

文章编号: 1004-0609(2003)05-1071-06

## 热型连铸单晶铜的性能<sup>①</sup>

丁雨田<sup>1</sup>, 许广济<sup>1</sup>, 郭法文<sup>1</sup>, 寇生中<sup>1</sup>, 兰晔峰<sup>1</sup>, 丁宗富<sup>1</sup>, 刘广林<sup>2</sup>, 封存利<sup>2</sup>, 杨新山<sup>2</sup>

(1. 甘肃理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;

2. 焦作市森格高新材料有限责任公司, 焦作 454001)

**摘要:** 利用自制的热型连铸设备生产了单晶铜棒材, 对其铸态、冷加工态、退火态的力学性能与电学性能进行了系统的测试与研究。结果表明: 和多晶铜相比, 单晶铜在铸态时具有良好的塑性和较低的电阻率, 并具有优异的室温延展性, 其延伸率可达6100%以上; 冷拉拔加工后单晶铜表现出更大的加工硬化现象, 但采用合理的退火工艺可使其加工硬化得到缓解。

**关键词:** 热型连铸; 单晶铜; 延展性; 电阻率

**中图分类号:** TG 249

**文献标识码:** A

随着电子工业和通信技术的迅猛发展, 超细、高保真传输导线的用量不断增加, 对导体金属的性能提出了越来越高的要求。普通多晶铜材已经难于满足这种要求, 单晶铜材由于消除了横向晶界, 使其具有良好的保真性能, 因而具有广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>。超微细铜线(直径小于0.05 mm)的市场需求也在逐年增大, 但由于其加工难度大, 对原材料的要求比较高。目前国内电缆行业拥有低氧铜杆的连铸连轧生产线, 也有浸涂成型和上引法的无氧铜杆生产线, 所产出的铜杆其内部组织不均匀, 细线拉制非常困难。在采用1800 m/min以上的拉丝速度时, 国外先进技术拉制1 kg  $d0.02$  mm的铜丝最多断头一次, 而我国拉制规定长度的 $d0.04$  mm以下的铜线时较困难, 尤其是很难拉制规定长度的 $d0.02$  mm及以下的铜丝, 有的虽已制造成漆包线产品, 但在用户引进的高速绕线或自动嵌线设备上应用时, 也因材料韧性较差而容易断线。Yoshiharu等<sup>[3]</sup>比较了定向凝固与非定向凝固铜杆在拉制 $d0.02$  mm的超微细线时的拉丝性能, 见表1。由图8可以看出, 具有定向凝固组织的铜杆表现出优越的拉丝性能。热型连铸技术是一种工程化的定向凝固技术<sup>[4-9]</sup>, 应用此项技术可以生产长度不受限制的单晶铜杆。单晶铜材以其良好的塑性, 在超微细线加工方面具有较大的优势, 无疑可为超微细丝的生产提供优质铜杆。虽然单晶铜杆在生产上述材料时具有明显的优势, 但目前单晶铜还很少得到应

用, 关于其加工工艺也少有报道, 因此对单晶材料的性能和深加工工艺进行系统的研究已经迫在眉睫。

表1 定向凝固和非定向凝固铜合金的拉丝性能

Table 1 Wiredrawing properties of unidirectionally and non-unidirectionally solidified copper alloys

Cu alloy	Unidirectionally or not	Mass of breaking of wire in wiredrawing/ (g · s <sup>-1</sup> )	Mass of breaking of wire in wirecurling/ (g · s <sup>-1</sup> )
99.99%Cu	Yes	1010	900
Cu-0.1%Ag	Yes	1530	830
Cu-0.1%Sn	Yes	1400	1010
99.99%Cu	No	210	150
Cu-0.1%Ag	No	540	320
Cu-0.1%Sn	No	400	400

## 1 实验

单晶铜铸态试样在自制的横引式热型连铸设备上制备<sup>[10]</sup>, 连铸速度为20 mm/min, 所得铸棒的直径为6 mm。以制备的单晶铜铸棒为原材料, 在拉丝机上进行冷拉拔, 中间不进行退火处理, 最终得到不同压下率的单晶铜试样。静拉伸试验在AG-10TA万能试验机上进行, 标距100 mm。退火试验在管式炉中进行, 为防止试样氧化而通氩气进行保护。试样电阻在QJ36型四点式双臂电桥上进行测

① 基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(ZS981-A22-055-C)

作者简介: 丁雨田(1962-), 男, 教授, 博士

通讯联系人: 丁雨田, 教授, 博士; 电话: 0931-2757285; E-mail: dingyt@gsut.edu.cn

收稿日期: 2002-09-15; 修订日期: 2002-12-02

量, 标距为 200 mm。为便于分析比较, 对国内某厂采用上引法生产的普通多晶铜试样在相同试验条件下进行了性能测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 铸态单晶铜的性能

表 2 所列为本研究中单晶铜杆性能实测值、国际标准 ISO4738—1982(E)、国标 GB3951—89、美国南线公司铜线杆实测值及国内某厂生产的铜线杆实测值。从表中可以看出, 单晶铜杆的各项性能均高于国标、国际标准, 也优于国内外厂家生产的非定向凝固组织铜线杆。

图 1 所示为单晶铜与多晶铜静拉伸断口形貌。由图 1(a)可见, 单晶铜铸棒的断口具有明显的塑性变形特征, 其断口呈扁尖状。这种扁尖状断口的形成主要是单晶铜中的滑移系沿最大切应力方向滑移所致。而图 1(b)中多晶铜的断口则基本为圆形。从断口的特征来看, 两者都属于韧性的剪切型断口, 只是单晶试样表现出完全的延性断裂, 断口收缩剧烈, 在断口上仍有明显的滑移线特征。而多晶试样当断口收缩至一定程度后, 各晶粒协调变形更加困难, 需要的应力更大, 进一步变形会在心部出现微观孔洞, 随后聚集长大, 形成纤维状断口, 在宏观上表现为多晶试样的延伸率和断面收缩率都比单晶试样的小得多。

静拉伸试验中发现: 单晶铜铸棒不仅在铸态时具有光滑的表面, 即使在静拉伸试验后, 仍能保持光滑的表面; 而多晶铜棒在拉伸变形以后, 表面变得非常粗糙, 并呈现一定的竹节状(图 2)。这是多晶铜与单晶铜试样经过拉伸变形后在形貌上的显著区别。所谓竹节试样, 即由许多短的单晶联结而成, 其晶界接近垂直于拉伸轴方向。在拉伸变形以

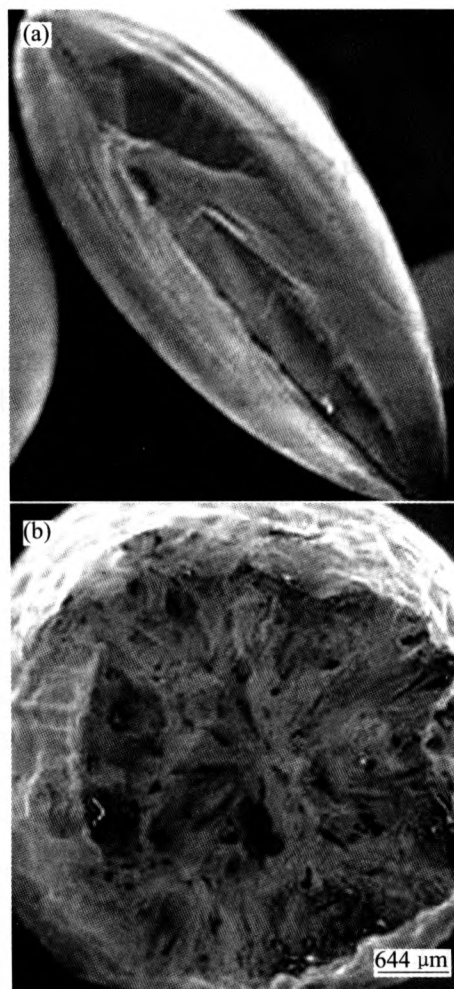


图 1 单晶铜(a)与多晶铜(b)静拉伸断口形貌  
Fig. 1 Tensile fractographs of single crystal copper(a) and polycrystalline Cu(b)

后, 每一晶粒中靠近晶界的区域都产生一个劈形区, 在此区域内滑移未发生, 而晶粒内部都已发生滑移, 因为两个晶粒取向不同, 滑移系统也不同, 滑移从一个晶粒过渡到另一个晶粒存在困难, 导致

表 2 铜杆性能比较

Table 2 Properties of copper rods

Standard or product	Diameter/mm	Elongation/%	Resistivity/( $10^{-8} \Omega \cdot m$ )	Conductivity(IACS)/%	TTF
GB3951—89	8	$\geq 35$	$\leq 1.7241$	$\geq 100$	
ISO4738—1982(E)	8	$\geq 30$	$\leq 1.7241$	$\geq 100$	
GRADE A in American Southwire <sup>[11]</sup>	8	$> 30$		$\geq 101$	$> 50$
TG-1 in factory of China	8	$\geq 40$	$\leq 1.707$	$\geq 101$	45~55
Single crystal Cu in this research	6	$\geq 65$	$\leq 1.680$	$\geq 102$	$> 110$

TTF—Torsions to failure

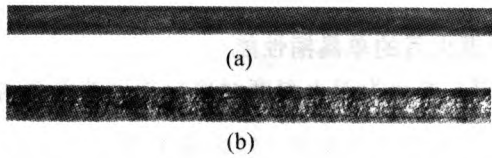


图 2 单晶铜(a)与多晶铜(b)静拉伸试样宏观形貌

Fig. 2 Macrostructures of single crystal Cu(a) and polycrystalline Cu(b) after tension

滑移不能连续发展下去。而单晶铜棒由一个晶粒组成, 在塑性变形时, 沿拉伸方向发生均匀的塑性变形, 表面仍然保持平滑。

单向扭转值 TTF 是考核铜杆拉丝时可拉性的常用指标<sup>[12]</sup>。测试时, 一端固定, 另一端夹持, 进行塑性扭转, 直到断裂, 断裂时的扭转圈数即为 TTF 值。此值越大, 可拉性越好。因为试件塑性变形时, 裂纹在不利的部位成核, 然后长大, 最后失稳、断裂, 铜杆内的外来夹杂物、第二相、疏松等缺陷都是裂纹成核的潜在部位, 它们所占体积分数越大, 或者在局部越集中, 则 TTF 值越小。单晶铜杆和多晶铜杆的单向扭转试验测试表明, 单晶铜杆的 TTF 值为 115, 而多晶铜杆的 TTF 值不超过 50, 证明单晶铜杆具有优良的可拉性, 可用来拉制超微细铜线。图 3 所示为单晶铜与多晶铜扭转试样宏观形貌比较, 可见多晶铜试样在扭转后, 表面变得非常粗糙, 而单晶铜试样仍保持光洁的表面, 而且由于扭转圈数多, 表面成为螺纹状。由于扭转试验时, 试样截面上的应力分布不同, 在表面部位最大, 中心部位最小, 因此扭转试验对于试样的体积缺陷不敏感, 但对表面缺陷非常敏感。多晶铜杆在扭转后其粗糙的表面说明了存在较多的表面缺陷, 而单晶铜试样在扭转以后表面比较光滑, 其表面缺陷要远远少于多晶铜试样的, 也就是说单晶铜杆的可拉性优于多晶铜杆的。

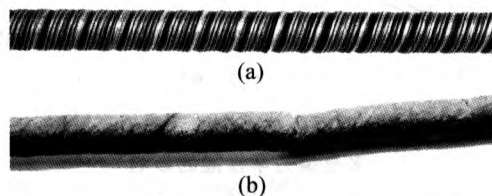


图 3 单晶铜(a)与多晶铜(b)扭转试样宏观形貌

Fig. 3 Macrostructures of single crystal Cu(a) and polycrystalline Cu(b) after torsion

## 2.2 冷加工后单晶铜性能

图 4 所示为在室温下单晶铜和多晶铜的轧制性能。由图 4 可知, 单晶铜的延伸率( $\delta = (d_0 - d)/d$ ,  $d_0$  为试样轧制前的厚度,  $d$  为试样轧制后的厚度)达到 6 100%, 且边缘处无轧制裂纹; 而多晶铜其延伸率达到 1 400% 时就在边缘产生明显的裂纹(见图 5), 证明单晶铜具有室温超塑延展性。单晶铜的这种

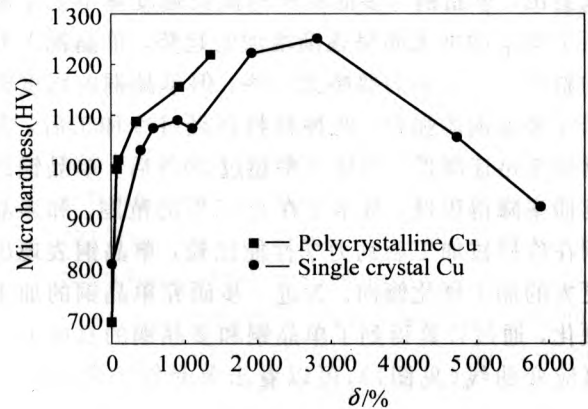


图 4 单晶铜和多晶铜的微观硬度随冷轧变形量的变化曲线

Fig. 4 Microhardness variations with deformation degree of cold rolling for single crystal Cu and polycrystalline Cu

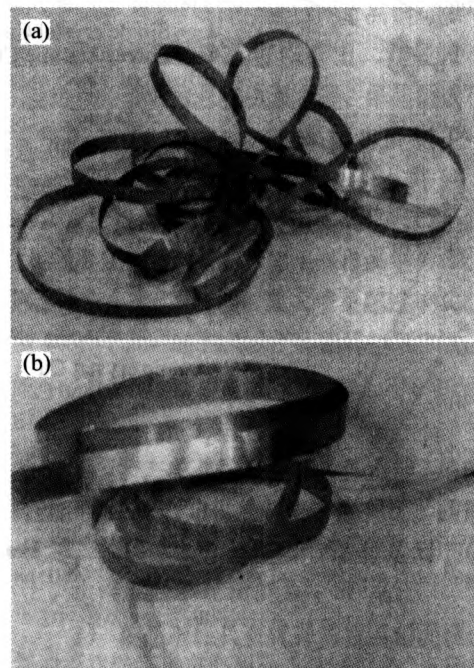


图 5 室温下冷轧后单晶铜(a)和多晶铜(b)的宏观形貌

Fig. 5 Macrostructures of single crystal Cu(a) and polycrystalline Cu(b) after cold rolling at room temperature

性能使其成为轧制法生产超薄铜箔优良的原材料。同时,由图4还可以看出,单晶铜在室温轧制时,当延伸率超过一定值后,不仅未产生加工硬化现象,而且表现出加工软化现象,这可能与单晶铜轧制时的动态回复有关。

图6所示为单晶铜与多晶铜冷拉拔加工后在不同压下率 $\varphi$ ( $\varphi=(S_0-S)/S_0$ ,  $S_0$ 是拉拔前的试样面积,  $S$ 是拉拔后的试样面积)时的拉伸性能比较。可以看出,单晶铜与多晶铜棒的抗拉强度基本上是随压下率 $\varphi$ 的增大而呈逐渐增加的趋势,单晶铜上升的斜率较多晶铜的要略大一些,但单晶铜的强度略低于多晶铜的强度。两种材料在经过冷加工后,其延伸率迅速降低。当压下率超过30%后,单晶铜的延伸率降得很低,基本上在0~5%的范围。和多晶铜在冷拉拔加工后的力学性能比较,单晶铜表现出更大的加工硬化倾向。为进一步研究单晶铜的加工硬化,通过计算得到了单晶铜和多晶铜的真应力-真应变曲线(见图7),可以看出单晶铜的曲线斜率

较多晶铜的大,说明单晶铜的加工硬化更大。

### 2.3 退火后的单晶铜性能

图8所示为退火温度对冷拉拔后的单晶铜与多

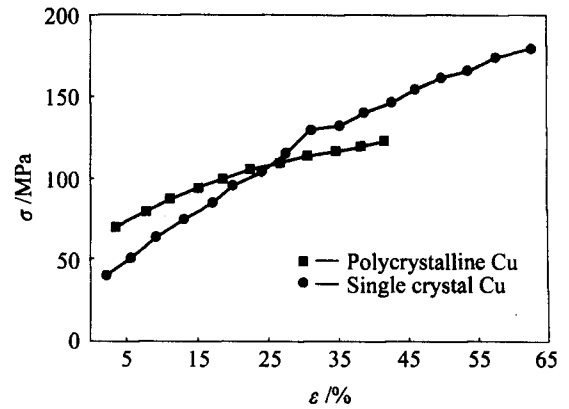


图7 单晶铜和多晶铜的真应力-真应变曲线

Fig. 7 True strain vs true stress for single crystal Cu and polycrystalline Cu

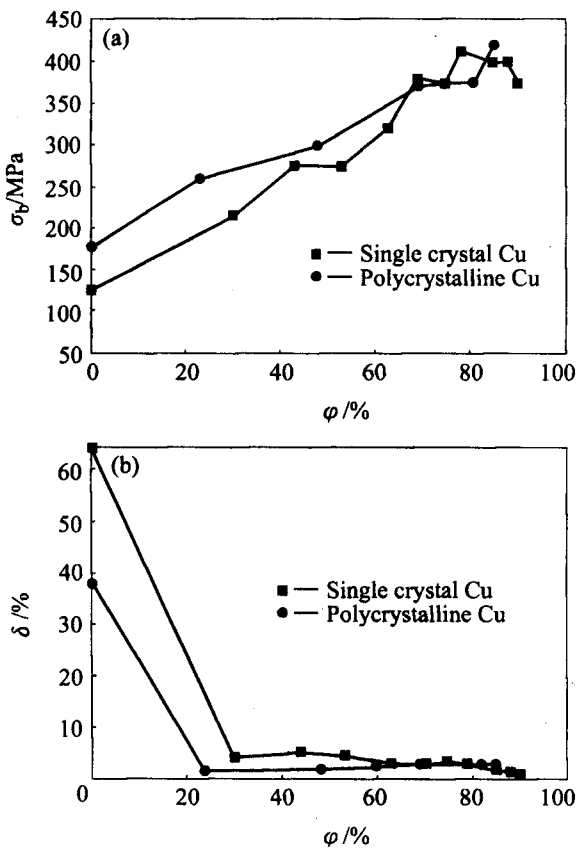


图6 单晶铜与多晶铜冷拉拔态的力学性能

Fig. 6 Tensile strength (a) and elongation (b) variations with deformation degree of cold drawing for single crystal Cu and polycrystalline Cu

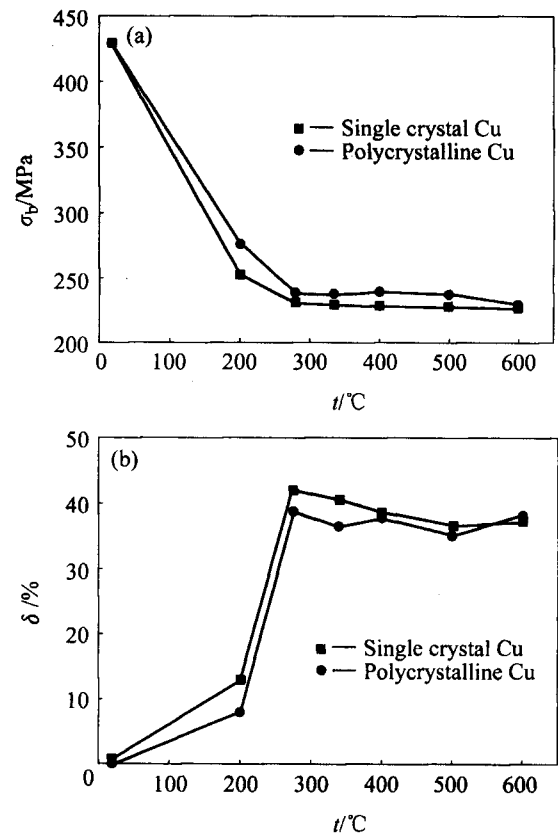


图8 退火温度对冷拉拔后的单晶铜与多晶铜力学性能的影响

Fig. 8 Effects of annealing temperature on tensile strength (a) and elongation (b) for single crystal Cu and polycrystalline Cu after drawing (deformation degree of cold drawing 80%)

晶铜力学性能的影响。由图8可以看出,经过200℃退火,抗拉强度明显下降,单晶铜试样的抗拉强度降到了250 MPa,多晶铜也降到了280 MPa。280℃退火后两试样的抗拉强度进一步下降到230 MPa,在更高温度退火时,强度变化已经不明显。与强度变化相对应,冷加工态单晶铜与多晶铜的延伸率在室温时较低,最大值不超过5%,单晶铜试样在经过200℃退火后,其延伸率超过了10%,而在280℃退火后,则达到了40%。在高于340℃退火时,延伸率略有下降。多晶铜试样的变化趋势与此相似,但是延伸率低于单晶铜的。

### 3 结论

1) 铸态单晶铜棒在静拉伸性能、单向扭转性能(TTF)、导电性能等多方面都比多晶铜铸棒优越,其延伸率可达65%,TTF值达到110以上,电阻率低于 $1.68 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 。

2) 单晶铜棒具有优异的室温延展性,其延伸率可达6100%以上,而在边缘不产生任何裂纹。

3) 冷拉拔加工后,和多晶铜相比,单晶铜表现出更大的加工硬化现象,但经过高于200℃退火后,单晶铜的加工硬化现象基本可以消除。

### REFERENCES

- [1] 范新会,严文. 高保真单晶金属线材的研究进展及应用前景[J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23(1): 62-65.  
FAN Xin-hui, YAN Wen. Development and prospect of single crystal metal wire with high fieldity [J]. Ordnance Materials Science and Engineering, 2000, 23(1): 62-65.
- [2] 李民权. 我国电线电缆行业的现状及对铜原料的要求[J]. 世界有色金属, 1998(12): 41-43.  
LI Ming-quan. The current situation of electric wire and cable in China and its request to copper [J]. World Nonferrous Metals, 1998(12): 41-43.
- [3] Yoshiharu M, Akira I, Masato K. Cu and Cu-alloy ingot for wiredrawing super extra fine wire [P]. JP 64-079354, 1989.
- [4] Ojno A. Development of advanced materials by the OCC process [J]. Light Metal, 1989, 39(10): 735-740.
- [5] 许振明,李丽,李建国,等. 连续铸造铜单晶的晶体取向与竞争生长[J]. 人工晶体学学报, 1999, 28(2): 188-192.  
XU Zhen-ming, LI Li, LI Jian-guo. Orientation and competitive growth of single crystal copper by continuous casting [J]. Journal of Synthetic Crystals, 1999, 28(2): 188-192.
- [6] 许振明,李建国,耿关祥,等. 连续铸造铜单晶棒材的工艺参数与性能[J]. 人工晶体学学报, 1998, 27(3): 281-286.  
XU Zhen-ming, LI Jian-guo, GENG Guan-xiang, et al. Technologic parameter and properties of copper single crystal by continuous casting [J]. Journal of Synthetic Crystals, 1998, 27(3): 281-286.
- [7] 许振明,李金山,李建国. 连铸铜单晶工艺参数的匹配及其对铸棒表面质量和组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(S1): 221-228.  
XU Zhen-ming, LI Jin-shan, LI Jian-guo. Matching of technological parameters and its effect on surface quality and cast structure of copper single crystal rod during continuous casting [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(S1): 221-228.
- [8] 范新会,李建国,付恒志. 单晶连铸铝线材的导电性能[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 87-90.  
FAN Xin-hui, LI Jian-guo, FU Heng-zhi. Electrical property of CCSC aluminum wire [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 87-90.
- [9] 余业球,黎沃光,陈先朝. CuAlNi形状记忆合金的热型连铸[J]. 特种铸造及有色合金, 2001(12): 20-22.  
YU Ye-qiu, LI Wo-guang, CHEN Xian-ming. CuAlNi wire made by heated mold continuous casting process [J]. Special Casting and Nonferrous Metals, 2001(12): 20-22.
- [10] 丁雨田,许广济,阎威武. 热型连铸Al单晶线材的组织演化研究[J]. 机械工程学报, 2000, 36(9): 41-43.  
DING Yu-tian, XU Guang-ji, YAN Wei-wu. Study of evolvement of forming single crystal Al wire by heated mould continuous casting [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2000, 36(9): 41-43.
- [11] 沈家刚. 铜线生产中断线原因、类型的分析及防范[J]. 电线电缆, 2001(2): 3-7.  
SHEN Jia-gang. Cause and categories of wire breakage and its prevention in copper wire drawing [J]. Electric Wire and Cable, 2001(2): 3-7.
- [12] 娄燕雄,刘贵材. 有色金属线材生产[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1999. 120-123.  
LOU Yan-xiong, LIU Gui-cai. Nonferrous-metal Wire Production [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1999. 120-123.

## Properties of single crystal copper produced by heated mould continuous casting

DING Yu-tian<sup>1</sup>, XU Guang-ji<sup>1</sup>, GUO Fa-wen<sup>1</sup>, KOU Sheng-zhong<sup>1</sup>, LAN Ye-feng<sup>1</sup>,  
DING Zong-fu<sup>1</sup>, LIU Guang-lin<sup>2</sup>, FENG Cun-li<sup>2</sup>, YANG Xin-shan<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory on Advanced Nonferrous Materials,  
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Jiaozuo Senge High Performance Materials Ltd Co, Jiaozuo 454001, China)

**Abstract:** The mechanical and electrical properties of as-cast, as-drawing and as-annealing single crystal copper prepared with self-made heated mould continuous casting apparatus were studied. Compared with polycrystalline Cu, the as-cast single crystal copper shows better plasticity and extensibility, and has a lower electricity resistance. Its elongation of cold rolling can reach 6100% without any cracks in the edges. The single crystal copper exhibits more serious work hardening in wiredrawing. The plasticity and electricity resistance of as-drawing single crystal copper can be resumed after being annealed.

**Key words:** heated mold continuous casting; single crystal copper; extensibility; electric resistivity

(编辑 杨 兵)