

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-238720

(P2004-238720A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl.⁷

C22C 19/07

F I

C 2 2 C 19/07

テーマコード (参考)

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-31892 (P2003-31892)
(22) 出願日 平成15年2月10日 (2003.2.10)(71) 出願人 591149229
石田 清仁
宮城県仙台市青葉区上杉3丁目5番20号
(71) 出願人 301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1
(74) 代理人 100099531
弁理士 小林 英一
(72) 発明者 石田 清仁
宮城県仙台市青葉区上杉3-5-20
(72) 発明者 貝沼 亮介
宮城県名取市手倉田字堰根172-15
(72) 発明者 及川 勝成
宮城県柴田郡柴田町西船迫4-1-34

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 形状記憶合金

(57) 【要約】

【課題】優れた加工性、耐食性を有し、Niフリー形状記憶合金を作製することもでき、かつ低温から高温まで広い温度範囲にわたって作動が可能であり、同時に、強磁性、常磁性を自由に制御できるCo基形状記憶合金を提供する。

【解決手段】Alを0.01~11質量%、Siを0.01~10質量%、Vを0.01~32質量%、Gaを0.01~30質量%、Geを0.01~20質量%、Nbを0.01~10質量%、Tiを0.01~15質量%、Zrを0.01~3質量%、Hfを0.01~5質量%、Taを0.01~13質量%、Crを0.01~40質量%、Wを0.01~40質量%、Moを0.01~30質量%、Snを0.01~5質量%、Znを0.01~40質量%およびBeを0.01~15質量%のうちの1種または2種以上を含有し、残部がCoと不可避的不純物からなる組成と、fcc構造の相からなる単相組織または相と異なる第2相もしくは複数の分散相からなる多相組織とを有する形状記憶合金である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

Alを0.01~11質量%、Siを0.01~10質量%、Vを0.01~32質量%、Gaを0.01~30質量%、Geを0.01~20質量%、Nbを0.01~10質量%、Tiを0.01~15質量%、Zrを0.01~3質量%、Hfを0.01~5質量%、Taを0.01~13質量%、Crを0.01~40質量%、Wを0.01~40質量%、Moを0.01~30質量%、Snを0.01~5質量%、Znを0.01~40質量%およびBeを0.01~15質量%のうちの1種または2種以上を含有し、残部がCoと不可避的不純物からなる組成と、fcc構造の相からなる単相組織または相と異なる第2相もしくは複数の分散相からなる多相組織とを有することを特徴とする形状記憶合金。

10

【請求項2】

前記組成に加えて、Mn、FeおよびNiのうちの1種を0.01~40質量%または2種以上を合計0.01~40質量%含有することを特徴とする請求項1に記載の形状記憶合金。

【請求項3】

前記組成に加えて、B、C、P、Mg、In、Cu、Ag、Au、PtおよびPdのうちの1種を0.001~10質量%または2種以上を合計0.001~10質量%含有することを特徴とする請求項1または2に記載の形状記憶合金。

【請求項4】

前記記載のコバルト合金において、800以上の温度で溶体化処理、または溶体化処理後さらに100以上の温度で時効処理することを特徴とする請求項1、2または3に記載の形状記憶合金。

20

【請求項5】

前記単相または多相組織の基底相が単結晶であることを特徴とする請求項1、2、3または4に記載の形状記憶合金。

【請求項6】

前記多相組織の総体積分率が0.001~40体積%の範囲内を満足することを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載の形状記憶合金。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた延性と耐食性を有し、かつ作動温度が低温から高温まで制御可能な強磁性または常磁性形状記憶合金に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、形状記憶合金は、医療用器具、携帯電話のアンテナ、メガネフレーム、パイプ継手、各種アクチュエータ等に広く用いられている。

しかし近年、その利用範囲を広げるいくつかの形状記憶合金が注目されている。従来、実用に供されてきた形状記憶合金は、その動作可能温度範囲は高々100以下であり、より高温で作動可能な形状記憶合金はその利用範囲を広げるものとして期待されている。

40

【0003】

また近年、アクチュエータ用材料として形状記憶合金が注目されている。これは、温度変化ではなく、磁気エネルギーを付加することによる形状変化を利用しようとするものである。これは、形状記憶効果の応答性を高めるものとして期待されている。

また形状記憶合金は、医療分野でカテーテル等に用いられるようになってきたが、生体材料であるためアレルギー性が問題となっており、特にNiを含まない高耐食性の形状記憶合金のニーズが高まっている。

【0004】

ところで従来の形状記憶合金は、Ti-Ni系合金、Cu系合金、Fe系合金、Ni系合

50

金に大別できる。そのうち、代表的なものとして、Ti-Ni合金, Cu-Zn-Al合金, Fe-Mn-Si合金, Ni-Mn-Ga合金が挙げられる。

Ti-Ni合金は、その良好な形状記憶特性のためにほぼ唯一の実用合金である。しかしコストが高く、作動温度範囲も、添加元素や加工熱処理を組み合わせても-100~100と限られているため、使用用途も限られてきた。また前述のような生体材料としては、耐食性には優れるが、構成元素としてNiを含有するため、生体アレルギーが問題となっている。

【0005】

Cu-Zn-Al合金は、低コストという長所を持ち、Ti-Niに換わる実用合金として注目されてきた。しかし、動作温度である逆変態温度は-100~170であるが、熱的安定性に乏しいために安定して使用できるのは40までである。また、加工性や耐食性にも乏しい。

10

Fe-Mn-Si合金は、トレーニング処理と呼ばれる特殊な加工熱処理を施さなければならぬ。これは製造コストを高くするため実用に大きな障害となる。また、その動作温度も室温~200である。

【0006】

以上の合金系はすべて常磁性であり、強磁性形状記憶合金として用いることはできない。しかし近年、強磁性形状記憶合金として可能なものとしてNi-Mn-Ga合金が注目されている。しかし、この材料は加工性に著しく劣り、機械部品として複雑かつ精密な形状を付与するのが困難である。

20

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、従来の形状記憶合金は実用に際して、加工性、アレルギー性、耐食性、磁気特性、作動温度範囲といった問題を抱えている。本発明は、従来にないCo基の形状記憶合金であり、優れた加工性、耐食性を有し、Niフリー形状記憶合金を作製することもでき、かつ低温から高温まで広い温度範囲にわたって作動が可能であり、同時に、強磁性、常磁性を自由に制御できるといった、上記のような問題を解決できる新しい形状記憶合金を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、Alを0.01~11質量%, Siを0.01~10質量%, Vを0.01~32質量%, Gaを0.01~30質量%, Geを0.01~20質量%, Nbを0.01~10質量%, Tiを0.01~15質量%, Zrを0.01~3質量%, Hfを0.01~5質量%, Taを0.01~13質量%, Crを0.01~40質量%, Wを0.01~40質量%, Moを0.01~30質量%, Snを0.01~5質量%, Znを0.01~40質量%およびBeを0.01~15質量%のうちの1種または2種以上を含有し、残部がCoと不可避的不純物からなる組成と、fcc構造の相からなる単相組織または相と異なる第2相もしくは複数の分散相からなる多相組織とを有する形状記憶合金である。

30

【0009】

前記した発明においては、第1の好適態様として、前記組成に加えて、Mn, FeおよびNiのうちの1種を0.01~40質量%または2種以上を合計0.01~40質量%含有することが好ましい。

40

また、第2の好適態様として、前記組成に加えて、B, C, P, Mg, In, Cu, Ag, Au, PtおよびPdのうちの1種を0.001~10質量%または2種以上を合計0.001~10質量%含有することが好ましい。

【0010】

また、第3の好適態様として、前記記載のコバルト合金において、800以上の温度で溶体化処理、または溶体化処理後さらに100以上の温度で時効処理することが好ましい。

50

また、第4の好適態様として、前記单相または多相組織の基底相が単結晶であることが好ましい。

【0011】

また、第5の好適態様として、前記多相組織の総体積分率が0.001～40体積%の範囲内を満足することが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】

まず本発明の形状記憶合金の組成について説明する。本発明の形状記憶合金は、Alを0.01～11質量%、Siを0.01～10質量%、Vを0.01～32質量%、Gaを0.01～30質量%、Geを0.01～20質量%、Nbを0.01～10質量%、Tiを0.01～15質量%、Zrを0.01～3質量%、Hfを0.01～5質量%、Taを0.01～13質量%、Crを0.01～40質量%、Wを0.01～40質量%、Moを0.01～30質量%、Snを0.01～5質量%、Znを0.01～40質量%およびBeを0.01～15質量%のうち1種または2種以上を含有し、残部がCoおよび不可避免的不純物からなる。さらにMn、FeおよびNiのうち1種を0.01～40質量%または2種以上を合計0.01～40質量%含有することが好ましい。また、B、C、P、Mg、In、Cu、Ag、Au、PtおよびPdのうち1種を0.001～10質量%または2種以上を合計0.001～10質量%含有することが好ましい。

10

【0013】

Coは、形状記憶特性を有する元素である。しかし、純Coでは形状記憶現象が十分に発現されない。

20

Al、Si、V、Ga、Ge、Nb、Ti、Zr、Hf、Ta、Cr、W、Mo、Sn、ZnおよびBeは、いずれも形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、各元素とも上述の含有量を超えると、形状記憶特性の向上効果が飽和する。したがって各元素とも含有量は、上記の範囲を満足する必要がある。

【0014】

Mn、FeおよびNiは、いずれも形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、これらの元素の含有量が0.01質量%未満では形状記憶現象はほとんど向上しない。一方、これらの元素の含有量が40質量%を超えると形状記憶特性の向上効果が飽和する。したがって、これらの元素を1種含有する場合は、その含有量は0.01～40質量%の範囲内を満足し、2種以上を含有する場合は、その含有量は合計0.01～40質量%の範囲内を満足する必要がある。

30

【0015】

B、C、P、Mg、In、Cu、Ag、Au、PtおよびPdは、いずれも組織を微細化し、形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、これらの元素の含有量が0.001質量%未満では組織の微細化は達成されず、かつ形状記憶現象は向上しない。一方、これらの元素の含有量が10質量%を超えると組織の微細化効果および形状記憶特性の向上効果が飽和する。したがって、これらの元素を1種含有する場合は、その含有量は0.001～10質量%の範囲内を満足し、2種以上を含有する場合は、その含有量は合計0.001～10質量%の範囲内を満足する必要がある。

40

【0016】

次に本発明の形状記憶合金の組織について説明する。本発明の形状記憶合金は、fcc構造の相からなる单相組織を有するか、または相と別の第2相もしくは複数の分散相からなる多相組織を有する。

多相組織は、单相組織に比べて形状記憶特性が著しく向上するので一層好ましい。ただし、分散相の総体積分率が0.001体積%未満では形状記憶特性の向上効果が発揮されない。一方、分散相の総体積分率が40体積%を超えると形状記憶特性の向上効果が飽和する。したがって、分散相の総体積分率は0.001～40体積%の範囲内を満足するのが好ましい。

50

【0017】

本発明の形状記憶合金を製造する場合は、前記した各元素を添加して所定の成分を有する合金を不活性ガス雰囲気中で溶解する。溶解に際しては、高周波加熱溶解を採用するのが好ましい。

次いで溶解した合金を凝固鑄造させ、熱間加工および冷間加工を行ない、所定の形状に加工する。なお本発明の形状記憶合金は優れた延性を有するので、冷間加工の際に加工率40%以上の加工が可能である。

【0018】

所定の形状に加工した形状記憶合金を 800 ~ 1400 の温度範囲で1秒 ~ 24時間の溶体化処理を行なう。溶体化処理後の冷却速度は特に制限はなく、水焼入れ、油焼入れ、空冷または炉冷等の従来から知られている技術を使用できる。また、後述の時効処理を行なう場合は、溶体化処理後に室温に冷却してから時効処理しても良いし、溶体化処理から直接、時効温度に冷却しても良い。このようにして形状記憶機能を付与されたfcc構造の相からなる単相組織または相と別の第2相もしくは複数の分散相からなる多相組織を有する形状記憶合金が得られる。

10

【0019】

溶体化処理後に時効処理を行なうことにより分散相を析出させても形状記憶特性は向上するので好ましい。また、時効処理後の組織が単相であっても形状記憶特性は向上するので好ましい。時効温度は 100 以上の温度で1秒 ~ 720 時間の範囲内とするのが好ましい。

20

また、本発明の形状記憶合金は、単結晶であっても良いし、あるいは多結晶であっても良い。本発明においては、単結晶を得る方法は特定の技術に限定せず、たとえばチョクラルスキー法やブリッジマン法等の従来から知られている技術を用いれば良い。

【0020】

【実施例】

表1に示す成分の合金を不活性ガス雰囲気中で溶製した後、平均 140 /min の冷却速度で凝固鑄造して直径20mmの鑄塊を得た。これを1200 ~ 1300 で熱間圧延し、さらに中間焼鈍を行ないながら冷間圧延した後、所定の大きさの板材を切り出した。これを1200 で1時間の溶体化処理後、水焼入れし、形状記憶機能を付与された多結晶形状記憶合金を製造した。これを発明例1, 2, 5, 7, 8, 11, 13とする。

30

【0021】

発明例3, 4, 9, 10, 12, 14は、1200 での溶体化処理後に、さらに表1に示した時効処理を行なったものである。発明例6は、発明例5と同様の方法で多結晶形状記憶合金を製造後、さらに歪み焼きなましによって単結晶の相の形状記憶合金を製造した例である。ただし、このときの最終熱処理は1300 で15分間とした。なお、fcc構造の相中の分散相の体積分率は表2に示した。

【0022】

比較例1は純Coであり、比較例2はAlの含有量が本発明の範囲を外れる例である。これらは発明例1と同様の方法で製造した。比較例2の第2相の体積分率は80%であった。

40

【0023】

【表1】

	組成 (質量%)								組織	分散相の 体積分率 (%)	溶体化処理後の 時効処理
	Co	Al	Si	V	Ni	Fe	Cr	C			
発明例 1	98.1	1.9							多結晶 γ 相	-	
発明例 2	93.1	6.9							多結晶 γ 相	-	
発明例 3	93.1	6.9							多結晶 γ 相	-	300°C × 100hr
発明例 4	93.1	6.9							γ 相 + 第 2 相	4	900°C × 0.25hr
発明例 5	92.0	8.0							γ 相 + 第 2 相	9	
発明例 6	92.0	8.0							単結晶 γ 相	-	
発明例 7	96.0		4.0						多結晶 γ 相	-	
発明例 8	91.2			8.8					多結晶 γ 相	-	
発明例 9	79.4	4.8			15.8				γ 相 + 第 2 相 + 第 3 相	6	500°C × 72hr
発明例 10	91.2	6.8				2.1			多結晶 γ 相	-	400°C × 168hr
発明例 11	82.4	4.2	1.0		12.4				多結晶 γ 相	-	
発明例 12	82.4	4.2	1.0		12.4				γ 相 + 第 2 相	7	800°C × 1hr
発明例 13	70.9	5.0					24.1		多結晶 γ 相	-	
発明例 14	93.0	6.9						0.1	γ 相 + 第 2 相	3	500°C × 1hr
比較例 1	100.0								多結晶 γ 相	-	
比較例 2	87.0	13.0							γ 相 + 第 2 相	80	

10

20

30

40

【 0 0 2 4 】

発明例 1 ~ 14 について、形状回復率、磁歪特性、限界冷間圧延率、 A_f 温度を調査した。その結果を表 2 に示す。

50

【 0 0 2 5 】

【 表 2 】

磁歪特性

◎ : 0.2 %以上, 0.2 %未満
 ○ : 0.05 %以上, 0.05 %未満
 △ : 0.01 %以上, 0.01 %未満
 × : 0.01 %未満

	形状回復率 (%)	磁歪特性	限界冷間圧延率 (%)	A _c 温度 (°C)
発明例 1	31	△	41	460
発明例 2	79	○	53	260
発明例 3	89	○	45	233
発明例 4	91	○	40	280
発明例 5	90	○	55	190
発明例 6	95	◎	60	200
発明例 7	39	△	40	750
発明例 8	49	○	40	630
発明例 9	65	○	70	100
発明例 10	54	△	85	180
発明例 11	75	○	80	210
発明例 12	82	○	40	240
発明例 13	34	×	40	600
発明例 14	23	○	60	40
比較例 1	5	×	20	451
比較例 2	5	×	5	200

10

20

30

40

【 0 0 2 6 】

形状回復率は、寸法 5 0 m m × 4 m m × 0 . 2 5 m m の帯状の試験片で曲げ試験を行なって、 1 . 2 % の曲げ歪を与えたときの回復率を測定した。

磁歪特性は、単結晶である発明例 6 については寸法 5 m m × 5 m m × 5 m m の試験片を切り出し、 (1 1 0) 面にストレンゲージを装着して、強さ 3 0 A / m の磁界 H を [0 0 1] 方向に印加して、歪量を測定した。その他の発明例および比較例 1 については、寸法 3 0 m m × 1 0 m m × 1 m m の帯状の試験片を用い、圧延方向に平行な向きに磁場を加えたときの圧延方向の歪量を測定した。

【 0 0 2 7 】

なお形状記憶特性の回復率 (%) は下記の (1) 式で算出される値であり、磁歪特性 (

50

%) は下記の (2) 式で算出される値であり、限界冷間圧延率 (%) は下記の (3) 式で算出される値である。

$$\text{回復率 (\%)} = 100 \times (e_d - e_r) / e_d \quad \dots (1)$$

e_d : 変形させた後の表面歪み
 e_r : 回復させたときの表面歪み

$$\text{磁歪特性 (\%)} = 100 \times (L_2 - L_1) / L_1 \quad \dots (2)$$

L_1 : 磁場印加前の長さ (mm)
 L_2 : 磁場印加後の長さ (mm)

$$\text{冷間圧延率 (\%)} = 100 \times (t_1 - t_2) / t_1 \quad \dots (3)$$

t_1 : 冷間圧延前の厚さ (mm)
 t_2 : 冷間圧延後の厚さ (mm)

表 2 から明らかなように、発明例 1, 2, 7, 8, 11 を比較例 1, 2 に比べると、形状回復率, 磁歪特性, 限界冷間圧延率に優れた形状記憶合金を得ることができた。また、発明例 5 は B2 構造の CoAl を第 2 相として分散させることにより、さらに優れた形状回復率が得られる例である。また発明例 4, 9, 12, 14 は、溶体化処理後にさらに時効処理を行なうことにより 相中に第 2 相または第 3 相を分散させて形状記憶特性を向上させた例である。発明例 3, 10 は、溶体化処理後の時効処理が形状記憶特性を向上させた例である。発明例 6 は、単結晶において優れた磁歪特性を有していることを示している。発明例 13 は常磁性形状記憶合金の例であり、適切な元素と含有量を選択することによって、常磁性, 強磁性を制御できることを示している。

10

20

【0028】

また、発明例 1 ~ 14 の A_f 温度を見ると、目的や用途に応じて低温から高温まで様々な温度で作動が可能な形状記憶合金を得ることが可能であることが分かる。

【0029】

【発明の効果】

本発明は、新しい Co 基の形状記憶合金であり、優れた延性と耐食性を有し、低温から高温までの広い温度範囲にわたって作動温度を変化させることができ、かつ強磁性と常磁性を自由に制御できる。

フロントページの続き

(72)発明者 大森 俊洋

宮城県仙台市青葉区八幡3 - 2 - 9 - 208