



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C22C 9/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/10352 (43) 国際公開日 1994年5月11日 (11.05.94)
(21) 国際出願番号 POT/JP93/01541 (22) 国際出願日 1993年10月26日 (26. 10. 93) (30) 優先権データ 特願平4/311333 1992年10月27日 (27. 10. 92) JP 特願平4/355762 1992年12月18日 (18. 12. 92) JP 特願平4/357641 1992年12月24日 (24. 12. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 長 俊之 (CHO, Toshiyuki) [JP/JP] 白石好正 (SHIRAIISHI, Yoshimasa) [JP/JP] 高橋 務 (TAKAHASHI, Tsutomu) [JP/JP] 〒330 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama, (JP) 渡辺雅人 (WATANABE, Masato) [JP/JP] 〒364 埼玉県北本市下石戸上1975番地2 三菱マテリアル株式会社 北本製作所内 Saitama, (JP) (81) 指定国 DE, JP, US.		添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : PITTING-RESISTANT COPPER ALLOY PIPE FOR WATER AND HOT-WATER SUPPLY (54) 発明の名称 給水給湯用耐孔食性銅合金配管 (57) Abstract A pitting-resistant water and hot-water supply pipe made of a copper alloy containing at least one member selected between 0.005-1 wt. % of Y and 0.005-1 wt. % of Zr, optionally at least one member selected from the group consisting of: (a) at least either Sn or Ag in a total amount of 0.05-5 wt. %, (b) at least either Ti or R (a rare earth element except Y) in a total amount of 0.005-1 wt. %, and (c) W in an amount of 0.005-1 wt. %, further optionally 0.005-0.5 wt. % of P, and the balance consisting of Cu and inevitable impurities.		

(57) 要約

Y : 0.005~1重量%およびZr : 0.005~1重量%のうち1種または2種を含有し、さらに必要に応じて、下記の、

➤(a) Sn, Agのうちの1種または2種を総量で0.05~5重量%、

(b) Ti, R (Yを除く希土類元素) よりえらばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005~1重量%、

(c) W : 0.005~1重量%、

(a) ~ (c) のうちの1種または2種以上を含有し、さらに必要に応じて、

P : 0.005~0.5重量%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる銅合金からなる給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	CS	チェコスロヴァキア	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	DK	デンマーク	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	ES	スペイン	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FI	フィンランド	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	FR	フランス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GA	ガボン	MG	マダガスカル	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GB	イギリス	ML	マリ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MN	モンゴル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド		

発明の名称

給水給湯用耐孔食性銅合金配管

技術分野

この発明は、耐孔食性に優れた給水給湯用銅合金配管に関するものである。

背景技術

従来、ホテル、病院、マンションなどの給水給湯用耐孔食性配管として、磷脱酸銅管が広く使用されている。これは磷脱酸銅管が耐食性、加工性、施工性などに優れており、給水給湯用耐孔食性配管として優れているためである。

しかしながら、給水給湯用耐孔食性配管として磷脱酸銅配管を用いた場合でも、ごく希に孔食による漏洩事故が発生し問題になっている。この孔食は、Type IとType IIの2種類に大別され、Type Iは主に欧州の硬水の冷水で発生するものであり、わが国では軟水の温水の環境下でType IIの孔食が発生している。

上記Type IIの孔食は、水質中の陰イオン比が $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] > 1$ で残留塩素濃度が高いときに、銅合金配管内面に形成されている Cu_2O 被膜の下部に ClO_2^- が濃縮し、 ClO_2^- が強い酸化剤として作用し、自分自身が還元されてカソード反応をになうとともにCuを酸化してCuOを形成し、同時に腐食性のアニオン Cl^- を生じ、孔食の起点を生じる。 Cl^- イオンは時間経過と共に濃縮し、この Cl^- イオンの濃縮にともない、 H^+ も濃縮してpH低下を生じ、Type IIの孔食が進む。

かかる、Type IIの孔食に対して、抵抗力のある銅合金配管が従来からいろいろと提供されており、例えば、特公昭62-34821号公報には、Al: 0.01~1重量%、Sn: 0.03~2.5重量%、[ただし、(Al+Sn) $\geq$ 0.1重量%]、P, Mg, B, MnおよびSiのうち1種または2種以上:

0.005~0.5重量%、O:100ppm以下、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の給水給湯用耐孔食性銅合金配管が記載されている。

発明の開示

しかし、前記特公昭62-34821号公報に示されるCu-Al-Sn系銅合金配管では、Alを含有するために、ろう付け性、溶接性などが悪く、加工性にも問題を有しており、さらに、近年の酸性雨による SO_4^{2-} イオンの増大や、水質の悪化に伴う塩素殺菌強化による残留塩素濃度の増大、そして共沈剤としての硫酸アルミニウムミョウバンの添加量の増加に伴う硫酸イオン濃度の増大によって、水質中の陰イオン比： $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$ は1よりも一層大きくなり、残留塩素濃度もますます高くなって、Type I Iの孔食が一層引き起こされやすい状況にあるが、かかる状況に対して従来の銅合金配管では十分に満足できるものではなく、さらなる耐孔食性に優れた銅合金配管の開発が強く望まれていた。

そこで、本発明者らは、上述のような観点から、従来の銅合金配管よりもさらに耐孔食性に優れた銅合金配管を開発すべく研究を行った結果、下記のような研究結果が得られたのである。

(a) Y:0.005~1重量%およびZr:0.005~1重量%のうち1種または2種を添加した銅合金からなる配管は、孔食の発生やその成長が抑制されるところから上記従来の銅合金配管よりも一層耐孔食性に優れ、これを給水給湯用耐孔食性配管として使用した場合に実用上極めて満足できる効果を奏する。

(b) 前記Y:0.005~1重量%およびZr:0.005~1重量%のうち1種または2種を添加した銅合金にさらにSn, Agのうちの1種または2種を総量で0.05~5重量%を添加すると、耐孔食性が一層向上する。

(c) 前記Y:0.005~1重量%およびZr:0.005~1重量%のうち1種または2種を添加した銅合金に、さらにTi, R(ただし、RはYを除く希土類元素)より選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005~1重量%を添加すると、耐孔食性が一層向上する。

(d) 前記Y:0.005~1重量%およびZr:0.005~1重量%の

うち1種または2種を添加した銅合金に、さらにWを0.005～1重量%を添加すると、耐孔食性が一層向上する。

(e) 前記Y:0.005～1重量%およびZr:0.005～1重量%のうち1種または2種を添加した銅合金に、さらに、下記の、

(i) Sn, Agのうちの1種または2種を総量で0.05～5重量%、

(ii) Ti, Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005～1重量%、

(iii) W:0.005～1重量%、

を複合添加すると耐孔食性が一層向上する。

(f) 上記(a)～(e)の耐孔食性が向上した銅合金に、さらにP:0.005～0.5重量%を添加すると耐孔食性が一層向上する。

この発明は、これらの研究結果に基づいてなされたものであって、重量%で、

(1) Y:0.005～1%およびZr:0.005～1%のうち1種または2種を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなる給水給湯用耐孔食性銅合金配管、

(2) Y:0.005～1%およびZr:0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.05～5%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなる給水給湯用耐孔食性銅合金配管、

(3) Y:0.005～1%およびZr:0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.05～5%を含有し、

さらに、Ti, Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005～1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなる給水給湯用耐孔食性銅合金配管、

(4) Y:0.005～1%およびZr:0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.05～5%を含有し、

さらに、Ti, Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005～1%を含有し、

さらに、W:0.005～1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなる給水給湯用耐孔食性銅合金配管、

(5) Y:0.005～1%およびZr:0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.05～5%を含有し、

さらに、W:0.005～1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなる給水給湯用耐孔食性銅合金配管、

(6) Y:0.005～1%およびZr:0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、Ti, Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005～1%含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなる給水給湯用耐孔食性銅合金配管、

(7) Y:0.005～1%およびZr:0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、Ti, Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005～1%含有し、

さらに、W:0.005～1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなる給水給湯用耐孔食性銅合金配管、

(8) Y:0.005～1%およびZr:0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、W:0.005～1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなる給水給湯用耐孔食性銅合金配管、

(9) 上記(1), (2), (3), (4), (5), (6), (7)または(8)記載の銅合金に、さらにP:0.005～0.5%を含有した銅合金か

らなる給水給湯用耐孔食性銅合金配管、
に特徴を有するものである。

つぎに、この発明の給水給湯用耐孔食性銅合金配管の成分組成を上記のごとく
限定した理由について説明する。

(a) Y、

Yは、活性な金属であって、Cuに添加することにより電位を低下させるとともに表面に濃化して安定な酸化被膜を形成し、孔食の発生やその成長を抑制させる作用を有するが、その含有量が0.005重量%未満では銅合金配管の電位を下げる作用が十分でなかったり安定な酸化被膜の形成が十分でなかったりして満足な孔食抑制効果が得られず、一方、その含有量が1重量%をより多く含有すると耐孔食性向上効果が飽和してしまい、かえって溶解温度が高くなって生産性の低下を招くので好ましくない。したがって、Y：0.005～1重量%に定めた。好ましい範囲は0.03～0.3重量%である。また、Yは、腐食反応によって酸化されると、銅合金配管表面に形成される亜酸化銅被膜と銅合金配管表面との間に濃縮し、銅合金配管表面を保護すると共に亜酸化銅被膜中において亜酸化銅被膜の安定性を向上させ、残留塩素などの酸化剤によって亜酸化銅被膜が酸化第二銅被膜に酸化されるのを抑制し、孔食の発達を防止する機能を有する。さらに、孔食状の腐食が発達しても孔食先端部ではCuの優先的な溶解を生じ、合金表面ではYによる安定な酸化被膜が形成されて孔食の進行は著しく抑制される。

(b) Zr

ZrもYと同様に活性な金属であって、Cuに添加することにより電位を低下させるとともに表面に濃化して安定な酸化被膜を形成し、孔食の発生やその成長を抑制させる作用を有するが、その含有量が0.005重量%未満では銅合金配管の電位を下げる作用が十分でなかったり安定な酸化被膜の形成が十分でなかったりして満足な孔食抑制効果が得られず、一方、その含有量が1重量%をより多く含有すると耐孔食性向上効果が飽和してしまい、かえって加工性が大幅に減少し、生産性の低下を招くので好ましくない。したがって、Zr：0.005～1重量%に定めた。好ましい範囲は0.03～0.3重量%である。また、Zrは、腐食反応によって酸化されると、銅合金配管表面に形成される亜酸化銅被膜と銅

合金配管表面との間に濃縮し、銅合金配管表面を保護すると共に亜酸化銅被膜中において亜酸化銅被膜の安定性を向上させ、残留塩素などの酸化剤によって亜酸化銅被膜が酸化第二銅被膜に酸化されるのを抑制し、孔食の発達を防止する機能を有する。さらに、孔食状の腐食が発達しても孔食先端部ではCuの優先的な溶解を生じ、合金表面ではYと共にZrによる安定な酸化被膜が形成されて孔食の進行は大幅に制限される。

(c) Sn, Ag

SnおよびAgは、共に安定な酸化物を形成して孔食の発生やその成長を抑制する作用を有すると同時に、一旦、孔食状の腐食が発生しても、孔食先端部では銅の優先的溶解を生じてこれらの元素が表面濃縮化し、電位が卑になると共にこれらの元素などにより酸化被膜の安定性が増大し、カソード反応が抑制されることにより孔食の成長をブロックし、抑制する効果がある。したがって、SnおよびAgの添加により銅合金配管の腐食形態は、孔食型から全面腐食型への傾向を著しく強め、深さ方向への腐食に対して面方向の腐食が強くなり、腐食部は浅く広くなる。しかし、SnおよびAgの含有量が0.05重量%未満では酸化物被膜による銅合金配管内面の安定化作用が十分でないために十分な孔食抑制効果が得られず、一方、5重量%をより多く含有するとかえって加工性が低下する。したがって、SnおよびAgの含有量は、その総量で0.05～5重量%に定めた。好ましい範囲は0.2～2重量%である。

(d) Ti, R (Yを除く希土類元素)

TiおよびRは、Yの孔食抑制効果を増進、すなわちYとともにあることによって、銅合金の電位低下に寄与すると共に銅合金表面に濃化して表面酸化被膜の安定性を一層高め、孔食の発生を抑制する効果があるが、その含有量が0.005重量%未満では表面酸化被膜の安定性の増大に対する寄与が十分でなく、一方、1重量%を越えて含有するとそれ以上の耐孔食性向上効果が認められず、逆に加工性の低下を招くので好ましくない。したがって、TiおよびRの含有量は、その総量で0.005～1重量%に定めた。好ましい範囲は0.03～0.3重量%である。

(e) W

Wは、いずれも孔食抑制効果を増進、すなわちYおよびZrとともにあることによって、銅合金の電位低下に寄与すると共に銅合金表面に濃化して表面酸化被膜の安定性を一層高め、孔食の発生を抑制する効果があるが、その含有量が総量で0.005重量%未満では表面酸化被膜の安定性の増大に対する寄与が十分でなく、一方、その含有量が総量で1重量%を越えて含有するとそれ以上の耐孔食性向上効果が認められず、逆に溶解温度が著しく高くなって生産性の低下を招くので好ましくない。したがって、Wの含有量は、その総量で0.005～1重量%に定めた。好ましい範囲は0.01～0.1重量%である。

(f) P

Pは脱酸作用を有するため、その添加は健全な合金塊の製造を容易にし、さらに、孔食は合金への酸化物巻き込みなどによる表面欠陥を起点にして起こることが多く、このためPの添加は間接的に孔食の発生やその成長を抑制する作用を有するが、その含有量が0.005重量%未満では十分な脱酸効果がなく、合金塊に酸化物巻き込みによる欠陥を生じ、そこを起点にして孔食が起こるため、十分な孔食抑制効果が得られず、一方、0.5重量%をより多く含有すると燐化物を形成し、加工性が著しく低下するとともに耐孔食性のより一層の向上効果が得られない。したがって、Pの含有量は0.005～0.5重量%に定めた。好ましい範囲は0.005～0.04重量%である。

なお、この発明の給水給湯用耐孔食性銅合金配管の銅合金には、不可避不純物としてPb, Bi, As, Fe, Se, Al, S, Sbなどがそれぞれ数ppm以下、酸素が50ppm程度含まれていても、耐孔食性に何等影響を与えるものではない。

発明を実施するための最良の形態

表1～表13に示される成分組成の銅合金からなり、外径：15.88mm、肉厚：1.02mm、長さ：1000mmの寸法を有する本発明給水給湯用耐孔食性銅合金配管（以下、本発明銅合金配管という）1～110、比較給水給湯用耐孔食性銅合金配管（以下、比較銅合金配管という）1～18、および従来給水給湯用耐孔食性銅合金配管（以下、従来銅合金配管という）1～2を作製した。

なお、比較銅合金配管1～18は、いずれも構成成分のいずれかの組成がこの発明の範囲から外れたものである（この発明の範囲から外れた組成に*印を付して表12～13に示した）。

上記本発明銅合金配管1～110、比較銅合金配管1～18、および従来銅合金配管1～2に、それぞれ、

炭酸水素イオン : 40mg/l、

硫酸イオン : 80mg/l、

塩素イオン : 20mg/l、

ケイ酸ナトリウム : 15mg/l (SiO_2 として)、

残留塩素濃度 : 5mg/l、

を含み、pH: 7の水質の60℃温水を流速: 1m/sで1年間流すことにより通水試験を行い、1年後の各種銅合金配管の孔食状況を最大孔食深さおよび単位面積当たりの孔食発生数を測定することにより調べ、その測定結果を表1～表13に示した。

なお、上記通水試験において、試験開始後3日間は残留塩素を添加せず、各種銅合金配管内面に安定な Cu_2O 被膜を形成させる誘導期間を設け、試験開始後4日目から2日間かけて徐々に残留塩素用塩素を添加していき、最終的に残留塩素濃度: 5mg/lとした。

かかる通水試験は、Type II孔食の発生機構から考えて通水試験開始と同時に残留塩素用塩素を添加する従来の通水試験法よりも孔食発生信頼性及び再現性に優れた試験方法である。すなわち、試験当初から高い残留塩素濃度に試験水（温水）を設定すると、孔食よりもむしろ全面腐食が進行してしまう危険があり、銅合金配管の耐孔食性が的確に評価できないからである。

表1

銅合金配管	成分組成 (重量%)									最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/㎠)	
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu			
本発明	1	0.05	-	-	-	-	-	-	-	残	175	18
	2	1.0	-	-	-	-	-	-	-	残	165	11
	3	0.5	-	-	-	-	-	-	-	残	165	14
	4	0.1	-	-	-	-	-	-	-	残	185	16
	5	0.006	-	-	-	-	-	-	-	残	355	24
	6	0.1	-	-	-	-	-	-	0.005	残	150	19
	7	0.1	-	-	-	-	-	-	0.1	残	145	10
	8	0.1	-	-	-	-	-	-	0.3	残	140	12
	9	0.1	-	-	-	-	-	-	0.5	残	145	12
	10	0.1	-	1.0	-	-	-	-	-	残	90	3

本 発 明

表2

銅合金配管	成分組成 (重量%)									最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ dm^2)
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
11	0.1	-	4.0	-	-	-	-	-	残	80	2
12	0.1	-	-	1.5	-	-	-	-	残	110	5
13	0.1	-	1.5	1.5	-	-	-	-	残	70	2
14	0.1	-	3.0	-	-	-	-	0.02	残	85	6
15	0.1	-	-	0.7	-	-	-	0.02	残	90	8
16	0.1	-	1.0	0.5	-	-	-	0.02	残	65	2
17	0.1	-	2.5	2.5	-	-	-	0.25	残	70	1
18	0.1	-	0.05	-	-	-	-	0.25	残	120	9
19	0.1	-	-	0.05	-	-	-	0.25	残	125	11
20	0.1	-	-	5.0	-	-	-	0.02	残	140	11

表3

銅合金配管	成分組成 (重量%)									最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ dm^2)
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
21	0.1	-	-	-	0.1	-	-	-	残	78	3
22	0.1	-	-	-	-	Ce:0.1	-	-	残	80	2
23	0.1	-	-	-	-	La:0.1	-	-	残	95	5
24	0.1	-	-	-	-	Nd:0.01	-	-	残	100	2
25	0.1	-	-	-	0.7	-	-	0.02	残	85	6
26	0.1	-	-	-	-	Ce:0.3 La:0.3	-	0.02	残	86	8
27	0.1	-	-	-	0.2	0.2	-	0.02	残	65	2
28	0.1	-	1.0	-	0.1	-	-	0.25	残	77	4
29	0.1	-	1.5	1.5	-	Ce:0.1	-	0.25	残	45	1
30	0.1	-	-	0.05	0.2	Ce:0.2	-	0.25	残	65	1

表4

銅合金配管	成分組成 (重量%)									最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ dm^2)
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
31	0.1	-	-	1.0	0.1	La:0.1	-	0.02	残	55	3
32	0.1	-	-	-	-	-	0.005	0.02	残	270	33
33	0.1	-	-	-	-	-	0.1	-	残	155	25
34	0.1	-	-	-	-	-	0.5	-	残	130	14
35	0.1	-	-	-	-	-	1.0	-	残	135	11
36	0.1	-	0.5	-	-	-	0.1	0.02	残	110	15
37	0.1	-	-	0.5	-	-	0.1	-	残	120	13
38	0.1	-	-	-	0.7	-	0.1	-	残	105	17
39	0.1	-	-	-	-	Ce:0.1	0.1	-	残	120	20
40	0.1	-	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.02	残	65	5

本 発 明

表5

銅合金配管	成分組成 (重量%)									最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ dm^2)
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
41	-	0.007	-	-	-	-	-	-	残	410	38
42	-	1.0	-	-	-	-	-	-	残	225	18
43	-	0.5	-	-	-	-	-	-	残	210	21
44	-	0.1	-	-	-	-	-	-	残	195	24
45	-	0.05	-	-	-	-	-	-	残	235	27
46	-	0.1	0.05	-	-	-	-	-	残	140	13
47	-	0.1	1.0	-	-	-	-	-	残	115	9
48	-	0.1	4.0	-	-	-	-	-	残	110	7
49	-	0.1	-	0.05	-	-	-	-	残	155	15
50	-	0.1	-	4.0	-	-	-	-	残	125	11

表6

銅合金配管	成分組成 (重量%)									最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ cm^2)
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
51	-	0.1	0.5	0.5	-	-	-	-	残	105	8
52	-	0.1	1.5	1.5	-	-	-	-	残	104	7
53	-	0.1	-	-	-	-	-	0.05	残	170	21
54	-	0.1	-	-	-	-	-	0.1	残	155	17
55	-	0.1	-	-	-	-	-	0.3	残	150	15
56	-	0.1	0.5	0.5	-	-	-	0.05	残	90	3
57	-	0.1	1.5	1.5	-	-	-	0.02	残	80	4
58	-	0.1	3.0	2.0	-	-	-	0.25	残	70	1
59	-	0.1	0.05	-	0.3	Ce:0.1	-	-	残	80	3
60	-	0.1	-	0.5	0.1	-	-	-	残	85	3

表7

銅合金配管	成分組成 (重量%)									最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ dm^2)
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
61	-	0.1	0.5	-	-	La:0.1	-	-	残	90	6
62	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	残	110	10
63	-	0.1	-	-	-	Ce:0.1	-	-	残	120	13
64	-	0.1	-	-	-	La:0.1	-	-	残	115	9
65	-	0.1	-	-	-	Nd:0.01	-	-	残	130	15
66	-	0.1	-	-	0.7	-	-	0.02	残	90	5
67	-	0.1	-	-	-	Ce:0.3 La:0.3	-	0.02	残	100	8
68	-	0.1	-	-	0.2	Ce:0.4	-	0.02	残	85	5
69	-	0.1	1.0	-	0.1	-	-	0.25	残	70	3
70	-	0.1	0.5	0.5	0.2	Ce:0.2	-	0.02	残	60	2

表 8

銅合金配管	成分組成 (重量%)									最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ dm^2)
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
71	-	0.1	-	0.05	0.2	Ce:0.2	-	0.25	残	65	1
72	-	0.1	-	1.0	-	La:0.1	-	0.02	残	55	3
73	-	0.1	-	-	-	-	0.005	-	残	190	30
74	-	0.1	-	-	-	-	0.1	-	残	140	21
75	-	0.1	-	-	-	-	0.5	-	残	135	15
76	-	0.1	-	-	-	-	1.0	-	残	125	18
77	-	0.1	-	-	-	-	0.1	0.02	残	150	25
78	-	0.1	0.5	0.5	-	-	0.1	-	残	60	5
79	-	0.1	0.5	-	0.1	-	0.1	-	残	35	2
80	-	0.1	0.5	0.3	0.1	Ce:0.2	0.1	0.02	残	40	1

表9

銅合金配管	成分組成 (重量%)									最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ dm^2)
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
81	0.005	0.005	-	-	-	-	-	-	残	350	31
82	0.1	0.1	-	-	-	-	-	0.02	残	170	18
83	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	残	185	15
84	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-	残	175	13
85	0.1	0.1	0.05	-	-	-	-	0.02	残	140	13
86	0.1	0.1	1.0	-	-	-	-	-	残	110	8
87	0.1	0.1	4.0	-	-	-	-	-	残	105	7
88	0.1	0.1	-	0.05	-	-	-	0.02	残	150	15
89	0.1	0.1	-	1.0	-	-	-	-	残	120	11
90	0.1	0.1	-	4.0	-	-	-	-	残	120	10

表10

銅合金配管	成分組成 (重量%)									最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ dm^2)
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
91	0.1	0.1	0.5	0.5	-	-	-	-	残	115	9
92	0.1	0.1	-	-	0.1	-	-	0.02	残	130	13
93	0.1	0.1	-	-	0.5	-	-	-	残	110	10
94	0.1	0.1	-	-	1.0	-	-	-	残	115	8
95	0.1	0.1	-	-	-	Ce:0.3	-	0.02	残	100	11
96	0.1	0.1	-	-	-	La:0.1	-	-	残	120	7
97	0.1	0.1	-	-	-	Nd:0.01	-	-	残	145	20
98	0.1	0.1	-	-	0.5	Ce:0.6	-	-	残	90	13
99	0.1	0.1	0.5	-	0.3	-	-	0.02	残	95	9
100	0.1	0.1	0.5	0.5	0.8	Ce:0.01	-	-	残	75	6

表11

銅合金配管	成分組成 (重量%)									最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ dm^2)
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
101	0.1	0.1	-	-	-	-	0.1	-	残	90	4
102	0.1	0.1	-	-	-	-	0.5	-	残	75	3
103	0.1	0.1	-	-	-	-	1.0	-	残	65	2
104	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5	-	0.3	0.02	残	70	3
105	0.1	0.1	0.1	0.1	-	Ce:0.1	0.5	-	残	80	3
106	0.1	0.1	0.3	-	0.5	-	0.1	-	残	85	11
107	0.1	0.1	0.5	-	-	La:0.1	0.1	0.02	残	100	10
108	0.1	0.1	0.5	0.1	0.2	-	0.1	-	残	95	7
109	0.1	0.1	-	0.1	0.5	-	0.1	-	残	70	5
110	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	Ce:0.1	0.1	0.02	残	55	4

表12

銅合金配管	成分組成 (重量%)								最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ mm^2)	備考
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
1	0.003*	-	-	-	-	-	-	-	残	68	-
2	1.2*	1.3*	-	-	-	-	-	-	残	2	加工性が悪 く、 製管加工が 難しく、溶 接性も低下 する。
3	0.1	-	-	-	-	-	-	0.6*	残	3	
4	0.1	-	6.1*	-	-	-	-	-	残	8	
5	0.1	-	-	5.9*	-	-	-	-	残	5	
6	0.1	-	-	-	1.5*	-	-	-	残	6	
7	0.1	-	-	-	-	Ce:1.5*	-	-	残	3	
8	0.1	-	-	-	-	-	1.5*	-	残	4	-
9	-	0.003*	-	-	-	-	-	-	残	67	
10	-	0.1	6.2*	-	-	-	-	-	残	3	

(*印は、この発明の範囲から外れている値を示す)

表13

銅合金配管	成分組成 (重量%)								最大孔食深さ (μm)	孔食発生数 (個/ dm^2)	備考
	Y	Zr	Sn	Ag	Ti	R	W	P	Cu		
11	-	0.1	-	6.0*	-	-	-	-	残	6	加工性が悪 くになって 製管加工が 難しく、溶 接性も低下 する。
12	-	0.1	-	-	-	-	-	0.7*	残	3	
13	-	0.1	-	-	1.5*	-	-	-	残	7	
14	-	0.1	-	-	-	La:1.5*	-	-	残	2	
15	0.1	0.1	-	-	-	-	1.5*	-	残	11	
16	0.1	0.1	6.0*	-	-	-	-	-	残	12	
17	0.1	0.1	-	6.0*	-	-	-	-	残	10	
18	0.1	0.1	-	-	1.5*	-	-	-	残	6	
従	-	-	0.5	Al:0.5				0.025	残	210	-
来	-	-	0.3	Al:1.2				0.027	残	245	

(*印は、この発明の範囲から外れている値を示す)

表1～表13に示される結果から、Cuに、Y：0.005～1重量%およびZr：0.005～1重量%のうちの1種または2種を含有した銅合金、並びに上記Y：0.005～1重量%およびZr：0.005～1重量%のうちの1種または2種を含有した銅合金に、さらに、

- (a) Sn, Agのうちの1種または2種を総量で0.05～5重量%、
- (b) Ti, Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005～1重量%、
- (c) W：0.005～1重量%、
- (d) P：0.005～0.5重量%、

を単数添加または複合添加した銅合金からなる本発明銅合金配管1～110は、従来銅合金配管1～2に比べて耐孔食性が優れていることがわかる。

一方、比較例1および9に見られるように、添加成分がこの発明の範囲よりも少ないと耐孔食性は低下するが、添加成分がこの発明の範囲を越えて過剰に含有すると、耐孔食性は向上するものの、加工性および溶接性が極めて悪化し、この過剰添加した銅合金を用いて配管を製造することは困難となり、例え、製管できたとしても、曲げなどの塑性加工をすることができないので配管として使用することはできず、また溶接性も低下するので配管の接合が難しくなるなど好ましくない特性が現われることがわかる。

なお、この実施例においては、Type IIの孔食が発生するような水質で試験したが、この発明の銅合金配管は、Type Iの孔食が発生するような水質に対しても優れた耐孔食性を示すことを確認した。

上述のように、この発明の銅合金配管は、従来よりも一層耐孔食性に優れており、ホテル、病院、マンションなどの給水給湯用耐孔食性配管として用いた場合、孔食に対する信頼性は従来よりも一層向上し、優れた効果を奏するものである。

請求の範囲

1. 重量%で（以下、%は重量%を示す）、Y：0.005～1%およびZr：0.005～1%のうち1種または2種を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

2. Y：0.03～0.3%およびZr：0.03～0.3%のうち1種または2種を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

3. Y：0.005/1%およびZr：0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.05～5%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

4. Y：0.03～0.3%およびZr：0.03～0.3%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.2～2%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

5. Y：0.005～1%およびZr：0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.05～5%を含有し、

さらにTi，Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005～1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

6. Y：0.03～0.3%およびZr：0.03～0.3%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.2～2%を含有

し、

さらに、Ti, Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.03～0.3%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

7. Y: 0.005～1%およびZr: 0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.05～5%を含有し、

さらに、Ti, Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005～1%を含有し、

さらに、W: 0.005～1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

8. Y: 0.03～0.3%およびZr: 0.03～0.3%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.2～2%を含有し、

さらに、Ti, Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.03～0.3%を含有し、

さらに、W: 0.01～0.1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

9. Y: 0.005～1%およびZr: 0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.05～5%を含有し、

さらに、W: 0.005～1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

10. Y: 0.03～0.3%およびZr: 0.03～0.3%のうち1種または2種を含有し、

さらに、SnおよびAgのうちの1種または2種を総量で0.2～2%を含有

し、

さらに、W：0.01～0.1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

11. Y：0.005～1%およびZr：0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、Ti、Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005～1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

12. Y：0.03～0.3%およびZr：0.03～0.3%のうち1種または2種を含有し、

さらに、Ti、Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.03～0.3%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

13. Y：0.005～1%およびZr：0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、Ti、Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.005～1%を含有し、

さらに、W：0.005～1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

14. Y：0.03～0.3%およびZr：0.03～0.3%のうち1種または2種を含有し、

さらに、Ti、Rより選ばれる1種または2種以上の元素を総量で0.03～0.3%を含有し、

さらに、W：0.01～0.1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

15. Y：0.005～1%およびZr：0.005～1%のうち1種または2種を含有し、

さらに、W：0.005～1%を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

16. Y : 0.03 ~ 0.3% および Zr : 0.03 ~ 0.3% のうち1種または2種を含有し、

さらに、W : 0.01 ~ 0.1% を含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成の銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

17. 上記1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, または16記載の銅合金に、さらにP : 0.005 ~ 0.5% を含有した銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

18. 上記1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, または16記載の銅合金に、さらにP : 0.005 ~ 0.04% を含有した銅合金からなることを特徴とする給水給湯用耐孔食性銅合金配管。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C22C9/00

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. Cl⁵ C22C9/00, E03B7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

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	JP, A, 60-59033 (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), April 5, 1985 (05. 04. 85), (Family: none)	1-2
X	JP, B2, 58-54180 (Mitsui Metal Industries, Ltd.), December 3, 1983 (03. 12. 83), (Family: none)	3-4
A	JP, A, 62-218534 (The Furukawa Electric Co., Ltd.), September 25, 1987 (25. 09. 87), (Family: none)	1-18
A	JP, A, 63-293129 (The Furukawa Electric Co., Ltd.), November 30, 1988 (30. 11. 88), (Family: none)	1-18

☐ 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

February 3, 1994 (03. 02. 94)

Date of mailing of the international search report

February 22, 1994 (22. 02. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ C22C9/00

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. Cl⁵ C22C9/00, E03B7/00

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 1926-1993年

日本国公開実用新案公報 1971-1993年

国際調査で使用了電子データベース (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

JP, A, 60-59033 (住友軽金属工業株式会社),
5. 4月, 1985 (05. 04. 85) (ファミリーなし)

1-2

X

JP, B2, 58-54180 (三井金属工業株式会社),
3. 12月, 1983 (03. 12. 83) (ファミリーなし)

3-4

A

JP, A, 62-218534 (古河電気工業株式会社),
25. 9月, 1987 (25. 09. 87) (ファミリーなし)

1-18

☒ 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

03. 02. 94

国際調査報告の発送日

22.02.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

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

4 K 8 9 3 9

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 請求の範囲の番号
A	JP, A, 63-293129 (古河電気工業株式会社), 30. 11月, 1988 (30. 11. 88) (ファミリーなし)	1-18