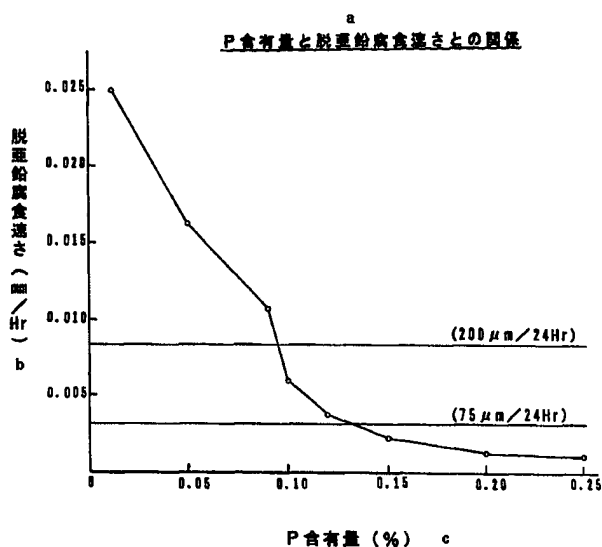




(51) 国際特許分類6 C22C 9/04	A1	(11) 国際公開番号 WO98/45490 (43) 国際公開日 1998年10月15日(15.10.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01624 (22) 国際出願日 1998年4月8日(08.04.98) (30) 優先権データ 特願平9/105312 1997年4月8日(08.04.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 キッツ(KITZ CORPORATION)[JP/JP] 〒261-0023 千葉県千葉市美浜区中瀬一丁目10番1 Chiba, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 溝口忠夫(MIZOGUCHI, Tadao)[JP/JP] 伊藤幸三(ITO, Kozo)[JP/JP] 矢島一明(YAJIMA, Kazuaki)[JP/JP] 〒391-0013 長野県茅野市宮川字小早川7377番地 株式会社 キッツ茅野工場内 Nagano, (JP) (74) 代理人 弁理士 小林哲男(KOBAYASHI, Tetsuo) 〒105-0004 東京都港区新橋六丁目13番9号 鈴昌ビル2階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: COPPER-BASED ALLOY EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE, HOT WORKABILITY, AND RESISTANCE TO STRESS CORROSION CRACKING, AND PROCESS FOR PRODUCING THE COPPER-BASED ALLOY (54) 発明の名称 耐食性及び熱間加工性並びに耐応力腐食割れ性に優れた銅基合金とその銅基合金の製造方法 (57) Abstract A copper-based alloy characterized by being an alloy which has a composition consisting of 58.0-63.0 wt.% copper, 0.5-4.0 wt.% lead, 0.05-0.25 wt.% phosphorous, 0.5-3.0 wt.% tin, 0.05-0.30 wt.% nickel, and the balance consisting of zinc and unavoidable impurities and has homogeneously and finely divided structure so as to have excellent corrosion resistance and hot workability, and by being an alloy which becomes excellent also in resistance to stress corrosion cracking through an appropriate drawing and heat treatment by both of which mechanical properties, e.g., tensile strength, proof stress, and elongation, are improved and the internal stress is sufficiently removed. The copper-based alloy has the hot forgeability inherent in lead-containing brass and has excellent resistance to dezincification corrosion. It is economically advantageous because the material cost is low due to the use of phosphorous for improving corrosion resistance. Furthermore, it becomes excellent also in resistance to stress corrosion cracking through an appropriate drawing and heat treatment.		



a ... Relationship between phosphorus content and rate of dezincification corrosion
 b ... Rate of dezincification corrosion (mm/Hr)
 c ... Phosphorus content (%)

(57)要約

本発明は、Cu 58.0～63.0%、Pb 0.5～4.5%、P 0.05～0.25%、Sn 0.5～3.0%、Ni 0.05～0.30%を含有し、残部がZnと不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有し、組織を均一に細分化して耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、更に、適切な抽伸加工及び熱処理を施すことにより、引張り強さ、耐力、伸び等の機械的性質を向上させ、かつ十分な内部応力を除去することにより、耐力腐食割れ性にも優れた性質を有する合金であることを特徴とする銅基合金である。

従って、Pb入り黄銅本来の熱間鍛造性を有し、優れた脱亜鉛腐食性を持ち、そして、耐腐食性向上のためにPを利用することにより原材料コストをより安価にすることで経済性にも富み、そのうえ、適切な抽伸加工及び熱処理を加えることにより耐力腐食割れ性にも優れた銅基合金を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	JP	日本	PL	ポーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
CZ	チェコ	KR	韓国	SD	スーダン		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ				

明 細 書

耐食性及び熱間加工性並びに耐応力腐食割れ性に優れた銅基合金とその銅基合金の製造方法

技術分野

本発明は、耐食性及び熱間加工性並びに耐応力腐食割れ性（耐ＳＣＣ性）に優れた銅基合金とその銅基合金の製造方法に関し、詳しくは腐食性水溶液存在下で、耐脱亜鉛腐食性を必要とする材料であって、その材料が熱間鍛造等の熱間加工性が要求される分野であり、更に、切削加工用材として利用され、また、カシメ等応力付加状態で使用され、しかも、耐脱亜鉛性と共に耐応力腐食割れ性も要求される分野に広く利用される銅基合金とその製造方法に関する。

背景技術

銅基合金素材として、一般に、鍛造用黄銅棒（ＪＩＳ Ｃ３７７１）、快削黄銅棒（ＪＩＳ Ｃ３６０４）、ネーバル黄銅棒（ＪＩＳ Ｃ４６４１）、高力黄銅棒（ＪＩＳ Ｃ６７８２）等が知られている。

しかし、これらの銅基合金は、種々の欠点があり、満足するものではないため、従来より各種の改良銅基合金が提案されている。

本件出願人も、特開平７－２０７３８７号公報によって、耐脱亜鉛腐食性と熱間加工性の優れた銅基合金を既に提案している。

同公報の合金は、特性に優れ広い分野で実施されているが、その合金の実施経過とともに次のような課題点が発生しているため、これらの改善の開発が望まれていた。

この点を具体的に説明すると、腐食液雰囲気にて脱亜鉛腐食試験を実

施したところ局部腐食が生ずる場合があり、更に、この銅基合金は、切削加工材として利用されたり、また、カシメ等の応力付加状態で使用された場合、応力腐食割れを生ずることもあった。

そこで、本発明は上記の課題点に鑑み、鋭意研究の結果開発に至ったものであって、その目的とするところは、腐食液雰囲気中で優れた耐脱亜鉛腐食性を有し、熱間加工性と耐応力腐食割れ性に優れた性質を有する銅基合金とその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、Cu 58.0～63.0%、Pb 0.5～4.5%、P 0.05～0.25%、Sn 0.5～3.0%、Ni 0.05～0.30%を含有し、残りがZnと不可避不純物からなる組成（以上重量%）で、PとSnの組成比を $P(\%) \times 10 = (2.8 \sim 3.98)(\%) - Sn(\%)$ となるように配分する銅基合金とした。

また、他の発明は、Cu 58.0～63.0%、Pb 0.5～4.5%、P 0.05～0.25%、Sn 0.5～3.0%、Ni 0.05～0.30%、Ti 0.02～0.15%を含有し、残りがZnと不可避不純物からなる組成（以上重量%）で、PとSnの組成比を $P(\%) \times 10 = (2.8 \sim 3.98)(\%) - Sn(\%)$ となるように配分する銅基合金とした。

本発明の銅基合金を製造する場合、鑄造ビレットを押出し加工の後、475～600℃の温度域で、1～5時間の熱処理を施し、次いで、材料強度を上げるため、10～30%の減面率の絞り加工により、塑性加工を加えた後、加熱温度250～400℃、1～5時間保持後、空冷又は炉冷の熱処理を行なうことにより、銅基合金を製造するようにした。この製法により、材料強度を上げるための材質調整（引張強さ400N/mm²以上、伸び25%以上、硬さHv100以上）及び残留応力除去処理が十分に実施されることにより耐応力腐食割れ性にも優れた銅基合金を得ることが可能となった。

上記発明の合金を押出し加工する際、その押出時のビレット加熱温度を680℃以下に下げて押出すことにより、棒材組織の結晶粒径を約20 μm 以下に均一細分化することによって、熱間加工性に優れた性質を有する銅基合金とすることができた。

以上の通り、P b 入り黄銅本来の熱間鍛造性を有し、優れた脱亜鉛腐食性を持ち、熱間加工用の銅基合金である。そして、耐腐食性向上のために、P を利用することにより原材料コストをより安価にすることで経済性にも富む。

また適切な抽伸加工及び熱処理を加えることにより耐応力腐食割れ性にも優れた効果がある。

従って、本発明によって、耐脱亜鉛腐食性、耐応力腐食割れ性及び熱間加工性に優れた効果を発揮し、経済性にも富む銅基合金を提供することが可能となった。

また、本発明における銅基合金は、上記したように耐食性、熱間加工性、耐応力腐食割れ性に優れたものであるが、強度の点についても優れているため、例えば、バルブ、水栓及びこれらの部品に用いると、圧力容器として所定の耐圧性能が要求される場合、従来品に比較して肉厚を薄くすることが可能となり、また、被削性が良いので、切削等の被削時間が短縮でき、かつ、熱間加工性が高いので、工程時間を短縮することができるため、従来に比して作業性が極めて良好となる。

図面の簡単な説明

第1図は、P の含有量と脱亜鉛腐食速さとの関係を示すグラフである。

第2図は、S n の含有量と脱亜鉛腐食速さとの関係を示すグラフである。

第3図は、P 及び S n の含有量と脱亜鉛腐食速さとの関係を示すグラ

フである。

第4図は、焼鈍（焼鈍温度500℃）時の保持時間に対する脱亜鉛深さを示すグラフである。

第5図は、押出温度と結晶粒径との関係を示すグラフである。

第6図は、鍛造性試験結果を示す表である。

第7図は、耐脱亜鉛腐食性試験及び熱間鍛造性試験の結果を示す表である。

第8図は、応力腐食割れ試験及び機械的性質の測定をした結果を示す表である。

第9図は、本発明材（第7図中のNo. 7サンプル）に対し、ISO式脱亜鉛腐食試験を実施したサンプルのマイクロ組織写真の複写である。

第10図は、本発明材（第7図中のNo. 8サンプル）に対し、ISO式脱亜鉛腐食試験を実施したサンプルのマイクロ組織写真の複写である。

第11図は、従来の鍛造用黄銅棒材JIS C3771を用いて鍛造したバルブ部品に際し、ISO式脱亜鉛腐食試験を実施したサンプルのマイクロ組織写真の複写である。

第12図は、従来の快削黄銅棒材JIS C3604を用いて加工した部品に対し、ISO式脱亜鉛腐食試験を実施したサンプルのマイクロ組織写真の複写である。

第13図は、本発明材（第7図中のNo. 7サンプル）の鍛造品（バルブ部品）の外観写真の複写である。

第14図は、第7図中のNo. 12サンプルの鍛造品（バルブ部品）の表面にヒビ割れが生じている写真の複写である。

第15図(a)は、本発明材の押出品の応力腐食割れ試験結果でサンプルは割れなし（押出→550℃×3.0Hr 焼鈍→抽伸→350℃×3.0Hr 焼鈍）と割れあり（押出→550℃×3.0Hr 焼鈍→抽伸）の2種類のテストの品

の写真の複写であり、同図(b)はその説明図である。

第16図は、付加圧力時の応力腐食割れ試験を行なう試験具を示した説明図である。

第17図は、本発明合金のサンプル(イ)の製造工程を示した説明図である。

第18図は、本発明合金のサンプル(ロ)の製造工程を示した説明図である。

第19図は、本発明合金のサンプル(ハ)の製造工程を示した説明図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明における銅基合金の組成範囲とその理由について説明をする。

Cu : Cu量を増加させると耐脱亜鉛腐食性は高まるが、CuはZnよりも材料単価が高価であり、原材料コストを低く抑えること、及び本発明の主用途である熱間鍛造性も良好であることを考慮して、Cuの組成範囲を58.0～63.0%とした。中でも、60.0～61.5%の範囲が好ましい結果を得た。

Pb : Pbは鍛造製品の切削加工性を向上させるために添加する。0.5%以下では十分な切削加工性が得られない。また、あまりに多く添加すると、引張り強さ、伸び、衝撃値等が低下するので、Pb組成範囲を0.5～4.5%とした。中でも、1.7～2.4%の範囲が好ましい結果を得た。

P : Pは、耐脱亜鉛腐食性を向上させるために添加した。第1図に示す通り、添加量を増加する程、耐脱亜鉛腐食性は向上する。しかし、Pが多く含まれると銅との化合物 Cu_3P が結晶粒界へ析出してくる。この化合物は堅くて、脆く、熱間加工時に熔融すること等により押出しや熱間鍛造時に熱間割れを生じやすい。本発明合金の主用途である耐脱亜

鉛腐食性も満足する P の組成範囲を 0.05~0.25% とした。中でも、熱間鍛造性に悪影響を及ぼさない成分範囲として、0.07~0.10% の範囲が好ましい結果を得た。

S_n : S_n は、耐脱亜鉛腐食性を向上させるために添加した。第 2 図に、S_n (%) と腐食の関連グラフを示す。特に P を同時に加えることにより、より効果的である。第 3 図に P と S_n を同時に加えた時の腐食の変化グラフを示す。

S_n は材料単価が Z_n よりも高価であり、原材料コストを考えると低く抑える方が良い。更に、耐脱亜鉛腐食に有効な成分 C_u 及び P との相乗効果を考慮して最も良好な耐脱亜鉛腐食性を示す S_n の範囲を 0.5~3.0% とした。そして、請求項 3 の発明における P と S_n の割合が、 $P(\%) \times 10 = (2.8 \sim 3.98)(\%) - S_n(\%)$ の式に従う時に耐脱亜鉛腐食性が特に優れていることを確認した。また、S_n の成分範囲は、1.0~2.5% が好ましい結果を得た。P との兼ね合いで、P が多くなると熱間鍛造性が悪くなること、S_n が過剰になると γ 相の析出が多くなってくること等を考慮して、特に、 $P(\%) \times 10 = (2.8 \sim 3.2)(\%) - S_n(\%)$ の場合が好ましい。

N_i : N_i は、添加することにより直接耐脱亜鉛腐食性に効果がある。また、一方で鑄塊状態での組織の均一細分化が可能であり、その後の押出、鍛造等の加工により均一に細かい組織を得ることが出来、これによって更に耐脱亜鉛腐食を防止する効果がある。そこで、N_i の組成範囲を 0.05~0.30% とした。中でも、0.05~0.10% の範囲が好ましい結果を得た。

T_i : N_i との相乗効果で組織の均一細分化の効果を助長させるため添加した。その T_i 組成範囲を 0.02~0.15% とした。

不可避不純物成分 : F_e などの製造上、不可避な不純物成分は合計で

0.8%以下にすることが好ましい。なお、この範囲は公知の J I S 規格範囲で通常の一般黄銅材を製造している限り、特別な製法をとることなく管理可能である。

次に、本発明における成分範囲で、成分調整された銅基合金の製法について説明する。

この場合、この成分調整により、原材料価格が安価な P を用いたので、耐脱亜鉛腐食性を有する銅基合金を低いコストで製造できる。この P は微量な添加量で耐脱亜鉛腐食性に効果があり、同様の効果のある S n の添加量を減らすことが可能となった。

この製造法は、まず鑄造工程において本発明の成分範囲で、しかも、成分調整された銅基合金を鑄造し、鑄塊を造る。次いで、製棒工程でその鑄塊ビレットを、例えば、加熱温度 700℃ にて押出し、冷間抽伸することにより棒材を製造する。次に、鍛造工程ではその棒材を用いて、650～800℃ の加熱温度による熱間鍛造をすることによって製品を成型する。更に、これを 450～600℃ の温度域で、1～5 時間保持後空冷の熱処理を実施し、その合金組織の調整及び内部応力の除去を十分に行なうことによって、耐脱亜鉛腐食性に優れた銅基合金材を製造する。

また、他の製造方法として、本発明における成分範囲で成分調整された銅基合金の鑄塊ビレットを、例えば、加熱温度 700℃ にて熱間押出して棒材又はコイル材を造り、加熱温度 475～600℃ にて 1～5 時間保持後空冷の熱処理を実施する。次に、コイル材を 10～25% の減面率にて、しぼり、抽伸加工をすることにより、塑性加工を加えた後、加熱温度 250～400℃、1～5 時間保持後空冷の焼鈍処理を行なう。これにより材質調整（引張強さ 400N/mm² 以上、伸び 25% 以上、硬さ Hv100 以上）がなされると共に内部応力が十分に取り除かれる。以上の様な製造法により、耐脱亜鉛腐食性に優れ、更に高強度で耐応力腐食割れ性に優れた銅基合

金が得られた。

第4図に焼鈍時の保持時間に対する脱亜鉛深さの変化実験グラフを示す。

更に、本発明における成分範囲で、かつ、成分調整された銅基合金鑄塊を出来るだけ低い加熱温度で押出すことによって棒材の組織の結晶粒を小さくすることにより熱間加工性を向上させることができる。第5図に押出温度と結晶粒径との関係のグラフ、第6図に結晶粒径と鍛造性との関連グラフをそれぞれ示す。

これらの結果によると、押出工程にてビレット加熱温度を680℃以下に下げて押出すことにより棒材の α 、 β 等の組織の結晶粒径は均一細分化され、このことによって熱間加工性とりわけ熱間鍛造性に優れた合金材料を得られることが確認された。この場合、結晶粒径は、約20 μm 以下で熱間鍛造性は良くなるが、試験の結果から15 μm 以下が特に良好であることが確認された。

次に、本発明における銅基合金を適用した実施例並びに比較例について説明する。各サンプルの耐脱亜鉛腐食試験及び熱間鍛造性試験結果を第7図に示す。

各試験サンプルは前記した公知の製造法により製造したものであり、まず連続鑄造法によって造られた $\phi 250\text{mm}$ の鑄塊ビレットを熱間押出機を用いて押出温度700℃で $\phi 25$ の棒材を造る。次いで、断面減少率12.5%の抽伸加工を行なった。

鍛造性試験：上記棒材を用いて工業用バルブ部品の鍛造成型性試験を行なった。鍛造温度700℃で熱間鍛造を行ない、外観形状、表層の割れ、しわの状況確認を行なった。確認方法として、10倍率実体顕微鏡を用いた。なお、成型性の比較については公知のJIS C 3771（サンプルNo. 1）材を用いた鍛造品の成型状態を基準として、同等のものを○印、劣るものを×印として示した。

脱亜鉛腐食性試験：上記の鍛造後のバルブ部品サンプルを $550^{\circ}\text{C} \times 5.0 \text{ Hr}$ 空冷の条件で熱処理を実施し、鍛造組織の調整と内部応力除去を行なった。脱亜鉛腐食性試験はISO式脱亜鉛試験に基づいて実施した。その方法は試験片表面をエメリーペーパー1000番で仕上げ、エタノールで洗浄した後、 $75 \pm 3^{\circ}\text{C}$ の1%塩化第2銅水溶液中にその量が、サンプル表面積当たり、 2.5 ml/mm^2 以上になる様にして浸漬し、24時間保持した。浸漬試験後のサンプルの表面よりの脱亜鉛深さを測定した。脱亜鉛腐食性の評価方法はその深さが $75 \mu\text{m}$ 以下を◎印、 $75 \sim 200 \mu\text{m}$ を○印、 $200 \mu\text{m}$ 以上を×印として示した。

上記した第7図の試験結果の内容を説明する。

サンプルNo. 1は、Cuが低く、P、Snを殆ど含んでいないため耐脱亜鉛性が劣る。No. 2～No. 4は、Pも0.09～0.10%含んでおり、耐脱亜鉛腐食性は良好であるが、Cuが高く鍛造性は良くない。No. 5は、Snを含有していないため耐脱亜鉛腐食性は劣る。No. 6はPを含有していないために耐脱亜鉛腐食性は劣る。No. 7～No. 12は、P及びSnを含有し、 $P(\%) \times 10 + Sn(\%)$ の式より算出すると2.81～3.98となり、耐脱亜鉛腐食性は良好である。No. 7～No. 10は、鍛造性も良好であるが、No. 11、No. 12はPが高いために熱間鍛造割れを生じた。No. 13～No. 15は、Cuは低いので、鍛造性は良いが、Snが低いので耐脱亜鉛腐食性は良くない。

以上のことから、耐脱亜鉛腐食性及び熱間鍛造性のいずれも良好なのは、No. 7～No. 10で $P(\%) \times 10 + Sn(\%) = 2.81 \sim 3.98$ である。ただし、Snが高いと、組織に γ 相が多く析出するおそれがあるため、No. 10はSn(2.98%)とした。

従って、No. 7～No. 10が良好で $P(\%) \times 10 + Sn(\%) = 2.81 \sim 3.98$ である。特に、 $P(\%) = 0.07 \sim 0.10$ の場合、 $P(\%) \times 10 + Sn(\%)$

=2.8~3.2が好ましいことが確認された。

第11図（第7図のサンプルNo. 1）は、公知の鍛造用黄銅棒（JIS C3771）を用いて熱間鍛造したサンプルをISO-6509式の脱亜鉛腐食試験を実施した時の腐食部の写真の複写である。これによると約1000 μ m~1400 μ mの深さの脱亜鉛腐食層が確認された。快削黄銅棒（JIS C3604）についての同様試験結果を第12図に示す。これも第11図の場合と同様1000 μ m~1400 μ mの脱亜鉛腐食層が確認された。

第9図（第7図中のNo. 7サンプル）と第10図（第7図中のNo. 8サンプル）は、本発明における鍛造用黄銅棒を用いて熱間鍛造・熱処理を実施して造ったサンプルをISO-6509式脱亜鉛腐食性試験法にて、腐食試験を行なった結果の写真の複写である。これによると腐食は殆どみられず、耐腐食性良好判定深さ75 μ mを大きく下回っており、本発明合金が優れた耐脱亜鉛腐食性の効果を発揮する銅基合金材料であることを示した。

第13図は、本発明の第7図中のサンプルNo. 7（P0.10%）の銅基合金を加熱温度720℃にてバルブ部品を鍛造したサンプルである。外観は目視及び10倍率の実体顕微鏡を用いて表層のヒビ割れ等不具合の有無の検査を行なった。その結果、割れ、その他欠陥も認めず、良好であった。

第14図は、第7図中の比較例No. 12（P0.18%）のサンプル材を鍛造温度720℃でバルブ部品を鍛造したサンプルである。表層にヒビ割れを生じている。これは、Pが高すぎたためであり、P（%）が0.18%では熱間加工性が悪くなることを示している。

次に、本発明における合金が耐応力腐食割れ性に優れていることを確認する試験例並びに実施例を説明する。

第 1 7 図～第 1 9 図に示すように、本発明の銅基合金材を快削材として製造する場合、通常工程は鑄造ビレットを熱間押出しの後、棒材の形状・サイズ等によって「焼鈍→出荷」と「焼鈍→抽伸加工→出荷」の場合がある。更に、第 1 9 図に示すように、本発明の「焼鈍→抽伸加工→焼鈍→出荷」等がある。これら 3 種類の工程の異なる製法によって造った棒材に対して応力割れ試験、その他の試験を行った。第 8 図にそれぞれのサンプルと工程の種類を示す。

以下に、このサンプルの製造方法について述べる。試験では前記第 7 図における No. 7 と同成分鑄造ビレットを利用し、例えば、 $\phi 250$ 鑄造ビレットを熱間押出しにてサンプル(イ)である $\phi 16$ の直棒材及び $\phi 18.2$ のコイル材サンプル(ロ)(ハ)をそれぞれ造った。第 8 図中のサンプル(イ)は、熱間押出後の $\phi 16$ の棒を用いて、 $550^{\circ}\text{C} \times 3.0\text{Hr}$ 空冷の熱処理を実施した。サンプル(ロ)は、第 1 8 図の工程に従い、熱間押出後のコイル材で $550^{\circ}\text{C} \times 3.0\text{Hr}$ 空冷の熱処理実施後、抽伸加工により、 $\phi 16$ の棒を造り、定寸法への加工と塑性加工を加えた。更に、第 8 図中のサンプル(ハ)は、第 1 9 図の工程に従い、熱間押出後のコイル材を $550^{\circ}\text{C} \times 3.0\text{Hr}$ 空冷の熱処理実施後、次いで、抽伸加工により、定寸法への加工と塑性加工を行った。更に、 $350^{\circ}\text{C} \times 3.0\text{Hr}$ 空冷の熱処理を加えた。ここで、サンプル(ロ)、(ハ)の断面減少率は、22.7%である。そして、3 種の工程で造られたサンプルの応力腐食割れ試験及び機械的性質の測定を行なった。

その試験結果及びその評価を第 8 図に示す。

応力腐食割れ試験：棒材のままの応力腐食割れ試験は J I S H 3 2 5 0 の時期割れ試験に従って実施した。即ち各工程の異なる種類のサンプルの棒材を 80mm 切取り、脱脂乾燥した後、14%アンモニア水を入れたデシケータに入れ、このアンモニア雰囲気中に常温で 2 時間保持した。

試験完了のサンプルを10%硫酸液にて洗浄し、更に水洗し十分乾燥して表面の割れ確認を行った。付加圧時の応力腐食割れ試験は第16図の様な試験具を作り、サンプルをセットした後、上記と同様の14%アンモニア水の入ったデシケータに入れて、2時間保持した。この後、上記の棒材の場合と同様に洗浄してサンプル表面の割れ確認を行った。割れの確認が出来たものを×印、確認が出来なかったものを○印とした。

次に、本発明における銅基合金について、第8図で機械的性質及び応力腐食割れ試験の結果及び評価について説明する。

サンプル(イ)は、押出し棒材のままでは応力腐食割れは生じていないが、付加圧状態の試験では割れを生じている。これは材料強度が低く付加圧に耐えられず、微小な塑性変形を生じて、その微小変形部に内部応力が残留して割れに到ったものと推定される。

サンプル(ロ)は棒材の場合、付加圧時の試験のいずれも割れを生じた。これは抽伸加工によって大きな内部エネルギーが残留しているためである。硬度も高く、靱性も少なく、付加圧時に更に内部応力が加わったために大きな内部応力が残留し、割れを生じたものである。

次に、サンプル(ハ)は棒材試験、付加圧試験いずれにおいても割れは生じなかった。このサンプルは抽伸加工によって塑性加工を受け材料強度を増し、次いで歪取り焼鈍により、内部応力を取り除くことにより内部応力のない強度の高い材料となり、外部よりの付加応力による破壊に対する限界値の高い材料になっている。従って、付加圧時の応力にも耐えることが出来て、割れは生じなかったものである。これによりサンプル(ハ)と同工程で処理するとき、耐脱亜鉛腐食性に優れ、更に耐応力腐食割れ性にも優れていることが確認された。これらの結果を第15図(a)における写真の複写において、アンモニア水14% 2 H r の応力腐食割れ試験の結果で示す。

1 3

以上のことから、本発明における銅基合金は押出→熱処理（475～660℃、1.0～5.0H r の空冷）→抽伸加工（減面率10～30%）→熱処理（250～400℃、1.0～3.0H r の空冷又は炉冷）のプロセスで製造する時、耐脱亜鉛腐食性、及び耐応力腐食割れ性にも優れた銅基合金を得ることができる。

従って、前述したように、本発明における銅基合金は、ホースニップル部品などのカシメ組立て部品、バルブステム、ジスク等の応力のかかる部品で腐食性水溶液中で使用される機器の部材等に広く適用することが出来る。

産業上の利用可能性

以上のことから明らかなように、本発明における銅基合金はバルブ、ボデー、ステム、ジスク等のバルブ部品材、建築資材や電気、機械、船舶、自動車等の機械部材、塩水使用のプラント等の部材等で耐脱亜鉛腐食性を必要とする材料に広く適用することが出来る。

その他、本発明の銅基合金を材料として好適な部材・部品は、特に、バルブや水栓等の水接触部品、即ち、ボールバルブ、ボールバルブの中空用ボール、バタフライバルブ、ゲートバルブ、グローブバルブ、チェックバルブ、給水栓、給湯器や温水洗浄便座等の取付金具、給水管、接続管及び管継手、冷媒管、電気温水器部品（ケーシング、ガスノズル、ポンプ部品、バーナなど）、ストレーナ、水道メータ用部品、上中下水道用部品、排水プラグ、エルボ管、ベローズ、便器用接続フランジ、スピンドル、ジョイント、ヘッダー、分岐栓、ホースニップル、水栓付属金具、止水栓、給排水配水栓用品、衛生陶器金具、シャワー用ホースの接続金具、ガス器具、ドアやノブ等の建材、家電製品その他の部材・部品に広く応用することができる。更には、トイレ用品、台所用品、浴室

品、洗面所用品、家具部品、居間用品、スプリンクラー用部品、ドア部品、門部品、自動販売機部品、洗濯機部品、空調機部品、ガス溶接機用部品、熱交換器用部品、太陽熱温水器部品、金型及びその部品、ベアリング、歯車、建設機械用部品、鉄道車両用部品、輸送機器用部品、素材、中間品、最終製品及び組立体等にも適用できる。

請 求 の 範 囲

1. Cu 58.0～63.0%、Pb 0.5～4.5%、P 0.05～0.25%、Sn 0.5～3.0%、Ni 0.05～0.30%を含有し、残部がZnと不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有し、組織を均一に細分化して耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、更に、適切な抽伸加工及び熱処理を施すことにより、引張り強さ、耐力、伸び等の機械的性質を向上させ、かつ十分な内部応力を除去することにより、耐力腐食割れ性にも優れた性質を有する合金であることを特徴とする銅基合金。

2. Cu 58.0～63.0%、Pb 0.5～4.5%、P 0.05～0.25%、Sn 0.5～3.0%、Ni 0.05～0.30%、Ti 0.02～0.15%を含有し、残部がZnと不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有し、組織を均一に細分化して耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、更に、適切な抽伸加工及び熱処理を施すことにより、引張り強さ、耐力、伸び等の機械的性質を向上させ、かつ十分な内部応力を除去することにより、耐力腐食割れ性にも優れた性質を有する合金であることを特徴とする銅基合金。

3. 請求項1及び請求項2における組成を有する銅基合金であって、PとSnの組成比を $P(\%) \times 10 = (2.8 \sim 3.98)(\%) - Sn(\%)$ となるように配分した銅基合金。

4. 請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載の銅基合金において、押出工程を制御して金属組織を調整し、結晶粒径を略平均 $20\mu m$ 以下とすることにより、機械的性質、耐食性及び熱間加工性に優れた性質を有する銅基合金。

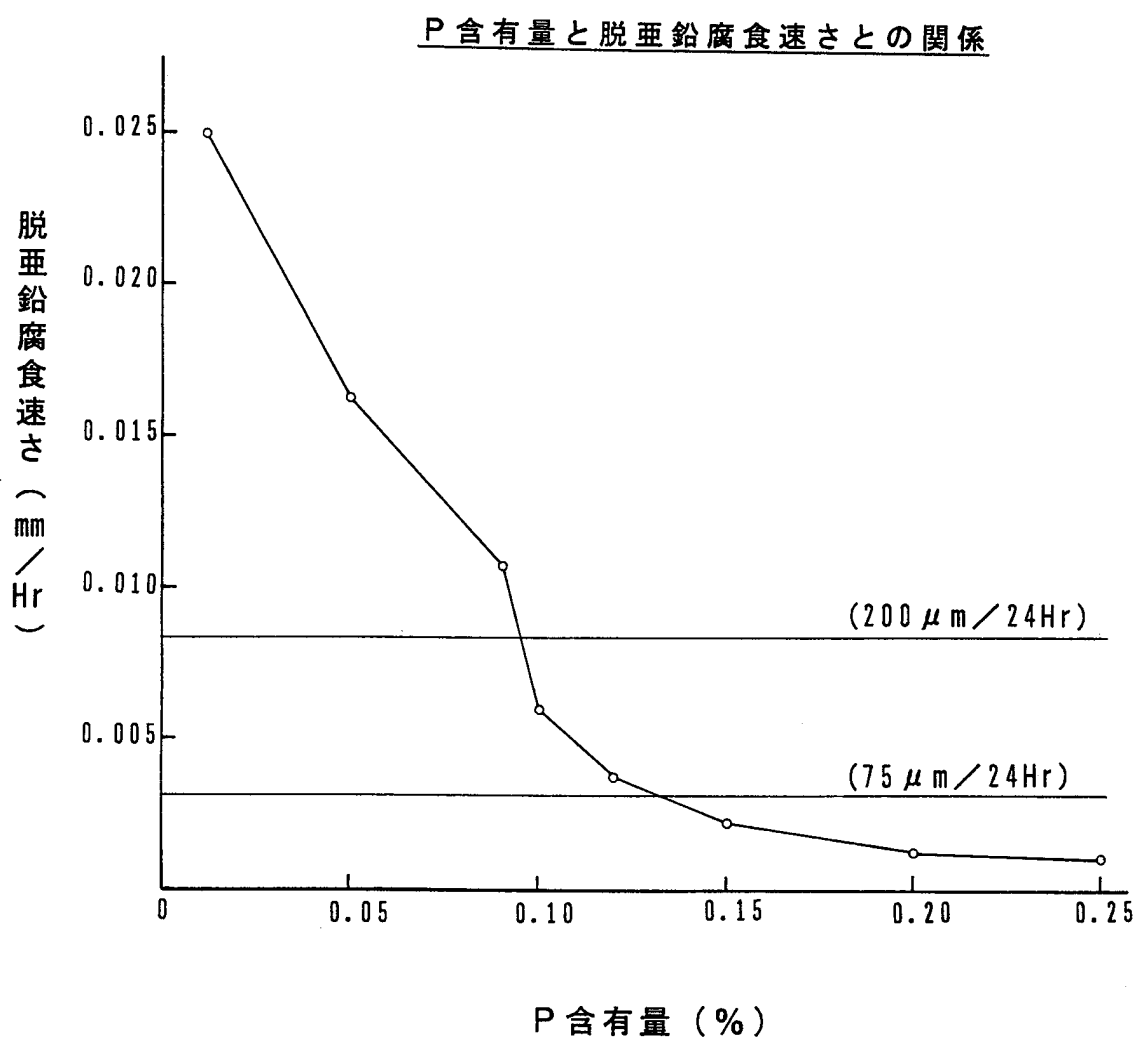
5. 請求項4における銅基合金を押出し加工する際、その押出時のピレット加熱温度を $680^{\circ}C$ 以下に下げて押出すことにより、棒材の結晶粒

径を均一細分化することによって熱間加工性に優れた性質を有する銅基合金。

6. 請求項 1 及び請求項 2 の銅基合金の製造方法において、鑄造ビレットを押出し加工の後、475～600℃の温度域で、1～5時間の熱処理を施し、次いで、材料強度を上げるため、10～30%の減面率の絞り加工により、塑性加工を加えた後、加熱温度250～400℃、1～5時間保持後、空冷、又は炉冷の熱処理を行なうことにより、材質調整及び残留応力除去処理が十分に実施されるようにして耐応力腐食割れ性にも優れた特性を有する銅基合金を製造することを特徴とする銅基合金の製造方法。

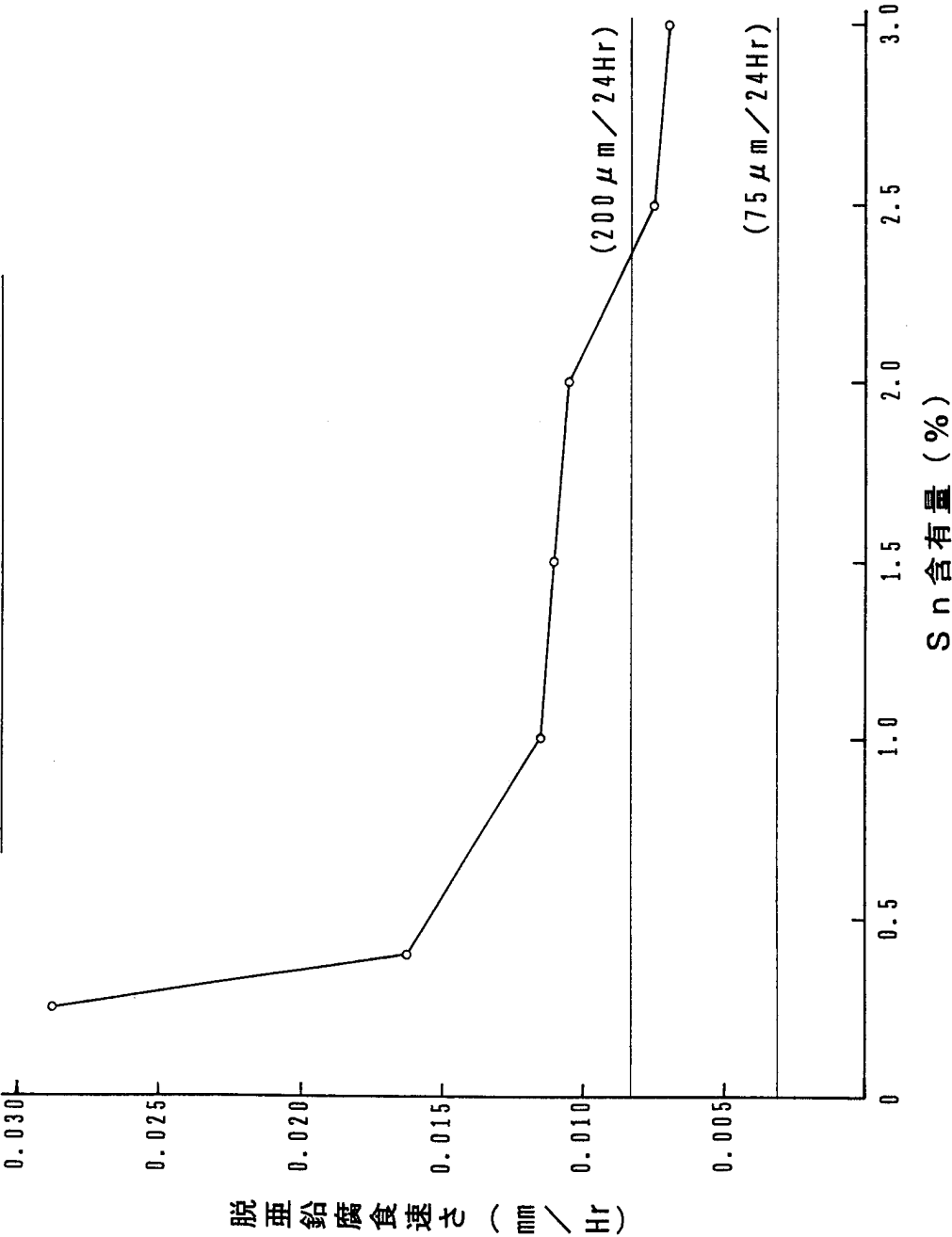
1 / 13

第1図



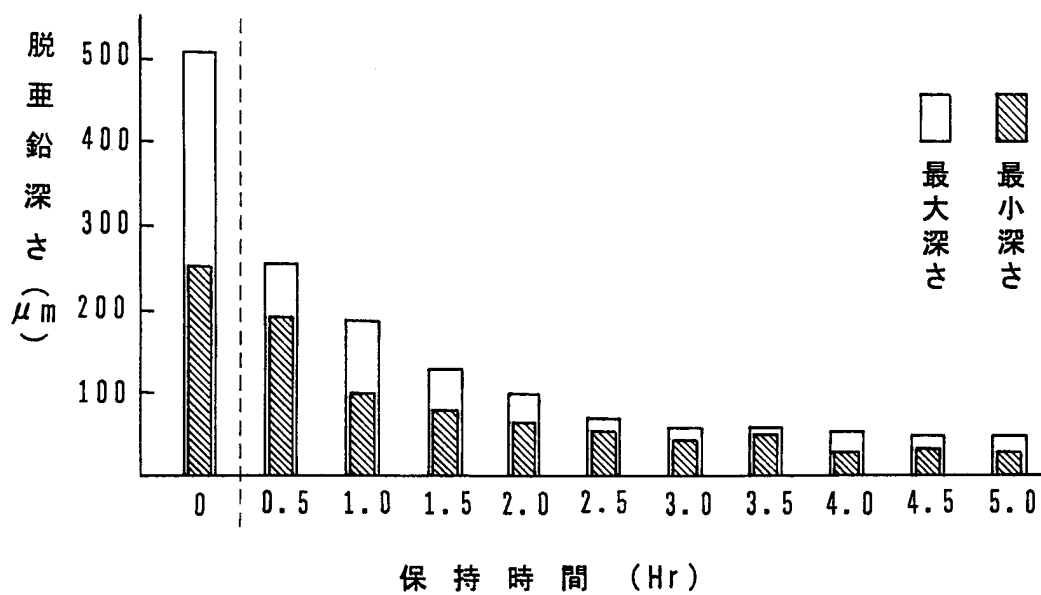
第2図

Sn含有量と脱亜鉛腐食速度との関係



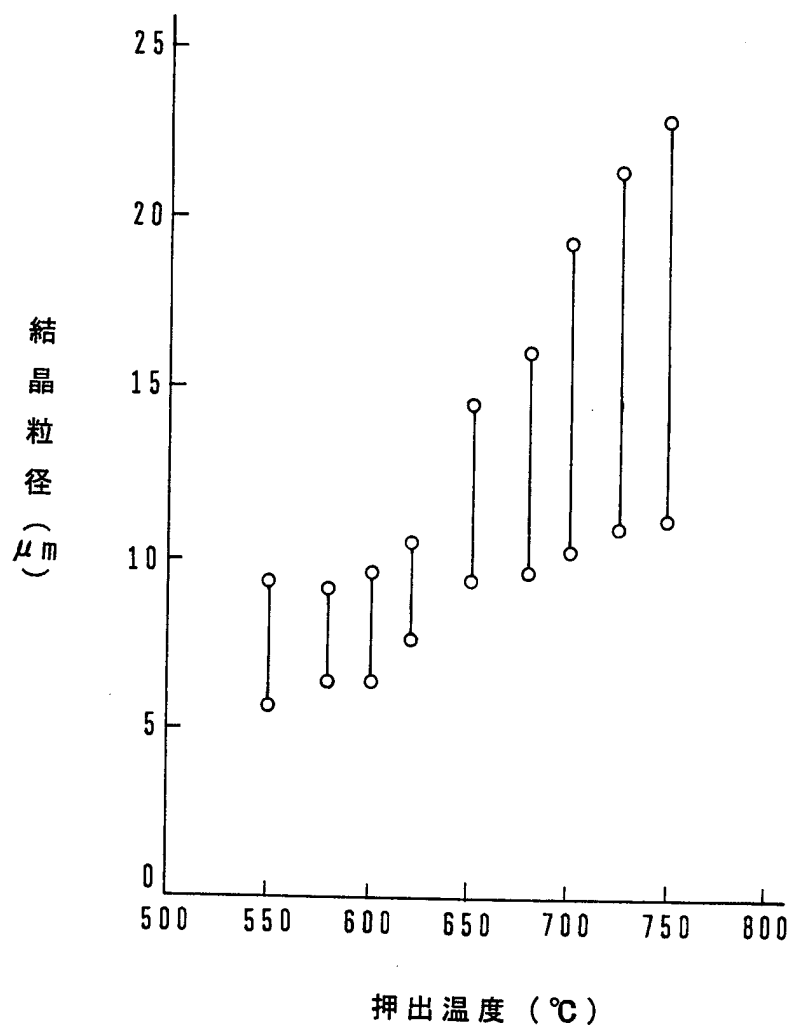
4 / 13

第4図

焼鈍(焼鈍温度500℃)時の保持時間に対する脱亜鉛深さ

5 / 13

第5図

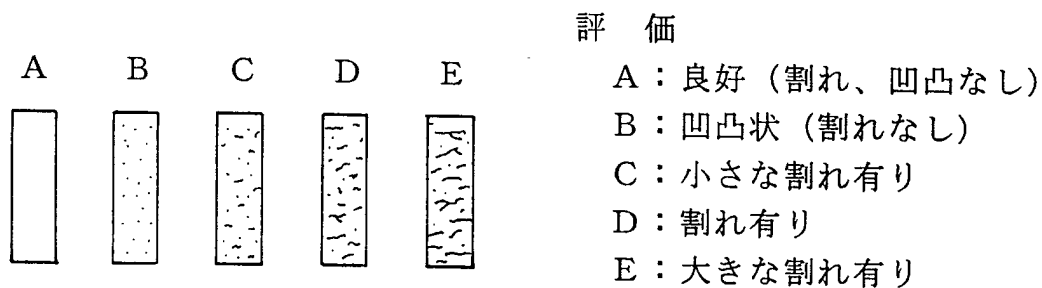
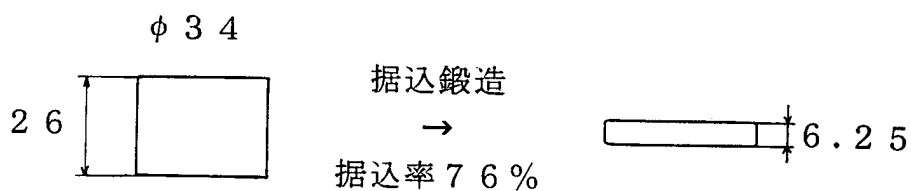
押出温度と結晶粒径との関係

6 / 13

第 6 図

鍛 造 性 試 験 結 果

No	押出温度(℃)	押出 部位	素材組織 G/S(μm)	鍛 造 伸 び 試 験							
				評 価							
				680℃		720℃		760℃		800℃	
1	770	先端	21.8	C		B		B		D	
		中間	19.2	C	×	A	×	A	○	D	×
		後端	19.8	C		C		A		D	
2	650	先端	13.1	A		A		B		B	
		中間	13.7	A	○	A	○	A	○	B	△
		後端	12.5	A		A		A		B	



7 / 13

第 7 図

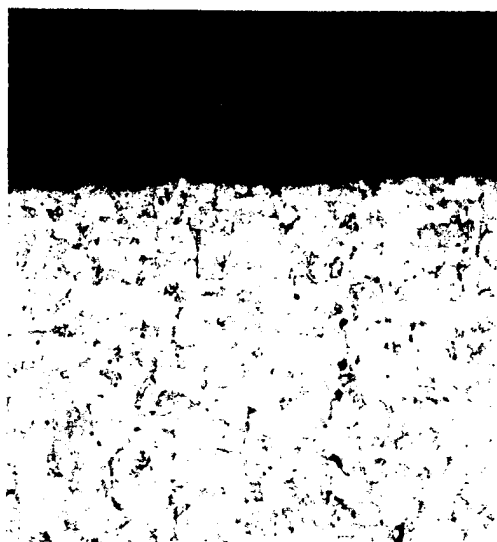
サンプル No.		化 学 成 分 (%)								鍛造 性	耐脱亜鉛 腐食性
		Cu	Pb	P	Sn	Ni	Ti	Zn	P×10+Sn		
1	比較例	58.95	2.23	—	0.06	—	—	残部	—	○	×
2	比較例	64.21	2.18	0.09	1.15	—	—	残部	2.05	×	◎
3	比較例	63.46	2.25	0.09	1.20	—	—	残部	2.10	×	◎
4	比較例	62.22	2.26	0.10	1.24	—	—	残部	2.24	×	◎
5	比較例	61.03	2.30	0.09	—	—	—	残部	—	○	○
6	比較例	61.18	2.25	—	1.19	—	—	残部	—	○	×
7	本発明	60.46	2.28	0.10	2.43	0.10	—	残部	3.23	○	◎
8	本発明	60.35	2.24	0.08	2.11	0.10	0.09	残部	3.01	○	◎
9	本発明	60.35	2.20	0.07	2.11	0.08	—	残部	2.81	○	◎
10	本発明	60.18	2.27	0.10	2.98	0.09	0.08	残部	3.98	○	◎
11	比較例	60.08	2.31	0.20	1.20	0.12	—	残部	3.20	×	◎
12	比較例	60.65	2.18	0.18	1.30	0.11	0.07	残部	3.10	×	◎
13	比較例	58.59	2.20	0.09	1.22	—	—	残部	2.12	○	×
14	比較例	57.85	2.35	0.09	1.20	—	—	残部	2.10	○	×
15	比較例	57.30	2.23	0.09	1.18	—	—	残部	2.08	○	×

第 8 図

サン プル No.	工程 の 種類	製 棒 工 程	機 械 的 性 質			押出棒材のま まの応力腐食 割れ試験	付加圧時の 応力腐食 割れ試験
			硬さ (Hv)	引張強さ (N/mm ²)	伸び (%)		
イ	図 9	熱間押出 →550℃×3Hr焼鈍	84	350	49	割れなし	×
ロ	図 10	熱間押出→550℃×3Hr焼鈍 →抽伸加工 (減面率22.5%)	157	460	31	割れ多数有り	×
ハ	図 11	熱間押出→550℃×3Hr焼鈍 →抽伸加工 (減面率22.5%) →350℃×3Hr焼鈍	123	434	40	割れなし	○

8 / 13

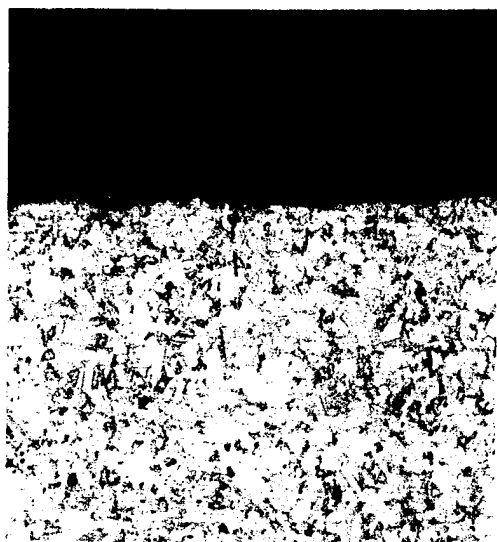
第 9 図



× 200

脱亜鉛腐食なし

第 10 図

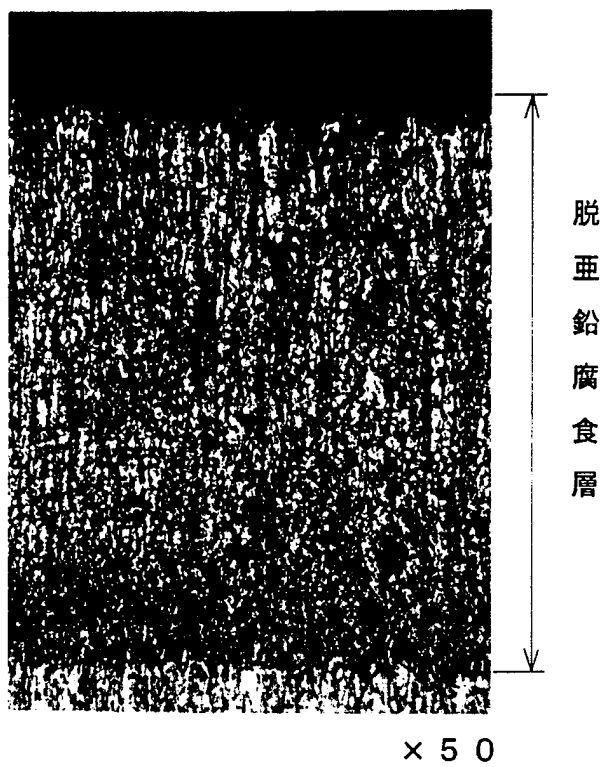


× 200

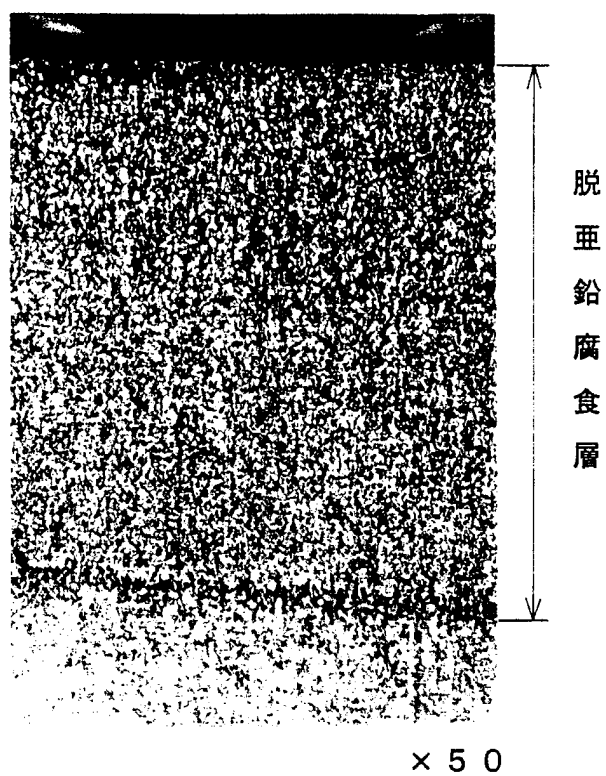
脱亜鉛腐食なし

9 / 1 3

第 1 1 図

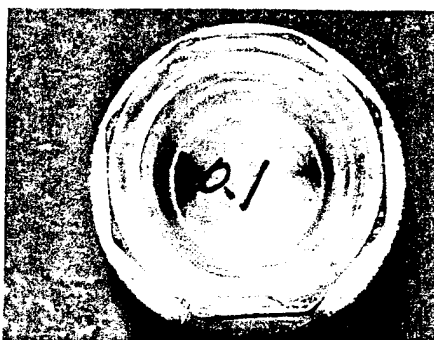


第 1 2 図



10 / 13

第 1 3 図



第 1 4 図

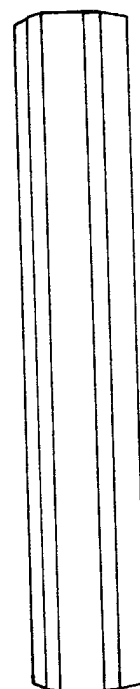
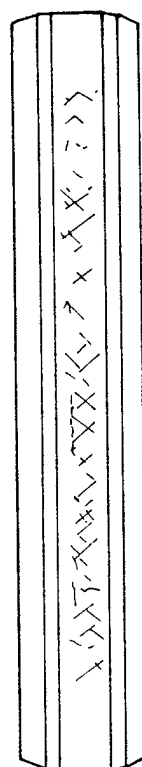
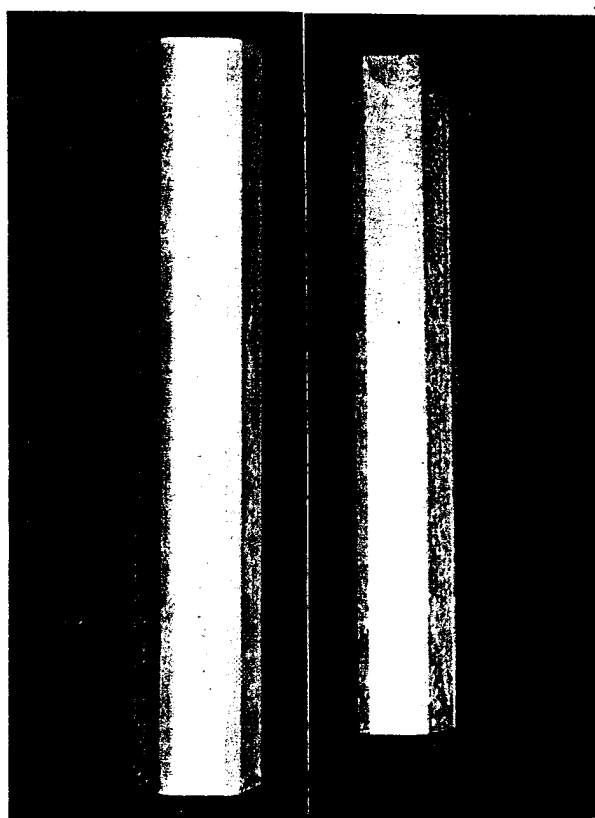


1 1 / 1 3

第 1 5 図

(a)

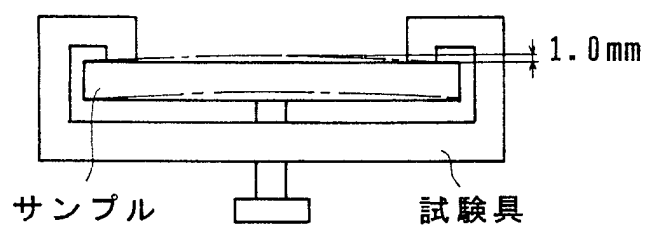
(b)



↑
割
れ
有
り

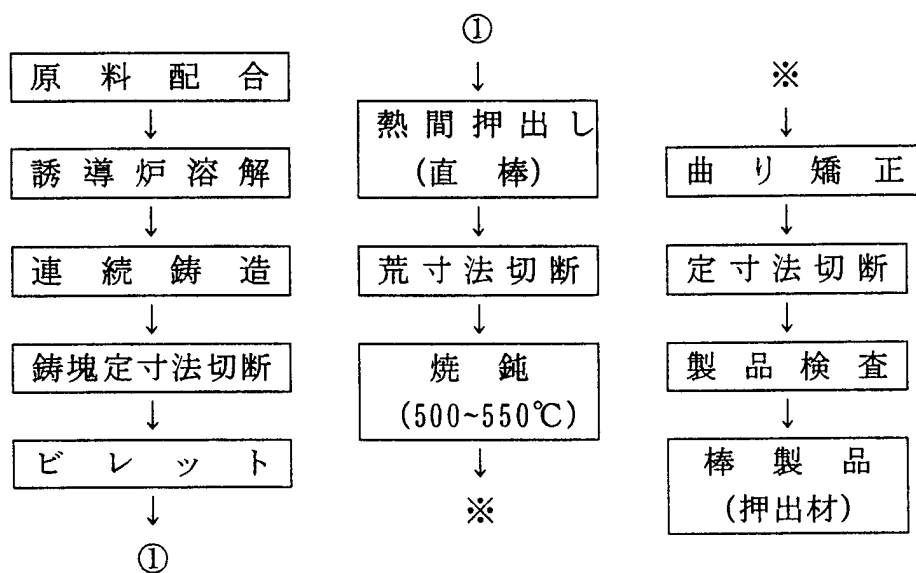
↑
割
れ
無
し

第 1 6 図

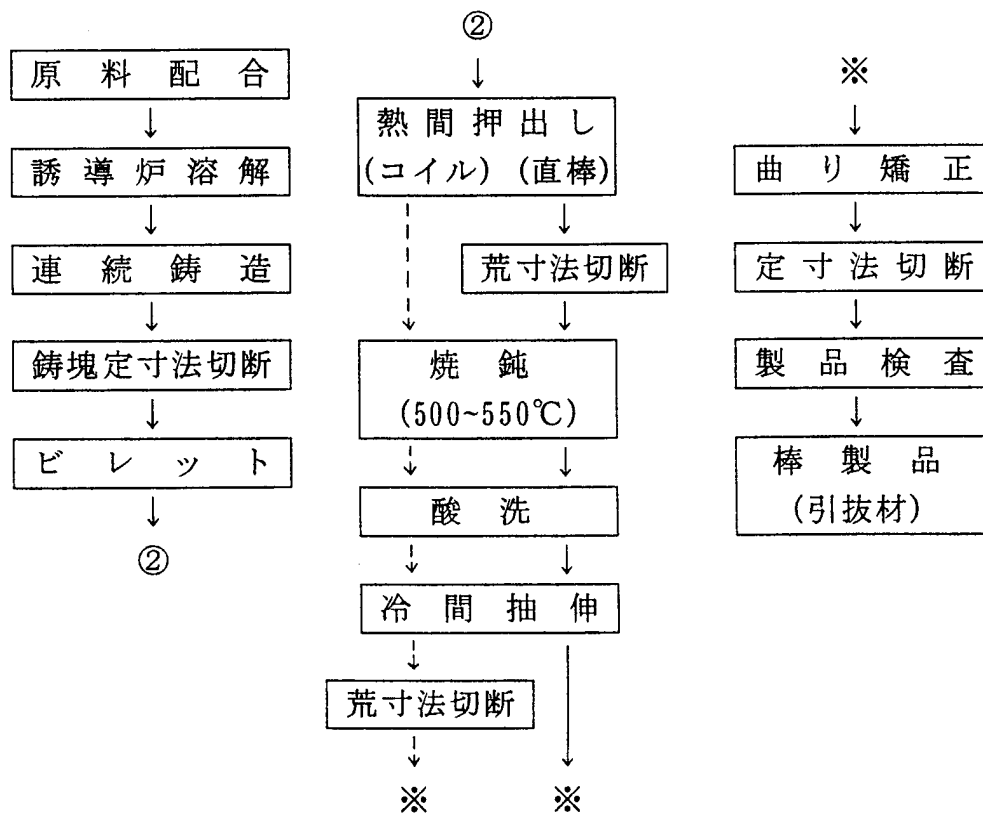


12 / 13

第17図

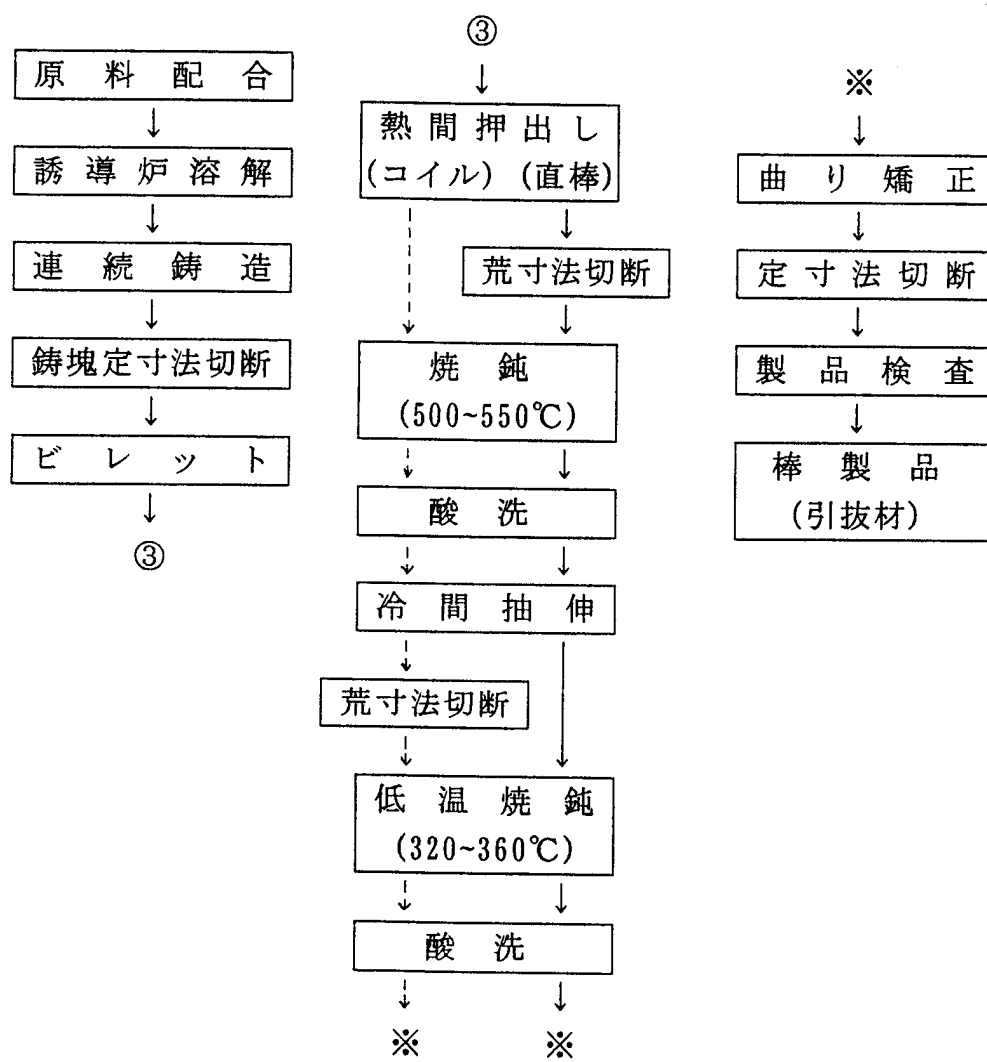


第18図



13 / 13

第19図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/01624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C22C9/04		
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 ⁶ C22C9/00-9/10, C22F1/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1997 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 7-207387, A (Kitz Corp.), August 8, 1995 (08. 08. 95), Claims ; column 2, lines 22, 23 ; column 3, lines 45, 46 ; column 5, lines 11 to 13 ; page 4, Table 5 & US, 5507885, A	1-2 3-6
A	JP, 7-68595, B2 (Sanbo Shindo Kogyo Co., Ltd.), July 26, 1995 (26. 07. 95) & US, 5445687, A	1-6
A	US, 4101317, A (Toyo Valve Co., Ltd.), January 18, 1978 (18. 01. 78) (Family: none)	1-6
A	JP, 60-56036, A (Dowa Mining Co., Ltd.), April 1, 1985 (01. 04. 85) (Family: none)	1-6
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 July 7, 1998 (07. 07. 98)	Date of mailing of the international search report July 21, 1998 (21. 07. 98)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o C22C9/04

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^o C22C9/00-9/10, C22F1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1997
 日本国登録実用新案公報 1994-1997
 日本国登録実用新案登録公報 1996-1998

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
X A	J P, 7-207387, A (株式会社キッツ), 8. 8月. 1995 (08. 08. 95), 特許請求の範囲、第2欄第22~23行、第3欄第45~46行、第5欄第11~13行、第4頁表5 & US, 5507885, A	1-2 3-6
A	J P, 7-68595, B2 (三宝伸銅工業株式会社), 26. 7月. 1995 (26. 07. 95) & US, 5445687, A	1-6
A	US, 4101317, A (Toyo Valve Co., Ltd.), 18. 1月. 1978 (18. 01. 78) (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 07. 98

国際調査報告の発送日

21.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

三宅正之

印

4 K

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	J P, 60-56036, A (同和鉱業株式会社), 1. 4月. 1 985 (01. 04. 85) (ファミリーなし)	1-6