熱エンジンへの応用と材料学的課題

田 中 宏*

1. はじめに

地球上に棲息する人類が大半のエネルギーを化石燃料に頼る限り、枯渇の心配がある。一時的に原油の需給が緩和されても、エネルギー問題は人類にとって最重要で、永遠の課題でもある。今日まで大量の無為に投棄されてきた工場、原子力発電所からの温排水、温泉、地熱よりの温水等から、最近エネルギー変換材料として注目されてきた、ニチノールの形状記憶効果を利用した世界初の Banks エンジン (1973) 発表以来、多数の小型熱エンジンの開発が米国を中心に、世界的な拡大を見るに至った。その間米国海軍 NSWC の Goldstein らにより、ニチノール熱エンジン国際会議 (1978) が開催され、種々の熱エンジンに関する報告がなされた。本解説では、主要熱エンジンの紹介、最近の米国における熱エンジン開発情況、ニチノールの材料学的課題、熱エンジンの変換効率等につき報告する。

2. 主要ニチノール熱エンジン

主要熱エンジンは4つの型に分類できる。

(1) オフセットクランク熱エンジン

加州大の Banks⁽³⁾⁽¹²⁾により開発されたもので、形状記憶合金を用いた熱エンジンの元祖である。図1の車輪回転軸から片寄ったクランクと、車輪外周との間に、放射状に20本のU字形に曲げたニチノールワイヤーを連結させ、温水を通る時、ニチノールワイヤーは真直ぐになると伸びて、オフセットクランク軸を押し、その接線力成分によって、車輪を回転させる構造である。321 K (48°C)、297 K (24°C)の温水と冷水で、 1 s^{-1} (数10 rpm)、出力は約0.2 W が得られた。

(2) タービン型熱エンジン (差動プーリー型)

(i) 最初のニチノールタービンエンジンは、加州大の Johnson⁽¹²⁾により1977年特許化された。全く同じ構造

の金属の熱膨張、収縮を利用した Lee のタービンエンジン (1967) に駆動素子そのものをニチノールに置換したのが Johnson のエンジンである。差動プーリーは、温水側のコイル収縮により強い回転トルクを受け、冷水側コイルを伸ばしながら回転する。大小のプーリーのトルク差がエンジンの出力となる (図2)。

図1 Banks のオフセットクランクエンジン。

図2 Johnson のタービンエンジン。

* シャープ株式会社第3開発室長
Heat Engine Application of Shape Memory Alloy and
Some Problems on the Materials; Hiroshi Tanaka
(Sharp Corporation, Yao)
Keywords: metallic materials, martensitic transformation,
shape memory effect, nitinol, heat engine
1984年8月31日受理

(ii) 直列, 並列組合せ型タービンエンジン (図 3) に関し Cory は 1981 年大出力化可能, 高効率, 高信頼性を歌った特許権を得て, マグダネルダグラス社の Ginell ら⁽⁴⁾と共同で, しかも米国エネルギー省からの委託を受け, これで 746 W (1 HP) のニチノールエンジンの開発計画を進めた。しかし特性の揃ったニチノール材 (ある程度まとまって) の入手が困難との理由で, エネルギー省への最終報告には, 32.5 W , 4 s^{-1} (235 rpm), 温水, 冷水 346, 283 K (73, 9.5°C), ニチノールコイル 81 本を使用している。その後同社では, 同エンジンの採算性の研究に移行した様である。

(iii) ギヤー同調式タービンエンジン

この型の国産第 1 号ニチノール熱エンジンとは, 東北大学本間ら⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾により 1977 年開発された。図 4 は, 流湯式縦型熱エンジンである。大小 2 個のプーリーにコイル形に記憶させた, ニチノールコイルを掛け, 片方から湯を, 他方から水をかける, 湯のかかった部分は, ピッチを縮めようと強い収縮力を生じ, これにプーリーの

図 3 直並列タービンエンジン (マクダネル ダグラス)。

図 4 本間のギヤー同調式タービンエンジン。

径を掛けたものが回転トルクとして働き, プーリー径差によるトルク差で回転を始める。これは日本のニチノール熱エンジン開発の歴史を開く重要な先駆の役割を果たした。

(iv) ベルト同調式タービンエンジン

このタイプのエンジンはシャープ (株) の田中ら⁽⁹⁾により 1981~1982 年通産省の補助を受けて, 実用化試作したものがある (図 5)。これは構造が簡単で, 出力密度およびサイクル速度も大きくとれる長所がある。回転原理は前節のギヤー式とほぼ同じである。加州大の Johnson も Ginell と同様特性の揃ったニチノール材の入手が困難で大出力化がむづかしい状況であった。しかし, エンジンの実用化を図るには, ある程度大出力化と定格出力に対応できる, 設計法の確立が必要であると判断され, あえて挑戦的な目標の出力 500 W が設定された。ニチノールコイルを多数並列掛けで使用する場合, 多頭立の馬車を操る場合と同様の難しさに遭遇する, 足を引張るものがあると出力加法性が成立しない。従って, 特性の揃ったニチノールコイルを得るため, 独特のニチノール素材の選択基準, 評価方法および成形加工, 形状記憶熱処理法⁽¹⁾を創出し, 設計, 試作, 性能測定が行なわれた結果, 3.3 s^{-1} (200

図 5 ベルト同調式タービンエンジン (シャープ)。

図 6 概略側面図。

表 1 ベルト同調式タービンエンジン主要寸法.

全長	3700 mm
全幅	795 mm
軸間距離	645 mm
大駆動プーリー直径	295 mm
小駆動プーリー直径	174 mm
回転比	1 : 1.698
モジュール数	3
駆動素子数並びにローラーの溝数	252 (=84×3)

rpm), 温水 (361 K), 冷水 (283 K) として, 目標を上回る, 665 W が得られた. 図 6 は熱エンジンの概略側面図である. 表 1 はエンジンの概略寸法を示す. ニチノールコイルの線径は 0.75 mm, 巻径は 6.75 mm を用いている.

結論として, ニチノールコイルの多数掛けによる, 出力加法性, モジュール組合せによる大出力化を確立する事により, 種々の定格を有するニチノール熱エンジンの製作は可能である. 現在のところこのエンジンは, 世界最大出力のプロトタイプだといわれている.

(3) 斜板式ニチノールエンジン

このエンジンは, 大阪大学の西川ら⁽⁵⁾⁽¹¹⁾により, 1982~1983 年に開発されたものである. このエンジンを図 7 に示す. 円盤と回転軸をユニバーサルジョイントで結合する事によって, 回転軸に対して, 一定の傾きをもった平面(斜板)内で円盤が回転できるように設計したものである. 円板間に約 70 本のニチノールコイルを連結し, 円板間のコイル長が一番長くなる点の前後のある角度範囲にあるニチノールコイルだけを湯に浸漬して加熱すると, 回転トルクを発生し, 回り始める. このエンジンの最大の特徴は制御性が優れている事である.

(a) 加熱位相を変えると, 正転, 停止, 逆転が可能である.

図 7 西川の斜板式エンジン.

(b) 加熱幅を変える事により, トルク, 回転数制御ができる.

(c) 斜板角度を変えると, トルク制御ができる.

なお, 355 K (82°C) の温水, 空冷で, 無負荷回転数 4 s^{-1} (235 rpm), $0.98 \text{ N}\cdot\text{m}$ (10 kg-cm) の負荷で, 17 W, 最大 30 W を記録している.

(4) その他のエンジン

(1) フィールドタイプエンジン

磁場, 電場, 重力場と作用する素子を形状記憶合金が動かす事により, 場が素子にエネルギーを与えたり, 取ったりしながら, 回転したり, 振動したりするエンジンである.

図 8 は 1977 年, Cory が特許権を得たもので, 一寸タービンエンジンに似ている. ニチノールループが高温槽と低温槽の間を機械的にサイクルする. ループには小さな重りが等間隔で取付けてある. 低温側ではニチノールループは伸び, 高温側ではループは縮んで重りの密度が増す, 高温側の重力が勝って下って行き軸を回転させる. このタイプは重量物を多数動かすので, 速度も遅い欠点がある.

図 8 Cory のフィールドエンジン.

3. 最近の米国における熱エンジン開発情况

(1) Banks は 1982 年に 10 年間に及ぶ研究成果の結晶ともいえる, 極めて簡単な構造のニチノール熱エンジンを開発し, 太陽熱集熱器の上部に直結し(図 9), その温水でエンジンを回転させ, ポンプを駆動し, 田畑への給水を可能にした. 20 K の温度差さえあれば, 十分に動作するといっている.

Banks の最近の米国特許, シングルワイヤニチノールエンジンが公開されている. これはニチノールコイルの

図9 Banksの太陽熱エンジン。

図10 Wangのヒートリカバリーエンジン。

伸縮運動をクランク軸を介して、回転運動に変換するもので、フライホイール付きの簡単なレシプロエンジンである。これが彼の太陽熱エンジンに使用されているかも知れない。

(2) Wang⁽⁸⁾は、図10のような熱エンジンを最近開発した。これもタービン型に似ている。ニチノールワイヤーは0.3 mm (12 ミル) のものを用い、真直にワイヤーを形状記憶させ、リング状に溶接されている。1本のワイヤーで0.08 Wの機械的回転エネルギーが回収できる。328 K (55°C) の温水でエンジン下部の小ブリー側を加熱する、ワイヤーが真直になろうとして天秤の様になり、大ブリーからの張力差により回転する。最初回転方向が定まらないという問題がある。298 K (25°C) の空冷で、 11.7 s^{-1} (700 rpm) のとき、100本のニチノールで、8 Wの出力が得られた。

(3) 最近のマクダネルダグラス社⁽¹³⁾ではニチノール熱エンジンの熱源として、温排水および地熱を用いた場合の採算性について、調査し、1984年8月のエネルギー国際会議に発表している。温排水 (338~423 K (65~150°C)) 無料または、kWh 当り 0.0017 ドル以下の安価な熱源が

あり、別にクーリングタワー、ポンプ、発電機、パイピング工事等が必要になるとして、排熱回収の補助的な発電装置として、ニチノール熱エンジンは採算性 (3~4 セント/kWh の石炭火力発電に十分対抗できる) のある発電が、1990年頃に可能になると予測している。

4. 材料学的課題

報告中ニチノール材はすべて、ほぼ Ni-55, Ti-45 質量% のもので、線径 0.75 mm, コイル平均直径 6.75 mm を用いる。課題に入る前に、3タイプの熱エンジンの実験結果をご覧いただきたい。

表2より高歪負荷(高出力)エンジンの場合は疲労寿命⁽⁷⁾の点で不満を感じるように思われるし、小歪負荷(低出力)エンジンの場合は、出力不足、材料代が高価になると思われる。

表2 エンジン要素の比較。

	ニチノール熱エンジン		
	高 歪 負荷型	中 歪 負荷型	小 歪 負荷型
ニチノールコイル質量 (g)	15	36	60
密着コイル長 (mm)	190	450	750
平均変形倍率 (倍)	11	5	3
負荷トルク ($10^{-6} \text{ N}\cdot\text{m}$)	1175	49	147
出力 (W)	2.82	0.830	0.140
ニチノールコイル寿命 (回)	7.0×10^4	3.2×10^6	2×10^8
回転数 (s^{-1})	3.8	2.7	1.5

(1) ニチノール材内の介在物が寿命に与える影響

ニチノールの溶解法には、種々あるが黒鉛ルツボ内で高周波溶解する場合、炭素の混入は避けられないようである。XMA で解析すると、炭素がチタンと反応して、TiC としてニチノール合金中に存在する事が確認されている。ニチノール合金マトリックス中にこのような介在物が存在する事は、繰返し変形過程で粒界面に、割れが生ずる可能性が大きく、疲労寿命に悪影響を及ぼす事が考えられる。

図11はニチノールコイルを1173 K (900°C), 3.6 ks (1 h) 溶体化処理し、伸線方向に研磨し、硝酸：弗酸：水=4：1：5でエッチングしてエッチング面に残る介在物をSEMで200倍に拡大した写真であり、白いTiCの粒が点在している。表3は炭素の量、サイズ等の異なる4つのサンプルを353 K (80°C) で疲労試験を行った結果である。これより介在物の量が少なく、そのサイズが小さく、かつ均一に分布しているものが長寿命につながるのではないと思われる。

アークメルトのサンプルは、介在物は皆無に近いが疲労テストの結果は余り良くない。形状回復力も相対的にレベルが低いようである。これらの点から、炭素の量、

図 11 ニチノールコイルの介在物 SEM 写真 ($\times 200 \times \frac{1}{2}$).

表 3 各種炭素量の恒温疲労試験.

	分析 C 量 (質量)	変態温度 (M_s) (K) [$^{\circ}\text{C}$]	破断に至る回数
資料 1 (TiC 1 μm 以下)	0.048	316-321 [43~48]	47000
資料 2 (TiC 5 μm 位)	0.102	313-318 [40~45]	28500
資料 3 (TiC 3 μm 位)	0.050	311-317 [38~44]	28000
資料 4 (アークメルト)	0.007	305 [32]	16500

- 恒温 ((353 K) 80 $^{\circ}\text{C}$) 疲労試験 サーボハルサー
- 変形範囲 100~500%
- サイクル 2 s^{-1}
- 熱処理条件 703 K-1.8 ks (430 $^{\circ}\text{C}$ -30 min)
- 破断に至る回数 数点平均値

サイズ, 分布度合等に適値があるのではないか, これらの諸点を明確にする必要がある.

(2) 形状記憶熱処理温度が寿命に与える影響

ニチノールコイルはある程度加工等による歪を残留させた状態で使用するので, 繰り返し変形に対応する疲労特性の設定は非常に難しいといえる.

表 4 は熱処理温度と寿命の関係を示したものである. 熱処理温度が低いほど寿命は短い. しかし, 高温で熱処理した場合, 残留応力が少ないため, 自らの逆変態の回復力によって, 塑性変形してしまい, 高温状態になった場合, 元にもどる量は少なくなって行く (このようなコ

表 4 各温度で熱処理されたニチノールコイルの疲労試験.

熱処理温度 (K) [$^{\circ}\text{C}$]	破断に至る回数 (数点平均)	変形範囲 (%)
673[400]	28200	100~500
748[475]	39100	
873[600]	60600	

- 恒温 (353 K (80 $^{\circ}\text{C}$)) 疲労試験 サーボハルサー
- サイクル 2 s^{-1}

イルを, エンジンに使うと徐々に回転数は低下し, やがて停止する).

(3) 形状記憶熱処理温度と限界応力値

限界応力値とは, 低温で変形し, 除荷後加熱した場合, 塑性変形せずに, 変形前の長さに戻る限界応力をいう. 表 5 に各温度の限界応力値を示す.

表 5 各温度で熱処理されたニチノール線材 ($\phi 0.75\text{ mm}$) の限界応力値.

熱処理温度 (K) [$^{\circ}\text{C}$]	673[400]	698[425]	723[450]	748[475]
限界応力値 (MPa)	509.6	470.4	333.2	254.8

熱エンジン用ニチノールコイルの最適熱処理条件は, 出力特性と寿命特性の兼ね合いで選択しなければならないが, 現状材料では実用上満足し得る兼ね合い点を見出す事は困難である.

5. 熱エンジンのエネルギー変換効率

熱エンジンのエネルギー変換効率⁽⁶⁾は, その有効性を判断する上で, 重要な因子である. 低位熱エネルギーを熱源とする関係上, 必然的に低いエネルギー効率になるが, 少しでも変換効率を上げるため, 駆動素子の材料研究を包含した, 固体熱エンジンの研究と総合的な変換効率評価が不可欠である.

AuCd, Cu-Zn-Al, ニチノールを駆動素子として, 熱力学的立場から, 理論変換効率の定式化の試みが, 多数の研究者によりなされ計算値も導かれ, 1.5~20% とかなりの広範囲にわたっている. Delaey⁽³⁾の指摘通り, 間違った熱力学的データの選択, 熱力学上原理が成立し得ないものも多く含まれている. また, ニチノールの通常の温水での使用条件と異なる場合も散見される. 実際の熱エンジンのサイクルに厳密に適合させる努力が, 今後重要な課題となる. 熱力学的立場から求めた, 理論変換率は, ほぼ 3~6% が妥当な値として評価されている. 20% は過大評価と位置づけられている.

次に, 理論変換効率を向上させる要因として

- (1) 比熱が小さい事が望ましい.
- (2) $A_f(0) - M_f(0)$ が小さい事が望ましい.
- (3) 形状回復力が大きい事.
- (4) 変態歪が大きく使える事.
- (5) 全方位形状記憶効果を利用する. 等.

熱力学立場から, 理論変換効率を求める式の中に実際の熱エンジンの変換効率に直接影響を及ぼす因子で含まれていない因子も少なくない. 例えば,

- (a) コイルの変形倍率 (歪量).
- (b) 機械的摩擦損失.

- (c) コイルの流体粘性摩擦損失.
- (d) 加熱, 冷却時の時定数.
- (e) 加熱・冷却時における熱の再生利用の有無.

実際の変換効率はこれらの因子によっても, 大きく変動するので, 理論効率だけで評価するのは不十分である. Johnson, Ginell らの熱エンジン変換効率の実測値(ニチノール使用)は, 1~3% とあり, 熱の再生効果を利用したもので, 3~7% と相当改善されている事がわかる.

今後, 排熱回収を目的でニチノール熱エンジン導入の採算性を検討する場合, 変換効率が1%変動しても採算分岐点をよぎる場合もあり得るので, 熱力学的立場からのエネルギー変換効率を求める場合, より精度を高める努力と, 実測から導く方法, 特にニチノールへの入熱, 放熱量の正確な測定を可能にし, 理論と実測の両面からエネルギー変換効率の改善に取り組む必要がある.

6. 今後の展望

ニチノール熱エンジンは, ニチノール材の疲労特性(総合特性)試験機として非常に有効なものである. 熱エンジンに実用可能な材料が開発されれば, 他への応用は飛躍的に拡大するものと思われる.

現状ニチノール材料の重要な研究課題は, 高歪繰り返し使用における長寿命化, 高温における記憶劣化の改善等々である. これらの材料学的諸課題に対し, 米国ではレイケム社を始め, 各メーカーも積極的に基礎研究に励んでおり, また, 日本では古河電工(株)を始め, 各メーカーも研究組合を結成して, 通産省から補助を受け, 広範囲

に及ぶ材料研究が続けられている. これらの研究が着実に進展し, 優れた材料が開発される事を熱望するものである. Buehler らによりニチノールが発見されて, 30年目の1990年頃ニチノール熱エンジン実用化への開花を期待する.

文 献

- (1) 本間敏夫, 祢津信彦: 東北大学選研彙報, **34** (1978), 105.
- (2) 本間敏夫, 祢津信彦, 西田 稔, 松本 実, 守護嘉朗, 大川 淳: 東北大学選研彙報, **37** (1981), 213.
- (3) D.M.Goldstein and Leo J.McNamara: *Proceedings of the Nitinol Heat Engine Conference*, U.S.Naval Surface Weapons Center, (1978), p. 1-1, 6-1.
- (4) W.S.Ginell, J.L.McNichols, Jr., P.C.Brookes and J.S.Cory: *Final Report Prototype Nitinol Heat Engine*, (1981), MDCG 9290.
- (5) 西川雅弘, 渡辺健二, 田中 宏, 川辺了一: 第25回自動制御連合講演会予稿, (1982・11月), p.359.
- (6) 本間敏夫, 河野文紀, 松本 実: 東北大学選研彙報, **39** (1983), 95.
- (7) 大塚和弘, 宮崎修一: 日本金属学会会報, **22** (1983), 33.
- (8) F. E. Wang: *MACHINE DESIGN*, MAY 26 (1983), p.52.
- (9) 田中 宏, 神田正宣, 杉本佐美郎, 毛利元男, 奥田 徹, 田中利之: 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1983・10月), p.120.
- (10) 本間敏夫: 日本機械学会誌, **87** (1984), 95.
- (11) 西川雅弘, 渡辺健二: 高温学会誌, **10** (1984), 98.
- (12) 舟久保照康: 形状記憶合金, 産業図書, (1984), 173.
- (13) E.C.Cady and J.L.McNichols Jr.: *Proceedings of IECEC '84*, American Nuclear Society, (1984), p.1338.

ニチノールと水素

Ti-Ni 合金において水素が問題となるのは二つの意味がある. そのひとつは, 表面清浄のための酸洗いの際, 合金中に吸蔵される水素の影響である.

Ti-Ni 合金の作製手順は, まず真空高周波炉溶解で得られるインゴットを大気中で高温圧延した後, 常温で線引や最終の圧延をするのが一般的である. したがって, 合金材料の表面は潤滑剤などを含むチタン酸化物からなる黒皮で覆われているのが常である.

この黒皮を酸処理で除去すると, にぶい光沢を持った銀色の金属の肌が現れる. これが我々が手にする nitinol の線や板の表面である. この酸処理の際に水素が材料中にかなり入らしく, その影響で線材の機械的強度は低下するし, マルテンサイト変態温度 M_s が低下すると報

告されている.

このような湿式処理中に Ti-Ni 合金中に入る水素の影響についての研究は, ソ連が最も進んでいる.

そのふたつめは, nitinol を原子炉材料として利用するさい問題となる水素の影響である.

Ti-Ni 合金は非常に便利なパイプ継手や板の締付けピンとして利用できるのも, 原子炉内部で活用できる甚だ魅力のある材料である.

この際合金は, 中性子, 陽子, 重陽子などの照射にさらされるので, Ti-Ni 合金に叩き込まれる陽子(水素)の影響が問題となる. 日本でも原研で研究が進められているが, 水素量とともに中間相変態 M_s は上昇するが M_s は低下すると報告されている. (T.H.記)