

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

772318

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97139754

※申請日期：97年10月16日

※IPC分類：B22D 11/11, 2001000

一、發明名稱：

(中) 銅合金線製造方法

(英) Method for manufacturing copper alloy wire method

11/06, 2001000

11/00, 2001000

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 三菱綜合材料股份有限公司

(英) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION

代表人：(中) 1. 井手 明彥

(英) 1. IDE, AKIHIKO

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町一丁目五番一號

(英) 5-1, Otomachi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 服部 芳明

(英) HATTORI, YOSHIKI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 中本 齊

(英) NAKAMOTO, HITOSHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/10/16 ; 2007-269018 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：銅合金線製造方法

本發明係提供一邊對熔融銅添加磷及較該磷更難溶性的元素，一邊連續地製造含磷之銅合金線的方法。在本發明，在將由溶解爐所送來的熔融銅保持於預定的高溫之加熱爐內添加難溶性元素，將由該加熱爐所送來的熔融銅移送至餵槽（tundish），在該餵槽，使熔融銅的溫度降低並添加磷後，由該餵槽將熔融銅供給至皮帶滑輪式連續鑄造機，對由該皮帶滑輪式連續鑄造機所導出的鑄造銅材進行軋軋，連續地製造含磷之銅合金線。

六、英文發明摘要

發明之名稱：METHOD FOR MANUFACTURING COPPER ALLOY WIRE
METHOD

This invention provides a method for continuous manufacturing phosphorus-containing copper alloy wire by the addition of phosphorus and an element which is more sparingly-soluble than phosphorus. In this invention, at a heating furnace which maintain a first temperature, the sparingly-soluble element is added to a melted copper which is carried from a melting furnace, the melted copper which carried from the heating furnace is sent to a tundish. After decreased to a second temperature and added phosphorus, the melting copper is carried from the tundish to a belt-wheel type continuous-casting machine, the phosphorus-containing copper alloy wire is produced by rolling the casting copper material carried from the belt-wheel type continuous-casting machine

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- | | |
|------------|--------------|
| 1：銅合金線製造裝置 | 2：第1添加手段 |
| 3：餵槽 | 4：注液噴嘴 |
| 5：熔融銅冷卻手段 | 6：磷添加手段 |
| 11：無端皮帶 | 13：鑄造輪 |
| 19：探傷器 | 23鑄造母線材 |
| 25：銅合金母材 | A：溶解爐 |
| B：保持爐 | C：加熱爐 |
| D：鑄造流槽 | E：皮帶滑輪式連續鑄造機 |
| F：輥軋機 | G：盤捲器 |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於對來自於溶解爐之熔融銅，添加鐵等的難溶性元素及磷，對其一邊連續地進行鑄造並輥軋，來製造含磷之銅合金線的法。

本申請係依據在 2007 年 10 月 16 日，對日本申請之日本特願 2007-269018 號主張優先權，將其內容引用於此申請。

【先前技術】

含鐵磷之銅合金線，具優良之耐磨耗性，適用於鐵道用架空線等，能夠減少張貼更換之頻率等、削減管理成本。

作為此含鐵磷之銅合金線的製造方法，具有如專利文獻 1 所記載的連續鑄造法。

此專利文獻 1 所記載的製造方法係由將銅原料溶解之豎爐流出的熔融銅在保持爐內，於非氧化性環境內暫時保持後，藉由脫氣處理裝置，從熔融銅除去氧氣、氫氣。接著，一邊藉由加熱爐，將熔融銅加熱至高溫，一邊添加第 1 合金元素。然後，該熔融銅經由流槽移送至餵槽，在該餵槽添加第 2 合金元素。添加作為此第 1 合金元素之鐵，並添加作為第 2 合金元素之磷，藉此能夠製造含鐵磷之銅合金。然後，從餵槽將熔融銅供給至石墨鑄模內製造鑄塊，然後，對此鑄塊進行壓出加工，作成銅合金線。

另外，作為一連串地進行從鑄造至軋軋作業，連續地製造銅線之方法，具有使用如專利文獻 2 所記載之這種皮帶滑輪式連續鑄造機的方法。

此皮帶滑輪式連續鑄造機，其主要部分由繞轉移動之無端皮帶、及使圓周的一部分接觸於此進行旋轉之鑄造輪所構成。此連續鑄造機係與豎爐等的大型溶解爐連續，且與軋軋機連結，藉此，對來自於溶解爐之熔融銅進行連續鑄造軋軋，能夠在一連串的生產線上高速地製造銅線。因此，該皮帶滑輪式連續鑄造機能夠獲得高度生產性，可進行大量生產，故能夠減低銅線的製造成本。

[專利文獻 1]日本特開 2006-341268 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2001-314950 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

然而，專利文獻 1 所示的含鐵磷之銅合金線的情況，亦可使用專利文獻 2 所記載的皮帶滑輪式連續鑄造機，一邊連續鑄造一邊進行軋軋，可謀求成本降低。

但，在使用專利文獻 1 所記載的石墨鑄模進行鑄造之情況，該鑄塊以大的剖面被垂直地送出，但在專利文獻 2 所記載的皮帶滑輪式連續鑄造機之情況，由於一邊對熔融銅進行鑄造一邊折彎，故當鑄造組織非正確時，在冷卻時容易產生龜裂等。為了迴避此龜裂產生，縮小熔融銅溫度與銅的凝固點之差為佳，但由於添加有難溶性的鐵，故

在降低熔融銅溫度上會有限度。

本發明是有鑑於前述事情而開發完成的發明，其目的在於，既可確實地溶解鐵等的難溶性元素，又能以皮帶滑輪式連續鑄造機連續生產含磷之銅合金線，謀求成本降低。

[用以解決課題之手段]

本發明的銅合金線製造方法係對熔融銅一邊添加磷及較該磷更難溶性的元素，一邊連續地製造含磷之銅合金線的方法，其特徵為：將熔融銅從溶解爐送至加熱爐，保持於第 1 溫度，並且在加熱爐內添加難溶性元素，再將由該加熱爐所送來的熔融銅移送至餵槽。其次，在餵槽內，將熔融銅的溫度由前述第 1 溫度降低至第 2 溫度並添加磷後，從該餵槽將熔融銅供給至皮帶滑輪式連續鑄造機，從該皮帶滑輪式連續鑄造機導出此鑄造銅材，並進行軋軋，來連續地製造含磷之銅合金線。

即，分開難溶性元素與比起該難溶性元素能以較低溫溶解之磷，在將來自於溶解爐之熔融銅保持於高溫的狀態下，首先使難溶性元素熔融，然後在使熔融銅的溫度降低的狀態下添加磷。藉此，在從餵槽對皮帶滑輪式連續鑄造機供給之際，因熔融銅的溫度降低，所以，能夠圓滑地進行伴隨彎曲之鑄造。

作為難溶性元素，可適用從鐵、鎳、鈷及、鉻等所選出的一種或兩種以上者。

在本發明之製造方法，作為使前述熔融銅的溫度降低之方法，對熔融銅添加銅塊之方法為佳。

又，將添加前述難溶性元素之際的熔融銅的溫度設為 1150℃ 以上，將添加前述磷之際的熔融銅的溫度設為 1130℃ 以下為佳。且，將添加難溶性元素之際的熔融銅的溫度設為 1170℃ 以上、添加磷之際的熔融銅的溫度設為 1120℃ 以下為佳。

[發明之效果]

若根據本發明的話，因以加熱爐將由溶解爐所送來的熔融銅保持於高溫，添加難溶性元素，所以，能夠使該難溶性元素確實地熔融，並且在使成為高溫之熔融銅的溫度降低的狀態下，供給至皮帶滑輪式連續鑄造機，因此，能夠圓滑地進行在該皮帶滑輪式連續鑄造機之伴隨彎曲的鑄造，能夠防止龜裂等產生。

【實施方式】

以下，根據圖面，說明關於本發明之含磷之銅合金線製造方法的一實施形態。

首先，說明其製造裝置。

本實施形態之銅合金線製造裝置 1，其主要部分大致由溶解爐 A、保持爐 B、加熱爐 C、鑄造流槽 D、皮帶滑輪式連續鑄造機 E、軋軋機 F、及盤捲器 G 所構成。作為溶解爐 A，可理想地使用具圓筒形的爐本體之例如豎爐。

在溶解爐 A 的下部，於圓周方向，複數個噴燈（未圖示）呈多段狀地設置於上下方向。在此溶解爐 A，在還原性的環境下進行燃燒，製造所謂的無氧銅的熔融銅。還原性的環境係可在例如天然氣體與空氣之混合氣體，提高燃料比來獲得。

保持爐 B 係用來暫時地保持由溶解爐 A 流出之熔融銅，將對下游側之熔融銅的供給量控制成一定者。在此保持爐 B，具備有噴燈等的加熱手段，使所保持之熔融銅的溫度不會降低。又，爐內藉由提高噴燈之燃料比等，作成為還原性環境。

作為加熱爐 C，使用例如小型的電氣爐，將經由保持爐 B 所送來的熔融銅加熱至預定的高溫，保持於該高溫狀態下送至鑄造流槽 D。

又，在此加熱爐 C，具備有對該加熱爐 C 內的高溫熔融銅添加鐵等的難溶性元素用之第 1 添加手段 2。所添加之鐵等的難溶性元素係使用例如粒狀者。

鑄造流槽 D 係連結保持爐 B 與加熱爐 C 之間、及加熱爐 C 與餵槽 3 之間，在非氧化環境下密封熔融銅，一邊進行脫氣處理一邊將其移送至餵槽 3 者。作為非氧化環境，可藉由可將例如氫氣與一氧化碳的混合氣體、氫氣等的稀有氣體之不活性氣體，吹入至鑄造流槽 D 內來形成。作為脫氣處理，可在鑄造流槽 D 的途中設置複數個進模口（未圖示），並且在這些進模口之間將碳製的多數個球體或粉體（未圖示）設置成浮遊狀態，藉由進模口，一邊攪

拌熔融銅一邊進行脫氣。該碳製的球體或粉體為可將熔融銅中的氧作成爲一氧化碳素並有效率地排出者。

在餵槽 3，於熔融銅的流動方向之終端，設有注液噴嘴 4，將來自於餵槽 3 之熔融銅供給至皮帶滑輪式連續鑄造機 E。又，在此餵槽 3，設有熔融銅冷卻手段 5、及磷添加手段 6。熔融銅冷卻手段 5 係對熔融銅內投入作爲冷卻材之銅塊，藉由該銅塊之溶解熱，來降低熔融銅的溫度之手段。磷添加手段 6 係對藉由投入銅塊而成爲低溫之熔融銅中，添加磷之手段。

設置這些熔融銅冷卻手段 5 及磷添加手段 6 之位置，並非一定限於餵槽 3，爲了極力迴避磷與氧之化學反應，對脫氧處理及脫氫處理後之熔融銅添加磷的方式，設置於經由脫氣體手段之鑄造流槽 D 的終端部以降至餵槽 3 的終端爲止之間之部位爲佳。

前述皮帶滑輪式連續鑄造機 E 係藉由繞轉移動之無端皮帶 11、與使圓周的一部分與此無端皮帶 11 接觸而進行旋轉之鑄造輪 13 所構成。皮帶滑輪式連續鑄造機 E 進一步與輓軋機 F 相連結。

輓軋機 F 係對由皮帶滑輪式連續鑄造機 E 所送出之鑄造母線材 23 進行輓軋者。此輓軋機 F 係經由探傷器 19 連結於盤捲器 G。

其次，針對使用這種結構之含有磷之銅合金線製造裝置製造含磷之銅合金線的方法加以說明。

首先，將電氣銅等的銅原料裝入至溶解爐 A，藉由噴

燈的燃燒，將此銅原料予以溶解，獲得熔融銅。此時，將溶解爐 A 內作成爲還原性環境，製造低氧狀態之熔融銅。

在溶解爐 A 所獲得之熔融銅，藉由暫時在保持爐 B 被保持，控制成一定流量之狀態下移送，被供給至加熱爐 C。此熔融銅係在藉由噴燈剛溶解後之溶解爐 A 內，呈例如 1100℃ 以下，將其在加熱爐 C 內保持於例如 1150℃ - 1240℃ 的高溫（第 1 溫度）。第 1 溫度更理想爲 1190℃ - 1210℃。然後，在此加熱爐 C 內，添加鐵（Fe）。在此情況，在由溶解爐 A 及保持爐 B 流出之例如 1100℃ 的熔融銅，所添加之鐵不會完全溶解，容易殘存未溶解 Fe，但因在加熱爐 C 內，熔融銅維持於充分的高溫，所以，即使爲難溶性的鐵，也能完全固溶。此鐵係可使用例如粒狀之金屬鐵。

爲了將此鐵溶解，亦有添加 Cu-Fe 合金之方法，但，作爲添加物，其成本高，並不理想。

其次，從加熱爐 C 經由鑄造流槽 D 來輸送熔融銅，但，藉由此鑄造流槽 D 中作成爲非氧化環境且設有進模口（未圖示），可在熔融銅流動期間予以攪拌並進行脫氣處理。此脫氣處理爲防止因 Fe、Sn 等所產生之氧化物等混入到熔融銅者，最終是將熔融銅的氧濃度作成爲 10ppm 以下。

然後，此進行了脫氣處理之熔融銅被送至餵槽 3，在該餵槽 3，藉由熔融銅冷卻手段 5 及磷添加手段 6，投入作爲冷卻材之銅塊，並且添加磷。作爲此銅塊，在例如鑄

造速度為 23t/時之情況，以 150kg/時，投入體積為 1mm^3 - 150mm^3 之塊體。藉由此銅塊之投入，使熔融銅溫度降低至較第 1 溫度更低的第 2 溫度例如 1085°C - 1130°C 。第 2 溫度更理想為 1090°C - 1110°C 。

然後，對此溫度降低之熔融銅添加磷。作為此添加材之磷，使用含有 15wt%之磷 (P) 的銅母合金 (15%P 母合金)。欲先將添加此磷時之熔融銅溫度降低至 1085°C - 1130°C 為止的理由是當熔融銅溫度超過 1130°C 時，則會因粗大柱狀晶體的成長，造成在鑄造母線材 23 容易產生龜裂或斷裂之故。

再者，若不經由加熱爐 C 來供給由溶解爐 A 所送來的熔融銅的話，雖可在較低溫之熔融銅添加磷，但難溶性的鐵不易固溶於銅中，會呈未溶解鐵殘存，並不理想。因此，為了溶解此鐵，作成暫時將熔融銅的溫度提高之狀態，使鐵完全固溶後，再降低熔融銅溫度來添加磷。

以這種方式添加了鐵、磷之熔融銅係由餵槽 3 被注入至皮帶滑輪式連續鑄造機 E，連續地進行鑄造，在由皮帶滑輪式連續鑄造機 E 出來時成形為鑄造母線材 23。此鑄造母線材 23 受到軋軋機 F 所軋軋，成為含磷之銅合金母材 25，藉由探傷器 19 檢測有無傷痕後，一邊塗佈蠟等的潤滑油一邊捲繞至盤捲器 G。

藉由作成上述這種的製造方法，能夠製造出鐵被完全固溶並且不會產生龜裂等之品質良好的含磷之銅合金母材 25。然後，此含磷之銅合金母材 25，進行溶體化處理、時

效處理後，再進行剝皮處理後，被拉線成作為具溝槽之架空線。

例如，能夠獲得含有 Sn 為 0.080-0.500wt%、Fe 為 0.001-0.300wt%、P 為 0.001-0.100wt%、剩餘為 Cu 及不可避免的不純物所構成的含磷之銅合金線，其中，含有 Sn 為 0.100-0.150 wt %、Fe 為 0.080-0.120wt%、P 為 0.025-0.040wt%、剩餘為 Cu 及不可避免的不純物所構成、且 Fe/P 之比率為 2.5-3.2 者作為架空線為佳。

[實施例 1]

針對在餵槽添加磷時之因熔融銅溫度會產生龜裂的影響進行實驗。

作為冷卻材之銅塊係使用無氧銅的鍍裝用銅球且直徑為 11mm 者，檢測熔融銅溫度一邊進行反饋，以例如 200 個/時之比率投入。熔融銅溫度為 1120℃。將該熔融銅，一邊藉由皮帶滑輪式運送鑄造機連續鑄造，一邊經由軋軋機進行軋軋，製造出直徑 18mm 的粗拉 (rough drawn) 銅合金線。此銅合金線為由 Sn : 0.118wt%、Fe : 0.090wt%、P : 0.031wt%、殘餘部分為 Cu 及不可避免不純物所構成之銅合金。在此情況，Fe/P 之比率大約為 2.9。氧 (O) 濃度為 8ppm。對此銅合金線，以渦流探傷機進行探傷時之流程如圖 2a 所示。

另外，限制在餵槽之冷卻材的投入，熔融銅溫度成為 1140℃，在該情況，為 Sn : 0.118wt%、Fe : 0.078wt%、

P：0.031wt%、殘餘部分為 Cu 及不可避免不純物所構成之銅合金。氧（O）濃度為 6ppm。此銅合金線之探傷流程如圖 2b 所示。

在前者的本實施例之情況，製造大約 4000kg，作為製品，發現有不會產生影響程度之小傷痕 1 個、中傷痕 2 個，在作為製品時會成為缺陷之大傷痕為 0。相對於此，後者之比較例的情況，製造大約 2800kg，發現就連探傷機也無法測定般這麼多數之大傷痕。

[實施例 2]

其次，對由 Co：1550ppm、Ni：310ppm、Zn：280ppm、Sn：380ppm、P：470ppm、殘餘部分為 Cu 及不可避免不純物所構成之銅合金線（所謂的 HRS 合金），一邊藉由上述皮帶滑輪式連續鑄造機連續鑄造，一邊經由軋軋機進行軋軋，加以製造。再者，氧（O）濃度為 6ppm。

對餵槽，一邊檢測熔融銅溫度並反饋，一邊以例如 200 個/時之比率投入作為冷卻材之銅塊，將餵槽溫度作成為 1115℃。將依據此條件所製造出的銅合金線，依據渦流探傷機之探傷結果顯示於圖 3a。

另外，限制在餵槽之冷卻材的投入，熔融銅溫度為 1140℃。將依據此條件所製造出的銅合金線，依據渦流探傷機之探傷結果顯示於圖 3b。

在此銅合金線，也將餵槽溫度作成為 1115℃ 的本實施例之情況，製造大約 4000kg，作為製品，發現有不會產生

影響程度之小傷痕 19 個、中傷痕 12 個，在作為製品時會成為缺陷之大傷痕為 6 個。相對於此，在將餵槽溫度作為 1140℃ 的比較例之情況，製造大約 4000kg，小傷痕及中傷痕為無法進行測定般這麼多的數量，大傷痕為 45 個。

再者，在本發明，不限於前述實施形態者，在不超出本發明之技術思想的範圍下，可進行各種變更。例如，作為在餵槽所投入之冷卻材，亦可為含有磷之脫酸銅的銅球等，能夠一次進行熔融銅的冷卻與磷添加。又，作為藉由本發明之製造方法所製造的含磷之銅合金線，除了架空線以外，亦能適用於直徑為例如 8mm-30mm 的汽車用配線等。

又，說明了藉由設置於餵槽之磷添加手段來添加銅母合金（15%P 母合金）之結構，但，不限於此，亦可使用磷添加手段來添加磷以外的元素。又，亦可在餵槽設置磷添加手段以外之第 2 添加手段，添加其他的元素。

[實施例 3]

且，藉由對由 Sn：0.118wt%、Fe：0.090wt%、P：0.031wt%、殘餘部分為 Cu 及不可避免不純物所構成之銅合金線，藉由上述的皮帶滑輪式連續鑄造機進行連續鑄造，並經由軋軋機進行軋軋來製造。再者，氧（O）濃度為 8ppm。

首先，以保持爐暫時保持在溶解爐所獲得的熔融銅。

在控制成一定流量之狀態下供給至加熱爐。在加熱爐，一邊保持於 1200℃ 一邊添加預定量的鐵 (Fe)。添加有鐵 (Fe) 之熔融銅經由鑄造流槽被移送至餵槽。在此，添加用來冷卻熔融銅之冷卻材。作為冷卻材之銅塊使用無氧銅的鍍裝用銅球、直徑為 11mm 者，檢測熔融銅溫度一邊進行反饋一邊以例如 220 個/時之比率投入。熔融銅溫度為 1100℃。在此，添加預定量之磷 (P) 及錫 (Sn)，將該熔融銅，一邊藉由皮帶滑輪式連續鑄造機予以連續鑄造，一邊經由軋軋機進行軋軋，製造出直徑 18mm 的粗拉銅合金線。

使用渦流探傷機，測定線表面之傷痕時，在本實施例之情況，製造大約 4000kg，作為製品，發現有不會產生影響程度之小傷痕 0 個、中傷痕 1 個，在作為製品時會成為缺陷之大傷痕為 0。又，使用金屬顯微鏡，以 500 倍觀察銅合金線的剖面得知，未溶解之鐵 (Fe) 不存在。

【圖式簡單說明】

圖 1 係概略地顯示使用於本發明之一實施形態的銅合金線的製造方法之製造裝置的構成圖。

圖 2A 係顯示實施例 1 的本實施形態之結果的渦流探傷之流程圖。

圖 2B 係顯示實施例 1 的比較例之結果的渦流探傷之流程圖。

圖 3A 係顯示實施例 2 的本實施形態之結果的渦流探

傷之流程圖。

圖 3B 係顯示實施例 2 的比較例之結果的渦流探傷之
流程圖。

【主要元件符號說明】

- 1：銅合金線製造裝置
- 2：第 1 添加手段
- 3：餵槽
- 4：注液噴嘴
- 5：熔融銅冷卻手段
- 6：磷添加手段
- 11：無端皮帶
- 13：鑄造輪
- A：溶解爐
- B：保持爐
- C：加熱爐
- D：鑄造流槽
- E：皮帶滑輪式連續鑄造機
- F：軋軋機
- G：盤捲器

十、申請專利範圍

1. 一種含磷之銅合金線製造方法，係對熔融銅一邊添加磷及較該磷更難溶性的元素，一邊連續地製造含磷之銅合金線的方法，其特徵為具有下述製程：

將熔融銅從溶解爐送至加熱爐，在該該加熱爐內一邊將熔融銅保持於 1150°C 以上的第 1 溫度，一邊添加難溶性元素之製程；

將熔融銅由該加熱爐移送至餵槽，並使熔融銅的溫度降低至較前述第 1 溫度低的 1130°C 以下的第 2 溫度並添加磷之製程；及

從該餵槽將熔融銅供給至皮帶滑輪式連續鑄造機，製造鑄造銅材，再對從該皮帶滑輪式連續鑄造機所導出的鑄造銅材進行軋軋，來連續地製造含磷之銅合金線的製程。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含磷之銅合金線製造方法，其中，含磷之銅合金線製造方法，其中，為了使前述熔融銅的溫度降低，而對熔融銅添加銅塊。

圖1

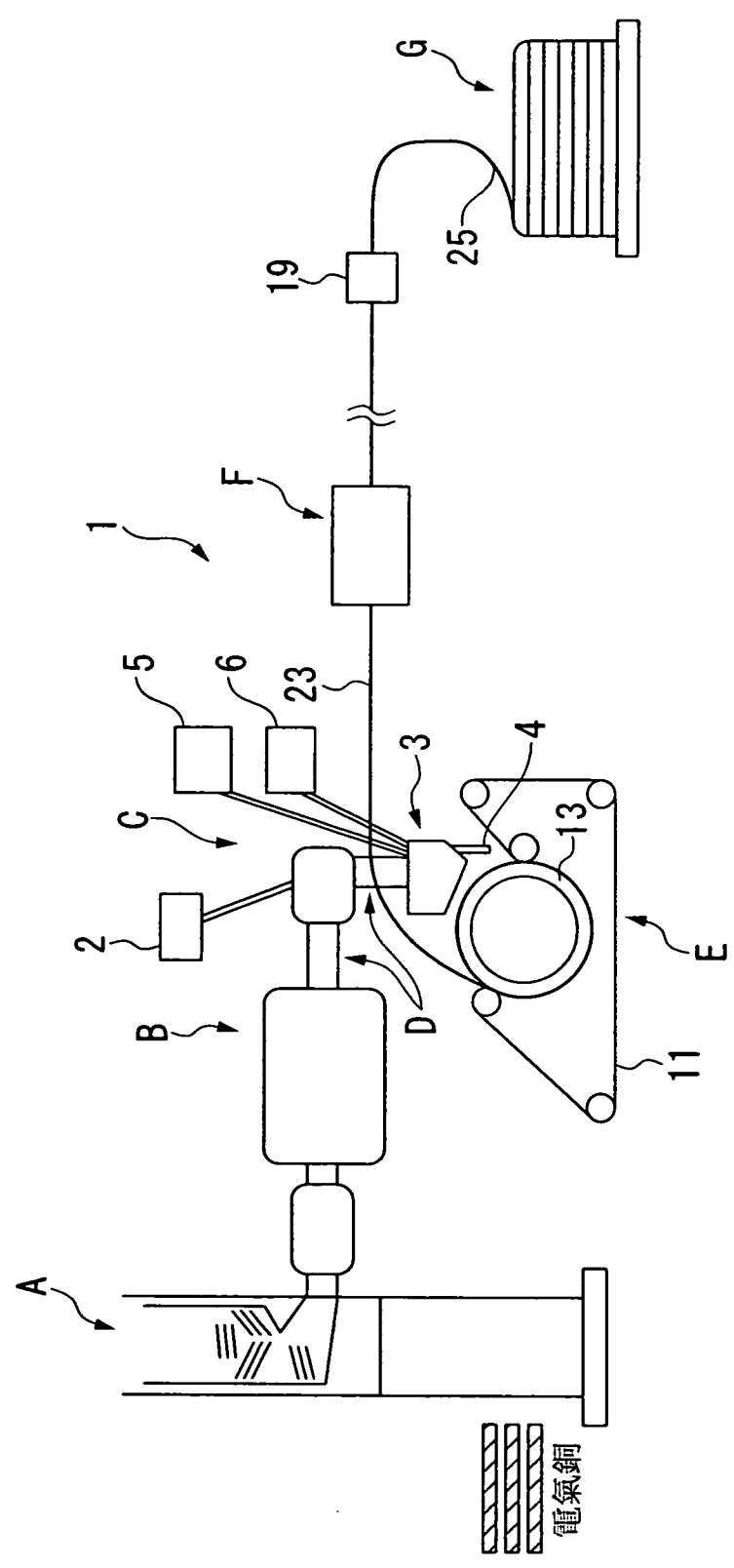


圖 2A



圖 2B

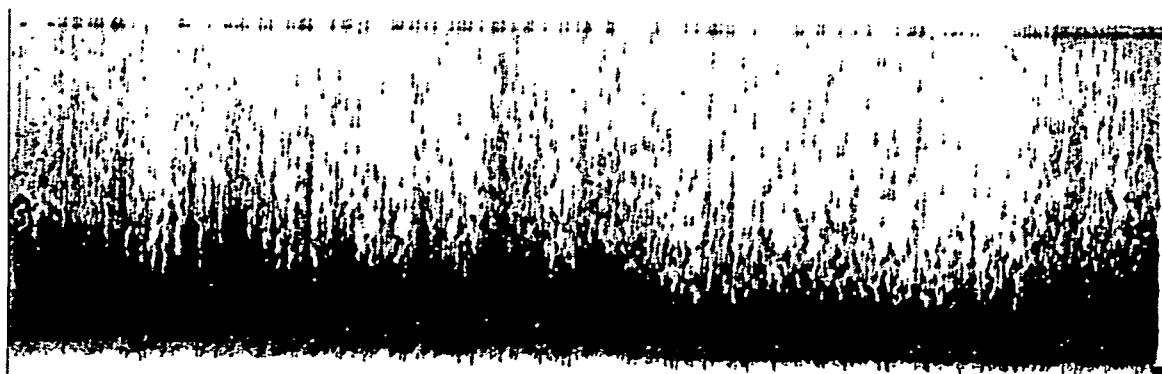


圖 3A

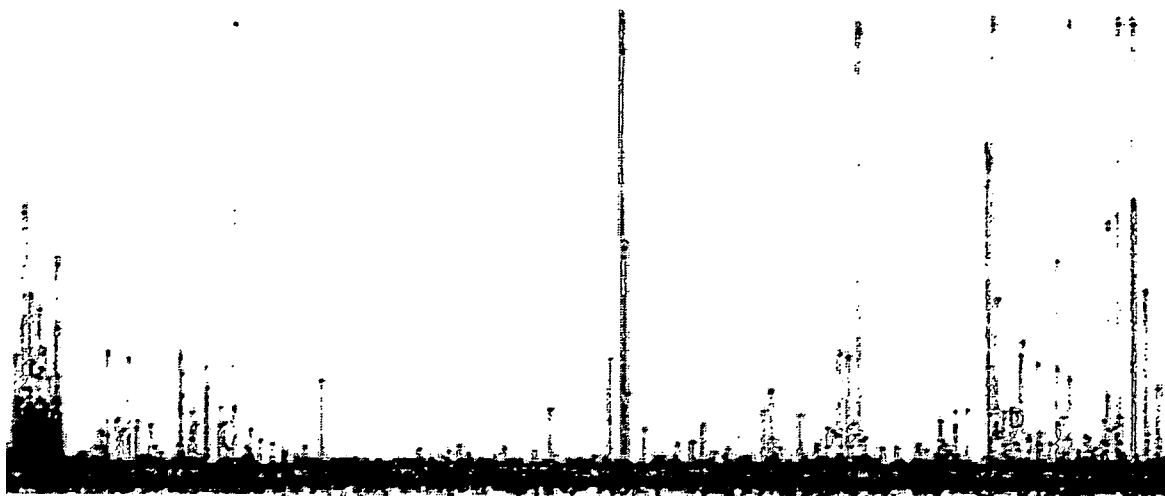


圖 3B

