

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年2月16日 (16.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/016629 A1

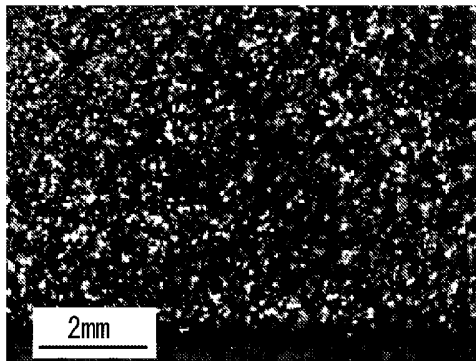
- (51) 国際特許分類⁷: C22C 9/00, B22D 1/00, 21/00, 27/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014697
- (22) 国際出願日: 2005年8月10日 (10.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-233952 2004年8月10日 (10.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三
宝伸銅工業株式会社 (SANBO SHINDO KOGYO
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5900906 大阪府堺
市三宝町8丁374番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大石 恵一
郎 (OISHI, Keiichiro) [JP/JP]; 〒5810032 大阪府八尾市弓
削町1丁目108番地 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 三木 久巳 (MIKI, Hisami); 〒5410056 大阪府
大阪市中央区久太郎町2丁目3番8号 ハイム船場
303号 Osaka (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, 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.
- (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, 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 (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

/ 続葉有 /

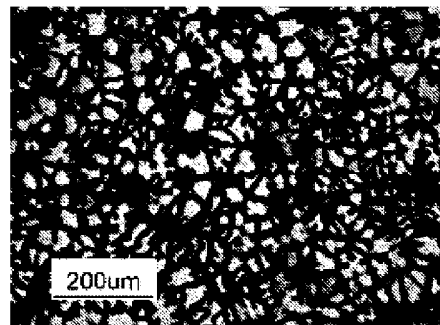
(54) Title: CAST COPPER ALLOY ARTICLE EXCELLENT IN MACHINABILITY, STRENGTH, WEAR RESISTANCE AND CORROSION RESISTANCE AND METHOD FOR CASTING THEREOF

(54) 発明の名称: 被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物及びその鋳造方法

(A)



(B)



(57) Abstract: A cast copper alloy article excellent in machinability, strength, wear resistance and corrosion resistance, which comprises, in mass %, 0.5 to 15 % of Sn, 0.001 to 0.49 % of Zr, 0.01 to 0.35 % of P, one or more elements selected from 0.01 to 15 % of Pb, 0.01 to 15 % of Bi, 0.01 to 1.2 % of Se and 0.05 to 1.2 % of Te, and the balanced amount and 73 % or more of Cu, with the proviso that $f1 = [P]/[Zr] = 0.5$ to 100, $f2 = 3[Sn]/[Zr] = 300$ to 15000 and $f3 = 3[Sn]/[P] = 40$ to 2500 are satisfied, wherein [a] % represents the content of the element a in mass %, and has a structure, wherein a total content of α phase, γ phase and δ phase is 95 area % or more, and an average crystal grain diameter in a macro structure at the time of the solidification of a molten metal is 300 μ m or less.

(57) 要約: 0.5~15mass%のSnと、0.001~0.049mass%のZrと、0.01~0.35mass%のPと、0.01~15mass%のPb、0.01~15mass%のBi、0.01~1.2mass%のSe及び0.05~1.2mass%のTeから選択された1種以上の元素と、残部であって73mass%以上のCuとからなり、 $f1 = [P] / [Zr] = 0.5 \sim 100$ 、 $f2 = 3 [Sn] / [Zr] = 300 \sim 15000$ 及び $f3 = 3 [Sn] / [P] = 40 \sim 2500$ (元素aの含有量を[a]mass%とする)であり、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95%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 μ m以下である、被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。



WO 2006/016629 A1



IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物及びその鋳造方法

技術分野

[0001] 本発明は、被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れており、水(水道水等)と常時又は一時的に接触する状態で使用される接水金具(例えば、上水道用配管の水栓金具、バルブ・コック類、継手・フランジ類、水栓金具、住設機器・排水器具類、接続金具、給湯器部品等)や相手部材(回転軸等)と常時又は一時的に接触する状態で相対運動する摩擦係合部材(例えば、軸受、歯車、シリンダ、ベアリングリテーナ、インペラ、ポンプ類部品、支承等)等又はこれらの構成材として好適に使用される銅合金鋳物及びその鋳造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 例えば、接水金具、摩擦係合部材又はこれらの構成材(半製品等)として使用される銅合金鋳物にあつては、強度や耐蝕性に加えて、高度の被削性や耐摩耗性が要求されるが、このような銅合金鋳物の構成材として一般に使用されているJIS H5120, CAC406, CAC602, CAC604, JIS H5121, CAC406C等は、上記特性や鋳造性等において満足し得るものではなかった。

[0003] ところで、従来からも、銅合金鋳物の強度や鋳造性等を向上させるためには、鋳物特有のデンドライト組織を解消すべく結晶粒の微細化を図ることが極めて有効であることが知られている。

[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、スラブ等の鋳塊、ダイキャスト等の鋳造品、溶融鋳造品等)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、溶融固化後の鋳塊、鋳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] 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 μm から、170 μm (Zr:0.05mass%含有)、50 μm (Zr:0.13mass%含有)、29 μm (Zr:0.22mass%含有)、6 μm (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、鋳造後、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 μm 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、鋳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、鋳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、鋳造後の製品に含まれる量はたとえ僅かな量であっても、鋳込み段階では、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すると共に、鑄造工程の溶融固化後の段階で平均結晶粒径が微細化された銅合金鑄物の開発が要請されている。

[0010] 本発明は、このような点に鑑みてなされたもので、溶融固化時における結晶粒の微細化を実現することにより、鑄造性、被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性を大幅に向上させ得たものであり、接水金具や摩擦係合部材等として好適に使用することができる銅合金鑄物を提供すると共に、この銅合金鑄物を好適に製造することができる鑄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、次のような被削性、強度、延性、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鑄物及びその鑄造方法を提案する。

[0012] すなわち、本発明は、第1に、0.5～15mass% (好ましくは2～10mass%、より好ましくは3～8mass%、最適には4～7.5mass%)のSnと、0.001～0.049mass% (好ましくは0.004～0.039mass%、より好ましくは0.006～0.029mass%、最適には0.008～0.024mass%)のZrと、0.01～0.35mass% (好ましくは0.02～0.19mass%、より好ましくは0.03～0.15mass%、最適には0.035～0.12mass%)のPと、0.01～15mass% (好ましくは0.45～12mass%、より好ましくは1～10mass%、最適には2～6mass%)のPb、0.01～15mass% (好ましくは0.45～12mass%、より好ましくは0.6～10mass%、最適には1～4mass%)のBi、0.01～1.2mass% (好ましくは0.07～1mass%、より好ましくは0.1～0.8mass%、最適には0.2～0.7mass%)のSe及び0.05～1.2mass% (好ましくは0.07～1mass%、より好ましくは0.1～0.8mass%、最適には0.2～0.7mass%)のTeから選択された1種以上の元素と、残部であって73mass%以上 (好ましくは73～92mass%、より好ましくは73～91mass%、更に好ましくは73.5～89mass%、最適には75～84mass%)のCuとからなり、下記の(1)～(5)の条件を満足する被削性、強度、

耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物(以下「第1銅合金鋳物」という)を提案する。この第1銅合金鋳物にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(7)～(13)の条件を満足することが好ましい。

[0013] また、本発明は、第2に、第1銅合金鋳物の構成元素にAl、Mn及びMgから選択した1種以上の元素を更に含有させた組成をなすものであつて、0.5～15mass% (好ましくは2～10mass%、より好ましくは3～8mass%、最適には4～7.5mass%)のSnと、0.001～0.049mass% (好ましくは0.004～0.039mass%、より好ましくは0.006～0.029mass%、最適には0.008～0.024mass%)のZrと、0.01～0.35mass% (好ましくは0.02～0.19mass%、より好ましくは0.03～0.15mass%、最適には0.035～0.12mass%)のPと、0.01～15mass% (好ましくは0.45～12mass%、より好ましくは1～10mass%、最適には2～6mass%)のPb、0.01～15mass% (好ましくは0.45～12mass%、より好ましくは0.6～10mass%、最適には1～4mass%)のBi、0.01～1.2mass% (好ましくは0.07～1mass%、より好ましくは0.1～0.8mass%、最適には0.2～0.7mass%)のSe及び0.05～1.2mass% (好ましくは0.07～1mass%、より好ましくは0.1～0.8mass%、最適には0.2～0.7mass%)のTeから選択された1種以上の元素と、0.005～0.5mass% (好ましくは0.005～0.2mass%、より好ましくは0.01～0.1mass%)のAl、0.01～0.5mass% (好ましくは0.03～0.3mass%、より好ましくは0.05～0.2mass%)のMn、0.001～0.2mass% (好ましくは0.002～0.15mass%、より好ましくは0.005～0.1mass%)のMgから選択された1種以上の元素と、残部であつて73mass%以上 (好ましくは73～92mass%、より好ましくは73～91mass%、更に好ましくは73.5～89mass%、最適には75～84mass%)のCuとからなり、下記の(1)～(5)の条件を満足する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物(以下「第2銅合金鋳物」という)を提案する。この第2銅合金鋳物にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(7)～(13)の条件を満足することが好ましい。

[0014] また、本発明は、第3に、第1銅合金鋳物の構成元素にZnを更に含有させた組成をなすものであつて、0.5～15mass% (好ましくは2～10mass%、より好ましくは3～8mass%、最適には4～7.5mass%)のSnと、0.001～0.049mass% (好ましく

は0.004~0.039mass%、より好ましくは0.006~0.029mass%、最適には0.008~0.024mass%)のZrと、0.01~0.35mass%(好ましくは0.02~0.19mass%、より好ましくは0.03~0.15mass%、最適には0.035~0.12mass%)のPと、0.01~15mass%(好ましくは0.45~12mass%、より好ましくは1~10mass%、最適には2~6mass%)のPb、0.01~15mass%(好ましくは0.45~12mass%、より好ましくは0.6~10mass%、最適には1~4mass%)のBi、0.01~1.2mass%(好ましくは0.07~1mass%、より好ましくは0.1~0.8mass%、最適には0.2~0.7mass%)のSe及び0.05~1.2mass%(好ましくは0.07~1mass%、より好ましくは0.1~0.8mass%、最適には0.2~0.7mass%)のTeから選択された1種以上の元素と、18mass%以下(好ましくは0.01~17.5mass%、より好ましくは3~17mass%、最適には5~16mass%)のZnと、残部であって73mass%以上(好ましくは73~92mass%、より好ましくは73~91mass%、更に好ましくは73.5~89mass%、最適には75~84mass%)のCuとからなり、下記の(1)~(6)の条件を満足する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物(以下「第3銅合金鋳物」という)を提案する。この第3銅合金鋳物にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(7)~(13)の条件を満足することが好ましい。

- [0015] また、本発明は、第4に、第3銅合金鋳物の構成元素にAl、Mn及びMgから選択された1種以上の元素を更に含有する組成をなすものであつて、0.5~15mass%(好ましくは2~10mass%、より好ましくは3~8mass%、最適には4~7.5mass%)のSnと、0.001~0.049mass%(好ましくは0.004~0.039mass%、より好ましくは0.006~0.029mass%、最適には0.008~0.024mass%)のZrと、0.01~0.35mass%(好ましくは0.02~0.19mass%、より好ましくは0.03~0.15mass%、最適には0.035~0.12mass%)のPと、0.01~15mass%(好ましくは0.45~12mass%、より好ましくは1~10mass%、最適には2~6mass%)のPb、0.01~15mass%(好ましくは0.45~12mass%、より好ましくは0.6~10mass%、最適には1~4mass%)のBi、0.01~1.2mass%(好ましくは0.07~1mass%、より好ましくは0.1~0.8mass%、最適には0.2~0.7mass%)のSe及び0.05~1.2mass%(好ましくは0.07~1mass%、より好ましくは0.1~0.8mass%、最適には0.2

～0.7mass%)のTeから選択された1種以上の元素と、18mass%以下(好ましくは0.01～17.5mass%、より好ましくは3～17mass%、最適には5～16mass%)のZnと、0.005～0.5mass%(好ましくは0.005～0.2mass%、より好ましくは0.01～0.1mass%)のAl、0.01～0.5mass%(好ましくは0.03～0.3mass%、より好ましくは0.05～0.2mass%)のMn、0.001～0.2mass%(好ましくは0.002～0.15mass%、より好ましくは0.005～0.1mass%)のMgから選択された1種以上の元素と、残部であって73mass%以上(好ましくは73～92mass%、より好ましくは73～91mass%、更に好ましくは73.5～89mass%、最適には75～84mass%)のCuとからなり、下記の(1)～(6)の条件を満足する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物(以下「第4銅合金鋳物」という)を提案する。この第4銅合金鋳物にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(7)～(13)の条件を満足することが好ましい。

- [0016] また、本発明は、第5に、第3銅合金鋳物の構成元素にAs及び/又はSbを更に含有する組成をなすものであつて、0.5～15mass%(好ましくは2～10mass%、より好ましくは3～8mass%、最適には4～7.5mass%)のSnと、0.001～0.049mass%(好ましくは0.004～0.039mass%、より好ましくは0.006～0.029mass%、最適には0.008～0.024mass%)のZrと、0.01～0.35mass%(好ましくは0.02～0.19mass%、より好ましくは0.03～0.15mass%、最適には0.035～0.12mass%)のPと、0.01～15mass%(好ましくは0.45～12mass%、より好ましくは1～10mass%、最適には2～6mass%)のPb、0.01～15mass%(好ましくは0.45～12mass%、より好ましくは0.6～10mass%、最適には1～4mass%)のBi、0.01～1.2mass%(好ましくは0.07～1mass%、より好ましくは0.1～0.8mass%、最適には0.2～0.7mass%)のSe及び0.05～1.2mass%(好ましくは0.07～1mass%、より好ましくは0.1～0.8mass%、最適には0.2～0.7mass%)のTeから選択された1種以上の元素と、18mass%以下(好ましくは0.01～17.5mass%、より好ましくは3～17mass%、最適には5～16mass%)のZnと、0.02～0.2mass%(好ましくは0.04～0.12mass%)のAs及び/又は0.02～0.2mass%(好ましくは0.04～0.12mass%)のSbと、残部であつて73mass%以上(好ましくは73～92

mass%、より好ましくは73~91mass%、更に好ましくは73.5~89mass%、最適には75~84mass%)のCuとからなり、下記の(1)~(6)の条件を満足する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物(以下「第5銅合金鋳物」という)を提案する。この第5銅合金鋳物にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(7)~(13)の条件を満足することが好ましい。

- [0017] また、本発明は、第6に、第3銅合金鋳物の構成元素にAl、Mn及びMgから選択された1種以上の元素とAs及び/又はSbとを更に含有する組成をなすものであつて、0.5~15mass%(好ましくは2~10mass%、より好ましくは3~8mass%、最適には4~7.5mass%)のSnと、0.001~0.049mass%(好ましくは0.004~0.039mass%、より好ましくは0.006~0.029mass%、最適には0.008~0.024mass%)のZrと、0.01~0.35mass%(好ましくは0.02~0.19mass%、より好ましくは0.03~0.15mass%、最適には0.035~0.12mass%)のPと、0.01~15mass%(好ましくは0.45~12mass%、より好ましくは1~10mass%、最適には2~6mass%)のPb、0.01~15mass%(好ましくは0.45~12mass%、より好ましくは0.6~10mass%、最適には1~4mass%)のBi、0.01~1.2mass%(好ましくは0.07~1mass%、より好ましくは0.1~0.8mass%、最適には0.2~0.7mass%)のSe及び0.05~1.2mass%(好ましくは0.07~1mass%、より好ましくは0.1~0.8mass%、最適には0.2~0.7mass%)のTeから選択された1種以上の元素と、18mass%以下(好ましくは0.01~17.5mass%、より好ましくは3~17mass%、最適には5~16mass%)のZnと、0.005~0.5mass%(好ましくは0.005~0.2mass%、より好ましくは0.01~0.1mass%)のAl、0.01~0.5mass%(好ましくは0.03~0.3mass%、より好ましくは0.05~0.2mass%)のMn、0.001~0.2mass%(好ましくは0.002~0.15mass%、より好ましくは0.005~0.1mass%)のMgから選択された1種以上の元素と、0.02~0.2mass%(好ましくは0.04~0.12mass%)のAs及び/又は0.02~0.2mass%(好ましくは0.04~0.12mass%)のSbと、残部であつて73mass%以上(好ましくは73~92mass%、より好ましくは73~91mass%、更に好ましくは73.5~89mass%、最適には75~84mass%)のCuとからなり、下記の(1)~(6)の条件を満足する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性

に優れた銅合金鋳物(以下「第6銅合金鋳物」という)を提案する。この第6銅合金鋳物にあつては、上記条件に加えて、更に、下記の(7)～(13)の条件を満足することが好ましい。

[0018] 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。

(1) $f1 = [P] / [Zr] = 0.5 \sim 100$ (好ましくは $f1 = 0.7 \sim 25$ 、より好ましくは $f1 = 1.1 \sim 15$ 、最適には $f1 = 1.5 \sim 10$) であること。

(2) $f2 = ([Zn] + 3[Sn]) / [Zr] = 300 \sim 15000$ (好ましくは $f2 = 500 \sim 7000$ 、より好ましくは $f2 = 800 \sim 4000$ 、最適には $f2 = 1100 \sim 3000$) であること。なお、第1及び第2銅合金鋳物にあつては、 $[Zn] = 0$ として、 $f2 = 3[Sn] / [Zr]$ とする。

(3) $f3 = ([Zn] + 3[Sn]) / [P] = 40 \sim 2500$ (好ましくは $f3 = 100 \sim 1600$ 、より好ましくは $f3 = 150 \sim 1200$ 、最適には $f3 = 220 \sim 800$) であること。なお、第1及び第2銅合金鋳物にあつては、 $[Zn] = 0$ として、 $f3 = 3[Sn] / [P]$ とする。

(4) α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95%以上(好ましくは99%以上)であること。なお、各相の面積率は、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。

(5) 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($200 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以下(ミクロ組織において $60 \mu\text{m}$ 以下)であることがより好ましい)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、鋳造(金型鋳造、砂型鋳造、横型連続鋳造、アップワード(アップキャスト)、半溶融鋳造、半溶融鍛造、溶融鍛造等の従来公知の各種鋳造法による鋳造を含む)又は溶接、溶断により溶融固化させた後であつて変形加工(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」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

、半溶融成形物、セミソリッド鑄造(例えば、チクソーキャスト、レオキャスト)、スクイズ、遠心鑄造、連続鑄造鑄物(例えば、横型連続鑄造、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、オーバーレイによる鑄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、鑄物に含まれるものと理解されるべきである。

(6) $f_4 = [\text{Zn}] + 3[\text{Sn}] = 10 \sim 43$ (好ましくは $f_4 = 16 \sim 42$ 、より好ましくは $f_4 = 21 \sim 40$ 、最適には $f_4 = 25 \sim 38$) であること。

(7) $f_5 = [\text{Cu}] - 0.5[\text{Sn}] - 3[\text{P}] + 0.5([\text{Pb}] + [\text{Bi}] + [\text{Se}] + [\text{Te}]) - 0.5([\text{As}] + [\text{Sb}]) - 1.8[\text{Al}] + [\text{Mn}] + [\text{Mg}] = 60 \sim 90$ (好ましくは $f_5 = 72 \sim 89$ 、より好ましくは $f_5 = 72.5 \sim 88$ 、最適には $f_5 = 73 \sim 85$) であること。なお、上式において、含有しない元素aについては $[a] = 0$ とする。

(8) 溶融固化時における初晶が α 相であること。

(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。

(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ていること。

(11) 溶融固化時における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。

(12) マトリックスの α 相が微細に分断されており且つ δ 相、 γ 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。

(13) Pb又はBiが含有されている場合にあっては、均一径のPb粒子又はBi粒子がマトリックスに均一に分散していること。

[0019] 而して、第1～第6銅合金鑄物にあって、Cuは当該鑄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、 α 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。これらの点を考慮すれば、Cu含有量は73mass%以上であることが必要であり、73~92mass%としておくことが好ましく、73~91mass%としておくことがより好ましく、更には73.5~89mass%としておくことが好ましく、最適には75~84mass%としておくのがよい。

[0020] 第1~第6銅合金鋳物にあつて、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、0.5mass%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、15mass%で飽和し、15mass%を超えて添加すると、却つて、延性、鋳造性を低下させ、割れ、ひけ巣、ざく巣の発生等の鋳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含有量が増すに従つて、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2mass%以上としておくことが好ましく、3mass%以上としておくことがより好ましく、4mass%以上としておくのが最適である。一方、Snを15mass%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(α 相)よりSn濃度の高い硬質相である δ 相(及び γ 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、耐蝕性を却つて低下させる虞れがある。また、Cu(第3~第6銅合金鋳物にあつては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添加量増大に伴つて凝固温度範囲が広がることになり、その結果、鋳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、 δ 相(及び γ 相)の含有量を適正にするためにも、Sn含有量は0.5~15mass%としておく必要があり、2~10mass%としておくことが好ましく、3~8mass%としておくことがより好ましく、4~7.5mass%としておくのが最適である。 δ 相(及び γ 相)の生成量が適正(面積率で20%以下)となる。

[0021] 第1~第6銅合金鋳物にあつて、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。

[0022] 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、0.004mass%以上で顕著に発揮され、0.006mass%以上でより顕著に発揮され、0.008mass%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、0.03mass%以上でより顕著に発揮され、0.035mass%以上で極めて顕著に発揮されることになる。

[0023] 一方、Zr添加量が0.049mass%に達し、またP添加量が0.35mass%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0.35mass%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。同時に、Pb、Bi等の未固溶の切削性改善元素についても、それらが最大限活用できる状態（微細で均一な粒径をなし且つマトリックスに均一に分布、分散する状態）と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や冷間伸線の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。

[0024] なお、Zrは非常に酸素との親和力が強いものであるため、大気中で熔融させる場合や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、当該鋳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6銅合金鋳物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。

[0025] 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、0.004～0.039mass%としておくことが好ましく、0.006～0.029mass%としておくことがより好ましく、0.008～0.024mass%としておくのが最適である。

[0026] 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、鋳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、鋳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0.01～0.35mass%としておくことが必要であり、0.02～0.19mass%としておくことが好ましく、0.03～0.15mass%としておくことがより好ましく、0.035～0.12mass%としておくのが最適である。

[0027] 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(1)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 α 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 α 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 α 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、 α 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 α 相の核生成速度は、 $[P]/[Zr]$ の値 $f1$ が0.5~100となることによって高められ、その程度は $f1=0.7$ ~25となることによって更に高められ、 $f1=1.1$ ~15となることにより著しく高められ、 $f1=1.5$ ~10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 $f1$ は結晶粒の微細化を図る上で重要な要素であり、 $f1$ が上記した範囲にあれば、熔融固化時の結晶核生成が結晶成長を大きく上回ることになる。さらに、結晶粒が微細化されるためには、Zr, PとSn(Znを含有する場合にあってはSn及びZn)との共添量割合($f2 = ([Zn] + 3[Sn])/[Zr]$ 及び $f3 = ([Zn] + 3[Sn])/[P]$)も十分当然重要であり、考慮する必要がある、(2)(3)の条件を満足する必要がある。

[0028] そして、熔融固化が進行し、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、 α 相結晶粒は大きくなっていく。ここで、熔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 α 相とが固液反応し、固相の α 相を食いながら β 相が生成する。その結果として、 α 相が β 相に包み込まれて、 α 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、流動性がよく半熔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ろかは、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 $f4$, $f5$ が重要な役割を果たし、 $f5$ の上限値($f4$ の下限値)が、主として、熔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。 $f5$ の下限値($f4$ の上限値)は、主として、熔融固化後の結晶の大きさと初晶が α 相であるかどうかの境界値とに関わるものである。 $f4$, $f5$ 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 α 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。f2, f3はf4とZr, Pとの関係を表したものであるから、重要であることはいうまでもない。

[0029] 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 °C/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} °C/秒以下のオーダーのゆっくりした冷却速度では、結晶成長或いは結晶粒の合体が促進されるため、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 $10^{-2} \sim 10^4$ °C/秒の範囲となることであり、最も望ましくは $10^{-1} \sim 10^3$ °C/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。

[0030] ところで、第1～第6銅合金鋳物にあつては、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(強度等)、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 δ 相及び γ 相(主として δ 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。 δ 相(及び γ 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 δ 相(及び γ 相)も微細に分散し、固化後の高温域での α 結晶粒の粒成長を抑制する。さらに δ 相(及び γ 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、(1)に加えて(2)(3)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 $f_2 = 300 \sim 15000$ 及び $f_3 = 40 \sim 2500$ 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、 $f_1 = 0.7 \sim 25$ 、 $f_2 = 500 \sim 7000$ 及び $f_3 = 100 \sim 1600$ である場合に、より大きくなり、 $f_1 = 1.1 \sim 15$ 、 $f_2 = 800 \sim 4000$ 及び $f_3 = 150 \sim 1200$ である場合に更に大きくなり、 $f_1 = 1.5 \sim 10$ 、 $f_2 = 1100 \sim 3000$ 及び $f_3 = 220 \sim 800$ である場合に極めて大きくなる。

[0031] 第3～第6銅合金鋳物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 β 相となり、(8)～(13)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18mass%以下としておくことが必要であり、0.01～17.5mass%としておくことが好ましく、3～17mass%としておくことがより好ましく、5～16mass%としておくのが最適である。

[0032] 第1～第6銅合金鋳物にあつて、Pb, Bi, Se, Teは、周知のように、被削性を向上させると共に、軸受等の摩擦係合部材にあつては相手部材との馴染み性及び摺動性を向上させて優れた耐摩耗性を発揮させる。特に、かかる機能は、(13)の条件が満足されることにより、つまり結晶粒の微細化によりPb等の粒子がより微細且つ均一な大きさにマトリックスに分散配置されることにより、より効果的に発揮されることになる。このような効果は、Pb, Bi, Se, Teの含有量を上記した範囲としておくことにより発揮される。一般には、Pb, Bi, Se, Teを単独で添加させるか、Pb及びTe、Bi及びSe又はBi及びTeの何れかの組み合わせで共添される。なお、Pb又はBiを15mass%を超えて添加すると、切削表面に悪影響が出たり、延性が大きく損なわれることになり、更には衝撃特性や機械的強度も損なわれることになる。

[0033] ところで、Pb, Biは常温で固溶せず、Pb粒子又はBi粒子として存在するばかりでなく、溶融固化段階においても溶融状態で粒状に分布し且つ固相間に存在することになり、これらのPb, Biの粒子が多い程、溶融固化段階での割れが生じ易くなる(凝固による収縮に伴って引張応力が発生することによる)。さらに、Pb, Biは、マトリックスが、固化後においても、主として粒界に溶融状態で存在するため、これらの粒子が多いと、高温割れが生じ易い。かかる問題を解決するためには、結晶粒を微細化して応力を緩和し(及び粒界面積を大きくし)、更にこれらPb, Biの粒子を小さくし且つ均一に分布させることが極めて有効である。また、Pb, Biは被削性を除いて、上記した如く銅合金特性に悪影響を及ぼすものであり、常温の延性についても、Pb, Bi粒子に応力が集中することによって延性も損なわれる(結晶粒が大きい場合、相乗的に延性が損なわれることはいうまでもない)。このような問題についても、結晶粒の微細化によって解決することができることに注目すべきである。

[0034] 第2、第5及び第6銅合金鋳物にあつて、As及び/又はSbは、主として、耐蝕性(特に、耐脱亜鉛腐蝕性)を向上させるために添加される。Sb又はAsは、0.02mass%以上添加することによって、耐海水性ないし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、0.04mass%以上添加させておくことが好ましい。一方、Sb又はAsの添加量が0.2mass%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有毒性が問題となる。かかる点から、Sb又はAsの添加量は0.2mass%以下としておくことが必要であり、0.12mass%以下としておくことが好ましい。

[0035] 第4及び第6銅合金鋳物にあつて、Al, Mn, Mgは、主として、強度向上、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を図るために添加される。さらに、Alは鋳物表面に強固なAl-Snの耐蝕性皮膜を形成して、耐摩耗性を向上させる。また、MnもSnとの間で耐蝕性皮膜を生成する効果がある。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、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、耐蝕性向上機能に加えて、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は、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、Al、Mnも、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、Mg、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。このような点を考慮して、Al、Mn、Mgの含有量は前述した範囲とされる。なお、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0.001mass%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0.2mass%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前述した範囲としている。

- [0036] 第1～第6銅合金鑄物が十分な耐蝕性、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、(4)の条件を満足することが必要である。すなわち、第1～第6銅合金鑄物が、 α 相、 γ 相及び δ 相(主として α 相及び δ 相)の合計含有量が面積率で95%以上(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、 δ 相(及び γ 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、 δ 相、 γ 相は耐摩耗性及び耐潰蝕性を向上させるものであるが、 δ 相、 γ 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、 δ 相及び γ 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 δ 相、 γ 相が分断、細分化することはいうまでもなく、更に δ 相、 γ 相をマトリックス中に均一に分布させることができ、このことによって被削性、機械的特性及び耐摩耗性(摺動性)が大幅に向上される。特に、(13)のように、Pb粒子等が均一径をなしてマトリックスに均一に分散していることにより、被削性(及び摺動性)の大幅な向上を図ることができる。

[0037] 第1～第6銅合金鋳物が上記したような相組織をなし、(5)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、(1)～(3)の条件を満足することに加えて、Sn等の含有量を(6)(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、 $f4(=[Zn]+3[Sn])$ の下限値側又は $f5(=[Cu]-0.5[Sn]-3[P]+0.5([Pb]+[Bi]+[Se]+[Te])-0.5([As]+[Sb])-1.8[Al]+[Mn]+[Mg])$ の上限値側は、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、 δ 相、 γ 相に起因する伸び、耐蝕性及び鋳造性を考慮すると、 $f4$ の上限値側又は $f5$ の下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。

[0038] 第1～第6銅合金鋳物にあつては、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、(5)の条件が満足されることにより、つまり熔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(好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下であつてミクロ組織において $60\mu\text{m}$ 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 δ 相、 γ 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ならないから、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、 δ 相、 γ 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、 δ 相、 γ 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、(5)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 δ 相の大きさが不揃いであったり、 δ 相の分布が不均一である場合には、マトリックスの α 相との強度差により割れが生じ易く、延性も損なわれる。また、PbやBiの粒子は本来的に α 相との境界や粒界に存在するものであるから、相が大きい場合には凝固割れが生じ易い。

[0039] また、 δ 相、 γ 相やPb、Bi粒子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、当然に冷間加工性が向上することになるから、第1～第6銅合金鋳物は、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つては、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。

[0040] ところで、一般的には、Snを5mass%以上に多量添加させると、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ーを引き起こし易い。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、(1)～(4)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6銅合金鋳物にあつては(7)の条件を満足し、第3～第6銅合金鋳物にあつては更に(6)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。

[0041] また、第1～第6銅合金鋳物にあつては、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0.3mass%以下(好ましくは0.2mass%以下、より好ましくは0.1mass%以下、最適には0.05mass%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0.35mass%以下(好ましくは0.25mass%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。

[0042] 第1～第6銅合金鋳物(特に、第3～第6銅合金鋳物)は、上記した如く、結晶粒の微細化及びPb粒子等の均一分散化により、被削性、強度、耐摩耗性(摺動性を含む)及び耐蝕性に極めて優れたものであるから、実用上、水道水等と常時又は一時的に接触する状態で使用される接水金具(例えば、上水道用配管の水栓金具、給排水金具、バルブ、継ぎ手、ステム、給湯器部品等)や相手部材と常時又は一時的に接触する状態で相対運動する摩擦係合部材(例えば、軸受、歯車、シリンダ、支承等)等又はこれらの構成材として好適に使用される。

[0043] また、本発明は、上記した第1～第6銅合金鋳物を鋳造する場合において、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、鋳込み直前に(原料溶解の最終段階で)添加させることにより、鋳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被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物の鋳造方法を提案する。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。

[0044] すなわち、第1～第6銅合金鋳物の鋳造工程においては、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)の形態で鋳込み直前に添加させることにより、Zrの添加時におけるロスを可及的に少なくして、鋳造に際して酸

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を鋳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の酸化によるロ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0.045mass%以下であると(特に0.024mass%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。

- [0045] また、(5)の条件を満足する第1～第6銅合金鋳物を得るためには、鋳造条件、特に鋳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、鋳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、鋳込み温度は、(液相線温度+20℃) ≤ 鋳込み温度 ≤ (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℃) ≤ 鋳込み温度 ≤ (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、合金の組成によっても異なるが、鋳込み温度は1250℃以下であり、好ましくは1200℃以下であり、より好ましくは1150℃以下である。鋳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、より低い温度で鋳込む程、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

[0046] 本発明の銅合金鋳物は、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、鋳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、鋳造欠陥等のない(ざく巣等の鋳造欠陥がなく、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)健全な鋳物が得られる。

[0047] また、凝固の過程で晶出する結晶は、鋳造組織特有の典型的な樹枝状の形態ではなく、デンドライトの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。

[0048] 本発明の銅合金鋳物は、結晶粒の微細化、 α 相以外の相(Snによって生じる δ 相、 γ 相)やSn偏析等の均一分散化及びPb粒子等の均一分散化により、構成元素によって発揮される被削性、強度、耐摩耗性(摺動性)及び耐蝕性の大幅な向上を図ることができるものであり、水道水等と常時又は一時的に接触する状態で使用される接水金具(例えば、上水道用配管の水栓金具、バルブ・コック類、継手・フランジ類、水栓金具、住設機器・排水器具類、接続金具、給湯器部品等)や相手部材(回転軸等)と常時又は一時的に接触する状態で相対運動する摩擦係合部材(例えば、軸受、歯車、シリンダ、ベアリングリテーナ、インペラ、ポンプ類部品、支承等)等又はこれらの構成材として好適に実用することができる。

[0049] また、本発明の方法によれば、Zrが酸化物及び／又は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、上記した銅合金鋳物を効率よく良好に鋳造することができる。

図面の簡単な説明

[0050] [図1]実施例鋳物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2]比較例鋳物No. 102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]実施例鋳物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り、(C)はPbの分布を示すものである。

[図4]比較例鋳物No. 102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り、(C)はPbの分布を示すものである。

[図5]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。

[図6]鋳造割れ試験におけるテストピースの鋳造状態を示す縦断正面図である。

[図7]鋳造割れ試験で鋳造されたテストピースを示す正面図であり、(A)は割れを生じないものを、(B)は微細な割れを生じたものを、また(C)は顕著な割れを生じたものを、夫々示している。

[図8]切削試験で生成した切屑の形態を示す斜視図である。

実施例

[0051] 実施例として、表1～表3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℃に予熱した鉄製鋳型に鋳込むことによって円柱形状(直径:40mm, 長さ:280mm)の鋳物(以下「実施例鋳物」という)No. 1～No. 75を鋳造した。このとき、Zrは、第1及び第2銅合金鋳物に相当するNo. 1～No. 7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3～第6銅合金鋳物に相当するNo. 8～No. 75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、鋳込み直前に溶湯に添加し、Zrが酸化物及び/又は硫化物の形態で添加されることがないようにした。また、鋳込み温度は、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。

[0052] また、比較例として、表4に示す組成の銅合金材料を電気炉で溶解した上、実施例と同一条件で200℃に予熱した鉄製鋳型に鋳込むことによって円柱形状(直径:40mm, 長さ:280mm)の鋳物(以下「比較例鋳物」という)No. 101～No. 117を鋳造した。

[0053] 而して、実施例鋳物及び比較例鋳物から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/mm²)、0.2%耐力(N/mm²)、伸び(%)及び疲労強度(N/mm²)を測定した。その結果は、表5～表8に示す通りであった。

- [0054] また、実施例鋳物及び比較例鋳物の耐摩耗性(摺動性)を確認すべく、次のような摩耗試験を行った。
- [0055] まず、実施例鋳物及び比較例鋳物から、これに切削加工及び穴明け加工等を施すことにより、外径32mm、厚さ(軸線方向長さ)10mmのリング状試験片を得た。次に、試験片を回転軸に嵌合固定すると共に、リング状試験片の外周面にSUS304製ロール(外径48mm)を10kgの荷重をかけた状態で転接させた上、試験片の外周面にマルチオイルを滴下しつつ、回転軸を209r. p. m. で回転させた。そして、試験片の回転数が10万回に達した時点で、試験片の回転を停止して、試験片の回転前後における重量差つまり摩耗減量(mg)を測定した。かかる摩耗減量が少ない程、耐摩耗性に優れた銅合金といえることができるが、その結果は、表5～表8に示す通りであった。
- [0056] また、実施例鋳物及び比較例鋳物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I～IV及び「ISO 6509」に規定される脱亜鉛腐蝕試験を行った。
- [0057] すなわち、エロージョン・コロージョン試験I～IVにおいては、鋳物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1.9mmのノズルから試験液(30℃)を11m/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、所定時間Tが経過した後の腐蝕減量(mg/cm²)を測定した。試験液としては、試験Iでは3%食塩水を、試験IIでは3%食塩水にCuCl₂・2H₂O(0.13g/L)を混合させた混合食塩水を、試験IIIでは次亜塩素酸ナトリウム溶液(NaClO)に微量の塩酸(HCl)を添加した混合液を、また試験IVでは3%食塩水に平均径0.115mmのガラスビーズ(5vol%)を混合させた混合食塩水を、夫々使用した。腐蝕減量は、試験開始前における試料重量から試験液をT時間衝突させた後の試料重量との1cm²当たりの差量(mg/cm²)であり、衝突時間は、試験I～IIIにおいてはT=96時間とし、試験IVにおいてはT=24時間とした。エロージョン・コロージョン試験I～IVの結果は、表5～表8に

示す通りであった。

- [0058] また、「ISO 6509」の脱亜鉛腐蝕試験においては、鋳物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($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の水溶液中に浸漬し、75°C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5～表8に示す通りであった。
- [0059] また、実施例鋳物及び比較例鋳物の被削性を確認するために、次のような切削試験を行って切削主分力(N)を測定した。
- [0060] すなわち、鋳物の外周面を、真剣バイト(すくい角： -6° 、ノーズR:0.4mm)を取り付けた旋盤により、乾式で、切削速度:100m/分、切込み深さ:1.5mm、送り:0.11mm/rev.の条件で切削し、バイトに取り付けた3分力動力計で測定し、切削主分力に換算した。その結果は、表5～表8に示す通りであった。
- [0061] また、上記の切削試験において生成した切屑の状態を観察し、その形状によって、(a)台形若しくは三角形をなす小片形状(図8(A))、(b)長さ25mm以下のテープ形状(同図(B))、(c)針形状(同図(C))、(d)長さ75mm以下のテープ形状((b)を除く)(同図(D))、(e)3巻き以下の螺旋形状(同図(E))、(f)長さが75mmを超えるテープ形状(同図(F)及び(g)3巻きを超える螺旋形状(同図(G))の7つに分類して被削性を判定し、表6及び表8に示した。すなわち、切屑が、(f)(g)の形態をなしている場合には、切屑の処理(切屑の回収や再利用等)が困難となる上、切屑がバイトに絡み付いたり、切削表面を損傷させる等のトラブルが発生して、良好な切削加工を行なうことができない。また、切屑が(d)(e)の形態をなしている場合には、(f)(g)のような大きなトラブルは生じないものの、やはり切屑の処理が容易ではなく、連続切削加工を行う場合等にあってはバイトへの絡み付きや切削表面の損傷等を生じる虞れがある。しかし、切屑が(a)～(c)の形態をなしている場合には、上記のようなトラブルが生じることがなく、(f)(g)のように嵩張らないことから、切屑の処理も容易である。但し、(c)については、切削条件によっては、旋盤等の工作機械の摺動面に潜り込んで機

械的障害を発生したり、作業者の手指、目に刺さる等の危険を伴うことがある。したがって、被削性を判断する上では、(a) (b) (特に(a))が最良であり、(c)がこれに続いて良好なものであり、(d) (e)が許容できる限度であり、(f) (g)は不相当とするのが相当である。

[0062] 以上の各試験結果から、実施例鋳物は、比較例鋳物に比して、被削性、機械的性質(強度、伸び等)、耐摩耗性及び耐蝕性の何れにおいてに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、本発明の銅合金鋳物では、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。

[0063] また、実施例鋳物及び比較例鋳物について、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。

[0064] すなわち、実施例鋳物及び比較例鋳物から径:5mm, 長さ:7.5mm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圧縮加工性を評価した。その結果は、表6及び表8に示した通りであり、これらの表においては、圧縮率35%で割れを生じたものを冷間圧縮加工性に劣るものとして「×」で示し、圧縮率50%で割れが生じなかったものを冷間圧縮加工性に優れるものとして「○」で示し、圧縮率35%では割れが生じなかったが加工率50%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。この冷間圧縮加工性の良否は、カシメ加工性の良否として評価できるものであり、評価が「○」のものでは容易且つ高精度のカシメ加工を行うことができ、「△」のものでは一般的なカシメ加工が可能であり、「×」のものでは適正なカシメ加工を行うことが不可能である。冷間圧縮試験を行った実施例鋳物は、何れも、「△」又は「○」であり、冷間加工性ないしカシメ加工性に優れることが確認された。

[0065] また、実施例鋳物及び比較例鋳物について、溶融固化後の常温状態における相組織を確認し、 α 相、 γ 相及び δ 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～表4に示す通りであり、実施例鋳物は何れも(4)の条件を満足するものであった。また、実施例鋳物について、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、何れも当該初晶は α 相であり、(8)の条件を満足するものであった。

[0066] さらに、実施例鋳物及び比較例鋳物について、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、鋳物を切断して、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5～表8に示す通りであり、実施例鋳物は何れも(5)の条件を満足するものであった。なお、Zrを適量含有するものであるがPを含有しない比較例鋳物No. 117については結晶粒の微細化程度が極く僅かである。このことから、結晶粒の顕著な微細化を図るには、Zrのみの添加では不十分であり、Zr, Pを共添させる必要があることが理解される。さらに、実施例鋳物については、(10)～(13)の条件を満足するものであることも確認された。図1～図4にその一例を挙げる。

[0067] 図1は実施例鋳物No. 18についてのマクロ組織写真(同図(A))及びマイクロ組織写真(同図(B))であり、図2は比較例鋳物No. 102についてのマクロ組織写真(同図(A))及びマイクロ組織写真(同図(B))である。図1及び図2から明らかなように、比較例鋳物No. 102は(10)(11)の条件を満足していないが、実施例鋳物No. 18は(10)(11)の条件を満たしている。

[0068] 図3は実施例鋳物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り、(C)はPbの分布を示すものである。また、図4は比較例鋳物No. 102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り、(C)はPbの分布を示すものである。図3から明らかなように、実施例鋳物No. 18では、Snの高濃度部分(

同図(B)における白色部分)及びPb粒子(同図(C)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、(12)(13)の条件を満足していることが理解される。一方、比較例鋳物No. 102では、図4に示す如く、Snの高濃度部分(同図(B)における白色部分)及びPb粒子(同図(C)における白色部分)の大きさが揃いで、その分布も不均一となっており、(12)(13)の条件を満足していない。

[0069] 而して、比較例鋳物No. 102は、Zr含有量が前記した適正範囲の下限値を下回っている点を除いて、実施例鋳物No. 18と略同一の組成をなすものである。したがって、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、Pb粒子等の細分化, 分散化を図ることができることが理解される。そして、これらの鋳物No. 18及びNo. 102についての摩耗試験の結果(摩耗減量)及び切削試験の結果をみると、明らかに前者が優れた耐摩耗性及び被削性を有している。したがって、これらのことから、(11)～(14)の条件を満足していることが耐摩耗性(摺動性)及び被削性の更なる向上を図る上で重要であることが理解される。

[0070] 以上のことから、実施例鋳物は、各構成元素が前述した範囲で含有されており、(1)～(5)の条件(第3～第6銅合金鋳物に相当する実施例鋳物については(1)～(6)の条件)を満足することにより、これらの条件の少なくとも一部を満足しない比較例鋳物に比して、被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性が大幅に向上するものであることが確認された。また、これらの特性向上は、上記条件に加えて、(7)～(13)の条件を更に満足することにより、より効果的に図りうることが確認された。

[0071] また、(5)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、鋳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、次のようなターターテスト(tatur shrinkage test)及び鋳造割れ試験を行った。

[0072] すなわち、実施例鋳物及び比較例鋳物を鋳造する際に使用した溶湯(表1～表4に示す組成をなす銅合金材料の溶湯)を使用してターターテストを行ない、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、鋳造性を評価した。鋳造性の評価は、図5(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。また、このターターテストで得られた鋳造物について、マクロ組織における結晶粒度を確認した。その結果は、表5～表8に示す通りであり、 $100\mu\text{m}$ 以下であるものについては「○」で、 $100\mu\text{m}$ を超え $300\mu\text{m}$ 以下であるものについては「△」で、また $300\mu\text{m}$ を超えるものについては「×」で表示した。この結果は、上記した如く実施例鋳物及び比較例鋳物について測定した平均結晶粒径の測定結果と略一致している。

[0073] 表5～表8に示すターターテストの結果から明らかなように、実施例鋳物については、その極く一部が「やや不良」であるものの、その大部分は「良」であり、殆どのものが「不良」である比較例鋳物に比して、結晶粒の微細化により鋳造性が極めて優れるものであることが確認された。

[0074] また、鋳造割れ試験は、図6に示す如く、上下型1, 1及び左右型2, 2によりテストピース3を鋳造し、テストピース3に割れが生じるか否かにより鋳造性を判定するものである。すなわち、テストピース3は、中央部分を割れ判定部31aとする帯板部分31とその両端に形成された三角板部分32, 32とからなる両端矢印形状をなすものである。上下型1, 1間には帯板部分31を鋳造するキャビティが形成されており、その内面の一部には断熱材4が設けられていて、この断熱材4で囲繞されたキャビティ部分において割れ判定部31aが鋳造されるようになっている。左右型2, 2には三角板部分32, 32を鋳造するキャビティが形成されている。而して、これらのキャビティに溶湯を鋳込むと、断熱材4により、割れ判定部31aが他のテストピース部分より遅延して凝固されることになる。したがって、凝固により帯板部分32が長手方向に収縮すると、その収縮が三角板部分32, 32によって規制されることから、収縮による応力は専ら凝固が遅延する割れ判定部31aに集中することになり、これによって割れ判定部31aに割れが生じるか否かによって鋳造性の良否を判定することができる。この鋳造割れ試験

では、帯板部分31の長さを $L1=200\text{mm}$ とし且つ割れ判定部31aの長さを $L2=100\text{mm}$ として、ターターテストと同様に、実施例鋳物及び比較例鋳物を鋳造する際に使用した溶湯(表1～表4に示す組成をなす銅合金材料の溶湯)によりテストピース3を鋳造した。その結果は、表5～表8に示す通りであった。鋳造性の評価は、図7(C)に示す如く、割れ判定部31aに目視で確認される顕著な割れ33aが生じたものを鋳造性不良として、当該表に「×」で示した。また、同図(A)に示す如く、目視でも及び5倍の拡大鏡を使用しても割れ判定部31aに割れが認められなかったものを鋳造性に優れるものとして、当該表に「○」で示した。また、同図(B)に示す如く、割れ判定部31aにおいて、顕著な割れ33aは視認できないものの、5倍の拡大鏡を使用して仔細に観察すると、微細な割れ33bが生じていることが確認されたものを一般的な鋳造性を有するとして、当該表に「△」で示した。この鋳造割れ試験の結果、実施例鋳物は、極く一部に「△」があるものの、殆どが「○」であり、鋳造性に優れることが確認された。

[0075] ところで、半溶融状態において固相が粒状化しておれば、当然に、半溶融鋳造性に優れることになり、良好な半溶融鋳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、鋳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鋳物を鋳造できるか否か)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、鋳造による成形性は劣ることとなり、高精度鋳物や複雑形状鋳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、半溶融鋳造性を含む鋳造性に優れることになり、健全な高精度鋳物や複雑形状鋳物を得ることができる(高品質の半溶融鋳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鋳造性を評価することができ、半溶融鋳造性の良否によって、これ以外の鋳造性(複雑形状鋳造性、精密鋳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 $150\mu\text{m}$ 以下(好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下)であること及び固相の平均最大長が $300\mu\text{m}$ 以下(好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 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。

[0076] 而して、実施例鑄物の半溶融鑄造性を比較例鑄物との比較において評価すべく、次のような半溶融試験を行なった。

[0077] すなわち、実施例鑄物及び比較例鑄物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5及び表8に示す通りであり、実施例鑄物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 $150\mu\text{m}$ 以下であるか又は結晶粒の最大長の平均が $300\mu\text{m}$ 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いものを、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。

[0078] また、実施例で得た銅合金鑄物No. 11(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. 11)を、木炭被覆下で、 1100°C で再溶解し、5分間保持後、溶解時のZrの酸化ロス分を0.003mass%と見込んで、そのZr量に見合う分、Zrを3mass%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、原料である製品鑄物No. 11とほぼ同一(0.019mass%)であり、平均結晶粒径を測定したところ、製品鑄物No. 11とほぼ同一の $40\mu\text{m}$ であつた。このことから、本発明の銅合金鑄物は、その鑄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。

[0079] [表1]

鑄物番号	合金組成 (mass%)																α 相+ γ 相+ δ 相	
	Cu	Zn	Zr	P	Sn	Pb	Bi	Mn	Al	Mg	f1	f2	f3	f4	f5	合計面積率 (%)		
1	80.1		0.02	0.08	6.8	13					4.0	1020	255	20.4	83.0	100		
2	88.9		0.03	0.07	4.3	6.7					2.3	430	184	12.9	89.9	100		
3	80.4		0.03	0.07	10	9.5					2.3	1000	429	30.0	79.9	100		
4	80.4		0.02	0.08	6.5		13				4.0	975	244	19.5	83.4	100		
5	90		0.03	0.07	4.8		5				2.3	480	206	14.4	89.9	100		
6	86.3		0.03	0.14	6.5	7			0.03		4.7	650	139	19.5	86.1	100		
7	87.9		0.03	0.09	3.9		8	0.07		0.01	3.0	390	130	11.7	89.7	100		
8	73.6	16.45	0.016	0.03	5.2	4.7					1.9	2003	1068	32.1	73.3	100		
9	76.1	14.15	0.015	0.04	5.1	4.6					2.7	1963	736	29.4	75.7	100		
10	78.4	11.70	0.014	0.09	5	4.8					6.4	1907	297	26.7	78.0	100		
11	79.4	10.87	0.019	0.11	5	4.6					5.8	1362	235	25.9	78.9	100		
12	81.6	8.30	0.025	0.08	5.1	4.9					3.2	944	295	23.6	81.3	100		
13	84.2	5.60	0.026	0.07	5.2	4.9					2.7	816	303	21.2	83.8	100		
14	85.6	4.48	0.019	0.1	5.1	4.7					5.3	1041	198	19.8	85.1	100		
15	80.3	9.65	0.0029	0.05	5.2	4.8					17.2	8706	505	25.2	80.0	100		
16	80.4	9.60	0.0062	0.09	5.3	4.6					14.5	4114	283	25.5	79.8	100		
17	80	9.99	0.0089	0.1	5.1	4.8					11.2	2842	253	25.3	79.6	100		
18	80.3	9.88	0.019	0.1	5	4.7					5.3	1310	249	24.9	79.9	100		
19	80.4	9.78	0.027	0.09	5	4.7					3.3	918	275	24.8	80.0	100		
20	80	9.95	0.038	0.11	5.1	4.8					2.9	665	230	25.3	79.5	100		
21	80.5	9.39	0.017	0.09	5.1	4.9					5.3	1453	274	24.7	80.1	100		
22	80	10.26	0.023	0.016	5.1	4.6					0.7	1111	1598	25.6	79.7	100		
23	80.5	9.56	0.019	0.024	5.2	4.7					1.3	1324	1048	25.2	80.2	100		
24	80.1	10.04	0.022	0.036	5.2	4.6					1.6	1166	712	25.6	79.7	100		
25	80.3	9.64	0.019	0.046	5.2	4.8					2.4	1328	549	25.2	80.0	100		
26	80.3	9.34	0.018	0.14	5.3	4.9					7.8	1402	180	25.2	79.7	100		

実施例

[0080] [表2]

鑄物番号	合金組成 (mass%)														α 相+ γ 相+ δ 相	
	Cu	Zn	Zr	P	Sn	Pb	Bi	f1	f2	f3	f4	f5	合計面積率 (%)			
27	80.2	9.62	0.018	0.16	5.1	4.9		8.9	1385	156	24.9	79.6	100			
28	80.5	9.39	0.019	0.19	5.2	4.7		10.0	1315	132	25.0	79.7	100			
29	80.6	9.35	0.018	0.23	5	4.8		12.8	1353	106	24.4	79.8	100			
30	80.2	9.93	0.0046	0.17	5.1	4.6		37.0	5484	148	25.2	79.4	100			
31	80.4	9.84	0.035	0.022	5	4.7		0.6	710	1129	24.8	80.2	100			
32	87.4	0.49	0.023	0.09	10.8	1.2		3.9	1430	365	32.9	82.3	100			
33	88.1	2.80	0.022	0.08	8.3	0.7		3.6	1259	346	27.7	84.1	100			
34	86.5	2.20	0.019	0.08	9.6	1.6		4.2	1632	388	31.0	82.3	100			
35	77.6	14.31	0.017	0.07	5.3	2.7		4.1	1777	432	30.2	76.1	100			
36	83.2	8.60	0.019	0.08	2.8	5.3		4.2	895	213	17.0	84.2	100			
37	77.5	12.59	0.016	0.09	3.4	6.4		5.6	1425	253	22.8	78.7	100			
38	75.4	15.83	0.017	0.05	2.5	6.2		2.9	1373	467	23.3	77.1	100			
39	77.8	16.03	0.015	0.06	0.6	5.5		4.0	1189	297	17.8	80.1	100			
40	77.5	15.61	0.009	0.08	1.6	5.2		8.9	2268	255	20.4	79.1	100			
41	82.5	3.37	0.016	0.11	6.9	7.1		6.9	1505	219	24.1	82.3	100			
42	85	0.47	0.019	0.11	5.2	9.2		5.8	846	146	16.1	86.7	100			
43	80	0.68	0.019	0.1	8	11.2		5.3	1299	247	24.7	81.3	100			
44	80.6	13.37	0.016	0.11	5.2	0.7		6.9	1811	263	29.0	78.0	100			
45	81	13.40	0.015	0.09	5.2	0.3		6.0	1933	322	29.0	78.3	100			
46	80	14.55	0.016	0.08	5.2	0.15		5.0	1885	377	30.2	77.2	100			
47	82.7	9.70	0.0065	0.09	5.4		2.1	13.8	3985	288	25.9	80.8	100			
48	82.4	10.08	0.018	0.1	5.3		2.1	5.6	1443	260	26.0	80.5	100			
49	82.6	9.88	0.023	0.1	5.3		2.1	4.3	1121	258	25.8	80.7	100			
50	82.5	9.98	0.029	0.09	5.4		2	3.1	903	291	26.2	80.5	100			
51	77.5	15.30	0.018	0.08	5.3		1.8	4.4	1733	390	31.2	75.5	100			
52	77.4	16.85	0.014	0.035	2.5		3.2	2.5	1739	696	24.4	77.6	100			

実施例

[0081] [表3]

鑄物番号	合金組成 (mass%)																				α相+γ相+δ相 合計面積率 (%)	
	Cu	Zn	Zr	P	Sn	Pb	Bi	Se	Te	As	Sb	Mn	Al	Mg	不純物		f1	f2	f3	f4		f5
53	84.5	8.38	0.019	0.1	5.4		1.2	0.4									5.3	1294	246	24.6	82.3	100
54	86	5.98	0.024	0.1	5.3		1.8	0.8									4.2	912	219	21.9	84.4	100
55	88.1	2.60	0.023	0.08	8.3		0.6	0.3									3.5	1196	344	27.5	84.2	100
56	78.9	12.99	0.024	0.09	5.3		2.7										3.8	1204	321	28.9	77.3	100
57	80.1	0.27	0.019	0.11	10		9.5										5.8	1593	275	30.3	79.5	100
58	80	14.03	0.015	0.06	5.2		0.7										4.0	1975	494	29.6	77.6	100
59	81.8	12.05	0.018	0.08	5.1		0.8	0.15									4.4	1520	342	27.4	79.5	100
60	78.5	14.11	0.016	0.07	5		2.3										4.4	1820	416	29.1	76.9	100
61	77.9	13.89	0.017	0.09	5.2		2.3	0.6									5.3	1735	328	29.5	76.5	100
62	77	15.34	0.009	0.05	5.1		2.5										5.6	3405	613	30.6	75.6	100
63	80.7	9.27	0.02	0.08	5.3	4.6										0.05	4.0	1259	315	25.2	80.1	100
64	80.5	9.36	0.015	0.08	5.3	4.7										0.03	5.3	1684	316	25.3	80.0	100
65	73.8	15.95	0.014	0.09	5.2	4.9			0.05								6.4	2253	351	31.5	73.4	100
66	75.4	15.78	0.009	0.04	2.5	6.2			0.02	0.05							4.4	2587	582	23.3	77.1	100
67	84.1	5.74	0.019	0.1	5.1	4.9			0.04								5.3	1107	210	21.0	83.7	100
68	80.5	12.93	0.017	0.11	5.2		0.9	0.3	0.04								6.5	1678	259	28.5	78.2	100
69	75.6	15.52	0.015	0.09	2.5	6.2					0.08						6.0	1534	256	23.0	77.2	100
70	84	5.88	0.024	0.07	5.1	4.9						0.03					2.9	882	303	21.2	83.7	100
71	80.5	13.04	0.018	0.13	5.2		0.7	0.4					0.008				7.2	1591	220	28.6	78.1	100
72	82.4	9.97	0.024	0.1	5.4		2.1						0.007	0.002			4.2	1090	262	26.2	80.4	100
73	75.8	15.34	0.009	0.05	2.5	6.2			0.02	0.03	0.05						5.6	2538	457	22.8	77.5	100
74	80	13.23	0.019	0.11	5.2		1	0.4			0.04			0.006			5.8	1517	262	28.8	77.7	100
75	82.3	10.01	0.022	0.1	5.4		2.1		0.05			0.015					4.5	1192	262	26.2	80.3	100

実施例

[0082] [表4]

鋳物番号	合金組成(m a s %)														α 相+ γ 相+ δ 相	
	Cu	Zn	Zr	P	Sn	Pb	Bi	Se	不純物		f1	f2	f3	f4	f5	合計面積率 (%)
101	92.3	0.89	0.016	0.09	1.8	4.9			Fe	Ni	5.6	393	70	6.3	93.6	100
102	80.1	9.76	0.0008	0.04	5.2	4.9					50.0	31699	634	25.4	79.8	100
103	80.3	9.84	0.08	0.08	5	4.7					1.0	311	311	24.8	79.9	100
104	80.4	9.66	0.028	0.012	5	4.9					0.4	881	2055	24.7	80.3	100
105	80.7	8.93	0.0095	0.36	5.3	4.7					37.9	2614	69	24.8	79.3	100
106	87.5	0.28	0.0007	0.12	10.9	1.2					171.4	47113	275	33.0	82.3	100
107	80.4		0.0006	0.07	10	9.5					116.7	50000	429	30.0	79.9	100
108	82.6	9.99	0.0007	0.11	5.3		2				157.1	36985	235	25.9	80.6	100
109	80	0.47	0.0004	0.028	10		9.5				70.0	76179	1088	30.5	79.7	100
110	80.2	9.64	0.018	0.08	5.2	4.6		0.26			4.4	1402	316	25.2	79.7	100
111	80	9.84	0.022	0.07	5.3	4.5			0.27	3.2	1170	368	25.7	79.4	100	100
112	80.5	9.45	0.022	0.07	5.3	4.5		0.16	0.16	3.2	1152	362	25.3	79.9	100	100
113	84.3	5.87	0	0.03	4.9	4.9								84.2		
114	83.6	9.06	0	0.04	4.6		2.7							82.5		
115	86.4	5.86	0	0.04	5.1		1.8	0.8						85.0		
116	61.5	35.20	0	0	0.2	3.1								63.0		
117	80.5	9.67	0.035		5	4.8				0	705		24.7	80.4	100	

比較例

[0083] [表5]

鋳物番号	平均結晶粒径 (μm)	タータテスト		製造割れ	最大腐蝕深さ (μm)	腐蝕減量 (mg/cm ²)				被削性 切削主分力 (N)	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)	疲労強度 (N/mm ²)	摩耗減量 (mg)	半溶融鋳造性
		結晶性	結晶粒度			I	II	III	IV							
1	100	△	○	△												
2	200	△	△													
3	45	○	○			15			190						1.3	○
4	120	△	△	△											2.8	
5	250	△	△													
6	90	△	○	○		23	37									
7	250	△	△													
8	65	○	○		50	25	46	138	305							
9	40	○	○	○	20						273	125	27	130	11	
10	35	○	○		10以下	20	34	120	208							○
11	40	○	○	○	10以下	19	33	120	233		274	125	28	129	10	○
12	70	○	○	○	10以下											
13	100	○	△	○		18	33	118	225		258	98	26	104	10	
14	150	△	△													
15	300	△	△	△	20	20	38	128	250	95	249	95	24	96	11	
16	150	△	△	△	10以下	19	35	122	232	94	257	99	26			
17	90	○	△	△	10以下	18	33	120	230	93	258	104	27			
18	35	○	○	○	10以下	17	32	118	220	93	270	116	28	120	10	○
19	55	○	○	○	10以下	18	33	122	223	93	264	111	28			○
20	100	○	△	○	10以下					94	259	101	26	108	11	△
21	50	○	○	○	10以下						268	122	28	125	10	
22	280	△	△	△	30					94						
23	200	△	△	△	10以下					94	252	94	24	97	11	
24	60	○	○	○	10以下					93						
25	40	○	○	○	10以下					93						
26	60	○	○	○	10以下					93						

実施例

[0084] [表6]

鑄物番号	平均結晶粒徑 (μm)	タータリスト		鑄造割れ	最大腐蝕深さ (μm)	腐蝕減量 (mg/cm ²)				被削性 切削主分力 (N)	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)	疲労強度 (N/mm ²)	摩耗減量 (mg)	冷間加工性
		鑄造性	結晶粒徑			I	II	III	IV							
27	80	○	○	○	10以下						255	100	20			
28	90	○	○		10以下					95						
29	120	○	△	△	10以下											
30	280	△	×		10以下					96	230	92	17			
31	200	△	△		30											
32	60	○	○	○		14	32	110	180	119	335	156	28	168	10	
33	120	○	△													
34	60	○	○	○		18	28	109	234	114						
35	35	○	○	○	10以下					102						
36	150	△	△	△	10以下											
37	80	○	○	○	10以下	19	37	125	232							
38	60	○	○	○	30	22	37									
39	90	○	○	○	20	26	45									
40	60	○	○	○	10以下	22	38	132	256							
41	80	○	○	○												
42	250	△	△	△												
43	80	△	△	○											1.1	
44	40	○	○	○	10以下					145						
45	40	○	○	○	10以下					194						
46	50	○	○	○	10以下					228						
47	150	△	△	△	10以下					109	220	92	14	95		△
48	60	○	○	○	10以下					107	254	112	21	118	29	○
49	70	○	○	○	10以下					107	252	110	22	114	29	○
50	80	○	○	○	10以下					109	235	105	16			○
51	40	○	○	○	10以下	19	34	124	228	110	265	125	22	132		
52	60	○	○	○	40					100						

実施例

[0085] [表7]

鑄物番号	平均結晶 粒徑 (μm)	タータテスト		最大腐蝕 深さ (μm)	腐蝕減量 (mg/cm^2)				被削性 切削主分力 (N)	引張強さ (N/mm^2)	耐力 (N/mm^2)	伸び (%)	疲労強度 (N/mm^2)	摩擦減量 (mg)
		鑄造性	結晶粒度		エロージョン・コロージョン試験 I	II	III	IV						
53	90	○	○	10以下					114	255	108	24	115	
54	80	○	○					105	245	107	21	105		
55	80	○	○											
56	35	○	○	10以下	18	33	118	235	102	260	121	18	132	
57	80	△	△	10以下	15	34	112	196						3.7
58	40	○	○	10以下										
59	45	○	○	10以下	18	34	115	242	145	272	118	26	125	
60	35	○	○	10以下					107	263	115	22		
61	40	○	○	10以下										
62	35	○	○	10以下										
63	90	△	△	10以下										
64	80	○	○	10以下					95	258	100	25		
65	40	○	○	10以下					93	276	125	25	133	
66	35	○	○	10以下										
67	120	△	△	10以下					94	258	101	26		
68	50	○	○	10以下	18	33	117	232						
69	40	○	○	20										
70	100	○	△											
71	35	○	○	10以下										
72	60	○	○	10以下					108	254	113	21		
73	45	○	○	10以下										
74	40	○	○	10以下										
75	60	○	○	10以下										

実施例

[0086] [表8]

鋳物番号	平均結晶粒徑 (μm)	タータテスト		最大腐蝕深さ (μm)	腐蝕減量 (mg/cm ²)				被削性		引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)	疲労強度 (N/mm ²)	摩耗減量 (mg)	冷間加工性	半溶融鋳造性
		結晶性	結晶粒度		鑄造割れ	エロージョン・コロージョン試験	切削主分力 (N)	切屑形態									
101	450	△	×														
102	700	×	×	50	23	44	134	265	96		218	82	19	85	12		×
103	320	×	×	20	20	34	134	250	97		250	96	20	98	13		
104	800	×	×	70					96		235	80	22	83	12		
105	320	×	△	10以下					97		225	95	14				
106	1000	×	×		16	36	115	225	126	e	269	94	15	98	13		×
107	800	×	×											4.5			
108	1200	×	×	10以下					112	e	199	80	6	83	38		×
109	1000	×	×		16	38	128	235									
110	550	×	×	10以下	20	35	124	263	97		235	84	19		7.5		
111	500	×	×	10以下													
112	550	×	×	10以下													
113		×	×	10以下	19	35	122	258	96		234	82	23	85	12		
114		×	×	10以下	20	38	129	265	104		198	81	8	78	30		
115		×	×		20	36	128	261	107		214	80	12	82			
116		×	×	800	64	118	423	840	91		282	83	15	86	250		
117	500	×	×	50							242	85	19	84			×

比較例

産業上の利用可能性

[0087] 本発明の銅合金鋳物は、具体的には、次のような用途に使用することができる。

1. 鋳造性、導電性、熱伝導性、高機械的性質が要求される一般的機械部品。
2. 高度の導電性、熱伝導性が要求される電気用ターミナル、コネクタ、ロウ付け、溶接を容易に行い得ることが要求される電気部品。
3. 鋳造が容易であることが要求される計器部品。
4. 機械的性質に優れることが要求される給排水金具、建築用金具、日用品・雑貨品。
5. 強度、硬度が高いこと及び耐食性、じん性に優れることが要求される船用プロペラ、シャフト、軸受、弁座、弁棒、締付金具、クランプ、接続金具、ドアノブ、パイプ留具、カム。
6. 高度の強度、硬度、耐摩耗性が要求されるバルブ、ステム、ブッシュ、ウォームギヤ、アーム、シリンダ部品、バルブシート、ステンレス用軸受、ポンプインペラ。
7. 耐圧性、耐摩耗性、被削性、鋳造性が要求されるバルブ、ポンプ胴体、羽根車、給水栓、混合水栓、水道用弁、継手、スプリンクラー、コック、水道メータ、止水栓、センサー部品、スクロール型コンプレッサー部品、高圧バルブ、スリーブ圧力容器。
8. 硬度及び耐摩耗性に優れることが要求される摺動部品、油圧シリンダ、シリンダ、歯車、釣り用リール、航空機の留め具。
9. 強度、耐食性、耐摩耗性に優れることが要求されるボルト、ナット、配管用コネクタ。
10. 単純形状の大型鋳物に適し且つ高い強度と耐食性、耐摩耗性に優れることが要求される化学用機械部品、工業用バルブ。
11. 接合強度、肉盛、ライニング、オーバーレイ、耐食性、鋳造性が要求される淡水化装置等の溶接管、給水管、熱交換器用管、熱交換器管板、ガス配管用管、エルボ、海洋構造材、溶接部材、溶接用材。
12. 接水金具(継手・フランジ類)
ニップル、ホースニップル、ソケット、エルボ、チーズ、プラグ、ブッシング、ユニオン、ジョイント、フランジ

13. 接水金具(バルブ・コック類)

ストップバルブ、ストレーナー、スリースバルブ、ゲートバルブ、チェッキバルブ、グローブバルブ、ダイヤフラムバルブ、ピンチバルブ、ボールバルブ、ニードルバルブ、ミニチュアバルブ、レリーフバルブ、メンコック、ハンドルコック、グランドコック、2方コック、3方コック、4方コック、ガスコック、ボール弁、安全弁、レリーフ弁、減圧弁、電磁弁、スチームトラップ、量水器(水道メータ、流量計)。

14. 接水金具(水栓金具)

水栓(給水栓、散水栓、止水栓、自在栓、混合栓、分水栓)、カラン、分枝栓、逆止弁、分枝バルブ、フラッシュバルブ、切り替えコック、シャワー、シャワーフック、プラグ、ザルボ、散水ノズル、スプリンクラー。

15. 接水金具(住設機器・排水器具類)

トラップ、消化栓弁、送水口。

16. ポンプ類

インペラ、ケース、接続金具、摺動部ブッシュ。

17. 自動車関係機器

バルブ、継手類、圧力スイッチ・センサー、温度センサー(感温体)、コネクター類、軸受・ベアリング部品、コンプレッサー部品、キャブレター部品、ケーブル止め金具。

18. 家電部品

携帯電話アンテナ部品、端子・コネクター、リードスクリュー、モーター軸受(流体軸受)、コピー機シャフト・ローラー、エアコン用バルブ・継手・ナット、センサー部品。

19. 摩擦係合部材

油圧・空圧シリンダのピストンシユ、ブッシュ・摺動部品、電線止め金具、高圧バルブ・継手、歯車・ギア・シャフト、ベアリング部品、ポンプ・軸受、バルブシユ、袋ナット、ヘッダー給水栓部品。

請求の範囲

- [1] 0.5～15mass%のSnと、0.001～0.049mass%のZrと、0.01～0.35mass%のPと、0.01～15mass%のPb、0.01～15mass%のBi、0.01～1.2mass%のSe及び0.05～1.2mass%のTeから選択された1種以上の元素と、残部であつて73mass%以上のCuとからなり、
 $f1 = [P] / [Zr] = 0.5 \sim 100$ 、 $f2 = 3[Sn] / [Zr] = 300 \sim 15000$ 及び $f3 = 3[Sn] / [P] = 40 \sim 2500$ (元素aの含有量を[a]mass%とする)であり、
 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95%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 $300 \mu m$ 以下であることを特徴とする被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [2] 0.005～0.5mass%のAl、0.01～0.5mass%のMn及び0.001～0.2mass%のMgから選択された1種以上の元素を更に含有し、
 $f1 = [P] / [Zr] = 0.5 \sim 100$ 、 $f2 = 3[Sn] / [Zr] = 300 \sim 15000$ 及び $f3 = 3[Sn] / [P] = 40 \sim 2500$ (元素aの含有量を[a]mass%とする)であり、
 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95%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 $300 \mu m$ 以下であることを特徴とする、請求項1に記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [3] 18mass%以下のZnを更に含有し、
 $f1 = [P] / [Zr] = 0.5 \sim 100$ 、 $f2 = ([Zn] + 3[Sn]) / [Zr] = 300 \sim 15000$ 、 $f3 = ([Zn] + 3[Sn]) / [P] = 40 \sim 2500$ 及び $f4 = [Zn] + 3[Sn] = 10 \sim 43$ (元素aの含有量を[a]mass%とする)であり、
 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95%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 $300 \mu m$ 以下であることを特徴とする、請求項1に記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [4] 0.005～0.5mass%のAl、0.01～0.5mass%のMn及び0.001～0.2mass%のMgから選択された1種以上の元素を更に含有し、
 $f1 = [P] / [Zr] = 0.5 \sim 100$ 、 $f2 = ([Zn] + 3[Sn]) / [Zr] = 300 \sim 15000$ 、 $f3 = ([Zn] + 3[Sn]) / [P] = 40 \sim 2500$ 及び $f4 = [Zn] + 3[Sn] = 10 \sim 43$ (元素a

の含有量を[a]mass%とする)であり、

α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95%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 $300\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項3に記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。

- [5] 0.02~0.2mass%のAs及び/又は0.02~0.2mass%のSbを更に含有し
 $f1 = [P]/[Zr] = 0.5 \sim 100$ 、 $f2 = ([Zn] + 3[Sn])/[Zr] = 300 \sim 15000$ 、 $f3 = ([Zn] + 3[Sn])/[P] = 40 \sim 2500$ 及び $f4 = [Zn] + 3[Sn] = 10 \sim 43$ (元素aの含有量を[a]mass%とする)であり、

α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95%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 $300\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項3に記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。

- [6] 0.005~0.5mass%のAl、0.01~0.5mass%のMn及び0.001~0.2mass%のMgから選択された1種以上の元素と、0.02~0.2mass%のAs及び/又は0.02~0.2mass%のSbとを更に含有し、
 $f1 = [P]/[Zr] = 0.5 \sim 100$ 、 $f2 = ([Zn] + 3[Sn])/[Zr] = 300 \sim 15000$ 、 $f3 = ([Zn] + 3[Sn])/[P] = 40 \sim 2500$ 及び $f4 = [Zn] + 3[Sn] = 10 \sim 43$ (元素aの含有量を[a]mass%とする)であり、

α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95%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 $300\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項3に記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。

- [7] $f5 = [Cu] - 0.5[Sn] - 3[P] + 0.5([Pb] + [Bi] + [Se] + [Te]) - 0.5([As] + [Sb]) - 1.8[Al] + [Mn] + [Mg] = 60 \sim 90$ (元素aの含有量を[a]mass%とし、含有しない元素aについては[a]=0とする)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被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。

- [8] 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つて、その何れかが含有される場合にはFe又はNiの含有量が0.3mass%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0.35mass%以下に、夫々制限されているこ

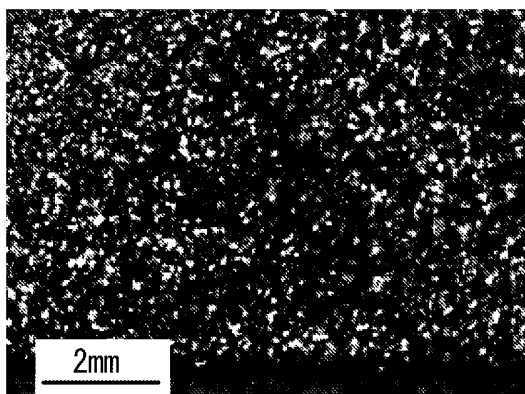
- とを特徴とする、請求項1～請求項6の何れかに記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [9] 溶融固化時における初晶が α 相であることを特徴とする、請求項1～請求項8の何れかに記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [10] 溶融固化時において包晶反応が生じるものであることを特徴とする、請求項1～請求項8の何れかに記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [11] 溶融固化時においては、デンドライト・ネットワークが分断された結晶構造をなしていることを特徴とする、請求項1～請求項8の何れかに記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [12] 溶融固化時における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8の何れかに記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [13] マトリックスの α 相が微細に分断されており且つ δ 相、 γ 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8の何れかに記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [14] Pb又はBiが含有されている場合にあつては、均一径のPb粒子又はBi粒子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8の何れかに記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [15] 水と常時又は一時的に接触する状態で使用される接水金具又はその構成材であることを特徴とする、請求項1～請求項14の何れかに記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [16] 相手部材と常時又は一時的に接触する状態で相対運動する摩擦係合部材又はその構成材であることを特徴とする、請求項1～請求項14の何れかに記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鋳物。
- [17] 請求項1～請求項16の何れかに記載する銅合金鋳物を鋳造する場合において、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Z

r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被削性、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。

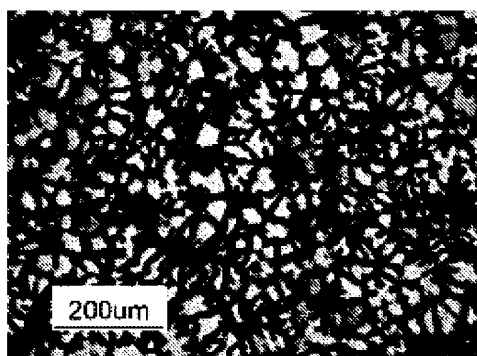
- [18] Zrを含有する前記銅合金物が、Cu-Zr合金若しくはCu-Zn-Zr合金又はこれらの合金をベースとしてP、Mg、Al、Sn、Mn及びBから選択する1種以上の元素を更に含有させた銅合金であることを特徴とする、請求項17に記載する被削性、強度、耐摩耗性及び耐蝕性に優れた銅合金鑄物の鑄造方法。

[図1]

(A)

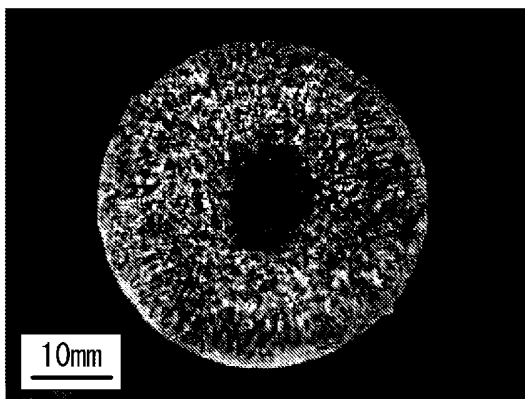


(B)

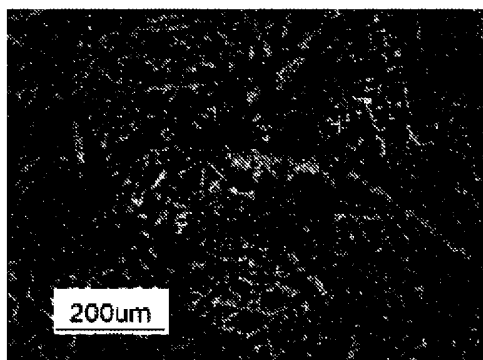


[図2]

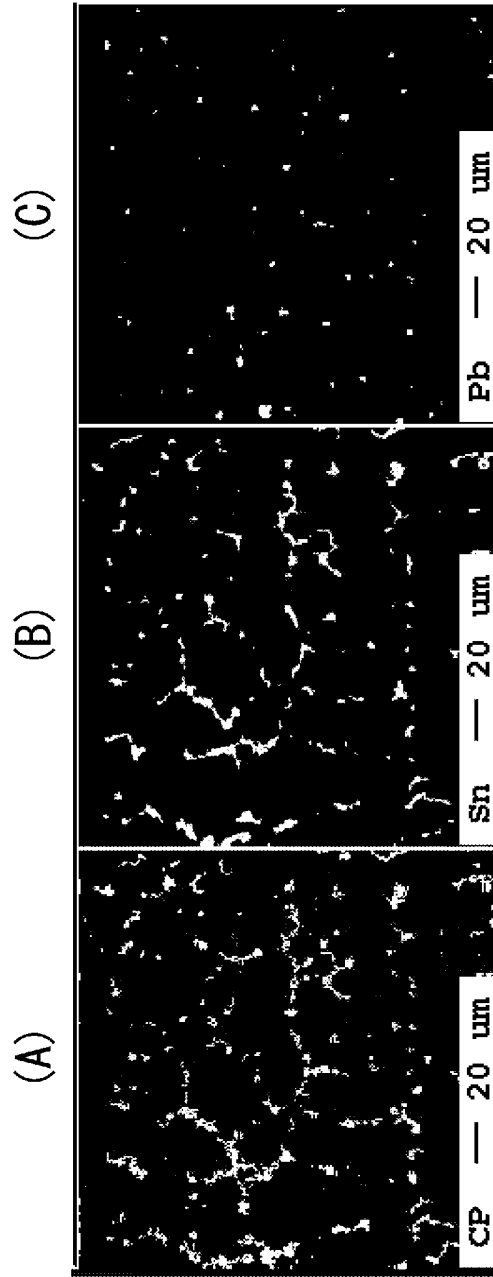
(A)



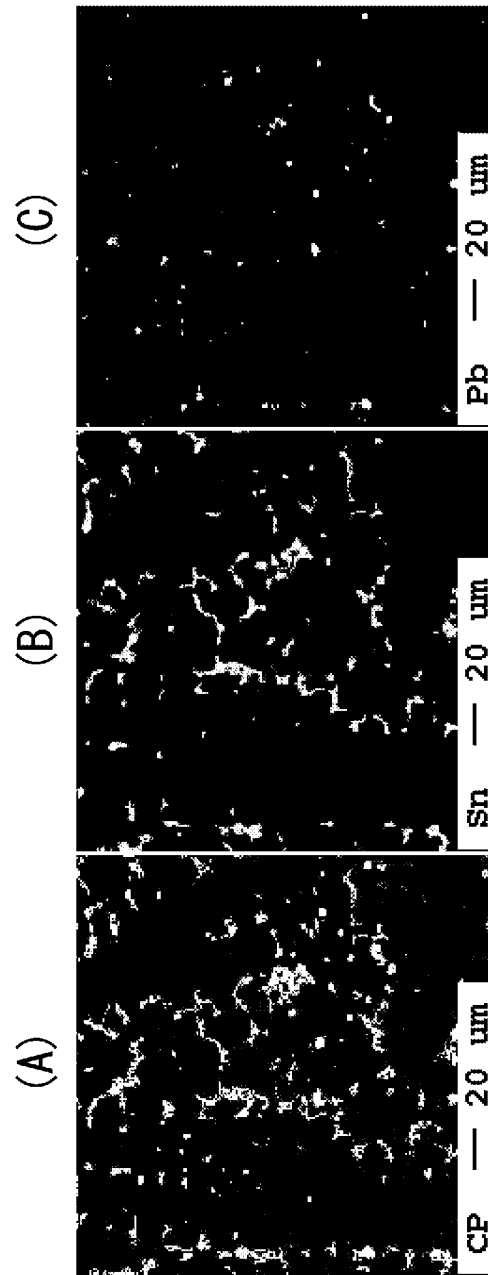
(B)



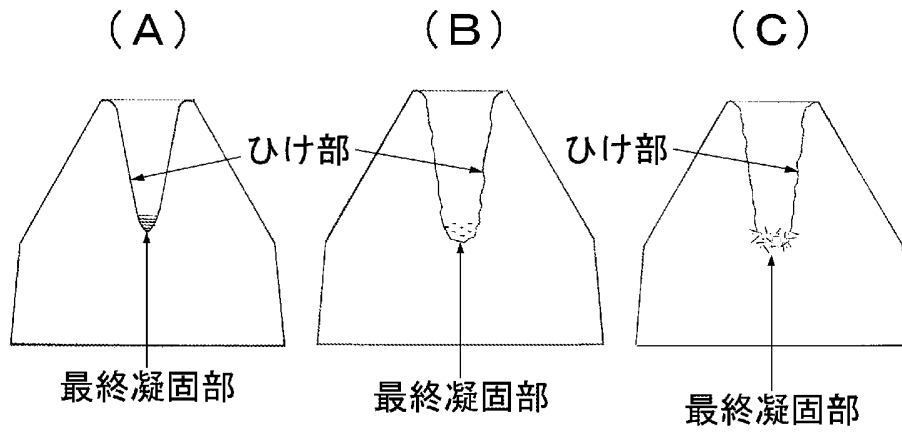
[図3]



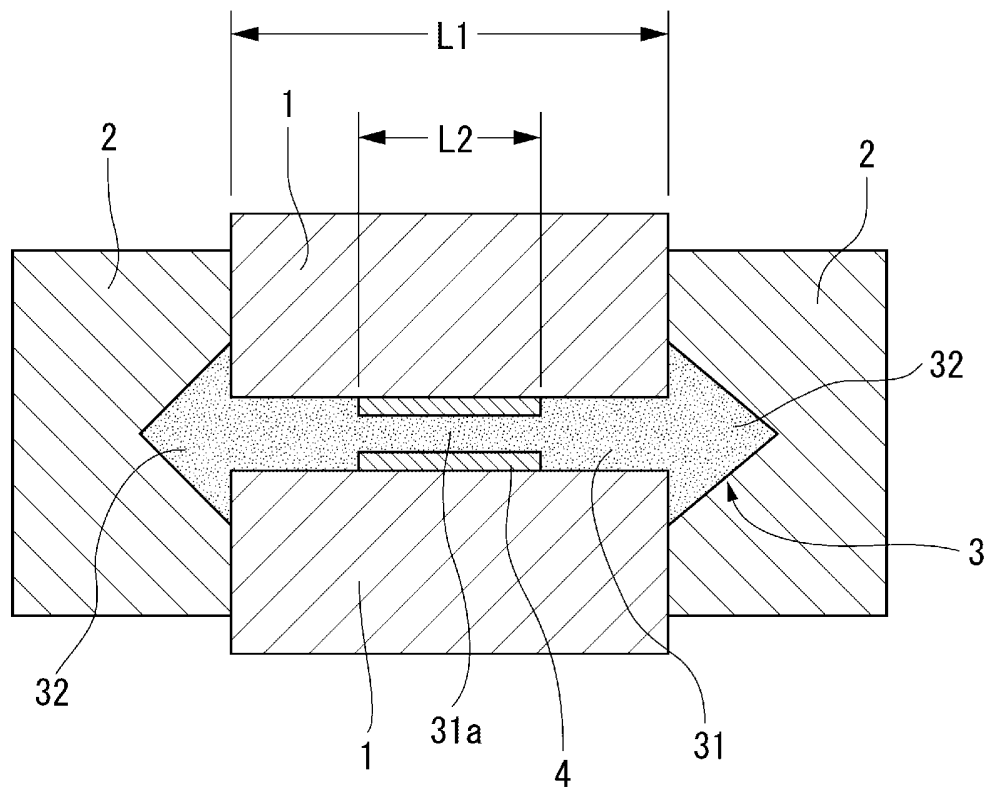
[図4]



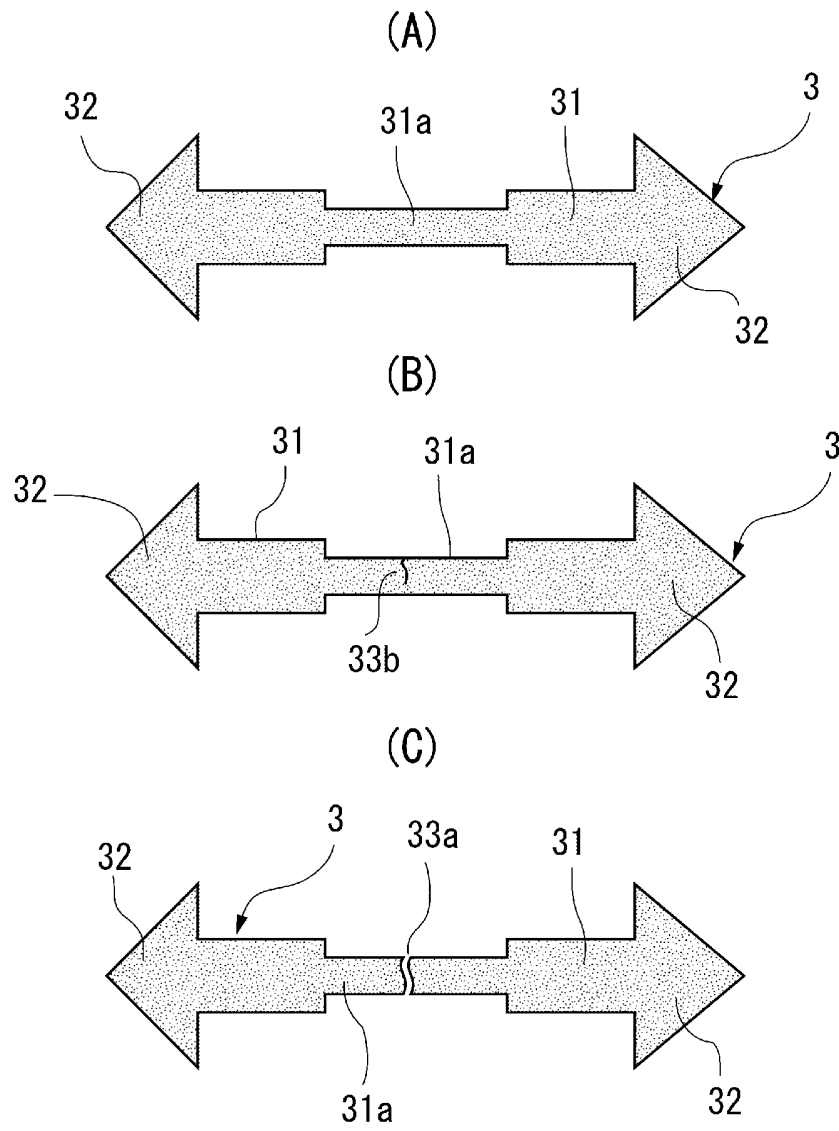
[図5]



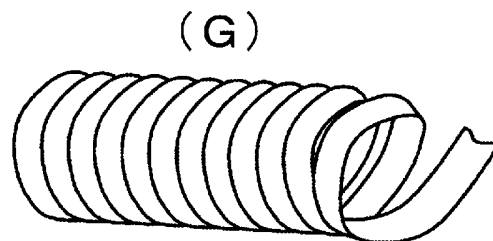
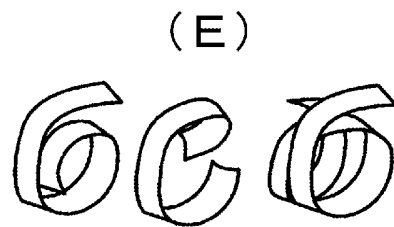
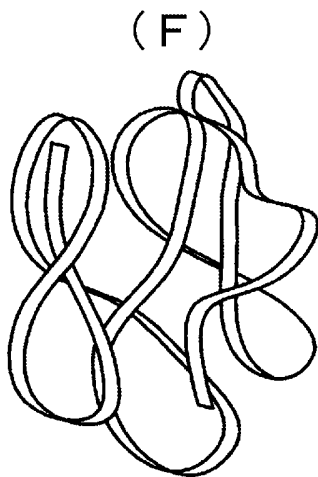
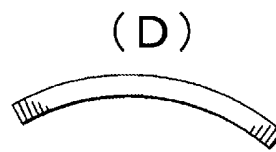
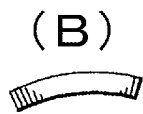
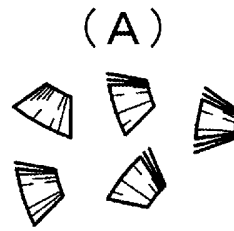
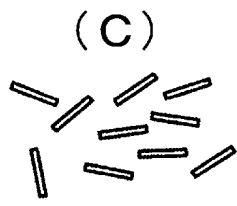
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014697

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 62-274036 A (Japan Energy Corp.), 28 November, 1987 (28.11.87), Claims (Family: none)	1-18
A	JP 61-000542 A (Japan Energy Corp.), 06 January, 1986 (06.01.86), Claims (Family: none)	1-18
A	JP 52-107227 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 08 September, 1977 (08.09.77), Claims (Family: none)	1-18
<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/JP2005/014697

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/0006351 A1 (DOWA MINING CO., LTD.), 17 January, 2002 (17.01.02), Claims & JP 2001-294957 A	1-18
A	JP 1-162737 A (Japan Energy Corp.), 27 June, 1989 (27.06.89), Claims (Family: none)	1-18
A	JP 62-297429 A (Japan Energy Corp.), 24 December, 1987 (24.12.87), Claims (Family: none)	1-18
A	JP 11-001736 A (Chuetsu Metal Works Co., Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99), Claims (Family: none)	1-18

<p>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</p>														
<p>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</p>														
<p>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</p> <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													
<p>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)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>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)</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 61-000542 A (日本鉱業株式会社) 1986.01.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>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)</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>			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 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)	1-18	A	JP 61-000542 A (日本鉱業株式会社) 1986.01.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18	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)	1-18
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 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)	1-18												
A	JP 61-000542 A (日本鉱業株式会社) 1986.01.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18												
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)	1-18												
<p><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。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <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>			「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			
「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														
<p>国際調査を完了した日 02.09.2005</p>	<p>国際調査報告の発送日 20.9.2005</p>													
<p>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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 近野 光知</p>	<p>4K 9260</p>												
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>														

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	US 2002/0006351 A1 (DOWA MINING CO., LTD.) 2002.01.17, クレー ム & JP 2001-294957 A	1-18
A	JP 1-162737 A (日本鉱業株式会社) 1989.06.27, 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-18
A	JP 62-297429 A (日本鉱業株式会社) 1987.12.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 11-001736 A (中越合金鑄工株式会社) 1999.01.06, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-18