

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 4 区分

【発行日】平成26年5月22日 (2014.5.22)

【公開番号】特開2014-58737(P2014-58737A)

【公開日】平成26年4月3日 (2014.4.3)

【年通号数】公開・登録公報2014-017

【出願番号】特願2012-221685(P2012-221685)

【国際特許分類】

C 2 2 C 9/05 (2006.01)

C 2 2 C 9/01 (2006.01)

C 2 2 F 1/08 (2006.01)

C 2 2 F 1/00 (2006.01)

【F I】

C 2 2 C 9/05

C 2 2 C 9/01

C 2 2 F 1/08 E

C 2 2 F 1/00 6 0 6

C 2 2 F 1/00 6 2 3

C 2 2 F 1/00 6 2 4

C 2 2 F 1/00 6 2 5

C 2 2 F 1/00 6 2 6

C 2 2 F 1/00 6 3 0 K

C 2 2 F 1/00 6 3 0 L

C 2 2 F 1/00 6 7 5

C 2 2 F 1/00 6 8 3

C 2 2 F 1/00 6 8 5 Z

C 2 2 F 1/00 6 9 1 A

C 2 2 F 1/00 6 9 1 B

C 2 2 F 1/00 6 9 2 Z

C 2 2 F 1/00 6 9 2 A

C 2 2 F 1/00 6 9 1 C

C 2 2 F 1/00 6 9 4 A

【手続補正書】

【提出日】平成26年2月25日 (2014.2.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 ～ 10 質量 % の Al、5 ～ 20 質量 % の Mn、及び 0 ～ 1 質量 % 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り、超弾性特性を有し、実質的に 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】

3 ～ 10 質量 % の Al、5 ～ 20 質量 % の Mn を含有し、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種以上を合計で0.001～10質量%、並びに0～1質量%のNiを含有し、残部Cuと不可避免の不純物からなる組成を有してなり、超弾性特性を有し、実質的に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3】

請求項1又は2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4】

3～10質量%のAl、5～20質量%のMn、及び0～1質量%のNiを含有し、残部Cuと不可避免の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・鑄造し、〔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5】

3～10質量%のAl、5～20質量%のMnを含有し、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種以上を合計で0.001～10質量%、並びに0～1質量%のNiを含有し、残部Cuと不可避免の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・鑄造し、〔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】

請求項1又は2に記載のCu-Al-Mn系合金材からなる線材。

【請求項7】

請求項1又は2に記載のCu-Al-Mn系合金材からなる板材。

【請求項8】

3～10質量%のAl、5～20質量%のMn、及び0～1質量%のNiを含有し、残部Cuと不可避免の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・鑄造し、〔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 9】

3 ～ 10 質量 % の Al、5 ～ 20 質量 % の Mn を含有し、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 種以上を合計で 0.001 ～ 10 質量 %、並びに 0 ～ 1 質量 % 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・鑄造し、[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 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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

上記課題は以下の手段により解決された。

(1) 3 ～ 10 質量 % の Al、5 ～ 20 質量 % の Mn、及び 0 ～ 1 質量 % 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り、超弾性特性を有し、実質的に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) 3 ～ 10 質量 % の Al、5 ～ 20 質量 % の Mn を含有し、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 種以上を合計で 0.001 ～ 10 質量 %、並びに 0 ～ 1 質量 % 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り、超弾性特性を有し、実質的に 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。

(3) 前記 (1) 又は (2) 項に記載の 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。

(4) 3 ～ 10 質量 % の Al、5 ～ 20 質量 % の Mn、及び 0 ～ 1 質量 % 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・鑄造し、[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 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。

(5) 3 ～ 10 質量 % の Al、5 ～ 20 質量 % の Mn を含有し、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種以上を合計で0.001～10質量%、並びに0～1質量%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・鑄造し、〔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 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) 前記(1)又は(2)項に記載のCu-Al-Mn系合金材からなる線材。

(7) 前記(1)又は(2)項に記載のCu-Al-Mn系合金材からなる板材。

(8) 3～10質量%のAl、5～20質量%のMn、及び0～1質量%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・鑄造し、〔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 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。

(9) 3～10質量%のAl、5～20質量%のMnを含有し、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種以上を合計で0.001～10質量%、並びに0～1質量%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・鑄造し、〔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 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。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

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 単相からなり、 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。

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

(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 $\langle 101 \rangle$ 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 $\langle 101 \rangle$ 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。 $\langle 001 \rangle$ 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、 $\langle 101 \rangle$ 方位の存在頻度と $\langle 001 \rangle$ 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 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 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 $\langle 101 \rangle$ 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 $\langle 101 \rangle$ 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、 $\langle 001 \rangle$ 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、 $\langle 101 \rangle$ と $\langle 011 \rangle$ は $\langle 110 \rangle$ と等価であり、 $\langle 001 \rangle$ と $\langle 010 \rangle$ は $\langle 100 \rangle$ と等価である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

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 % 以下とし、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。