

# シャフト炉による電子管用無酸素銅の製造技術確立

## Establishment of Manufacturing Technology for Oxygen-Free Copper for Electronic Devices Using Shaft Furnace

勅使河原 聡\*  
Satoshi Teshigawara

大田 昭行\*2  
Akiyuki Ohta

東 浩一\*2  
Kouichi Higashi

小西 広通\*3  
Hiromichi Konishi

鎌田 千綱\*4  
Chizuna Kamata

小田 健作\*  
Kensaku Oda

**概要** 近年、地球レベルでの環境への意識の高まりの中、温暖化対策や省エネルギーへの取り組みの重要性が増しているが、なかなか効果が上がっていないのが実情である。そこで今回、省エネルギーの観点より、無酸素銅の溶解炉として誘導加熱炉に変えてシャフト炉を導入した。このシャフト炉を用いて、JIS電子管用無酸素銅規格及びASTM Grade 1規格を超える無酸素銅の製造に成功した。さらには、原油換算原単位で約10%の省エネルギーが達成できたので報告する。

### 1. はじめに

近年地球温暖化防止の観点より、温室効果ガス(CO<sub>2</sub>等)排出削減のために省エネルギーに関する要求が高まっているが、各社小改善活動の積み上げにより効果を得ているのが実情である。銅の溶解鑄造においても同様であり、溶解に関してもガス及び電気エネルギーを多量に使用し続けているため、省エネルギーに対する要求は、年々厳しいものとなってきている。当然のことながら、電気に比較しガスの方が、溶解原単位に及ぼす発電も含めた総合的な原油使用量は少ないものとなっている。製品別に見ると、タフピッチ銅においては、ガスを利用するシャフト炉の使用が大部分を占めており、エネルギー効率は高い。一方、無酸素銅の製造においては、製品に要求されている特性上、酸素、水素等の混入をさけるために、電気エネルギーを用いた誘導加熱方式により原料を溶解加熱する必要があり莫大なエネルギーを使用し続けてきた。この無酸素銅の製造における省エネルギー推進のために、通常タフピッチ銅やりん脱酸銅の製造に使用されているシャフト炉を用いて、無酸素銅荒引線の製造を行っているメーカーもあるが、電子管用途に供する無酸素銅铸塊(スラブ及びビレット)の製造には至っていない。今回、我々の無酸素銅製造ラインのリプレースに際し、省エネルギー化を目指し既存の誘導加熱炉をシャフト炉に置き換え、無酸素銅のなかでも最も高品質な特性が要求される、JIS電子管用<sup>1)</sup>及びASTM Grade1<sup>2)</sup>の無酸素銅製造に成功したので報告する。

また、今回開発の無酸素銅は、超電導等の特殊用途において必要とされる特性項目のうちRRR(残留抵抗比)において

も500を超えるものの製造に成功している。さらに、本計画は原油換算原単位における省エネルギー効果が著しいことより、NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)の補助事業として認可された。

### 2. シャフト炉の概略

シャフト炉は開発以来、50年近くを経ており、技術的に成熟の域に至っている。元々、300~500 g/ton(ppm)酸素を含有したタフピッチ銅や、りんにより酸素を除去したりりん脱酸銅の製造に使用されており、当社でも千葉、三重、大阪をはじめ7基が稼働中である。シャフト炉は、生産性向上のための大規模溶解やエネルギー効率が良いのを特徴とするガス(主に天然ガス、ブタン、プロパン)を用いたバーナにより銅を加熱溶解している溶解炉である。その特徴は図1、2に示すように、円筒状の炉の底部の周りにガスバーナを放射状に配置し原料を溶

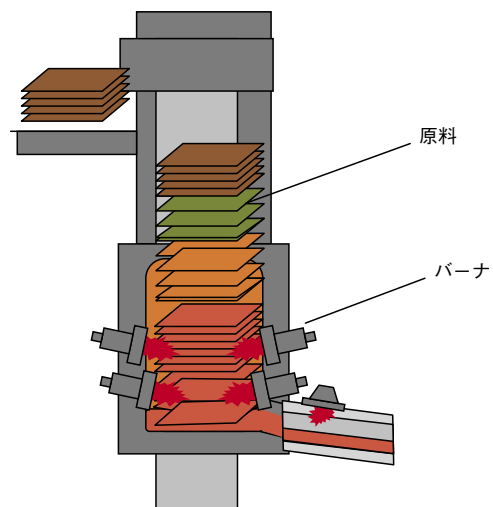


図1 シャフト炉概略  
Structure of shaft furnace

\* 金属カンパニー 生産技術部

\*2 設備部

\*3 金属カンパニー 品質保証部

\*4 研究開発本部 メタル総合研究所



図2 シャフト炉外観  
Appearance of shaft furnace

解するとともに、その燃焼排気ガスの排気経路を炉上部に設けることにより、炉上部に向かって排気されるガスで上部に積み上げられた原料の予熱を行う。そのため燃焼排気ガスは排出時に、473～673 K (200～400℃)程度となり、エネルギー効率が非常に高い炉となっている。

### 3. JIS電子管用無酸素銅及びASTM: Grade 1

電子管用無酸素銅 (JIS C1011) とは、通常の無酸素銅 (JIS C1020) に比較して、不純物レベル、酸素及び水素のガスレベル、導電率、水素脆化特性に優れたものであり、古くは真空管に始まり、現在ではマグネトロンや電子管に使用されている。また、ASTM Grade 1はJIS電子管用無酸素銅に比較して不純物及び水素脆化特性等でさらに高い特性を規定している。

## 4. 開発状況

### 4.1 シャフト炉による溶湯成分の挙動

無酸素銅を製造する上で、その特質上溶湯中に酸素、水素を極限まで低減させることが必要である。しかしシャフト炉を溶解炉に用いると、燃焼雰囲気中のガスが溶湯中のガスと平衡状態になるまで、溶解することが予測される。炉内雰囲気中の水蒸気分圧と溶湯中の酸素、水素の平衡関係は、

$$H_2O \rightleftharpoons 2H + O$$

$$K = \frac{[H]^2 \cdot [O]}{P_{H_2O}}$$

$K$ : 平衡定数                       $Q$ : 溶湯中の酸素濃度

$H$ : 溶湯中の水素濃度       $P_{H_2O}$ : 水蒸気分圧

で表される。

これらと、燃焼雰囲気中のCO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>のバランスにより、シャフト炉出湯溶湯の酸素及び水素の濃度が決まることとなる。また、燃焼雰囲気中のCO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>の調整はCOを指標として、燃焼空気比の調整により制御は可能である。シャフト炉出湯口での溶湯中の酸素及び水素の測定結果を図3に示す<sup>3)~5)</sup>。1453 K (1180℃)、1493 K (1220℃)での溶湯中の酸素及び水素の平衡状態が良く一致していることがわかる。その結果、シャフト炉を無酸素銅の溶解炉として使用した

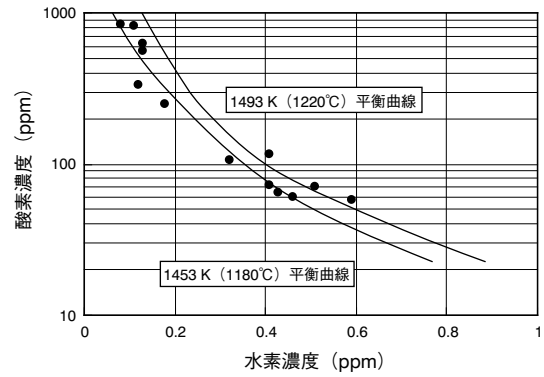


図3 溶銅中の酸素と水素とブタン燃焼空気比の関係  
Relationship between oxygen and hydrogen concentrations in molten copper

場合、溶湯中から酸素及び水素を十分に除去することが必要となる。そのため、従来の無酸素銅の溶解炉としては誘導加熱炉が用いられてきた。

### 4.2 無酸素銅に要求されるシャフト炉溶湯酸素及び水素濃度

当社で製造しているASTM規格:Grade 1の無酸素銅は、製品で酸素:2 g/ton (ppm)以下、水素:0.2 g/ton (ppm)以下を目標としている。そのため、シャフト炉溶湯に脱酸素並びに脱水素の処理を施す必要がある。そこで、今回は各々の溶湯処理の施しやすさを考慮し、シャフト炉溶湯の目標濃度を酸素:100 g/ton (ppm)、水素:1 g/ton (ppm)とし設備の構築を行った。また無酸素銅を安定して製造するためには、この溶湯を安定してシャフト炉より出湯することが必要であるが、上述のようにシャフト炉溶湯はバーナの燃焼雰囲気の影響を強く受けるため燃焼雰囲気の変動が発生すると、シャフト炉出湯溶湯の酸素及び水素濃度の変動も発生することとなる。この状態は電子管用及びASTM Grade 1レベルに供する無酸素銅の製造には好ましい状態ではない。安定した溶湯を得るためにはバーナの燃焼制御も非常に重要である。しかし、通常の加熱炉と異なりシャフト炉内では、溶解原料が刻一刻と形状を変えてバーナの前に現れることとなり、バーナ前の圧力損失を一定に保つことが困難である。その結果、バーナの空気比に微妙な変動を与えることとなる。そこで、常にこの燃焼空気比を監視し調整を行うことが必要となるが、既存のシステムでは応答性及び制御範囲に難があり、電子管用無酸素銅の製造に必要な溶湯レベルを確保するに必要となる空気比を安定して得ることは困難である。この課題解決のために、シャフト炉の各々のバーナ全て(15本)をリアルタイムで監視並びに各々の空気比等の単独制御を行うシステムを新規に構築し、目標とする溶湯レベルを安定して得ることに成功した。

そしてこれらをその後の工程でこれまでに積み上げた脱酸素及び脱水素の技術を用いて溶湯処理を施すことにより、酸素2 g/ton (ppm)以下及び水素0.2 g/ton (ppm)以下である電子管用無酸素銅の製造に成功した。

### 4.3 シャフト炉に導入した技術

今回シャフト炉を導入するにあたり、操炉の完全自動化に留意しシステムの開発を行った。その結果、原料の自動投入制御及びバーナの自動燃焼制御を確立した。特にバーナ制御に関しては、全バーナの燃焼状況を常に把握し、リアルタイムでの空

気比の自動制御及びシャフト炉出湯量に応じた燃焼量の自動制御システムを確立した。これらにより、現在、完全な自動運転を行っている。

## 5. 無酸素銅の性能評価

### 5.1 不純物成分分析結果

表1に今回製造に成功した電子管用無酸素銅の成分分析結果を示す。いずれの不純物においても良好な結果であり、ASTM: Grade1規格を大幅に上回る結果となっている。新ラインの導入に伴い特に鉄の混入が懸念されたが、溶解炉の部材材質の変更や部材の被覆により混入を限りなく無い状態に抑えることができた。また、硫黄においても非常に低い値となっており、これはシャフト炉による予熱効果が十分に発揮され、電子管用無酸素銅の製造に対し好影響を与えた特徴的な事象と考えられる。このように鉄、硫黄においては従来のもものと比較してより一層の向上が認められた。また、他の不純物に関してもこれまでと同等レベルのものを得ることができた。

### 5.2 酸素・水素分析結果

表1のように酸素、水素においてもいずれも目標とした2 g/ton (ppm) 以下及び0.2 g/ton (ppm) 以下を達成する結果となった。酸素は従来のもとのほぼ同等であるが、水素は新ラインの溶湯処理効果の向上により従来のものに比較し含有量が下がり良好なものを得る結果となった。なお酸素の分析は、JISの酸素定量方法として不活性ガス溶融-赤外線吸収法<sup>6)</sup>で実施した。

### 5.3 鑄塊密度

鑄塊密度も従来8.930 g/cm<sup>3</sup>に比較して今回8.932 g/cm<sup>3</sup>と向上している。通常、密度は凝固状態に変化が無ければ気泡等欠陥存在の可能性を示すものであるが、今回の比重の向上は5.2で示したようにガス成分が少なくなっていることから裏付けられる。必然的にガス放出特性も向上する結果となった。

### 5.4 水素脆化試験結果

電子管用無酸素銅として最も重要な特性である、水素気流中での加熱試験結果を図4に示す。今回は鑄塊で実施した。JISでは1123 K (850℃) × 30分との規定があるが、さらに過酷な状態を想定して1273 K (1000℃) × 30分の加熱を行い、ミクロ組織中の鑄塊へのボイドの発生有無を確認したが、いずれにおいてもボイドの発生は無く水素脆化は発生しない結果となった。また、繰り返し曲げ試験においても15回以上とこれまでと同等の良好な結果が得られた。

### 5.5 機械的特性

図5に高加工率 (red.95%) 及び低加工率 (red.9.6%) での従来ライン並びにシャフト炉ラインでの無酸素銅の焼鈍軟化特性を示す。いずれにおいても、これまでの無酸素銅に比較して差異は認められなかった。図6に示すように各温度帯域においても結晶粒度の成長状況に変化は認められなかった。

### 5.6 残留抵抗比

ヘリウム液化温度 (4 K, -269℃) と常温における電気抵抗の比を残留抵抗比 (residual resistivity ratio: RRR) と言い、低温での電気伝導度の良好性を示す指標として超電導等の特殊用途では重要な特性となっている。この指標においても、超電導

表1 無酸素銅の不純物比較表  
Comparison table of impurities in oxygen-free copper

鑄塊番号	RRR	Cu %	不純物 (上限, ppm)																E.C. I.A.C.S%	
			酸素	水素	P	S	Ag	Pb	Sn	Fe	Ni	Bi	As	Sb	Se	Zn	Te	Hg		Cd
C1020		≥99.96	NS																≥100	
C1011:電子管用無酸素銅	NS	≥99.99	10	NS	3	18	NS	10	NS			10	NS	10	1	10	1	1	≥101	
ASTM Grade1		≥99.99	5	NS	3	15	25	5	2	10	10	1	5	4	3	1	2	NS	1	≥101
従来材	300	≥99.99	<2	<0.3	<1	4	10	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	≥101
シャフト炉材	≥350	≥99.99	<2	<0.2	<1	<1	8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	≥101

NS: 規格なし



(a) 1123 K (850℃) 水素脆化試験結果  
Hydrogen embrittlement test at 1123 K

(b) 1273 K (1000℃) 水素脆化試験結果  
Hydrogen embrittlement test at 1273 K

図4 水素脆化試験結果  
Results of hydrogen embrittlement test



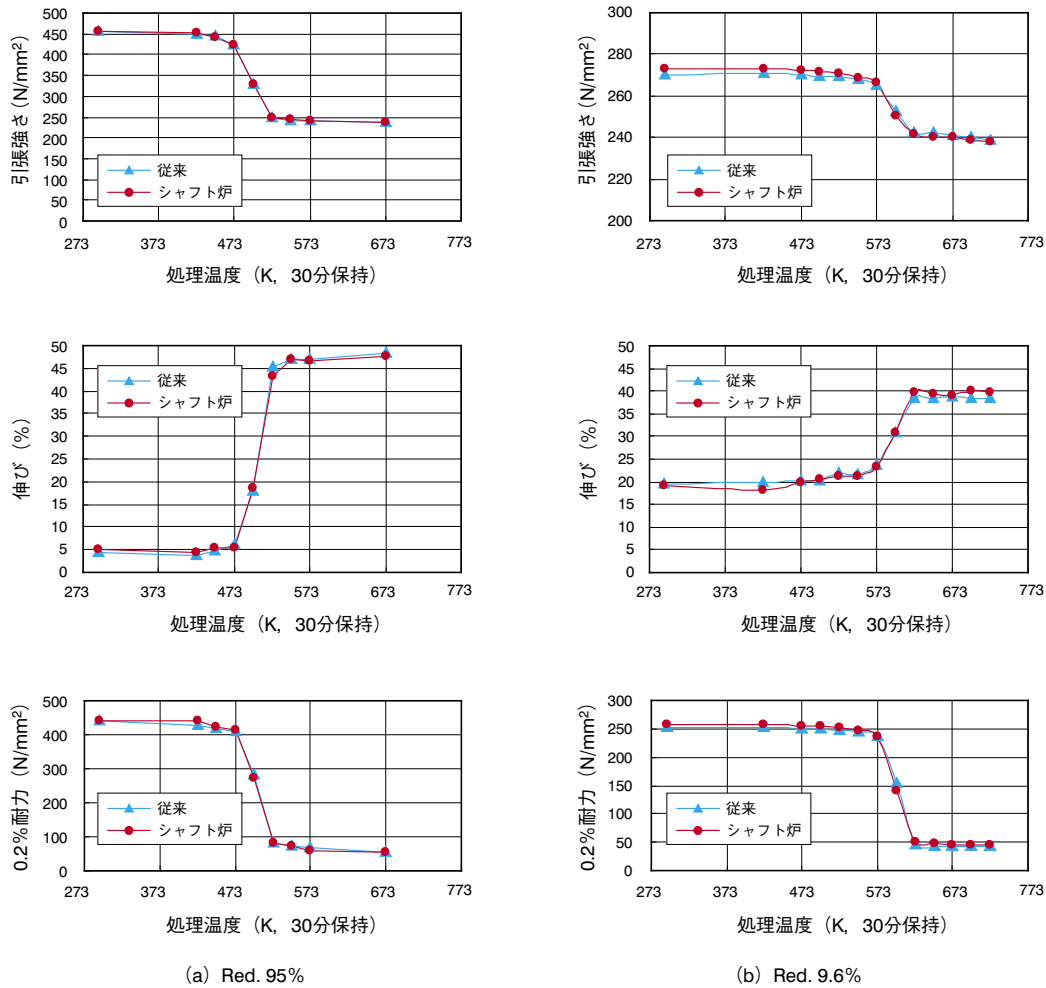


図5 高低加工率による無酸素銅の焼鈍軟化特性  
Annealing properties of oxygen-free copper with high and low reductions

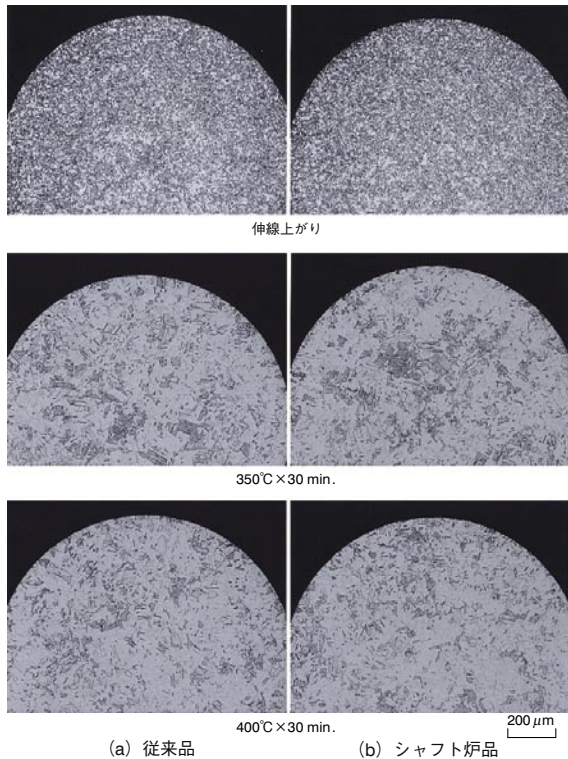


図6 焼鈍前後での断面組織  
Metallographic structures of oxygen-free copper before and after annealing

用途として必要とされる350以上を超えるRRR:最大503を得た。銅中に不純物が混入すると濃度に応じ導電率が下がるが、この結果は不純物が非常に少ないことを示している。

## 6. 省エネルギーの成果

省エネルギー効果を、図7に示す。従来ラインでは、溶解に主に電気を用い誘導加熱により溶解を行っていた。一方、今回のシャフト炉は、溶解の熱源としてガスバーナを使用している。そのため直接の原単位の比較は困難であるので、原油換算し比較を行った。通常生産量で比較を行うと、本設備単体において従来原油換算原単位0.102 kL/tonに対しシャフト炉ラインにおいては0.090 kL/tonと約10%のエネルギー削減効果があった。また、当事業所においては年1%の削減を目指し活動を行っているが、本設備による削減効果を事業所全体の原単位と比較すると、原油換算原単位において1.3%の使用エネルギーの削減効果があったこととなる。

## 7. おわりに

省エネルギー対策の一環として、無酸素銅製造ラインへシャフト炉の導入を行った。開発目標であった、JIS電子管用及びASTM Grade1の無酸素銅の製造に成功した。開発した無酸素銅は、酸素、水素及び不純物レベルにおいて良好であり、残留

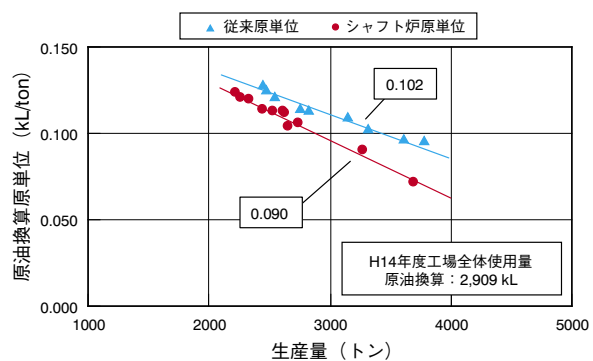


図7 従来ラインとシャフト炉ラインの原単位の比較  
Comparison of primary energy unit between the conventional line and the shaft furnace line

抵抗比350以上を達成し、特殊用途である超電導用としても使用可能であることが確認された。また、その他機械的特性等においては、これまでの無酸素銅の特質と変わることがなく良好な無酸素銅を得ることができた。省エネルギーにおいても原油換算原単位において工場単体で10%の削減に成功した。

最後に、開発に際しご協力を頂いた関係各位に感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) JIS H 3510 C1011
- 2) ASTM B-170
- 3) S. Otsuka and Z. Kozuka: Metall. Trans. B, **12B** (1981), 501.
- 4) 加藤栄一, 折茂尚夫: 日本金属学会誌, **33** (1969), 1165.
- 5) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon, (1979).
- 6) JIS H1067