

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360342

研究課題名(和文) 新規形状記憶合金の開発—その合金設計と創製プロセス—

研究課題名(英文) Development of new shape memory alloys
-Alloy design and process-

研究代表者

及川 勝成(OIKAWA KATSUNARI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70356608

研究成果の概要(和文)：

本研究では、強磁性形状記憶合金あるいは高温形状記憶合金として期待される Ni-Fe-Ga 合金および Ni-Fe-Ga-Co 合金に注目し、マイクロ引下げ法を用いて、デバイス形状であるワイヤー状の単結晶を作製するための最適条件の探索および、その凝固特性や基礎物性を調査した。その結果、引下げ速度 10mm/min で、直径 1mm から 3mm 程度、長さ 200mm 程度のワイヤー状の単結晶を作製することに成功した。また、それらの結晶の有効分配係数は、ほぼ 1 であり、マクロ的偏析が非常に小さいことが明らかとなった。また、応力-温度状態図を作製した結果、その変態挙動はクラジウス-クラペイロンの法則に従うことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：

Ni-Fe-Ga alloys and Ni-Fe-Ga-Co alloys have been received great attention as ferromagnetic shape memory alloys and high temperature alloys. In this study, the fiber shape single crystals of these alloys were prepared by the micro-pulling-down method. Optimum conditions for the crystal growth and the solidification behavior and physical properties of them were investigated. As the results, the single crystal wires approximately 1-3 mm in diameter and 200 mm in length could be grown by 10 mm/min. pulling-down-rate. The effective distribution coefficient of them approximately unit, suggesting that the macroscopic segregation are very small. The stress-temperature phase diagram shows that the martensitic phase transformation behavior showed the Clausius-Clapeyron relation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2009 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：金属組織学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：形状記憶合金, 結晶成長, 強磁性, 高温

1. 研究開始当初の背景

TiNi 合金に代表される形状記憶合金は、温度センサーとアクチュエータ機能を有する

ことから様々な工業機器や電子機器へ応用されている。しかし、形状記憶合金の応答性は熱伝導が律速するため、強誘電体や磁歪材

料と比較して変位が大きい応答速度が小さいという欠点があった。近年、強磁性形状記憶合金が、磁場により従来の磁歪材料よりも二桁も大きな磁場誘起歪みを生じることから新しいアクチュエータ材料として注目を集めている。これらの強磁性形状記憶合金は、単結晶で巨大磁場誘起歪みを示すため、デバイス形状の単結晶を効率よく作製することが求められる。マイクロ引下げ法は、ワイヤー状の単結晶を作製するのに適しており、強磁性形状記憶合金の製造に適していると考えられる。

2. 研究の目的

Ni-Fe-Ga 系合金、Ni-Fe-Ga-Co 系合金は、強磁性形状記憶合金、高温形状記憶合金として期待されている。これらの合金をマイクロ引下げ法で作製するための、最適条件を探索するとともに、出来た単結晶の機械的性質などの基礎物性を明らかにする。また、高温形状記憶合金のため、マルテンサイト変態温度への組成依存性を調査する。

3. 研究の方法

本研究では、Ni-Fe-Ga 系合金および Ni-Fe-Ga-Co 系合金のワイヤー状単結晶を育成し、その凝固特性、機械的性質を評価するために以下の実験を行った。

(1) マイクロ引下げ法による結晶の育成

予め合金を高周波溶解炉で作製しておき、マイクロ引下げ法で溶解温度、引下げ速度を変化させた種々の条件で結晶育成を行う。その外観調査およびマイクロ組織観察を行う。また、EBSD により結晶の配向面を決定する。図 1 マイクロ引下げ法で使用したアルミナルツボの形状を示す。

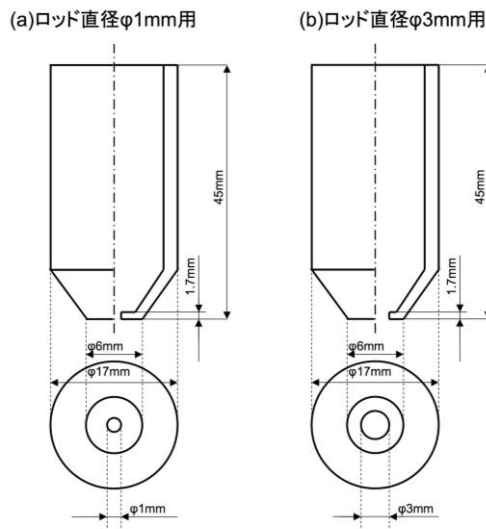


図 1 マイクロ引下げ法に用いたルツボ。

(2) 凝固時の分配係数の測定

平衡分配係数 k は、インゴットを固/液 2 相領域で熱処理後、氷水中に焼入れ、その試料の SEM-EDX による組織観察と化学組成分析を行い、次式で決定する。

$$k = C_S / C_L \quad (1)$$

ここで、 C_S 、 C_L は固相、液相の組成である。

実効分配係数 k_{eff} は、マイクロ引下げ法で作製した単結晶を所定の間隔で切断し、鏡面研磨した断面を SEM-EDX により組成分析を行い、固相率と界面における化学組成を決定し、得られた結果を次式で解析することにより決定する。

$$C_S = k_{\text{eff}} C_0 (1 - g)^{k_{\text{eff}} - 1} \quad (2)$$

ここで、 C_0 は合金組成、 g は固相率、 C_S は界面における固相の組成である。

(3) 変態温度の測定

作製した合金および単結晶の各種変態点は、DSC により決定した。

(4) 機械的性質の調査

マイクロ引下げ法で作製した単結晶を引張り試験機で試験温度を変えながら応力-歪み曲線を作製した。

4. 研究成果

(1) 平衡分配係数

$\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ 合金の固相線、液相線温度は、DSC で測定した結果、それぞれ 1205°C 、 1243°C であった。そこで、 1235°C でインゴットを熱処理し、氷水中に焼入れをした。図 2 は、焼入れ後の光学顕微鏡写真である。暗い部分が熱処理時に液相だった部分と考えられ、それぞれの部分を EDX により組成分析

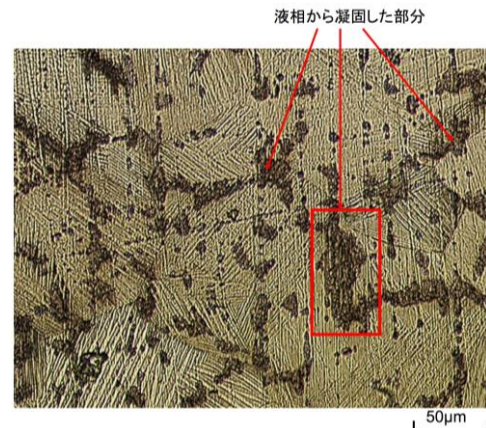


図 2 固/液 2 相共存試料のマイクロ組織。

を行った。その結果を表1にまとめた。いずれの合金元素も平衡分配係数は1に近く、凝固時のマイクロ、マクロ偏析が小さいことが期待できる。

表1 Ni₅₀Fe₁₇Ga₂₇Co₆合金の平衡分配係数

	Fe(at%)	Co(at%)	Ni(at%)	Ga(at%)
液相	17.02	5.56	50.08	26.34
固相	18.34	6.47	49.76	25.42
<i>k</i>	1.08	1.16	0.97	0.97

(2)マイクロ引下げ法によるワイヤー状結晶の成長

図3に各種条件で成長させた結晶の外観を示している。直径が1mmのものでは、引き抜き速度が10mm/minでも、形状的に安定した結晶を得ることができた。直径が3mm/minの場合には、引き抜き速度が8mm/minまでは結晶を得ることができたが、それ以上になると途中で融液と結晶が切れてしまい、十分な長さの結晶を得ることが出来なかった。

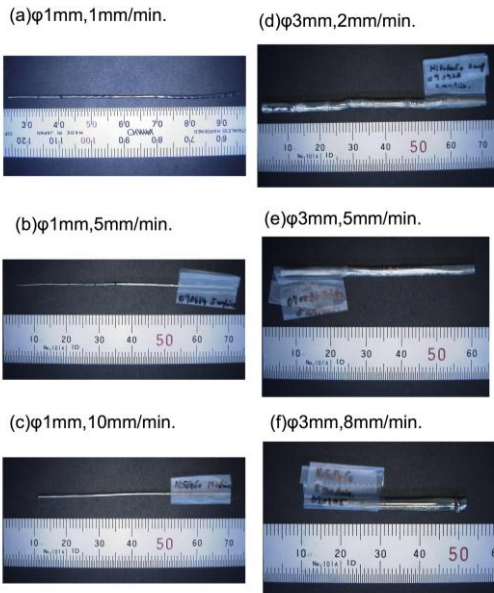


図3 各引下げ条件で育成した結晶の外観

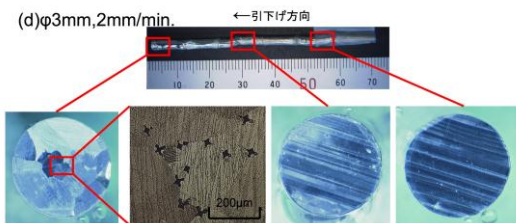


図4 直径3mm, 引抜き速度2mm/minで育成した結晶の断面組織。

図4に直径3mm, 引抜き速度2mm/minで成長させた場合の断面組織を示す。凝固初期は、多結晶であるが、その後は、結晶粒界も

なく、マルテンサイト相の双晶が直線的に並んでおり、単結晶となっていることがわかる。

固相率と濃度の関係の例として、図5に直径1mmの場合の固相率とFe濃度の関係を示している。凝固初期では、合金組成よりもFe濃度が高くなるが、成長するにつれて、合金組成に近づいてくる。このような曲線を(2)式に基づいて解析し、実効分配係数を決定した。図6に直径1mmの場合の各元素の実効分配係数と引抜き速度の関係を示した。引抜き速度が早くなるほど、実効分配係数が1に近づくことがわかる。直径が3mmの場合にも同様の結果を得ることができた。一般に、実効分配係数と有効分配係数の関係は次式で与えられる。

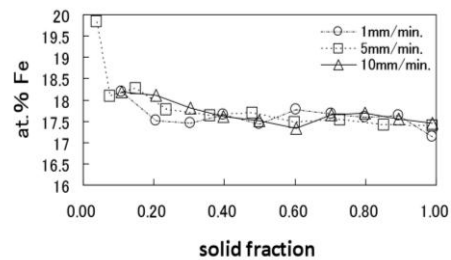


図5 直径1mmの結晶の各引抜き速度におけるFe濃度と固相率の関係。

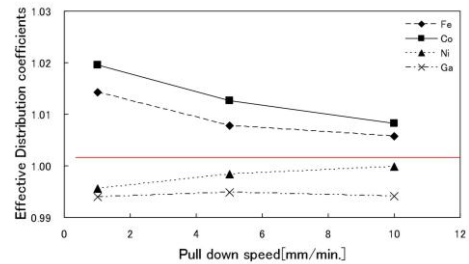


図6 直径1mmの結晶の引抜き速度と実効分配係数の関係。

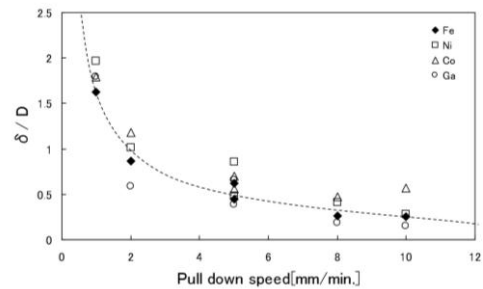


図7 引下げ速度とδ/Dの関係。

$$k_{eff} = k[k + (1-k)\exp(-V\delta/D)]^{-1} \quad (3)$$

ここで、*V*は引下げ速度、 δ は界面厚さ、*D*は拡散係数である。この式より δ/D を求め、引下げ速度の関係を図7に示した。この結果よ

り、次式を得ることができた。

$$\delta/D = 1.74V^{-0.78} \quad (4)$$

Dは通常一定であるので、引下げ速度を増すにつれて、界面厚さが薄くなることを示唆している。また、(2)-(4)式を用いることにより、任意の引下げ速度でのマクロ偏析挙動を予測することが可能となる。

(3)単結晶の引張り試験

引張り試験を行うために、長めの試料が必要となる。ここでは、 $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ 合金を、引下げ速度を 1 mm/min とし、直径 1 mm、長さ 200 mm の結晶を育成した。図 8 に作製した結晶の外観を示す。

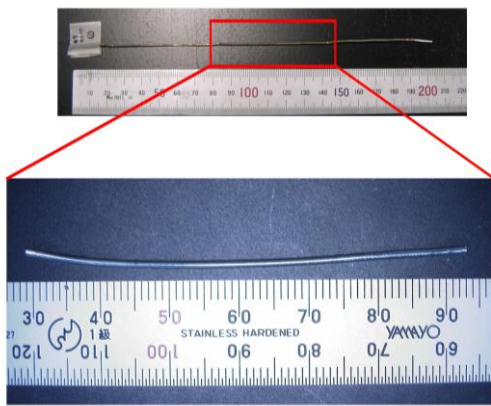


図 8 引張り試験用に育成した結晶全体と試験片の外観。

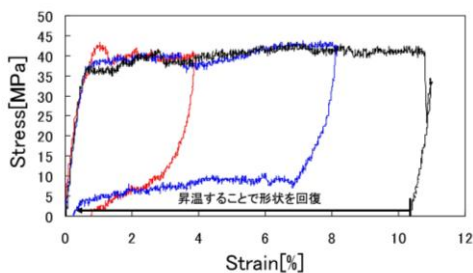


図 9 室温における応力-歪み曲線。

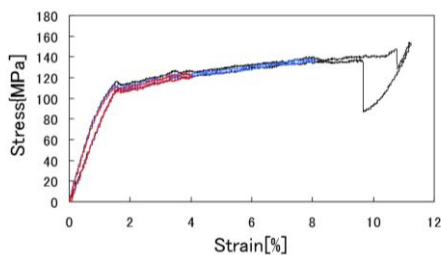


図 10 100°Cにおける応力-歪み曲線。

作製した結晶の中心部から約 50 mm の試験片を切出し、その結晶方位を EBSD で決定した。その結果、結晶方位は、大体 [5 1 12] 方位であった。図 9 に室温における応力-歪み曲線を示す。歪みが 10% までは、ほぼ一定の応力レベルを示し、その先で、一度応力が急激に減少してから、再び応力が増加する。また、歪みが 6% では擬弾性を示しているが、10% 以上の伸びの後は、擬弾性を示していない。これは、応力によりマルテンサイト相が誘起しているが、歪みが 10% で、ほぼ単一バリエーションのマルテンサイト相になったためと考えられる。実際に、[5 1 12] 方位で格子定数から期待される擬弾性歪みは 10.3% と予測され、実験結果と良い一致を示している。図 10 には、100°C における応力-歪み曲線を示している。図 9 と比較して、応力レベルが高くなっている。また、擬弾性を示す応力ヒステリシスも非常に小さくなっている。応力ヒステリシスは、工業的応用の場合に問題となることが多いため、小さいことは望ましいことである。また、擬弾性を示す温度範囲も 100°C 以上と非常に魅力的である。図 11 には、臨界応力-温度状態図を示す。マルテンサイト変態点 M_s 以下では、双晶のバリエーション変換に必要な臨界応力は、温度上昇とともに低くな

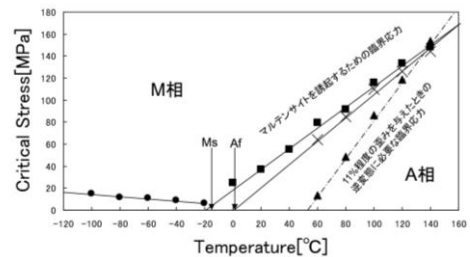


図 11 臨界応力-温度状態図。

っている。従って、磁場でバリエーション変換させる場合には、 M_s 近傍が有利であると考えられる。 M_s 以上では、臨界応力が温度上昇とともに直線的に増加している。その傾き $d\sigma/dT$ は $0.95 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ である。通常、この傾きは、次式のクラジウス-クラペイロンの関係で与えられる。

$$d\sigma/dT = (\Delta H \cdot \rho) / (\varepsilon \cdot T_0) \quad (5)$$

ここで、 ΔH はマルテンサイト変態の際のエンタルピー変化、 ρ は密度、 ε は変態歪み、 T_0 は変態温度である。 ΔH 、 T_0 は DSC から求めることができる。また、 ρ は格子定数から求めることができる。その結果、 $d\sigma/dT$ の理論値は $0.86 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ であり、実験結果と良い一致をしめした。同様の結果は、他の合金でも確認することができた。

(4) マルテンサイト変態温度の組成依存性
 100℃以上の高温で作動する形状記憶合金を目指して、マルテンサイト変態温度の組成依存性を調査している。図12は、Ga濃度を28at%に固定してNiとFeを置換した時のマルテンサイト変態点のFe濃度依存性を示している。Fe濃度が増加するとマルテンサイト変態温度が低下する傾向が見られる。また、Fe濃度が16at%以下で、変態温度が100℃以上になることが明らかとなった。現在、この合金の高温での安定性について調査している。

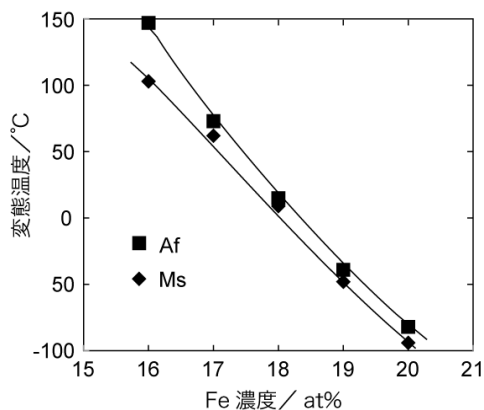


図12 マルテンサイト変態温度の組成依存性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① K. Niitsu, T. Omori, M. Nagasako, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, “Phase transformations in the B2 phase of Co-rich binary alloys”, J. Alloy Comp., 509(2011), 2697-2702. 査読有
- ② H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma and K. Ishida, “Large magnetic-field-induced strain in Co-Ni-Al single-variant ferromagnetic shape memory alloy”, Scri. Mater., 63(2010), 379-382. 査読有
- ③ K. Oikawa, R. Saito, K. Anzai, H. Ishikawa, Y. Sutou, T. Omori, A. Yoshikawa, V.A.Chernenko, S. Besseghini, A. Gambardella, R. Kainuma and K. Ishida, “Elastic and superelastic properties of NiFeCoGa fiber grown by micro-pulling down method”, Mater. Trans., 50(2009), 934-937. 査読有
- ④ V.A. Chernenko, K. Oikawa, M. Chmielus, S. Besseghini, E. Villa, F. Albertini, L. Righi, A. Paoluzi, P. Mullner, R. Kainuma and K. Ishida, “Properties of Co-alloyed Ni-Fe-Ga

Ferromagnetic shape memory alloys”, J. Mater. Eng. Perfor., 18(2009), 548-553. 査読有

- ⑤ Y. Murakami, D. Shindo, R. Kainuma, K. Oikawa, K. Ishida, “Macroscopic pattern formation preceding martensitic transformation in an ferromagnetic shape memory alloy Ni51Fe22Ga27”, Appl. Phys. Lett., 92(2008), 102512. 査読有
- ⑥ J.M. Barandiaran, J. Gutierrez, P. Lazpita, V.A. Chernenko, C. Segui, J. Pons, E. Cesaric, K. Oikawa and T. Kanomata, “Martensitic transformation in Ni-Fe-Ga alloys”, Mater. Sci. Eng. A 478(2008)125-129. 査読有

[学会発表] (計3件)

- ① 及川勝成, 須藤祐司, 石川博康, 貝沼亮介, 石田清仁, “磁性形状記憶合金の開発とマイクロPD法による結晶育成”, 日本鉄鋼協会, 2010年3月29日, つくば市。
- ② K. Oikawa, R. Saito, K. Anzai, H. Ishikawa, Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Ishida, “Segregation behaviors and superelastic properties of NiFeCoGa single crystals grown by micro-pulling-down method”, THERMEC 2009, 2009年8月28日, Berlin, Germany.
- ③ 及川勝成, “熱力学データベースの構築と計算状態図の材料設計への応用”, 日本金属学会, 2009年3月29日, 東京

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

及川 勝成 (OIKAWA KATSUNARI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70356608

(2) 研究分担者

石田 清仁 (ISHIDA KIYOHITO)

東北大学・大学院工学研究科・教育研究支援者

研究者番号：20151368

(3) 連携研究者

南條 弘 (NANJYO HIROSHI)

産業技術総合研究所・コンパクト化学プロセス研究センター・チーム長

研究者番号：17656240