

令和 6 年 4 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K04981

研究課題名（和文）熱弾性型マルテンサイト変態における潜熱の非定常伝達と蓄熱効果

研究課題名（英文）Transient heat transfer and heat storage effect in thermoelastic martensitic transformation

研究代表者

加藤 博之（KATO, HIROYUKI）

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80224533

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：形状記憶効果とは変形しても加熱すると形が戻る現象である。加熱には形状記憶材料の比熱の分の熱だけでは足りず、潜熱と呼ばれる熱を与えなければならない。これは氷が解けるときと同じで、保冷剤や氷まくらには潜熱で冷却している。形状記憶合金の潜熱を冷却に使うことができれば、水漏れが困る電子機器や自動車の保冷剤となる。これが固体潜熱蓄熱である。この蓄熱材料を工学的に設計するために、従来の材料研究ではほとんど問題にならなかった潜熱の大きさと、潜熱が熱拡散で試料中に広がる熱伝達について詳しく調べた。特に、医療用ステントの材料であるニッケルチタン合金の潜熱が形状記憶合金の中で最も大きいことに着目している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

形状記憶合金の熱弾性型マルテンサイト変態について、潜熱の絶対値およびその非定常伝達について検討し、固体蓄熱材料の応用を提案した。文献では、様々な形状記憶合金の中でニッケルチタン合金の潜熱が最も大きく、今回、実験により文献値よりも大きい $\pm 36\text{J/g}$ の値を得た。潜熱の発生は試料温度の局所的な乱れを伴い、その乱れを二次元温度分布の熱画像として初めて撮影した。形状記憶合金で液漏れのない固体の冷却材を創るための基礎的な物性を明らかにするとともに、モデルによる視覚的な実証を行った。

研究成果の概要（英文）：Shape memory effect occurs by raising the temperature of shape memory material after deformation. The original shape can be recovered after the heating. The heating process requires additional heat energy to that of the heat capacity. The amount of additional heat is the latent heat or the heat of sublimation. We know that the latent heat for melting ice is used for ice packs and ice pillows. The latent heat of shape memory alloy can be used to cool down the temperature of electronic devices without the accident of water leak. In order to develop engineering application of the latent heat of shape memory alloys, present study has examined the amount of heat and the heat transfer effect. In particular, it is found that the latent heat of Nickel Titanium alloy, which is known for the medical use in blood vessels stent, is largest among various shape memory alloys. The alloy is a promising candidate for the latent heat storage material.

研究分野：材料力学

キーワード：相変態 形状記憶合金 伝熱工学 アクチュエータ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

形状記憶合金は熱弾性型マルテンサイト変態によって生じ、潜熱の発生と吸収を伴う。潜熱は相変態前後のエンタルピー差で定義される物性値であるが、これまで、潜熱は専ら変態の検出のために測定され、その大きさが結晶の完全度の目安となること、潜熱の発生による熱伝達によってエントロピー増大による不可逆性が生じることなどが検討されていなかった。また、Elastocaloric 効果の研究成果があるものの、形状記憶合金を冷却材とする提案はなかった。

2. 研究の目的

形状記憶合金であってもマルテンサイト変態はヒステレシスを伴うエネルギー散逸があり、その不可逆性の起源を明らかにする。固体相変態では結晶格子の変化とマクロな物性変化の間には中間スケールで特徴づけられる階層構造を持つので、それぞれのスケールにおける熱伝達効果を考えた理論の構築が必要である。同時に、形状記憶合金の潜熱を実用に生かした潜熱蓄熱材料を新たに提案し、その機能をモデルで実証することを目的とした。

3. 研究の方法

実験が主で、適宜 PC の FEM 計算 (ANSYS) によるシミュレーションを行った。ファイズフィールド計算 (未発表) は大型計算機を用いた。実験について、潜熱は示差走査熱量計 (DSC) で測定し、温度測定は熱電対の多点計測と市販の熱カメラによる熱画像撮影を行った。NiTi 試料は、ワイヤは古河テクノマテリアル製で、ボタンインゴットはアーク溶解で自作し、CuAlNi 単結晶はブリッジマン法で作製した。高温での均質化は、試料を石英管にアルゴン封入して電気炉で行った。NiTi/AL 複合体と NiTi アクチュエータばねは自作した。

4. 研究成果

(1) 形状記憶合金の潜熱効果と NiTi 合金の潜熱量

さまざまな種類の形状記憶合金について、文献に公開されている潜熱を Table 1 に示す。ニッケルチタン (NiTi) 合金の潜熱が最も大きい。

Table 1 Former data on the latent heat per unit weight of various shape memory alloys.

alloy	J/g	ref.	alloy	J/g	ref.
Cu-Zn-Al	2.3	[4]	Ni-Al-Mn-Fe	12.3	[11]
Cu-Al-Ni-Cr	7.4	[7]	Ni-30Mn-20Ga	6.3	[12]
Cu-Al-Ni	9.2	[8]	Ni-20Mn-25Ga	10.2	[13]
Fe-30Mn-6Si*	6.3	[9]	Co-Ni-Ga	1.3	[14]
Ni-36Al	5.9	[10]	Ni-Ti	~35	[15-18]

* in mass % 文献は <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05777-6> を参照。

示差走査熱量計 (Differential scanning calorimeter, DSC) により 48.5at.%Ni ~ 51.0at.%Ni の NiTi 合金の潜熱を測定した結果、Ti-50.0at.%Ni の潜熱が最大で ±36 J/g であった。最新の固体蓄熱材料である VO₂ (51 J/g) と Ti₃O₅ (60 J/g) の潜熱と比較すれば、それらは酸化物で密度が小さいが、Ti₅₀Ni₅₀ の密度は 6.5 g/cm³ であり、単位体積あたりの潜熱量は加熱過程で 245 J/cm³ を吸収する。これは酸化物系 PCM の値、VO₂ の 233 J/cm³ と Ti₃O₅ の 237 J/cm³ にほぼ等しい (Fig.1)

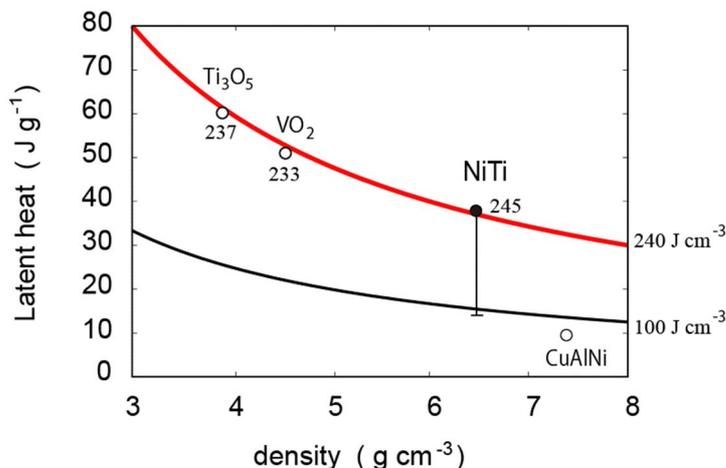
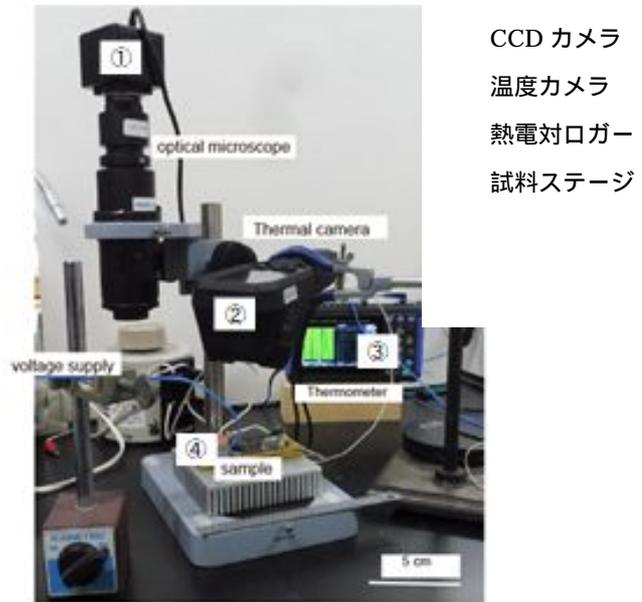


Fig.1 形状記憶合金 NiTi と CuAlNi, 酸化物 Ti₃O₅, VO₂ における潜熱と密度の関係。等高線は単位体積当たりの潜熱量。NiTi 合金における最大値は本研究で測定した。

(2) CuAlNi 合金単結晶におけるマルテンサイト変態の光学顕微鏡と熱カメラによる観察

一方向凝固で作製した直径 3 mm 丸棒の形状記憶合金 CuAlNi の単結晶試料を用い、試料サイズのマルテンサイト組織を光学顕微鏡と熱カメラにより、両者を切り替えながら観察した。熱カメラは市販の HIKMICRO 社製 B-10 温度分解能 0.07 を用いた。熱画像は光学的に $\times 20$ 程度に拡大して撮影した。

光学顕微鏡と熱カメラによる表面観察の結果を Fig. 2 に示す。図のように、 β_1' マルテンサイトは互いに晶壁面が平行なバリエーションの集合であるプレートグループが領域(ドメイン)を形成している。異なるドメインでは、変態の開始と終了の温度は異なる。表面近くのドメインの変態点は低く、中央のドメインは高い。図の熱画像では温度差は最大 10 であるが、より広い範囲の測定ではおよそ 20 の温度差が確認された。



Reverse martensitic transformation on heating CuAlNi single crystal

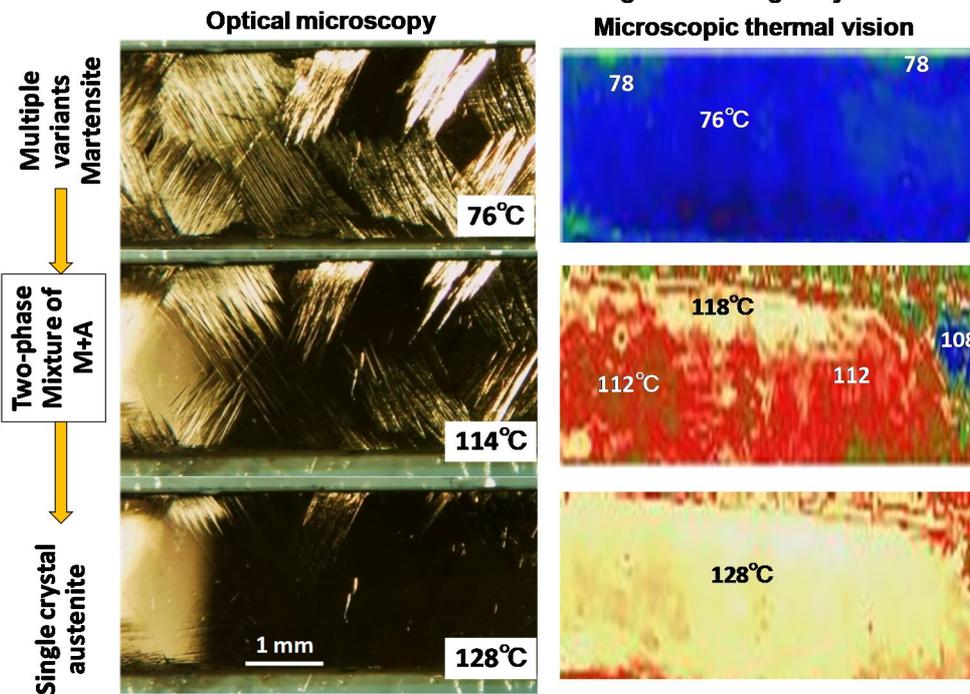


Fig.2 Martensitic transformation of the β_1' martensite forming the domains of the plate group variants.

(3) 形状記憶合金 / アルミニウム複合材ヒートシンクの有限要素伝熱解析と試作

有限要素解析 本研究では、パーソナルコンピュータの CPU を冷却することを想定し、一辺 $L = 30$ mm の立方体形状とした (Fig. 3) . 固体冷却器下部には厚さ $d = 5$ mm の銅板があり下面からの放熱を均一にするヒートスプレッダーである。熱流束 Q は 20 W とし、ヒートスプレッダー側面からの放熱はないものとした。固体冷却器からの放熱は自然空冷あるいは強制空冷とした。解析は ANSYS workbench で行った。

有限要素法の解析結果を示す Fig.4 は自然空冷で固体冷却器から放熱した場合の 800 秒における結果であり、変態温度を超えて NiTi がすべて逆変態を終了している表面温度分布を表示している。上面温度は、NiTi ワイヤの直径 D が大きいほど低いことがわかる。

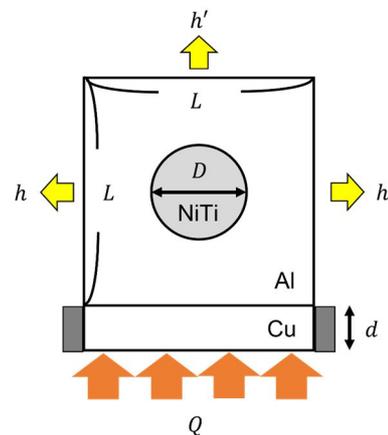


Fig.3 解析モデル概略図

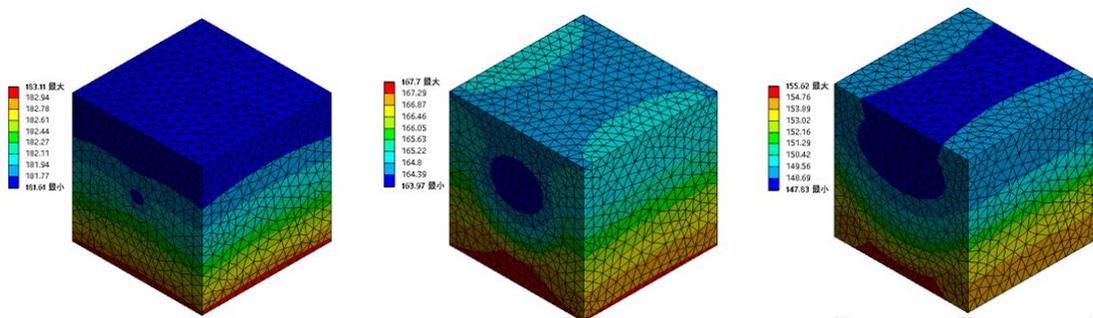


Fig.4 熱遮蔽：NiTi ワイヤ直径 $D=7$ mm (上面温度 181) , 21 mm (164) , 28 mm (147)

Fig.5 に複合材の上面の温度変化を示す。図の様に NiTi ワイヤの直径が大きいくほど加熱時間の遅延が大きい。

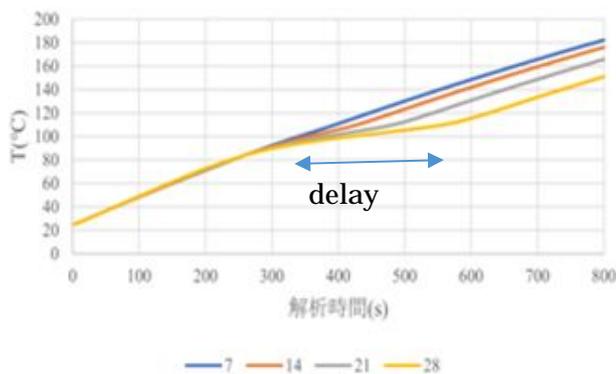


Fig.5 NiTi/Al 複合体の加熱曲線のシミュレーション。NiTi ワイヤの直径が大きくなると遅延時間が長くなる。この遅延時間が蓄熱効果である。

NiTi 合金/アルミニウム複合体の試作と潜熱蓄熱効果の実証試験 モデルと DTA 試験の結果を Fig.6 に示す。図のように、Ti-50.0at.%Ni ワイヤを平行に (a)単層あるいは(b)複層に配列したモデルで、この複合体 (a) の DTA 試験では、加熱で +3 , 冷却で -6 の温度ピークが観察された

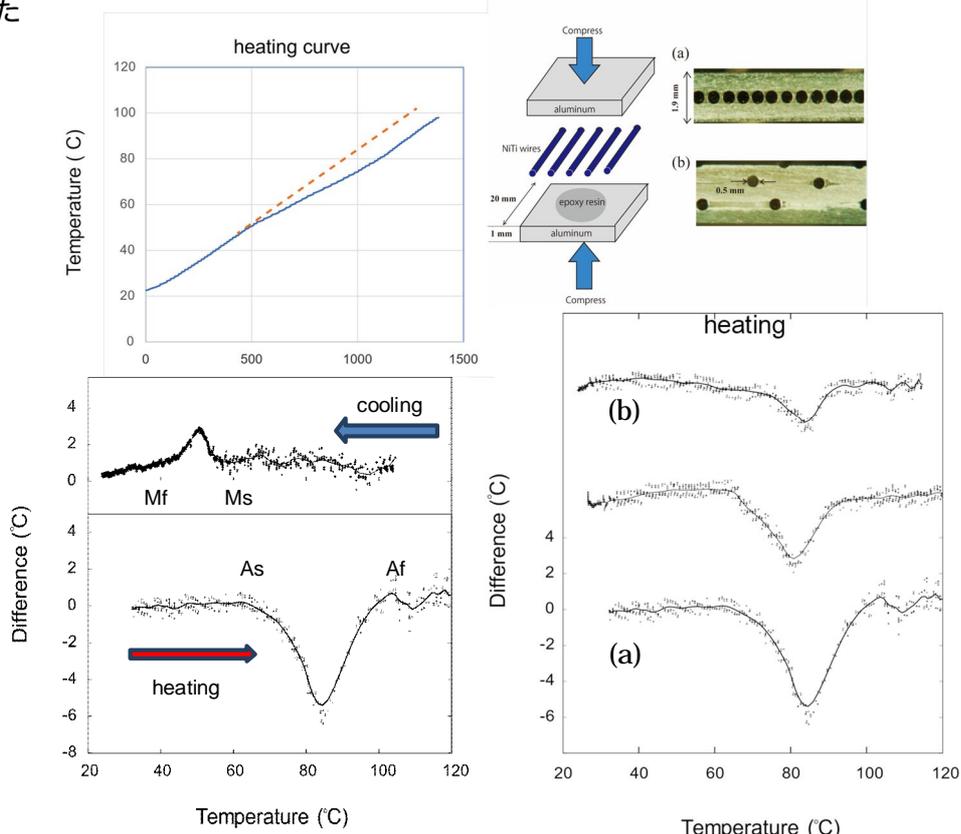
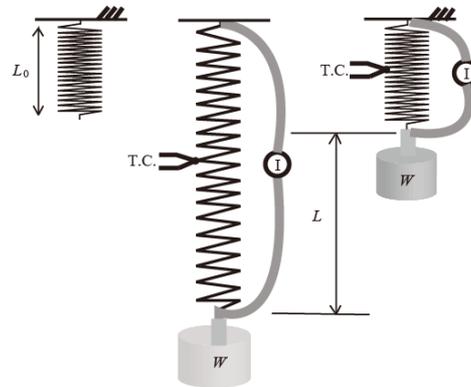


Fig.6 NiTi+AL 複合体の作製 (右上) と試料(a)の加熱曲線 (左上) 試料 (a) の加熱・冷却過程の DTA 曲線 (左下), 加熱過程における DTA 曲線の比較 (右下) NiTi ワイヤの本数が多いほどピーク面積は大。

(4) NiTi コイルばねのアクチュエータ動作

形状記憶合金 (SMA) はアクチュエータとして用いられることが多く、コイルばねであれば形状の設計によって定格 (変位と出力) を設定することが出来る。特に、ばねは変位が大きいので動作原理の確認が容易である。図のようにばねに重りをかけて伸ばしてから一定電流の直流で通電加熱し、マルテンサイト逆変態温度よりも高温にして形状記憶効果により重りを持ち上げる動作は、典型的なアクチュエータである。通電時間 t で与えた電力 Pt と重りを持ち上げる仕事量 WL からエネルギー効率 は WL/Pt となる。理想的には、電力 Pt は潜熱 H に近づく。



Measurement of helical spring actuation lifting weight up

室温で 120 g の重りを負荷した後、通電加熱したときの NiTi ばねの長さとの同時測定の結果を Fig.7 に示す。逆変態温度は $A_s = 30$, $A_f = 45$ で、室温から 80 まで 0.9A の一定電流で加熱した。温度曲線 (青) は逆変態温度で傾きが小さい平坦部を示している。変位曲線 (赤) はこの温度域で 0 から 200 mm の変位を示している。これが形状記憶仕事で、 $WL = 0.120 \text{ kg} \times 9.81 \text{ m/s}^2 \times 0.200 \text{ m} = 0.235 \text{ J}$ の仕事である。潜熱は 2 g のばねでは、 $H = 30 \text{ J/g} \times 2.0 \text{ g} = 60 \text{ J}$ であるから仕事よりも大きい。最大仕事を実験と理論で決める必要がある。

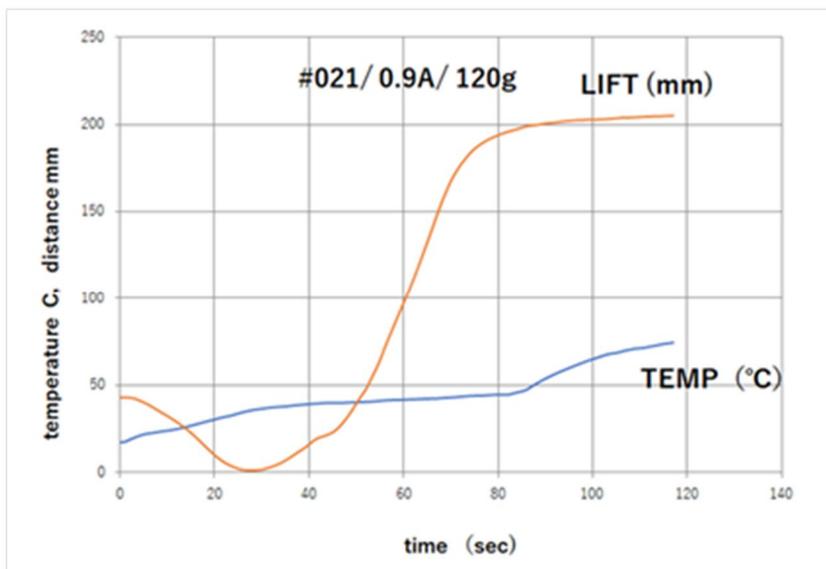


Fig.7 NiTi コイルばねによって 120 g の重りを持ち上げる実験。温度曲線が青線で、変位が赤である。温度曲線に平坦部がある時間にマルテンサイト変態が起こっていて、そこで重りを 200 mm 持ち上げている。通電加熱のための電力を求めて、このばねの熱力学的な効率を決めることが出来る

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hiroyuki Kato, Hitoshi Suzuki	4. 巻 160
2. 論文標題 Nonlinear deflection analysis of helical spring in elastic-perfect plastic material: Application to the plastic extension of piano wire spring	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mechanics of Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1013/j.mechmat.2021.103971	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroyuki Kato	4. 巻 56
2. 論文標題 Latent heat storage capacity of NiTi shape memory alloy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of materials science	6. 最初と最後の頁 8243-8250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-021-05777-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 仲尾隼弥 加藤博之
2. 発表標題 ニッケルチタン形状記憶合金短時間形状記憶処理材の機械的性質
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2022材料力学カンファレンス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋良輔 加藤博之 山内有二 越崎直人
2. 発表標題 水中レーザー溶融法によるTiNi母合金のサブミクロン粒子化
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 内藤祐太 加藤博之
2. 発表標題 ニッケルチタン形状記憶合金の潜熱蓄熱効果と固体冷却器への応用
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2022材料力学カンファレンス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 加藤博之 鈴木和
2. 発表標題 ニッケルチタン形状記憶合金コイルばねの非線形荷重変形応答
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2022材料力学カンファレンス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内藤祐太, 加藤博之
2. 発表標題 ニッケルチタン形状記憶合金の潜熱蓄熱効果を利用したアルミニウム複合固体冷却器の有限要素解析
3. 学会等名 日本機械学会M&M2021材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仲尾隼弥, 加藤博之
2. 発表標題 ニッケルチタン形状記憶合金の超弾性機能疲労特性に 及ぼす短時間形状記憶処理の効果
3. 学会等名 日本機械学会2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 眞木亮輔、仲尾隼弥、加藤博之
2. 発表標題 ニッケルチタン形状記憶合金における超弾性疲労特性の改善
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季(第168回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅野 謙進, 加藤博之
2. 発表標題 マルテンサイト変態の潜熱を利用したNiTi形状記憶合金固体冷却器の伝熱解析
3. 学会等名 2019年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅野謙進, 加藤博之
2. 発表標題 マルテンサイト変態の潜熱を利用したNiTi形状記憶合金固体冷却器の伝熱解析
3. 学会等名 2020年日本金属学会春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤博之 仲尾隼弥
2. 発表標題 ニッケルチタン形状記憶合金短時間熱処理線材の組織とマルテンサイト変態
3. 学会等名 2024年日本金属学会春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 浅野謙進 内藤祐太 加藤博之
2. 発表標題 形状記憶合金の変態潜熱を利用した固体蓄熱効果のモデル実験による検証
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2023材料力学カンファレンス
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hitoshi Suzuki Hiroyuki Kato
2. 発表標題 Nonlinear deflection of NiTi shape memory alloy helical spring
3. 学会等名 Japan Society Mechanical Engineers ATEM& DIC Joint Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenshin Asano Yuta Naito Hiroyuki Kato
2. 発表標題 Latent heat storage capacity of NickTitanium shape memory alloys and its application in solid-state heat storage
3. 学会等名 Japan Society Mechanical Engineers ATEM& DIC Joint Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 加藤博之
2. 発表標題 引張コイルばねの幾何学的非線形性と形状記憶合金ばねの変形について
3. 学会等名 日本ばね学会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

現在、熱力メラによる熱画像の撮影と解析技術は漸次更新中であり、実験技術の進歩によって、より鮮明な画像が得られつつある。本研究計画のうち、1. 潜熱の非定常熱伝達とマルテンサイトの組織形成、2. 潜熱蓄熱モデルの試作、および3. 潜熱アクチュエータの熱効率解析については、適切な熱画像が取れ次第、論文の投稿を行う予定である。

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------