

# 连续柱状晶组织纯铜板材的制备

## Preparation of Pure Copper Plates with Continuous Columnar Crystals

刘雪峰, 荣鸣雷, 马胜军, 谢建新

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

LIU Xue-feng, RONG Ming-lei, MA Sheng-jun, XIE Jian-xin

(School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**摘要:** 采用真空熔炼、氩气保护下拉式连续定向凝固技术制备纯铜板材, 研究了工艺参数对凝固成形过程的影响, 分析了连续定向凝固板材的组织 and 性能。结果表明: 当熔体温度 1160 ℃、下拉速度 70mm/min、冷却水量 900L/h 时, 可以连续稳定成形宽 25mm、厚 5mm 且表面光亮、具有连续柱状晶组织的纯铜板材, 其抗拉强度为 146MPa, 屈服强度为 33MPa, 延伸率为 54%, 电导率为 105.9% IACS, 具有优良的力学性能和电学性能。

**关键词:** 纯铜; 连续定向凝固; 柱状晶; 板材

中图分类号: TG249.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)09-0030-04

**Abstract:** Pure copper plates were prepared by vacuum melting and argon-shield vertical continuous unidirectional solidification process. The effects of process parameters on the solidification forming were investigated, and microstructure and properties of the fabricated plates were analyzed. The results showed that pure copper plates of 25mm in width and 5mm in thickness with luminant surface and columnar crystals can be continuously and stably fabricated under the conditions of melting temperature 1160 ℃, drawing speed 70mm/min, cooling water volume 900L/h. The pure copper plates with the tensile strength 146MPa, yield strength 33MPa, elongation 54% and conductivity 105.9% IACS showed an excellent mechanical and conductive properties.

**Key words:** pure copper; continuous unidirectional solidification; columnar crystal; plate

近年来, 随着半导体技术、集成电路技术和电子元器件质量的突破, 电子设备越来越向精密化、小型化和高性能化发展, 对铜箔、单晶板等材料的要求日益提高<sup>[1]</sup>。主要表现为集成电路基板材料希望采用无晶界无缺陷的极薄高级材料; 以高水平的电子计算机为主体的信息处理技术, 要求信息处理的高速化, 记忆容量超大化和装置体积的小型化; 这些发展趋势要求印刷电路板(Printed Circuit Board, PCB)的基材—覆铜箔板表面的铜箔不仅具有超薄的厚度和高清洁度, 而且要有低的电阻率; 对接插元件用带材、电缆带、变压器铜带和无氧铜带等高端产品的要求越来越高。有关统计资料表明, 近年来国内铜板带材进口量超过 27 万吨, 并且以每年 12%~20% 的速度增加, 已达到国内消费量的三分之一, 而进口的产品主要是上述几种高端铜板带材<sup>[2]</sup>。

目前工业生产纯铜板材的传统工艺存在如下一些问题<sup>[3]</sup>: 熔炼时易吸气和氧化, 生产的坯料易产生偏析

和疏松等缺陷, 在后续轧制过程中需要表面刨皮、多次退火、清洗等工序, 生产流程长, 工艺繁琐, 且成材率低、生产成本低、产品质量和性能(如导电性能)难以满足高端用户的需要。

连续定向凝固技术是定向凝固技术和连铸技术相结合而发展起来的一种近终形、短流程的材料制备技术<sup>[4,5]</sup>, 可以制备具有连续柱状晶或单晶、表面光亮的铸坯。连续定向凝固技术在纯铜及铜合金线材、管材以及 Al-1% Si(质量分数)合金线材的制备方面得到了成功的应用<sup>[6,7]</sup>。在金属板材方面, Motoyasu G 等人<sup>[8-10]</sup>采用水平连续定向凝固技术制备了低熔点的纯锡、纯镁、纯铝板材, 而关于高熔点的纯铜板材的制备, 尚未见到相关的研究报导。

本工作以一号电解铜为原料, 采用真空熔炼、氩气保护下拉式连续定向凝固技术制备具有连续柱状晶组织的纯铜板材, 研究纯铜板材的连续定向凝固制备工艺和组织性能, 为开发高性能的纯铜板材奠定基础。

**1 实验**

**1.1 实验设备**

采用自制真空熔炼、氩气保护下拉式连续定向凝固设备,如图1所示。该设备主要由感应熔炼系统、保温系统、真空及氩气保护系统、冷却系统和下拉牵引系统组成,其主要特点如下:(1)熔炼过程中真空度可达 $10^{-3}$  Pa数量级,并在熔炼后下拉引锭时充入氩气保护气体,可有效地避免金属熔化和凝固过程中的吸气和氧化,减少铸坯的缺陷;(2)采用感应加热,熔化效率高;同时,感应磁场对金属熔体有一定的搅拌作用,有利于降低凝固的偏析程度,获得成分均匀的铸坯。

后充入氩气,使真空炉罩内压力与外界大气压相平衡。保温30min后,开动牵引机构,制备纯铜板材。通过结晶器出口附近冷却器对引锭板的强制冷却,使金属液的热量沿引锭方向导出,在结晶器出口附近凝固;已凝固的板材由引锭板从结晶器中不断拉出,连续制备具有定向凝固组织的纯铜板材。

采用XJZ-6A型显微镜观察连续定向凝固纯铜板材的金相组织,侵蚀剂配比:FeCl<sub>3</sub> 5g, HCl 10mL, H<sub>2</sub>O 100mL。

在MTS试验机上对所制备的纯铜板材进行拉伸实验。采用QJ19型四点式双臂电桥测量板材的直流电阻,并计算其电导率。

## 2 结果与讨论

**2.1 工艺参数对表面质量的影响**

连续定向凝固过程的稳定性受工艺参数的影响,这些参数包括固液界面前沿熔体温度、下拉速度、冷却水量、冷却水温度以及冷却距离。为了减少可变参数的个数,提高实验的准确性和可重复性,实验过程中保持冷却水量、冷却水温度、冷却距离不变,重点研究了固液界面前沿熔体温度、下拉速度及其匹配对凝固过程稳定性的影响。连续定向凝固过程中,固液界面的位置随工艺参数的变化而变化,而正确测定凝固过程中固液界面的位置十分困难。因此,本实验采用结晶器入口位置的熔体温度(以下简称为熔体温度)作为固液界面前沿熔体温度的测控目标。

实验条件和实验结果如表1所示,相应的板材样品如图2所示。可以看出,实验过程中,熔体温度和下拉速度对稳定拉坯和板材的表面质量具有很大影响。通过熔体温度与下拉速度的适当配合,可在一个较宽的范围内获得表面呈镜面状光亮的纯铜板材。

**图1 真空熔炼、氩气保护下拉式连续定向凝固设备示意图**

Fig 1 Schematic diagram of vacuum melting and argon-shield vertical continuous unidirectional solidification experimental equipment

**表1 连续定向凝固工艺参数及实验结果(冷却水量900L/h,冷却水温度32℃)**

Table 1 Process parameters and results of continuous unidirectional solidification (cooling water volume 900L/h, water temperature 32℃)

Melting temperature/	Drawing speed/(mm min <sup>-1</sup> )	Result	Remark
1100	10	Failure	
1100	20	Steady and severe transversal cracks	Fig. 2a
1100	50	Steady and severe scrapes	
1140	20	Steady and less transversal cracks	
1140	50	Steady and transversal cracks turn to scrapes	
1140	70	Steady and less scrapes	
1160	50	Steady and scrapes to luminant surface	Fig. 2b
1160	70	Steady and luminant surface	Fig. 2c
1160	90	Easily to leak	

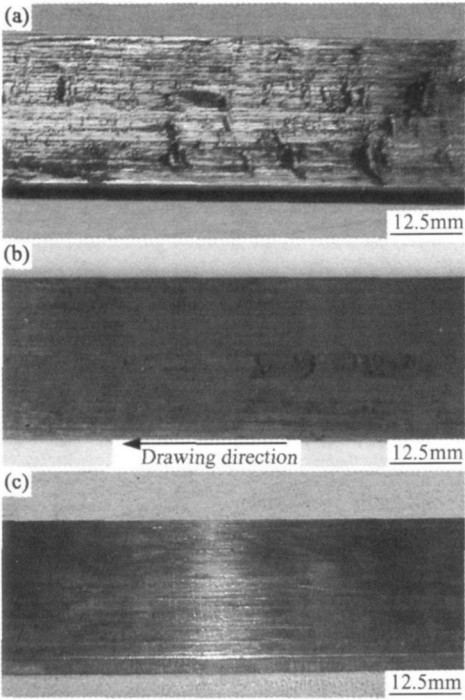


图 2 所制备纯铜板材的表面形貌

(a) 横向裂纹; (b) 擦痕过渡到光滑表面; (c) 光滑表面

Fig 2 Surface appearances of prepared pure copper plates

(a) transversal cracks; (b) scrapes to smooth surface;  
(c) smooth surface

在一定的熔体温度条件下, 下拉速度过低时, 由于相对冷却强度过大, 固液界面向结晶器内上移, 结晶器表面对铸坯表面产生较大的摩擦, 使铸坯表面易擦伤, 严重时发生卡死或拉断现象。当下拉速度过高时, 由于相对冷却强度减弱, 固液界面下移, 固液界面位置低于结晶器出口, 易发生金属泄漏(拉漏)。在不产生拉漏的条件下, 随着熔体温度 and 下拉速度的提高, 板材表面质量逐渐改善, 且晶粒随熔体温度和下拉速度

的提高, 固液界面的位置向结晶器出口方向移动, 减少了下拉过程中板材与结晶器内壁的摩擦。此外, 熔体温度的提高, 固液界面前沿的温度梯度也随之增加, 减少了横向裂纹的形成倾向。

实验制备的纯铜板材样品, 宽 25mm, 厚 5mm, 长 1.5m (主要受实验场地限制), 且具有光亮表面, 如图 3 所示。相应的制备工艺参数如下: 熔体温度 1160℃, 下拉速度 70mm/min, 冷却水量 900L/h, 冷却水温度 32℃。

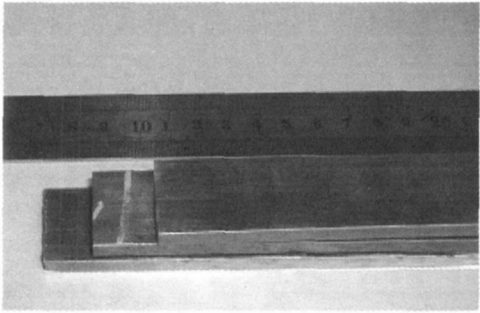


图 3 连续定向凝固纯铜板材样品

Fig 3 Appearance of pure copper plates fabricated by continuous unidirectional solidification process

2.2 柱状晶组织的形成与演化

为了进一步分析组织转变过程, 在连续定向凝固技术制备的纯铜板材的不同位置取样, 观察微观组织, 分析其组织演变过程。

2.2.1 开始阶段

图 4a 为连续定向凝固开始阶段 (又称为引晶阶段) 纵向切片的金相组织。由图可知, 此时晶粒数目较多, 晶粒的取向也较多。在此阶段, 处于结晶器下部的纯铜熔体跟随引锭板向下运动, 逐渐进入循环水箱激冷区域, 在引锭板顶端形核并长大。由于在引锭板顶端形成的凝固核心较多, 所以晶粒数目较多, 晶粒取向各异。

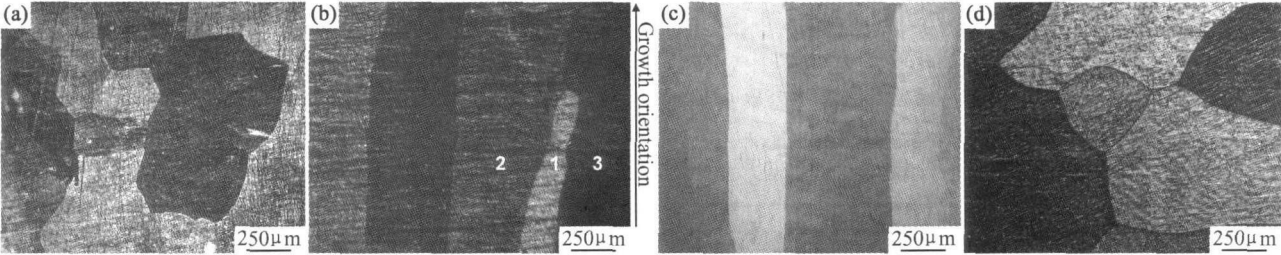


图 4 连续定向凝固纯铜板材的组织

(a) 开始阶段 (纵截面); (b) 过渡阶段 (纵截面); (c) 稳定生长阶段 (纵截面); (d) 稳定生长阶段 (横截面)

Fig 4 Microstructure of pure copper plates fabricated by continuous unidirectional solidification process

(a) start phase (longitudinal section); (b) transition phase (longitudinal section);  
(c) stabilization phase (longitudinal section); (d) stabilization phase (cross section)

2.2.2 过渡阶段

经过初期的引晶阶段之后, 传热条件和铸型温度逐渐稳定, 进入晶体稳定生长阶段。由于单向传热的

定向凝固条件, 根据晶体竞争生长原理, 只有取向与热流平行的晶粒才能获得较大的生长速度, 其他取向不利的晶粒逐渐被淘汰, 最终使铸坯中只留下单向生长

的柱状晶。在图 4b 中, 晶粒 2 的生长方向与热流方向接近于平行, 是择优生长方向, 而晶粒 1 生长方向与热流方向有较大夹角, 导致其生长速度缓慢, 逐渐被晶粒 2 所淘汰。

2 2 3 稳定生长阶段

连续定向凝固稳定生长阶段组织如图 4c( 纵截面) 和图 4d( 横截面) 所示。在此阶段, 固液界面的形状由凸向液体的曲面逐渐向平面状转化, 晶粒之间的相互作用也会越来越弱, 甚至消失。当固液界面呈平面状时, 柱状晶平行生长, 形成连续的柱状晶组织。

2 3 力学性能

采用 MTS 拉伸试验机对熔体温度 1160 、下拉速度 70mm/min 时所制备的纯铜板材进行力学性能评价, 试样标距为 50mm。抗拉强度、屈服强度和延伸率取 3 根试样的平均值, 结果如表 2 所示。连续定向凝固纯铜板材的平均抗拉强度为 146MPa, 屈服强度为 33MPa, 延伸率为 54%。与普通铸造的纯铜板材<sup>[11]</sup>相比, 延伸率显著提高, 抗拉强度和屈服强度相对下降。这一特点可赋予板材良好的冷加工性能。连续定向凝固纯铜板材具有较低的强度和显著增加的延伸率与其具有连续柱状晶组织有关。柱状晶组织平行于拉坯方向, 无横向晶界, 明显减少了变形过程中的位错堆积, 可以降低加工硬化, 提高塑性变形能力。此外, 连续定向凝固采用加热铸型, 固液界面凸向液相或呈平面状, 有利于气体、夹杂的排出, 中心先于表面凝固, 不存在液体补缩困难, 可以得到夹杂缺陷少、组织致密的板材, 也有利于获得良好的塑性成形性能。

表 2 连续定向凝固制备的纯铜板材与普通铸造纯铜板材力学性能的比较

Table 2 Comparison of mechanical properties between pure copper plates fabricated by continuous unidirectional solidification process and those fabricated by sand mold casting			
Material state	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_s$ /MPa	$\delta$ /%
Founded by continuous unidirectional solidification	146	33	54
Founded by sand mold	172	45	35

2 4 导电性能

测试分析结果表明, 连续定向凝固纯铜板材具有优良的导电性能, 电导率达到 105 9% IACS, 比普通铸造纯铜板材(95% IACS) 提高了 11% IACS。这是由于连续定向凝固纯铜板材具有平行于长度方向的连续柱状晶组织, 无横向晶界, 减少了电子波在运动过程中的散射, 因而显著提高了电导率。

3 结论

- (1) 利用真空熔炼、氩气保护下拉式连续定向凝固技术, 在熔体温度 1160 、下拉速度 70mm/min、冷却水量 900L/h 的条件下, 制备了宽 25mm、厚 5mm 且表面光亮并具有连续柱状晶组织的纯铜板材。
- (2) 熔体温度和下拉速度对稳定拉坯和板材的表面质量有很大影响。通过熔体温度与下拉速度的适当配合, 可制备表面呈镜面状光亮的柱状晶纯铜板材。
- (3) 连续定向凝固纯铜板材的抗拉强度为 146MPa, 屈服强度为 33MPa, 延伸率为 54%, 电导率达到 105 9% IACS, 具有优良的力学和电学性能。

参考文献

[1] 范新会, 严文. 高保真单晶金属线材的研究进展及其应用前景[J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23(1): 62- 65.

[2] 王君. 中国铜板带市场概况分析[J]. 中国金属通报, 2005, (14): 17- 18.

[3] 田荣璋, 王祝堂. 铜合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.

[4] 许振明, 李建国, 李金山, 等. 连续铸造铜单晶的力学性能和电阻率[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 577- 581.

[5] SODA H, MCLEAN A, WANG Z. Pilot-scale casting of single crystal copper wires by the Ohno continuous casting process[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 5438- 5448.

[6] 季灯平, 刘雪峰, 谢建新, 等. Cu-12% Al 铝青铜线材的连续定向凝固制备[J]. 金属学报, 2006, 42(12): 1243- 1247.

[7] 余业球, 赵锋, 黎沃光. 热型连铸 BFe30-1-1 白铜管的组织与性能[J]. 热加工工艺, 2005, 11: 8- 10.

[8] MOTOYASU G, SODA H, MCLEAN A. Continuous casting of tin strip using a heated mold[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2004, 33: 47- 52.

[9] ONAKE SUSUMU, KATO HIROKI, HASHIMOTO SATOSHI, et al. Crystal orientation and yield strength of pure magnesium continuously cast with a heated mold[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1995, 59(6): 607- 611.

[10] MOTOYASU G, INADA R, OHNO A, et al. Directionally solidified structures and crystal orientations of aluminum strips cast continuously with an open type, heated horizontal mold[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1999, 49(11): 542- 547.

[11] 中国机械工程学会铸造专业学会. 铸造手册(第 3 卷) 铸造非铁合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.

基金项目: 国家 973 计划项目(2006CB605200); 国家自然科学基金资助项目(50674008); 教育部 新世纪优秀人才支持计划 资助项目(NCET-06-0083)

收稿日期: 2007-04-14; 修订日期: 2007-05-09

作者简介: 刘雪峰(1970- ), 男, 博士, 教授, 主要从事高性能金属材料短流程高效制备加工研究, 联系地址: 北京科技大学材料科学与工程学院(100083)。