

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 21 日 (21.02.2002)

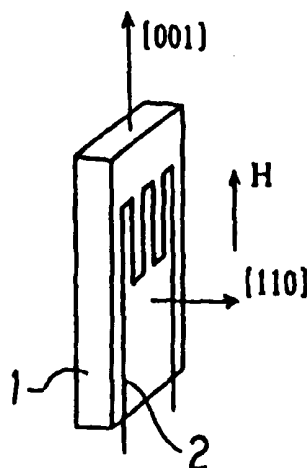
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/14565 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 19/03, 19/07 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06864 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 及川勝成
(22) 国際出願日: 2001 年 8 月 9 日 (09.08.2001) (OIKAWA, Katsunari) [JP/JP]; 〒989-1622 宮城県
(25) 国際出願の言語: 日本語 柴田郡柴田町西船迫 4-1-34 Miyagi (JP). 貝沼亮介
(26) 国際公開の言語: 日本語 (KAINUMA, Ryosuke) [JP/JP]; 〒981-1200 宮城県名
(30) 優先権データ: (74) 代理人: 弁理士 小林英一 (KOBAYASHI, Eitichi); 〒
特願2000-245660 2000 年 8 月 14 日 (14.08.2000) JP 273-0005 千葉県船橋市本町 6 丁目 2 番 18 号 田麻和比
特願2000-290220 2000 年 9 月 25 日 (25.09.2000) JP ル Chiba (JP).
特願2001-118315 2001 年 4 月 17 日 (17.04.2001) JP (81) 指定国 (国内): US.
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
法人 産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
OF ADVANCE INDUSTRIAL SCIENCE AND TECH- 添付公開書類:
NOLOGY) [JP/JP]; 〒100-0013 東京都千代田区霞ヶ関 ー 国際調査報告書
一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
(71) 出願人 および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
(72) 発明者: 石田清仁 (ISHIDA, Kiyohito) [JP/JP]; 〒980- 各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
0011 宮城県仙台市青葉区上杉 3-5-20 Miyagi (JP). のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FERROMAGNETIC SHAPE-MEMORY ALLOY

(54) 発明の名称: 強磁性形状記憶合金



(57) Abstract: A ferromagnetic shape-memory alloy which has a composition consisting of 5 to 70 at.% cobalt, 5 to 70 at.% nickel, 5 to 50 at.% aluminum, and unavoidable impurities as the remainder and has either a single-phase structure consisting of a β phase of a B2 structure or a two-phase structure consisting of a γ phase of an fcc structure and a β phase of a B2 structure; or a ferromagnetic shape-memory alloy which has a composition consisting of 35 to 65 at.% cobalt, 20 to 35 at.% gallium, and nickel and unavoidable impurities as the remainder and has either a single-phase structure consisting of a β phase of a B2 structure or a two-phase structure consisting of a β phase of a B2 structure and an fcc structure as a second phase.

[続葉有]



(57) 要約:

Coを5～70原子%, Niを5～70原子%, Alを5～50原子%含有し、残部が不可避免的不純物からなる組成と、B2構造の β 相からなる単相組織またはfcc構造の γ 相とB2構造の β 相からなる2相組織とを有する強磁性形状記憶合金、あるいはCoを35～65原子%, Gaを20～35原子%含有し、残部がNiおよび不可避免的不純物からなる組成と、B2構造の β 相からなる単相組織またはB2構造の β 相とfcc構造の第2相からなる2相組織とを有する強磁性形状記憶合金とする。

明 細 書

強磁性形状記憶合金

技術分野

本発明は、延性に優れ、強磁性を有し、かつマルテンサイト変態を生じる強磁性形状記憶合金に関する。

背景技術

機械構造物を構成する部品のうち、変形、移動あるいは応力を発生する機能性部品はアクチュエーターと呼ばれる。アクチュエーターの材料としては、圧電材料、磁歪材料、電気粘性流体、形状記憶合金等がある。いずれの材料も、アクチュエーターの機能は結晶構造の相変態現象を伴って発現し、物理化学的特性値や力学的エネルギーの変換作用が関わっている。

アクチュエーター用材料のうち、形状記憶合金は、冷却によるマルテンサイト変態と、加熱によるその逆変態機構を利用するものである。すなわち高温相であるオーステナイト状態で形状を拘束して熱処理することによって合金に形状を記憶させ、低温相であるマルテンサイト状態で変形した後、加熱するとオーステナイトに戻る逆変態を生じて元の形状に戻るのである。

一般に、冷却時の変態温度よりも加熱時の変態温度の方が高く、その温度差を温度ヒステリシスという。温度ヒステリシスが小さい場合を熱弾性マルテンサイト変態といい、約5%にも及ぶ大きな形状回復歪が得られる。しかし熱弾性マルテンサイト変態を利用する形状記憶合金は、温度変化によって形状記憶効果を発現させるのであるから加熱と冷却が必要であるが、冷却過程は熱放散で律速されるため、形状記憶効果の応答速度が遅い。したがって形状記憶効果を繰り返し発

現させるアクチュエーターには利用し難いという問題があった。

そこで近年、新しいアクチュエーター用材料として強磁性形状記憶合金が注目されている。強磁性形状記憶合金は、温度変化ではなく、外的に磁気エネルギーを付加して、磁気誘起マルテンサイト変態を生じさせ、形状記憶効果の応答性を高めようとするものである。あるいはマルテンサイト相状態で磁場を加えると、双晶の移動で歪みを生じる。この歪みをアクチュエーターとして応用しようとするものである。

特開平11-269611号公報には、鉄基磁性形状記憶合金およびその製造方法が開示されている。この技術は、Pd含有量が27～32原子%のFe-Pd系合金、あるいはPt含有量が23～30原子%のFe-Pt系合金を基本とする鉄基磁性形状記憶合金に磁気エネルギーを付与して磁気誘起マルテンサイト変態を発現させることによって、形状記憶現象を発現させようとするものである。しかしこの技術では、材料の延性が低いので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り、しかも原料価格が高いため経済的にも不利であった。

特開平5-311287号公報には、強磁性Cu系形状記憶材料とその製造方法が開示されている。この技術は、Cu-Al-Mn合金粉末体を加圧して固化成形した後、焼結および加工して、形状記憶現象を電氣的スイッチング装置や温度感知センサーに利用しようとするものである。しかしこの技術では、粉末材料を加圧成形して焼結した後、加工するため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った。

米国特許5,958,154号公報には、Ni-Mn-Ga系合金のアクチュエーター用材料に磁場を付与して形状記憶現象を発現させる技術が開示されている。しかしこの技術では、材料の延性が低いので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り、しかも繰り返し特性が悪いという問題があった。

発明の開示

本発明は上記のような問題を解消し、延性に優れ、強磁性を有し、かつマルテンサイト変態を生じる強磁性形状記憶合金を提供することを目的とする。この目的を達成するための本発明は、成分としてCoを含有し、かつB 2 構造の β 相からなる単相組織または β 相と他の相とからなる2相組織を有する強磁性形状記憶合金である。

すなわち本発明は、Coを5～70原子%、Niを5～70原子%、Alを5～50原子%含有し、残部が不可避的不純物からなる組成と、B 2 構造の β 相からなる単相組織または γ 相とB 2 構造の β 相からなる2相組織とを有する強磁性形状記憶合金である。

また本発明は、Coを35～65原子%、Gaを20～35原子%含有し、残部がNiおよび不可避的不純物からなる組成と、B 2 構造の β 相からなる単相組織またはB 2 構造の β 相とf c c構造の第2相からなる2相組織とを有する強磁性形状記憶合金である。

また本発明においては、好適態様として、前記した組成に加えて、Feを0.001～30原子%および／またはMnを0.001～30原子%含有することが好ましい。また前記した組成に加えて、Ga、InおよびSiのうちの1種を0.001～50原子%または2種以上を合計0.001～50原子%含有することが好ましい。また前記した組成に加えて、InおよびSiのうちの1種を0.001～50原子%または2種を合計0.001～50原子%含有することが好ましい。また前記した組成に加えて、Bを0.0005～0.01原子%、Mgを0.0005～0.01原子%、Cを0.0005～0.01原子%およびPを0.0005～0.01原子%のうちの1種または2種以上含有することが好ましい。また前記した組成に加えて、Pt、Pd、Au、Ag、Nb、V、Ti、Cr、Zr、Cu、WおよびMoのうちの1種を0.001～10原子%または2種以上を合計0.001～10原子%含有することが好ましい。

さらに本発明において単相組織を有する場合は、好適態様として、B 2 構造の β 相が単結晶であることが好ましい。

また本発明において 2 相組織を有する場合は、好適態様として、前記した γ 相の体積分率が 0.01～80 体積% の範囲を満足することが好ましい。あるいは前記した f c c 構造の第 2 相が、A 1 構造の γ 相および／または L 1₂ 構造の γ' 相および／または h c p 構造の ε -C₀ 相であることが好ましく、その f c c 構造の第 2 相の体積分率が 0.01～80 体積% の範囲を満足することが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、試験片の方位と磁界の方向を示す斜視図である。

〈符号の説明〉

- 1 試験片
- 2 ストレンゲージ

発明を実施するための最良の形態

本発明は、成分として Co を含有し、かつ B 2 構造の β 相からなる単相組織または β 相と他の相とからなる 2 相組織を有する強磁性形状記憶合金である。

まず本発明の、Co を 5～70 原子% 含有する強磁性形状記憶合金の組成について説明する。本発明の強磁性形状記憶合金は、Co を 5～70 原子%、Ni を 5～70 原子%、Al を 5～50 原子% 含有し、残部が不可避的不純物からなる。さらに Fe を 0.001～30 原子%、Mn を 0.001～30 原子%、Ga を 0.001～50 原子%、In を 0.001～50 原子%、Si を 0.001～50 原子%、B を 0.0005～0.01 原子%、Mg を 0.0005～0.01 原子%、C を 0.0005～0.01 原子%、P を 0.0005～0.01 原子% 含有することが好ましい。また、Pt、Pd、Au、Ag、Nb、V、Ti、Cr、Zr、Cu、W および Mo のうちの 1 種を 0.001～10 原子% または 2 種以上を合計 0.001～10 原子% 含有することが好ま

しい。

Coは、NiやAlとともに形状記憶特性および磁気特性を向上させる元素である。しかし、Co含有量が5原子%未満では強磁性を消失する。また、Co含有量が70原子%を超えると形状記憶効果は発現しない。したがって、Co含有量は5～70原子%の範囲を満足する必要がある。

Niは、CoやAlとともに形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、Ni含有量が5原子%未満またはNi含有量が70原子%を超えると形状記憶効果は発現しない。したがって、Ni含有量は5～70原子%の範囲を満足する必要がある。

Alは、CoやNiとともに形状記憶特性および磁気特性を向上させる元素である。しかし、Al含有量が5原子%未満またはAl含有量が50原子%を超えると形状記憶効果は発現しない。したがって、Al含有量は5～50原子%の範囲を満足する必要がある。

Feは、B 2 構造（いわゆるCeCl構造）の β 相の存在領域を広げる元素であり、またB 2 構造の β 相を主とする基地組織がマルテンサイト変態を生じる温度（以下、マルテンサイト変態温度という）および磁気特性が常磁性から強磁性に転移する温度（以下、キュリー温度という）を変化させる元素である。しかし、Fe含有量が0.001原子%未満ではB 2 構造の β 相の存在領域を広げる効果が発揮されない。また、Fe含有量が30原子%を超えるとB 2 構造の β 相の存在領域を広げる効果が飽和する。したがって、Fe含有量は0.001～30原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Mnは、B 2 構造の β 相の生成を促進する元素であり、またマルテンサイト変態温度およびキュリー温度を変化させる元素である。しかし、Mn含有量が0.001原子%未満ではB 2 構造の β 相の存在領域を広げる効果が発揮されない。また、Mn含有量が30原子%を超えるとB 2 構造の β 相の存在領域を広げる効果が飽和する。したがって、Mn含有量は0.001～30原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Gaは、InやSiとともに、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を変化させる元素であり、InとSiとの相乗効果によって、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を $-200 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で自在に制御できる。しかし、Ga含有量が0.001原子%未満ではマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。また、Ga含有量が50原子%を超えてもマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。したがって、Ga含有量は0.001～50原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Inは、GaやSiとともに、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を変化させる元素であり、GaとSiとの相乗効果によって、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を $-200 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で自在に制御できる。しかし、In含有量が0.001原子%未満ではマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。また、In含有量が50原子%を超えてもマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。したがって、In含有量は0.001～50原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Siは、GaやInとともに、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を変化させる元素であり、GaとInとの相乗効果によって、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を $-200 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で自在に制御できる。しかし、Si含有量が0.001原子%未満ではマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。また、Si含有量が50原子%を超えてもマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。したがって、Si含有量は0.001～50原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Bは、Mg、CやPとともに、組織を微細化し、材料の延性および形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、B含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化および材料の延性向上の効果が発揮されない。また、B含有量が0.01原子%を超えると微細化および延性向上の効果が飽和する。したがって、B含有量は0.00

0.05～0.01原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Mgは、B、CやPとともに、組織を微細化し、材料の延性および形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、Mg含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化および延性向上の効果が発揮されない。また、Mg含有量が0.01原子%を超えると微細化および延性向上の効果が飽和する。したがって、Mg含有量は0.0005～0.01原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Cは、B、MgやPとともに、組織を微細化し、材料の延性および形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、C含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化および材料の延性向上の効果が発揮されない。また、C含有量が0.01原子%を超えると微細化および延性向上の効果が飽和する。したがって、C含有量は0.0005～0.01原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Pは、B、MgやCとともに、組織を微細化し、材料の延性および形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、P含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化および材料の延性向上の効果が発揮されない。また、P含有量が0.01原子%を超えると微細化および延性向上の効果が飽和する。したがって、P含有量は0.0005～0.01原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Pt, Pd, Au, Ag, Nb, V, Ti, Cr, Zr, Cu, WおよびMoは、いずれもマルテンサイト変態温度やキュリー温度を変化させるだけでなく、組織を微細化し、材料の延性を向上させる元素である。しかし、これらの元素が0.001原子%未満では組織の微細化および材料の延性向上の効果が発揮されない。また、これらの元素が10原子%を超えると微細化および延性の向上効果が飽和する。したがって、これらの元素を1種添加する場合は、その含有量は0.001～10原子%の範囲を満足し、2種以上添加する場合は、その含有量は合計0.001～10原子%の範囲を満足するのが好ましい。

次に本発明の、Coを5～70原子%含有する強磁性形状記憶合金の組織について

説明する。本発明の強磁性形状記憶合金は、B 2 構造（いわゆるCeCl構造）の β 相からなる単相組織を有するか、またはf c c構造の γ 相とB 2 構造の β 相からなる2相組織を有する。

単相組織を有する場合は、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。ただし単結晶の方が、形状記憶特性や磁気特性が優れているので好ましい。本発明においては、単結晶を得る方法は特定の方法に限定せず、チョクラルスキー法等の従来から知られている方法を用いれば良い。

2相組織は、単相組織に比べて延性、形状記憶特性および磁気特性が著しく向上するので一層好ましい。ただし γ 相の体積分率が0.01体積%未満では形状記憶特性や磁気特性の向上効果が発揮されない。また、 γ 相の体積分率が80体積%を超えると形状記憶特性や磁気特性の向上効果が飽和する。したがって、 γ 相の体積分率は0.01～80体積%の範囲を満足するのが好ましい。

本発明の強磁性形状記憶合金を製造する場合は、溶湯を凝固させて500～1400℃で熱処理を行なった後、焼入れを行なう。こうして β 相と γ 相との2相組織が得られるので、その後、所定の形状に加工する際に優れた延性を発揮するのである。

焼入れした後、さらに冷間圧延または熱間圧延を行なって板材とした後、所定の形状に加工し、500～1400℃で再結晶熱処理を行なうことによって、形状記憶機能を付与されたB 2 構造の β 相からなる単相組織の強磁性形状記憶合金が得られる。

この単相組織の強磁性形状記憶合金を、さらに500～1400℃で熱処理して β 相の結晶粒界に γ 相を優先的に析出させることによって、形状記憶機能を付与されたB 2 構造の β 相と延性に優れたf c c構造の γ 相からなる2相組織の強磁性形状記憶合金が得られる。

次に本発明の、Coを35～65原子%含有する強磁性形状記憶合金の組成について

説明する。本発明の強磁性形状記憶合金は、Coを35～65原子％、Gaを20～35原子％含有し、残部がNiおよび不可避的不純物からなる。さらにFeを 0.001～30原子％、Mnを 0.001～30原子％、Inを 0.001～50原子％、Siを 0.001～50原子％、Bを0.0005～0.01原子％、Mgを0.0005～0.01原子％、Cを0.0005～0.01原子％、Pを0.0005～0.01原子％含有することが好ましい。また、Pt, Pd, Au, Ag, Nb, V, Ti, Cr, Zr, Cu, WおよびMoのうちの1種を 0.001～10原子％または2種以上を合計 0.001～10原子％含有することが好ましい。

Coは、Niとともに形状記憶特性および磁気特性を向上させる元素である。しかし、Co含有量が35原子％未満では強磁性を消失する。また、Co含有量が65原子％を超えると形状記憶効果は発現しない。したがって、Co含有量は35～65原子％の範囲を満足する必要がある。

Gaは、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を変化させる元素であり、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を $-200 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で自在に制御できる。しかし、Ga含有量が20原子％未満ではマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。また、Ga含有量が35原子％を超えてもマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。したがって、Ga含有量は20～35原子％の範囲を満足する必要がある。

Niは、Coとともに形状記憶特性を向上させる元素であり、Ni含有量が不足したり、あるいは過剰であると形状記憶効果は発現しない。したがって、上記した範囲内で含有されるCoおよびGaの残部をNiとする必要がある。

Feは、B 2 構造（いわゆるCeCl構造）の β 相の存在領域を広げる元素であり、またB 2 構造の β 相を主とする基地組織がマルテンサイト変態を生じる温度（以下、マルテンサイト変態温度という）および磁気特性が常磁性から強磁性に転移する温度（以下、キュリー温度という）を変化させる元素である。しかし、Fe含有量が 0.001原子％未満ではB 2 構造の β 相の存在領域を広げる効果が発揮され

ない。また、Fe含有量が30原子%を超えるとB 2 構造の β 相の存在領域を広げる効果が飽和する。したがって、Fe含有量は 0.001~30原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Mnは、B 2 構造の β 相の生成を促進する元素であり、またマルテンサイト変態温度およびキュリー温度を変化させる元素である。しかし、Mn含有量が 0.001原子%未満ではB 2 構造の β 相の存在領域を広げる効果が発揮されない。また、Mn含有量が30原子%を超えるとB 2 構造の β 相の存在領域を広げる効果が飽和する。したがって、Mn含有量は 0.001~30原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Inは、Siとともに、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を変化させる元素であり、Siとの相乗効果によって、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を $-200 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で自在に制御できる。しかし、In含有量が 0.001原子%未満ではマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。また、In含有量が50原子%を超えてもマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。したがって、In含有量は 0.001~50原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Siは、Inとともに、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を変化させる元素であり、Inとの相乗効果によって、マルテンサイト変態温度およびキュリー温度を $-200 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で自在に制御できる。しかし、Si含有量が 0.001原子%未満ではマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。また、Si含有量が50原子%を超えてもマルテンサイト変態温度およびキュリー温度の制御効果が発揮されない。したがって、Si含有量は 0.001~50原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Bは、Mg、CやPとともに、組織を微細化し、材料の延性および形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、B含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化および材料の延性向上の効果が発揮されない。また、B含有量が0.01原子%を

超えると微細化および延性向上の効果が飽和する。したがって、B含有量は0.0005～0.01原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Mgは、B、CやPとともに、組織を微細化し、材料の延性および形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、Mg含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化および延性向上の効果が発揮されない。また、Mg含有量が0.01原子%を超えると微細化および延性向上の効果が飽和する。したがって、Mg含有量は0.0005～0.01原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Cは、B、MgやPとともに、組織を微細化し、材料の延性および形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、C含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化および材料の延性向上の効果が発揮されない。また、C含有量が0.01原子%を超えると微細化および延性向上の効果が飽和する。したがって、C含有量は0.0005～0.01原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Pは、B、MgやCとともに、組織を微細化し、材料の延性および形状記憶特性を向上させる元素である。しかし、P含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化および材料の延性向上の効果が発揮されない。また、P含有量が0.01原子%を超えると微細化および延性向上の効果が飽和する。したがって、P含有量は0.0005～0.01原子%の範囲を満足するのが好ましい。

Pt, Pd, Au, Ag, Nb, V, Ti, Cr, Zr, Cu, WおよびMoは、いずれもマルテンサイト変態温度やキュリー温度を変化させるだけでなく、組織を微細化し、材料の延性を向上させる元素である。しかし、これらの元素が0.001原子%未満では組織の微細化および材料の延性向上の効果が発揮されない。また、これらの元素が10原子%を超えると微細化および延性の向上効果が飽和する。したがって、これらの元素を1種添加する場合は、その含有量は0.001～10原子%の範囲を満足し、2種以上添加する場合は、その含有量は合計0.001～10原子%の範囲を満足するのが好ましい。

次に本発明の、Coを35～65原子%含有する強磁性形状記憶合金の組織について説明する。本発明の強磁性形状記憶合金は、B 2 構造（いわゆるCeCl構造）の β 相からなる単相組織を有するか、またはB 2 構造の β 相とf c c構造の第2相からなる2相組織を有する。

単相組織を有する場合は、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。ただし単結晶の方が、形状記憶特性や磁気特性が優れているので好ましい。本発明においては、単結晶を得る方法は特定の方法に限定せず、チョクラルスキー法等の従来から知られている方法を用いれば良い。

2相組織は、単相組織に比べて延性、形状記憶特性および磁気特性が著しく向上するので一層好ましい。2相組織の第2相は、f c c構造を有するA 1 構造の γ 相および／またはL 1₂構造の γ' 相および／またはh c p構造の ε -C₀相であることが好ましい。ただし第2相の体積分率が0.01体積%未満では形状記憶特性や磁気特性の向上効果が発揮されない。また、第2相の体積分率が80体積%を超えると形状記憶特性や磁気特性の向上効果が飽和する。したがって、第2相の体積分率は0.01～80体積%の範囲を満足するのが好ましい。

本発明の強磁性形状記憶合金を製造する場合は、溶湯を凝固させて500～1400℃で熱処理を行なった後、焼入れを行なう。こうして β 相と第2相（すなわち γ 相および／または γ' 相）との2相組織が得られるので、その後、所定の形状に加工する際に優れた延性を発揮するのである。

焼入れした後、さらに冷間圧延または熱間圧延を行なって板材とした後、所定の形状に加工し、500～1400℃で再結晶熱処理を行なうことによって、形状記憶機能を付与されたB 2 構造の β 相からなる単相組織の強磁性形状記憶合金が得られる。

この単相組織の強磁性形状記憶合金を、さらに300～1400℃で熱処理して β 相の結晶粒界に γ 相および／または γ' 相および／または ε -C₀相を優先的に析

出させることによって、形状記憶機能を付与されたB 2 構造の β 相と延性に優れたf c c構造の第2相（すなわち γ 相および／または γ' 相）からなる2相組織の強磁性形状記憶合金が得られる。

〈実施例〉

（実施例1）

表1に示す成分の合金を溶製した後、凝固させて、500～1400℃で熱処理を行ない、さらに焼入れおよび冷間圧延を施した後、所定の大きさの板材を切り出して500～1400℃で再結晶化熱処理を行ない、形状記憶機能を付与された多結晶の β 相（B 2 構造）の強磁性形状記憶合金を製造した。これを発明例1および発明例2とする。

発明例3および発明例4は、発明例1，発明例2と同様の方法で多結晶の β 相を生成させた後、さらに歪み焼なましによって単結晶の β 相（B 2 構造）の強磁性形状記憶合金を製造した例である。

発明例5および発明例6は、発明例1，発明例2と同様の方法で多結晶の β 相を生成させた後、さらに500～1350℃で熱処理して β 相の結晶粒界に γ 相を析出させて、形状記憶機能を付与されたB 2 構造の β 相と延性に優れたf c c構造の γ 相との2相組織の強磁性形状記憶合金を製造した例である。発明例5の γ 相の体積分率は10体積％であり、発明例6の γ 相の体積分率は40体積％であった。

比較例1はCoの含有量が本発明の範囲を外れる例であり、比較例2はNiの含有量が本発明の範囲を外れる例であり、比較例3はAlの含有量が本発明の範囲を外れる例である。比較例1は、発明例1，発明例2と同様の方法で多結晶 β 相を生成させた。比較例2は、発明例3，発明例4と同様の方法で単結晶 β 相を生成させた。比較例3は、発明例5，発明例6と同様の方法で γ 相と β 相との2相組織を生成させた。比較例3の γ 相の体積分率は90体積％であった。

発明例1～6および比較例1～3について形状記憶特性および磁歪特性を調査

した。また冷間圧延率についても調査した。その結果を表 2 に示す。

形状記憶特性は、50mm×5mm×0.3mm の帯状の試験片を切り出し、曲げ試験を行なって 5 % 曲げ歪を加えたときの回復率を測定した。

磁歪特性は、単結晶 β 相である発明例 3～4 および比較例 2 については、図 1 に示すように、寸法 5 mm×5 mm×5 mm の試験片を切り出し、(1 1 0) 面にストレインゲージ 2 を装着して、強さ 30 A/m の磁界 H を [0 0 1] 方向に印加して、歪み量を測定した。 β 相と γ 相との 2 相組織である発明例 5, 6 および比較例 3 については、30mm×10mm×1 mm 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み量を測定した。

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

形状記憶特性の回復率 (%)

$$= 100 \times \{ (\varepsilon_d - \varepsilon_r) / \varepsilon_d \} \quad \dots (1)$$

ε_d : 変形させた後の表面歪み

ε_r : 回復させた時の表面歪み

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

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 1～6 と比較例 1～3 を比べると、発明例の方が、形状記憶特性の回復率、磁歪特性および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 1～6 のうち、単結晶 β 相の単相組織（発明例

3, 4) や β 相と γ 相との 2 相組織 (発明例 5, 6) にすることによって、多結晶 β 相の単相組織 (発明例 1, 2) に比べて、形状記憶特性の回復率, 磁歪特性および冷間圧延率が一層優れた強磁性形状記憶合金を得ることができた。

また、特に加工性能に優れた (すなわち冷間圧延率の高い) 発明例 6 や、形状記憶特性の回復率および磁歪特性に優れた発明例 5 のように、添加元素の種類と添加量を適切に選択することによって、目的や用途に応じた性能を有する強磁性形状記憶合金を得ることが可能である。

(実施例 2)

表 3 に示す成分の合金を溶製した後、凝固させて、実施例 1 と同様に 500~1400℃で熱処理を行ない、さらに焼入れおよび冷間圧延を施した後、所定の大きさの板材を切り出して 500~1400℃で再結晶化熱処理を行ない、形状記憶機能を付与された多結晶の β 相 (B 2 構造) の強磁性形状記憶合金を製造した。これを発明例 7 および発明例 8 とする。

発明例 9 および発明例 10 は、発明例 7, 発明例 8 と同様の方法で多結晶の β 相を生成させた後、さらに歪み焼なましによって単結晶の β 相 (B 2 構造) の強磁性形状記憶合金を製造した例である。

発明例 11 および発明例 12 は、発明例 7, 発明例 8 と同様の方法で多結晶の β 相を生成させた後、さらに 500~1350℃で熱処理して β 相の結晶粒界に γ 相および / または γ' 相を析出させて、形状記憶機能を付与された B 2 構造の β 相と延性に優れた f c c 構造の第 2 相 (すなわち γ 相および / または γ' 相) との 2 相組織の強磁性形状記憶合金を製造した例である。発明例 11 の第 2 相の体積分率は 10 体積%であり、発明例 12 の第 2 相の体積分率は 40 体積%であった。

比較例 4 は Co の含有量が本発明の範囲を外れる例であり、比較例 5 は Ga の含有量が本発明の範囲を外れる例である。比較例 4 は、発明例 7, 発明例 8 と同様の方法で多結晶 β 相を生成させた。比較例 5 は、発明例 11, 発明例 12 と同様の方法

で β 相と第2相との2相組織を生成させた。比較例5の第2相の体積分率は90体積％であった。

発明例7～12および比較例4～5について形状記憶特性および磁歪特性を調査した。また冷間圧延率についても調査した。その結果を表4に示す。

形状記憶特性は、50mm×5mm×0.3mmの帯状の試験片を切り出し、曲げ試験を行なって2％曲げ歪を加えたときの回復率を測定した。

磁歪特性は、単結晶 β 相である発明例9～10および比較例5については、図1に示すように、寸法5mm×5mm×5mmの試験片を切り出し、(110)面にストレンゲージ2を装着して、強さ30A/mの磁界Hを[001]方向に印加して、歪み量を測定した。 β 相と第2相（すなわち γ 相および／または γ' 相）との2相組織である発明例11, 12および比較例5については、30mm×10mm×1mm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み量を測定した。

なお形状記憶特性の回復率(％)は、表2と同様に下記の(1)式で算出される値であり、磁歪特性(％)は下記の(2)式で算出される値であり、冷間圧延率(％)は下記の(3)式で算出される値である。

形状記憶特性の回復率(％)

$$= 100 \times \{ (\varepsilon_d - \varepsilon_r) / \varepsilon_d \} \quad \dots (1)$$

ε_d : 変形させた後の表面歪み

ε_r : 回復させた時の表面歪み

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

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 4 から明らかなように、発明例 7～12 と比較例 4～5 を比べると、発明例の方が、形状記憶特性の回復率、磁歪特性および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 7～12 のうち、単結晶 β 相の単相組織（発明例 9, 10）や β 相と第 2 相との 2 相組織（発明例 11, 12）にすることによって、多結晶 β 相の単相組織（発明例 7, 8）に比べて、形状記憶特性の回復率、磁歪特性および冷間圧延率が一層優れた強磁性形状記憶合金を得ることができた。

また、特に加工性能に優れた（すなわち冷間圧延率の高い）発明例 12 や、形状記憶特性の回復率および磁歪特性に優れた発明例 11 のように、添加元素の種類と添加量を適切に選択することによって、目的や用途に応じた性能を有する強磁性形状記憶合金を得ることが可能である。

表 1

	組 成 (mass%)										組織	γ 相の 体積分率 (体積%)
	Co	Ni	Al	Fe	Mn	Ga	In	Si	B	Cr		
発明例 1	37.5	33.5	29	—	—	—	—	—	—	—	多結晶 β 相	—
発明例 2	18	37	25	20	—	—	—	—	0.003	—	多結晶 β 相	—
発明例 3	35	34	28	—	—	3	—	—	—	—	単結晶 β 相	—
発明例 4	50	20	22	—	—	—	5	3	—	—	単結晶 β 相	—
発明例 5	39	30.5	26	—	4.5	—	—	—	0.001	—	β 相 + γ 相	10
発明例 6	26	41	23	5	—	—	—	—	—	5	β 相 + γ 相	40
比較例 1	4	59	37	—	—	—	—	—	—	—	多結晶 β 相	—
比較例 2	54	4	42	—	—	—	—	—	—	—	単結晶 β 相	—
比較例 3	60	26	4	—	—	5	5	—	—	—	β 相 + γ 相	80

表 2

	形状記憶特性	磁歪特性	冷間圧延率
発明例 1	△	△	×
発明例 2	△	△	△
発明例 3	◎	◎	△
発明例 4	◎	◎	△
発明例 5	◎	◎	○
発明例 6	○	○	◎
比較例 1	△	×	×
比較例 2	×	×	×
比較例 3	×	×	◎

形状記憶特性 ◎ : 回復率 80%以上
 ○ : 回復率 50%以上、80%未満
 △ : 回復率 20%以上、50%未満
 × : 回復率 20%未満

磁歪特性 ◎ : 0.2 %以上
 ○ : 0.1 %以上、0.2 %未満
 △ : 0.01%以上、0.1 %未満
 × : 0.01%未満

冷間圧延率 ◎ : 50%以上
 ○ : 30%以上、50%未満
 △ : 5%以上、30%未満
 × : 5%未満

表 3

	組 成 (mass%)									組織	第2相の 体積分率 (体積%)
	Co	Ga	Ni	Fe	Mn	In	Si	B	Cr		
発明例 7	—	35	—	—	—	—	—	—	—	多結晶β相	—
発明例 8	—	30	—	20	—	—	—	0.003	—	多結晶β相	—
発明例 9	—	32.5	—	—	—	—	—	—	—	単結晶β相	—
発明例 10	50	29	—	—	—	5	3	—	—	単結晶β相	—
発明例 11	—	26.5	—	—	4.5	—	—	0.001	—	β相+第2相	10
発明例 12	—	24	—	5	—	—	—	—	5	β相+第2相	40
比較例 4	4	37	59	—	—	—	—	—	—	多結晶β相	—
比較例 5	60	10	25	—	—	5	—	—	—	β相+第2相	80

表 4

	形状記憶特性	磁歪特性	冷間圧延率
発明例 7	△	△	×
発明例 8	△	△	×
発明例 9	◎	◎	△
発明例10	◎	◎	△
発明例11	◎	◎	○
発明例12	○	○	◎
比較例 4	△	×	×
比較例 5	×	×	◎

形状記憶特性

◎ : 回復率 80%以上
 ○ : 回復率 50%以上、80%未満
 △ : 回復率 20%以上、50%未満
 × : 回復率 20%未満

磁歪特性

◎ : 0.2 %以上
 ○ : 0.1 %以上、0.2 %未満
 △ : 0.01%以上、0.1 %未満
 × : 0.01%未満

冷間圧延率

◎ : 50%以上
 ○ : 30%以上、50%未満
 △ : 5%以上、30%未満
 × : 5%未満

産業上の利用可能性

本発明によれば、延性に優れ、強磁性を有し、かつマルテンサイト変態を生じる強磁性形状記憶合金を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. Coを5～70原子%、Niを5～70原子%、Alを5～50原子%含有し、残部が不可避免的不純物からなる組成と、B2構造の β 相からなる単相組織または γ 相とB2構造の β 相からなる2相組織とを有することを特徴とする強磁性形状記憶合金。
2. Coを35～65原子%、Gaを20～35原子%含有し、残部がNiおよび不可避免的不純物からなる組成と、B2構造の β 相からなる単相組織またはB2構造の β 相とfcc構造の第2相からなる2相組織とを有することを特徴とする強磁性形状記憶合金。
3. 前記組成に加えて、Feを0.001～30原子%および／またはMnを0.001～30原子%含有することを特徴とする請求項1または2に記載の強磁性形状記憶合金。
4. 前記組成に加えて、Ga、InおよびSiのうちの1種を0.001～50原子%または2種以上を合計0.001～50原子%含有することを特徴とする請求項1または3に記載の強磁性形状記憶合金。
5. 前記組成に加えて、InおよびSiのうちの1種を0.001～50原子%または2種を合計0.001～50原子%含有することを特徴とする請求項2または3に記載の強磁性形状記憶合金。
6. 前記組成に加えて、Bを0.0005～0.01原子%、Mgを0.0005～0.01原子%、Cを0.0005～0.01原子%およびPを0.0005～0.01原子%のうちの1種または2種以上含有することを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載の強磁性形状記憶合金。
7. 前記組成に加えて、Pt、Pd、Au、Ag、Nb、V、Ti、Cr、Zr、Cu、WおよびMoのうちの1種を0.001～10原子%または2種以上を合計0.001～10原子%含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6に記載の強磁性形状記

憶合金。

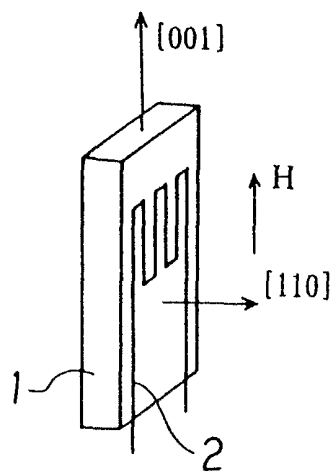
8. 前記単相組織が単結晶であることを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載の強磁性形状記憶合金。

9. 前記2相組織の γ 相の体積分率が0.01～80体積％の範囲を満足することを特徴とする請求項1、3、4、6または7に記載の強磁性形状記憶合金。

10. 前記2相組織の前記第2相が、A1構造の γ 相および／またはL1₂構造の γ' 相および／またはh c p構造の ε -C₀相であることを特徴とする請求項2、3、5、6または7に記載の強磁性形状記憶合金。

11. 前記2相組織の前記第2相の体積分率が0.01～80体積％の範囲を満足することを特徴とする請求項2、3、5、6、7または10に記載の強磁性形状記憶合金。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C22C 19/03, 19/07

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.Cl⁷ C22C 19/00-19/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

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	JP 3-219037 A (Taji NISHIZAWA, et al.), 26 September, 1991 (26.09.91), Claims 1 to 2; tables 1 to 2 (Family: none)	1, 3-11
X	JP 63-223137 A (Takeshi MASUMOTO, et al.), 16 September, 1988 (16.09.88), Claims 1; page 3, upper left column, line 11 to page 3, upper right column, line 3 (Family: none)	3, 7
A	JP 4-163817 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 09 June, 1992 (09.06.92), (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"I" 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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 November, 2001 (06.11.01)

Date of mailing of the international search report
20 November, 2001 (20.11.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C22C 19/03, 19/07

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C22C 19/00-19/07

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

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

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)

C. 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
X	JP 3-219037 A(西沢泰二 外1名), 26.9月.1991(26.09.91) 請求項1-2, 第1-2表参照 (ファミリーなし)	1, 3-11
X A	JP 63-223137 A(増本健 外1名), 16.9月.1988(16.09.88) 請求項1, 3頁左上欄11行-同頁右上欄3行参照 (ファミリーなし)	3, 7 1
A	JP 4-163817 A(古河電気工業株式会社), 9.6月.1992(09.06.92) (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.11.01

国際調査報告の発送日

20.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)
長者義久



4K 8015

電話番号 03-3581-1101 内線 3435