

称号及び氏名	博士（工学） 南 大地
学位授与の日付	平成 31 年 3 月 31 日
論文名	Development of Prediction Method for Transformation Temperature and its Application to Ti-based Shape Memory Alloys (変態温度予測手法の構築とその Ti 基形状記憶合金への応用)
論文審査委員	主査 東 健司 副査 金野 泰幸 副査 瀧川 順庸 副査 上杉 徳照

## 論文要旨

形状記憶合金とはマルテンサイト変態に起因した形状記憶効果と超弾性と呼ばれる性質を示す金属である。形状記憶効果は、マルテンサイト変態の変態温度以下でその形状を変形させても、変態温度以上に加熱すると元の形状に戻る性質であり、超弾性は変態温度以上の温度で、変形を受けても、応力誘起マルテンサイト変態により、すぐさま元の形状を回復する性質である。形状回復できるひずみ量は形状回復ひずみと呼ばれるが、理論上の最大形状回復ひずみは母相とマルテンサイト相の格子定数の差である変態ひずみで決まる。形状記憶合金は一般金属での弾性ひずみの 10 倍以上の形状回復ひずみを有するという特性を活かして、これまでパイプ継ぎ手、ブラジャー用フレーム、メガネフレーム、携帯電話のアンテナ、炊飯器の圧力調節器などに実用化されてきた。1950 年代に AuCd 合金で形状記憶効果が発見されて以来、これまでに数十種類の形状記憶合金が報告されている。ただし、実用合金として広く用いられることになったのは、形状回復ひずみに優れた NiTi 合金のみである。NiTi 合金を用いた用途は、もはや出尽くした感があり、新たな形状記憶合金の開発とその用途開拓が求められている。

そこで、形状記憶合金の医療への応用が注目されている。生体用形状記憶合金として、これまで歯列矯正ワイヤー、人工歯根などが実用化されているが、今後市場規模の拡大が期待されるのは、ガイドワイヤー、カテーテル、ステントなどの血管内治療デバイスである。血管内治療デバイスの分野においても NiTi 合金はその特性を評価されているが、NiTi 合金ではその構成元素の約半分が Ni であり、長期の使用における生体適合性への悪影響が懸念されている。そこで、生体用 Ni フリー形状記憶合金として、Ti-Nb 合金などの Ti 基形状記憶合金の開発が進められている。

Ti 基形状記憶合金の形状記憶・超弾性効果は  $\beta$  相と呼ばれる体心立方(body-centered cubic: bcc)構造の母相と  $\alpha'$  相と呼ばれる斜方晶マルテンサイト相との相変態に起因する。純 Ti の高温相である  $\beta$  相を母相とする Ti 基形状記憶合金では、変態温度を室温にするため  $\beta$  安定化元素である Nb

や Mo などを適量添加する必要がある。添加量が過剰になると変態温度が低すぎるため、冷却におけるマルテンサイト変態や応力誘起マルテンサイト変態を起こさなくなり形状記憶合金ではなくなるため、合金組成の調整は必須である。

純 Ti のマルテンサイト相の結晶構造は六方最密充填(hexagonal close-packed: hcp)構造であるが、 $\alpha'$ 相は bcc と hcp の中間の構造である。したがって、 $\beta$  安定化元素を添加することで、変態温度を下げるほど、 $\alpha'$ 相の結晶構造は bcc に近くなり、変態ひずみは小さくなる。Ti-Nb 合金などの通常の Ti 基形状記憶合金の変態ひずみは 3%程度と NiTi のその 1/3 程度と小さい。変態ひずみが小さいことは実用上問題であり、その増加を追求する研究が進められている。また、Ti 基合金では  $\beta$  安定化元素を高濃度に含む場合には  $\omega$  相と言われる六方晶の相が析出する。 $\omega$  相が多く析出すると、一般に Ti 基合金は極めて脆くなり、Ti 基形状記憶合金の形状記憶・超弾性効果は消失することが多く、 $\omega$  相の抑制も実用上の課題である。

以上のように Ti 基形状記憶合金の実用化に必要な要件は、使用温度が変態温度となる合金組成において、大きい変態ひずみを示し、かつ  $\omega$  相が抑制されることである。これらの要件を満たす合金は合金組成を調整すれば解決可能と考えられるが、試行錯誤的な実験による合金探索には多くの開発時間を要する。近年、計算機能力の向上により、第一原理計算を用いて添加元素の影響を網羅的に調査し、合金設計を行うことが可能となりつつある。Ti 基形状記憶合金の合金設計にも第一原理計算に基づいた合金設計による開発の加速が期待されている。

Ti 基形状記憶合金の合金設計には、理論的に変態温度を予測することが必要である。理論的には変態温度は母相とマルテンサイト相の自由エネルギーが等しくなる温度である。そのため、フォノン計算から自由エネルギーの格子振動項を計算することができれば、変態温度が算出される。しかし、Ti 基形状記憶合金の  $\beta$  相をはじめ、多くの形状記憶合金の母相ではフォノンの振動数が虚数になるという理由で、変態温度を予測手法が確立されておらず、形状記憶合金の合金設計には至っていない。

生体用 Ni フリー形状記憶合金の実現に向けて、本論文では、形状記憶合金の変態温度を予測する第一原理計算手法を確立するとともに、その Ti 基形状記憶合金への応用を行い、高い変態ひずみを有し、かつ  $\omega$  相を抑制した Ti 基形状記憶合金の合金組成を設計することを目的とした。

本論文は 5 章で構成されるもので、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、研究の背景として形状記憶合金の形状記憶効果と超弾性に関する基礎理論を説明した後に、生体用 Ni フリー形状記憶合金への期待と現状を展望し、Ti 基形状記憶合金の実用化に必要な不可欠な要件が、変態温度の調整、高い変態ひずみ、 $\omega$  相の抑制であることを提示した。さらに、効率的な合金開発に必要な、変態温度の理論的な予測手法が確立されていないことが、現状の課題であることを概説した後に、本課題の重要性を具体的に示す事で、本研究の意義と目的を明確にした。

第 2 章では、第一原理計算を用いて、変態温度が既知の固溶体合金および金属間化合物について、母相とマルテンサイト相のエネルギー差を計算し、変態温度と母相-マルテンサイト相間のエネルギー差の関係を調査した。その結果、両者の間に粗い比例関係が成立することを見出し、見出した比例関係より、母相-マルテンサイト相間のエネルギー差を用いて変態温度を予測できることを明らかにした。

続いて、母相-マルテンサイト相間のエネルギー差に格子振動項を考慮して自由エネルギーを算出することを試みた。Ti-Nb 合金についてフォノン計算を行ったところ、母相である  $\beta$  相ではフォノンの振動数が虚数となった。そこで、Ti-Nb 合金について弾性率を第一原理計算から算出し、デバイモデルを用いることで、母相とマルテンサイト相の自由エネルギーを算出した。得られた母相とマルテンサイト相の自由エネルギーが等しくなる温度から変態温度を算出したところ、母相-マルテンサイト相間のエネルギー差のみから算出した変態温度よりも、予測精度が大きく向上しており、形状記憶合金の変態温度を予測する第一原理計算手法を確立できた。

第 3 章では、変態温度の予測精度を高めるため、第一原理計算だけでなく機械学習を併用した変態温度の予測手法を検討した。変態温度が既知の合金について、第一原理計算で得られた母相-

マルテンサイト相間のエネルギー差および体積弾性率を説明変数とし、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、機械学習を行った。学習済みの人工ニューラルネットワークの予測精度は、自由エネルギーの第一原理計算のみから算出された変態温度の予測精度よりも高く、優れた予測手法を開発することができた。

第4章では、確立した変態温度の予測手法を用いてTi基形状記憶合金の合金組成の設計を行った。開発した機械学習による予測手法は予測精度には優れるが、因果関係が明らかではないため、実験研究者が活用する合金設計に用いるには説明可能性の観点から不十分と判断した。そこで、変態温度と母相-マルテンサイト相間のエネルギー差の比例関係、および自由エネルギーの第一原理計算から変態温度を予測する手法をTi基形状記憶合金に応用した。まず、Ti-Nb-X合金について、変態温度と母相-マルテンサイト相間のエネルギー差の比例関係から算出された変態温度が室温となる条件の下で、大きい変態ひずみと、 $\omega$ 相抑制を示す第三元素Xを46種類の候補元素中から探索したところ、Alが最適化された。さらに、Ti-Nb-Al合金について自由エネルギーの第一原理計算から変態温度を予測し、変態温度、変態ひずみ、 $\omega$ 相安定性に及ぼすNb濃度とAl濃度の影響を評価した。その結果、室温で形状記憶特性が得られ、8%という高い変態ひずみを有し、かつ $\omega$ 相を抑制することができるTi-Nb-Al合金の最適な合金組成を設計できた。

第5章では、本研究で得られた主要な研究成果を総括し、本研究の今後の展望を示した。今後、生体材料だけでなくエネルギー問題や安全・安心な社会の実現に関連して、幅広い用途での形状記憶合金の開発への要求はますます盛んになっている。こうした新規形状記憶合金の創出を実現していく上で、本研究の成果である変態温度を予測する手法が貢献できるものと期待される。

## 審査結果の要旨

生体用Niフリー形状記憶合金として、Ti-Nb合金などのTi基形状記憶合金の開発が進められている。Ti基形状記憶合金の実用化に必要な要件は、使用温度が変態温度となる合金組成において、大きな変態ひずみを示し、かつ脆弱な $\omega$ 相が抑制されることである。これらの要件を満たす合金は合金組成を調整すれば解決可能と考えられるが、試行錯誤的な実験による合金探索には多くの開発時間と費用を要する。そこで、本研究では、生体用Niフリー形状記憶合金の実現に向けて、形状記憶合金の任意の変態温度を予測する第一原理計算手法を確立するとともに、その手法をTi基形状記憶合金に応用し、実用化に必要な要件を満たす合金組成を設計することを目的とした。研究結果として、以下に述べるような成果を得ている。

- ① 変態温度が既知の合金を対象に、第一原理計算を用いて、その母相とマルテンサイト相のエネルギー差を計算した結果、変態温度と母相-マルテンサイト相間のエネルギー差の間に粗い比例関係が成立することを見出した。この比例関係より、母相-マルテンサイト相間のエネルギー差を用いることで変態温度を予測できることを明らかにした。
- ② Ti-Nb合金について、弾性率を第一原理計算から算出し、デバイモデルを用いることで、母相とマルテンサイト相の自由エネルギーが等しくなる温度から変態温度の算出を行った。得られた変態温度は、母相-マルテンサイト相間のエネルギー差のみから算出した変態温度よりも、予測精度が大きく向上しており、形状記憶合金の変態温度を予測する第一原理計算手法を確立することが可能となった。
- ③ 第一原理計算に加えて、機械学習を併用した変態温度の予測手法を検討した。その結果、変態温度が既知の合金について、第一原理計算で得られた母相-マルテンサイト相間のエネルギー差および体積弾性率を説明変数とし、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た結果、予測精度の高い予測手法を

開発できた。

- ④ 確立した変態温度の予測手法を用いて、Ti 基形状記憶合金の合金組成の設計を行った。その結果、室温で形状記憶特性が得られ、8%という高い変態ひずみを有し、かつ脆弱な $\omega$ 相を抑制できる Ti-Nb-Al 合金の最適合金組成を設計することが可能となった。

本研究成果は、学術的のみならず工業的にも大いに期待できる有益な知見を含んでおり、材料開発の一層の高度化に貢献するところ大である。さらに、申請者が自立して研究を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。