数学的に可能な全ドメインホモ界面の評価を行い、ねじれの残留する界面が必ず存在することを明らかにした。また立方晶－斜方晶、立方晶－単斜晶変態において、特定のねじれが完全に消滅する格子定数比が存在することを見出し、摩擦ゼロの材料設計指針を確立できた。本成果を発展させ、長周期積層構造を有するマグネシウム合金にみられるキンク界面をドメインホモ界面と捉えて、キンク変形の幾何学理論の構築に挑戦した結果、キンク変形で生じるドメイン組織は形状記憶合金と同様の幾何学条件で記述できることと、金属ではほとんど見られない「回位」が組織形成と材料強度に大きく影響すること明らかにした。これらドメイン制御の幾何学条件から全く新しい組織形成・強化原理の理論化ができ、当初予想以上の成果は得られた。

(2) 相安定性について Ti-Nb、Ti-Mo 合金の α 相と β 相の相境界近傍での第一原理計算により相安定性（図 1）と変態ひずみに及ぼす第三元素の影響を定量的に評価した。これにより、形状可変材料の変態ひずみの向上のための合金設計を可能にし、相定性と変態温度に相関性を見出し、普遍的な設計原理を提示できた。格子軟化挙動については β 型 Ti 合金のフォノンの第一原理計算を行い、Nb、Mo 濃度の低下に伴いソフトモードが現れることを見出した。当初計画していたフォノンの第一原理計算により定性的な理解が進んだ結果、デバيمodelにより、相安定性の温度依存性を計算できるようになり Ti 系での新規形状記憶合金の設計ができた。さらに多種多様な形状可変材料について、第一原理計算で得られた説明変数と、変態温度の実験結果を被説明変数とした人工ニューラルネットワークを構築し、第一原理計算と機械学習を併用した変態温度の予測手法を開発し、第一原理計算とデバيمodelから算出された変態温度の予測

精度より当初計画を上回る高精度の予測手法の開発に成功した。

(3) ホモ界面・ドメイン構造を、高分解能透過型電子顕微鏡、各種その場観察アタッチメント搭載の走査型電子顕微鏡および高速ビデオカメラ搭載の光学顕微鏡を用いて静的・動的に解析した結果、ねじれが実在すること、ねじれた界面は成長するドメイン同士の衝突によって生じ、核形成の起点となるホモ界面にはねじれが存在しないことなどを明らかにし、ドメイン構造の学理を深化できた(図2)。さらに、応力下においては、ねじれたホモ界面の易動度が、ねじれないものに比べて低くなることを初めて実験的に明らかにできた。応力誘起マルテンサイト相と母相のホモ界面の解析では、チタン系超弾性合金単結晶試料を用いて系統的解析を行い、応力誘起マルテンサイト変態の本質的理解につながる従来の現象論的解釈では説明できない挙動を見出した(図3)。引張歪み下で成長したPZT薄膜では、製膜後の冷却過程で強誘電体相に相転移後、温度低下に伴ってドメイン構造が2段階で変化することを見つけ、冷却過程制御によるドメイン構造制御の可能性を見出した。

(4) 材料の機械的特性におけるドメイン構造の寄与に関して、マクロ材料から特定の結晶方位を有する5~数10 μm 寸法の単結晶や双結晶からなる微小機械試験片を集束イオンビームで作製する技術を確認させ、結晶材料では機械的特性にサイズ効果の他に結晶方位依存性も影響すること、多結晶材料ではサイズ効果の影響が軽微なることを明らかにした。また、非鉛圧電体膜でも、電界下のドメイン構造変化を用いることで大きな圧電性が得られることを確認した。さらに、強弾性ドメインの形成過程を検討し、ドメイン構造制御の可能性を明らかにでき、電界下の強弾性ドメイン構造変化による大きな圧電性発現が非鉛圧電体でも可能なことなど、本コンセプトの汎用性を確認でき、当初計画以上の成果が得られた。

(5) 単一ドメイン界面易動度の評価を行うことができる微小機械試験法や電圧印加時のその場結晶構造変化解析において数十ナノ秒の時間分解X線回折測定法を確立した。作製に成功したPb(Zr, Ti)O₃単結晶膜に適用することで、ホモ界面ダイナミクスとしてナノ秒までの高速応答が可能なことなどを明らかにした(図4)。さらに分極処理を行い大きなホモ界面の移動に伴うドメイン構造変化を初めて解明した。磁性形状記憶合金複合材料では、CT測定を深化させ、材料内部の局所的変形をミクロンレベルで定量評価する手法を確立し、新材料の開発の指導原理指針を得た。

材料開発の例として、相安定性の観点から開発した巨大歪みを有する新生体用Ti基超弾性合金、多結晶合金を粉砕し作製した粒子を用いても、単結晶に匹敵する巨大磁気歪みを示すNiMnGa磁性形状記憶合金粒子分散樹脂複合材料(図5)をがある。さらに、ドメインホモ界面を制御したTi-Ni基合金では、既知の整合ドメインホモ界面の形成条件を完全に満足していなくても双晶結合だけからなるモザイク状の特異な組織が出現し、本Ti-Ni系多元系合金は従来のニチノールに比べ形状記憶特性が安定していることを明らかにした。さらにレントゲンとMRI造影性に優れるAuCuAl生体用形状記憶合金など、多くの革新的な高・多機能形状可変材料を創出し、研究計画を超える研究成果を得ることができた。

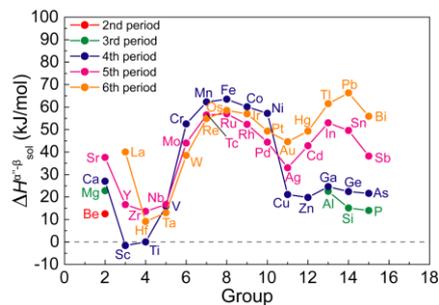


図1 TiNbX合金の α'' 相と β 相の溶解熱量差の第一原理計算結果

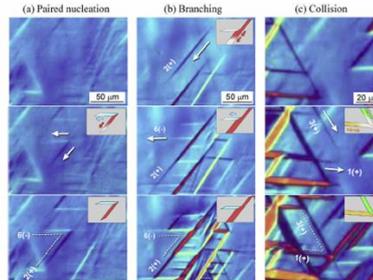


図2 ドメイン形成のその場観察

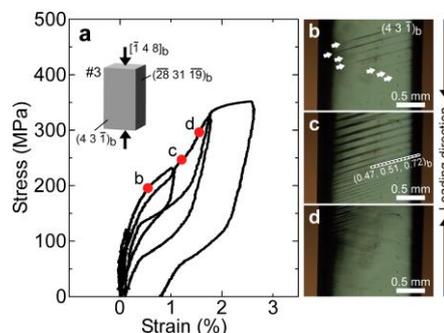


図3 Ti基単結晶合金の応力誘起変態におけるホモ界面のその場観察

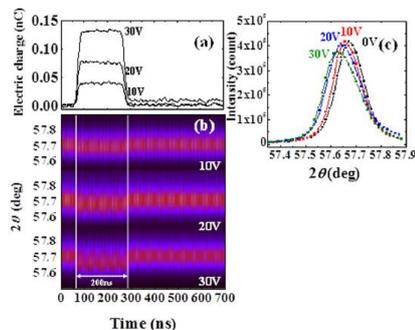


図4 PZTのナノ秒での相変態

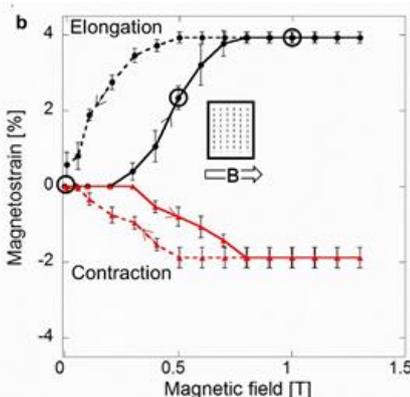


図5 NiMnGa磁性形状記憶粒子分散複合材料の巨大磁気歪み

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 137 件)

- ① P. Sratong-on, V. A. Chernenko, J. Feuchtwanger, H. Hosoda, “Magnetic field-induced rubber-like behavior in Ni-Mn-Ga particles/polymer composite”, *Scientific Reports*, 9, (2019) 545-549, 査読有
DOI: 10.1038/s41598-019-40189-2
- ② Kenji Goto, Akira Umise, Masaki Tahara, Hideki Hosoda, “Compressive Deformation Behavior and Magnetic Susceptibility of Au₂CuAl Biomedical Shape Memory Alloys”, *Materials Transactions*, 60 (2019) 662-665, 査読有
DOI: 10.2320/matertrans.MB201810
- ③ P. Sratong-on, M. Tahara, T. Inamura, V. Chernenko, H. Hosoda, “Compression response of Ni-Mn-Ga/silicone composite and study of three-dimensional deformation of particles”, *Smart Materials and Structures*, 27 (2018) 85024, 査読有
DOI: 10.1088/1361-665X/aacdbf
- ④ V. A. Chernenko, V. A. L'vov, S. Kabra, I. R. Aseguinolaza, M. Kohl, H. Hosoda, J. M. Barandiaran, “Large An hysteretic Deformation of Shape Memory Alloys at Postcritical Temperatures and Stresses”, *Physica Status Solidi B*, 255 (2018) 1700273, 査読有
DOI: 10.1002/pssb.201700273
- ⑤ Daichi Ichinose, Takao Shimizu, Osami Sakata, Tomoaki Yamada, and Hiroshi Funakubo, “Domain structure transition from two to three dimensions in tensile strained (100)/(001)-oriented epitaxial tetragonal PZT film”, *Applied Physics Letters*, 113 (2018) 132905-1-5, 査読有
DOI: 10.1063/1.5042470
- ⑥ Tomiaki Yamada, Daisuke Ito, Tomas Sluka, Osami Sakata, Hidenori Tanaka, Hiroshi Funakubo, Takahiro Namazu, Naoki Wakiya, Masahito Yoshino, Takanori Nagasaki, Nava Setter, “Charge screening strategy for domain pattern control in nano-scale ferroelectric systems”, *Scientific Reports*, 7 (2017) 5236-1-9, 査読有
DOI: 10.1038/s41598-017-05475-x
- ⑦ Masaki Tahara Masaki, Nao Okano, Tomonari Inamura, Hideki Hosoda, “Plastic deformation behaviour of single-crystalline martensite of Ti-Nb shape memory alloy”, *Scientific Reports*, 7 (2017) 15715, 査読有
DOI: 10.1038/s41598-017-15877-6
- ⑧ Daichi Minami, Tokuteru Uesugi, Yorinobu Takigawa, Kenji Higashi, “First-principles study of transformation strains and phase stabilities in α ” and β Ti-Nb-X alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, 716 (2017) 37-45, 査読有
DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.05.046
- ⑨ Haidong Lu, Shi Liu, Ziyu Ye, Shintaro Yasui, Hiroshi Funakubo, Andrew M. Rappe, Alexei Gruverman, “Asymmetry in mechanical polarization switching”, *Applied Physics Letters*, 110 (2017) 222903, 査読有
DOI: 10.1063/1.4983381
- ⑩ Seiji Nakashima, Osami Sakata, Hiroshi Funakubo, Takao Shimizu, Daichi Ichinose, Kota Takayama, Yasuhiro Imai, Hironori Fujisawa, Masaru Shimizu, “Electric-field-induced lattice distortion in epitaxial BiFeO₃ thin films as determined by in situ time-resolved X-ray diffraction”, *Applied Physics Letters*, 110 (2017) 082907, 査読有
DOI: 10.1063/1.5000495
- ⑪ Kazuki Endoh, Masaki Tahara, Tomonari Inamura, Hideki Hosoda, “Effect of Sn and Zr addition on the martensitic transformation behavior of Ti-Mo shape memory alloys”, *Journal of Alloy and Compounds*, 695 (2017) 76-82, 査読有
DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.108
- ⑫ 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
DOI: 10.1016/j.actamat.2016.11.024
- ⑬ Takeshi Teramoto, Masaki Tahara, Hideki Hosoda and Tomonari Inamura, “Lattice Parameter Dependence of Kinematic Compatibility in Martensite Microstructure of Cubic-Orthorhombic Transformation”, *Materials Transactions*, 57 (2016) 751-754, 査読有
DOI: 10.2320/matertrans.M2015456]
- ⑭ Yoshitaka Ehara, Shintaro Yasui, Takahiro Oikawa, Takahisa Shiraishi, Naoya Oshima,

Tomoaki Yamada, Yasuhiko Imai, Osami Sakata, Hiroshi Funakubo, “Large irreversible non-180° domain switching after poling treatment in Pb(Zr, Ti)O₃ films”, Applied Physics Letters, 108 (2016) 212901, 査読有
DOI: 10.1063/1.4951672

- ⑮ M. Tahara, T. Kanaya, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, “Heating-induced martensitic transformation and time-dependent shape memory behavior of Ti-Nb-O alloy”, Acta Materialia, 80 (2014) 317-326, 査読有
DOI: 10.1016/j.actamat.2014.07.012

[学会発表] (計 484 件)

- ① Hideki Hosoda, Serizawa Rui, Toriyabe Ayano, Goto Kenji, Umise Akira, Tahara Masaki and Masato Sone, Takao Hanawa, “Recent development of AuCuAl biomedical superelastic alloys”, Thermec 2018 (International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials), Paris, France, 2018. Keynote.
- ② Hideki Hosoda, “Superelastic behavior of AuCuAl biomedical shape memory alloy single crystals using micro mechanical testing”, International Forum on Functional Materials, June 27-29, 2017, Jeju, Korea
- ③ H. Hosoda, H. Kawabe, P. Sratong-on, and T. Inamura, “Microstructural Evaluation of NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy Particles Embedded in Polymer Using X-ray Computed Tomography”, International Conference on Modern Materials & Technology 2016 (CIMTEC2016), Perugia, Italy, June 5-10, 2016.
- ④ Hideki Hosoda, Takuya Ishigaki, Tomonari Inamura: “Effect of Fe addition on mechanical properties of Ti-Au near-eutectoid alloys”, Thermec 2016, Graz, Austria, May 29-Jun. 3, 2016.
- ⑤ H. Hosoda, H. Kawabe, P. Sratong-on, T. Inamura, V. A. Chernenko: “Deformation of NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy Particles Embedded in Polymer”, EMN Spain 2015, San Sebastian, Spain, Aug. 13- Sep. 9, 2015.

[図書] (計 8 件)

- ① 稲邑 朋也、細田秀樹 他 (計 83 名、編集責任者 成島尚之、中野貴由)、バイオマテリアル研究の最前線、日本金属学会、2014、250

[産業財産権]

○出願状況 (計 7 件)

名称：超弾性合金

発明者：細田秀樹、稲邑朋也、田原正樹、篠原百合、淵脇康太、後藤研滋

権利者：東京工業大学、田中貴金属工業株式会社

種類：特許

番号：特願 2014-216449

出願年：2014 年

国内外の別：国内

○取得状況 (計 2 件)

名称：超弾性合金

発明者：細田秀樹、稲邑朋也、田原正樹、盛田智彦、海瀬晃、土井雄介、後藤研滋

権利者：東京工業大学、田中貴金属工業株式会社

種類：特許

番号：特許第 6206872 号

取得年：2017

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

www.mater.pi.titech.ac.jp

<http://f-lab.iem.titech.ac.jp/f-lab.htm>

<http://www.ames.pi.titech.ac.jp/index.html>

<https://tokuteruuesugi.jimdo.com/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：上杉 徳照
ローマ字氏名：(UESUGI, tokuteru)
所属研究機関名：大阪府立大学
部局名：工学系研究科
職名：准教授
研究者番号 (8 桁)：10405342

研究分担者氏名：曾根 正人
ローマ字氏名：(SONE, masato)
所属研究機関名：東京工業大学
部局名：科学技術創成研究院
職名：教授
研究者番号 (8 桁)：30323752

研究分担者氏名：稲邑 朋也
ローマ字氏名：(INAMURA, tomonari)
所属研究機関名：東京工業大学
部局名：科学技術創成研究院
職名：教授
研究者番号 (8 桁)：60361771

研究分担者氏名：田原 正樹
ローマ字氏名：(TAHARA, masaki)
所属研究機関名：東京工業大学
部局名：科学技術創成研究院
職名：助教
研究者番号 (8 桁)：80610146

研究分担者氏名：舟窪 浩
ローマ字氏名：(FUNAKUBO, hiroshi)
所属研究機関名：東京工業大学
部局名：物質理工学院
職名：教授
研究者番号 (8 桁)：90219080

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：金高 弘恭
ローマ字氏名：(KANETAKA, hiroyasu)
研究協力者氏名：Chang, Tsu-Fu Mark
ローマ字氏名：(CHANG, tsu-fu mark)
研究協力者氏名：篠原 百合
ローマ字氏名：(SHINOHARA, yuri)
研究協力者氏名：Chernenko Volodymyr
ローマ字氏名：(CHERNEMKO, volodymyr)

※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。