



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101305109 B

(45) 授权公告日 2011.09.28

(21) 申请号 200680041479.7

(22) 申请日 2006.11.02

(30) 优先权数据

325393/2005 2005.11.09 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.05.07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/321996 2006.11.02

(87) PCT申请的公布数据

W02007/055155 JA 2007.05.18

(73) 专利权人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县

(72) 发明人 石田清仁 贝沼亮介 须藤祐司

田中优树

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

C22C 38/00(2006.01)

C22C 38/14(2006.01)

C22C 38/60(2006.01)

C21D 9/46(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1386878, 2002.12.25, 全文.

审查员 闫晓明

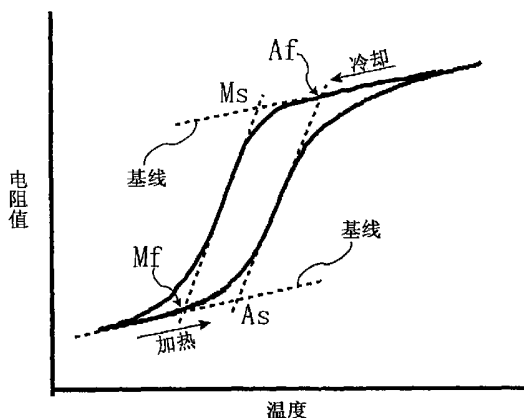
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 7 页

(54) 发明名称

具有形成记忆性和超弹性的铁系合金及其制造方法

(57) 摘要

一种具有形状记忆性及超弹性的铁系合金, 其特征在于, 具有如下组成: 含有 25 ~ 35 质量% 的 Ni、13 ~ 25 质量% 的 Co 及 2 ~ 8 质量% 的 Al, 还含有 1 ~ 5 质量% 的 Ti、2 ~ 10 质量% 的 Nb 及 3 ~ 20 质量% 的 Ta 之中的至少一种合计为 1 ~ 20 质量%, 余量实质上由 Fe 及不可避免的杂质构成, 并具有实质上由 γ 相及 γ' 相构成, 所述 γ 相的特定结晶方位一致的再结晶集合组织, 马氏体相变及逆相变的热滞下的逆相变结束温度和马氏体相变开始温度的差为 100°C 以下。



1. 一种铁系合金,其具有形状记忆性及超弹性,其特征在于,含有 25 ~ 35 质量%的 Ni、13 ~ 25 质量%的 Co、及 2 ~ 8 质量%的 Al,还含有合计为 1 ~ 20 质量%的从 1 ~ 5 质量%的 Ti、2 ~ 10 质量%的 Nb 及 3 ~ 20 质量%的 Ta 中选出的至少一种,余量实质上由 Fe 及不可避免的杂质构成,并具有实质上由 γ 相及 γ' 相构成且所述 γ 相的特定结晶方位一致的再结晶集合组织,并且,马氏体相变及逆相变的热滞中的逆相变结束温度和马氏体相变开始温度的差为 100°C 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的铁系合金,其特征在于,所述 γ 相的特定结晶方位与冷加工方向一致。

3. 根据权利要求 2 所述的铁系合金,其特征在于,通过电子背散射图像法测定的所述冷加工方向中的所述 γ 相的特定结晶方位的存在频度为 2 以上。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的铁系合金,其特征在于,所述特定结晶方位为 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的铁系合金,其特征在于,所述 γ 相的结晶晶界的 20% 以上是方位差为 15° 以下的小角晶界。

6. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的铁系合金,其特征在于, Ni 含量为 26 ~ 30 质量%。

7. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的铁系合金,其特征在于, Al 含量为 4 ~ 6 质量%。

8. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的铁系合金,其特征在于,还含有 0.001 ~ 1 质量%的 B。

9. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的铁系合金,其特征在于,还含有合计为 0.001 ~ 10 质量%的从 Be、Si、Ge、Mn、Cr、V、Mo、W、Cu、Ag、Au、Ga、Pd、Re 及 Pt 中选出的至少一种。

10. 一种铁系合金的制造方法,该铁系合金含有 25 ~ 35 质量%的 Ni、13 ~ 25 质量%的 Co、及 2 ~ 8 质量%的 Al,还含有合计为 1 ~ 20 质量%的从 1 ~ 5 质量%的 Ti、2 ~ 10 质量%的 Nb 及 3 ~ 20 质量%的 Ta 中选出的至少一种,余量实质上由 Fe 及不可避免的杂质构成,

并且,所述铁系合金具有形状记忆性及超弹性,并具有实质上由 γ 相及 γ' 相构成且所述 γ 相的特定结晶方位一致的再结晶集合组织,马氏体相变及逆相变的热滞中的逆相变结束温度和马氏体相变开始温度的差为 100°C 以下,该铁系合金的制造方法中,经退火多次进行冷加工,设定最终退火后的冷加工的合计加工率,以使通过电子背散射图像法测定的此时冷加工方向中的所述 γ 相的特定结晶方位的存在频度为 2 以上,并且,在所述冷加工后以 800°C 以上的温度进行固溶处理,再以 200°C 以上低于 800°C 的温度进行时效处理。

11. 根据权利要求 10 所述的铁系合金的制造方法,其特征在于,将所述最终退火后的冷加工的合计加工率定为 50% 以上。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的铁系合金的制造方法,其特征在于, Ni 含量为 26 ~ 30 质量%。

13. 根据权利要求 10 或 11 所述的铁系合金的制造方法,其特征在于, Al 含量为 4 ~ 6 质量%。

14. 根据权利要求 10 或 11 所述的铁系合金的制造方法,其特征在于,还含有 0.001 ~

1 质量%的 B。

15. 根据权利要求 10 或 11 所述的铁系合金的制造方法,其特征在于,还含有合计为 0.001 ~ 10 质量%的从 Be、Si、Ge、Mn、Cr、V、Mo、W、Cu、Ag、Au、Ga、Pd、Re 及 Pt 中选出的至少一种。

具有形成记忆性和超弹性的铁系合金及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在实用温度域具有优异的形状记忆性及超弹性,并且加工性、耐腐蚀性及磁特性良好的铁系合金。

背景技术

[0002] 作为具有一方向或二方向的形状记忆合金及超弹性(伪弹性)的合金(形状记忆合金),虽然实用化的有 Ni-Ti 基合金、Cu-Zn-Al 基合金、Fe-Mn-Si 基合金等,但最为量产化的是形状记忆性、机械的强度等的特性优异的 Ni-Ti 基合金。但是, Ni-Ti 基合金有冷加工性差,材料成本也高这样的缺点。Cu-Zn-Al 基合金具有耐腐蚀性差,耗费加工成本这样的问题。

[0003] 相对于这些非铁系形状记忆合金,因为铁系形状记忆合金其材料成本低,富于加工性,所以被期待利用于各种用途。然而,至今为止所开发的铁系形状记忆合金,其超弹性比非铁系形状记忆合金差得多,不适合利用超弹性的应用。

[0004] 现有的铁系合金之所以不具有良好的超弹性,被认为是由于因变形使位错等的永久应变被导入,从而发生无法显示形状记忆性的不可逆的透镜状马氏体的应力诱导。为了解决这些问题,认为提高铁系形状记忆合金的母相强度,特别是利用金属间化合物带来的析出强化有效。从这一观点出发,提出有 Fe-Ni-Co-Al-C 合金(特开平 03-257141 号)、Fe-Ni-Al 系合金(特开 2003-268501 号)及 Fe-Ni-Si 系合金(特开 2000-17395 号)等。但即使是这些铁系形状记忆合金,其超弹性的可以回复的应变变量及回复率、超弹性工作温度等也未必充分。

[0005] “Scripta Materialia” Vol. 46, pp. 471-475 提出一种大量含有高价的 Pd, 显示出良好的超弹性的 Fe-Pd 合金,但是该合金的超弹性的可以回复的应变变量小到 1% 以下。

[0006] 特开平 09-176729 号公开有一种通过利用 fcc/hcp 相变而显示出形状记忆性及超弹性的 Fe-Mn-Si 基合金。但是,因为该 Fe-Mn-Si 基合金显示超弹性的温度比室温高,所以不能将其在室温下使用。另外其耐腐蚀性及冷加工性差,为了进一步得到超弹性而需要复杂的加工及热处理,制造成本高昂。

[0007] 美国专利 5173131 号公开有一种具有如下组成[满足 $1.43(\% \text{Si}) + 1(\% \text{Cr}) \leq 17$] 铁系形状记忆合金,其含有 9 ~ 13 重量%的 Mn 及 3 ~ 6 重量%的 Si,余量由 Fe 及不可避免的杂质构成。该铁系形状记忆合金,以 DSC 测定的马氏体相变温度(Ms 点)和其逆相变温度(Af 点)的差为 110℃。但是该铁系形状记忆合金的超弹性的可以回复的应变变量及回复率未必充分。

发明内容

[0008] 因此,本发明的目的在于,提供一种在实用温度域具有优异的形状记忆性及超弹性,并且具有良好的加工性、耐腐蚀性和磁力特性的铁系合金及其制造方法。

[0009] 鉴于上述目的而锐意研究的结果是,本发明者们发现,(a) 使马氏体相变及逆相变

的热滞 (hysteresis) 下的逆相变结束温度 (A_f) 点和马氏体相变开始温度 (M_s 点) 的差在 100°C 以下, 并且 (b) 以成为 γ 相的特定结晶方位一致的再结晶集合组织这样的条件进行加工, 由此能够赋予铁系形状记忆合金以优异的形状记忆性及超弹性, 从而想到本发明。

[0010] 具有形状记忆性及超弹性的本发明的铁系合金, 其特征在于, 含有 25 ~ 35 质量% 的 Ni、13 ~ 25 质量% 的 Co、及 2 ~ 8 质量% 的 Al, 还含有合计为 1 ~ 20 质量% 的从 1 ~ 5 质量% 的 Ti、2 ~ 10 质量% 的 Nb、及 3 ~ 20 质量% 的 Ta 中选出的至少一种, 余量实质上由 Fe 及不可避免的杂质构成, 并具有实质上由 γ 相及 γ' 相构成, 所述 γ 相的特定结晶方位一致的再结晶集合组织, 并且, 马氏体相变及逆相变的热滞中的逆相变结束温度和马氏体相变开始温度的差为 100°C 以下。

[0011] 所述 γ 相的特定结晶方位优选与冷加工方向上一致, 特别是所述冷加工方向中的所述 γ 相的特定结晶方位的存在频度 (由电子背散射图像法测定) 优选为 2 以上。所述特定结晶方位优选为 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向。所述 γ 相的结晶晶界的 20% 以上优选为方位差为 15° 以下的小角晶界。

[0012] 铁系合金的 Ni 含量优选为 26 ~ 30 质量%, Al 含量优选为 4 ~ 6 质量%。

[0013] 本发明的铁系合金优选还含有从 B、C、Ca、Mg、P、S、Zr、Ru、La、Hf、Pb 及混合稀土金属 (mischmetal) 中选出的至少一种, 合计为 0.001 ~ 1 质量%。

[0014] 本发明的铁系合金, 优选还含有从 Be、Si、Ge、Mn、Cr、V、Mo、W、Cu、Ag、Au、Ga、Pd、Re 及 Pt 中选出的至少一种, 合计为 0.001 ~ 10 质量%。

[0015] 一种铁系合金的制造方法, 该铁系合金具有形状记忆性及超弹性, 并具有实质上由 γ 相及 γ' 相构成, 所述 γ 相的特定结晶方位一致的再结晶集合组织, 马氏体相变及逆相变的热滞中的逆相变结束温度和马氏体相变开始温度的差为 100°C 以下, 该铁系合金的制造方法的特征在于, 经退火多次进行冷加工, 设定最终退火后的冷加工的合计加工率, 以使通过电子背散射图像法测定的此时冷加工方向中的所述 γ 相的特定结晶方位的存在频度为 2 以上。

[0016] 所述最终退火后的冷加工的合计加工率优选为 50% 以上。在所述冷加工后, 优选以 800°C 以上的温度进行固溶处理, 再以 200°C 以上低于 800°C 的温度进行时效处理。

[0017] 由本发明的方法制造的铁系合金, 优选所述铁系合金含有 25 ~ 35 质量% 的 Ni、13 ~ 25 质量% 的 Co、及 2 ~ 8 质量% 的 Al, 还含有合计为 1 ~ 20 质量% 的从 1 ~ 5 质量% 的 Ti、2 ~ 10 质量% 的 Nb、及 3 ~ 20 质量% 的 Ta 中选出的至少一种, 余量实质上由 Fe 及不可避免的杂质构成。

[0018] 由本发明的方法制造的铁系合金的 Ni 含量优选为 26 ~ 30 质量%, Al 含量优选为 4 ~ 6 质量%。

[0019] 由本发明的方法制造的铁系合金, 优选还含有从 B、C、Ca、Mg、P、S、Zr、Ru、La、Hf、Pb 及混合稀土金属中选出的至少一种, 合计为 0.001 ~ 1 质量%。

[0020] 由本发明的方法制造的铁系合金, 优选还含有从 Be、Si、Ge、Mn、Cr、V、Mo、W、Cu、Ag、Au、Ga、Pd、Re 及 Pt 中选出的至少一种, 合计为 0.001 ~ 10 质量%。

[0021] 本发明的铁系合金, 具有 γ 相的特定结晶方位一致的再结晶集合组织, 马氏体相变及逆相变的热滞下的逆相变结束温度和马氏体相变开始温度的差为 100°C 以下, 因此与现有的铁系合金相比, 其形状记忆性及超弹性显著提高。而且, 作为 Fe-Ni-Co-Al 系合金的

本发明的铁系合金其材料成本低廉,加工性及耐腐蚀性优异,因此适合于线材、板材、箔、弹簧材、管材等各种加工品。

附图说明

- [0022] 图 1 是概略性地表示形状记忆合金的典型的电阻曲线的曲线图。
- [0023] 图 2 是表示铁系合金从第一退火工序至时效处理的加工工序的一个示例的概略图。
- [0024] 图 3(a) 是概略性地表示由形状记忆合金的拉伸循环试验得到的典型的应力 - 应变曲线的曲线图。
- [0025] 图 3(b) 是表示由形状记忆合金的应力 - 应变曲线求得超弹性应变的方法的曲线图。
- [0026] 图 4 是表示实施例 3 的铁系合金板材的最大应变为 2% 时的应力 - 应变曲线的曲线图。
- [0027] 图 5(a) 是表示实施例 6 的铁系合金从第一退火工序至时效处理的加工工序的概略图。
- [0028] 图 5(b) 是表示实施例 7 的铁系合金从第一退火工序至时效处理的加工工序的概略图。
- [0029] 图 5(c) 是表示实施例 8 的铁系合金从第一退火工序至时效处理的加工工序的概略图。
- [0030] 图 5(d) 是表示实施例 9 的铁系合金从第一退火工序至时效处理的加工工序的概略图。
- [0031] 图 5(e) 是表示比较例 2 的铁系合金从第一退火工序至时效处理的加工工序的概略图。
- [0032] 图 6 是表示实施例 9 的铁系合金板材在轧制方向的 γ 相的结晶方位的存在频度的反极图。
- [0033] 图 7 是表示比较例 2 的铁系合金板材在轧制方向的 γ 相的结晶方位的存在频度的反极图。
- [0034] 图 8 是表示实施例 9 的铁系合金板材的最大应变为 15% 时的应力 - 应变曲线的曲线图。
- [0035] 图 9 是表示实施例 10 的铁系合金从第一退火工序至时效处理的加工工序的概略图。
- [0036] 图 10 是表示实施例 10 的铁系合金板材的磁化曲线的曲线图。
- [0037] 图 11 是表示在对实施例 10 的铁系合金板材施加应变的状态下测定磁力特性的装置的概略图。
- [0038] 图 12 是表示对实施例 10 的铁系合金板材施加应变前、施加应变的状态及除去应变后的磁化曲线的曲线图。
- [0039] 图 13 是表示测定对实施例 10 的铁系合金板材外加磁场时产生的应变的方法的概略图。
- [0040] 图 14 是表示关于实施例 10 的铁系合金板材其磁场和应变的关系的曲线图。

具体实施方式

[0041] 铁系合金的组成

[0042] (a) 基本组成

[0043] 本发明的铁系合金的基本组成含有如下：由 25 ~ 35 质量%的 Ni、13 ~ 25 质量%的 Co 和 2 ~ 8 质量%的 Al 构成的基本元素；和 1 ~ 5 质量%的 Ti、2 ~ 10 质量%的 Nb 及 3 ~ 20 质量%的 Ta 之中的至少一种的第一添加元素（合计 1 ~ 20 质量%），余量实质上是 Fe 及不可避免的杂质。还有在本说明书中，如果没有特别提示，则各元素的含量由相对于合金总体（100 质量%）的质量%表示。

[0044] Ni 是引起马氏体相变并使其温度降低的元素。本发明的铁系合金含有 25 ~ 35 质量%的 Ni。通过含有该范围的 Ni，铁系合金的马氏体相变温度降低，使母相（fcc 相）稳定化。若使 Ni 的含量超过 35 质量%，则马氏体相变温度过度降低，在实用温度域下不呈现相变，因此得不到良好的形状记忆性及超弹性。

[0045] 另外，Ni 是通过时效处理而使 Ni₃Al 等的 fcc 及 / 或 fct 的规则相析出的元素。上述规则相使铁系合金的母相强化，同时使马氏体的热滞减少，因此使形状记忆性及超弹性提高。若 Ni 的含量低于 25 质量%，则析出的规则相的量不充分，因此得不到良好的形状记忆性及超弹性。更优选的 Ni 的含量为 26 ~ 30 质量%。

[0046] Co 使上述 γ' 规则相的析出量增加而使母相强度上升，此外还使母相的刚性率降低，从而减少因相变造成的体积变化，因而是使形状记忆性提高的元素。本发明的铁系合金含有 13 ~ 25 质量%的 Co。若 Co 的含量超过 25 质量%，则合金的冷加工性降低。若 Co 的含量低于 13 质量%，则 Co 的上述添加效果无法被充分发挥。更优选的 Co 的含量为 15 ~ 23 质量%。

[0047] Al 与 Ni 一样，是通过时效处理而使 Ni₃Al 等的 fcc 及 / 或 fct 的 γ' 规则相析出的元素。当 Al 的含量低于 2 质量%时，析出的规则相的量不充分，因此得不到良好的形状记忆性及超弹性，另外若超过 8 质量%则会变得极脆。本发明的铁系合金含有 2 ~ 8 质量%的 Al，更优选为 4 ~ 6 质量%。

[0048] 通过含有第一添加元素， γ' 规则相的析出量显著增加，随之而来的是母相强度也大大上升，马氏体的热滞也大幅变小，因此形状记忆性及超弹性提高。但是，这些元素的合计含量若超过 20 质量%，则合金的冷加工性有可能降低。

[0049] (b) 基本组成以外的元素

[0050] 本发明的铁系合金，还能够含有 B、C、Ca、Mg、P、S、Zr、Ru、La、Hf、Pb 及混合稀土金属之中的至少一种的第二添加元素。第二添加元素的含量优选合计为 1 质量%以下，更优选为 0.001 ~ 1 质量%，最优选为 0.002 ~ 0.7 质量%。第二添加元素会抑制在时效中发生的 B2 结构的 β 相的晶界反应，使形状记忆性及超弹性提高。

[0051] 本发明的铁系合金，还能够含有 Be、Si、Ge、Mn、Cr、V、Mo、W、Cu、Ag、Au、Ga、Pd、Re 及 Pt 之中的至少一种的第三添加元素。第三添加元素的含量优选为合计 10 质量%以下，更优选为 0.001 ~ 10 质量%，最优选为 0.01 ~ 8 质量%。

[0052] 第三添加元素之中，Si、Ge、V、Mo、W、Ga 及 Re 使母相 γ 相和 γ' 规则相的整合性提高，使 γ' 相的析出强化提高，使形状记忆性提高。这些元素的优选含量合计为 10 质量%

以下。

[0053] Be 及 Cu 通过固溶强化使母相 γ 相的强度提高,使形状记忆性提高。Be 及 Cu 的优选含量分别为 1 质量%以下。

[0054] Cr 是用于维持耐磨耗性及耐腐蚀性的有效的元素。Cr 的优选含量为 10 质量%以下。

[0055] Mn 使 M_s 点降低,因此能够减少昂贵的 Ni 的含量。Mn 的优选含量为 5 质量%以下。

[0056] Ag、Au、Pd 及 Pt 具有增大 α' 马氏体的正方晶性的效果,使热滞性减少,使形状记忆性及超弹性提高。这上结元素的优选含量为 10 质量%以下。

[0057] 铁系合金的制造方法

[0058] (a) 冷加工

[0059] 具有上述组成的本发明的铁系合金,经过熔解铸造、热加工及冷加而成形为期望的形状。在成形加工之后,虽然固溶处理及时效处理,但是作为固溶处理前的成形加工,优选冷轧、冷拉丝、金属模挤压等的冷加工。冷加工后,根据需要还能够进行喷丸处理。通过冷加工,能够得到在加工方向上 γ 相的特定结晶方位一致的板材、管材、线材、加工材等。

[0060] 对于铁系合金经 1 次冷加工而得到的加工率充其量不过 10%左右,因此在冷加工中,为了得到高的合计加工率而需要多次进行冷加工。这时,虽然也可以通过多次的退火处理来进行,但是为了提高合金组织的定向性,越是提高最终退火后的合计加工率越好。退火处理的条件优选以 800 ~ 1400℃ 的加热温度,进行 1 分钟 ~ 3 小时。退火后的冷却优选以空冷进行,更优选以水冷进行。

[0061] 在本发明的方法中,使 γ 相的 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向与轧制或拉丝等的冷加工方向一致。合金组织的结晶方位能够由电子背散射图像法测定,并能够求得表现结晶方位的一致情形的存在频度。例如加工方向中的 $\langle 100 \rangle$ 的存在频度,是将结晶方位在理论上完全处于无规则的情况下朝向加工方向的 $\langle 100 \rangle$ 的存在频度假定为 1 时的存在率,值越大表现出结晶方位越一致。

[0062] 锐意研究的结果可知,若 γ 相的 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 等的特定结晶方位的存在频度为 2 以上,则能够得到具有优异的形状记忆性及超弹性的铁系合金。在本发明的铁系合金中,上述特定结晶方位的存在频度能够根据最终退火后的合计加工率而设定。为了提高上述特定结晶方位的存在频度,虽然最终退火后的合计加工率越高越好,但是在 2 以上时,在任何合金组成下都需要最终退火后的冷加工的合计加工率处于 50%以上。若最终退火后的冷加工的合计加工率低,则合金组织的特定结晶方位在加工方向上不一致,从而无法取得充分的形状记忆性及超弹性的提高。冷加工的合计加工率优选为 70%以上,最优选为 92%以上。

[0063] (b) 固溶处理

[0064] 优选进行如下固溶处理:将冷加工了的铁系合金加热至固溶温度,使结晶组织相变为奥氏体 γ 相单相后,进行急冷。固溶处理以 800℃ 以上的温度进行。处理温度优选为以 900 ~ 1400℃。处理温度下的保持时间优选为 1 分钟 ~ 50 小时。低于 1 分钟时,无法充分获得固溶处理的效果,若超过 50 小时,则氧化的影响不能忽略。

[0065] 固溶处理也可以边施加应力边进行。通过进行这种所谓的张力退火 (tension annealing),能够使铁系合金的记忆形状得到精密地控制。在固溶处理中施加应力时,应力

优选为 $0.1 \sim 50 \text{kgf/mm}^2$ 。

[0066] 加热处理后,以 $50^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上的速度进行急冷,由此使 γ 单相状态冻结。急冷能够通过放入水等制冷剂中或通过强制空冷进行。若使冷却速度低于 $50^\circ\text{C}/\text{秒}$,则 β 相 ($B2$ 结构的 β 相)析出,无法得到形状记忆性。优选的冷却速度为 $50^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上。

[0067] (c) 时效处理

[0068] 优选在固溶处理之后进行时效处理。通过进行时效处理,具有 Ni_3Al 等的 fcc 及/或 fct 结构的规则相呈现,母相得到强化,并且马氏体的热滞变小,形状记忆性及超弹性提高。时效处理以 200°C 以上、低于 800°C 的温度进行。若以低于 200°C 进行处理,则上述规则相的析出不充分。另一方面若以 800°C 以上处理,则作为稳定相的 β 相析出,因此不为优选。

[0069] 时效处理时间根据铁系形状记忆合金的组成及处理温度而有所不同。以 700°C 以上、低于 800°C 的温度进行时,时效处理时间优选为 10 分钟~50 小时。另外,以 200°C 以上、低于 700°C 的温度进行时,时效处理时间优选为 30 分钟~200 小时。若时效处理时间比所述时间短,则效果不充分。另一方面,若时效处理时间超过所述时间,则 β 相析出,形状记忆性有可能消失。

[0070] 铁系合金的结晶组织及特性

[0071] 本发明的铁系合金实质上具有在作为母相的面心立方 (fcc) 结构的 γ 相中,微细地分散有 L1_2 结构的 γ' 规则相的 2 相组织。所述 γ 相通过冷却马氏体相变为体心立方 (bcc) 结构的 α' 相,通过再度加热而逆相变为母相 γ 相。马氏体相变开始温度 (M_s 点) 及其逆相变结束温度 (A_f 点) 能够通过电阻测定而求得。如图 1 所示,一般在形状记忆合金中,马氏体相变及其逆相变存在滞后。能够根据冷却过程中的电阻曲线求得马氏体相变开始温度 (M_s 点),并能够根据加热过程中的电阻曲线求得逆相变结束温度 (A_f 点)。

[0072] 形状记忆合金中的超弹性,由 A_f 点以上的马氏体的应力诱导相变及其逆相变引起,但是,若所述滞后幅度大,则用于诱导马氏体所需要的应力变高,因此位错等的永久应变容易被导入,从而无法得到良好的超弹性。因此,通过减小滞后幅度,以低应力诱导马氏体,在变形时使位错等的永久应变不被导入,则能够得到良好的超弹性。锐意研究的结果可知,为了得到这样的超弹性,本发明的铁系合金的热滞的幅度需要为 100°C 以下。优选的热滞幅度为 70°C 以下。

[0073] 本发明的铁系合金,具有所述母相 γ 相的特定结晶方位一致的再结晶集合组织。合金组织的结晶方位能够以电子背散射图像法测定,能够由表现结晶方位的一致情形的存在频度表示。 γ 相的特定结晶方位优选与轧制、拉丝等的冷加工方向一致,优选为 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向。加工方向下的特定结晶方位 $\langle 100 \rangle$ 的存在频度,是将结晶方位完全处理无规则的情况假定为 1 时的存在率,值越大表示出结晶方位越一致。本发明的铁系合金的加工方向中的特定结晶方位的存在频度优选为 2 以上,更优选为 2.5 以上。

[0074] 具有这样的 100°C 以下的热滞,此外母相 γ 相的结晶方位一致的本发明的铁系合金,与现有的铁系合金相比,在实用温度域具有稳定且优异的形状记忆性及超弹性。形状回复率大体为 80% 以上,超弹性回复应变为 0.5% 以上。另外,屈伏应力 (0.2% 屈服点) 大约为 600MPa 以上。此外本发明的 Fe 基形状记忆合金具有良好的硬度、抗拉强度及断裂延伸率,因此加工性优异。

[0075] 通过实施例更详细地说明本发明,但本发明不受这些限定。

[0076] 实施例 1 ~ 5 及比较例 1

[0077] 按表 1 所示的合金组成及时效处理时间,根据下述的方法制作实施例 1 ~ 5 及比较例 1 的铁系合金。

[0078] 熔解表 1 所示的成分的合金,以平均 140℃ / 分的冷却速度凝固,制作直径 12mm 的板坯。将该板坯以 1300℃ 进行热轧,得到厚 1.3mm 的板材。对于该热轧材以 1300℃ 进行 10 分钟的第一退火后,多次进行冷轧而达到厚度 0.65mm。其后,以同条件进行第二退火,多次进行冷轧,制作厚 0.2mm 的板材。第二退火(最终退火)后的合计加工率为 70%。将各板材以 1300℃ 进行 30 分钟加热处理后,投入冰水中急冷(固溶处理)。接着以 600℃ 进行表 1 所示时间的时效处理,得到由 fcc 结构的 γ 相和 L1₂ 结构的 γ' 相的 2 相构成,并具有形状记忆性及超弹性的铁系合金的板材。从上述第一退火工序至时效处理的工序概略性地显示在图 2 中。

[0079] [表 1]

[0080]

例 No.	合金组成(质量%)							其他元素 (质量%)	时效处理时间 (h)
	Fe	Ni	Co	Al	Ti	Nb	Ta		
实施例 1	46.4	30.7	14.9	5.8	2.2	-	-	-	48
实施例 2	45.5	30.0	14.6	5.7	-	4.2	-	-	60
实施例 3	43.6	28.9	14.0	5.5	-	-	8.0	-	60
实施例 4	40.2	28.8	17.6	5.4	-	-	8.0	B: 0.01	90
实施例 5	38.8	27.7	17.2	5.3	-	-	7.8	W: 3.2	72
比较例 1	49.5	34.0	10.0	6.5	-	-	-	-	13

[0081] 对于实施例 1 ~ 5 及比较例 1 的铁系合金,根据以下的方法测定其马氏体相变及逆相变的热滞的温度幅度[Af 点(逆相变结束温度)和 Ms 点(马氏体相变开始温度)的差]、轧制方向的 <100> 的存在频度、基于形状记忆性的形状回复率及超弹性应变的最大值(超弹性)。结果显示在表 2 中。

[0082] (1) 热滞的温度幅度(Af 点和 Ms 点的差)

[0083] 通过电阻测定求得板材的 Ms 点及 Af 点(参照图 1),将其差作为热滞的温度幅度。

[0084] (2) 轧制方向的 <100> 的存在频度

[0085] 使用电子背散射图像测定装置(TSL 社制的 Orientation Imaging Microscope),测定得到的板材的轧制方向的 γ 相的特定结晶方位的存在频度。

[0086] (3) 基于形状记忆性的形状回复率

[0087] 在液氮中对板材施加 2% 的弯曲应变,从液氮中取出,测定弯曲状态下的曲率半径 R_0 。接着,将弯曲的板材加热至 100℃,测定使形状回复发生后的曲率半径 R_1 ,根据下式:形状回复率(%) = $100 \times (R_1 - R_0) / R_1$,计算形状回复率。

[0088] (4) 超弹性应变的最大值(超弹性)

[0089] 超弹性应变根据由室温下的板材的拉伸循环试验而得到的应力 - 应变曲线而求得。典型性的测定结果显示在图 3(a) 中。拉伸循环试验,其进行是将对于初期试料长度外加一定的应变后卸荷的拉伸试验作为 1 个循环,使外加的应变从 2% (循环 1) 开始,依次为 4% (循环 2)、6% (循环 3),每个循环增加 2%,反复进行直至试料断裂。由得到的各个循环的应力 - 应变曲线,如图 3(b) 所示,根据下式求得第 i 循环中得到的超弹性应变 (ε_{SE}^i)。

$$[0090] \quad \varepsilon_{SE}^i (\%) = \varepsilon_t^i - \varepsilon_r^i - \varepsilon_e^i$$

[0091] (i 表示循环数, ε_t^i 表示第 i 循环的外加应变, ε_r^i 表示第 i 循环的残留应变, ε_e^i 表示第 i 循环的纯粹的弹性变形应变。)

[0092] 根据下述的基准评价直至板材断裂得到的超弹性应变的最大值。图 4 表示实施例 3 的板材的最大应变 2% 时的应力 - 应变曲线。

[0093] 最大超弹性应变 :4% 以上……◎

[0094] 最大超弹性应变 :2% 以上、低于 4%……○

[0095] 最大超弹性应变 :0.5% 以上、低于 2%……△

[0096] 最大超弹性应变 :低于 0.5%……×

[0097] [表 2]

[0098]

No.	Af 点和 Ms 点的差 ⁽¹⁾ (°C)	轧制方向的<100>的存在频度	形状恢复率 (%)	超弹性
实施例 1	67	2.6	85	△
实施例 2	41	2.6	91	△
实施例 3	31	2.5	93	△
实施例 4	32	2.5	93	○
实施例 5	36	2.6	92	△
比较例 1	200	2.6	78	×

[0099] 注:(1) 马氏体相变及逆相变的热滞中的逆相变结束温度 (Af 点) 和马氏体相变开始温度 (Ms 点) 的差 (与热滞的幅度相关)。

[0100] 由表 2 可知,马氏体相变及逆相变的热滞的温度幅度为 100°C 以下的实施例 1 ~ 5,均显示出 80% 以上的形状记忆回复率及最大超弹性应变为 0.5% 以上的超弹性。但是,轧制方向的<100>的存在频度几乎同等,但在热滞的温度幅度为 200°C 的比较例 1 中,形状回复率低于 80%。另外超弹性也低于 0.5%。由这些结果可知,热滞的温度幅度小的实施

例 1 ~ 5 的铁系合金, 具有比热滞的温度幅度大的比较例 1 的铁系合金更优异的形状记忆性及超弹性。

[0101] 实施例 6

[0102] 熔解与实施例 4 相同的组成的铁系合金, 以平均 140℃ / 分的冷却速度凝固, 制作直径 20mm 的板坯。将该板坯以 1300℃ 进行热轧, 得到厚 1.6mm 的板材。对于该热轧材以 1300℃ 进行 10 分钟的第一退火并空冷后, 多次进行冷轧而达到厚度 0.8mm。其后, 以同条件进行第二退火→冷轧→第三退火→冷轧, 由此制作厚 0.2mm 的板材。第三退火 (最终退火) 后的合计加工率为 50%。将得到的板材以 1300℃ 进行 30 分钟加热处理后, 投入冰水中急冷 (固溶处理)。接着以 600℃ 进行 90 小时的时效处理, 得到由 fcc 结构的 γ 相和 $L1_2$ 结构的 γ' 相的 2 相构成, 并具有形状记忆性及超弹性的铁系合金的板材。从实施例 6 的合金的第一退火工序至时效处理的工序概略性地显示在图 5(a) 中。

[0103] 实施例 7 ~ 9 及比较例 2

[0104] 对与实施例 6 为同组成的铁系合金, 以图 5(b) ~ 图 5(e) 所示的模式实施退火及冷轧, 由此制作铁系合金。图 5(b) 表示实施例 7, 图 5(c) 表示实施例 8, 图 5(d) 表示实施例 9, 图 5(e) 表示比较例 2。最终退火后的合计冷却加工率显示在表 3 中。

[0105] 对于实施例 6 ~ 9 及比较例 2, 以与实施例 4 相同的方法测定轧制方向的 $\langle 100 \rangle$ 的存在频度、形状回复率及超弹性, 并利用电子背散射图像测定装置测定方位差为 15° 以下的小角晶界的比例。结果与最终退火后的合计冷加工率一起显示在表 3 中。

[0106] [表 3]

[0107]

No.	最终退火后的合计加工率 (%)	Af 点和 Ms 点的差 ⁽¹⁾ (°C)	轧制方向的 $\langle 100 \rangle$ 的存在频度	小角境界的比率 (%)	形状回复率 (%)	超弹性
实施例 6	50	30	2.3	23	92	△
实施例 7	75	32	2.8	34	93	○
实施例 8	90	31	6.4	46	97	◎
实施例 9	98	32	11.0	50	97	◎
比较例 2	30	30	1.5	7	85	×

[0108] 图 6 及图 7 分别表示由实施例 9 及比较例 2 得到的板材的以等高线表示其在轧制方向各结晶方位的存在频度的反极图。实施例 9 (图 6) 其等高线集中在 $\langle 100 \rangle$ 方向, 表示 $\langle 100 \rangle$ 方向在轧制方向一致。轧制方向的 $\langle 100 \rangle$ 的存在频率为 11.0。另一方面, 比较例 2 (图 7) 其结晶方位大体上无规则地分散, 轧制方向的 $\langle 100 \rangle$ 的存在频率为 1.5。图 8 表示实施例 9 的最大应变为 15% 时的应力 - 应变曲线。可知能够得到约 13% 的超弹性应变。

[0109] 由表 3 可知, 最终退火后的合计加工率为 50% 以上的实施例 6 ~ 9, 其轧制方向的 $\langle 100 \rangle$ 的存在频度为 2 以上, $\langle 100 \rangle$ 方向与轧制方向一致。另外, 方位差为 15° 以下的小角晶界的比例为 20% 以上, 均显示出 90% 以上的形状回复率及 0.5% 以上的超弹性。但是最

终退火后的合计加工率为 30% 的比较例 2, 其轧制方向的 $\langle 100 \rangle$ 的存在频度为 1.5, $\langle 100 \rangle$ 的方向大体上无规则。另外方位差为 15° 以下的小角晶界的比例为 7% 以下, 形状回复率低于 90%, 超弹性也低于 0.5%。由这些结果可知, 最终退火后的冷加工的合计加工率理高的铁系合金, 由于特定结晶方位一致, 从而具有优异的形状记忆性及超弹性。

[0110] 实施例 10

[0111] 熔解与实施例 4 相同的组成的铁系合金, 以平均 140°C / 分的冷却速度凝固, 制作 25mm 角的板坯。将该板坯以 1250°C 进行热轧, 得到厚 18mm 的板材。对于得到的热轧材以 1300°C 进行 10 分钟的第一退火并空冷后, 多次进行冷轧, 得到厚 5.5mm 的板材。再以 1000°C 进行 1 小时的第二退火并空冷后, 多次进行冷轧, 得到厚 0.2mm 的板材。将板材以 1300°C 进行 30 分钟加热处理后, 投入冰水中急冷。接着以 600°C 进行 90 小时的时效处理, 得到由 fcc 结构的 γ 相和 $L1_2$ 结构的 γ' 相的 2 相构成, 并具有形状记忆性及超弹性的铁系合金的板材。从上述第一退火工序至时效处理的工序概略性地显示在图 9 中。采用得到的板材进行以下的测定。

[0112] (1) 伴随温度变化的磁化曲线变化

[0113] 使用振动样品型磁力计 (VSM), 以 25°C [母相: 比 A_f 点高的温度] 及 -193°C [马氏体相 + 母相: 比 M_s 点低的温度], 对板材的板面平行地外加外部磁场并测定磁化特性。结果显示在图 10 中。可知伴随温度降低的马氏体相的生成, 导致饱和磁化的大小急剧上升。

[0114] (2) 如图 11 所示, 以 25°C 边施加各应变 (0%、4%、8% 及 12%) 边测定磁化特性。结果显示在图 12 中。由于外加应变导致马氏体相分率的增加 (应力诱导相变) 发生, 随之而来的是饱和磁化的大小增加。另外, 因为该合金显示超弹性, 所以通过应变的除去会大体返回到变形前的磁化特性。

[0115] (3) 磁致伸缩

[0116] 如图 13 所示, (a) 对在无磁场状态下施加有一定应力的板材以 25°C 外加 (b) 磁场, 测定就力外加方向上产生的应变变化。结果显示在图 14 中。随着外部磁场的增加, 应变缓缓增加, 若超过约 11kOe 则发生剧烈的应变, 成为最大为 0.9 的磁致伸缩。即使除去磁场应变也无法恢复如初。

[0117] 产业上的利用可能性

[0118] 本发明的铁系合金, 在实用温度域具有稳定且良好的形状记忆性, 以及具有以 Ti-Ni 基、Cu 基等的现有的形状记忆多结晶合金得不到的很大的超弹性。而且, 材料成本低廉, 加工性也优异, 因此可以适用于线材、板材、箔、弹簧材、管材等多种加工品。不仅能够作为微波炉的阻尼器、空调机风向控制、各种液体及蒸气调压阀、建筑用的换气口、移动电话的天线、眼镜框架、胸罩、导管用导丝、支架等医疗器械的功能构件、高尔夫球棍、网球拍等的体育用品等的现有的形状记忆合金的替代材, 而且能够用于一般结构用材料、建筑用材料、铁道车辆和汽车的车体和车架材等。

[0119] 因为本发明的铁系合金显示出磁性, 所以能够利用于磁场驱动微执行器和磁场驱动开关等的磁场驱动元件、磁致伸缩传感器等的应力 - 磁力功能元件。此外, 因为其随着马氏体相变而显示出很大的磁化变化 (饱和磁化的增大), 所以还能够作为利用随着温度变化 (母相和马氏体相之间的相变) 的磁化变化的感温磁性元件、运用随着应变外加及除去的磁化变化的磁致伸缩传感器、及利用对母相外加磁场而产生的马氏体相变的巨大的磁致

伸缩元件加以利用。

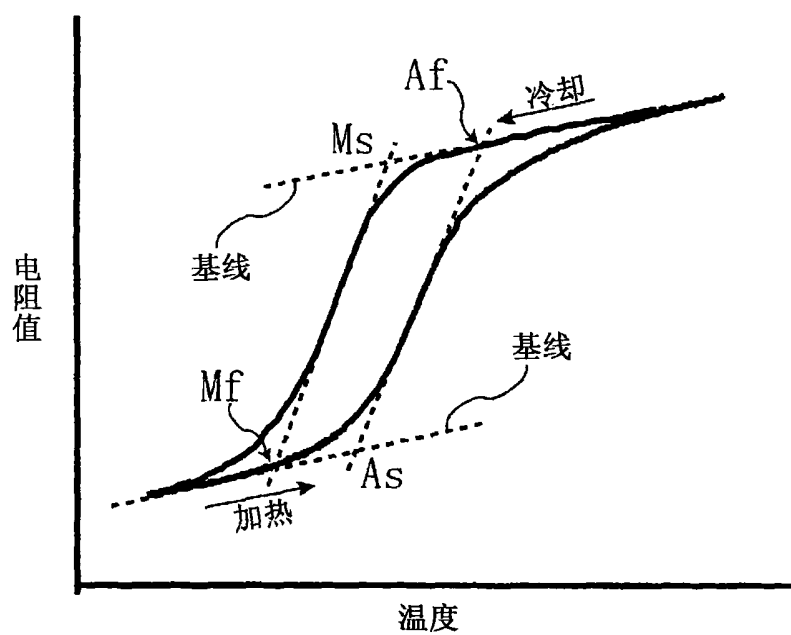


图 1

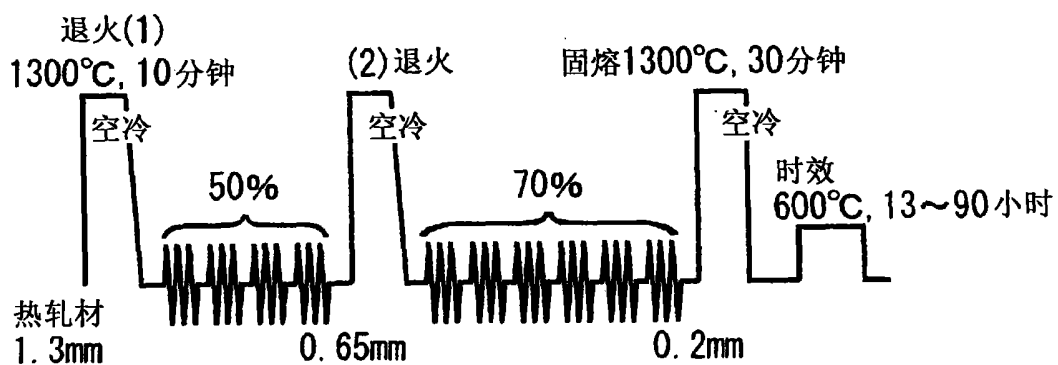


图 2

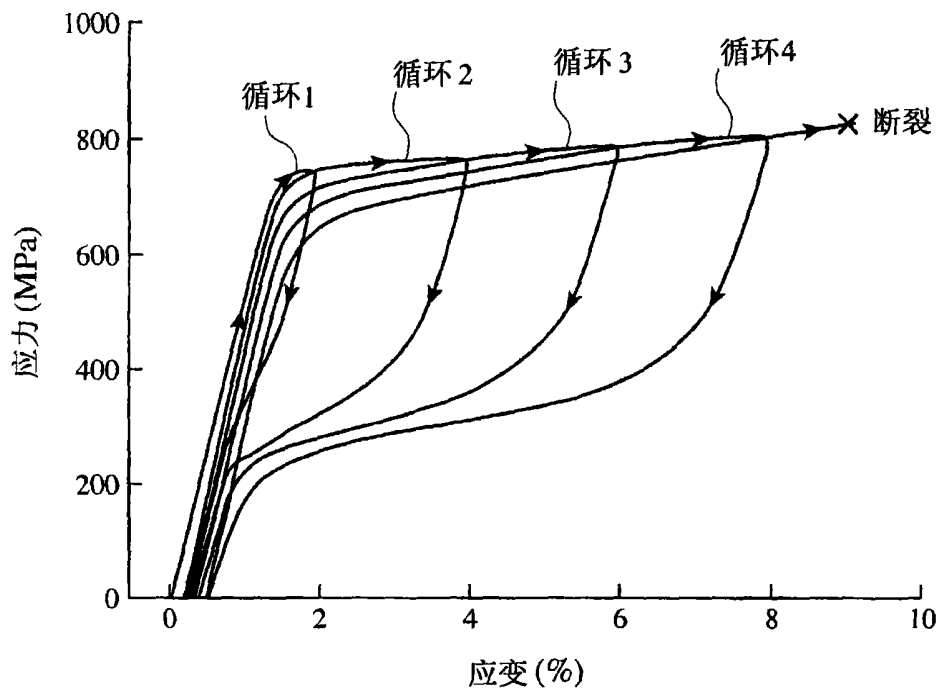


图 3(a)

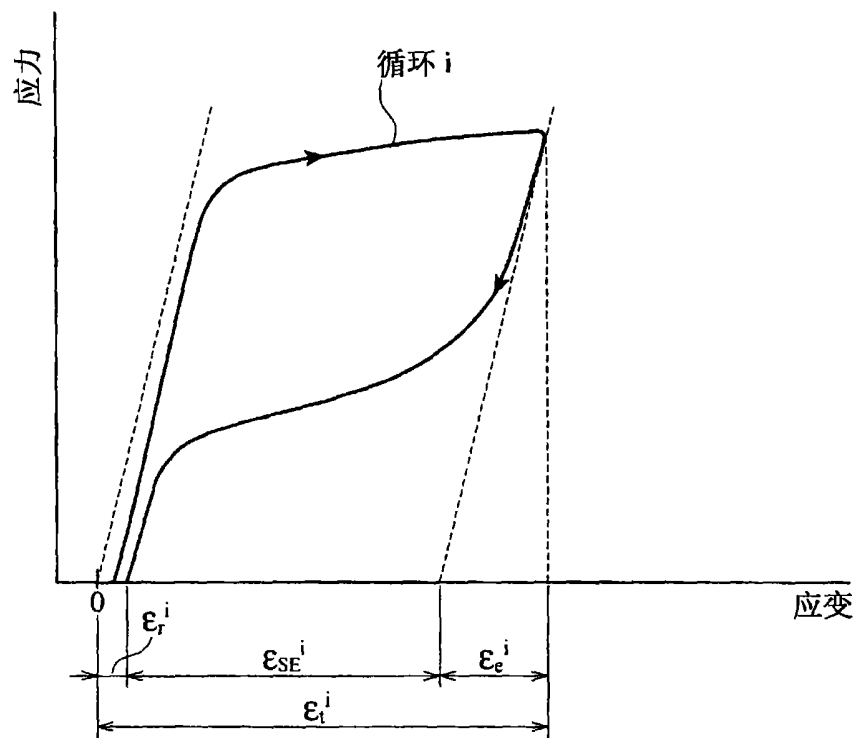


图 3(b)

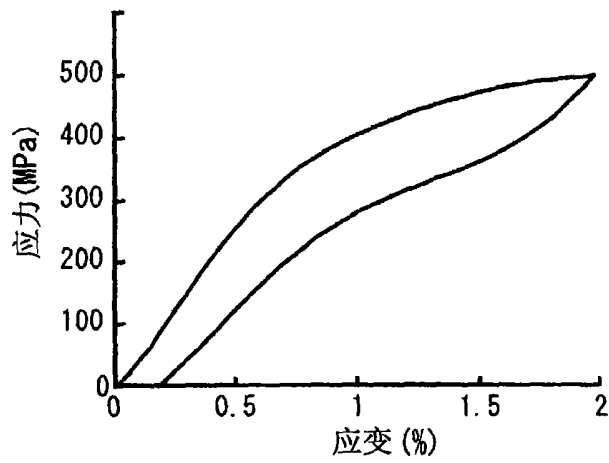


图 4

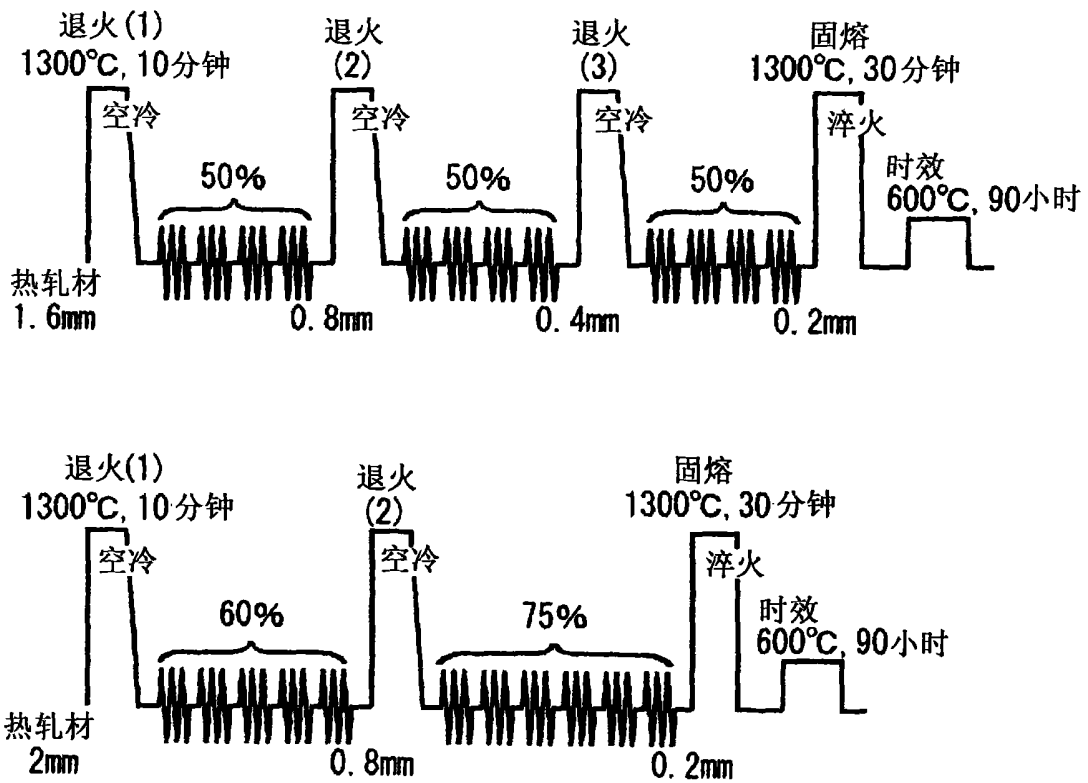


图 5(a)

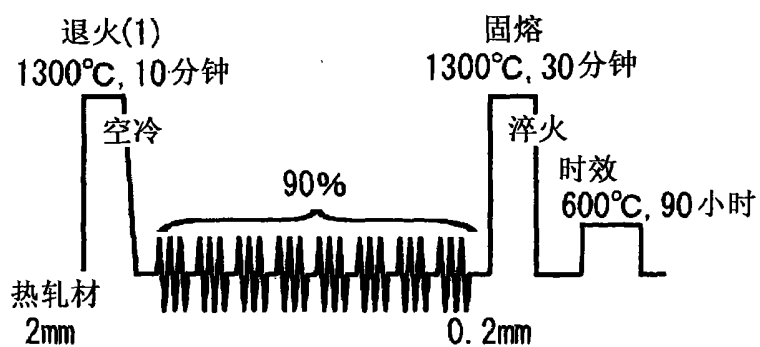


图 5(c)

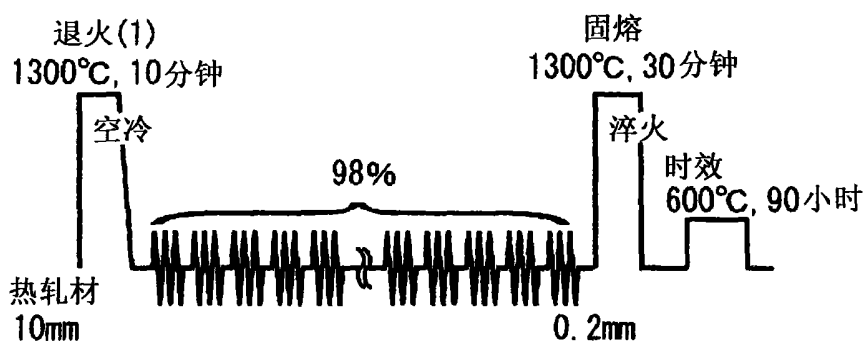


图 5(d)

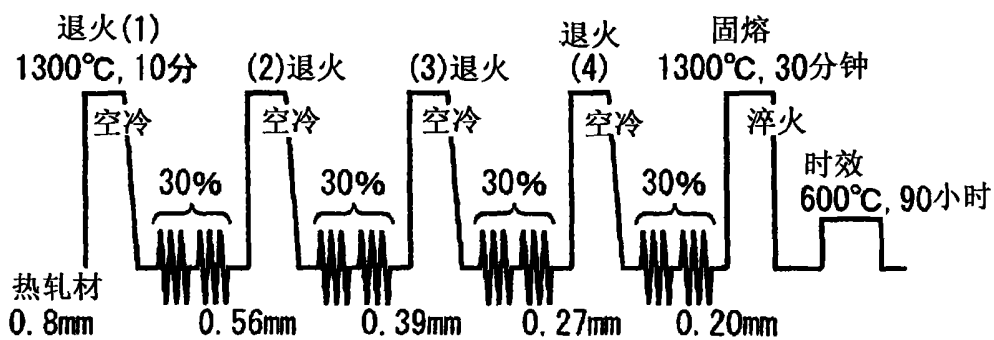


图 5(e)

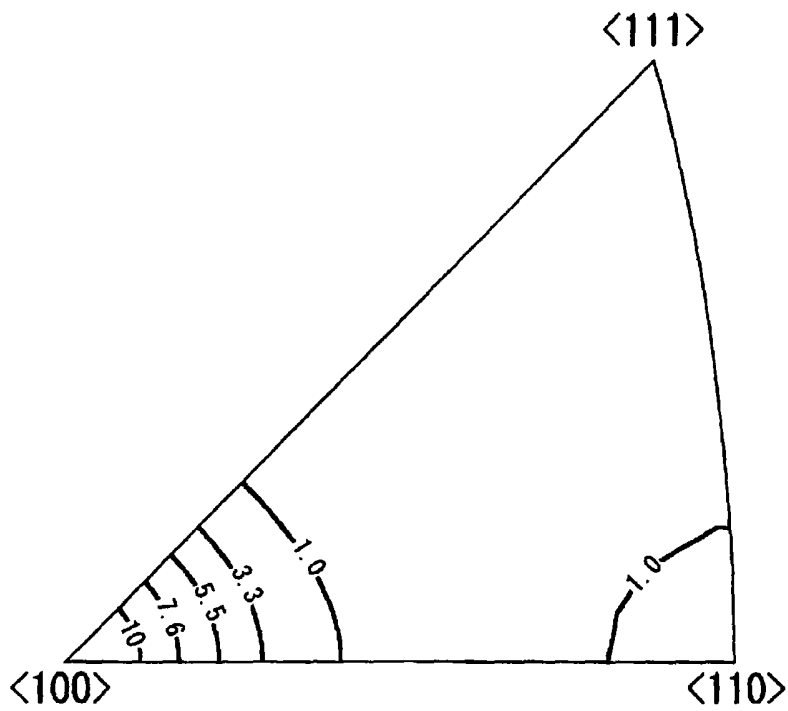


图 6

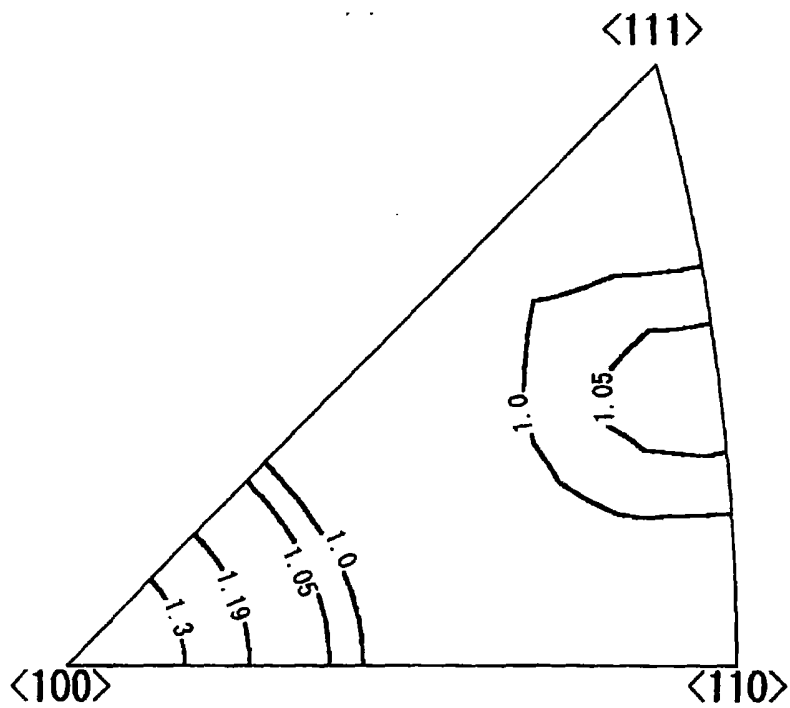


图 7

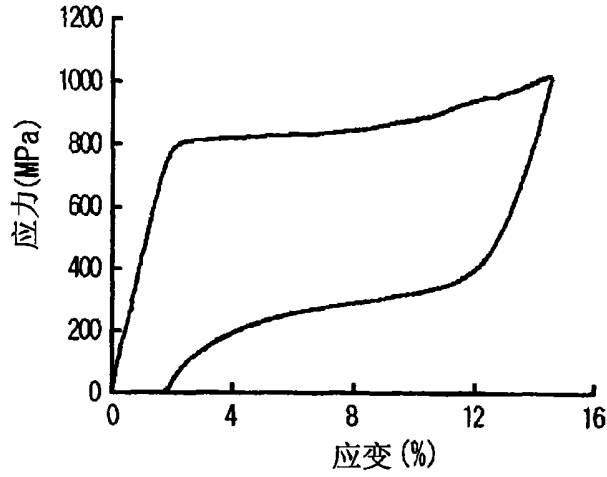


图 8

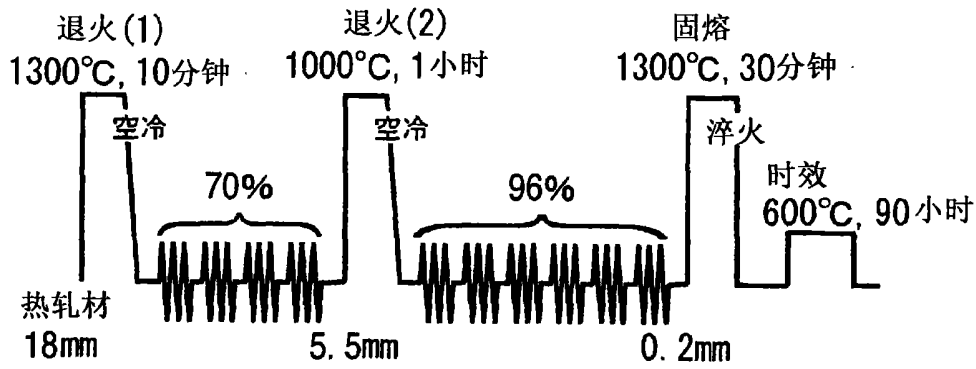


图 9

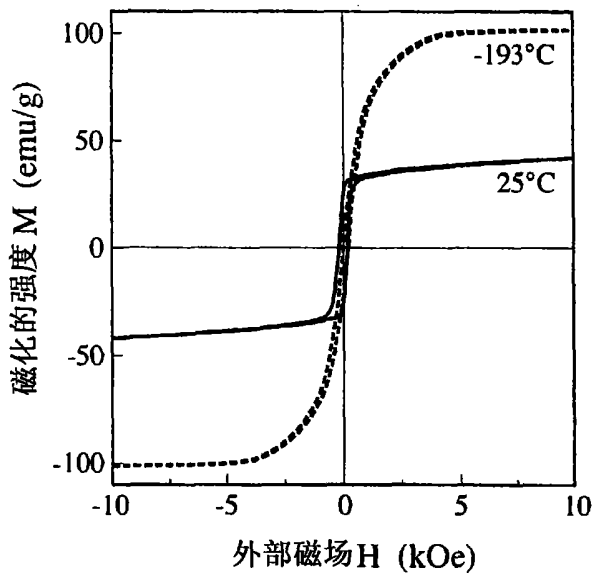


图 10

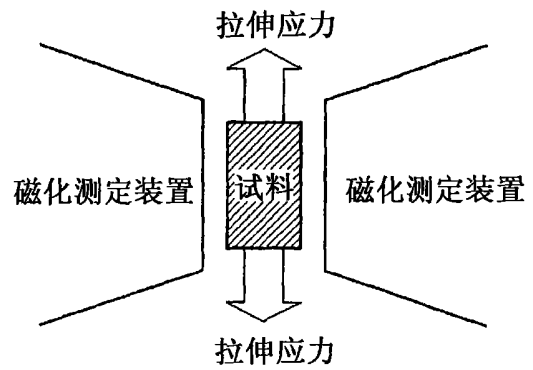


图 11

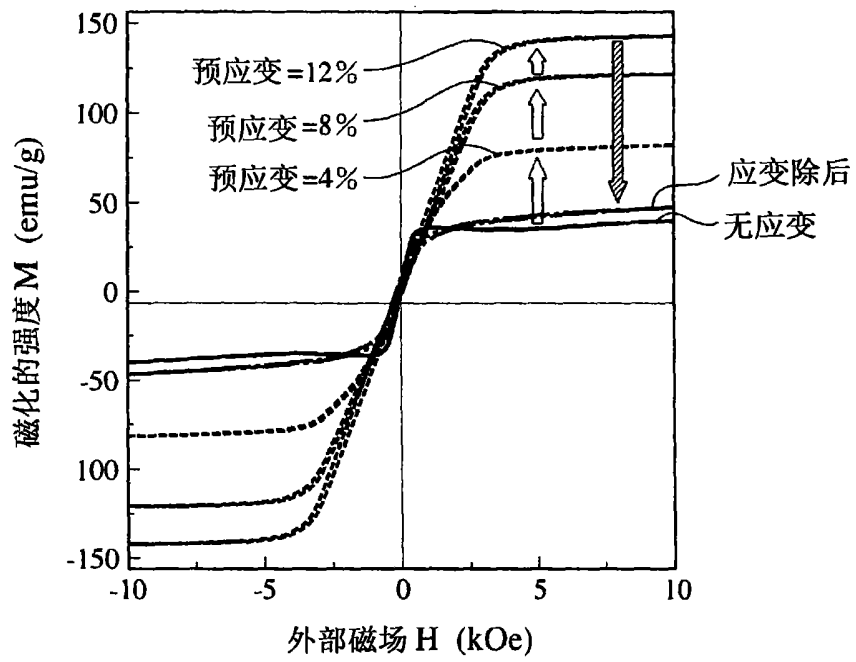


图 12

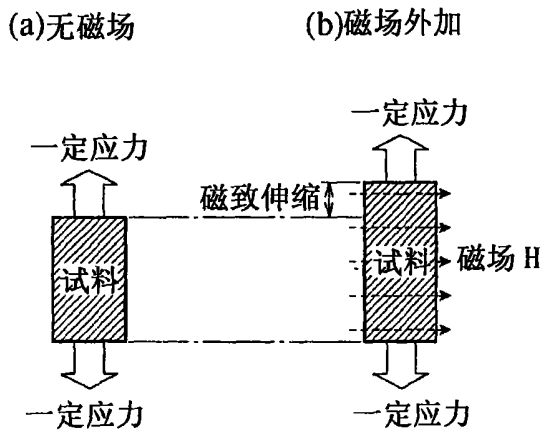


图 13

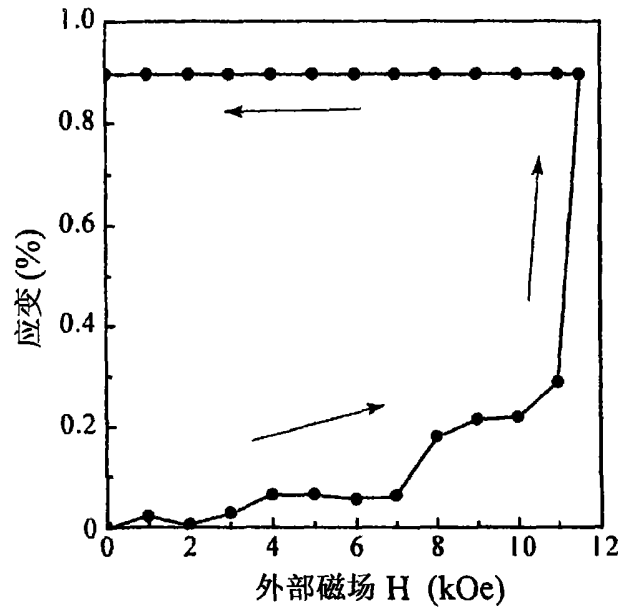


图 14