原子の振る舞いに学ぶ4D メタマテリアルの創成

Creation of 4D Metamaterial Supervised by the Behavior of Atoms

鐘ヶ江壮介¹, 奥川将行¹, 細田昌樹¹, 永山隼¹, 小泉雄一郎¹, 尾方成信²

Sosuke Kanegae¹, Masayuki Okugawa¹, Masaki Hosoda¹, Hayato Nagayama¹, Yuichiro Koizumi¹, Shigenobu Ogata²

1大阪大学大学院工学研究科,2大阪大学大学院基礎工学研究科

¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Graduate School of Engineering Science, Osaka University

【要約】

材料の構造と特性の関係の理解とそれに基づく構造の制御は、新材料創成の基礎となる。一方、3Dプリンタにより、 サブミリからメートルレベルの構造制御が容易となった。本研究では物質科学で見出されてきた原子レベルの構造と 特性の相関に基づく 4D メタマテリアル創成の指針として次のような知見を得た。(1) 面心立方金属の弾性異方性は 体心立方構造の格子により模倣できる。これは、金属結晶の弾性異方性がその逆格子で模倣できることを示唆する。 (2) マルテンサイト変態は、本研究で考案したせん断にともなう双安定性を示す要素構造で模倣できる。(3) 応力誘 起相転移を示す格子 (PXCM)に温度変化で変形するバイメタル梁を組み込むことで、熱誘起相転移による形状記憶 特性を発現させることができる。これらにより希少元素でしか発現しない特性を非希少元素に発現させることができる。 キーワード:4D,双安定,相転移,シミュレーション,モデリング,形状記憶,セル格子

[Abstract]

Understanding the relationship between the structure and properties of materials and controlling the structure based on this understanding is the basis for the creation of new materials. On the other hand, 3D printers have enabled us to control structures at the sub-millimeter to meter level. In this study, the following were found as guidelines for the creation of 4D metamaterials based on the correlation between atomic-level structures and properties discovered in materials science. (1) The body-centered cubic lattice structure can mimic the elastic anisotropy of face-centered cubic metals. This suggests that their reciprocal lattices can mimic the elastic anisotropy of metal crystals. (2) Martensitic transformation can be mimicked by the elemental lattice structure developed in this study, which exhibits shear-induced bistability. (3) A stress-induced phase transforming cellular materials (PXCM) with bimetallic beams that deform with temperature change can exhibit shape memory effect due to thermally induced phase transformation. These findings allow us to fabricate active lattices with properties that have been realized only with rare metals, without rare metals.

Keywords:3D, bistable, simulation, modeling, shape memory, cellular lattice

1. 序論

材料の構造と特性の関係の理解とそれに基づく構造の制御は、現代の新材料創成の基礎となっている。 一方、付加製造(Additive Manufacturing: AM)、即ち 3D プリンタ技術の発達により、サブミリレベルからメート ルレベルでの構造の制御が可能となり、それらの構造 により特異な力学特性を発現する力学メタマテリアルの 研究が発展している。3D プリンタ技術と、これまでの物 質科学や材料科学で得られてきた原子レベルの構造と 特性の関係に関する知見を融合した格子構造の設計 により、その物質が本来有さない特性を発現させること が、新しいメタマテリアル創成手法として期待される。

結晶性材料の力学特性が構成原子の種類、配列、 結合に依存する。メタマテリアルの特性は、メタ原子と呼 ばれる要素構造の配列と結合に依存する。例えば、Al と Au はともに面心立方(FCC)構造を有する金属である が、それらの力学特性は大きく異なる[1]。Al の電子密 度は、第2近接原子間位置で大きく、Au の電子密度は、 第1原子間位置で大きくなっていることから、第1近接 結合に相当する梁を太くすることで Au のような弾性異 方性が得られ、第2近接結合に相当する梁を太くするこ とでAlのような弾性異方性が得られるのではないかと考 えられる。しかしながら、その様な直感的考察による指 針が有効であるかは不明であり、電子密度分布と弾性 特性の関係に基づいた材料の密度分布の制御による 弾性特性の制御の指針、すなわち物質の原子・量子レ ベルの構造と3D プリント可能な構造との関係は未開拓 であり系統的研究が必要である。

本稿ではその足がかりとして、これまで行ってきた、 (1) 金属結晶の弾性異方性と Ball-Stick モデル格子の 弾性異方性の比較の研究、(2) 相転移に着目した力学 メタマテリアル(結晶構造の対称性に着目したFCC構造 と双安定構造を組み合わせた構造ならびに結晶変形の 素過程であるせん断変形を示す構造)の研究、(3) 応 力誘起相転移する格子構造に、温度変化によって変形 するバイメタル梁を組み込むことで熱誘起相転移を発 現させて形状記憶特性を発現させた4Dメタマテリアル の研究、を紹介し、将来展望を併せて議論、総括する。

2. 原子模倣格子構造設計に関する研究実施例

2.1. 金属結晶と Ball-Stick 格子構造体の弾性特性[2]

材料特性は原子配列とそれらを取り巻く電子状態に よって決定される。したがって、電子状態を模倣した格 子構造体を作製することで、実物と類似した性質を示す ようになると考えられる。メタマテリルを設計する上で、実 際の結晶性材料結晶構想と原子間結合と特性の関係 が力学的メタマテリアルを設計する手掛かりになると考 えられる。原子間結合をどのような構造で表せるかは不 明である。直感的仮説として、原子間結合を担う電子密 度の高い部分を太い梁で表されると予想される。本研 究では、原子を球、原子間結合を円柱梁で表現した格 子構造体を作製してその特性を調査し、金属材料と比 較することで原子結合と梁構造の関係を検討した。

3D-CADによりFCC型格子構造体を設計した。結晶 構造の原子位置に球を配置し、それらの第一、または 第二近接結合位置に円柱状の梁を配置した。球と梁の 直径を設計パラメータとし、その構造体を粉末床溶融結 合(PBF)方式の3Dプリンタ(Sinterit、LISA)と熱可塑性 ポリウレタン粉末を用いて造形した(図1)。

造形体に対して、圧縮試験とせん断試験を行い、縦 弾性率(E)、横弾性率(G)を測定した。また、圧縮試験 前後の画像解析からポアソン比(v)を求めた。弾性異方 性の指標として Zener ratio(Az = 2G(1+v)/E)を評価した。 Az=1の場合に等方性を示し、Azが1から遠ざかる程、 その異方性は高くなる。格子構造体の弾性異方性の違 いを、Materials Project[3]のデータから導出した0Kに おける金属元素の弾性異方性と比較した。また、BCC 型格子構造体に関しても同様に弾性異方性を評価した。

図 2 に造形した格子構造体と0K における金属結 晶の弾性異方性を示す。FCC 型格子構造体の Az は 1 近傍にあり、等方性を示した。BCC 型格子構造体の Az は大きく、異方性は高かった。一方、FCC 金属の Az は 元素によって異なり、高い異方性を示した。BCC 金属の Az はバリウム(Ba)を除いて 1 近傍にあり、等方性を示し た。これらの弾性特性の異方性をまとめると、FCC 型格 子構造体は BCC 金属に、BCC 型格子構造体は FCC 金属に対応する。これらの関係は、逆格子やフェルミ面 の異方性と関係していると推察される。



図 1. 粉末床溶融結合(PBF)型樹脂用3Dプリンタで作製 した格子定数 15 mmのFCC構造(原子中心を球、第一近 接結合を梁とした)。



図2 FCC 型および BCC 型セル格子多孔体ならびに FCC 金属および BCC 金属の弾性異方性とポアソン比の関係.

2.2. 双安定構造により相転移するセル格子多孔体2.2a 原子配列を模倣した双安定構造

本来発現しない特性を格子構造の制御によって発 現させるメタマテリアルの研究が盛んに行われている。 中でも安定な二つの状態間を可逆的に遷移可能なメタ マテリアルは双安定(Bistable)構造と呼ばれ、形状記憶 特性や超弾性を発現するため注目を集めている。これ までに多くの双安定構造が開発されている。それらの多 くが一方向の荷重にのみ双安定性を発揮する[4]が、複 雑な形状や複数方向からの荷重には適用できない。そ のため近年、多方向の荷重に対応できる双安定構造が 多数開発されている[5]。これまでに筆者らは、双安定 性を複数方向に発現する構造として、結晶構造の対称 性に着目し、FCC 構造と双安定構造を組み合わせた構 造を提案した[6]。図3に結晶構造の原子モデルおよび PBF により作製した多軸双安定構造を示す。この構造 では、原子を模擬した球が FCC 構造の原子位置に配 置され、原子間結合を模擬した梁が最近接球同士を結 ぶ。図 4 に示される梁の太さ t、球の半径 R、最近接球 間距離 a、球面-梁間接触角度 φ、四面体重心-梁中心 間距離 k の 5 つの設計変数を用いて形状が決定される。 本研究では、構造と力学特性の関係を明らかにすること を目的に、R、a、o および k を変数とした 1225 種類の構 造体の飛び移り座屈(スナップスルー)挙動、双安定性、 弾性率および臨界強度を有限要素法(FEM)シミュレー ションによって調べた。また、機械学習モデルを用いて 設計変数からの力学特性予測を行った。

多軸双安定構造の FEM シミュレーションを行い、設計変数と力学特性との関係性を明らかにした。飛び移り 座屈性は $R \ge k$ に強く依存し、双安定は $a \ge k$ に強く依存した。球の半径 R が小さく、梁が真っ直ぐに近いほど 飛び移り座屈が生じ易い。一方、最近接球間距離 a が小さく、梁が真っ直ぐに近いほど双安定になり易い。弾 性率および臨界強度は、R および $a \ge t$ は負の相関、 $\varphi \ge$ は非常に弱い相関、 $k \ge t$ に正の相関を持った。また、機 械学習によって力学特性予測を行うと、決定係数 0.99 の精度で設計変数から力学特性を予測できた[5]。



図3 (a)結晶構造の原子モデルおよび(b)粉末床溶融結合(PBF)により作製した 多軸双安定構造.(出典: Ref.[5]).



図4 基本構造の設計パラメータ. (出典 Ref.[5]).

2.2b マルテンサイト変態を模倣した4D メタマテリアル

この研究では、鋼の焼入れ硬化、形状記憶効果、超 弾性、双晶誘起塑性、双晶磁歪などの機能性と深く関 わるマルテンサイト変態や双晶変形の素過程であるせ ん断による原子配列変化を模倣した力学メタマテリアル を設計した。その指針となる基本問題として、せん断変 形にて準安定状態が現れる双安定構造を有する2次元 格子構造の設計における制約条件を考察するとともに、 その制約下で設計した格子を実際に3Dプリンタで製造 し、その指針の妥当性を検証することを目的とした。

その制約条件として、2 次元格子構造の要素構造と なる平行四辺形の1組の互いに平行な辺を不歪面と捉 えて、これが平行を保ったまま変形することを想定した。 これを実現するため、要素構造として平行四辺形リンケ ージにバー拘束を追加することで双安定性を付与でき る Alqasimi ら[7]の双安定機構を基本構造として用いる。 一方、マルテンサイト変態においては、最密面が互いに 平行を保ちながらせん断的に変形する。このような考察 に基づき、Alqasimi らの平行四辺形の双安定機構を周 期的に配列するよう設計した。これをマルテンサイト変 態するセル格子材料(Martensite Transforming Cellular Materials: MXCM)とする。また、設計した MXCM を材 料押出(Material Extrusion: MEX)方式の付加製造 (AM)装置 Raise3D Pro2 を用いて、熱可塑性ポリウレタ ン(Thermoplastic Polyurethan)の PolyFLEX をフィード ストックとして造形した。

図 5 に考案した MXCM の要素構造[8]を示す。図 5 中の黒線は Alqasimi らが考案した双安定機構を発現 する平行四辺形要素構造を示す。2 回回転対称な構造 とすることで Alqasimi らの双安定機構を周期的に配列 することを可能にしている。構造変化において、辺 ABと 辺 DC は平行に保たれており、変化するのは∠DAB で ある。これより、初期状態とせん断変形後の準安定状態 で平行四辺形の高さが等しいとき、この変形は双晶変 形に相当するといえ、例えば、FCC→BCC 変態にて発 現する{112}<111>双晶変形と対応する。図 6 に実際に 作成した格子の写真を示す。設計どおりせん断力を加 えることで、1層ずつ変形し準安定状態となった。今後



図 5 MXCM の単位格子の模式図.(出典. Ref. [8]).



図6 MEX 方式の AM で造形した MXCM の変形の様子. (a)初期形状.(b)変形途中.(c)変形後.(出典:Ref.[8]).

は、有限要素解析によりこの変形を再現し、構造転移す る際の応力ひずみ関係や初期状態と準安定状態の弾 性異方性を明らかにして、それらの特性に対して構造を 最適化する。また機械学習法の一つである遺伝的アル ゴリズム(Generic Algorithm: GA)を用いて用途に合わ せて最適な形状記憶を実現させることを目指す。

2.3. バイメタルによる熱誘起相転移を示す格子構造[9]

温度変化により相転移する PXCM (Thermally Induced PXCM: TIPXCM)の要素構造として、図7の模 式図に示す様に、H型梁、I型梁、バイメタルの3つの 要素で構成される基本構造を考案した。この構造は、曲 がり梁としてバイメタルが組み込まれており、圧縮や引 張荷重を加えたときに飛び移り座屈で変形するだけで なく、その後加熱で大きく膨張、冷却で大きく収縮する。 多数の要素構造を接続することで1つの構造体となる TIPXCM を作製した(図8).



TIPXCMの1/2単位格子の加熱・冷却実験にて、温度とひずみの関係を評価した。要素構造は、バイメタルのスナップにより、−135℃で急速収縮、167℃で急速膨張し、一般的な材料とは異なるメタマテリアル特有の特性を発現した。また、要素構造を多数繋げてTIPXCMとして加熱すると、スナップスルーが段階的に発生した。最初のスナップスルーをトリガーとして連鎖反応的に他の箇所が変形し、最終的にTIPXCMは20%以上のひずみを回復させた。これはTiNi形状記憶合金のひずみ

参考文献

- [1] S. Ogata, J.Li, S.Yip, Science 298 (2002) 807.
- [2] 細田昌希, 鐘ヶ江壮介, 奥川将行,小泉雄一郎,
 "面心立方構造および体心立方構造を有する格子構造体の弾性特性",日本金属学会 2022 年秋期 第 171 回講演大会講演概要 (2022), P172.
- [3] Materials Project https://materialsproject.org (accessed on September 24, 2022.)
- [4] D. Restrepo, N. D. Mankame, P. D. Zavattieri, "Phase transforming cellular materials", *Extreme Mechanics Letters*, 4 (2015), pp.52–60.
- [5] C.S. Ha, R.S. Lakes, M.E. Plesha, "Cubic negative stiffness lattice structure for energy absorption: Numerical and experimental studies", International *Journal of Solids and Structures*, **178-179** (2019), pp.127-135.



60 mm

図 8 TIPXCM の変形の様子.(a) 低温.(b) 高温.(出典: Ref.[9], 一部理解し易く改変して引用.)

回復量 7~8%の 2 倍以上と大きく、TIPXCM 特有の特性である。

4. 結論

3Dプリントの登場によって制御可能なスケールで周期 的な微細構造を作りこめるようになったことで、既存物質 では実現できない新奇な特性を発現させる材料として のメカニカルメタマテリアルの製造の可能性が広がった。 筆者らは、メタマテリアルの新しいコンセプトとして結晶 中の原子の振る舞いを模倣した原子模倣材料を提案し た。本稿では、結晶構造を模倣した格子と実在の金属 結晶の弾性異方性の関係、応力誘起相転移ならびに 熱誘起相転移を発現する格子の構造と特性の関係に ついての研究を紹介した。これらの研究の発展により、 特定の元素組成でしか発現し得なかった特性を、非希 少元素で発現させることが可能となるとともに、新しい機 能を発現する 4D メタマテリアルが生まれ、安心安全な 社会の構築に新材料創成で貢献すると期待される。

- [6] 鐘ヶ江壮介,奥川将行,小泉雄一郎,"3D プリントを 活用した形状記憶・衝撃吸収メタマテリアル開発",J 4DFF,1 (2020), pp.1-8.
- [7] A. Alqasimi, C. Lusk, "Shape-morphing space arane apparatus using unit cell bistable elements", USF patents, (2018), 1048,.
- [8] 鐘ヶ江壮介,奥川将行,小泉雄一郎,日本金属 学会 2022 年秋期第 171 回講演大会講演概要 (2022), P21.
- [9] H. Nagayama, S. Kanegae, M. Hosoda, M. Okugawa, Y. Koizumi, "Thermally induced phase transforming cellular lattice driven by bimetal beams". *MRS Advances* (2022), pp.1-5. (https://doi.org/10.1557/s43580-022-00334-y).