

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/016631

発行日 平成20年5月1日(2008.5.1)

(43) 国際公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 9/02 (2006.01)	C 2 2 C 9/02	4 E 0 0 4
C 2 2 C 9/04 (2006.01)	C 2 2 C 9/04	
C 2 2 C 1/02 (2006.01)	C 2 2 C 1/02 5 0 3 B	
B 2 2 D 21/00 (2006.01)	B 2 2 D 21/00 B	
B 2 2 D 1/00 (2006.01)	B 2 2 D 1/00 J	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2006-531708 (P2006-531708)	(71) 出願人	390031587 三宝伸鋼工業株式会社 大阪府堺市堺区三宝町八丁374番地
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/014699	(74) 代理人	100084342 弁理士 三木 久巳
(22) 国際出願日	平成17年8月10日(2005.8.10)	(72) 発明者	大石 恵一郎 大阪府八尾市弓削町1丁目108番地
(31) 優先権主張番号	特願2004-233952 (P2004-233952)	Fターム(参考)	4E004 BA10 MB14 NA03 NC07
(32) 優先日	平成16年8月10日(2004.8.10)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Sn含有銅合金及びその製造方法

(57) 【要約】

Sn : 0 . 0 1 ~ 1 6 m a s s % と、Zr : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 4 9 m a s s % と、P : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 5 m a s s % と、Cu : 残部とからなり、 $f_0 = [Cu] - 0.5 [Sn] - 3 [P] = 61 \sim 97$ 、 $f_1 = [P] / [Zr] = 0.5 \sim 100$ 、 $f_2 = 3 [Sn] / [Zr] = 30 \sim 15000$ 及び $f_3 = 3 [Sn] / [P] = 3 \sim 2500$ (元素 a の含有量を [a] mass % とする) であり、相と相及び/又は相とを含有し、これらの合計含有量が面積率で90%以上であり、溶融固化時のマクロ組織での平均結晶粒径が300 μm以下であるSn含有銅合金。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

S n : 0 . 0 1 ~ 1 6 m a s s % と、Z r : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 4 9 m a s s % と、P : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 5 m a s s % と、C u : 残部とからなり、

$f_0 = [C u] - 0.5 [S n] - 3 [P] = 61 \sim 97$ 、 $f_1 = [P] / [Z r] = 0.5 \sim 100$ 、 $f_2 = 3 [S n] / [Z r] = 30 \sim 15000$ 及び $f_3 = 3 [S n] / [P] = 3 \sim 2500$ (元素 a の含有量を [a] m a s s % とする) であり、

相と 相及び / 又は 相とを含有し、これらの合計含有量が面積率で 90% 以上であり、

熔融固化時のマクロ組織での平均結晶粒径が 300 μ m 以下であることを特徴とする S n 含有銅合金。 10

【請求項2】

Z n : 0 . 0 1 ~ 3 8 m a s s % を更に含有し、

$f_0 = [C u] - 0.5 [S n] - 3 [P] = 61 \sim 97$ 、 $f_1 = [P] / [Z r] = 0.5 \sim 100$ 、 $f_2 = ([Z n] + 3 [S n]) / [Z r] = 30 \sim 15000$ 、 $f_3 = ([Z n] + 3 [S n]) / [P] = 3 \sim 2500$ 及び $f_4 = [Z n] + 3 [S n] = 10 \sim 48$ (元素 a の含有量を [a] m a s s % とする) であり、

相と 相及び / 又は 相とを含有し、これらの合計含有量が面積率で 90% 以上であり、

熔融固化時のマクロ組織での平均結晶粒径が 300 μ m 以下であることを特徴とする、請求項1に記載する S n 含有銅合金。 20

【請求項3】

M n : 0 . 0 5 ~ 4 m a s s %、A l : 0 . 0 1 ~ 3 m a s s %、S i : 0 . 0 1 ~ 1 . 9 m a s s % 及び C o : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 m a s s % から選択された1種以上の元素を更に含有し、

$f_0 = [C u] - 0.5 [S n] - 3 [P] + [M n] - 1.8 [A l] - 3.5 [S i] = 61 \sim 97$ 、 $f_1 = [P] / [Z r] = 0.5 \sim 100$ 、 $f_2 = 3 [S n] / [Z r] = 30 \sim 15000$ 及び $f_3 = 3 [S n] / [P] = 3 \sim 2500$ (元素 a の含有量を [a] m a s s % とし、含有されない元素 a については [a] = 0 とする) であり、

相と 相及び / 又は 相とを含有し、これらの合計含有量が面積率で 90% 以上であり、 30

熔融固化時のマクロ組織での平均結晶粒径が 300 μ m 以下であることを特徴とする、請求項1に記載する S n 含有銅合金。

【請求項4】

M n : 0 . 0 5 ~ 4 m a s s %、A l : 0 . 0 1 ~ 3 m a s s %、S i : 0 . 0 1 ~ 1 . 9 m a s s % 及び C o : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 m a s s % から選択された1種以上の元素を更に含有し、

$f_0 = [C u] - 0.5 [S n] - 3 [P] + [M n] - 1.8 [A l] - 3.5 [S i] = 61 \sim 97$ 、 $f_1 = [P] / [Z r] = 0.5 \sim 100$ 、 $f_2 = ([Z n] + 3 [S n]) / [Z r] = 30 \sim 15000$ 、 $f_3 = ([Z n] + 3 [S n]) / [P] = 3 \sim 2500$ 及び $f_4 = [Z n] + 3 [S n] = 10 \sim 48$ (元素 a の含有量を [a] m a s s % とし、含有されない元素 a については [a] = 0 とする) であり、 40

相と 相及び / 又は 相とを含有し、これらの合計含有量が面積率で 90% 以上であり、

熔融固化時のマクロ組織での平均結晶粒径が 300 μ m 以下であることを特徴とする、請求項2に記載する S n 含有銅合金。

【請求項5】

A s : 0 . 0 2 ~ 0 . 2 m a s s %、S b : 0 . 0 2 ~ 0 . 2 m a s s % 及び M g : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 m a s s % から選択された1種以上の元素を更に含有し、

$f_0 = [C u] - 0.5 [S n] - 3 [P] - 0.5 ([A s] + [S b]) + [M g]$ 50

$] + [Mn] - 1.8[Al] - 3.5[Si] = 61 \sim 97$ 、 $f1 = [P] / [Zr] = 0.5 \sim 100$ 、 $f2 = 3[Sn] / [Zr] = 30 \sim 15000$ 及び $f3 = 3[Sn] / [P] = 3 \sim 2500$ (元素 a の含有量を $[a] \text{ mass \%}$ とし、含有されない元素 a については $[a] = 0$ とする) であり、

相と 相及び / 又は 相とを含有し、これらの合計含有量が面積率で 90% 以上であり、

溶融固化時のマクロ組織での平均結晶粒径が $300 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 3 に記載する Sn 含有銅合金。

【請求項 6】

As : $0.02 \sim 0.2 \text{ mass \%}$ 、Sb : $0.02 \sim 0.2 \text{ mass \%}$ 及び Mg : $0.001 \sim 0.2 \text{ mass \%}$ から選択された 1 種以上の元素を更に含有し、

$f0 = [Cu] - 0.5[Sn] - 3[P] - 0.5([As] + [Sb]) + [Mg] + [Mn] - 1.8[Al] - 3.5[Si] = 61 \sim 97$ 、 $f1 = [P] / [Zr] = 0.5 \sim 100$ 、 $f2 = ([Zn] + 3[Sn]) / [Zr] = 30 \sim 15000$ 、 $f3 = ([Zn] + 3[Sn]) / [P] = 3 \sim 2500$ 及び $f4 = [Zn] + 3[Sn] = 10 \sim 48$ (元素 a の含有量を $[a] \text{ mass \%}$ とし、含有されない元素 a については $[a] = 0$ とする) であり、

相と 相及び / 又は 相とを含有し、これらの合計含有量が面積率で 90% 以上であり、

溶融固化時のマクロ組織での平均結晶粒径が $300 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項 2 又は請求項 4 に記載する Sn 含有銅合金。

【請求項 7】

Fe 及び / 又は Ni が不可避不純物として含有される場合にあって、その何れかが含有される場合には Fe 又は Ni の含有量が 0.25 mass \% 以下に、また Fe 及び Ni が含有される場合にはそれらの合計含有量が 0.3 mass \% 以下に、夫々制限されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 6 の何れかに記載する Sn 含有銅合金。

【請求項 8】

溶融固化時における初晶が 相であることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 6 の何れかに記載する Sn 含有銅合金。

【請求項 9】

溶融固化時において包晶反応が生じるものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 6 の何れかに記載する Sn 含有銅合金。

【請求項 10】

溶融固化時においては、デンドライト・ネットワークが分断された結晶構造をなし且つ結晶粒の二次元形態が円形状、円形に近い非円形状、楕円形状、十字形状、針形状又は多角形状をなしていることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 6 の何れかに記載する Sn 含有銅合金。

【請求項 11】

マトリックスの 相が微細に分断されており且つ 相、 相又は偏析で生じた Sn の高濃度部分がマトリックスに均一に分散していることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 6 の何れかに記載する Sn 含有銅合金。

【請求項 12】

固相率 $30 \sim 80 \%$ の半溶融状態において、少なくともデンドライト・ネットワークが分断された結晶組織をなし且つ固相の二次元形態が円形状、円形に近い非円形状、楕円形状、十字形状又は多角形状をなすものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 6 の何れかに記載する Sn 含有銅合金。

【請求項 13】

固相率 60% の半溶融状態における固相の平均結晶粒径が $150 \mu\text{m}$ 以下であること及び / 又は当該固相の平均最大長が $200 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項 1 2 に記載する Sn 含有銅合金。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

鑄造工程で得られる鑄造物（半熔融鑄造物を含む）又はこれに更に一回以上の塑性加工を施した塑性加工物であることを特徴とする、請求項 1～請求項 13 の何れかに記載する Sn 含有銅合金。

【請求項 15】

請求項 14 に記載する鑄造物であって、横型連続鑄造法、アップワード法又はアップキャスト法により鑄造された線材、棒材又はホローバーであることを特徴とする Sn 含有銅合金。

【請求項 16】

請求項 14 に記載する鑄造物であって、鑄物、半熔融鑄物、半熔融成形物、溶湯鍛造物又はダイキャスト成形物であることを特徴とする Sn 含有銅合金。

10

【請求項 17】

請求項 14 に記載する塑性加工物であって、熱間押出加工物、熱間鍛造加工物又は熱間圧延加工物であることを特徴とする Sn 含有銅合金。

【請求項 18】

請求項 14 に記載する塑性加工物であって、冷間圧延加工物、冷間伸線加工物又は冷間抽伸加工物であることを特徴とする Sn 含有銅合金。

【請求項 19】

請求項 14 に記載する鑄造物であって、歯車、ウォームギヤ、軸受、プッシュ、羽根車、一般機械部品、接水金具又は継手であることを特徴とする Sn 含有銅合金。

20

【請求項 20】

請求項 14 に記載する塑性加工物であって、電子・電気機器用ばね、スイッチ、リードフレーム、コネクタ、ベロー、ヒューズグリッパ、プッシュ、リレー、歯車、カム、継手、フランジ、軸受、小ねじ、ボルト、ナット、ハトメ、熱交換器用管板、熱交換器、金網、海洋ネット、養殖網、魚網、ヘッダー材、ワッシャ、海水用復水器管、船舶部品シャフト、船舶海水取入口又は接水金具であることを特徴とする Sn 含有銅合金。

【請求項 21】

請求項 1～請求項 20 の何れかに記載する Sn 含有銅合金を製造する場合にあつて、その鑄造工程においては、Zr を、これを含有する銅合金物の形態で添加させることにより、鑄造に際して酸化物及び/又は硫化物の形態で Zr が添加されないようにすることを特徴とする Sn 含有銅合金の製造方法。

30

【請求項 22】

Zr を含有する前記銅合金物が、Cu-Zr 合金若しくは Cu-Zn-Zr 合金又はこれらの合金をベースとして P、Mg、Al、B、Sn 及び Mn から選択する 1 種以上の元素を更に含有させた銅合金であることを特徴とする、請求項 21 に記載する Sn 銅合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶粒を微細化することにより鑄造性及び熱間・冷間加工性等に優れた Sn 含有銅合金に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

Sn を含有する銅合金としては、一般に、JIS H3110、H3270 の C5111、C5102、C5191、C5212、JIS H5120 の CAC502A、CAC502B、JIS H3100 の C4250、C4430 で規定される燐青銅等が周知であるが、鑄造性及び熱間・冷間加工性等に劣るといった欠点があり、その用途が大幅に制限されていた。このような欠点は、低融点金属である Sn を含有していることに起因するものであり、主として、Sn のマクロ偏析が原因となっていた。

【0003】

50

ところで、かかるSnのマクロ偏析を解消する有効な手段として、結晶粒を微細化させることが考えられる。

【0004】

而して、銅合金の結晶粒径が微細化する基本形態としては、一般に、(A)銅合金の溶融固化時に結晶粒が微細化する場合と、(B)溶融固化後の銅合金(インゴット、スラブ等の鑄塊、ダイキャスト等の鑄造品、溶融鑄造品等)に圧延等の変形加工又は加熱処理を施すことにより、歪エネルギー等の蓄積エネルギーが駆動力となって結晶粒が微細化する場合とがあり、(A)(B)何れの場合にも、Zrが結晶粒の微細化に有効に作用する元素として知られている。

【0005】

しかし、(A)の場合、溶融固化段階におけるZrの結晶粒微細化作用は、他の元素及びそれらの含有量による影響を大きく受けるため、所望レベルの結晶粒微細化が達成されていないのが実情である。このため、一般的には、(B)の手法が広く用いられており、溶融固化後の鑄塊、鑄造品等に熱処理を施し、さらに歪を与えることにより、結晶粒の微細化を図ることが行われている。

【0006】

例えば、特公昭38-20467号公報は、Zr、P、Niを含む銅合金に溶体化処理を行ない、次に75%の加工率で冷間加工を施した後の平均結晶粒径を調べたもので、Zrを含有しないときの280 μ mから、170 μ m(Zr:0.05mass%含有)、50 μ m(Zr:0.13mass%含有)、29 μ m(Zr:0.22mass%含有)、6 μ m(Zr:0.89mass%含有)の如く、Zrの含有量の増加に比例して微細化されることを教示する。なお、この公報においては、Zrの含有過多による悪影響を回避するために、Zrを0.05~0.3mass%含有させることが提案されている。

【0007】

また、特開2004-233952公報を参照すると、0.15~0.5mass%のZrが添加された銅合金を、鑄造後、溶体化処理及び歪付加のための変形加工を施すと、平均結晶粒径は、約20 μ m以下のレベルにまで微細化されることが開示されている。

【特許文献1】特公昭38-20467号公報

【特許文献2】特開2004-233952公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、前記(B)の手法のように、結晶粒径を微細化させるために、鑄造後にこれら処理及び加工を行うことは、コスト高を招く。また、鑄物製品の形状によっては、歪付加のための変形加工を施すことができないものもある。このため、結晶粒は、前記(A)の手法により、銅合金が溶融固化した時点で微細化されていることが好ましい。ところが、(A)の手法の場合、前述したように、溶融固化段階でのZrは、他の元素及びそれらの含有量による影響を大きく受けるため、Zrの含有量を増やしたとしても、その増量に対応した結晶粒微細化効果を得られるとは限らない。また、Zrは、酸素との親和力が非常に強いため、Zrを大気溶解で添加すると、酸化物となり易く、歩留まりが非常に悪い。このため、鑄造後の製品に含まれる量はたとえ僅かな量であっても、鑄込み段階では、相当量の原料を投入する必要がある。一方、溶解中での酸化物の生成量があまり多くなると、鑄込み時に酸化物が巻き込まれ易くなり、鑄造欠陥を生じる虞れがある。酸化物の生成を回避するために、真空中又は不活性ガス雰囲気中で溶解、鑄造を行なうことは可能であるが、コスト高を招く。また、Zrは高価な元素であるから、経済的観点より、添加量はできるだけ少なく抑えることが好ましい。

【0009】

このため、Zrの含有量をできるだけ少なくしつつ、溶融固化後の段階で平均結晶粒径を微細化させる手法の開発が要請されている。

【0010】

10

20

30

40

50

本発明は、このような点に鑑みてなされたもので、結晶粒の微細化を実現し、Snを含有することによる効果（耐食性，強度の向上等）を損なうことなく、Snのマクロ偏析を解消して鑄造性，熱間・冷間加工性等に劣るといった宿命的な欠点を排除しうるSn含有銅合金を提供すると共に、これを好適に製造することができる製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、上記の目的を達成すべく、特に、次のようなSn含有銅合金及びその製造方法を提案する。

【0012】

すなわち、本発明は、第1に、Sn：0.01～16mass%（好ましくは0.3～15mass%、より好ましくは0.5～13mass%、より更に好ましくは0.7～11mass%、最適には0.8～3.5mass%）と、Zr：0.001～0.049mass%（好ましくは0.003～0.039mass%、より好ましくは0.0055～0.029mass%、より更に好ましくは0.0075～0.024mass%、最適には0.0085～0.019mass%）と、P：0.01～0.25mass%（好ましくは0.02～0.18mass%、より好ましくは0.025～0.14mass%、より更に好ましくは0.03～0.12mass%、最適には0.035～0.11mass%）と、Cu：残部とからなり、下記の（1）～（6）の条件を満足するSn含有銅合金（以下「第1銅合金」という）を提案する。この第1銅合金にあっては、上記条件に加えて、更に、下記の（8）～（13）の条件を満足することが好ましい。

【0013】

本発明は、第2に、第1銅合金の構成元素にMn、Al、Si及びCoから選択された1種以上の元素を更に含有させた組成をなすものであって、Sn：0.01～16mass%（好ましくは0.3～15mass%、より好ましくは0.5～13mass%、より更に好ましくは0.7～11mass%、最適には0.8～3.5mass%）と、Zr：0.001～0.049mass%（好ましくは0.003～0.039mass%、より好ましくは0.0055～0.029mass%、より更に好ましくは0.0075～0.024mass%、最適には0.0085～0.019mass%）と、P：0.01～0.25mass%（好ましくは0.02～0.18mass%、より好ましくは0.025～0.14mass%、より更に好ましくは0.03～0.12mass%、最適には0.035～0.11mass%）と、Mn：0.05～4mass%（好ましくは0.03～3.5mass%、より好ましくは0.05～3mass%）、Al：0.01～3mass%（好ましくは0.05～2.5mass%、より好ましくは0.1～2.3mass%）、Si：0.01～1.9mass%（好ましくは0.02～1.5mass%、より好ましくは0.05～1.2mass%）及びCo：0.005～0.1mass%（好ましくは0.01～0.05mass%、より好ましくは0.01～0.03mass%）から選択された1種以上の元素と、Cu：残部とからなり、下記の（1）～（6）の条件を満足するSn含有銅合金（以下「第2銅合金」という）を提案する。この第2銅合金にあっては、上記条件に加えて、更に、下記の（8）～（13）の条件を満足することが好ましい。

【0014】

本発明は、第3に、第1銅合金の構成元素にAs、Sb及びMgから選択された1種以上の元素を更に含有させた組成をなすものであって、Sn：0.01～16mass%（好ましくは0.3～15mass%、より好ましくは0.5～13mass%、より更に好ましくは0.7～11mass%、最適には0.8～3.5mass%）と、Zr：0.001～0.049mass%（好ましくは0.003～0.039mass%、より好ましくは0.0055～0.029mass%、より更に好ましくは0.0075～0.024mass%、最適には0.0085～0.019mass%）と、P：0.01～0.25mass%（好ましくは0.02～0.18mass%、より好ましくは0.

10

20

30

40

50

0.25 ~ 0.14 mass %、より更に好ましくは0.03 ~ 0.12 mass %、最適には0.035 ~ 0.11 mass %)と、As : 0.02 ~ 0.2 mass % (好ましくは0.03 ~ 0.12 mass %)、Sb : 0.02 ~ 0.2 mass % (好ましくは0.03 ~ 0.12 mass %)及びMg : 0.001 ~ 0.2 mass % (好ましくは0.002 ~ 0.15 mass %、より好ましくは0.005 ~ 0.1 mass %)から選択された1種以上の元素と、Cu : 残部とからなり、下記の(1) ~ (6)の条件を満足するSn含有銅合金(以下「第3銅合金」という)を提案する。この第3銅合金にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(8) ~ (13)の条件を満足することが好ましい。

【0015】

本発明は、第4に、第1銅合金の構成元素にMn、Al、Si及びCoから選択された1種以上の元素とAs、Sb及びMgから選択された1種以上の元素とを更に含有させた組成をなすものであつて、Sn : 0.01 ~ 16 mass % (好ましくは0.3 ~ 15 mass %、より好ましくは0.5 ~ 13 mass %、より更に好ましくは0.7 ~ 11 mass %、最適には0.8 ~ 3.5 mass %)と、Zr : 0.001 ~ 0.049 mass % (好ましくは0.003 ~ 0.039 mass %、より好ましくは0.0055 ~ 0.029 mass %、より更に好ましくは0.0075 ~ 0.024 mass %、最適には0.0085 ~ 0.019 mass %)と、P : 0.01 ~ 0.25 mass % (好ましくは0.02 ~ 0.18 mass %、より好ましくは0.025 ~ 0.14 mass %、より更に好ましくは0.03 ~ 0.12 mass %、最適には0.035 ~ 0.11 mass %)と、As : 0.02 ~ 0.2 mass % (好ましくは0.03 ~ 0.12 mass %)、Sb : 0.02 ~ 0.2 mass % (好ましくは0.03 ~ 0.12 mass %)及びMg : 0.001 ~ 0.2 mass % (好ましくは0.002 ~ 0.15 mass %、より好ましくは0.005 ~ 0.1 mass %)から選択された1種以上の元素と、Mn : 0.05 ~ 4 mass % (好ましくは0.03 ~ 3.5 mass %、より好ましくは0.05 ~ 3 mass %)、Al : 0.01 ~ 3 mass % (好ましくは0.05 ~ 2.5 mass %、より好ましくは0.1 ~ 2.3 mass %)、Si : 0.01 ~ 1.9 mass % (好ましくは0.02 ~ 1.5 mass %、より好ましくは0.05 ~ 1.2 mass %)及びCo : 0.005 ~ 0.1 mass % (好ましくは0.01 ~ 0.05 mass %、より好ましくは0.01 ~ 0.03 mass %)から選択された1種以上の元素と、Cu : 残部とからなり、下記の(1) ~ (6)の条件を満足するSn含有銅合金(以下「第4銅合金」という)を提案する。この第4銅合金にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(8) ~ (13)の条件を満足することが好ましい。

【0016】

本発明は第5に、第1銅合金の構成元素にZnを更に含有させた組成をなすものであつて、Sn : 0.01 ~ 16 mass % (好ましくは0.3 ~ 15 mass %、より好ましくは0.5 ~ 13 mass %、より更に好ましくは0.7 ~ 11 mass %、最適には0.8 ~ 3.5 mass %)と、Zr : 0.001 ~ 0.049 mass % (好ましくは0.003 ~ 0.039 mass %、より好ましくは0.0055 ~ 0.029 mass %、より更に好ましくは0.0075 ~ 0.024 mass %、最適には0.0085 ~ 0.019 mass %)と、P : 0.01 ~ 0.25 mass % (好ましくは0.02 ~ 0.18 mass %、より好ましくは0.025 ~ 0.14 mass %、より更に好ましくは0.03 ~ 0.12 mass %、最適には0.035 ~ 0.11 mass %)と、Zn : 0.01 ~ 38 mass % (好ましくは10 ~ 37 mass %、より好ましくは15 ~ 36 mass %、最適には20 ~ 34 mass %)と、Cu : 残部とからなり、下記の(1) ~ (7)の条件を満足するSn含有銅合金(以下「第5銅合金」という)を提案する。この第5銅合金にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(8) ~ (13)の条件を満足することが好ましい。

【0017】

本発明は、第6に、第5銅合金の構成元素にMn、Al、Si及びCoから選択された

10

20

30

40

50

1種以上の元素を更に含有させた組成をなすものであって、Sn：0.01～16mass%（好ましくは0.3～15mass%、より好ましくは0.5～13mass%、より更に好ましくは0.7～11mass%、最適には0.8～3.5mass%）と、Zr：0.001～0.049mass%（好ましくは0.003～0.039mass%、より好ましくは0.0055～0.029mass%、より更に好ましくは0.0075～0.024mass%、最適には0.0085～0.019mass%）と、P：0.01～0.25mass%（好ましくは0.02～0.18mass%、より好ましくは0.025～0.14mass%、より更に好ましくは0.03～0.12mass%、最適には0.035～0.11mass%）と、Zn：0.01～38mass%（好ましくは10～37mass%、より好ましくは15～36mass%、最適には20～34mass%）と、Mn：0.05～4mass%（好ましくは0.03～3.5mass%、より好ましくは0.05～3mass%）、Al：0.01～3mass%（好ましくは0.05～2.5mass%、より好ましくは0.1～2.3mass%）、Si：0.01～1.9mass%（好ましくは0.02～1.5mass%、より好ましくは0.05～1.2mass%）及びCo：0.005～0.1mass%（好ましくは0.01～0.05mass%、より好ましくは0.01～0.03mass%）から選択された1種以上の元素と、Cu：残部とからなり、下記の(1)～(7)の条件を満足するSn含有銅合金（以下「第6銅合金」という）を提案する。この第6銅合金にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(8)～(13)の条件を満足することが好ましい。

10

20

【0018】

本発明は、第7に、第5銅合金の構成元素にAs、Sb及びMgから選択された1種以上の元素を更に含有させた組成をなすものであって、Sn：0.01～16mass%（好ましくは0.3～15mass%、より好ましくは0.5～13mass%、より更に好ましくは0.7～11mass%、最適には0.8～3.5mass%）と、Zr：0.001～0.049mass%（好ましくは0.003～0.039mass%、より好ましくは0.0055～0.029mass%、より更に好ましくは0.0075～0.024mass%、最適には0.0085～0.019mass%）と、P：0.01～0.25mass%（好ましくは0.02～0.18mass%、より好ましくは0.025～0.14mass%、より更に好ましくは0.03～0.12mass%、最適には0.035～0.11mass%）と、Zn：0.01～38mass%（好ましくは10～37mass%、より好ましくは15～36mass%、最適には20～34mass%）と、As：0.02～0.2mass%（好ましくは0.03～0.12mass%）、Sb：0.02～0.2mass%（好ましくは0.03～0.12mass%）及びMg：0.001～0.2mass%（好ましくは0.002～0.15mass%、より好ましくは0.005～0.1mass%）から選択された1種以上の元素と、Cu：残部とからなり、下記の(1)～(7)の条件を満足するSn含有銅合金（以下「第7銅合金」という）を提案する。この第7銅合金にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(8)～(13)の条件を満足することが好ましい。

30

40

【0019】

本発明は、第8に、第5銅合金の構成元素にMn、Al、Si及びCoから選択された1種以上の元素とAs、Sb及びMgから選択された1種以上の元素とを更に含有させた組成をなすものであって、Sn：0.01～16mass%（好ましくは0.3～15mass%、より好ましくは0.5～13mass%、より更に好ましくは0.7～11mass%、最適には0.8～3.5mass%）と、Zr：0.001～0.049mass%（好ましくは0.003～0.039mass%、より好ましくは0.0055～0.029mass%、より更に好ましくは0.0075～0.024mass%、最適には0.0085～0.019mass%）と、P：0.01～0.25mass%（好ましくは0.02～0.18mass%、より好ましくは0.025～0.14mass%、より更に好ましくは0.03～0.12mass%、最適には0.035～0.11

50

mass%)と、Zn: 0.01~38mass% (好ましくは10~37mass%、より好ましくは15~36mass%、最適には20~34mass%)と、Mn: 0.05~4mass% (好ましくは0.03~3.5mass%、より好ましくは0.05~3mass%)、Al: 0.01~3mass% (好ましくは0.05~2.5mass%、より好ましくは0.1~2.3mass%)、Si: 0.01~1.9mass% (好ましくは0.02~1.5mass%、より好ましくは0.05~1.2mass%)及びCo: 0.005~0.1mass% (好ましくは0.01~0.05mass%、より好ましくは0.01~0.03mass%)から選択された1種以上の元素と、As: 0.02~0.2mass% (好ましくは0.03~0.12mass%)、Sb: 0.02~0.2mass% (好ましくは0.03~0.12mass%)及びMg: 0.001~0.2mass% (好ましくは0.002~0.15mass%、より好ましくは0.005~0.1mass%)から選択された1種以上の元素と、Cu: 残部とからなり、下記の(1)~(7)の条件を満足するSn含有銅合金(以下「第8銅合金」という)を提案する。この第8銅合金にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(8)~(13)の条件を満足することが好ましい。

10

【0020】

なお、以下の説明において、[a]は元素aの含有量値を示すものであり、元素aの含有量は[a]mass%で表現される。例えば、Cuの含有量は[Cu]mass%とされる。

【0021】

(1) $f_0 = [Cu] - 0.5[Sn] - 3[P] - 0.5([As] + [Sb]) + [Mg] + [Mn] - 1.8[Al] - 3.5[Si] = 61 \sim 97$ (好ましくは62.5~90、より好ましくは63.5~88、最適には65~75)であること。なお、 f_0 において、含有しない元素aについては[a]=0とする。例えば、第1銅合金にあつては、 $f_0 = [Cu] - 0.5[Sn] - 3[P]$ とする。

20

【0022】

(2) $f_1 = [P] / [Zr] = 0.5 \sim 100$ (好ましくは0.8~25、より好ましくは1.1~16、最適には1.5~12)であること。

(3) $f_2 = ([Zn] + 3[Sn]) / [Zr] = 30 \sim 15000$ (好ましくは300~7000、より好ましくは650~5000、最適には1000~3000)であること。なお、 f_2 において、含有しない元素aについては[a]=0とする。例えば、Znを含有しない第1~第4銅合金にあつては、 $f_2 = 3[Sn] / [Zr]$ とする。

30

【0023】

(4) $f_3 = ([Zn] + 3[Sn]) / [P] = 3 \sim 2500$ (好ましくは60~1600、より好ましくは120~1200、最適には200~800)であること。なお、 f_3 において、含有しない元素aについては[a]=0とする。例えば、Znを含有しない第1~第4銅合金にあつては、 $f_3 = 3[Sn] / [P]$ とする。

【0024】

(5) 相と相及び/又は相とを含有し、これらの合計含有量が面積率で90%以上(好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上)であること。なお、各相の含有量つまり面積率は、画像解析により測定されるものであり、具体的には、200倍の光学顕微鏡組織を画像処理ソフト「WinROOF」(株式会社テックジャム)で2値化することにより求められるもので、3視野で測定された面積率の平均値である。

40

【0025】

(6) 溶融固化時のマクロ組織での平均結晶粒径が300 μ m以下(好ましくは200 μ m以下、より好ましくは100 μ m以下)であり、ミクロ組織において60 μ m以下)であること。ここに、溶融固化時のマクロ組織(又はミクロ組織)での平均結晶粒径とは、鑄造(金型鑄造、砂型鑄造、横型連続鑄造、アップワード(アップキャスト)、半溶融鑄造、半溶融鍛造、溶融鍛造等の従来公知の各種鑄造法による鑄造を含む)又は溶接、溶

50

断により溶融固化させた後であって変形加工（押出及び圧延等）や加熱処理が一切施されていない状態におけるマクロ組織（又はミクロ組織）の結晶粒径の平均値をいう。なお、この明細書の中で使用される「鋳物」ないし「鋳造物」という語は、完全に、又は一部が溶解して凝固した物を意味し、圧延や押出用のインゴット、スラブ、ビレットを始め、例えば、砂型鋳物、金型鋳物、低圧鋳造鋳物、ダイキャスト、ロストワックス、セミソリッド鋳造（例えば、チクソーキャスト、レオキャスト）、半溶融成形物、スクイズ、遠心鋳造、連続鋳造鋳物（例えば、横型連続鋳造、アップワード、アップキャストで作られた棒材、中空棒材、異形棒材、異形中空棒材、コイル材、線材等）、溶融鍛造（直接鍛造）、溶射、肉盛、ライニング、オーパレイによる鋳物を挙げることができる。さらに、溶接についても、母材の一部を溶かし、凝固させて、繋ぎ合わせるものであるから、広義において、鋳物に含まれるものと理解されるべきである。

10

【0026】

(7) $f_4 = [Zn] + 3[Sn] = 10 \sim 48$ （好ましくは15～45、より好ましくは20～40、最適には25～38）であること。

【0027】

(8) 溶融固化時における初晶が 相であること。

【0028】

(9) 溶融固化時において包晶反応が生じるものであること。

【0029】

(10) 溶融固化時においては、デンドライト・ネットワークが分断された結晶構造をなし且つ結晶粒の二次元形態が円形状、円形に近い非円形状、楕円形状、十字形状、針形状又は多角形状をなしていること。

20

【0030】

(11) マトリックスの 相が微細に分断されており且つ 相、 相又は偏析で生じたSnの高濃度部分がマトリックスに均一に分散していること。

【0031】

(12) 固相率30～80%の半溶融状態において、少なくともデンドライト・ネットワークが分断された結晶組織をなし且つ固相の二次元形態が円形状、円形に近い非円形状、楕円形状、十字形状又は多角形状をなすものであること。

【0032】

(13) 固相率60%の半溶融状態において、固相の平均結晶粒径が150μm以下（好ましくは100μm以下、より好ましくは50μm以下、最適には40μm以下）であること及び/又は当該固相の平均最大長が200μm以下（好ましくは150μm以下、より好ましくは100μm以下、最適には80μm以下）であること。

30

【0033】

而して、第1～第8銅合金にあつて、Cuは当該鋳物を構成する銅合金の主元素であり、その含有量が多くなると、相を容易に得ることができ、耐食性（耐脱亜鉛腐食性、耐応力腐食割れ性）及び機械的特性を向上させることができるが、過剰添加は結晶粒の微細化を妨げることになる。したがって、Cuの含有量は残部とした。さらに、Sn（及びZn）との配合比にもよるが、Cu含有量の範囲の下限側は、より一層安定した耐蝕性、耐潰蝕性を確保できるように決定しておくことが好ましく、その上限側も、より一層の強度、耐摩耗性を確保できるように決定しておくことが好ましい。また、結晶粒の微細化を図るためには、他の含有元素との関係をも考慮する必要がある。これらの点から、Cuの含有量は、残部とし、(1)の条件を満足することが必要である。すなわち、Cu及びその他の構成元素の含有量相互に、 $f_0 = [Cu] - 0.5[Sn] - 3[P] - 0.5([As] + [Sb]) + [Mg] + [Mn] - 1.8[Al] - 3.5[Si] = 61 \sim 97$ の関係が成立することが必要であり、 $f_0 = 62.5 \sim 90$ であることが好ましく、 $f_0 = 63.5 \sim 88$ であることがより好ましく、 $f_0 = 65 \sim 75$ であることが最適である。なお、 f_0 の下限値は初晶が 相であるか否かに関する値でもあり、 f_0 の上限値は、包晶反応に関する値でもある。

40

50

【0034】

第1～第8銅合金にあって、Snは主として耐蝕性を向上させるために含有される。Snは、0.01mass%以上添加することによって、耐蝕性、耐潰蝕性、耐摩耗性、強度を向上させる効果がある。しかし、このような効果は、16mass%で飽和し、16mass%を超えて添加すると、却って、Zr、Pの存在下であっても延性、鑄造性を低下させ、割れ、ひけ巣、ざく巣の発生等の鑄造欠陥を生じる原因となる。また、Snは、包晶反応（溶融固化時における結晶粒の微細化を達成するための有効な手段）を生じる組成域を広げる役目を果たすものであり、Sn含有量が増すに従って、実用上広範囲のCu濃度で包晶反応を生じさせることができる。このような点をも考慮すれば、Sn含有量は0.3mass%以上としておくことが好ましく、0.5mass%以上としておくことがより好ましく、0.7mass%以上としておくことがより更に好ましく、0.8mass%以上としておくのが最適である。一方、Snを16mass%を超えて含有させておくと、Cu、Znとの配合割合にもよるが、母相（相）よりSn濃度の高い硬質相である相（及び相）が過剰に生成（面積率で20%を超えて生成）して相の選択腐蝕が生じ、耐蝕性を却って低下させる虞れがある。また、Cu（第5～第8銅合金にあってはCu及びZn）との配合割合にもよるが、Sn濃度が高すぎると、Snの偏析が著しくなると共にSn添加量増大に伴って凝固温度範囲が広がることになり、その結果、鑄造性の低下を引き起こすことになる。これらの点を考慮すれば、相（及び相）の含有量を適正（面積率で20%以下）にするためにも、Sn含有量は0.01～16mass%としておく必要があり、0.3～15mass%としておくことが好ましく、0.5～13mass%としておくことがより好ましく、0.7～11mass%としておくことがより更に好ましく、0.8～3.5mass%としておくのが最適である。

10

20

【0035】

第1～第8銅合金にあって、Zr及びPは、銅合金結晶粒の微細化、特に溶融固化時の結晶粒の微細化を図ることを目的として共添されるものである。すなわち、Zr及びPは、単独では、他の一般的な添加元素と同様、銅合金結晶粒の微細化を僅かに図ることができるにすぎないが、共存状態で極めて有効な結晶粒の微細化機能を発揮するものである。

【0036】

このような結晶粒の微細化機能は、Zrについては0.001mass%以上で発揮され、0.003mass%以上で顕著に発揮され、0.0055mass%以上でより顕著に発揮され、0.0075mass%以上でより更に顕著に発揮され、0.0085mass%以上で極めて顕著に発揮されることになり、Pについては0.01mass%以上で発揮され、0.02mass%以上で顕著に発揮され、0.025mass%以上でより顕著に発揮され、0.03mass%以上でより更に顕著に発揮され、0.035mass%以上で極めて顕著に発揮されることになる。

30

【0037】

一方、Zr添加量が0.049mass%に達し、またP添加量が0.25mass%に達すると、他の構成元素の種類、含有量に拘わらず、Zr及びPの共添による結晶粒の微細化機能は完全に飽和することになり、寧ろ微細化機能が損なわれる虞れがある。したがって、かかる機能を効果的に発揮させるに必要なZr及びPの添加量は、Zrについては0.049mass%以下であり、Pについては0.25mass%以下であることが必要である。なお、Zr及びPは、それらの添加量が上記した範囲で設定される微量であれば、他の構成元素によって発揮される合金特性を阻害することがなく、寧ろ、結晶粒の微細化により、偏析するSn濃度の高い部分を連続したものでなくマトリックス内に均一に分布させることができる。その結果、鑄造割れを防止でき、ざく巣、引け巣、ブローホール、マイクロポロシティーの少ない健全な鑄造物を得ることができ、更に鑄造後に行う冷間抽伸、冷間伸線等の冷間加工性能を向上させることができ、当該合金の特性を更に向上させることができる。

40

【0038】

なお、Zrは非常に酸素との親和力が強いものであるため、大気中で溶融させる場合や

50

スクラップ材を原料として使用する場合には、Zrの酸化物，硫化物となり易く、Zrを過剰に添加すると、溶湯の粘性が高められて、鑄造中に酸化物，硫化物の巻き込み等による鑄造欠陥を生じ、ブローホールやマイクロポロシティーが発生し易くなる。これを避けるために真空や完全な不活性ガス雰囲気中で溶解，鑄造させることも考えられるが、このようにすると、汎用性がなくなり、Zrを専ら微細化元素として添加する銅合金において大幅なコストアップとなる。かかる点を考慮すると、酸化物，硫化物としての形態をなさないZrの添加量を0.039mass%以下としておくことが好ましく、0.029mass%以下としておくことがより好ましく、0.024mass%以下としておくことがより更に好ましく、0.019mass%以下としておくのが最適である。また、Zr量をこのような範囲としておくと、当該鑄物を再利用材として大気中で溶解しても、Zrの酸化物や硫化物の生成が減少し、再び微細結晶粒で構成された健全な第1～第8銅合金を得ることが可能となる。また、Zrを0.029mass%を超えて添加しても、結晶粒がより一層微細化される訳でなく、0.039mass%を超えて添加しても、結晶粒の微細化効果はほぼ飽和することになる。

10

【0039】

これらの点から、Zr添加量は、工業的に微量のZrを添加することを考慮に入れ、0.001～0.049mass%としておくことが必要であり、0.003～0.039mass%としておくことが好ましく、0.0055～0.029mass%としておくことがより好ましく、0.0075～0.024mass%としておくのがより更に好ましく、0.0085～0.019mass%としておくのが最適である。

20

【0040】

また、Pは、上述した如くZrとの共添により結晶粒の微細化機能を発揮させるために含有されるものであるが、耐蝕性，鑄造性等にも影響を与えるものである。したがって、Zrとの共添による結晶粒の微細化機能に加えて、P添加量範囲の下限側は耐蝕性，鑄造性等に与える影響を、またその上限側は延性等に与える影響を、夫々考慮すると、P添加量は0.01～0.25mass%としておくことが必要であり、0.02～0.18mass%としておくことが好ましく、0.025～0.14mass%としておくことがより好ましく、0.03～0.12mass%としておくことがより更に好ましく、0.035～0.11mass%としておくのが最適である。

30

【0041】

而して、Zr，Pの共添による結晶粒の微細化効果は、Zr，Pの含有量を上記した範囲で個々に決定するのみでは発揮されず、これらの含有量相互において(2)の条件を満足することが必要である。結晶粒の微細化は、融液から晶出する初晶の相の核生成速度が、デンドライト結晶の成長速度を遥かに上回ることによって達成されるが、かかる現象を発生させるには、Zr，Pの添加量を個々に決定するのみでは不十分であり、その共添割合($f_1 = [P] / [Zr]$)を考慮する必要がある。Zr，Pの含有量を適正な範囲において適正な添加割合となるように決定しておくことにより、Zr，Pの共添機能ないし相互作用によって初晶相の結晶生成を著しく促進させることができ、その結果、当該相の核生成がデンドライト結晶の成長を遥かに上回るようになるのである。Zr，Pの含有量が適正範囲にあり且つそれらの配合比率($[P] / [Zr]$)が量論的である場合、数十ppm程度の微量なZr添加により、相の結晶中に、Zr，Pの金属間化合物(例えば ZrP ， ZrP_{1-x})を生成することがあり、当該相の核生成速度は、 $[P] / [Zr]$ の値 f_1 が0.5～100となることによって高められ、その程度は $f_1 = 0.8 \sim 2.5$ となることによって更に高められ、 $f_1 = 1.1 \sim 1.6$ となることにより著しく高められ、 $f_1 = 1.5 \sim 1.2$ となることにより飛躍的に高められることになる。すなわち、ZrとPとの共添割合 f_1 は結晶粒の微細化を図る上で重要な要素であり、 f_1 が上記した範囲にあれば、溶融固化時の結晶核生成が結晶成長を大きく上回るようになる。さらに、結晶粒が微細化されるためには、Zr，PとSn(Znを含有する場合にはSn及びZn)との共添量割合($f_2 = ([Zn] + 3[Sn]) / [Zr]$ 、 $f_3 = ([Zn] + 3[Sn]) / [P]$)及び $f_4 = ([Zn] + 3[Sn])$ も十分当然重要

40

50

であり、考慮する必要がある、(3)(4)(7)の条件を満足する必要がある。

【0042】

そして、溶融固化が進行し、固相の割合が増してくると、結晶成長が頻繁に行われ始め、一部で結晶粒の合体も生じ始め、通例、相結晶粒は大きくなっていく。ここで、溶融物が固化する過程において包晶反応が生じると、固化されずに残っている融液と固相相とが固液反応し、固相の相を食いながら相が生成する。その結果として、相が相に包み込まれて、相の結晶粒自体の大きさもより小さくなっていき且つその形状も角の取れた楕円形状になっていく。固相がこのような微細で楕円形状になれば、ガスも抜け易くなり、固化するときの凝固収縮に伴う割れに対する耐性を持ち、引けも滑らかに生じて、常温での強度、耐食性等の諸特性にも好影響をもたらす。当然、固相が微細な楕円形状であれば、流動性がよく半溶融凝固法に最適であり、凝固の最終段階で微細な楕円形状の固相と融液とが残っておれば、複雑な形状のモールドであっても、隅々まで固相と融液とが十分に供給され、形状の優れた鋳物ができる。すなわち、ニアネットシェイプまで成形される。なお、包晶反応に与るかどうかは、実用上平衡状態とは異なり一般的には平衡状態より広い組成で生じる。ここで関係式 f_0 、 f_4 が重要な役割を果たし、 f_0 の上限値 (f_4 の下限値) が、主として、溶融固化後の結晶粒の大きさと包晶反応とに与える尺度に関わる。 f_0 の下限値 (f_4 の上限値) は、主として、溶融固化後の結晶の大きさと初晶が相であるかどうかの境界値とに関わるものである。 f_0 、 f_4 が前述した好ましい範囲、より好ましい範囲、最適な範囲となるに従って、初晶相の量が増え、非平衡反応で生じる包晶反応がより活発に生じ、結果として常温で得られる結晶粒はより小さくなっていく。

10

20

【0043】

これら一連の溶融固化現象は、当然、冷却速度に依存する。すなわち、冷却速度が 10^5 / 秒以上のオーダーの急冷では、結晶の核生成を行うには、その時間がないので結晶粒が微細化されない虞れがあり、逆に、 10^{-3} / 秒以下のオーダーのゆっくりした冷却速度では、結晶成長が促進されるため、結晶粒は微細化されない虞れがある。また、平衡状態に近づくので、包晶反応に与る組成範囲も小さくなる。より好ましくは、溶融固化段階での冷却速度が $10^{-2} \sim 10^4$ / 秒の範囲となることであり、最も望ましくは $10^{-1} \sim 10^3$ / 秒の範囲となることである。このような冷却速度の範囲のなかでも、より上限に近い冷却速度となる程、結晶粒が微細化される組成領域が広がり、結晶粒はより微細化されることになる。

30

【0044】

ところで、第1～第8銅合金にあつては、Snも、単独では微細化効果に与える影響は少ないが、Zr及びPの存在下では顕著な微細化機能を発揮する。Snは機械的性質(特に、引張強度、耐力、疲労強度、衝撃強さ)、耐蝕性、耐摩耗性を向上させるものであり、更に、デンドライトアームを分断させ、包晶反応を生じさせるCu又はZnの組成領域を広げてより効果的な包晶反応を遂行させる機能を有し、合金の積層欠陥エネルギーを減少させ、その結果、結晶粒の粒状化及び微細化をより効果的に実現させるものであるが、これらの機能はZr及びPの存在下で特に顕著に発揮される。また、Sn添加によって生成する相及び相(主として相)は溶融固化後における結晶粒の成長を抑制し、結晶粒の微細化に寄与する。相(及び相)はSn濃度が高い部分が変化したものであるが、溶融固化段階でSn濃度の高い部分は均一且つ微細に分散しているので、生成する相(及び相)も微細に分散し、固化後の高温域での結晶粒の粒成長を抑制する。さらに相(及び相)が微細に分散しているので、耐蝕性、耐摩耗性もよい。したがって、Zr及びPの共添による結晶粒の微細化機能が効果的に発揮されるためには、Zr及びPの含有量相互の関係及びこれらとSn(及びZn)の含有量との関係を考慮して、Zr及びPの含有量を決定しておくことが必要であり、(2)に加えて(3)(4)の条件を満足する必要がある。すなわち、Zr及びPの共添による結晶粒の微細化機能が効果的に発揮されるためには、上記したZr及びPの含有量相互の関係に加えて、ZrとSn、Znとの含有量割合 $f_2 (= ([Zn] + 3[Sn]) / [Zr])$ 及びPとSn、Znとの含

40

50

有量割合 $f_3 (= ([Zn] + 3[Sn]) / [P])$ も重要な要素であり、上記した如く $f_1 = 0.5 \sim 100$ となると共に $f_2 = 30 \sim 15000$ 及び $f_3 = 3 \sim 2500$ となる必要がある。このような Zr と P との共添効果による結晶粒の微細化度は、 $f_1 = 0.8 \sim 25$ 、 $f_2 = 300 \sim 7000$ 及び $f_3 = 60 \sim 1600$ である場合に、より大きくなり、 $f_1 = 1.1 \sim 16$ 、 $f_2 = 650 \sim 5000$ 及び $f_3 = 120 \sim 1200$ である場合に更に大きくなり、 $f_1 = 1.5 \sim 12$ 、 $f_2 = 1000 \sim 3000$ 及び $f_3 = 200 \sim 800$ である場合に極めて大きくなる。

【0045】

第5～第8銅合金において含有される Zn は、Sn と同様に、合金の溶融固化時に結晶粒を微細化させる有力な手段である包晶反応を生ぜしめ、合金の積層欠陥エネルギーを低下させて、溶湯の流動性及び融点の低下を促進させると共に、耐蝕性及び機械的強度（引張強さ、耐力、衝撃強さ、耐摩耗性及び疲労強度等）を向上させる働きがある。また、Zn は、溶融固化時における結晶粒の微細化を促進し、Zr の酸化損失の防止機能も発揮する。しかし、Zn の大量添加は溶融固化時の初晶が相となり、(8)～(11)の条件を達成し難くなる。これらの点を考慮すれば、Zn の含有量は $0.01 \sim 38 \text{ mass } \%$ としておくことが必要であり、 $10 \sim 37 \text{ mass } \%$ としておくことが好ましく、 $15 \sim 36 \text{ mass } \%$ としておくことがより好ましく、 $20 \sim 34 \text{ mass } \%$ としておくのが最適である。

10

【0046】

第3、第4、第7及び第8銅合金にあって、As、Sb、Mg は、主として、耐蝕性を向上させるために添加される。Sb、As は $0.02 \text{ mass } \%$ 以上添加することによって、また Mg は $0.001 \text{ mass } \%$ 以上添加させることにより、耐蝕性を向上させるが、かかる耐蝕性向上効果が顕著に発揮されるためには、Sb、As について $0.03 \text{ mass } \%$ 以上添加させておくことが好ましく、Mg については $0.002 \text{ mass } \%$ 以上添加させておくことが好ましく、 $0.005 \text{ mass } \%$ 以上添加させておくことがより好ましい。一方、Sb 又は As の添加量が $0.2 \text{ mass } \%$ を超えても、その添加量に見合う効果が得られず、却って延性が低下することになり、更には人体に悪影響を及ぼす毒性が問題となる。かかる点から、Sb 又は As の添加量は $0.2 \text{ mass } \%$ 以下としておくことが必要であり、 $0.12 \text{ mass } \%$ 以下としておくことが好ましい。ところで、銅合金原料の一部としてスクラップ材（廃棄伝熱管等）が使用されることが多く、かかるスクラップ材には S 成分（硫黄成分）が含まれていることが多いが、溶湯に S 成分が含まれていると、結晶粒微細化元素である Zr が硫化物を形成して、Zr による有効な結晶粒微細化機能が喪失される虞れがあり、更には湯流れ性を低下させて、ブローホールや割れ等の鑄造欠陥が生じ易くなる。Mg は、上記した耐蝕性の向上機能に加えて、このような S 成分を含有するスクラップ材を合金原料として使用する場合にも鑄造時における湯流れ性を向上させる機能を有する。また、Mg は、S 成分をより無害な MgS の形態で除去することができ、この MgS はそれが仮に合金に残留したとしても耐蝕性に有害な形態でなく、原料に S 成分が含まれていることに起因する耐蝕性低下を効果的に防止できる。また、原料に S 成分が含まれていると、S が結晶粒界に存在し易く粒界腐蝕を生じる虞れがあるが、Mg 添加により粒界腐蝕を効果的に防止することができる。また、溶湯の S 濃度が高くなって、Zr が S によって消費される虞れがあるが、Zr 装入前に、溶湯に $0.001 \text{ mass } \%$ 以上の Mg を含有させておくと、溶湯中の S 成分が MgS の形で除去され或いは固定されることから、かかる問題を生じない。ただし、Mg を $0.2 \text{ mass } \%$ を超えて過剰に添加すると、Zr と同様に酸化して、溶湯の粘性が高められ、酸化物の巻き込み等による鑄造欠陥を生じる虞れがある。したがって、Mg を添加させる場合にあっては、その添加量をこれらの点をも考慮して、 $0.001 \sim 0.2 \text{ mass } \%$ としておく必要があり、 $0.002 \sim 0.15 \text{ mass } \%$ としておくことが好ましく、 $0.005 \sim 0.1 \text{ mass } \%$ としておくことがより好ましい。

20

30

40

【0047】

第2、第4、第6及び第8銅合金にあって、Al、Mn、Si、Co は、主として、強

50

度の向上を図るために添加される。Al, Mn, Siについては、強度向上機能に加えて、湯流れ性向上、脱酸、脱硫効果、高速流速下での耐潰蝕性の向上及び耐摩耗性の向上機能を有する。特に、Al, Siは鋳物表面に強固なAl-Sn, Si-Snの耐蝕性皮膜を形成して、耐潰蝕性を向上させる。また、MnもSnとの間で耐蝕性皮膜を生成する効果がある。また、Al, Mnも、上記したMgに比しては劣るものの、溶湯に含まれるS成分を除去する作用がある。また、溶湯中の酸素量が多いと、Zrが酸化物を形成して結晶粒の微細化機能が喪失される虞れがあるが、Al, Mnは、このようなZrの酸化物形成をも防止する効果も発揮する。Siは脱酸効果を発揮するものであり、更にZr、P、Cu及びZnと共に含有させると、合金の積層欠陥エネルギーを下げ、顕著な結晶粒微細化効果を発揮する機能がある。また、Siには溶湯の流動性を向上させ、溶湯の酸化を防ぎ、融点を下げる作用があり、耐食性、特に耐脱亜鉛腐食性及び耐応力腐食割れ性を向上させる作用がある。さらに、Siは、被削性の向上と、引張強さ、耐力、衝撃強さ、疲労強度などの機械的強度の向上に寄与する。それらの作用が、鋳物の結晶粒の微細化について相乗効果を生み出す。さらに、MnとSiとを共添させると、Mn-Siの金属間化合物が形成されて、耐摩耗性を向上させる。Coは高温加熱条件下での結晶粒の粗大化を抑制し、銅合金強度を向上させる。すなわち、Coの添加により、高温加熱されたときにおける結晶粒の成長を良好に抑制して、金属組成を微細に保持させることができ、且つ高温加熱後における銅合金の耐疲労性を向上させる。このような点を考慮して、Mn, Al, Si, Coの含有量は前述した範囲とされる。

10

20

30

40

50

【0048】

第1～第8銅合金が十分な耐蝕性、耐摩耗性、強度等を確保するためには、上記した合金組成をなし、(5)の条件を満足することが必要である。すなわち、第1～第8銅合金が、相、相(及び又は相)の合計含有量が面積率で90%以上(好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上)の相組織(金属組織)をなすことが必要である。しかし、相(及び/又は相)の含有量が過剰であると、相の選択腐蝕が生じて耐食性が低下する。また、相、相は耐摩耗性及び耐潰蝕性を向上させるものであるが、相、相の存在は、その一方で、延性を低下させる阻害原因となる。したがって、耐蝕性の低下を生じさせることなく強度、耐摩耗性及び延性をバランスよく有するためには、上記した相組織であって、相及び相の合計含有量は面積率で0～20%(好ましくは0～10%、より好ましくは0～5%)に制限しておくことが好ましい。Zr及びPの共添により結晶粒が微細化されると、必然的に相、相が分断、細分化することはいうまでもなく、更に相、相をマトリックス中に均一に分布させることができ、このことによって機械的諸特性及び耐摩耗性(摺動性)が大幅に向上される。

【0049】

第1～第8銅合金が上記したような相組織をなし、(6)の条件を満足するためには、Snの含有量をCu及びその他の添加元素との関係を考慮して調整しておくことが好ましい。すなわち、結晶粒の微細化をより効果的に実現するためには、(2)～(4)の条件を満足することに加えて、Sn等の含有量を(1)の条件(第5～第8銅合金にあっては、更に(7)の条件)を満足するように決定しておくことが好ましく、 $f_0 (= [Cu] - 0.5[Sn] - 3[P] - 0.5([As] + [Sb]) + [Mg] + [Mn] - 1.8[Al] - 3.5[Si])$ の上限値側又は $f_4 (= [Zn] + 3[Sn])$ の下限値側は、主要元素であるCu等の含有量関係において、より優れた強度、耐食性(耐エロージョン・コロージョン性)及び耐摩耗性を確保するために、前述した如く設定しておくことが好ましい。一方、相、相に起因する伸び、耐蝕性及び鋳造性を考慮すると、 f_0 の下限値側又は f_4 の上限値側も制限しておくことが好ましく、前述した如く設定しておくことが好ましい。これらの特性を確保する上においては、Sn濃度はCu濃度に応じて変化することになる。

【0050】

第1～第8銅合金にあっては、Zr及びPを添加させることにより結晶粒の微細化を実現し、(6)の条件が満足されることにより、つまり溶融固化時のマクロ組織での平均結

晶粒径が300 μm 以下(好ましくは200 μm 以下、より好ましくは100 μm 以下であってマイクロ組織において60 μm 以下)としておくことにより、高品質の鋳物を得ることができ、横型連続鋳造やアップワード(アップキャスト)等の連続鋳造による鋳物の提供及びその実用も可能となる。結晶粒が微細化していない場合、鋳物特有のデンドライト組織の解消、Snの偏析の解消や相, 相の分断球状化等を図るために複数回の熱処理が必要となり、また結晶粒が粗大化しているために表面状態が悪くなるが、結晶粒が上記した如く微細化されている場合には、偏析もミクロ的なものにすぎないから、このような熱処理を行なう必要がなく、表面状態も良好となる。さらに、相, 相が析出する場合にも、それらは結晶粒界に存在するため、結晶粒が微小で且つ均一に分散されている程、それらの相長さは短くなるから、相, 相を分断するための格別の処理工程は必要としないか或いは必要とするとしてもその処理工程を最小限とすることができる。このように、製造に必要な工程数を大幅に削減して、製造コストを可及的に低減させることができる。なお、(6)の条件が満足されることにより、次のような問題が生じず、優れた銅合金特性が発揮される。すなわち、低融点金属であるSnを多量に含む相の大きさが不揃いであったり、相の分布が不均一である場合には、マトリックスの相との強度差により割れが生じ易く、常温での延性も損なわれる。

10

20

30

40

50

【0051】

また、相, 相が均一に分布し且つこれらの相長さや粒子径が小さい程、当然に冷間加工性及び熱間加工性が向上することになるから、第1~第8銅合金は、カシメ加工を必要とする用途(例えば、ホースニップルにあっては、設置工事時にカシメ加工を施されることがある)にも好適に使用することができる。

【0052】

ところで、Sn含有量を増すに従って、例えば5mass%又は8mass%を超えて多量添加させると、強度, 耐蝕性等の大幅な向上が期待されるが、その一方で、Snの著しい偏析が生じて、溶融固化時の割れ、ひけ巣、ブローホールやマイクロポロシティを引き起こし易い。しかし、溶融固化時に結晶粒が微細化されているときには、このような問題が生じず、Snの多量添加による強度, 疲労強度, 耐海水性, 耐エロージョン・コロージョン性等の更なる向上を図ることが可能となる。また、Zr, Pの共添は、専ら、結晶粒を微細化させる目的で行われるものであり、銅合金本来の特性を何ら阻害するものではない。さらに、Zr及びPの添加による結晶粒の微細化によって、Zr及びPを結晶粒微細化元素として含有しない点を除いて同種組成をなす銅合金が有する特性と同等又はそれ以上の特性が確保されることになる。溶融固化時における平均結晶粒径を上記した如く微小となすためには、(2)~(5)の条件を満足するようにZr等の含有量を決定しておくことが必要であり、第1~第8銅合金にあっては(1)~(4)の条件を満足し、第5~第8銅合金鋳物にあっては更に(7)の条件を満足するように、Sn等の含有量を決定しておくことが好ましい。

【0053】

また、第1~第8銅合金にあっては、原料にスクラップ材を使用することがあるが、かかるスクラップ材を使用する場合、不可避免的に不純物が含有されることがあり、実用上、許容される。しかし、スクラップ材がニッケル鍍金材等である場合において、不可避不純物としてFe及び/又はNiが含有されるときには、それらの含有量を制限する必要がある。すなわち、これらの不純物の含有量が多いと、結晶粒の微細化に有用なZr及びPが、Fe及び/又はNiによって消費され、結晶粒の微細化作用を阻害する不都合があるからである。したがって、Fe及びNiの何れかが含有される場合には、その含有量を0.25mass%以下(好ましくは0.1mass%以下、最適には0.06mass%以下)に制限しておくことが好ましい。また、Fe及びNiが共に含有される場合には、それらの合計含有量が0.3mass%以下(より好ましくは0.13mass%以下、最適には0.08mass%以下)に制限しておくことが好ましい。

【0054】

好ましい実施の形態にあって、第1~第8銅合金は、例えば、鋳造工程で得られる鋳造

物又はこれに更に一回以上の塑性加工を施した塑性加工物として提供される。

【0055】

鑄造物は、例えば、横型連続鑄造法、アップワード法又はアップキャスト法により鑄造された線材、棒材又はホローバーとして提供され、またニアネットシェイプに鑄造されたものとして提供される。さらに、鑄物、半溶融鑄物、半溶融成形物、溶湯鍛造物又はダイキャスト成形物としても提供される。この場合、(12)(13)の条件を満足することが好ましい。半溶融状態において固相が粒状化しておれば、当然に、半溶融鑄造性に優れることになり、良好な半溶融鑄造を行うことができる。また、最終凝固段階での固相を含む融液の流動性は、主として、半溶融状態での固相の形状と液相の粘性ないし液相の組成とに依存するが、鑄造による成形性の良否(高精度や複雑な形状が要求される場合にも健全な鑄物を鑄造できるか否か)については、前者(固相の形状)による影響度が大きい。すなわち、半溶融状態において固相がデンドライトのネットワークを形成し始めておれば、その固相を含む融液は隅々に行き渡り難いことから、鑄造による成形性は劣ることになり、高精度鑄物や複雑形状鑄物を得ることは困難である。一方、半溶融状態における固相が粒状化しており、それが球状化(二次元形態においては円形)に近いものである程、更に粒径が小さいものである程、半溶融鑄造性を含む鑄造性に優れることになり、健全な高精度鑄物や複雑形状鑄物を得ることができる(高品質の半溶融鑄造物を当然に得ることができる)。したがって、半溶融状態における固相の形状を知ることによって半溶融鑄造性を評価することができ、半溶融鑄造性の良否によって、これ以外の鑄造性(複雑形状鑄造性、精密鑄造性及び溶融鍛造性)の良否を確認することができる。一般的には、固相率30~80%の半溶融状態において、少なくともデンドライト・ネットワークが分断された結晶組織をなし且つ固相の二次元形態が円形状、円形に近い非円形状、楕円形状、十字形状又は多角形状をなす場合には、半溶融鑄造性が良好であるということができ、更に、特に固相率60%の半溶融状態において、当該固相の平均結晶粒径が150 μ m以下(好ましくは100 μ m以下、より好ましくは50 μ m以下)であること及び固相の平均最大長が200 μ m以下(好ましくは150 μ m以下、より好ましくは100 μ m以下)であることの少なくとも何れかである場合には、半溶融鑄造性に優れるということができる。

【0056】

また、塑性加工物は、熱間加工物(熱間押出加工物、熱間鍛造加工物又は熱間圧延加工物)又は冷間加工物(冷間圧延加工物、冷間伸線加工物又は冷間抽伸加工物)として提供され、何れの場合にも、必要に応じて、適宜の熱処理又は切削加工等が付加される。

【0057】

第1~第8銅合金は、具体的には、次のような鑄造物又はこれを塑性加工した塑性加工物として提供される。例えば、鑄造物としては、歯車、ウォームギヤ、軸受、プッシュ、羽根車、一般機械部品、接水金具又は継手等として提供される。また、塑性加工物としては、電子・電気機器用ばね、スイッチ、リードフレーム、コネクタ、ペロー、ヒューズグリップ、プッシュ、リレー、歯車、カム、継手、フランジ、軸受、小ねじ、ボルト、ナット、ハトメ、熱交換器用管板、熱交換器、金網、海洋ネット、養殖網、魚網、ヘッダー材、ワッシャ、海水用復水器管、船舶部品シャフト、船舶海水取入口又は接水金具等として提供される。

【0058】

また、本発明は、上記した第1~第8銅合金を製造する場合にあって、鑄造工程においては、Zr(より一層の結晶粒の微細化及び安定した結晶粒の微細化を図る目的で含有されるもの)を、これを含有する銅合金物の形態で、鑄込み直前或いは原料溶解の最終段階で添加させることにより、鑄造に際して酸化物及び/又は硫化物の形態でZrが添加されないようにすることを特徴とする強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鑄物の鑄造方法を提案する。Zrを含有する前記銅合金物としては、Cu-Zr合金若しくはCu-Zn-Zr合金又はこれらの合金をベースとしてP、Mg、Al、Sn、Mn及びBから選択する1種以上の元素を更に含有させたものが好適する。

【0059】

すなわち、第1～第8銅合金を鑄造又はその構成素材（被塑性加工材）を鑄造する鑄造工程においては、Zrを粒状物、薄板状物、棒状物又は線状物の形状とした中間合金物（銅合金物）の形態で鑄込み直前に添加させることにより、Zrの添加時における口スを可及的に少なくして、鑄造に際して酸化物及び/又は硫化物の形態をなしてZrが添加されることにより結晶粒の微細化効果を発揮するに必要且つ十分なZr量が確保できないといった事態が発生しないようにするのである。そして、このようにZrを鑄込み直前に添加する場合、Zrの融点は当該銅合金の融点より800～1000 高いため、粒状物（粒径：2～50mm程度）、薄板状物（厚み：1～10mm程度）、棒状物（直径：2～50mm程度）又は線状物とした中間合金物であって当該銅合金の融点に近く且つ必要成分を多く含んだ低融点合金物（例えば、0.5～65mass%のZrを含有するCu-Zr合金若しくはCu-Zn-Zr合金又はこれらの合金をベースとして更にP、Mg、Al、Sn、Mn及びBから選択した1種以上の元素（各元素の含有量：0.1～5mass%）を含有させた合金）の形態で使用することが好ましい。特に、融点を下げて溶解を容易ならしめると共にZrの酸化による口スを防止するためには、0.5～35mass%のZrと15～50mass%のZnを含有するCu-Zn-Zr合金（より好ましくは1～15mass%のZrと25～45mass%のZnを含有するCu-Zn-Zr合金）をベースとした合金物の形態で使用することが好ましい。Zrは、これと共に添させるPとの配合割合にもよるが、銅合金の本質的特性である電気・熱伝導性を阻害する元素であるが、酸化物、硫化物としての形態をなさないZr量が0.039mass%以下、特に0.019mass%以下であると、Zrの添加による電気・熱伝導性の低下を殆ど招くことがなく、仮に電気・熱伝導性が低下したとしても、その低下率はZrを添加しない場合に比して極く僅かで済む。

【0060】

また、(6)の条件を満足する第1～第8銅合金を得るためには、鑄造条件、特に鑄込み温度及び冷却速度を適正としておくことが望ましい。すなわち、鑄込み温度については、当該銅合金の液相線温度に対して20～250 高温（より好ましくは25～150 高温）となるように決定しておくことが好ましい。すなわち、鑄込み温度は、（液相線温度+20） 鑄込み温度（液相線温度+250）の範囲で決定しておくことが好ましく、（液相線温度+25） 鑄込み温度（液相線温度+150）の範囲で決定しておくことがより好ましい。一般的には、鑄込み温度は1200 以下であり、好ましくは1150 以下であり、より好ましくは1100 以下である。鑄込み温度の下限側は、溶湯がモールドの隅々に充填される限り、特に制限はないが、より低い温度で鑄込む程、結晶粒が微細化される傾向となる。なお、これらの温度条件は、合金の配合量によって異なることは理解されるべきである。

【発明の効果】

【0061】

本発明のSn含有銅合金は、溶融固化段階で結晶粒が微細化されるため、凝固の際の収縮に耐えることができ、鑄造割れの発生を少なくすることができる。また、凝固の過程で発生するホールやポロシティについても、外部へ抜け易いため、鑄造欠陥等のない（ざく巣等の鑄造欠陥がなく、デンドライト・ネットワークが形成されていないため表面が滑らかで且つ引け巣が可及的に浅いものとなる）健全な鑄物が得られる。したがって、本発明によれば、極めて実用性に富む鑄造物又はこれを塑性加工した塑性加工物を提供することができる。

【0062】

また、凝固の過程で晶出する結晶は、鑄造組織特有の典型的な樹枝状の形態ではなく、アームが分断された形態、好ましくは、円形、楕円形、多角形、十字形の如き形態である。このため、溶湯の流動性が向上し、薄肉で複雑な形状なモールドの場合でも、その隅々にまで溶湯を行き渡らせることができる。

【0063】

本発明の銅合金は、結晶粒の微細化、相以外の相（Snによって生じる 相， 相）

の均一分散化により、強度，耐摩耗性（摺動性），耐蝕性，鑄造性の大幅な向上を図ることができるものであるから、これらの特性を必要とする鑄造物（例えば、歯車，ウォームギヤ，軸受，ブッシュ，羽根車，一般機械部品，接水金具，継手等）や冷間・熱間加工を必要とする塑性加工物（例えば、電子・電気機器用ばね，スイッチ，リードフレーム，コネクタ，ペロー，ヒューズグリッパ，ブッシュ，リレー，歯車，カム，継手，フランジ，軸受，小ねじ，ボルト，ナット，ハトメ，熱交換器用管板，熱交換器，金網，海洋ネット，養殖網，魚網，ヘッダー材，ワッシャ，海水用復水器管，船舶部品シャフト，船舶海水取入口又は接水金具等）として好適に実用することができる。

【0064】

ところで、8mass%のSnを含有するCu-Sn合金は高級コネクタ（例えば、携帯電話器のコネクタ等）に使用されており、Sn含有量増による高強度化の要請は極めて強いが、鑄造性に難点があることから実現していない。しかし、本発明のSn含有銅合金は、結晶粒の微細化により鑄造性の向上を図り得るから、上記した要請に十分に応えることができ、高級コネクタとして提供することが可能となる。この点は、Znを含有するCu-Zn-Sn合金についても同様である。したがって、本発明によれば、相反する要請である強度向上と鑄造性向上とを共に満足するCu-Sn合金又はCu-Zn-Sn合金を提供することができ、Sn含有銅合金の大幅な用途拡大を実現することができる。

10

【0065】

また、本発明の方法によれば、Zrが酸化物及び硫化物の形態で添加されることによる不都合を生じることなく、Zr及びPの共添効果による結晶粒の微細化を実現して、上記した銅合金を効率よく良好に鑄造することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】実施例銅合金No.5のエッチング面（切断面）写真であって、（A）はマクロ組織を示すものであり、（B）はミクロ組織を示すものである。

【図2】比較例銅合金No.107のエッチング面（切断面）写真であって、（A）はマクロ組織を示すものであり、（B）はミクロ組織を示すものである。

【図3】実施例銅合金No.18のエッチング面（切断面）写真であって、（A）はマクロ組織を示すものであり、（B）はミクロ組織を示すものである。

【図4】比較例銅合金No.112のエッチング面（切断面）写真であって、（A）はマクロ組織を示すものであり、（B）はミクロ組織を示すものである。

30

【図5】実施例銅合金No.18のエッチング面（切断面）におけるX線マイクロアナライザ写真であって、（A）は組成像を示すものであり、（B）はSnの分布を示すものである。

【図6】比較例銅合金No.112のエッチング面（切断面）におけるX線マイクロアナライザ写真であって、（A）は組成像を示すものであり、（B）はSnの分布を示すものである。

【図7】ターターテスト結果を示す模式的断面図であり、（A）は「良」のテスト結果を示し、（B）は「やや不良」のテスト結果を示し、また（C）は「不良」のテスト結果を示す。

40

【実施例】

【0067】

実施例として、表1に示す組成の銅合金材料を電気炉で溶解した上、その溶湯を200に予熱した鉄製鑄型に鑄込むことによって円柱形状（直径：40mm，長さ：280mm）の鑄塊（以下「実施例銅合金」という）No.1～No.33を得た。このとき、Zrは、第1～第4銅合金に相当するものについては粒状（一片が数mmの立方体）をなすCu-Zr合金とした上で、また第5～第8銅合金に相当するものについては粒状（一片が数mmの立方体）をなすCu-Zn-Zr合金とした上で、鑄込み直前に溶湯に添加し、Zrが酸化物及び硫化物の形態で添加されることがないようにした。また、鑄込み温度は、当該銅合金の液相線温度より100高くなるように設定した。

50

【 0 0 6 8 】

また、比較例として、表 2 に示す組成の銅合金材料を電気炉で溶解した上、実施例と同条件で 200 に予熱した鉄製鑄型に鑄込むことによって円柱形状（直径：40 mm，長さ：280 mm）の鑄塊（以下「比較例銅合金」という）No. 101～No. 116 を鑄造した。

【 0 0 6 9 】

而して、実施例銅合金及び比較例銅合金から JIS Z 2201 に規定する 10 号試験片を採取し、この試験片についてアムスラー型万能試験機による引張試験を行い、引張強さ（ N/mm^2 ）、0.2% 耐力（ N/mm^2 ）及び伸び（%）を測定した。その結果は、表 3 及び表 4 に示す通りであった。

10

【 0 0 7 0 】

また、実施例銅合金及び比較例銅合金の耐蝕性を確認するために、次のようなエロージョン・コロージョン試験及び「ISO 6509」に規定される脱亜鉛腐蝕試験を行なった。

【 0 0 7 1 】

すなわち、エロージョン・コロージョン試験においては、実施例銅合金及び比較例銅合金から採取した試料に、その軸線に直交する方向において、口径 1.9 mm のノズルから 3% 食塩水（30）を 11 m / 秒の流速で衝突させて、エロージョン・コロージョン試験を行ない、96 時間が経過した後の腐蝕減量（ mg/cm^2 ）を測定した。腐蝕減量は、試験開始前における試料重量から 3% 食塩水を 96 時間衝突させた後の試料重量との $1 cm^2$ 当たりの差量（ mg/cm^2 ）である。エロージョン・コロージョン試験の結果は、表 3 及び表 4 に示す通りであった。

20

【 0 0 7 2 】

また、「ISO 6509」の脱亜鉛腐蝕試験においては、実施例銅合金及び比較例銅合金から採取した試料を、暴露試料表面が伸縮方向に対して直角となるようにしてフェノール樹脂に座込み、試料表面をエメリー紙により 1200 番まで研磨した後、これを純水中で超音波洗浄して乾燥した。かくして得られた被腐蝕試験試料を、1.0% の塩化第 2 銅 2 水和物（ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ）の水溶液中に浸漬し、75 の温度条件下で 24 時間保持した後、水溶液中から取出して、その脱亜鉛腐蝕深さの最大値つまり最大脱亜鉛腐蝕深さ（ μm ）を測定した。その結果は、表 3 及び表 4 に示す通りであった。

30

【 0 0 7 3 】

以上の各試験結果から、実施例銅合金は、比較例銅合金に比して、機械的特性（強度，伸び等）及び耐蝕性の何れにおいても優れていることが確認された。なお、結晶粒の微細化により伸びが低くなると考えられているが、上記した引張試験から理解されるように、本発明の Sn 含有銅合金では、結晶粒の微細化によって伸びが低下せず、寧ろ、向上している。

【 0 0 7 4 】

また、実施例銅合金及び比較例銅合金について、冷間加工性を評価するために、次のような冷間圧縮試験を行なった。

【 0 0 7 5 】

すなわち、実施例銅合金及び比較例銅合金から径：5 mm，長さ：7.5 mm の円柱状試料を旋盤により切削，採取して、これをアムスラー型万能試験機により圧縮して、圧縮率（加工率）との関係による割れの有無によって冷間加工性を評価した。その結果は、表 3 及び表 4 に示した通りであり、これらの表においては、圧縮率 50% で割れを生じたものを冷間加工性に劣るものとして「x」で示し、圧縮率 65% で割れが生じなかったものを冷間加工性に優れるものとして「○」で示し、圧縮率 50% では割れが生じなかったが加工率 65% では割れが生じたものを良好な冷間加工性を有するものとして「△」で示した。

40

【 0 0 7 6 】

また、実施例銅合金及び比較例銅合金の熱間加工性を比較評価すべく、つぎのような高温圧縮試験を行った。

50

【 0 0 7 7 】

すなわち、実施例銅合金及び比較例銅合金から、旋盤を使用して、径：15mm，高さ25mmの円柱状試料を採取し、この試料を700℃で30分間保持した後、加工率を変えて熱間圧縮加工を行ない、加工率と割れとの関係から熱間加工性を評価した。その結果は表3及び表4に示す通りであり、これらの表においては、65%の加工率で割れが発生しなかったものを、熱間加工性に優れるとして「○」で示し、65%の加工率では僅かな割れが発生したものの55%の加工率では割れが生じなかったものを、良好な熱間加工性を有するものとして「△」で示し、また55%の加工率で顕著な割れが生じたものを、熱間加工性に劣るものとして「×」で示した。

【 0 0 7 8 】

これらの試験結果から、実施例銅合金は、冷間加工性及び熱間加工性の何れにおいても優れることが確認された。

【 0 0 7 9 】

また、実施例銅合金及び比較例銅合金について、溶解固化後の常温状態における相組織を確認し、 α 相、 β 相及び γ 相の面積率(%)を画像解析により測定した。すなわち、200倍の光学顕微鏡組織を画像処理ソフト「WinROOF」で2値化することにより、各相の面積率を求めた。面積率の測定は3視野で行い、その平均値を各相の相比率とした。その結果は表1及び表2に示す通りであり、実施例銅合金は何れも(5)の条件を満足するものであった。また、実施例銅合金及び比較例銅合金について、鑄造工程での溶解固化時における初晶を確認したところ、表3及び表4に示す通りであった。実施例銅合金は、何れも、当該初晶が α 相であり、(8)の条件を満足するものであった。

【 0 0 8 0 】

さらに、実施例銅合金及び比較例銅合金について、その溶解固化時における平均結晶粒径(μm)を測定した。すなわち、鑄物を切断して、その切断面を硝酸でエッチングした上、そのエッチング面に出現するマクロ組織における結晶粒の平均径を測定した。この測定は、JIS H0501の伸銅品結晶粒度試験の比較法に基づいて行なったもので、切断面を硝酸でエッチングした後、結晶粒径が0.5mmを超えるものは肉眼で観察し、0.5mm以下のものについては7.5倍に拡大して観察し、約0.1mmよりも小さなものについては、過酸化水素とアンモニア水の混合液でエッチングした上、光学顕微鏡で75倍に拡大して観察した。その結果は表3及び表4に示す通りであり、実施例銅合金は何れも(6)の条件を満足するものであった。さらに、実施例銅合金については、(10)(11)の条件を満足するものであることも確認された。図1～図6にその一例を挙げる。

【 0 0 8 1 】

図1はZnを含有しない実施例銅合金No.5についてのマクロ組織写真(同図(A))及びミクロ組織写真(同図(B))であり、図2は当該銅合金No.5と同様にZnを含有せず且つSn含有量を同一とするCu-Sn合金たる比較例銅合金No.107についてのマクロ組織写真(同図(A))及びミクロ組織写真(同図(B))である。また、図3はZnを含有する実施例銅合金No.18についてのマクロ組織写真(同図(A))及びミクロ組織写真(同図(B))であり、図4は当該銅合金No.18と同様にZnを含有し且つSn含有量を同一とするCu-Zn-Sn合金たる比較例銅合金No.112についてのマクロ組織写真(同図(A))及びミクロ組織写真(同図(B))である。図1～図4から明らかなように、実施例銅合金No.5及びNo.18は(10)(11)の条件を満足しているが、比較例銅合金No.107及びNo.112は(10)(11)の条件を満足していない。また、図5は実施例鑄物No.18のX線マイクロアナライザ写真であって、(A)は組成像を示すものであり、(B)はSnの分布を示すものである。また、図6は比較例鑄物No.112のX線マイクロアナライザ写真であって、(A)は組成像を示すものであり、(B)はSnの分布を示すものである。図5から明らかなように、実施例鑄物No.18では、Snの高濃度部分(同図(B)における白色部分)が大きさの揃った小さなものとなっており且つ均一に分散して、(11)の条件を満足し

10

20

30

40

50

ていることが理解される。一方、比較例鋳物 No. 112 では、図 6 に示す如く、Sn の高濃度部分（同図（B）における白色部分）の大きさが不揃いで、その分布も不均一となっており、（11）の条件を満足していない。

【0082】

これらのことから、Zr, P を前記した条件下で適量共添することにより、結晶粒の微細化を効果的に図ることができ、Sn の高濃度部分の細分化、分散化を図ることができることが理解される。そして、実施例銅合金 No. 5 及び No. 18 と比較例銅合金 No. 107 及び No. 112 とを比較して、上記した耐食性試験等や後述するタータテストの結果をみると、明らかに前者が優れた耐蝕性、鑄造性等を有している。したがって、これらのことから、（10）（11）の条件を満足していることが耐蝕性、鑄造性等の向上を図る上で重要であることが理解される。

10

【0083】

また、（6）の条件が満足されることによって、つまり結晶粒が微細化されることによって、鑄造性も向上することが考えられるが、これを確認するために、次のようなタータテスト（tatur shrinkage test）及び半鑄造性試験を行った。

【0084】

すなわち、実施例銅合金及び比較例合金を鑄造する際に使用した溶湯（表 1 又は表 2 に示す組成をなす銅合金材料の溶湯）を使用してタータテストを行ない、内びけ部分の形態及びその近傍におけるポロシティー、ホール、ざく巣等の欠陥の有無により、鑄造性を評価した。鑄造性の評価は、図 7（A）に示す如く、内びけ部分の形態が滑らかで且つその最終凝固部においてポロシティー等の欠陥が生じていないものを「良」とし、同図（C）に示す如く、内びけ部分の形態が滑らかでなく顕著な凹凸形状をなしており且つその最終凝固部においてポロシティー等の欠陥が明瞭に生じたものを「不良」とし、同図（B）に示す如く、「良」とも「不良」とも評価し得ない中間のものを「やや不良」とした。その結果は、表 5～表 8 に示す通りであった。当該表においては、「良」を「○」で、「やや不良」を「△」で、また「不良」を「×」で示してある。なお、このタータテストで得られた鑄造物について、マクロ組織における結晶粒度を確認したところ、上記した如く実施例合金及び比較例合金について測定した平均結晶粒径の測定結果と略一致した。

20

【0085】

半溶融鑄造性試験においては、実施例銅合金及び比較例銅合金を鑄造する際に使用した原料を坩堝に入れ、半溶融状態（固相率：約 60%）にまで昇温させ、その温度に 5 分間保持した後、急冷（水冷）した。そして、半溶融状態での固相の形状を調査し、半溶融鑄造性を評価した。その結果は、表 3 及び表 4 に示す通りであり、実施例銅合金が半溶融鑄造性に優れるものであることが確認された。なお、これらの表においては、当該固相の平均結晶粒径が 150 μm 以下であるか又は結晶粒の最大長の平均が 300 μm 以下であったものを、半溶融鑄造性に優れると評価して「○」で示し、当該固相の結晶粒がこのような条件を満足しないものの、顕著なデンドライト・ネットワークが形成されていなかったものを、工業的に満足できる程度の半溶融鑄造性を有すると評価して「△」で示し、デンドライト・ネットワークが形成されていたものを、半溶融鑄造性に劣ると評価して「×」で示した。

30

40

【0086】

これらの試験結果から明らかなように、実施例銅合金は、比較例銅合金に比して、鑄造性及び半溶融鑄造性に優れるものであることが確認された。

【0087】

なお、実施例で得た銅合金鑄物（引張試験で使用する試料を含む）No. 18（以下「製品鑄物」という）を原料として新たな鑄物（以下「再生鑄物」という）を鑄造した。すなわち、製品鑄物（銅合金鑄物 No. 18）を、木炭被覆下で、1030℃で再溶解し、5 分間保持後、溶解時の Zr の酸化ロス分を 0.0015 mass% と見込んで、その Zr 量に見合う分、Zr を 3 mass% 含有する Cu-Zn-Zr 合金を追加添加して、金型に鑄込んだ。その結果、得られた再生鑄物にあつては、Zr 含有量が、原料である製品鑄

50

物 No. 18 とほぼ同一 (0.0096 mass%) であり、平均結晶粒径を測定したところ、製品鋳物 No. 18 とほぼ同一の 35 μm であった。このことから、本発明の銅合金鋳物は、例えば、その鋳造の際に生じる湯道部等の余剰部分ないし不要部分を、結晶粒の微細化効果を全く損なうことなく、再生原料として有効に利用することができることが確認された。したがって、湯道部等の余剰部分ないし不要部分を、連続操業下で投入される補充原料として使用することができ、連続操業を極めて効率良く且つ経済的に行うことができる。

【0088】

【表1】

銅合金 No.	合金組成 (mass%)											面積率 (%) α+γ+δ
	Cu	Zn	Zr	P	Sn	f0	f1	f2	f3	f4	f4	
1	95.7		0.033	0.05	4.2	93.5	1.5	382	252	12.6		100
2	93.8		0.028	0.07	6.1	90.5	2.5	654	261	18.3		100
3	92		0.023	0.06	7.9	87.9	2.6	1030	395	23.7		100
4	89.8		0.0084	0.06	10.1	84.6	7.1	3607	505	30.3		100
5	89.8		0.014	0.06	10.1	84.6	4.3	2164	505	30.3		100
6	89.8		0.022	0.06	10.1	84.6	2.7	1377	505	30.3		100
7	89.7		0.028	0.07	10.2	84.4	2.5	1093	437	30.6		100
8	89.8		0.035	0.06	10.1	84.6	1.7	866	505	30.3		100
9	88.1		0.02	0.06	11.8	82.0	3.0	1770	590	35.4		100
10	84.7		0.019	0.12	15.1	76.8	6.3	2384	378	45.3		100
11	89.7		0.019	0.07	10.1	84.5	3.7	1595	433	30.3		100
12	89.7		0.018	0.06	10.1	84.4	3.3	1683	505	30.3		100
13	89.8		0.021	0.07	10.1	84.5	3.3	1443	433	30.3		100
14	78	21.60	0.019	0.06	0.32	77.7	3.2	1187	376	22.6		100
15	75.5	24.38	0.018	0.05	0.05	75.3	2.8	1363	491	24.5		100
16	72.8	25.95	0.0029	0.05	1.2	72.1	17.2	10189	591	29.5		100
17	73.2	25.55	0.0068	0.04	1.2	72.5	5.9	4287	729	29.2		100
18	73.4	25.34	0.0095	0.05	1.2	72.7	5.3	3046	579	28.9		100
19	73.1	25.62	0.016	0.06	1.2	72.3	3.8	1827	487	29.2		100
20	73.4	25.32	0.035	0.05	1.2	72.7	1.4	826	578	28.9		100
21	73	25.76	0.021	0.015	1.2	72.4	0.7	1398	1958	29.4		100
22	72.9	25.73	0.018	0.15	1.2	71.9	8.3	1630	196	29.3		100
23	87.2	9.33	0.018	0.05	3.4	85.4	2.8	1085	391	19.5		100
24	85	12.14	0.018	0.04	2.8	83.5	2.2	1141	514	20.5		100
25	88.3	8.61	0.017	0.05	3	86.7	2.9	1036	352	17.6		100
26	64.1	31.78	0.018	0.05	0.05	63.4	2.8	1774	639	31.9		100
27	77.2	20.73	0.018	0.05	0.1	73.6	2.8	1168	421	21.0		100
28	73	25.71	0.022	0.026	1.2	72.3	1.2	1332	1127	29.3		100
29	70.2	29.63	0.018	0.05	0.05	70.0	2.8	1655	596	29.8		100
30	65.1	33.94	0.019	0.05	0.8	64.5	2.6	1913	727	36.3		100
31	77.8	20.09	0.018	0.05	0.5	72.1	2.8	1200	432	21.6		100
32	78	19.80	0.015	0.06	2.1	76.8	4.0	1740	435	26.1		100
33	74.3	23.68	0.018	0.06	1.4	72.5	3.3	1549	465	27.9		100

実施例

【0089】

10

20

30

40

【表 2】

銅合金 No.	合金組成 (mass %)											面積率 (%) $\alpha + \gamma + \delta$
	Cu	Zn	Zr	P	Sn	f0	f1	f2	f3	f4		
101	93.8		0.0003	0.06	6.1	90.6	200.0	61000	305	18.3		100
102	93.6		0.0013	0.21	6.1	89.9	161.5	14077	87	18.3		100
103	92		0.035		7.9	88.1	0	677		23.7		100
104	91.9		0.0004	0.05	8	87.8	125.0	60000	480	24.0		100
105	91.8		0.0015	0.23	7.9	87.2	153.3	15800	103	23.7		100
106	89.8		0.0008	0.06	10.1	84.6	75.0	37875	505	30.3		100
107	89.8		0.04		10.1	84.8	0	758		30.3		100
108	89.8		0.019	0.008	10.1	84.7	0.4	1595	3788	30.3		100
109	89.6		0.07	0.06	10.2	84.3	0.9	437	510	30.6		100
110	89.8		0.038	0.014	10.2	84.7	0.4	805	2186	30.6		100
111	73	25.74		0.06	1.2	72.2			489	29.3		100
112	73.1	25.62	0.0007	0.08	1.2	72.3	114.3	41742	365	29.2		100
113	72.8	25.97	0.023	0.008	1.2	72.2	0.3	1286	3696	29.6		100
114	73	25.77	0.035		1.2	72.4	0	839		29.4		100
115	88	8.55	0.0008	0.05	3.4	86.2	62.5	23437	375	18.7		100
116	60	38.72	0.018	0.06	1.2	59.2	3.3	2351	705	42.3		84

比較例

【0090】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

銅合金 No.	初晶	平均結晶 粒徑 (μm)	ターター テスト	最大腐食 深さ (μm)	熱間加 工性	冷間加 工性	エロージョン・コロ ジョン試験 腐蝕減量 (mg/cm^2)	引張強さ (N/mm^2)	耐力 (N/mm^2)	伸び (%)	半溶融 鑄造性
1	α	150	○		○	○					
2	α	70	○		○	○		346	136	42	Δ
3	α	50	○		○	○		366	144	44	
4	α	55	○		Δ	○	21	362	139	38	
5	α	20	○		○	○	20	377	164	42	○
6	α	25	○		○	○		388	172	43	
7	α	35	○		Δ	○		381	165	43	
8	α	75	○		Δ	○		363	142	39	
9	α	15	○			○					
10	α	20	○			Δ					
11	α	20	○		○	○					
12	α	25	○		Δ	○					
13	α	25	○		○	○					
14	α	90	○	10以下	○	○					
15	α	80	○	30	○	○					
16	α	150	○	60	Δ	○		323	105	28	
17	α	75	○	10以下	○	○		324	115	36	
18	α	35	○	10以下	○	○	21	349	138	38	○
19	α	30	○	10以下	○	○	21	354	142	38	○
20	α	90	○	20	○	○		326	113	35	
21	α	200	○	70	Δ	○		311	106	28	
22	α	120	○	40	○	Δ		302	112	17	
23	α	90	○		Δ	○					
24	α	75	○		○	○					
25	α	80	○		○	○					
26	α	45	○		○	○		475	174	30	
27	α	35	○		○	○	22	375	138	34	○
28	α	120	○	30	Δ	○		318	110	34	
29	α	50	○	20	○	○					
30	α	45	○	20	○	○					
31	α	55	○	10	○	○	21	398	136	33	
32	α	50	○		○	○					
33	α	35	○	20	○	○					

実施例

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

【表 4】

銅合金 No.	初晶	平均結晶 粒径 (μm)	タータ テスト	最大腐食 深さ (μm)	熱間加 工性	冷間加 工性	エロージョン・コロ ジョン試験 腐蝕減量 (mg/cm^2)	引張強さ (N/mm^2)	耐力 (N/mm^2)	伸び (%)	半溶融 鑄造性
101	α	800	Δ		Δ	Δ		311	96	33	
102	α	800	Δ		Δ	Δ		314	95	32	
103	α	450	Δ		\times	Δ		328	110	31	\times
104	α	700	Δ		\times	Δ		323	106	33	
105	α	700	Δ		\times	Δ		325	107	34	
106	α	350	Δ		\times	Δ		322	119	26	
107	α	600	\times		Δ	\times	28	324	125	24	\times
108	α	500	\times		\times	\times		321	120	25	
109	α	350	Δ		Δ	Δ		347	128	36	
110	α	350	Δ		Δ	Δ		327	123	28	
111	α	1200	Δ	100	Δ	Δ	25	289	98	18	\times
112	α	1000	Δ	110	Δ	Δ	24	292	99	19	\times
113	α	600	Δ	130	Δ	Δ	27	298	109	18	\times
114	α	450	Δ	220	Δ	Δ	31	303	108	17	\times
115	α	1000	Δ		\times	Δ					
116	β	1000	Δ	400	\circ	\times	40				

比較例

【産業上の利用可能性】

10

20

30

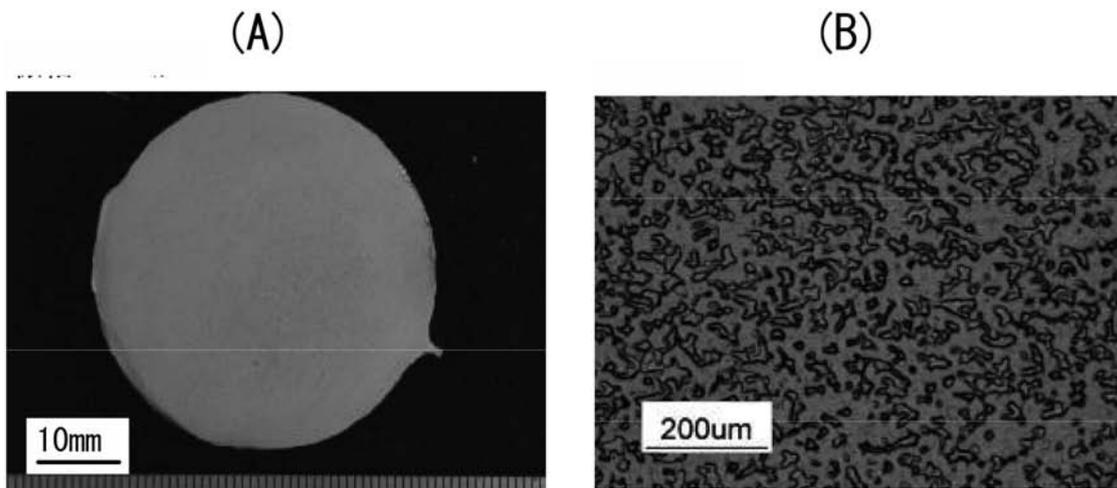
40

50

【 0 0 9 2 】

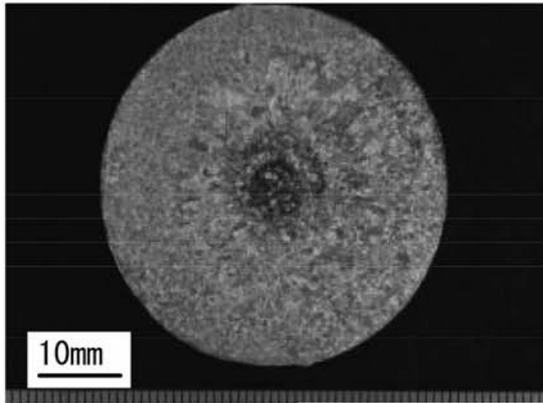
本発明の銅合金は、具体的には、次のような鑄造物又はこれを塑性加工した塑性加工物又はその構成材として使用される。例えば、鑄造物としては、歯車、ウォームギヤ、軸受、プッシュ、羽根車、一般機械部品、接水金具若しくは継手等又はこれらの構成材があり、塑性加工物としては、電子・電気機器用ばね、スイッチ、リードフレーム、コネクタ、ペロー、ヒューズグリップ、プッシュ、リレー、歯車、カム、継手、フランジ、軸受、小ねじ、ボルト、ナット、ハトメ、熱交換器用管板、熱交換器、金網、海洋ネット、養殖網、魚網、ヘッダー材、ワッシャ、海水用復水器管、船舶部品シャフト、船舶海水取入口若しくは接水金具等又はこれらの構成材がある。

【 図 1 】

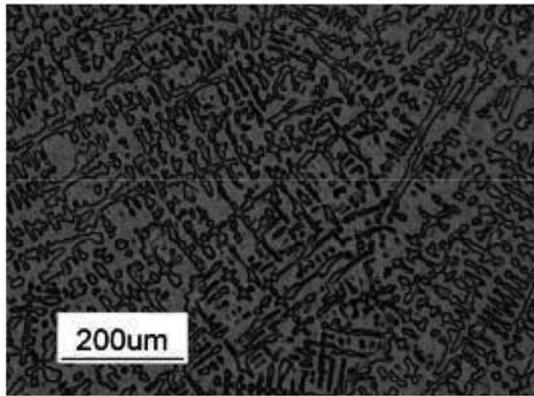


【 図 2 】

(A)

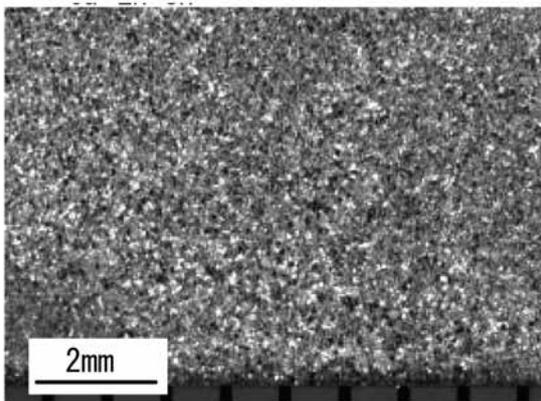


(B)

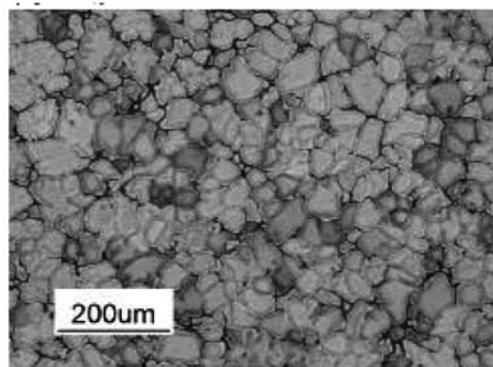


【 図 3 】

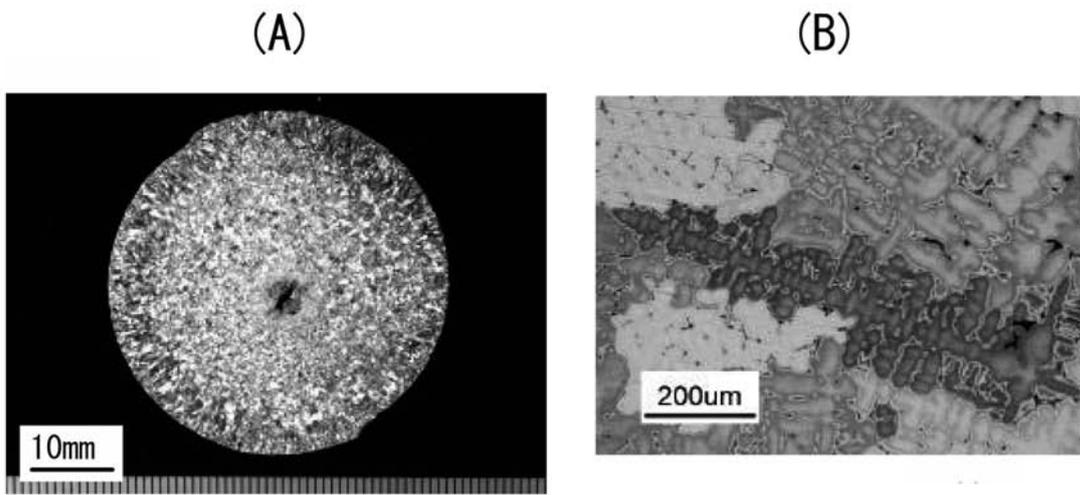
(A)



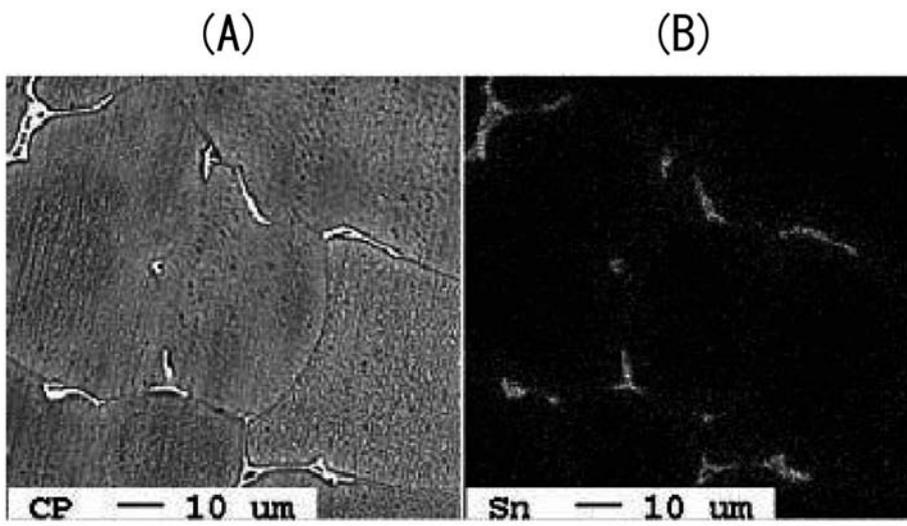
(B)



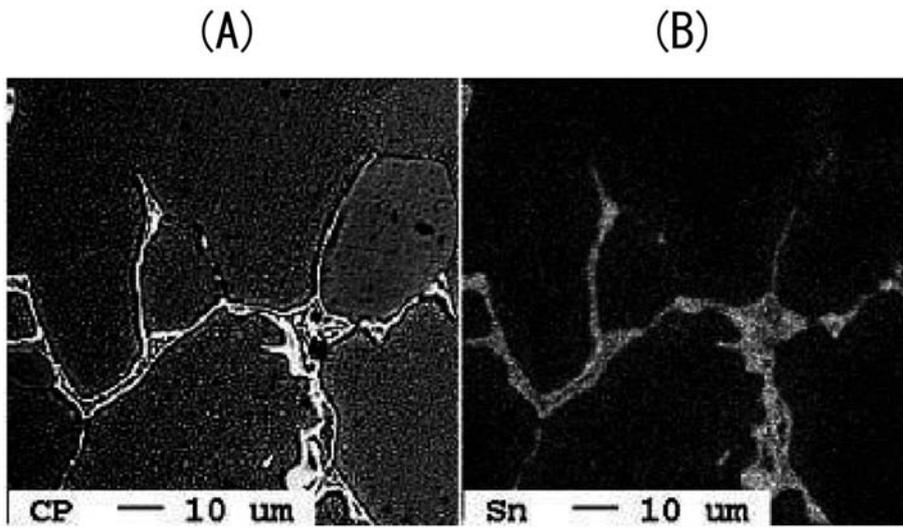
【 図 4 】



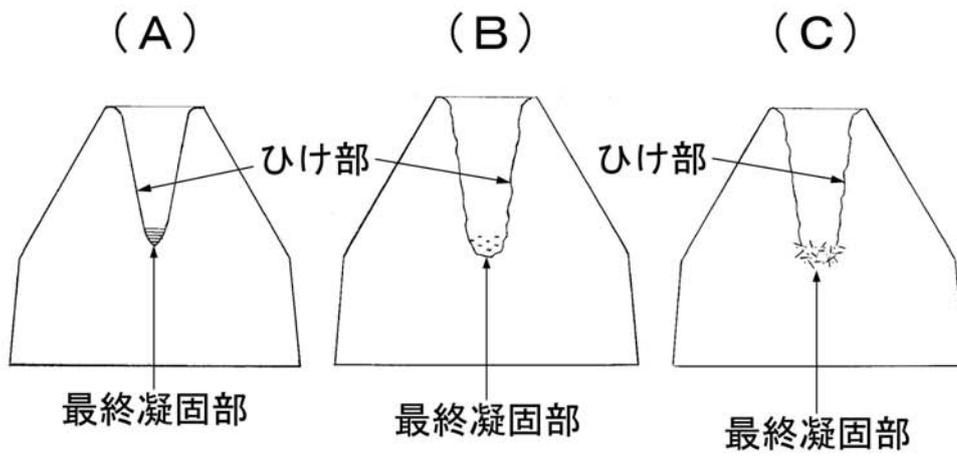
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/014699
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C22C9/00, B22D1/00, 21/00, 27/20 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) Int.Cl. ⁷ C22C9/00-9/10 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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 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.
A	JP 52-107227 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 08 September, 1977 (08.09.77), Claims (Family: none)	1-22
A	WO 94/10352 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 05 November, 1994 (05.11.94), Claims & JP 6-184669 A	1-22
A	JP 62-274036 A (Japan Energy Corp.), 28 November, 1987 (28.11.87), Claims (Family: none)	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 02 September, 2005 (02.09.05)		Date of mailing of the international search report 20 September, 2005 (20.09.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014699

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 2001-247923 A (Sambo Copper Alloy Co., Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims (Family: none)	1-22
A	JP 2004-143541 A (Kobe Steel, Ltd.), 20 May, 2004 (20.05.04), Claims (Family: none)	1-22
A	JP 3-291344 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 20 December, 1991 (20.12.91), Claims (Family: none)	1-22
A	US 4822560 A (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.), 18 April, 1989 (18.04.89), Claims & JP 6-207232 A	1-22
A	JP 11-001736 A (Chuetsu Metal Works Co., Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99), Claims (Family: none)	1-22
A	JP 50-078519 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 26 June, 1975 (26.06.75), Claims (Family: none)	1-22
A	JP 61-000542 A (Japan Energy Corp.), 06 January, 1986 (06.01.86), Claims (Family: none)	1-22

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/014699												
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C22C9/00, B22D1/00, 21/00, 27/20														
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. ⁷ C22C9/00~9/10														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2005年													
日本国実用新案登録公報	1996-2005年													
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号												
A	JP 52-107227 A (古河電気工業株式会社) 1977.09.08, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-22												
A	WO 94/10352 A1 (三菱マテリアル株式会社) 1994.11.05, 請求の範 囲 & JP 6-184669 A	1-22												
A	JP 62-274036 A (日本鉱業株式会社) 1987.11.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22												
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「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													
「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	「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													
「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)	「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													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
国際調査を完了した日 02.09.2005	国際調査報告の発送日 20.9.2005													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JJP) 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) 近野 光知 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 9260												

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/014699
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 請求の範囲の番号
A	JP 2001-247923 A (三宝伸銅工業株式会社) 2001.09.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2004-143541 A (株式会社神戸製鋼所) 2004.05.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 3-291344 A (古河電気工業株式会社) 1991.12.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	US 4822560 A (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 1989.04.18, クレーム & JP 6-207232 A	1-22
A	JP 11-001736 A (中越合金鋳工株式会社) 1999.01.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 50-078519 A (住友軽金属工業株式会社) 1975.06.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 61-000542 A (日本鋳業株式会社) 1986.01.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 2 2 F 1/08 (2006.01)	C 2 2 F 1/08	J
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00	6 0 4
B 2 2 D 11/04 (2006.01)	C 2 2 F 1/00	6 1 1
B 2 2 D 17/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00	6 3 0 A
B 2 2 D 11/045 (2006.01)	C 2 2 F 1/00	6 3 0 B
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 D
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 G
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 K
	C 2 2 F 1/00	6 3 1 A
	C 2 2 F 1/00	6 4 0 A
	C 2 2 F 1/00	6 5 0 F
	C 2 2 F 1/00	6 5 1 A
	C 2 2 F 1/00	6 6 1 A
	C 2 2 F 1/00	6 7 3
	C 2 2 F 1/00	6 8 2
	C 2 2 F 1/00	6 9 2 A
	B 2 2 D 11/04	1 1 4
	B 2 2 D 17/00	3 3 8
	B 2 2 D 11/045	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。