

热型连铸准单晶铜杆的工艺及性能

王东岭¹, 苏勇¹, 陈翌庆¹, 刘伟¹, 熊小兵², 叶东皇²

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; 2. 安徽科汇铜合金材料加工工程有限公司, 芜湖 241009)

摘要: 利用现有的水平连铸设备, 改冷铸型为加热铸型, 并在此基础上对电解铜(纯度 99.95%)进行了水平连铸试验。在纯铜热型连铸过程中, 当铸型出口温度为 1135 °C、拉铸速度为 74 mm/s、冷却距离为 20 mm 时, 能够拉铸出准单晶铜棒材。试验后对准单晶铜的电阻率和力学性能进行了测试分析, 结果表明: 与国家标准纯铜线 T2M 相比, 准单晶铜的电阻率与国家标准相当; 准单晶铜的抗拉强度与国家标准相比降低了 26.6%, 伸长率最大增加了 76%。因此, 准单晶铜具有较优异的塑性加工性能和较低电阻率, 并且生产率较高。

关键词: 热型连铸; 准单晶铜; 工艺参数; 准单晶铜性能

中图分类号: TG146.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-8192(2010)01-0058-05

Technology and Properties of Quasi-single Crystal Copper Produced by Heated Mould Continuous Casting

WANG Dong-ling¹, SU Yong¹, CHEN Yi-qing¹, LIU Wei¹,
XIONG Xiao-bing, YE Dong-huang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China;
2. Anhui Kehui Copper alloy Material Processing Engineering Co. Ltd, Wuhu 241009, Anhui, China)

Abstract: Changing chill mould for heated mould, the quasi-single crystal copper rod was cast by horizontal heated mould continuous casting equipment with electrolytic copper as raw material (purity 99.95%). During the heated mould continuous casting, the quasi-single crystal copper rod can be produced with optimized processing parameters, such as mould outlet temperature of 1135 °C, drawing velocity of 74 mm/s, cooling distance of 20 mm. The resistivity and mechanical properties of the quasi-single crystal copper were studied after the experiment. Compared with red copper rod, it is shown that the resistivity of the continuous cast quasi-single crystal copper rod correspond to GB and the tensile strength of the continuous cast quasi-single crystal copper rod decrease by 26.6%, while the elongation increases by upto 76%. The continuous cast quasi-single crystal copper rods have excellent properties for cold working, lower resistivity, and higher productivity.

Key words: heated mould continuous casting; quasi-single crystal copper; processing parameters; properties of quasi-single crystal copper

热型连铸技术是将定向凝固技术和传统的连铸技术结合为一体的先进的制造技术, 可用来生产长度不受限制的定向凝固的单晶和准单晶的金属型材^[1,2]。单晶铜线材用作信号线可以提高信号传递

的清晰度和保真度, 这些产品已经广泛应用到通信和音响业中, 并且单晶铜杆的各项性能指标均优于非定向凝固组织的铜杆, 应用于更为广泛的领域^[3]。目前, 有关热型连铸铜单晶的研究多趋向于理论纯

作者简介: 王东岭, (1985-), 男, 在读硕士研究生。

通讯作者: 苏勇, 教授, 博士。电话: 0551-2904636, E-mail: wangdongling_0103@163.com

单晶,例如:工艺参数对固液界面的影响、单晶铜性能的研究、铜单晶的组织化过程,同时也对铜单晶连铸过程中固液界面的位置和形状进行了数值模拟^[4]。国内单晶铜的研究主要是在试验室内,也有极少数的厂家能生产单晶铜,但是生产速度也极其缓慢,不能满足市场对大量优质铜杆的需求。因此,研发性能介于单晶铜杆和非定向凝固组织的铜杆之间的优质铜杆,寻求制备优质铜杆的最佳工艺参数来满足市场对大量优质铜杆的需求,具有一定的现实意义。准单晶铜是指内部组织致密、无缺陷、表面质量良好、横截面上有2~4个晶粒性能优异的柱状晶材料。本文研究了热型连铸准单晶铜杆的生产工艺,并对准单晶铜杆的性能进行了测试。

1 试验过程

纯度为99.95%的电解铜放入中频熔铜炉熔化,随后铜液倒入工频保温炉中保温1 h,同时打开铸型加热系统对铸型进行加热,待铸型达到设定温度后,打开冷却系统,插入 $\phi 8$ 的紫铜引锭杆,并同时打开保温炉和铸型间的阀门,启动牵引机调整连铸工艺参数开始热型连铸试验。试验结束后,采用4XB E金相显微镜对各个参数下生产的铸棒进行金相分析;为了确定热型连铸线材的生长面及其生长方向,对部分铸棒的横截面进行了XRD衍射分析,试验设备为D/Max-rB X射线衍射仪;加工铸棒尺寸成 $\phi 7 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$,用QJ19型四点式双臂电桥(精度为 $10^{-6} \Omega$)对部分试样进行电阻测试;拉伸试验是在CMT-5105微机控制电子万能试验机(试验级别为0.5级)进行的,拉伸铸棒尺寸为 $\phi 5 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$,拉伸速度为3 mm/min,温度为20 °C,本文主要测试Cu试样的抗拉强度和伸长率。

2 试验结果及讨论

在分析过程中,选择冷型连铸普通紫铜杆(铸棒d)与热型连铸的准单晶铜相对比,铸棒的工艺参数如表1所示:

表1 铸棒的工艺参数

Table 1 The technological parameters of casting rod

	铸型温度/°C	拉伸速度/mm·min ⁻¹	冷却距离/mm
铸棒 a	1135	74	20
铸棒 b	1135	37	40
铸棒 c	1135	37	空冷
铸棒 d	—	—	—

2.1 金相显微组织的分析

图1是不同工艺参数下所制备铸棒的显微组织。图1(a)、图1(b)是铸棒a的显微组织,从图1(a)中可清晰看到3~4个大的柱状晶组织,为准单晶铜;从图1(b)可以看出,杆坯中心组织与边部组织明显不同,且两种组织的界限分明,这可能与拉铸速度较快,破坏了单向传热条件有关。适当的调整工艺参数,如降低拉伸速度,完全可以进行单晶的生产。从图1中还可以看到,杆坯内部夹杂很少,但气孔较多,这与熔铸时铜水保温时间过长以及未加入除气剂有关。纯铜在大气中熔炼时极易吸氢和氧化,在熔炼过程中通常采用木炭做覆盖剂,但有报道^[5]认为,木炭可有效脱氧,但不能防止铜液吸氢。在纯铜的热型连铸过程中,纯铜长时间在高温下保持液态,需要一种致密的覆盖剂,而木炭呈颗粒状,难于致密覆盖铜液。赵干^[3]等人在试验中用钠钙玻璃作覆盖剂、用Cr做除氧剂收到了较好的保护除气作用。在铜液的熔化过程中,由均匀分散的固体颗粒所构成的松散多孔玻璃,在较短时间内转变为软化粘态或液态形式时,覆层的厚度减小,密度增大,多孔性急剧降低,形成了不透气的致密保护膜覆盖在铜液表面,从而起到很好的保护作用。

图1(c)、图1(d)是铸棒b的显微组织。从图1(c)中可见,在此条件下获得的杆坯内部组织也为3~4个大的柱状晶组织,但在图1(d)中可观察到柱状晶的生长方向是多方向的,而非沿纵向生长;与铸棒a相比,铸棒b的拉铸速度降低、冷却距离增加,总体上冷却强度却降低了,这说明冷却距离对热型连铸准单晶形成的影响比拉铸速度要大。

图1(e)、图1(f)是铸棒c的显微组织。与铸棒b相比,把水冷改成空冷,从图中可看出,此试验条件下获得的杆坯内部组织与准单晶铜的组织明显不同,为细小的多晶组织。这是由于自然冷却条件下,冷却强度极低,没有形成单向的温度梯度来满足准单晶铜形成的条件,得不到准单晶铜的定向凝固组织,可见冷却系统是实现准单晶连铸的前提。

2.2 铸棒的XRD图谱分析

为了确定准单晶铜线材的生长面及其生长方向,图2为不同工艺参数下所制备的铸棒横截面的XRD图谱。从铸棒d的XRD图谱,可看出普通紫铜杆横截面内晶粒的取向较为杂乱;铸棒c与铸棒d的XRD图谱没有明显的差别,这说明虽然铸型的温度为1135 °C,但是空冷条件下,冷却强度极低,没有形成单向的温度场,所以没有形成准单晶的组织;与铸棒d的XRD图谱相比较,铸棒a横截面的

XRD 图谱中(200)晶面的衍射峰明显加强,(400)晶面的衍射峰也有所加强,而(111)晶面的衍射峰明显减弱,(220)晶面、(311)晶面和(222)晶面的衍射峰逐渐被淘汰至完全消失,横截面含有铜的(100)晶面二级衍射峰(200)和四级衍射峰(400),说明横截面上的所有晶粒取向都是与(100)晶面垂直的 $\langle 100 \rangle$

方向。铸棒 a 图谱中(111)晶面的衍射峰的存在是由于单晶程度不高,(111)晶面的衍射峰较强,热型连铸后也难以完全消除。热型连铸技术所制备的准单晶铜线材的择优生长晶面为(100),生长方向为与之相垂直的 $\langle 100 \rangle$ 晶向^[6]。

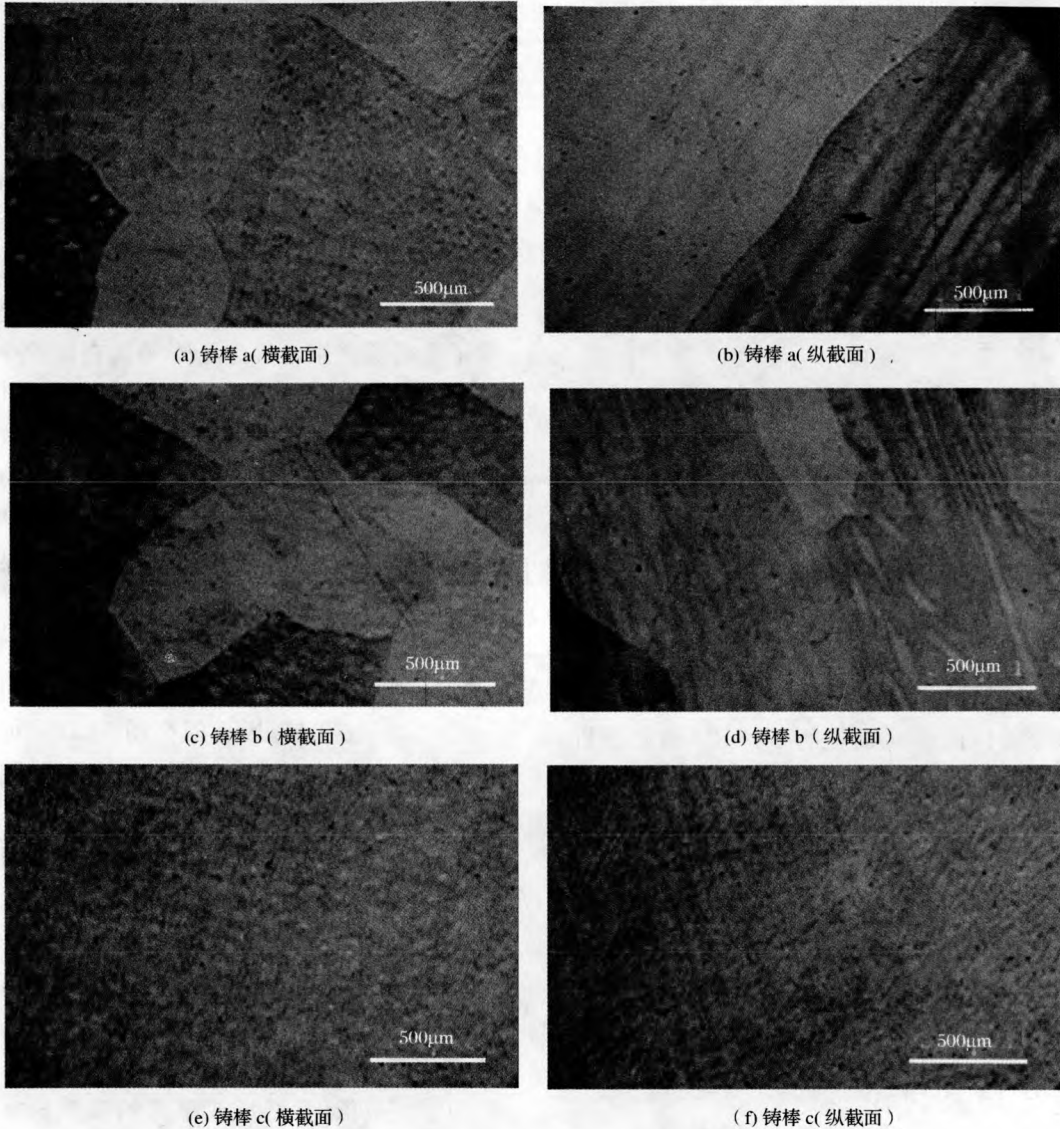


图 1 不同工艺参数下铸棒的显微组织

Fig. 1 The microstructures of casting rods under the different technological parameters

2.3 准单晶铜杆的性能测试

2.3.1 准单晶铜杆的电学性能

采用国家标准^[7] GB/T14953—94 中 T2M 较高级 5.0 的电阻率与热型连铸所制备的准单晶铜铸棒的电阻相比较,各铸棒均在同一温度(室温 20 °C)下测量,每组试样均测 6 次电阻,正向和反向各测试 3 次,结果取平均值。然后按照欧姆定律计算出电阻率,进而计算电导率。结果列于表 2。

表 2 准单晶铜棒与国家标准中铜棒电阻率值的对比

Table 2 Comparison of resistivities of quasi-single crystal copper with resistivities of copper rods in the GB

	铸棒 a	铸棒 b	T2M
电阻率 / $\Omega \cdot \text{m}$	1.845×10^{-8}	1.869×10^{-8}	1.800×10^{-8}
电导率 / IACS%	93.45	92.25	95.78

从表 2 可以看出,采用准单晶连铸试验设备制备的铸棒 a 和铸棒 b 的电阻率分别为 1.845×10^{-8}

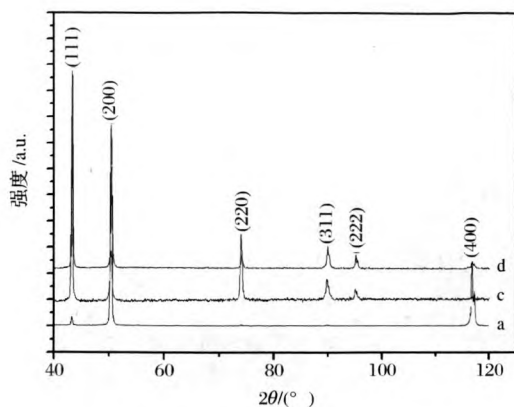


图 2 铸棒 a、c 和 d 横截面的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of transverse section in different casting rods

$\Omega \cdot \text{m}$ 和 $1.869 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 与国家标准相比电阻率稍有提高。这可能与铸棒中存在极少量夹杂和一些气孔有关。热型连铸制备的准单晶铜铸棒, 因为在连铸过程中减少了夹杂, 降低杂质元素含量, 使得晶界和晶格的物理缺陷较少, 当电子通过导体的晶界时, 受到了存在于晶界附近的空位、位错以及杂质对电子散射的综合效应^[8], 因此产生对电子散射的效应也大大减少, 电阻率降低, 电阻率与国家标准中铜的电阻率相当。

2.3.2 准单晶铜杆的力学性能

表 3 为热型连铸准单晶铜与国家标准^[7] GB/T14953—94 中 T2M 较高级 5.0 的力学性能的对。结果得知, 铸棒 a 与 T2M 相比, 抗拉强度降低了 26.6%, 伸长率提高了 76%; 铸棒 b 的抗拉强度与国家标准相比降低了 21.1%, 而伸长率提高了 62.7%。因此, 采用热型连铸获得的准单晶线材, 其抗拉强度与国家标准铜线材相比均有较大的降低, 而伸长率大幅度提高, 有很好的塑性加工性能。

表 3 连铸准单晶铜与国家标准中紫铜杆机械性能的对

Table 3 Comparison of mechanical properties of quasi-single crystal copper with copper rods in GB

铸棒	抗拉强度/MPa	伸长率/%
铸棒 a	150.538	52.8
铸棒 b	161.664	48.8
T2M	205	30

图 3 为拉伸试验断裂后的铸棒, 可以看出, 试样 a 和试样 b 的塑性变形量较大; 试样 d 在断裂前只发生了局部颈缩, 而热型连铸准单晶铸棒 a 和铸棒 b 均发生均匀的变形, 最后局部颈缩而断裂, 只不过铸棒 a 的变形程度比铸棒 b 稍大; 并且在变形过程

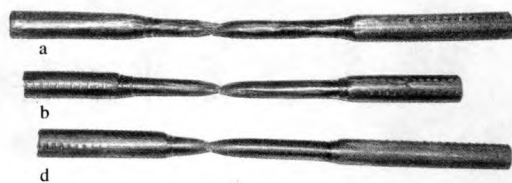


图 3 拉伸试验断裂后的铸棒

Fig. 3 Tensile casting rods after tensing

中有很明显的滑移线, 铸棒 d 则很难观察到。从拉伸后试样的宏观形貌上看, 普通紫铜铸棒的断口呈现圆形, 而准单晶铜为扁尖状, 这种扁尖状断口的形成主要是热型连铸准单晶铜中的滑移系沿最大切应力方向滑移所致, 因此, 变形具有一定的方向性^[9]。图 3 的 a 铸棒在标距的范围内表面变得非常粗糙, 并呈现一定的竹节状。这可能与准单晶的程度不高, 存在多个晶粒, 在拉伸的过程中各个晶粒间的变形不均匀有关。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, 导致滑移不能连续发展下去^[10]。

3 结 论

(1) 当铸型温度为 1135 °C、拉铸速度为 74 mm/min、冷却距离为 20 mm 时, 能够生产出准单晶铜, 生产率较高; 如果降低拉铸速度, 完全可以在工业生产的条件下进行单晶生产; 通过对该工艺参数下的铜杆金相分析发现杆坯内部夹杂很少, 但气孔较多, 这与熔铸时铜水保温时间过长以及未加入除气添加剂有关, 可考虑用钠钙玻璃作覆盖剂。

(2) 通过对不同工艺参数下连铸铜杆横截面的 XRD 分析, 发现在热型连铸过程中 (220) 晶面、(311) 晶面和 (222) 晶面的衍射峰逐渐被淘汰, 得知准单晶铜线材的择优生长晶面为 (100), 生长方向为与之相垂直的 $\langle 100 \rangle$ 晶向。

(3) 对准单晶铜的电阻率和力学性能进行了测试分析, 结果表明: 准单晶铜的电阻率与国家标准中纯铜棒相当; 准单晶铜的抗拉强度与国家标准中的纯铜棒相比降低了 26.6%, 伸长率最大增加 76%, 有很好的塑性加工性能。

(下转第 12 页)

记、工业焊接和科学研究等领域。感应加速器广泛用于原子能利用、自由电子激光驱动器、感应加法器、轻离子加速器及核聚变研究等领域。随着科学技术的不断进步,相信脉冲磁压缩的应用将日益增多,逐渐普及。

参考文献:

- [1]Smith C H. [J]. J Mater Eng, 1990, 12(1): 35.
[2]Smith C H, et al. [J]. IEEE Trans Mag, 1984, MAG-20(5):

1320.

- [3]江磊. [J]. 国际电子变压器, 2007, (6): 101.
[4]Smith C H. [J]. J Appl Phys, 1990, 67(9): 5556.
[5]Jones R M. [J]. IEEE Trans Mag, MAG-19, 1983, (5): 2024.
[6]张国祥. [J]. 金属功能材料, 2003, 10(2):
[7]王立军等. [J]. 金属功能材料, 1999, 6(2): 63.
[8]Yoshizawa Y, Ogawa Y, [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2005, 41(10): 3271.

收稿日期: 2009-04-13

(上接第7页)

(2) $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{11}$ 晶化过程中先形成 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相, 再析出 Fe_3B 、二次 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相。结构弛豫中, 随着温度升高, 非晶过冷液体中首先出现相分离, 自由体积增大, 再晶化形成 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相团簇的长程有序排列。温度继续升高, B 原子偏聚, 自由体积增大, 再结晶形成 Fe_3B 等新相, 自由体积比降低。即晶化前先进行形成自由体积的化学成分偏聚过程, 再进行填补自由体积晶化相析出过程。

参考文献:

- [1]Hays C C, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(23): 1089.
[2]惠希东, 陈国良. 块体非晶合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 95-103.
[3]Miller M. K, et al. [J]. J Phys, 1996, VI 6(C5): 217.
[4]俞静, 伍瑜等. [J]. 北京科技大学学报, 1982. 增刊 2: 131.
[5]戴道生, 韩汝琪. 非晶态物理学[M]. 北京: 电子工业出版社,

1988. 672.

- [6]杨国斌. 非晶合金的结构弛豫[A]. 王新林等. 非晶态合金及其应用[C]. 北京: 冶金工业部科学技术司出版, 1990. 257.
[7]Zheng R G, [J]. Mater Sci Eng, 1998, 97: 487.
[8]HWANG In-Sun, et al. [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2006, 48(1): 85.
[9]詹世平, 等. [J]. 中国材料科技与设备, 2006, 3: 29.
[10]卢志超, 等. [J]. 材料研究学报, 1995, 9(1): 13.
[11]陆坚, 等. [J]. 金属学报, 1989, 25(3): 169.
[12]陆曹卫, 等. [J]. 物理测试, 2003, 6: 30.
[13]Vlasák G, Kazkowski Z. [J]. Mater Sci Eng, 1997, A226-228: 749.
[14]Zhang X Y, Zhang J W. [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1997, 172: 301.
[15]杨林, 王经武, 等. [J]. 包装工程, 2004, 6: 1.
[16]Calin M, et al. [J]. Sci Forum, 1998, 269-272: 749.

收稿日期: 2009-07-01

(上接第61页)

参考文献:

- [1]许振明, 等. [J]. 特种铸造及有色合金, 1999 (1): 32-34.
[2]黎沃光. [J]. 铸造, 1996 (12): 39-44.
[3]赵干, 等. [J]. 特种铸造及有色合金, 2007, 27(5): 373-376.
[4]许振明, 等. [J]. 上海交通大学学报, 2001, 35(3): 406-410.
[5]段振伟, 等. [J]. 机械工人. 热加工, 2006 (1): 68-70.

- [6]范新会, 等. [J]. 材料研究学报, 1999, 13(4): 347-352
[7]GB/14953-1994. 中华人民共和国国家标准纯铜线[S].
[8]许振明, 等. [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 577-581.
[9]崔忠圻. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
[10]丁雨田, 等. [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1071-1076.

收稿日期: 2008-