



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類⁴ C22C 9/01</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 87/03305</p> <p>(43) 国際公開日 1987年6月4日 (04.06.87)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP86/00605 (22) 国際出願日 1986年11月27日(27. 11. 86) (31) 優先権主張番号 特願昭60-267929 (32) 優先日 1985年11月28日(28. 11. 85) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三菱金属株式会社 (MITSUBISHI KINZOKU KABUSHIKI KAISHA)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町一丁目5番2号 Tokyo, (JP) クサカベコパスター株式会社 (KUSAKABE GOPASTAR COMPANY)(JP/JP) 〒101 東京都千代田区外神田6丁目6番3号 Tokyo, (JP) (71) 出願人; および (72) 発明者 後藤幸夫 (GOTO, Sachio)(JP/JP) 〒113 東京都文京区湯島3丁目16番13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) 古林秀夫 (KOBAYASHI, Hideo)(JP/JP) 〒104 東京都中央区銀座1丁目23番9号 クサカベ株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>安守 肇 (YASUMORI, Akira)(JP/JP) 木村 勉 (KIMURA, Tsutomu)(JP/JP) 林 博 (HAYASHI, Hiroshi)(JP/JP) 〒363 埼玉県桶川市上日出谷1230 三菱金属株式会社 桶川第1製作所内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 湯浅恭三 (YUASA, Kyozo) 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206号室 湯浅・原法律特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), KR, US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: CORROSION-RESISTANT COPPER ALLOY (54) 発明の名称 耐食性 Cu 合金</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Corrosion-resistant Cu alloy which contains 5 to 9% of Al, 0.5 to 4% of Ni, 0.5 to 4% of Fe, 0.1 to 3% of Mn, 0.001 to 1% of Ti, at least one of 0.001 to 1% of Co and 0.001 to 0.1% of B, and the balance of Cu and unavoidable impurities (by weight) and which has substantially an alpha single phase structure. This alloy has an excellent weatherability of retaining a persistent beautiful golden color tone, an excellent corrosion resistance, particularly sea water resistance, and high strength and excellent cold moldability.</p>		

(57) 要約

Al : 5 ~ 9 % , Ni : 0.5 ~ 4 % , Fe : 0.5 ~ 4 % , Mn : 0.1 ~ 3 % , Ti : 0.001 ~ 1 % , を含有し、さらに、Co : 0.001 ~ 1 % , B : 0.001 ~ 0.1 % , のうちの1種または2種を含有し、残りがCuと不可避不純物からなる組成(以上重量%)、並びに実質的にα単相組織を有する耐食性Cu合金が開示される。

この合金は、いつまでも美しい黄金色に近い色調を保持するすぐれた耐候性を有すると共に、すぐれた耐食性、特に耐海水腐食性を有し、さらに高強度およびすぐれた冷間成形性を有する。

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	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

明 細 書

〔発明の名称〕

耐食性 Cu 合金

〔技術分野〕

5 この発明は、大気中で変色しにくく、いつまでも美しい黄金色に近い色調を保持するすぐれた耐候性を有すると共に、すぐれた耐食性、特に耐海水腐食性を有し、さらに高強度およびすぐれた冷間成形性を有する耐食性 Cu合金に関するものである。

〔背景技術〕

10 従来、例えば船用プロペラや海水淡水化プラントと用熱交換器のチューブシート、さらに各種バルブ、自動車用部品、および油圧部品などの製造に、耐食性 Cu合金として知られている、

Al : 7.5 ~ 8.5 %、

Ni : 0.5 ~ 2 %、

15 Fe : 3 ~ 4 %、

Mn : 0.5 ~ 2 %、

を含有し、残りが Cu と不可避不純物からなる組成（以上重量%、以下%は重量%を示す）を有する特殊 Al 青銅（以下従来 Cu合金という）が用いられている（例えば JIS 合金 C6161）。

20 しかし、上記の従来 Cu合金は、すぐれた耐食性、特に耐海水腐食性を有し、かつ高強度をもつものの、溶湯を金型鑄型などに鑄造して所定形状の鑄物とするか、あるいは連続鑄造法などにより形成した鑄塊に熱間鍛造や熱間圧延を施して所定形状の熱間加工材とし、この鑄物や熱間加工材に、600 ~ 800℃
25 の温度に 1 ~ 2 時間保持の焼鈍を施して軟化させ、組織的に素

地である α 相中に、晶出Feなどの晶出相や、Feを主成分とする金属間化合物およびFe酸化物などの析出相が多量に分散した状態で実用に供されるものであるため、前記晶出相や析出相が原因で耐候性に劣り、したがって大気中で変色し易く、合金自体のもつきれいな黄金色に近い色調を長期に亘つて確保するのが困難であり、このため上記従来Cu合金のもつ美しい黄金色系色調を洋食器や器物、さらに建築金物および装飾品などに生かす試みも実現不可能であり、さらに冷間成形性に劣るのが現状である。

10 [発明 の 開 示]

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、上記の従来Cu合金のもつ高強度およびすぐれた耐海水腐食性をそこなうことなく、これにすぐれた耐候性と冷間成形性を付与すべく研究を行なつた結果、

15 Al : 5 ~ 9 %、

Ni : 0.5 ~ 4 %、

Fe : 0.5 ~ 4 %、

Mn : 0.1 ~ 3 %、

Ti : 0.001 ~ 1 %、

20 を含有し、さらに、

Co : 0.001 ~ 1 %、

B : 0.001 ~ 0.1 %、

25 のうちの1種または2種を含有し、残りがCuと不可避不純物からなる組成を有し、鋳物とした状態、あるいは熱間加工材または冷間加工材とした状態で、800 ~ 1000℃の温度から急

冷（水冷または強制空冷）の熱処理を施して実質的に α 単相組織、すなわち α 相素地中に分散する晶出相や析出相の数を5万個/ mm^2 以下、望ましくは3万個/ mm^2 以下としたCu合金は、上記
5 従来Cu合金と同等の高強度およびすぐれた耐海水腐食性を有し、さらにこれに比して一段とすぐれた耐候性を有し、この結果大気中で変色しにくく、長期に亘つて美しい黄金色系色調を保持するほか、冷間成形性にもすぐれるという知見を得たのである。

この発明は、上記知見にもとづいてなされたものであつて、以下に成分組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

10 (a) Al

Al成分には、合金の強度および耐海水腐食性を向上させる作用があるが、その含有量が5%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方、その含有量が9%を越えると、耐候性および冷間成形性が低下するようになることから、その含有量を5
15 ~9%と定めた。なお、Alは7~8%の含有が望ましい。

(b) Ni

Ni成分にも、Alと同様に強度と耐海水腐食性を向上させる作用があるが、その含有量が0.5%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方、その含有量が4%を越えると、熱間および冷間加工性が低下するようになることから、その含有量を
20 0.5~4%と定めた。

(c) Fe

Fe成分には、合金の強度を向上させる作用があるが、その含有量が0.5%未満では所望の高強度を確保することができず、
25 一方、その含有量が4%を越えると、晶出相や析出相の量が多

〔 図面の簡単な説明 〕

第 1 図は本発明 Cu 合金の金属顕微鏡による組織写真、第 2 図は従来 Cu 合金の金属顕微鏡による組織写真である。

〔 実施例 〕

5 つぎに、この発明の Cu 合金を実施例により具体的に説明する。

通常の高周波電気炉を用い、それぞれ第 1 表に示される成分組成をもつた溶湯を調整し、

(a) この溶湯を金型に鑄造して直径：80 mm ϕ × 高さ：200 mm の円柱状鑄塊とし、この鑄塊に 800 ~ 1000 °C の範囲内の所定温度に 1 時間保持後水冷の熱処理を施したもの（以下鑄物という）、

(b) 上記(a)で得られた鑄塊に面削を施した後、900 °C で熱間鍛造を施して幅：100 mm × 厚さ：15 mm × 長さ：500 mm の寸法とし、これに 800 ~ 1000 °C の範囲内の所定温度に 1 時間保持後水冷の熱処理を施したもの（以下熱間加工材という）、

(c) 上記(b)で得られた熱間加工材に、冷間圧延を施して、その厚さを 5 mm とし、これに同じく 800 ~ 1000 °C の範囲内の所定温度に 1 時間保持後水冷の熱処理を施したもの（以下冷間加工材という）、

以上(a)~(c)の鑄物、熱間加工材、および冷間加工材からなる本発明 Cu 合金 1 ~ 12、および比較 Cu 合金 1 ~ 10 をそれぞれ製造した。

また、比較の目的で、同様に第 1 表に示される成分組成をもつた溶湯を調製し、これを金型に鑄造して直径：80 mm ϕ × 高

さ：200 mmの円柱状鋳塊とし、この鋳塊に700℃に1時間保持後放冷の焼鈍を施し（この結果得られたものを、同様に鋳物という）、さらに前記鋳塊に面削を施した後、900℃に加熱した状態で熱間鍛造を行なつて、その寸法を同様に幅：100 mm×厚さ：15 mm×長さ：500 mmとし、これに700℃に1時間保持後放冷の焼鈍を施す（この結果得られたものを熱間加工材という）ことによつて従来Cu合金の鋳物および熱間加工材を製造した。

ついで、この結果得られた本発明Cu合金1～12および比較Cu合金1～10の鋳物、熱間加工材、および冷間加工材、さらに従来Cu合金の鋳物および熱間加工材について、強度を評価する目的で、引張強さおよび0.2%耐力を測定し、また耐海水腐食性を評価する目的で、常温の人工海水中に7日間浸漬保持後の腐食減量を測定する海水腐食試験を行ない、さらに耐候性を評価する目的で、500℃の大気中、2時間保持後の酸化皮膜形成の有無を観察し、また、冷間成形性を評価する目的で、熱間加工材および冷間加工材に関して、180°曲げ試験を行ない、曲げ部における割れ発生の有無を観察した。

また、第1図および第2図には、本発明Cu合金2および従来Cu合金の熱間加工材の金属顕微鏡による組織写真（倍率：400倍）を示した。

なお、上記比較Cu合金1～10は、いずれも構成成分のうちのいずれかの成分（第1表に※印を付した成分）がこの発明の範囲から外れた組成をもつものである。

上記の測定および観察結果を第1表に示した。

25
20
15
10
5

種別	成分組成 (重量%)							形状	引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	腐減量 (mg/cm ²)	酸化皮膜形成の有無	曲げ部の割れの発生の有無
	Al	Ni	Fe	Mn	Ti	Co	B						
1	5.21	2.56	2.50	0.72	0.006	0.005	0.004	残	45	15	0.20	無	無
									47	17	0.18	無	無
									49	19	0.17	無	無
2	7.12	2.70	2.45	0.67	0.004	0.003	0.005	残	51	19	0.18	無	無
									55	22	0.16	無	無
									57	24	0.15	無	無
3	8.91	2.90	2.40	0.50	0.008	0.006	0.003	残	57	22	0.17	無	無
									61	25	0.15	無	無
									64	27	0.14	無	無
4	7.45	0.53	2.60	0.45	0.008	0.002	0.023	残	49	21	0.23	無	無
									52	22	0.20	無	無
									54	25	0.19	無	無
5	7.36	3.81	2.95	0.63	0.007	0.003	0.004	残	60	25	0.16	無	無
									65	27	0.13	無	無
									67	28	0.13	無	無
6	7.87	2.35	0.51	0.72	0.002	0.008	0.003	残	49	21	0.20	無	無
									51	23	0.20	無	無
									53	24	0.18	無	無

(A: 鋳物、B: 熱間加工材、C: 冷間加工材を示す)

第 1 表 の 1

25 20 15 10 5

種別	成分組成 (重量%)							形状	引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	食腐減量 (mg/cm ²)	酸化皮膜形成の有無	曲げ部の割れの発生の有無						
	A ₂	Ni	Fe	Mn	Ti	Co	B							Cu					
7	7.53	2.83	3.90	0.70	0.005	0.003	0.002	残	57	23	0.21	無	無						
														B	62	25	0.20	無	無
														C	64	26	0.18	無	無
8	7.30	2.65	2.45	0.13	0.003	—	0.094	残	47	18	0.18	無	無						
														B	52	21	0.16	無	無
														C	55	23	0.15	無	無
9	7.83	2.56	2.55	2.94	0.003	—	0.0011	残	49	20	0.17	無	無						
														B	55	22	0.14	無	無
														C	58	23	0.12	無	無
10	7.65	2.45	2.35	0.53	0.0012	0.97	—	残	49	19	0.18	無	無						
														B	54	21	0.16	無	無
														C	56	24	0.17	無	無
11	7.55	2.49	2.46	0.63	0.96	0.003	0.003	残	52	22	0.18	無	無						
														B	57	23	0.16	無	無
														C	60	24	0.14	無	無
12	7.77	2.52	2.48	0.62	0.005	0.0014	—	残	50	19	0.21	無	無						
														B	53	21	0.20	無	無
														C	56	22	0.18	無	無

第 1 表 の 2

4 7 4

25 20 15 10 5

種別	成分組成 (重量%)							形状	引張強さ (kg/mm^2)	耐力 (kg/mm^2)	腐食減量 (mg/cm^2)	酸化皮膜形成の有無	曲げ部の割れの発生の有無
	A ℓ	Ni	Fe	Mn	Ti	Co	B						
1	※ 4.50	2.70	2.45	0.60	0.005	0.003	0.003	残	38	11	0.35	有	有
									40	13	0.30	有	無
									42	15	0.25	有	無
2	※ 9.53	2.65	2.55	0.55	0.004	0.002	0.004	残	58	22	0.50	有	有
									62	24	0.45	有	有
									65	26	0.40	有	有
3	7.65	※ —	2.53	0.46	0.006	0.003	0.004	残	45	15	0.40	有	有
									48	18	0.38	有	有
									49	18	0.28	有	有
4	7.77	2.66	※ —	0.49	0.004	0.004	0.003	残	46	15	0.30	有	有
									49	18	0.25	有	無
									51	19	0.25	有	無
5	7.63	2.67	※ 4.31	0.52	0.005	0.004	0.002	残	53	20	0.48	有	有
									55	22	0.43	有	有
									57	24	0.43	有	有
6	7.60	2.68	2.63	※ —	0.004	0.003	0.002	残	50	18	0.29	有	有
									51	19	0.25	有	有
									52	20	0.25	有	有

(※印：本発明範囲外)

第 1 表 の 3

5

10

15

20

25

種別	成分組成 (重量%)							形状	引強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	腐減量 (mg/cm ²)	酸化皮 膜形成 の有無	曲げ部 の割れ の発生 の有無		
	A.ℓ	Ni	Fe	Mn	Ti	Co	B							Cu	
比較 Cu 合金	7	7.63	2.83	2.60	0.60	※ —	0.002	0.004	残	A	47	16	0.30	有	有
										B	49	18	0.25	有	有
										C	50	18	0.25	有	有
比較 Cu 合金	8	7.49	2.76	2.40	0.55	1.25 [※]	0.006	0.003	残	A	50	19	0.32	有	有
										B	53	21	0.29	有	有
										C	56	23	0.26	有	有
比較 Cu 合金	9	7.56	2.75	2.45	0.45	0.003	1.23 [※]	—	残	A	51	20	0.28	有	有
										B	54	22	0.27	有	有
										C	56	23	0.27	有	有
従来Cu 合金	10	7.59	2.63	2.50	0.50	0.004	0.003	0.152 [※]	残	A	50	19	0.25	有	有
										B	52	21	0.24	有	有
										C	54	23	0.24	有	有
従来Cu 合金		7.80	1.23	3.32	0.85	—	—	—	残	A	45	16	0.27	有	有
										B	48	18	0.25	有	有

第 1 表 の 4

第1表に示される結果から、本発明Cu合金1~12は、いずれも従来Cu合金と同等、あるいはそれ以上の高強度とすぐれた耐海水腐食性を有し、さらにこれと比して一段とすぐれた耐候性を有し、かつ従来Cu合金では具備しない冷間成形も可能であることが明らかであり、これらの結果は、本発明Cu合金が第1図に示されるように実質的に α 相単相組織をもつものに対して、従来Cu合金が第2図に示されるように α 相素地中に多量の晶出相および析出相が分散した組織をもつ点に原因し、前記の分散相が耐候性および冷間成形性を阻害していることが明らかである。

一方、比較Cu合金1~10に見られるように、構成成分のうちいずれかの成分含有量でもこの発明の範囲から外れると、上記の特性のうち少なくともいずれかの特性が劣つたものになることが明らかである。

〔産業上の利用可能性〕

上述のように、この発明のCu合金は、高強度およびすぐれた耐海水腐食性を有し、さらに耐候性および冷間成形性にもすぐれているので、船用プロペラや海水淡水化プラント用熱交換器のチューブシート、さらに各種バルブ、自動車用部品、および油圧部品などの製造に用いた場合は勿論のこと、耐候性や冷間成形性が要求される洋食器や器物、さらに建築金物や装飾品などとして用いた場合にも著しく長期に亘つて美しい黄金色系色調を保持した状態で、すぐれた性能を発揮するなど工業上有用な特性を有するのである。

請求の範囲

(1) Al : 5 ~ 9 %、

Ni : 0.5 ~ 4 %、

Fe : 0.5 ~ 4 %、

5 Mn : 0.1 ~ 3 %、

Ti : 0.001 ~ 1 %、

を含有し、さらに、

Co : 0.001 ~ 1 %、

B : 0.001 ~ 0.1 %、

10 のうちの1種または2種を含有し、残りがCuと不可避不純物
からなる組成(以上重量%)、並びに実質的に α 単相組織を
有することを特徴とする耐食性Cu合金。

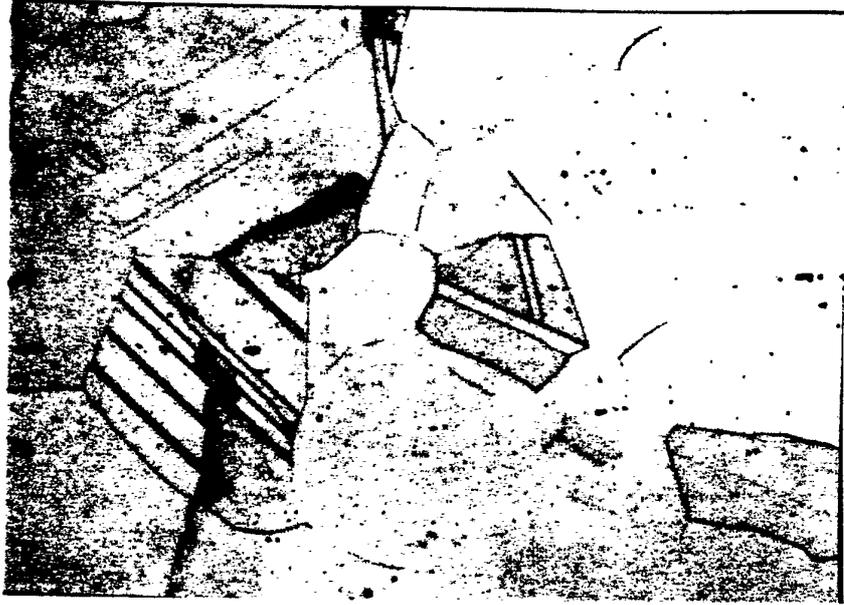
(2) 該Alの含有量が7~8%である、請求の範囲第1項記載の
耐食性Cu合金。

15

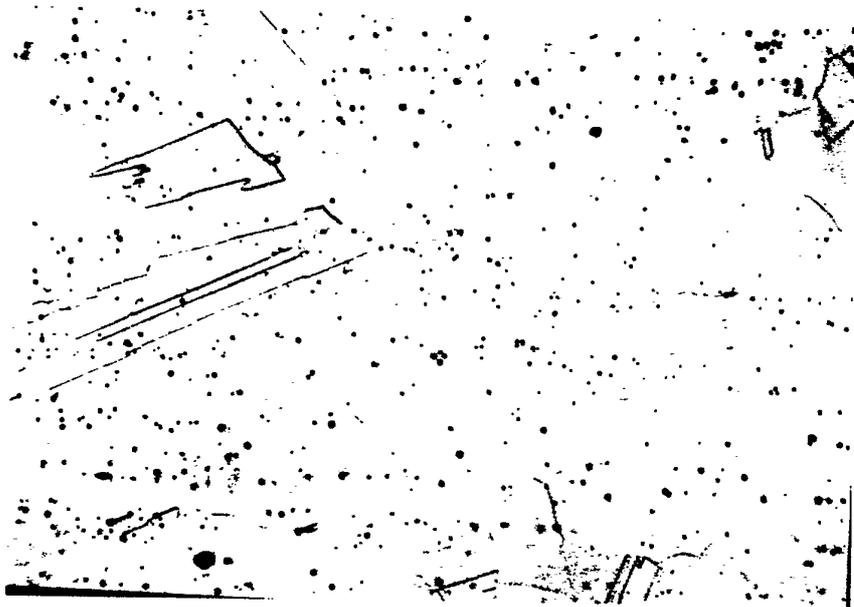
20

25

1/1



第 1 図



第 2 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP86/00605

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴ C22C9/01		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C22C9/00-9/10	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category*	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, A, 51-14116 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.) 4 February 1976 (04. 02. 76) (Family: none)	1, 2
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"g" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
January 9, 1987 (09. 01. 87)	January 26, 1987 (26. 01. 87)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 86/ 00605

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl.⁴ C 2 2 C 9 / 0 1		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C 2 2 C 9 / 0 0 - 9 / 1 0	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 51-14116 (三菱重工業株式会社) 4. 2月. 1976 (04. 02. 76) (ファミリーなし)	1, 2
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の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の文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 09. 01. 87	国際調査報告の発送日 26. 01. 87	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官	4 K 6 4 1 1 相 沢 旭 