## 論説



## 機能異方性形状記憶合金の開発と応用

本間 大\*,中澤文雄\*

# Development of Functional Anisotropic Shape Memory Alloy Fiber and Application

Dai Homma and Fumio Nakazawa

## **Synopsis**

The crystal grains rotate and slip, maintaining a state of equigranular crystal, in the process of super plasticity deformation. The functional anisotropic Ti-Ni-Cu shape memory alloy fiber was developed, in which this property of super plasticity was applied to trim the direction of fine grains for the designed motion.

An idea to use super plasticity in order to derive the property of poly-crystal function materials is rare till now. The method is supposed to provides a way to operate the grain boundary that is a domain of micro or nano meter order directly. The application to other materials except SMA can be expected enough.

The characteristics of the material and the result of application are as follows.

- 1. The material has a two directional shape memory effect of approx. 5 % tensile strain.
- 2. It is easy to design shape memory alloy actuators with its wide operational range of low stress and large strain.
- 3. The fiber of the material performed more than  $8 \times 10^8$  times reciprocated elongation and contraction of 3 % tensile strain and 100 MPa stress.
- 4. A servo actuator can be easily made. The servo actuator uses the approximately linear stable electric resistance variation of the material corresponding to a shape-memory effect as a position sensor.

## 1. 緒 言

形状記憶合金(以下 SMA, Shape Memory Alloy)は、熱エネルギーを力学的なエネルギーに変換する機能材料である。数十℃の温度差で動作する特性は、通常は廃棄されるような低質熱源の利用の可能性も秘めている。また Ti-Ni 系の形状記憶合金は、機械的、化学的に安定で電気抵抗が高いため、使い方によっては直接通電加熱で電気エネルギーを力学的なエネルギーに変換する機能材料と見なすこともできる。

SMA の形状記憶熱処理は、これまでにもいろいろな方法が研究、考案されてきた。1980 年前後に筆者は、早稲田大学でマイクロ・ロボットのアクチュエータとして Ti-Ni 系の形状記憶合金細線を直接通電加熱で駆動する新アクチュエータの研究を行っていた 1).2). そのとき通常の形

状記憶熱処理済みの SMA 線材では、組み合せるバイアス力の選定のむずかしさや安定した動作ひずみの少なさ、応答性などに悩んでいた。偶然ではあるが、誤って大きな電流を加え、荷重負荷状態で一瞬赤熱に近い温度まで過熱された SMA がアクチュエータとして比較的良好な特性を示すことを見いだしたが、著者らが材料工学に疎い機械屋だったため、しばらくその重要性に気づかないまま、この処理を利用していた。後に多結晶体の SMA 素材をわずかに超塑性(Super Plasticity)で変形させると、形状の安定性や動作寿命などの問題があるものの、その変形方向に良好な形状記憶効果(以後 SME、Shape Memory Effect)が現れることがわかり、これがきっかけとなって本文で述べる機能異方性形状記憶合金とその応用について述べたものである。

## 2. 機能異方性形状記憶合金

## 2. 1 機能異方性形状記憶合金

SME は単結晶で最も顕著に現れるが、製造法やコスト 上の制約から SMA は多結晶体で使われる. 無造作に焼き なました材料は、大きさも方位もバラバラな多結晶体であ り, 粒界付近など巨大な変形についていけない部分に, 運 動を繰り返すたびに回復不能な欠陥が蓄積され, 記憶した 形状が消失し動きもわるくなり,安定した動作を繰り返す アクチュエータには適さない. 性能の良い SMA を作るに は、マルテンサイト相(M相)が外力にしたがって無理 なく変形できるように各結晶の方位をそろえる必要があ る. Fig.1 のように大きさと方位がそろった結晶が協調し て運動する状態にできれば、同じ質量の SMA からより多 くの仕事を取り出せ、効率もよい. このような組織では、 加工硬化による形状安定化の効果は少ないが, 運動方向を 限定すれば多結晶体でも内部に可逆的な大変形に追従で きない部分や拘束を生じにくく,低温時は小さな外力でも 変形ができるので形状的にも安定し、繰返し大きな動作ひ ずみを取り出せる可能性がある. このような SMA をめざ したものを筆者らは、機能異方性形状記憶合金(以後、機 能異方性 SMA という) と呼んでいる.

## 2.2 超塑性と結晶粒の回転

Ti-Ni 系や Ti-Ni-Cu 系の SMA 線材において Fig.1 のような組織を実現するため,筆者らが研究してきた超塑性を利用した組織配向法の概要を示す.超塑性とは,ある種の多結晶材料を融点よりも相当低い温度において,塑性変形も起こさないような小さな作用応力下におくと,素材自体の基本特性を損なうことなく,擬粘性流動状態で,ネックなしに引っぱりひずみで数100%にも及ぶ巨大変形を発生する現象として知られている.超塑性には,素材の微細な多結晶構造に関係して生じる微細結晶粒超塑性と固相変態

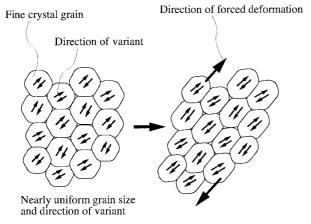


Fig.1. An image of functional anisotropic shape memory alloy.

に伴って発生する変態超塑性の二種類がある.いずれの超塑性も多結晶材料内部では、Fig.2 のように通常の塑性加工や溶解と異なり、結晶粒が等粒結晶のまま互いに回転やすべりを起こしながら変形が進行することが知られている.超塑性は、主に結晶粒界付近で起こる疑粘性流動にもとづく現象と考えられ、変形抵抗がひずみ速度に依存する³).超塑性状態は、粒界のみが活性化し、結晶粒は大きさや形、性質を変えることなく、容易に回転や移動ができる状態と考えれば、外力だけでなく、結晶の方位などに影響を与える電場や磁場、重力場などの制御可能なエネルギー場を作用させて各結晶の方位を意図的に整列させることも可能と考えられる(Fig.3 参照).超塑性を成形加工ではな

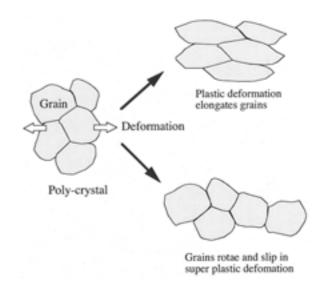


Fig.2. Mechanism of super plasticity.

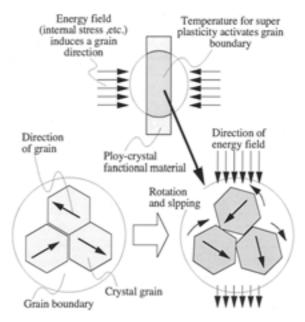


Fig.3. Application concept of super plasticity to poly-crystal functional material.

く,多結晶性機能材料の性質を引き出す方法に利用するという考え方は,これまでにほとんどなく,結晶粒界というマイクロ,ナノ・メートルオーダーの領域を直接操作できる手段を示唆している.

## 2.3 超塑性現象を応用した機能異方性形 状記憶合金の製作

本プロセスのはじめは、SMA 素材を塑性加工の限界ま で低温で強加工する. この強加工は,素材の非晶化を意図 した処理であり, 既存の結晶状態を破壊する. 当然この状 態では SME は認められない. 次に再結晶温度まで加熱し 大きさのそろった微細な結晶粒の組織を作る. 先の強加工 の方向を限定すると微細結晶粒の生成に方向性を持たせ ることができるようだ、通常の SMA は、数十ミクロン以 上の粒径があるが、本処理では急速加熱することにより、 あえて数ミクロン以下の微細結晶粒を作る.一般に結晶を 微細化すると形状記憶特性はわるくなる傾向がある 4). し かし小さな結晶粒は、より均一な粒径を作りやすく、超塑 性中に回転しやすいため、本処理には向いており、最終的 には良好な形状記憶特性が得られると思われる. 次に微細 結晶化した素材全体をマルテンサイト化するため残留 オーステナイトが存在しない極低温下で予定する運動方 向に結晶を壊さない程度に軽く塑性加工する. 通常の Mf 点(マルテンサイト変態の終了温度)に達しても変形を加 えた素材など内部応力状態によってはかなりのオーステ ナイト相(A相)が残留する.しかし極低温まで冷却する と,変形しにくい状態にある結晶も完全に M 相になり, 他の結晶の変形が進行すると応力状態が変化して拘束が 減るので変形が容易になる. その結果, 外力に従った各結 晶のバリアントの生成による変形に、つじつまを合わせる ように不連続点である粒界付近に転位などの欠陥が集中 的に蓄積されると考えられる. 次に低応力下で超塑性が発 現する温度まで加熱を行う. 作用応力下で超塑性が発生す る温度に加熱する過程では、加熱途中で各結晶が A 相に 戻るため素材の内部に応力が発生する. そしてこの応力が 結晶の方向を決めるエネルギー場となり,活性化した粒界 付近の組織を変形しながら蓄積された欠陥を除去する駆 動力となる.この処理は、超塑性による粒界付近の活性化 を利用するものであり,通常の回復再結晶よりかなり低い 温度で短時間でも発現させることができ、結晶に悪い影響 を与えない利点がある、SMA のバリアントは、立体的に 24 方位も存在するため、結晶は、わずかに回転するだけ で、比較的簡単に必要な方向にそろうと考えられる. した がって処理中は、大きな形状的な変形を生じさせる必要は なく, ひずみ量を管理しながら内部応力を支えられる最低 限の作用応力を加えればよい.この超塑性変形を管理することで処理後の SMA の性質をコントロールできる. 例えば, Ti-Ni-Cu 合金の場合,この処理中の作用応力は,200~300 MPa 処理後の変形が引張で 5% 程度残るような状態でも十分な異方性を得ることができた.

## 2. 4 機能異方性形状記憶合金の性質

Ti-Ni の二元系でも Ti-Ni-Cu の三元系合金でも前述のような処理を行った SMA は、通常の形状記憶処理に比べアクチュエータとしての特性が向上する。特に Ti-Ni-Cu の三元系合金では、組成に多少の相違があっても以下のような特長を持つ。

- (1) 長さ変化で 5% にも及ぶ, 大きく安定した二方向性 SME を発現する.
- (2) 引張で4%以下の動作ひずみの範囲では非常に長寿命で物性も含め材料の安定性が高い.
- (3) 低バイアス応力域でも温度ヒステリシスが小さく, 応答速度が速い.

機能異方性 SMA の細線は、材料内部での拘束が少ないためか、低温ではナイロン糸のように柔らかくしなやかで、わずかな外力によって伸張変形ができる。少し強い外力を加え、数回運動させると伸張方向に効果的な応力場が素材内部に生じるためか、簡単に巨大で安定した二方向性SME が発現し、外力なしでも Af 点付近の十数℃の温度に対応して5% 近い長さ変化の伸縮をするようになる。以後この機能異方性 SMA 線材を BMF と呼ぶ、(BMF, BioMetal Fiber®は、トキ・コーポレーション株式会社の登録商標。)

Fig.4 は、伸縮動作中の直径  $50 \mu m$  の BMF の表面を光学顕微鏡で直接観察したものである。BMF の表面からスケールを取り除くと、写真の粒状模様のように製造過程で生成した微細結晶粒の表面が現れる。粒子の大きさは、数 $\mu m$  以下と推定される。この状態で通電加熱によって繰返し伸縮動作を行い、各粒が協調して全体的に動く様子を連続的に観察し動画におさめることができた。

Ti-Ni 系の形状記憶合金は、電気抵抗が高く、熱伝導が非常にわるいことからもわかるように、金属間化合物としての性質があり、金属でありながら共有結合性が強い、また同合金の Ni の一部を Cu で置換した Ti-Ni-Cu 合金においては、電気抵抗の小さい Cu を入れたにもかかわらず、形状記憶特性のよい組成では、Ti-Ni 合金よりも高い抵抗値を示す。これは一般的な固溶体型の合金では考えにくいことであり、共有結合性の強さを示すものと考えられる。このような素材のインゴットは、かなり脆い難加工材である。また熱伝導がわるいため、太い形では、断面方向に加熱一冷却の処理の時間遅れが生じ、不均一な組織になりや

すく、性能の良い機能異方性 SMA をつくることは難しい、BMF は、このような Ti-Ni-Cu 合金を素材にして、形状を 細線に特化することで形状安定性と巨大な二方向性 SME を両立させた。金属の電気抵抗は、焼きなまし状態より塑性変形させた後の方が高くなることが多い。例えば加工硬化状態のステンレスのバネ材は、焼きなますことで電気抵抗率が 15% 程度減少する。しかし BMF では塑性変形すると反対に電気抵抗が低くなる現象が認められる。例えば、直径  $\phi50\mu$ mの BMF に引張方向に 4% 程度の塑性変形を加えた場合、電気抵抗率は約 25% 減少する。これは 塑性変形によって BMF の内部組織が壊れ、共有結合性が 弱まるためと考えられる。

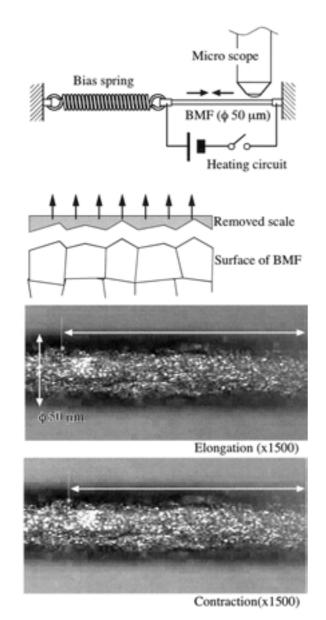


Fig.4. Microscopic observation of moving BMF.

## 3. 機能異方性形状記憶合金の応用

## 3. 1 アクチュエータと実用応力ーひずみ領域

SMA の形状回復力は, 低温で SMA を変形させるために 必要な力(以後,変形力)より大きい. アクチュエータに とって形が戻る性質以上にこの力の差が重要である. SMA アクチュエータの原理を Fig.5 に示す. 収縮形状を 記憶した SMA のバネは Mf 点(マルテンサイト変態の終 了温度) 以下の低温で柔らかく, 小さな変形力 f で伸ばす ことができる. SMA バネの一方の端は天井に固定され, もう一方にはおもりがある. おもりによってバネが引かれ る力f'がfより大きければバネは伸びる.f'のようにSMA を変形するため、加えておく力をバイアス力という、バイ アス力は、形状回復力Fより小さく、fより大きな力に設 定される. 伸びた SMA のバネを As 点 (オーステナイト 変態の開始温度)以上に暖めていくと、おもりを持ち上げ ながら縮む. 再び Ms 点 (マルテンサイト変態の開始温度) 以下に冷やすと柔らかくなって伸びる. このように SMA を加熱ー冷却するだけでおもりを上下できる. おもりのと ころに操作部を設ければ、アクチュエータとなる. 通常の SMA は、加熱形状回復後もその形を維持するため、形状 を回復した位置を原点にし、そこからのひずみ量をもって アクチュエータの動作ひずみを考える6. 実際には、記憶 形状の変化や消失を防ぐため、原点からの動作ひずみを Fig.6 のように少なめに設定する. 一方, BMF では低温で 外力なしでも 5% 近く伸長するため、負荷をかけて伸び きった位置を原点とするような設計を行う.この原点から 動作寿命試験をもとに利用できる最大荷重と最大動作ひず

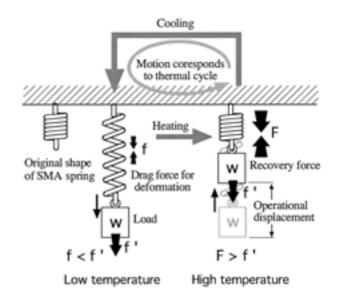
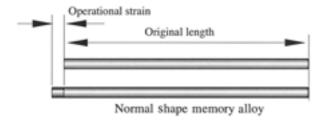


Fig.5. Principle of SMA actuator.

みを決める。Fig.7 下のように応力-ひずみ線図上でグレーの領域が実用的に使用できる範囲となる。これは応力 ひずみ線図上で一般的な SMA アクチュエータが使用する



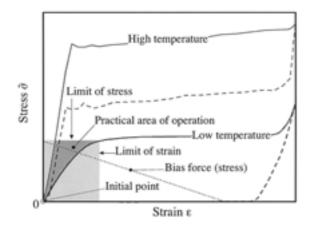
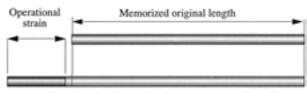


Fig.6. Operational area of shape memory alloy.



Functional anisotropic Shape memory alloy fiber

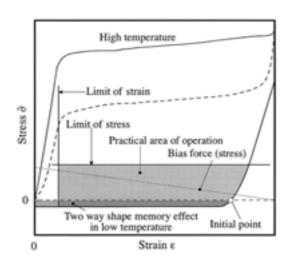


Fig.7. Operational area of functional anisotropic shape memory alloy fiber.

領域とほとんど重ならない. 形状回復が完了しないひずみ 範囲で負荷応力の上限を設定し、この範囲で動くように設計 できるので性能も寿命もよい. 応力 – ひずみ線の形を意識 しなくてもよいことになる. 実験では、負荷応力 100 MPa をかけて伸張した位置から 1% 収縮した位置を原点とし、 そこから約3% 収縮する方向に8×108 回以上の安定した 往復運動を達成している.

#### 3.2 応力と運動ひずみの管理

SMA を実際に耐久性のあるアクチュエータとして使用 するには、素材としての安定性を確保するだけではなく, 荷重負荷や動作ひずみの制限,過熱の防止など,使用法に も注意が必要である. 応力-ひずみ線や変形を拘束した状 態の回復応力をもとに SMA アクチュエータを設計できそ うだが、多くの場合、実用的な観点からは無理がある.他 の素材では理解しにくい特性であるが,大きな変形を与え た SMA の形状回復力は、自身の強度を十分上回り、無理 に動きを拘束すると材料内部が変化し,永久変形や破断の 恐れがある. これは、BMF でも例外ではない. 特に加熱 時,形状回復が完了するひずみ領域で内部応力が最も大き くなり,直接作用する外力がなくても金属組織に負担がか かる. BMF は外力なしに変形を生じるので安定した動作 を繰り返すことができる. 通電加熱駆動の場合, Fig.8 の ように BMF の固定端にバネ付き接点スイッチを設けて、 負荷応力の制限をしながら電気的に過熱を抑えることが できる. 接点の代わりにフォトカプラや半導体を使えば耐 久性は高い.

## 4. 通電加熱駆動とソリッドステート・サーボアクチュエータ

## 4.1 通電加熱と応答速度

Ti-Ni 系の SMA は、ニクロム線に近い電気抵抗があるので、線材やコイルは電流を流すと発熱し、SME を発現する. 通電加熱では放熱しながら加熱するので入熱量を変

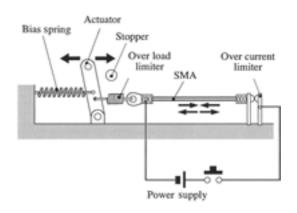


Fig.8. Protection from over load and over heat.

えて形状回復力や回復速度,回復量を操作できる. SMA 線材の電気抵抗は,成分や温度,変形状態によって異なるものの,長さに比例し断面積に反比例する. 加熱の目安は電力 (ワット数, W) で, W が大きければ,発熱量が多く SMA の温度は高くなる. W は,以下の式で計算できる.

$$W = R I^2 = V^2/R = I V$$
 .....(1)

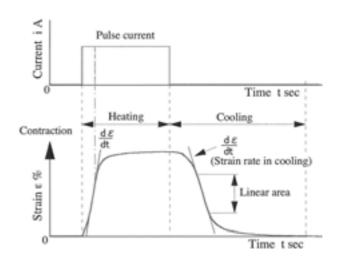
(W:電力, I:電流, V:電圧, R:電気抵抗)

I や V を調整して W を変えることもできるが,W は I や V の二乗に比例するので急な温度上昇に注意が必要である.パルス幅変調方式(PWM,Pulse Width Modulation)は,連続的に電流の ON と OFF を繰返し,それぞれの時間幅の比を変化させて電力(W)を調節する方法である. $W_m$  は,1 サイクルの時間幅に対する ON 時間幅の比,デューティー比 d に比例する. $W_m$  は式 (2),平均電流  $I_m$  は,式 (3) で表すことができる.

$$W_m = dW = dIV = dRI^2 = dV^2/R$$
 ....(2)  
 $I_m = I_0/\bar{d}$  ....(3)

## 4.2 変態中の抵抗値変化とスマートサーボ

SMAのSME中の電気抵抗変化をサーボアクチュエータの位置センサーに応用するアイデアは、これまでも存在するが「)、素材の物性的不安定さが問題で、その制御には、複雑なニューラルネットワークなどが必要になる「)。BMF も定荷重負荷状態で温度を変化させると伸縮するが、これによる全長と断面積の変化およびBMFの固相変態によって電気抵抗も変化する。筆者らは、BMFを使ってSME中の約5%の長さ変化に対し電気抵抗を約20%の範囲でほぼ線形に変化させることに成功した。この範囲で寸法変化は、電気抵抗の変化にほとんど対応し、繰返し運動に対しても、きわめて安定しているため、簡単で低コストな制御法でサーボアクチュエータを実現できる。Fig.10は、BMFをアクチュエータに使うと同時にその電気抵抗変化を精密な変位センサーとして利用したスマートサーボ®というサーボアクチュエータである。BMFを駆動する



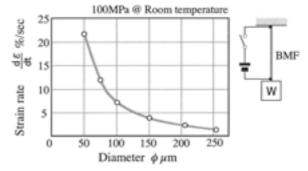


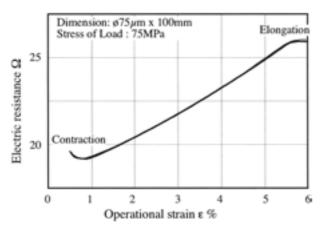
Fig.9. Maximum strain rate in cooling.

パルス電流の合間に抵抗値を測定して変位のフィードバックを行う. 従来のサーボアクチュエータは運動をモーター, 変位や角度検出はエンコーダなどで行うため高コストで複雑になり小型化にも限界があったが, このスマートサーボ®の技術によって, BMF を組み込める装置なら, どんなに小さくても精密なサーボアクチュエータを構成することが可能になる.

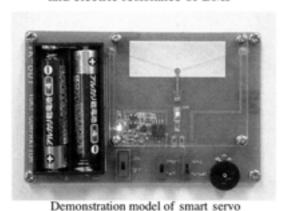
## 5. 結 論

微細結晶化した Ti-Ni および Ti-Ni-Cu 系の形状記憶合金の各結晶を超塑性によって運動に適した方位にそろえ,運動方向に特性を向上させた機能異方性 SMA が開発された. 超塑性を成形加工ではなく,多結晶性機能材料の性質を引き出す方法に利用するという考え方は,結晶粒界というマイクロ,ナノ・メートルオーダーの領域を直接操作できる手段を示唆しており, SMA 以外の材料への応用も十分期待できる.

この SMA は、以下のような特性と応用の可能性を持つ. (1) 運動方向に引張で5%にも及ぶ大きな二方向性 SME を持つ.



#### Relationship between operational strain and electric resistance of BMF



Demonstration model of smart servo

Fig.10. Electric resistance variation and smart servo system.

- (2) 低応力-大ひずみ領域を利用できるため、バイアス力 の設定がやりやすく、アクチュエータの設計を簡単に することができる.
- (3) 繰返し動作でも素材的に安定した領域を使うことができるため、現在までに応力  $100~\mathrm{MPa}$ 、伸縮の動作ひずみ約3%で $8\times10^8$ 回以上の運動を行うことができた.
- (4) 素材的に安定した領域を利用できるためSMEにともな う比較的大きくほぼ線形な抵抗値変化を位置センサー にしたサーボアクチュエータを簡単に構成することが 可能となった.

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり,超塑性やSMEに関する重要な助言をいただくとともに,多くの資料を提供してくださった早稲田大学名誉教授,井口信洋先生に深く謝意を表する.また本研究の一部は,内藤春樹科学技術振興財団の助成のもとに行われた.

#### (文献)

- 1) 本間 大, 三輪敬之, 井口信洋: 日本機械学会論文集(C編), 49(1983), 2163.
- 2) 本間大, 三輪敬之, 井口信洋: 精密機械, 50(1984), 2, 37.
- 3) 井口信洋:機械の研究,38(1986),531.
- 4) Jeff Perkins ed.: SHAPE MEMORY EFFCTS IN ALLOYS, Prenum Press, (1975), 29.
- 5) N Ma, G Song, and H-J Lee: SMART MATERIALS AND STRUCTURES, 13(2004), 777.
- 6) 宮崎修一, 佐久間敏雄, 渋谷壽一 編: 形状記憶合金の 特性と応用展開, 株式会社シーエムシー(2001), 177.