

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4300569号
(P4300569)

(45) 発行日 平成21年7月22日(2009.7.22)

(24) 登録日 平成21年5月1日(2009.5.1)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 2 D 21/02 (2006.01)

B 2 2 D 21/02

B 2 2 D 21/00 (2006.01)

B 2 2 D 21/00

B

C 2 2 C 9/00 (2006.01)

C 2 2 C 9/00

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-208017 (P2003-208017)
 (22) 出願日 平成15年8月20日(2003.8.20)
 (65) 公開番号 特開2005-59023 (P2005-59023A)
 (43) 公開日 平成17年3月10日(2005.3.10)
 審査請求日 平成18年3月31日(2006.3.31)

(73) 特許権者 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
 (74) 代理人 100076679
 弁理士 富田 和夫
 (74) 代理人 100094824
 弁理士 鴨井 久太郎
 (72) 発明者 石田 徳和
 大阪府堺市築港新町3-19 三菱マテリアル株式会社 堺工場内
 (72) 発明者 高木 賢一
 大阪府堺市築港新町3-19 三菱マテリアル株式会社 堺工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高密度酸素含有銅鑄塊の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高純度電気銅または再溶解原料銅を燃焼雰囲気炉にて溶解することにより銅溶湯を作製し、得られた銅溶湯を鑄型に導く途中の銅溶湯に露点：-30 以下の酸素ガスまたは酸素および不活性ガスからなる酸素含有混合ガスを導入することにより銅溶湯に酸素を付加して銅溶湯に含まれる酸素量を $10 \sim 600 \text{ ppm}$ に調整したのち鑄造することによって酸素含有銅鑄塊の密度が 8.9 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度酸素含有銅鑄塊の製造方法。

【請求項2】

高純度電気銅または再溶解原料銅を非酸化性雰囲気電気炉にて溶解することにより酸素含有量： 10 ppm 未満の無酸素銅溶湯を作製し、得られた無酸素銅溶湯を鑄型に導く途中の無酸素銅溶湯に露点：-30 以下の酸素ガスまたは酸素および不活性ガスからなる酸素含有混合ガスを導入することにより無酸素銅溶湯に酸素を付加して銅溶湯に含まれる酸素量を $10 \sim 600 \text{ ppm}$ に調整したのち鑄造することによって酸素含有銅鑄塊の密度が 8.9 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度酸素含有銅鑄塊の製造方法。

【請求項3】

前記露点：-30 以下の酸素含有混合ガスは、露点：-30 以下の空気であることを特徴とする請求項1または2記載の高密度酸素含有銅鑄塊の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

【産業上の利用分野】

この発明は、銅板や銅棒などの伸銅品や電線などを製造する際に使用される比重：8.9以上を有しガスホールほとんど認められない酸素を10～600ppm含有する高密度の酸素含有銅鑄塊を製造する方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

一般に、銅は酸素含有量に応じて酸素：10ppm未満含有の無酸素銅、酸素：20～50ppm含有のP脱酸銅、酸素：200～350ppm含有のタフピッチ銅に大きく分けられている。前記無酸素銅の鑄塊を製造する方法として、銅溶湯を鑄型に導く途中の銅溶湯に一酸化炭素、水素などの還元ガスを吹き込んで酸素を除去し、次いで湯道で水素分圧の低い不活性ガスに曝して残留水素を除去したのち鑄型に鑄込む方法（特許文献1参照）または銅溶湯を鑄型に導く途中の銅溶湯にCoなど還元ガスを吹き込みながら攪拌し脱酸する途中で酸素ガスを吹き込んだのち鑄型に鑄込む方法などが知られており（特許文献2参照）、前記P脱酸銅の鑄塊を製造する方法としてP脱酸溶銅に不活性ガスを吹き込んで脱酸したのち鑄型に鑄込む方法が知られており（特許文献3参照）、さらに、前記酸素：200～350ppmを含有するタフピッチ銅の鑄塊を製造する方法として、銅溶湯の移送過程を気密に保持するとともに、少なくとも移送過程の最終段階を還元性または不活性ガスによってガスシールし、かつ還元剤を用いて還元処理し、この還元処理は酸素含有量の測定値に基づいて制御され、オーバー還元がなされた場合は空気を入れることによって還元の程度を制御したのち鑄型に鑄込む方法が知られている（特許文献4参照）。このようにして製造した各種銅の鑄塊は、700～900で熱間加工し、表面を面削し、ついで冷間加工したのち350～500の温度範囲内で焼鈍する操作を所定回数繰り返した後、最終的に冷間圧延することにより銅板を製造し、または最終的に冷間引抜き加工することに銅棒または電線を製造している。

【0003】**【特許文献1】**

特許第268954号明細書

【特許文献2】

特開平6-122929号公報

【特許文献3】

特開平6-232300号公報

【特許文献4】

特公昭59-6736号公報

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、従来の方法で作製した酸素含有銅鑄塊は、ガスホールが多く発生し、したがって、従来の銅鑄塊の密度は8.6～8.8g/cm³であり、8.8g/cm³を超えることがなく、この銅鑄塊に含まれるガスホールは圧延などの後工程において二次的な欠陥発生の原因になり、また圧延などの加工を経た後もさまざまな形態で材料に残留する場合があります、例えば、極薄圧延加工材のピンホールや表面傷、荒引き銅線の表面傷などの欠陥の発生原因となる。特に700～900で熱間圧延し、表面を面削し、ついで冷間圧延したのち350～500の温度範囲内で焼鈍する操作を繰り返し施して厚さの薄い銅箔を製造すると、銅箔が薄くなるにつれて銅箔にピンホールが発生し始め、厚さが100μmより薄くなると、得られた銅箔に発生するピンホールの数が増加し、厚さ：20μm以下の薄い圧延銅箔には多数のピンホールが発生して商品にならないことが多く、したがって、歩留まり良く圧延銅箔を作ることは難しかった。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

そこで、本発明者らは、銅鑄塊に含まれるガスホールの発生を極力少なくして銅鑄塊の密度が8.9g/cm³以上の高密度酸素含有鑄塊を作製すべく研究を行った。その結果、

(イ) 高純度電気銅または再溶解原料銅を燃焼雰囲気炉にて溶解することにより酸素含有量の少ない銅溶湯を作製し、得られた銅溶湯を鋳型に導く途中工程で露点：-30 以下の酸素ガスまたは酸素および不活性ガスからなる酸素含有混合ガスを導入することにより銅溶湯に酸素を付加し、この酸素を付加して銅溶湯に含まれる酸素量を10～600ppmに調整したのち鋳造することにより得られた酸素含有銅鑄塊は、ガスホールの発生が少なくなり、したがって、この酸素含有銅鑄塊の密度は 8.9 g/cm^3 以上になる、

(ロ) 高純度電気銅または再溶解原料銅を非酸化性雰囲気電気炉にて溶解することにより酸素含有量：10ppm未満の無酸素銅溶湯を作製し、得られた無酸素銅溶湯を鋳型に導く途中工程で露点：-30 以下の酸素ガスまたは酸素および不活性ガスからなる酸素含有混合ガスを導入することにより無酸素銅溶湯に酸素を付加して銅溶湯に含まれる酸素量を10～600ppmに調整したのち鋳造することにより得られた酸素含有銅鑄塊は、ガスホールの発生が極めて少なくなり、したがって、この酸素含有銅鑄塊の密度は 8.9 g/cm^3 以上になる、

(ハ) 前記無酸素銅溶湯を作製し、得られた無酸素銅溶湯を鋳型に導く途中工程で導入する露点：-30 以下の酸素および不活性ガスからなる酸素含有混合ガスは露点：-30 以下の空気であっても良い、などの研究結果が得られたのである。

【0006】

この発明は、かかる研究結果にもとづいてなされたものであって、

(1) 高純度電気銅または再溶解原料銅を燃焼雰囲気炉にて溶解することにより銅溶湯を作製し、得られた銅溶湯を鋳型に導く途中の銅溶湯に露点：-30 以下の酸素ガスまたは酸素および不活性ガスからなる酸素含有混合ガスを導入することにより銅溶湯に酸素を付加して銅溶湯に含まれる酸素量を10～600ppmに調整したのち鋳造する高密度酸素含有銅鑄塊の製造方法、

(2) 高純度電気銅または再溶解原料銅を非酸化性雰囲気電気炉にて溶解することにより酸素含有量：10ppm未満の無酸素銅溶湯を作製し、得られた無酸素銅溶湯を鋳型に導く途中の無酸素銅溶湯に露点：-30 以下の酸素ガスまたは酸素および不活性ガスからなる酸素含有混合ガスを導入することにより無酸素銅溶湯に酸素を付加して銅溶湯に含まれる酸素量を10～600ppmに調整したのち鋳造する高密度酸素含有銅鑄塊の製造方法、

(3) 前記露点：-30 以下の酸素含有混合ガスは、露点：-30 以下の空気である前記(1)または(2)記載の高密度酸素含有銅鑄塊の製造方法、に特徴を有するものである。

【0007】

前記銅溶湯を鋳型に導く途中工程で導入する酸素、酸素と不活性ガスの酸素含有混合ガスまたは空気の露点を-30 以下にした理由は、露点が-30 より高い露点を有する酸素ガス、酸素と不活性ガスの酸素含有混合ガスまたは空気を導入することにより銅溶湯に酸素を付加しても得られた鑄塊に発生するガスホールの数は減少せず、したがって密度が 8.8 g/cm^3 以下となるからである。酸素、酸素と不活性ガスの酸素含有混合ガスまたは空気の露点の一層好ましい範囲は-40 以下である。

【0008】

前記酸素と不活性ガスの酸素含有混合ガスに含まれる酸素は特に限定されるものではないが1容量%以上であることが好ましい。その理由は酸素：1容量%未満含む酸素と不活性ガスの酸素含有混合ガスであると、低酸素銅溶湯を鋳型に導く工程内で十分に酸化させることができなくなるからである。

【0009】

【発明の実施の形態】

実施例1

原料として高純度電気銅を用意し、これをCOガス雰囲気電気炉で溶解することにより酸素含有量：5ppmの無酸素銅溶湯を作製した。この無酸素銅溶湯を連続鋳型に導く樋に水分を除去した露点：-30 を有し純酸素を導入することにより無酸素銅溶湯に酸素

10

20

30

40

50

を付与して酸素含有銅溶湯を作製し、この酸素含有銅溶湯をデストリビュータに充填し、連続鋳型に注入して連続鋳造することにより酸素含有銅鑄塊を作製した。得られた酸素含有銅鑄塊の酸素濃度および密度を測定し、その結果を表1に示した。前記酸素含有銅鑄塊の密度は酸素含有銅鑄塊の中心部および表面部の密度の平均値である。

【0010】

実施例2

実施例1で作製した酸素含有量：5ppmの無酸素銅溶湯を連続鋳型に導く樋に水分を除去した露点：-30を有し酸素：50%、アルゴン：50容量%からなる酸素含有混合ガスを導入することにより無酸素銅溶湯に酸素を付与して酸素含有銅溶湯を作製し、この酸素含有銅溶湯をデストリビュータに充填し、連続鋳型に注入して連続鋳造することにより酸素含有銅鑄塊を作製した。この酸素含有銅鑄塊に含まれる酸素濃度および密度を測定し、その結果を表1に示した。前記酸素含有銅鑄塊の密度は酸素含有銅鑄塊の中心部および表面部の密度の平均値である。

10

【0011】

実施例3

実施例1で作製した酸素含有量：5ppmの無酸素銅溶湯を連続鋳型に導く樋に水分を除去した露点：-30のドライエアーを導入することにより無酸素銅溶湯に酸素を付与して酸素含有銅溶湯を作製し、この酸素含有銅溶湯をデストリビュータに充填し、連続鋳型に注入して連続鋳造することにより酸素含有銅鑄塊を作製した。得られた酸素含有銅鑄塊の酸素濃度および密度を測定し、その結果を表1に示した。前記酸素含有銅鑄塊の密度は酸素含有銅鑄塊の中心部および表面部の密度の平均値である。さらにこの実施例3で作製した鑄塊の中心部の金属顕微鏡による組織写真を図1に示した。

20

【0012】

実施例4～5および比較例1～2

実施例1で作製した酸素含有量：5ppmの無酸素銅溶湯を連続鋳型に導く樋に表1に示される露点を有するドライエアーを導入することにより無酸素銅溶湯に酸素を付与して酸素含有銅溶湯を作製し、この酸素含有銅溶湯をデストリビュータに充填し、連続鋳型に注入して連続鋳造することにより酸素含有銅鑄塊を作製した。得られた酸素含有銅鑄塊の酸素濃度および密度を測定し、その結果を表1に示した。表1に示される酸素含有銅鑄塊の密度は酸素含有銅鑄塊の中心部および表面部の密度の平均値である。

30

【0013】

従来例1

実施例1で作製した酸素含有量：5ppmの無酸素銅溶湯を連続鋳造鋳型へ導く樋をガス燃焼雰囲気として酸素濃度の急激な上昇を防ぎ、この銅溶湯をディストリビューターに充填し、ディストリビューターで大気と接触させることで酸素を付与して所定の酸素量とした酸素含有銅溶湯を連続鋳造することにより酸素含有銅鑄塊を作製した。得られた酸素含有銅鑄塊の酸素濃度および密度を測定し、その結果を表1に示した。表1に示される酸素含有銅鑄塊の密度は酸素含有銅鑄塊の中心部および表面部の密度の平均値である。

【0014】

【表1】

40

種別	導入ガスの種類	導入ガスの露点(°C)	酸素含有銅鑄塊の酸素濃度 (ppm)	酸素含有銅鑄塊の密度 (g/cm ³)
実施例	1 酸素	-30	252	8.91
	2 酸素+Ar	-30	249	8.92
	3 空気	-30	251	8.92
	4 空気	-40	250	8.91
	5 空気	-50	251	8.93
比較例	1 空気	-10	248	8.61
	2 空気	-19	251	8.84
従来例1	ガス燃焼雰囲気+ 大気	--	250	8.64

【0015】

表1に示される結果から、この発明の酸素含有銅鑄塊の製造方法である実施例1～5で得られた酸素含有銅鑄塊に含まれる酸素濃度と従来法の従来例1で得られた酸素含有銅鑄塊に含まれる酸素濃度を比較するとほぼ同じであるにもかかわらず、実施例1～5で得られた酸素含有銅鑄塊の密度は従来例1で得られた酸素含有銅鑄塊に比べて格段に大きいことがわかる。

しかし、比較例2に見られるように、高密度酸素含有銅鑄塊を製造する際に銅溶湯を酸化するためのドライエアは、露点が-19であると、酸素含有銅鑄塊に含まれる酸素濃度はほぼ同じであるが、密度がやや低くなり、したがって、この発明で使用する酸素ガス、酸素と不活性ガスの酸素含有混合ガスまたは空気の露点は-30以下でなければならないことがわかる。

【0016】

また、図1の実施例3で得られた酸素含有銅鑄塊の金属組織写真と図2の従来例1で得ら

10

20

30

40

50

れた酸素含有銅鑄塊の金属組織写真とを比較すると、実施例 3 で得られた酸素含有銅鑄塊に含まれるガスホール（金属組織写真において見られる黒い点がガスホールである）の数が従来例 1 で得られた酸素含有銅鑄塊に含まれるガスホールの数に比べて格段に少ないことが明らかである。

【 0 0 1 7 】

【発明の効果】

この発明の方法によると、高密度の酸素含有銅鑄塊を提供することができ、したがって、欠陥のない銅板や銅棒などの伸銅品や電線などを製造することができ、さらにピンホールの少ない銅箔などを製造することができるので、電気・電子産業の発展におおいに貢献するものである。

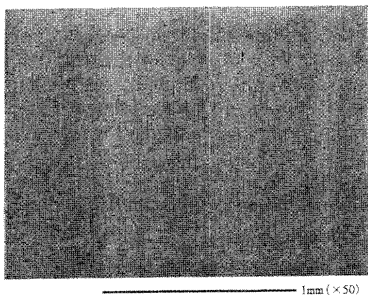
10

【図面の簡単な説明】

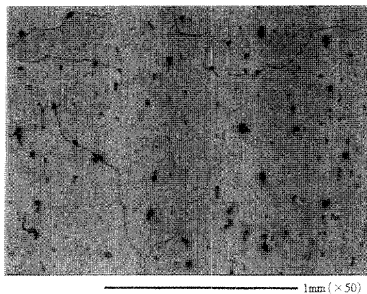
【図 1】実施例 3 で得られた酸素含有銅鑄塊の金属組織写真である。

【図 2】従来例 1 で得られた酸素含有銅鑄塊の金属組織写真である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 作道 健一

大阪府堺市築港新町 3 - 1 9 三菱マテリアル株式会社 堺工場内

(72)発明者 堀 和雅

大阪府堺市築港新町 3 - 1 9 三菱マテリアル株式会社 堺工場内

審査官 板谷 一弘

(56)参考文献 特公昭 4 6 - 0 3 2 3 3 3 (J P , B 1)

特開平 0 6 - 0 9 3 3 5 1 (J P , A)

特開平 0 5 - 3 3 7 6 1 5 (J P , A)

特開平 0 6 - 2 1 2 3 0 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B22D 21/00,11/00,

C22B 15/14