



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104619870 B

(45)授权公告日 2017.10.24

(21)申请号 201380047765.4

(22)申请日 2013.09.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104619870 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(30)优先权数据

2012-221685 2012.09.16 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/074416 2013.09.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/042160 JA 2014.03.20

(73)专利权人 国立大学法人东北大学

地址 日本宫城县

专利权人 古河科技材料株式会社

古河电气工业株式会社

(72)发明人 大森俊洋 川田绅悟 贝沼亮介

石田清仁 田中丰延 中沟贤治

喜濑纯男 石川浩司 藤井美里

勅使河原聪

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 孟伟青

(51)Int.Cl.

C22C 9/05(2006.01)

C22C 9/01(2006.01)

C22F 1/08(2006.01)

C22F 1/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2000-169920 A, 2000.06.20,

JP 特开2001-20026 A, 2001.01.23,

JP 特开2005-298952 A, 2005.10.27,

CN 101100713 A, 2008.01.09,

审查员 孔德明

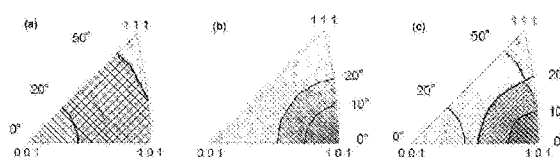
权利要求书2页 说明书23页 附图3页

(54)发明名称

显示出稳定的超弹性的Cu-Al-Mn系合金材料及其制造方法

(57)摘要

一种Cu-Al-Mn系合金材料,其为具有超弹性特性、并具有实质上由 β 单相构成的再结晶组织的Cu-Al-Mn系合金材料,通过电子背散射图案测定法在加工方向测定的晶粒的70%以上处于偏离晶体取向 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内。



1. 一种Cu-Al-Mn系合金材料,其特征在于,其为具有超弹性特性、并具有实质上由 β 单相构成的再结晶组织的Cu-Al-Mn系合金材料,该Cu-Al-Mn系合金材料具有下述组成:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn以及0~1质量%的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成,通过电子背散射图案测定法在加工方向测定的晶粒的70%以上处于偏离晶体取向<001>取向的偏离角度为 0° ~ 50° 的范围内,

进而晶粒的50%以上处于在加工方向测定的偏离晶体取向<101>取向的偏离角度为 0° ~ 20° 的范围内。

2. 一种Cu-Al-Mn系合金材料,其特征在于,其为具有超弹性特性、并具有实质上由 β 单相构成的再结晶组织的Cu-Al-Mn系合金材料,该Cu-Al-Mn系合金材料具有下述组成:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn,进而含有合计为0.001质量%~10质量%的选自Co、Fe、Ti、V、Cr、Si、Nb、Mo、W、Sn、Mg、P、Be、Sb、Cd、As、Zr、Zn、B、C、Ag和混合稀土金属组成的组中的1种或2种以上、以及0~1质量%的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成,通过电子背散射图案测定法在加工方向测定的晶粒的70%以上处于偏离晶体取向<001>取向的偏离角度为 0° ~ 50° 的范围内,

进而晶粒的50%以上处于在加工方向测定的偏离晶体取向<101>取向的偏离角度为 0° ~ 20° 的范围内。

3. 一种通过下述[工序1]~[工序5]制造Cu-Al-Mn系合金材料的制造方法,所述Cu-Al-Mn系合金材料具有下述组成:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn以及0~1质量%的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成,

[工序1]中将提供所述组成的合金原材料熔解、铸造,在进行了[工序2]的热加工后,将[工序3]的在 400°C ~ 600°C 、1分钟~120分钟的中间退火和[工序4]的加工率为30%以上的冷加工依次进行至少各1次以上,其后,进行下述热处理[工序5],

[工序5]的所述热处理是从室温以 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ ~ $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度加热至形成 β 单相的温度区域并保持于该加热温度而成的热处理、和其后的骤冷的各工序。

4. 一种通过下述[工序1]~[工序5]制造Cu-Mn-Al系合金材料的制造方法,所述Cu-Mn-Al系合金材料具有下述组成:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn,进而含有合计为0.001质量%~10质量%的选自Co、Fe、Ti、V、Cr、Si、Nb、Mo、W、Sn、Mg、P、Be、Sb、Cd、As、Zr、Zn、B、C、Ag和混合稀土金属组成的组中的1种或2种以上、以及0~1质量%的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成,

[工序1]中将提供所述组成的合金原材料熔解、铸造,在进行了[工序2]的热加工后,将[工序3]的在 400°C ~ 600°C 、1分钟~120分钟的中间退火和[工序4]的加工率为30%以上的冷加工依次进行至少各1次以上,其后,进行下述热处理[工序5],

[工序5]的所述热处理是从室温以 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ ~ $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度加热至形成 β 单相的温度区域并保持于该加热温度而成的热处理、和其后的骤冷的各工序。

5. 一种线材,其由权利要求1或2所述的Cu-Al-Mn系合金材料构成。

6. 一种板材,其由权利要求1或2所述的Cu-Al-Mn系合金材料构成。

7. 一种Cu-Al-Mn系合金材料,其是利用通过下述[工序1]~[工序5]制造具有下述组成的Cu-Al-Mn系合金材料的制造方法所制造的,所述组成为:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn以及0~1质量%的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成,

[工序1]中将提供所述组成的合金原材料熔解、铸造,在进行了[工序2]的热加工后,将[工序3]的在400℃~600℃、1分钟~120分钟的中间退火和[工序4]的加工率为30%以上的冷加工依次进行至少各1次以上,其后,进行下述热处理[工序5],

[工序5]的所述热处理是从室温以0.2℃/分钟~20℃/分钟的升温速度加热至形成β单相的温度区域并保持于该加热温度而成的热处理、和其后的骤冷的各工序。

8. 一种Cu-Al-Mn系合金材料,其是利用通过下述[工序1]~[工序5]制造具有下述组成的Cu-Mn-Al系合金材料的制造方法所制造的,所述组成为:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn,进而含有合计为0.001质量%~10质量%的选自由Co、Fe、Ti、V、Cr、Si、Nb、Mo、W、Sn、Mg、P、Be、Sb、Cd、As、Zr、Zn、B、C、Ag和混合稀土金属组成的组中的1种或2种以上、以及0~1质量%的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成,

[工序1]中将提供所述组成的合金原材料熔解、铸造,在进行了[工序2]的热加工后,将[工序3]的在400℃~600℃、1分钟~120分钟的中间退火和[工序4]的加工率为30%以上的冷加工依次进行至少各1次以上,其后,进行下述热处理[工序5],

[工序5]的所述热处理是从室温以0.2℃/分钟~20℃/分钟的升温速度加热至形成β单相的温度区域并保持于该加热温度而成的热处理、和其后的骤冷的各工序。

显示出稳定的超弹性的Cu-Al-Mn系合金材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及超弹性特性优异的Cu-Al-Mn系合金材料及其制造方法。

背景技术

[0002] 铜合金等形状记忆合金和超弹性合金随着热弹性型马氏体转变的逆转变而显示出显著的形状记忆效果和超弹性特性,在生活环境温度附近具有优异的功能,因而在各种领域中正在被实用化。作为形状记忆合金和超弹性合金的代表性材料,有TiNi合金和Cu系的合金。从循环特性、耐腐蚀性等方面出发,铜系的形状记忆合金和超弹性合金(下文中称为铜系合金)与TiNi合金相比特性较差。另一方面,由于成本低,因而具有使铜系合金的适用范围扩大的动向。但是,铜系合金虽在成本方面有利,但冷加工性差,超弹性特性也低。因此,目前的状况是:虽然正在进行各种研究,但铜系合金的实用化未必有充分的进展。

[0003] 迄今为止,对铜系合金进行了各种研究。例如,在下述专利文献1~4中报道了例如冷加工性优异的 β 单相结构的Cu-Al-Mn系形状记忆合金等,其形成了使 β 单相的 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 等特定的晶体取向统一于轧制或拉丝等冷加工方向的再结晶组织。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平7-62472号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2000-169920号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2001-20026号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2005-298952号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 利用专利文献1的方法所制造的Cu-Al-Mn系合金的特性、尤其是超弹性特性不充分,显示出90%以上的形状恢复的最大应变为2%~3%左右。可认为其理由是:由于结晶取向是随机的等等,在变形时晶粒间产生强烈的约束力,因而引入了位错等不可逆缺陷。

[0012] 另外,专利文献2的铜系合金是具有形状记忆特性和超弹性特性、并且实质上由 β 单相构成的铜系合金,结晶组织成为了上述 β 单相的晶体取向为 β 单相的 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 等使特定的晶体取向统一在轧制或拉丝等冷加工方向的再结晶组织。上述铜系合金中,以通过电子背散射图案法(Electron Back-Scatter Diffraction Patterning、下文中有时简称为“EBSP”) (或者也称为电子背散射衍射(Electron BackScatter Diffraction、下文中简称为EBSD))所测定的上述加工方向的上述 β 单相的特定晶体取向的存在频率达到2.0以上这样的最终退火后的总加工率来进行上述冷加工。即使是这种材料,在Cu-Al-Mn系合金中转变应变量的取向依赖性也大,因此为了稳定地以良好的精度均质地得到良好的超弹性特性,还不充分。

[0013] 在专利文献3中记载的铜系合金中,所要表现出的形状记忆特性和超弹性特性缺

乏稳定性,这些特性不稳定,从该方面出发,是仍存在改善余地的水平。另外,为了使形状记忆特性和超弹性特性稳定,认为织构控制是不可缺少的,但在专利文献3中记载的方法中,Cu-Al-Mn系合金中的组织的集聚度低、形状记忆特性和超弹性特性尚不足够稳定。

[0014] 另外,在专利文献4中记载的合金中必须含有Ni,允许含有至多10质量%的Ni。通过含有Ni,晶体取向的集聚变得容易,但淬火性降低。此处,淬火性(或淬火敏感性)是指淬火时的冷却速度与即将淬火前的组织的在淬火过程中的稳定性的关系,具体来说,若淬火后的冷却速度慢则 α 相析出、超弹性特性差,将该情况称为淬火性敏感。在含Ni的铜合金中,由于 α 相在更高的温度下开始析出,因此可知:即使因线径变粗等而使冷却时间多少变长,淬火性也差,无法得到良好的超弹性特性。

[0015] 这样,在现有得到的形状记忆铜合金中,认为理论上希望为单晶的物质,但是对于多晶材料中的晶体取向的集聚对超弹性特性的影响的研究尚不充分,超弹性特性的稳定性、再现性欠缺。

[0016] 本发明的课题在于提供一种Cu-Al-Mn系合金材料及其制造方法,其中,通过控制材料的结晶织构而稳定地带来良好的超弹性特性。

[0017] 用于解决课题的方案

[0018] 本发明人为了解决上述现有问题而进行了深入研究,结果发现:通过控制Cu-Al-Mn系合金材料的晶体取向而形成在特定晶体取向上集聚的织构,可得到能够更稳定地带来良好的超弹性特性的Cu-Al-Mn系合金材料。另外发现:这种织构的控制可以通过经过特定的中间退火和冷加工、进而进行热处理而实现。本发明是基于这些技术思想而完成的。

[0019] 上述课题通过以下的手段解决。

[0020] (1) 一种Cu-Al-Mn系合金材料,其特征在于,其为具有超弹性特性、并具有实质上由 β 单相构成的再结晶组织的Cu-Al-Mn系合金材料,通过电子背散射图案测定法在加工方向测定的晶粒的70%以上处于偏离晶体取向 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内。

[0021] (2) 如上述(1)项所述的Cu-Al-Mn系合金材料,其特征在于,进而晶粒的50%以上处于在加工方向测定的偏离晶体取向 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 20^\circ$ 的范围内。

[0022] (3) 如上述(1)或(2)项所述的Cu-Al-Mn系合金材料,其特征在于,作为上述Cu-Al-Mn合金材料的组成,具有下述组成:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn以及1质量%以下的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成。

[0023] (4) 如上述(1)~(3)中任一项所述的Cu-Al-Mn系合金材料,其特征在于,作为上述Cu-Al-Mn合金材料的组成,具有下述组成:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn、合计为0.001质量%~10质量%的选自由Co、Fe、Ti、V、Cr、Si、Nb、Mo、W、Sn、Mg、P、Be、Sb、Cd、As、Zr、Zn、B、C、Ag和混合稀土金属组成的组中的1种或2种以上、以及1质量%以下的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成。

[0024] (5) 一种通过下述[工序1]~[工序5]制造Cu-Al-Mn系合金材料的制造方法,上述Cu-Al-Mn系合金材料具有下述组成:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn以及1质量%以下的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成。

[0025] [工序1]中将提供上述组成的合金原材料熔解、铸造,在进行了[工序2]的热加工后,将[工序3]的在 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、1分钟~120分钟的中间退火和[工序4]的加工率为30%以上的冷加工依次进行至少各1次以上,其后,进行下述热处理[工序5]。

[0026] [工序5]的上述热处理是从室温以0.2℃/分钟~20℃/分钟的升温速度加热至形成β单相的温度区域并保持于该加热温度而成的热处理、和其后的骤冷的各工序。

[0027] (6) 一种通过下述[工序1]~[工序5]制造Cu-Mn-Al系合金材料的制造方法,上述Cu-Mn-Al系合金材料具有下述组成:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn、合计为0.001质量%~10质量%的选自由Co、Fe、Ti、V、Cr、Si、Nb、Mo、W、Sn、Mg、P、Be、Sb、Cd、As、Zr、Zn、B、C、Ag和混合稀土金属组成的组中的1种或2种以上、以及1质量%以下的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成。

[0028] [工序1]中将提供上述组成的合金原材料熔解、铸造,在进行了[工序2]的热加工后,将[工序3]的在400℃~600℃、1分钟~120分钟的中间退火和[工序4]的加工率为30%以上的冷加工依次进行至少各1次以上,其后,进行下述热处理[工序5]。

[0029] [工序5]的上述热处理是从室温以0.2℃/分钟~20℃/分钟的升温速度加热至形成β单相的温度区域并保持于该加热温度而成的热处理、和其后的骤冷的各工序。

[0030] (7) 一种线材,其由上述(3)或(4)项所述的Cu-Al-Mn系合金材料构成。

[0031] (8) 一种板材,其由上述(3)或(4)项所述的Cu-Al-Mn系合金材料构成。

[0032] (9) 一种Cu-Al-Mn系合金材料,其是利用通过下述[工序1]~[工序5]制造具有下述组成的Cu-Al-Mn系合金材料的制造方法所制造的,上述组成为:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn以及1质量%以下的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成。

[0033] [工序1]中将提供上述组成的合金原材料熔解、铸造,在进行了[工序2]的热加工后,将[工序3]的在400℃~600℃、1分钟~120分钟的中间退火和[工序4]的加工率为30%以上的冷加工依次进行至少各1次以上,其后,进行下述热处理[工序5]。

[0034] [工序5]的上述热处理是从室温以0.2℃/分钟~20℃/分钟的升温速度加热至形成β单相的温度区域并保持于该加热温度而成的热处理、和其后的骤冷的各工序。

[0035] (10) 一种Cu-Al-Mn系合金材料,其是利用通过下述[工序1]~[工序5]制造具有下述组成的Cu-Mn-Al系合金材料的制造方法所制造的,上述组成为:含有3质量%~10质量%的Al、5质量%~20质量%的Mn、合计为0.001质量%~10质量%的选自由Co、Fe、Ti、V、Cr、Si、Nb、Mo、W、Sn、Mg、P、Be、Sb、Cd、As、Zr、Zn、B、C、Ag和混合稀土金属组成的组中的1种或2种以上、以及1质量%以下的Ni,余部由Cu和不可避免的杂质构成,

[0036] [工序1]中将提供上述组成的合金原材料熔解、铸造,在进行了[工序2]的热加工后,将[工序3]的在400℃~600℃、1分钟~120分钟的中间退火和[工序4]的加工率为30%以上的冷加工依次进行至少各1次以上,其后,进行下述热处理[工序5]。

[0037] [工序5]的上述热处理是从室温以0.2℃/分钟~20℃/分钟的升温速度加热至形成β单相的温度区域并保持于该加热温度而成的热处理、和其后的骤冷的各工序。

[0038] 本发明的Cu-Al-Mn系合金材料优选的是,作为超弹性特性,6%应变载荷后的残余应变为1.0%以下,断裂伸长率为6%以上。

[0039] 此处,超弹性特性优异是指,在提供特定的载荷应变或载荷应力后,将除去荷重后残余的应变称为残余应变,但该残余应变小;该残余应变越小越好。本发明中,是指6%变形后的残余应变通常为1.0%以下、优选为0.5%以下、进一步优选为0.2%以下的情况。另外,具有实质上由β单相构成的再结晶组织是指,在再结晶组织中β相所占的比例通常为90%以上、优选为95%以上。

[0040] 发明的效果

[0041] 本发明的Cu-Al-Mn系超弹性合金材料能够用于要求超弹性特性的各种用途,例如,除了移动电话的天线或眼镜框以外,还被期待适用于作为医疗产品的牙齿正畸丝、导丝、支架、嵌甲矫正工具或拇指外翻辅助装置。进而,本发明的Cu-Al-Mn系超弹性合金材料由于其优异的超弹性特性而适合作为减振材料。

[0042] 本发明的上述和其它特征及优点可以适当参照附图由下述记载进一步明确。

附图说明

[0043] 图1的(a)是使用了反极图的晶体取向分布图,该反极图示意性地示出本发明中规定的偏离晶体取向<001>取向的偏离角度为 $0^{\circ} \sim 50^{\circ}$ (画有斜线的区域和画有交叉线的区域)和优选为 $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ (仅为画有交叉线的区域)的范围;图1的(b)是使用了反极图的晶体取向分布图,该反极图示意性地示出本发明中规定的偏离<101>取向的偏离角度为 $0^{\circ} \sim 20^{\circ}$ (优选 $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$)的范围。图1的(c)是使用了反极图的晶体取向分布图,该反极图示意性地示出满足偏离<001>取向的偏离角度为 $0^{\circ} \sim 50^{\circ}$ (优选为 $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$)、且偏离<101>取向的偏离角度为 $0^{\circ} \sim 20^{\circ}$ (优选 $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$)这两者的区域。

[0044] 图2的(a)~(c)中,将中间退火温度在图2(a)中为 450°C 、图2(b)中为 550°C 、图2(c)中为 600°C 的情况下的、用EBSD测定加工方向(RD)的结晶取向的反极图(上层、中层)与各个EBSD的RD的彩色图(下层、图中用黑白表示)一并示出。图2的(d)是在反极图中用该应变量的等高线表示Cu-Al-Mn合金材料的转变应变量的晶体取向依赖性的说明图。

[0045] 图3示出在各冷拉丝前进行3次的中间退火温度为 450°C 的中间退火与加工率为 $47.4\% \rightarrow 46.1\% \rightarrow 50.4\%$ 的3次冷拉丝的组合所制备的线径 0.75mm 的线材中的、用EBSD测定加工方向(RD)的晶体取向所得到的结果的反极图。

[0046] 图4示出加工工艺图的代表例,图4的(a)是示出以缓慢升温 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 进行热处理的加热处理[工序5-1]的本发明的制造方法的加工工艺的一例的图;图4的(b)是示出以快速升温 $90^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 进行热处理的加热处理[工序5-1]的比较例的制造方法的加工工艺的一例的图。

[0047] 图5(a)是将作为由图4的(a)的工艺所得到的超弹性特性的残余应变示出的应力-应变曲线(S-S曲线)。

[0048] 图5(b)是将作为由图4的(b)的工艺所得到的超弹性特性的残余应变示出的应力-应变曲线(S-S曲线)。

具体实施方式

[0049] 本发明的Cu-Al-Mn系合金材料通过进行特定的中间退火和冷加工,并以缓慢升温进行淬火前的最终固溶处理中的加热,从而织构集聚、具有特定的结晶取向,由此可稳定地带来良好的超弹性。

[0050] 对本发明的Cu-Al-Mn系合金材料的形状没有特别限制,可以形成板、线(本发明中的线还包括棒)、管等形状。

[0051] <织构控制>

[0052] 对本发明的Cu-Al-Mn系超弹性合金材料来说,在通过电子背散射图案测定法在加

工方向测定最终精加工材料的晶体取向时,具有全部晶粒中的70%以上的晶粒存在于偏离晶体取向<001>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 的范围内、优选为 $20^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 的范围内的组织。进一步优选具有全部晶粒中的80%以上的晶粒存在于偏离晶体取向<001>取向的偏离角度为 $20^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 的范围内的组织、特别优选具有全部晶粒中的90%以上的晶粒存在于偏离晶体取向<001>取向的偏离角度为 $20^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 的范围内的组织。这是因为,通过晶粒的集聚,特性进一步提高。根据本发明,通过将组织控制为上述特定的集聚状态,可以稳定地得到良好的超弹性特性。该情况下,转变应变量为4%~9%,可带来稳定的形状记忆特性和超弹性特性。将这种组织的晶体取向的分布情况示意性地示于图1的(a)的反极图中。如图1的(a)所示,偏离<001>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 的范围是图中画有斜线的区域和画有交叉线的区域,偏离<001>取向的偏离角度为 $20^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 的范围仅是图中画有交叉线的区域。

[0053] 进而,优选全部晶粒中的50%以上的晶粒存在于偏离晶体取向<101>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 20^{\circ}$ 的范围内。更优选全部晶粒中的70%以上的晶粒存在于偏离晶体取向<101>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 20^{\circ}$ 的范围内。进一步优选具有下述的组织:全部晶粒中的30%以上的晶粒存在于偏离晶体取向<101>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 的范围内、更优选全部晶粒中的50%以上的晶粒存在于偏离晶体取向<101>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 的范围内、特别优选全部晶粒中的70%以上的晶粒存在于偏离晶体取向<101>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 的范围内。该情况下,转变应变量为5%~8%,可以带来更稳定且良好的形状记忆特性和超弹性特性。将这种组织的晶体取向的分布情况示意性地示于图1的(b)的反极图中。

[0054] 需要说明的是,在图1的(c)的反极图(晶体取向分布图)中示意性地示出满足偏离<001>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 50^{\circ}$ (实际为 $20^{\circ}\sim 50^{\circ}$)、且偏离<101>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 20^{\circ}$ 这两者的区域(图中画有斜线的区域和画有交叉线的区域)、和满足偏离<001>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 50^{\circ}$ (实际为 $20^{\circ}\sim 50^{\circ}$)、且偏离<101>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 这两者的区域(图中仅画有交叉线的区域)。

[0055] 本发明的Cu-Al-Mn系合金材料是具有以上的再结晶组织的材料。

[0056] 进而,本发明的Cu-Al-Mn系合金材料实质上为 β 单相。此处,实质上为 β 单相是指 β 相以外的例如 α 相等的存在比例通常为10%以下、优选为5%以下。

[0057] 例如,Cu-8.1质量%Al-11.1质量%Mn合金在 900°C 为 β (BCC)单相,但在 700°C 以下为 α (FCC)相+ β 相的2相。若反复进行产生该两相区的温度区域下的中间退火和加工率为30%以上的冷加工,则可知:再结晶组织通过在特定的温度范围内退火,晶体取向的集聚变得显著。将该情况示于图2。在图2的(a)~图2的(c)中示出用EBSD测定在 900°C 的热处理和其后的淬火后的加工方向(RD)的结晶取向的结果。由图可知,与中间退火温度为 550°C 的图2(b)或中间退火温度为 600°C 的图2(c)相比,中间退火温度为 450°C 的图2(a)中所期望的集聚度更高。本发明中,在偏离晶体取向<001>取向的偏离角度为 $0^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 的范围内、优选为 $20^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 的范围内所存在的晶粒越多越好。另外,这样,中间退火温度越低则<111>取向的存在频率越低。本发明中,<111>取向的存在频率越低越好。

[0058] 本发明中,利用SEM-EBSD测定向这些<001>取向或<101>取向的集聚程度。下面说明其具体测定方法。

[0059] 在用于后述的超弹性特性评价的拉伸试验后将标点距离间的部分切断,埋入导电性树脂中,进行振动式抛光精加工(研磨)。通过EBSD法,在约 $400\mu\text{m}\times 550\mu\text{m}$ 的测定区域以扫

描步长为 $5\mu\text{m}$ 的条件进行测定。在拉伸试验片的计量长度的几乎全长(25mm)上进行该测定。使用OIM软件(商品名、TSL社制造),将由全部测定结果得到的结晶取向在反极图上作图。如上所述,分别求出偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 50^\circ$ (优选为 $20^\circ \sim 50^\circ$)的晶粒的原子面的面积、和偏离 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 20^\circ$ (优选 $0^\circ \sim 10^\circ$)的晶粒的原子面的面积,将该面积除以总测定面积,由此得到偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 50^\circ$ (优选为 $20^\circ \sim 50^\circ$)的区域的比例、和偏离 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 20^\circ$ (优选 $0^\circ \sim 10^\circ$)的区域的比例。

[0060] 在本案技术领域,即使晶体取向不统一而随机地存在大量的晶粒,只要其为竹式组织,则有时能够以超弹性的形式得到各取向的转变应变量的平均的应变。该情况下,作为结果,有时也能够与本发明中规定的特定组织中的 $\langle 101 \rangle$ 的转变应变为大体相同的程度。例如,即使是随机地仅存在几个晶粒的状况,有时也可以带来平均接近10%的超弹性应变,有时该超弹性应变也为3%左右。

[0061] 因此,该超弹性特性的表现不产生不均的意义在于在本发明中形成特定的组织。即,根据本发明,通过形成特定的组织,可稳定地得到超弹性特性和与其对应的屈服应力。这是通过现有方法预想不到的。

[0062] (晶体取向的存在频率的测定方法)

[0063] 本发明的Cu-Al-Mn系合金材料实质上由 β 单相构成,具有 β 单相的晶体取向统一于加工方向的再结晶组织,若用 $f(g)$ 表示通过电子背散射图案法测定的该结晶组织的晶体取向的存在频率(表示晶体取向的统一程度的值),则可以由下式求出。

[0064] $f(g) \cdot V = dV/dg$

[0065] (其中, V 为全部晶粒的体积, g 为晶体取向, dV/dg 为晶体取向 g 中的微小取向空间 dg 所含有的晶粒的体积。)

[0066] 如上所述,可以求出加工方向中的 $\langle 101 \rangle$ 方向的晶体取向的存在频率。此处,例如,关于加工方向中的 $\langle 101 \rangle$ 晶体取向的存在频率,可以将加工方向上完全不存在的表示为“0”,将晶体取向完全随机的情况表示为“1”,将完全统一于加工方向的情况表示为“ ∞ ”。关于 $\langle 001 \rangle$ 晶体取向,也可以同样地求出。如上所述,对于本发明例和比较例的各试样,求出 $\langle 101 \rangle$ 取向的存在频率和 $\langle 001 \rangle$ 取向的存在频率。

[0067] (关于晶体取向的集聚)

[0068] 加工方向上的 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 晶体取向等的存在频率与超弹性特性的关系可以考虑如下。

[0069] 加工方向上的 $\langle 101 \rangle$ 晶体取向的存在频率的值越大,则晶体取向在特定的方向越统一,因而对于提高超弹性特性来说是优选的。相反,若加工方向的 $\langle 101 \rangle$ 方向的结晶取向的存在频率过小,则本发明的Cu-Al-Mn系合金材料的超弹性特性降低, $\langle 001 \rangle$ 方向的晶体取向的存在频率越少则对于超弹性特性的提高越优选。当然,形状记忆特性也显示出同样的倾向。

[0070] 需要说明的是,关于各取向, $\langle 101 \rangle$ 和 $\langle 011 \rangle$ 是与 $\langle 110 \rangle$ 等价的, $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 010 \rangle$ 是与 $\langle 100 \rangle$ 等价的。

[0071] $\langle \text{Cu-Al-Mn系超弹性合金材料的制造方法} \rangle$

[0072] 在本发明的Cu-Al-Mn系的超弹性铜基合金材料中,作为用于得到上述可稳定地带来良好的超弹性特性的超弹性合金材料的制造条件,可以举出下述的制造工序。另外,将优

选的制造工艺的一例示于图4的(a)中。

[0073] 在全部制造工序中,尤其是通过使中间退火温度为 $400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 的范围并使冷轧率或冷拉丝的加工率为30%以上的范围,可得到能够稳定地带来良好的超弹性特性的Cu-Al-Mn系合金材料。除此以外,还优选将热处理中的升温速度控制在特定的慢的范围。此处,作为热处理,首先进行由室温升温后骤冷而成的固溶处理。此处,优选减慢上述热处理中的升温速度(本说明书中也将其称为缓慢升温)。缓慢升温时的升温速度优选为 $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 以下、进一步优选为 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 以下、进一步优选为 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}\sim 3.3^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 、特别优选为 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}\sim 3.3^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。另外,关于热处理,用于在上述加热处理后进行固溶处理的冷却为快速冷却(所谓的淬火)。该骤冷例如可以通过将付诸上述热处理后的本发明的Cu-Al-Mn系合金材料投入冷却水中的水冷来进行。

[0074] 优选举出以下的制造工序。

[0075] 在熔解、铸造[工序1]、热轧或热锻造的热加工[工序2]后,进行在 $400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、1分钟 ~ 120 分钟的中间退火[工序3]、和其后的加工率为30%以上的冷轧或冷拉丝[工序4]。此处,中间退火[工序3]和冷轧或冷拉丝[工序4]可以依次各进行1次,也可以依次反复进行2次以上。其后,进行热处理[工序5]。

[0076] 上述热处理[工序5]是通常以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 以下、优选以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 以下、进一步优选以 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}\sim 3.3^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 、特别优选以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}\sim 3.3^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从室温加热至加热温度,并在该加热温度保持5分钟 ~ 120 分钟而成,具有使该加热温度为 β 单相温度区域即 $700^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ (优选 $800^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$)的热处理[工序5-1]和其后的骤冷[工序5-2]、例如水冷的各工序而成。

[0077] 在上述热处理[工序5]后,优选在 $80^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 实施5分钟 ~ 60 分钟的时效热处理[工序6]。若时效温度过低,则 β 相不稳定,在室温放置时马氏体转变温度有时会发生变化。相反,若时效温度超过 250°C ,则会发生 α 相的析出,具有形状记忆特性或超弹性显著降低的倾向。

[0078] 通过反复进行中间退火[工序3]和冷轧或冷拉丝[工序4],可以使晶体取向更优选地集聚。中间退火[工序3]和冷轧或冷拉丝[工序4]的重复数优选为2次以上、进一步优选为3次以上。该重复数没有特别的上限,通常为10次以下、优选为7次以下。这是因为,上述中间退火[工序3]和上述加工[工序4]的重复次数越多,则朝向 $\langle 101 \rangle$ 取向的集聚程度越高,特性越高。

[0079] 各工序的优选条件如下。

[0080] 中间退火[工序3]为在 $400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、1分钟 ~ 120 分钟。优选该中间退火温度在该范围内为更低的温度,优选为 $450^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 、特别优选为 $450^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 。退火时间优选为1分钟 ~ 120 分钟,即使考虑到试样尺寸的影响,若为 $\phi 20\text{mm}$ 的圆棒则120分钟也足够。

[0081] 冷轧或冷拉丝[工序4]优选使加工率为30%以上。优选为40%以上、进一步优选为45%以上 $\sim 75\%$ 以下、特别优选为45%以上 $\sim 60\%$ 以下的加工率。此处,加工率是由下式所定义的值。

[0082] 加工率($\%$) = $(A_1 - A_2) / A_1 \times 100$

[0083] A_1 为冷轧或冷拉丝前的截面积(mm^2), A_2 为冷轧或冷拉丝后的截面积(mm^2)。

[0084] 上述热处理[工序5]中,在热处理[工序5-1]中加热时,达到作为 β 单相温度区域的

700℃~950℃的升温速度通常为20℃/分钟以下、优选为5℃/分钟以下、进一步优选为0.2℃/分钟~3.3℃/分钟、特别优选为1℃/分钟~3.3℃/分钟。通过使上述热处理[工序5-1]中的升温速度为上述规定的缓慢速度(缓慢升温),可以防止晶体取向的变化。

[0085] 骤冷[工序5-2]时的冷却速度通常为30℃/秒以上、优选为100℃/秒以上、进一步优选为1000℃/秒以上。

[0086] 最后的任意的时效热处理[工序6]通常在小于300℃、优选为在80℃~250℃进行5分钟~60分钟。

[0087] <Cu-Al-Mn系超弹性合金材料的组成>

[0088] 本发明的Cu-Al-Mn系合金材料由在高温形成 β 相单相、在低温形成 $\beta+\alpha$ 的两相组织的铜合金构成,至少含有Al和Mn。本发明的Cu-Al-Mn系合金材料具有下述组成:含有3质量%~10质量%的Al以及5质量%~20质量%的Mn,余部由Cu和不可避免的杂质构成。若Al元素的含量过少,则无法形成 β 单相,另外若过多,则变得极脆。Al元素的含量根据Mn元素的含量而变化,优选的Al元素的含量为7质量%~9质量%。通过含有Mn元素, β 相的存在范围向低Al侧扩展,冷加工性显著提高,因而成型加工变得容易。若Mn元素的添加量过少,则无法得到令人满意的加工性,而且无法形成 β 单相的区域。另外,若Mn元素的添加量过多,则无法得到充分的形状恢复特性。优选的Mn的含量为8质量%~13质量%。上述组成的Cu-Al-Mn合金材料富于热加工性和冷加工性,在冷的情况下可具有20%~90%或其以上的加工率,除了板、线(棒)以外,还可以容易地成型加工为以往难以形成的极细线、箔、管等。

[0089] 除了上述必须的添加成分元素以外,本发明的Cu-Al-Mn系合金材料还可以进一步含有选自Co、Fe、Ti、V、Cr、Si、Nb、Mo、W、Sn、Mg、P、Be、Sb、Cd、As、Zr、Zn、B、C、Ag和混合稀土金属组成的组中的1种或2种以上。这些元素可在维持冷加工性的同时使晶粒微细化,发挥出提高Cu-Al-Mn系合金材料的强度的效果。这些添加元素的含量优选合计为0.001质量%~10质量%、特别优选为0.001质量%~5质量%。这些元素的含量若过多,则马氏体转变温度降低, β 单相组织变得不稳定。作为这些任选的添加成分元素,可以使用为了晶粒的微细化或铜合金的高强度化等而通常包含在铜基合金中使用的上述各种元素。

[0090] Co、Fe、Sn是对基体组织的增强有效的元素。Co通过形成CoAl而使晶粒粗大化,若过量,则会使合金的韧性降低。Co的优选含量为0.001质量%~2质量%。Fe的优选含量为0.001质量%~3质量%。Sn的优选含量为0.001质量%~1质量%。

[0091] Ti与作为阻碍元素的N和O结合,形成氮氧化物。另外,通过与B的复合添加而形成硼化物,使晶粒微细化,提高强度。Ti的优选含量为0.001质量%~2质量%。

[0092] V、Nb、Mo、Zr具有提高硬度的效果,使耐磨耗性提高。而且,这些元素几乎不固溶于基体中,因此以 β 相(bcc结晶)的形式析出,对于晶粒的微细化有效。V、Nb、Mo、Zr的优选含量分别为0.001质量%~1质量%。

[0093] Cr是对于维持耐磨耗性和耐腐蚀性有效的元素。Cr的优选含量为0.001质量%~2质量%。Si具有提高耐腐蚀性的效果。Si的优选含量为0.001质量%~2质量%。W几乎不固溶于基体中,因而具有强化析出的效果。W的优选含量为0.001质量%~1质量%。

[0094] Mg可将作为阻碍元素的N和O除去,同时可将作为阻碍元素的S以硫化物的形式进行固定,对于热加工性或韧性的提高具有效果。大量添加会引起晶界偏析,引起脆化。Mg的优选含量为0.001质量%~0.5质量%。

[0095] P作为脱氧剂发挥作用,具有提高韧性的效果。P的优选含量为0.01质量%~0.5质量%。Be、Sb、Cd、As具有强化基体组织的效果。Be、Sb、Cd、As的优选含量分别为0.001质量%~1质量%。

[0096] Zn具有使形状记忆处理温度上升的效果。Zn的优选含量为0.001质量%~5质量%。B、C具有使结晶组织微细化的效果。特别优选与Ti、Zr进行复合添加。B、C的优选含量为0.001质量%~0.5质量%。

[0097] Ag具有提高冷加工性的效果。Ag的优选含量为0.001质量%~2质量%。混合稀土金属具有使晶粒微细化的效果。混合稀土金属的优选含量为0.001质量%~5质量%。

[0098] 需要说明的是,本发明的超弹性Cu-Al-Mn系合金材料中,使Ni含量为1质量%以下、优选为0.15质量%以下、特别优选完全不含有Ni。这是因为,若大量含有Ni,则织构控制容易,但之前说明的淬火性降低。

[0099] <物性>

[0100] 本发明的超弹性Cu-Al-Mn系合金材料具有以下物性。

[0101] 作为超弹性特性,6%变形后的残余应变通常为1.0%以下、优选为0.5%以下、进一步优选为0.2%以下。

[0102] 伸长率(断裂伸长率)通常为6%以上、优选为8%以上、进一步优选为10%以上。

[0103] 进而,关于作为上述超弹性特性的残余应变和伸长率,即使从同一材料中切出几点试验材料进行测定,其性能也没有不均。此处,存在不均是指,关于上述残余应变和伸长率,分别从同一材料切出例如20个试验材料进行测定的情况下,1个以上的试验材料的残余应变为超过1.0%的值、或者伸长率为小于6%的值。

[0104] 对本发明的Cu-Al-Mn系合金材料的形状没有特别限制,例如可以制成板、线(棒)等各种形状。对它们的尺寸也没有特别限制,例如,若为板,则可以制成厚度0.1mm~15mm的尺寸;若为线,则可以制成直径0.1mm~50mm的尺寸或者根据用途制成直径8mm~16mm的尺寸。

[0105] 实施例

[0106] 下面,基于实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明不限于这些实施例。

[0107] 实施例1

[0108] 在以下的条件下制作了板材的样品(试验材料)。

[0109] 作为提供表1-1、表1-2所示的组成的铜合金,将纯铜、纯Mn、纯Al进行高频感应熔炼。将熔炼后的铜合金冷却,得到外径80mm×长度300mm的铸块(ingot)。将所得到的铸块在800℃热轧后,在本发明的实施例中根据图4的(a)所示的加工工艺、在比较例中根据图4的(b)所示的加工工艺并在表2-1~表2-4所示的各种条件下分别进行1次或者反复进行多次的中间退火和冷轧,由此制作出表2-1~表2-4所示的厚度的薄板材。图4的(a)和图4的(b)分别是示出代表例的工艺图,关于中间退火的温度与时间、冷加工的加工率、冷加工前后的线径或板厚、进而中间退火与冷加工的重复数,如表2-1~表2-4所示那样进行变更来实施。在表2-1~表2-4中,将各次的冷轧中的加工率在“冷加工率(%)”一栏中从左向右依次表示为第一次的加工率→第二次的加工率→第三次→…的加工率。另外,将该中间退火与冷轧的重复数表示为“冷加工的循环数(次)”。从所得到的各薄板材中在轧制方向平行地切出长度150mm×宽度20mm的小片,对于该小片,在本发明的实施例中根据图4的(a)所示的加

工工艺、在比较例中根据图4的(b)所示的加工工艺来实施热处理,并通过水冷进行骤冷,得到 β (BCC) 单相的试样。根据需要对各试样在200℃实施15分钟的时效热处理。

[0110] 组织观察使用了光学显微镜,晶体取向分析使用了EBSD。关于超弹性特性的评价,进行基于拉伸试验的应力施加-除去,求出应力-应变曲线(S-S曲线),求出残余应变和伸长率,从而进行评价。拉伸试验中,从1个试验材料切出20个(N=20) 试验片来进行试验。在以下的试验结果中,残余应变为20根中的最大值,伸长率为20根中的最小值。这是为了评价是否在特性的表现中不存在不均,而精确且均质、稳定地得到了良好的特性。

[0111] 下面,详细说明各试验和评价的方法。

[0112] a.再结晶组织取向

[0113] 在用于后述的超弹性特性评价的拉伸试验后将标点距离间的部分切掉,埋入导电性树脂中,进行振动式抛光精加工(研磨)。通过EBSD法,在约 $400\mu\text{m} \times 550\mu\text{m}$ 的测定区域以扫描步长为 $5\mu\text{m}$ 的条件进行测定。在拉伸试验片的计量长度的几乎全长(25mm)上进行该测定。使用OIM软件(TSL社制造),将由全部测定结果得到的结晶取向在反极图上作图。如上所述,分别求出偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内和为 $20^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内的晶粒的原子面的面积、与偏离 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 20^\circ$ 的范围内和为 $0^\circ \sim 10^\circ$ 的范围内的晶粒的原子面的面积,将该面积除以全部测定面积,由此得到偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内和为 $20^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内的区域的比例、与偏离 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 20^\circ$ 的范围内和为 $0^\circ \sim 10^\circ$ 的范围内的区域的比例。在以下的表中,将其仅作为“再结晶组织取向”表示。

[0114] 关于偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度,将该偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 50^\circ$ 的区域的比例(a)为70%以上的情况作为良好,表示为“○”;将小于70%的情况作为不合格,表示为“×”。

[0115] 关于偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度,将该偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度为 $20^\circ \sim 50^\circ$ 的区域的比例(b)为90%以上的情况作为优异,表示为“◎”;将为80%以上且小于90%的情况作为良好,表示为“○”;将为70%以上且小于80%的情况作为及格,表示为“△”;将小于70%的情况作为不合格,表示为“×”。

[0116] 另外,关于偏离 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度,将该偏离 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 20^\circ$ 的区域的比例(c)为70%以上的情况作为良好,表示为“○”;将为50%以上且小于70%的情况作为及格,表示为“△”;将小于50%的情况作为不合格,表示为“×”。

[0117] 进而,将偏离 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 10^\circ$ 的区域的比例(d)为70%以上的情况作为优异,表示为“◎”;将为50%以上且小于70%的情况作为良好,表示为“○”;将为30%以上且小于50%的情况作为及格,表示为“△”;将小于30%的情况作为不合格,表示为“×”。

[0118] 需要说明的是,对于下述本发明例12的线材,用EBSD测定了加工方向(RD)的晶体取向,结果示于图3。由图3的反极图可知,其具有本发明中规定的特别优选的组织。

[0119] 与此不同,对于本发明例和比较例的各试样,与上述同样地利用EBSD法测定了 $\langle 101 \rangle$ 取向的存在频率和 $\langle 001 \rangle$ 取向的存在频率。

[0120] b.超弹性特性[6%变形后的残余应变(%)]

[0121] 进行拉伸试验,求出应力-应变曲线(S-S曲线),求出残余应变,进行评价。

[0122] 从各试验材料中切出长度为150mm的20个试验片,供试验。由应力-应变曲线(S-S曲线)求出6%变形后的残余应变,将值示于以下的表中。

[0123] 试验条件如下:以试验速度2%/分钟进行拉伸试验,在该试验中,一边以标点距离25mm使应变量从1%按照每次增加1%的方式暂时增加至8%,一边交替重复应变载荷的施加和除去,在所述应变载荷的施加中,重复施加不同水平的特定应变的载荷;此处的应变载荷的循环为0MPa(零荷重下的应变)→1%→0MPa→2%→0MPa→3%→0MPa→4%→0MPa→5%→0MPa→6%→0MPa→7%→0MPa→8%→0MPa。

[0124] 将残余应变为0.2%以下的情况判断为超弹性特性优异,表示为“◎”;将残余应变超过0.2%且为0.5%以下的情况判断为超弹性特性良好,表示为“○”;将残余应变超过0.5%且为1.0%以下的情况判断为超弹性特性合格,表示为“△”;将残余应变大、超过1.0%的情况判断为超弹性特性不合格,表示为“×”。

[0125] 关于代表性的残余应变,在图5中示出应力-应变曲线(S-S曲线)。图5(a)为本发明例,示出以中间退火温度450℃重复了3次加工工艺的线材(本发明例12);图5(b)为比较例,示出以中间退火温度450℃重复了2次加工工艺的线材(表中未示出的比较例)。

[0126] c. 伸长率(E1)(%)

[0127] 断裂伸长率根据JISH7103中所规定的方法进行测定。

[0128] 将伸长率为10%以上作为优异,表示为“◎”;将为8%以上且小于10%作为良好,表示为“○”;将为6%以上且小于8%作为及格,表示为“△”;将小于6%作为差,表示为“×”。

[0129] d. 淬火敏感性

[0130] 关于淬火敏感性,通过由SEM图像的图像解析得到的体积分数来评价在热处理后以冷却速度300℃/秒将样品冷却时的α相的析出量。

[0131] 将α相的体积分数小于10%作为淬火敏感性优异,表示为“○”;将10%以上作为淬火敏感性差,表示为“×”。

[0132] 实施例2

[0133] 在以下的条件下制作了线材(棒材)的样品(试验材料)。

[0134] 作为提供表1-1、表1-2所示的组成的铜合金,将纯铜、纯Mn、纯Al进行高频感应熔炼。将熔炼后的铜合金冷却,得到直径为80mm、长度为300mm的铸块。对该铸块进行热锻造,得到直径为20mm的圆棒材。

[0135] 根据需要进一步对该圆棒材进行(1)热锻造、或者进行(2)冷拉丝,如下得到表2-1~表2-4所示的直径的线材。

[0136] 与上述板材的情况同样地,在本发明的实施例中根据图4的(a)所示的加工工艺、在比较例中根据图4的(b)所示的加工工艺在表2-1~表2-4所示的各种条件下将中间退火和冷拉丝分别进行1次或者反复进行多次,由此制作出表2-1~表2-4所示的直径的线材。在拉丝成各尺寸前,在表2-1~表2-4中记载的中间退火温度下进行了中间退火热处理。

[0137] 下面,对于代表性的加工工艺的两个实例,与线径和加工率一并示出。

[0138] (拉丝条件1)

[0139] 圆棒直径 $\Phi 18\text{mm} \times L500\text{mm}$ (刚锻造完)

[0140] →圆棒直径 $\Phi 14\text{mm} \times L\text{mm}$ (刚拉丝完)(加工率40%)

[0141] →圆棒直径 $\Phi 10\text{mm} \times L\text{mm}$ (刚拉丝完) (加工率49%)

[0142] →圆棒直径 $\Phi 7\text{mm} \times L\text{mm}$ (刚拉丝完) (加工率51%)

[0143] →圆棒直径 $\Phi 5\text{mm} \times L\text{mm}$ (刚拉丝完) (加工率49%)

[0144] →圆棒直径 $\Phi 4\text{mm} \times L\text{mm}$ (刚拉丝完) (加工率36%)

[0145] →圆棒直径 $\Phi 3\text{mm} \times L\text{mm}$ (刚拉丝完) (加工率44%)

[0146] →圆棒直径 $\Phi 2\text{mm} \times L\text{mm}$ (刚拉丝完) (加工率56%)

[0147] 与上述板材的情况同样地,在本发明的实施例中根据图4的(a)所示的加工工艺、在比较例中根据图4的(b)所示的加工工艺在表2-1~表2-4所示的各种条件下将中间退火和冷拉丝分别进行1次或者反复进行多次,由此制作出表2-1~表2-4所示的直径的线材。在拉丝成各尺寸前,在表2-1~表2-4中记载的中间退火温度下进行了中间退火热处理。

[0148] (拉丝条件2)

[0149] 利用热锻造、拉丝加工得到了直径为2.0mm的粗线。对于该粗线,与上述板材的情况同样地,在本发明的实施例中根据图4的(a)所示的加工工艺、在比较例中根据图4的(b)所示的加工工艺在表2-1~表2-4所示的各种条件下将中间退火和冷拉丝分别进行1次或者反复进行多次,由此制作出表2-1~表2-4所示的直径的线材。在拉丝成各尺寸前,在表2-1~表2-4中记载的中间退火温度下进行了中间退火热处理。

[0150] 中间退火温度:如表2-1~表2-4中记载的那样

[0151] 中间退火→冷拉丝的加工循环数:如表2-1~表2-4中记载的那样

[0152] 此处,中间退火条件和冷拉丝的加工率例如如下所示。

[0153] 第1次中间退火:在上述中间退火温度下30分钟

[0154] →第1次冷拉丝:加工率47.4% (线径2.0mm→1.45mm)

[0155] →第2次中间退火:在与上述第1次相同的中间退火温度下30分钟

[0156] →第2次冷拉丝:加工率46.1% (线径1.45mm→1.07mm)

[0157] →第3次中间退火:在与上述第1次和第2次相同的中间退火温度下30分钟

[0158] →第3次冷拉丝:加工率50.4% (线径1.07mm→0.75mm)

[0159] 第2次、第3次热处理和加工有时进行,有时不进行。

[0160] 另外,从上述2种拉丝条件中,如表2-1~表2-4中记载的那样适当变更加工率或线径,经过同样的加工工序加工成所期望的线径的线材。

[0161] 另行以30℃/分钟或90℃/分钟等快速升温进行热处理中的升温[工序5-1],除此以外同样地得到表2-1~表2-4中记载的比较例的板材和线材。利用EBSD确认了它们不具有本发明中规定的特定组织。

[0162] 作为其它比较例,使用表1-1、表1-2中记载的以本发明中规定的范围外的高含量含有Ni的铜合金材料,同样地得到表2-1~表2-4中记载的线材。确认到它们在淬火后的超弹性特性差。

[0163] 对于所得到的Cu-Al-Mn系合金线材,与上述板材同样地对各种特性进行了试验、评价。

[0164] 将结果示于表3-1~表3-4。

[0165] [表1-1]

[0166] 表1-1

[0167]

合金 No.	添加元素 (质量%)			备注
	Al	Mn	其它	
1	8.1	10.7	-	发明例
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	比较例
14	8.0	9.0	Ni 2, Fe 0.5	

[0168] 注：“-”为不含有

[0169] 余部为铜和不可避免的杂质

[0170] [表1-2]

[0171] 表1-2

[0172]

合金 No.	添加元素 (质量%)													备注
	Al	Mn	Fe	Ti	V	Cr	Si	Sn	Zn	B	C	Pr	Nd	
15	8.1	10.2	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
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	-	-	-	-	-	-	-	

[0173] 注：“-”为不含有

[0174] 余部为铜和不可避免的杂质

[0175] [表2-1]

[0176]

表 2-1

备注	合金 No.	中间退火 温度(°C)	中间 退火 时间 (分钟)	冷加工率 (%)	试验材料 的形状	试验材料 的尺寸 板厚或线径 (mm)	冷加工的 循环数 (次)	热处理中向 β 相 温度的升温速度 (°C/分钟)
本发明例 1	1	400	30	47.4	线	1.45	1	1.0
本发明例 2	1	400	30	47.4+46.1	线	1.07	2	1.0
本发明例 3	1	400	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 4	1	400	30	50	板	2	1	3.3
本发明例 5	1	400	30	50+50	板	1	2	3.3
本发明例 6	1	400	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 7	1	400	30	50+50+50	板	0.5	3	5.0
本发明例 8	1	400	30	50+50+50	板	0.5	3	20
本发明例 9	1	450	30	47.4	线	1.45	1	0.2
本发明例 10	1	450	30	47.4	线	1.45	1	1.0
本发明例 11	1	450	30	47.4+46.1	线	1.07	2	1.0
本发明例 12	1	450	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 13	7	450	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 14	8	450	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 15	1	450	30	40+49+51+49	线	5	4	1.0
本发明例 16	1	450	30	40+49+51+49+36+44+56	线	2	7	1.0
本发明例 17	1	450	30	50	板	2	1	3.3
本发明例 18	1	450	30	50+50	板	1	2	3.3
本发明例 19	1	450	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 20	1	450	30	47.4	线	1.45	1	3.3
本发明例 21	1	450	30	47.4	线	1.45	1	20
本发明例 22	2	500	30	50	板	2	1	3.3
本发明例 23	2	500	30	50+50	板	1	2	3.3
本发明例 24	2	500	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3

[0177]

[表 2-2]
表 2-2

备注	合金 No.	中间退火 温度(℃)	中间退火 时间 (分钟)	冷加工率 (%)	试验材料 的形状	试验材料 的尺寸 板厚或线径 (mm)	冷加工的 循环数 (次)	热处理中向 β 相 温度的升温速度 (℃/分钟)
本发明例 25	2	550	30	50+50+50	板	0.5	3	1.0
本发明例 26	1	550	30	47.4	线	1.45	1	1.0
本发明例 27	1	550	30	47.4+46.1	线	1.07	2	1.0
本发明例 28	1	550	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 29	3	550	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 30	4	550	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 31	5	550	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 32	6	550	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 33	7	550	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 34	8	550	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 35	9	550	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
本发明例 36	2	550	30	50	板	2	1	3.3
本发明例 37	2	550	30	50+50	板	1	2	3.3
本发明例 38	2	550	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 39	1	550	30	47.4	线	1.45	1	20
本发明例 40	1	600	10	47.4+46.1	线	1.07	2	1.0
本发明例 41	1	600	5	47.4+46.1	线	1.07	2	1.0
本发明例 42	1	600	1	47.4+46.1	线	1.07	2	1.0
本发明例 43	1	600	120	40+49	线	10	2	1.0
本发明例 44	1	600	90	40+49	线	10	2	1.0
本发明例 45	1	600	60	40+49	线	10	2	1.0
本发明例 46	2	600	30	50+50	板	1	2	3.3

[0178]

本发明例 47	1	600	30	30	线	16.7	1	3.3
本发明例 48	1	600	30	75	线	1	1	3.3
本发明例 49	2	600	30	50	板	2	1	5.0
本发明例 50	1	600	30	47.4	线	1.45	1	20.0

[表 2-3]

表 2-3

备注	合金 No.	中间退火 温度(℃)	中间退火 时间 (分钟)	冷加工率 (%)	试验材料 的形状	试验材料 的尺寸 板厚或线径 (mm)	冷加工的 循环数 (次)	热处理中向β相 温度的升温速度 (℃/分钟)
本发明例 51	1	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 52	3	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 53	6	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 54	10	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 55	11	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 56	12	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 57	15	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 58	16	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 59	17	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 60	18	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 61	19	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 62	20	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 63	21	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 64	22	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 65	23	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3
本发明例 66	24	600	30	50+50+50	板	0.5	3	3.3

[表 2-4]

[0179]

表 2-4

备注	合金 No.	中间退火 温度(°C)	中间退火 时间 (分钟)	冷加工率 (%)	试验材料 的形状	试验材料 的尺寸 板厚或线径 (mm)	冷加工的 循环数 (次)	热处理中向 β 相 温度的升温速度 (°C/分钟)
比较例 1	1	350	30	47.4	线	1.45	1	—
比较例 2	1	375	30	47.4	线	1.45	1	1.0
比较例 3	13	450	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
比较例 4	14	450	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	1.0
比较例 5	1	450	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	30
比较例 6	1	450	30	47.4+46.1+50.4	线	0.75	3	90
比较例 7	2	500	30	50+50+50	板	0.5	3	90
比较例 8	2	500	30	0	线	20	0	3.3
比较例 9	2	500	30	27	线	17.1	1	3.3
比较例 10	2	500	30	27+27	线	14.6	2	3.3
比较例 11	2	500	30	27+27+27	线	12.5	3	3.3
比较例 12	2	500	30	50+50+50	板	0.5	3	90
比较例 13	2	550	30	50+50+50	板	0.5	3	90
比较例 14	1	550	30	47.4+46.1	线	1.07	2	90
比较例 15	1	600	30	40+49	线	10	2	90
比较例 16	1	600	30	40+49+51	板	7	3	90
比较例 17	2	600	30	50	板	2	1	90
比较例 18	3	600	30	50+50	板	1	2	90
比较例 19	1	600	30	50+50+50	板	0.5	3	90
比较例 20	2	600	30	50+50+50	板	0.5	3	90
比较例 21	2	650	30	50	板	2	1	5.0
比较例 22	2	650	30	50+50+50	板	0.5	3	5.0
比较例 23	1	650	30	47.4+46.1	线	1.07	2	1.0

[0180]

注：“—”表示未进行。

[表 3-1]
表 3-1

备注	偏离<001> 取向的 偏离角度 0°~50°	偏离<001> 取向的 偏离角度 20°~50°	偏离<101> 取向的 偏离角度 0°~20°	偏离<101> 取向的 偏离角度 0°~10°	<101>取 向的 存在 频率	<001>取 向的 存在频 率	超弹性特 性 [6%变 形后的 残余应 变]	超弹性特 性 [6%变 形后的 残余应 变]	伸 长 率	伸长 率	淬火 敏 感 性 [α相 占有 率]	淬火 敏 感 性 [α相 占有 率]
本发明例 1	○	◎	△	△	6.9	小于 1.0	○	0.38%	◎	10.9%	○	0.11%
本发明例 2	○	◎	△	△	6.3	小于 1.0	○	0.26%	◎	11.6%	○	0.12%
本发明例 3	○	◎	△	△	8.0	小于 1.0	○	0.22%	◎	12.5%	○	0.15%
本发明例 4	○	◎	△	△	7.7	小于 1.0	○	0.34%	◎	12.2%	○	0.11%
本发明例 5	○	◎	△	△	6.9	小于 1.0	○	0.24%	◎	12.5%	○	0.08%
本发明例 6	○	◎	△	△	7.3	小于 1.0	○	0.21%	◎	13.5%	○	0.12%
本发明例 7	○	○	△	△	5.5	小于 1.0	△	0.66%	○	8.8%	○	0.16%
本发明例 8	○	△	△	△	3.0	小于 1.0	△	0.95%	△	6.4%	○	0.16%
本发明例 9	○	◎	○	○	13.7	小于 1.0	◎	0.12%	◎	14.0%	○	0.17%
本发明例 10	○	◎	○	○	14.2	小于 1.0	◎	0.11%	◎	13.2%	○	0.13%
本发明例 11	○	◎	○	◎	13.5	小于 1.0	◎	0.09%	◎	13.9%	○	0.19%
本发明例 12	○	◎	○	◎	14.2	小于 1.0	◎	0.08%	◎	13.3%	○	0.06%
本发明例 13	○	◎	○	◎	13.7	小于 1.0	◎	0.08%	◎	14.3%	○	0.08%
本发明例 14	○	◎	○	◎	13.6	小于 1.0	◎	0.09%	◎	13.1%	○	1.50%
本发明例 15	○	◎	○	◎	14.9	小于 1.0	◎	0.05%	◎	12.9%	○	0.12%
本发明例 16	○	◎	○	◎	13.7	小于 1.0	◎	0.08%	◎	14.2%	○	0.13%
本发明例 17	○	◎	○	○	14.3	小于 1.0	◎	0.13%	◎	12.1%	○	0.14%
本发明例 18	○	◎	○	◎	13.1	小于 1.0	◎	0.06%	◎	13.9%	○	0.12%
本发明例 19	○	◎	○	◎	14.5	小于 1.0	◎	0.08%	◎	13.3%	○	0.14%
本发明例 20	○	◎	○	○	13.2	小于 1.0	◎	0.14%	◎	12.3%	○	0.16%

[0181]

本发明例 21	○	△	○	○	○	10.9	小于 1.0	△	0.90%	△	7.8%	○	0.16%
本发明例 22	○	◎	○	○	○	14.7	小于 1.0	◎	0.18%	◎	12.1%	○	0.17%
本发明例 23	○	◎	○	◎	◎	14.5	小于 1.0	◎	0.08%	◎	14.4%	○	0.11%
本发明例 24	○	◎	○	◎	◎	13.4	小于 1.0	◎	0.07%	◎	14.3%	○	0.19%

[表 3-2]
表 3-2

备注	偏离<001>取向的 偏离角度 0°~50°	偏离<001>取向的 偏离角度 20°~50°	偏离<101>取向的 偏离角度 0°~20°	偏离<101>取向的 偏离角度 0°~10°	<101>取向 的存在 频率	<001>取向 的存在 频率	超弹性特 性 [6%变 形后的 残余应 变]	超弹性特 性 [6%变形 后的 残余应 变]	伸长 率	伸长 率	淬火 敏感 性 [α相 占有 率]	淬火 敏感 性 [α相 占有 率]
本发明例 25	○	◎	△	○	11.9	小于 1.0	○	0.21%	◎	11.8%	○	0.13%
本发明例 26	○	◎	△	○	11.1	小于 1.0	○	0.33%	◎	12.1%	○	0.16%
本发明例 27	○	◎	△	○	10.4	小于 1.0	○	0.31%	◎	12.4%	○	0.13%
本发明例 28	○	◎	△	○	11.7	小于 1.0	○	0.23%	◎	11.5%	○	0.11%
本发明例 29	○	◎	△	○	10.8	小于 1.0	○	0.25%	◎	12.7%	○	0.10%
本发明例 30	○	◎	△	○	11.0	小于 1.0	○	0.23%	◎	10.7%	○	0.14%
本发明例 31	○	◎	△	○	10.2	小于 1.0	○	0.24%	◎	12.9%	○	0.12%
本发明例 32	○	◎	△	○	11.6	小于 1.0	○	0.26%	◎	10.6%	○	0.13%
本发明例 33	○	◎	△	○	11.7	小于 1.0	○	0.23%	◎	11.7%	○	0.07%
本发明例 34	○	◎	△	○	11.3	小于 1.0	○	0.21%	◎	13.4%	○	1.40%
本发明例 35	○	◎	△	○	11.3	小于 1.0	○	0.24%	◎	12.7%	○	0.35%
本发明例 36	○	◎	△	○	11.7	小于 1.0	○	0.39%	◎	11.8%	○	0.12%
本发明例 37	○	◎	△	○	11.9	小于 1.0	○	0.25%	◎	12.8%	○	0.18%
本发明例 38	○	◎	△	○	10.6	小于 1.0	○	0.26%	◎	11.8%	○	0.06%
本发明例 39	○	△	△	○	6.6	小于 1.0	△	0.95%	△	7.7%	○	0.18%
本发明例 40	○	◎	△	△	7.9	小于 1.0	○	0.35%	◎	11.7%	○	0.20%
本发明例 41	○	◎	△	△	7.8	小于 1.0	○	0.33%	◎	11.6%	○	0.16%

[0182]

本发明例 42	○	◎	△	△	△	7.0	小于 1.0	○	0.34%	◎	11.4%	○	0.13%
本发明例 43	○	◎	△	△	△	6.9	小于 1.0	○	0.36%	◎	11.6%	○	0.08%
本发明例 44	○	◎	△	△	△	6.2	小于 1.0	○	0.32%	◎	11.5%	○	0.13%
本发明例 45	○	◎	△	△	△	6.3	小于 1.0	○	0.31%	◎	11.3%	○	0.15%
本发明例 46	○	◎	△	△	△	6.1	小于 1.0	○	0.39%	◎	12.1%	○	0.10%
本发明例 47	○	◎	△	△	△	6.9	小于 1.0	○	0.40%	◎	11.3%	○	0.16%
本发明例 48	○	◎	△	△	△	7.3	小于 1.0	○	0.42%	◎	11.1%	○	0.16%
本发明例 49	○	○	△	△	△	4.6	小于 1.0	△	0.69%	○	9.9%	○	0.16%
本发明例 50	○	△	△	△	△	1.8	1.3	△	0.95%	△	6.3%	○	0.12%

[0183]

[表 3-3]
表 3-3

备注	偏离<001>取向的 偏离角度 0°~50°	偏离<001>取向的 偏离角度 20°~50°	偏离<101>取向的 偏离角度 0°~20°	偏离<101>取向的 偏离角度 0°~10°	<101>取向的存在 频率	<001>取向的存在频率	超弹性特性 [6%变形后的残余应变]	超弹性特性 [6%变形后的残余应变]	伸长率	伸长率	淬火敏感性 [α相占有率]	淬火敏感性 [α相占有率]
本发明例 51	○	◎	△	△	6.8	小于 1.0	○	0.22%	◎	12.2%	○	0.16%
本发明例 52	○	◎	△	△	6.8	小于 1.0	○	0.22%	◎	12.2%	○	0.16%
本发明例 53	○	◎	△	△	6.8	小于 1.0	○	0.22%	◎	12.2%	○	0.16%
本发明例 54	○	◎	△	△	6.2	小于 1.0	△	0.89%	◎	11.5%	○	0.22%
本发明例 55	○	◎	△	△	5.9	小于 1.0	△	0.92%	◎	10.6%	○	0.19%
本发明例 56	○	◎	△	△	6.7	小于 1.0	△	0.84%	△	6.5%	○	0.26%
本发明例 57	○	◎	△	△	6.2	小于 1.0	○	0.31%	◎	13.5%	○	0.12%
本发明例 58	○	◎	△	△	6.5	小于 1.0	○	0.35%	◎	14.5%	○	0.15%
本发明例 59	○	◎	△	△	6.3	小于 1.0	○	0.36%	◎	14.1%	○	0.13%
本发明例 60	○	◎	△	△	6.7	小于 1.0	○	0.34%	◎	14.6%	○	0.16%
本发明例 61	○	◎	△	△	6.1	小于 1.0	○	0.29%	◎	13.7%	○	0.11%
本发明例 62	○	◎	△	△	6.6	小于 1.0	○	0.33%	◎	14.8%	○	0.09%
本发明例 63	○	◎	△	△	5.9	小于 1.0	○	0.37%	◎	12.0%	○	0.14%
本发明例 64	○	◎	△	△	7.1	小于 1.0	○	0.31%	◎	11.8%	○	0.16%
本发明例 65	○	◎	△	△	6.8	小于 1.0	○	0.36%	◎	13.6%	○	0.12%
本发明例 66	○	◎	△	△	6.1	小于 1.0	○	0.33%	◎	13.2%	○	0.17%

[表 3-4]
表 3-4

[0184]

备注	偏离<001> 取向的 偏离角度 0°~50°	偏离<001> 取向的 偏离角度 20°~50°	偏离<101> 取向的 偏离角度 0°~20°	偏离<101> 取向的 偏离角度 0°~10°	<101>取向 的存在 频率	<001>取向 的存在频 率	超弹性特 性 [6%变形 后的 残余应 变]	超弹性特 性 [6%变形 后的 残余应变]	伸长 率	伸长 率	淬火 敏 感 性 [α相 占有 率]	淬火 敏 感 性 [α相 占有 率]		
	断线、无法加工													
比较例 1	×	×	×	×	2.5	小于 1.0	×	×	×	1.82%	×	4.9%	○	0.11%
比较例 2	○	◎	○	◎	6	小于 1.0	×	×	◎	3.80%	×	12.7%	×	16.4%
比较例 3	○	◎	○	◎	5.5	小于 1.0	×	×	◎	3.20%	×	12.2%	×	13.9%
比较例 4	×	×	×	×	4.5	小于 1.0	×	×	×	1.23%	×	5.3%	○	0.07%
比较例 5	×	×	×	×	4	小于 1.0	×	×	×	1.68%	×	5.0%	○	0.13%
比较例 6	×	×	×	×	3.8	小于 1.0	×	×	×	1.55%	×	5.1%	○	0.11%
比较例 7	×	×	×	×	1.5	小于 1.0	×	×	×	2.44%	×	4.5%	○	0.15%
比较例 8	×	×	×	×	1.7	2.4	×	×	×	1.74%	×	5.0%	○	0.07%
比较例 9	×	×	×	×	2.2	小于 1.0	×	×	×	1.82%	×	4.9%	○	0.16%
比较例 10	×	×	×	×	2.5	小于 1.0	×	×	×	1.53%	×	5.1%	○	0.14%
比较例 11	×	×	×	×	3.7	小丁 1.0	×	×	×	1.31%	×	5.2%	○	0.11%
比较例 12	×	×	×	×	3.3	小于 1.0	×	×	×	1.20%	×	5.3%	○	0.16%
比较例 13	×	×	×	×	2.7	小于 1.0	×	×	×	1.73%	×	5.0%	○	0.13%
比较例 14	×	×	×	×	2.5	小于 1.0	×	×	×	1.80%	×	4.9%	○	0.07%
比较例 15	×	×	×	×	3	小于 1.0	×	×	×	2.10%	×	4.7%	○	0.06%
比较例 16	×	×	×	×	2.1	2.2	×	×	×	2.50%	×	4.5%	○	0.15%
比较例 17	×	×	×	×	2.2	小于 1.0	×	×	×	1.65%	×	5.0%	○	0.13%
比较例 18	×	×	×	×	2.5	小于 1.0	×	×	×	1.70%	×	5.0%	○	0.14%
比较例 19	×	×	×	×	2.3	小于 1.0	×	×	×	1.94%	×	4.8%	○	0.13%
比较例 20	×	×	×	×	2	2	×	×	×	2.80%	×	4.3%	○	0.18%
比较例 21	×	×	×	×	2.4	小于 1.0	×	×	×	1.73%	×	5.0%	○	0.09%
比较例 22	×	×	×	×	2.3	小于 1.0	×	×	×	1.48%	×	5.1%	○	0.12%
比较例 23														

[0185] 由以上所示的结果可知,本发明例1~66通过满足本发明中规定的织构取向,从而超弹性特性和伸长率优异。

[0186] 本发明例中,在(1)偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 50^\circ$ 、(2)偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度为 $20^\circ \sim 50^\circ$ 、(3)偏离 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 20^\circ$ 、(4)偏离 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 10^\circ$ 中,按照(1) $\rightarrow$ (2) $\rightarrow$ (3) $\rightarrow$ (4)的顺序,集聚度越高则效果越高,显示出良好的超弹性特性。为了得到良好的组织,在各个条件下均存在适当值,分别确认到以下的结果。

[0187] 在热处理中向 β 相温度的升温速度越缓慢,则在偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向的偏离角度 $20^\circ \sim 50^\circ$ 中集聚度越高,相对于 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$, $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 是有效果的,在 $0.2^\circ\text{C}/\text{分钟} \sim 3.3^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 中表现出最优异的效果。

[0188] 中间退火温度在低温侧存在适当值,在 $450^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 下在偏离 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 20^\circ$ 时集聚度升高,显示出最良好的结果。

[0189] 在冷加工的循环数方面,循环数越多则在偏离 $\langle 101 \rangle$ 取向的偏离角度为 $0^\circ \sim 10^\circ$ 时集聚度越高,尤其是在中间退火温度为 $450^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 时确认到该倾向。

[0190] 在合金组成方面,相对于本发明例54~56,本发明例51~53的超弹性特性优异,在Al含量为7质量%~9质量%时特别优异,在Mn含量为8质量%~13质量%时形成了特别优异的结果。

[0191] 另一方面,比较例1的中间退火温度过低,因此途中发生了断线,无法仅以所需要的加工率进行冷拉丝。比较例2的中间退火温度过低,因此不满足织构的取向,因而超弹性特性、伸长率差。比较例3、4的合金成分中以过高的含量含有Ni,因此虽然满足本发明中规定的织构取向,但淬火敏感性差,因此确认到 α 相的析出,超弹性特性也差。比较例5~7、12~20的热处理时的升温速度过快,比较例8~11的退火间的冷加工率过低,比较例21~23的中间退火温度过高,因此分别无法满足本发明中规定的织构取向,超弹性特性、伸长率差。

[0192] 将本发明与其实施方式一同进行了说明,但可认为,只要发明人没有特别指定,则本发明并非限定于说明的任何细节中,应该可以在不违反所附的权利要求书所示的发明精神和范围的前提下作出宽泛的解释。

[0193] 本申请要求2012年9月16日在日本进行了专利申请的日本特愿2012-221685的优先权,在本文中以参考的形式将其内容引入作为本说明书记载的一部分。

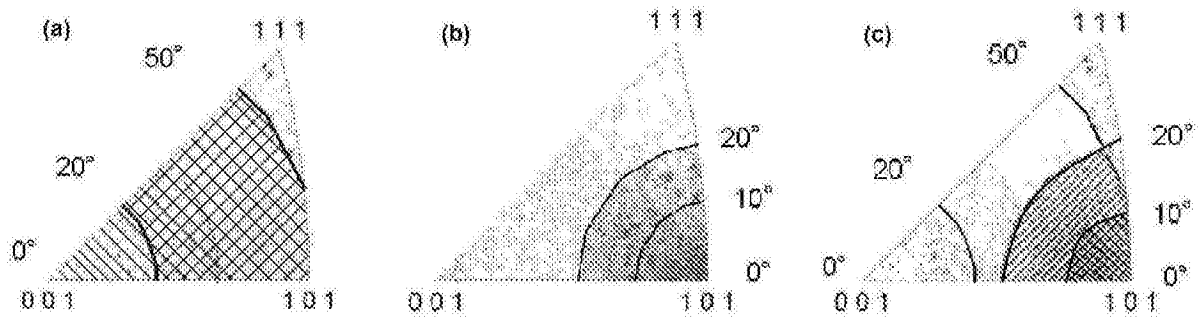


图1

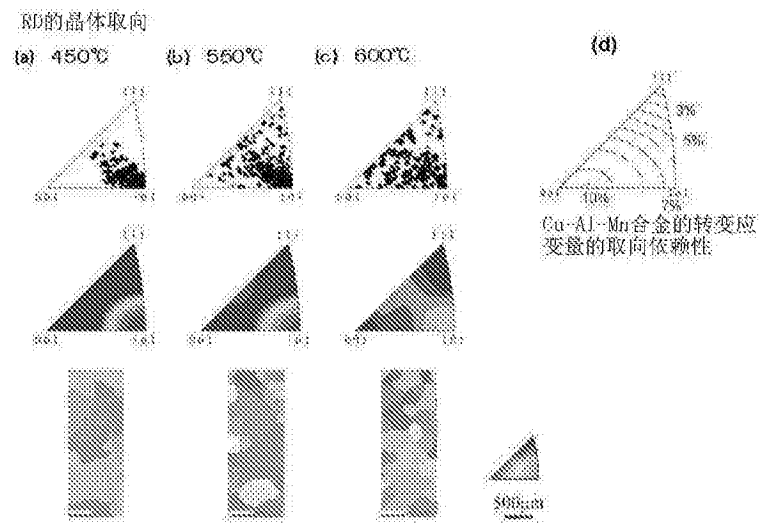


图2

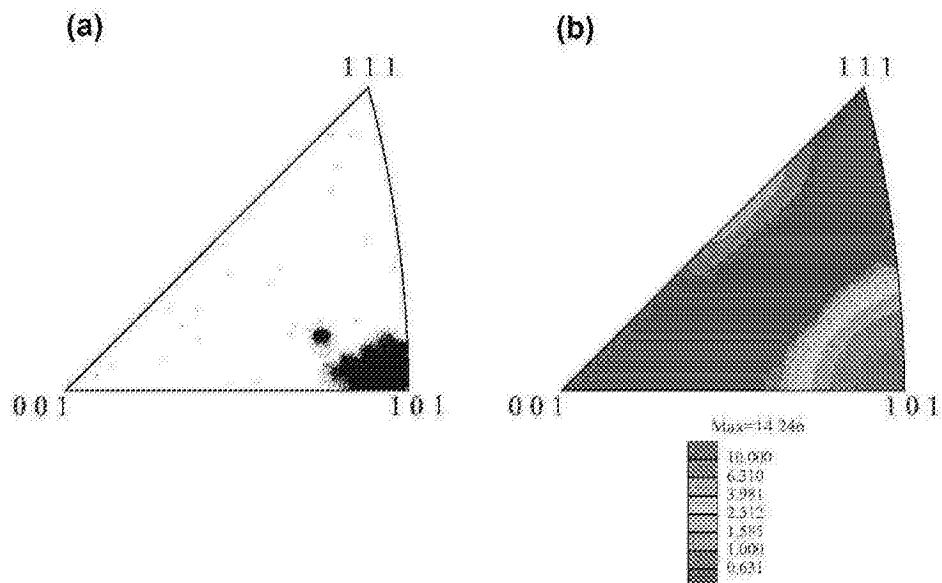


图3

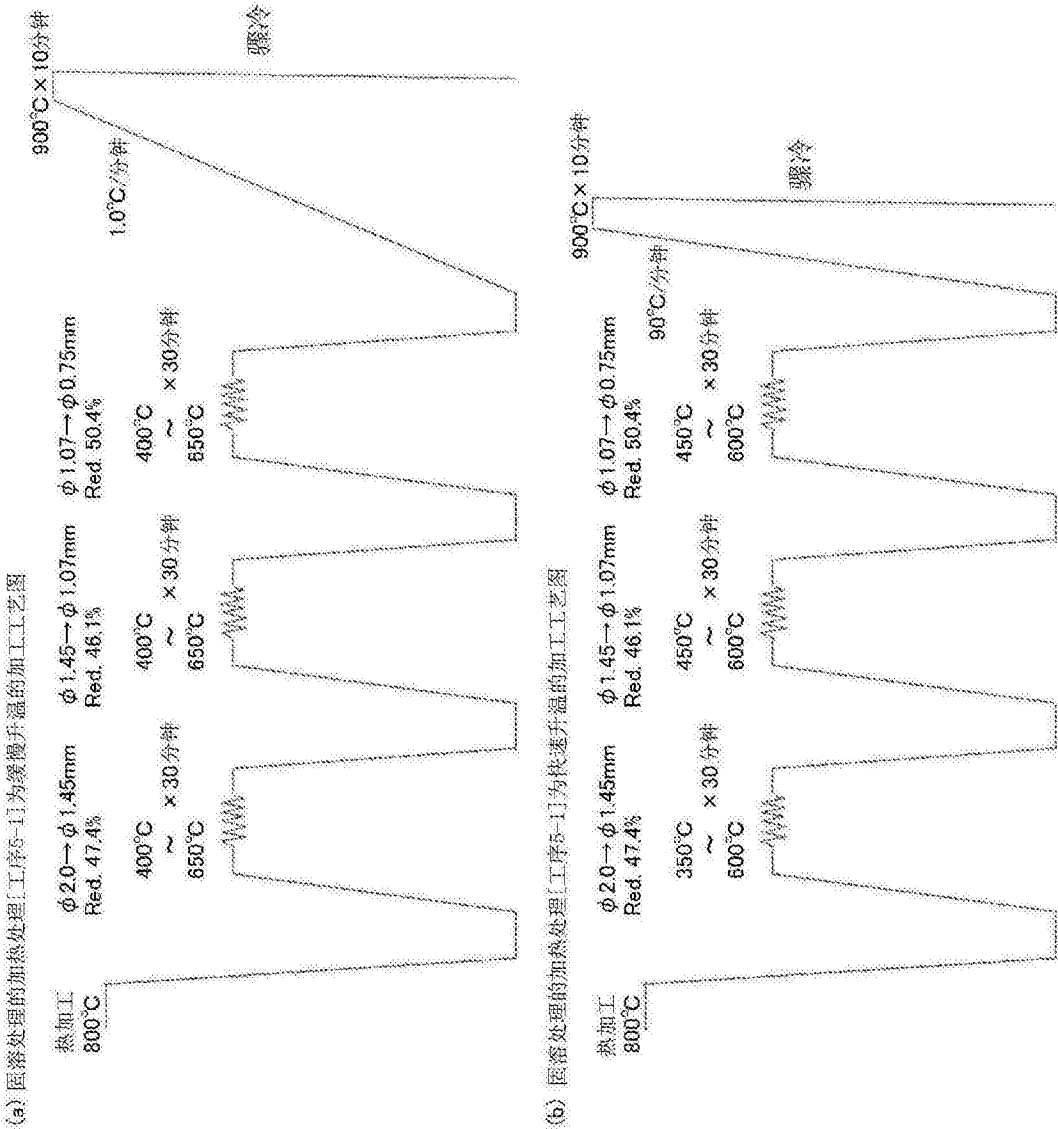


图4

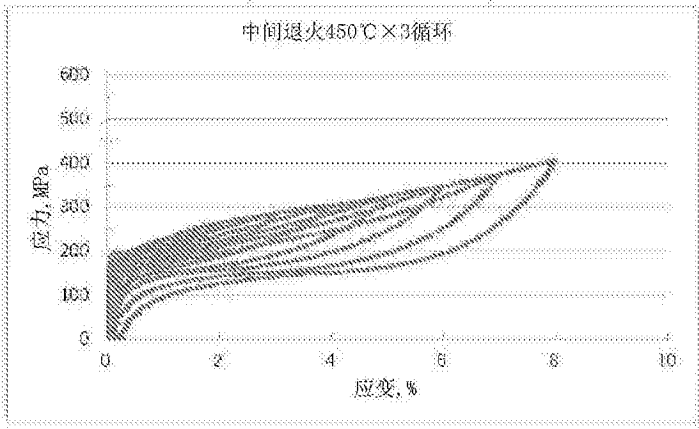


图5a

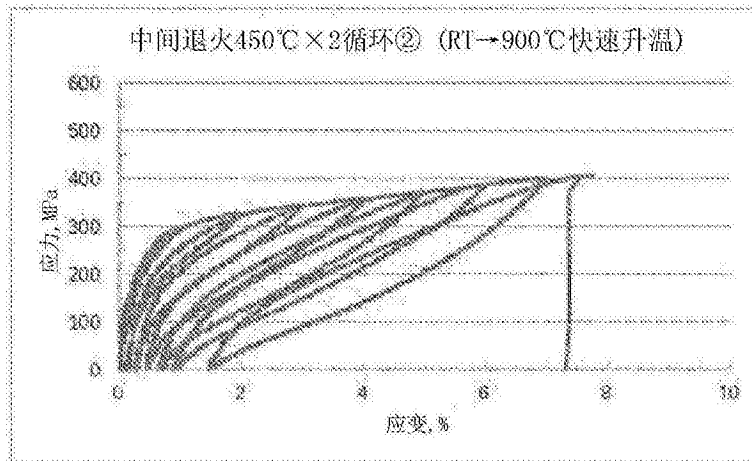


图5b