

研究終了報告書

「無拡散変態ナノ組織の幾何と形状記憶特性」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：稲邑 朋也

1. 研究のねらい

本研究は、形状記憶合金の長寿命化を達成するために、形状記憶効果による駆動に伴う格子欠陥の累積が生じない特異な無拡散変態ナノ組織の出現条件を、組織および格子定数が満たすべき幾何学的条件の観点から明らかにし、高性能アクチュエータ材料の設計指導原理を得ることを狙いとしている。

ニチノール(TiNi)に代表される形状記憶合金には、ゴムの様にしなやかに変形できる「超弾性」と、変形しても加熱すると元の形に戻る「形状記憶効果」の2通りの機能がある。「超弾性」は医療分野を中心に幅広く応用されている。一方で形状記憶効果は、革新的なインプラント、廃熱エンジン、アクチュエータ等への応用が四半世紀にわたり切望されているが、繰り返し駆動時に1サイクル目から機能劣化が生じるため社会実装はあまり進んでいない。

形状記憶効果は、マルテンサイト変態によるドメイン構造のスイッチングと正・逆変態のサイクルで駆動するが、駆動中に累積する格子欠陥(転位)が原因で形状回復能の低下や駆動温度変化などの機能劣化が起こる。しかし格子欠陥の発生源はこれまで明らかにされてこなかった。これに対して本研究代表者は、無拡散相変態組織には隠然とドメイン間の「ねじれ」が存在し機能劣化を引き起こす主因となっている可能性を明らかにしている。「ねじれ」は相変態前後の格子定数によって一意的に決定されるので、ねじれ消去条件を数学的に明らかにすれば、添加元素による格子定数制御によって「ねじれ」を解消した合金の設計が可能である。

本研究では、この「ねじれ」を解消するために合金の格子定数が満たすべき幾何条件を明確にするとともに、「ねじれ」を消去した合金の組織と形状記憶特性を評価して、本材料設計指針の有効性を明らかにする。

2. 研究成果

(1) 概要

申請者が開発した Ti-Ni-Cu-X 合金において、原子レベルで整合な界面(双晶界面)だけからなる極めて特異な無拡散相変態組織を見出している。以下、この組織を「コンパチブル組織」と呼ぶ。本研究のねらいを達成するために、まず本合金のコンパチブル組織の構造と出現条件を明らかにした。

透過型電子顕微鏡観察(TEM)により、コンパチブル組織の構造を解析した結果、ドメイン間の界面はすべて双晶界面であり、高指数晶癖面に由来する非整合な界面は見当たらなかった。従来の形状記憶合金では、必ず晶癖面に由来する非整合なマルテンサイト/マルテンサイト界面が存在するのだが、本合金では双晶界面だけからなる極めて稀な組織が出現しており、これを可能にする新たな幾何学条件の存在が強く示唆された。ドメイン組織は主に、{111}typeI 双晶によりドメインが結合した3重点、および<211>typeII 双晶でドメインが結合した束、を基本構造としていることが分かった。Rank-1 接続の解析から、前者の回位は 0.11° (楔型)、後者の回位は 0.57° (ねじれ型)であることが分かった。これらの結合は、従来知られている形状記憶合金においては、数 $^\circ$ オーダーの回位を発生させてしまうが、本合金では極めて小さな回位強度に抑えられていることがわかる。以上の観察結果に基づき、ドメイン間の3重点において回位が消失する条件を定式化し、Triplet condition (TC)と名付けた。

上記の TC を満足する合金を、無応力下で変態・変態させて、転位の増殖挙動を観察した。TiNiでは、たった10サイクルで多数の転位ループが形成するのに対して、TCを満足する新合金では、まったく転位が発生せず、1000 サイクル後においても、転位が発生している場所を探すことのほうが難しい状態であった。すなわち、TC を満足することによって無拡散変態ナノ組織形成にともない転位がほとんど発生しないことが明らかになった。

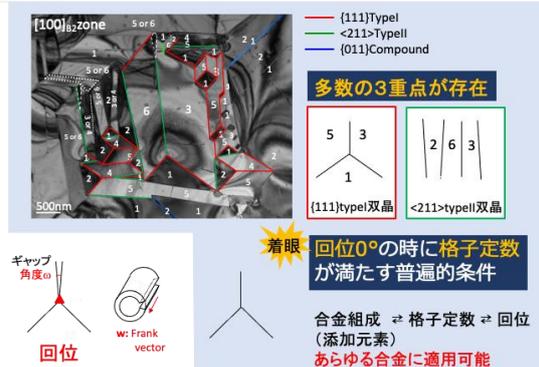
熱分析の結果、正・逆変態を1000サイクル与えても変態温度の変化は 1°C 以下であり、10 サイクルで 30°C 近く変態温度がシフトしてしまう従来のニチノールに比べて遥かに高い耐久性を有していることが明らかとなった。応力下の繰り返し形状回復試験においても、TC からのズレが増加するほど機能劣化が進行しやすいことが明らかとなった。

以上の結果から、TC を満足するように格子定数を制御(合金組成を選定)することで長寿命な形状記憶合金を設計できることが明らかとなった。

(2) 詳細

研究テーマ A「ナノドメイン組織の電顕観察」

本合金において、古典的な無拡散変態組織とは全く異なる、双晶界面だけからなる極めて特異な相変態組織が出現することを発見した。この組織では、多数のドメイン3重点が形成され、それらが連鎖することでより大きなスケールの組織が形成されていることが電子顕微



鏡観察の結果明らかになった。この結果は長寿命形状記憶合金の設計の鍵になるだけでなく、鉄鋼やセラミクスなども含めた無拡散変態組織に対する理解の深化と新たな材料設計のヒントになる成果と位置付けられる。

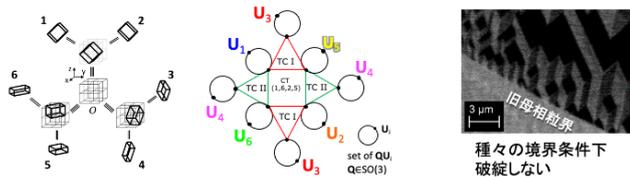
達成状況: 達成

研究テーマ B「コンパチブル条件 (Triplet condition (TC)) の数学理論」

母相・マルテンサイト相の結晶系を限定せず、一般的な形で、マルテンサイト相の3重点を形成するための幾何学条件を定式化し、Triplet Condition (TC)を名付けた。マルテンサイトバリエーション同士は rank-1 接続により双晶関係を満たすとし、3重点を形成するための条件を導いた。それにともない、TCを満たす3重点は、一般に4種類存在

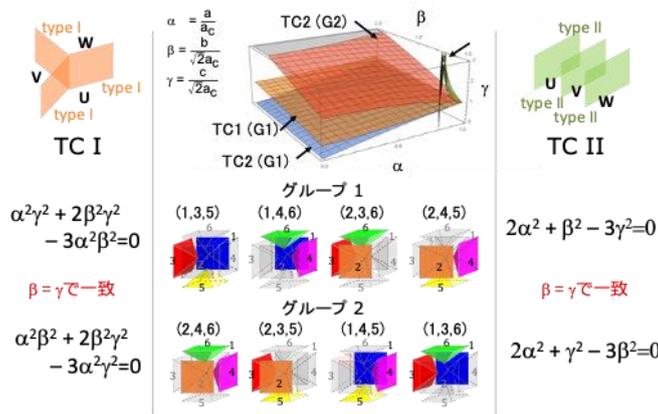
命題3 $U, V, W \in \mathbb{R}^{3 \times 3}_{\text{sym}+}$ を相異なる3つのマルテンサイトバリエーションの変形勾配とし、 (V, b, m) は V と W の双晶要素であるとする。この時、
 $(Vb)^T \text{cof}(V^2 - U^2)m = 0, \text{tr}(U^{-1}V^2U^{-1}) - |b|^2|U^{-1}m|^2 / 2 \geq 3$ 晶系に依存しない一般形
 が満足されるならば、またその時に限り、 $R(V + \lambda b \otimes m) = U + a \otimes n$, は全ての $\lambda \in [0, 1]$ において解 $R \in \text{SO}(3)$, $a, n \in \mathbb{R}^3$ をもつ。

TC ⇔ 全バリエーションが任意の体積比で双晶結合可能



することが明らかとなった。本合金の格子定数を用いて解析すると、本合金では4つのうち2種の3重点で、回位が 0.1° オーダーまで低減されていることがわかった。この2種の3重点は、電子顕微鏡で観察されている3重点と一致した。さらに3重点の連鎖によって、任意の体積率でマルテンサイトバリエーションが結合できることも数学的に証明した。つまり応力下において外力との相互作用下で組織形成したとしても、3重点とその連鎖によってコンパチブルな組織が形成可能であることが示された。ミネソタ大のグループが 2013 年に明らかにした Cofactor condition(CC)が成り立つならば TC であるが、その逆は成り立たず、TC は CC の一般化条件であることを示した。さらに大域的な3重点連鎖条件を詳細にしらべた。

3重点を形成できるバリエーショングループは3グループに分ることができる。3重点を形成できるバリエーショングループは2種類(グループ1, 2)が存在するが、グループ1とグループ2が同時に TC を満足することは数学的に不可能である点である。これはすなわち、バリエーション同士が多様に結合して6バリエーションすべてが3重点で結合した様なコンパチブル組織は



グループ間を超えた大域的なTC組織は存在しない

不可能であることを意味する。しかし4重点に関する詳細な検討を行なった結果、3重点と4重点は TC が満足されていれば連鎖することが可能であり、これこそがよりスケールの大きい「大域的なコンパチブル組織」を可能にする条件であることが明らかとなった。すなわち、TC さえ満足すればコンパチブルな組織が形成され、形状記憶合金を長寿命化できると期待される。

達成状況: 達成

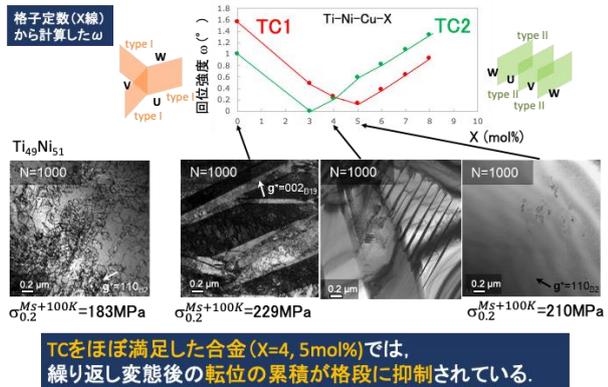
研究テーマ C「ナドメイン組織の形成と転位」

TC条件を満足する合金から、組成をずらした合金を作製し、TCからの偏差が組織形態および転位の累積挙動に与える影響を実験的に評価した。その結果、TCを満足する合金では1000サイクルの繰り返し相変態を行っても転位がほとんど累積しないが、TCからの偏差がおよそ1°程度になると、転位の発生が顕著になることがわかった(図3, 図4)。このことから、TCを満足することで転位の発生を抑制した長寿命形状記憶合金の設計が可能であることがわかった。

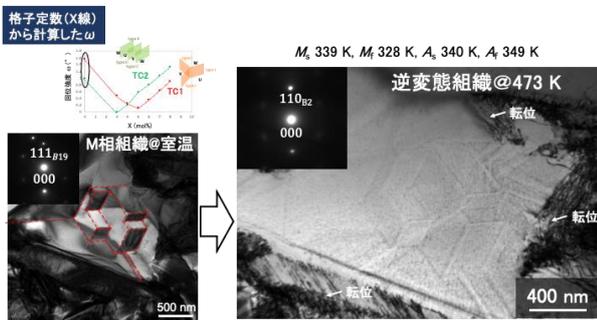
さらに電子顕微鏡内のその場観察をおこなった結果、TCを満足した合金では、組織に転位がまったく形成されないことを証明した。

以上の結果から、TCを満足すれば相変態組織に転位は発生せず、繰り返し変態にともなう転位の累積を抑制できることが明らかになった。

達成状況: 達成



TCをほぼ満足した合金 (X=4, 5mol%)では、繰り返し変態後の転位の累積が格段に抑制されている。



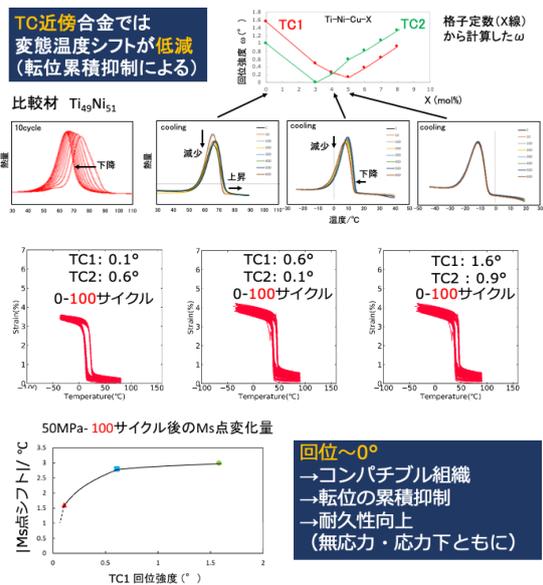
TC連鎖組織(TC1)では回位が1.6°でも転位は発生しない TC組織周囲には転位(蓄積した回転の緩和?)

研究テーマ D「マクロ特性と転位」

無応力下での熱分析による変態温度変化のサイクル数依存性(1000サイクルまで)の測定においては、TC近傍合金では格段に熱サイクルにともなう変態温度シフトが低減されていることがわかった。テーマCの結果を踏まえれば、この変態温度の安定性はTCを満足することによってコンパクト組織が形成され、それによって転位の発生が抑制されたためであると考えられる。

一定応力下での形状記憶特性の繰り返し数依存性を100サイクルまで行った結果、外力による塑性変形にともない残留歪は導入されるものの、TC近傍合金では形状記憶特性の劣化が抑制されていることが明らかとなった。

加工熱処理や析出処理と併用することにより材料強度を上昇させれば、より高い耐久性を持つ合金を実現できると大いに期待できる。 達成状況: 達成



3. 今後の展開

<社会実装>

古河テクノマテリアルと共同で、本合金の生産プロセスを研究し、社会実装を図る予定である。Ti-Ni-Cu-X にくわえ、TC の満足度は低いが比較的良好な繰り返し特性を呈する Ti-Ni-Cu にも実用性があると見込んで研究を展開する。2025年度までには、準工業レベルのインゴット(5kg)に対して50%の加工が可能となるような熱間鍛造条件の探索を完了する予定である。また、材料強化(主に加工硬化)との組み合わせによるさらなる耐久性向上の可能性を2025年度までに検証する。

<学術的展開>

古典的な晶癖面を持たない、特異なマルテンサイト組織が TC を満足することによって発生する事実は、マルテンサイト型相変態の学理の深化をもたらす重要な発見と考えている。2025年度までには、顕微鏡下でのその場相変態観察を実施し、組織形成過程を解析して、なぜ TC の満足によって晶癖面が消失するのかを明らかにする。最も注目すべき点は、本研究で明らかにした組織の幾何に基づいて、マルテンサイト相の核形成・成長および組織形成過程におよぼす力学場の効果を明示する点である。幾何学解析と実験に加えて、有限要素法とフェーズフィールドシミュレーションを用いて実施する予定でありすでに一部着手しており、無拡散変態ナノ組織の力学へと発展させようと考えている。

4. 自己評価

設定した研究目的は概ね達成することができた。特に TC の定式化までこぎつけたことは今後の研究を進展させる上で極めて重要な成果である。研究代表者は幾何学・運動学ベースでしか研究を行ってこなかったが、本領域の終了時には、所謂「力学」への一步を踏み出すことができたと考えている。領域のスローガンである「一步外へ」をようやく実現することができたと考えている。

研究実施体制にも不備はなくコロナ禍による出校停止期間などを除外すればスムーズに研究を進めることができた。また研究費により導入した大型設備(X線回折計、アーク溶解炉など)は研究遂行上大いに役にたった。このように研究費執行状況についても問題はなく有効に執行することができた。

形状記憶合金の長寿命化設計はこの業界の悲願ともいべき挑戦的なテーマであった。従来知られている条件に比べて遥かに扱いやすく実現可能性の高い長寿命化設計の幾何的条件を定式化できたことは、独創性が極めて高い成果であり、無拡散相変態の分野を中心に学術的な波及効果が期待される。また得られた新合金は従来材であるニチノールの生産設備を用いて製造することができるものであり、わが国発の小型強力アクチュエータ材料として様々な用途で社会実装されると期待され、省電力、機器の軽量化、機器の低コスト化を通じて社会・経済に与える波及効果も大いに期待できる。すでに当合金の特許が日本を含め数カ国で認可されている。(出願はさきがけ研究開始前のため業績リストには含めていない)。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:2件

1. Francesco Della Porta, Akira Heima, Yuri Shinohara, Hiroshi Akamine, Minoru Nishida, Tomonari Inamura. *Triplet condition: A new condition of supercompatibility between martensitic phases. Journal of Mechanics and Physics of Solids. 2022, 169, 105050.*

形状記憶合金の耐久性を向上させるためには、相変態時の転位の発生を抑制することが重要である。我々は、マルテンサイトドメインの三重点を可能にする新しい条件 (Triplet condition、TC) を定式化した。特に興味深いのは、立方晶から斜方晶への相変態の場合、TC が cofactor 条件を一般化することを示したことである。さらに Ti-30Ni-20Cu (at%) 合金のマルテンサイト組織を解析し、双晶、3重点 (TC) および 4重点が互いに連結した組織が TC によって形成することを見出し長寿命化設計に応用できる可能性を示した。

2. Hiroshi Akamine, Akira Heima, Yohei Soejima, Masatoshi Mitsuhara, Tomonari Inamura, Minoru Nishida. *Where and when are dislocations induced by thermal cycling in Ti-Ni shape memory alloys?. Acta Materialia. 2023, 244, 118588*

Ti-Ni 形状記憶合金の熱サイクル中に、いつ、どこで、転位が発生するかを明らかにするために、系統的な実験を行った。三次元可視化により、熱サイクル後の転位が複雑な螺旋状に見えるのは比較的単純な細長い転位ループが深さ方向に重複して投影されているためであることがわかった。転位の主たる発生源は晶癖面であり、格子不変変形を担う内部双晶にそった転位ループは正変態ではなく、逆変態で発生したことが明らかになった。

(2) 特許出願

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

T. Inamura, A. Heima, F. Della Porta, Y. Shinohara, M. Nishida, *Abnormal martensite microstructure in TiNi-based alloys not satisfying cofactor condition*, SIAM Conference on Mathematical Aspects of Materials Science, 2021.5.17 (online)(招待講演)

T. Inamura, F. Della Porta, A. Heima, Y. Shinohara, H. Akamine, M. Nishida, *Compatibility condition at triple junction of martensite and unusual microstructure in TiNiCu alloy*, International Conference on Martensitic Transformation (ICOMAT 2022), 2022.3.14 (online)

T. Inamura, *Triplet condition: A condition of supercompatibility between martensite variants*, Microstructures in Elasticity and Phase-Transforming Solids, Heidelberg University, 2022.4.6 (招待講演)

著作物

稲邑朋也, 無拡散変態組織の幾何に基づく形状記憶合金の長寿命化原理. 材料. 71 (2022) pp. 729-734

受賞

T. Inamura, *Most Viewed Presentation Award*, ICOMAT 2022