亜鉛蒸気中加熱による Cu-Zn-Al 形状記憶合金の 作成とその評価

笹野久興 新井 等[†] 鈴木敏之^{††}

科学技術庁金属材料技術研究所機能特性研究部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 4 (1993), pp. 445-448

Preparation and Characterization of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy by Heating in Zinc Vapor

Hisaoki Sasano, Hitoshi Arai and Toshiyuki Suzuki

Physical Properties Division, National Research Institute for Metals, Tokyo

The method to produce a Cu-Zn-Al shape memory alloy by heating Cu-Al alpha solid solution alloy in zinc vapor is proposed. It was found that the alloys with any concentration of zinc in the β phase region could be prepared by proper choice of the heating condition, and that it was possible to control the shape recovery temperature with an accuracy of 1 K when the heating temperature is controlled with an accuracy of 0.1 K. The shape recovery strain and the fracture elongation of the alloy prepared by this method were slightly smaller than those of the alloy prepared by the conventional process. This method makes it possible to produce the concentration-gradient alloy and to readjust the concentration of zinc in the finished parts.

(Received October 19, 1992)

Keywords: copper-zinc-aluminum shape memory alloy, control of zinc concentration, solid-vapor diffusion couple, concentration-gradient alloy

I. 緒 言

形状記憶合金のマルテンサイト変態温度および逆変態温度は合金の組成にきわめて強く依存する。たとえば Cu-Zn-Al 形状記憶合金では 1 mass% の亜鉛量の増加は M_s 点の 52 K の低下をもたらす⁽¹⁾。したがって、狭い温度範囲に希望するマルテンサイト変態温度を有する合金を、通常の方法で製造することは難しい。また形状記憶合金は規則格子合金であることが多く、一般に加工が困難であり複雑な形状の製品を製造するためには多くの工程が必要である。これらの問題点を解決するために、加工性が良好な Cu-Al α 固溶体合金で製品に近い形状の素材を製造し、これを制御された亜鉛蒸気中で加熱することにより、亜鉛を拡散浸透させて正確に制御されたマルテンサイト変態温度を有する Cu-Zn-Al 形状記憶合金を製造する方法(我々はこれを気相拡散浸透法と名付けた⁽²⁾)について検討した。

本報告では、亜鉛濃度を制御するための拡散処理条件、本方法で作成した Cu-Zn-Al 形状記憶合金の性質および本方法の各種部品への応用の可能性について述べる。

II. 実験方法

無酸素銅板と純アルミニウム(純度99.99%以上)を原料とし

[†] 工学院大学大学院生、現在：三菱電機㈱相模製作所

^{††} 現在：工学院大学

て、真空中の高周波溶解によって目標組成 4.51 mass% (10 mol%) Al と 6.97% (15 mol%) Al の銅基 2 元合金の 3 kg のインゴットを作成した。これらのインゴットを 1073 K で熱間鍛造および熱間圧延後切断し、一部は冷間圧延と焼鈍を繰返して厚さ 1 mm の板材とした。残りの部分は溝ロールによる冷間圧延後、線引きと焼鈍を繰返して、直径 0.5 mm と 1 mm の線とした。板材の化学分析結果は、4.12 mass% と 6.39 mass% Al であった。

板材は別報⁽³⁾と同様の方法で亜鉛を拡散浸透させた。亜鉛源温度は 873~973 K の範囲で 3 通りとし、試料加熱温度は亜鉛源温度の直上から 200 K 高い温度範囲とした。拡散時間は 10.8~72 ks の範囲とした。拡散処理後の試料断面の組織観察と化合物層の厚さの測定は光学顕微鏡観察によった。試料断面の Cu, Zn および Al の濃度分布は EPMA による線分析によって測定した。

直径 0.5 mm の線は、亜鉛源温度 973 K で板材の実験結果を基に表面に β 相が形成するような試料加熱温度にして、拡散時間を 162 ks 以上として中心部まで均一な組成の β 相となるように亜鉛を拡散浸透させた。拡散浸透後石英管を割って試料を水中で冷却した。このような試料について 77 K から 423 K の温度範囲で加熱および冷却中の電気抵抗測定を行い、マルテンサイト変態およびその逆変態温度を求めた。

引張試験に用いた試料は、直径 1 mm の線を 150 mm の長さに切断し、亜鉛源温度 980 K、試料加熱温度 1143.5 K、1146.5 K および 1152.5 K、拡散時間 234 ks 以上で中心部ま

で均一な組成の β 相となるようにした後、石英管を割って水焼入れた。引張試験は直径約1.1 mm、長さ75 mmの試験片に標点距離50 mmの標点を付け、193~353 Kの温度範囲でインストロン型試験機を用いて歪速度 $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ で行った。試験温度が273 Kより低い場合は、液体窒素で冷却したエチルアルコール中で、試験温度が273 Kよりも高い場合は水中で試験した。

III. 実験結果および考察

1. β 相合金の製造条件

Cu-Al合金に亜鉛を拡散浸透させた試料の断面をEPMAによる線分析によって測定した亜鉛およびアルミニウムの濃度分布の一例をFig. 1に示す。Fig. 1は6.39 mass% Al合金に、亜鉛源温度923 Kで10.8 ksの条件で種々の温度に加熱した試料に亜鉛を拡散浸透させた例であるが、実験を行ったすべての条件で試料加熱温度と亜鉛源温度の差が小さいほど、多量の亜鉛が試料中に拡散浸透する傾向を示した。また試料表面の亜鉛濃度もやはり試料加熱温度と亜鉛源温度の差が小さいほど高くなる傾向を示した。アルミニウム濃度は相境界付近で僅かな変動が観察されるが、全般的には拡散浸透した亜鉛量に見合った変動を示した。Fig. 2およびFig. 3は種々の条件下で亜鉛を

Fig. 1 Concentration profiles of Zn and Al in Cu-6.39 mass% Al alloy heated in zinc vapor (zinc source temperature: 923 K) for 4.8 ks at various temperatures.

拡散浸透した試料の加熱温度と表面の亜鉛濃度の関係を示す。実線は同一亜鉛源温度で異なる試料温度のものを結んであり、破線は各相の相境界を示している。各相の同定は光学顕微鏡観察結果およびFig. 1と同様の濃度分布曲線をCu-Zn-Al 3元平衡状態図⁽⁴⁾と対比することによって行った。著者らは、純銅に亜鉛を拡散浸透させるのは同様の条件下での実験から、表面の亜鉛濃度は雰囲気中の亜鉛の蒸気圧と常にほぼ平衡状態になることを明らかにした⁽³⁾。したがって、Fig. 2およびFig. 3によって亜鉛源温度と素材加熱温度を決定すれば、組成領域内の任意の表面亜鉛濃度の拡散層が得られ、拡散時間を長くすれば中心部まで均一な組成の合金が得られるはずである。

本方法でCu-Zn-Al形状記憶合金を製造する場合、形状記憶効果を示す β 相の成長について検討する必要がある。別報⁽³⁾で述べたように表面に β 相が形成する場合の β 相の幅 W は、近似的に

$$W = A(C_\beta - C_{\beta\alpha})\sqrt{t} \exp(-Q_\beta/2RT)$$

で表される。ここで C_β は表面の亜鉛濃度、 $C_{\beta\alpha}$ は β 相の α 相側の固溶限の亜鉛濃度、 t は時間、 Q_β は β 相中の拡散の活性化エネルギー、 T は素材加熱温度、 R は気体定数、 A は定数である。この式にしたがって実験結果をプロットしたものがFig. 4である。この直線の傾きから β 相中の相互拡散の活性

Fig. 2 Relation between the zinc concentration at the surface and heating condition in Cu-4.12 mass% Al alloy.

Fig. 3 Relation between the zinc concentration at the surface and heating condition in Cu-4.12 mass% Al alloy.

Fig. 4 Growth rate of β phase in Cu-Al alloys heated in zinc vapor.

化エネルギーを求めると、素材が 4.12 mass%Al の場合 54.8 kJ/mol ($A = 7.62 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), 6.39 mass%Al の場合 84.5 kJ/mol ($A = 3.74 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) となった。この式から拡散時間を適切に選ぶことによって任意の厚さの β 相が得られることが明らかとなった。

2. マルテンサイトおよび逆変態温度

形状記憶効果はマルテンサイト変態とその逆変態に密接な関係があるため、中心部まで均一な組成の β 相になるように亜鉛を拡散浸透させた細線(素材径 0.5 mm)について、電気抵抗 4 端子法によってこれらの変態温度を測定した。冷却時のマルテンサイト変態温度と加熱時の逆変態温度の差は 15 K 以下であり、ヒステリシスループの幅は極めて狭かった。マルテンサイト変態開始および終了温度、逆変態開始および終了温度(それぞれ順に M_s , M_f , A_s , A_f 点)は、母相とマルテンサイト相における比抵抗の変化の延長線と変態に伴う比抵抗変化の延長線の交点の温度とした。Fig. 5 は比抵抗変化から求めた変態温度と同一亜鉛源温度の条件下(973 K)での試料加熱温度の関係を示したものである。4.12 mass%Al と 6.39 mass%Al のいずれの素材においても、試料の加熱温度が高いほど各変態点は高くなるが、これは加熱温度が高いほど低い亜鉛濃度となるためである。また同一加熱温度では各変態点は 6.39 mass%Al の素材のほうが 4.12 mass%Al のものよりも高くなっている。これは素材のアルミニウム量が多いほど同一条件下で浸透する亜鉛量が低くなるためである。

Fig. 5 の曲線の平均的傾きは約 10 であり、試料加熱温度 1 K の変化に対して約 10 K の変態温度が変化する。したがって 0.1 K の精度で温度を制御すれば変態温度すなわち形状記憶合金の動作温度を 1 K の精度で制御することができる。

3. 機械的性質

本方法で作成した Cu-Zn-Al 形状記憶合金線のマルテンサイト変態点付近の引張試験による応力-ひずみ曲線の例を Fig. 6 に示す。 A_s 点以上の温度では除荷時に変形が回復する超弾性を示し、また M_s 点付近で最も耐力が低くなるという典型的な形状記憶合金特有の性質を示している。 A_s 点以下の温度で変形し、除荷した場合に残る変形は、その後無荷重で A_f 点以上

Fig. 5 The martensitic and the reverse transformation temperatures dependency on heating temperature. The zinc source temperature is 973 K and the heating time is 162 ks.

Fig. 6 Stress-strain curves of Cu-Zn-Al shape memory alloy prepared by this method.

に加熱すると殆ど回復する。Fig. 7 には、与えた変形量と A_s 点より 10 K 以上高い温度に加熱して回復したひずみ量の関係を示す。与えた変形量が 2% 以下では、加熱によって完全にひずみが回復するが、2% 以上のひずみを与えると回復し得ないひずみが残る。3% 以上の変形を与えようとするとき、試験片は破断した。通常の方法で作成した Cu-Zn-Al 形状記憶合金の回復ひずみは最大 4%⁽⁵⁾、破断伸びは 8%⁽⁶⁾ であるといわれている。したがって本方法で作成したものは回復ひずみは通常の方法で作成したものに比べてやや小さく、破断伸びも小さいため、形状記憶合金としての性能はやや劣っているといえる。

4. 気相拡散浸透法の特徴

銅の α 相の固溶範囲内のアルミニウムを含む Cu-Al 合金を素材として、これに亜鉛を拡散浸透させて Cu-Zn-Al 形状記憶合金を作成する本方法の特徴について考えてみる。

Fig. 7 The relation between given strain and recovered strain in Cu-Zn-Al shape memory alloys prepared by this method.

素材として加工性の良い Cu-Al 固溶体合金を使うので、細線、薄板、複雑な形状の製品などを造るのに適している。ただこの場合約 20 mass% の亜鉛が浸透するので、約 20% の体積膨張を見込んでおく必要がある。また蒸発源と素材の加熱温度のみを制御することによって製品中の亜鉛濃度の正確な制御ができるので、通常の方法で作成した製品の逆変態温度すなわち形状回復温度の調節に適用することができる。原理的には Fig. 8(a) に示すように僅かな亜鉛濃度の合金を蒸発源として、亜鉛を含まない素材に 20 mass% の亜鉛を浸透させることができる。

Fig. 8(b) には、製品中の組成を傾斜させる方法を示す。本実験では、Cu-6.39 mass% Al 合金の直径 0.5 mm の線でコイル径 5.5 mm、ピッチ 1 mm、巻数 40 のコイルを作成し、これを素材としてコイルの長さ方向にも温度傾斜をつけた炉中で亜鉛を拡散浸透させた亜鉛濃度が傾斜した形状記憶合金のコイルを作成した。このコイルの形状回復温度はコイルの長さ方向で約 170 K から室温の間で変化した。このコイルを低温で伸ばし、室内に放置すると温度の上昇に伴って、コイルの一端から縮みはじめ、次第に元の形状に戻った。組成が傾斜していない形状記憶合金の製品では、形状回復温度における急激な動作を示すが、組成に傾斜をつけた形状記憶合金を用いれば温度の変化に対応した緩やかな動作をする製品ができるはずである。また拡散処理時間を短くし、表面と中心部の組成に傾斜をつけた線では、曲げ変形が回復する動作は緩やかであった。

このほかに本方法は、素材の一部を他の部分よりも低い温度に加熱したり、素材の一部を薄くしておくことによって、製品の一部分だけに形状記憶特性を持たせるために利用できる可能性が考えられる。

IV. 結 言

Cu-Al α 固溶体合金を素材として、これを亜鉛蒸気中で加熱

Fig. 8 Feasibility of this method for the production of Cu-Zn-Al shape memory alloy. (a) Readjustment of zinc concentration. (b) Preparation of concentration-gradient shape memory alloy.

し亜鉛を拡散浸透させた Cu-Zn-Al 形状記憶合金を作成するための製造条件および本方法で作成した合金の性質について調べた。また本方法の特徴および各種製品への応用の可能性についても検討した。これらの結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 亜鉛源温度と素材加熱温度を適切に設定することによって、 β 相の組成領域内の任意の亜鉛濃度の Cu-Zn-Al 形状記憶合金の製造が可能である。
- (2) 加熱温度を 0.1 K の精度で制御すれば、逆変態温度すなわち形状回復温度を 1 K の精度で制御することができる。
- (3) 本方法で作成した合金の形状回復ひずみと破断伸びは、通常の方法で作成したものよりも小さい。
- (4) 本方法は、組成を傾斜させた製品や局部的に形状記憶効果を付与した製品の製造に応用できるほか、完成した形状記憶合金の形状回復温度の調節にも応用できる可能性がある。

終わりに、本実験の EPMA による組成分析に協力頂いた金属材料技術研究所の木村 隆、本間一広両氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 亀井 清, 杉本孝一, 小松伸也, 中村康彦, 杉本隆史: 伸銅技術研究会誌, **21** (1982), 153.
- (2) 笹野久興, 鈴木敏之, 新井 等: 日本国特許第1525418号 (1989).
- (3) 笹野久興, 新井 等, 鈴木敏之: 日本金属学会誌, **57** (1993), 440.
- (4) L. A. Wiley: *Metals Handbook*, vol. 8, 8th Ed. ASM, Ohio, (1973), 390.
- (5) 鈴木雄一: 形状記憶合金, 舟久保康編, 産業図書, (1985), 143.
- (6) 大塚和弘: 日本金属学会会報, **24** (1985), 26.