

# 高纯无氧铜真空熔炼下引连铸工艺研究

李永弟, 吴镇宇, 张鹏鹏, 潘凯\*, 韦毅, 陆泰榕

广西产研院新型功能材料研究所有限公司, 广西 南宁

收稿日期: 2024年8月22日; 录用日期: 2024年9月20日; 发布日期: 2024年9月27日

## 摘要

采用自主设计的真空熔炼下引连铸设备制备出超低氧含量高纯无氧铜杆铸坯, 对高纯无氧铜杆的化学成分、导电性能、显微组织及拉伸性能进行了测试分析, 并与商业无氧铜TU00进行对比, 结果表明, 在真空度10~100 Pa、熔炼温度1150°C~1180°C、保温时间0.5~1小时、电磁场电流强度50 A~80 A、牵引速度100~120 mm/min、冷却水温25°C~35°C的工艺条件下, 高纯无氧铜的氧含量为0.48 ppm、导电率(%IACS)为102、抗拉强度为344.4 MPa、断后伸长率3%, 各项性能指标均优于商业无氧铜TU00。

## 关键词

无氧铜, 氧含量, 真空熔炼, 下引连铸

# Research on High Purity Oxygen Free Copper by Vacuum Melting and Downward Continuous Casting Process

Yongdi Li, Zhenyu Wu, Pengpeng Zhang, Kai Pan\*, Yi Wei, Tairong Lu

Institute of New Functional Materials, Guangxi Institute of Industrial Technology, Nanning Guangxi

Received: Aug. 22<sup>nd</sup>, 2024; accepted: Sep. 20<sup>th</sup>, 2024; published: Sep. 27<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Ultra low oxygen content high-purity oxygen free copper rod castings were prepared using self-designed vacuum melting and continuous casting equipment. The chemical composition, conductivity, microstructure, and tensile properties of high-purity oxygen free copper rods were tested and analyzed, and compared with commercial oxygen free copper TU00. The results showed that under the process conditions of vacuum degree 1~100 Pa, melting temperature 1150°C~1180°C, holding time

\*通讯作者。

文章引用: 李永弟, 吴镇宇, 张鹏鹏, 潘凯, 韦毅, 陆泰榕. 高纯无氧铜真空熔炼下引连铸工艺研究[J]. 材料科学, 2024, 14(9): 1328-1334. DOI: 10.12677/ms.2024.149147

0.5~1 hour, electromagnetic field current intensity 50 A~80 A, traction speed 20~150 mm/min, and cooling water temperature 25°C~30°C, the oxygen content of high-purity oxygen free copper was 0.48 ppm, conductivity (%IACS) 102, tensile strength reached 344.4 MPa, and elongation after fracture 3%. All performance indicators were superior to the commercial oxygen free copper TU00.

## Keywords

Oxygen Free Copper, Oxygen Content, Vacuum Melting, Downward Continuous Casting

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

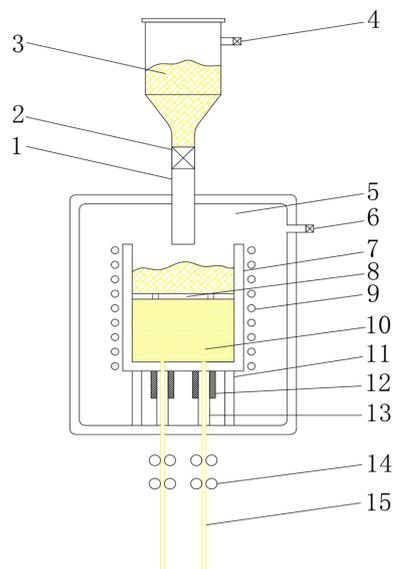
铜及铜合金具有电导率与热导率高、抗腐蚀性能强、加工成型性能好、强度较高等一系列优良性能，在国民经济中获得了广泛应用[1][2]。氧杂质对铜及铜合金材料的性能有重要影响，氧含量越高，形成氧化亚铜在晶界的存量越多，给导电性能和机械性能造成的损坏就越大[3][4]。无氧铜因其纯度高，且导电性、导热性、加工性及焊接性皆优异，被广泛用于高保真通讯电缆、电子组件及集成电路键合线等领域[5]-[7]。随着产业发展和技术进步，国内外对无氧铜的氧含量要求越来越高，从 100 ppm 左右逐渐升级到 30 ppm、10 ppm 甚至 5 ppm 以内[2]。无氧铜的生产工艺主要有连铸连轧法和上引法，连铸连轧生产的无氧铜氧含量在 100 ppm 左右，上引法生产的无氧铜氧含量在 10~100 ppm [8][9]。这两种方法常使用还原剂、覆盖剂等溶剂[10][11]，引入了新杂质，严重影响了无氧铜的纯净度。近年来，许多学者对无氧铜的性能及制备方法进行了大量研究，Alawadhi M Y 等研究了室温下超细晶无氧铜的强度和延展性能[12]，Peng X L 等研究了磷含量对无氧铜显微组织和织构演变的影响[13]，徐勇等研究了上引连铸工艺参数对无氧铜杆坯凝固行为的影响[14]。对于某些高纯度高质量要求的无氧铜等金属材料，采用真空熔炼方法时真空度一般要求在  $10^{-2}$  Pa 以下[15]。真空熔炼不会引入新的杂质，有利于提高熔炼后铜液的纯净度，减少铜材料内部的杂质缺陷，提高铜材的性能。然而，目前真空熔炼铜和铜合金技术的应用还不够成熟，主要存在真空要求苛刻、氧含量不稳定、生产效率低等问题，限制了真空熔炼技术的产业化应用。

本文针对铜熔炼过程中高温下容易氧化吸气、氧杂质难以去除的难题，研究设计一种真空熔炼下引连铸装备，在中低真空条件下降低氧含量，去除其他杂质元素，提高熔液纯净度，从而提高产品的导电性能和机械性能，采用连续加料方式可实现无氧铜熔炼和拉制的连续规模化生产。

## 2. 实验设备和方法

### 2.1. 实验设备

使用自主设计的连续真空熔炼下引连铸装备制备高纯无氧铜，其示意图见图 1。加料系统由加料罐、加料阀、加料罐真空阀等部分组成，加料阀设置位于加料罐的底部，加料罐真空阀位于加料罐的顶部位置。真空系统和真空阀开关，靠近熔炼炉的顶部。熔炼系统包含熔炼坩埚、支撑杆及可上下移动的浮板，浮板位于坩埚内部。加热搅拌系统由感应线圈构成，布置在熔融设备的外部周围。冷却系统由水冷装置和石墨结晶器组成，其中石墨结晶器上半部分被水冷装置包裹。牵引系统由牵引杆及牵引装置构成，牵引杆连接到牵引装置上。



**Figure 1.** Diagram of the vacuum melting and continuous casting equipment. (1. Feeding port, 2. Feeding valve, 3. Copper particles, 4. Vacuum valve of the feeding port, 5. Melting furnace, 6. Vacuum valve of the melting furnace, 7. Melting crucible, 8. Floating plate, 9. Induction coil, 10. Liquid copper, 11. Supporting rod, 12. Water cooling device, 13. Graphite crystallizer, 14. Traction device, 15. Traction rod)

**图 1.** 真空熔炼下引连铸装备示意图。(1. 加料罐, 2. 加料阀, 3. 铜粒, 4. 加料罐真空阀, 5. 熔炼炉, 6. 熔炼炉真空阀, 7. 熔炼坩埚, 8. 浮板, 9. 感应线圈, 10. 铜液, 11. 支撑杆, 12. 水冷装置, 13. 石墨结晶器, 14. 牵引装置, 15. 牵引杆)

## 2.2. 实验步骤

本实验主要包括原材料预处理、真空熔炼及下引连铸三个步骤，具体如下：

(1) 原材料预处理：将阴极铜线坯裁剪成长度 1~3 cm 的铜粒，用蒸馏水清洗后，在 90℃~110℃保温炉中保温 1~2 小时进行烘干处理；

(2) 真空熔炼：将步骤 1 处理好的原料装入真空熔炼炉中，关闭炉门，打开冷却循环水，冷却水量 3000~8000 L/h，冷却水温 25℃~30℃；打开真空泵开关抽真空，真空度在 10~100 Pa；打开熔炼炉加热电源，控制熔炼温度在 1150℃~1180℃，保温 0.5~1 小时；同时开启外加电磁场系统，电磁场电流强度 50A~80A；

(3) 下引连铸：开启伺服牵引系统开关，将铜杆从石墨结晶器中引出，牵引速度 100~120 mm/min，冷却水温 25℃~35℃，熔炼炉真空度保持在 10~100 Pa，即可得到高纯无氧铜杆。

在步骤(3)之后，每 1~2 小时从加料罐加一次原料，每次加入量为熔炼炉容量的 1/15~1/10，继续保持真空熔炼和下引连铸工序，即可实现高纯无氧铜的连续生产。

## 2.3. 分析测试

利用 ICAP 7400 电感耦合等离子体发射光谱仪、ELEMENTRAC ONHp 氧氮氢仪和 CS-206 红外碳硫分析仪对无氧铜的化学成分进行分析，通过 Zeiss Axio Scope 5 观察其显微组织，使用 HY-3080 电子万能材料试验机对无氧铜样品实施拉伸测试。

使用 DQ-1 电桥专用夹具和 ZY9987 数字微欧计共同测量电阻，电阻与电阻率之间的关系公式为： $R = \rho * l / s$ ， $R$ 、 $\rho$ 、 $l$ 、 $s$  分别代表合金杆的电阻、电阻率、长度和横截面积。对同一铜杆样品进行三次重复测

试, 然后计算平均值。按照国际退火铜标准电阻率的值为  $1.75 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{mm}$ , 样品的电导率用相对电导率表示, 即国际退火铜标准电阻率与铜杆样品的阻率之比, 其单位为%IACS。

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 化学成分

无氧铜生产的原材料一般为电解阴极铜, 所含的杂质元素难以避免, 这些微量杂质元素含量比较小, 一般其质量分数小于几十个 ppm, 这些杂质元素除了由阴极电解铜带入外, 一部分是由于熔炼铸造工艺带来的, 微量杂质元素主要包括: O、P、Ag、S、Si、As、Se、Fe、Pb、Bi、Sn、Sb、Mn、Zn、Ni 等。在铜杆的加工过程中, 特别是拉丝成微细线时微量杂质元素具有很大的影响, 能使材料加工困难或使加工后的材料性能降低, 尤其是能显著地降低铜的电导率。因此要获得高纯无氧铜, 排除微量杂质元素的影响是实验的关键环节。在本实验中, 高纯无氧铜成分设计 requirements 是  $\text{Cu} \geq 99.99\%$ ,  $\text{O} \leq 2 \times 10^{-6}$ , 其他杂质元素总量为小于  $25 \times 10^{-6}$ 。本实验工艺制备的高纯无氧铜及商业无氧铜 TU00 的化学成分见表 1, 本实验高纯无氧铜铜含量达到 99.997%, 氧含量仅为 0.48 ppm, 而商业无氧铜 TU00 铜含量为 99.97%, 氧含量为 5 ppm, 本实验的高纯无氧铜氧含量远低于商业无氧铜 TU00, 降低 90.4%。

**Table 1.** Chemical composition indicators of oxygen free copper  
**表 1.** 无氧铜化学成分指标

指标	铜含量(%)	氧含量(ppm)	其他杂质(ppm)
1# (本实验)	99.997	0.48	$\leq 25$
2# (TU00)	99.99	5	$\leq 100$

在真空熔炼条件下, 杂质元素的去除主要是通过挥发实现的。一些低熔点元素(如锡、铋、铅、硒等)的氧化物和化合物易于分解。在真空度 10~100 Pa, 熔炼温度 1200℃保持精炼 30 分钟, 熔炼过程中在电磁力作用下, 铜液内部形成了较强烈的还原性动力学条件, 能使铜液中的杂质和气体上浮并逸出, 大幅降低铜液中的杂质元素。对本实验的高纯无氧铜、商业无氧铜 TU00 以及阴极铜原材料(标记为试样 3#)杂质元素含量进行了测定, 具体数据见表 2。Zn, As, Se, Cd, Te 这几种元素的沸点较低, 在真空冶炼的时候, 这几种元素优先挥发。Ag 元素下降较小可能与 Ag 与 Cu 固溶效果比较好有关, 其他杂质元素均能得到有效降低, 总杂质含量由阴极铜的 277 ppm 降低至 18.97 ppm, 优于商业无氧铜 TU00 的 87.5 ppm, 表明真空熔炼在去除杂质元素方面效果显著。

**Table 2.** Other impurity element components of oxygen free copper (ppm)  
**表 2.** 无氧铜其他杂质元素成分(ppm)

试样	P	Ag	S	Si	As	Se	Fe	Pb	Bi	Sn	Sb	Mn	Zn	Ni	$\Sigma$ 总
1#	0.002	11	2.6	0.19	0.59	0.16	1.3	0.47	0.28	0.92	0.77	0.009	0.03	0.65	18.97
2#	3	25	15	3	5	3	10	5	1	2	4	0.5	1	10	87.5
3#	35	33	28	16	12	15	36	11	13	22	11	15	12	18	277

#### 3.2. 导电性能

在化学成分满足条件的前提下, 导电性能是衡量无氧铜质量的最重要指标。针对大铸件可采用涡流

导电仪测量导电性，对于线材则可使用电阻仪来测量，本文采用电阻仪测量真空熔炼下引连铸制备的直径 8 mm 高纯无氧铜杆以及购买的商业无氧铜 TU00，然后再换算成导电率，具体数据见表 3。由表 3 可以看出，两种无氧铜杆的导电率相差较明显，其中商业无氧铜 TU00 的导电率偏低，为 99 %IACS，而真空熔炼下引连铸制备的高纯无氧铜的导电率较高，达到 102 %IACS。这一结果的主要原因可能有两点：第一，更低的氧含量使得氧化亚铜在晶界的存量更少，其对电子的散射作用更小，因此电导率更高。第二，高纯无氧铜由于杂质含量少，且采用真空熔炼下引连铸的工艺使得内部组织更加均匀致密，气孔、裂纹、夹杂等缺陷较少，这些缺陷对电子的散射作用影响小。在两者的综合作用下，高纯无氧铜相比商业无氧铜 TU00 具有更高的导电性能，导电率提高 3% 以上。

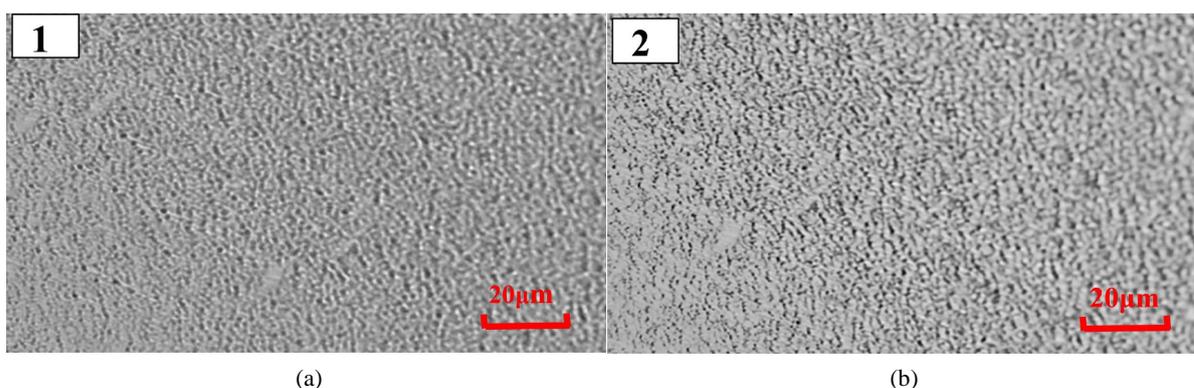
**Table 3.** Conductivity of oxygen free copper

**表 3.** 无氧铜导电性能

指标	电阻率 $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ ( $\mu\Omega \cdot \text{m}$ )	导电率(20℃) %IACS
1#	0.016903	102
2#	0.017415	99

### 3.3. 微观组织

图 2 为无氧铜金相微观组织图，从图中可以看出高纯无氧铜和商业无氧铜 TU00 金相组织较均匀致密，晶粒分布较均匀，高纯无氧铜呈现花纹状的组织结构，而商业无氧铜 TU00 则呈现点状的组织结构。相比较而言，高纯无氧铜组织更加致密，无孔隙、裂纹和夹杂物等缺陷，而商业无氧铜 TU00 则出现一些较明显的孔洞等组织，这说明通过真空熔炼下引连铸制备的高纯无氧铜具有更优良的金相组织，而且晶粒比商业无氧铜 TU00 的晶粒要细小，这也从另一方面印证了高纯无氧铜具有更高导电性能可能的影响因素之一。



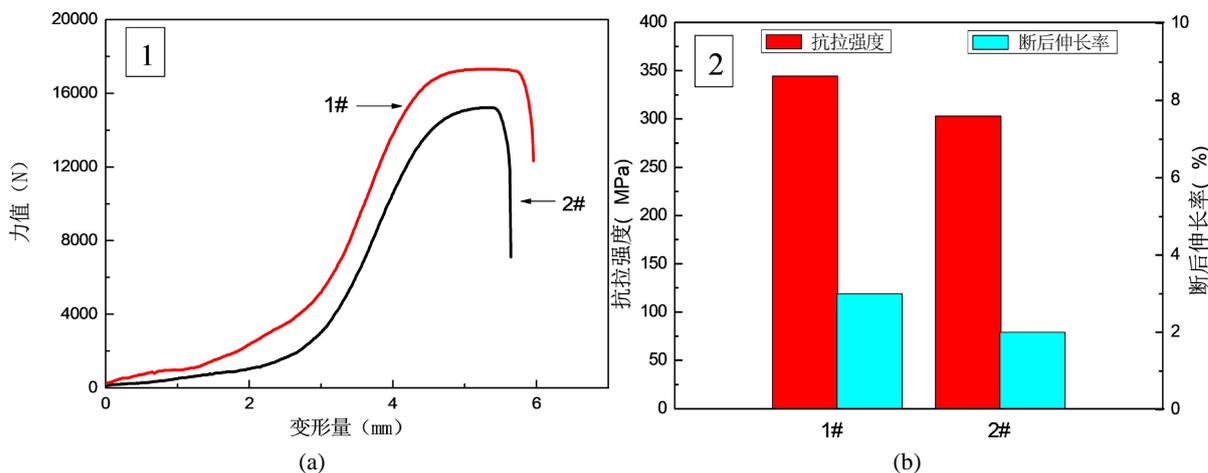
**Figure 2.** Metallographic structure of oxygen free copper (1) High purity oxygen free copper in this experiment, (2) Commercial oxygen free copper TU00

**图 2.** 无氧铜金相组织(1) 本实验高纯无氧铜，(2) 商业无氧铜 TU00

### 3.4. 拉伸性能

对铸态未退火的直径 8 mm 高纯无氧铜进行拉伸实验，并与商业无氧铜 TU00 作对比，得到的拉伸曲线如图 3(1)所示，为更直观地说明各样品的抗拉强度与断后伸长率，绘制了抗拉强度与断后延伸率的直方对比图，如图 3(2)所示。由图可知，本实验制备的高纯无氧铜抗拉强度为 344.4 MPa，断后伸长率 3%，

对比商业无氧铜 TU00 的抗拉强度为 303.1 MPa, 断后伸长率 2%, 高纯无氧铜抗拉强度与商业无氧铜相比提高了 13.6%, 这说明高纯无氧铜的机械性能得到明显改善, 结合微观组织观察可知材料内部组织致密、晶粒细小是力学性能提高的主要因素, 需要施加较大外加应力才能使内部晶粒发生塑性变形。



**Figure 3.** Oxygen free copper (1) stress-strain curve, (2) tensile strength and elongation (1#-High purity oxygen free copper in this experiment, 2#-Commercial oxygen free copper TU00)

**图 3.** 无氧铜(1) 应力应变曲线, (2) 抗拉强度及断后伸长率(1#-本实验高纯无氧铜, 2#-商业无氧铜 TU00)

## 4. 结论

1) 采用自主设计的真空熔炼下引连铸设备制备出超低氧含量高纯无氧铜杆铸坯, 在熔炼炉真空度 10~100 Pa、熔炼温度 1150℃~1180℃、保温时间 0.5~1 小时、电磁场电流强度 50 A~80 A、牵引速度 100~120 mm/min、冷却水温 25℃~30℃的工艺条件下, 高纯无氧铜的氧含量为 0.48 ppm、导电率(%IACS) 102、抗拉强度 344.4 MPa、断后伸长率 3%。

2) 在中低真空条件下连续生产的无氧铜杆, 与商业无氧铜 TU00 相比, 具有更加细小的晶粒和致密的显微组织, 氧含量降低 90.4%, 导电率提高 3%, 抗拉强度提高 13.6%, 断后伸长率提高 50%, 表明采用真空熔炼下引连铸工艺可获得较佳性能的无氧铜, 这对高纯无氧铜及高性能铜合金的工业化生产具有重要的指导和现实意义。

## 基金项目

中央引导地方科技发展资金项目(桂科 ZY22096014); 广西科技基地与人才专项(桂科 AD23023009)。

## 参考文献

- [1] 王祝堂, 田荣璋. 铜合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.
- [2] 刘晋龙, 董道伟. 中国无氧铜加工材的研究进展[J]. 军民两用技术与产品, 2018(4): 130.
- [3] Gusković, D., Marković, D. and Nestorović, S. (1997) Effect of Deformation and Oxygen Content on Mechanical Properties of Different Copper Wires. *Bulletin of Materials Science*, **20**, 693-697. <https://doi.org/10.1007/bf02745077>
- [4] 周建平, 胡毅光, 刘卫红, 等. 浅析氧含量对铜杆电气、机械及加工性能的影响[J]. 矿冶工程, 2010, 30(2): 99-101.
- [5] 于朝清, 秦秀芳, 刘安利. 无氧铜的制备及电子铜的发展趋势[J]. 电工材料, 2006(1): 10-13.
- [6] 徐勇. 无氧铜生产工艺和质量控制[J]. 上海有色金属, 2005, 26(4): 176-178.
- [7] 卫红凡. 浅谈低氧铜杆和无氧铜杆的性能及应用[J]. 机械管理开发, 2005, 87(6): 54-55.

- [8] 徐高磊, 陈国权, 姚幼甫, 等. 高纯高导无氧铜棒制造新技术[J]. 特种铸造及有色合金, 2014(5): 559-560.
- [9] 丁磊, 郭明恩, 陈英豪. 无氧铜连铸锭氧含量及裂纹控制[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(12): 1345-1347.
- [10] 王亚洲. 消除无氧铜棒材中氧含量超标的方法[J]. 热加工工艺, 2012, 41(4): 58-60.
- [11] 任雷, 张海霞. 浅析当前无氧铜生产工艺和质量控制[J]. 中国科技纵横, 2018(1): 91-92.
- [12] Alawadhi, M.Y., Sabbaghianrad, S., Huang, Y. and Langdon, T.G. (2021) Evaluating the Paradox of Strength and Ductility in Ultrafine-Grained Oxygen-Free Copper Processed by ECAP at Room Temperature. *Materials Science and Engineering: A*, **802**, Article ID: 140546. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140546>
- [13] Peng, X., Song, K., Zhou, Y., Huang, T., Liu, H., Hua, Y., *et al.* (2022) Influence of P Content on Microstructure and Texture Evolution of the Oxygen-Free Copper. *Metals*, **12**, Article No. 1622. <https://doi.org/10.3390/met12101622>
- [14] 徐勇, 郑莲宝, 王松伟, 等. 上引连铸工艺参数对无氧铜杆坯凝固行为影响研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2024, 44(3): 364-371.
- [15] 付亚波, 崔静, 李廷举. 高纯铜真空精炼规律的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013(9): 916-919.