

Co-Fe-Ni-Ga 合金の高温マルテンサイト特性

高温で動作する形状記憶合金の探索

奥村肇, 鈴木啓義

秋田県立大学システム科学技術学部機械知能システム学科

現在実用化されている形状記憶合金 (Ti-Ni, Cu-Al-Ni) は動作温度を 100°C 以上にすることはできない。高温で動作する形状記憶合金は様々な応用が期待されており, 特に電磁モータなどの置き換え用途として膨大な需要が見込まれている。現在, 高価な置換元素を用いた高温形状記憶合金は幾つか開発されているが, 安価な元素で構成される合金の開発が期待されている。Co-Ni-Ga 合金は 400°C までマルテンサイト変態温度を上げることができ, 高温形状記憶合金として期待されている。我々は Fe を添加した Co-Fe-Ni-Ga 合金が広い組成範囲でマルテンサイト変態を示すことを見出したので, 今回この合金の高温マルテンサイト変態特性を調査した。その結果, Co-Fe-Ni-Ga 合金は価電子数濃度 e/a で計算した組成で, 予測に近いマルテンサイト変態温度の合金を作成できることがわかった。また, Fe を添加し Ga 濃度を減少させた合金で, 500°C まで γ 相の析出がなく, 500°C-10 サイクルの繰り返し測定でマルテンサイト変態温度に変化が見られない組成があることが確認された。

キーワード: 高温形状記憶合金, マルテンサイト変態, 液体急冷法

形状記憶合金はマルテンサイト変態と超弾性により起こる現象である。1960 年代から盛んに研究され, 現在実用化されているものの殆どは Ti-Ni 合金である。形状記憶合金の動作温度はマルテンサイト変態温度で決まり, Ti-Ni 合金では材料組成により変態温度を調整している。しかし, Ti-Ni 合金では変態温度が 70°C 以上にはならず, それより高温では形状記憶合金としては使えない。もう一つ実用化されている Cu-Al-Ni 合金でも変態温度は 100°C 以上にはならない。

高温 (100°C 以上) で安定して動作する形状記憶合金は, 電磁モータ, 電磁弁, 空圧・水圧シリンダ, アクチュエータなどの置き換え用途で相当の需要が見込まれており, 特許も多数取得されている (Jani *et al.*, 2014)。形状記憶合金で置き換えるメリットは, 部品数が少ない上に構造が単純でコンパクトに作れることである。しかし, 適当な材料が無いために, 数例を除いて実用化には至っていない。

高温形状記憶合金の研究は 1990 年代から始まり, 2000 年代になり Ti-Ni- (Pd, Pt, Au, Hf, Zr) が開発されたが, 貴金属 Pd, Pt, Au や希少な Hf, Zr の材料価格を考えると実用化は難しいとされている。その他, Ru, Rh をベースにした合金も開発されたが, これも同様の理由で実用化は難しいと考えられる。以上の理由から, 安価な元素で構成される高温形状記憶合金の開発が望まれている。

Co-Ni-Ga 合金は形状記憶特性を示し, 400°C までマルテンサイト変態温度を示し, 高温での超弾性特性も良く有望な高温形状記憶合金として期待されている (Dogan *et al.*, 2011)。Co-Ni-Ga 合金はマルテンサイト変態開始温度 M_s と価電子濃度 e/a には Ga 濃度毎に比例関係があることが知られている (Oikawa *et al.*, 2006 ; Dogan *et al.*, 2012), 我々の昨年までの研究で, Ga 濃度を 28at.% に固定した 4 元系合金 Co-Fe-Ni-Ga₂₈ においても, Fe 濃度毎に直線関係を持ち, 広い組成範囲でマルテンサイト変態を示す事が

見いだされた(図1). また, Fe 濃度を増やした場合, 同じ Ga 濃度でも β 相 (bcc 構造) になりやすい事も確認された. 従って, Fe 添加により高価な Ga やレアメタルの Co, Ni の量を減らした合金を作成できることが分かった.

高温形状記憶合金の実用化には, 高温での繰り返し耐性の他, 材料価格, 加工性, 酸化耐性, 塑性変形, 相安定性など様々な課題をクリアしないと行けない. 本研究では最初のステップとして Co-Fe-Ni-Ga 合金の高温でのマルテンサイト変態の繰り返し特性の調査を行った.

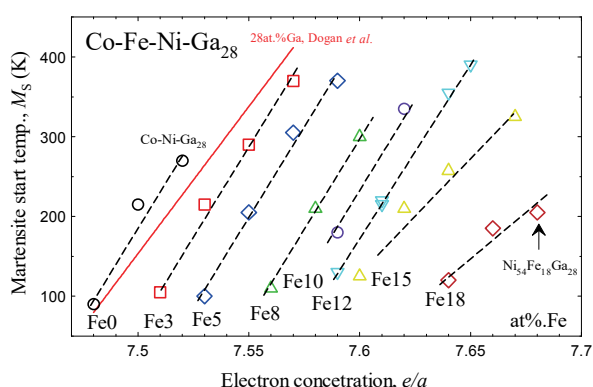


図1 Co-Fe-Ni-Ga の M_S と e/a の関係

実験方法

母合金は高純度原料を用いアーク溶解法によりアルゴン雰囲気下で作成した. 作成した母合金から, 単ロール液体急冷法により試料を作製した. 液体急冷法では鉄ロールを用い, ロール回転数は 500~1000rpm を使用した. 結晶構造は X 線回折 (XRD), マルテンサイト変態温度の測定には示差走査熱量計 (DSC) を用いた. 熱処理は赤外線イメージ炉で行った.

実験結果と考察

現在までに報告されている 3 元系 Co-Ni-Ga の M_S と e/a のグラフ (Oikawa *et al.*, 2006 ; Dogan *et al.*, 2012) と 4 元系 Co-Fe-Ni-Ga のグラフ (図1) を用い, Fe 濃度 0, 5, 12 at.%, Ga 濃度 28, 30, 32at.% となる組成で $M_S = 127^\circ\text{C}, 227^\circ\text{C}, 327^\circ\text{C}$ となる e/a の値を予測し組成を求め, 合金を作製した.

図2 に作製した母合金, 急冷試料の X 線回折結果

の例を示す. 母合金では回折角 $2\theta \sim 51$ 度に小さなピークが見られ, γ 相 (A1 構造) が析出していることを示している. 急冷試料では γ 相は確認できず, 室温でマルテンサイト単相 ($L1_0$ 構造) であった. Fe 12 at.% で Co 濃度が低いものは室温において母相 (B2 構造) で, 予測したマルテンサイト変態温度より低いことが分かった.

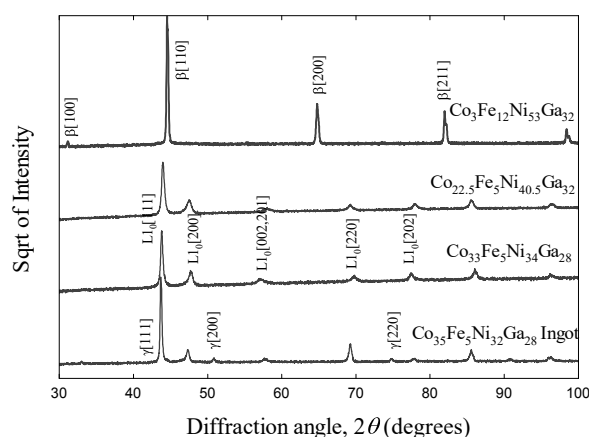


図2 作成した合金の X 線回折結果

次に, 示差走査熱量計測計 (DSC) によりマルテンサイト変態温度を測定した. 3 元系合金 (Fe 0at.%) では Ga 32at.% 以下で 300°C 以上に熱処理した場合, マルテンサイト変態温度が急激に低下する事が報告されている (Dogan *et al.*, 2011). これは γ 相またはその規則相である γ' 相の析出によるものと考えられている. そこで 300°C までのサイクルを 3 サイクル行った後, 500°C までの測定を 3 サイクル行い, 高温におけるマルテンサイト変態温度の変化を観察した.

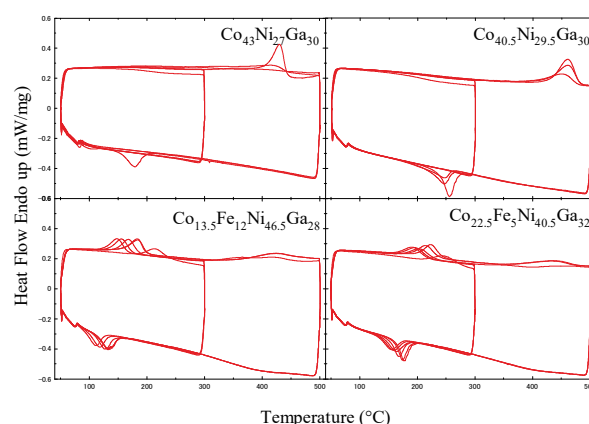


図3 DSC によるサイクル実験

図3にDSC測定結果の例を示す。最初の300°C, 3サイクルでは、ほとんどの試料でマルテンサイト変態温度が少し低下したが、大きく低下はしなかった。これは急冷で作成した内部ひずみなどが改善された現象と考えられる。続く500°Cまでの測定では、サイクルごとにマルテンサイト変態温度が減少するものと、しないものが測定された。Feを添加していない3元系では変態温度が大きく減少した(図3)。Feを添加した試料ではピークの減少が抑えられる結果が多くみられた。また、DSC測定結果からも分かるが、マルテンサイト変態温度をより高温に設定した試料ほど、マルテンサイト変態と逆変態の温度差が大きい結果となった。Ga, Fe濃度を変更した場合も同様の結果を示した。この温度ヒステリシス幅の増大は形状記憶特性に影響する可能性があるため、今後調査していく必要がある。

今回、組成のは M_S と e/a の関係から予測したが、DSC測定、およびX線回折からもCo濃度の低い試料では予測から大きく外れることがわかった。特にFe 12at.%の試料では著しく反れていた。これは、図1でFe 15at.%以上添加した場合と類似しており、マルテンサイト相の結晶構造が変わって為であると考えられる。

500°C - 3サイクルでマルテンサイト変態が低下しなかった試料について500°C - 10サイクルのDSC測定を行った(図4)。右側の拡大図は、変化が分かりやすい様にサイクルごとにデータを平行移動してある。Ga 30at.%の3元系合金では500°Cまでの熱サイクルを繰り返すことで変態温度が減少し、発熱・吸

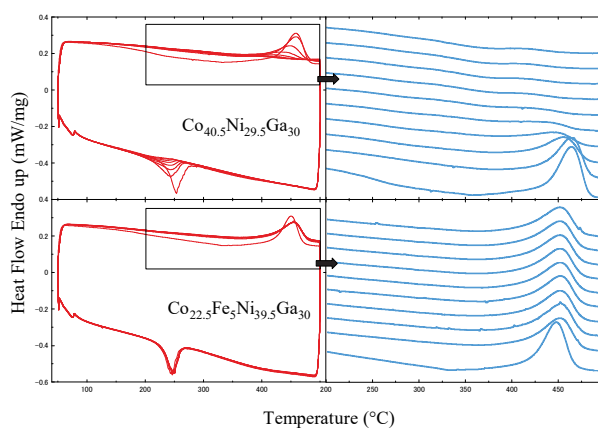


図4 500°C-10サイクルのDSC結果

熱ピークが小さくなっていくが、Feを添加した合金では、10サイクルでもピークがほとんど変化しないことが確認できた。これはFeを加えることで同じGa濃度でもβ相が安定化するためだと考えられる。

最後に、500°Cまでのサイクル実験でマルテンサイト変態温度が減少した試料としなかった試料の熱処理後の結晶構造を検証した。それぞれの試料を赤外線イメージ炉で500°C 2時間熱処理し、X線回折実験を行った(図5)。DSCでマルテンサイト変態温度の減少が確認された試料からはγ相のピークが確認された。従って、マルテンサイト変態温度が減少したのは、温度上昇によりγ相が析出したためであると思われる。γ相はCo-rich相で析出により周囲のCoを取り込むのでマルテンサイト変態をするβ相の組成が変化することで変態温度が変わる。またγ相の析出そのものがマルテンサイト変態の障害になるとも考えられている。

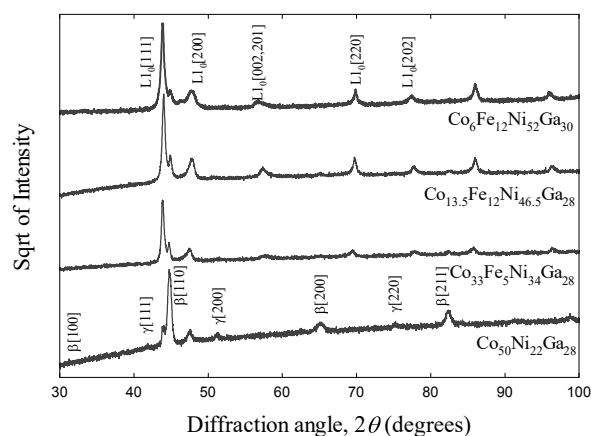


図5 500°C - 2時間熱処理後のX線回折

まとめ

本研究ではCo-Fe-Ni-Gaのβ単相合金を液体急冷により作製し、高温でのマルテンサイト変態の繰り返し耐性の評価を行った。その結果、以下のことが確認された。

- (1) 液体急冷法により4元系Co-Fe-Ni-Gaのβ単相合金が作製でき、Co濃度が~6 at.%以上の組成で、価電子数濃度 e/a から予測したマルテンサイト変態温度に近い値を持つ合金が作れることが分かった。

- (2) Fe を加え Ga 濃度を減少させた 4 元系合金で、500°C 10 サイクルの繰り返し耐性を示す合金が確認された。
- (3) 500°Cまでの DSC 測定でマルテンサイト変態温度が低下した合金では、X 線回折により γ 相の析出が確認され、 γ 相の析出がマルテンサイト変態温度の減少に影響しているものと考えられる。

高温での形状記憶合金の開発には、今回行った繰り返し耐性の他にも非常に多くの課題がある。特に今回作成した β 単相合金は非常に脆く、改善のためにはあらかじめ γ 相を析出させた 2 相合金を作製し、高温耐性を探す必要がある。

文献

- Dogan, E., Karaman, I., Chumlyakov, Y.I., Luo, Z.P. (2011). Microstructure and martensitic transformation characteristics of CoNiGa high temperature shape memory alloys. *Acta Materialia*, 59, 1168-1183.
- Dogan, E., Karaman, I., Singh, N., Chivukula, A., Thawabi, H.S., Arroyave, R. (2012). The effect of electronic and magnetic valences on the martensitic transformation of CoNiGa shape memory alloys. *Acta Materialia*, 60, 3545-3558.
- Jani, J.M., Leary, M., Subic, A., Gibson, M.A. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials and Design*, 56, 1078-1113.
- Oikawa, K., Ota, T., Imano, Y., Omori, T., R., Kainuma, Ishida, K. (2006). Phase Equilibria and Phase Transformation of Co-Ni-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27, 75-82.

〔平成 29 年 6 月 30 日受付〕
〔平成 29 年 7 月 11 日受理〕

High temperature properties of martensite transformation on Co-Fe-Ni-Ga alloys

Hajime Okumura and Hiroyoshi Suzuki

*Department of Machine Intelligence and Systems Engineering, Faculty of Systems Science and Technology,
Akita Prefectural University*

Shape-memory properties are associated with martensitic transformation and the superelasticity of alloys. The operating temperature of shape memory alloys (SMAs) is related to their martensite transformation temperature (T_M). In the most popular SMA of Ti-Ni, T_M cannot be raised above 70°C. As there is increasing demand for high-temperature (HT) SMA applications, such as replacing electronic motors, actuators, etc, extensive research into HTSMAs has been undertaken. At present, HTSMAs developed consist of expensive materials, and low-cost alternatives are expected for practical use. In this research, we have investigated high temperature cyclic properties of martensite transformation on Fe-added Co-Ni-Ga systems. Compared with ternary Co-Ni-Ga with the same Ga content, the precipitation of the γ phase at 500°C is restricted in Fe-added alloys, and the T_M is not changed during 50–500°C \times 10 cyclic test, whereas strong decreases of T_M are observed in ternary alloys.

Keywords: High temperature shape memory alloys, melt-spinning