

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-114989
(P2022-114989A)

(43)公開日 令和4年8月8日(2022.8.8)

(51)国際特許分類		F I			
C 2 2 C	30/00 (2006.01)	C 2 2 C	30/00		
C 2 2 F	1/16 (2006.01)	C 2 2 F	1/16	Z	
C 2 2 F	1/00 (2006.01)	C 2 2 F	1/00	6 3 0 L	
		C 2 2 F	1/00	6 5 1 B	
		C 2 2 F	1/00	6 9 1 B	
審査請求		未請求	請求項の数	22	O L (全15頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2021-11518(P2021-11518)	(71)出願人	301023238		
(22)出願日	令和3年1月27日(2021.1.27)		国立研究開発法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1		
		(72)発明者	松田 洋修		
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内		
		(72)発明者	御手洗 容子		
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内		
		(72)発明者	村上 秀之		
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内		
		(72)発明者	松永 哲也		
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内		

(54)【発明の名称】 高温形状記憶合金、その製造方法、それを用いたアクチュエータおよびエンジン

(57)【要約】

【課題】 高温でマルテンサイト変態を起こす高温形状記憶合金を提供すること。

【解決手段】 T i (チタン)、Z r (ジルコニウム)、及びV (バナジウム)の合計が4 5原子%以上5 5原子%以下であって、T i、Z r、及びVの各々が少なくとも1 0原子%以上であり、残部がP d (パラジウム)、N i (ニッケル)、並びに不可避免的不純物からなり、P dとN iの比が1：2以上、2：1以下である高温形状記憶合金。

この高温形状記憶合金は、マルテンサイト変態温度のうち、マルテンサイト終了温度(M f)が、3 5 0 以上9 9 0 以下の温度範囲を満たし、オーステナイト終了温度(A f)は、5 5 0 以上1 1 0 5 以下の温度範囲を満たす。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Ti (チタン)、Zr (ジルコニウム)、及びV (バナジウム)の合計が45原子%以上55原子%以下であって、Ti、Zr、及びVの各々が少なくとも10原子%以上であり、残部がPd (パラジウム)、Ni (ニッケル)、並びに不可避免的不純物からなり、PdとNiの比が1:2以上、2:1以下である高温形状記憶合金。

【請求項 2】

PdとNiの比が1:1.5以上、1.5:1以下である請求項1に記載の高温形状記憶合金。

【請求項 3】

Ti (チタン)、Zr (ジルコニウム)及びHf (ハフニウム)の合計が45原子%以上55原子%以下であって、Ti、Zr、及びHfの各々が少なくとも10原子%以上であり、残部がPd (パラジウム)、Pt (白金)、並びに不可避免的不純物からなり、PdとPtの比が1:2以上、2:1以下である高温形状記憶合金。

【請求項 4】

Ti、Zr、及びHfの合計が45原子%以上55原子%以下であって、Ti、Zr、及びHfの各々が少なくとも10原子%以上であり、

Pdが5原子%以上20原子%以下であり、

残部がPt、並びに不可避免的不純物からなる請求項3に記載の高温形状記憶合金。

【請求項 5】

Ti (チタン)とZr (ジルコニウム)の合計が45原子%以上55原子%以下であって、TiとZrの比が1:2以上、2:1以下であり、残部がPd (パラジウム)、Pt (白金)、及びNi (ニッケル)、並びに不可避免的不純物からなり、Pd、Pt、及びNiの各々が少なくとも10原子%以上である高温形状記憶合金。

【請求項 6】

TiとZrの比が1:1.5以上、1.5:1以下である請求項5に記載の高温形状記憶合金。

【請求項 7】

Ti (チタン)、Zr (ジルコニウム)、及びV (バナジウム)の合計が45原子%以上55原子%以下であって、Ti、Zr、及びVの各々が少なくとも10原子%以上であり、残部がPd (パラジウム)、Pt (白金)、並びに不可避免的不純物からなり、PdとPtの比が1:2以上、2:1以下である高温形状記憶合金。

【請求項 8】

PdとPtの比が1:1.5以上、1.5:1以下である請求項7に記載の高温形状記憶合金。

【請求項 9】

Ti (チタン)とZr (ジルコニウム)の合計が45原子%以上55原子%以下であって、TiとZrの比が1:2以上、2:1以下であり、残部がPd (パラジウム)、Ni (ニッケル)、並びに不可避免的不純物からなり、PdとNiの比が1:2以上、2:1以下である高温形状記憶合金。

【請求項 10】

Ti (チタン)、Zr (ジルコニウム)及びHf (ハフニウム)の合計が45原子%以上55原子%以下であって、Ti、Zr、及びHfの各々が少なくとも10原子%以上であり、残部がPd (パラジウム)、Pt (白金)、及びNi (ニッケル)、並びに不可避免的不純物からなる高温形状記憶合金であって、

Pd、Pt、及びNiの各々が少なくとも10原子%以上である高温形状記憶合金。

【請求項 11】

マルテンサイト変態温度のうち、マルテンサイト終了温度(M_f)が、350 以上990 以下の温度範囲を満たし、オーステナイト終了温度(A_f)は、550 以上1105 以下の温度範囲を満たす請求項1、3、5、7、9、又は10の何れか1項に記載

10

20

30

40

50

の高温形状記憶合金。

【請求項 1 2】

マルテンサイト変態温度のうち、マルテンサイト終了温度 (M_f) が、 630 以上 990 以下の温度範囲を満たし、オーステナイト終了温度 (A_f) は、 850 以上 1105 以下の温度範囲を満たす請求項 2、4、6、8 又は 10 の何れか 1 項に記載の高温形状記憶合金。

【請求項 1 3】

マルテンサイト変態温度以下において $B19$ 型斜方晶、 $B19'$ 型単斜晶、空間群 63 番の斜方晶、空間群 147 の R 相のうち 1 種類あるいは複数を有する、請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の高温形状記憶合金。

10

【請求項 1 4】

マルテンサイト変態温度以上において $B2$ 型立方晶を有する、請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の高温形状記憶合金。

【請求項 1 5】

前記マルテンサイト変態温度は、マルテンサイト開始温度 (M_s) とマルテンサイト終了温度 (M_f) の中点温度 $[(M_s + M_f) / 2]$ である、請求項 1 3 又は 1 4 に記載の高温形状記憶合金。

【請求項 1 6】

前記マルテンサイト変態温度は、オーステナイト開始温度 (A_s) とオーステナイト終了温度 (A_f) の中点温度 $[(A_s + A_f) / 2]$ である、請求項 1 3 又は 1 4 に記載の高温形状記憶合金。

20

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の高温形状記憶合金の製造方法であって、

請求項 1 ~ 12 のいずれかに 1 項に記載の組成を満たす Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Pd 、 Pt 、 Ni のうち少なくとも 5 個の組成元素を含有する溶製材を準備し、

前記溶製材をマルテンサイト変態温度以上であって $B2$ 型立方晶領域の温度以上、前記高温形状記憶合金の液相を生じる温度より 100 を下回る温度までの範囲内で熱処理するステップを包含する、方法。

【請求項 1 8】

前記熱処理するステップは、前記溶製材を、マルテンサイト変態温度以上 1300 以下の温度範囲で 15 分以上 24 時間以下の時間熱処理する、請求項 1 7 に記載の方法。

30

【請求項 1 9】

前記溶製材は、請求項 1 ~ 12 のいずれかに 1 項に記載の組成を満たす Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Pd 、 Pt 、 Ni のうち少なくとも 5 個の組成元素を、結晶粒よりも大きな範囲で、実質的に均一な組成比を有する、請求項 1 7 又は 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

高温形状記憶合金を用いた高温形状記憶合金アクチュエータであって、

前記高温形状記憶合金は、請求項 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の高温形状記憶合金である、アクチュエータ。

【請求項 2 1】

40

アクチュエータを備えたエンジンであって、

前記アクチュエータは、請求項 2 0 に記載の高温形状記憶合金アクチュエータである、エンジン。

【請求項 2 2】

前記エンジンは、ジェットエンジン、自動車用エンジン、船舶用エンジンおよび飛翔体用エンジンからなる群から選択される、請求項 2 1 に記載のエンジン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温形状記憶合金、その製造方法およびその用途に関し、より詳しくは、高

50

温における仕事量と繰り返し特性とを向上させた高温形状記憶合金、その製造方法およびその用途に関するものである。

【背景技術】

【0002】

TiNiに代表される形状記憶合金は、動力を必要とせず温度変化を感知して動作するアクチュエータ等として利用されている。このような形状記憶合金に対する性能要求は様々であって、自動車エンジンやジェットエンジン等、数百～千オーダーの高温部で使用するアクチュエータ等の部品には、そのような高温での使用環境でも動作する形状記憶合金が必要とされている。

【0003】

そこで、これまでに、TiNiにZr、HfやPd、Pt等を添加することにより、形状記憶効果に関連するマルテンサイト変態温度を上昇させる試みが行われてきた。例えば、特許文献1には、Tiが50～52原子%であり、Ptが10～25原子%であり、5原子%以下のAu、Pd、Cuを1種以上含み、2原子%以下のCを含み、残部がNiであり、Ti₄(Ni, Pt)₃型の析出物が生成する高温形状記憶合金が開示されている。

【0004】

一方で、TiPtやTiPdを基本構成とした合金を用いた高温形状記憶合金の開発も行われてきた。例えば、特許文献2には、Pt-42～63原子%Ti合金にIrが添加され、Ptの一部が50原子%未満のIrで置換される形状記憶特性と擬弾性を持ち合わせる合金が開示されている。

特許文献3には、Pdが45～55原子%、Hf、Zr、Ta、Nb、V、Mo、Wのうちの1種以上が0.1～15原子%、残部がTiと不可避不純物からなり、200～550℃までの温度範囲で形状回復を示す合金が開示されている。

特許文献4には、Pdが45～55原子%、及び残部がTiと不可避不純物からなるTiPd系高温形状記憶合金であって、前記Tiの一部がZr、Hf、Nb、Ta、Mo、Wのうちの1種以上で全体組成に対して0.1～15原子%の範囲で置換された合金であって、マルテンサイト双晶組織に特徴を有するものが開示されている。

【0005】

特許文献5には、30～50原子%のPd、残部がTiと不可避不純物からなるTiPd系高温形状記憶合金であって、前記Tiの一部がZrで全体組成に対して0.1～18原子%の範囲で置換され、前記Pdの一部がNiで、全体組成に対して0.1～15原子%の範囲で置換されているTiPd高温形状記憶合金が開示されている。なお、Niに代えて、前記のPdの一部がCoで、全体組成に対して0.1～22原子%の範囲で置換されていてもよい。

特許文献6には、Ti、Pd、Pt、Zr、X(XはNiおよび/またはCoである)および不可避不純物を含有し、前記Pdと前記Ptとの合計：35原子%より多く55原子%未満、前記Zr：0.1原子%以上15原子%未満、および、前記X：0.1原子%以上15原子%未満を満たし、残部が前記Tiおよび前記不可避不純物である高温形状記憶合金が開示されている。

【0006】

非特許文献1には、TiPt系高温形状記憶合金のPtにPdを25原子%置換してもTiPtと同じマルテンサイト変態を起こすことが示されている。

非特許文献2には、Ni₃₅Pd₁₅Ti₃₀Hf₂₀、及び高エントロピー合金であるNi₂₅Pd₂₅Ti₂₅Hf₂₅、Ni₂₅Pd₂₅Ti_{16.6}Hf_{16.7}Zr_{16.7}、が400℃以上の高い温度で変態していることが示され、Ni₃₅Pd₁₅Ti₃₀Hf₂₀が形状回復することが示されている。

【0007】

形状記憶合金は、マルテンサイト相を有する状態で変形が加えられた後、マルテンサイト変態温度以上に加熱されることによって、マルテンサイト相から母相であるオーステナ

10

20

30

40

50

イト相へと変態して形状が回復する。そのため、高温で形状回復を起こすためには、マルテンサイト変態温度を高くする必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第7501032号明細書

【特許文献2】特開2008-150705号公報

【特許文献3】国際公開第2013/011959号

【特許文献4】特開2016-6218号公報

【特許文献5】特開2018-141207号公報

【特許文献6】特開2020-84244号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Y. Yamabe-Mitaraiら, Shape memory and superelasticity, 3, 4 (2017) 381-391

【非特許文献2】D. Canadincら, Scripta Materialia, 158 (2019) 83-87

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、従来の高温形状記憶合金における上記の問題を解決するためになされたものであり、高温でマルテンサイト変態を起こす高温形状記憶合金、その製造方法、およびそれを用いた用途を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

[1] 本発明の高温形状記憶合金は、Ti(チタン)、Zr(ジルコニウム)、及びV(バナジウム)の合計が45原子%以上55原子%以下であって、Ti、Zr、及びVの各々が少なくとも10原子%以上であり、残部がPd(パラジウム)、Ni(ニッケル)、並びに不可避免的不純物からなり、PdとNiの比が1:2以上、2:1以下である。

[2] 本発明の高温形状記憶合金[1]において、好ましくは、PdとNiの比が1:1.5以上、1.5:1以下であるとよい。

次に、本発明の高温形状記憶合金[1]、[2]における組成元素の作用について説明する。Ti、Zr、及びVの合計が45原子%未満であり、又は55原子%超である場合、形状記憶合金で必要されるマルテンサイト変態を起こさなくなる。Ti、Zr、及びVの各々が少なくとも10原子%未満である場合、高エントロピー合金としての特徴を示さなくなる。更に好ましくは、Ti、Zr、及びVの合計が48原子%以上52原子%以下であって、Ti、Zr、及びVの各々が少なくとも14原子%以上であるとよい。

ここで、高エントロピー合金とは、5成分以上の構成元素をほぼ等量混合することにより混合のエントロピーを高めた固溶体材料であり、これを鑄造合金としてみた場合、(1)鑄造ままで固溶体が形成され基本的に脆くない材料が得られ、(2)鑄造ままで高強度が期待でき、(3)汎用の溶解・鑄造装置を利用した作製が可能、など卓越した特徴を持つ。

【0012】

[3] 本発明の高温形状記憶合金は、Ti(チタン)、Zr(ジルコニウム)、及びHf(ハフニウム)の合計が45原子%以上55原子%以下であって、Ti、Zr、及びHfの各々が少なくとも10原子%以上であり、残部がPd(パラジウム)、Pt(白金)、並びに不可避免的不純物からなり、PdとPtの比が1:2以上、2:1以下である。

[4] 本発明の高温形状記憶合金[3]において、好ましくは、Pdが5原子%以上20原子%以下であり、残部がPt、並びに不可避免的不純物からなるとよい。

次に、本発明の高温形状記憶合金[3]、[4]における組成元素の作用について説明する。Ti、Zr、及びHfの合計が45原子%未満であり、又は55原子%超である場

10

20

30

40

50

合、形状記憶合金で必要されるマルテンサイト変態を起こさなくなる。Ti、Zr、及びHfの各々が少なくとも10原子%未満である場合、高エントロピー合金としての特徴を示さなくなる。更に好ましくは、Ti、Zr、及びHfの合計が48原子%以上52原子%以下であって、Ti、Zr、及びHfの各々が少なくとも14原子%以上であるとよい。

【0013】

[5] 本発明の高温形状記憶合金は、Ti（チタン）とZr（ジルコニウム）の合計が45原子%以上55原子%以下であって、TiとZrの比が1：2以上、2：1以下であり、残部がPd（パラジウム）、Pt（白金）、及びNi（ニッケル）、並びに不可避免的不純物からなり、Pd、Pt、及びNiの各々が少なくとも10原子%以上である。

10

[6] 本発明の高温形状記憶合金[5]において、好ましくは、TiとZrの比が1：1.5以上、1.5：1以下であるとよい。

次に、本発明の高温形状記憶合金[5]、[6]における組成元素の作用について説明する。TiとZrの合計が45原子%未満であり、又は55原子%超である場合、形状記憶合金で必要されるマルテンサイト変態を起こさなくなる。更に好ましくは、TiとZrの合計が48原子%以上52原子%以下であるとよい。

Pd、Pt、及びNiの少なくとも一つが10原子%未満である場合、高エントロピー合金としての特徴を示さなくなる。更に好ましくは、Pd、Pt、及びNiの各々が少なくとも14原子%以上であるとよい。

【0014】

20

[7] 本発明の高温形状記憶合金は、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、及びV（バナジウム）の合計が45原子%以上55原子%以下であって、Ti、Zr、及びVの各々が少なくとも10原子%以上であり、残部がPd（パラジウム）、Pt（白金）、並びに不可避免的不純物からなり、PdとPtの比が1：2以上、2：1以下である。

[8] 本発明の高温形状記憶合金[7]において、好ましくは、TiとZrの比が1：1.5以上、1.5：1以下であるとよい。

次に、本発明の高温形状記憶合金[7]、[8]における組成元素の作用について説明する。Ti、Zr、及びVの合計が45原子%未満であり、又は55原子%超である場合、形状記憶合金で必要されるマルテンサイト変態を起こさなくなる。更に好ましくは、Ti、Zr、及びVの合計が48原子%以上52原子%以下であるとよい。

30

Ti、Zr、及びVの少なくとも一つが10原子%未満である場合、高エントロピー合金としての特徴を示さなくなる。更に好ましくは、Ti、Zr、及びVの各々が少なくとも14原子%以上であるとよい。

【0015】

[9] 本発明の高温形状記憶合金は、Ti（チタン）とZr（ジルコニウム）の合計が45原子%以上55原子%以下であって、TiとZrの比が1：2以上、2：1以下であり、残部がPd（パラジウム）、Ni（ニッケル）、並びに不可避免的不純物からなり、PdとNiの比が1：2以上、2：1以下である。

次に、本発明の高温形状記憶合金[9]における組成元素の作用について説明する。TiとZrの合計が45原子%未満であり、又は55原子%超である場合、形状記憶合金で必要されるマルテンサイト変態を起こさなくなる。更に好ましくは、TiとZrの合計が48原子%以上52原子%以下であるとよい。

40

PdとNiの合計は、TiとZrの残部であり、PdとNiの合計が45原子%未満であり、又は55原子%超である場合、形状記憶合金で必要されるマルテンサイト変態を起こさなくなる。更に好ましくは、PdとNiの合計が48原子%以上52原子%以下であるとよい。

【0016】

[10] 本発明の高温形状記憶合金は、（チタン）、Zr（ジルコニウム）及びHf（ハフニウム）の合計が45原子%以上55原子%以下であって、Ti、Zr、及びHfの各々が少なくとも10原子%以上であり、残部がPd（パラジウム）、Pt（白金）、及び

50

Ni（ニッケル）、並びに不可避的不純物からなる高温形状記憶合金であって、Pd、Pt、及びNiの各々が少なくとも10原子%以上である。

次に、本発明の高温形状記憶合金[10]における組成元素の作用について説明する。Ti、Zr、及びHfの合計が45原子%未満であり、又は55原子%超である場合、形状記憶合金で必要されるマルテンサイト変態を起こさなくなる。Ti、Zr、及びHfの各々が少なくとも10原子%未満である場合、高エントロピー合金としての特徴を示さなくなる。更に好ましくは、Ti、Zr、及びHfの合計が48原子%以上52原子%以下であって、Ti、Zr、及びHfの各々が少なくとも14原子%以上であるとよい。

Pd、Pt、及びNiの合計が45原子%未満であり、又は55原子%超である場合、形状記憶合金で必要されるマルテンサイト変態を起こさなくなる。Pd、Pt、及びNiの各々が少なくとも10原子%未満である場合、高エントロピー合金としての特徴を示さなくなる。更に好ましくは、Pd、Pt、及びNiの合計が48原子%以上52原子%以下であって、Pd、Pt、及びNiの各々が少なくとも14原子%以上であるとよい。

【0017】

[11] 本発明の高温形状記憶合金[1]、[3]、[5]、[7]、[9]、又は[10]において、好ましくは、マルテンサイト変態温度のうち、マルテンサイト終了温度(M_f)が、350 以上990 以下の温度範囲を満たし、オーステナイト終了温度(A_f)は、550 以上1105 以下の温度範囲を満たすとよい。

【0018】

[12] 本発明の高温形状記憶合金[2]、[4]、[6]、[8]、又は[10]において、好ましくは、マルテンサイト変態温度のうち、マルテンサイト終了温度(M_f)が、630 以上990 以下の温度範囲を満たし、オーステナイト終了温度(A_f)は、850 以上1105 以下の温度範囲を満たすとよい。

【0019】

[13] 本発明の高温形状記憶合金[1]～[12]において、好ましくは、マルテンサイト変態温度以下においてB19型斜方晶、B19'型単斜晶、空間群63番の斜方晶、空間群147のR相のうち1種類あるいは複数を有するとよい。

[14] 本発明の高温形状記憶合金[1]～[12]において、好ましくは、マルテンサイト変態温度以上においてB2型立方晶を有するとよい。

[15] 本発明の高温形状記憶合金[12]～[13]において、好ましくは、前記マルテンサイト変態温度は、マルテンサイト開始温度(M_s)とマルテンサイト終了温度(M_f)の midpoint 温度 $[(M_s + M_f) / 2]$ であるとよい。

[16] 本発明の高温形状記憶合金[12]～[13]において、好ましくは、前記マルテンサイト変態温度は、オーステナイト開始温度(A_s)とオーステナイト終了温度(A_f)の midpoint 温度 $[(A_s + A_f) / 2]$ であるとよい。

【0020】

[17] 本発明の高温形状記憶合金[1]～[12]の製造方法であって、[1]～[12]のいずれかに1項に記載の組成を満たすTi、Zr、Hf、V、Pd、Pt、Niのうち少なくとも5個の組成元素を含有する溶製材を準備し、前記溶製材をマルテンサイト変態温度以上であってB2型立方晶領域の温度以上、前記高温形状記憶合金の液相を生じる温度より100 を下回る温度までの範囲内で熱処理するステップを包含する、方法。

[18] 本発明の高温形状記憶合金の製造方法[17]において、好ましくは、前記熱処理するステップは、前記溶製材を、マルテンサイト変態温度以上1300 以下の温度範囲で15分以上24時間以下の時間熱処理するとよい。

[19] 本発明の高温形状記憶合金の製造方法[17]又は[18]において、好ましくは、前記溶製材は、[1]～[12]のいずれかに1項に記載の組成を満たすTi、Zr、Hf、V、Pd、Pt、Niのうち少なくとも5個の組成元素を、結晶粒よりも大きな範囲で、実質的に均一な組成比を有するとよい。

【0021】

[20] 本発明のアクチュエータは、高温形状記憶合金を用いた高温形状記憶合金アクチ

10

20

30

40

50

ュエータであって、前記高温形状記憶合金は、[1] ~ [1 6] のいずれかに記載の高温形状記憶合金である。

[2 1] 本発明のエンジンは、アクチュエータを備えたエンジンであって、前記アクチュエータは、[2 0] に記載の高温形状記憶合金アクチュエータである。

[2 2] 本発明のエンジン [2 1] において、好ましくは、前記エンジンは、ジェットエンジン、自動車用エンジン、船舶用エンジンおよび飛翔体用エンジンからなる群から選択されるとよい。

【発明の効果】

【 0 0 2 2 】

本発明の高温形状記憶合金は、[1]、[3]、[5]、[7]、[9]、又は [1 0] の合金組成を満たす特定元素からなることにより、マルテンサイト変態温度のうち、マルテンサイト終了温度 (M f) が、3 5 0 以上 9 9 0 以下の温度範囲を満たし、オーステナイト終了温度 (A f) は、5 5 0 以上 1 1 0 5 以下の温度範囲を満たすができ、高温 (例えば、3 5 0 を超える) にて形状回復を示す形状記憶合金を提供できる。 10

本発明の高温形状記憶合金は、[2]、[4]、[6]、[8]、又は [1 0] の合金組成を満たす特定元素からなることにより、マルテンサイト変態温度のうち、マルテンサイト終了温度 (M f) が、6 3 0 以上 9 9 0 以下の温度範囲を満たし、オーステナイト終了温度 (A f) は、8 5 0 以上 1 1 0 5 以下の温度範囲を満たす形状記憶合金を提供できる。

【 0 0 2 3 】

20

本発明の高温形状記憶合金の製造方法によれば、上述の特定元素からなり、特定の組成を有する原料を溶製し、B 2 型立方晶領域の温度から形状記憶合金の液相を生じる温度より 1 0 0 を下回る温度までの範囲内で熱処理することによって、高温にて形状回復を示す形状記憶合金を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 4 】

< 高温形状記憶合金の合金組成 >

本願発明者らは、T i P d 化合物および T i P t 化合物に着目し、鋭意研究を行った。

T i (チタン) と P d (パラジウム) との二元系状態図によると、P d の割合が 4 5 原子 % 以上 5 5 原子 % 以下の組成範囲で T i P d 化合物が安定に存在することが確認でき、P d の好ましい組成範囲は 4 5 ~ 5 5 原子 % であることがわかる。同様に、T i と P t (白金) との二元系状態図によると、P t の割合が 4 8 原子 % 以上 5 2 原子 % 以下の組成範囲で T i P t 化合物が安定に存在することが確認できる。 30

【 0 0 2 5 】

さらに、非特許文献 1 によれば、T i P d 化合物における P d を P t で 2 5 原子 % 置換してもマルテンサイト変態を起こすことが分かっており、T i P d 化合物と T i P t 化合物とは全率固溶することが示唆される。

【 0 0 2 6 】

また、T i P t 化合物のマルテンサイト変態温度は 1 0 0 0 近傍と高いため、高温形状記憶合金として高いマルテンサイト変態温度を保持するためには、T i P d 化合物および T i P t 化合物の全率固溶した T i P d P t 化合物に対しては、P t は 5 原子 % 以上必要である。一方、非特許文献 1 によれば、P t が 4 0 原子 % 以上添加すると塑性歪みが入って完全回復が難しくなることが示されており、4 0 原子 % を超えてはならない。 40

【 0 0 2 7 】

一方、特許文献 5 に代表される添加元素である N i (ニッケル) も T i と化合物を作り、T i N i を生成する。T i N i の結晶構造は、T i P d や T i P t と同様に高温で安定なオーステナイト相において B 2 構造を示す。この事実は、T i - P d - P t や T i - P d - N i や T i - P t - N i や T i - P d - P t - N i を考えた時に、P d と P t や N i が全率固溶する可能性を示している。すなわち、T i が 5 0 原子 % の時、P d + P t + N i が 5 0 原子 % であれば、B 2 構造を示すといえる。そこで、T i が 4 5 ~ 5 5 原子 % の 50

時、残余が $Pd + Pt + Ni$ であって 55 ~ 45 原子% であれば、B2 構造を示すと拡張できる。

【0028】

Ti、Zr、Hf、V、は周期率表で4族、5族の元素であり、性質が似ている。Ti-Pd-Pt や Ti-Pd-Ni や Ti-Pt-Ni や Ti-Pd-Pt-Ni を考えたときに、Ti に Zr、Hf、V を添加しても、構造は変化しないと考えられる。実際、特許文献3には、Ti に Zr、Hf、V を 0.1 から 15 原子% の範囲で添加した形状記憶合金が示され、特許文献4には Ti に Zr、Hf を 0.1 から 15 原子% の範囲で添加した形状記憶合金が示され、特許文献5には Ti に Zr を 0.1 から 18 原子% の範囲で添加した形状記憶合金が示され、特許文献6には Ti に Zr を 0.1 から 15 原子% の範囲で添加した形状記憶合金が示され、Ti に Zr、Hf、V を 18 原子% 程度まで添加しても構造は変化しないと言える。また、Zr、Hf、V は Ti-Pd-Pt や Ti-Pd-Ni や Ti-Pt-Ni や Ti-Pd-Pt-Ni 化合物の高温強度を向上させるのに有効な元素である。

10

以上のことを前提として、以下に本発明の高温形状記憶合金の実施形態についてさらに詳細に説明する。

【0029】

なお、本発明の高温形状記憶合金は、上述したように TiPd 化合物および TiPt 化合物および TiNi 化合物の全率固溶した化合物である Pd、Pt、Ni を2種以上含む化合物を主成分としており、さらに Ti に Zr、Hf、V のうち2種以上が添加されるとも言える。そのため、本発明の高温形状記憶合金は、高温で安定なオーステナイト相において B2 型立方晶を有する。変態温度以下では B19 型斜方晶、B19' 型単斜晶、空間群 63 番の斜方晶、空間群 147 の R 相のうち1種類あるいは複数を有する。また、主成分とする量は、少なくとも 50 質量%、好ましくは 80 質量% 以上であれば、高温形状記憶合金として機能し得る。

20

【0030】

< 高温形状記憶合金の特性 >

本発明の高温形状記憶合金は、好ましくは、350 以上 840 以下の範囲のマルテンサイト変態温度（マルテンサイト変態終了温度 M_f ）および 550 以上 1105 以下の温度範囲のマルテンサイト変態温度（オーステナイト終了温度 A_f ）を示す。これにより、350 から 1105 の温度範囲にて形状回復を示すことができる。

30

【0031】

< 高温形状記憶合金の製造方法 >

以下に、本発明の高温形状記憶合金の製造工程の一実施形態について説明する。

本発明の高温形状記憶合金は、Ti、Zr、Hf、V、Pd、Pt、Ni、および不可避不純物を含有し、全体を 100 原子% とする、所定組成の溶製材を、マルテンサイト変態温度以上の B2 型立方晶領域の温度以上、高温形状記憶合金の液相を生じる温度より 100 を下回る温度までの範囲内で熱処理（溶体化処理とも呼ぶ）するステップを包含する。

【0032】

マルテンサイト変態温度は合金組成によって異なるが、本発明の高温形状記憶合金が高融点の元素で構成されているため、オーステナイト相である B2 型立方晶領域の温度で熱処理することにより十分に拡散し、均質化が行われるため望ましい。また、B2 型立方晶領域は融点まで続くが、融点近傍で熱処理をすると結晶の規則状態が保たれなくなる可能性があることから、溶体化処理温度は、その合金の液相を生じる温度から 100 を下回る温度を上限とする。

40

【0033】

熱処理は、上述したように合金組成によって異なるが、例示的には、溶製材を 1100 以上 1300 以下の温度範囲で 15 分以上 24 時間以下の時間行われる。熱処理雰囲気は、窒素や希ガス（アルゴン等）の不活性雰囲気が好ましい。

50

【 0 0 3 4 】

また、上述の組成を有する溶製材は、一般的な T i 材料溶解に用いられる各種溶解法を採用することによって製造される。特に制限されるものではないが、例示的には、アーク溶解法、電子ビーム溶解法、高周波溶解法等の溶解法を挙げることができる。また、溶製材の組成は、上述した高温形状記憶合金の組成を満たすよう適宜選択されることは言うまでもない。

【 0 0 3 5 】

上記製造方法により、高温での仕事量と繰り返し特性とに優れた本発明の高温形状記憶合金を製造することができる。本発明の高温形状記憶合金は、アクチュエータに使用されるが、本発明の高温形状記憶合金は、250 を超える高温にて形状回復を示し、とりわけその高温での仕事量と繰り返し特性とに優れているため、このようなアクチュエータは、ジェットエンジン、自動車用エンジン、船舶用エンジン、飛翔体用エンジン等の高温エンジンに好適である。

10

【 実施例 】

【 0 0 3 6 】

[実施例 1 から実施例 9 および比較例 1 から比較例 6]

実施例 1 から実施例 9 および比較例 1 から比較例 6 は、表 1 に示す組成を満たすように合金を製造し、そのマルテンサイト変態温度を評価した。表 1 は、実施例 1 から実施例 9 および比較例 1 から比較例 6 の合金組成（原子％）の一覧である。ここで、比較例 1 と比較例 2 の合金組成は、非特許文献 2 で開示されたものと実質的に等しい。

20

【 0 0 3 7 】

詳細には、表 1 に示すような、T i 金属（純度 99.5％）、Z r 金属（純度 99.5％）、H f 金属（純度 99.5％）、V 金属（純度 99.5％）、P d 金属（純度 99.99％）、P t 金属（純度 99.99％）、N i 金属（純度 99.9％）の 7 種類を準備した。そして、実施例 1 から実施例 9 および比較例 1 から比較例 6 の合金組成（原子％）となるように、上記 7 種類の元素のうち、4 種類から 6 種類を秤量し、結晶粒よりも大きな範囲で、実質的に均一な組成比を有すように微細粉末として混合し、真空下にて、アーク溶解により溶解し、それぞれ 20 g のボタン状の合金を溶製した。次に、この溶製した合金（溶製材）を、アルゴンガスを封入したシリカチューブに配置し、1000 で 3 時間熱処理し、水冷した。

30

【 0 0 3 8 】

40

50

【表 1】

(原子%)	Ti	Zr	Hf	V	Pd	Pt	Ni
実施例 1	25	25	-	-	16.6	16.8	16.6
実施例 2	16.8	16.6	16.6	-	10	40	-
実施例 3	16.8	16.6	-	16.6	25	25	-
実施例 4	16.8	16.6	16.6	-	16.8	16.6	16.6
実施例 5	16.8	16.6	16.6	-	25	25	-
実施例 6	16.8	16.6	-	16.6	25	-	25
実施例 7	25	25	-	-	25	-	25
実施例 8	35	15	-	-	20	15	15
実施例 9	16.8	16.6	16.6	-	40	10	-
比較例 1	25	-	25	-	25	-	25
比較例 2	16.8	16.6	16.6	-	25	-	25
比較例 3	16.8	16.6	-	16.6	16.8	16.6	16.6
比較例 4	40	10	-	-	20	15	15
比較例 5	40	10	-	-	16.6	16.8	16.6
比較例 6	25	-	25	-	16.6	16.8	16.6

10

20

30

40

【0039】

得られた各合金の組成を、エネルギー分散型電子線X線分析(EDS)により測定したところ、小数点以下の値にわずかな誤差が見られたものの、実質表1の設計組成と同じであった。このことから、本発明の製造方法を実施すれば、設計組成を満たす合金が得られることが確認された。また、得られた各合金について、室温(25℃)および変態温度以上にてX線回折測定を行ったところ、室温におけるXRDパターンは、B19型斜方晶、B19'型単斜晶、空間群63番の斜方晶、空間群147のR相のうち1種類あるいは複数に特定され、変態温度以上におけるXRDパターンは、B2型立方晶に特定された。

【0040】

各合金を、直径4mm、厚さ1mmを有する試験片に切り出し、示差走査型熱分析装置(DSC、SETRAM)により示差熱分析を行い、マルテンサイト変態温度を測定した

50

。測定条件は、大気中で、1分間に10の昇温降温速度の条件であった。結果を表2に示す。表2は実施例1から実施例9および比較例1から比較例6の合金の変態温度（ ）の一覧である。

【0041】

【表2】

	As(°C)	Af(°C)	Ms(°C)	Mf(°C)
実施例 1	910	1010	805	675
実施例 2	1055	1105	980	840
実施例 3	835	935	815	715
実施例 4	845	910	835	735
実施例 5	995	1100	1045	990
実施例 6	965	1020	1000	945
実施例 7	713	824	706	590
実施例 8	690	815	702	573
実施例 9	640	770	640	510
比較例 1	650	748	640	545
比較例 2	745	790	650	570
比較例 3	430	550	470	350
比較例 4	-	-	-	-
比較例 5	-	-	-	-
比較例 6	-	-	-	-

【0042】

表2においてAs、Af、Ms、Mfは、それぞれ、オーステナイト変態開始温度、オーステナイト変態終了温度、マルテンサイト変態開始温度、マルテンサイト変態終了温度である。比較例4～9の合金は、DSC測定で明確な変態温度が示されなかったため、変態温度は室温以下であると考えられる。実施例1～6の合金は、Mfが630以上、Afは最高1105と、比較例1～6の合金と比較して高い変態温度を示した。

実施例7～9の合金は、Mfが360以上、Afは最高1105と、比較例1、2

の合金と同程度の高い変態温度を示した。なお、比較例 1、2 は非特許文献 2 に示されたもので、比較例 1 ~ 6 の合金の中では、高い変態温度を示しており、250 を超える高温にて形状回復を示し、その高温での仕事量と繰り返し特性とに優れている。

【0043】

次に、表 1 及び表 2 に示す実施例及び比較例の合金組成を、以下の 4 類型に分類してさらに詳細を説明する。

- (1) (Ti、Zr、V、Pd、Ni の 5 元合金) 実施例 6
- (2) (Ti、Zr、Hf、Pd、Pt の 5 元合金) 実施例 2、5、9
- (3) (Ti、Zr、Pd、Pt、Ni の 5 元合金) 実施例 1、8
- (4) (Ti、Zr、V、Pd、Pt の 5 元合金) 実施例 3
- (5) (Ti、Zr、Hf、Pd、Pt、Ni の 6 元合金) 実施例 4
- (6) (Ti、Zr、Pd、Ni の 4 元合金) 実施例 7

10

【0044】

- (1) (Ti、Zr、V、Pd、Ni の 5 元合金)

このタイプの合金組成は、表 1 に示す実施例 6 に対応している。このタイプの合金組成は、Pt を含有していないので、触媒などで需要の高い Pt を使用しないで済み、元素戦略上好ましい。

実施例 6 は、As が 835、Af が 935、Ms が 815、Mf が 715 と、比較例 1、2 に比較して高いマルテンサイト変態温度を示した。

【0045】

20

- (2) (Ti、Zr、Hf、Pd、Pt の 5 元合金)

このタイプの合金組成は、表 1 に示す実施例 2、5、9 に対応している。

実施例 2 は、As が 1055、Af が 1105、Ms が 980、Mf が 840 と、比較例 1、2 に比較して高いマルテンサイト変態温度を示した。また、実施例 2 は、実施例 1 ~ 6 の中でも最も高いマルテンサイト変態温度を示している。

実施例 5 は、As が 995、Af が 1100、Ms が 1045、Mf が 990 であり、比較例 1、2 に比較して高いマルテンサイト変態温度を示した。

実施例 9 は、As が 640、Af が 770、Ms が 640、Mf が 510 であり、比較例 1、2 と同程度の高いマルテンサイト変態温度を示した。

【0046】

30

- (3) (Ti、Zr、Pd、Pt、Ni の 5 元合金)

このタイプの合金組成は、表 1 に示す実施例 1、8、比較例 4、5 に対応している。

実施例 1 は、As が 910、Af が 1010、Ms が 805、Mf が 675 と、比較例 1、2 に比較して高いマルテンサイト変態温度を示した。

実施例 8 は、As が 690、Af が 815、Ms が 702、Mf が 573 と、比較例 1、2 と同程度の高いマルテンサイト変態温度を示した。

【0047】

- (4) (Ti、Zr、V、Pd、Pt の 5 元合金)

このタイプの合金組成は、表 1 に示す実施例 3 に対応している。

実施例 3 は、As が 835、Af が 935、Ms が 815、Mf が 715 と、比較例 1、2 に比較して高いマルテンサイト変態温度を示した。

40

【0048】

- (5) (Ti、Zr、Hf、Pd、Pt、Ni の 6 元合金)

このタイプの合金組成は、表 1 に示す実施例 4 に対応している。

実施例 4 は、As が 845、Af が 910、Ms が 835、Mf が 735 と、比較例 1、2 に比較して高いマルテンサイト変態温度を示した。

【0049】

- (6) (Ti、Zr、Pd、Ni の 4 元合金)

このタイプの合金組成は、表 1 に示す実施例 7 に対応している。

実施例 7 は、As が 713、Af が 824、Ms が 706、Mf が 590 と、

50

比較例 1、2 と同程度の高いマルテンサイト変態温度を示した。

【 0 0 5 0 】

以上より、本発明の組成を満たす合金は、高温形状記憶合金であり、比較例 1、2 と同程度の高温、又はより高温においてマルテンサイト変態する。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 1 】

本発明の高温形状記憶合金は、高温で起こるマルテンサイト変態を利用して形状回復を起こす材料であり、自動車やジェットエンジン等の高温部のアクチュエータ等に利用可能である。また、これら以外にも 3 5 0 以上 1 1 0 0 以下の温度範囲で動作するアクチュエータ、高温流体の流量や圧力制御部等に使用することも可能である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 2 2 F

1/00

6 9 1 C

C 2 2 F

1/00

6 8 2