

实用可能な高温形状記憶合金の 開発に成功

筑波大学大学院数理物質科学研究科
物性・分子工学専攻

宮崎修一(教授)

金 熙榮(講師)

武田宜大(修士課程2年生)

徳井俊介(修士課程1年生)

Pio Buenconsejo(博士課程1年生)

形状記憶合金とは？

試料に外力を加えて変形させる

外力



加熱



通常の金属

形状はほとんど戻らない

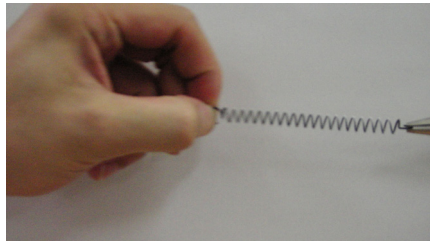
形状記憶合金

ある温度(形状回復温度)以上に加熱すると元の形状に戻る

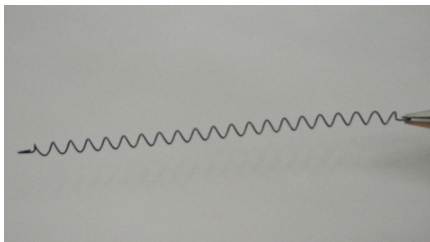
形状回復の過程



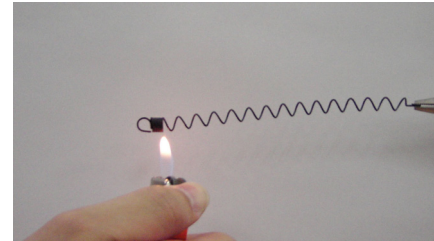
(1) 記憶処理された形状の
バネ状形状記憶合金



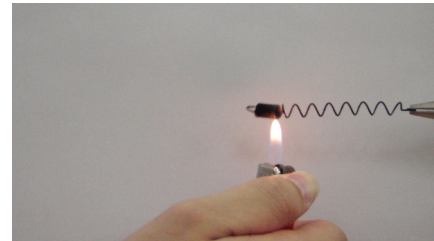
(2) 形状回復温度以下で負荷
を加えると形状が変化する。



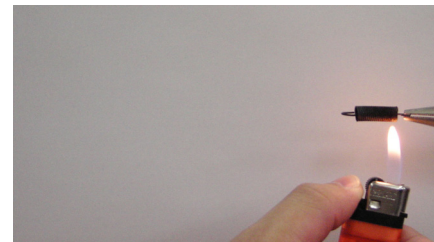
(3) 十分に変形した後、
力を除いた状態の形状



(4) 形状回復温度以上に加熱すると
元の記憶した形状に戻っていく。
(1/3の形状回復)



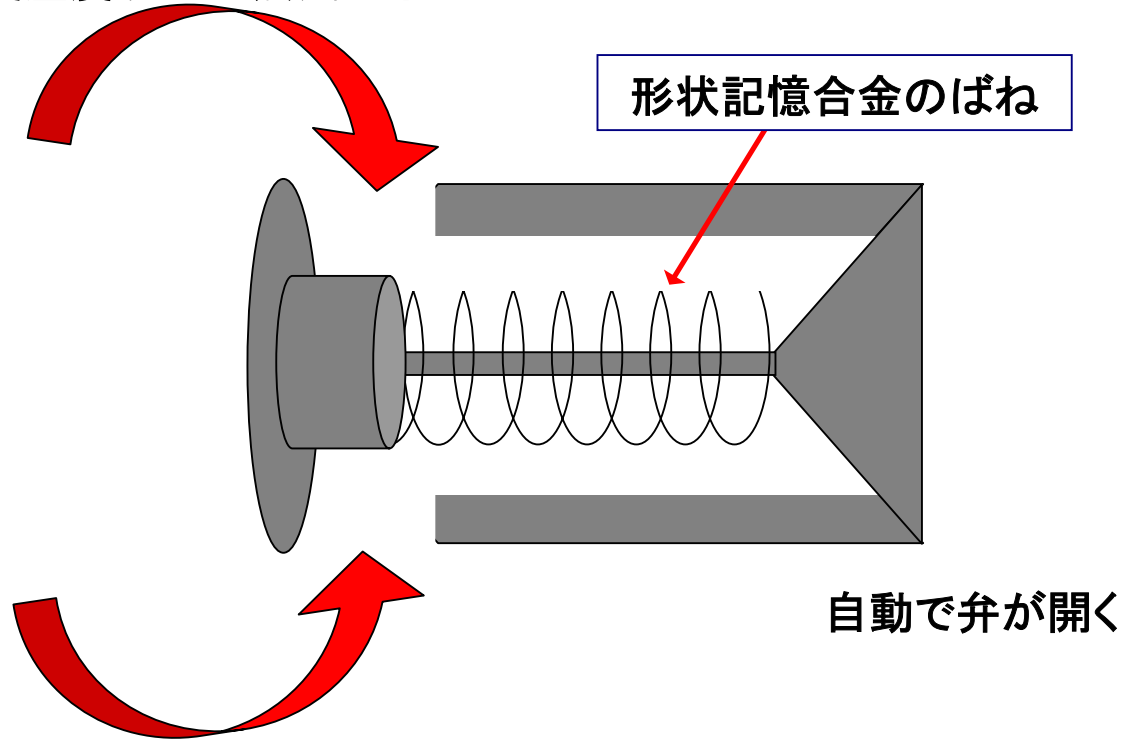
(5) 加熱を続ける。(2/3の形状回復)



(6) 加熱を続ける。(完全に回復)

応用の模式図

形状回復温度以上の蒸気やオイル



形状記憶合金を使わないと...

温度を感知するセンサーと弁を動かす動力(モーター)が必要



形状記憶合金の使用すると... スペース、コスト、電力の削減が可能

小型、高性能化が可能

従来の形状記憶合金の応用例

炊飯器



調圧口

炊飯時に温度上昇→バルブが開き蒸気を逃がす
炊けた後→バルブが閉じ保温する

床下換気口

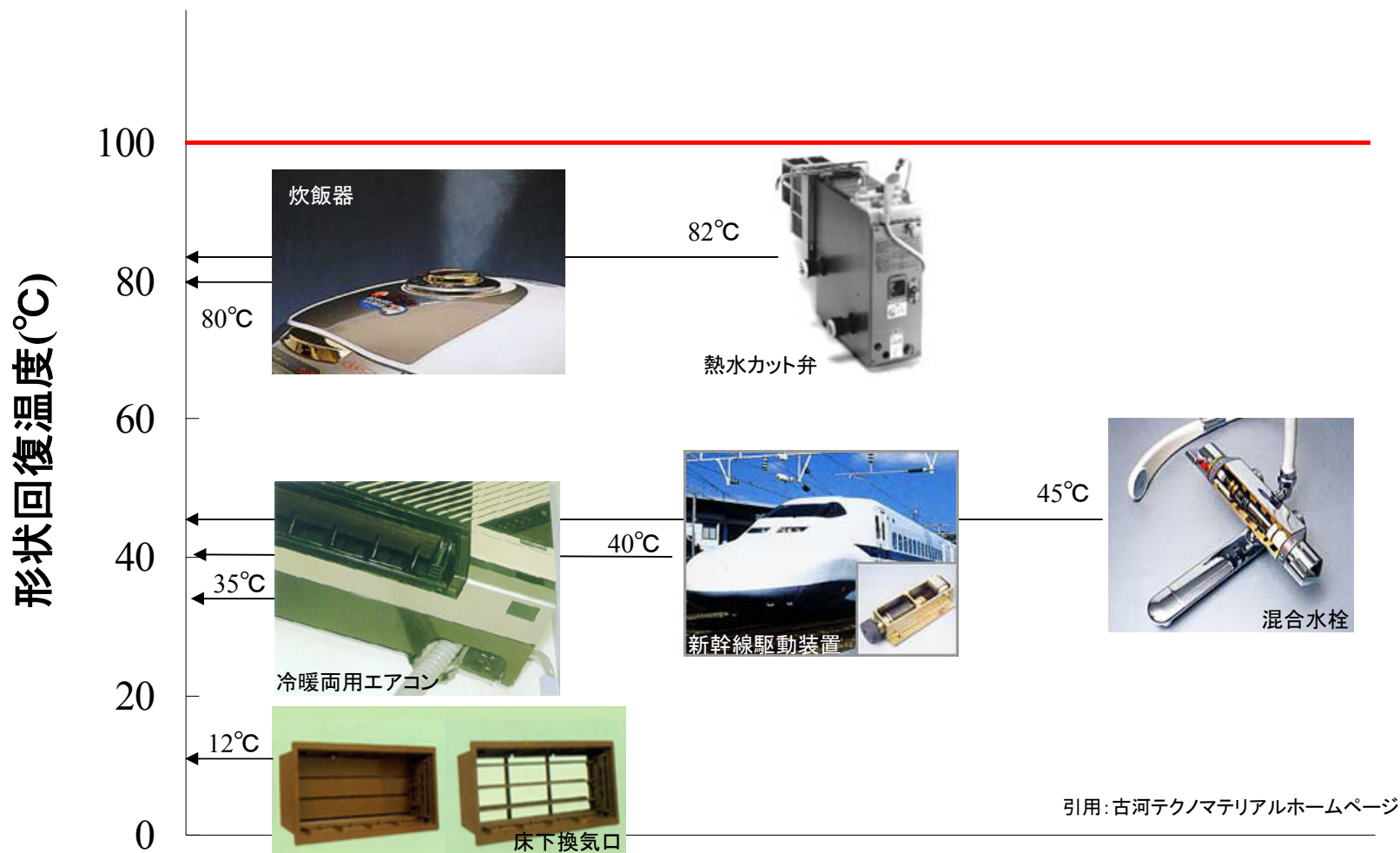


自動開閉

夏季 外気温が上昇
換気口が開き湿気を除去

冬季 外気温が低下
換気口が閉じ保温効果を高める

従来の形状記憶合金の使用温度範囲



Ti-Ni系形状記憶合金の製造方法に関する特許

筑波大学・古河電気工業(株)(1982特許申請)

Ti-Ni系形状記憶合金の特性を飛躍的に向上させる加工熱処理技術を開発し、安定した超弾性特性を世界で初めて実現した。

2002年度の市場



製造技術

素材メーカー:

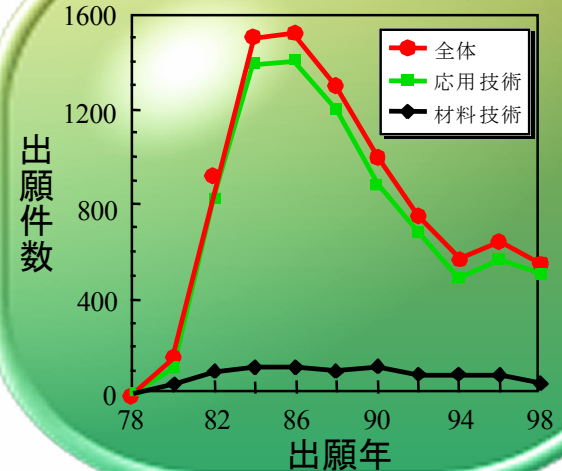
(株)トーキン、(株)古河テクノマテリアル
大同特殊鋼(株)、関東特殊鋼(株)
メモリメタル(米国)、スペシャルメタル(米国)



素材売上
100億円/年



応用特許申請の動向



製品市場 2000億円/年

製品製造メーカー(製品名)

- (1)(株)松下電気産業(エアコン)、(2)(株)トート、松下電器(お風呂の湯温調節器)、(3)(株)タイガー(炊飯器)、
- (4)(株)東芝、日立、松下電器(コーヒーメーカー)、(5)(株)リンナイ、パロマ(流量調節)、(6)(株)増永眼鏡(眼鏡フレーム)、
- (7)(株)ソニー(ヘッドホン)、(8)(株)ミノルタ(カメラの蓋開閉動力源)、(9)(株)ワコール(超弾性ブラジャー)、
- (10)(株)テルモ(医療ガイドワイヤ)、(11)(株)オリンパス(内視鏡)、(12)(株)トミー(歯列矯正用超弾性ワイヤ)、
- (13) JR東海(東洋電機製造(株))(新幹線車軸油温制御器)、(14)(株)レイケム(パイプ継手)、等。

量産品の例:

ガイドワイヤ(350万本/年)、歯列矯正ワイヤ(7,600万本/年)、携帯アンテナ
(2,400万本/年)、ブラジャー(2,000万本/全体)、エアコン(100万本/全体)



形状記憶合金の市場

(1) 材料メーカーの素材売上額

2002年度:100億円/年(世界)

2007年度:300億円/年(世界)

(2) 製品になった時の値段

素材費の5倍(工業製品)~500倍(医療用具)

(3) 製品の市場

2002年度:2,000億円/年(素材費の20倍と見積る)

2007年度:6,000億円/年(素材費の20倍と見積る)

例:ガイドワイヤ(350万本/年)、歯列矯正ワイヤ(7,600万本/年)
携帯アンテナ(2,400万本/年)、ブラジャー(2,000万本/年)

Ti-Ni系形状記憶合金

形状記憶合金

In-Tl, Cu-Al-Ni, 鉄系, **Ti-Ni** 等

現在応用されている形状記憶合金はTi-Ni合金のみ

Ti-Ni合金

良好な形状記憶特性

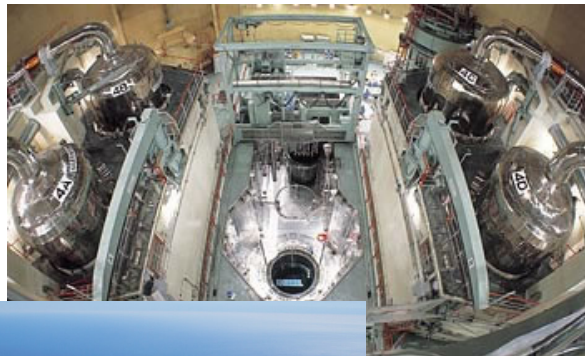
強度 安定性 耐食性 加工性



実用的に優れた形状記憶合金

Ti-Ni合金にも限界が存在する・・・形状回復温度が100°C以下

形状回復温度



高温形状記憶合金
形状回復温度が100℃以上

応用が考えられているもの
家電製品
車、バイク、航空機のエンジン
航空宇宙分野
原子炉

様々な機関で研究
↓
多数の高温形状記憶合金を発見
問題点が多く実用化されていない

100℃

実用可能な高温形状記憶合金の開発

100°Cを超える形状回復温度を示す形状記憶合金・・・実用化されていない



開発に成功すれば・・・応用の幅が大きく広がり市場がさらに拡大する

我々の研究室では2つの方向からこの課題にアプローチ

1. Ti-Ni系高温形状記憶合金の問題点(加工性)の改善
2. 全く新しい合金系の開発(加工性の問題なし、特性の安定性の改善)

(1) Ti-Ni系高温形状記憶合金

Ti-Ni-X高温形状記憶合金

Ti-Ni合金にZr,やHf,またはPd, Au, Ptなどの貴金属を添加



形状回復温度が上昇

Ti-Pd、Ti-Auで450度、Ti-Ptで1000度まで上昇する

Table. 各元素1gあたりの取引額 (2005年)

元素	Ti	Ni	Zr	Hf	Pd	Au	Pt
価格 (¥/g)	1.0	1.6	2.5	26.2	720	1619	3152

引用：東北経済産業局ホームページ

コスト的には・・・

Pd, Au, Pt 実用的に困難

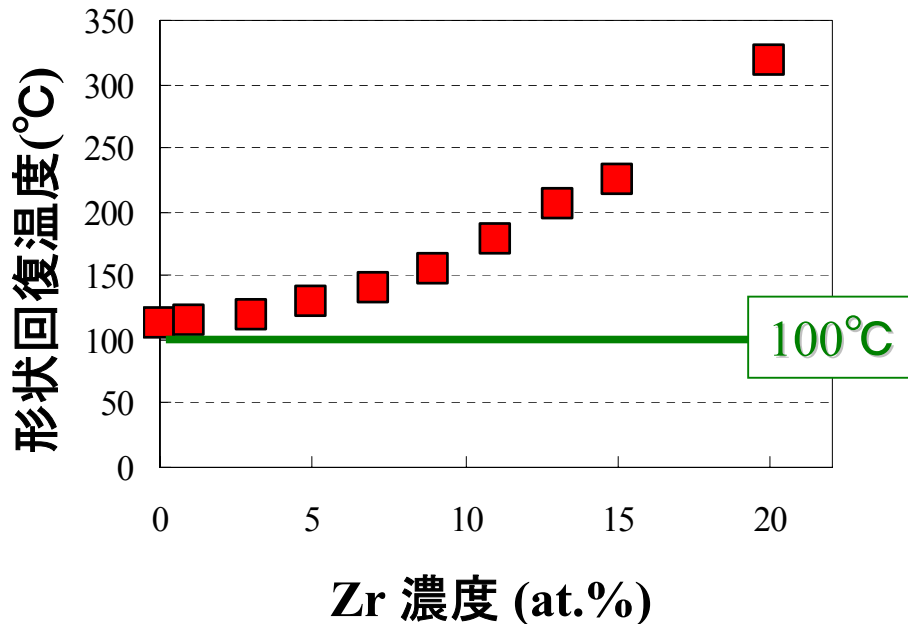
Zr, Hf 現実的

Ti-Ni-(Zr, Hf)高温形状記憶合金

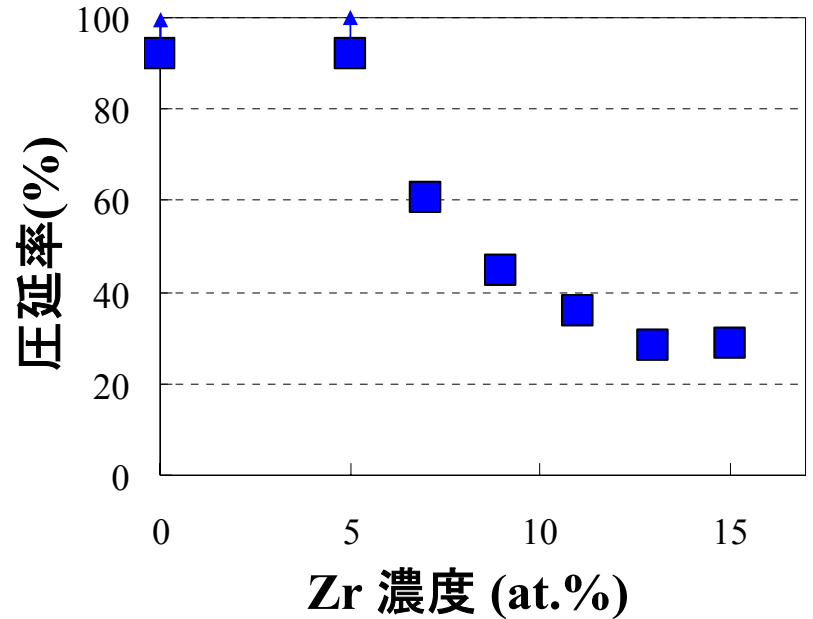
コスト◎

加工性 ×

形状回復温度 十分高い



Ti-Ni-Zr合金の形状回復温度



Ti-Ni-Zr合金の冷間圧延による破断時の圧延率

金属材料の実用化→目的、用途に合わせた形状に加工を施すことが必要

加工性が悪いと実用化が困難

問題点(加工性)の改善のために

Ti-Ni-(Zr, Hf)高温形状記憶合金

コストパフォーマンスが良い

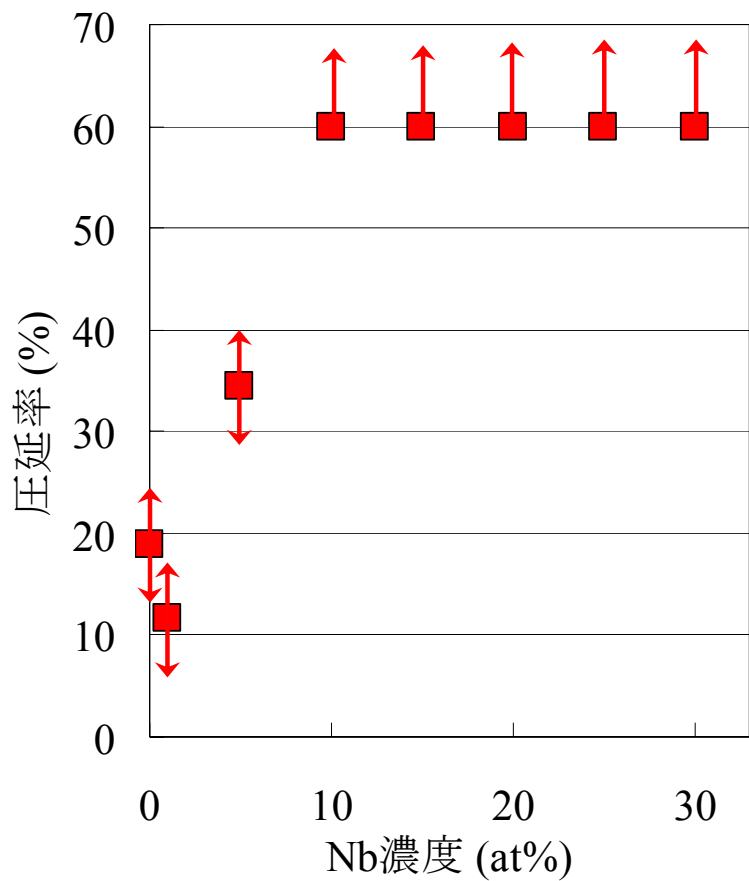
しかし、加工性が悪い



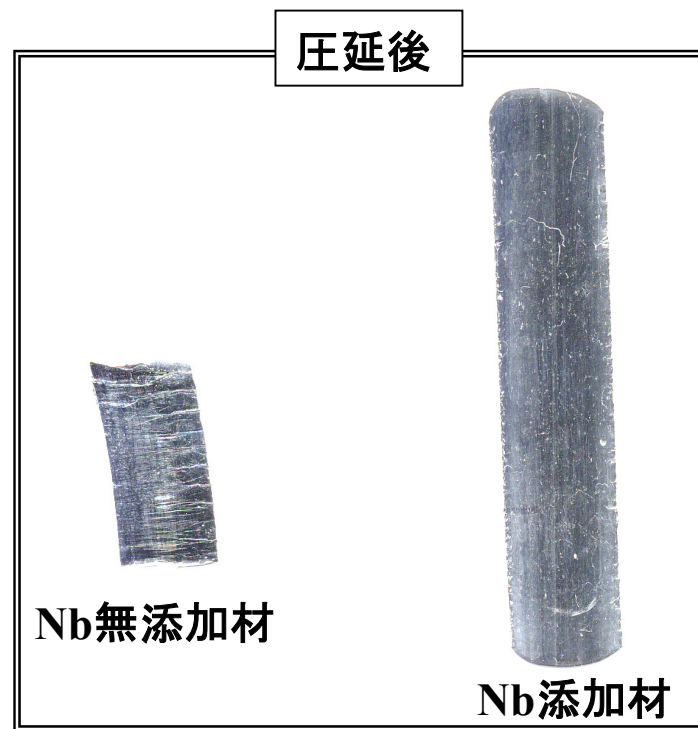
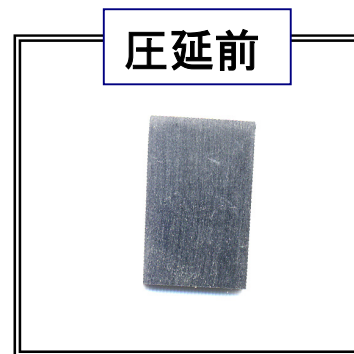
加工性を改善させることで実用可能な高温形状記憶合金の
開発が望める

Ti-Ni-(Zr, Hf)合金にNbを添加することで
加工性の改善が可能

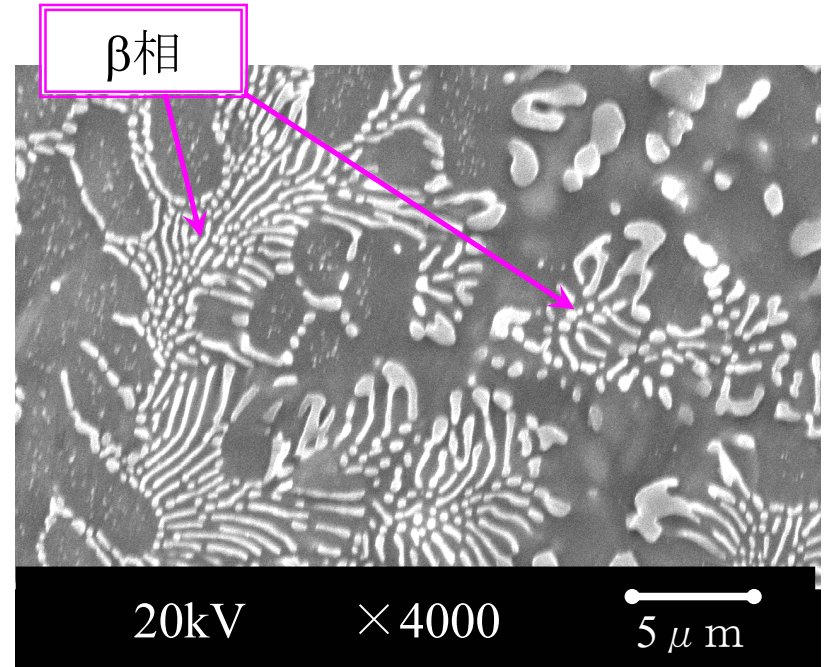
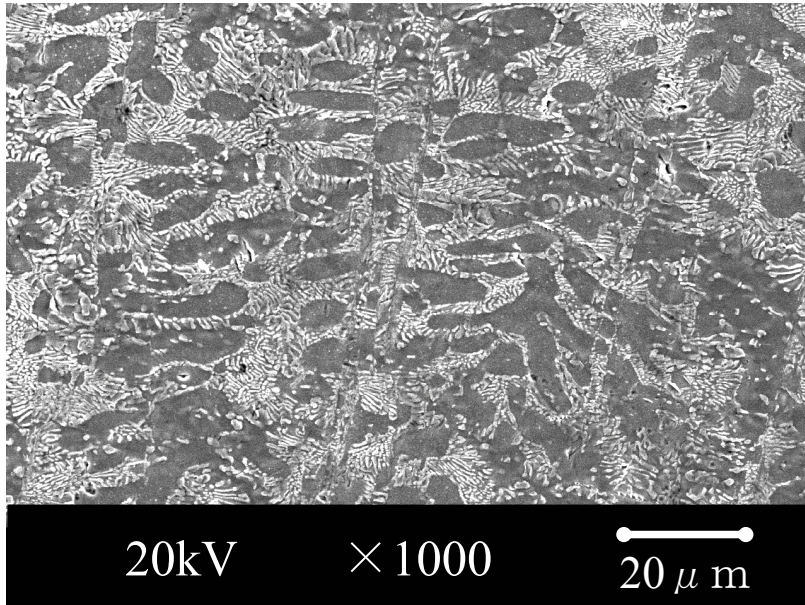
Ti-Ni-Zr-Nb合金の加工性



Ti-Ni-Zr-Nb合金の冷間圧延による
破断時の圧延率



走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM) による内部組織の観察

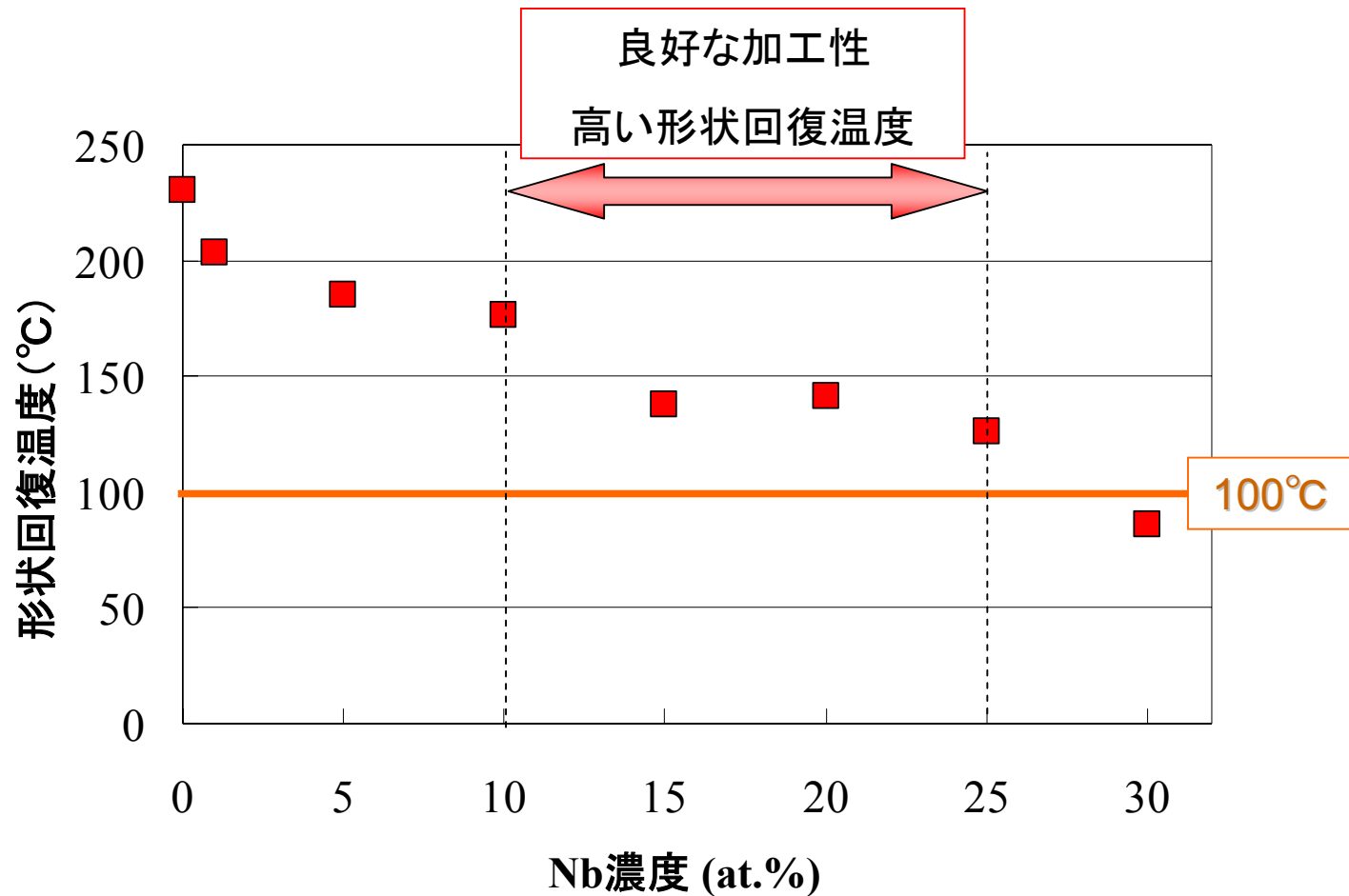


Ti-Ni-(Zr, Hf)合金にNbを添加・・・軟らかいβ相(白い領域)が析出



加工性が改善

Ti-Ni-Zr-Nb合金の形状回復温度



良好な加工性を示した10~25at.%Nb添加材で
100°C以上の形状回復温度を示す。

(2) Ti-Ta系高温形状記憶合金

全く新しい高温形状記憶合金

β 型Ti基形状記憶合金

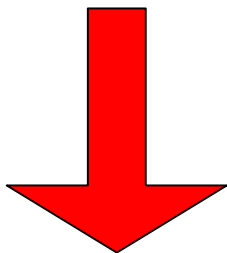
Ti-Nb, Ti-Mo, Ti-Ta等

良好な加工性・・・90%以上の冷間圧延が可能

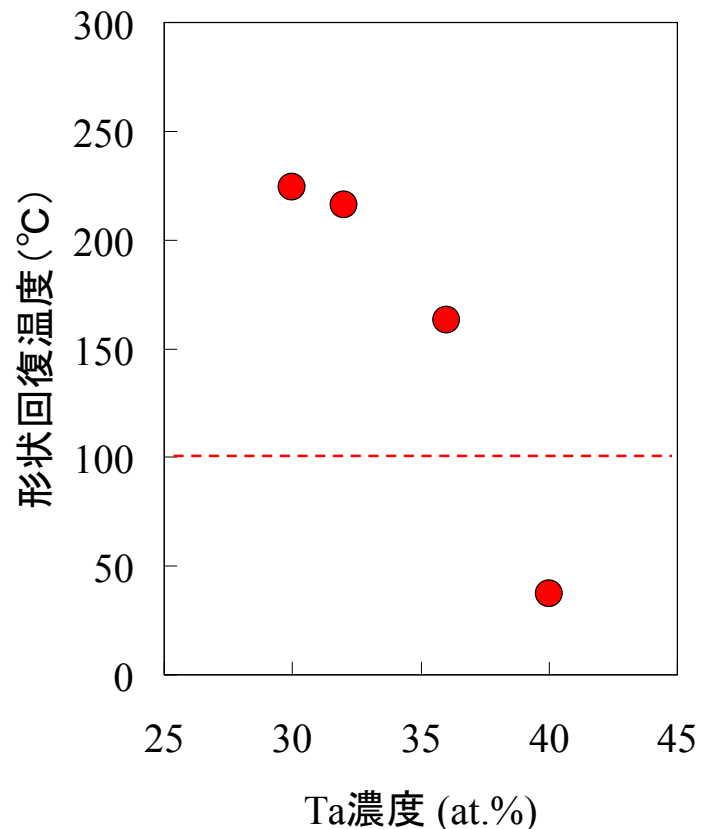
形状回復温度も100°C以上を示す

100°Cから300°C程度で特性が劣化してしまう

Ti-Ta合金は最も安定性に優れているが
まだ不十分



安定性の向上により実用可能になる

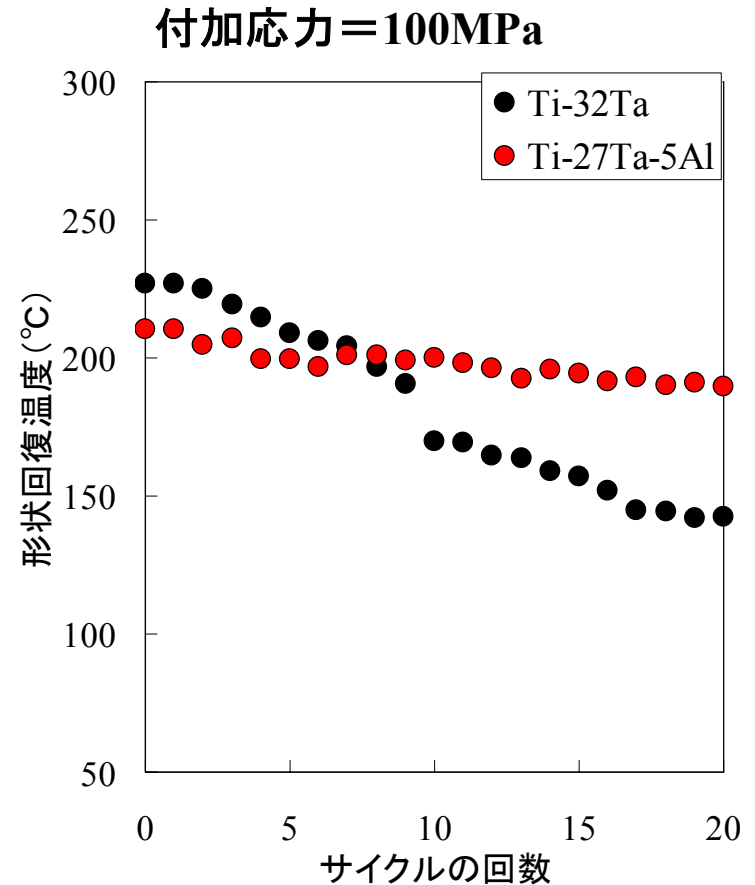


形状回復温度のTa濃度依存性

形状記憶特性の安定性

一定応力下での加熱・冷却による熱サイクル試験

- Ti-32Ta二元系合金の形状回復温度は熱サイクルにより低下するため、安定性がまだ不十分
- しかし、Alを添加すると形状回復温度の低下は少なく安定。このため、Ti-Ta-Al合金は新しい高温形状記憶合金として、応用が期待できる。



まとめ

この研究により2つの実用可能な高温形状記憶合金の開発に成功した

(1) Ti-Ni-(Zr, Hf)-Nb合金

(2) Ti-Ta-Al合金

これにより従来のTi-Ni合金では不可能であった高温領域への応用が可能となり、応用範囲の拡大が期待できる