

(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4月20日(20.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/065071 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/01 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
B22C 9/06 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
B22D 11/059 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/079641
- (22) 国際出願日: 2016年10月5日(05.10.2016)
- (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 2015-203581 2015年10月15日(15.10.2015) 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: CASTING MOLD MATERIAL AND CU-CR-ZR-AL ALLOY STARTING MATERIAL

(54) 発明の名称: 鑄造用モールド材及びCu-Cr-Zr-Al合金素材

(57) Abstract: This casting mold material is used in the casting of a metal material and is characterized by having a composition that includes at least 0.3 mass% and less than 0.5 mass% Cr, at least 0.01 mass% and not more than 0.15 mass% Zr, and at least 0.1 mass% and less than 2.0 mass% Al, with the balance comprising Cu and unavoidable impurities, and having a needle-shaped precipitate or a plate-shaped precipitate.

(57) 要約: 金属材料を鑄造する際に用いられる鑄造用モールド材であって、Crを0.3mass%以上0.5mass%未満、Zrを0.01mass%以上0.15mass%以下、Alを0.1mass%以上2.0mass%未満、含み、残部がCu及び不可避不純物からなる組成を有し、針状析出物もしくは板状析出物を有することを特徴とする。



WO 2017/065071 A1

明 細 書

発明の名称：

鑄造用モールド材及びC u－C r－Z r－A l 合金素材

技術分野

[0001] 本願発明は、例えば鉄鋼材料等の金属を鑄造する際に用いられる鑄造用モールド材、及び、上述の鑄造用モールド材に適したC u－C r－Z r－A l 合金素材に関するものである。

本願は、2015年10月15日に、日本に出願された特願2015-203581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、鉄鋼材料等を鑄造する際に用いられる鑄造用モールド材には、大きな熱応力に耐える高温強度、過酷な熱疲労環境に耐える高温伸び、高温での耐摩耗性（硬さ）などの特性に優れることが求められている。そのため、これらの特性が良好なC u－C r－Z r系合金が、連続鑄造用モールド材として使用されている。上述のC u－C r－Z r系合金においては、さらに添加元素を加えることにより前述した特性が上昇することが知られている。

[0003] また、電磁攪拌用のモールド材においては、磁場の浸透深さ δ は、透磁率 μ 、印加した磁場の周波数 f 、導電率 σ とした場合に、下記の式で示される。

$$\delta = (1 / \pi \cdot \mu \cdot f \cdot \sigma)^{0.5}$$

この式からわかるように、磁場深さ δ を深くするためには、モールド材の導電率 σ が低い方が好ましい。しかしながら、導電率 σ を低くしすぎると熱伝導率が低下し、冷却が不十分となるおそれがある。

このため、モールド材においては、C r、Z r以外の添加元素を加えることにより、導電率 σ を30～60% IACS程度に調整したものが提案されている。

[0004] 例えば特許文献1には、重量比でC r：0.3～1.5%、Z r：0.0

3～0.6%を含有し、さらに、AlとSi、Ni、Sn、Zn、Mn等の元素を添加した析出硬化型連続鋳造用鋳型材料が開示されている。

また、特許文献2には、Cr：0.3～1.2wt%、Zr：0.05～0.25wt%を含有し、さらにSn、Al、Ag、Ni、Ti、Co、Fe等を添加した金属鋳造用鋳型材が開示されている。

[0005] 上述の特許文献1、2に記載されたCu-Cr-Zr系合金においては、溶体化処理によって非平衡相となるCr及びZrの過飽和固溶体を形成し、その後の時効処理によってCr及びZrを分散させて析出させることにより、高温強度、高温伸び、耐摩耗性（硬さ）などの機械的特性、導電率及び熱伝導率を向上させている。なお、上述の過飽和固溶体を形成するためには、溶体化処理後に急速冷却を行う必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特公昭62-041302号公報（A）

特許文献2：日本国特開平05-339688号公報（A）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、鋳造用モールド材においては、その表面に耐熱性や耐摩耗性に優れるNi-Cr合金等を溶射し、耐久度を向上させて使用されることが一般的である。上述の溶射処理を行う際には、例えば1000℃程度的高温域での熱処理を実施した後に水冷等を行わずに徐冷していることから、溶射処理後に時効処理を行っても、強度（硬さ）や導電率が十分に向上しないといった問題があった。

[0008] 詳述すると、1000℃程度的高温域での熱処理を実施した後に、例えば、800℃までの冷却速度が25℃/min以下の徐冷を行った場合には、徐冷時に粒状のCrを有する析出物（Cr系の析出物）及びZrを有する析出物（Zr系の析出物）が析出してしまふ。そして、その後の時効処理時に

は、これらの粒状の析出物を核として固溶していたC r及びZ rが析出することで、析出物が成長・粗大化してしまい、析出強化機構に寄与する微細な析出物が十分に確保できなくなり、強度（硬さ）の向上を図ることができなくなる。

[0009] 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、溶射処理後に徐冷した場合であっても、その後の時効処理によって強度（硬さ）及び導電率を十分に向上させることができる鑄造用モールド材、及び、この鑄造用モールド材に適したC u－C r－Z r－A l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

[0010] 上記の課題を解決するために、本願発明の一態様の鑄造用モールド材（以下、「本願発明の鑄造用モールド材」と称する）は、金属材料を鑄造する際に用いられる鑄造用モールド材であって、C rを0.3 mass %以上0.5 mass %未満、Z rを0.01 mass %以上0.15 mass %以下、A lを0.1 mass %以上2.0 mass %未満、含み、残部がC u及び不可避不純物からなる組成を有し、針状析出物もしくは板状析出物を有することを特徴としている。

[0011] この構成の鑄造用モールド材においては、C rを0.3 mass %以上0.5 mass %未満、Z rを0.01 mass %以上0.15 mass %以下、A lを0.1 mass %以上2.0 mass %未満、含み、残部がC u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。また、導電率を30～60% IACS程度に調整することができ、電磁攪拌用途のモールド材として特に適している。

[0012] そして、本願発明の鑄造用モールド材においては、C rを含有する針状析出物もしくは板状析出物を有しているので、溶射処理後の徐冷時に粒状の析出物が形成されることが抑制されている。このため、溶射処理後の時効処理時に、粒状の析出物を核としてC r及びZ rが析出することが抑制され、微

細な析出物を十分に分散させることができ、析出強化機構によって強度（硬さ）及び導電率を十分に向上させることができる。

[0013] ここで、本願発明の鋳造用モールド材においては、前記針状析出物もしくは前記板状析出物の最大サイズが $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、前記針状析出物もしくは前記板状析出物の最大サイズとは、観察された析出物において、最小外接円を描いた際の直径とした。

この場合、前記針状析出物もしくは前記板状析出物の最大サイズが $100\mu\text{m}$ 以下と比較的小さくされているので、Cuの母相中にCrが十分に固溶しており、その後の時効処理時に微細な析出物を十分に分散させることができ、析出強化機構によって強度（硬さ）及び導電率を十分に向上させることができる。

[0014] また、本願発明の鋳造用モールド材においては、さらに、Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素を合計で0.01mass%以上0.15mass%以下含むことが好ましい。

この場合、Fe, Si, Co, Pといった元素を上述の範囲内で含有していることから、溶射処理後の徐冷時に粒状の析出物が形成されることが抑制され、Crを含有する針状析出物もしくは板状析出物の生成が促進される。よって、溶射処理後の時効処理によって微細なCr系及びZr系の析出物を十分に析出させることができ、確実に強度（硬さ）及び導電率を向上させることができる。

[0015] 本願発明のCu-Cr-Zr-Al合金素材は、Crを0.3mass%以上0.5mass%未満、Zrを0.01mass%以上0.15mass%以下、Alを0.1mass%以上2.0mass%未満、含み、残部がCu及び不可避不純物からなる組成を有し、 1000°C で1時間保持後に 1000°C から 600°C までの冷却速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として冷却した後の導電率（%IACS）をA、その後 500°C で3時間保持した後の導電率（%IACS）をBとした場合に、 $B/A > 1.1$ との関係を有することを特徴としている。

[0016] この構成のCu-Cr-Zr-Al合金素材においては、1000℃で1時間保持後に1000℃から600℃までの冷却速度を10℃/minとして冷却した後の導電率(%IACS)をA、その後500℃で3時間保持した後の導電率(%IACS)をBとした場合に、 $B/A > 1.1$ との関係を有することから、1000℃から600℃までの冷却速度を10℃/minと徐冷した場合であっても、その後の500℃、3時間の熱処理によって導電率が向上することになり、析出硬化による強度向上を図ることが可能となる。

このため、上述の鋳造用モールド材用の素材として特に適している。

[0017] ここで、本願発明のCu-Cr-Zr-Al合金素材においては、さらに、Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素を合計で0.01mass%以上0.15mass%以下含むことが好ましい。

この場合、Fe, Si, Co, Pといった元素を上述の範囲内で含有していることから、例えば1000℃程度の高温域に加熱した後に徐冷した場合であっても、Cr及びZrの不要な析出を抑制してCr及びZrの固溶量を確保することができる。よって、徐冷後の時効処理によって微細な析出物を十分に析出させることができ、確実に強度（硬さ）及び導電率を向上させることができる。

発明の効果

[0018] 本願発明によれば、溶射処理後に徐冷した場合であっても、その後の時効処理によって強度（硬さ）及び導電率を十分に向上させることができる鋳造用モールド材、及び、この鋳造用モールド材に適したCu-Cr-Zr-Al合金素材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本願発明の一実施形態である鋳造用モールド材の製造方法のフロー図である。

[図2]本発明例2及び比較例4の組織観察写真である。

[図3A]本発明例2においてSEM像で観察された針状析出物もしくは板状析

出物を示す図である。

[図3B]本発明例2においてE P M A (C r)で観察された針状析出物もしくは板状析出物の元素マッピング結果を示す図である。

[図3C]本発明例2においてE P M A (Z r)で観察された針状析出物もしくは板状析出物の元素マッピング結果を示す図である。

[図4]実施例におけるビッカース硬さ測定位置を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に、本願発明の一実施形態である鑄造用モールド材及びC u - C r - Z r - A l 合金素材について説明する。

本実施形態である鑄造用モールド材は、鉄鋼材料等を連続鑄造する際の連続鑄造用鑄型に用いられるものである。また、本実施形態では、C u - C r - Z r - A l 合金素材は、上述の鑄造用モールド材の素材として用いられるものである。

[0021] 本実施形態である鑄造用モールド材及びC u - C r - Z r - A l 合金素材は、C r を0.3 m a s s %以上0.5 m a s s %未満、Z r を0.01 m a s s %以上0.15 m a s s %以下、A l を0.1 m a s s %以上2.0 m a s s %未満、含み、残部がC u 及び不可避不純物からなる組成を有し、さらに、F e , S i , C o , P から選択される1種又は2種以上の元素を合計で0.01 m a s s %以上0.15 m a s s %以下含んでいる。

ここで、上述のように、鑄造用モールド材及びC u - C r - Z r - A l 合金素材の成分組成を規定した理由について、以下に説明する。

[0022] (C r : 0.3 m a s s %以上0.5 m a s s %未満)

C r は、時効処理によって母相の結晶粒内にC r 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、C r の含有量が0.3 m a s s %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、C r の含有量が0.5 m a s s %以上の場合には、例え

ば1000℃程度の高温域から800℃以下の温度までの冷却速度が25℃/min以下となる徐冷を行った際に、粒状のCr系及びZr系の析出物が析出し、徐冷後の時効処理においてこれらの粒状の析出物がさらに成長することにより、析出強化機構に寄与する微細な析出物を確保することができなくなるおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、Crの含有量を0.3mass%以上0.5mass%未満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0.35mass%以上とすることが好ましく、Crの含有量の上限を0.45mass%以下とすることが好ましい。

[0023] (Zr: 0.01mass%以上0.15mass%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0.01mass%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、Zrの含有量が0.15mass%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0.15mass%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0.01mass%以上0.15mass%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0.05mass%以上とすることが好ましく、Zrの含有量の上限を0.13mass%以下とすることが好ましい。

[0024] (Al: 0.1mass%以上2.0mass%未満)

Alは、銅合金に固溶することによって導電率を低下させる作用効果を有する元素である。よって、Alの添加量を制御することにより、 casting用モ-

ルド材の導電率を30～60% IACS程度に調整することができ、電磁攪拌用のモールド材として特に好ましいものとなる。

ここで、Alの含有量が0.1 mass %未満の場合には、導電率を低く抑えることが困難となり、磁場の浸透深さを確保できなくなるおそれがある。また、Alの含有量が2.0 mass %以上の場合には、導電率が大きく低下し、熱伝導率が不十分となるおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、Alの含有量を0.1 mass %以上2.0 mass %未満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、Alの含有量の下限を0.5 mass %以上とすることが好ましく、Alの含有量の上限を1.5 mass %以下とすることが好ましい。

[0025] (Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素：合計で0.01 mass %以上0.15 mass %以下)

Fe, Si, Co, Pといった元素は、例えば1000℃程度の高温度域から800℃以下の温度までの冷却速度が25℃/min以下となる徐冷を行った際に、粒状のCr系及びZr系の析出物が析出することを抑制し、Crを含有する針状析出物もしくは板状析出物の析出を促進する作用効果を有している。

ここで、Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素の合計の含有量が0.01 mass %未満の場合には、上述の作用効果を奏することができないおそれがある。一方、Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素の合計の含有量が0.15 mass %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。

以上のことから、本実施形態では、Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素の合計含有量を0.01 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、Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素の合計含有量の下限を0.02 mass %以上とすることが好ましく

、Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素の合計含有量の上限を0.1mass%以下とすることが好ましい。

[0026] (その他の不可避不純物: 0.05mass%以下)

なお、上述したCr, Zr, Al, P, Fe, Si, Co以外のその他の不可避的不純物としては、B, Ag, Sn, Zn, Ti, Ca, Te, Mn, Ni, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Hf, 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。

[0027] そして、本実施形態である鑄造用モールド材は、Cuの母相中にCrを含有する針状析出物もしくは板状析出物を有している。これら針状析出物もしくは板状析出物の最大サイズが100 μ m以下とされている。

「Crを含有する針状析出物もしくは板状析出物を有している」かどうかは、以下に説明する基準から判断する。

鑄造用モールド材から観察用サンプルを採取し、研磨処理後に研磨された断面に対して、走査型電子顕微鏡にて組織観察を行い、Crを含有する針状析出物もしくは板状析出物の有無を確認する。

「Crを含有する」か否かは、EPMAによる組成の分析から分かる。

「針状析出物もしくは板状析出物」であるかどうかは、組織観察の対象となる断面における析出物の形状から判断する。まず、析出物の形状からその析出物の最長径を長手方向径(longitudinal direction size)として得る。そしてこの長手方向径と直交する方向での径のうち、その析出物中で最も長い径を短手方向径(traverse direction size)として得る。アスペクト比(長手方向径/短手方向径)の値が5以上であれば、その析出物を「針状析出物もしくは板状析出物」と判断する。

さらに、本実施形態である鑄造用モールド材には、例えば粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の微細なCr系及びZr系の析出物が分散されている。なお、これらの微細なCr系及びZr系の析出物は、徐冷後の時効処理において析出したものである。

[0028] 上述の針状析出物もしくは板状析出物は、鑄造用モールド材を製造する際に、耐熱性や耐摩耗性に優れるNi-Cr合金を溶射する溶射処理後の徐冷時に形成されるものである。詳述すると、本実施形態では、Crを0.3mass%以上0.5mass%未満、Zrを0.01mass%以上0.15mass%以下、Alを0.1mass%以上2.0mass%未満、含み、残部がCu及び不可避不純物からなる銅合金に対して、溶射処理時に例えば 1000°C 以上にまで加熱された後、 1000°C 程度の高温域から 600°C 以下の温度までの冷却速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下となる徐冷を行った際に、Crを含有する針状析出物もしくは板状析出物が析出しているのである。これにより、徐冷時における粒状のCr系及びZr系の析出物が析出することが抑制されることになる。

[0029] また、本実施形態であるCu-Cr-Zr-Al合金素材は、上述の鑄造用モールド材と同様の組成を有しており、 1000°C で1時間保持後に 1000°C から 600°C までの冷却速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として冷却した後の導電率(%IACS)をA、その後 500°C で3時間保持した後の導電率(%IACS)をBとした場合に、 $B/A > 1.1$ との関係を有する。

すなわち、本実施形態であるCu-Cr-Zr-Al合金素材においては、 1000°C で1時間保持後に 1000°C から 600°C までの冷却速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として徐冷した場合であっても、その後の 500°C 、3時間保持の熱処理により、導電率が向上することになる。

[0030] 次に、本願発明の一実施形態に係る鑄造用モールド材の製造方法を、図1のフロー図を参照して説明する。

[0031] (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、A l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%以上のものを使用し、A lの原料は純度99.95mass%以上のものを使用する。また、F e、S i、C o、Pを必要に応じて添加する。なお、C r、Z r、F e、S i、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。

[0032] (均質化処理工程S 0 2)

次に、得られた鑄塊の均質化のために熱処理を行う。

具体的には、鑄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。

[0033] (熱間加工工程S 0 3)

次いで、鑄塊に対して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。

[0034] (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。

[0035] (第一時効処理工程S 0 5)

次に、溶体化処理工程S 0 4の後に、第一時効処理を実施し、C r系析出物及びZ r系析出物などの析出物を微細に析出させ、第一時効処理材を得る。

ここで、第一時効処理は、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Cu-Cr-Zr-Al合金素材が製造される。

[0036] (溶射処理工程S06)

次いで、第一時効処理工程S05後に、Cu-Cr-Zr-Al合金素材の表面の所定の箇所にNi-Cr合金等を溶射し、Cu-Cr-Zr-Al合金素材の表面の所定の箇所にコーティング層を形成する。そして、この溶射の後に、コーティング層が形成されたCu-Cr-Zr-Al合金素材に900℃以上1000℃以下、15分以上180分以下の熱処理を行う。この熱処理は、Cu-Cr-Zr-Al合金素材とコーティング層とを拡散接合するために行われている。

この溶射が行われた後の熱処理後の冷却は、例えば炉冷のような比較的冷却速度が遅い徐冷によって行われる。ここで、徐冷の冷却速度は、例えば熱処理温度から800℃以下での範囲の冷却速度が5℃/min以上70℃/min以下である。

[0037] (第二時効処理工程S07)

次いで、溶射処理工程S06の後に、第二時効処理を実施し、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、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、本実施形態である鋳造用モールド材が製造される

。

[0038] 以上のような構成とされた本実施形態に係る鑄造用モールド材によれば、Crを0.3mass%以上0.5mass%未満、Zrを0.01mass%以上0.15mass%以下、Alを0.1mass%以上2.0mass%未満、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、第二時効処理工程S07において、Cr系及びZr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ことができる。また、Alを0.1mass%以上2.0mass%未満の範囲で含有しているので、導電率を30～60% IACS程度に調整することができ、電磁攪拌用途のモールド材として特に適している。

[0039] そして、本実施形態に係る鑄造用モールド材においては、Crを含有する針状析出物もしくは板状析出物を有しているので、溶射処理工程S06後の徐冷時に粒状の析出物が形成されることが抑制されており、溶射処理工程S06後の第二時効処理工程S07によって微細な析出物を十分に分散させることができ、析出強化機構によって強度（硬さ）を十分に向上させることができる。

さらに、本実施形態に係る鑄造用モールド材においては、Crを含有する針状析出物もしくは板状析出物の最大サイズが100 μ m以下と比較的小さくされているので、Cuの母相中にCrが十分に固溶しており、溶射処理工程S06後の第二時効処理工程S07によって微細な析出物を十分に分散させることができ、析出強化機構によって強度（硬さ）及び導電率を十分に向上させることができる。

[0040] また、本実施形態に係る鑄造用モールド材においては、さらに、Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素を合計で0.01mass%以上0.15mass%以下含んでいるので、溶射処理工程S06後の徐冷時に粒状の析出物が形成されることが抑制され、Crを含有する針状析出物もしくは板状析出物の生成が促進される。よって、溶射処理工程S06後の第二時効処理工程S07によって、微細な析出物を十分に析出させる

ことができ、確実に強度（硬さ）及び導電率を向上させることができる。

[0041] さらに、本実施形態に係るCu-Cr-Zr-Al合金素材においては、1000℃で1時間保持後に1000℃から600℃までの冷却速度を10℃/minとして冷却した後の導電率（%IACS）をA、その後500℃で3時間保持した後の導電率（%IACS）をBとした場合に、 $B/A > 1.1$ との関係を有しているので、溶射理工程S06において例えば1000℃程度の高温域に加熱した後に徐冷した場合であっても、徐冷後の第二時効処理工程S07において、導電率が向上することになり、析出硬化によって強度（硬さ）の向上を図ることができる。

[0042] 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。

本実施形態では、Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素を合計で0.01mass%以上0.15mass%以下含むものとして説明したが、これに限定されることはなく、これらの元素を意図的に添加しなくてもよい。

実施例

[0043] 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99.99mass%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} Pa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80mm、厚さ約50mm、長さ約130mmとした。

なお、添加元素であるCrの原料は純度99.99mass%以上、Zrの原料は純度99.95mass%以上、Alの原料は純度99.99mass%以上のものを使用した。

[0044] 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100mm×厚さ約10mm×長さ約520mmの熱間圧延材を得た。

この熱間圧延材を用いて、1000℃で1.5時間の条件で溶体化処理を行い、その後水冷した。

次に、500(±15)℃で3時間の条件で第一時効処理を実施した。これにより、Cu-Cr-Zr-Al合金素材を得た。

[0045] 次に、得られたCu-Cr-Zr-Al合金素材に対して、溶射処理を模擬して1000℃で1時間の条件で熱処理を行い、その後、1000℃から600℃までの冷却速度10℃/minで徐冷した。

その後、500℃で3時間の条件で第二時効処理を実施した。これにより、鑄造用モールド材を得た。

[0046] 得られたCu-Cr-Zr-Al合金素材について、ビッカース硬さ(圧延面)、導電率を評価した。

さらに、溶射処理後及び第二時効処理後の鑄造用モールド材について、ビッカース硬さ(圧延面)、導電率を評価した。さらに、組織観察を行い、Crを含有する針状析出物もしくは板状析出物の有無を評価した。

[0047] (組成分析)

得られたCu-Cr-Zr-Al合金素材及び鑄造用モールド材の成分組成は、ICP-MS分析によって測定した。測定結果を表1に示す。

[0048] (組織観察)

得られた鑄造用モールド材から観察用サンプルを採取し、研磨処理後に走査型電子顕微鏡にて組織観察を行い、Crを含有する針状析出物もしくは板状析出物の有無を確認した。観察結果を表2に示す。なお、本発明例3の及び比較例2の試料について、第一時効処理後、溶射処理及び徐冷後、第二時効処理後に組織観察を行った結果を図2に示す。さらに、本発明例3で観察されたCrを含有する針状析出物もしくは板状析出物の拡大観察結果を図3A～図3Cに示す。

[0049] (析出物の最大サイズ)

上述のようにして観察された針状析出物もしくは板状析出物について、最小外接円を描き、この最小外接円の直径を析出物の最大サイズとした。

[0050] (ビッカース硬さ測定)

J I S Z 2244 に準じて、株式会社アカシ製ビッカース硬度試験機により、図4に示すように試験片の9か所でビッカース硬さを測定し、その最大値及び最小値を除外した7つの測定値の平均値を求めた。第一時効処理後、溶射処理後及び第二時効処理後の測定結果を表2に示す。

[0051] (導電率測定)

日本フェルスター社製SIGMA TEST D2.068 (プローブ径 $\phi 6\text{ mm}$) を用いて、 $10 \times 15\text{ mm}$ 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。第一時効処理後、溶射処理後及び第二時効処理後の測定結果を表2に示す。

[0052] [表1]

		組成 (mass%)							
		Cr	Zr	Al	Fe	Si	Co	P	Cu
本 発 明 例	1	0.35	0.13	0.59	—	—	—	—	残
	2	0.38	0.14	0.63	—	0.02	—	—	残
	3	0.39	0.14	0.93	—	0.02	—	—	残
	4	0.50	0.10	0.90	0.04	—	—	—	残
	5	0.48	0.06	1.10	—	—	—	0.05	残
	6	0.50	0.02	1.90	—	—	0.07	0.02	残
比 較 例	1	0.93	0.11	0.62	—	—	—	—	残
	2	0.98	0.12	0.93	—	—	—	—	残
	3	0.20	0.09	0.90	—	—	—	—	残
	4	0.70	0.08	0.58	—	—	—	—	残
	5	0.70	0.17	0.58	—	—	—	—	残

[0053]

[表2]

	針状、板状析出物の有無	析出物の最大サイズ(μm)	第一時効処理後		溶射処理後 (徐冷後)		第二時効処理後		導電率比 B/A
			ビッカース硬さ (Hv)	導電率 (%IACS)	ビッカース硬さ (Hv)	導電率A (%IACS)	ビッカース硬さ (Hv)	導電率B (%IACS)	
本発明例	1	50	140	40	55	39	76	48	1.23
	2	55	143	44	54	38	77	46	1.21
	3	54	143	38	55	34	73	39	1.15
	4	49	141	35	60	32	79	37	1.16
	5	51	142	35	58	30	80	35	1.17
	6	59	144	25	59	24	79	30	1.25
比較例	1	-	132	46	49	42	53	43	1.02
	2	-	133	39	49	37	52	37	1.00
	3	-	128	38	48	35	63	38	1.09
	4	-	135	47	44	42	55	44	1.05
	5	-	147	44	45	41	57	44	1.07

[0054] 表2に示すように、本発明例においては、1000℃で1時間保持後に1000℃から600℃までの冷却速度を10℃/minとして冷却した後（溶射処理後）の導電率（%IACS）をA、その後500℃で3時間保持した後（第二時効処理後）の導電率（%IACS）をBとした場合に、 $B/A > 1.1$ との関係を有することが確認される。

[0055] また、表2に示すように、本発明例においては、Crを含有する針状析出物もしくは板状析出物を有していることが確認される。そして、本発明例においては、比較例に比べて、第二時効熱処理によってビッカース硬さ及び導電率が大きく上昇していることが確認される。

[0056] また、組織観察の結果、比較例2では、図2に示すように、溶射処理後に徐冷した試験片でCrを含有する針状析出物もしくは板状析出物が認められず、粒状の析出物が観察されている。

これに対して、本発明例4では、図2に示すように、溶射処理後に徐冷した試験片でCrを含有する針状析出物もしくは板状析出物が観察された。

なお、本発明例4の第二時効熱処理後の試験片の析出物を拡大観察した結果、図3A～3Cに示すように、針状析出物もしくは板状析出物からはCrが検出されており、粒状の析出物からはCr及びZrが検出されている。

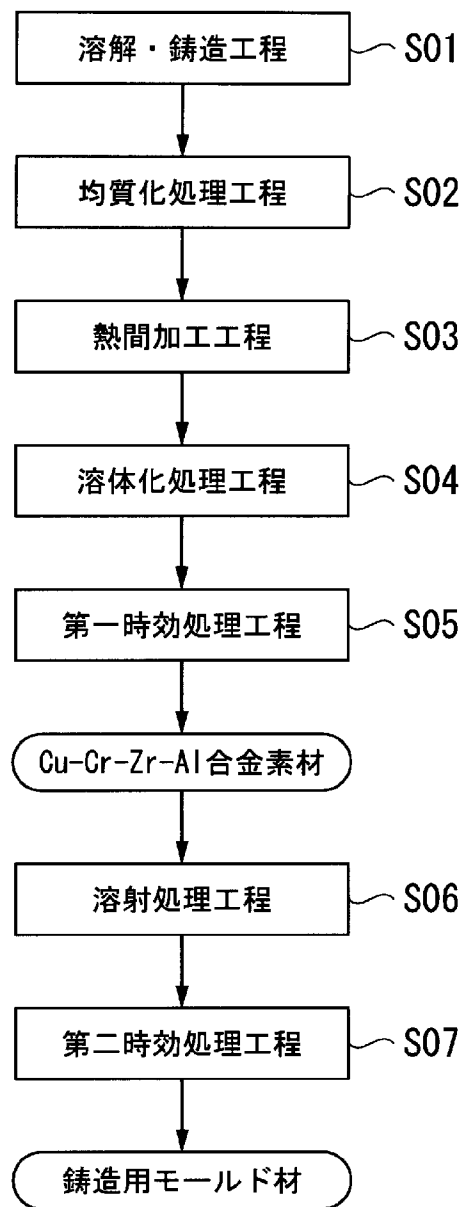
産業上の利用可能性

[0057] Cu-Cr-Zr-Al合金素材からなる鑄造用モールド材に対して溶射処理した後に時効処理を行っても、鑄造用モールド材の強度（硬さ）及び導電率を十分に向上させることができるようになり、過酷な環境での耐久性により優れる鑄造用モールド材を提供できる。

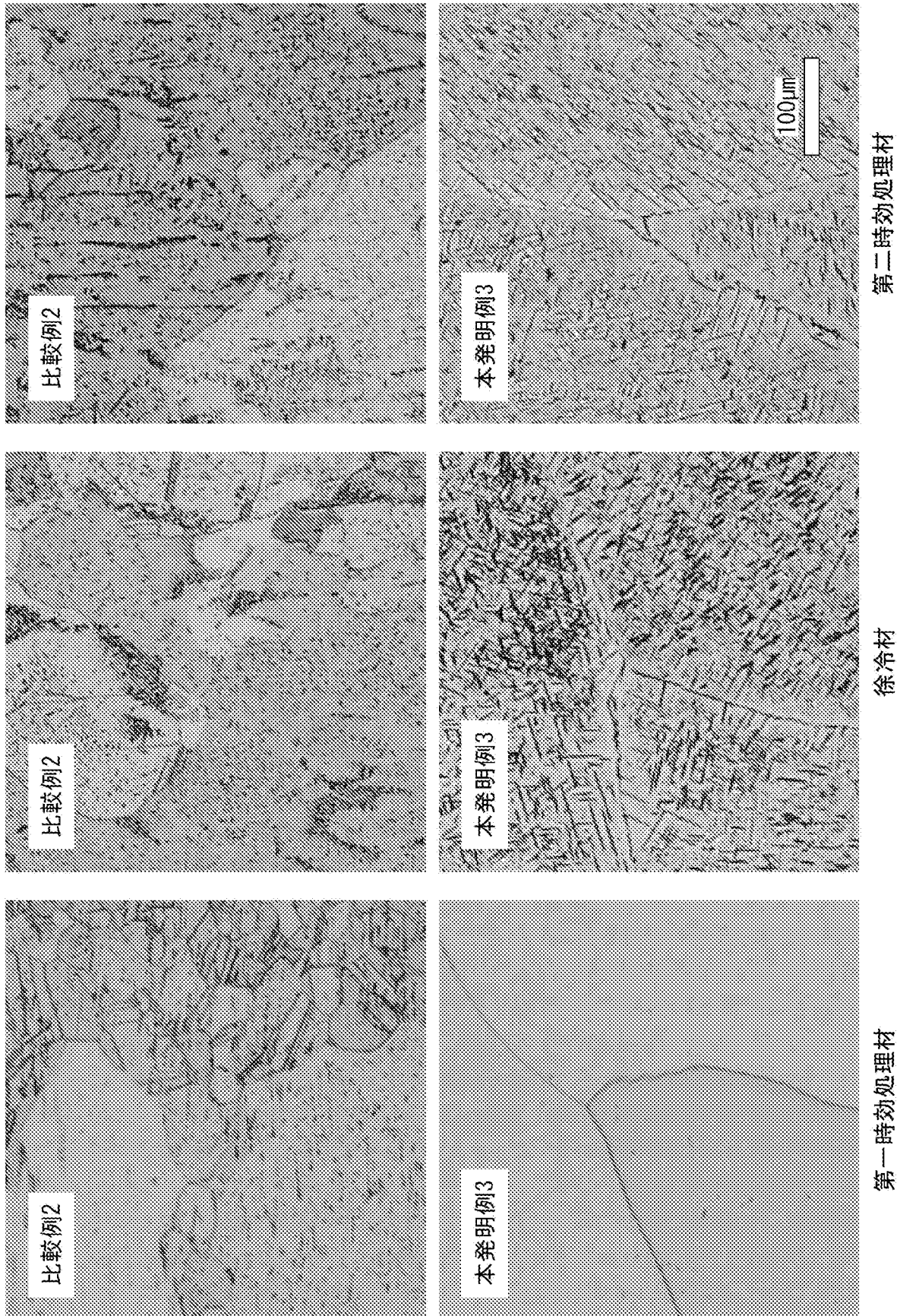
請求の範囲

- [請求項1] 金属材料を鑄造する際に用いられる鑄造用モールド材であって、
Crを0.3mass%以上0.5mass%未満、Zrを0.01mass%以上0.15mass%以下、Alを0.1mass%以上2.0mass%未満、含み、残部がCu及び不可避不純物からなる組成を有し、
針状析出物もしくは板状析出物を有することを特徴とする鑄造用モールド材。
- [請求項2] 前記針状析出物もしくは前記板状析出物のサイズが $100\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の鑄造用モールド材。
- [請求項3] さらに、Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素を合計で0.01mass%以上0.15mass%以下含むことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の鑄造用モールド材。
- [請求項4] Crを0.3mass%以上0.5mass%未満、Zrを0.01mass%以上0.15mass%以下、Alを0.1mass%以上2.0mass%未満、含み、残部がCu及び不可避不純物からなる組成を有し、
1000℃で1時間保持後に1000℃から600℃までの冷却速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として冷却した後の導電率(%IACS)をA、その後500℃で3時間保持した後の導電率(%IACS)をBとした場合に、 $B/A > 1.1$ との関係を有することを特徴とするCu-Cr-Zr-Al合金素材。
- [請求項5] さらに、Fe, Si, Co, Pから選択される1種又は2種以上の元素を合計で0.01mass%以上0.15mass%以下含むことを特徴とする請求項4に記載のCu-Cr-Zr-Al合金素材。

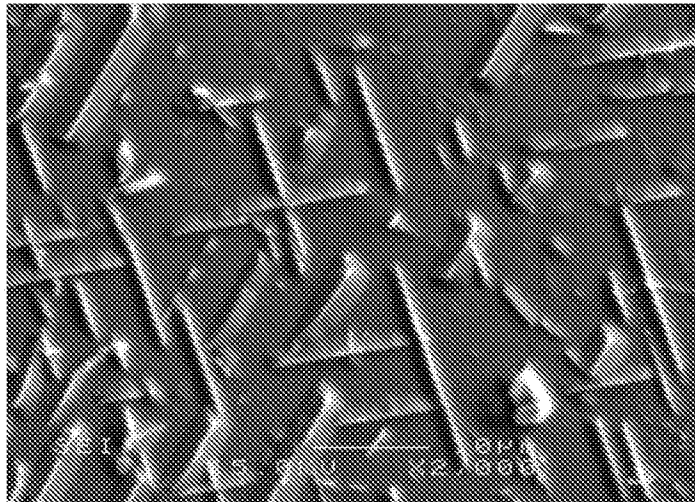
[図1]



[図2]

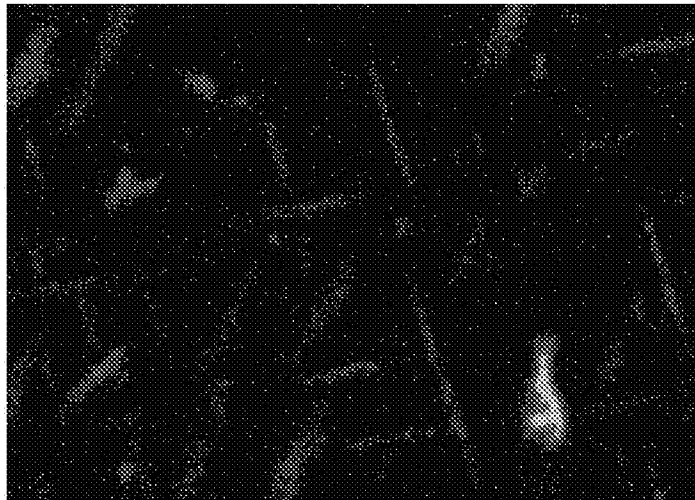


[図3A]



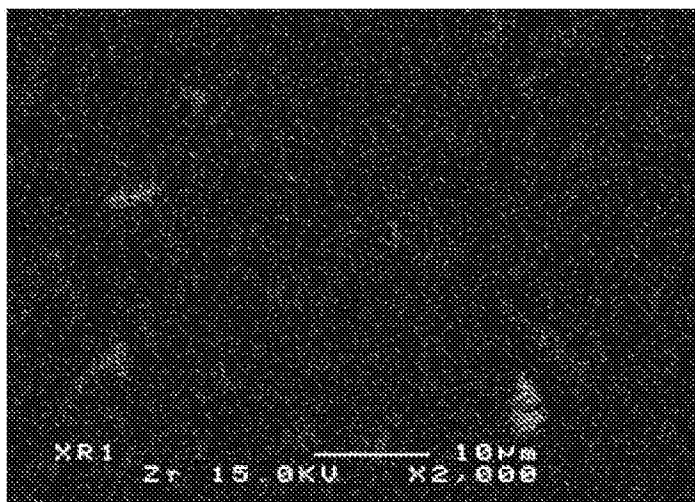
SEM像

[図3B]



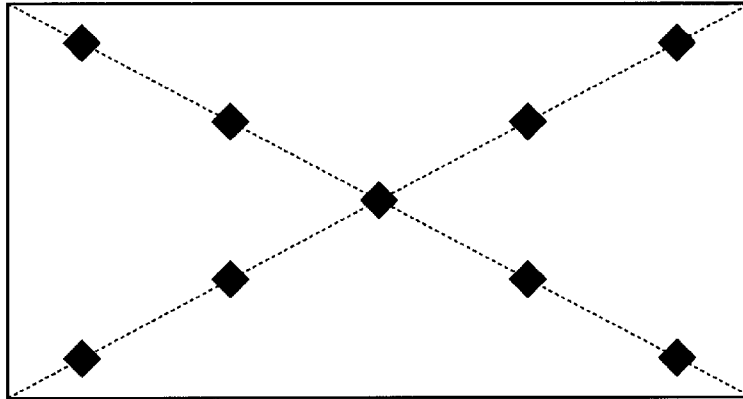
Cr

[図3C]



Zr

[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/01(2006.01)i, B22C9/06(2006.01)i, B22D11/059(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/08(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)

C22C9/00-9/10

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 58-212839 A (Mitsubishi Metal Corp.), 10 December 1983 (10.12.1983), claims; examples; Cu alloy sheet material 1 according to the present invention in table 1 (Family: none)	4-5 1-3
X A	JP 2005-96678 A (Mitsubishi Materials Corp.), 14 April 2005 (14.04.2005), claims; examples; table 1, inventive article 9 (Family: none)	4-5 1-3
X A	JP 2000-282156 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 10 October 2000 (10.10.2000), claims; examples; fig. 2, no.8 (Family: none)	4-5 1-3

☒ 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
02 December 2016 (02.12.16)

Date of mailing of the international search report
13 December 2016 (13.12.16)

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/JP2016/079641

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-107459 A (Chuetsu Metal Works Co., Ltd.), 27 June 1983 (27.06.1983), (Family: none)	1-5
A	JP 58-107462 A (Chuetsu Metal Works Co., Ltd.), 27 June 1983 (27.06.1983), (Family: none)	1-5
A	JP 58-84641 A (NKK Corp.), 20 May 1983 (20.05.1983), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C9/01(2006.01)i, B22C9/06(2006.01)i, B22D11/059(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/08(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. C22C9/00-9/10

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 58-212839 A（三菱金属株式会社）1983.12.10, 特許請求の範囲、 実施例、第1表の本発明Cu合金板材1（ファミリーなし）	4-5 1-3
X A	JP 2005-96678 A（三菱マテリアル株式会社）2005.04.14, 特許請求 の範囲、実施例、表1の本発明9（ファミリーなし）	4-5 1-3
X A	JP 2000-282156 A（日鉱金属株式会社）2000.10.10, 特許請求の範 囲、実施例、図2のNo. 8（ファミリーなし）	4-5 1-3

☑ 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

02.12.2016

国際調査報告の発送日

13.12.2016

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）

静野 朋季

4 K

5276

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	JP 58-107459 A (中越合金鑄工株式会社) 1983. 06. 27 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 58-107462 A (中越合金鑄工株式会社) 1983. 06. 27 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 58-84641 A (日本鋼管株式会社) 1983. 05. 20 (ファミリーなし)	1-5