

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4472933号  
(P4472933)

(45) 発行日 平成22年6月2日(2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日(2010.3.12)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C22F</b>	<b>1/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 22 F	1/08	Q
<b>B22D</b>	<b>11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B 22 D	11/06	350
<b>C22C</b>	<b>9/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 22 C	9/06	
<b>C22F</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 22 F	1/00	602
			C 22 F	1/00	604

請求項の数 2 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-33937 (P2003-33937)  
 (22) 出願日 平成15年2月12日 (2003.2.12)  
 (65) 公開番号 特開2004-2967 (P2004-2967A)  
 (43) 公開日 平成16年1月8日 (2004.1.8)  
 審査請求日 平成17年12月19日 (2005.12.19)  
 (31) 優先権主張番号 10206597.7  
 (32) 優先日 平成14年2月15日 (2002.2.15)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 508323931  
 ケイエムイー・ジャーマニー・アクチエン  
 ゲゼルシャフト・ウント・コンパニー・コ  
 マンディトゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国、49074 オスナブ  
 リュック、クロスステルストラーセ、29  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100093919  
 弁理士 奥村 義道  
 (74) 代理人 100111486  
 弁理士 鍛治澤 實  
 (72) 発明者 トーマス・ヘルメンカムブ  
 ドイツ連邦共和国、オスナブリュック、グ  
 レテッシャー・ヴェーク、45  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】時効硬化性銅合金の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

コバルト含有量の 8.0 重量 % までがニッケルに交換されている 1.2 ~ 2.7 重量 % のコバルト、0.3 ~ 0.7 重量 % のベリリウム、0.01 ~ 0.5 重量 % のジルコニウム、製造に起因する不純物を含めた残量の銅よりなる時効硬化性銅合金を

- 热間成形された成形物を 5 ~ 30 % だけ冷間成形し、
- 5 ~ 30 % 冷間成形された成形体を 850 ~ 970 の温度範囲内で溶体化処理し、
- 400 ~ 550 で 0.5 ~ 1.6 時間、時効硬化処理に付し

の各方法段階に付し：そして時効性硬化した状態で

- 少なくとも 650 MPa の抗張力、
- 少なくとも 210 HV のビッカース硬度、
- 少なくとも 40 % IACS の導電性、
- 500 で少なくとも 400 MPa の熱間抗張力、
- 500 で 500 時間貯蔵した後に 160 HV の最小硬度および
- ASTM 112 に従い測定された 0.5 mm の最大粒度を有する

ことを特徴とする、ベルト鋳造装置の側部せき止め部のためのブロックを製造するための材料としての時効硬化性銅合金の製造方法。

## 【請求項 2】

1.8 ~ 2.4 重量 % のコバルト、0.45 ~ 0.65 重量 % のベリリウム、0.15 ~ 0.3 重量 % のジルコニウム、製造に起因する不純物を含めた残量の銅を含有しており

10

20

、熱間成形の後に 10 ~ 15 % の冷間成形を伴う請求項 1 に従う方法段階に付しそして時効性硬化した状態で

- 700 ~ 900 MPa の抗張力、
- 230 ~ 280 HV のビッカース硬度、
- 45 ~ 60 % IACS の導電性、
- 500 で少なくとも 450 MPa の熱間抗張力および
- 500 で 500 時間貯蔵した後に 160 HV の最小硬度を有し、
- ASTM E112 に従って測定される 30 ~ 90  $\mu\text{m}$  の粒度を有する

請求項 1 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ベルト铸造装置のための側部せき止め部のためのブロックを製造するための材料としての時効硬化性銅合金に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱間成形および / または冷間成形の各段階を節約するために、半製品をできるだけ最終寸法に近似して铸造するという世界的目的、特に鉄工業および銅工業における概目的で既に 1970 年より以前に、2 つの平行して送られるベルトの間隙で金属溶融物を凝固させるいわゆるハゼレット (Hazelett) ベルト铸造装置が開発されてきた。側部せき止め部 (Seitendamme) は、例えば米国特許第 3,865,176 号明細書から公知のベルト铸造装置の場合には、柔軟性のある例えば鋼鉄製のエンドレスベルト上に配列されそして铸造用ベルトと同時に長手方向に動く、T 型ナットのある金属製の型用 - または側部せき止め部用ブロックよりなる。側部せき止め部 (せき止め用ブロック) はこの場合、铸造用ベルトによって形成された铸造型空洞を囲っている。

20

【0003】

更にヨーロッパ特許出願公開 (A1) 第 0,974,413 号明細書からはベルト铸造装置のための、みぞ形を有するブロックで形成された側部せき止め部連鎖が公知である。このみぞ形を有する更に発展された铸造用ブロックの長所は铸造工程でのブロックの正確な位置合わせおよび案内にあり、铸造されるストランドの表面品質を改善する。ブロックの側部縁が可塑変形およびヒビ割れ発生により時期尚早に摩耗するのを避けるために、適当な材料が高い硬度および強度、微細粒組織および良好な長期耐軟化性を有していなければならない。液状金属溶融物から凝固熱を搬出するために、更に铸造型ブロック材料は更に高い熱伝導性を必要とする。

30

【0004】

更に、铸造期間の経過後、ブロックを再冷却する際に生じる熱応力が、鋼鉄製ベルトを受け入れるために組み入れられる T 型ナットの縁でのブロックのひび割れをもたらさないことを保証する、材料の最適な疲労挙動が非常に重要である。この場合、特に高い熱応力が、不所望の幾何学的形状および重量分布に依存して、みぞ形を有する形態での側部せき止め部の場合に予想される。

40

【0005】

熱衝撃によって引き起こされるこの様なひび割れが生じる場合には、既に短時間の後に、ベルト铸造装置の側部せき止め部連鎖から当該铸造型ブロックが転がり落ち、その際に溶体金属が铸造型空洞から無制御的に流れ出しそして装置部品を損傷させ得る。損傷した铸造型ブロックを交換するためにベルト铸造装置全体を止めそして铸造工程を中止しなければならない。

【0006】

ヒビ割れ傾向を評価するには、铸造型ブロックを 500 での 2 時間熱処理に付しそして次に 20 ~ 25 の水中で急冷する試験方法が有利であることがわかっている。この熱衝撃を何度も繰り返した場合にも適する材料の場合には T 型ナット表面にひび割れが生じない

50

。

## 【0007】

ヨーロッパ特許（B1）第0,346,645号明細書には、1.6～2.4%のニッケル、0.5～0.8%の珪素、0.01～0.2%のジルコニウム、選択的に0.4%までのクロムおよび／または0.2%までの鉄、製造に起因する不純物を含めた残量の銅よりなる持効硬化性銅ベース合金が開示されている。この公知の銅合金は、ベルト铸造装置の側部せき止め部の標準铸造ブロックの製造用材料として使用する場合に、原則として長い耐用期間のために前提条件を満足している。この銅合金のためには以下の性質群が挙げられる：

20 でのRm: 635～660 MPa

10

500 でのRm: 286～372 MPa

プリンネル硬度: 185～191 HB (約195～210 HVに相当する)

導電性: 41.4～43.4% IACS

熱衝撃の際にひび割れが生じない。ベリリウム含有銅ベース合金に比べての長所は、研磨屑中にベリリウムが含まれないために、铸造ブロックを手を用いて乾燥状態で更に研磨することを可能とする。みぞ型を有する使用される側部せき止め用ブロックの後加工は多大な費用がかかりそしてT型ナットおよび（例えば密封された空洞中の）铸造表面を機械的な（湿式）洗浄が一般に必要とされる。それによって研磨屑の放出が抑制される。かかる条件のもとではベリリウム含有合金を使用することが原則として可能である。

## 【0008】

20

しかしながらヨーロッパ特許（B1）第0,346,645号明細書に記載されたCuNiSiZr-合金よりなる側部せき止め用ブロックはベルト铸造装置を駆動する際に非常に高い機械的および熱的負荷の他に側部縁部および铸造表面を時期尚早に摩耗される傾向がある。この摩耗は、試験結果からわかる通り、160 HV以下の値に铸造縁および表面の材料が軟化することに起因している。更に公知のCuNiSiZr-合金の耐熱衝撃性はみぞ型を有する側部せき止め用ブロックとして使用する場合に、铸造の際にT型ナットにひび割れが発生するのを有効に抑制するのに、かならずしも十分でない。

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来技術から出発して、早い铸造速度の場合でも交番的温度負荷に対して鈍感でありそして高い耐摩耗性および耐軟化性並びにT型ナットでのひび割れ発生に対して大きな耐久性を有する持効硬化性銅合金をベルト铸造装置、特にみぞ型のその側部せき止め用ブロックを製造するための材料として使用することである。

30

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

この課題は、請求項1に記載の特徴的構成要件によって解決される。

## 【0011】

1.2～2.7重量%のコバルト、0.3～0.7重量%のベリリウム、0.01～0.5重量%のジルコニウム、選択的に0.005～0.2重量%のマグネシウムおよび／または鉄、および製造に起因する不純物および通例に使用される加工用添加物を含めた残量の銅よりなる銅ベース合金を使用することによって、一方では高い強度、硬度および導電性を達成するために材料の十分な時効硬化性が保証される。もう一方においては十分な塑性を有する微細粒の組織を調整するために最大40%までの相対的に少ない冷間成形しか必要としない。意図して段階分けされたジルコニウムを含むことによって耐疲労性並びに熱間強度特性が改善される。

40

## 【0012】

側部せき止め用ブロックの機械的性質の更なる改善、特に抗張力の向上は、請求項2に従って、銅合金が1.8～2.4重量%のコバルト、0.45～0.65重量%のベリリウム、0.15～0.3重量%のジルコニウム、0.05重量%までのマグネシウムおよび／または0.1重量%までの鉄を含有することによって達成される。

50

## 【0013】

本発明は、請求項3の特徴的構成要件に相応して、銅合金がコバルト含有量の80%までがニッケルに交換されていてもよい。

## 【0014】

側部せき止め用ブロックの機械的性質の更なる改善は、銅合金がニオブ、タンタル、バナジウム、ハフニウム、クロム、マンガン、チタンおよびセリウムを含む群の少なくとも1種類の元素を最大0.15重量%含有した場合に達成され得る。同様にホウ素、リチウム、カリシウム、アルミニウムおよびリンの様な通例の脱酸剤を、本発明の銅合金の機械的性質にマイナスの影響を及ぼすことなしに使用することができる。

## 【0015】

10

別の実施態様の一つ(請求項4)によれば、ジルコニウム含有量の一部をセリウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、バナジウム、クロム、マンガンおよびチタンを含む群からの0.15重量%までの少なくとも1種類の元素に交換することもできる。

## 【0016】

本発明の銅合金よりなる二本ベルト鋳造装置の側部せき止め用ブロックを請求項5に従って、鋳造、熱間成形、40%までの程度を冷間成形、850~970の温度範囲内の溶体化処理並びに400~550で0.5~1.6時間の時効硬化処理の各方法段階によつて製造するのが有利である。

## 【0017】

銅合金を請求項6に従つて、熱間成形後に5~30%程度の冷間成形するのが特に有利であり得る。

20

## 【0018】

側部せき止め用ブロックが硬化した状態で請求項8および9に従つて少なくとも650MPa、好ましくは700~900MPaの抗張力、少なくとも210HV、好ましくは230~280HVのピッカース硬度、少なくとも40%IACS、好ましくは45~60%のIACSの導電性、500で少なくとも400MPa、好ましくは少なくとも450MPaの熱間抗張力、500で500時間貯蔵した後に160HVの最小硬度および0.5mmのASTM E112に従う最大粒度を有する場合が特に有利である。

## 【0019】

側部せき止め用ブロックは、銅合金が請求項10に従つて硬化した状態でASTM E112に従つて測定される30~90μmの粒度を有する場合が特に有利である。

30

## 【0020】

請求項5に記載の方法段階の順序で、熱間成形および溶体化処理の際に公知のCuCoBe合金によって観察される悪い再結晶挙動を排除することが驚く程に簡単に達成される。この悪い再結晶挙動は、熱間成形され、溶体化処理されそして時効硬化した状態のCuCoBe合金よりなる鋳型ブロックを製造する際に1mm以上までの粗粒を有する用途目的に適合しない組織構造をもたらす。しかしながらこの材料を熱間成形と溶体化処理との間に最大40%まで、この最大15%までの冷間成形に付した場合に、この追加的な加工段階は著しく微細粒化した組織構造をもたらす。相応する一連の試験で、再結晶化温度以下で冷間成形そして次いで溶体化処理されているベルト鋳造用装置の側部せき止め用の鋳型ブロックの材料が0.5mm以下の粒度の著しく細かい組織構造を有し、他方約40%以上の大きい冷間成形度が1mm以上の粒度を有する二次的再結晶によって結晶粒粗大化をもたらす。

40

## 【0021】

本発明を以下に更に詳細に説明する。3つの本発明の合金(A、BおよびC)および3つの比較用合金(D、EおよびF)によって、本発明の銅合金の長所を実証する。重量%で示す銅合金の組成を以下の表1に示す。

## 【0022】

表1：

合金	C o (%)	N i (%)	B e (%)	Z r (%)	S i (%)	<u>C r (%)</u>	C u (%)
A	2.1	-	0.54	0.18	-	-	残量
B	2.2	-	0.56	0.24	-	-	残量
C	1.3	1.0	0.48	0.15	-	-	残量
D	-	2.0	-	0.16	0.62	0.34	残量
E	2.1	-	0.55	-	-	-	残量
F	1.0	1.1	0.62	-	-	-	残量

10

合金Dの組成は公知のCuNiSi - ベース合金であり、合金EおよびFは標準化されたCuCo<sub>2</sub>Be - およびCuCoNiBe - 材料である。

#### 【0023】

全部の銅合金をるつぼ型誘電炉で溶融しそして連続鋳造法で鋳造して280mmの直径を有する丸型ブロックを得る。実施例A、BおよびCの合金の丸型ブロックを900 以上の温度で押出成形して79×59mmの寸法を有する板状ストランドを得、次いで12 %の断面積減少させて75×55mmの寸法に押出成形する。比較例D、EおよびFの合金ブロックは同じ温度で、75×55mmの寸法に押出成形しそして追加的な冷間成形に付さない。 CuCoBe - およびCuCoNiBe - 材料を次いで900～950 で容体化処理しそして450～550 の温度範囲内で0.5～16 時間にわたって時効硬化させる。

20

#### 【0024】

CuNiSi - ベース合金は800～850 で容体化処理しそして同じ条件で時効硬化させる。時効硬化した状態で抗張力Rm、ビックкарт硬度HV10、導電性(熱間電導性の代用の目安として)、ASTM E112に従う粒度、500 での耐熱性Rmおよび500 で500時間の期間保存した後のビックアース硬度測定(HV10)による耐軟化性を測定する。

30

#### 【0025】

次いで70×50×40mmの寸法の鋳型ブロック(1)および70×50×47mmの寸法のみぞ形を有する鋳型ブロック(2)について熱衝撃を測定する。この目的のために鋳型ブロックを最初に500 で2時間焼き鈍し、次いで20～25 の水中で急冷する。次にブロックのT形ナットを裸眼でそして10倍に拡大して顕微鏡でひび割れを調べる。

#### 【0026】

全部の試験結果を以下の表2に総括掲載する：

表2：

合金	Rm (MPa)	HV 10 (%)	伝導率 IACS	粒度 ( $\mu$ m)	Rm 500°C (MPa)	500 °Cで500 時間保存後の の硬度HV 10	熱衝撃挙動	
							熱衝撃挙動 プロック (1)	熱衝撃挙動 プロック (2)
A	801	254	50	30-90	523	173	ヒビナシ	ヒビナシ
B	804	245	51.5	45-90	464	175	ヒビナシ	ヒビナシ
C	812	255	49.5	45-90	485	167	ヒビナシ	ヒビナシ
D	652	205	43	45-90	387	118	ヒビナシ	ヒビアリ
E	786	260	50.5	5000マテ*	423	150	ヒビアリ	ヒビアリ
F	807	248	48.5	3000マテ*	434	152	ヒビアリ	ヒビアリ

T形ナットで確認されたヒビの程度は2~5mmの場合に“ヒビあり”と分類し、個々の場合には10mmまでのヒビの長さがあった。比較することで、材料EおよびFに比較して追加的に本発明に従って僅かな冷間成形を用いて製造された銅合金A、BおよびCだけが、みぞ形を有する鋳型プロックとして使用する場合に驚くほど一様でかつ微細な組織およびヒビ割れ発生に対して必要とされる耐久性を有することがわかる。通例の鋳型プロックとして使用する場合にも本発明の銅合金は公知のCuNiSi-ベース合金Dに比べて明らかに良好な耐軟化性および合金EおよびFに比較して幾らか良好な耐軟化性を有する。

## 【0027】

それ故に本発明の銅合金は、ベルト鋳造装置の側部せき止めのための、鋳造過程で交番熱負荷に付される典型的なあらゆる鋳型プロックを製造するための材料として卓越的に適している。このものは従来に使用されている鋳型プロック並びにヨーロッパ特許出願公開(A1)第0,974,413号明細書に従うみぞ形の態様の鋳型プロックである。

10

20

30

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 F	1/00	6 3 0 A
C 2 2 F	1/00	6 3 0 C
C 2 2 F	1/00	6 3 0 D
C 2 2 F	1/00	6 5 0 C
C 2 2 F	1/00	6 5 0 F
C 2 2 F	1/00	6 8 2
C 2 2 F	1/00	6 8 3
C 2 2 F	1/00	6 8 5 Z
C 2 2 F	1/00	6 8 6 B
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
C 2 2 F	1/00	6 9 4 A

(72)発明者 ディルク・ローデ

ドイツ連邦共和国、オスナブリュック、リオン - フォイヒトヴァンガ - ストラーセ、5

審査官 河野 一夫

(56)参考文献 特開昭50-061332(JP, A)

特開昭62-060879(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22F 1/00 - 3/02

B22D 11/06

C22C 9/06