

(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
2011年12月8日(08.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/152009 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/05 (2006.01) E04C 5/02 (2006.01)
C22C 9/01 (2006.01) E04C 5/08 (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01) E04C 5/12 (2006.01)
E04B 1/58 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
E04B 2/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/002966
- (22) 国際出願日: 2011年5月27日(27.05.2011)
- (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 2010-124899 2010年5月31日(31.05.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 社団法人 日本銅センター(Japan Copper Development Association) [JP/JP]; 〒1100005 東京都台東区上野1丁目10番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 荒木 慶一 (ARAKI, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒6158540 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP). 大森 俊洋 (OMORI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 須藤 祐司(SUTOU, Yuji) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 聲高 裕治(KOETAKA, Yuji) [JP/JP]; 〒6158540 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP). 五十子 幸樹(IKAGO, Kohju) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 貝沼 亮介(KAINUMA, Ryosuke) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 石田 清仁(ISHIDA, Kiyohito) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 草間 知枝(KUSAMA, Tomoe) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 廣瀬 隆行(HIROSE, Takayuki); 〒1040042 東京都中央区入船3-8-7 ザ・ロワイヤルビル3階 廣瀬国際特許事務所内 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, 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, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: COPPER-BASED ALLOY AND STRUCTURAL MATERIAL COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 銅系合金及びそれを用いた構造材

(57) Abstract: Disclosed are: a copper-based alloy which contains 7.8 to 8.8 mass% of Al, 7.2 to 14.3 mass% of Mn and a remainder made up by Cu and unavoidable impurities, has a largest crystal grain diameter of more than 8 mm, has good shape memory properties, and enables the production of a structural material having a cross-section size suitable for use as a structure body or the like; and a structural material comprising the copper-based alloy. The copper-based alloy may additionally contain at least one element selected from the group consisting of Ni, Co, Fe, Ti, V, Cr, Si, Ge, Nb, Mo, W, Sn, Bi, Sb, Mg, P, Be, Zr, Zn, B, C, S, Ag and a mischmetal in the total amount of 0.001 to 5 mass%.

(57) 要約: Al: 7.8~8.8質量%, Mn: 7.2~14.3質量%を含有し、残部がCu及び不可避免的不純物からなり、最大結晶粒径が8mmを超え、良好な形状記憶特性を有し、構造物等に適用可能な断面サイズを有する構造材を実現することが可能な銅系合金及びそれを用いた構造材を提供する。また、本銅系合金は、さらに、Ni、Co、Fe、Ti、V、Cr、Si、Ge、Nb、Mo、W、Sn、Bi、Sb、Mg、P、Be、Zr、Zn、B、C、S、Ag及びミッシュメタルからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を合計で0.001~5質量%含有してもよい。

WO 2011/152009 A1

明 細 書

発明の名称：銅系合金及びそれを用いた構造材

技術分野

[0001] 本発明は、形状記憶特性を有する銅系合金及びそれを用いた構造材に関する。

背景技術

[0002] 近い将来発生すると予想されている関東南部地震などの直下型地震や南海、東南海、東海地震などの海溝型地震に対する対策が喫緊の課題となっている。なかでも構造物の安全性は重要な問題であり、構造物の耐震性のさらなる向上に加えて地震後における構造物の継続使用性が社会的に求められている。

[0003] そこで、例えば非特許文献1では、Ni-Ti形状記憶合金を土木建築構造物の応答制御に利用しようとする試みが幾つか紹介されている。形状記憶合金も通常の金属と同様、弾性域を超える変形によって発生する非線形歪は残留するが、形状記憶効果と呼ばれる特性を備えており、加熱することにより残留歪を除去することができる。また、形状記憶合金の場合、ある一定温度以上の温度域において、除荷するだけで残留歪がなくなる超弾性と呼ばれる特性も備えている。

なお、本明細書では、超弾性特性と形状記憶効果を総称して「形状記憶特性」と呼ぶ。

[0004] 超弾性特性を有する形状記憶合金を用いた部材は、大地震に対して残留変形が生じないか、生じても非常に僅かであるため、大地震後における部材の取り替えや、加熱による残留変形解消の必要がないといった利点がある。しかし、Ni-Ti形状記憶合金は素材が高価なうえ、冷間加工性に乏しく切削が困難であるため、土木建築用構造材に適用しようとした場合、コストが極めて高くなるという問題がある。

[0005] そのため、近年、コスト的に有利な銅系形状記憶合金が注目されるようにな

ってきている。例えば、特許文献1には、Mn：5～20質量%、Al：3～10質量%を含有し、残部がCu及び不可避免的不純物からなる、加工性に優れたCu-Al-Mn系形状記憶合金の製造方法が開示されている。また、特許文献2には、Cu-Al-Mn系形状記憶合金にSを添加することによって、高い切削加工性が付与された制振部材が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特許第3335224号公報
特許文献2：特開2009-52097号公報
特許文献3：特許第3300684号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：ソン ジー(Song G)，マー エン(Ma N)，リー エイチャーエン(Li H-N)著「アプリケーションズ オブ シェイプ メモリ アロイズ イン シビル ストラクチュアズ (Applications of shape memory alloys in civil structures)」，エンジニアリング ストラクチャーズ (Engineering Structures)，2006，Vol. 28，pp. 1266-1274

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] Cu-Al-Mn系形状記憶合金の場合、材料（部材）サイズに対する結晶粒径が粗大になるほど、形状記憶特性が向上することが知られており、断面積の小さな材料（部材）においては、材料サイズに対して結晶粒径を粗大にすることが可能であると考えられている。通常が多結晶金属材料の結晶粒径は数 μm から数百 μm 程度であるが、例えば、特許文献3では、線径0.36mm程度の線材や幅10mm×厚さ0.2mmの板材において、1.5mm程度の結晶粒径を有するCu-Al-Mn系形状記憶合金を実現している。

[0009] しかし、土木建築構造物では、比較的大きな断面サイズを有する構造材が使用されるため、特許文献3において実現された部材は断面サイズが小さすぎ、土木建築構造物に適用できないという問題がある。また、土木建築構造物で使用される比較的大きな断面サイズにおいて良好な形状記憶特性を得るには、より粗大な結晶粒が必要となるが、これまでの技術では、そのような粗大結晶粒は実現できていなかった。

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、良好な形状記憶特性を有し、構造物等に適用可能な断面サイズを有する構造材を実現することが可能な銅系合金及びそれを用いた構造材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するため、本発明では、Cu-Al-Mn系形状記憶合金の結晶粒径を大きくすることにより、良好な形状記憶特性を有し、各種構造物や大型機械、自動車、航空機、船舶等に適用可能な断面サイズを有する構造材を実現する。

Cu-Al-Mn系形状記憶合金は、高温で β 相（bcc構造）となるが、適切な成分を選択することによって低温で α 相（fcc構造）が析出して $\beta + \alpha$ 相の2相組織にすることができる。結晶粒の粗大化には、高温で β 相かつ低温で $\beta + \alpha$ 相となるような組成であることが重要であると考えられる。なお、高温域において α 相が存在すると、結晶粒の成長がピン止めされ、結晶粒が微細になる。

本発明では、Al：7.8～8.8質量%、Mn：7.2～14.3質量%を含有し、残部がCu及び不可避免的不純物からなる銅系合金において、最大結晶粒径を8mm超とする。

[0011] また、本発明に係る銅系合金では、さらに、Ni、Co、Fe、Ti、V、Cr、Si、Ge、Nb、Mo、W、Sn、Bi、Sb、Mg、P、Be、Zr、Zn、B、C、S、Ag及びミッシュメタルからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を合計で0.001～5質量%含有していてもよい。

[0012] また、本発明は、構造物を構成する以下の構造材を含む。

- (1) 上記銅系合金からなる主筋を有するコンクリート部材。
- (2) 上記銅系合金からなるPC tendonを有するプレストレストコンクリート部材。
- (3) 上記銅系合金から形成され、組積造壁の内部に配置される補強材。
- [0013] (4) 上記銅系合金から形成され、部材同士の接合に使用されるスプライスプレート。
- (5) 上記銅系合金から形成され、部材同士の接合に使用される接合ボルト。
- (6) 上記銅系合金から形成され、コンクリート基礎に埋設されるアンカーボルト。
- [0014] (7) 上記銅系合金から形成され、構造物の構面内に設置されるブレース。
- (8) 上記銅系合金から形成され、梁を支持する方杖。

発明の効果

- [0015] 本発明では、Al : 7.8 ~ 8.8 質量%、Mn : 7.2 ~ 14.3 質量% を含有し、残部がCu及び不可避免的不純物からなる銅系合金において、8mmを超える最大結晶粒径とすることにより、良好な形状記憶特性を有し、構造物等に適用可能な断面サイズを有する構造材を実現することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1] 本発明の一実施の形態に係る銅系合金を用いたコンクリート部材の断面図である。
- [図2] 鉄骨構造物の柱梁接合部の模式図である。
- [図3] 鉄骨構造物の基礎部の模式図である。
- [図4] (A) 本発明の一実施の形態に係る銅系合金を用いたブレースの模式図、(B) 本発明の一実施の形態に係る銅系合金を用いた方杖の模式図である。
- [図5] 実施例4の実体顕微鏡写真である。
- [図6] 比較例5の光学顕微鏡写真である。
- [図7] 実施例29の実体顕微鏡写真である。

[図8]実施例30の応力-歪曲線のグラフである。

[図9]実施例31の応力-歪曲線のグラフである。

[図10]実施例30、31の繰返し回数ごとの等価減衰率を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 続いて、添付した図面を参照しつつ、本発明を具体化した実施の形態に付き説明し、本発明の理解に供する。

[0018] 本発明の一実施の形態に係る銅系合金は、Al : 7.8 ~ 8.8 質量%、Mn : 7.2 ~ 14.3 質量%を含有し、残部がCu及び不可避免的不純物からなり、8mmを超える最大結晶粒径を有している。

また、本実施の形態に係る銅系合金では、上記基本組成の元素以外に、さらにNi、Co、Fe、Ti、V、Cr、Si、Ge、Nb、Mo、W、Sn、Bi、Sb、Mg、P、Be、Zr、Zn、B、C、S、Ag及びミッシュメタルからなる群から選ばれた1種又は2種以上を合計で0.001 ~ 5 質量%含有させてもよい。

以下の説明では、上記成分からなる銅系合金を「Cu-Al-Mn系形状記憶合金」と呼ぶことがある。

[0019] Cu-Al-Mn系形状記憶合金の最大結晶粒径が8mm以下の場合、除荷後における残留歪の回復が充分ではなく、良好な形状記憶特性が得られない。一方、Cu-Al-Mn系形状記憶合金の最大結晶粒径が大きい程、良好な形状記憶特性が得られるが、製造上の問題から結晶粒径の最大値は現時点において150mm程度である。

[0020] [結晶粒径の測定方法]

結晶粒の微細な試料は光学顕微鏡、結晶粒の粗大な試料は実体顕微鏡を用いて当該試料を撮像し、得られた像の試料長手方向に線を引く。そして、各結晶粒を横切る線分の長さを測定し、その最大値を当該試料の最大結晶粒径とする。

[0021] [Cu-Al-Mn系形状記憶合金の組成]

A l は β 相を安定化させる元素であり、低温における α 相の析出を抑制する。そのため、A l の含有量が高くなると、結晶粒が粗大化しにくくなる。そこで、本実施の形態では、A l の含有量の上限を低く設定し、8.8質量%としている。一方、A l 元素の含有量が7.8質量%未満では高温域において β 単相を形成できない。A l 元素のより好ましい含有量はM n 元素の含有量により変化するが、8.0~8.5質量%である。

[0022] M n 元素を含有することにより β 相が存在し得る組成範囲が低A l 側へ広がり、Cu-A l-M n 系形状記憶合金の冷間加工性が著しく向上する。M n 元素の含有量が7.2質量%未満では満足な冷間加工性が得られず、かつ高温域において β 単相を形成することができない。またM n 元素の含有量が14.3質量%を超えると、十分な形状記憶特性が得られない。好ましいM n の含有量は9.7~12.7質量%であり、この範囲においてM n 量を調節することで、マルテンサイト変態温度を調整することができる。

[0023] N i、C o、F e、S n 及びS b は基地組織の強化に有効な元素である。N i 及びF e の好ましい含有量はそれぞれ0.001~3質量%である。C o は、またC o A l の形成により析出強化するが、過剰になると合金の靱性を低下させる。C o の好ましい含有量は0.001~2質量%である。S n 及びS b の好ましい含有量はそれぞれ0.001~1質量%である。

[0024] T i は合金特性を阻害する元素であるN 及びO と結合して、酸化物及び窒化物を形成する。またB と共に添加するとポライドを形成し、析出強化に寄与する。T i の好ましい含有量は0.001~2質量%である。

[0025] W、V、N b、M o 及びZ r は硬さを向上させて耐摩耗性を向上させる効果を有する。またこれらの元素は、ほとんど合金基地に固溶しないので、b c c 結晶として析出し、析出強化に有効である。W、V、N b、M o 及びZ r の好ましい含有量は、それぞれ0.001~1質量%である。

[0026] C r 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。C r の好ましい含有量は0.001~2質量%である。

S i は耐食性を向上させる効果を有する。S i の好ましい含有量は0.00

1～2質量%である。

[0027] Mgは合金特性を阻害する元素であるN及びOを除去すると共に、阻害元素であるSを硫化物として固定し、熱間加工性や靱性の向上に効果があるが、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、靱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。

[0028] Beは基地組織を強化する効果を有する。Beの好ましい含有量は0.001～1質量%である。

Znはマルテンサイト変態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及びCは粒界に偏析し、粒界を強化する効果を有する。B及びCの好ましい含有量はそれぞれ0.001～0.5質量%である。

[0029] Sは、Cu-Al-Mn系形状記憶合金にSを添加することでMnS等の硫化物が材料内部に微量に形成され、優れた切削加工性が発現される。Sの好ましい含有量は0.001～0.3質量%である。

Geはマルテンサイト変態温度を上昇させる効果を有する。Geの好ましい含有量は0.001～1質量%である。

Biは切削加工性の向上に有効な元素である。Biの好ましい含有量は0.001～1質量%である。

[0030] Agは冷間加工性を向上させる効果を有する。Agの好ましい含有量は0.001～2質量%である。

ミッシュメタルは脱酸剤として作用し、靱性向上の効果を有する。ミッシュメタルの好ましい含有量は0.001～5質量%である。

[0031] [Cu-Al-Mn系形状記憶合金の製造方法]

8mmを超える最大結晶粒径を有するCu-Al-Mn系形状記憶合金の製造方法の概略を以下に示す。

(1) 上記成分からなるCu-Al-Mn系形状記憶合金を高周波溶解炉な

どの溶解炉で溶解し、鑄型に鑄込んでインゴットを作製する。

(2) 熱間鍛造や熱間圧延 (600~900°C) と冷間圧延や伸線により上記インゴットを所定の形状に成形加工する。

(3) 所定の形状とされたCu-AI-Mn系形状記憶合金に対して、400~950°Cの範囲で熱処理する。熱処理は、 β 単相域温度から $\beta + \alpha$ の2相域温度に保持したり、冷却中に α 相を析出させたりした後に、再度、 β 単相域温度で熱処理を行う。この熱処理を一回又は二回以上行うことが好ましい。一般に β 単相域温度は700~950°Cであり、 $\beta + \alpha$ の2相域温度は400~850°Cである。

(4) β 単相域で熱処理されたCu-AI-Mn系形状記憶合金を水中に投入して急冷する。

(5) 水冷されたCu-AI-Mn系形状記憶合金に対して、50~300°Cの温度で1~300分間、時効処理を行う。

[0032] Cu-AI-Mn系形状記憶合金に(3)及び(4)の熱処理を行うことにより、結晶粒が粗大化し、Cu-AI-Mn系形状記憶合金の超弾性特性及び形状記憶効果を向上させることができる。さらに、Cu-AI-Mn系形状記憶合金は β 単相域温度から水冷後、室温に放置しておくことマルテンサイト変態温度が変化することがあるが、(5)の時効処理を行うことでマルテンサイト変態温度を安定にすることができ、安定な形状記憶特性を発現させることができる。

[0033] [Cu-AI-Mn系形状記憶合金の構造材への適用例]

8mmを超える最大結晶粒径を有するCu-AI-Mn系形状記憶合金を適用することが可能な土木建築構造物用構造材について以下に幾つか例を示す。

(1) コンクリート部材

コンクリート部材の一例である梁10の断面を図1に示す。梁10は、矩形断面とされたコンクリート11内に、上端筋12及び下端筋13と、上端筋12及び下端筋13に一定のピッチで巻き付けられたスターラップ14とを

有し、主筋である上端筋 1 2 及び下端筋 1 3 が本実施の形態に係る Cu-AI-Mn 系形状記憶合金から形成されている。

[0034] なお、主筋の全長に亘って本 Cu-AI-Mn 系形状記憶合金を使用するのではなく、曲げモーメントが大きくなる梁端部など、主筋の一部のみに本 Cu-AI-Mn 系形状記憶合金を使用してもよい。その場合、鉄筋と本 Cu-AI-Mn 系形状記憶合金とは、長ナットやカプラーなど機械式継手により接合すればよい。

また、プレストレストコンクリート部材において、PC テンドンの材料として本 Cu-AI-Mn 系形状記憶合金を使用してもよい。

[0035] あるいはまた、煉瓦や石、コンクリートブロックなどを積み上げた組積造壁の内部に配置される補強材として本 Cu-AI-Mn 系形状記憶合金を使用してもよい。ここで、「組石造壁の内部」とは、目地に沿って補強材を配置するのみならず、目地に直交するように補強材を配置する場合や、目地に対して斜めに補強材を配置する場合も含むものである。

[0036] (2) スプライスプレート

図 2 は、鉄骨構造物の柱梁接合部を示したものである。本鉄骨構造物では、鉄骨柱 2 3 から側方に突出する H 形鋼からなるブラケット 2 4 と、H 形鋼からなる鉄骨梁 2 2 とが、本 Cu-AI-Mn 系形状記憶合金からなるスプライスプレート 2 5 を介して接合されている。鉄骨梁 2 2 及びブラケット 2 4 の各フランジをスプライスプレート 2 5 で挟み、これらを通す高力ボルト 2 0 (接合ボルト) で摩擦接合する。

なお、高力ボルト 2 0 を本 Cu-AI-Mn 系形状記憶合金により形成してもよい。

[0037] (3) アンカーボルト

図 3 は、鉄骨構造物の基礎部を示したものであり、コンクリート基礎 3 1 の上に鉄骨柱 3 2 が立設されている。鉄骨柱 3 2 の下端面に設けられたベースプレート 3 3 とコンクリート基礎 3 1 とは、コンクリート基礎 3 1 から露出するアンカーボルト 3 0 により接合されており、アンカーボルト 3 0 は本 C

u-AI-Mn系形状記憶合金から形成されている。

[0038] (4) ブレース

図4(A)は、柱41、42と、柱41、42間に架設された上梁43及び下梁44によって画成された構面内に設置されたブレース40を示したものである。一对のブレース40は本Cu-AI-Mn系形状記憶合金から形成され、ブレース40の一端が上梁43の中央部に接合されると共に、他端部が下梁44の端部に接合され、K型ブレースを構成している。

なお、本Cu-AI-Mn系形状記憶合金を座屈拘束ブレースの芯材や、引張ブレースのターンバックルの一部として使用してもよい。

[0039] (5) 方杖

図4(B)は、上記と同じ構成からなる構面に設置された方杖50を示したものである。方杖50は本Cu-AI-Mn系形状記憶合金から形成され、上梁43を支持する方杖50は上梁43と柱41からなるコーナー部、及び上梁43と柱42からなるコーナー部に、下梁44を支持する方杖50は、下梁44と柱41からなるコーナー部、及び下梁44と柱42からなるコーナー部にそれぞれ設置されている。

[0040] 以上、本発明の実施の形態について説明してきたが、本発明は何ら上記した実施の形態に記載の構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載されている事項の範囲内で考えられるその他の実施の形態や変形例も含むものである。例えば、上記実施の形態では、コンクリート部材として梁について説明したが、柱や壁等にも本Cu-AI-Mn系形状記憶合金が適用できることは言うまでもない。また、上記実施の形態では、構面内に設置されるブレースをK型ブレースとしたが、X型ブレースなど他の配置方法でもよいことは言うまでもない。さらにまた、上記実施の形態では、本Cu-AI-Mn系形状記憶合金を土木建築構造物の構造材として利用した例について説明したが、その他の構造物や大型機械、自動車、航空機、船舶等の構造材としても利用することができる。

実施例

[0041] [試験 1]

表 1 に示す成分を有する Cu-AI-Mn 系形状記憶合金を高周波溶解炉で溶解し、鑄型に鑄込んでインゴットを作製した。次いで、インゴットを 800°C で 2 mm の厚さまで熱間圧延した後、600°C で 15 分間の熱処理と冷間圧延により厚さ 1 mm の板材とした。そして、板材から幅 5 mm、長さ 25~30 mm の試料を切り出し、当該試料について 900°C で 1 時間、500°C で 5 分間、900°C で 1 時間の熱処理を行った後、水中へ投入して急冷し、さらに 200°C で 15 分間の時効処理を行った。

[0042] 実施例 1~9 は全て最大結晶粒径が 8 mm 以上であり、巨大結晶粒組織を形成している。一方、比較例 1、比較例 2 は Al 量が少ないため、結晶粒は十分に粗大化せず、比較例 3 は Mn 量が少ないため、結晶粒が十分に粗大化していなかった。また、比較例 4、比較例 5、比較例 6 はそれぞれ Mn 量、Al 量、Al 量が多く、結晶粒の粗大化が十分でなかった。比較例の中で、特に比較例 1、比較例 3 はそれぞれ Al 量、Mn 量が少ないことに起因して高温域において α 相が析出して $\beta + \alpha$ の 2 相となるため、結晶粒の成長が阻害されていた。

図 5 に実施例 4 の実体顕微鏡写真を、図 6 に比較例 5 の光学顕微鏡写真を示す。図 5 は同じ合金試料を 3 つ準備して上記の処理を行った結果を示したものであり、極めて巨大な結晶粒組織を有している。一方、Al 量の多い比較例 5 は、結晶粒径が 300 μ m 前後と、通常の金属材料の結晶粒径の範囲内にある。

[0043] 次に、Cu-AI-Mn 系形状記憶合金の形状回復特性（形状記憶特性）を調査するため、試料を直径 20 mm の丸棒に巻き付け、除荷後における試料の曲率半径 R を測定した。形状記憶効果モードの試料である実施例 2、6 の形状回復特性は除荷後に 200°C まで加熱を行ったときの曲率半径 R により評価した。ここで、形状記憶効果モードの試料とは、加熱すると元の形状に戻る性質を有する試料のことである。試料の形状回復特性は次式に示す形状回復率で評価し、形状回復率が 80% 以上 100% 以下を A、50% 以上 8

0%未満をB、50%未満をCとした。

$$\text{形状回復率 (\%)} = (R - 10) / R \times 100$$

[0044] その結果、巨大結晶粒を有する実施例1～9の試料は非常に良好な形状記憶特性を示すことがわかった。一方、比較例1～6は実施例1～9に比べて形状回復率が低かった。特に比較例1及び比較例3は、高温において α 相が析出して $\beta + \alpha$ の2相になっていることに起因して形状回復率が低かった。また、比較例5及び比較例6は延性が低く、曲げ変形を与えることでクラックが発生した。

[0045] [表1]

試料	Al (質量%)	Mn (質量%)	最大結晶粒径 (μm)	形状回復率
実施例1	7.9	11.2	13	A
実施例2	8.1	9.7	21	A
実施例3	8.1	10.7	20	A
実施例4	8.1	11.1	25	A
実施例5	8.1	11.7	9	A
実施例6	8.2	9.5	10	A
実施例7	8.2	12.7	16	A
実施例8	8.4	10.8	12	A
実施例9	8.7	11.2	11.5	A
比較例1	7.1	11.0	0.69	C
比較例2	7.6	11.0	2	B
比較例3	8.1	6.8	0.1	C
比較例4	8.7	14.8	1	C
比較例5	9.0	12.8	0.62	C
比較例6	9.7	9.4	2.5	C

※残部はCu及び不可避的不純物である。

[0046] [試験2]

表2に示す成分を有するCu-Al-Mn系形状記憶合金を準備し、熱処理後の組織観察と形状回復特性の評価を行った。なお、試料の製造方法は、実施例27の溶体化処理温度を950℃とした以外は実施例1～9と同様とした。形状記憶効果モードの試料である実施例17、22、26、27の形状

回復特性は除荷後に200℃まで加熱を行ったときの曲率半径Rにより評価した。

添加元素を加えた実施例10～28のいずれのCu-Al-Mn系形状記憶合金においても結晶粒は十分に粗大化していた。また、超弾性特性あるいは形状記憶効果による形状回復率も良好であることが確認できた。

[0047] [表2]

試料	Al (質量%)	Mn (質量%)	他の元素 (質量%)	最大結晶粒径 (μm)	形状回復率
実施例10	8.1	10.4	Ni:3.1	29.5	A
実施例11	8.1	11.1	Co:0.2	26	A
実施例12	8.1	11.1	Co:0.5	17.5	A
実施例13	8.1	10.7	Fe:0.1	18	A
実施例14	8.1	10.7	Ti:0.1	12	A
実施例15	8.1	10.7	V:0.05	12	A
実施例16	8.1	10.7	Cr:0.05	10	A
実施例17	8.1	9.7	Si:0.1	15	A
実施例18	8.1	10.7	Mo:0.2	11	A
実施例19	8.1	10.7	W:0.3	10	A
実施例20	8.1	10.7	Mg:0.04	19	A
実施例21	8.1	10.7	P:0.005	9	A
実施例22	8.1	9.7	B:0.04	16	A
実施例23	8.1	10.7	C:0.002	19	A
実施例24	8.1	10.7	S:0.006	18	A
実施例25	8.0	10.5	Ag:1.9	21	A
実施例26	8.0	9.1	Ni:1.0, B:0.04	20	A
実施例27	8.2	7.6	Ni:2.1, Si:0.05	15	A
実施例28	8.1	10.7	Co:0.1, B:0.02	24	A

※残部はCu及び不可避免的不純物である。

[0048] [試験3]

Alを8.1質量%、Mnを11.1質量%を含有するCu-Al-Mn系形状記憶合金について、高周波溶解と熱間鍛造によりφ20mmの棒材を形成した。そして、900℃で15分間、600℃で30分間のサイクルを2回行い、最後に900℃で15分間の熱処理を行った後、水冷し、さらに200℃で15分間の時効処理を行って実施例29を得た。

実施例 29 の外観写真を図 7 に示す。図中の三角印は結晶粒界の位置を示している。同図より、棒材の直径を超える結晶粒が多数存在しており、そのサイズは最大 150 mm にも達していることがわかる。以上のように、Cu-Al-Mn 系形状記憶合金は太径材においても熱処理を行うことにより巨大結晶粒を得ることができる。

[0049] [試験 4]

Al を 8.1 質量%、Mn を 10.7 質量%含有する Cu-Al-Mn 系形状記憶合金について、高周波溶解、熱間鍛造、及び冷間伸線により $\phi 4$ mm と $\phi 8$ mm の棒材（全長 150 mm）を形成した。そして、900°C で 15 分間、600°C で 30 分間のサイクルを 2 回行い、最後に 900°C で 15 分間の熱処理を行った後、水冷し、さらに 200°C で 15 分間の時効処理を行って実施例 30、31 を得た。実施例 30、31 の結晶粒径の中間値は 8 mm 超である。

一方、比較例 7 は Cu-Al-Be 系形状記憶合金であり、表中の値は文献 1 (Graesser EJ, Cozzarelli FA. Shape memory alloys as new material for aseismic isolation, Journal of Engineering Mechanics, ASCE 1991; 117: 2590-2608.) 及び文献 2 (Dolce M, Cardone D, Marnetto R. Implementation and testing of passive control devices on shape memory alloys, Earthquake Engineering and Structural Dynamics 2000; 29:945-968.) に基づいている。また、比較例 8 は Ni-Ti 形状記憶合金であり、表中の値は文献 3 (Sepulveda A, Boroshek R, Herrera R, Moroni O, Sarrazin M, Steel beam-column connection using copper-based shape memory alloy dampers, Journal of Constructional Steel Research 2008, 64:429-435.) に基づいている。

[0050] 実施例 30、31 及び比較例 7、8 について準静的繰返し引張試験を室内環境下で実施した。実施例 30 の応力-歪曲線を図 8 に、実施例 31 の応力-歪曲線を図 9 に示す。また、実施例 30、31 及び比較例 7、8 の材料定数

を表3に示す。なお、表3における回復歪は与えた歪量から残留歪量を控除した値、降伏応力は0.2%オフセット耐力である。

実施例30の回復歪は12%、実施例31の回復歪は9%、破断歪は実施例30、31とも18%であった。実施例30、31の回復歪量は、比較例7に比べて非常に大きく、比較例8とほぼ同等であった。また、実施例30、31の破断歪は、比較例7のほぼ2倍、比較例8のほぼ半分であった。

[0051] また、実施例30、31の応力-歪曲線から算出した等価減衰率 $h_{(i)}$ を図10に示す。等価減衰率は $h_{(i)}(\%) = \Delta W_{(i)} / 2\pi\sigma_{(i)}\varepsilon_{(i)}$ で定義される。ここで、 i は繰返し回数、 $\varepsilon_{(i)}$ は与えた歪量、 $\sigma_{(i)}$ は歪 $\varepsilon_{(i)}$ の時の応力、 $\Delta W_{(i)}$ は応力-歪曲線のループ内面積から算出した散逸エネルギーである。

実施例30では等価減衰率 $h_{(i)}$ は概ね2%前後であるが、実施例31では等価減衰率 $h_{(i)}$ は与えた歪量に依存し、歪量の増加に伴い2%から7%へと増加している。

[0052] [表3]

試験体	回復歪	破断歪	降伏応力	弾性係数
実施例30	12%	18%	160-180 MPa	20 GPa
実施例31	9%	18%	260 MPa	20 GPa
比較例7	4.5%	8%	169 MPa	70 GPa
比較例8	9%	40-50%	150-800 MPa	69-97 GPa

符号の説明

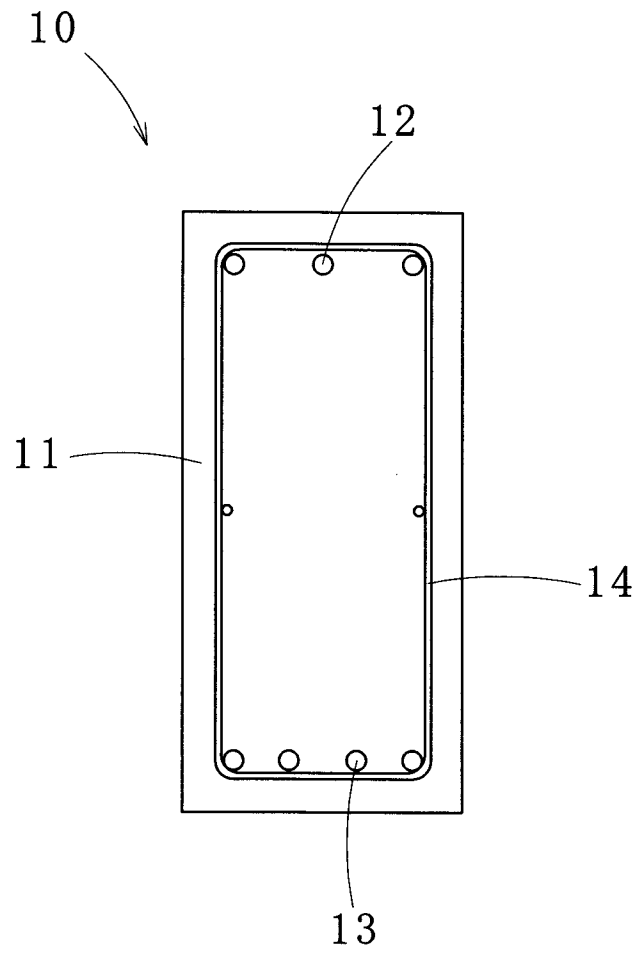
[0053] 10：梁（コンクリート部材）、11：コンクリート、12：上端筋、13：下端筋、14：スターラップ、20：高力ボルト（接合ボルト）、22：鉄骨梁、23：鉄骨柱、24：ブラケット、25：スプラインプレート、30：アンカーボルト、31：コンクリート基礎、32：鉄骨柱、33：ベースプレート、40：ブレース、41、42：柱、43：上梁、44：下梁、50：方杖

請求の範囲

- [請求項1] 形状記憶特性を有し、構造材に用いられる銅系合金であって、
Al : 7.8 ~ 8.8 質量%、Mn : 7.2 ~ 14.3 質量%を含有し、残部がCu及び不可避免的不純物からなり、最大結晶粒径が8mmを超えることを特徴とする銅系合金。
- [請求項2] 請求項1記載の銅系合金において、さらに、Ni、Co、Fe、Ti、V、Cr、Si、Ge、Nb、Mo、W、Sn、Bi、Sb、Mg、P、Be、Zr、Zn、B、C、S、Ag及びミッシュメタルからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を合計で0.001~5質量%含有することを特徴とする銅系合金。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の銅系合金からなる主筋を有するコンクリート部材。
- [請求項4] 請求項1又は2記載の銅系合金からなるPC tendonを有するプレストレストコンクリート部材。
- [請求項5] 請求項1又は2記載の銅系合金から形成され、組積造壁の内部に配置される補強材。
- [請求項6] 請求項1又は2記載の銅系合金から形成され、部材同士の接合に使用されるスプライスプレート。
- [請求項7] 請求項1又は2記載の銅系合金から形成され、部材同士の接合に使用される接合ボルト。
- [請求項8] 請求項1又は2記載の銅系合金から形成され、コンクリート基礎に埋設されるアンカーボルト。
- [請求項9] 請求項1又は2記載の銅系合金から形成され、構造物の構面内に設置されるブレース。
- [請求項10] 請求項1又は2記載の銅系合金から形成され、梁を支持する方杖。

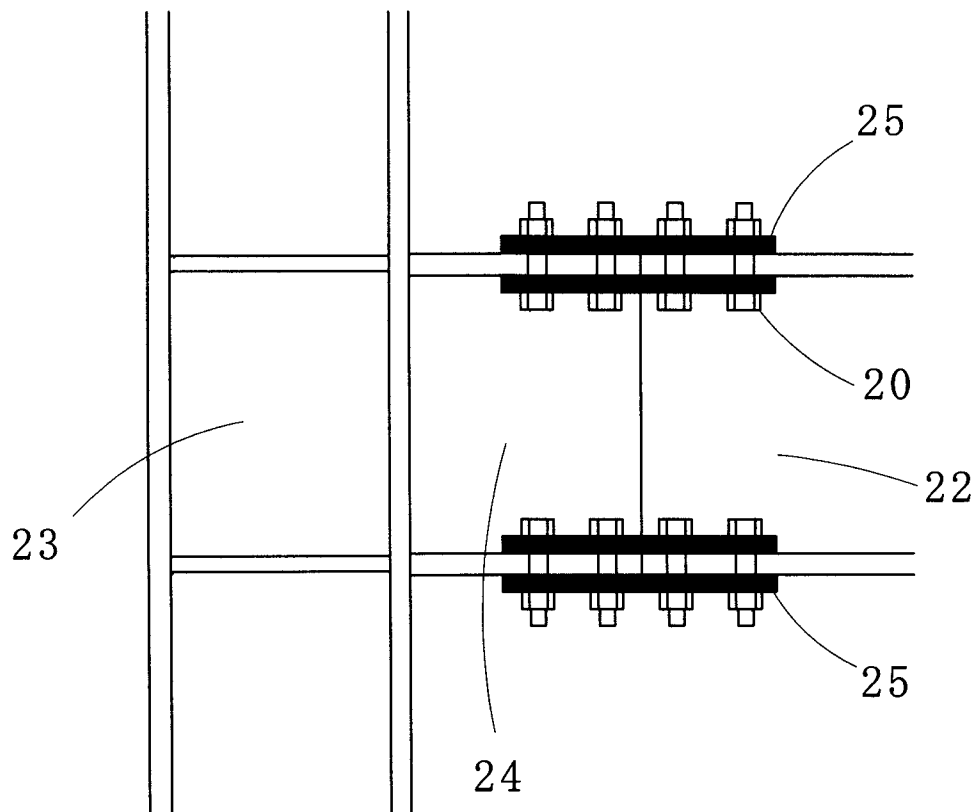
[図1]

<1>



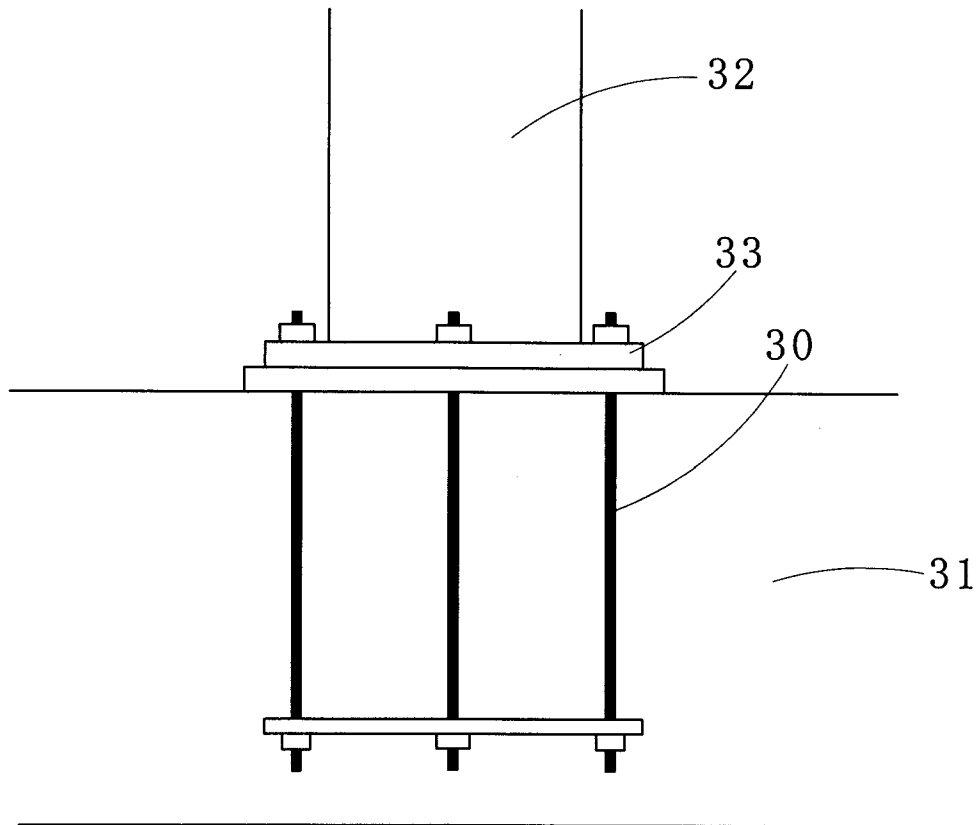
[図2]

<2>



[図3]

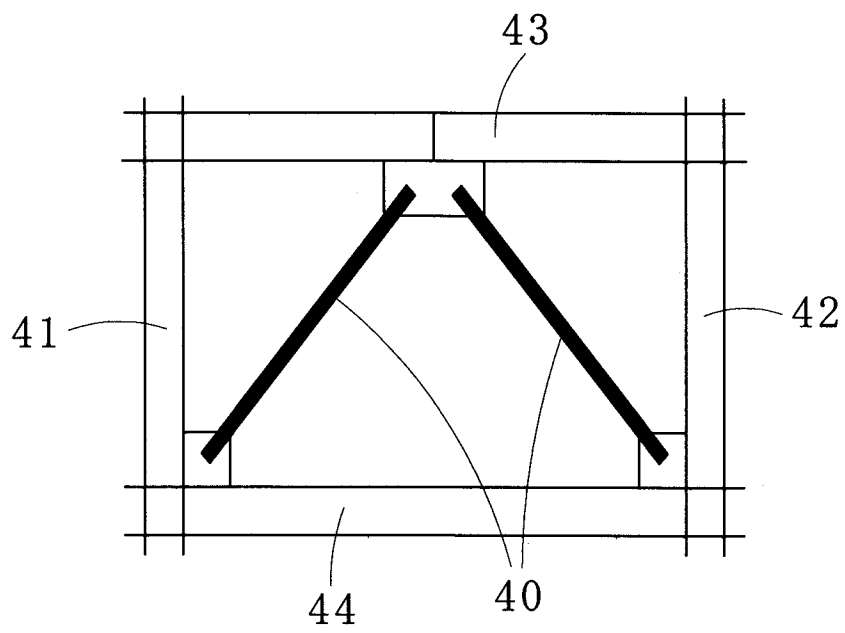
<3>



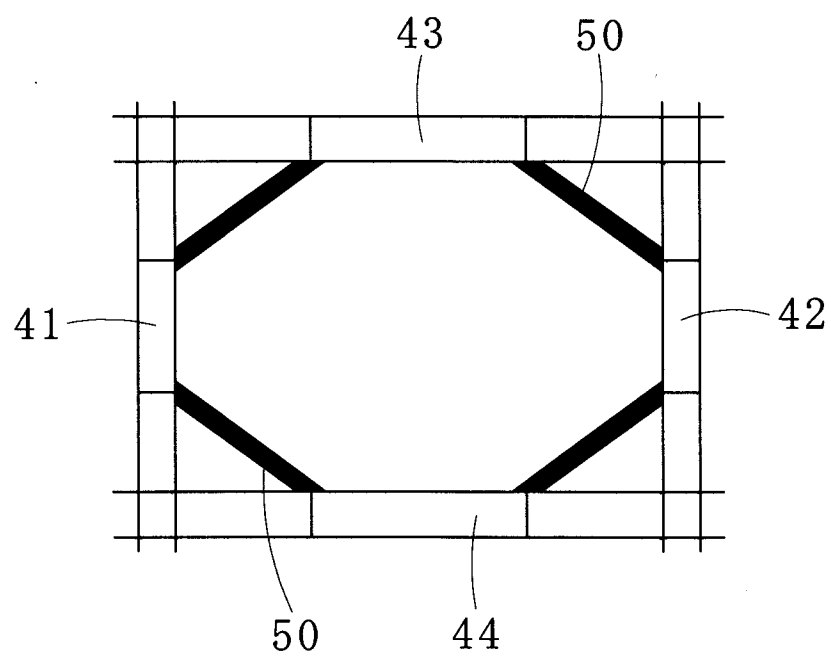
[図4]

<4>

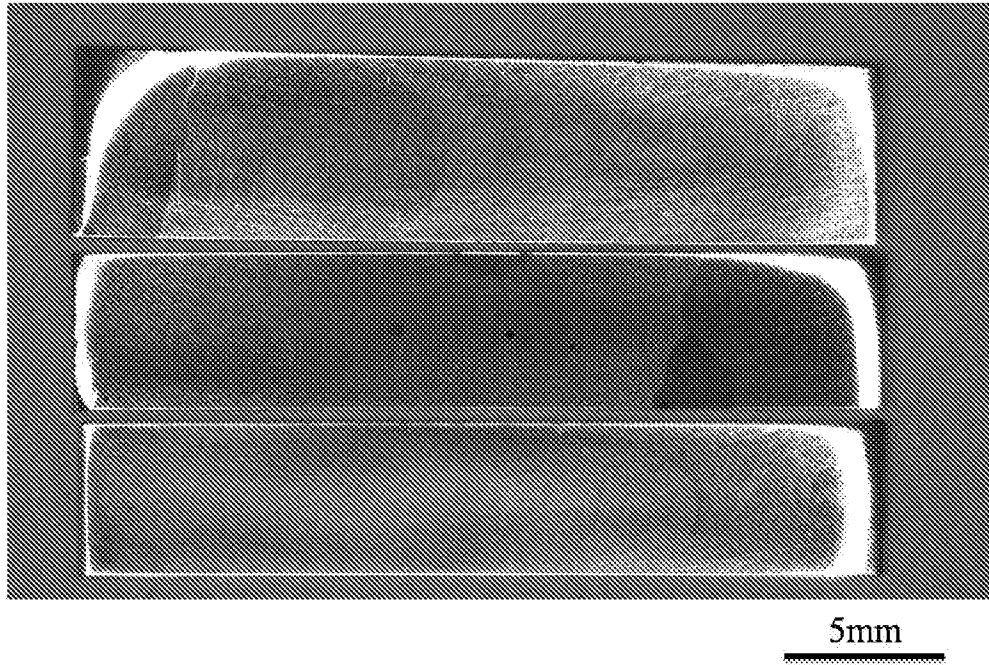
(A)



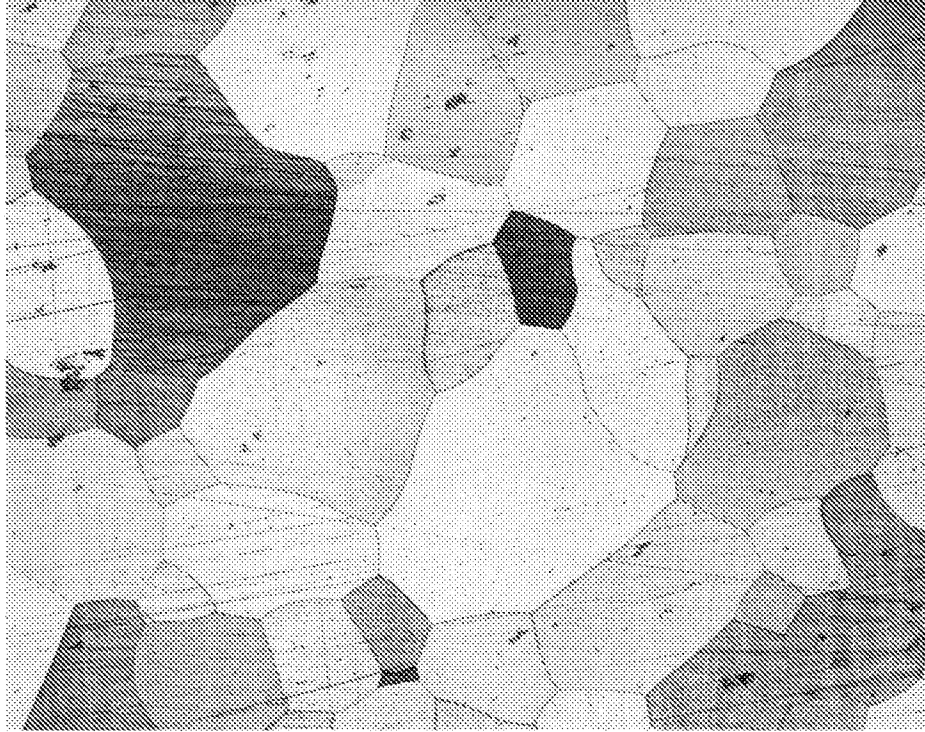
(B)



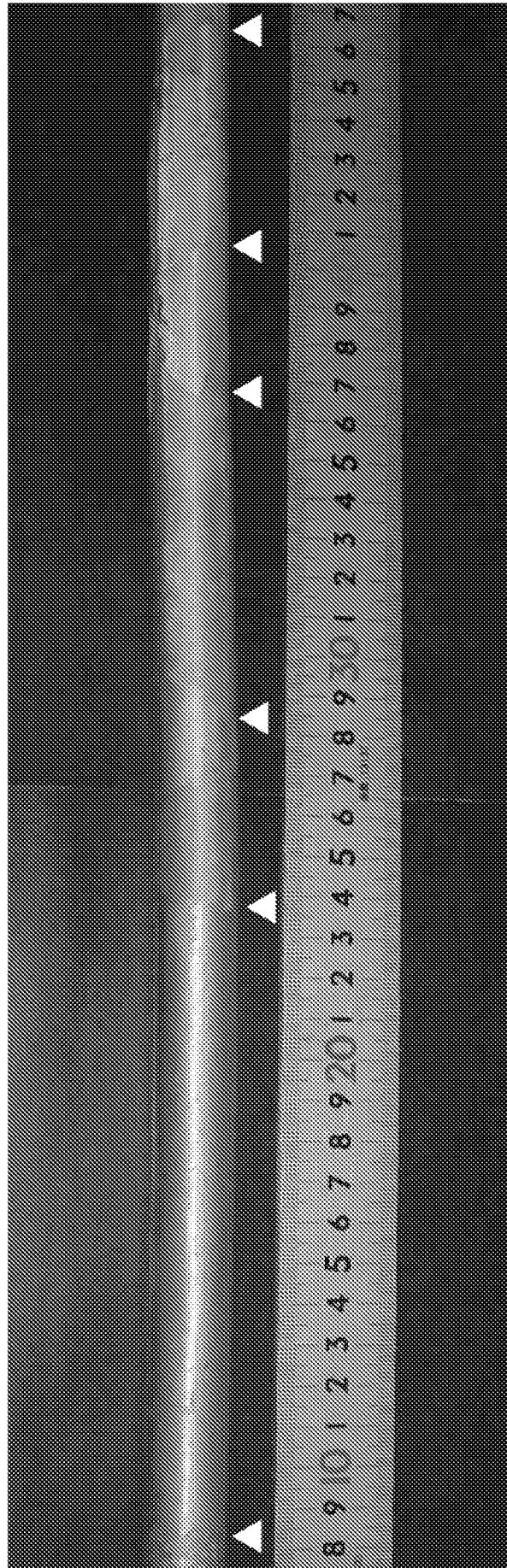
[図5]



[図6]

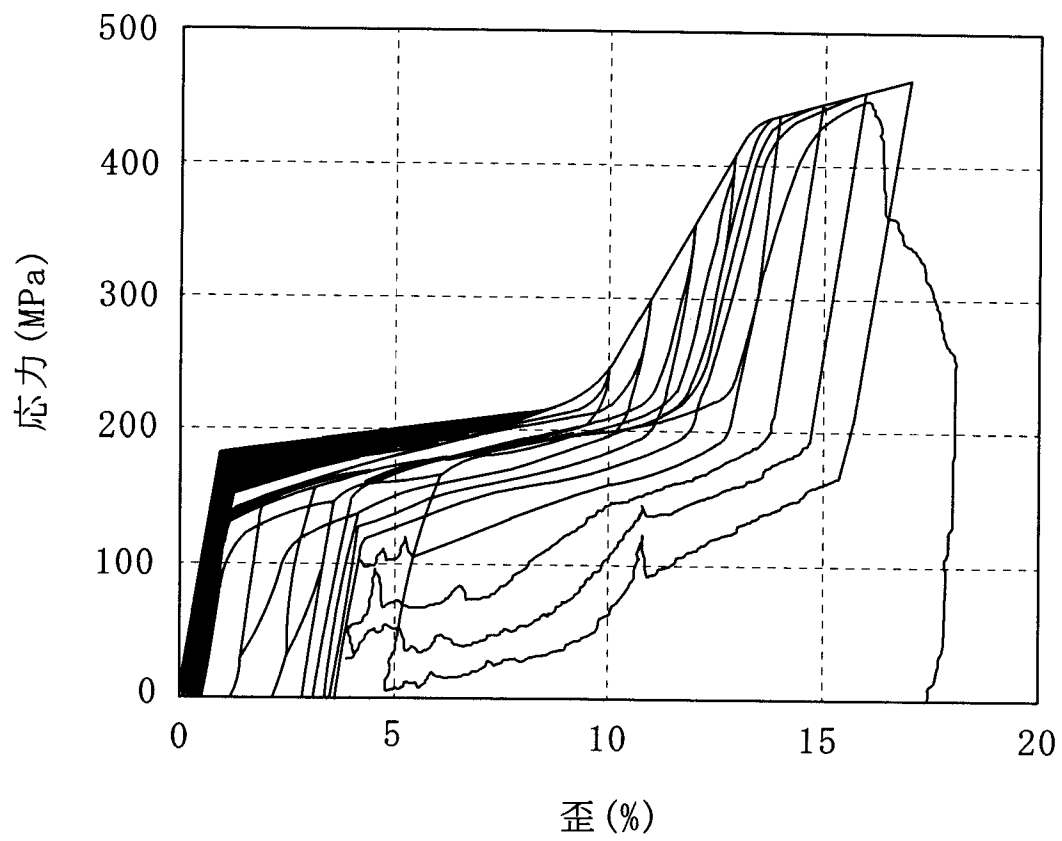
200μm

[図7]



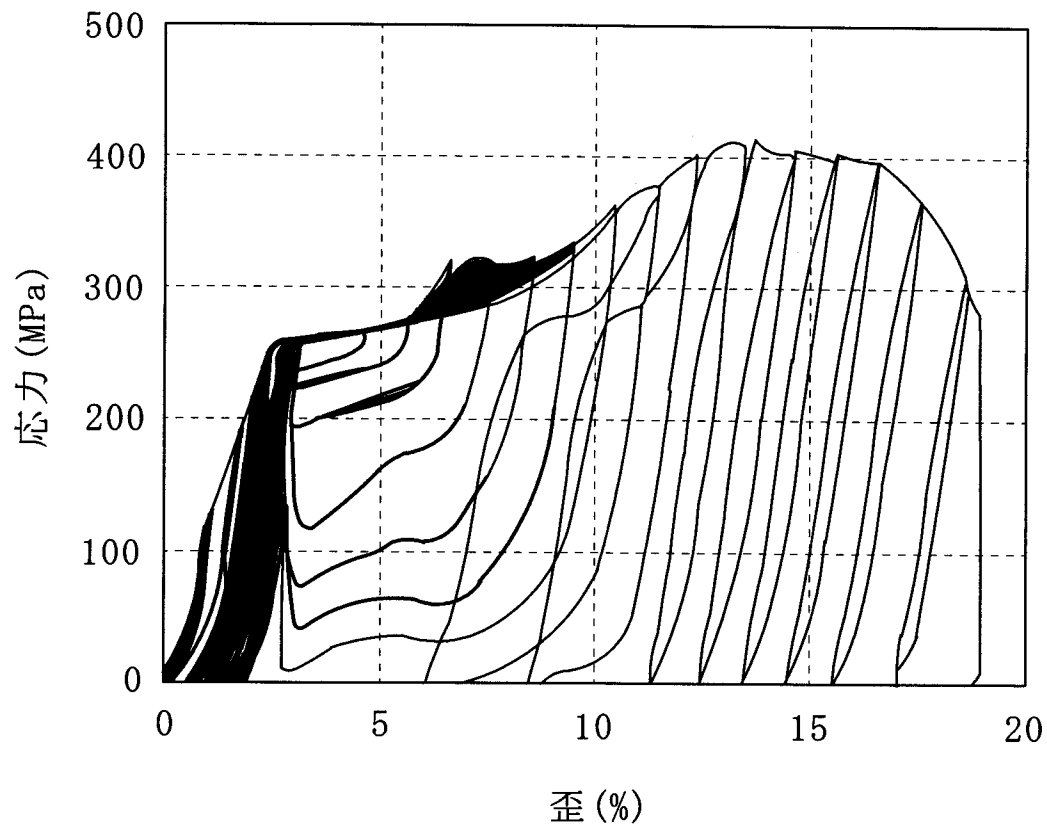
[図8]

<8>



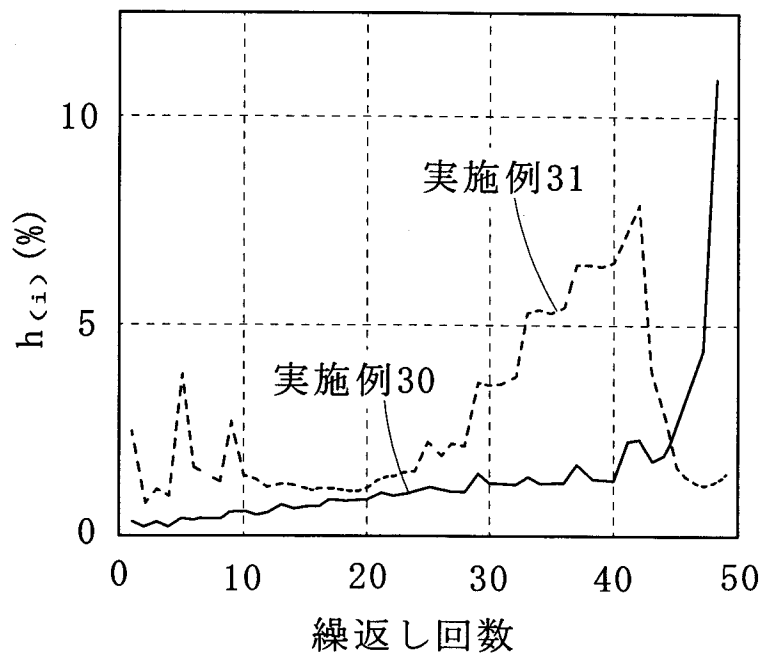
[図9]

<9>



[図10]

<10>



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/002966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/05(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, E04B1/58
(2006.01)i, E04B2/02(2006.01)i, E04C5/02(2006.01)i, E04C5/08(2006.01)i,
E04C5/12(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)

C22C9/05, C22C9/01, C22F1/08, E04B1/58, E04B2/02, E04C5/02, E04C5/08,
E04C5/12, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-62472 A (Kiyohito ISHIDA), 07 March 1995 (07.03.1995), paragraphs [0007], [0020] (Family: none)	1, 2 1-10
X Y	JP 2000-169920 A (Kiyohito ISHIDA), 20 June 2000 (20.06.2000), paragraphs [0010], [0028] to [0037], [0055], [0056] (Family: none)	1, 2 1-10
Y	JP 2001-20026 A (Kiyohito ISHIDA), 23 January 2001 (23.01.2001), paragraph [0006] & US 6406566 B1	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
10 August, 2011 (10.08.11)

Date of mailing of the international search report
23 August, 2011 (23.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/002966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2009-52097 A (Keiichi ARAKI), 12 March 2009 (12.03.2009), claims (Family: none)	3-10 1,2
Y A	JP 2008-138469 A (Takenaka Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), paragraph [0001] (Family: none)	3-10 1,2
Y A	JP 2006-257765 A (Nippon Steel Corp.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims (Family: none)	3-10 1,2

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, E04B1/58(2006.01)i, E04B2/02(2006.01)i, E04C5/02(2006.01)i, E04C5/08(2006.01)i, E04C5/12(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. C22C9/05, C22C9/01, C22F1/08, E04B1/58, E04B2/02, E04C5/02, E04C5/08, E04C5/12, 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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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)

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
X Y	JP 7-62472 A (石田 清仁) 1995.03.07, 【0007】, 【0020】 (ファミリーなし)	1, 2 1-10
X Y	JP 2000-169920 A (石田 清仁) 2000.06.20, 【0010】, 【0028】 ~ 【0037】, 【0055】, 【0056】 (ファミリーなし)	1, 2 1-10
Y	JP 2001-20026 A (石田 清仁) 2001.01.23, 【0006】 & 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、一般的な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

10.08.2011

国際調査報告の発送日

23.08.2011

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	4427
岸 智之		
電話番号 03-3581-1101 内線 3435		

C (続き) . 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
Y A	JP 2009-52097 A (荒木 慶一) 2009. 03. 12, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	3-10 1, 2
Y A	JP 2008-138469 A (株式会社竹中工務店) 2008. 06. 19, 【0001】 (ファミリーなし)	3-10 1, 2
Y A	JP 2006-257765 A (新日本製鐵株式会社) 2006. 09. 28, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	3-10 1, 2