

形状記憶複合材料 SMC の通電加熱による材料特性

清水 宏美¹・伊藤 哲²・青木 照子²

¹九州東芝エンジニアリング, ²制御情報工学科

インテリジェント材料に関する研究はさまざまな分野で取り組まれている。その中でも特に、生体材料分野や医療分野への応用研究が注目されている。インテリジェント材料とは、材料自身が生命体のような機能を持った材料である。そのひとつとして、形状記憶ポリマー(SMP)シートで形状記憶合金(SMA)ファイバを挟み込んで、形状記憶複合材料(SMC)を製作する。SMAは相変態(温度以上(高温)になると弾性係数が大きくなり、SMPはガラス転移温度以下(低温)で弾性係数が大きくなる。これら2つの材料は温度によって相異なる特性を持つ。本研究では、アクチュエータにSMCを利用する場合に問題となる、SMCの機械的性質と温度の関係をSMCのSMAファイバを通電加熱することにより実験的に明らかにした。アクチュエータ設計上有意義な基礎的データを得ることができたので報告する。

キーワード：形状記憶複合材料，形状記憶合金，形状記憶ポリマー，3点曲げ試験，通電加熱

1. 緒言

形状記憶材料は、インテリジェント材料として注目されている。インテリジェント材料とは材料自身が生体機能を持った材料であり、形状記憶合金(Shape Memory Alloy : SMA)や形状記憶ポリマー(Shape Memory Polymer : SMP)などがある。SMAは1964年にアメリカ海軍研究所で偶然Ni-Ti合金に形状記憶効果があることが発見された。その後、種々のSMAが研究開発されているが、現在は、形状回復力が大きく、繰り返し使用が可能で、耐食性がよいNi-Tiが実用材料⁽¹⁾として使用されている。生活関連分野から医療・工学・宇宙産業まで幅広い分野に応用されている。一方SMPは形状の変化する駆動源の違いから熱活性ポリマーと電気活性ポリマーがあるが、実用化されているのは熱活性ポリマーである。生態適合性が良いので、医療分野での応用⁽²⁾、⁽³⁾が期待されており、身体障害者用スプーンやフォークなどとして、実用化されている。

SMAは、低温では軟らかく負荷により変形しやすい。変形した結晶構造は、相変態温度以上に加熱されると、元の形状に回復する性質がある。この現象を形状記憶効果⁽⁴⁾といい、形状を回復する過程において大きな回復応力が発生する。一方、SMPは高温では、軟らかく形状を容易に変形することができる。高温で変形させたSMPを冷却するとその形状は記憶される。加熱されて変形したSMPを冷却すると元の形状に回復する。

本研究では、温度による機械的性質の特徴を利用して、SMAファイバとSMPを組み合わせた形状記憶複合材料(SMC: Shape Memory Composite Material)を製作した。このSMCの機械的性質を、SMAファイバへの通電加熱制御によるSMCの表面温度の測定および表面温度とたわみ係数の関係を明らかにし、アクチュエータとしての可能性を検討する。

2. SMCの形状記憶特性

通常の金属では塑性ひずみは回復しない。しかし、形状記憶材料の場合、加熱によって形状を回復する。

形状記憶処理をしたSMAは、マルテンサイト相において負荷を与えると容易に変形する。この変形はオーステナイト変態終了温度(A_f)以上に加熱すると逆変態によって、形状が変形前の状態になる。

SMPを沸騰(373K)した熱湯に入れて軟化させ、記憶させたい形状に変形する。その後再び、沸騰した熱湯に10分間保持した後、氷水で急冷すると、SMPは形状記憶する。形状記憶したSMPは、加熱(ガラス転移温度： T_g 以上)で軟らかく容易に変形することができ、冷却すると硬くなりその変形した形状が固定される。この形状が固定されているSMPを加熱すると固定される前の形状を回復する。

SMCは、SMPと同じ方法で形状記憶させる。SMAファ

イバの形状記憶温度は約473Kであるから、SMAファイバの形状記憶は保持されたまま、母材であるSMPが形状記憶されたことになる。図-1は、SMCの形状記憶特性をC字型に形状記憶させたSMCを例に示す。SMCに挟んだSMAファイバを定電流電源装置で通電し、SMC全体を加熱する。このとき、直線形状を記憶しているSMAファイバが形状回復しようとするために、C型のSMCが開き始める。その後、電源を切ると、今度はSMPがC字型に形状回復しようとする。

3. 実験方法

(1) 試験片

SMCは、SMP2枚でSMAファイバを挟み込み製作する。SMPは、ポリオールとイソシアネートを原料に射出成形した(株)コラボ製ポリウレタン系形状記憶ポリマーシート材であり、厚さ1.15mmである。幅20mm×長さ150mmに加工した。ガラス転移温度 T_g は313K~333Kである。SMAは住友金属工業(株)製Ti-Niファイバ(Ti50.2at%Ni)であり、直径0.4mmと0.5mmである。変態温度は $A_s=309K$ 、 $A_f=328K$ 、 $M_s=269K$ および $M_f=225K$ である。直線形状を記憶させるために、473Kで1時間保持した後、水冷処理を施した。

SMCはSMAとSMPを用いて、図-2の成形金型で製作する。成形金型は、キャビティ(Cavity 厚さ6mm×幅50mm×長さ210mm)、下型 (Base 厚さ6mm×幅50mm×長さ210mm) および上型 (Cover 厚さ25mm×幅50mm×長さ210mm) で構

成し、いずれもステンレス鋼 SUS304 を用いて製作した。キャビティはSMCに挟みこむSMAの本数に対応した溝数を加工している。まず、図-2に示す下型にSMPを設置する。SMAファイバは、金型左端ストップで固定した後、右端の巻取り軸の小径穴に差し込んで、SMP上に固定する。その際、張力がかからないようにした。SMP全面にシリコンゴム系接着剤を塗布し、その上にもう一枚のSMPを置き、上型を載せて、24時間保持して成形する。成形したSMC試験片寸法例を図-3に示す。

(2) SMCの設計

SMAファイバとSMPから構成されたSMCを電氣的に制御し、アクチュエータとして機能させるにはSMCの機械的性質、特に鋼材のヤング率Eに相当する係数が必要である。そこで、SMC設計の事前準備として、SMAファイバおよびSMP単体を用いて、それぞれ3点曲げ試験を行い、ヤング率に相当する係数として、たわみ係数 D_A および D_P を実験的に求めた。その結果を表-1に示す。

本研究で目標とするアクチュエータは数本のSMAを2枚のSMPで挟み接着したSMCを想定している。SMPに、 ϕ 0.4mmSMAファイバを3本、5本、7本および ϕ 0.5mmSMAファイバを3本および5本挟み込んだSMC試験片を製作した。そこで、まず、SMCを構成するSMAファイバおよびSMPの体積割合をそれぞれ体積率 V_A および V_P とし、SMCのたわみ係数 D_c を式(1)に示す複合則によって求めた。

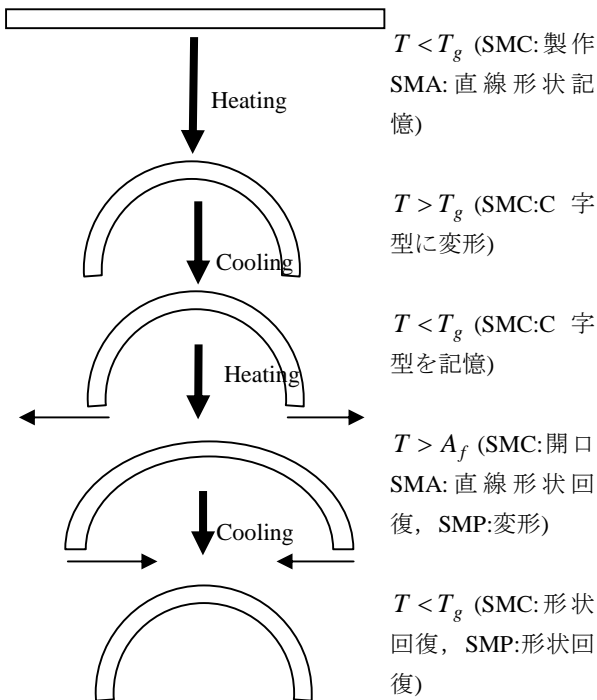


Fig-1 Process of SMC's shape memory recovery

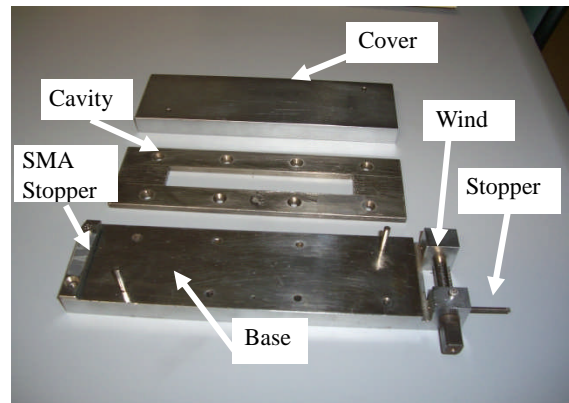


Fig-2 View of molding tool

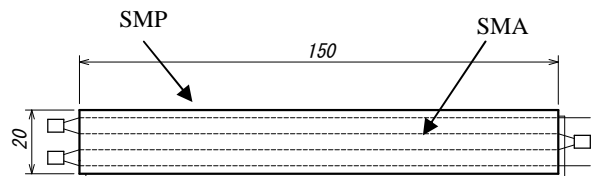


Fig-3 SMC specimen

$$D_C = V_A \cdot D_A + V_P \cdot D_P \quad (1)$$

$$V_A + V_P = 1.0$$

SMPおよびSMAファイバのたわみ係数はともに、温度が大きく影響するので、高温側および低温側でそれぞれ”たわみ係数×体積率”を求め、 D_C を計算した。計算結果を表-2に示す。本研究で使用したSMAファイバとSMPの $A_f(328K)$ と $T_g(313K\sim 333K)$ はほぼ同じ温度である。

SMAファイバの体積割合がSMCの D_C にどのような影響があるか調べるために試験片は表-2に示す構成とした。

(3) 表面温度測定

SMCは、挟み込んだSMAファイバを定電流電源装置(山菱電気製)で通電加熱することによって、母材であるSMPを加熱する。定電流値でSMAファイバを通電加熱した場合の通電時間とSMC表面温度の関係を調べた。また、表面温度が一定値に安定して60秒後に通電を停止し、下降する表面温度も測定した。表面温度は、試験片表面中央と裏面中央の2箇所に取り付けられたK型熱電対により30秒ごとに測定した。また、雰囲気温度も測定した。

(4) 3点曲げ試験

図-4は本研究で使用した支点間距離70mmの3点曲げ試験装置である。室温(20°C)を一定にし、図-4に示すようにSMC試験片④を設置した。実験温度までSMAでSMCを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分間保持し、その後長さ方向中央部におもり③で負荷をかけた。デジタルカメラで撮影し、装置に取り付けた

スケール②から変位を読み取り、試験片のたわみを調べた。実験温度範囲は283~338Kであり、SMPのガラス転移温度 T_g 付近では5K刻み、それ以外では10K刻みで実験した。

図-3に示すように、試験片幅 b は20mm、長さ l は70mmである。板厚 h は、SMP単体1.15mmを2枚接着後間然に一体化したと考え、 $h=2.3mm$ とした。

ここでも機械的性質を表す指標⁽⁵⁾として、たわみ係数 D を導入した。 D は式(2)で定義した。式(2)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。

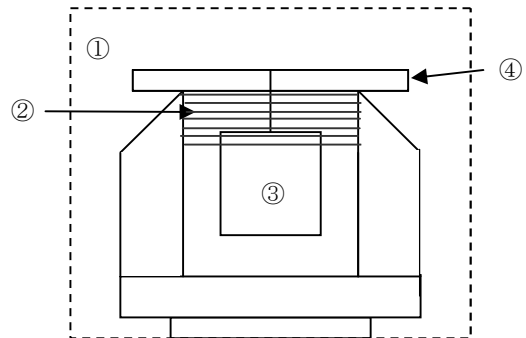
$$D = \frac{W \times l^3}{48 \times \delta \times I} \quad (2)$$

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

ここで、

- D : たわみ係数[GPa], W : 荷重[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。



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

Fig.4 Three point bending device

Table 1 Deflection Factor D_A and D_P of SMA & SMP [GPa]

	Under T_g of SMP	Over A_f of SMA
SMA	10	50
SMP	1.15	0.03

Table-2 D_C calculated by low of mixture [GPa]

Diameter	ϕ 0.4[mm]			ϕ 0.5[mm]	
	3	5	7	3	5
Number of fiber	3	5	7	3	5
V_A	0.0082	0.014	0.019	0.013	0.021
V_P	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99
$D_C (T < A_f)$	1.22	1.27	1.32	1.26	1.34
$D_C (T > A_f)$	0.44	0.71	0.99	0.67	1.10

T : Temperature of SMC

4. 実験結果と考察

(1) 通電加熱と表面温度

図-5は0.5A, 0.8Aおよび1.0AでSMC試験片(SMAファイバφ0.4mm3本)を通電加熱した場合の, 通電時間と表面温度の実験結果である. 図から分かるように, 通電電流値が大きくなると, 表面温度が高くなり, 表面温度が安定するまでの時間は長くなる. 表面温度が60秒間変化しなかった場合, 表面温度が安定した判断し, 実験を行った. 表面温度は, 通電開始後急激に上昇しその後ゆるやかに安定する. 表面温度が安定した後, 通電を停止すると, 今度は急激に表面温度が下降し, その後徐々に加熱前の温度に戻る. 図-5の網掛けはSMPのガラス転移領域 T_g を示している. φ0.4mm 3本の場合, 0.8Aで通電加熱すると表面温度はガラス転移温度に達することが分かる. 通電加熱によって表面温度が安定するまでの時間と傾向は, 通電停止後の下降時間と傾向とはほぼ同じであることが分かる. 表-3に試験片ごとの表面温度と表面温度が安定するまでの時間を示す. また, 図-6 は各試験片の通電電流値と表面温度の関係である. 図から分かるように, 同じ試験片の場合, 通電電流値が大きくなると表面温度が高くなる. SMAファイバの径が同じ試験片の場合, SMAファイバの体積率が大きいほど表面温度が高くなる. また, 表-3と図-6 から体積率が近いφ0.4mm5本とφ0.5mm3本の試験片を比較すると, φ0.4mm5本の場合0.5A, 835秒で表面温度が316Kであるが, φ0.5mm3本では1A, 920秒で319Kであった. このように, 体積率が近い値の場合, SMAファイバの本数が多いほど小さい加熱電流でしかも短い時間で表面温度は安定することが分かる. これは, SMAファイバが多いほど, SMCの母材であるSMPが一樣に加熱され, SMC試験片全体が一樣に暖められるためだと考えられる. SMCをアクチュエータとして使用する場合, 挟み込んだSMAファイバの本数が多いほど有効であることが分かる.

(2) 3点曲げ試験

a) 荷重—変位特性

SMCの3点曲げ試験による荷重—変位特性を図-7に示す. 図-7はφ0.4mm-3本を挟み込んだSMC試験片の実験結果である. 本実験は室温(293k)中, 試験片温度が安定し

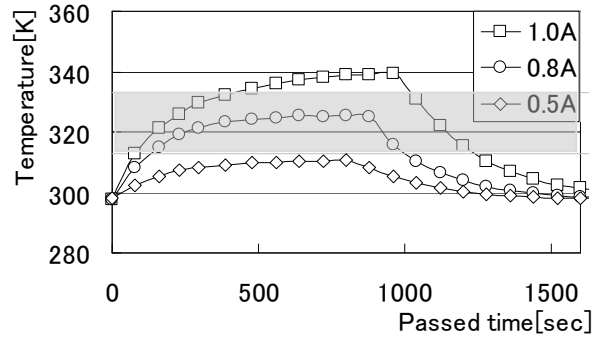


Fig.5 Relationship between time and surface temperature (φ 0.4mm-3lines)

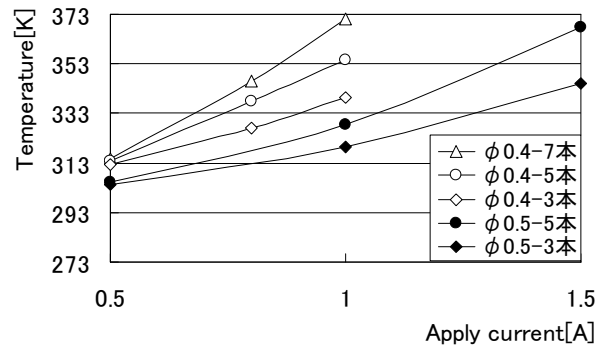


Fig.6 Relationship between surface temperature and apply current

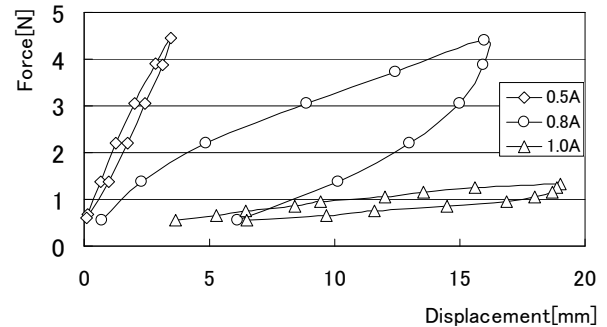


Fig.7 Relationship between displacement and force (φ 0.4mm-7lines)

Table 3 Surface temperature and passed time

Number of fibers	φ 0.4mm(temperature[K]/passed time[s])			φ 0.5mm(temperature[K]/passed time[s])		
	3	5	7	3	5	
0.5A	311/835	316/835	318/870	0.5A	304/600	305/640
0.8A	324/865	339/835	346/985	1.0A	319/920	329/720
1.0A	340/975	355/1410	371/1180	1.5A	345/1080	368/1240

た時点で開始した。0.5A で通電加熱した場合、表面温度は T_g 以下となることが図-5 で確認されている。0.5A 通電加熱つまり表面温度が T_g 以下の場合、荷重 0.8N から 0.8N ずつ増加しながら 4.8N まで負荷した。その後、0.8N ずつ徐荷した。図-5 から分かるように、SMC はほぼ元の形状を回復した。0.8A で通電加熱の場合、表面温度は T_g である。荷重を負荷し、その後徐荷させると変位が残った。しかし、除荷後 60 秒を過ぎると SMC は元の形状を回復した。これは SMA ファイバがマルテンサイト相から母相へ逆変態したために変位が消失したものと考える。1.0A 通電加熱の場合、表面温度は T_g を超える。 T_g を超えると変位は大きくなるが、この場合も形状はほぼ回復した。他の試験片についても同様の結果が得られた。本実験により、表面温度が T_g の前後で変位が大きく異なることが分かった。

3点曲げ試験の結果から得られた SMC の荷重-変位特性は、SMA 及び SMP 単体の応力-ひずみ曲線⁶⁾と非常に類似していることが分かった。試験片表面温度が T_g 以下の場合 SMP 単体の応力-ひずみ曲線と類似の傾向を示し、 T_g 近傍では SMA 単体の応力-ひずみ曲線と類似の傾向を示している。そして、 T_g 以上では SMP 単体の応力-ひずみ曲線と類似の傾向を示している。これは、SMC の表面温度を SMA ファイバの通電加熱により制御することができれば、SMC をアクチュエータとして使用する可能性が十分にあるものと考ええる。

b) たわみ係数

図-8 は荷重-変位特性の結果から得た $\phi 0.4\text{mm}^3$ 本, 5本, 7本の SMA ファイバを挟み込んだ試験片のたわみ係数 D_p の温度特性を示す。温度は SMC 表面温度である。図-8 の温度特性は表面温度が T_g 以上の場合である。 T_g 領域(313K~333K)であるため、 D_C はどの試験片においても急激に減少している。SMA ファイバ3本の場合、310K から 324K まで表面温度が上昇すると D_C は約 2 分の 1、さらに、340K まで上昇すると約 20 分の 1 になった。

表面温度が同じ場合、SMA ファイバの本数が多いほど D_C は大きくなっている。 D_C が同じ場合 SMA ファイバの本数が増えると、表面温度は高くなる。表面温度が低い

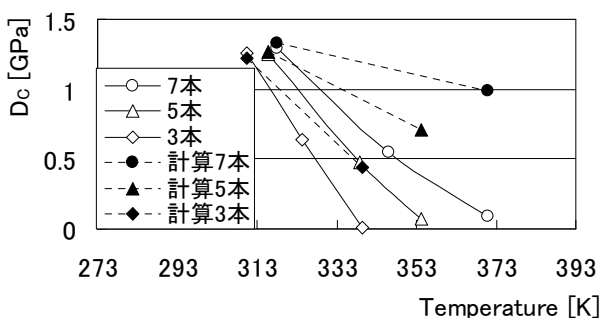


Fig.8 Temperature characteristics of D_C ($\phi 0.4\text{mm}$)

313K 付近では、SMA ファイバの本数に関係なく D_C ほぼ同じ値を示している。表面温度が高くなると、SMA ファイバの本数が、 D_C に大きく影響していることがわかる。表面温度が低い場合、SMP のたわみ係数が大きく、SMA ファイバは A_f 以下のためたわみ係数が小さい。そのために SMA ファイバの影響が小さいと考えられる。また、表面温度が高くなると、SMA ファイバが A_f 以上に加熱されオーステナイト変態を起こすために、SMA ファイバのたわみ係数が大きくなり、SMC のたわみ係数 D_C に影響するものと考えられる。

図-8 に、複合則から算出した D_C を示している。表面温度が低い場合、実験値とほぼ同じ値を示している。しかし、表面温度が高くなればなるほど、実験から得た値と計算値では大きな違いが出ていることがはっきりと分かる。これは、本試験片のように、ガラス転移温度を境に、たわみ係数が大きく変化するような材料、しかもその変化が、逆の性質を持つ 2 つの材料のたわみ係数には、式(1)で示す複合則が適応しないのではないかと考える。

5. 結言

本研究では、熱によって作動するアクチュエータに SMC を利用する場合の材料の温度特性を実験的に得ることを試みた。実験では、形状記憶ポリマーSMP2 枚に形状記憶合金 SMA ファイバを複数本挟み込んだ形状記憶複合材料 SMC を用いた。SMC 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、たわみ係数 D を用いた。また、試験片表面温度が 60 秒間変化しなかった表面温度を安定温度とした。

本研究によって得られた主な結果を次に示す。

- (1) 通電加熱によって表面温度が安定するまでの時間と傾向は、通電停止後の下降時間と傾向とはほぼ同じである。
- (2) 体積率が近い値の場合、SMA ファイバの本数が多いほど小さい加熱電流でしかも短い時間で表面温度は安定する。
- (3) 表面温度が T_g の前後で変位が大きく異なる。
- (4) SMC の荷重-変位特性は、SMA 及び SMP 単体の応力-ひずみ曲線と非常に類似している。
- (5) T_g 領域(313K~333K)で、 D_C は急激に減少する。
- (6) 表面温度が低い場合、SMA ファイバの本数に関係なく D_C ほぼ同じ値を示す。表面温度が高くなると、SMA ファイバの本数が、 D_C に大きく影響することがわかった。

参考文献

1) 戸伏壽昭, 田中喜久昭, 堀川宏, 松本實: 形状記憶材

- 料とその応用, コロナ社, 2004
- 2) 入江正浩監: 形状記憶ポリマーの開発と応用, シーエスシー, 1989
 - 3) 戸伏壽昭, 林俊一, 伊貝亮, 三輪典生: ポリウレタン系形状記憶ポリマーフィルム of 形状固定性および形状回復性, 日本機械学会論文集A, 62, 597, pp1291-1298, 1996
 - 4) 清水謙一, 入江正浩, 唯木次男: 記憶と材料 入門形状記憶材料, 共立出版, 1986
 - 5) The Japan Society of Mechanical Engineering ed., *JSME Data Handbook: Strength of Materials*, pp137,1979
 - 6) 飯沼七重, 中里将樹: 形状記憶ポリマーと形状記憶合金による複合材料に関する研究, 大分高専制御情報工学科卒業研究論文, 2008

(2009.9.1受付)