

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-265511

(P2010-265511A)

(43) 公開日 平成22年11月25日(2010.11.25)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C 2 2 C	9/00	(2006.01)	C 2 2 C	9/00		4 K 0 0 1		
C 2 2 F	1/08	(2006.01)	C 2 2 F	1/08	C	5 G 3 0 1		
C 2 2 B	15/14	(2006.01)	C 2 2 B	15/14		5 G 3 0 7		
H O 1 B	5/02	(2006.01)	H O 1 B	5/02	Z	5 G 3 0 9		
H O 1 B	5/08	(2006.01)	H O 1 B	5/02	A	5 G 3 1 3		
審査請求 有 請求項の数 17 O L (全 18 頁) 最終頁に続く								

(21) 出願番号 特願2009-117920 (P2009-117920)
 (22) 出願日 平成21年5月14日 (2009.5.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-101360 (P2009-101360)
 (32) 優先日 平成21年4月17日 (2009.4.17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005120
 日立電線株式会社
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (71) 出願人 592178381
 日立製線株式会社
 茨城県日立市川尻町4丁目10番2号
 (74) 代理人 100137855
 弁理士 沖川 寛
 (72) 発明者 青山 正義
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 日立電線株式会社内
 (72) 発明者 鷺見 亨
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 日立電線株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希薄銅合金材料、希薄銅合金線、希薄銅合金撚線およびこれらを用いたケーブル、同軸ケーブルおよび複合ケーブル並びに、希薄銅合金材料及び希薄銅合金線の製造方法

(57) 【要約】

【課題】生産性が高く、導電率、軟化温度、表面品質に優れた希薄銅合金材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】不可避的不純物を含む純銅に、2～12mass ppmの硫黄と2～30mass ppmの酸素とTiを4～55mass ppm含む希薄銅合金材料である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不可避的不純物を含む純銅に、2～12 mass ppmの硫黄と2～30 mass ppmの酸素とTiを4～55 mass ppm含むことを特徴とする希薄銅合金材料。

【請求項 2】

硫黄及びチタンは、TiO、TiO₂、TiS、Ti-O-Sの形で化合物または、凝集物を形成し、残りのTiとSが固溶体の形で存在している請求項1記載の希薄銅合金材料。

【請求項 3】

TiOのサイズが200 nm以下、TiO₂は1000 nm以下、TiSは200 nm以下、Ti-O-Sは300 nm以下に結晶粒内に分布し、500 nm以下の粒子が90%以上である請求項1又は2記載の希薄銅合金材料。

10

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の希薄銅合金材料を素材として、ワイヤロッドを作製し、そのワイヤロッドを伸線加工したときの導電率が98% IACS以上、軟化温度が2.6 mmサイズで130～148であることを特徴とする希薄銅合金線。

【請求項 5】

不可避的不純物を含む純銅に、2～12 mass ppmの硫黄と2～30 mass ppmの酸素とTiを4～37 mass ppm含む希薄銅合金材料を素材として、ワイヤロッドを作製し、そのワイヤロッドを伸線加工したときの導電率が100% IACS以上であり、かつ軟化温度が2.6 mmサイズで130～148であることを特徴とする希薄銅合金線。

20

【請求項 6】

不可避的不純物を含む純銅に、2～12 mass ppmの硫黄と2～30 mass ppmの酸素とTiを4～25 mass ppm含む希薄銅合金材料を素材として、ワイヤロッドを作製し、そのワイヤロッドを伸線加工したときの導電率が102% IACS以上であり、かつ軟化温度が2.6 mmサイズで130～148であることを特徴とする希薄銅合金線。

【請求項 7】

前記合金線の表面にめっき層を形成したことを特徴とする請求項1乃至請求項6に記載の希薄銅合金線。

30

【請求項 8】

請求項1乃至請求項7に記載の希薄銅合金線を複数本撚り合わせたことを特徴とする希薄銅合金撚線。

【請求項 9】

請求項1～8いずれかに記載の希薄銅合金線又は希薄銅合金撚線の周りに、絶縁層を設けたことを特徴とするケーブル。

【請求項 10】

請求項1乃至請求項7に記載の希薄銅合金線を複数本撚り合わせて中心導体とし、前記中心導体の外周に絶縁体被覆を形成し、前記絶縁体被覆の外周に銅又は銅合金からなる外部導体を配置し、その外周にジャケット層を設けたことを特徴とする同軸ケーブル。

40

【請求項 11】

請求項9記載のケーブル又は請求項10記載の同軸ケーブルの複数本をシールド層内に配置し、前記シールド層の外周にシースを設けたことを特徴とする複合ケーブル。

【請求項 12】

請求項1～3のいずれかに記載の希薄銅合金材料を、SCR連続鋳造圧延により、1100以上1320以下の鋳造温度で溶湯とし、加工度90%(30 mm)から99.8%(5 mm)でワイヤロッドを作製し、そのワイヤロッドを熱間圧延で希薄銅合金線を作製することを特徴とする希薄銅合金線の製造方法。

【請求項 13】

50

熱間圧延温度は、最初の圧延ロールでの温度が880 以下、最終圧延ロールでの温度が550 以上とする請求項12記載の希薄銅合金線の製造方法。

【請求項14】

希薄銅合金材料のベースとなる銅は、シャフト炉で溶解の後、還元ガス(CO)雰囲気シールド等の還元システムの下で、希薄合金の構成元素の硫黄濃度、Ti濃度、酸素濃度を制御して鑄造した後、圧延する請求項12又は13記載の希薄銅合金線の製造方法。

【請求項15】

請求項1～3のいずれかに記載の希薄銅合金材料を、双ロール式連続鑄造圧延及びプロペルチ式連続鑄造圧延法により、鑄造温度を1100 以上1320 以下として、ワイヤロッドを作製し、そのワイヤロッドを、熱間圧延しかつその熱間圧延温度が、最初の圧延ロールでの温度が880 以下、最終圧延ロールでの温度が550 以上とて熱間圧延することを特徴とする希薄銅合金材の製造方法。

10

【請求項16】

希薄銅合金材料のベースとなる銅は、シャフト炉で溶解の後、還元状態の樋になるよう制御した、すなわち還元ガス(CO)雰囲気シールド等の還元システムの下で、希薄合金の構成元素の硫黄濃度、Ti濃度、酸素濃度を制御して鑄造し、圧延する請求項15記載の希薄銅合金材の製造方法。

【請求項17】

請求項4～6のいずれかに記載の希薄銅合金線を用いて製造したことを特徴とする太陽電池向け半田めっきした複合線又はモーター用エナメル線。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生産性が高く、導電率、軟化温度、表面品質に優れた希薄銅合金材料、希薄銅合金線、希薄銅合金撚線およびこれらを用いたケーブル、同軸ケーブル、複合ケーブル並びに、希薄銅合金材料及び希薄銅合金線の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

最近の電子機器や自動車などの工業製品では、銅線も過酷に使われることが多い。これらのニーズに対処するために、連続鑄造圧延法などで製造でき、かつ導電性と伸び特性を純銅レベルに保持しつつ、強度を純銅よりも高めた希薄銅合金材料の開発が行われている。

30

【0003】

希薄銅合金材料は、汎用の軟質銅線として、また、やわらかさが必要とされる軟質銅材として、導電率98%以上、更に102%以上の軟質導体が求められてきており、その用途としては、民生用太陽電池向け配線材、モーター用エナメル線用導体、200 から700 で使う高温用軟質銅材料、焼きなましが必要な溶融半田めっき材、熱伝導に優れた銅材料、高純度銅代替え材料としての使用が挙げられ、これら幅広いニーズに応えるものである。

【0004】

40

希薄銅合金材料としての素材は、銅中の酸素を、10mass ppm以下に制御する技術をベースに用いており、このベースの銅原子に、Tiなどの金属を微量添加して、原子状に固溶させることで、生産性が高く、導電率、軟化温度、表面品質に優れた希薄銅合金材料が得られることが期待されている。

【0005】

従来、軟質化については、非特許文献1に示されるように、電解銅(99.996mass%以上)に、Tiを4～28mol ppm添加した試料は、添加しないものに比べて、軟化が早く起こる結果が得られている。この原因はTiの硫化物形成による固溶Sの減少のためと、同文献では結論している。

【0006】

50

特許文献 1 ~ 3 では、連続鑄造装置において、無酸素銅に微量の T i を添加した希薄合金を用いて連続鑄造することが提案され、既に特許されている。

【 0 0 0 7 】

ここで、連続鑄造圧延法で酸素を低くする方法についても、特許文献 4 , 5 に示されるように公知である。

【 0 0 0 8 】

特許文献 6 では、連続鑄造圧延法にて、銅溶湯から直接銅材を製造する際に、酸素量 0 . 0 0 5 質量% の銅以下の銅溶湯に、T i、Z r、V などの金属を微量 (0 . 0 0 0 7 ~ 0 . 0 0 5 質量%) 添加することで軟化温度を低下させることが提案されている。しかし、特許文献 6 では、導電率に関する検討はなされておらず導電率と軟化温度を両立する製造条件範囲は不明である。

10

【 0 0 0 9 】

一方特許文献 7 では、軟化温度が低く、かつ導電率の高い無酸素銅材の製造方法が提案されており、上方引き上げ連続鑄造装置にて、酸素量が 0 . 0 0 0 1 質量% 以下の無酸素銅に、T i、Z r、V などの金属を微量 (0 . 0 0 0 7 ~ 0 . 0 0 5 質量%) 添加した銅溶湯から銅材を製造する方法が提案されている。

【 0 0 1 0 】

しかし、上述したように希薄銅合金材料のベース素材のように、酸素が微量含まれるもの、すなわち酸素濃度が p p m オーダーで含まれるものに関しては、いずれの特許文献でも検討されていない。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

- 【 特許文献 1 】 特許第 3 0 5 0 5 5 4 号公報
- 【 特許文献 2 】 特許第 2 7 3 7 9 5 4 号公報
- 【 特許文献 3 】 特許第 2 7 3 7 9 6 5 号公報
- 【 特許文献 4 】 特許第 3 5 5 2 0 4 3 号公報
- 【 特許文献 5 】 特許第 3 6 5 1 3 8 6 号公報
- 【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 6 - 2 7 4 3 8 4 号公報
- 【 特許文献 7 】 特開 2 0 0 8 - 2 5 5 4 1 7 号公報

30

【 非特許文献 】

【 0 0 1 2 】

- 【 非特許文献 1 】 鈴木寿、菅野幹宏：鉄と鋼 (1 9 8 4) 1 5 号 1 9 7 7 - 1 9 8 3

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

よって、生産性が高く、導電率、軟化温度、表面品質に優れた実用的希薄銅合金線とその組成の検討が望まれていた。

【 0 0 1 4 】

また、製造方法について検討すると、上述したように連続鑄造による無酸素銅に T i を添加して軟銅化する方法は公知であるが、これはケーキやビレットとして鑄造材を製造した後、熱間押出や熱間圧延を行いワイヤロッドを作製している。そのため、製造コストが高く工業的に使うには経済性に問題があった。

40

【 0 0 1 5 】

また、上方引き上げ連続鑄造装置にて、無酸素銅に T i を添加する方法は公知であるが、これも生産速度が遅く経済性に問題があった。

【 0 0 1 6 】

そこで、S C R 連続鑄造圧延システム (S o u t h C o n t i n u o u s R o d S y s t e m) にて検討しようとした。

【 0 0 1 7 】

50

S C R連続鋳造圧延法は、S C R連続鋳造圧延装置の溶解炉内で、ベース素材を溶解して溶湯とし、その溶湯に所望の金属を添加して溶解し、この溶湯を用いて荒引き線（例えば 8 mm）を作製し、その荒引き線を、熱間圧延により例えば 2.6 mmに伸線加工するものである。また 2.6 mm以下のサイズ或いは板材、異形材にも同様に加工することができる。また、丸型線材を角状に或いは異形条に圧延しても有効である。また、鋳造材をコンフォーム押出成形し、異形材を製作することもできる。

【0018】

本発明者等が検討した結果、S C R連続鋳造圧延を用いる場合、ベース素材としてのタフピッチ銅では表面傷が発生しやすく、添加条件により軟化温度の変動、チタン酸化物の形成状況が不安定であることがわかった。

10

【0019】

また0.0001質量%以下の無酸素銅を用いて検討すると、軟化温度と導電率、表面品質を満足する条件は極めて狭い範囲であった。また軟化温度の低下に限界があり、より低い、高純度銅並みの軟化温度の低下が望まれた。

【0020】

そこで、本発明の目的は、上記課題を解決し、生産性が高く、導電率、軟化温度、表面品質に優れた希薄銅合金材料及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

上記目的を達成するために請求項1の発明は、不可避的不純物を含む純銅に、2~12 mass ppmの硫黄と2~30 mass ppmの酸素とTiを4~55 mass ppm含むことを特徴とする希薄銅合金材料である。

20

【0022】

請求項2の発明は、硫黄及びチタンは、TiO、TiO₂、TiS、Ti-O-Sの形で化合物または、凝集物を形成し、残りのTiとSとが固溶体の形で存在している請求項1記載の希薄銅合金材料である。

【0023】

請求項3の発明は、TiOのサイズが200nm以下、TiO₂は1000nm以下、TiSは200nm以下、Ti-O-Sは300nm以下に結晶粒内に分布し、500nm以下の粒子が90%以上である請求項1又は2記載の希薄銅合金材料である。

30

【0024】

請求項4の発明は、請求項1~3のいずれかに記載の希薄銅合金材料を素材として、ワイヤロッドを作製し、そのワイヤロッドを伸線加工したときの導電率が98%IACS以上、軟化温度が、2.6mmサイズで130~148であることを特徴とする希薄銅合金線である。

【0025】

請求項5の発明は、不可避的不純物を含む純銅に、2~12 mass ppmの硫黄と2~30 mass ppmの酸素とTiを4~37 mass ppm含む希薄銅合金材料を素材として、ワイヤロッドを作製し、そのワイヤロッドを伸線加工したときの導電率が100%IACS以上であり、かつ軟化温度が2.6mmサイズで130~148であることを特徴とする希薄銅合金線である。

40

【0026】

請求項6の発明は、不可避的不純物を含む純銅に、2~12 mass ppmの硫黄と2~30 mass ppmの酸素とTiを4~25 mass ppm含む希薄銅合金材料を素材として、ワイヤロッドを作製し、そのワイヤロッドを伸線加工したときの導電率が102%IACS以上であり、かつ軟化温度が2.6mmサイズで130~148であることを特徴とする希薄銅合金線である。

【0027】

請求項7の発明は、前記合金線の表面にめっき層を形成したことを特徴とする請求項1乃至請求項6に記載の希薄銅合金線である。

50

【0028】

請求項8の発明は、請求項1乃至請求項7に記載の希薄銅合金線を複数本撚り合わせたことを特徴とする希薄銅合金撚線である。

【0029】

請求項9の発明は、請求項1～8いずれかに記載の希薄銅合金線又は希薄銅合金撚線の周りに、絶縁層を設けたことを特徴とするケーブルである。

【0030】

請求項10の発明は、請求項1乃至請求項7に記載の希薄銅合金線を複数本撚り合わせて中心導体とし、前記中心導体の外周に絶縁体被覆を形成し、前記絶縁体被覆の外周に銅又は銅合金からなる外部導体を配置し、その外周にジャケット層を設けたことを特徴とする同軸ケーブルである。

10

【0031】

請求項11の発明は、請求項9記載の同軸ケーブルの複数本をシールド層内に配置し、前記シールド層の外周にシースを設けたことを特徴とする複合ケーブルである。

【0032】

請求項12の発明は、請求項1～3のいずれかに記載の希薄銅合金材料を、SCR連続鋳造圧延により、1100以上1320以下の鋳造温度で溶湯とし、加工度90%(30mm)～99.8%(5mm)でワイヤロッドを作製し、そのワイヤロッドを熱間圧延で希薄銅合金線を作製することを特徴とする希薄銅合金線の製造方法である。

20

【0033】

請求項13の発明は、熱間圧延温度は、最初の圧延ロールでの温度が880以下、最終圧延ロールでの温度が550以上とする請求項12記載の希薄銅合金線の製造方法である。

【0034】

請求項14の発明は、希薄銅合金材料のベースとなる銅は、シャフト炉で溶解の後、還元ガス(CO)雰囲気シールド等の還元システムの下で、希薄合金の構成元素の硫黄濃度、Ti濃度、酸素濃度を制御して鋳造した後、圧延する請求項12又は13記載の希薄銅合金線の製造方法である。

【0035】

請求項15の発明は、請求項1～3のいずれかに記載の希薄銅合金材料を、双ロール式連続鋳造圧延及びプロペルチ式連続鋳造圧延法により、鋳造温度を1100以上1320以下として、ワイヤロッドを作製し、そのワイヤロッドを、熱間圧延しかつその熱間圧延温度が、最初の圧延ロールでの温度が880以下、最終圧延ロールでの温度が550以上とて熱間圧延することを特徴とする希薄銅合金材の製造方法である。

30

【0036】

請求項16の発明は、希薄銅合金材料のベースとなる銅は、シャフト炉で溶解の後、還元状態の樋となるように制御した、すなわち還元ガス(CO)雰囲気シールド等の還元システムの下で、希薄合金の構成元素の硫黄濃度、Ti濃度、酸素濃度を制御して鋳造し、圧延する請求項15記載の希薄銅合金材の製造方法である。

【0037】

請求項17の発明は、請求項4～6のいずれかに記載の希薄銅合金線を用いて製造したことを特徴とする太陽電池向け半田めっきした複合線又はモーター用エナメル線である。

40

【発明の効果】

【0038】

本発明によれば、生産性が高く、導電率、軟化温度、表面品質に優れた実用的な希薄銅合金材料を提供できるという優れた効果を発揮するものである。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】TiS粒子のSEM像を示す図である。

【図2】図1の分析結果を示す図である。

50

【図3】TiO₂粒子のSEM像を示す図である。

【図4】図3の分析結果を示す図である。

【図5】本発明において、Ti-O-S粒子のSEM像を示す図である。

【図6】図5の分析結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0040】

以下、本発明の好適な一実施の形態を詳述する。

【0041】

先ず、本発明は、SCR連続鋳造設備を用い、表面傷が少なく、製造範囲が広く、安定生産が可能で、加工度90%（例えば8mm×2.6mm）での軟化温度が148 10

以下と導電率98%IACS（万国標準軟銅（International Annealed Copper Standard）抵抗率 1.7241×10^{-8} mを100%とした導電率）、100%IACS、更には102%IACSを満足する軟質型銅材としての希薄銅合金材料を得ることにあり、また同時にその製造方法を得ることにある。

【0042】

この際、Cu（6N、純度99.9999%）に関しては、加工度90%での軟化温度は130 である。したがって130 以上で148 以下の軟化温度で軟質材の導電率が98%IACS以上、100%IACS以上、更に導電率が102%IACS以上である軟質銅を安定して製造できる希薄銅合金材料としての素材とその製造条件を求めることが本発明の課題である。 20

【0043】

ここで、酸素濃度1~2mass ppmのCu（4N）を用い、実験室にて小型連続鋳造機（小型連鋳機）を用いて、溶湯にチタンを数mass ppm添加した溶湯から製造した8mmのワイヤロッドを2.6mm（加工度90%）にして軟化温度を測ると160~168 であり、これ以上低い軟化温度にはならない。また、導電率は、101.7%IACS程度である。よって、酸素濃度を低くして、Tiを添加しても、軟化温度を下げることができず、またCu（6N）の導電率102.8%IACSよりも悪くなる 30

【0044】

この原因は、溶湯の製造中に不可避的不純物として、硫黄を数mass ppm以上含み、この硫黄とチタンとでTiS等の硫化物が十分形成されないために、軟化温度が下 30

【0045】

そこで、本発明では、軟化温度を下げることに、導電率を向上させるために、2つの方策を検討し、2つの効果を合わせることで目標を達成した。

【0046】

（a）素材の酸素濃度を2mass ppm以上に増やしてチタンを添加する。これにより、先ず溶銅中ではTiSとチタン酸化物（TiO₂）やTi-O-S粒子が形成されると考えられる（図1、図3のSEM像と図2、図4の分析結果参照）。なお、図2、図4、図6において、PtおよびPdは観察のための蒸着元素である。 40

【0047】

（b）次に熱間圧延温度を、通常の銅の製造条件（950~600 ）よりも低く設定（880~550 ）することで、銅中に転位を導入し、Sが析出し易いようにする。これによって転位上へのSの析出又はチタンの酸化物（TiO₂）を核としてSを析出させ、その一例として溶銅と同様Ti-O-S粒子等を形成させる（図5のSEM像と、図6の分析結果参照）。

【0048】

（a）と（b）により、銅中の硫黄が晶でと析出を行い、冷間伸線加工後に軟化温度と導電率を満足する銅ワイヤロッドができる。

【0049】

次に、本発明では、SCR連続鑄造設備で製造条件の制限として(1)~(4)を制限した。

【0050】

(1)組成の制限

導電率が98% IACS以上の軟質銅材を得る場合、不可避的不純物を含む純銅(ベース素材)が、3~12 mass ppmの硫黄と、2~30 mass ppmの酸素と、Tiを4~55 mass ppm含む希薄銅合金材料でワイヤロッド(荒引き線)を製造するものである。

【0051】

ここで、導電率が100% IACS以上の軟質銅材を得る場合には、不可避的不純物を含む純銅に2~12 mass ppmの硫黄と、2~30 mass ppmの酸素とTiを4~37 mass ppm含む希薄銅合金材料でワイヤロッドとするのがよい。

10

【0052】

さらに、導電率が102% IACS以上の軟質銅材を得る場合、不可避的不純物を含む純銅に3~12 mass ppmの硫黄と、2~30 mass ppmの酸素と、Tiを4~25 mass ppm含む希薄銅合金材料でワイヤロッドとするのがよい。

【0053】

通常、純銅の工業的製造において、電気銅を製造する際に、硫黄が銅中に取り込まれてしまうため、硫黄を3 mass ppm以下とするのは難しい。汎用電解銅の硫黄濃度上限は12 mass ppmである。

20

【0054】

制御する酸素は、上述したように、少ないと軟化温度が下がり難いので2 mass ppm以上とする。また酸素が多すぎると、熱間圧延工程で、表面傷が出やすくなるので30 mass ppm以下とする。

【0055】

(2)分散している物質の制限

分散粒子のサイズは小さく沢山分布することが望ましい。その理由は、硫黄の析出サイトとして働くためサイズが小さく数が多いことが要求される。

【0056】

硫黄及びチタンは、TiO、TiO₂、TiS、Ti-O-Sの形で化合物または、凝集物を形成し、残りのTiとSが固溶体の形で存在している。TiOのサイズが200 nm以下、TiO₂は1000 nm以下、TiSは200 nm以下、Ti-O-Sは300 nm以下で結晶粒内に分布している希薄銅合金材料とする。

30

【0057】

但し、鑄造時の溶銅の保持時間や冷却状況により、形成される粒子サイズが変わるので鑄造条件の設定も必要である。

【0058】

(3)鑄造条件の制限

SCR連続鑄造圧延により、加工度90%(30mm)~99.8%(5mm)でワイヤロッドを造る、一例として、加工度99.3%で8mmワイヤロッドを造る方法を用いる。

40

【0059】

(a)溶解炉内での鑄造温度は、1100 以上1320 以下とする。溶銅の温度が高いとブローホールが多くなり、傷が発生するとともに粒子サイズが大きくなる傾向にあるので1320 以下とする。1100 以上としたのは、銅が固まりやすく製造が安定しないためであるが、鑄造温度は、出来るだけ低い温度が望ましい。

【0060】

(b)熱間圧延温度は、最初の圧延ロールでの温度が880 以下、最終圧延ロールでの温度が550 以上とする。

【0061】

50

通常の純銅製造条件と異なり、溶銅中での硫黄の晶出と熱間圧延中の硫黄の析出が本発明の課題であるので、その駆動力である固溶限をより小さくするためには、鑄造温度と熱間圧延温度を(a)、(b)とするのがよい。

【0062】

通常の熱間圧延温度は、最初の圧延ロールでの温度が950以下、最終圧延ロールでの温度が600以上であるが、固溶限をより小さくするためには、本発明では、最初の圧延ロールでの温度が880以下、最終圧延ロールでの温度が550以上に設定する。

【0063】

550以上にする理由は、この温度以下ではワイヤロッドの傷が多いので製品にならないためである。熱間圧延温度は、最初の圧延ロールでの温度が880以下、最終圧延ロールでの温度が550以上で、できるだけ低い方が望ましい。こうすることで、軟化温度(8~2.6に加工後)が限りなくCu(6N、軟化温度130)に近くなる。

【0064】

(c)直径8mmサイズのワイヤロッドの導電率が98%IACS以上、100%IACS、更に102%IACS以上であり、冷間圧延後の2.6mmの軟化温度が130~148である希薄銅合金線または板状材料を得ることができる。

【0065】

工業的に使うためには、電解銅から製造した工業的に利用される純度の軟質銅線にて98%IACS以上必要であり、軟化温度はその工業的価値から見て148以下である。Tiを添加しない場合は、160~165である。Cu(6N)の軟化温度は127~130であったので、得られたデータから限界値を130とする。このわずかな違いは、Cu(6N)にない不可避的不純物にある。

【0066】

導電率は、無酸素銅のレベルで101.7%IACS程度であり、Cu(6N)で102.8%IACSであるため、出来るだけCu(6N)に近い導電率であることが望ましい。

【0067】

(4) 鑄造条件の制限

銅はシャフト炉で溶解の後、還元状態の樋になるように制御した、すなわち還元ガス(CO)雰囲気シールド等の還元システムの下で、希薄合金の構成元素の硫黄濃度、Ti濃度、酸素濃度を制御して鑄造し、圧延するワイヤロッドを安定して製造する方法がよい。銅酸化物の混入や粒子サイズが大きいので品質を低下させる。

【0068】

ここで、添加物としてTiを選択した理由は次の通りである。

【0069】

(a) Tiは溶融銅の中で硫黄と結合し化合物を造りやすいためである。

【0070】

(b) Zrなど他の添加金属に比べて加工でき扱いやすい。

【0071】

(c) Nbなどに比べて安価である。

【0072】

(d) 酸化物を核として析出しやすいからである。

【0073】

以上により、本発明の希薄銅合金材料は、溶融半田めっき材(線、板、箔)、エナメル線、軟質純銅、高導電率銅、焼鈍しエネルギーの低減、やわらかい銅線として使用でき、生産性が高く、導電率、軟化温度、表面品質に優れた実用的な希薄銅合金材料を得ることが可能となる。

また、本発明の希薄銅合金線の表面にめっき層を形成してもよい。めっき層としては、

10

20

30

40

50

例えば、錫、ニッケル、銀を主成分とするものを適用可能であり、いわゆるPbフリーめっきを用いてもよい。

また、本発明の希薄銅合金線を複数本撚り合わせた希薄銅合金撚線として使用することも可能である。

また、本発明の希薄銅合金線又は希薄銅合金撚線の周りに、絶縁層を設けたケーブルとして使用することもできる。

また、本発明の希薄銅合金線を複数本撚り合わせて中心導体とし、中心導体の外周に絶縁体被覆を形成し、絶縁体被覆の外周に銅又は銅合金からなる外部導体を配置し、その外周にジャケット層を設けた同軸ケーブルとして使用することもできる。

また、この同軸ケーブルの複数本をシールド層内に配置し、前記シールド層の外周にシースを設けた複合ケーブルとして使用することもできる。

【0074】

また、上述の実施の形態では、SCR連続鑄造圧延によりワイヤロッドを作製し、熱間圧延にて軟質材を作製する例で説明したが、本発明は、双ロール式連続鑄造圧延及びプロペルチ式連続鑄造圧延法により製造するようにしても良い。

【実施例】

【0075】

表1は実験条件と結果に関するものである。

【0076】

【表1】

実験材	酸素濃度 (massppm)	S濃度 (massppm)	Ti濃度 (massppm)	φ2.6mm 半軟化温度 (°C)	φ2.6mm軟 質材導電率 (%IACS)	分散粒子 サイズ 評価	総合評価
比較材1 (小型連鑄 機)	1~2未満	5	0	215 ×	101.7	○	×
	1~2未満	5	7	168 ×	101.5	○	×
	1~2未満	5	13	160 ×	100.9	○	×
	1~2未満	5	15	173 ×	100.5	○	×
	1~2未満	5	18	190 ×	99.6	○	×
比較材2 (SCR)	7~8	3	0	164 ×	102.2	○	×
	7~8	5	2	157 ×	102.1	○	×
実施材1 (SCR)	7~8	5	4	148 ○	102.1	○	○
	7~8	5	10	135 ○	102.2	○	○
	7~8	5	13	134 ○	102.4	○	○
	7~8	5	20	130 ○	102.2	○	○
	7~8	5	25	132 ○	102.0	○	○
	7~8	5	37	134 ○	101.1	○	○
	7~8	5	40	135 ○	99.6	○	○
7~8	5	55	148 ○	98.2	○	○	
比較材3 (SCR)	7~8	5	60	155 ×	97.7	×表面品質 が悪い	×
実施材2 (SCR)	2未満は安 定制御が難 しい	5	13	145 ○	102.1	○	△
	2~3	5	11	133 ○	102.2	○	○
	3	5	12	133 ○	102.2	○	○
	30	5	10	134 ○	102.0	○	○
比較材4 (SCR)	40	5	14	134 ○	101.8	×表面品質 が悪い	×
実施材3 (SCR)	7~8	2	4	134 ○	102.2	○	○
	7~8	10	13	135 ○	102.3	○	○
	7~8	12	14	136 ○	102.2	○	○
	7~8	11	19	133 ○	102.4	○	○
	7~8	12	20	133 ○	102.4	○	○
比較材5	7~8	18	13	162 ×	101.5	○	×
比較材6 (Cu (6N))				127~ 130 ○	102.8	なし	—

【0077】

10

20

30

40

50

先ず、実験材として、表 1 に示した酸素濃度、硫黄濃度、Ti 濃度で、8 mm の銅線（ワイヤロッド）：加工度 99.3 % をそれぞれ作製し、その実験材を冷間伸線して、2.6 mm のサイズにおける半軟化温度と導電率を測定し、また 8 mm の銅線における分散粒子サイズを評価した。

【0078】

酸素濃度は、酸素分析器（レコ（Leco；商標）酸素分析器）で測定した。硫黄、Ti の各濃度は ICP 発光分光分析器で分析した結果である。

【0079】

2.6 mm のサイズにおける半軟化温度の測定は、400 以下で各温度 1 時間の保持後、水中急冷し、引張試験を実施しその結果から求めた。室温での引張試験の結果と 400 で 1 時間のオイルバス熱処理した軟質銅線の引張試験の結果を用いて求めた。引張強さの差の半分の値を示す強度に対応する温度を半軟化温度と定義し求めた。

10

【0080】

分散粒子のサイズは小さく沢山分布することが望ましい。その理由は、硫黄の析出サイトとして働くためサイズが小さく数が多いことが要求される。すなわち直径 500 μm 以下の分散粒子が 90 % 以上である場合を合格とした。

【0081】

表 1 において、比較材 1 は、実験室で Ar 雰囲気において直径 8 mm の銅線を試作した結果であり、Ti を、0 ~ 18 mass ppm 添加したものである。

【0082】

この Ti 添加で、Ti 添加量ゼロの半軟化温度 215 に対して、13 mass ppm は 160 まで低下して最小となり、15, 18 mass ppm の添加で高くなっており、要望の軟化温度 148 以下にはならなかった。しかし工業的に要望がある導電率は 98 % IACS 以上であり満足していたが、総合評価は \times であった。

20

【0083】

そこで、次に SCR 連続鋳造圧延法にて、酸素濃度を 7 ~ 8 mass ppm に調整して 8 mm 銅線（ワイヤロッド）の試作を行った。

【0084】

比較材 2 は、SCR 連続鋳造圧延法で試作した中で Ti 濃度の少ないもの（0, 2 mass ppm）であり、導電率は 102 % IACS 以上であるが、半軟化温度が 164, 157 であり、要求の 148 以下を満足しないので、総合評価で、 \times となった。

30

【0085】

実施材 1 については、酸素濃度と硫黄が、ほぼ一定（7 ~ 8 mass ppm、5 mass ppm）、Ti 濃度の異なる（4 ~ 55 mass ppm）試作材の結果である。

【0086】

この Ti 濃度 4 ~ 55 mass ppm の範囲では、軟化温度 148 以下であり、導電率も 98 % IACS 以上、102 % IACS 以上であり、分散粒子サイズも 500 μm 以下の粒子が 90 % 以上であり良好である。そしてワイヤロッドの表面もきれいであり、いずれも製品性能として満足している（総合評価）。

40

【0087】

ここで、導電率 100 % IACS 以上を満たすものは、Ti 濃度が 4 ~ 37 mass ppm のときであり、102 % IACS 以上を満たすものは、Ti 濃度が 4 ~ 25 mass ppm のときである。Ti 濃度が 13 mass ppm のとき導電率が最大値である 102.4 % IACS を示し、この濃度の周辺では、導電率は、僅かに低い値であった。これは、Ti が 13 mass ppm のときに、銅中の硫黄分を化合物として捕捉することで、純銅（6N）に近い導電率を示したためである。

【0088】

よって、酸素濃度を高くし、Ti を添加することで、半軟化温度と導電率の双方を満足させることができる。

【0089】

50

比較材3は、Ti濃度を60mass ppmと高くした試作材である。この比較材3は、導電率は要望を満足しているが、半軟化温度は148以上であり、製品性能を満足していない。さらにワイヤロッドの表面傷も多い結果であり、製品にすることは難しかった。よって、Tiの添加量は60mass ppm未満がよい。

【0090】

次に実施材2については、硫黄濃度を5mass ppmとし、Ti濃度を13~10mass ppmとし、酸素濃度を変えて、酸素濃度の影響を検討した試作材である。

【0091】

酸素濃度に関しては、2以下から30mass ppmまで、大きく濃度が異なる試作材とした。但し、酸素が2mass ppm未満は、生産が難しく安定した製造できないため、総合評価はとした。また酸素濃度を30mass ppmと高くしても半軟化温度と導電率の双方を満足することがわかった。

10

【0092】

また比較材4に示すように、酸素が40mass ppmの場合には、ワイヤロッド表面の傷が多く、製品にならない状況であった。

【0093】

よって、酸素濃度が2~30mass ppmの範囲とすることで、半軟化温度、導電率102%IACS以上、分散粒子サイズいずれの特性も満足させることができ、またワイヤロッドの表面もきれいであり、いずれも製品性能を満足させることができる。

【0094】

次に実施材3は、それぞれ酸素濃度とTi濃度とを比較的同じ近い濃度とし、硫黄濃度を4~20mass ppmと変えた試作材の例である。この実施材3においては、硫黄が2mass ppmより少ない試作材は、その原料面から実現できなかったが、Tiと硫黄の濃度を制御することで、半軟化温度と導電率の双方を満足させることができる。

20

【0095】

比較材5の硫黄濃度が18mass ppmで、Ti濃度が13mass ppmの場合には、半軟化温度が162で高く、必要特性を満足できなかった。また、特にワイヤロッドの表面品質が悪いので、製品化は難しかった。

【0096】

以上より、硫黄濃度が2~12mass ppmの場合には、半軟化温度、導電率102%IACS以上、分散粒子サイズいずれの特性も満足しており、ワイヤロッドの表面もきれいですべての製品性能を満足することがわかった。

30

【0097】

また比較材6としてCu(6N)を用いた検討結果を示したが、半軟化温度127~130であり、導電率も102.8%IACSであり、分散粒子サイズも、500μm以下の粒子はまったく認められなかった。

【0098】

【表 2】

実験材	溶銅温度 (°C)	酸素濃度 (mass ppm)	S濃度 (mass ppm)	Ti濃度 (mass ppm)	熱間圧延 温度(°C) 最初~最終	φ2.6mm 半軟化温度 (°C)	φ2.6mm軟質材 導電率 (%IACS)	WR 表面 品質	分散粒子 サイズ 評価	合 総 評 価
比較材7	1350	15	7	13	950~600	148	101.7	×	×	×
	1330	16	6	11	950~600	147	101.2	×	×	×
実施材4	1320	15	5	13	880~550	143	102.1	○	○	○
	1300	16	6	13	880~550	141	102.3	○	○	○
	1250	15	6	14	880~550	138	102.1	○	○	○
	1200	15	6	14	880~550	135	102.1	○	○	○
比較材8	1100	12	5	12	880~550	135	102.1	×	○	×
比較材9	1300	13	6	13	950~600	147	101.5	○	×	×
比較材10	1350	14	6	12	880~550	149	101.5	×	×	×

10

20

30

40

【0099】

表2は、製造条件としての、溶融銅の温度と圧延温度を示したものである。

【0100】

比較材7は、溶銅温度が高めの1330~1350 で且つ圧延温度が950~600

50

で 8 mmのワイヤロッドを試作した結果を示したものである。

【0101】

この比較材7は、半軟化温度と導電率は満足するものの、分散粒子のサイズに関しては、1000 μm 程度のものもあり500 μm 以上の粒子も10%を超えていた。よってこれは不適とした。

【0102】

実施材4は、溶銅温度が1200～1320 で且つ圧延温度が低めの880～550 で 8 mmのワイヤロッドを試作した結果を示したものである。この実施材4については、ワイヤ表面品質、分散粒子サイズも良好で、総合評価は であった。

【0103】

比較材8は、溶銅温度が1100 で且つ圧延温度が低めの880～550 で 8 mmのワイヤロッドを試作した結果を示したものである。この比較材8は、溶銅温度が低いため、ワイヤロッドの表面傷が多く製品には適さなかった。これは、溶銅温度が低いため、圧延時に傷が発生しやすいためである。

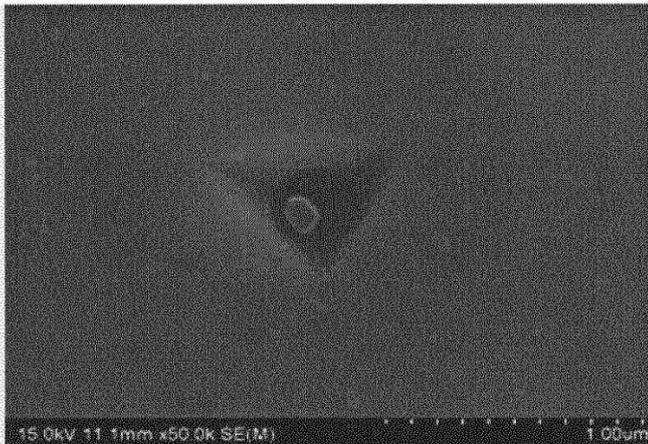
【0104】

比較材9は、溶銅温度が1300 で且つ圧延温度が高めの950～600 で 8 mmのワイヤロッドを試作した結果を示したものである。この比較材9は、熱間圧延温度が高いため、ワイヤロッドの表面品質が良いが、分散粒子サイズも大きなものがあり、総合評価は×となった。

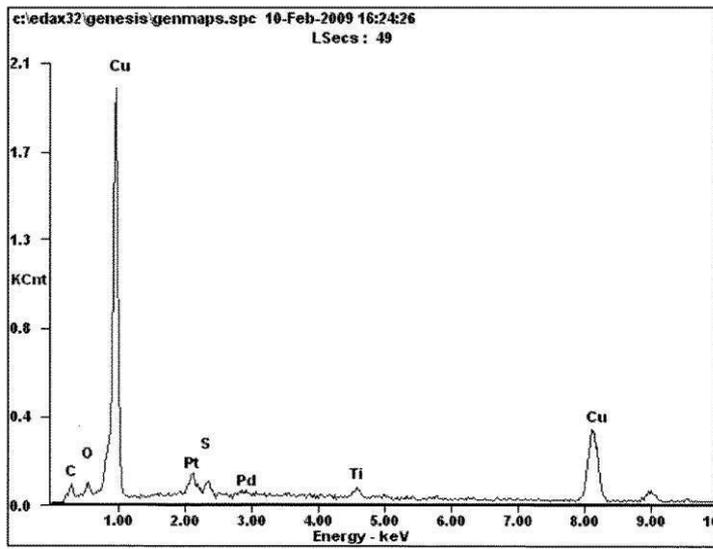
【0105】

比較材10は、溶銅温度が1350 で且つ圧延温度が低めの880～550 で 8 mmのワイヤロッドを試作した結果を示したものである。この比較材10は、溶銅温度が高いため、分散粒子サイズが大きなものがあり、総合評価は×となった。

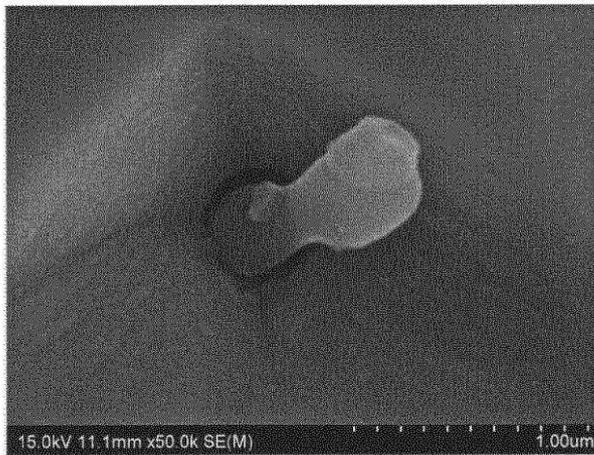
【図1】



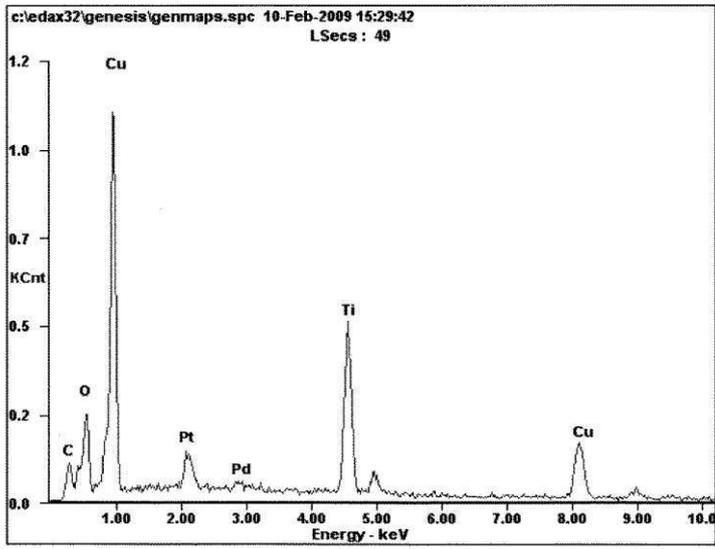
【 図 2 】



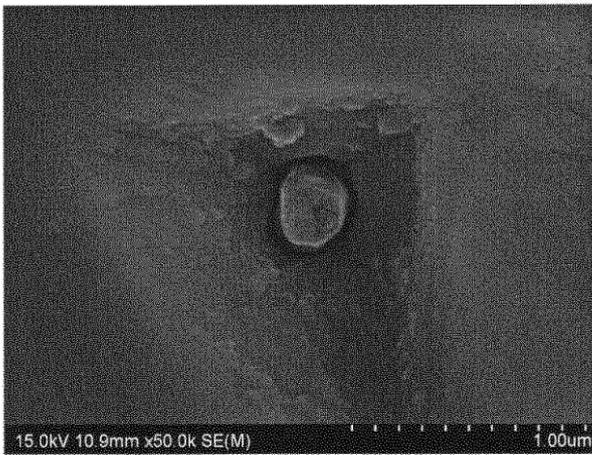
【 図 3 】



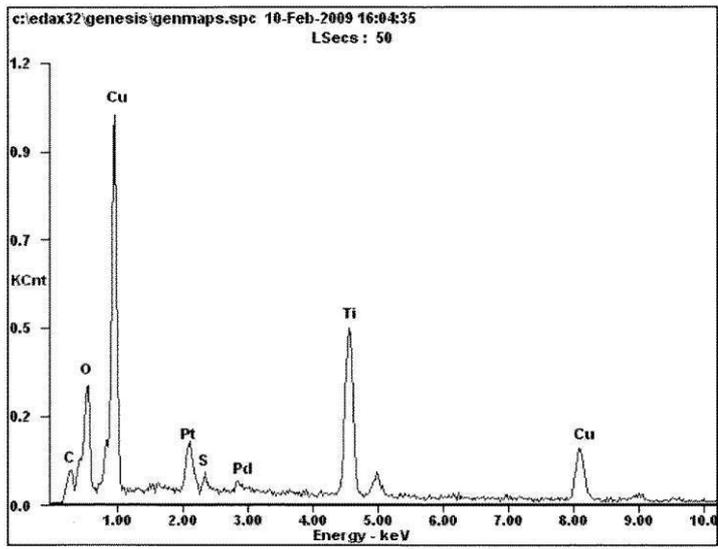
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 7/00 (2006.01)	H 0 1 B 5/08	5 G 3 1 9
H 0 1 B 11/18 (2006.01)	H 0 1 B 7/00	
H 0 1 B 11/20 (2006.01)	H 0 1 B 11/18	D
H 0 1 B 1/02 (2006.01)	H 0 1 B 11/20	
H 0 1 B 13/00 (2006.01)	H 0 1 B 1/02	A
H 0 1 B 7/17 (2006.01)	H 0 1 B 7/00	3 0 3
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	H 0 1 B 13/00	5 0 1 D
C 2 2 F 1/02 (2006.01)	C 2 2 F 1/08	A
	H 0 1 B 7/18	D
	C 2 2 F 1/00	6 2 5
	C 2 2 F 1/00	6 0 2
	C 2 2 F 1/00	6 6 1 A
	C 2 2 F 1/00	6 8 1
	C 2 2 F 1/00	6 8 3
	C 2 2 F 1/00	6 9 4 B
	C 2 2 F 1/00	6 9 4 A
	C 2 2 F 1/02	
	C 2 2 F 1/00	6 6 1 Z
	C 2 2 F 1/00	6 8 5 Z
	C 2 2 F 1/00	6 2 2
	C 2 2 F 1/00	6 2 3
	C 2 2 F 1/00	6 2 4
	C 2 2 F 1/00	6 1 2
	C 2 2 F 1/00	6 1 4
	C 2 2 F 1/00	6 5 0 Z

(72)発明者 酒井 修二
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日立電線株式会社内

(72)発明者 佐藤 隆裕
茨城県日立市川尻町4丁目10番2号 日立製線株式会社内

(72)発明者 安部 英則
茨城県日立市川尻町4丁目10番2号 日立製線株式会社内

Fターム(参考) 4K001 AA09 DA10 EA13 GA01 GA19
5G301 AA08 AA21 AB20 AD01
5G307 BA02 BB02 BC02 BC06 BC09 CA03 CA06 CB01 EA01 EB06
EC03 EF10
5G309 CA06 LA01
5G313 AB05 AC03 AE08
5G319 FC06 FC08 FC19 FC26 GA01 GA03