

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 94143814

※ 申請日期： 94.12.12 ※IPC 分類：C22C9/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

銅合金改質用母合金、以及使用其之鑄造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三菱伸銅股份有限公司 / Mitsubishi Shindoh Co., Ltd.

代表人：(中文/英文)

淺尾晴彥

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區北品川四丁目 7 番 35 號 / 4-7-35, Kita-shinagawa,
Shinagawa-ku, Tokyo 140-8550 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

大石 惠一郎 / OISHI, KEIICHIRO

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

PCT、2005.08.10、PCT/JP2005/014678

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明之目的在提供一種熔融固化時可使晶粒微細化之改質銅合金其鑄造所使用之母合金、以及使用其之鑄造方法。

為了達成上述目的，係使用由 Cu：40～80%、Zr：0.5～35%、剩餘為 Zn 所構成之合金之銅合金鑄造用母合金、以及由 Cu：40～80%、Zr：0.5～35%、P：0.01～3%、剩餘為 Zn 所構成之合金之銅合金鑄造用母合金，以得到晶粒微細之銅合金鑄造品。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於晶粒微細化之銅合金鑄造用母合金、以及使用其之改質銅合金的鑄造方法，該銅合金鑄造用母合金，係使用於連續鑄造方法、半熔融鑄造方法、砂模鑄造方法、模具鑄造方法、低壓鑄造法、壓鑄法、脫蠟法、向上(UPCAST)連續鑄造法、擠壓法、離心鑄造法等。

【先前技術】

銅合金之晶粒微細化，對於提昇 0.2%安全限應力（永久變形成為 0.2%時之強度，以下亦簡稱為「安全限應力」）等方面極為有效，故受到強烈期盼。例如，安全限應力係基於豪-佩奇（Hall-Petch）關係式（參照 E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. London. 64(1951) 747.及 N. J. Petch, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25.），與晶粒粒徑 D 之 $-1/2$ 次方（ $D^{-1/2}$ ）成正比上升。

銅合金之晶粒微細化的基本型態，大致可分為：(A)於銅合金之熔融固化時使晶粒微細化之情形；(B)利用對熔融固化後之銅合金（含鑄錠、扁塊等鑄塊、壓鑄等之鑄造品、熔融鍛造品等）施以加工或加熱處理所產生之應變能等蓄積能量作為驅動力而使晶粒微細化之情形。

實施(A)之微細化的已知方法，提出有(a) ~ (d)：

(a) 藉由添加 Ti、Zr 等微細化元素，將結晶物作用為晶核之方法（有效異質核之導入）（例如，參照專利文獻

1)。

(b) 藉由於非常窄之溫度範圍進行澆鑄，並利用過冷，以生成均質核之方法。

(c) 使用電磁感應攪拌或螺桿（攪拌混合熔融液之裝置），將促進晶核之生成或成長之樹枝狀結晶（dendrite）臂切斷、分割之方法，主要是與(b)之方法組合進行。

(d) 使用壓鑄法等急速凝固法或降溫金屬，使鑄件局部性急速凝固的方法。

該等方法，係藉由於樹枝狀結晶成長前使其凝固，而使晶粒微細化之方法。

又，實施(B)之鑄造後的微細化之已知方法，有：

(e) 藉由在鑄塊等熔融固化合合金材施以適當之加工（壓延、伸線、鍛造等）所賦予之應變能的一部份，蓄積於金屬內，利用該能量之增加使再結晶核增加，以該能量為驅動力而進行晶粒的微細化（例如，參照專利文獻 2）。

(f) 藉由施加適當之應變能於鑄塊等熔融固化合合金材並施以加熱處理，以該加熱釋放蓄積能，其結果出現再結晶粒。

專利文獻 1：日本特開 2004-100041 號公報。

專利文獻 2：日本特開 2002-356728 號公報。

【發明內容】

然而，(a)之方法中，由於使晶粒微細化所必須之微細化元素的添加量增多，而微細化元素之大量添加，有對銅

合金原本性質造成不良影響之虞。亦即，銅合金之構成元素，係以具有因應該銅合金之用途等之特性來加以選擇、決定者，但將如此決定之構成元素所構成的銅合金（以下稱為「被改質銅合金」）藉由(a)之方法使晶粒微細化改質而成的銅合金（以下稱為「改質銅合金」），其晶粒微細化對被改質銅合金所造成之特性改善效果與特性提昇效果、以及因微細化元素之大量添加而對被改質銅合金所造成之不良影響，兩者相比，後者之不良影響較大，以致無法整體改善、提昇改質銅合金的特性，是其問題點所在。

又，(b)、(c)之方法，兩者皆有大規模且耗時等問題，連續作業以鑄造大量形狀一定之大型鑄錠之情況暫且不談，但於製造小型且形狀複雜之鑄件品時則當然不適用。因此，並未實現凌駕上述鑄造製程之問題程度的有效微細化，於工業上之優點少。又，(d)之方法，則有下述問題。亦即，壓鑄法等急速凝固法，大幅受限於其所適用之凝固形狀及生產型態，而使用降溫金屬之急速凝固法，其係局部性者，有設置場所等之限制，而且可微細化之程度也小。

再者，(e)、(f)之方法，與於凝固時謀求晶粒微細化的(a)~(d)方法，基本上為不同之技術，其係經由前階段之凝固過程後，重新加入能量，而須有加入能量之設備（例如，壓延機、伸線機、或鍛造機）始能達成晶粒微細化之技術，故實現微細化所需之能量、初期及運行成本增大。

本發明之目的在於提供一種改質銅合金之鑄造方法，其不會產生該習知方法之問題，而能於熔融固化時進行晶

粒微細化。

熔融固化時之晶粒微細化，其由熔融液結晶出之初晶的生成，係藉由大幅超越樹枝狀結晶成長來達成。本發明人等，努力研究之結果發現，於銅合金中，在 P 的存在下添加極微量之 Zr，將 Zr 與 P 之配合比 (P/Zr) 控制於適當的範圍內時，可顯著促進初晶之 α 相結晶的生成速度，而且發現熔融固化時之晶粒顯著地被微細化。再者，發現若於凝固時發生包晶反應或共晶反應，而於初晶 α 相之周圍結晶出 β 相時，則更多的晶粒產生微細化。又，並發現藉由固相內反應，於 α 相基質內 β 相若相變化成 κ 、 γ 、 δ 、 μ 相時，則晶粒之微細化又更進一步。

另外，由於 Zr 係活性且高熔點金屬，故難以控制於既定之狹窄的添加量範圍內，即使 Zr 以既定量添加於銅合金中，而若銅合金中之 Zr 因氧化或硫化而消耗掉時，則該 Zr 已經無法對晶粒微細化有任何效果。另一方面，添加多量之 Zr，不僅使晶粒微細化效果達飽和，且反而喪失微細化功能使晶粒變大，並且損及電性、熱傳導性等特性。除此之外，含有多量 Zr 之銅合金構件，於回收再利用時（各式各樣之製程（材料-製品化）、廢棄製品等），其再熔解之際，根據熔解時之環境氣氛或使用原料，由於 Zr 會產生多量之氧化物、硫化物，而無法製作良好之鑄造物。

又，為了於非常狹窄之範圍內控制 Zr，於具備能創造非氧化性環境氣氛、真空之特殊裝置等的熔解爐內，使用不受污染之原料材的話，或許可較容易達成，但該等裝置

係高價者，若使用該等裝置，大致上都有花費大量能量及時間之問題。再者，若考量終端使用者之鑄造，為了在對原本微細化有效的形態下使母材中含有極微量之最低必要限度的 Zr，須特別注意 Zr 之添加方法。

因此，本發明人等經努力研究之結果，發現一種鑄造方法，即使不使用具備特別裝置等之熔解爐，亦可使 Zr 不以氧化或硫化之狀態殘存於熔融液中。亦即，關於 Zr 之銅合金熔融液之添加，通常係以 Cu-Zr 之形態添加，但為了使 Zr 在對微細化有效之狀態下殘存於熔融液中，Zr 以不會氧化或硫化之狀態殘存於熔融液中是必要的，故發現必須以 Cu-Zn-Zr 或 Cu-Zn-P-Zr 之母合金的型態添加。

亦即，本發明係由 Cu：40~80%、Zr：0.5~35%、剩餘為 Zn 所構成之合金、或再加入 P 而成為由 Cu：40~80%、Zr：0.5~35%、P：0.01~3%、剩餘為 Zn 所構成之合金之銅合金鑄造用母合金。

本發明之母合金，為了使 Zr 容易殘留於熔融液中，較佳為，再含有選自 Mg：0.01~1%、Al：0.01~5%、Sn：0.1~5%、B：0.01~0.5%、Mn：0.01~5%、及 Si：0.01~1% 所構成群中之 1 種元素。特別是，以 Cu 為 50~65%、Zr 為 1~10% 組成上述母合金時，由於可降低熔點、也可迅速溶解於熔融液中，故為更佳。

藉由使用本發明之母合金，由於即使是微量 Zr 的添加亦不會受到氧化或硫化之影響，可於熔融液凝固時與 P 並

存金屬 Zr，所以可結晶出初晶 α 相，而容易進行晶粒微細化。

又，藉由本發明，於鑄造含有 Zr 與 P 之銅合金熔融液以製造銅合金時，至少以 Cu-Zn-Zr 或 Cu-Zn-Zr-P 之合金之母合金來添加 Zr，而可鑄造改質銅合金，於上述鑄造方法，對銅合金熔融液來說，由於容易控制結晶微細化所必須之熔融液中金屬 Zr 濃度為 5ppm 以上，較佳為 20ppm~500ppm，故能有效率地結晶出初晶 α 相，以進行晶粒微細化。

【實施方式】

本發明係提供由 Cu：40~80%、Zr：0.5~35%、剩餘為 Zn 所構成之合金、或再加入 P 而成為由 Cu：40~80%、Zr：0.5~35%、P：0.01~3%、剩餘為 Zn 所構成之母合金，而各合金成分之限定理由係如下所述。

Cu：由於係銅合金之母合金，故為主要元素。然而，若僅於純 Cu（熔點：1083 度）添加 Zr，並不太能使融點下降（母合金之熔化費時：結果造成 Zr 的損失、增進合金內 Zr 氧化物之形成，而變成無效之 Zr）。又，僅 Cu，無法防止母合金熔解中之 Zr 的損失、及合金內 Zr 氧化物之形成。為了防止 Zr 之氧化損失、硫化損失、及合金內 Zr 氧化物之形成，添加元素是必要的。然而，即使添加其他合金元素（Zn），若 Cu 超過 80%，則對於上述 3 點（熔點、Zr 損失、有效 Zr 之存在）仍不足夠。但是，當材料

之合金系中不含 Zn 時，則必然成為高 Cu—低 Zn。

另一方面，下限量定為：40%，係因若 Cu 量未滿 40% 則熔點（液相線溫度）幾乎不會下降，且反而會生成高熔點之 Zr 化合物。又，若降低 Cu 量，亦即剩餘部分的 Zn 量變得過多時，則製造母合金時，Zn 會過度蒸發，使得熔解溫度無法上升，而難以製造母合金。

Zr：係凝固時之微細化元素，佔有重要的地位。藉由合金化，會使得熔點（液相線溫度）下降。亦即，Zr 之熔點為 1850 度、Cu—Zr 中間合金為 1000~1120 度，而銅合金其液相線溫度為 870~1050 度、熔解溫度為 950~1200 度、澆鑄溫度為 890~1150 度。作為母合金須為銅合金之液相線以下。又，若 Zr 於氧化性環境氣氛熔解時，則溶解的同時，Zr 之損失也開始發生。若熔解費時，則無法成為既定之 Zr 量。因此，熔點愈低愈佳。

Zr 之下限，考量經濟上的問題與裝入所須花費的工夫等，估計為所需量 0.005% 的 100 倍而定為 0.5%。Zr 之上限，雖然 Zr 多一點較佳，但是熔點會降不下來。考量須為液相線溫度以下，而定為 35%。較佳之範圍為 1~20%，更佳為 1~10%，最佳為 2~6%。

Zn：藉由 Zn 之添加，可形成 Zr、Zn 與 Cu 之低熔點金屬間化合物，熔點會變得低於基質部。接著，於熔融液中存在有氧，該氧於 Zr 氧化物形成前，少部分會形成 Zn 的氧化物而減低熔融液中之氧量，而防止 Zr 之氧化損失與 Zr 之氧化。因此，雖根據熔融液之氧濃度而有所不同，但

以 $Zr < Zn$ 為佳。更佳為 $2Zr < Zn$ ，最佳為 $3Zr < Zn$ 。然而，需根據雜質濃度之容許 Zn 量，將 Zr 與 Zn 之量調整成適當之關係。因此，最佳模式組成係 $Cu\ 50\sim 65\%$ 、 $Zr\ 1\sim 10\%$ （ $2\sim 6\%$ ）、剩餘為 Zn 。熔點溫度降得最低，且母合金中之 Zr 熔解時，較 Zr 多之 Zn 會同時熔解，藉此，可防止 Zr 之氧化損失，並可防止 Zr 氧化物之形成。

P ：雖為必須元素，但是亦可不為 $Cu-Zr-P-Zn$ 之合金元素、而以 $Cu-P$ 之形態添加。其添加量，為 $Cu-P$ 時，使用 $Cu-7\sim 20\%P$ ，較佳為 $Cu-10\sim 15\%P$ ，而為 $Cu-Zr-P-Zn$ 時，係使用 $Cu-Zr-0.01\sim 3\%P-Zn$ ，但應注意於熔融液凝固時須滿足下述之 P/Zr 關係式。又，特別是，當以 $Cu\ 50\sim 65\%$ 、 $Zr\ 1\sim 10\%$ 組成上述母合金時，因為可降低熔點，實現迅速熔解於熔融液中，故為較佳。

本發明之母合金，較佳為，再進一步含有選自 $Mg: 0.01\sim 1\%$ 、 $Al: 0.01\sim 5\%$ 、 $Sn: 0.1\sim 5\%$ 、 $B: 0.01\sim 0.5\%$ 、 $Mn: 0.01\sim 5\%$ 、及 $Si: 0.01\sim 1\%$ 所構成群中之至少 1 種元素。

該等可使 Zr 金屬間化合物之熔點更降低，並使基質之 $Cu-Zn$ 之熔點下降。又，可防止 Zr 之氧化損失、硫化損失。 Mg 、 Mn 、 Al 有防止硫化損失之效果。限定添加量的理由，下限係用以防止 Zr 之氧化損失所必須的量，而上限，係由於有時反而使熔點變高，而即使添加所需量以上亦無法得到與其相稱之效果。

又，若於 Zr 裝入前，使熔融液中含有 $0.005\text{mass}\%$ 以上之 Mg 時，熔融液中之 S 成分會以 MgS 之形態被去除或

固定。然而，若添加過多 Mg，會與 Zr 同樣地氧化，而產生氧化物之捲入等鑄造缺陷。至於 Mn，雖不如 Mg 之程度，但亦具有除去 S 成分之作用。Sn，雖然單獨加入時對微細化效果的影響小，但是於 Zr 與 P 之存在下，可發揮顯著的微細化功能。雖然 Sn 可使機械性質（強度等）、耐蝕性、耐磨耗性提昇，而且更具有將樹枝狀結晶臂切斷、使晶粒粒狀化且微細化之功能，但相關功能於 Zn 之存在下特別能顯著發揮。又，藉由 Sn 之添加而生成之 γ 相可抑制於熔融固化後之晶粒的成長，有助於晶粒的微細化。然而，若 Sn 超過 5%，則可能會形成熔點超過 1000 度之高熔點 Zr-Sn-Cu 之金屬間化合物，故以滿足 $\text{Sn} < \text{Zn}$ 較佳。Al，係謀求熔融液流動性之提昇與 Zr 氧化、硫化損失之防止，可給予藉由共同添加 Zr 與 P 之鑄造階段中晶粒顯著微細化效果良好的影響。又，Al 與 Sn 相同，具有將樹枝狀結晶臂切斷、使晶粒粒狀化之功能，且可使強度、耐磨耗性等提昇。

上述母合金，可以下述方法製造。

於非氧化性環境氣氛中將純 Cu 溶解，其次添加 Zn 以脫氧。此時的 Zn 濃度，由於熔融液溫度與 Zn 蒸氣壓之關係，控制為 3~25%。將熔融液的溫度加熱至 1100~1200 度，裝入既定量之市售的 Cu-10~60%Zr，最後加入低熔點的 Zn。副成分之 B、Mg（活性金屬），則與最後的 Zn 同時或於其裝入後添加。關於 Sn、Al、Mn、Si（以純 Si 或 Cu-15Si 添加）、P（以 Cu-15P），則可於最初之 Zn

添加後、或與最後之 Zn 同時或在其裝入後，添加既定量。

該等中間合金，係澆鑄為舟形、粒形等形狀，並以連續鑄造製作成棒狀或線狀。或者，製作大型鑄件，以高溫擠壓、或熱軋，製作成線、棒、板、薄板形狀。

該母合金，以一次或連續投入熔解爐、保持爐、餵槽 (tundish) 等，可於既定之 P 存在下確保銅合金熔融液中既定濃度之 Zr。

(以連續鑄造製作棒、線、中空管、大型鑄錠)

基本上，係使 Zr 以外之成分落入既定之合金組成範圍內。考量原料狀況，為了慎重起見，以適當、合金之有效成分範圍 (或雜質濃度以下)，追加裝入脫硫、脫氧用之添加元素：Mg、Sn、Al、Mn、Si，進行脫硫、脫氧。一般而言，為了與大氣隔絕，熔解爐、導管、餵槽、分配器係以木炭被覆。又，關於微細化元素 P，較佳為將不足之部分以 Cu-P (一般而言為 10~15%P) 投入熔解爐中。

Zr 之添加方法有下列 2 種方法。又，根據合金之種類 (熔點、添加元素等)，選擇 Zr 濃度、含有副成分之 Zr 母合金。

首先，將母合金裝入熔解爐至 Zr 為既定量。之後，進行鑄造。然而，為使鑄造 (半連續鑄造) 全部結束，會花費一些時間而於熔解爐等 Zr 會氧化損失。為了補足該部分，在澆鑄前一刻之餵槽、分配器中，將 Zr 不足之部分，以數毫米 ~ 20mm 左右大小之粒狀母合金、或線狀、棒狀之母合金，連續地或每隔一段時間追加添加。此時之母合

金，應當選擇熔點較合金之澆鑄溫度低者。母合金至少為於餵槽、分配器內不攪拌而可於 1 分鐘以內完全溶解者，如此，若事先計算鑄造中之溶解損失，則能精確地添加 Zr。

其他之方法，係將脫氧、脫硫後與添加完 P 的熔融液，將其注入餵槽、或分配器中，首先於此時添加母合金使 Zr 濃度為既定量。邊進行連續鑄造，邊將數毫米～20mm 左右大小之粒狀、線狀或棒狀之母合金連續裝入餵槽或分配器。若必要 Zr 量為 50ppm，5%Zr 之母合金，於計算上僅不過添加 1/1000 而已，所以完全沒有問題。餵槽或分配器中之母合金添加，Zr 較佳為添加與損失量相當之量，例如，額外添加 1～40%。

又，於連續裝入時，由於儘速熔解為第 1 要件（第 2 為不氧化），故較佳為含有 1～10%Zr、且 Cu 濃度為 50～65% 者，且在適當合金中具有降低熔點之副成分之母合金較佳。另一方面，置入熔解爐時，儘速熔解雖然也很重要，但是減少 Zr 的損失、不使 Zr 成為氧化物及/或硫化物的型態是較重要的。

（低壓鑄造、壓鑄、熔融液鍛造（供水金屬零件、水錶等）之場合）

此種型式之鑄造方法，具有密閉度較佳之熔解爐，多為一邊製作鑄造物，一邊配合製成之鑄造物將原料依序追加裝入之型式的熔解爐。又，一次同時裝入原料時，會使熔解爐之溫度下降而導致鑄造溫度降低，故除早、中、晚等作業之交接部分以外，一般不進行批次式之原料裝入。

亦即，慣例上係固定的進行少量之原料裝入以減小溫度變化。此連續作業亦大致分為 2 種方法。

其一，係以未含 Zr 之原料材 + 母合金，裝入以成為既定之 Zr 量的方法。於此場合，母合金係使用粒狀物、棒材、線材、舟形材等切割成既定長度者。又，於澆道等大致不會發生氧化、硫化之依序產生的製程碎屑、不良製品，於連續作業中亦積極地使用。於此場合，考量碎屑中所含之 Zr 量來添加母合金。又，以廢棄製品等作為原料時，係使用於作業之連續部份，於此場合，係以 Mg 或 Al 等將熔融液充分地脫氧、脫硫後，再添加 Zr 之母合金。

其他，係定期裝入合金中含有既定量之 Zr（已考慮 Zr 之損失部分）的鑄錠。

（砂模鑄造等批次型式之場合）

由於係以大型鑄造爐一次熔解，故基本上與上述製程相同。不同的部分，係連續式鑄造與批次製造之差別。最後，多為將熔融液取至取出容器，再將熔融液注入砂模之型式。以充分脫氧、脫硫後之熔融液將母合金裝入於熔解爐中，或以取出容器將母合金裝入。

本發明之鑄造方法，若於 P 之存在下添加微量的 Zr，則結晶出初晶 α 相，於凝固時引起包晶反應或共晶反應，適用於晶粒微細化之銅合金，具體而言，可舉例如 Cu-Zn、Cu-Zn-Si、Cu-Zn-Sn、Cu-Zn-Al、Cu-Zn-Pb、Cu-Zn-Bi、Cu-Zn-Si-Mn、Cu-Zn-Si-Pb、Cu-Zn-Si-Sn、Cu-Zn-Si-Al、Cu-Zn-Sn-Pb、Cu-Zn

- Sn - Bi、Cu - Zn - Sn - Al、Cu - Sn、Cu - Sn - Pb、Cu - Sn - Bi、Cu - Al、Cu - Al - Si、Cu - Si、Cu - Cr、Cu - Pb、Cu - P、及 Cu - Te，對於各銅合金，將下表 4 所記載之母合金在上述之配合組成比的範圍加以調整來使用。特別是，使用上述母合金時，要注意事先進行熔融液的脫氧及脫硫、熔解溫度、鑄造溫度、且必須注意減少母合金的損失。

相關銅合金中，較佳為，於 P 之存在下（較佳為，0.01 ~ 0.35mass%之存在下），添加微量之 Zr（亦即，5ppm 以上，較佳為 20ppm 以上 500ppm 以下）。

Zr，當單獨時，雖然與其他一般之添加元素相同，僅不過可謀求銅合金晶粒微細化而已，但是若為與 P 共存之狀態則可發揮極有效之微細化功能。該功能，當 Zr 量為 5ppm 以上即可發揮，但是添加 10ppm 以上的 Zr 則可顯著發揮微細化功能，而添加 20ppm 以上的 Zr 則可更顯著發揮。因此，Zr 的含量為 5ppm 以上是必要的，特別是，使 Zr 的含量為 10ppm 以上是較佳的，而更佳為使 Zr 的含量為 20ppm 以上。只是，在 P 的存在下因 Zr 而發揮的晶粒微細化功能之 Zr 量的最小值，係與基質的組成有很大之相關。例如，於 Cu - Sn 系合金、Cu - Sn - Zn 系合金、Cu - Sn - Zn - Pb 系合金、Cu - Sn - Zn - Bi 系合金、Cu - Si、Cu - Si - Zn 系合金、Cu - Zn 系合金、Cu - Zn - (Bi、Pb) 系合金、Cu - Al 系合金、Cu - Zn - Al 系合金、Cu - Zn - Al - Sn 系合金、Cu - Zn - Al - Sn - (Bi、Pb) 系合金以及 Cu

- Zn-Al-(Bi、Pb)系合金，Zr 量為 5ppm 即可發揮有效之微細化功能，但是於接近純 Cu 的組合之銅合金（例如， $[Zn] + 3 \times [Sn] + 5 \times [Si] + 3 \times [Al] + 0.5 \times [Bi] + 0.5 \times [Pb] < 15$ 之銅合金），為了發揮有效的微細化功能，Zr 量以 50ppm 以上為佳。

另一方面，若 Zr 量超過 0.3mass%，不論其他構成元素之種類、含量，由於 Zr 而使微細化功能飽和。另外，由於 Zr 與氧之親和力非常強，故於大氣中熔融時、或以碎屑材作為原料使用時，容易變成 Zr 之氧化物、硫化物，而當添加過多的 Zr 時，於鑄造中會產生氧化物、硫化物的捲入。為了避免該情形，雖然考慮在真空或完全惰性氣體環境氣氛中熔解、鑄造，但若如此，則無泛用性，且添加 Zr 作為主要微細化元素之改質銅合金，成本會大幅增加。考量相關問題，則於改質銅合金中，為了不形成氧化物、硫化物之形態，使 Zr 的添加量為 500ppm 以下是較佳的、300ppm 以下更佳、200ppm 以下為最佳。

又，若使 Zr 量落於此範圍，以改質銅合金為再利用材而於大氣中熔解，亦會減少 Zr 之氧化物或硫化物之生成，而可再度製得健全之改質銅合金，且可容易地轉化成被改質銅合金。

又，鑄造物，係將 Zr 以粒狀物、薄板狀物或作成該等形狀之中間合金物的形態於澆鑄前一刻添加，藉此，於鑄造時添加不會變成氧化物或硫化物形態之 Zr 是較佳的。亦即，因為 Zr 如上述係易氧化者，故於鑄造時於澆鑄前一刻

添加為佳，於此場合，由於 Zr 之熔點較該銅合金之熔點高 800~1000 度，故使用粒狀物（粒徑：2~50mm 左右）、薄板狀物（厚度：1~10mm 左右）或作成該等粒狀物、薄板狀物之中間合金物之相近於該銅合金的熔點、且含有多量必要成分之低熔點合金的母合金係較佳的。

另一方面，P 與 Zr 同樣地，單獨時僅不過可謀求鑄造構造之微細化而已，但是在與 Zr 或 Zr、Si 的共存下，則可發揮顯著之微細化功能。該微細化功能，雖然當 P 量為 100ppm (0.01mass%) 以上即可發揮，但是不與 Si 共同添加時，藉由使 P 量為 300ppm 以上才可顯著發揮，而與 Si 共同添加時，藉由使 P 量為 200ppm 以上即可顯著發揮，而 300ppm 以上則可更顯著發揮。

一方面，當 P 量為 0.35mass% 以上則該功能即飽和，但於將 P 作為微細化元素添加之鑄造方法，為了不給該合金原本的特性造成不良影響而將晶粒有效地微細化，P 量為 0.25mass% 以下是較佳的，0.2mass% 以下更佳，0.15mass% 以下為最佳。

又，結晶微細化中，若存在有 Zr 與 P 之金屬間化合物，則該等之含量間以滿足 $0.5 < P/Zr < 150$ 之關係為佳， $1 < P/Zr < 50$ 更佳， $1.2 < P/Zr < 25$ 又更佳。藉此，於凝固時使初晶 α 相結晶出，並且藉包晶反應及共晶反應使 β 相結晶出，而可達成結晶微細化。

本發明，係於鑄造階段實現晶粒微細化，故係改善銅合金之高溫加工性者，而於鑄造後進行壓延、鍛造、擠壓、

伸線等加工時，可良好地進行該加工。

藉由本發明之方法，以鑄造（以砂模鑄造、模具鑄造、低壓鑄造、連續鑄造、壓鑄、擠壓、脫蠟等精密鑄造、半熔融凝固法（semisolid）或藉由熔融液鍛造所製得之鑄件製品、鑄塊、鑄錠、扁塊等）方法，可謀得銅合金鑄造物之強度提昇（與被改質銅合金相比，強度、安全限應力提昇 10%~20% 以上，延伸等亦為同程度以上）、脆性之減低、薄壁化、輕量化、韌性之提昇、衝擊特性之提昇、延展性之提昇、鑄造缺陷（多孔質部位、縮孔、孔洞、龜裂等）之減少等，可製得複雜形狀、或極端大型、小型之高品質鑄造物。

又，藉由本發明，特別是，關於以模具鑄造或連續鑄造之鑄造物（鑄件製品），由於具有與被改質銅合金之高溫擠壓材或拉伸材同程度之晶粒粒度、強度，故可作為該等擠壓材、拉伸材（或以該等作為原材料之鍛造材）之代用品使用，可省略擠壓等加工製程，而能謀求大幅度降低製作成本、及省能源化。

任一鑄造方法中，為了於熔融固化時有效地進行晶粒微細化，熔融固化時之初晶以 α 相為佳，並且，較佳為，剛剛熔融固化後之相組織具有面積比率 95% 以下之 β 相、且熔融固化後之常溫狀態下之相組織具有面積比率 50% 以下之 β 相。更佳為，常溫狀態下之相組織中 β 相為 20% 以下，且 β 相以相變態為 α 、 κ 、 γ 、 δ 、 μ 相為佳。又，若於剛剛熔融固化後之高溫狀態下存在有適當量之既定相（ β 相、 κ 相、

γ 相、 δ 相中之 1~3 相)，則由於 β 相、 κ 相、 γ 相之存在而抑制 α 晶粒之成長，而有效地進行晶粒微細化，故剛剛熔融固化後之高溫狀態下之相組織，較佳為，含有 β 相、 κ 相、 γ 相、及 δ 相以面積比率計（合計）5~95%。熔融固化後之常溫狀態下之相組織，較佳為，含有選自 α 相、 β 相、 κ 相、 γ 相、 δ 相及 μ 相中之 1 相~4 相。此外，熔融固化後之常溫狀態下可見之 κ 相、 γ 相、 δ 相、及 μ 相，係不會對晶粒微細化造成不良影響。但是，於含有 Zn 及 Si 之銅合金時，該等相之存在對微細化效果有良好的影響，特別是，當 κ 相及/或 γ 相較多時微細化效果尤其顯著。又， β 相較多時（例如，常溫下 β 相之面積比率超過 10%之相組織），鑄造物（模具鑄件等）之耐蝕性及延展性會發生問題，但該問題可藉由對鑄造物施以適當之熱處理（例如，以 400~600 度、10 分~4 小時之條件實施熱處理）來解決。亦即，係可藉由熱處理使 β 相消失或切斷。藉由該熱處理使 β 相消失或切斷，當晶粒越微細時可以越有效地進行。

又，為了使巨觀結構及微觀結構中晶粒皆能快速微細粒狀化，熔融固化時固相之二維形態及熔融固化後常溫狀態下之晶粒或 α 相之二維形態，較佳為，樹枝狀結晶臂被切斷、而且成為圓形或與其相近之非圓形。亦即，該等二維形態，較佳為，樹枝狀結晶臂被切斷之形狀、圓形、橢圓形、十字形、針狀形或多角形之形狀。特別是，被強烈期盼形成上述二維形態近似圓形、且微細之鑄造構造的鑄造物（含鑄塊、鑄錠、扁塊、壓鑄等之鑄造品、熔融鍛

造品等)，其中之固相為樹枝狀結晶臂之網狀狀態時，則熔融液之流動性變差，且於鑄造物產生多孔質部位、縮孔、氣孔、鑄造龜裂等大缺陷，但若上述二維形態成為圓形或與其相近之形狀而固相產生粒狀化時，則微觀之流動性大幅提昇，而可製得優良品質之鑄造物。該流動性（熔融液流動性）之提昇，特別是，使用以半熔融狀態（固相＋液相）成形之半熔融鑄造法或半熔融鍛造法時，會產生有益及實用之效果。例如，關於半熔融鍛造法所使用之材料，可不需要前處理之微細化處理（例如，以螺桿、電磁感應攪拌、或熱加工（熱擠壓、拉伸等）等之晶粒微細化處理），因此，特別適用於觸變鑄造（thixocasting）。又，晶粒為接近圓形之微細形態時，對因熔融固化時及其後之熱應變等所引起之龜裂，有很大之耐性，且作為鑄錠使用時，高溫時之變形能力也很優異，即使是難熱加工材亦不會產生龜裂而可容易製得。

一般而言，鑄件（銅合金材料之熔融固化物）之晶粒的尺寸，除了急冷凝固者或施加上述電磁攪拌等特殊技術者以外，較以施加應變能之壓延等後製程所製得之材料的晶粒尺寸來得大，為其 10 倍以上。亦即，由於為了將晶粒微細化而使用了巨大的能量，故微細化是當然的。因此，在鑄造構造（熔融固化時）使晶粒微細化者、與前文所述之(e)、(f)之藉由鑄造後的製程使晶粒微細化者、將兩者以同樣方法處理，於技術常識上很明顯的為不適當。然而，如於後述實施例所明白者，於鑄造階段使晶粒微細化之本

發明之改質銅合金，其晶粒尺寸，與藉由擠壓、拉伸、或壓延微細化之銅合金大致相同，機械強度亦大致相同甚至更高。如此，不過只是將既定組成熔解再固化之鑄造物，卻具有再將該鑄造物施加壓延等大能量之加工物同等程度之機械強度，故是值得矚目的。

又，鑄造物之安全限應力（熔融固化後之狀態下鑄塊等之 0.2%安全限應力），藉由晶粒微細化，較以相同鑄造條件鑄造之被改質銅合金高 10%以上（較佳為 20%以上，更佳為 30%以上，最佳為 40%以上）。

（母合金之製造）

以上述母合金之製造方法，製造下表 1~表 3 所示之母合金。

下述表 1 中，合金 1：係對 76Cu-3Si-21Zn 合金，於計算下添加 75ppmZr+0.06%P，最佳（不會成為氧化物、硫化物之形態）Zr 量，係定為 25~75ppm。

下述表 2 中，合金 2：係對 73Cu-25.5Zn-1.5Sn 合金，於計算下添加 100ppm Zr+0.06%P，最佳（不會成為氧化物、硫化物之形態）Zr 量，係定為 40~100ppm。

下述表 3 中，合金 3：係對 90Cu+10Sn 合金，於計算下添加 200ppm Zr+0.06%P，最佳（不會成為氧化物、硫化物之形態）Zr 量，係定為 120~200ppm。

【實施例 1】

於電爐，使用電解 Cu、電解 Zn、電解 Sn、Cu-15%Si 合金為約 3 kg，依熔點高低的依序熔解 Cu、Cu-15%Si、

Zn、Sn，最後添加 Cu-15P，設定最終熔融液之溫度使成為各合金之液相線溫度+約 100 度（合金 1 為 970 度、合金 2 為 1040 度、合金 3 為 1120 度），保持 5 分鐘後，以最後成為既定量之 Zr 的方式，添加表 1~表 3 所示之 Zr 母合金，以石墨棒攪拌 10 秒後，保持 1 分鐘，最後再以石墨棒攪拌約 5 秒後，澆鑄於 $\phi 40 \times 2501$ 或 $35t \times 65w \times 2001$ 之模具。

又，作為比較例，添加既定量之 Cu-35Zr、Cu-50Zr 合金。

又，對於某些合金，延長保持時間。

各母合金，係使用切割成邊長 5mm 之立方體、再進一步切割成既定量者。

澆鑄溫度，一般通常為液相線溫度加上 30~150 度，若過高則易發生龜裂等鑄造缺陷。熔解溫度，考量導管等之溫度下降，一般為澆鑄溫度再加上 50 度之溫度。過度地提昇溫度，將造成能源之浪費。

製成之鑄件，從澆注口與底部（上、下）起切除 40mm，將其表面研磨後，以硝酸使巨觀結構顯現，使用實物大 $\times 7.5$ 倍之放大鏡，以 JIS 之比較法測定晶粒之尺寸。

圖 1，係使用表 1 所示試樣 No.1 之母合金（62Cu-3Zr-35Zn）所鑄造之 76Cu-3Si-21Zn 鑄造品，以硝酸處理其表面，再以 7.5 倍放大鏡觀察之巨觀結構圖，圖 2，係使用表 1 所示試樣 No.1 之母合金所鑄造之 76Cu-3Si-21Zn 鑄造品，以過氧化氫及氨水處理其表面再以金屬顯微

鏡觀察之微觀結構圖。該鑄造合金中，晶粒粒度為 $50\mu\text{m}$ 以下，可了解鑄造合金已經微細化。

又，圖 3，係使用表 1 所示試樣 No.13 之母合金 (50Cu - 50Zr) 所鑄造之 76Cu - 3Si - 21Zn 鑄造品，以硝酸處理其表面再以 7.5 倍放大鏡觀察之巨觀結構圖，圖 4，係將使用試樣 No.13 之母合金所鑄造之 76Cu - 3Si - 21Zn 鑄造品，以過氧化氫及氨水處理其表面再以金屬顯微鏡觀察之微觀結構圖。該母合金中之晶粒粒度為 $150\mu\text{m}$ 。

【表 1】

於 76Cu - 3Si - 21Zn 合金計算下添加 75ppmZr + 0.06%P

No.	母合金之種類%					鑄造結果		備註
	Cu	Zr	Zn	其他		Zr	晶粒粒度 μm	
1	62	3	35		0	69	$50\mu\text{m}$ 以下	
2	61	0.9	38.1		0	71	$50\mu\text{m}$ 以下	
3	58	6	36		0	68	$50\mu\text{m}$ 以下	
4	76	3	21		0	67	$50\mu\text{m}$ 以下	
5	44	31	25		0	60	$50\mu\text{m}$ 以下	
6	55	12	33		0	65	$50\mu\text{m}$ 以下	
7	60	4	35.5	Mg	0.5	71	$50\mu\text{m}$ 以下	
8	58	6	34	Al	2	70	$50\mu\text{m}$ 以下	
9	60	4	35.4	Si	0.6	71	$50\mu\text{m}$ 以下	
10	60	4	35.7	B	0.3	71	$50\mu\text{m}$ 以下	
11	57	6	35	Mn	2	68	$50\mu\text{m}$ 以下	
12	55	4	40	P	1	70	$50\mu\text{m}$ 以下	
13	50	50	0		0	12	200	一部份母合金未溶解
14	50	50	0		0	32	150	底部: $100\mu\text{m}$ 、澆注口: $200\mu\text{m}$ 保持時間延長為 3 分鐘
15	65	35	0		0	15	150	一部份母合金未溶解
16	65	35	0		0	43	$125\mu\text{m}$ 以下	底部: $50\mu\text{m}$ 、澆注口: $200\mu\text{m}$ 保持時間延長為 3 分鐘

【表 2】

於 73Cu - 25.5Zn - 1.5Sn 合金計算下添加 100ppm Zr
+ 0.06%P

No.	母合金之種類%					鑄造結果		備註
	Cu	Zr	Zn	其他		Zr	晶粒粒度 μm	
17	62	3	35		0	90	50 μm 以下	
18	61	0.9	38.1		0	89	50 μm 以下	
19	58	6	36		0	87	50 μm 以下	
20	76	3	21		0	86	50 μm 以下	
21	44	31	25		0	76	50 μm 以下	
22	55	12	33		0	82	50 μm 以下	
23	60	4	35.5	Mg	0.5	90	50 μm 以下	
24	58	6	34	Al	2	92	50 μm 以下	
25	60	4	33	Sn	3	89	50 μm 以下	
26	57	6	35	Mn	2	90	50 μm 以下	
27	55	4	40	P	1	91	50 μm 以下	
28	50	50	0		0	27	300	一部份母合金未熔解
29	50	50	0		0	55	1000	底部:500 μm 、澆注口:150 μm 保持時間延長為 3 分鐘
30	50	50	0		0	53	275	底部:150 μm 、澆注口:400 μm 保持時間延長為 3 分鐘 再實驗
31	65	35	0		0	57	175	底部:100 μm 、澆注口:250 μm

【表 3】

於 90Cu + 10Sn 合金計算下添加 200ppm Zr + 0.06%P

No.	母合金之種類%					鑄造結果		備註
	Cu	Zr	Zn	其他		Zr	晶粒粒度 μm	
32	62	3	35		0	178	50 μm 以下	
33	61	0.9	38.1		0	182	50 μm 以下	
34	58	6	36		0	173	50 μm 以下	
35	76	3	21		0	176	50 μm 以下	
36	44	31	25		0	157	50 μm 以下	
37	55	12	33		0	166	50 μm 以下	
38	60	4	35.5	Mg	0.5	176	50 μm 以下	
39	58	6	34	Al	2	180	50 μm 以下	
40	60	4	33	Sn	3	179	50 μm 以下	
41	57	6	35	Mn	2	178	50 μm 以下	
42	55	4	40	P	1	181	50 μm 以下	
43	50	50	0		0	75	400	一部份母合金未熔解
44	50	50	0		0	118	250	底部:100 μm 、澆注口:400 μm 再實驗
45	65	35	0		0	115	175	底部:100 μm 、澆注口:250 μm

【實施例 2】

對表 4 所示之各合金系，將具體組成之合金調整成使銅合金滿足 $60 < \text{Cu} - 3.5\text{Si} - 1.8\text{Al} - 0.5\text{X} + 0.5\text{Y} + \text{Mn} < 90$ 之關係（其中，X 為 Sn、Sb、As、Mg；Y 為 Pb、Bi、Se、Te、Cr；較佳為 62~71，更佳為 63~67），鑄造時，將右邊之代表母合金在本發明之範圍內作調整、添加。鑄造後之結構，與實施例 1 同樣地，由澆注口與底部（上、下）

起切除 40mm，將其表面研磨後，以硝酸使巨觀結構顯現，使用實物大×7.5 倍之放大鏡，以 JIS 之比較法測定晶粒之尺寸。任一晶粒粒度皆為 50 μ m 以下。

【表 4】

微細化合物之代表組成

合金系	Cu	Zn	Si	Sn	Al	Pb	Bi	Mn	Cr	P	Te	代表使用母合金
Cu-Zn	70	剩餘										Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-B
Cu-Zn-Si	76	剩餘	3									Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Si
Cu-Zn-Si **2	79	剩餘	3.8									同上
Cu-Zn-Sn	69.5	剩餘		1.2								Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Sn
Cu-Zn-Sn **2	78	剩餘		2.5								同上
Cu-Zn-Al	77	剩餘			2							Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Al
Cu-Zn-Pb	63	剩餘				1						Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Mg
Cu-Zn-Bi	63	剩餘					1					Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Mg
Cu-Zn-Si-Mn	73	剩餘	4					3				Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Mn
Cu-Zn-Si-Mn **2	64	剩餘	1					3				同上
Cu-Zn-Si-Pb	76	剩餘	3			0.1						Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-B
Cu-Zn-Si-Sn	77	剩餘	3	0.4								Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Si
Cu-Zn-Si-Sn **2	75	剩餘	1.5	0.5								同上
Cu-Zn-Si-Al	77	剩餘	3		0.5							Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Al

【表 5】

Cu-Zn-Sn-Pb	64	剩餘		1.5		1					Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Sn
Cu-Zn-Sn-Pb **2	84	剩餘		5		4					同上
Cu-Zn-Sn-Bi	82	剩餘		5			2				Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Sn
Cu-Zn-Sn-Bi **2	63	剩餘		1			1				同上
Cu-Zn-Sn-Al	74	剩餘		1.5	0.5						Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Al
Cu-Sn	90			10							Cu(高)-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu(高)-Zn-Zr-Sn
Cu-Sn-Pb	83			9		8					Cu(高)-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu(高)-Zn-Zr-Sn
Cu-Sn-Bi	89			6			5				Cu(高)-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu(高)-Zn-Zr-Sn
Cu-Al	92					8					Cu(高)-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Al
Cu-Al-Si	93		2		5						Cu(高)-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Al
Cu-Si	97		3								Cu(高)-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Si
Cu-Cr	99								1		Cu(高)-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Mg
Cu-P	99.8									0.2	Cu(高)-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Mg
Cu-Pb	99					1					Cu(高)-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Mg
Cu-Te	99.3									0.7	Cu(高)-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Mg

**代表組成有 2 個之情形

藉由本發明之改質銅合金之熔融凝固方法，可於連續鑄造方法、半熔融鑄造方法、砂模鑄造方法、模具鑄造方法、低壓鑄造法、壓鑄法、脫蠟法、向上連續鑄造法、擠壓法、離心鑄造法、熔接、加襯、被覆、或墊厚法時進行改質銅合金之微細化。

【圖式簡單說明】

圖 1，係將使用表 1 所示試樣 No.1 之母合金（ $62\text{Cu}-3\text{Zr}-35\text{Zn}$ ）所鑄造之 $76\text{Cu}-3\text{Si}-21\text{Zn}$ 鑄造品，以 7.5 倍放大鏡觀察之巨觀結構圖。

圖 2，係將使用表 1 所示試樣 No.1 之母合金所鑄造之 $76\text{Cu}-3\text{Si}-21\text{Zn}$ 鑄造品，以金屬顯微鏡觀察之微觀結構圖。

圖 3，係將使用表 1 所示試樣 No.13 之母合金（ $50\text{Cu}-50\text{Zr}$ ）所鑄造之 $76\text{Cu}-3\text{Si}-21\text{Zn}$ 鑄造品，以 7.5 倍放大鏡觀察之巨觀結構圖。

圖 4，係將使用表 1 所示試樣 No.13 之母合金所鑄造之 $76\text{Cu}-3\text{Si}-21\text{Zn}$ 鑄造品，以金屬顯微鏡觀察之微觀結構圖。

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1.一種改質銅合金之鑄造方法，用含有 Zr 及 P 之銅合金熔融液進行鑄造以製造改質銅合金時，至少以 Cu (40~80%) - Zn (剩餘部分，但不包括 0) - Zr (0.5~35%) 或 Cu (40~80%) - Zn (剩餘部分，但不包括 0) - Zr (0.5~35%) - P (0.01~3%) 之母合金形態添加 Zr 以進行鑄造。

2.如申請專利範圍第 1 項之改質銅合金之鑄造方法，其中，當銅合金熔融液凝固開始時，在 P 之存在下，使熔融液中金屬 Zr 濃度為 5ppm 以上。

3.如申請專利範圍第 2 項之改質銅合金之鑄造方法，其中，Zr 與 P 之含量間，滿足 $0.5 < P / Zr < 150$ 之關係。

4.如申請專利範圍第 2 項之改質銅合金之鑄造方法，其中，於凝固時使初晶 α 相結晶出。

5.如申請專利範圍第 4 項之改質銅合金之鑄造方法，其中，進一步藉包晶反應或共晶反應使 β 相結晶出。

6.如申請專利範圍第 4 項之改質銅合金之鑄造方法，其中，進一步以固相內反應，於 α 相基質內使 κ 相、 γ 相、 δ 相、及 / 或 μ 相析出。

7.如申請專利範圍第 1 項之改質銅合金之鑄造方法，其中，該銅合金熔融液之銅合金係選自由 Cu-Zn、Cu-Zn-Si、Cu-Zn-Sn、Cu-Zn-Al、Cu-Zn-Bi、Cu-Zn-Pb、Cu-Zn-Si-Mn、Cu-Zn-Si-Pb、Cu-Zn-Si-Sn、Cu-Zn-Si-Al、Cu-Zn-Sn-Pb、Cu-Zn-Sn-Bi、Cu-Zn-Sn-Al、Cu-Sn、Cu-Sn-Pb、Cu-Sn-Bi、Cu-Al、

Cu—Al—Si、Cu—Si、Cu—Cr、Cu—Pb、Cu—P、及 Cu—Te 所構成群中之 1 種。

8.如申請專利範圍第 7 項之改質銅合金之鑄造方法，其中，該銅合金熔融液之銅合金滿足 $60 < \text{Cu} - 3.5\text{Si} - 1.8\text{Al} - 0.5\text{X} + 0.5\text{Y} + \text{Mn} < 90$ 之關係（其中，X 為 Sn、Sb、As、Mg；Y 為 Pb、Bi、Se、Te、Cr）。

十一、圖式：

如次頁

十一、圖式：

如次頁