

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年5月18日(18.05.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/081969 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/080082
- (22) 国際出願日: 2016年10月11日(11.10.2016)
- (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 2015-219851 2015年11月9日(09.11.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 矢野 翔一郎(YANO Shoichiro); 〒9718101 福島県いわき市小名浜字吹松15-2 三菱マテリアル株式会社 銅加工開発センター内 Fukushima (JP). 佐藤 志信(SATOU Shinobu); 〒9718101 福島県いわき市小名浜字吹松15-2 三菱マテリアル株式会社 銅加工開発センター内 Fukushima (JP). 坂本 敏夫(SAKAMOTO Toshio); 〒3640022 埼玉県北本市下石戸上1975-2 三菱マテリアル株式会社 銅加工開発センター内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COPPER ALLOY MATERIAL

(54) 発明の名称: 銅合金素材

(57) Abstract: This copper alloy material comprises a composition including from 0.1 mass% to 1.5 mass% Cr, from 0.05 mass% to 0.25 mass% Zr, from 0.005 mass% to 0.10 mass% P, and Cu and inevitable impurities as the remainder, wherein: a Cr-Zr-P compound including Cr, Zr, and P is present; in a texture observation, the area percentage of the Cr-Zr-P compound is within a range from 0.5% to 5.0%; and the Cr-Zr-P compound has an acicular or granular form, wherein the length of the longest side is 100 μ m or less.

(57) 要約: Crを0.1mass%以上1.5mass%以下、Zrを0.05mass%以上0.25mass%以下、Pを0.005mass%以上0.10mass%以下、含み、残部がCu及び不可避免純物からなる組成を有し、CrとZrとPを含むCr-Zr-P化合物が存在し、組織観察において前記Cr-Zr-P化合物の面積率が0.5%以上5.0%以下の範囲内とされており、前記Cr-Zr-P化合物は、針状もしくは粒状の形態をとり、最長となる辺の長さが100 μ m以下とされていることを特徴とする。



WO 2017/081969 A1

明 細 書

発明の名称：銅合金素材

技術分野

[0001] 本願発明は、例えば鋳造用モールド材やコンタクトチップ等の溶接用部材等の高温環境下で使用される部材に適した銅合金素材に関するものである。

本願は、2015年11月9日に、日本に出願された特願2015-219851号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、C18150等のCu-Cr-Zr系合金は、優れた耐熱性及び導電性を備えていることから、特許文献1-3に示すように、使用環境が高温となる鋳造用モールド材や溶接用部材の素材として利用されている。

このようなCu-Cr-Zr系合金は、通常、Cu-Cr-Zr系合金鑄塊に塑性加工を施し、例えば保持温度が950～1050℃、保持時間が0.5～1.5時間の溶体化処理と、例えば保持温度が400～500℃、保持時間が2～4時間の時効処理と、を行い、最後に機械加工により所定の形状に仕上げる製造工程によって製造される。また、Cu-Cr-Zr系合金における溶体化処理工程は、塑性加工工程と併せて行うことも可能であり、熱間圧延加工と同時に溶体化処理を行う、いわゆるインライン溶体化処理に替えて製造されることもある。

そして、Cu-Cr-Zr系合金においては、溶体化処理でCr及びZrをCuの母相中に固溶し、時効処理によってCrやZrの析出物を微細分散させることで、強度及び導電率の向上を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開昭62-182238号公報（A）

特許文献2：日本国特開昭62-182239号公報（A）

特許文献3：日本国特開平04-210438号公報（A）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、上述のCu-Cr-Zr系合金においては、優れた耐熱性を有しているが、ピーク温度が500℃以上の使用環境にさらされると、析出物の再固溶が始まり、それにともなって強度及び導電率が低下するとともに結晶粒の粗大化が発生することがある。

結晶粒の粗大化が起きた場合には、亀裂の伝播速度が増大し、製品寿命が短くなるおそれがあった。また、結晶粒の粗大化が局所的に発生することで、強度及び伸び等の機械的特性が著しく低下するといった問題があった。

[0005] 本願発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、500℃以上の高温環境下で使用された場合であっても、結晶粒の粗大化を抑制でき、特性が安定し、かつ、使用寿命に優れた銅合金素材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題を解決するために、本願発明の一態様の銅合金素材（以下、「本願発明の銅合金素材」と称する）は、Crを0.1mass%以上1.5mass%以下、Zrを0.05mass%以上0.25mass%以下、Pを0.005mass%以上0.10mass%以下、含み、残部がCu及び不可避不純物からなる組成を有し、CrとZrとPを含むCr-Zr-P化合物が存在し、組織観察において前記Cr-Zr-P化合物の面積率が0.5%以上5.0%以下の範囲内とされており、前記Cr-Zr-P化合物は、針状もしくは粒状の形態をとり、最長となる辺の長さが100μm以下とされていることを特徴としている。

[0007] この構成の銅合金素材においては、Crを0.1mass%以上1.5mass%以下、Zrを0.05mass%以上0.25mass%以下、Pを0.005mass%以上0.10mass%以下、含み、残部がCu及び不可避不純物からなる組成とされているので、時効処理によって微細な析出物を析出させることにより、強度（硬さ）及び導電率を向上させることが

できる。

そして、本願発明の銅合金素材においては、CrとZrとPを含むCr-Zr-P化合物が存在し、組織観察において前記Cr-Zr-P化合物の面積率が0.5%以上5.0%以下の範囲内とされている。このCrとZrとPを含むCr-Zr-P化合物は、1000℃程度の高温条件においても消失しないことから、高温環境下で使用した場合であっても、Cr-Zr-P化合物による結晶粒界のピン止め効果によって、結晶粒の粗大化を抑制することができる。

また、Cr-Zr-P化合物が、針状もしくは粒状の形態をとり、最長となる辺の長さが100μm以下とされているので、上述のピン止め効果を確実に奏功せしめることが可能となる。

[0008] ここで、本願発明の銅合金素材においては、1000℃で30分保持の熱処理を実施した後の平均結晶粒径が200μm以下とされていることが好ましい。

この場合、1000℃で30分保持の熱処理を実施した後でも、結晶粒が粗大化しておらず、500℃以上の高温環境下で使用された場合であっても、機械的特性や導電率が安定している。

[0009] また、本願発明の銅合金素材においては、さらに、Coを0.02mass%以上0.15mass%以下の範囲内で含み、CoとPの原子比 $[\text{Co}] / [\text{P}]$ が、 $0.5 \leq [\text{Co}] / [\text{P}] \leq 5.0$ の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、Cr及びZrに加えてさらにCoを0.02mass%以上0.15mass%以下の範囲内で含んでいるので、CoP化合物及びCo₂P化合物が存在することになり、上述のCr-Zr-P化合物とともに、結晶粒界のピン止め効果を発揮することができ、高温環境下で使用した場合であっても結晶粒の粗大化を確実に抑制することができる。

また、CoとPの原子比 $[\text{Co}] / [\text{P}]$ が、 $0.5 \leq [\text{Co}] / [\text{P}] \leq 5.0$ の範囲内とされているので、余剰のCoやPが母相中に固溶するこ

とを抑制でき、導電率の低下を抑制することができる。

[0010] さらに、C oを含有する本願発明の銅合金素材においては、不可避不純物であるT i、H fの含有量の合計が0. 1 0 m a s s %以下とされていることが好ましい。

この場合、Pと化合物を形成する元素であるT i及びH fの合計含有量が0. 1 0 m a s s %以下に制限されているので、C o P化合物及びC o₂ P化合物が確実に形成され、結晶粒界のピン止め効果を効果的に発揮させることができ、結晶粒の粗大化を抑制することが可能となる。

発明の効果

[0011] 本願発明によれば、5 0 0℃以上の高温環境下で使用された場合であっても、結晶粒の粗大化を抑制でき、特性が安定し、かつ、使用寿命に優れた銅合金素材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本願発明の一実施形態である銅合金素材の製造方法のフロー図である。

[図2A]実施例における組織観察写真である。本発明例2における組織観察写真を示す。

[図2B]実施例における組織観察写真である。比較例1における組織観察写真を示す。

[図3A]1 0 0 0℃で3 0分保持の熱処理を実施した後の組織観察写真である。本発明例2における熱処理後の組織観察写真を示す。

[図3B]1 0 0 0℃で3 0分保持の熱処理を実施した後の組織観察写真である。比較例1における熱処理後の組織観察写真を示す。

[図4A]本発明例2のS E M画像である。

[図4B]本発明例2のE P M A (C r) 画像である。

[図4C]本発明例2のE P M A (Z r) 画像である。

[図4D]本発明例2のE P M A (P) 画像である。

[図5A]比較例1のS E M画像である。

[図5B]比較例1のE P M A (C r) 画像である。

[図5C]比較例1のEPMA (Zr) 画像である。

[図6]Cu-Zr-P化合物の面積率を算出する際のSEM-EPMA画像の一例である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本願発明の一実施形態である銅合金素材について説明する。

本実施形態である銅合金素材は、例えば鑄造用モールドや溶接用部材等の高温環境下で使用される部材に用いられるものである。

[0014] 本実施形態である銅合金素材は、Crを0.1mass%以上1.5mass%以下、Zrを0.05mass%以上0.25mass%以下、Pを0.005mass%以上0.10mass%以下、含み、残部がCu及び不可避不純物からなる組成を有する。

なお、本実施形態である銅合金素材においては、必要に応じて、さらにCoを0.02mass%以上0.15mass%以下の範囲内で含み、CoとPの原子比 $[Co]/[P]$ が、 $0.5 \leq [Co]/[P] \leq 5.0$ の範囲内とされていてもよい。また、Coを含有する場合には、不可避不純物であるTi、Hfの含有量の合計が0.10mass%以下であることが好ましい。

[0015] そして、本実施形態である銅合金素材においては、CrとZrとPを含むCr-Zr-P化合物（相）が存在し、任意の断面における組織観察においてCr-Zr-P化合物（相）の面積率が0.5%以上5.0%以下の範囲内とされている。また、上述のCr-Zr-P化合物は、針状もしくは粒状の形態を取り、最長となる辺の長さが100 μ m以下とされている。

「Cr-Zr-P化合物相」とは、一定含有量のCr-Zr-P化合物からなる相であって、粒界により囲まれているものを意味する。

針状の形態とは、その相のアスペクト比が5以上であることを意味し、粒状の形態とは、その相のアスペクト比が1～3であることを意味する。

針状の形態のCr-Zr-P化合物（相）の最長となる辺の長さは、針状形態の長手方向の長さを測ることで得られる。

粒状の形態のCr-Zr-P化合物（相）の最長となる辺の長さは、最も長い長さを得ることができる方向で、粒形態の長さを測ることで得られる。

Cr-Zr-P化合物（相）の面積率は、銅合金素材の任意の断面（例えば、圧延方向と平行な断面）をマイクロエッチング後にSEM等で組織観察し、さらにその観察対象とされた断面をEPMA等で元素分析することにより得られる。

さらに、本実施形態である銅合金素材においては、1000℃で30分保持の熱処理を実施した後の平均結晶粒径が200μm以下とされている。

[0016] 以下に、本実施形態である銅合金素材において、成分組成、結晶組織等を上述のように規定した理由について説明する。

[0017] (Cr: 0.1mass%以上1.5mass%以下)

Crは、時効処理によって母相の結晶粒内にCr系の析出物を微細に析出させることにより、強度（硬さ）及び導電率を向上させる作用効果を有する元素である。

ここで、Crの含有量が0.1mass%未満の場合には、時効処理において析出量が不十分となり、強度（硬さ）向上の効果を十分に得られないおそれがある。また、Crの含有量が1.5mass%を超える場合には、粗大なCr晶出物が形成され、加工性が低下するおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、Crの含有量を0.1mass%以上1.5mass%以下の範囲内に設定している。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、Crの含有量の下限を0.3mass%以上とすることが好ましく、Crの含有量の上限を1.0mass%以下とすることが好ましい。

[0018] (Zr: 0.05mass%以上0.25mass%以下)

Zrは、時効処理によって母相の結晶粒界にZr系の析出物を微細に析出することにより、強度（硬さ）及び導電率を向上させる作用効果を有する元素である。

ここで、Zrの含有量が0.05mass%未満の場合には、時効処理に

において析出量が不十分となり、強度（硬さ）向上の効果を十分に得られないおそれがある。また、Zrの含有量が0.25mass%を超える場合には、導電率及び熱伝導率が低下してしまうおそれがある。また、Zrを0.25mass%を超えて含有しても、さらなる強度向上の効果が得られないおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、Zrの含有量を0.05mass%以上0.25mass%以下の範囲内に設定している。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、Zrの含有量の下限を0.07mass%以上とすることが好ましく、Zrの含有量の上限を0.15mass%以下とすることが好ましい。

[0019] (P: 0.005mass%以上0.10mass%以下)

Cu-Cr-Zr合金にPを添加することにより、CrとZrとPを含むCr-Zr-P化合物（相）が生成する。このCr-Zr-P化合物（相）は、1000℃といった高温条件でも消失しないことから、高温環境下で使用した場合でも結晶粒界のピン止め効果を発揮し、結晶の粗大化を抑制することが可能となる。

ここで、Pの含有量が0.005mass%未満の場合には、上述のCr-Zr-P化合物（相）を十分に形成することができなくなるおそれがある。一方、Pの含有量が0.10mass%を超える場合には、導電率が低下するとともに、Cr-Zr-P化合物（相）が粗大化し、ピン止め効果が十分に発揮されなくなるおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、Pの含有量を0.005mass%以上0.10mass%以下の範囲内に設定している。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、Pの含有量の下限を0.01mass%以上とすることが好ましく、Pの含有量の上限を0.05mass%以下とすることが好ましい。

[0020] (Co: 0.02mass%以上0.15mass%以下)

Coを添加することにより、CoP化合物及びCo₂P化合物が形成され、

これらC o P化合物及びC o₂ P化合物と上述のC r - Z r - P化合物（相）とによって、結晶粒界のピン止め効果が発揮され、高温環境下で使用した場合であっても結晶粒の粗大化を確実に抑制することができる。

ここで、C oの含有量が0.02 mass %未満の場合には、C o P化合物及びC o₂ P化合物を十分に形成することができず、C oを添加したにもかかわらず、さらなるピン止め効果の向上を図ることができないおそれがある。一方、C oの含有量が0.15 mass %を超える場合には、C o P化合物及びC o₂ P化合物が粗大化し、C oを添加したにもかかわらず、さらなるピン止め効果の向上を図ることができないおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、C oを添加する場合には、C oの含有量を0.02 mass %以上0.15 mass %以下の範囲内に設定している。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、C oの含有量の下限を0.03 mass %以上とすることが好ましく、C oの含有量の上限を0.1 mass %以下とすることが好ましい。また、C oを意図的に添加しない場合には、C oを不純物として0.02 mass %未満含有していてもよい。

[0021] (C oとPの原子比[C o] / [P] : 0.5以上5.0以下)

また、C oを添加する場合には、C oとPの原子比[C o] / [P] が、 $0.5 \leq [C o] / [P] \leq 5.0$ の範囲内とする。このようにC oとPの原子比[C o] / [P] を規定することにより、C o P化合物及びC o₂ P化合物の形成に寄与しない余剰のC oやPが母相中に固溶して導電率が低下することを抑制できる。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、C oとPの原子比[C o] / [P] の下限を1.0以上とすることが好ましく、C oとPの原子比[C o] / [P] の上限を3.0以下とすることが好ましい。

[0022] (T i、H fの合計 : 0.10 mass %以下)

さらに、C oを添加する場合には、不可避不純物であるT i、H fの含有量の合計が0.10 mass %以下とすることが好ましい。これらT i、H

f といった元素は、Co との化合物を生成しやすいことから、CoP 化合物及びCo₂P 化合物を十分に形成することができなくなるおそれがある。よって、不可避不純物であるTi、Hf の含有量の合計を上述のように規定することで、CoP 化合物及びCo₂P 化合物を確実に形成し、ピン止め効果を発揮させることができる。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、不可避不純物であるTi、Hf の含有量の合計量を0.03mass% 以下とすることが好ましい。

[0023] (その他の不可避不純物：0.05mass%以下)

なお、上述したCr、Zr、P、Co、Ti、Hf 以外のその他の不可避的不純物としては、B、Al、Fe、Sn、Zn、Si、Mg、Ag、Ca、Te、Mn、Ni、Sr、Ba、Sc、Y、V、Nb、Ta、Mo、W、Re、Ru、Os、Se、Rh、Ir、Pd、Pt、Au、Cd、Ga、In、Li、Ge、As、Sb、Tl、Pb、Be、N、H、Hg、Tc、Na、K、Rb、Cs、Po、Bi、ランタノイド、O、S、C等が挙げられる。これらの不可避不純物は、導電率及び熱伝導率を低下させるおそれがあるため、総量で0.05mass%以下とすることが好ましい。

[0024] (Cr-Zr-P 化合物 (相) の面積率：0.5%以上5.0%以下)

上述のCr-Zr-P 化合物 (相) の面積率が0.5%未満の場合には、Cr-Zr-P 化合物 (相) による結晶粒界のピン止め効果が不十分となり、結晶粒の粗大化を抑制できなくなるおそれがある。一方、Cr-Zr-P 化合物 (相) の面積率が5.0%を超えると、加工性が低下するおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、Cr-Zr-P 化合物 (相) の面積率を0.5%以上5.0%以下に規定している。なお、Cr-Zr-P 化合物 (相) の面積率の下限は1.0%以上とすることが好ましく、Cr-Zr-P 化合物 (相) の面積率の上限は3.0%以下とすることが好ましい。

[0025] (針状、粒状のCr-Zr-P 化合物 (相) の最長の辺となる長さ：100 μm以下)

針状、粒状の形態をなすC r - Z r - P化合物（相）の最長の辺となる長さが100 μ mを超える場合には、上述のピン止め効果が十分に発揮されないおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、C r - Z r - P化合物（相）の最長の辺となる長さを100 μ m以下に規定している。なお、C r - Z r - P化合物（相）の最長の辺となる長さの上限は80 μ m以下とすることが好ましい。

[0026] (1000℃で30分保持の熱処理を実施した後の平均結晶粒径：200 μ m以下)

1000℃で30分保持の熱処理後の平均結晶粒径が200 μ m以下とされることにより、例えば500℃以上の高温環境下で使用した際の結晶粒の粗大化が確実に抑制され、強度等の特性が安定することになる。

以上のことから、本実施形態では、1000℃で30分保持の熱処理を実施した後の平均結晶粒径を200 μ m以下としている。

[0027] 次に、本願発明の一実施形態に係る銅合金素材の製造方法を、図1のフロー図を参照して説明する。

[0028] (溶解・鑄造工程S01)

まず、銅の純度が99.99mass%以上の無酸素銅からなる銅原料を、カーボンるつぽに装入し、真空溶解炉を用いて溶解し、銅溶湯を得る。次いで、得られた溶湯に、所定の濃度となるように前述の添加元素を添加して、成分調製を行い、銅合金溶湯を得る。

ここで、添加元素であるC r、Z r、Pの原料としては、純度の高いものを使用し、例えばC rの原料は純度99.99mass%以上のものを使用し、Z rの原料は純度99.95mass%以上、Pの原料は純度99.99mass%以上のものを使用する。また、C oを必要に応じて添加する。なお、C r、Z r、C o、Pの原料として、C uとの母合金を用いてもよい。

そして、成分調製された銅合金溶湯を鑄型に注湯して鑄塊を得る。

[0029] (均質化処理工程 S 0 2)

次に、得られた鋳塊の均質化のために熱処理を行う。

具体的には、鋳塊を大気雰囲気にて、950℃以上1050℃以下、1時間以上の条件で均質化処理を行う。

[0030] (熱間加工工程 S 0 3)

次いで、鋳塊に対して900℃以上1000℃以下の温度範囲で、加工率50%以上99%以下の熱間圧延を行い、圧延材を得る。なお、熱間加工の方法は、熱間鍛造であっても良い。この熱間加工後、直ちに水冷によって冷却する。

[0031] (溶体化処理工程 S 0 4)

次いで、熱間加工工程 S 0 3 で得られた圧延材を、920℃以上1050℃以下、0.5時間以上5時間以下の条件で加熱処理を施し、溶体化処理を行う。加熱処理は、例えば大気または不活性ガス雰囲気で行い、加熱後の冷却は、水冷によって行う。

[0032] なお、インライン溶体化処理を行うことにより、熱間加工工程 S 0 3 と溶体化処理工程 S 0 4 を同時に行ってもよい。

具体的には、鋳塊に対して900℃以上1000℃以下の温度範囲で、加工率50%以上99%以下の熱間圧延を行うとともに、920℃以上1050℃以下の温度から直ちに水冷によって冷却することにより、溶体化処理を行う。

[0033] (時効処理工程 S 0 5)

次に、溶体化処理工程 S 0 4 の後に、時効処理を実施し、Cr系析出物及びZr系析出物などの析出物を微細に析出させ、時効処理材を得る。

ここで、時効処理は、例えば400℃以上530℃以下、0.5時間以上5時間以下の条件で行う。

なお、時効処理時の熱処理方法は、特に限定しないが、不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。また、加熱処理後の冷却方法は、特に限定しないが、水冷で行うことが好ましい。

このような工程により、本実施形態である銅合金素材が製造される。

[0034] 以上のような構成とされた本実施形態に係る銅合金素材によれば、Crを0.1mass%以上1.5mass%以下、Zrを0.05mass%以上0.25mass%以下、Pを0.005mass%以上0.10mass%以下、含み、残部がCu及び不可避不純物からなる組成とされているので、時効処理によって微細な析出物を析出させることにより、強度（硬さ）及び導電率を向上させることができる。

[0035] そして、本実施形態においては、CrとZrとPを含むCr-Zr-P化合物（相）が存在し、組織観察においてCr-Zr-P化合物（相）の面積率が0.5%以上5.0%以下の範囲内とされているので、高温環境下で使用した場合でもCr-Zr-P化合物（相）が消失せず、このCr-Zr-P化合物（相）のピン止め効果によって、結晶粒の粗大化を抑制することができる。

[0036] また、本実施形態においては、Cr-Zr-P化合物（相）が、針状もしくは粒状の形態をとり、最長となる辺の長さが100 μ m以下とされているので、上述のピン止め効果を確実に奏功せしめることが可能となる。

さらに、本実施形態においては、1000℃で30分保持の熱処理を実施した後の平均結晶粒径が200 μ m以下とされているので、500℃以上の高温環境下で使用された場合であっても、結晶粒が粗大化せず、機械的特性や導電率が安定している。

[0037] また、本実施形態において、さらにCoを0.02mass%以上0.15mass%以下の範囲内で含み、CoとPの原子比 $[Co]/[P]$ が、 $0.5 \leq [Co]/[P] \leq 5.0$ の範囲内とされている場合には、CoP化合物及びCo₂P化合物が形成され、上述のCr-Zr-P化合物（相）とともに、結晶粒界のピン止め効果を発揮することができ、高温環境下で使用した場合であっても結晶粒の粗大化を確実に抑制することが可能となる。また、CoとPの原子比 $[Co]/[P]$ が、 $0.5 \leq [Co]/[P] \leq 5.0$ の範囲内とされているので、余剰のCo、Pが母相中に固溶することを

抑制でき、導電率の低下を抑制することができる。

さらに、C oを含有する場合には、不可避不純物であるT i、H fの含有量の合計が0. 1 0 m a s s %以下とすることにより、C o P化合物及びC o₂ P化合物を確実に形成することができ、結晶粒界のピン止め効果を効果的に発揮させ、結晶粒の粗大化を抑制することが可能となる。

[0038] 以上、本願発明の実施形態について説明したが、本願発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

実施例

[0039] 以下に、本願発明の効果を確認すべく行った確認実験の結果について説明する。

純度99. 99 m a s s %以上の無酸素銅からなる銅原料を準備し、これをカーボンるつぽに装入し、真空溶解炉（真空度 10^{-2} P a以下）で溶解し、銅溶湯を得た。得られた銅溶湯内に、各種添加元素を添加して表1に示す成分組成に調製し、5分間保持した後、銅合金溶湯を鋳鉄製の鋳型に注湯して鋳塊を得た。鋳塊の大きさは、幅約80 mm、厚さ約50 mm、長さ約130 mmとした。

なお、添加元素であるC rの原料は純度99. 99 m a s s %以上、Z rの原料は純度99. 95 m a s s %以上のものを使用した。

[0040] 次に、大気雰囲気において1000℃で1時間の条件で均質化処理を行った後、熱間圧延を実施した。熱間圧延時の圧下率を80%とし、幅約100 mm×厚さ約10 mm×長さ約520 mmの熱間圧延材を得た。

なお、本実施例においては、熱間圧延終了時に表1に示す冷却速度で冷却することで溶体化処理を兼ねており、いわゆるインライン溶体化を実施した。

次に、500（±15）℃で3時間の条件で時効処理を実施した。これにより、銅合金素材を得た。

[0041] 得られた銅合金素材について、時効処理後の銅合金素材の組織観察を行い

、 $\text{Cr}-\text{Zr}-\text{P}$ 化合物（相）について評価した。また、時効処理後の銅合金素材の導電率及び引張強度を測定した。

さらに、時効処理後の銅合金素材に対して、 1000°C で30分保持後の熱処理を実施し、その後水冷した銅合金素材について、平均結晶粒径及び引張強度を評価した。

上記時効処理後の 1000°C で30分保持後の熱処理前における、本発明例2及び比較例1の銅合金素材の組織観察写真を、図2A及び図2Bにそれぞれ示す。

同様に、上記時効処理後の 1000°C で30分保持後の熱処理後における、本発明例2及び比較例1の銅合金素材の組織観察写真を、図3A及び図3Bにそれぞれ示す。

[0042] （組成分析）

得られた銅合金素材の成分組成は、 ICP-MS 分析によって測定した。測定結果を表1に示す。

[0043] （ $\text{Cr}-\text{Zr}-\text{P}$ 化合物（相））

得られた銅合金素材の板厚で板幅中心部から $10\text{mm}\times 15\text{mm}$ の試料を切り出し、圧延方向（ RD 方向）の面を研磨後、マイクロエッチングを行った。

この試料を SEM 観察し、 SEM-EPMA 画像（ $250\mu\text{m}\times 250\mu\text{m}$ の視野）において、母相よりも Cr 、 Zr 、 P 濃度が高い領域を「 $\text{Cr}-\text{Zr}-\text{P}$ 化合物（相）」であると判断し、最長となる辺の長さを測定した。そして、 $\text{Cu}-\text{Zr}-\text{P}$ 化合物の面積率を以下の式で求めた。

$$\text{面積率} = (\text{Cr}-\text{Zr}-\text{P} \text{ 化合物（相）が占める面積}) / (250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m})$$

図4A～図4Dに本発明例2の SEM-EPMA 画像を、図5A～図5Cに比較例1の SEM-EPMA 画像を示す。また、 $\text{Cu}-\text{Zr}-\text{P}$ 化合物の面積率を算出する際の SEM-EPMA 画像（ $250\mu\text{m}\times 250\mu\text{m}$ の視野）の一例を図6に示す。

[0044] (平均結晶粒径)

銅合金素材の板厚で板幅中心部から10mm×15mmの試料を切り出し、圧延方向(RD方向)の面を研磨後、マイクロエッチングを行った。

この試料を観察し、JIS H 0501に規定された切断法により、平均結晶粒径を測定した。

[0045] (導電率)

日本フェルスター社製SIGMA TEST D2.068(プローブ径φ6mm)を用いて、10×15mmのサンプルの断面中心部を3回測定し、その平均値を求めた。

[0046] (引張強度)

圧延方向を引張方向としてJIS Z 2241 2号試験片を採取し、100kN引張試験機を用いて試験に供した。

[0047] [表1]

		組成 (mass%)							[Co] / [P]	溶体化処理後の冷却速度 (°C/min)
		Cr	Zr	P	Co	Ti	Hf	Cu		
本発明例	1	0.35	0.14	0.02	—	—	—	残	0.0	31
	2	0.40	0.14	0.02	0.06	—	—	残	3.0	1000
	3	0.55	0.07	0.02	—	—	—	残	0.0	1000
	4	1.00	0.08	0.09	—	—	—	残	0.0	1000
	5	1.40	0.08	0.05	0.03	—	—	残	0.6	1000
	6	0.90	0.19	0.03	0.14	—	—	残	4.7	1000
比較例	1	0.70	0.06	—	—	—	—	残	—	1000
	2	1.50	0.23	0.08	—	—	—	残	0.0	13
	3	0.70	0.60	0.06	—	—	—	残	0.0	800
	4	1.00	0.09	0.03	0.18	—	—	残	6.0	800
	5	0.40	0.14	0.04	0.15	0.10	0.11	残	3.75	1000

[0048]

[表2]

		針状、粒状のCr-Zr-P化合物			導電率 (%IACS)	時効処理後 引張強度 (MPa)	1000℃、30分保持の 熱処理後	
		有無	最長となる 辺の長さ (μm)	面積率 (%)			平均 結晶粒径 (μm)	引張強度 (MPa)
本 発 明 例	1	有り	20	1.20	77.0	435	280	398
	2	有り	25	0.80	75.0	430	263	412
	3	有り	24	1.20	82.0	435	78	424
	4	有り	35	1.40	79.0	443	39	401
	5	有り	51	3.10	83.0	461	51	433
	6	有り	74	4.50	72.0	452	43	427
比 較 例	1	無し	—	—	87.0	434	870	341
	2	有り	—	6.50	77.0	463	530	378
	3	有り	160	2.30	63.0	438	510	388
	4	有り	27	0.60	65.0	451	125	412
	5	有り	22	0.10	73.0	442	610	361

[0049] 図2A及び図3Aに代表されるように、本発明例1～6では、高温環境下に置かれた後でも、結晶粒の粗大化が抑制された。

一方、図2B及び図3Bに代表されるように、比較例1～3及び比較例5では、高温環境下に置かれた後では、結晶粒が粗大化した。比較例4では、結晶粒の粗大化は見られなかったが、本発明例1～6と比較して、導電率が低かった（後述）。

また、Pを添加していない比較例1においては、針状、粒状のCr-Zr-P化合物（相）が生成しないため、1000℃30分の熱処理後に引張強度が大きく低下した。

針状、粒状のCr-Zr-P化合物（相）の面積率が本願発明の範囲を超えた比較例2においては、1000℃30分の熱処理後に引張強度が大きく低下した。

Zrの含有量が本願発明の範囲を超えた比較例3においては、導電率が低く、1000℃30分の熱処理後に引張強度が大きく低下した。

Coの含有量が本願発明の範囲を超えた比較例4においては、導電率が低

くかった。

針状、粒状のC r－Z r－P化合物（相）の面積率が本願発明の範囲よりも少ない比較例5においては、1000℃30分の熱処理後に引張強度が大きく低下した。

[0050] これに対して、本発明例1－6においては、導電率が高く、かつ、1000℃30分の熱処理後においても引張強度が大きく低下することがなかった。また、1000℃30分の熱処理後の結晶粒径が200μm以下とされた本発明例3－6においては、さらに、1000℃30分の熱処理後の引張強度の低下が抑えられていた。

[0051] 以上のことから、本発明例によれば、500℃以上の高温環境下で使用された場合であっても、結晶粒の粗大化を抑制でき、特性が安定し、かつ、使用寿命に優れた銅合金素材を提供可能であることが確認された。

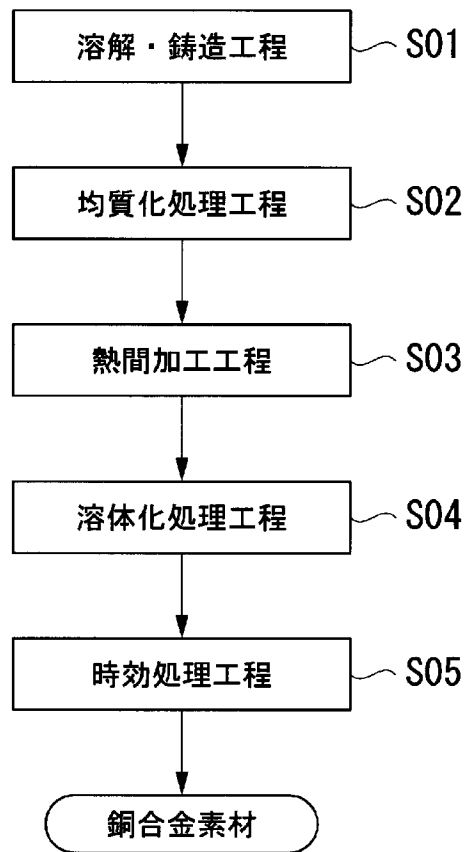
産業上の利用可能性

[0052] Cu－Cr－Zr系合金からなる部材の、高温環境下での性質劣化を抑制することができ、鋳造用モールド材や溶接用部材等の製品寿命を延ばすことができる。

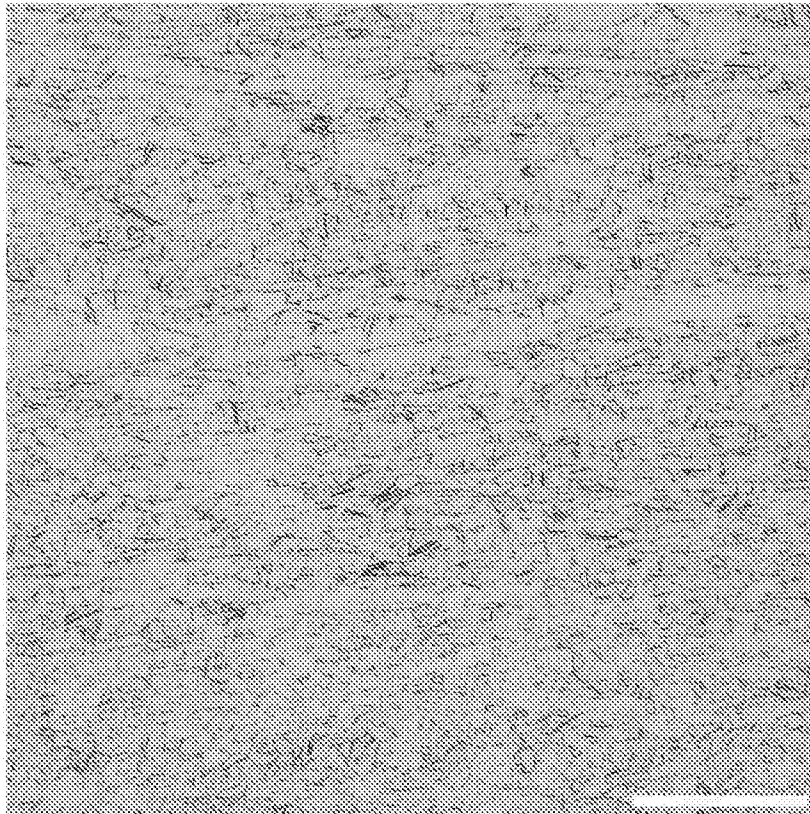
請求の範囲

- [請求項1] Cr を0.1mass%以上1.5mass%以下、 Zr を0.05mass%以上0.25mass%以下、 P を0.005mass%以上0.10mass%以下、含み、残部が Cu 及び不可避不純物からなる組成を有し、
- Cr と Zr と P を含む $\text{Cr}-\text{Zr}-\text{P}$ 化合物が存在し、組織観察において前記 $\text{Cr}-\text{Zr}-\text{P}$ 化合物の面積率が0.5%以上5.0%以下の範囲内とされており、
- 前記 $\text{Cr}-\text{Zr}-\text{P}$ 化合物は、針状もしくは粒状の形態をとり、最長となる辺の長さが $100\mu\text{m}$ 以下とされていることを特徴とする銅合金素材。
- [請求項2] 1000°C で30分保持の熱処理を実施した後の平均結晶粒径が $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載に記載の銅合金素材。
- [請求項3] さらに、 Co を0.02mass%以上0.15mass%以下の範囲内で含み、 Co と P の原子比 $[\text{Co}]/[\text{P}]$ が、 $0.5 \leq [\text{Co}]/[\text{P}] \leq 5.0$ の範囲内とされていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の銅合金素材。
- [請求項4] 不可避不純物である Ti 、 Hf の含有量の合計が0.10mass%以下とされていることを特徴とする請求項3に記載の銅合金素材。

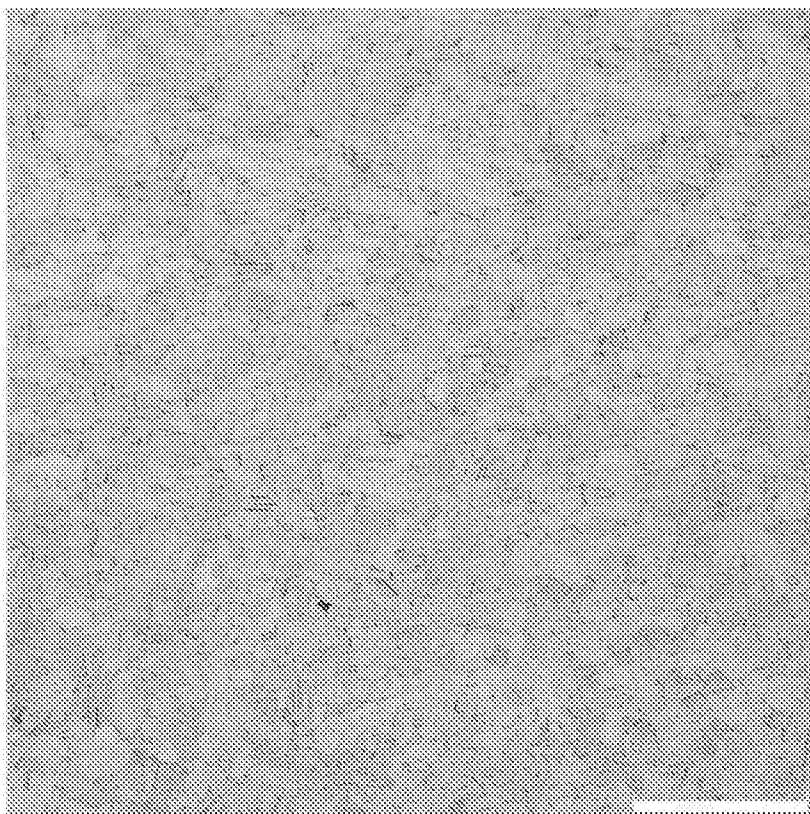
[図1]



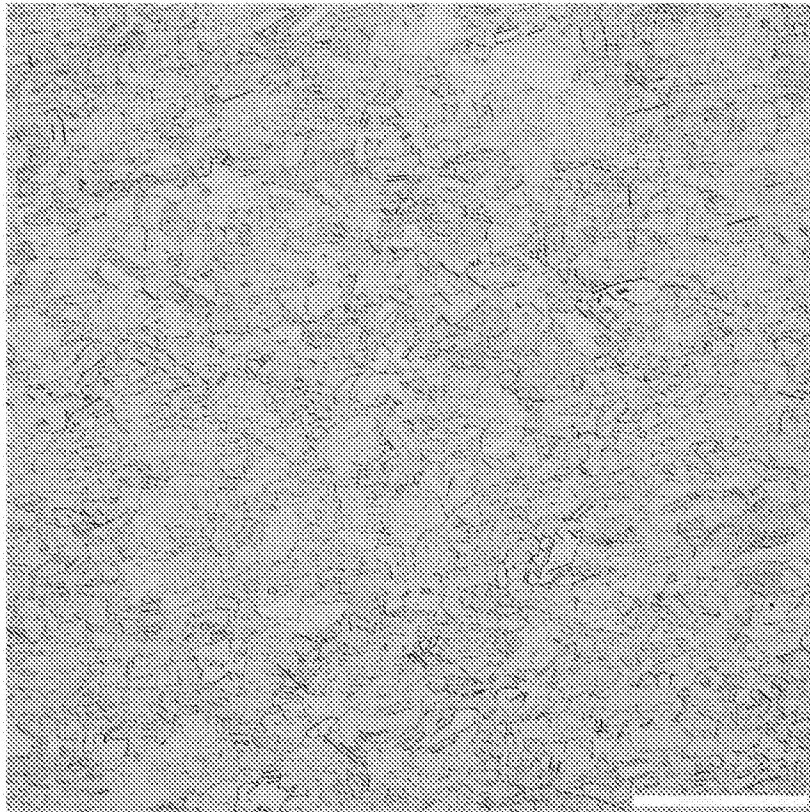
[図2A]



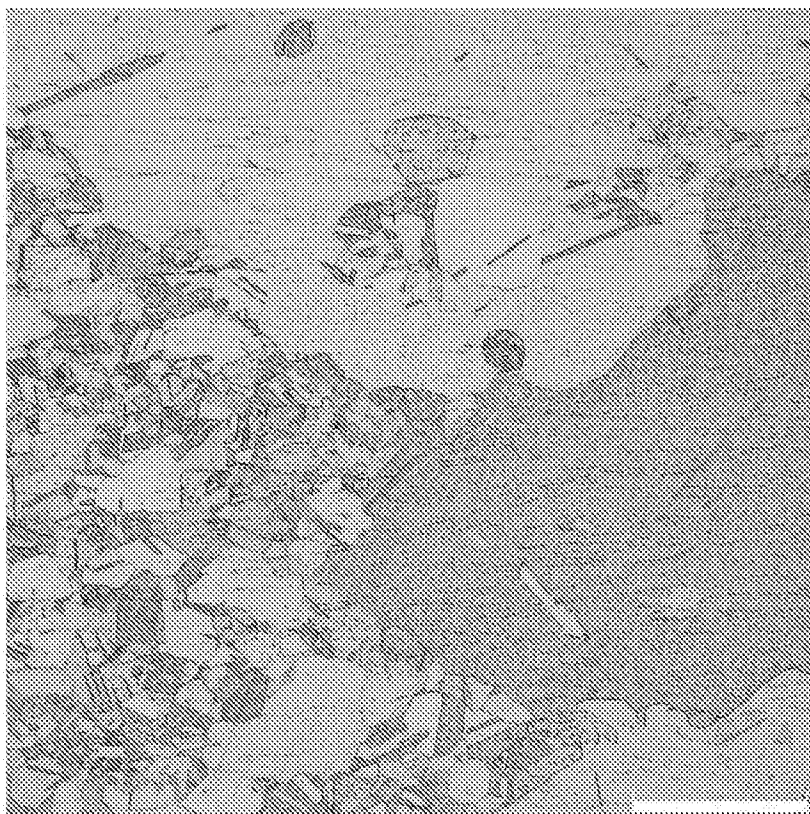
[図2B]



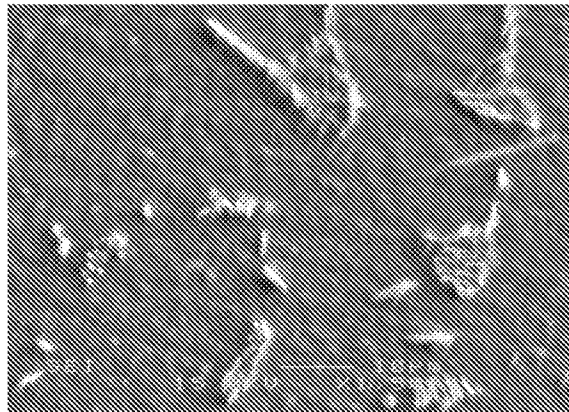
[図3A]



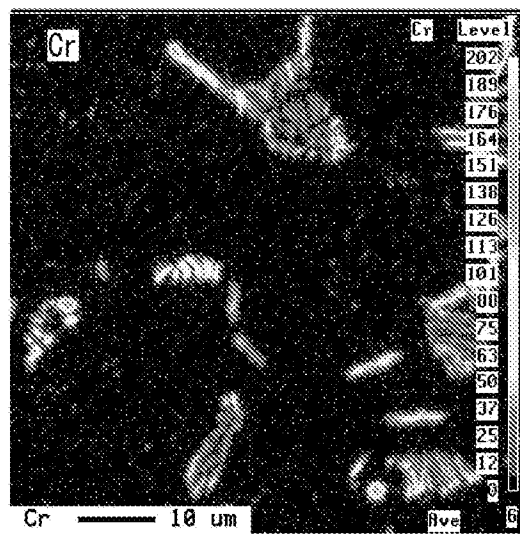
[図3B]



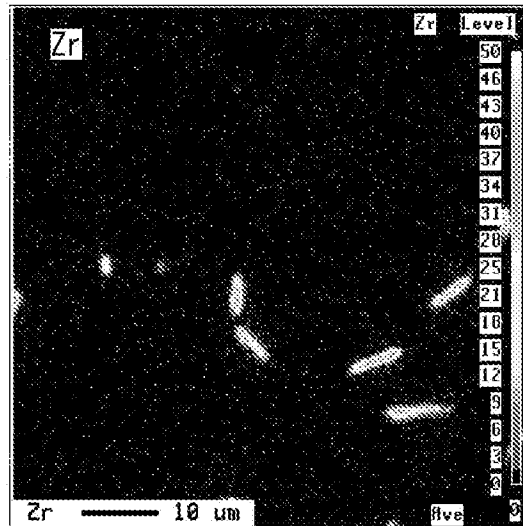
[図4A]



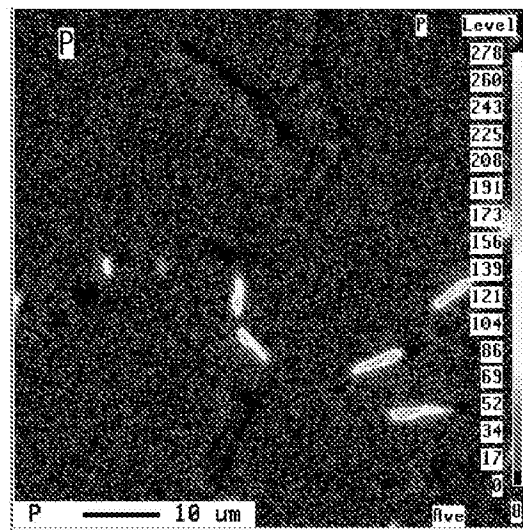
[図4B]



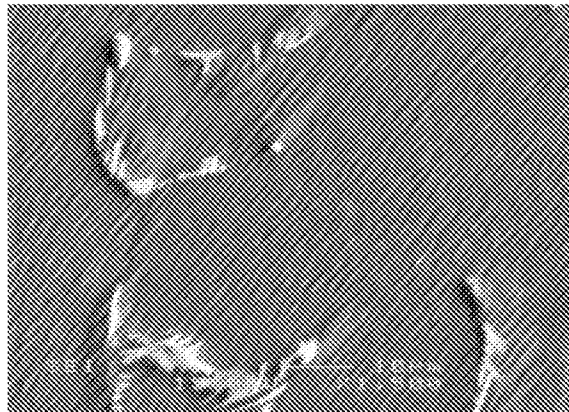
[図4C]



[図4D]



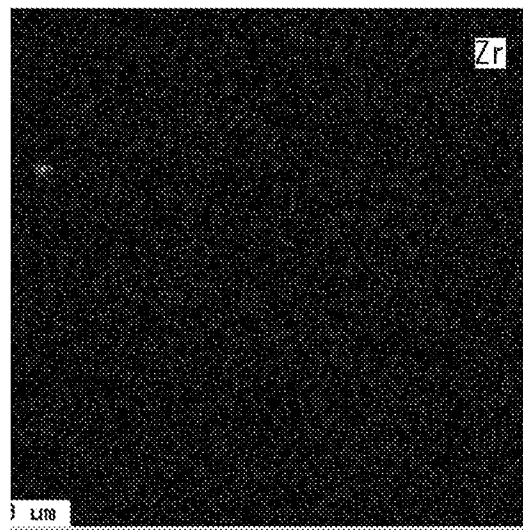
[図5A]



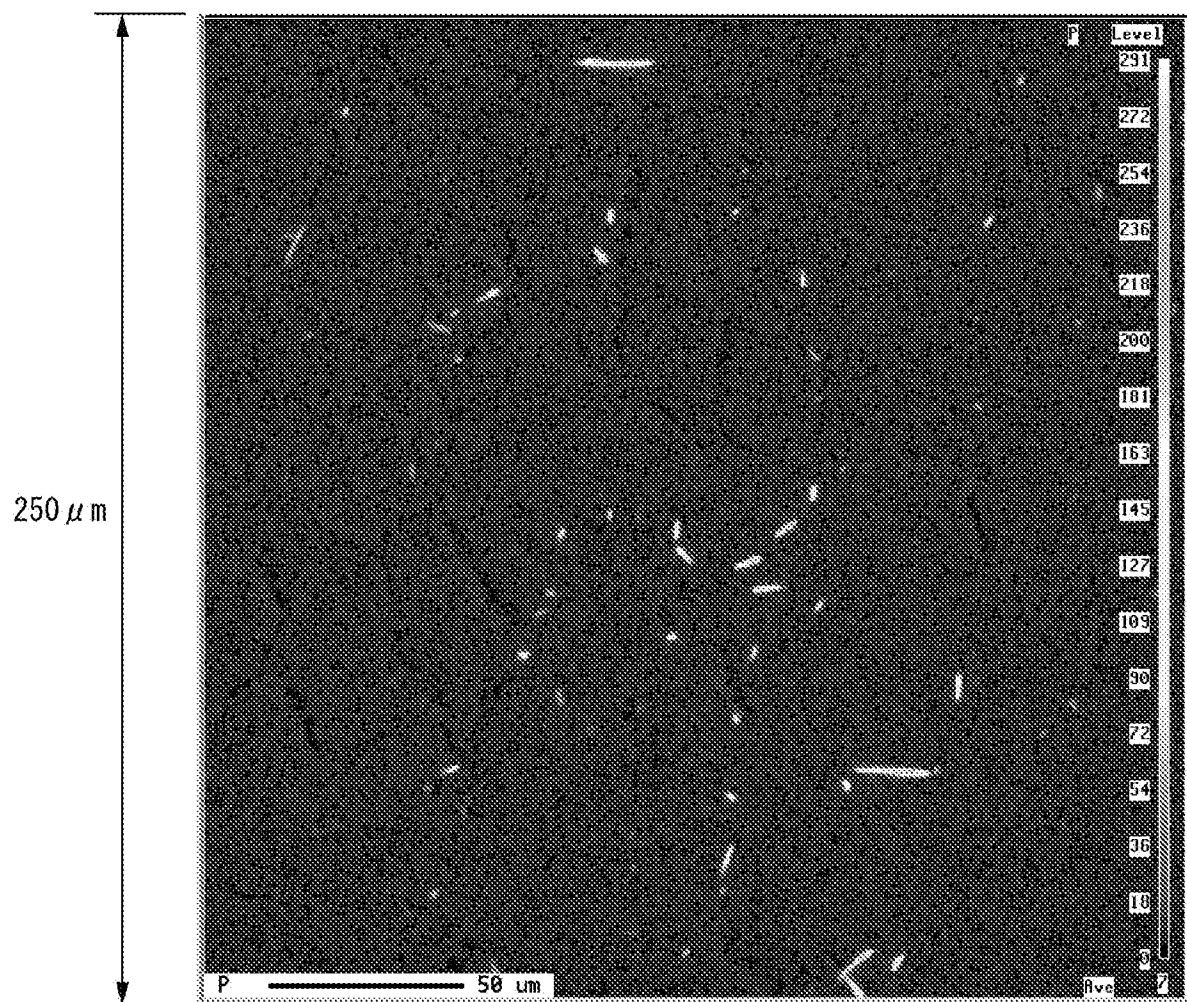
[図5B]



[図5C]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/080082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/00(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

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)

C22C9/00, C22F1/08, C22F1/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 1-309935 A (Kobe Steel, Ltd.), 14 December 1989 (14.12.1989), examples (Family: none)	1-2 3-4
A	JP 5-70867 A (Mitsubishi Materials Corp.), 23 March 1993 (23.03.1993), claim 4; examples (Family: none)	1-4
A	JP 63-143229 A (Nippon Mining Co., Ltd.), 15 June 1988 (15.06.1988), claim 2; examples (Family: none)	1-4

☒ 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 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
22 December 2016 (22.12.16)

Date of mailing of the international search report
10 January 2017 (10.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/080082

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102912178 A (Henan University of Science and Technology), 06 February 2013 (06.02.2013), claim 1 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C9/00(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

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. C22C9/00, C22F1/08, C22F1/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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 請求項の番号
X A	JP 1-309935 A（株式会社神戸製鋼所）1989.12.14, 実施例（ファミリーなし）	1-2 3-4
A	JP 5-70867 A（三菱マテリアル株式会社）1993.03.23, 請求項4, 実施例（ファミリーなし）	1-4
A	JP 63-143229 A（日本鉱業株式会社）1988.06.15, 請求項2, 実施例（ファミリーなし）	1-4

☒ 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」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
「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

22.12.2016

国際調査報告の発送日

10.01.2017

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）

本多 仁

4 K

3447

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 請求項の番号
A	CN 102912178 A (河南科技大学) 2013.02.06, 請求項 1 (ファミリーなし)	1 - 4