形状記憶複合材料の機械的性質に及ぼす温度の影響*

青木 照子^{*1}, 福永 圭悟^{*1}, 飯沼 七恵^{*2}
中里 将樹^{*3}, 山下 恵太郎^{*4}, 島本 聡^{*5}Effects of Temperature on Mechanical Properties
of Shape-Memory Composite MaterialTeruko AOKI^{*6}, Keigo FUKUNAGA, Nanae IINUMA,
Masaki NAKASATO, Keitaro YAMASHITA and Akira SHIMAMOTO^{*6} Department of Control & Computer Engineering, Oita National College of Technology,
1666 Maki, Oita-shi, Oita, 870-0152 Japan

Shape Memory Polymer (SMP) and Shape Memory Alloy (SMA) are known as shape memory materials that mechanical properties change with temperature. Shape-Memory Composite material (SMC) was configured with SMP and SMA. In this study, SMC is produced for applying the properties of those two materials. The purpose of this study is to get design manuals for SMC controlled by heating or cooling. Therefore, the effects of temperature by heating or cooling to SMC were clarified experimentally. We defined elongation coefficient L from tension test and deflection coefficient D from three point bending test to present the mechanical properties of SMC. L and D correspond to Young's modulus of liner elastic body. As a result, the elongation coefficient L of SMP became smaller when temperature exceeded the glass transition zone. On the other hand, L of SMA became larger when temperature exceeded the phase transformation temperature. In addition, D_c of SMC was similar to D_p of a pair of SMP. However, D_c was smaller by 20 to 30 percent than D_p . Also, when temperature exceeded the phase transformation temperature, D_c of SMC became bigger than D_p of SMP.

Key Words: Experimental Mechanics, Mechanical Property, SMP, SMA, Shape Memory Composite Material

1. 緒 言

伸びやたわみなどの機械的性質が温度によって大きく変化する形状記憶材料として、形状記憶ポリマー (Shape Memory Polymer: SMP) や形状記憶合金 (Shape Memory Alloy: SMA) がある。また、SMP, SMA 単一素材の研究・実用化の報告は多い^{(1)~(3)}。一方、これらを組み合わせて、温度による機械的性質の特徴を利用した形状記憶複合材料 (Shape Memory Composite Material: SMC) についての研究報告^{(4), (5)}は少なく、実用化には至っていないようである。

本研究の目的は、加熱や冷却によって制御されるアクチュエータに SMC を利用する場合に問題となる、

ひずみと応力、温度と伸びの関係、などの機械的性質を明らかにすることである。本論文では、恒温槽での加熱および冷却によって、SMC の機械的性質と温度の関係を実験的に明らかにすることを試みる。

SMC の実験に先立ち、SMC を構成する SMP と SMA 単体を加熱または冷却し、機械的性質に及ぼす温度の影響を求めた。その結果、SMP と SMA 単体の機械的性質と温度の関係が、SMC の機械的性質に与える影響など、アクチュエータ設計上有意義な基礎的データをを得ることができたので報告する。

2. 実験方法

2-1 供試材 SMP は、(株)コラボ製ウレタン系形状記憶ポリマーシート (ポリオールとイソシアネートを射出成形)、厚さ 1.15mm、ガラス転移温度 T_g は

* 原稿受付 2009 年 5 月 7 日。

^{*1} 正員, 大分工業高等専門学校制御情報工学科 (〒870-0152 大分市大字牧 1666)。^{*2} 大分工業高等専門学校専攻科。^{*3} 三菱ビルテクノサービス(株)。^{*4} 正員, 埼玉工業大学先端科学研究所。^{*5} 正員, 永年会員, 埼玉工業大学先端科学研究所。

E-mail: aoki_t04@oita-ct.ac.jp

313K~333Kである。図1に、試験片寸法を示す。

SMA は住友金属工業(株)製 Ti-Ni ファイバ (T_i :50.2at%Ni), 直径0.2mmである。変態温度は A_s =309K, A_f =328K, M_s =269K, M_f =225Kである。試験片部長さを55mmとし、引張試験時のスリップ防止のため、両端を圧着端子で固定した(図2)。

SMP 試験片(図1)を2枚使用し、その間にSMAファイバを2mm間隔で5本挟み込み、シリコンゴム系接着剤で接着してSMC試験片を製作した(図3)。SMAファイバをSMP2枚で挟むのは、母材である2枚のSMPを均一に加熱するためであり、アクチュエータ実用化上、表裏どちらでも使えるようにするためである。図3でのSMCの厚さはSMAの直径0.2mmを考慮せず、2.3mmとして考察した。

2・2 SMP および SMA 引張試験

(1)形状記憶材料の引張試験装置

形状記憶ポリマーSMP および形状記憶合金SMAの引張試験は図4に示す試験装置を用いた。負荷・除荷を与える荷重系③、⑨、⑩および加熱・冷却を行う温度制御系④、⑥、⑦、⑧から構成されている。引張試験は恒温槽⑦で行った。恒温槽⑦内温度を均一に維持するため、回転ファン④を設置した。温度は、恒温槽⑦内の熱電対⑥で感知し、デジタル温度計⑧で表示する。引張試験はおもりに⑩で試験片に負荷した。バランスおもりに⑫は引張試験の負荷バランスを取るためである。試験片引張力はロードセル③、変位は変位変換器⑪からそれぞれアナログ電圧が出力され、データ収集システム①を経由し、パソコン②に取り込んだ。

(2)SMP の引張試験

SMP 試験片⑤を図4に示す恒温槽⑦内に固定し、

Fig.1 SMP specimen (mm)

Fig.2 SMA specimen (mm)

Fig.3 SMC specimen (mm)

測定温度まで加熱または冷却する。加熱にはドライヤー、冷却には保冷剤を使用した。恒温槽内温度が一定になったら等速カム⑨を可変速度モータで回転させ負荷をかけた。

SMP は、温度によって剛性が大きく変化するため、あらかじめ、ひずみの大きさを決めて実験した。ひずみ ε は式(1)で求めた。

$$\varepsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell} \quad (1)$$

ここで、 ℓ : 試験片平行部長さ[70mm], $\Delta \ell$: 伸び[mm], である。

試験温度が、ガラス転移温度 T_g 以下の場合にはひずみ1%, T_g 以上の場合には、ひずみ1.5%を目安にした。ひずみが、その値になった時点で可変速度モータを逆回転させ、除荷した。

実験温度範囲は278~338Kであり、 T_g (313K~333K)付近では5K刻み、それ以外では10K刻みで実験した。

実験データをパソコン②に取り込み、応力 σ - ひずみ ε 曲線を求めた。本実験温度範囲内では、 ε が0.4%程度までは、 σ は ε にほぼ比例した。本論文では、SMP や SMA の機械的性質を表す指標として、式(2)で定義される伸び係数 L を導入した。 L は線形弾性体での縦弾性係数 E に相当する。さらに、各温度での σ と ε のデータから、SMP の伸び係数 L_p に及ぼす温度の影響を調べた。

- ① Data collection system, ② Personal computer,
- ③ Load cell, ④ Rotary fan, ⑤ Specimen,
- ⑥ Thermocouple, ⑦ Constant temperature oven,
- ⑧ Digital thermometer, ⑨ Constant velocity cam,
- ⑩ Weight, ⑪ Displacement converter,
- ⑫ Balance weight

Fig.4 Shape memory material testing device

$$L = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2)$$

ここで、 L ：伸び係数[MPa]、 σ ：応力[MPa]、 ε ：ひずみ、である。

(3)SMA の引張試験

SMA 試験片を図 4 に示す試験装置の恒温槽内に固定し、SMP 引張実験と同様の実験を行った。実験温度範囲は 283～343K であり、相変態温度 A_s から A_f の間 (309～328K) では 5K 刻み、それ以外では 10K 刻みに実験を行った。SMP の場合と同様に、SMA の伸び係数 L_A に及ぼす温度の影響を調べた。

2・3 SMP と SMC の 3 点曲げ試験 SMP 単体および SMP と SMA から構成された形状記憶複合材料 SMC の 3 点曲げ試験は、(株)島津製作所製サーボパルス F 形用 2 次元冷凍式恒温槽内で行った。図 5 に、3 点曲げ試験装置を示す。支点間距離は 70mm である。

図 5 に示すように試験片④の長さ方向中央部におもり③を下げた実験治具を恒温槽内に設置した。実験温度まで加熱または冷却した後、試験片温度が一定温度に安定するまで約 10 分間炉内で保持し、その後荷重をかけた。デジタルカメラで撮影し、装置に取り付けたスケール②から変位を読み取った。試験片のたわみ δ は、デジタルカメラで取込んだデータを画面上で拡大し、細線化を行いながら求めた。実験温度範囲は 283～338K であり、SMP のガラス転移温度 T_g (313K～333K) 付近では 5K 刻み、それ以外では 10K 刻みで実験した。

図 1 に示すように、試験片幅 b は 12.5mm、長さ ℓ は 70mm である。板厚 h は、SMP 単体では 1.15mm とした。SMP2 枚および SMC では、接着後は完全に一体化したと考え、 $h=2.3$ mm とした。荷重は T_g 以下では 1.7N、 T_g 以上では 0.05N で実験を行った。

ここでは、機械的性質を表す指標として、たわみ係

① Constant temperature oven,
② Scale, ③ Weight, ④ Specimen

Fig.5 Three point bending device

数 D を導入した。 D は式 (3) で定義した。式 (3) から分かるように、 D は線形弾性体での縦弾性係数 E に相当する。したがって、 D は式 (2) による L と同じ物性値となるが、形状記憶材料が非線形弾性体であることから D と L は区別して取り扱った。

$$D = \frac{W \times \ell^3}{48 \times \delta \times I} \quad (3)$$

$$I = \frac{1}{12} \times b \times h^3 \quad (4)$$

ここで、 D ：たわみ係数[MPa]、 W ：荷[N]、 ℓ ：長さ[mm]、 δ ：たわみ[mm]、 I ：断面二次モーメント[mm⁴]、 b ：幅[mm]、 h ：板厚[mm]

である。

3. 実験結果と考察

3・1 SMP の引張変形特性 SMP 引張試験の各温度での応力 δ_p - ひずみ ε_p 線図を図 6 に示す。試験温度は図中に記入している。

図 6 (a) は試験片温度 283K のときに負荷をかけ、9 秒間かけてひずみ 0.9% まで負荷した後に、除荷した場合の関係を示す。図 6 (a) から、除荷後は永久弾性ひずみが 0.2% 程度残っていることが分かる。

図 6 (b) は試験温度が 323K、図 6 (c) は試験温度が 333K の場合を示す。図 6 (b) から分かるように除荷後の永久弾性ひずみは 0.4% 程度残った。

図 6 (c) から分かるように、ガラス転移温度 T_g 付近と思われる温度 333K では、ひずみ増加に対して、応力が変動している。これは、333K 付近で伸び係数 L_p が不安定になることを示している。SMP のような結晶性ポリマーの場合、ガラス転移温度付近では、結晶の自由回転が起きる。そのために、弾性率が急激に変動し、 L_p も不安定となったものと考えられる。

図 7 は、試験温度 283K～323K までの応力 δ_p - ひずみ ε_p 線図をまとめて示したものである。図 7 から温度が 323K 以上では、SMP に発生する応力が急激に小さくなる。あるいは、大きなひずみが発生することがわかる。

図 7 などから、試験温度 283K～333K までの応力 - ひずみ曲線の関係性を求め、この関係を用いて SMP の L_p に及ぼす温度の影響を示したものが図 8 である。

非鉄金属材料のように鋭い降伏点を示さない材料の場合は、永久ひずみ 0.2% で機械的性質を表している⁶⁾。そこで、図 8 でも、0.2% ひずみ時の応力を用いて求めた伸び係数 L_p と温度の関係も示した。

図 8 から、(1) ガラス転移温度以下での L_p は 1.0～

1.5GPa 程度である, (2) ガラス転移域は T_g が 318K ~ 323K 付近である, (3) 高温になるに従って L_p が急激に低下し, T_g 前後で比較すると 1/1000 程度に小さくなる, (4) ひずみ ε が一定の場合, 温度が高くなると L_p が小さくなる, (5) 同じ温度でも, ひずみが大きくなると L_p が小さくなる, ことなどが分かる.

以上のことから, SMP の機械的性質は, 温度上昇またはひずみ増大によって剛性が低下することが分かる.

3・2 SMA の引張変形特性 SMA 引張試験の実験結果を図9に示す. 恒温槽内温度は, 各図中に示している. 図9においておおよそであるが, ひずみが1.5%程度までは応力 σ_A は ε に比例することが分かる.

図10は σ_A と ε がほぼ比例関係を持つ範囲での SMA 応力 σ_A - ひずみ ε 線図である.

図8と同様に, 図10から各温度での応力-ひずみ線図の関係式を求め, SMA の伸び係数 L_A に及ぼす温度

(a) T = 283K

(b) T = 323K

(c) T = 333K

Fig.6 Stress - strain curves of SMP

の影響を求めたものが, 図11である.

図11から, (1) 常温付近では $L_A = 17 \sim 20$ GPa 程度である, (2) 相変態温度 A_f が 328K 付近である, (3) A_f を超えると, L_A は約2倍大きい35 GPaになる, (4) 図8に示す SMP の L_p に比べ, L_A の変化が小さい, (5) ひずみ ε が一定の場合, 温度が高くなると伸び係数 L_A が大きくなる, ことなどが分かる.

さらに, 同じ温度でも, 相変態温度 A_f 以下では, ひずみが大きくなると L_A が大きくなり, 相変態温度 A_f 以上では, ひずみが大きくなると L_A が小さくなることが分かる. この理由は, SMA は温度が上昇すると結晶構造がマルテンサイト相からオーステナイト相に相変態を起こすために, 剛性は大きくなると考えられる.

以上のことから, 次のことが結論付けられる. SMA の剛性は温度上昇によって大きくなる. また, 温度が A_f 以下の場合には, ひずみ増大によっても剛性が大きくなる.

3・3 SMP と SMC の3点曲げたわみ特性 SMC を用いて3点曲げ実験を行う前に, SMA を挟まずに SMP 2枚をシリコンゴム系接着剤で張り合わせて3点曲げ試験を行った.

図12は SMP1枚(図8参照)と SMP 2枚でのひずみ0.2% 時の伸び係数 L_p の温度特性を示す.

図12から SMP の枚数によらず伸び係数 L_p に及ぼす温度の影響の傾向は同じであることが分かる. さらに, SMP1枚のときよりも伸び係数 L_p が SMP2枚時に約3.5倍大きく

Fig.7 Stress - strain curves within strain 1%

Fig.8 Temperature characteristics of L_p at each strain

なった。約3.5倍になったのは、接着剤の影響によって、剛性が増加したためと思われる。

図13は、SMCの3点曲げ試験によるたわみ係数 D_c 、SMP2枚のみの3点曲げ試験によるたわみ係数 D_p を示す。SMPおよびSMCのたわみ係数は式(3)によって求めた。図13から、 D_p の温度特性の傾向は D_c と類似しているが、SMP2枚だけの D_p は D_c の約12倍大きいことが分かる。すなわち、SMCの方が、SMP2枚よりも変形しやすいことを示している。ここで、式(3)および(4)から、厚さ h の2枚のSMPが一体となって挙動する場合と、単体として挙動する場合の剛性の比 k は、 $k = (2h)^4 / (2 \times h^3) = 4$ 倍となる。しかしながら、図13では、 $k \approx 12$ 倍しか大きくない。

(a) T = 283K

(b) T = 313K

(c) T = 338K

Fig.9 Stress-strain curves of SMA

この理由は、現時点では、SMC内にSMAがあるために、シリコンゴム接着剤による接着力が低下し、2枚のSMPがそれぞれ単体に近い挙動を示したためと思われる。

本研究目的であるSMCのアクチュエータへの利用を考慮すると、SMC内のSMAの存在は、SMCの剛性を低下させることがわかる。また、図11に示すSMA(直径0.2mm)の L_A が、SMCの D_c に影響を与えなかったのは、直径0.2mmのSMAの曲げ剛性が小さいためであると思われる。

図14には図13の高温(323~338K)域におけるたわみ係数を示す。図14より、約330K以上ではSMCの D_c がSMP2枚の D_p より大きくなることから、これは、SMAの相変態温度が図11に見られるように、約328Kであったことから、330K以上では、大きくなったSMAの伸び係数 L_A の影響によるものと考えられる。

このことから、SMCに占めるSMAの断面積を更に増やせば、高温において D_c の温度特性をさらに変化させることが可能になるとと思われる。

図15は、図8と図11のひずみ0.2%を重ねてSMPとSMAの伸び係数 L_p および L_A の温度特性を示したものである。SMP、SMAともに温度が313K~333Kで、伸び係数が大きく変化していることが分かる。

4. 結 言

Fig.10 Stress-strain curves within strain 0.8%

Fig.11 Temperature characteristics of L_A at each strain

熱によって作動するアクチュエータに SMC を利用する場合の設計データを実験的に得ることを試みた。実験では、厚さ 1.15mm の SMP, 直径 0.2mm の SMA および 5 本の SMA と 2 枚の SMP から構成した SMC の 3 種類の形状記憶材料を用いた。

SMC などの機械的性質を表すために、縦弾性係数 E に相当する値として、引張試験では伸び係数 L , 3 点曲げ試験ではたわみ係数 D を用いた。本研究によって得られた主な結果を次に示す。

(1) SMP の L_p は、0.2% ひずみ時に約 1.0~1.5GPa であるが、ガラス転移温度 T_g を超えると約 1/1000 に小さくなった。一方、SMA の L_A は、0.2% ひずみ時に約 17~20GPa であるが、相変態温度 A_f を超えると約 2 倍大きくなった。

Fig.12 Temperature characteristic of L_p

Fig.13 Temperature characteristics of D_c and D_p

Fig.14 Temperature characteristics of D_c and D_p

Fig.15 Temperature characteristics of L_p and L_A

- (2) SMP の L_p は、同一温度では、ひずみが大きくなると小さくなるが、SMA の L_A は、ひずみが大きくなると大きくなるのが分かった。
- (3) SMC のたわみ係数 D_c の温度特性の傾向は、SMP2 枚の D_p のそれと類似していたが、 D_c は D_p よりも 20~30% 小さかった。
- (4) 約 330K 以上では、SMC のたわみ係数 D_c が SMP2 枚の D_p よりも大きくなった。これは相変態温度 A_f 以上では、SMA の L_A が大きくなるためと思われる。

文献

- (1) Tobushi, H., Tanaka, K., Horikawa, H. and Matsumoto, M., Shape Memory Materials and their Applications, Corona Pub.(in Japanese), (2004), pp128-153
- (2) Tobushi, H., Hayashi, S., Endo, M., and Shimada, D., Shape Fixity and Shape Recovery of Polyurethane-Shape Memory Polymer Foam, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, 68-675(2002), pp106-111
- (3) Tobushi, H., Hayashi, S. and Lin, P., Deformation Properties of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, 60-575(1994), pp1676-1681
- (4) Tobushi, H., Hayashi, S., Hoshio, K., and Makino, Y., Characteristics of Shape Memory Composites with SMA and SMP, Proceedings of the 2005 Annual Meeting of the Japan Society of Mechanical Engineers (in Japanese), No.05-1 (2005), pp475-476
- (5) Tobushi, H., Hoshio, K., Makino, Y. and Hayashi, S., Mechanical characteristic of Shape Memory Composite Material, Proceedings of the 54 Regular Meeting of the Japan Society of Mechanical Engineers, (in Japanese), No.053-1 (2005), pp149-150
- (6) The Japan Society of Mechanical Engineering ed., JSME Data Handbook: Strength of Materials, (1979), p137, The Japan Society of Mechanical Engineers