

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年12月11日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/102256 A1

(51) 国際特許分類: C22C 19/03, C22F 1/10, C08J 5/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/07084

(22) 国際出願日: 2003年6月4日 (04.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-162287 2002年6月4日 (04.06.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 許 亜 (XU, Ya) [CN/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくば中央第2 Ibaraki (JP). 大塚 和弘 (OTSUKA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくば中央第2 Ibaraki (JP). 遠山 暢之 (TOYAMA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくば中央第2 Ibaraki (JP). 秋宗 淑雄 (AKIMUNE, Yoshio) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所

つくば中央第2 Ibaraki (JP). 岸 輝雄 (KISHI, Teruo) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくば中央第2 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 池浦 敏明 (IKEURA, Toshiaki); 〒151-0053 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号第一西脇ビル113号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EXTREMELY FINE SHAPE MEMORY ALLOY WIRE, COMPOSITE MATERIAL THEREOF AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 極細形状記憶合金ワイヤ、それを用いた複合材料とその製造方法

(57) Abstract: A shape memory alloy wire obtained by cold drawing of a shape memory alloy of martensite phase wherein an austenite phase and a martensite phase alternate via phase transformation temperature characterized in that the diameter thereof is 60 μm or less and the reverse transformation termination temperature is at least 250°C. The use of this alloy wire enables easily obtaining a composite material having the alloy wire buried in a resin whose molding temperature is as high as 180°C, such as a glass fiber reinforced resin or a carbon fiber reinforced resin, without fixing of both wire ends.

(57) 要約: 相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれるマルテンサイト相の形状記憶合金からなる、冷間延伸加工されたワイヤであって、その直径が60 μm以下で、その逆変態終了温度が少なくとも250°Cであることを特徴とする形状記憶合金ワイヤが記載されている。この合金ワイヤを用いることにより、ワイヤの両端を固定することなく、ガラス繊維強化樹脂や炭素繊維強化樹脂等の成形温度が180°Cと高い樹脂中に該合金ワイヤを埋設した複合材料を容易に得ることができる。



WO 03/102256 A1

## 1

## 明細書

## 極細形状記憶合金ワイヤ、それを用いた複合材料とその製造方法

## 技術分野

本発明は、極細形状記憶合金ワイヤ及びそれを用いた複合材料とその製造方法に関するものである。

## 背景技術

予歪を与えた形状記憶合金ワイヤを、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）、ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）、アルミニウム（Al）などのマトリクス中に埋め込むことにより、振動制御機能を有し、かつ疲労亀裂進展速度を遅延させた製品が得られることが確認されている。これらの製品は、予め低温マルテンサイト相状態で与えた伸びひずみが、除荷のみでは歪が残留し、成形後加熱によりオーステナイト相に逆変態し、元の形状に回復する効果を利用している。

我々は、冷間延伸加工により、直径0.4mmのTiNiワイヤの逆変態温度を、エポキシ樹脂などの母材の硬化温度（約130℃）に上昇させることにより、TiNiワイヤを両端固定しなくても、硬化中においてTiNiワイヤが逆変態を起こすことがなく、かつ収縮することもなく、樹脂中に容易に埋め込むことができる形状記憶合金を提案するとともに、それを用いた複合材料及びその製造方法を提案した（WO02/097149 A1）。

しかし、この技術では、130℃で硬化する複合材料にしか適用できていない。即ち、この技術は、航空、宇宙産業に最も重要な180℃程度で成形する耐熱型CFRPやGFRPに対しては、適用することができない。

## 発明の開示

本発明は、相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれるマルテンサイト相の形状記憶合金からなるワイヤにおいて、180℃程度

## 2

の高い成形温度で樹脂に複合化し得るワイヤを提供するとともに、該ワイヤを含む樹脂からなる複合材料及びその製造方法を提供することをその課題とする。

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、該形状記憶合金のワイヤを冷間延伸加工して形成した直径が $60\mu\text{m}$ 以下の極細ワイヤは、 $180^\circ\text{C}$ 以上の高い成形温度でも樹脂に対して容易に複合化し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、以下に示す形状記憶合金ワイヤ、複合材料及び複合材料の製造方法が提供される。

(1) 相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれるマルテンサイト相の形状記憶合金からなる、冷間延伸加工されたワイヤであって、その直径が $60\mu\text{m}$ 以下で、その逆変態終了温度が少なくとも $250^\circ\text{C}$ であることを特徴とする形状記憶合金ワイヤ。

(2) 該延伸加工率が、少なくとも $20\%$ である前記(1)に記載の形状記憶合金ワイヤ。

(3) 該形状記憶合金が、Ti-Ni系合金である前記(1)又は(2)に記載の形状記憶合金ワイヤ。

(4) 繊維状物質と樹脂とからなる複合材料において、該繊維状物質が、前記(1)～(3)のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤからなることを特徴とする複合材料。

(5) 繊維状物質と樹脂とからなる複合材料において、該繊維状物質が、前記(1)～(3)のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤと、ガラス繊維及び炭素繊維の中から選ばれる少なくとも1種の繊維とからなることを特徴とする複合材料。

(6) 該樹脂が、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる前記(4)又は(5)に記載の複合材料。

(7) 該樹脂が、熱硬化性樹脂の予備硬化物からなる前記(4)又は(5)に記載の複合材料。

## 3

(8) 該樹脂が、熱硬化性樹脂の熱硬化物からなる前記(4)又は(5)に記載の複合材料。

(9) 該熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂からなる前記(4)～(8)のいずれかに記載の複合材料。

(10) 前記(1)～(3)のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤを含有する硬化樹脂からなる複合材料において、該形状記憶合金ワイヤをその逆変態終了温度以上に加熱して収縮力を発生させてなる複合材料。

(11) 該形状記憶合金ワイヤとともに、ガラス繊維及び炭素繊維の中から選ばれる少なくとも1種の繊維を含有する前記(10)に記載の複合材料。

(12) 該形状記憶合金ワイヤの加熱を、該ワイヤに対する通電により行う前記(10)～(11)のいずれかに記載の複合材料。

(13) 前記(1)～(3)のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤを含有する熱硬化性樹脂又はその予備硬化物を、該形状記憶合金ワイヤの逆変態開始温度以上で逆変態終了温度より低い温度で熱硬化させた後、該形状記憶合金ワイヤの少なくとも一部をその逆変態終了温度以上に加熱することを特徴とする複合材料の製造方法。

(14) 該熱硬化性樹脂又はその予備硬化物がガラス繊維及び炭素繊維の中から選ばれる少なくとも1種の繊維を含有する前記(13)に記載の方法。

(15) 該形状記憶合金ワイヤの加熱を、該ワイヤに対する通電により行う前記(13)又は(14)に記載の方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる形状記憶合金(以下、単に合金とも言う)は、相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれるマルテンサイト相の合金である。このような合金には、TiNi合金が包含される。このTiNi合金において、そのNi含有量は、49～52原子%(at%)である。

本発明の形状記憶合金ワイヤは、前記合金のワイヤを、冷間延伸加工して形成された直径が60 $\mu$ m以下の極細合金ワイヤで、その逆変態終了温度が少なくとも250℃であることを特徴とする。

## 4

この極細合金ワイヤにおいて、その直径（太さ）は、通常、60 μm以下、好ましくは50 μm以下であり、その下限値は、特に制約されないが、通常、5 μm程度である。

該合金ワイヤの逆変態開始温度（A<sub>s</sub>）は、通常、130℃以上、好ましくは132℃以上であり、その上限値は、通常、140℃程度である。

該合金ワイヤの逆変態終了温度（A<sub>f</sub>）は、通常、250℃以上、好ましくは260℃以上であり、その上限値は、通常、300℃程度である。

本発明の合金ワイヤは、冷間延伸加工を受けたものである。この場合の冷間延伸加工は、温度0～30℃、好ましくは0～20℃において、合金ワイヤを延伸加工することを意味する。

本明細書における冷間延伸加工率は、合金ワイヤを冷間延伸加工して得られた延伸ワイヤにおいて、その断面積減少率を意味し、次式で定義される。

$$R (\%) = (S^1 - S^2) / S^1 \times 100$$

R：冷間延伸加工率

S<sup>1</sup>：冷間延伸加工前の合金ワイヤの断面積

S<sup>2</sup>：冷間延伸加工後の合金ワイヤの断面積

本発明の合金ワイヤにおいて、その冷間延伸加工率は、少なくとも20%、好ましくは30%以上、より好ましくは35%以上である。その上限値は、通常、50%程度である。本発明の合金ワイヤのA<sub>s</sub>及びA<sub>f</sub>は、該冷間延伸加工率によってコントロールすることができ、該冷間延伸加工率が高くなるにつれて、該A<sub>s</sub>及びA<sub>f</sub>も上昇する。

本発明による冷間延伸加工を受けた合金ワイヤは、実質的大きさの収縮歪（予歪）を保持する。この収縮歪は、2%以上、好ましくは2.5%以上、より好ましくは3.5%以上であり、その上限値は、通常、4%程度である。この収縮歪は、合金ワイヤを冷間延伸加工する際の延伸加工率によりコントロールすることができる。

本発明の合金ワイヤは、冷間延伸加工を受けていることから、マルテンサイト

## 5

相状態において、その降伏応力は非常に大きなものとなっている。従って、低温度での強度、剛性の高められた樹脂／合金ワイヤ複合材料を与える。

本発明のマルテンサイト相の合金ワイヤは、その逆変態開始温度 ( $A_s$ ) より低い温度での加熱では、実質的な収縮を生じないが、その逆変態終了温度 ( $A_f$ ) 以上の温度での加熱では、相変化を生じ、オーステナイト相の合金ワイヤとなり、収縮を生じる。そして、このオーステナイト相の合金ワイヤは、低温に冷却することにより、再びマルテンサイト相に相変化する。この低温マルテンサイト相に変換された合金ワイヤにおけるその  $A_s'$  及び  $A_f'$  は、冷間延伸加工する前の合金ワイヤにおける  $A_s$  と  $A_f$  と実質的に同じである。即ち、オーステナイト相からマルテンサイト相に変換された合金ワイヤにおいて、その  $A_s'$  は  $20 \sim 70^\circ\text{C}$  程度であり、その  $A_f'$  は  $30 \sim 100^\circ\text{C}$  程度である。そして、この低温マルテンサイト相合金ワイヤをその  $A_f$  以上の温度に加熱すると、収縮を生じる。この場合の収縮は、通常のマartenサイト相合金ワイヤに見られる収縮と同程度である。

本発明の合金ワイヤにおいては、その  $A_s$  と  $A_f$  との間の温度差が広く、その温度差は  $130^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $150^\circ\text{C}$  以上であり、その上限値は、通常、 $200^\circ\text{C}$  程度である。本発明においては、本発明の合金ワイヤを樹脂と複合化して硬化樹脂中に合金ワイヤが配設された複合材料を製造する際に、該合金ワイヤの  $A_s$  温度と  $A_f$  温度との間の温度を成形温度 (複合化温度) として採用するものである。本発明においては、特に、該  $A_s$  温度よりも、 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  程度高い温度を成形温度として採用するのが有利である。このような成形温度は、該合金ワイヤの  $A_f$  温度よりも低い温度であり、該合金ワイヤはマルテンサイト相とオーステナイト相の中間の状態であることから、その収縮率は低いものである。従って、該合金ワイヤを樹脂に複合化させた複合体の変形割合は非常に小さく、該複合体の使用性を特に阻害するものではない。

### 図面の簡単な説明

図1、図2は、冷間延伸加工率35%のTi-50at%Niワイヤの逆変態に伴う収縮歪変化の測定結果を示す図である。

図1：直径50 $\mu$ mのワイヤ

図2：直径400 $\mu$ mのワイヤ

図3は、130 $^{\circ}$ Cで2時間熱処理した冷間延伸加工率35%のTi-50at%Niワイヤ〔直径50 $\mu$ m〕の逆変態に伴う収縮歪変化の測定結果を示す図である。

図4は、180 $^{\circ}$ Cで2時間熱処理した冷間加工率35%のTi-50at%Niワイヤ〔直径50 $\mu$ m〕の逆変態に伴う収縮歪変化の測定結果を示す図である。

図5、図6は、複合材料中に配設されている合金ワイヤを通電加熱するときに出した亀裂抑制効果の実験結果である。

図5は電流を印加するときの試料表面の収縮歪変化を示し、図6は電流を印加するときの試料表面の温度変化を示す。

図1～図4における符号の具体的内容は以下の通りである。

A<sub>s</sub>：合金ワイヤを矢印aの方向に加熱したときに生じるマルテンサイト相からオーステナイト相への逆変態開始温度

A<sub>f</sub>：合金ワイヤを矢印aの方向に加熱したときに生じるマルテンサイト相からオーステナイト相への逆変態終了温度

M<sub>s</sub>：合金ワイヤを矢印aの方向に冷却したときに生じるオーステナイト相からマルテンサイト相への変態開始温度

M<sub>f</sub>：合金ワイヤを矢印aの方向に冷却したときに生じるオーステナイト相からマルテンサイト相への変態終了温度

A<sub>s</sub>'：合金ワイヤを矢印bの方向に加熱したときに生じるマルテンサイト相からオーステナイト相への逆変態開始温度

A<sub>f</sub>'：合金ワイヤを矢印bの方向に加熱したときに生じるマルテンサイト相からオーステナイト相への逆変態終了温度

直径50  $\mu\text{m}$ の合金ワイヤに関し、矢印aで示される第1回の加熱-冷却サイクルの場合、その収縮歪は3.5%、 $A_s$ は133 $^{\circ}\text{C}$ 、 $A_f$ は267 $^{\circ}\text{C}$ である(図1)。

これに対し、直径400  $\mu\text{m}$ の合金ワイヤに関しては、矢印aで示される第1回の加熱-冷却サイクルの場合、その収縮歪は2.3%、 $A_s$ は130 $^{\circ}\text{C}$ 、 $A_f$ は210 $^{\circ}\text{C}$ である(図2)。

以上の結果から、極細合金ワイヤの場合(図1)、同じ35%の冷間延伸加工率において、収縮歪は3.5%まで上昇し、逆変態温度範囲も非常にブロードになり、しかも高温側に移動することがわかる。

一方、矢印bで示される第2回目の加熱において、極細合金ワイヤの場合(図1)、 $A_s'$ は29 $^{\circ}\text{C}$ 、 $A_f'$ は67 $^{\circ}\text{C}$ となり、逆変態温度範囲も通常の熱処理合金ワイヤの場合と同程度に戻った。

さらに、130 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ でそれぞれ2時間熱処理した後の極細合金ワイヤに対して、熱膨張測定により逆変態に伴う収縮歪の変化を調べた。その結果をそれぞれ図3、図4に示す。130 $^{\circ}\text{C}$ で2時間熱処理したワイヤでは、収縮歪が約3.0%になり、その逆変態温度範囲は、160 $^{\circ}\text{C}$ ~264 $^{\circ}\text{C}$ の範囲になることがわかる(図3)。

一方、180 $^{\circ}\text{C}$ で2時間熱処理した合金ワイヤでは、収縮歪が約2.5%になり、逆変態温度範囲は、197 $^{\circ}\text{C}$ ~271 $^{\circ}\text{C}$ の範囲になることがわかる(図4)。この結果から、180 $^{\circ}\text{C}$ で成形した合金ワイヤ/樹脂複合材料において、その極細ワイヤにはまだ2.5%の収縮歪が残される。これにより250MPa以上の回復応力が得られると考えられる。

本発明の合金ワイヤを用いることにより、各種の合金ワイヤ/樹脂複合材料を得ることができる。

この場合の樹脂には、熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂が包含される。熱硬化性

樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、熱硬化樹脂の予備硬化物（thermosetting prepolymer）等が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、含フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

本発明の複合材料において用いられる合金ワイヤは、従来公知の繊維状物質、例えば、ガラス繊維や炭素繊維等と併用することができる。

本発明の複合材料は、合金ワイヤと、熱硬化性樹脂又はその予備硬化物（プレポリマー）とからなる熱硬化性材料（Pre-impregnation material）であることができる。この複合材料は、シート状や糸状、円柱状、ロープ状、ブロック状等の各種の形状であることができる。

この熱硬化性複合材料は、これをそれに含まれている合金ワイヤのAfより低い温度、通常、185℃以下の温度で加熱して該樹脂を硬化させることにより、硬化樹脂中に合金ワイヤを含有する複合材料とすることができる。この場合、その加熱温度は、合金ワイヤのAfより低い温度であることから、合金ワイヤの大きな収縮は起こらない。従って、本発明の合金ワイヤを用いる場合には、従来の合金ワイヤの場合に該ワイヤの予歪を保持するために用いられてきた両端固定装置の使用は実際上必要とされない。

硬化樹脂中に本発明の合金ワイヤを含有する複合材料は、その合金ワイヤの少なくとも一部を、そのAf以上の高い温度に加熱することにより、該合金ワイヤをマルテンサイト相からオーステナイト相に相変換させて収縮力を発現させることができる。

このようにして得られる製品は、さらに低温に冷却することにより、該合金をオーステナイト相合金から再びマルテンサイト相合金とすることができる。このマルテンサイト相の合金ワイヤを含有する製品は、その合金ワイヤの特性を利用して各種の用途に用いることができる。

本発明の複合材料は、熱硬化性樹脂中に合金ワイヤを埋設して、該 $A_f$ より低い温度で加熱し、該樹脂を硬化させることにより形成した材料であることができる。この場合、該樹脂は、液状又は粉末状のものであることができる。また、該樹脂はガラス繊維や炭素繊維等の繊維状物質を含有したものであることができる。

本発明の複合材料は、合金ワイヤの $A_f$ より低い温度で熔融する熱可塑性樹脂を熱熔融させ、これに合金ワイヤを配設した後、冷却固化させて形成した材料であることができる。

本発明の複合材料中に含まれる冷間延伸加工を受けたマルテンサイト相の合金ワイヤは、オーステナイト相へ1回逆変態させなければ、その $A_s$ 及び $A_f$ は正常に戻らない。従って、複合材料において、その形状回復力を得るには、該複合材料中の合金ワイヤをその $A_f$ 以上の温度に1回加熱することが必要となる。

本発明においては、前記の複合材料に含まれる合金ワイヤの加熱は、該合金ワイヤの一部又は全部に、短時間電流を流した後、その通電を遮断することによって有利に実施することができる。この場合、その通電時間は1～60秒、好ましくは1～20秒程度にするのがよい。このような短時間電流を通電して合金ワイヤをその $A_f$ 以上の温度に発熱させても、合金ワイヤ周りの樹脂に与える熱の影響は小さい。これは、その逆変態が吸熱反応であるため、合金ワイヤの表面付近の温度がすぐには上昇せず、そして、合金ワイヤの表面温度が低いうちに通電を停止するからである。

複合材料中に含まれる合金ワイヤをその $A_f$ 以上の温度に加熱し、さらに低温に冷却することにより、合金ワイヤは、低温マルテンサイト相合金ワイヤとなり、その逆変態温度は平常に戻り、低電流で加熱することにより、形状回復力を得ることができる。

## 実施例

次に本発明を実施例により具体的に示す。

### 実施例 1

温度 15℃において延伸加工して作製した冷間延伸加工率 35%の Ti-50at%Ni ワイヤ（直径 50 μm）を 180℃に 2 時間保持し、炭素繊維強化エポキシ樹脂（CFRE）のなかに埋め込んで、損傷抑制、振動制御機能性複合材料を作製した。

この場合の CFRE の成形条件は、180℃で 2 時間であるため、冷間延伸加工した合金ワイヤを 180℃で 2 時間保持した後、得られたワイヤについて、その収縮歪と逆変態温度範囲の変化を測定した。

図 4 はその結果を示す。図 4 から、冷間延伸加工したワイヤは、180℃で 2 時間熱処理しても、2.5%の収縮歪を保持していることが分かった。この 2.5%の収縮歪によると、250MPa 以上の形状回復応力を得ることができる。

図 5、図 6 は、作製した複合材料中の合金ワイヤを通電加熱するときを検出した亀裂抑制効果の実験結果を示す。図 5 は電流を印加するときの試料表面の収縮歪変化を示し、図 6 は電流を印加するときの試料表面の温度変化を示す。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、180℃程度の高い成形温度を有する樹脂、特にガラス繊維強化樹脂や炭素繊維強化樹脂に対して有利に適用される形状記憶合金ワイヤが提供される。この合金ワイヤを用いるときには、予歪を保持するためのワイヤ両端固定装置を使わずに、合金ワイヤ/樹脂複合材料を容易に得ることができる。

本発明の合金ワイヤは、その直径が 60 μm 以下と極細であるため、従来の炭素繊維やガラス繊維と同様に取扱うことができる。従って、本発明によれば、熱硬化性樹脂中に合金ワイヤを含有させたプリプレグ複合材料を得ることができる。

。

## 請求の範囲

1. 相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれるマルテンサイト相の形状記憶合金からなる、冷間延伸加工されたワイヤであって、その直径が $60\ \mu\text{m}$ 以下で、その逆変態終了温度が少なくとも $250^\circ\text{C}$ であることを特徴とする形状記憶合金ワイヤ。
2. 該延伸加工率が、少なくとも $20\%$ である請求の範囲1に記載の形状記憶合金ワイヤ。
3. 該形状記憶合金が、Ti-Ni系合金である請求の範囲1又は2に記載の形状記憶合金ワイヤ。
4. 繊維状物質と樹脂とからなる複合材料において、該繊維状物質が、請求の範囲1～3のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤからなることを特徴とする複合材料。
5. 繊維状物質と樹脂とからなる複合材料において、該繊維状物質が、請求の範囲1～3のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤと、ガラス繊維及び炭素繊維の中から選ばれる少なくとも1種の繊維とからなることを特徴とする複合材料。
6. 該樹脂が、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる請求の範囲4又は5に記載の複合材料。
7. 該樹脂が、熱硬化性樹脂の予備硬化物からなる請求の範囲4又は5に記載の複合材料。
8. 該樹脂が、熱硬化性樹脂の熱硬化物からなる請求の範囲4又は5に記載の複合材料。
9. 該熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂からなる請求の範囲4～8のいずれかに記載の複合材料。
10. 請求の範囲1～3のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤを含有する硬化樹脂からなる複合材料において、該形状記憶合金ワイヤをその逆変態終了温度以上に加熱して収縮力を発生させてなる複合材料。
11. 該形状記憶合金ワイヤとともに、ガラス繊維及び炭素繊維の中から選ばれる少なくとも1種の繊維を含有する請求の範囲10に記載の複合材料。

1 2. 該形状記憶合金ワイヤの加熱を、該ワイヤに対する通電による行り請求の範囲 1 0 ~ 1 1 のいずれかに記載の複合材料。

1 3. 請求の範囲 1 ~ 3 のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤを含有する熱硬化性樹脂又はその予備硬化物を、該形状記憶合金ワイヤの逆変態開始温度以上で逆変態終了温度より低い温度で熱硬化させた後、該形状記憶合金ワイヤの少なくとも一部をその逆変態終了温度以上に加熱することを特徴とする複合材料の製造方法。

1 4. 該熱硬化性樹脂又はその予備硬化物がガラス繊維及び炭素繊維の中から選ばれる少なくとも 1 種の繊維を含有する請求の範囲 1 3 に記載の方法。

1 5. 該形状記憶合金ワイヤの加熱を、該ワイヤに対する通電により行う請求の範囲 1 3 又は 1 4 に記載の方法。

図 1

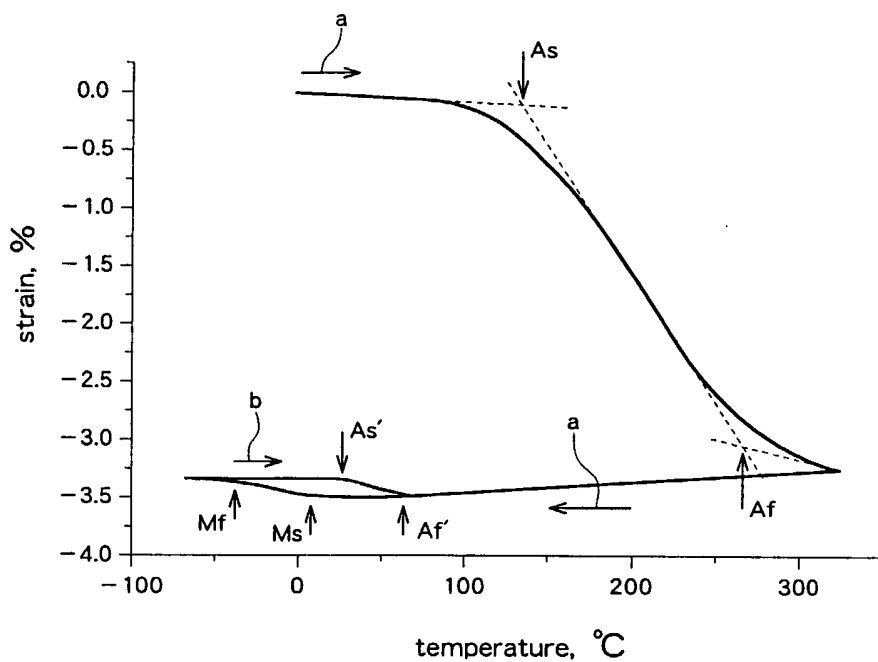


図 2

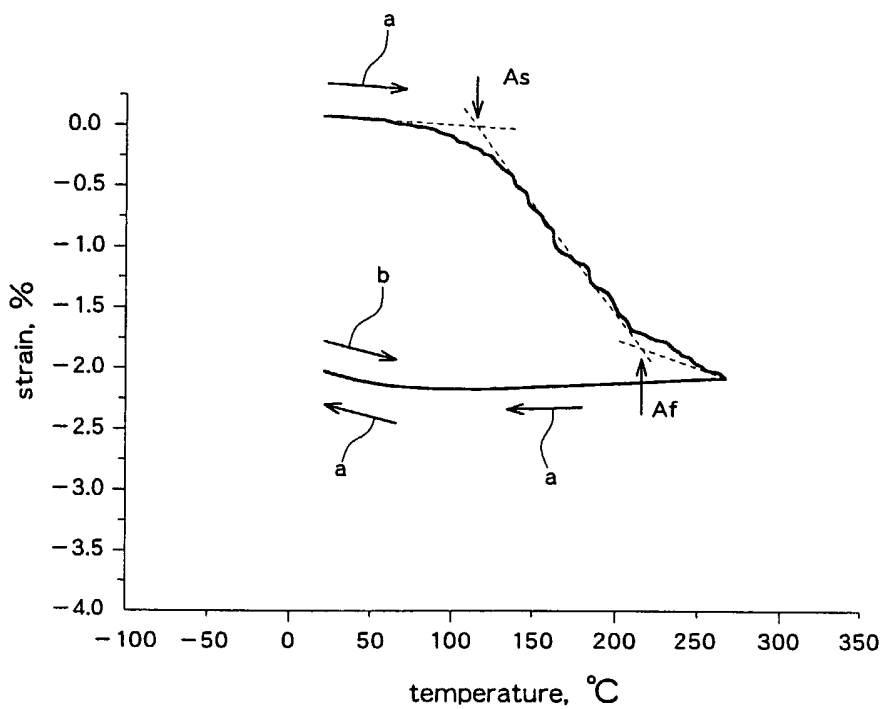


図 3

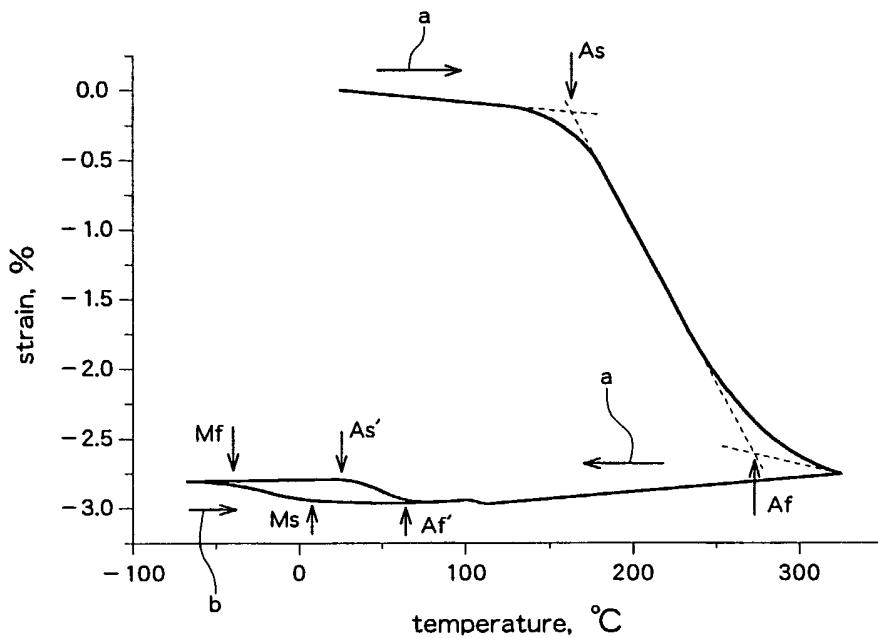


図 4

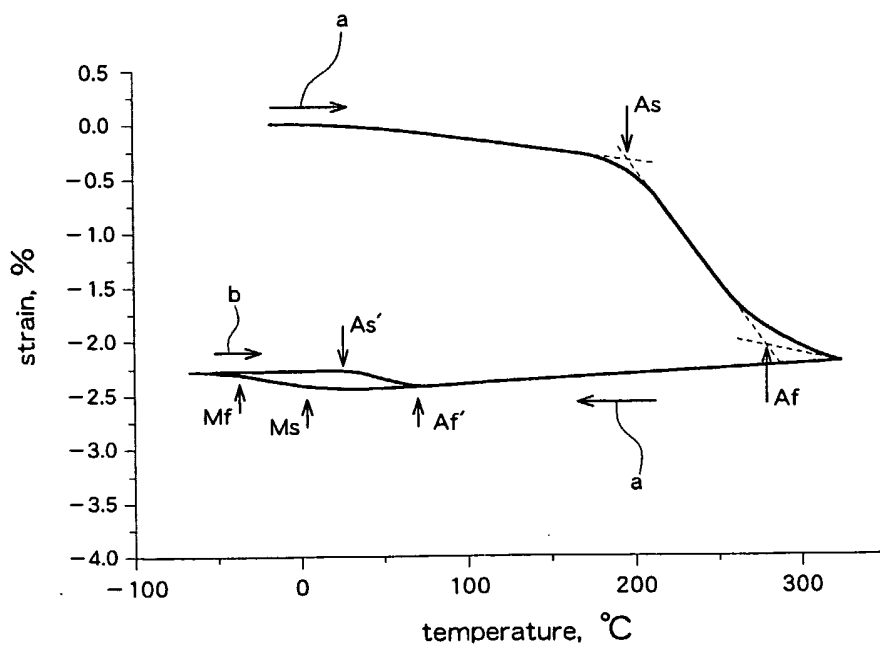


図 5

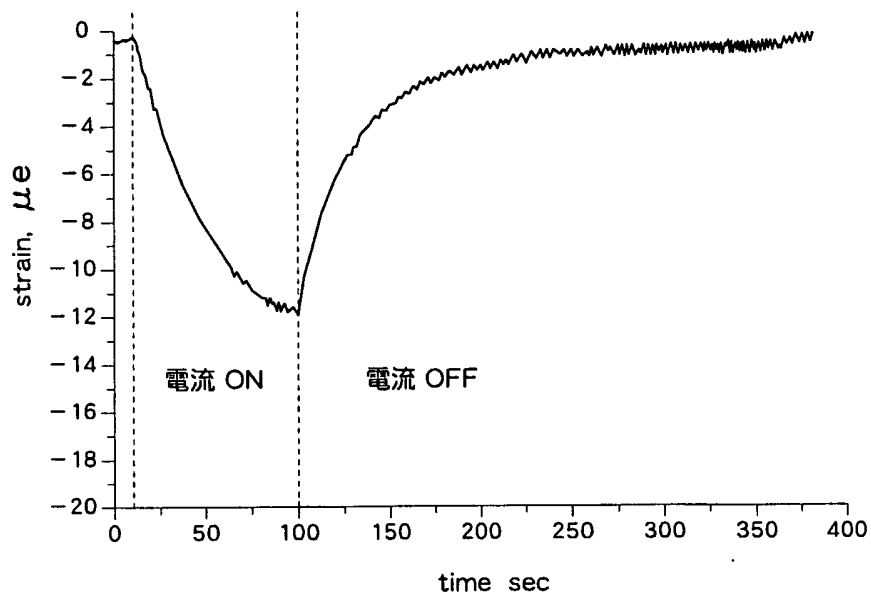
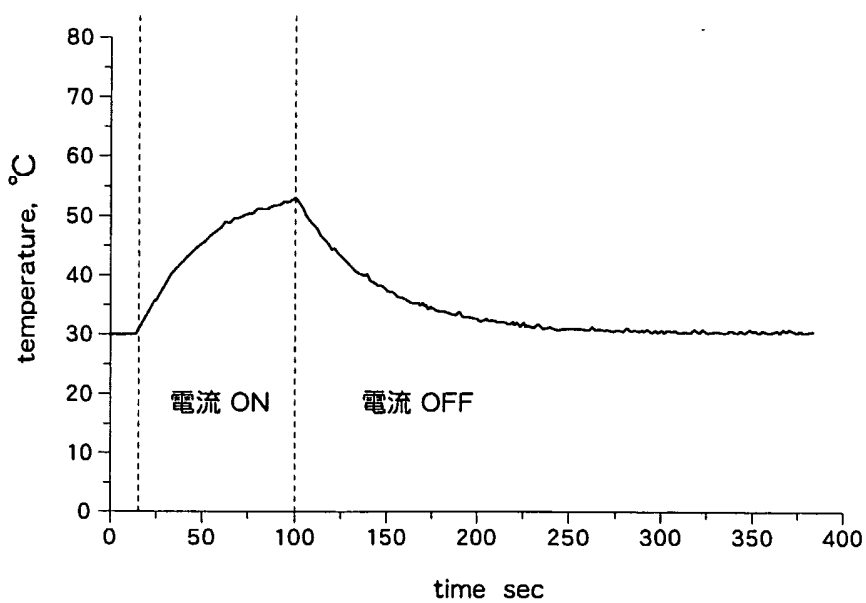


図 6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/07084
---

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl<sup>7</sup> C22C19/03, C22F1/10, C08J5/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 Int.Cl<sup>7</sup> C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/2, C08J5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 709482 A1 (Kazuhiro OTSUKA et al.), 01 May, 1996 (01.05.96), Page 1, lines 24 to 34; table 1 & JP 08-209314 A	1-3 4-15
X Y	JP 07-197221 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 01 August, 1995 (01.08.95), Table 1, 2; Par. No. [0010] (Family: none)	1-3 4-15
Y	JP 06-212018 A (Yasufumi FURUKAWA et al.), 02 August, 1994 (02.08.94), Claims (Family: none)	4-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 09 September, 2003 (09.09.03)	Date of mailing of the international search report 24 September, 2003 (24.09.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07084

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-176330 A (Japan Science and Technology Corp.), 08 July, 1997 (08.07.97), Full text (Family: none)	1-15

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p style="text-align: center;">Int. Cl<sup>7</sup> C22C19/03, C22F1/10, C08J5/04</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p style="text-align: center;">Int. Cl<sup>7</sup> C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02, C08J5/04</p>																				
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 80%;">日本国実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1971-2003年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1994-2003年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td style="text-align: right;">1996-2003年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2003年	日本国登録実用新案公報	1994-2003年	日本国実用新案登録公報	1996-2003年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2003年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2003年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2003年																			
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>																				
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width: 70%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width: 20%;">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>EP 709482 A1 (Otsuka, Kazuhiro et al.) 1996.05.01, 第1頁第24-34行, TABLE 1</td> <td style="text-align: center;">1-3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>&amp; JP 08-209314 A</td> <td style="text-align: center;">4-15</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>JP 07-197221 A (古河電気工業株式会社) 1995.08.01, 【表1】, 【表2】, 【0010】</td> <td style="text-align: center;">1-3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>(ファミリーなし)</td> <td style="text-align: center;">4-15</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>JP 06-212018 A (古屋 泰文 他) 1994.08.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align: center;">4-15</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X	EP 709482 A1 (Otsuka, Kazuhiro et al.) 1996.05.01, 第1頁第24-34行, TABLE 1	1-3	Y	& JP 08-209314 A	4-15	X	JP 07-197221 A (古河電気工業株式会社) 1995.08.01, 【表1】, 【表2】, 【0010】	1-3	Y	(ファミリーなし)	4-15	Y	JP 06-212018 A (古屋 泰文 他) 1994.08.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4-15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号																		
X	EP 709482 A1 (Otsuka, Kazuhiro et al.) 1996.05.01, 第1頁第24-34行, TABLE 1	1-3																		
Y	& JP 08-209314 A	4-15																		
X	JP 07-197221 A (古河電気工業株式会社) 1995.08.01, 【表1】, 【表2】, 【0010】	1-3																		
Y	(ファミリーなし)	4-15																		
Y	JP 06-212018 A (古屋 泰文 他) 1994.08.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4-15																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span></p>																				
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>																
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>																			
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">09.09.03</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;"><b>24.09.03</b></p>																		
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td style="width: 20%; text-align: center;">4K</td> <td style="width: 20%; text-align: center;">9833</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">河野 一夫</td> <td style="text-align: center;">印</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="3">電話番号 03-3581-1101 内線 3435</td> </tr> </table>	特許庁審査官 (権限のある職員)	4K	9833	河野 一夫	印		電話番号 03-3581-1101 内線 3435											
特許庁審査官 (権限のある職員)	4K	9833																		
河野 一夫	印																			
電話番号 03-3581-1101 内線 3435																				

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 09-176330 A (科学技術振興事業団) 1997. 07. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-15