

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4464038号
(P4464038)

(45) 発行日 平成22年5月19日(2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年2月26日(2010.2.26)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 2 C 9/06 (2006.01)**B 2 2 D** 11/059 (2006.01)**C 2 2 F** 1/00 (2006.01)**C 2 2 F** 1/08 (2006.01)**C 2 2 C** 9/06**B 2 2 D** 11/059 1 2 0 B**C 2 2 F** 1/00 6 0 2**C 2 2 F** 1/00 6 0 4**C 2 2 F** 1/00 6 3 0 A

請求項の数 9 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-336608 (P2002-336608)
 (22) 出願日 平成14年11月20日(2002.11.20)
 (65) 公開番号 特開2003-160830 (P2003-160830A)
 (43) 公開日 平成15年6月6日(2003.6.6)
 審査請求日 平成17年10月5日(2005.10.5)
 (31) 優先権主張番号 10156925.4
 (32) 優先日 平成13年11月21日(2001.11.21)
 (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
 マンディットゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国、49074 オスナブ
 リュック、クロステルストラッセ、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 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鋳型製造用材料としての時効硬化性銅合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.4～2質量%の、ニッケルによって一部交換できるコバルト、0.1～0.5質量%のベリリウム、0.03～0.5質量%のジルコニウム、0.005～0.1質量%のマグネシウム、及び製造に起因する不純物を含めた残量の銅よりなる、鋳型製造用材料としての時効硬化性銅合金。

【請求項 2】

0.03～0.35質量%のジルコニウムおよび0.005～0.05質量%のマグネシウムを含有する請求項1に記載の銅合金。

【請求項 3】

1.0質量%より少ないコバルト、0.15～0.3質量%のベリリウムおよび0.15～0.3質量%のジルコニウムを含有する、請求項1または2に記載の銅合金。

【請求項 4】

コバルトとベリリウムとの質量比が2～15である、請求項1～3のいずれか一つに記載の銅合金。

【請求項 5】

コバルトとベリリウムとの質量比が2.2～5である、請求項4に記載の銅合金。

【請求項 6】

コバルトの他に0.6質量%までのニッケルを含有する請求項1～5のいずれか一つに記載の銅合金。

10

20

【請求項 7】

鑄造、加熱変形、850～980 での溶体化処理、30%までの冷間成形並びに400～550 での2～32時間にわたる時効硬化の各加工段階によって、ASTM E112によると1.5mmの最大平均粒度、少なくとも170HBWの硬度および少なくとも26Sm/mm²の導電性を有する鑄型が製造できる、請求項1～6のいずれか一つに記載の銅合金。

【請求項 8】

時効硬化した状態においてASTM E112によると30μm～500μmの平均粒度、少なくとも185HBWの硬度、30～36Sm/mm²の導電性、少なくとも450MPaの0.2%降伏強さおよび少なくとも12%の破断点伸び率を有する請求項7の銅合金。

10

【請求項 9】

非鉄金属よりなるベルト状物を最終寸法に近似に鑄造する際に高いロール圧のもとで交番熱負荷に付される二軸ロール鑄造装置の鑄造ロールのジャケットを製造するための、請求項1～8のいずれか一つに記載の銅合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、鑄型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】

20

【従来の技術】

熱間 - および / または冷間成形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鑄造するという世界的目的、特に鉄鋼業における目的で約1980年第以来、沢山開発されてきた。例えば単 - および双ロール連続鑄造法において開発されてきた。

【0003】

これらの鑄造法の場合にはスチール合金、ニッケル、銅並びに熱間ロール加工が困難な銅合金を鑄造する際に水冷式ロールのところで溶湯の湯口領域に非常に高い表面温度が発生する。これは例えばスチール合金を最終寸法に近似して鑄造する場合に350～450 であり、その際に鑄造ロールジャケットは48Sm/mm²の電導性および約320W/mKの熱伝導性を有するCuCrZr - 材料である。CuCrZr - ベースの材料は従来には主として高い熱負荷の掛かる連続鑄造用鑄型および鑄造ロールのために使用された。表面温度はこの材料の場合には鑄造ロールを湯口領域の直前で、各回転毎に周期的に冷却することによって約150～200 に下がる。これに対して鑄造ロールの冷却される裏側では回転する間に約30～40 で全く一定したままである。鑄造ロールの表面温度の周期的変化との関係で表面と裏側との温度勾配が金属材料の表面領域に熱応力を生じさせる。

30

【0004】

色々な温度で±0.3%の伸び許容度および0.5ヘルツの周波数(これらのパラメータはほぼ30回転/分の鑄造ロールの回転速度に相当する)での従来に使用されたCuCrZr - 材料の疲労挙動の実験によれば、例えば400 の最大表面温度(水冷部の上25mmの肉厚に相当する)で最も有利な場合にはヒビ割れ発生まで3000サイクルの寿命が期待できる。それ故にこの鑄造ロールは約100分の比較的短い作動時間の後に既に表面のヒビを除くために後処理しなければならない。この場合、後処理の間の停止時間は中でも鑄造表面でのグリース/離型剤の作用、構造的および方法に起因する冷却並びに鑄込速度に左右される。鑄造ロールを評価するために鑄造装置を止めそして鑄造工程を中断しなければならない。

40

【0005】

上記の鑄型材料CuCrZrの別の欠点は約110HBW～130HBWの比較的に低い硬度にある。単 - または双ロール式連続鑄造法の場合には、既に湯口領域の前で鋼注入部がロール表面に達することを回避できない。その時に凝固した鋼粒子が鑄造ロールの比較

50

的に柔らかい表面に押し付けられ、それによって約 1.5 mm ~ 4 mm の厚さの鑄造帯状物の表面品質が著しく悪影響を受ける。

【0006】

1%までのニオブを添加した公知の CuNiBe - 合金の低い電導性も CuCrZr - 合金に比較して高い表面温度をもたらす。電導性は熱伝導性にほぼ比例するので、CuNiBe - 合金よりなる鑄造ロールのジャケット中の表面温度は表面で最大 400 の温度そして裏側で 30 の最大温度を有する CuCrZr 製ジャケットを持つ鑄造ロールに比較して約 540 程高められる。

【0007】

3成分の CuNiBe - あるいは CuCoBe 合金は確かに一般に 200 HBW 以上のブリネル硬度を有するが、この材料から製造される標準半製品、例えば抵抗溶接電極を製造するための棒鋼あるいはスプリングまたはリーダーフレーム (Leaderframes) を製造する薄板および帯状物は場合によっては 26 ~ 約 32 Sm/mm² の範囲内にある値を達成する。最適な条件のもとではこの標準材料で鑄造ロールのジャケットのところの表面温度だけは約 585 に達する。

【0008】

米国特許第 4, 179, 314 号明細書から基本的に公知の CuCoBeZr - あるいは CuNiBeZr - 合金についても、合金成分を意図的に選択する場合に > 38 Sm/mm² の伝導性値が 200 HBW の最低硬度と関連して達成できることは実証されていない。

【0009】

ヨーロッパ特許 (B1) 第 0, 548, 636 号明細書においては更に、全部または一部がコバルトに交換することができる 1.0% ~ 2.6% のニッケル、0.1% ~ 0.45% のベリリウム、選択的に 0.05% ~ 0.25% のジルコニウムおよび場合によっては最高 0.15% までの、ニオブ、タンタル、バナジウム、チタン、クロム、セリウムおよびハフニウムを含む群から選択される少なくとも 1 種類の元素、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り、少なくとも 200 HBW のブリネル硬度および 38 Sm/mm² 以上の電導性を有する時効硬化性銅合金を鑄造ロールおよび鑄造歯車を製造するために材料として使用することは従来技術である。

【0010】

この組成を有する合金、例えば CuCo₂Be_{0.5} または CuNi₂Be_{0.5} の合金は比較的の高い合金元素含有量であるために熱間変形性に欠点を有する。しかしながら、数ミリメートルの粒度を有する大きさの大粒子鑄造組織から出発し < 1.5 mm の粒度 (ASTM E 112 による) の微粉粒を得るために、高い熱変形度が必要とされる。特に、大きい寸法の鑄造ロールのためには従来には、十分な品質の十分に大きな鑄造ブロックを製造するのに非常に多大は費用が掛かり、かつ鑄造組織を微細粒子組織に再結晶化するべく代替え費用をかけて十分に高い熱間加圧混練を達成するために、工業的な変形装置をかうじてしか使用することができない。

【0011】

【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、鑄造用型を製造するための材料として、高い鑄込速度のもとでも変化する温度負荷に対し過敏でないかあるいは鑄型の運転温度での高い耐疲労性を有する時効硬化性銅合金を提供することである。

【0012】

【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。

【0013】

意図的に次第に変わる低い Co - および Be - 含有量の CuCoBeZr (Mg) - 合金を使用することによって一方においては高い強度、硬度および電導性を得るために材料の未だ十分な時効硬化性を保証することがで、もう一方においては組織構造を完全に再結晶

10

20

30

40

50

化かするためにおよび十分な塑性を有する微細粒子組織を調整するために僅かの熱成形度しか必要ない。

【0014】

鑄型のためのこの様に構成された材料によって、鑄込速度を通例の鑄込速度に比べて二倍以上早めることに成功する。更に鑄造された帯状物の表面品質が明らかに改善される。鑄型の著しく長い成形時間も保証される。鑄型とは固定鑄型、例えば板または管鑄型だけでなく、回転鑄型、例えば鑄造ロールも意味する。鑄型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0.03~0.35%のジルコニウムおよび0.005~0.05%のマグネシウムを含有することによって有利に達成できる。

【0015】

他の実施態様(請求項3)によれば銅合金は<1.0%の割合のコバルト、0.15~0.3%の割合のベリリウムおよび0.12%~0.3%の割合のジルコニウムを含有する。

【0016】

更に、請求項4に従って銅合金中のコバルトとベリリウムとの質量比が2~15であるのが有利である。

【0017】

請求項5によればコバルトとベリリウムとのこの質量比が2.2~5であるのが特に有利である。

【0018】

本発明は請求項6の特徴事項に相応して銅合金がコバルトの他に0.6%までのニッケルを含有している。

【0019】

請求項7に従って、銅合金が最高0.15%まで、ニオブ、マンガン、タンタル、バナジウム、チタン、クロム、セリウムおよびハフニウムよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する場合に、鑄型の機械的性質を更に改善することができる。

【0020】

請求項8に従って鑄型は鑄造、加熱変形、850~980 での溶体化処理、30%までの冷間成形並びに400 ~ 550 での2~32時間にわたる硬化の各加工段階によって製造され、その際にASTM E112による1.5mmの最大平均粒度、少なくとも170HBWの硬度および少なくとも26Sm/mm²の導電性を有する鑄型が有利である。

【0021】

鑄型を請求項9に従って、硬化した状態においてASTM E112による30μm~500μmの平均粒度、少なくとも185HBWの硬度、30~36Sm/mm²の導電性、少なくとも450MPaの0.2%降伏値および少なくとも12%の破断点伸び率を有する場合は特に有利である。

【0022】

本発明の銅合金は、請求項10の特徴事項に相応して特に、非鉄金属、特にアルミニウムあるいはアルミニウム合金よりなるベルト状物を最終寸法に近くに鑄造する際に高いロール圧のもとで交番熱負荷に付される双ロール鑄造装置の鑄造ロールのジャケットを製造するのに適している。

【0023】

この場合、それぞれのジャケットに熱伝導性を低減する被覆物を設けてもよい。それによって非鉄金属、特にアルミニウムあるいはアルミニウム合金よりなる鑄造される帯状物の製品品質を更に向上させることができる。被覆物は、銅合金よりなるジャケットの運転挙動のために特にアルミニウム帯状物の場合に、鑄込工程およびロール鑄造工程の初め頃に銅とアルミニウムとの相互作用からジャケットの表面に付着層が形成され、次いでその層から鑄造過程でアルミニウムが銅表面に侵入しそしてそこに、厚みおよび性質が鑄込速度および冷却条件を実質的に決定する安定な耐久性の拡散層を形成することによって意図的

10

20

30

40

50

にもたらされる。

【 0 0 2 4 】

本発明を以下に更に詳細に説明する。7つの合金（合金A～G）および3つの比較用合金（H～J）によって、意図する性質組合せを達成するために組成がどのように重要であるかを示す。

【 0 0 2 5 】

全ての合金は坩堝で溶融しそして同じ形状の線材ブロックに鑄造する。組成（質量％）を以下の表1に示す。マグネシウムの添加は溶融物の予備酸化に役立てそしてジルコニウムの添加は熱可塑性にプラスに作用する。

【 0 0 2 6 】

10

表1：

合金	C o (%)	N i (%)	B e (%)	Z r (%)	M g (%)	C u (%)
A	0.68	—	0.20	0.20	0.03	残量
B	1.0	—	0.22	0.22	0.03	残量
C	1.4	—	0.20	0.18	0.02	残量
D	0.65	—	0.29	0.21	0.04	残量
E	1.0	—	0.31	0.24	0.01	残量
F	1.4	—	0.28	0.19	0.03	残量
G	1.0	0.1	0.22	0.16	0.03	残量
H	—	1.7	0.27	0.16	—	残量
I	2.1	—	0.55	0.24	—	残量
J	—	1.4	0.54	0.20	—	残量

20

30

合金を次いで5 . 6 : 1の僅かな圧縮比（鑄造ブロックの断面積 / 圧縮棒状物の断面積）で押出成形機で950 のもとで平棒に圧出加工する。その後この合金を少なくとも30分、850 以上で溶体化し、次いで熱間急冷に付し、次いで400 ～ 550 の温度範囲内で2～32時間硬化させる。以下の表2に記載した性質が得られた：

表 2 :

合金	R _m (MPa)	R _{p0.2} (MPa)	A (%)	HBW2.5 187.5	電導性 S _m /mm ²	粒度 (mm)	
A	694	492	21	207	36.8	0.09-0.25	10
B	675	486	18	207	32.8	0.09-0.18	
C	651	495	18	211	30.0	0.045-0.13	
D	707	501	19	207	31.4	0.09-0.25	
E	735	505	19	229	33.6	0.045-0.18	
F	735	520	19	224	32.3	0.09-0.25	
G	696	513	18	213	33.5	0.065-0.18	
H	688	556	10	202	41.0	2-3	20
I	784	541	11	229	30.3	1.5-3	
J	645	510	4	198	30.9	4-6	

R_m =抗張力R_{p0.2}=0.2%降伏値

A =破断点伸び率

HBW=ブリネル硬度

これらの性質の組合せから判るとおり、本発明の合金は特に、鑄造ロールのジャケットの製造のために、相応する良好な破断点伸び率を有する意図的に再結晶化された微粒粒組織を得る。比較例 H ~ J の場合には粒度が 1 . 5 mm 以上であり、これによって材料の塑性が低減される。

【 0 0 2 7 】

追加的な強度の向上は時効硬化前に冷間成形することによって達成される。以下の表 3 に合金 A ~ J についての性質を示す。これらの性質は少なくとも 3 0 分間の 8 5 0 以上での、圧出された材料の溶体化処理、続く水焼入れ、1 0 ~ 1 5 % の冷間圧延（断面の減少）および 4 0 0 ~ 5 5 0 の温度範囲内で 2 ~ 3 2 時間の時効硬化によって達成される。

【 0 0 2 8 】

30

表 3 :

合金	Rm (MPa)	Rp0.2 (MPa)	A (%)	HBW2.5 187.5	電導性 Sm/mm ²	粒度 (mm)	
A	688	532	20	211	36.7	0.13-0.25	10
B	679	534	18	207	34.6	0.045-0.18	
C	741	600	17	227	34.4	0.065-0.18	
D	690	537	21	207	32.6	0.065-0.25	
E	735	576	19	230	34.7	0.045-0.18	
F	741	600	17	227	34.4	0.13-0.25	
G	695	591	15	224	33.0	0.18-0.35	
H	751	689	9	202	40.9	2-4	20
I	836	712	10	229	31.0	2-3	
J	726	651	6	198	31.5	3-6	

本発明の合金 A ~ G は良好な破断点伸び率および 0.5 mm 以下の粒度を示すが、比較用合金 H ~ J は 1.5 mm より大きい粒度の粗大粒子および低い破断点伸び率を示す。従って本発明の銅合金はジャケット、特に双ロール鑄造装置の大きな鑄造ロールのためのジャケットを製造する際に明らかな加工特徴を持ち、これによって用途分野にとって最適な基本的性質を持つ微粉状最終生成物を製造することを可能とする。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 F	1/00	6 3 0 C
C 2 2 F	1/00	6 3 0 K
C 2 2 F	1/00	6 5 0 E
C 2 2 F	1/00	6 5 0 F
C 2 2 F	1/00	6 5 1 Z
C 2 2 F	1/00	6 8 1
C 2 2 F	1/00	6 8 3
C 2 2 F	1/00	6 8 4 Z
C 2 2 F	1/00	6 8 5 Z
C 2 2 F	1/00	6 8 6 A
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
C 2 2 F	1/08	Q

(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ー - ストラーセ、5

(72)発明者 トーマス・ヘルメンカムプ

ドイツ連邦共和国、オスナブリュック、グレッテッシャー・ヴェーク、4 5

(72)発明者 フレート・リーヒェルト

ドイツ連邦共和国、ブラムシェ、アム・ヴァル、1 7

審査官 河野 一夫

(56)参考文献 特開昭 6 2 - 0 6 0 8 7 9 (J P , A)

特開平 0 9 - 1 0 8 7 7 6 (J P , A)

特開昭 6 3 - 3 1 0 9 4 6 (J P , A)

特公昭 4 5 - 0 3 6 8 0 9 (J P , B 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C22C 1/00 - 49/14

C22F 1/00 - 3/02

B22D 11/059