TiNi SMA ファイバ強化複合材料における形状回復力の形成挙動*

山下 恵太郎^{*1}, 島 本 聡^{*2}Formation Behavior of Shape Recovery Force in
TiNi SMA Fiber Reinforced Smart CompositeKeitaro YAMASHITA^{*3} and Akira SHIMAMOTO^{*3} Advanced Science Laboratory, Saitama Institute of Technology,
1690 Fusaiji, Fukaya-shi, Saitama, 369-0293 Japan

For utilizing SMA smart composite materials effectively it is essential to understand how shape recovery force is dynamically generated. However, the standard strain metrology for composite materials cannot accurately evaluate shape recovery force due to the thermal expansion of the matrix. For precise evaluation, electric resistance change by Joule heating and in its cooling process is emphasized in this research. Especially, significant points of electric resistance change are used as markers for the phase transformation progress of SMA. As a result, it is confirmed that there is an excellent correlation between shape recovery force and electric resistance. Measuring electric resistance change of SMA is very effective to evaluate dynamic behavior of shape recovery force of SMA in the composite materials. Using the proposed method, information regarding the shape recovery force formation of the SMA single fiber and the smart composite materials under different operation temperature is confirmed.

Key Words: Shape Memory Materials, Smart Material, Composite Material, Stress-Strain Measurement, Electric Resistance Measurement, TiNi, Shape Recovery Force

1. 結 言

形状記憶合金 (Shape memory alloy : SMA) は形状記憶効果および超弾性などの機能を有し, その特徴ある特性の解析・評価や応用検討が進められている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾. TiNi 系 SMA では, これらの特性はマルテンサイト変態 (以後 M 変態) 以外に中間相の R 相変態でも生じるため複合材の形状回復力特性は複雑であるが, SMA 単体では測定が容易で, 残留ひずみおよび最大ひずみの一定条件下などの詳細な評価が行われている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾.

また, SMA と他の材料を組み合わせる複合材料とし, 高度な機能を得る試みも注目され, 樹脂マトリックス中に数%の予ひずみを与えて埋め込んだ SMA を加熱して発生した形状回復力によりマトリックス中に圧縮応力を形成し, き裂の進展阻止や変形抵抗の増大, 自己修復, 振動制御などの知的効果を得るスマート複合材料の開発も進んでいる⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾.

これらスマート複合材料はマトリックスの熱膨張が

影響し形状回復力の直接測定は容易でなく, 複合材料作成時の熱履歴の影響⁽¹¹⁾や SMA の相変態温度制御による予ひずみ無し成型方法⁽¹²⁾などの検討例では複合材料作成時と同等の熱履歴を与えた SMA 単体の形状回復力で代替評価している. また, 光学的手段によるひずみ測定から複合材の内部応力分布⁽¹³⁾も検討もされているが, いずれも形状回復力は熱平衡状態での評価で瞬時に加熱が開始されるジュール加熱による知的効果形成の応答特性に関する具体的検討は見当たらない.

著者らは, TiNi 系 SMA ファイバ強化複合材料において SMA ファイバをジュール加熱したときに形成される複合材の変位を測定し, その収縮量から形状回復力形成挙動を評価し, 定量的な情報を得てきた⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. しかし, 低温の稼動環境下ではジュール加熱により SMA が発生する熱量の多くがマトリックスの加熱に費やされ, SMA が逆変態温度まで加熱され形状回復力が発生する前にマトリックスの熱膨張が先行し変位測定から SMA の形状回復力の形成挙動を把握することが出来なかった. この問題はストレンゲージや光学的方法でも同様であり, 複合材料中の SMA が形成する形状回復力挙動を把握する新規な手段が必要であった.

* 原稿受付 2008 年 7 月 3 日.

^{*1} 正員, 埼玉工業大学先端科学研究所 (〒369-0293 深谷市普濟寺 1690).^{*2} 正員, 永年会員, 埼玉工業大学先端科学研究所.

E-mail : yamashi@sit.ac.jp

そこで、本研究ではジュール加熱および冷却時に、SMA の相変態と密接に関連している電気抵抗の変化の特異点を SMA の相変態を示す代表点として用い、変位測定では困難であったスマート複合材料中の形状回復力形成挙動を評価することを試みた。

2. 実験方法

2・1 供試材および試験片 本研究には Ti-50.2at%Ni 組成 470℃×2min, W.C. の条件であらかじめ直線状の形状記憶処理された直径 0.4mm の SMA ファイバを用いた。本 SMA のひずみ状態の電気抵抗率は 60℃～85℃範囲で約 $60 \sim 90 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 変化する。-60℃の値に対する変化率は図 1 のようになり -60℃の M 相から 80℃以上の母相まで加熱して冷却した場合、約 40% のヒステリシス特性を持っている。図中 M_s , M_f , R_s , R_f , A_s , A_f は DSC 法により測定した M 相、中間 R 相の変態開始温度と終了温度および母相への逆変態開始温度と終了温度を示し、 $M_s = -3.7^\circ\text{C}$, $M_f = -47.8^\circ\text{C}$, $R_s = 48.7^\circ\text{C}$, $R_f = 38.5^\circ\text{C}$, $A_s = 36.1^\circ\text{C}$, $A_f = 55.3^\circ\text{C}$ である。なお、R 相の逆変態温度は母相への逆変態と重なり確認できない。

M_f 点以下の a 点から加熱すると b 点で R 相変態にかかわる極大点を形成した後極小点 c に至り、さらに高温になるとまた増加の傾向を示す。冷却過程では d-c-b-e-a のごとくヒステリシスを形成するが、a 点まで冷却せず c-a 間の途中の温度で加熱に移行すると矢印のように b の極大点に向けて変化する。また de 間ではほぼ可逆的な変化を示す。後記するように最大の形状回復力は完全に母相への相変態が完了する A_f を通過した極小点 c 近傍で発生している。低温環境から加熱したときに明確に現れる極大点 b は加熱の進行を間接的に評価する代表点として使え、冷却過程では極大点 e が冷却の進行を評価する代表点として利用できる。

Fig.1 Temperature characteristic of SMA electric resistance.

SMA ファイバ単体の特性評価用の試験片および 6% 予ひずみを与えた 7 本の SMA ファイバをポリカーボネイト樹脂 (以後 PC) 中にホットプレス法 (Max. 195℃×10min) により埋め込み (SMA 体積率 0.88%) 作成したスマート複合材料試験片形状を図 2 に示す。複合材料試験片は SMA ファイバ 7 本を直列に接続しているので SMA ファイバ単体試験片に比較して約 10 倍電気抵抗が高く、電気抵抗測定結果はジュール加熱前の初期値に対する変化率として比較・評価している。

Fig.2 Shape and dimensions (in mm) of specimens.

2・2 実験装置 実験装置の概要を図 3 に示す。恒温槽は -60℃から 90℃まで加熱冷却でき、恒温槽内にセットされた試験片にはカム機構により荷重を負荷することができる。SMA ファイバ単体は所定のひずみで固定した後に直流安定化電源を用いてジュール加熱し、発生する形状回復力をロードセルで検出して温度データ、ジュール加熱電流・電圧とともに 100ms でサンプリングして記録する。SMA の電気抵抗は電流・電圧法により算出しているがジュール加熱 OFF 後の SMA の電気抵抗は測定系を切り替えて 10mA 以下の微小電流で測定している。複合材料試験片では形状回復力を SMA ファイバ単体同様の直接測定は困難でジュール加熱・冷却における SMA の電気抵抗変化を試験片変位と共に測定して間接的に評価している。

なお、恒温槽内にはアジータファンが設置されており恒温槽内雰囲気温度の均一化をはかっている。

Fig.3 Experimental apparatus.

2・3 実験手順 最初に大気中に置かれた SMA 単体の形状回復力と電気抵抗変化を測定した。図 2(a)に示したように長さ 90mm の SMA 単体に 6% の予ひずみを付与して固定し、ホットプレス成形で作成される複合材料と同等の熱履歴を模した加熱処理を施した後、標準電流 DC2.5A にてジュール加熱したときの形状回復力と電気抵抗に及ぼす恒温槽内温度の影響を測定し電気抵抗による形状回復力評価の妥当性を評価した。

次に図 2(b)に示す複合材料試験片を試験機にセットしジュール加熱したときの試験片の変位を測定して形状回復力評価の問題点を確認した後、電気抵抗変化の測定結果から複合材中に形成される形状回復力の形成挙動を検討して SMA ファイバ単体と比較した。

3. 実験結果および考察

3・1 SMA ファイバ単体の特性 20℃における、ひずみ 6%までの応力・ひずみ特性と、6%のひずみを保持したまま 85℃まで約 1℃/min で雰囲気加熱してからジュール加熱し、その後冷却し再度加熱・冷却しながらジュール加熱を繰り返したときの応力変化を図 4(a)に示す。図 4(b)は応力の変化と雰囲気温度の関係を示しポイント A~F は図 4(a)と対応している。

図 4(a)の 20℃の応力ひずみ曲線より 6%の予ひずみ状態は応力誘起 M 変態相の状態にあることがわかる。スマート複合材料の作成においては金型内の SMA はひずみ 6%の状態に固定し 195℃まで加熱して PC 中にホットプレス成形により埋め込まれるが、同等の加熱

履歴を施すために雰囲気温度を 85℃まで昇温した後には 2A×20s のジュール加熱を行い以後に冷却させた。

雰囲気温度と応力の関係は図 4(b)のように、20℃における 6%予ひずみ付与により約 400MPa の応力状態となる (A 点) が 85℃まで加熱しても、高応力状態で逆変態温度が上昇しているため逆変態は完了に至らず、ほぼ一定応力の状態を保つ (B 点)。ここで SMA をさらにジュール加熱する (C 点) と約 60℃温度上昇して逆変態温度を通過し M 相は完全に母相域に到達する。この母相状態から冷却すると R 相の変態域に沿って R 相変態すると共に応力も低下し D 点に至る。

M_s は 3.7℃と測定されているが DSC 曲線はブロードであり D 点では一部 M 相も形成され R 相および M 相の混合相組織とみられ、ジュール加熱すると混合相が逆変態して E 点のような形状回復力を発生する。常温の SMA ファイバ強化複合材料においてもファイバ単体の D 点と同様な状態にあると考えられる。

図 4(b)中で約 10℃おきの鋭いピークで記録されたジュール加熱 (2.5A×20s) により発生する形状回復応力の値は雰囲気温度の上昇につれて低下し、逆に雰囲気加熱による応力が D-B のように上昇する。また高温側からの冷却過程では F-D のように推移した後、雰囲気温度による加熱と冷却でこの特性を繰り返す。

以下の検討では雰囲気温度により SMA が加熱されて形成する相変態に関連した応力変化や SMA-PC 間の熱膨脹差によって発生する熱応力を除いた、ジュール加熱により発生して能動的に制御できる形状回復力挙動を主な評価対象としている。

Fig.4 Stress change characteristic when SMA fiber fixed to pre-strain by 6% at 20℃ is heated up to 85℃ ambient temperature and it cooled down to room temperature after Joule heating (2A×20s). It is a similar characteristic in the process afterwards by Joule heating (2.5A×20s) in each step of about 10℃ on the way of heating up to 85℃ and on the way of cooling down to the room temperature. (a) Stress vs. strain. (b) Stress vs. ambient temperature.

Fig.5 Change in shape recovery force and electric resistance of SMA fiber by joule heating ($I=1\sim 3\text{A}\times 20\text{s}$, $T_0=2^\circ\text{C}$).
(a) Change in shape recovery force and electric resistance. (b) Correlation of electric resistance and shape recovery force.

次に、雰囲気温度 $T_0=2^\circ\text{C}$ にある予ひずみ 6% の SMA ファイバのジュール加熱電流を 1A から 3A まで変化させて形状回復力と電気抵抗の関係を評価した。図 5(a) は通電電流を変化したときに発生する形状回復力と電気抵抗の変化である。通電電流の増加につれて形状回復力の変化は短時間側に移行し、標準電流 2.5A においては約 1s で最大値約 350MPa に到達する。形状回復力と電気抵抗変化率は図 5(b) のごとく、形状回復力の最大値到達までは良好な相関関係である。同様な測定を $T_0 \leq M_s$ の低温度域で行うと、電気抵抗はジュール加熱につれ、図 1 の b 点同様の極大点を示してから低下するようになるが最大形状回復力の到達時間で極小点

(図 1 の c 点) を示すことは図 5 と同等であり、複合材料においても電気抵抗の測定から形状回復力の形成挙動をモニタリングできることを示している。

3・2 複合材料の特性 SMA ファイバ単体の測定結果をふまえて複合材料の特性を評価した。図 6(a) は複合材料試験片を $2.5\text{A}\times 60\text{s}$ でジュール加熱した後、冷却したときの変位と電気抵抗の変化である。雰囲気温度 60°C における変位は、加熱開始数秒で形状回復力による収縮が最大となった後マトリックス樹脂の大きな熱膨張に移行する。60s で通電を OFF すると通電中に発生した形状回復力が開放されて数 $10\mu\text{m}$ の瞬間的な伸びを発生した後冷却とともに収縮する。 -60°C の低

Fig.6 Displacement of composite material test piece by Joule heating ($2.5\text{A}\times 60\text{s}$) and cooling and changes in electric resistance. (a) Change in displacement and electric resistance ($T_0=\pm 60^\circ\text{C}$). (b) Ambient temperature ($T_0=-60\sim 80^\circ\text{C}$) influence to typical points (δ , D_{max} , δ_2) of displacement shown in (a).

温度ではジュール加熱により SMA の逆変態前にマトリックスの熱膨張が支配的となり、収縮は発生せず収縮量から形状回復力の情報を得ることはできない。

一方、電気抵抗の変化は -60°C の低温においても極小値を確認でき 60s のジュール加熱の間には SMA の逆変態が完了し形状回復力が発生することがうかがえる。電流 OFF 後の冷却過程での電気抵抗は図 1 の SMA 単体と同様に雰囲気温度に到達するまで変化する。

収縮量 (δ)、60s ジュール加熱後の最大膨張量 ($D_{\max}$)、電流 OFF 時の瞬間的な膨張量 (δ_2) の変化を図 6(b) に示す。収縮量は約 50°C において最大約 $30\mu\text{m}$ となり、複合材試験片の縦弾性率 (約 2.3GPa) から、PC マトリックス樹脂中に発生する圧縮応力は 1MPa 程度と見込まれる。電流 OFF 時の膨張 (δ_2) は -20°C で最大となり高温になるほど低下している。 0°C 以下の収縮は発生していないが形状回復力は収縮量 (δ) と膨張量 (δ_2) が関係していると考えられ、いずれも約 80°C まで加熱されると消失している。最大膨張量 ($D_{\max}$) は 40°C までは形状回復力により拘束されて低下するが以後、増大に転じ 80°C では $600\mu\text{m}$ を超えている。しかしながら、以上のような試験片の変位測定からは広い環境温度域での形状回復力の発生挙動を把握できない。

そこで、ジュール加熱時の電気抵抗の変化を詳細に測定し、形状回復力変化との関係を確認した。図 7 は -60°C から 80°C までの雰囲気温度におけるジュール加熱時の SMA の電気抵抗変化である。 0°C 以下の低温域では中間 R 相変態にかかわるピークが明瞭に現れ、その形成時間 t_0 は温度上昇と共に短時間側に移行する。最大の形状回復力は緩やかな電気抵抗の谷 t_1 近傍の時

間で形成される。図 7 において、電流 OFF 後の冷却時に現れる電気抵抗のピークは図 1 の e 点に相当し、その到達時間 t_2 は図 8 のように t_0, t_1 とは逆特性を示す。形状回復力の形成時間に相当する t_1 は室温域では 10s 程度であり、 -60°C では 45s 以上を必要とする。

Fig.8 Influence of ambient temperature on t_0 , t_1 and t_2 .

ジュール加熱開始前の電気抵抗変化率の初期値と雰囲気温度との関係を図 9 に示す。図 1 の残留ひずみ 0% の冷却過程 d-c-b-e-a と比較すると複合材料中 SMA の相変態温度は DSC 測定値に対して約 25°C 高温側に移動し、逆変態終了温度は $A_f=80^{\circ}\text{C}$ 程度となる。これは図 6(b) の試験片収縮が消滅する温度 80°C とも一致する。

この相変態温度の高温側への移動の主要因は熱応力と考えられる。すなわち SMA の線膨張係数は約 $10.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で PC の約 $70 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と約 7 倍異なり、 80°C では SMA に約 250MPa の引っ張り熱応力が発生し複合材中の SMA はこの応力負荷状態にあり逆変態点は高温側に移動する。ただし残留ひずみの影響や電気抵抗変化との関係などの詳細検討は今後の課題である。

Fig.7 Influence on electric resistance change when joule heating ($2.5\text{A} \times 60\text{s}$) and cooling by ambient temperature T_0 .

Fig.9 Comparison of temperature characteristics of electric resistance in SMA fiber and composite.

3.3 SMA ファイバ単体と複合材料の比較

SMA ファイバ単体と複合材料における形状回復力の発生挙動を電気抵抗変化の特性から比較した。-25℃の雰囲気温度において同一電流 2.5A でジュール加熱した場合の電気抵抗変化率を図 10 に示す。SMA 単体は加熱開始点が図 1 の M_f 点より高い e-a の中間点であり、相変態温度が高温側に約 25℃移動した複合材料は a 点相当からの加熱となり電気抵抗変化率の値は異なっている。両者の最大形状回復力形成時間に相当する t_f 時間を比較すると PC マトリックスの複合材料は大気中に置かれた SMA 単体と伝熱特性および相変態温度の相違により 10 倍以上の加熱時間差となっている。

Fig.10 Comparison of t_f in SMA fiber and composite.

4. 結 言

ジュール加熱により発生する SMA 単体の電気抵抗変化特性と形状回復力の関係を詳細に測定し、SMA ファイバを樹脂マトリックス中に埋め込んだスマート複合材料の電気抵抗変化との関連を検討した。この結果、以下のことがわかった。

- (1) 予ひずみを与えた SMA ファイバに発生する形状回復力と SMA の電気抵抗変化は密接な関係があり、SMA の相変態に関連した電気抵抗の特異点をジュール加熱およびその後の冷却過程を評価する代表点として用い複合材料中の SMA の形状回復力発生の動的な挙動と冷却の進行状況をモニタリングできる。
- (2) 雰囲気温度が上昇すると SMA ファイバのジュール加熱で形成する形状回復力は低下するが雰囲気加熱による応力が増大する。複合材料では雰囲気温度の上昇により形状回復力は、より短時間で形成される。
- (3) 複合材料試験片中の 6%予ひずみ SMA の相変態

温度は無ひずみ SMA 単体より約 25℃上昇した。

- (4) ジュール加熱により発生する形状回復力の最大値到達時間は、SMA 単体を大気中で作動させる場合より PC マトリックス複合材料中で作動させる場合の方が約 10 倍遅い。

文 献

- (1) Miyazaki, S. and Otsuka, K., Development of Shape Memory Alloys(Review), *ISIJ International*, Vol.29, No5 (1989), pp.353-377
- (2) Tanaka, K., Tobushi, H. and Miyazaki, S., *Mechanical Properties of Shape Memory Alloys*, Yokendo (1993)
- (3) Otsuka, K. and Wayman, C.M., (edit), *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press (1998), pp.27-96
- (4) Tobushi, H., Tanaka, T., Horikawa, H., and Matsumoto, M., *Shape Memory Materials and their Applications*, Corona publishing (2004), pp.6-127
- (5) Lin, P., Tobushi, H., Kimura, K., Iwanaga, H. and Hattori T., Recovery Stress of TiNi Shape Memory Alloy (2nd Report, Properties under Constant Maximum Strain), *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A* Vol.60, No.569 (1994), pp.120-125
- (6) Lin, P., Tobushi, H., Tanaka, K., Hattori, T. and Uchino, K., Deformation Properties Associated with the Martensitic and R-Phase Transformation in TiNi Shape Memory Alloy, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.60, No.569 (1994), pp.126-133
- (7) Brinson, L.C., Bekker, A. and Hwang, S., Deformation of Shape Memory Alloys Due to Thermo-Induced Transformation, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol.7(1996), pp.97-107
- (8) Rogers, C.A., Liang, C., and Li, S., Active Damage Control of Hybrid Material Systems using Induced Strain Actuators, *ALAA-91-1145-CP*, pp.1190-1203(1991)
- (9) Furuya, Y., *Intelligent Composites using Shape Memory Materials, Intelligent Composites and Adaptive Structures* (JSME edit.), Yokendo (1996), pp.8-55
- (10) Kawai, M., Shape Memory Alloy Composites, *Journal of JSEM*, 6(2006), pp.17-26
- (11) Paine, J.S.N and Rogers, C.A., The Effect of Thermoplastic Composite Processing on the Performance of Embedded Nitinol Actuators, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 4(1991), pp.102-122
- (12) Xu, Y., Otsuka, K., Yoshida, H., Nagai, H., Oishi, R., Horikawa, H. and Kishi, T., A new method for fabricating SMA/CFRP smart hybrid composites, *Intermetallics*, 10(2002), pp.361-369
- (13) Murasawa, G., Yoneyama, S., Tougou, K. and Takashi, M., Distribution of Deformation and Internal Stress in Shape Memory Alloy Composite, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.71, No.705, pp.70-78
- (14) Yamashita, K and Shimamoto, A., Shape Recovery Force of TiNi Fiber Reinforced Composite by Electric Heating, *Materials Transactions*, 45-5(2004), pp.1646-1652
- (15) Yamashita, K and Shimamoto, A., Control of shape recovery force in SMA fiber reinforced composite materials, *Proc. of SPIE*, 5761(2005), pp.429-439