(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/042160 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 9/05 (2006.01) *C22F 1/08* (2006.01)
C22C 9/01 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074416

(22) 国際出願日: 2013 年 9 月 10 日(10.09.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-221685 2012 年 9 月 16 日(16.09.2012) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 Miyagi (JP). 株式会社古河テクノマテリアル(FURUKAWA TECHNO MATERIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡５丁目１番８号 Kanagawa (JP). 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目２番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大森 俊洋(OMORI, Toshihiro); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 川田 紳悟(KAWATA, Shingo); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 貝沼 亮介(KAINUMA, Ryosuke); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 石田清仁(ISHIDA, Kiyohito); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 田中 豊延(TANAKA, Toyonobu); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡５丁目１番８号 株式会社古河テクノマテリアル内 Kanagawa (JP). 中溝 賢治(NAKAMIZO, Kenji); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡５丁目１番８号 株式会社古河テクノマテリアル内 Kanagawa (JP). 喜瀬 純男(KISE, Sumio); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡５丁目１番８号 株式会社古河テクノマテリアル内 Kanagawa (JP). 石川 浩司(ISHIKAWA, Koji); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡５丁目１番８号 株式会社古河テクノマテリアル内 Kanagawa (JP). 中野 美里(NAKANO, Misato); 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目２番３号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 勅使河原 聡(TESHIGAWARA, Satoshi); 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目２番３号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋３丁目１番１０号 石井ビル３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

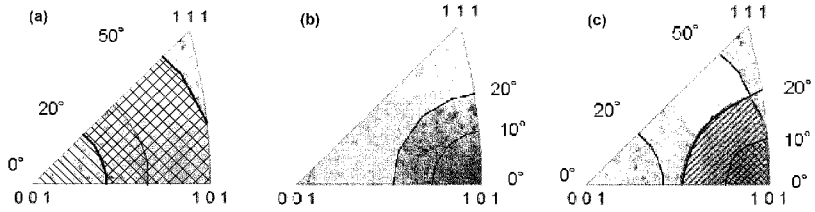
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: CU-AL-MN BASED ALLOY MATERIAL EXHIBITING STABLE SUPERELASTICITY AND MANUFACTURING PROCESS THEREFOR

(54) 発明の名称 : 安定した超弾性を示すＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材とその製造方法



(57) **Abstract**: A Cu-Al-Mn based alloy material which exhibits superelastic characteristics and which comprises a recrystallization texture that consists substantially of β single phase, wherein at least 70% of the crystal grains are present within a deviation angle range of 0 to 50º from the <001> orientation as determined by an electron backscatter pattern measurement method in the working direction.

(57) 要約: 超弾性特性を有し、実質的にβ単相からなる再結晶組織を有するＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材であって、電子背面散乱パターン測定法により加工方向で測定した結晶粒の７０％以上が結晶方位＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°の範囲内にあるＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材。

WO 2014/042160 A1

明　細　書

発明の名称 ：

安定した超弾性を示すＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、超弾性特性に優れたＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 銅合金等の形状記憶合金・超弾性合金は、熱弾性型マルテンサイト変態の逆変態に付随して顕著な形状記憶効果及び超弾性特性を示し生活環境温度近辺で優れた機能を持つことから、種々の分野で実用化されている。形状記憶合金・超弾性合金の代表的な材料として、ＴｉＮｉ合金とＣｕ系の合金がある。銅系の形状記憶合金・超弾性合金（以下銅系合金）は、繰り返し特性、耐食性等の点でＴｉＮｉ合金よりも特性が劣っている。一方で、コストが安いため、銅系合金の適用範囲を広げようとする動きがある。しかし、銅系合金は、コスト的に有利であるが、冷間加工性が悪く、超弾性特性も低い。このため、種々の研究がなされているにも関わらず、銅系合金は必ずしも実用化が十分には進捗しない状況となっている。

これまで、銅系合金について、種々の検討がなされてきた。例えば、β単相の＜１０１＞、＜１００＞等の特定の結晶方位を圧延又は伸線などの冷間加工方向に揃えた再結晶集合組織になっている、例えば、冷間加工性に優れたβ単相構造のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系形状記憶合金などが、下記の特許文献１～４に報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平７－６２４７２号公報

特許文献2：特開２０００－１６９９２０号公報

特許文献3：特開２００１－２００２６号公報

特許文献4：特開２００５－２９８９５２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献１の方法で製造したＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金は、その特性、特に超弾性特性が十分ではなく、９０％以上の形状回復を示す最大与ひずみは２～３％程度である。その理由として、結晶配向がランダムであることなどに起因して、変形時に結晶粒間に強い拘束力が生じるために転位などの不可逆欠陥が導入されることが考えられる。

また、特許文献２の銅系合金は、形状記憶特性及び超弾性特性を有し、実質的にβ単相からなる銅系合金であり、結晶組織は前記β単相の結晶方位がβ単相の＜１０１＞、＜１００＞等の特定の結晶方位が圧延又は伸線などの冷間加工方向に揃った再結晶集合組織になっている。上記銅系合金では、電子背面散乱パターン法（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｂａｃｋ－Ｓｃａｔｔｅｒ Ｄｉｆｒａｃｔｉｏｎ Ｐａｔｔｅｒｎｉｎｇ、以下「ＥＢＳＰ」と省略する場合がある）（あるいは、電子後方散乱回折（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｂａｃｋ Ｓｃａｔｔｅｒ Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ、以下ＥＢＳＤと略記する）ともいう）によって測定された前記加工方向における前記β単相の特定結晶方位の存在頻度が２．０以上になるような最終焼鈍後の合計加工率で前記冷間加工を行うものである。このような材料であっても、Ｃｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金においては、変態歪量の方位依存性が大きいため、安定的に良好な超弾性特性を精度良く均質に得るためには、なお不十分であった。

特許文献３に記載されている銅系合金では、発現される形状記憶特性及び超弾性特性が安定性に欠け、これらの特性が安定しない点で、なお改良の余地があるレベルである。また、形状記憶特性及び超弾性特性を安定させるためには集合組織制御が不可欠であると考えられるが、特許文献３に記載の方法では、Ｃｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金での組織の集積度は低く形状記憶特性及び超弾性特性はまだ十分には安定しない。

また、特許文献４に記載されている合金ではＮｉ含有が必須であり、１０

質量％までのＮｉ含有量を許容するものである。Ｎｉを含有することによって結晶方位の集積は容易となるが、焼き入れ性が低下する。ここで、焼き入れ性（あるいは焼入れ感受性）とは、焼入れ時の冷却速度と焼入れ直前の組織の焼入れ過程での安定性の関係を言い、具体的には焼入れ後の冷却速度が遅いと、α相が析出して超弾性特性に劣ることを焼入れ性が敏感であるという。Ｎｉ含有銅合金においては、より高温でα相が析出し始めるため、線径が太くなる等で冷却時間が多少長くなっただけでも焼き入れ性に劣り、良好な超弾性特性が得られないことが分かった。

このように、従来得られていた形状記憶銅合金においては、理論的には単結晶のものが望ましいと考えられていたが、多結晶材における結晶方位の集積の超弾性特性への影響についての検討は不十分であり、超弾性特性の安定性、再現性に乏しいものであった。

[0005] 本発明は、材料の結晶集合組織を制御して安定的に良好な超弾性特性を奏するＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、前記従来の問題点を解決するために鋭意検討を行った結果、Ｃｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材の結晶方位を制御して特定の結晶方位に集積した集合組織とすることで、より安定的に良好な超弾性特性を奏するＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材が得られることを見い出した。また、このような集合組織の制御は、所定の中間焼鈍と冷間加工を経て、さらには、熱処理を行うことによって達成できることを見い出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

[0007] 上記課題は以下の手段により解決された。

（１）超弾性特性を有し、実質的にβ単相からなる再結晶組織を有するＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材であって、電子背面散乱パターン測定法により加工方向で測定した結晶粒の７０％以上が結晶方位＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°の範囲内にあることを特徴とするＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材

。

（２）前記（１）項に記載のＣｕ－ＡｌーＭｎ系合金材において、さらに結晶粒の５０％以上が加工方向で測定した結晶方位＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２０°の範囲内にあることを特徴とするＣｕ－ＡｌーＭｎ系合金材。

（３）前記Ｃｕ－ＡｌーＭｎ合金材の組成として、３～１０質量％のＡｌ、５～２０質量％のＭｎ、及び１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなることを特徴とする前記（１）又は（２）項に記載のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材。

（４）前記Ｃｕ－ＡｌーＭｎ合金材の組成として、３～１０質量％のＡｌ、５～２０質量％のＭｎ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ｐ、Ｂｅ、Ｓｂ、Ｃｄ、Ａｓ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｂ、Ｃ、Ａｇ及びミッシュメタルからなる群より選ばれた１種又は２種以上を合計で０．００１～１０質量％、並びに１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなることを特徴とする前記（１）～（３）のいずれか１項に記載のＣｕ－ＡｌーＭｎ系合金材。

（５）３～１０質量％のＡｌ、５～２０質量％のＭｎ、及び１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなるＣｕ－ＡｌーＭｎ系合金材を下記［工程１］から［工程５］により製造する製造方法。

［工程１］では上記組成を与える合金素材を溶解・鋳造し、［工程２］の熱間加工した後に、［工程３］の４００～６００℃で１分～１２０分の中間焼鈍と［工程４］の加工率３０％以上の冷間加工とを少なくとも各１回以上この順に行い、その後、下記熱処理［工程５］を行う。

［工程５］の前記熱処理は、室温からβ単相になる温度域まで０．２℃／分～２０℃／分の昇温速度で加熱して、該加熱温度に保持してなる熱処理と、その後の急冷の各工程である。

（６）３～１０質量％のＡｌ、５～２０質量％のＭｎ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｔｉ、

Ｖ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ｐ、Ｂｅ、Ｓｂ、Ｃｄ、Ａｓ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｂ、Ｃ、Ａｇ及びミッシュメタルからなる群より選ばれた１種又は２種以上を合計で０．００１～１０質量％、並びに１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなるＣｕ－Ｍｎ－ＡＩ系合金材を下記［工程１］から［工程５］により製造する製造方法。

［工程１］では上記組成を与える合金素材を溶解・鋳造し、［工程２］の熱間加工した後に、［工程３］の４００～６００℃で１分～１２０分の中間焼鈍と［工程４］の加工率３０％以上の冷間加工とを少なくとも各１回以上この順に行い、その後、下記熱処理［工程５］を行う。

［工程５］の前記熱処理は、室温からβ単相になる温度域まで０．２℃／分～２０℃／分の昇温速度で加熱して、該加熱温度に保持してなる熱処理と、その後の急冷の各工程である。

（７）前記（３）又は（４）項に記載のＣｕ－ＡＩ－Ｍｎ系合金材からなる線材。

（８）前記（３）又は（４）項に記載のＣｕ－ＡＩ－Ｍｎ系合金材からなる板材。

（９）３～１０質量％のＡＩ、５～２０質量％のＭｎ、及び１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなるＣｕ－ＡＩ－Ｍｎ系合金材を下記［工程１］から［工程５］により製造する製造方法で製造したＣｕ－ＡＩ－Ｍｎ系合金材。

［工程１］では上記組成を与える合金素材を溶解・鋳造し、［工程２］の熱間加工した後に、［工程３］の４００～６００℃で１分～１２０分の中間焼鈍と［工程４］の加工率３０％以上の冷間加工とを少なくとも各１回以上この順に行い、その後、下記熱処理［工程５］を行う。

［工程５］の前記熱処理は、室温からβ単相になる温度域まで０．２℃／分～２０℃／分の昇温速度で加熱して、該加熱温度に保持してなる熱処理と、その後の急冷の各工程である。

（１０）３～１０質量％のＡｌ、５～２０質量％のＭｎ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ｐ、Ｂｅ、Ｓｂ、Ｃｄ、Ａｓ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｂ、Ｃ、Ａｇ及びミッシュメタルからなる群より選ばれた１種又は２種以上を合計で０．００１～１０質量％、並びに１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなるＣｕ－Ｍｎ－Ａｌ系合金材を下記［工程１］から［工程５］により製造する製造方法で製造したＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材。

［工程１］では上記組成を与える合金素材を溶解・鋳造し、［工程２］の熱間加工した後に、［工程３］の４００～６００℃で１分～１２０分の中間焼鈍と［工程４］の加工率３０％以上の冷間加工とを少なくとも各１回以上この順に行い、その後、下記熱処理［工程５］を行う。

［工程５］の前記熱処理は、室温からβ単相になる温度域まで０．２℃／分～２０℃／分の昇温速度で加熱して、該加熱温度に保持してなる熱処理と、その後の急冷の各工程である。

[0008] 本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材は、超弾性特性として６％ひずみ負荷後の残留ひずみが１．０％以下、破断伸びが６％以上であることが好ましい。

ここで、超弾性特性に優れるとは、所定の負荷歪または負荷応力を与えた後、荷重を除荷した後に残留する歪みを残留歪みと言うがこれが小さいことを言い、この残留歪が小さいほど望ましい。本発明においては、６％変形後の残留ひずみが通常１．０％以下、好ましくは０．５％以下、さらに好ましくは０．２％以下であることをいう。また、実質的にβ単相からなる再結晶組織を有するとは、再結晶組織中でβ相の占める割合が通常９０％以上、好ましくは９５％以上であることをいう。

発明の効果

[0009] 本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系超弾性合金材は、超弾性特性が要求される種々の用途に用いることができ、例えば、携帯電話のアンテナやメガネフレームの他に、医療製品として歯列矯正ワイヤー、ガイドワイヤー、ステント、

巻き爪矯正具や外反母趾補装具への適用が期待される。さらに本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系超弾性合金材は、その優れた超弾性特性のために、制震材として好適なものである。

[0010] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１（ａ）は、本発明で規定する結晶方位＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°（斜線を付した領域及び交差線を付した領域）及び好ましくは２０°～５０°（交差線を付した領域のみ）の範囲を模式的に示す逆極点図を用いた結晶方位分布図であり、図１（ｂ）は、本発明で規定する＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２０°（好ましくは０°～１０°）の範囲を模式的に示す逆極点図を用いた結晶方位分布図である。図１（ｃ）は、＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°（好ましくは２０°～５０°）であり、かつ、＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２０°（好ましくは０°～１０°）であって、これらの両方を満たす領域を模式的に示す逆極点図を用いた結晶方位分布図である。

[図2]図２（ａ）～（ｃ）は、中間焼鈍温度が図２（ａ）では４５０℃、図２（ｂ）では５５０℃、図２（ｃ）では６００℃であった場合の、加工方向（ＲＤ）の結晶配向をＥＢＳＤで測定した逆極点図（上段、中段）を、各々のＥＢＳＤのＲＤのカラーマップ（下段、図中では白黒で示した。）と併せて示す。図２（ｄ）は、Ｃｕ－Ａｌ－Ｍｎ合金材の変態歪量の結晶方位依存性を逆極点図中に該歪量の等高線で示した説明図である。

[図3]図３は、各冷間伸線前に中間焼鈍温度４５０℃での中間焼鈍と、加工率４７．４％→４６．１％→５０．４％の３回の冷間伸線との組合せを３回行って調製した線径０．７５ｍｍの線材における、加工方向（ＲＤ）の結晶方位をＥＢＳＤで測定した結果の逆極点図を示す。

[図4]図４は、加工プロセスチャートの代表例を示し、図４（ａ）は熱処理の加熱処理［工程５－１］を徐昇温１．０℃／分で行う本発明の製造方法の加

工プロセスの一例を示すチャートであり、図４（ｂ）は熱処理の加熱処理［工程５－１］を急昇温９０℃／分で行う比較例の製造方法の加工プロセスの一例を示すチャートである。

[図5a]図５（ａ）は、図４（ａ）のプロセスによって得られた超弾性特性としての残留歪を示す応力－歪曲線（Ｓ－Ｓ曲線）である。

[図5b]図５（ｂ）は、図４（ｂ）のプロセスによって得られた超弾性特性としての残留歪を示す応力－歪曲線（Ｓ－Ｓ曲線）である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材は、所定の中間焼鈍と冷間加工を行い、焼き入れ前の最終溶体化処理での加熱を徐昇温で行うことによって集合組織が集積し所定の結晶配向を有することで、安定的に良好な超弾性を奏する。

本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材の形状には特に制限はなく、板、線（本発明における線は棒も含むものとする。）、管などの形状とすることができる。

[0013] ＜集合組織制御＞

本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系超弾性合金材は、最終仕上げ材の結晶方位を電子背面散乱パターン測定法により加工方向で測定した場合に、全結晶粒の内の７０％以上の結晶粒が結晶方位＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°の範囲内、好ましくは２０°～５０°の範囲内に存在する集合組織を有する。さらに好ましくは全結晶粒の内の８０％以上の結晶粒、特に好ましくは全結晶粒の内の９０％以上の結晶粒が、結晶方位＜００１＞方位からのずれ角度が２０°～５０°の範囲内に存在する集合組織を有する。なぜならば、結晶粒の集積により特性がより向上するからである。本発明によれば、前記特定の集積状態に組織を制御することによって、安定的に良好な超弾性特性を得ることができる。この場合、変態歪量が４～９％で、安定した形状記憶特性及び超弾性特性を奏する。このような集合組織の結晶方位の分布の様子を模式的に図１（ａ）の逆極点図に示した。図１（ａ）に示したように

、＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°である範囲は、図中で斜線を付した領域及び交差線を付した領域であり、＜００１＞方位からのずれ角度が２０°～５０°である範囲は、図中で交差線を付した領域のみである。

さらに、全結晶粒の内の５０％以上の結晶粒が結晶方位＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２０°の範囲内に存在することが好ましい。全結晶粒の内の７０％以上の結晶粒が結晶方位＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２０°の範囲内に存在することが、より好ましい。さらに好ましくは全結晶粒の内の３０％以上の結晶粒が結晶方位＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～１０°の範囲内に存在し、より好ましくは全結晶粒の内の５０％以上の結晶粒が結晶方位＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～１０°の範囲内に存在し、特に好ましくは全結晶粒の内の７０％以上の結晶粒が、結晶方位＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～１０°の範囲内に存在する集合組織を有する。この場合、変態歪量が５～８％で、より安定で良好な形状記憶特性及び超弾性特性を奏する。このような集合組織の結晶方位の分布の様子を模式的に図１（ｂ）の逆極点図に示した。

なお、図１（ｃ）の逆極点図（結晶方位分布図）に、＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°（実際には２０°～５０°）であり、かつ、＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２０°であって、これらの両方を満たす領域（図中、斜線を付した領域及び交差線を付した領域）と、＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°（実際には２０°～５０°）であり、かつ、＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～１０°であって、これらの両方を満たす領域（図中、交差線を付した領域のみ）とを、模式的に示した。

[0014] 本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材は、以上の再結晶集合組織を有する材料である。

さらに、本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材は、実質的にβ単相である。ここで、実質的にβ単相であるとは、β相以外の例えばα相などの存在割合が通常１０％以下で、望ましくは５％以下あることをいう。

例えば、Ｃｕ－８．１質量％Ａｌ－１１．１質量％Ｍｎ合金は、９００℃

ではβ（ＢＣＣ）単相であるが、７００℃以下ではα（ＦＣＣ）相＋β相の２相である。この２相域を生じる温度域での中間焼鈍と加工率３０％以上の冷間加工を繰り返すと、再結晶集合組織は所定の温度範囲内で焼鈍することにより、結晶方位の集積が顕著になることが分かった。この様子を図２に示した。図２（ａ）～２（ｃ）には、９００℃での熱処理とその後の焼入れ後における加工方向（ＲＤ）の結晶配向をＥＢＳＤで測定した結果を示す。図からわかるように、中間焼鈍温度４５０℃の図２（ａ）の方が、中間焼鈍温度５５０℃の図２（ｂ）や中間焼鈍温度６００℃の図２（ｃ）よりも、所望の集積度がより高くなっている。本発明においては、結晶方位＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°の範囲内、好ましくは２０°～５０°の範囲内に存在する結晶粒が多ければ多い程好ましい。また、このように中間焼鈍温度が低い程、＜１１１＞方位の存在頻度がより低くなる。本発明においては、＜１１１＞方位の存在頻度が低ければ低い程好ましい。

本発明においては、これらの＜００１＞方位や＜１０１＞方位への集積の度合いを、ＳＥＭ－ＥＢＳＤで測定する。その具体的な測定方法を以下に説明する。

後述の超弾性特性評価のための引張試験後に標点距離間の部分を切断して、導電性樹脂に埋め込み、振動式バフ仕上げ（研磨）する。ＥＢＳＤ法により、約４００μｍ×５５０μｍの測定領域で、スキャンステップが５μｍの条件で測定を行う。この測定を引張試験片のゲージ長のほぼ全長（２５ｍｍ）に渡って測定する。ＯＩＭソフトウェア（商品名、ＴＳＬ社製）を用い、全測定結果から得られた結晶配向を逆極点図上にプロットさせる。上記の通り、＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°（好ましくは２０°～５０°）の結晶粒の原子面の面積と、＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２０°（好ましくは０°～１０°）の結晶粒の原子面の面積とを、それぞれ求めて、該面積を全測定面積で割ることで、＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°（好ましくは２０°～５０°）の領域の割合と、＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２０°（好ましくは０°～１０°）の領域の割

合とを得る。

[0015] 本件技術分野においては、結晶方位が揃わないでランダムに多数の結晶粒が存在しても、これがバンブー組織であれば、各方位の変態歪量の平均の歪が超弾性として得られることがある。この場合には、結果として、本発明で規定する所定の集合組織における＜１０１＞の変態歪と大体同じ程度になる場合もあり得る。例えば、ランダムに数個の結晶粒しか存在しない状況であっても、平均として１０％近い超弾性歪を奏する場合もあり、これが３％程度の場合もある。

そこで、この超弾性特性の発現にムラが生じないことが、本発明において所定の集合組織とすることの意義である。つまり、本発明によれば、所定の集合組織を形成させることで、超弾性特性やそれに応じた降伏応力が安定して得られる。これは従来の手段からは予想外のことである。

（結晶方位の存在頻度の測定方法）

本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材は実質的にβ単相からなり、β単相の結晶方位が加工方向に揃った再結晶組織を有するが、電子背面散乱パターン法により測定したこの結晶組織の結晶方位の存在頻度（結晶方位の揃え具合を表す値）をｆ（ｇ）で表すと、次式により求めることができる。

ｆ（ｇ）・Ｖ＝ｄＶ／ｄｇ

（ただし、Ｖは全結晶粒の体積であり、ｇは結晶方位であり、ｄＶ／ｄｇは結晶方位ｇにおける微小方位空間ｄｇに含まれる結晶粒の体積である。）

以上のように、加工方向における＜１０１＞方向の結晶方位の存在頻度を求めることができる。ここで、例えば、加工方向における＜１０１＞結晶方位の存在頻度は、加工方向に全くない場合を「０」とし、結晶方位が完全にランダムになっている場合を「１」とし、完全に加工方向に揃っている場合を「∞」として、表わすことができる。＜００１＞結晶方位についても同様に求めることができる。以上のように、本発明例と比較例の各試料について、＜１０１＞方位の存在頻度と＜００１＞方位の存在頻度を求めた。

（結晶方位の集積について）

加工方向における＜１０１＞、＜００１＞結晶方位などの存在頻度と超弾性特性との関係は、以下のように考えられる。

加工方向における＜１０１＞結晶方位の存在頻度の値が大きいほど、特定の方向に結晶方位が揃っていることになるので、超弾性特性を向上させるには好ましい。逆に、加工方向における＜１０１＞方向の結晶配向の存在頻度が小さすぎると、本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材は超弾性特性が低下し、＜００１＞方向の結晶方位の存在頻度は、少なくなるほど超弾性特性の向上には好ましい。もちろん形状記憶特性についても同様の傾向を示す。

なお、各方位について、＜１０１＞と＜０１１＞は＜１１０＞と等価であり、＜００１＞と＜０１０＞は＜１００＞と等価である。

[0016] ＜Ｃｕ－Ａｌ－Ｍｎ系超弾性合金材の製造方法＞

本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系の超弾性銅基合金材において、上記のような安定的に良好な超弾性特性を奏する超弾性合金材を得るための製造条件としては、下記のような製造工程を挙げることができる。また、好ましい製造プロセスの一例を図４（ａ）に示した。

製造工程全体の中で特に、中間焼鈍温度を４００～６００℃の範囲とし、冷間圧延率もしくは冷間伸線の加工率を３０％以上の範囲とすることにより、安定的に良好な超弾性特性を奏するＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材が得られる。これに加えて、熱処理における昇温速度を所定の遅い範囲に制御することが好ましい。ここで、熱処理としては、まず、室温から昇温した後に、急冷してなる溶体化処理を行うものである。ここで、前記熱処理における昇温速度を遅くする（本書では、これを徐昇温ともいう）ことが好ましい。徐昇温時の昇温速度は、好ましくは２０℃／分以下であり、さらに好ましくは５℃／分以下であり、さらに好ましくは０．２℃／分～３．３℃／分であり、特に好ましくは１℃／分～３．３℃／分である。また、熱処理に関しては、前記加熱処理後に溶体化処理する為の冷却は、急速冷却（いわゆる、焼きいれ）するものとする。この急冷は、例えば、前記熱処理に付した本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材を冷却水中に投入する水冷によって行うことができる

。

[0017] 好ましくは、次のような製造工程が挙げられる。

溶解・鋳造［工程１］、熱間圧延又は熱間鍛造の熱間加工［工程２］の後、４００～６００℃１分～１２０分の中間焼鈍［工程３］と、その後に、加工率３０％以上の冷間圧延又は冷間伸線［工程４］とを行う。ここで、中間焼鈍［工程３］と冷間圧延又は冷間伸線［工程４］とはこの順で１回ずつ行ってもよく、この順で２回以上繰り返して行ってもよい。その後、熱処理［工程５］を行う。

前記熱処理［工程５］は、室温から加熱温度までを通常２０℃／分以下、好ましくは５℃／分以下、さらに好ましくは０．２～３．３℃／分、特に好ましくは１℃／分～３．３℃／分の昇温速度で加熱して、該加熱温度に５分～１２０分保持してなり、該加熱温度をβ単相温度域である７００℃～９５０℃（好ましくは８００～９００℃）とする熱処理［工程５－１］と、その後の急冷［工程５－２］、例えば水冷の各工程を有してなる。

前記熱処理［工程５］の後には、８０～２５０℃で５～６０分の時効熱処理［工程６］を施すことが好ましい。時効温度が低すぎるとβ相は不安定であり、室温に放置しているとマルテンサイト変態温度が変化することがある。逆に時効温度が２５０℃超であるとα相の析出が起こり、形状記憶特性や超弾性が著しく低下する傾向がある。

[0018] 中間焼鈍［工程３］と冷間圧延又は冷間伸線［工程４］を繰り返し行うことで、結晶方位をより好ましく集積させることができる。中間焼鈍［工程３］と冷間圧延又は冷間伸線［工程４］の繰り返し数は、好ましくは２回以上、さらに好ましくは３回以上である。この繰り返し数に特に上限はないが、通常１０回以下であり、好ましくは７回以下である。前記中間焼鈍［工程３］と前記加工［工程４］の繰り返し回数が多いほど＜１０１＞方位に向かう集積度合いが高まり特性が向上するためである。

[0019] 各工程の好ましい条件は次の通りである。

中間焼鈍［工程３］は、４００～６００℃で１分～１２０分とする。この

中間焼鈍温度はこの範囲内でより低い温度とすることが好ましいが、好ましくは４５０～５５０℃、特に好ましくは４５０～５００℃、とする。焼鈍時間は１分～１２０分が好ましく、試料サイズの影響を考慮してもφ２０ｍｍの丸棒ならば１２０分で十分である。

冷間圧延又は冷間伸線［工程４］は加工率３０％以上とすることが好ましい。好ましくは４０％以上、さらに好ましくは４５％以上～７５％以下、特に好ましくは４５％以上～６０％以下の加工率である。ここで、加工率は次の式で定義される値である。

加工率（％）　＝　（A_1-A_2）／A_1　×　１００

A_1は冷間圧延もしくは冷間伸線前の断面積（mm^2）であり、A_2は冷間圧延もしくは冷間伸線後の断面積（mm^2）である。

前記熱処理［工程５］においては、熱処理［工程５－１］で加熱する際には、β単相温度域である７００℃～９５０℃までの昇温速度は通常２０℃／分以下であり、好ましくは５℃／分以下、さらに好ましくは０．２～３．３℃／分、特に好ましくは１℃／分～３．３℃／分である。前記熱処理［工程５－１］での昇温速度を前記規定の遅い速度（徐昇温）とすることで、結晶方位の変化を防止することができる。

急冷［工程５－２］時の冷却速度は、通常３０℃／秒以上、好ましくは１００℃／秒以上、さらに好ましくは１０００℃／秒以上とする。

最後の任意の時効熱処理［工程６］は、通常３００℃未満、好ましくは８０～２５０℃で５～６０分行うことが好ましい。

[0020] ＜Ｃｕ－Ａｌ－Ｍｎ系超弾性合金材の組成＞

本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材は、高温でβ相単相に、低温でβ＋αの２相組織になる銅合金からなり、少なくともＡｌ及びＭｎを含有している。本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材は、３～１０質量％のＡｌ、及び５～２０質量％のＭｎを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有する。Ａｌ元素の含有量が少なすぎると、β単相を形成できず、また多すぎると極めて脆くなる。Ａｌ元素の含有量はＭｎ元素の含有量に応じて変化する

が、好ましいＡｌ元素の含有量は７～９質量％である。Ｍｎ元素を含有することにより、β相の存在範囲が低Ａｌ側へ広がり、冷間加工性が著しく向上するので、成形加工が容易になる。Ｍｎ元素の添加量が少なすぎると満足な加工性が得られず、かつβ単相の領域を形成することができない。またＭｎ元素の添加量が多すぎると、十分な形状回復特性が得られない。好ましいＭｎの含有量は８～１３質量％である。上記組成のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ合金材は熱間加工性及び冷間加工性に富み、冷間で２０％～９０％又はそれ以上の加工率が可能になり、板、線（棒）の他に、従来困難であった極細線、箔、パイプ等にも容易に成形加工することができる。

[0021] 上記必須の添加成分元素以外に、本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材はさらに、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ｐ、Ｂｅ、Ｓｂ、Ｃｄ、Ａｓ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｂ、Ｃ、Ａｇ及びミッシュメタルからなる群より選ばれた１種又は２種以上を含有することができる。これらの元素は冷間加工性を維持したまま結晶粒を微細化してＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材の強度を向上させる効果を発揮する。これらの添加元素の含有量は合計で０．００１～１０質量％であるのが好ましく、特に０．００１～５質量％が好ましい。これら元素の含有量が多すぎるとマルテンサイト変態温度が低下し、β単相組織が不安定になる。これらの任意添加成分元素としては、結晶粒の微細化や銅合金の高強度化などの為に銅基合金に通常含有させて用いられる前記の各種元素を用いることができる。

[0022] Ｃｏ、Ｆｅ、Ｓｎは基地組織の強化に有効な元素である。ＣｏはＣｏＡｌの形成により結晶粒を粗大化するが、過剰になると合金の靭性を低下させる。Ｃｏの好ましい含有量は０．００１～２質量％である。Ｆｅの好ましい含有量は０．００１～３質量％である。Ｓｎの好ましい含有量は０．００１～１質量％である。

Ｔｉは阻害元素であるＮ及びＯと結合し酸窒化物を形成する。またＢとの複合添加によってボライドを形成し、結晶粒を微細化し、強度を向上させる。Ｔｉの好ましい含有量は０．００１～２質量％である。

Ｖ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｚｒは硬さを高める効果を有し、耐摩耗性を向上させる。またこれらの元素はほとんど基地に固溶しないので、β相（ｂｃｃ結晶）として析出し、結晶粒の微細化に有効である。Ｖ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｚｒの好ましい含有量はそれぞれ０．００１～１質量％である。

[0023] Ｃｒは耐摩耗性及び耐食性を維持するのに有効な元素である。Ｃｒの好ましい含有量は０．００１～２質量％である。Ｓｉは耐食性を向上させる効果を有する。Ｓｉの好ましい含有量は０．００１～２質量％である。Ｗは基地にほとんど固溶しないので、析出強化の効果がある。Ｗの好ましい含有量は０．００１～１質量％である。

[0024] Ｍｇは阻害元素であるＮ及びＯを除去するとともに、阻害元素であるＳを硫化物として固定し、熱間加工性や靭性の向上に効果がある。多量の添加は粒界偏析を招き、脆化の原因となる。Ｍｇの好ましい含有量は０．００１～０．５質量％である。

Ｐは脱酸剤として作用し、靭性向上の効果を有する。Ｐの好ましい含有量は０．０１～０．５質量％である。Ｂｅ、Ｓｂ、Ｃｄ、Ａｓは基地組織を強化する効果を有する。Ｂｅ、Ｓｂ、Ｃｄ、Ａｓの好ましい含有量はそれぞれ０．００１～１質量％である。

[0025] Ｚｎは形状記憶処理温度を上昇させる効果を有する。Ｚｎの好ましい含有量は０．００１～５質量％である。Ｂ、Ｃは結晶組織を微細化する効果がある。特にＴｉ、Ｚｒとの複合添加が好ましい。Ｂ、Ｃの好ましい含有量は０．００１～０．５質量％である。

Ａｇは冷間加工性向上させる効果がある。Ａｇの好ましい含有量は０．００１～２質量％である。ミッシュメタルは結晶粒を微細化する効果を有する。ミッシュメタルの好ましい含有量は０．００１～５質量％である。

[0026] なお、本発明の超弾性Ｃｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材は、Ｎｉ含有量を１質量％以下とすることが好ましく、より好ましくは０．１５質量％以下であり、Ｎｉを全く含有しないことが特に好ましい。Ｎｉを多量に含有すると、集合組織制御は容易であるが、先に説明した焼入れ性が低下するためである。

[0027] ＜物性＞

本発明の超弾性Ｃｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材は、以下の物性を有する。

超弾性特性として、６％変形後の残留歪は、通常１．０％以下、好ましくは０．５％以下、さらに好ましくは０．２％以下である。

伸び（破断伸び）は、通常６％以上、好ましくは８％以上、さらに好ましくは１０％以上である。

さらに、前記超弾性特性としての残留歪および伸びは、同一材料から何点か供試材を切り出して測定してもその性能にムラがない。ここで、ムラがあるとは、前記残留歪および伸びがそれぞれ、同一材料から例えば２０の供試材を切り出して測定した場合に、１つ以上の供試材が、残留歪は１．０％を超える値となるか、伸びが６％未満の値であることをいう。

[0028] 本発明のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材の形状には特に制限はなく、例えば板、線（棒）など種々の形状とすることができる。これらのサイズにも特に制限はないが、例えば、板であれば厚さ０．１ｍｍ～１５ｍｍのサイズ、線であれば直径０．１ｍｍ～５０ｍｍあるいは用途によっては直径８ｍｍ～１６ｍｍのサイズと、それぞれすることができる。

実施例

[0029] 以下に、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

[0030] 実施例１

板材のサンプル（供試材）は以下の条件で作製した。

表１－１、表１－２に示す組成を与える銅合金として、純銅、純Ｍｎ、純ＡｌをＨｆ高周波誘導溶解した。溶製した銅合金を冷却し、外径８０ｍｍ×長さ３００ｍｍの鋳塊（インゴット）を得た。得られた鋳塊を８００℃で熱間圧延した後、本発明の実施例では図４（ａ）、比較例では図４（ｂ）にそれぞれ示した加工プロセスに従って、表２－１～表２－４に示す種々の条件で中間焼鈍と冷間圧延を１回ずつあるいは複数回繰り返し行うことで表２－１～表２－４に示す厚さの薄板材を作製した。図４（ａ）及び図４（ｂ）は、そ

れぞれ代表例のプロセスを示すチャートであって、中間焼鈍の温度と時間、冷間加工の加工率、冷間加工前後の線径や板厚、さらに中間焼鈍と冷間加工の繰り返し数は、表２－１～表２－４に示したように変更して実施した。表２－１～表２－４では、各回の冷間圧延における加工率を「冷間加工率（％）」の欄に左から右に一回目の加工率→二回目の加工率→三回目→…の加工率として順に示す。また、この中間焼鈍と冷間圧延の繰り返し数を「冷間加工のサイクル数（回）」として示す。得られた各薄板材から圧延方向に平行に長さ１５０ｍｍ×幅２０ｍｍの小片を切り出し、該小片に本発明の実施例では図４（ａ）、比較例では図４（ｂ）にそれぞれ示した加工プロセスに従って、熱処理を施し、水冷により急冷してβ（ＢＣＣ）単相の試料を得た。各試料に必要に応じて２００℃で１５分間の時効熱処理を施した。

[0031] 組織観察には光学顕微鏡、結晶方位解析にはＥＢＳＤをそれぞれ用いた。超弾性特性の評価は、引張試験による応力印加ー除荷を行って、応力ー歪曲線（Ｓ－Ｓカーブ）を求め、残留歪および伸びを求めて評価した。引張試験は、１つの供試材から２０本（Ｎ＝２０）の試験片を切り出して試験した。以下の試験結果は、残留ひずみは２０本の中での最大値、伸びは２０本の中での最小値である。これは、特性の発現にムラがなく精確かつ均質に安定して良好な特性が得られているかを評価するためである。

以下に各試験及び評価の方法について詳述する。

[0032] ａ．再結晶集合組織配向

後述の超弾性特性評価のための引張試験後に標点距離間の部分を切断して、導電性樹脂に埋め込み、振動式バフ仕上げ（研磨）した。ＥＢＳＤ法により、約４００μｍ×５５０μｍの測定領域で、スキャンステップが５μｍの条件で測定を行った。この測定を引張試験片のゲージ長のほぼ全長（２５ｍｍ）に渡って測定した。ＯＩＭソフトウェア（ＴＳＬ社製）を用い、全測定結果から得られた結晶配向を逆極点図上にプロットさせた。上記の通り、＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°の範囲内と２０°～５０°の範囲内の結晶粒の原子面の面積と、＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２

０°の範囲内と０°～１０°の範囲内の結晶粒の原子面の面積とを、それぞれ求めて、該面積を全測定面積で割ることで、＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°の範囲内と２０°～５０°の範囲内の領域の割合と、＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２０°の範囲内と０°～１０°の範囲内の領域の割合とを得た。以下の表中には、これを単に「再結晶集合組織配向」として示す。

[0033] ＜００１＞方位からのずれ角度については、この＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°の領域の割合（ａ）が、７０％以上であった場合を良好であるとして「○」と示し、７０％未満であった場合を不合格であったとして「×」と示した。

＜００１＞方位からのずれ角度については、この＜００１＞方位からのずれ角度が２０°～５０°の領域の割合（ｂ）が、９０％以上であった場合を優れるとして「◎」と示し、８０％以上９０％未満であった場合を良好であるとして「○」と示し、７０％以上８０％未満であった場合を可として「△」と示し、７０％未満であった場合を不合格であったとして「×」と示した。

また、＜１０１＞方位からのずれ角度については、この＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２０°の領域の割合（ｃ）が、７０％以上であった場合を良好であるとして「○」と示し、５０％以上７０％未満であった場合を可として「△」と示し、５０％未満であった場合を不合格であったとして「×」と示した。

さらに＜１０１＞方位からのずれ角度０°～１０°の領域の割合（ｄ）が７０％以上であった場合を優れるとして「◎」と示し、５０％以上７０％未満であった場合を良好として「○」で示し、３０％以上５０％未満であった場合を可として「△」で示し、３０％未満であった場合を不合格として「×」で示した。

[0034] なお、下記本発明例１２の線材について、加工方向（ＲＤ）の結晶方位をＥＢＳＤで測定した結果を図３に示す。このものは、図３の逆極点図から分

かるように、本発明で規定する特に好ましい集合組織を有している。

これとは別に、本発明例と比較例の各試料について、＜１０１＞方位の存在頻度と、＜００１＞方位の存在頻度とを、前記と同様にしてＥＢＳＤ法で測定した。

[0035] ｂ．超弾性特性［６％変形後の残留歪（％）］

引張り試験を行って、応力－歪曲線（Ｓ－Ｓカーブ）を求め、残留歪をもとめて評価した。

各供試材から長さ１５０ｍｍの２０の試験片を切り出して試験に供した。６％変形後の残留歪を応力－歪曲線（Ｓ－Ｓカーブ）から求めて、値を以下の表に示した。

試験条件は、標点距離２５ｍｍで、歪量を１％から１％ずつ８％まで暫時増加させながら、異なる水準の所定歪を繰り返し負荷する歪の負荷と、除荷とを交互に繰り返えす引張試験を、試験速度２％／分で行ったが、ここでの歪負荷のサイクルは、０ＭＰａ（荷重零での歪み）→１％→０ＭＰａ→２％→０ＭＰａ→３％→０ＭＰａ→４％→０ＭＰａ→５％→０ＭＰａ→６％→０ＭＰａ→７％→０ＭＰａ→８％→０ＭＰａとした。

残留歪が０．２％以下であった場合を超弾性特性が優れるとして「◎」、残留歪が０．２％を超えかつ０．５％以下であった場合を超弾性特性が良好であるとして「○」、残留歪が０．５％を超えかつ１．０％以下であった場合を超弾性特性が合格であったとして「△」、残留歪が１．０％を超えて大きかった場合を超弾性特性が不合格であったとして「×」と、それぞれ判断して示す。

代表的な残留歪について、図５に応力－歪曲線（Ｓ－Ｓカーブ）を示した。図５（ａ）は本発明例であって中間焼鈍温度４５０℃で加工プロセスを３回繰り返した線材（本発明例１２）を、図５（ｂ）は比較例であって中間焼鈍温度４５０℃で加工プロセスを２回繰り返した線材（表には示していない比較例）を、それぞれ示す。

[0036] ｃ．伸び（ＥＩ）（％）

破断伸びをＪＩＳＨ７１０３に規定の方法に従って測定した。

伸びが１０％以上を優れるとして「◎」、８％以上で１０％未満を良好として「○」、６％以上で８％未満を可として「△」、６％未満を劣るとして「×」と示した。

[0037] ｄ．焼入れ感受性

焼入れ感受性は、熱処理後にサンプルを冷却速度３００℃／秒で冷却した場合におけるα相の析出量をＳＥＭ像の画像解析による体積分率で評価した。

α相の体積分率が１０％未満を焼入れ感受性が優れるとして「○」と示し、１０％以上を焼入れ感受性が劣るとして「×」と示した。

[0038] 実施例２

線材（棒材）のサンプル（供試材）は以下の条件で作製した。

表１－１、表１－２に示す組成を与える銅合金として、純銅、純Ｍｎ、純ＡＩを高周波誘導溶解した。溶製した銅合金を冷却し、直径８０ｍｍで長さ３００ｍｍのインゴットを得た。このインゴットを熱間鍛造して直径２０ｍｍの丸棒材を得た。

この丸棒材を必要によりさらに（１）熱間鍛造して、あるいは（２）冷間伸線して、表２－１～表２－４に示す直径の線材を次のようにして得た。

前記板材の場合と同様に、本発明の実施例では図４（ａ）、比較例では図４（ｂ）にそれぞれ示した加工プロセスに従って、表２－１～表２－４に示す種々の条件で中間焼鈍と冷間伸線を１回ずつあるいは複数回繰り返し行うことで表２－１～表２－４に示す直径の線材を作製した。各サイズへの伸線前に、表２－１～表２－４記載の中間焼鈍温度で中間焼鈍熱処理を行った。

以下に、代表的な加工プロセスの２つの例を、線径と加工率と合わせて示す。

[0039] （伸線条件１）

丸棒直径φ１８ｍｍ×Ｌ５００ｍｍ（鍛造上り）

→丸棒直径φ１４ｍｍ×Ｌｍｍ（伸線上り）（加工率４０％）

→丸棒直径φ１０ｍｍ×Ｌｍｍ（伸線上り）（加工率４９％）

→丸棒直径φ７ｍｍ×Ｌｍｍ（伸線上り）（加工率５１％）

→丸棒直径φ５ｍｍ×Ｌｍｍ（伸線上り）（加工率４９％）

→丸棒直径φ４ｍｍ×Ｌｍｍ（伸線上り）（加工率３６％）

→丸棒直径φ３ｍｍ×Ｌｍｍ（伸線上り）（加工率４４％）

→丸棒直径φ２ｍｍ×Ｌｍｍ（伸線上り）（加工率５６％）

前記板材の場合と同様に、本発明の実施例では図４（ａ）、比較例では図４（ｂ）にそれぞれ示した加工プロセスに従って、表２－１～表２－４に示す種々の条件で中間焼鈍と冷間伸線を１回ずつあるいは複数回繰り返し行うことで表２－１～表２－４に示す直径の線材を作製した。各サイズへの伸線前に、表２－１～表２－４記載の中間焼鈍温度で中間焼鈍熱処理を行った。

[0040] （伸線条件２）

熱間鍛造、伸線加工で、直径２．０ｍｍの粗線を得た。この粗線に対して、前記板材の場合と同様に、本発明の実施例では図４（ａ）、比較例では図４（ｂ）にそれぞれ示した加工プロセスに従って、表２－１～表２－４に示す種々の条件で中間焼鈍と冷間伸線を１回ずつあるいは複数回繰り返し行うことで表２－１～表２－４に示す直径の線材を作製した。各サイズへの伸線前に、表２－１～表２－４記載の中間焼鈍温度で中間焼鈍熱処理を行った。

中間焼鈍温度：表２－１～表２－４に記載の通り

中間焼鈍→冷間伸線の加工サイクル数：表２－１～表２－４に記載の通り

ここで、中間焼鈍条件と冷間伸線の加工率は、例えば、以下の通りとした。

１回目の中間焼鈍：前記中間焼鈍温度で３０分

→１回目の冷間伸線：加工率４７．４％（線径２．０ｍｍ→１．４５ｍｍ）

→２回目の中間焼鈍：前記１回目と同じ中間焼鈍温度で３０分

→２回目の冷間伸線：加工率４６．１％（線径１．４５ｍｍ→１．０７ｍｍ）

→３回目の中間焼鈍：前記１回目及び２回目と同じ中間焼鈍温度で３０分

→３回目の冷間伸線：加工率５０．４％（線径１．０７ｍｍ→０．７５ｍｍ）

２回目、３回目の熱処理と加工は、行ったものと行わなかったものとがある。

[0041] また、上記２つの伸線条件から、加工率や線径を表２－１～表２－４に記載の通りに適宜変更して、同様の加工工程を経て所望の線径の線材に加工した。

[0042] 別に、熱処理での昇温［工程５－１］を３０℃／分や９０℃／分などの急昇温で行う以外は同様にして、表２－１～表２－４に記載の比較例の板材と線材を得た。これらは、本発明で規定する所定の集合組織を有さないことをＥＢＳＤで確認した。

[0043] 他の比較例として、表１－１、表１－２に記載の本発明で規定する範囲外の高含有量でＮｉを含有する銅合金材を用いて、同様にして表２－１～表２－４に記載の線材を得た。これらは、焼き入れ後の超弾性特性が悪いことを確認した。

[0044] 得られたＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金線材について、前記板材と同様にして各種の特性を試験、評価した。

結果を表３－１～表３－４に示す。

[0045]

[表1-1]

表1-1

合金No.	添加元素(質量%)			備考
	Al	Mn	その他	
1	8.1	10.7	-	発明例
2	8.1	11.1	-	
3	7.6	8.7	-	
4	8.7	8.8	-	
5	7.6	12.7	-	
6	8.7	12.7	-	
7	8.1	10.2	Co 0.5	
8	8.0	9.0	Ni 1	
9	8.1	10.2	Ni 0.15	
10	6.2	19.9	-	
11	3.1	19.9	-	
12	9.9	5.1	-	
13	8.0	9.0	Ni 2	比較例
14	8.0	9.0	Ni 2, Fe 0.5	

注: 「-」は含有せず
残部は銅と不可避不純物

[0046] [表1-2]

表1-2

合金No.	添加元素(質量%)													備考
	Al	Mn	Fe	Ti	V	Cr	Si	Sn	Zn	B	C	Pr	Nd	
15	8.1	10.2	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
16	8.1	10.2	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
17	8.1	10.2	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	
18	8.1	10.2	-	-	-	0.5	-	0.1	-	0.003	-	-	-	
19	8.1	10.2	-	0.3	-	-	0.05	-	-	-	0.003	-	-	
20	8.1	10.2	-	-	0.1	-	-	0.5	-	-	-	-	-	
21	8.1	10.2	-	-	0.1	-	-	-	0.5	-	-	-	-	
22	8.1	10.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.01	
23	8.1	10.2	-	-	-	0.4	-	0.1	-	-	-	-	-	
24	8.1	10.2	-	0.2	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	

注: 「-」は含有せず
残部は銅と不可避不純物

[0047]

[表2-1]

表2－1

備考	合金No.	中間焼鈍温度(℃)	中間焼鈍時間(分)	冷間加工率(%)	供試材の形状	供試材のサイズ板厚又は線径(mm)	冷間加工のサイクル数(回)	熱処理中でβ相温度への昇温速度(℃/分)
本発明例 1	1	400	30	47.4	線	1.45	1	1.0
本発明例 2	1	400	30	47.4+46.1	線	1.07	2	1.0
本発明例 3	1	400	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 4	1	400	30	50	板	2	1	3.3
本発明例 5	1	400	30	50+50	板	1	2	3.3
本発明例 6	1	400	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 7	1	400	30	50+50+50	板	0.5	3	5.0
本発明例 8	1	400	30	50+50+50	板	0.5	3	20
本発明例 9	1	450	30	47.4	線	1.45	1	0.2
本発明例 10	1	450	30	47.4	線	1.45	1	1.0
本発明例 11	1	450	30	47.4+46.1	線	1.07	2	1.0
本発明例 12	1	450	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 13	7	450	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 14	8	450	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 15	1	450	30	40+49+51+49	線	5	4	1.0
本発明例 16	1	450	30	40+49+51+49+36+44+56	線	2	7	1.0
本発明例 17	1	450	30	50	板	2	1	3.3
本発明例 18	1	450	30	50+50	板	1	2	3.3
本発明例 19	1	450	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 20	1	450	30	47.4	線	1.45	1	3.3
本発明例 21	1	450	30	47.4	線	1.45	1	20
本発明例 22	2	500	30	50	板	2	1	3.3
本発明例 23	2	500	30	50+50	板	1	2	3.3
本発明例 24	2	500	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3

[0048] [表2-2]

表2－2

備考	合金No.	中間焼鈍温度(℃)	中間焼鈍時間(分)	冷間加工率(%)	供試材の形状	供試材のサイズ板厚又は線径(mm)	冷間加工のサイクル数(回)	熱処理中でβ相温度への昇温速度(℃/分)
本発明例 25	2	550	30	50+50+50	板	0.5	3	1.0
本発明例 26	1	550	30	47.4	線	1.45	1	1.0
本発明例 27	1	550	30	47.4+46.1	線	1.07	2	1.0
本発明例 28	1	550	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 29	3	550	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 30	4	550	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 31	5	550	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 32	6	550	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 33	7	550	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 34	8	550	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 35	9	550	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
本発明例 36	2	550	30	50	板	2	1	3.3
本発明例 37	2	550	30	50+50	板	1	2	3.3
本発明例 38	2	550	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 39	1	550	30	47.4	線	1.45	1	20
本発明例 40	1	600	10	47.4+46.1	線	1.07	2	1.0
本発明例 41	1	600	5	47.4+46.1	線	1.07	2	1.0
本発明例 42	1	600	1	47.4+46.1	線	1.07	2	1.0
本発明例 43	1	600	120	40+49	線	10	2	1.0
本発明例 44	1	600	90	40+49	線	10	2	1.0
本発明例 45	1	600	60	40+49	線	10	2	1.0
本発明例 46	2	600	30	50+50	板	1	2	3.3
本発明例 47	1	600	30	30	線	16.7	1	3.3
本発明例 48	1	600	30	75	線	1	1	3.3
本発明例 49	2	600	30	50	板	2	1	5.0
本発明例 50	1	600	30	47.4	線	1.45	1	20.0

[0049] [表2-3]

表2－3

備考	合金No.	中間焼鈍温度(℃)	中間焼鈍時間(分)	冷間加工率(%)	供試材の形状	供試材のサイズ板厚又は線径(mm)	冷間加工のサイクル数(回)	熱処理中でβ相温度への昇温速度(℃/分)
本発明例 51	1	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 52	3	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 53	6	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 54	10	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 55	11	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 56	12	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 57	15	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 58	16	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 59	17	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 60	18	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 61	19	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 62	20	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 63	21	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 64	22	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 65	23	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本発明例 66	24	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3

[0050] [表2-4]

表2－4

備考	合金No.	中間焼鈍温度(℃)	中間焼鈍時間(分)	冷間加工率(%)	供試材の形状	供試材のサイズ板厚又は線径(mm)	冷間加工のサイクル数(回)	熱処理中でβ相温度への昇温速度(℃/分)
比較例 1	1	350	30	47.4	線	1.45	1	ー
比較例 2	1	375	30	47.4	線	1.45	1	1.0
比較例 3	13	450	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
比較例 4	14	450	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	1.0
比較例 5	1	450	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	30
比較例 6	1	450	30	47.4+46.1+50.4	線	0.75	3	90
比較例 7	2	500	30	50+50+50	板	0.5	3	90
比較例 8	2	500	30	0	線	20	0	3.3
比較例 9	2	500	30	27	線	17.1	1	3.3
比較例10	2	500	30	27+27	線	14.6	2	3.3
比較例11	2	500	30	27+27+27	線	12.5	3	3.3
比較例12	2	500	30	50+50+50	板	0.5	3	90
比較例13	2	550	30	50+50+50	板	0.5	3	90
比較例14	1	550	30	47.4+46.1	線	1.07	2	90
比較例15	1	600	30	40+49	線	10	2	90
比較例16	1	600	30	40+49+51	板	7	3	90
比較例17	2	600	30	50	板	2	1	90
比較例18	3	600	30	50+50	板	1	2	90
比較例19	1	600	30	50+50+50	板	0.5	3	90
比較例20	2	600	30	50+50+50	板	0.5	3	90
比較例21	2	650	30	50	板	2	1	5.0
比較例22	2	650	30	50+50+50	板	0.5	3	5.0
比較例23	1	650	30	47.4+46.1	線	1.07	2	1.0

注:「ー」は行わなかったことを示す。

[0051]

[表3-1]

表3－1

備考	<001>方位からのずれ角度 0°～50°	<001>方位からのずれ角度 20°～50°	<101>方位からのずれ角度 0°～20°	<101>方位からのずれ角度 0°～10°	<101>方位の存在頻度	<001>方位の存在頻度	超弾性特性[6%変形後の残留歪]	伸び	伸び	焼入れ感受性[α相占有率]	焼入れ感受性[α相占有率]
本発明例 1	○	◎	△	△	6.9	1.0未満	○	0.38%	◎	10.9%	○	0.11%
本発明例 2	○	◎	△	△	6.3	1.0未満	○	0.26%	◎	11.6%	○	0.12%
本発明例 3	○	◎	△	△	8.0	1.0未満	○	0.22%	◎	12.5%	○	0.15%
本発明例 4	○	◎	△	△	7.7	1.0未満	○	0.34%	◎	12.2%	○	0.11%
本発明例 5	○	◎	△	△	6.9	1.0未満	○	0.24%	◎	12.5%	○	0.08%
本発明例 6	○	◎	△	△	7.3	1.0未満	○	0.21%	◎	13.5%	○	0.12%
本発明例 7	○	○	△	△	5.5	1.0未満	△	0.66%	○	8.8%	○	0.16%
本発明例 8	○	△	△	△	3.0	1.0未満	△	0.95%	△	6.4%	○	0.16%
本発明例 9	○	◎	○	○	13.7	1.0未満	◎	0.12%	◎	14.0%	○	0.17%
本発明例 10	○	◎	○	○	14.2	1.0未満	◎	0.11%	◎	13.2%	○	0.13%
本発明例 11	○	◎	○	◎	13.5	1.0未満	◎	0.09%	◎	13.9%	○	0.19%
本発明例 12	○	◎	○	◎	14.2	1.0未満	◎	0.08%	◎	13.3%	○	0.06%
本発明例 13	○	◎	○	◎	13.7	1.0未満	◎	0.08%	◎	14.3%	○	0.08%
本発明例 14	○	◎	○	◎	13.6	1.0未満	◎	0.09%	◎	13.1%	○	1.50%
本発明例 15	○	◎	○	◎	14.9	1.0未満	◎	0.05%	◎	12.9%	○	0.12%
本発明例 16	○	◎	○	◎	13.7	1.0未満	◎	0.08%	◎	14.2%	○	0.13%
本発明例 17	○	◎	○	○	14.3	1.0未満	◎	0.13%	◎	12.1%	○	0.14%
本発明例 18	○	◎	○	◎	13.1	1.0未満	◎	0.06%	◎	13.9%	○	0.12%
本発明例 19	○	◎	◎	◎	14.5	1.0未満	◎	0.08%	◎	13.3%	○	0.14%
本発明例 20	○	◎	○	○	13.2	1.0未満	◎	0.14%	◎	12.3%	○	0.16%
本発明例 21	○	△	○	○	10.9	1.0未満	△	0.90%	△	7.8%	○	0.16%
本発明例 22	○	◎	○	○	14.7	1.0未満	◎	0.18%	◎	12.1%	○	0.17%
本発明例 23	○	◎	○	◎	14.5	1.0未満	◎	0.08%	◎	14.4%	○	0.11%
本発明例 24	○	◎	○	◎	13.4	1.0未満	◎	0.07%	◎	14.3%	○	0.19%

[0052] [表3-2]

表3－2

備考	<001>方位からのずれ角度 0°～50°	<001>方位からのずれ角度 20°～50°	<101>方位からのずれ角度 0°～20°	<101>方位からのずれ角度 0°～10°	<101>方位の存在頻度	<001>方位の存在頻度	超弾性特性[6%変形後の残留歪]	伸び	焼入れ感受性[α相占有率]	伸び	焼入れ感受性[α相占有率]
本発明例 25	○	◎	△	○	11.9	1.0未満	○	0.21%	◎	11.8%	○	0.13%
本発明例 26	○	◎	△	○	11.1	1.0未満	○	0.33%	◎	12.1%	○	0.16%
本発明例 27	○	◎	△	○	10.4	1.0未満	○	0.31%	◎	12.4%	○	0.13%
本発明例 28	○	◎	△	○	11.7	1.0未満	○	0.23%	◎	11.5%	○	0.11%
本発明例 29	○	◎	△	○	10.8	1.0未満	○	0.25%	◎	12.7%	○	0.10%
本発明例 30	○	◎	△	○	11.0	1.0未満	○	0.23%	◎	10.7%	○	0.14%
本発明例 31	○	◎	△	○	10.2	1.0未満	○	0.24%	◎	12.9%	○	0.12%
本発明例 32	○	◎	△	○	11.6	1.0未満	○	0.26%	◎	10.6%	○	0.13%
本発明例 33	○	◎	△	○	11.7	1.0未満	○	0.23%	◎	11.7%	○	0.07%
本発明例 34	○	◎	△	○	11.3	1.0未満	○	0.21%	◎	13.4%	○	1.40%
本発明例 35	○	◎	△	○	11.3	1.0未満	○	0.24%	◎	12.7%	○	0.35%
本発明例 36	○	◎	△	○	11.7	1.0未満	○	0.39%	◎	11.8%	○	0.12%
本発明例 37	○	◎	△	○	11.9	1.0未満	○	0.25%	◎	12.8%	○	0.18%
本発明例 38	○	◎	△	○	10.6	1.0未満	○	0.26%	◎	11.8%	○	0.06%
本発明例 39	○	△	△	○	6.6	1.0未満	△	0.95%	△	7.7%	○	0.18%
本発明例 40	○	◎	△	△	7.9	1.0未満	○	0.35%	◎	11.7%	○	0.20%
本発明例 41	○	◎	△	△	7.8	1.0未満	○	0.33%	◎	11.6%	○	0.16%
本発明例 42	○	◎	△	△	7.0	1.0未満	○	0.34%	◎	11.4%	○	0.13%
本発明例 43	○	◎	△	△	6.9	1.0未満	○	0.36%	◎	11.6%	○	0.08%
本発明例 44	○	◎	△	△	6.2	1.0未満	○	0.32%	◎	11.5%	○	0.13%
本発明例 45	○	◎	△	△	6.3	1.0未満	○	0.31%	◎	11.3%	○	0.15%
本発明例 46	○	◎	△	△	6.1	1.0未満	○	0.39%	◎	12.1%	○	0.10%
本発明例 47	○	◎	△	△	6.9	1.0未満	○	0.40%	◎	11.3%	○	0.16%
本発明例 48	○	◎	△	△	7.3	1.0未満	○	0.42%	◎	11.1%	○	0.16%
本発明例 49	○	○	△	△	4.6	1.0未満	△	0.69%	○	9.9%	○	0.16%
本発明例 50	○	△	△	△	1.8	1.3	△	0.95%	△	6.3%	○	0.12%

[0053] [表3-3]

表3－3

備考	<001>方位からのずれ角度 0°～50°	<001>方位からのずれ角度 20°～50°	<101>方位からのずれ角度 0°～20°	<101>方位からのずれ角度 0°～10°	<101>方位の存在頻度	<001>方位の存在頻度	超弾性特性[6%変形後の残留歪]	伸び	焼入れ感受性[α相占有率]	焼入れ感受性[α相占有率]
本発明例 51	○	◎	△	△	6.8	1.0未満	○	◎	12.2%	○	0.16%
本発明例 52	○	◎	△	△	6.8	1.0未満	○	◎	12.2%	○	0.16%
本発明例 53	○	◎	△	△	6.8	1.0未満	○	◎	12.2%	○	0.16%
本発明例 54	○	◎	△	△	6.2	1.0未満	△	◎	11.5%	○	0.22%
本発明例 55	○	◎	△	△	5.9	1.0未満	△	◎	10.6%	○	0.19%
本発明例 56	○	◎	△	△	6.7	1.0未満	△	△	6.5%	○	0.26%
本発明例 57	○	◎	△	△	6.2	1.0未満	○	◎	13.5%	○	0.12%
本発明例 58	○	◎	△	△	6.5	1.0未満	○	◎	14.5%	○	0.15%
本発明例 59	○	◎	△	△	6.3	1.0未満	○	◎	14.1%	○	0.13%
本発明例 60	○	◎	△	△	6.7	1.0未満	○	◎	14.6%	○	0.16%
本発明例 61	○	◎	△	△	6.1	1.0未満	○	◎	13.7%	○	0.11%
本発明例 62	○	◎	△	△	6.6	1.0未満	○	◎	14.8%	○	0.09%
本発明例 63	○	◎	△	△	5.9	1.0未満	○	◎	12.0%	○	0.14%
本発明例 64	○	◎	△	△	7.1	1.0未満	○	◎	11.8%	○	0.16%
本発明例 65	○	◎	△	△	6.8	1.0未満	○	◎	13.6%	○	0.12%
本発明例 66	○	◎	△	△	6.1	1.0未満	○	◎	13.2%	○	0.17%

[0054] [表3-4]

表3－4

備考	<001>方位からのずれ角度0°～50°	<001>方位からのずれ角度20°～50°	<101>方位からのずれ角度0°～20°	<101>方位からのずれ角度0°～10°	<101>方位の存在頻度	<001>方位の存在頻度	超弾性特性[6%変形後の残留歪]	伸び	焼入れ感受性[α相占有率]	焼入れ感受性[α相占有率]
比較例1	断線、加工不可									
比較例2	×	×	×	×	2.5	1.0未満	×	1.82%	×	4.9%	○	0.11%
比較例3	○	◎	○	◎	6	1.0未満	×	3.80%	◎	12.7%	×	16.4%
比較例4	○	◎	○	◎	5.5	1.0未満	×	3.20%	◎	12.2%	×	13.9%
比較例5	×	×	×	×	4.5	1.0未満	×	1.23%	×	5.3%	○	0.07%
比較例6	×	×	×	×	4	1.0未満	×	1.68%	×	5.0%	○	0.13%
比較例7	×	×	×	×	3.8	1.0未満	×	1.55%	×	5.1%	○	0.11%
比較例8	×	×	×	×	1.5	1.0未満	×	2.44%	×	4.5%	○	0.15%
比較例9	×	×	×	×	1.7	2.4	×	1.74%	×	5.0%	○	0.07%
比較例10	×	×	×	×	2.2	1.0未満	×	1.82%	×	4.9%	○	0.16%
比較例11	×	×	×	×	2.5	1.0未満	×	1.53%	×	5.1%	○	0.14%
比較例12	×	×	×	×	3.7	1.0未満	×	1.31%	×	5.2%	○	0.11%
比較例13	×	×	×	×	3.3	1.0未満	×	1.20%	×	5.3%	○	0.16%
比較例14	×	×	×	×	2.7	1.0未満	×	1.73%	×	5.0%	○	0.13%
比較例15	×	×	×	×	2.5	1.0未満	×	1.80%	×	4.9%	○	0.07%
比較例16	×	×	×	×	3	1.0未満	×	2.10%	×	4.7%	○	0.06%
比較例17	×	×	×	×	2.1	2.2	×	2.50%	×	4.5%	○	0.15%
比較例18	×	×	×	×	2.2	1.0未満	×	1.65%	×	5.0%	○	0.13%
比較例19	×	×	×	×	2.5	1.0未満	×	1.70%	×	5.0%	○	0.14%
比較例20	×	×	×	×	2.3	1.0未満	×	1.94%	×	4.8%	○	0.13%
比較例21	×	×	×	×	2	2	×	2.80%	×	4.3%	○	0.18%
比較例22	×	×	×	×	2.4	1.0未満	×	1.73%	×	5.0%	○	0.09%
比較例23	×	×	×	×	2.3	1.0未満	×	1.48%	×	5.1%	○	0.12%

[0055] 以上に示した結果から明らかなとおり、本発明例１～６６は、本発明で規定する集合組織配向を満たすことにより超弾性特性や伸びに優れる。

本発明例においては、（１）〈００１〉方位からのずれ角度０°～５０°、（２）＜００１＞方位からのずれ角度２０°～５０°、（３）＜１０１＞方位からのずれ角度０°～２０°、（４）＜１０１＞方位からのずれ角度０°～１０°において、（１）→（２）→（３）→（４）の順に集積度が高まるほど効果が高く、良好な超弾性特性を示している。良好な組織を得るためには各々の条件においても適値が存在し、各々以下の結果が認められた。

熱処理中でβ相温度への昇温速度が緩やかなほど、＜００１＞方位からのずれ角度２０°～５０°において集積度が高くなっており、２０℃／分に対し、５℃／分が効果的であり、０．２～３．３℃／分において最も優れた効果が表れている。

中間焼鈍温度は低温側に適値が存在しており、４５０℃～５００℃において＜１０１＞方位からのずれ角度０°～２０°において集積度が高くなっており、最も良好な結果を示している。

冷間加工のサイクル数においては、サイクル数が多いほど＜１０１＞方位からのずれ角度０°～１０°において集積度が高くなっており、特に中間焼鈍温度４５０℃～５００℃においてその傾向が確認された。

合金組成においては、本発明例５４～５６に対し本発明例５１～５３が超弾性特性に優れており、ＡＩ含有量７～９質量％において特に優れており、Ｍｎ含有量８～１３質量％において特に優れた結果となっている。

一方、比較例１は中間焼鈍温度が低すぎるために途中で断線してしまい、必要な加工率だけ冷間伸線できなかった。比較例２は、中間焼鈍温度が低すぎるため集合組織の配向を満たしていないため、超弾性特性や伸びが劣る。比較例３、４は合金成分に高すぎる含有量でＮｉを含有しているために、本発明で規定する集合組織配向を満たしているが焼き入れ感受性に劣っているため、α相の析出が確認され、超弾性特性も悪い。比較例５～７、１２～２０は熱処理時の昇温速度が速すぎるために、比較例８～１１は焼鈍間の冷間

加工率が低すぎるために、比較例２１～２３は中間焼鈍温度が高すぎるために、それぞれ本発明で規定する集合組織配向を満たすことができず、超弾性特性や伸びが劣る。

[0056] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0057] 本願は、２０１２年９月１６日に日本国で特許出願された特願２０１２－２２１６８５に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

請求の範囲

［請求項1］ 超弾性特性を有し、実質的にβ単相からなる再結晶組織を有するＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材であって、電子背面散乱パターン測定法により加工方向で測定した結晶粒の７０％以上が結晶方位＜００１＞方位からのずれ角度が０°～５０°の範囲内にあることを特徴とするＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材。

［請求項2］ 請求項１に記載のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材において、さらに結晶粒の５０％以上が加工方向で測定した結晶方位＜１０１＞方位からのずれ角度が０°～２０°の範囲内にあることを特徴とするＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材。

［請求項3］ 前記Ｃｕ－Ａｌ－Ｍｎ合金材の組成として、３～１０質量％のＡｌ、５～２０質量％のＭｎ、及び１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなることを特徴とする請求項１又は２に記載のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材。

［請求項4］ 前記Ｃｕ－Ａｌ－Ｍｎ合金材の組成として、３～１０質量％のＡｌ、５～２０質量％のＭｎ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ｐ、Ｂｅ、Ｓｂ、Ｃｄ、Ａｓ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｂ、Ｃ、Ａｇ及びミッシュメタルからなる群より選ばれた１種又は２種以上を合計で０．００１～１０質量％、並びに１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材。

［請求項5］ ３～１０質量％のＡｌ、５～２０質量％のＭｎ、及び１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなるＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材を下記［工程１］から［工程５］により製造する製造方法。

［工程１］では上記組成を与える合金素材を溶解・鋳造し、［工程２］の熱間加工した後に、［工程３］の４００～６００℃で１分～１

２０分の中間焼鈍と［工程４］の加工率３０％以上の冷間加工とを少なくとも各１回以上この順に行い、その後、下記熱処理［工程５］を行う。

［工程５］の前記熱処理は、室温からβ単相になる温度域まで０．２℃／分～２０℃／分の昇温速度で加熱して、該加熱温度に保持してなる熱処理と、その後の急冷の各工程である。

［請求項6］ ３～１０質量％のＡｌ、５～２０質量％のＭｎ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ｐ、Ｂｅ、Ｓｂ、Ｃｄ、Ａｓ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｂ、Ｃ、Ａｇ及びミッシュメタルからなる群より選ばれた１種又は２種以上を合計で０．００１～１０質量％、並びに１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなるＣｕ－Ｍｎ－Ａｌ系合金材を下記［工程１］から［工程５］により製造する製造方法。

［工程１］では上記組成を与える合金素材を溶解・鋳造し、［工程２］の熱間加工した後に、［工程３］の４００～６００℃で１分～１２０分の中間焼鈍と［工程４］の加工率３０％以上の冷間加工とを少なくとも各１回以上この順に行い、その後、下記熱処理［工程５］を行う。

［工程５］の前記熱処理は、室温からβ単相になる温度域まで０．２℃／分～２０℃／分の昇温速度で加熱して、該加熱温度に保持してなる熱処理と、その後の急冷の各工程である。

［請求項7］ 請求項３又は４に記載のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材からなる線材。

［請求項8］ 請求項３又は４に記載のＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材からなる板材。

［請求項9］ ３～１０質量％のＡｌ、５～２０質量％のＭｎ、及び１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなるＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材を下記［工程１］から［工程５］により製造する製造方法で製造したＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材。

［工程１］では上記組成を与える合金素材を溶解・鋳造し、［工程

２］の熱間加工した後に、［工程３］の４００～６００℃で１分～１２０分の中間焼鈍と［工程４］の加工率３０％以上の冷間加工とを少なくとも各１回以上この順に行い、その後、下記熱処理［工程５］を行う。

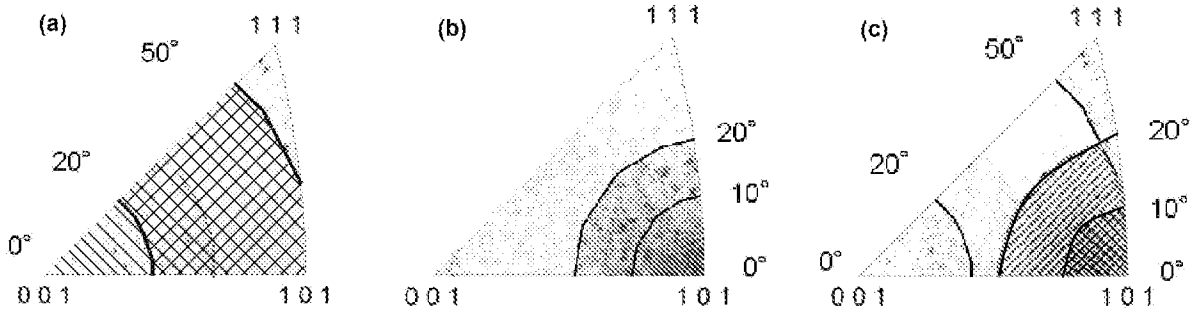
［工程５］の前記熱処理は、室温からβ単相になる温度域まで０．２℃／分～２０℃／分の昇温速度で加熱して、該加熱温度に保持してなる熱処理と、その後の急冷の各工程である。

［請求項10］ ３～１０質量％のＡｌ、５～２０質量％のＭｎ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ｐ、Ｂｅ、Ｓｂ、Ｃｄ、Ａｓ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｂ、Ｃ、Ａｇ及びミッシュメタルからなる群より選ばれた１種又は２種以上を合計で０．００１～１０質量％、並びに１質量％以下のＮｉを含有し、残部Ｃｕと不可避的不純物からなる組成を有してなるＣｕ－Ｍｎ－Ａｌ系合金材を下記［工程１］から［工程５］により製造する製造方法で製造したＣｕ－Ａｌ－Ｍｎ系合金材。

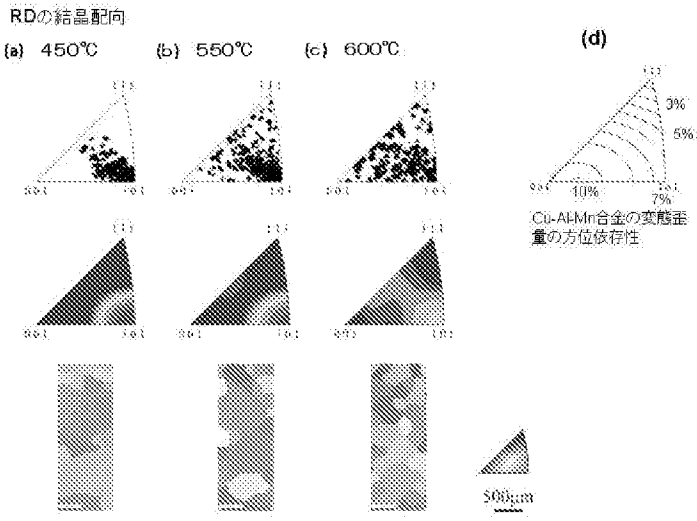
［工程１］では上記組成を与える合金素材を溶解・鋳造し、［工程２］の熱間加工した後に、［工程３］の４００～６００℃で１分～１２０分の中間焼鈍と［工程４］の加工率３０％以上の冷間加工とを少なくとも各１回以上この順に行い、その後、下記熱処理［工程５］を行う。

［工程５］の前記熱処理は、室温からβ単相になる温度域まで０．２℃／分～２０℃／分の昇温速度で加熱して、該加熱温度に保持してなる熱処理と、その後の急冷の各工程である。

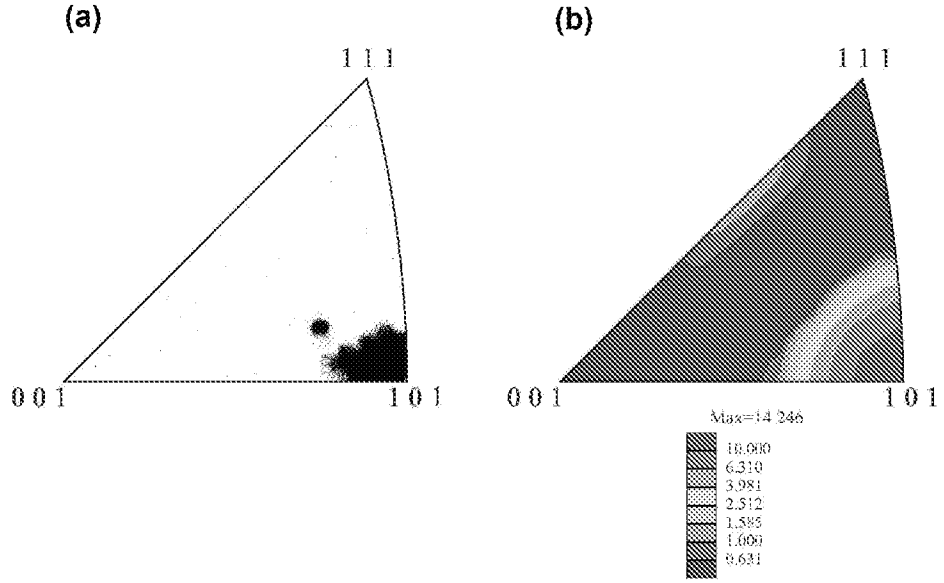
[図1]


(a)
111
50°
20°
0°
001
101
(b)
111
20°
10°
0°
001
101
(c)
111
50°
20°
10°
0°
001
101

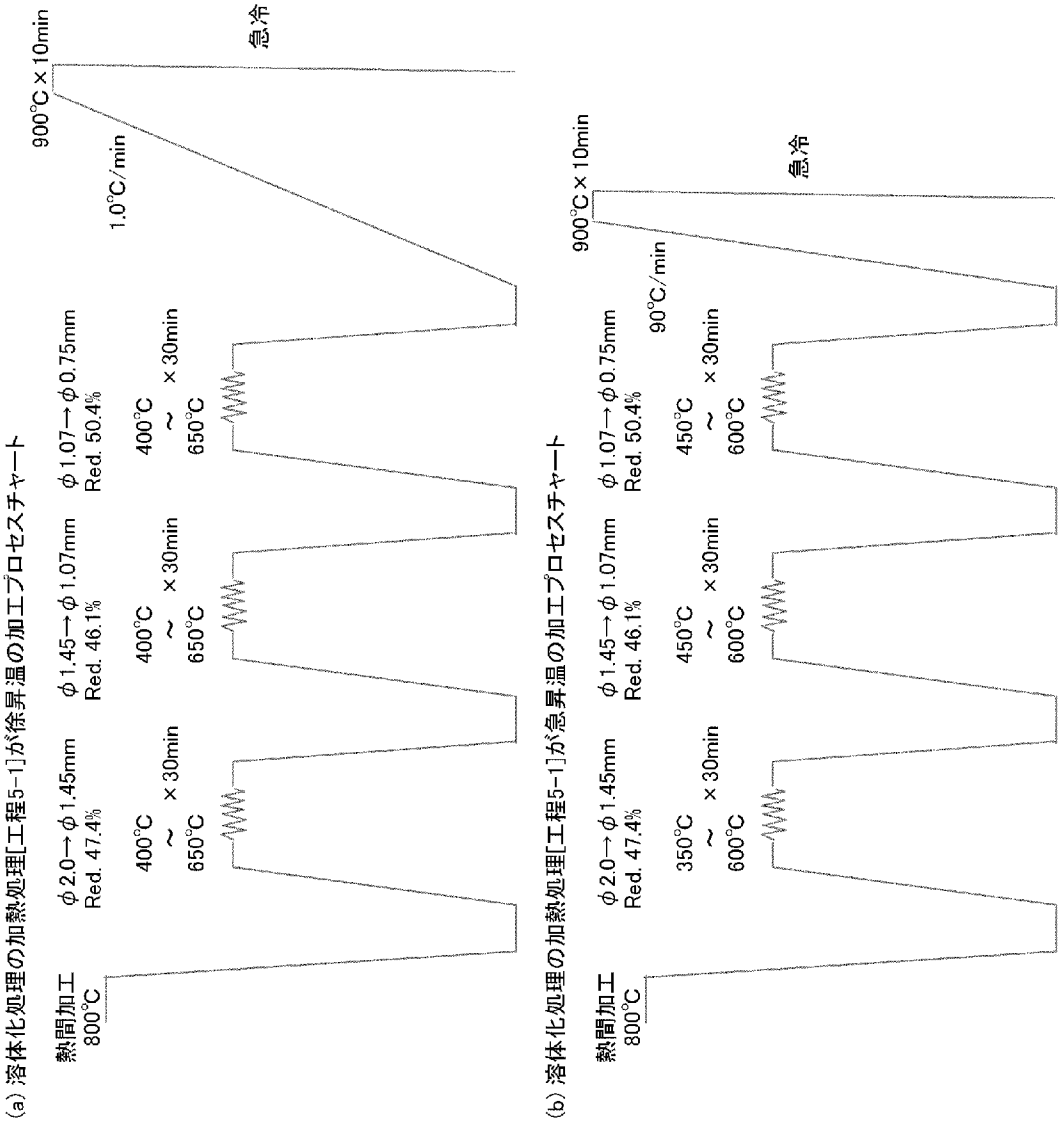
[図2]


RDの結晶配向
(a) 450℃
(b) 550℃
(c) 600℃
(d)
3%
5%
10%
7%
Cu-Al-Mn合金の変態歪量の方位依存性
500μm

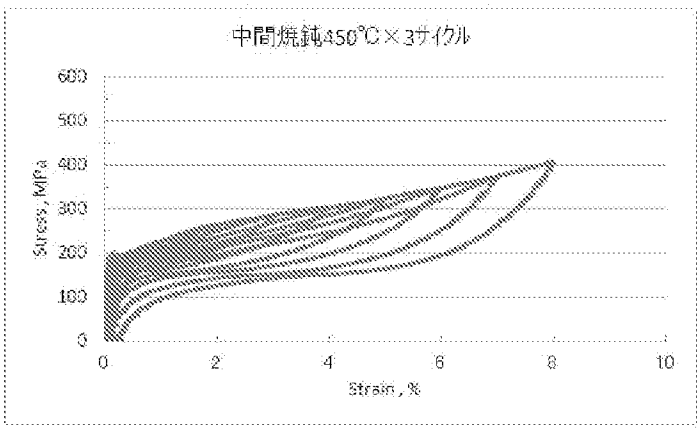
[図3]


(a)
111
001
101
(b)
111
001
101
Max=14.246
18.000
6.310
3.981
2.512
1.585
1.000
0.631

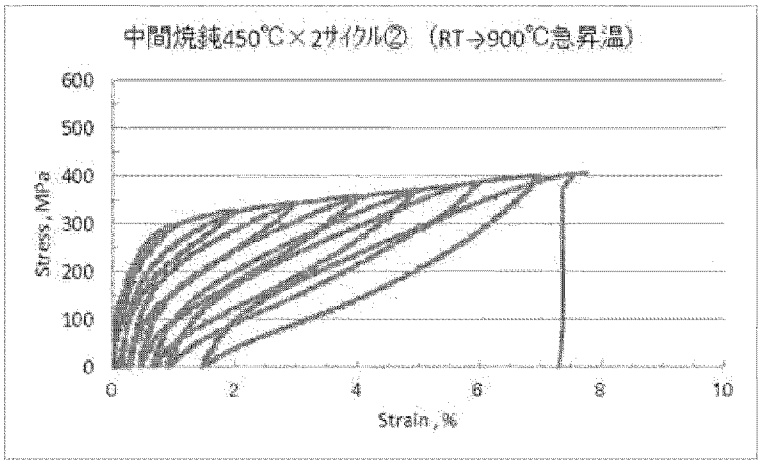
[図4]


(a) 溶体化処理の加熱処理[工程5-1]が徐昇温の加工プロセスチャート
熱間加工
800℃
φ2.0→φ1.45mm
Red. 47.4%
400℃
～ ×30min
650℃
φ1.45→φ1.07mm
Red. 46.1%
400℃
～ ×30min
650℃
φ1.07→φ0.75mm
Red. 50.4%
400℃
～ ×30min
650℃
1.0℃/min
900℃×10min
急冷
(b) 溶体化処理の加熱処理[工程5-1]が急昇温の加工プロセスチャート
熱間加工
800℃
φ2.0→φ1.45mm
Red. 47.4%
350℃
～ ×30min
600℃
φ1.45→φ1.07mm
Red. 46.1%
450℃
～ ×30min
600℃
φ1.07→φ0.75mm
Red. 50.4%
450℃
～ ×30min
600℃
90℃/min
900℃×10min
急冷

[図5a]


中間焼鈍450℃×3サイクル
Stress, MPa
600
500
400
300
200
100
0
0
2
4
6
8
10
Strain, %

[図5b]


中間焼鈍450℃×2サイクル② (RT→900℃急昇温)
Stress, MPa
600
500
400
300
200
100
0
0
2
4
6
8
10
Strain, %

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/074416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C9/05(2006.01)i, *C22C9/01*(2006.01)i, *C22F1/08*(2006.01)i, *C22F1/00*(2006.01)n

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)
C22C9/00-9/10, C22F1/08, C22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Shingo KAWADA, "3-Genkei Cu-Al-Mn Chodansei Gokin ni Okeru Kako Netsushori to Shugo Soshiki", Abstracts of the Japan Institute of Metals, vol.151st, 03 September 2012 (03.09.2012), page 604	1-10
A	JP 2005-298952 A (Chuo Spring Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2000-169920 A (Kiyohito ISHIDA), 20 June 2000 (20.06.2000), entire text (Family: none)	1-10

☒ 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 application or patent but published on or after the international filing date
"L" 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	Date of mailing of the international search report
24 October, 2013 (24.10.13)	05 November, 2013 (05.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/074416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-20026 A (Kiyohito ISHIDA), 23 January 2001 (23.01.2001), entire text & US 6406566 B1	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７４４１６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22C9/05(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

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.Cl.　C22C9/00-9/10, C22F1/08, C22F1/00

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　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１３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）

JSTPlus (JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

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	関連する請求項の番号
A	川田紳悟，３元系Cu-Al-Mn超弾性合金における加工熱処理と集合組織，日本金属学会講演概要，Vol.151st，2012.09.03，p.604	1-10
A	JP 2005-298952 A（中央発條株式会社）2005.10.27，全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2000-169920 A（石田　清仁）2000.06.20，全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2001-20026 A（石田　清仁）2001.01.23，全文 & US 6406566 B1	1-10

☐　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	国際調査報告の発送日
２４．１０．２０１３	０５．１１．２０１３

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）　４Ｋ　３８３７
藤代　佳
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５