

纯铜的真空熔铸工艺与优化研究

张鸣一^{1,2,3} 杨吉春^{1,2} 贾晓斌^{4,5} 王 伟³

[1. 内蒙古科技大学稀土产业学院(稀土工程技术学院), 包头 014010; 2. 内蒙古科技大学轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 包头 014010; 3. 内蒙金属材料研究所, 包头 014034; 4. 内蒙古北方重工业集团有限公司, 包头 014034; 5. 北京科技大学材料与冶金学院, 北京 100083]

摘要 采用真空熔铸工艺制备了纯铜锭, 从原材料选择、熔炼及浇注工艺设计等方面进行了研究, 优化设计了底注坩埚及底注工艺, 通过铸态组织观察、力学性能测试及拉伸断口扫描, 对比了顶注式与底注式两种工艺对纯铜铸锭品质的影响。结果表明, 采用底部浇注并加置筛盘可有效改善铸锭缩孔现象, 工艺优化后的铸锭铸态组织更加均匀且心部出现等轴晶, 抗拉强度和伸长率分别提升了11.9%和18.9%, 断口处夹杂物数量及尺寸明显减小, 显著改善了纯铜的铸态性能。

关键词 纯铜; 真空熔铸; 顶部浇注; 底部浇注; 力学性能

中图分类号 TG146.1¹ 文献标志码 A DOI:10.15980/j.tzzz.T20240206

Vacuum Melting Process and Optimization of Pure Copper

ZHANG Mingyi^{1,2,3}, YANG Jichun^{1,2}, JIA Xiaobin^{4,5}, WANG Wei³

[1. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010; 2. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Ministry of Education, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010; 3. Inner Mongolia Institute of Metal Materials, Baotou 014034; 4. Inner Mongolia North Heavy Industry Group Co., Ltd., Baotou 014034; 5. School of Materials & Metallurgy, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083]

Abstract: Vacuum casting technology was employed to fabricate pure copper ingots. The selection of raw material, design of smelting and casting process was investigated to devise bottom pouring crucible and bottom pouring technique. A comparison was conducted between top pouring and bottom pouring processes in terms of impact on the quality of pure copper ingots by microstructure observation, mechanical property test, and tensile fracture scanning. The results indicate that bottom pouring with a filter plate can effectively mitigate porosities in the ingot, and the as-cast microstructure of optimized ingot exhibits enhanced uniformity with equiaxed grains in the central region. The tensile strength and elongation of the pure copper is increased by 11.9% and 18.9%, respectively. Moreover, the quantities and size of inclusions at fracture are significantly reduced, indicating enhanced castability performance for pure copper.

Key Words: Pure Copper, Vacuum Casting, Top Pouring, Bottom Pouring, Mechanical Performance

纯铜因具有良好的导电性、导热性, 被广泛应用于电工器材、热交换器等电子工业、溅射靶材以及电力输送等领域^[1-2], 同时, 高延展性及优良的加工性能, 使其在军工领域也得到较多应用, 如破甲弹铜药型罩等^[3-6]。纯度高、缺陷少、组织均匀的高品质铜锭是保证后续产品加工制备及品质的关键。

纯铜的制备工艺包括: 中频炉熔铸、真空炉熔铸、电解精炼法、阴离子交换法和区熔精炼法^[7-9]。中频炉

熔铸工艺通过覆盖剂隔绝空气, 防止金属氧化, 该工艺生产成本低、效率高, 但铸锭纯度无法保证; 电解精炼法、阴离子交换法和区熔精炼法常被用于制备高纯铜, 工艺能耗较高, 效率低; 真空熔铸工艺可有效去除铜中有害元素, 提高铜的纯度, 且具有较高的生产效率。本研究将采用真空熔铸法通过顶注与底注两种浇注工艺制备纯铜铸锭, 分析对比两种工艺的优劣。通过优化底注工艺, 制备出无缩孔的纯铜铸锭, 为高品质纯铜铸

收稿日期: 2024-05-16; 修订日期: 2024-06-16

基金项目: 内蒙古关键技术攻关资助项目(2021GG0273); 内蒙金属材料研究所基金资助项目(NBFJ2022-29); 国防科工局稳定支持经费专项基金资助项目(WDZC2020122)

第一作者简介: 张鸣一, 男, 1990年出生, 博士研究生, E-mail: 190991544@qq.com

引用格式: 张鸣一, 杨吉春, 贾晓斌, 等. 纯铜的真空熔铸工艺与优化研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(6): 920-924.

ZHANG M Y, YANG J C, JIA X B, et al. Vacuum melting process and optimization of pure copper[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(6): 920-924.

锭的制备提供参考。

1 试验方法

1.1 原材料选择与准备

纯铜铸锭采用 30 kg 真空中频感应炉 (SKCL-1600) 熔铸, 熔炼坩埚、锭模均采用密度为 1.85 g/cm³ 的高纯等静压成型的石墨坩埚。原材料是保证铸锭成分的根本因素之一, 真空熔炼金属内部有害元素多由原材料带入, 因此试验选择质量分数 ≥ 99.99% 的 A 极铜 (Cu-CATH-1) 作为原材料, 其含量见表 1。可以看出, 杂质元素含量满足标准要求。

表 1 A 极铜 (Cu-CATH-1) 的杂质元素含量

Tab.1 Chemical composition of impurities in A-pole copper (Cu CATH-1) %

成分	w_B				
	Se	Te	Bi	Sb	As
标准	≤0.000 2	≤0.000 2	≤0.000 2	≤0.000 4	≤0.000 5
实测	0.000 08	0.000 1	0.000 1	0.000 2	0.000 2

为易于装炉及较快熔化, 采用剪板机将铜板切成尺寸为 50 mm × 50 mm 的块料, 称料 30 kg, 将称好的块料置于 230~260 °C 的真空热处理炉内烘干 2 h, 进一步去除水分及油渍, 真空度为 10~20 Pa, 保压, 随炉冷却。

1.2 坩埚设计

石墨坩埚具有高温稳定性、化学惰性及热震稳定性等特点, 且不与 Cu 液产生反应从而污染熔体^[10-11]。图 1 为浇注模具以及熔炼坩埚设计图。

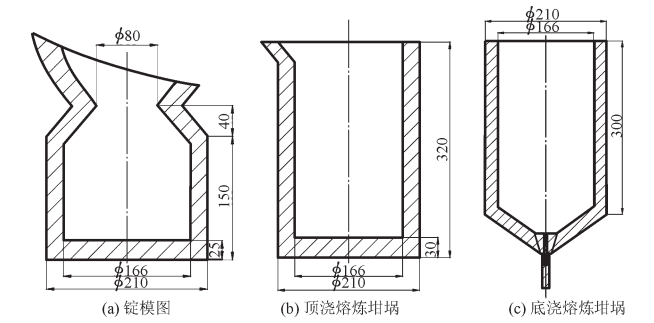


图 1 浇注模具以及熔炼坩埚设计图

Fig.1 Designed diagram of pouring mold and melting crucible

1.3 熔炼及浇注工艺

将烘干后的块料装填于熔炼坩埚内, 采用“下紧上松”原则, 保证炉料顺行熔化。在锭模内表面涂覆脱模剂, 可保证铸锭表面品质并起到保护模具的作用; 熔炼前, 将锭模置于加热炉内进行预热, 预热温度为 500 °C, 并保温大于 20 min, 熔炼前进行抽真空。先以小功率进行送电, 随真空度下降, 逐渐将功率调高至 50 kW。

当真空度小于 1 Pa 且金属炉料完全熔化后通入氩气^[12-13]。当金属液温度达到 1 330 °C 时停止送电, 待温度降至 1 180~1 220 °C 时进行浇注。浇注工艺采用顶注工艺和底注工艺。

(1) 顶注工艺 由于纯铜的铸造收缩率较大, 为 1.8%~2.0%, 在冷却凝固过程中极易产生缩孔, 高温浇注会加剧缩孔或其他缺陷的产生, 故金属液的浇注温度需控制在 1 180~1 220 °C。合理的浇注速度可使金属液均匀、稳定地充满型腔, 以获得品质良好的铸锭。采用顶注工艺时, 浇注主要靠人工操作, 浇注速度采用“先慢后快再慢”的原则, 浇注过程不可断流^[14]。浇注完成后, 持续保压, 铸锭随炉冷却后取出。

(2) 底注工艺 为了使浇注速度更加均匀、可控, 采用依靠金属液自身重力的底部浇注工艺, 试验设计了底浇熔炼坩埚、浇注坩埚及拉杆, 底注工艺及工装图见图 2。

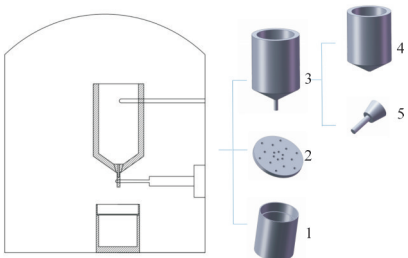


图 2 底浇浇注工艺工装图

Fig.2 Tooling diagram of bottom pouring process

1. 浇注模具 2. 筛盘 3. 底浇熔炼坩埚 4. 熔炼坩埚 5. 堵头

当金属液温度达到 1 180~1 220 °C 时, 通过控制拉杆拉断下堵头的连杆, 此时金属液可从下堵头的浇注口流出, 根据伯努利定理及托里拆利公式可得出浇注速度 v 与铸锭质量 m 的理论关系:

$$v=1.482\sqrt{\frac{m}{S}}$$

式中, S 为浇口横截面面积。根据式 (1) 可知, 通过调整金属料质量及浇注坩埚直径可对浇注速度进行定量控制。设计的浇口直径为 8 mm, 若金属液直接浇注到模具内, 会对模具底部造成较大冲击, 缩短模具使用寿命, 中后期对已流入型腔内的金属造成冲击, 不利于提高铸锭品质。为使金属液更均匀填充模具, 进一步减少缩孔、气泡和夹杂物, 从而提高铸锭的整体品质和表面品质, 试验设计了筛盘, 金属液通过筛盘以“雨淋”式流入模具内, 使型腔内金属液均匀上升, 筛盘上部预留一定质量金属液, 起补缩作用。底浇浇注时为带电浇注, 可保证炉内金属液温度^[15]。

1.4 试验表征

对已熔炼成型的铜锭 (铜锭尺寸 $\phi 240$ mm ×

280 mm),在距其顶面1/3厚度位置截取测试试样。金相试样为10 mm标准立方体,选定观测截面后采用800~1 200目砂纸打磨后进行抛光。腐蚀试剂为 $\text{FeCl}_3+30\%$ 盐酸混合腐蚀液,浸蚀时间为15~20 min。采用ObserverA1m型蔡司显微镜对熔炼后的铜锭的夹杂物进行观察,根据GB/T228.1-2021,采用CMT5305型电子万能试验机对工艺优化前后铜的铸态力学性能进行了测试,拉伸速率为5 mm/min,拉伸试样采用电火花钼丝切割机进行切取,取样位置及尺寸分别见图3和图4。

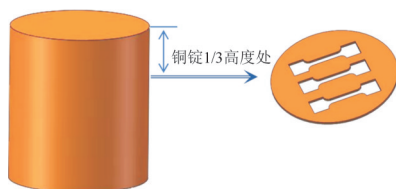


图3 拉伸试样取样位置

Fig.3 Sampling position of tensile specimen

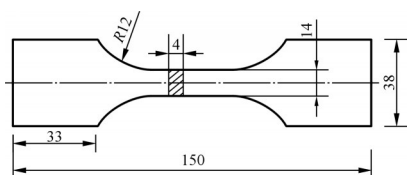


图4 拉伸试样尺寸

Fig.4 Dimension of tensile specimen

2 试验结果及讨论

2.1 浇注工艺对铸锭组织影响

两种工艺制备的纯铜铸锭宏观形貌见图5。可以看出,两种工艺制备的纯铜铸锭外表面品质差别较大,采用顶注工艺制备的铸锭表面粗糙,出现了冷隔现象,见图5a。这主要是因为浇注速度过慢,或者浇注过程中出现断流导致的。冷隔多出现在铸锭底部,说明在浇注初期进入模具的金属液过早冷却,顶注工艺遵循“先慢后快再慢”的原则,在浇注的初期阶段,向模具中缓慢地注入金属液可以避免液态金属对模具造成过大的冲击力,减少铸件内部的气泡和缺陷产生,但过慢则会导致冷隔,而铸锭表面粗糙则是因为浇注速度过快。综上所述,人工顶注时,把握合理的浇注速度是保证铸锭品质的关键也是难点。

将两种工艺制备的纯铜铸锭去掉冒口及筛盘,观察内部组织(同一高度),结果见图6。可以看出,采用顶注工艺制备的铸锭内表面出现较大缩孔,采用底注工艺的铸锭内部品质良好。经过分析,原因主要有两方面:一是金属凝固过程中收缩不足,试验采用的浇注方式为“先慢后快再慢”,浇注中期金属液被快速浇入

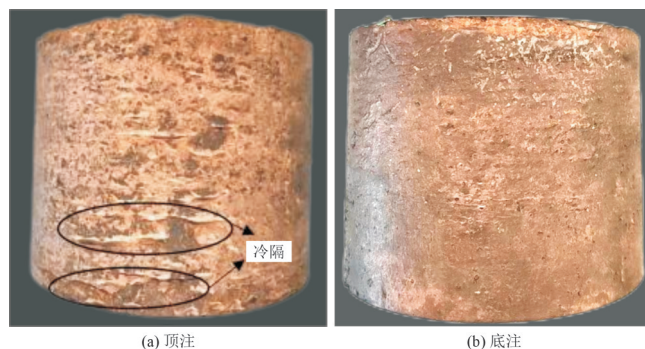


图5 顶浇工艺与底浇工艺制备铜锭外表面宏观形貌

Fig.5 Macro morphologies of outer surface of copper ingots prepared by top and bottom pouring process

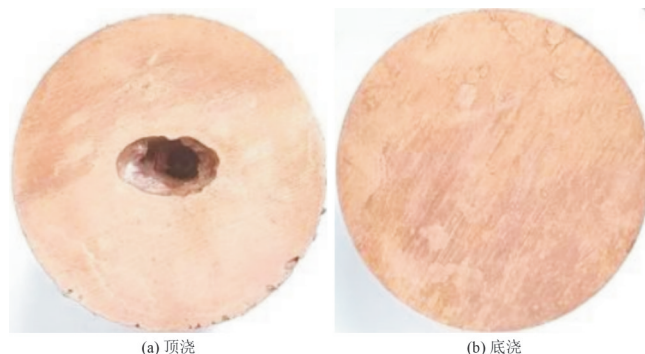


图6 顶浇工艺与底浇工艺制备铜锭内部品质

Fig.6 Internal quality of copper ingots prepared by top and bottom pouring process

型腔里,由于采用低温浇注,型壁周围金属液很快凝固,铜的收缩比较大,凝固过程中需要大量金属液进行补缩,后期慢速浇入的金属液不能同时满足凝固金属的补缩量,导致铸锭中部出现缩孔;另一方面,为安全生产,顶注不能带电浇注,使浇注后期坩埚中金属温度降低,熔融金属的流动性不足,导致冒口的补缩能力下降。铸锭理想的凝固过程为:金属液均匀充填型腔,型腔内的金属液实现逐层凝固。为尽可能地达到理想的凝固过程,试验设计了筛盘,金属液从浇注口流出通过筛盘分流可实现“雨淋”的方式进入模具,使型腔内金属液均匀上升,减轻铸锭表面的冷隔现象。同时,较细的金属液流经筛盘的分流均匀地流入模具,极大地减小了金属液对浇注模具的直接冲击,起到保护模具和防止紊流的作用。此外,浇注后期筛盘上部预留一定质量金属,在凝固最终阶段,起到补缩作用,可减少甚至消除内部缩孔。综上,顶注工艺还需提高浇注温度,进一步控制浇注速度,温度与浇注速度得到良好配合方能提高铸锭品质。采用底注工艺制备的铸锭品质良好。

图7为两种方式制备铜锭的低倍组织观察。可以看出,两种不同工艺制备的铜锭组织出现明显差异。顶注工艺制备的铜锭,从边部至心部均为柱状晶,晶粒较粗大且分布不均匀;底注工艺制备的铜锭心部出现

等轴晶粒,且边部柱状晶较顶注铜锭的小^[16-17]。顶注工艺浇注速度与浇注温度不易控制,在铸型内部形成不均匀的温度场和流速场,最终导致组织不均匀。

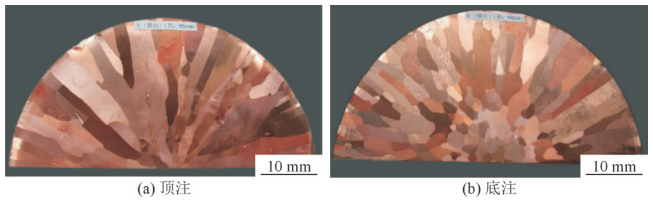


图7 顶浇工艺与底浇工艺制备铜锭内部组织
Fig.7 Internal structure of copper ingot prepared by top and bottom pouring process

顶注工艺与底注工艺制备铜锭内部夹杂物形貌见图8。可以看出,采用顶注工艺制备的纯铜锭夹杂物尺寸较大,约为15 μm ,且呈现聚集态,此类夹杂物的形貌极不规则,呈棱角状。采用底注工艺制备的铜锭夹杂物尺寸降为5 μm 以下,明显变细,且形状由不规则变为近似圆形,大尺寸夹杂物数量明显减少,尺寸较小的夹杂物均匀弥散分布。说明底注工艺使铜中大尺寸夹杂物数量减少,改善夹杂物聚集态分布。

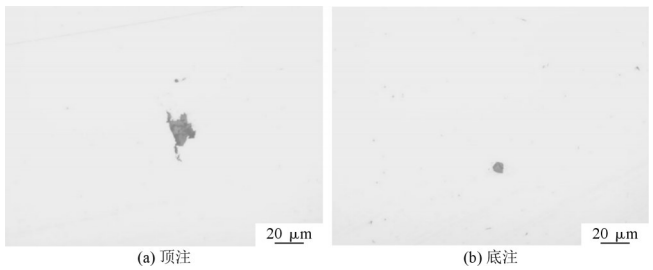


图8 顶注工艺与底注工艺制备铜锭内部夹杂物
Fig.8 Internal inclusions in copper ingots fabricated by top and bottom pouring processes

2.2 浇注工艺对纯铜铸态性能的影响

为比较两种工艺的力学性能,在各自铜锭的相同位置(如图3所示)各取3个拉伸试样(1~3)。所得试样

的应力-应变曲线见图9,具体力学性能见表2。两种工艺制备的铜试样应力-应变曲线和力学性能分别见图9和见表2。由图9及表2可知,采用底注工艺制备的纯铜试样抗拉强度及伸长率均有所提高,平均抗拉强度为150 MPa,伸长率为37.6%,与顶注纯铜试样相比,抗拉强度提升了11.9%,伸长率提升了18.9%。

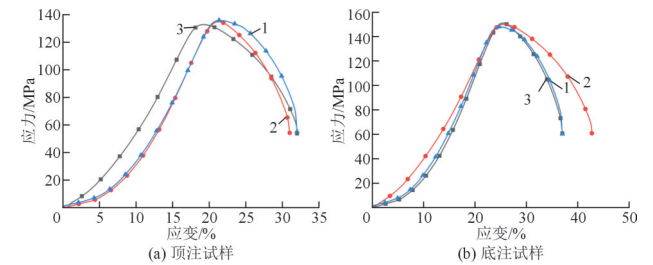


图9 两种工艺制备的铜试样应力-应变曲线
Fig.9 Stress-strain curves of copper specimens prepared by both processes

表2 两种工艺制备的铜试样力学性能
Tab.2 Mechanical properties of copper specimens prepared by both processes

浇注方式	试样	抗拉强度/MPa	伸长率/%
顶注	1	136	32
	2	135	31
	3	133	32
	平均	134	31.6
底注	1	148	37
	2	150	39
	3	151	37
	平均	150	37.6

图10为两种工艺制备的铜试样拉伸断口形貌。可以看出,试样的断裂形式均为韧性断裂,底注试样断裂表面的韧窝数量较多,尺寸减小且分布更为均匀,而顶注试样断裂表面在韧窝周围存在数量较多的夹杂物,其形状不规则且尺寸较大。结合夹杂物的显微观察及断口处扫描可知,采用底注工艺后夹杂物数量明显减

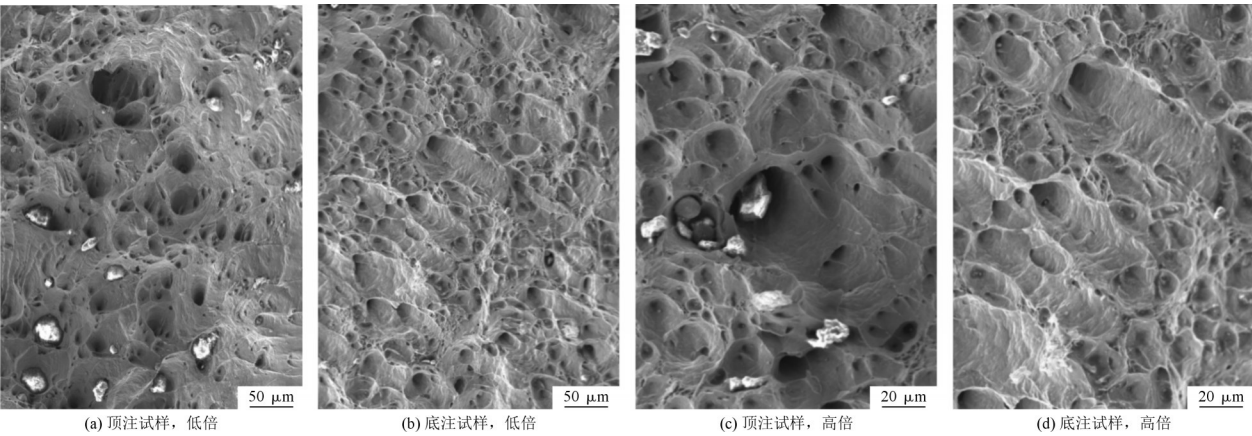


图10 两种工艺制备的铜试样拉伸断口形貌
Fig.10 Tensile fracture morphologies of copper specimens by both processes

少,同时晶粒尺寸明显减小。

在试样发生拉伸变形时,晶界是应力的集中区,随着拉伸的持续进行,晶界处容易产生微孔洞。微孔洞作为韧窝萌生的核心,开始向周围扩展,并与其他微孔洞相互连接,最终形成铜晶粒组织的断裂。较大尺寸的夹杂物会增大断裂倾向,这也是顶注试样过早断裂的原因之一。采用底注工艺,一方面可细化铸态晶粒尺寸,根据 Hall-Petch 关系式^[18-21],材料的抗拉强度与晶粒尺寸呈负相关,细化晶粒会显著提高其抗拉强度。另一方面,底注工艺使形貌较大的夹杂物充分上浮,排出铜液,剩余细小杂物呈弥散状分布,这些均匀分布的细小夹杂物可以阻碍位错运动,提高材料的变形抗力,从而提高材料的强度。

3 结 论

(1)石墨坩埚可满足真空熔铸工艺制备纯铜铸锭,设计的底注坩埚、浇注模具及筛盘实现底注“雨淋”式浇注,可使金属液均匀稳定地流入模具内。

(2)采用顶注工艺浇注速度不易控制,金属液流速不稳,铜铸锭表面出现冷隔现象,内部出现明显缩孔现象;采用底注工艺,金属液流速稳定、温度恒定,该工艺制备的铜锭无缩孔。

(3)采用顶注制备的铜锭,从铜锭边部直至铜锭心部均为柱状晶,晶粒较粗大且分布不均匀;底注工艺制备的铜锭,铜锭心部出现等轴晶粒,且边部柱状晶较前者铜锭柱状晶晶粒细化。

(4)采用真空熔铸底注工艺并配置筛盘是制备高品质纯铜铸锭的有效途径;若采用顶注工艺,还需适当提高浇注温度,并进一步控制浇注速度,温度与浇注速度得到良好配合方能提高铸锭品质。

(5)浇注工艺优化后的铸锭抗拉强度提升了 11.9%,伸长率提升了 18.9%,断口处夹杂物数量及尺寸明显减小,很好地改善了纯铜的铸态性能。

参 考 文 献

- [1] 任帅.高纯铜形变退火晶界特征分布研究[D].福州:福建理工大学,2022.
- [2] 邹建成.高纯铜材料发展现状和市场需求简析[J].世界有色金属,2023(4):157-159.
- [3] 胡忠武,李中奎,张廷杰,等.药型罩材料的发展[J].稀有金属材料与工程,2004,33(10):1 009-1 012.
- [4] 郭志俊,张树才,林勇.药型罩材料技术发展现状和趋势[J].中国铝业,2005,29(4):40-42.
- [5] 赵腾,罗虹,贾万明,等.药型罩材料技术基本要素探讨[J].兵器材料科学与工程,2007,30(5):77-82.
- [6] 赵腾,罗虹,贾万明,等.影响药型罩材料使用性能的因素研究[J].兵器材料科学与工程,2007,30(5):82-86.
- [7] 帅歌旺,张萌,丁岩.真空熔铸工艺对铜铬合金组织与性能的影响[J].材料科学与工艺,2007,15(1):68-71.
- [8] 邹彬,周文龙,胡建军,等.Cu-Cr-Zr 系合金非真空熔铸工艺研究[J].特种铸造及有色合金,2011,31(4):384-387.
- [9] 付亚波,陈洁,刘宁,等.真空熔炼直接定向凝固制备 99.999% 高纯铜大铸锭[J].稀有金属材料与工程,2011,40(S2):103-106.
- [10] 刘东方,姜华,丁琪,等.坩埚材质对 K465 合金真空感应熔炼过程痕量元素影响规律[J].铸造,2022,71(12):1 495-1 498.
- [11] 胡才权,倪志江.基于滑模控制的低压铸造模具冷却控制系统设计[J].精密成形工程,2022,14(1):147-152.
- [12] 宋文杰,刘洁,董会萍,等.超轻镁锂合金熔炼工艺研究[J].材料导报,2020,34(4):316-321.
- [13] 徐仕豪,温璐,彭翔,等.镁锂合金熔体保护和净化的研究现状与展望[J].中国有色金属学报,2021,31(7):1 774-1 785.
- [14] 中国机械工程学会铸造分会.铸造手册第五卷:铸造工艺学[M].北京:机械工业出版社,2021.
- [15] YANG G Q, PENG X D, YANG Y, et al. Microstructure and mechanical properties of as-cast and extruded Mg-8Li-3Al-0.7Si alloy [J]. Journal of Central South University, 2018, 25 (4) : 764-771.
- [16] BALASUBRAMANIAN N, LANGDON T G. The strength-grain size relationship in ultrafine-grained metals [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2016, A47(12): 5 827-5 838.
- [17] ELMASRY M, LIU F, JIANG Y, et al. Negative temperature dependence of recrystallized grain size: Formulation and experimental confirmation on copper [J]. Materials, 2017, 10(3): 308-317.
- [18] TIAN Y Z, REN Y P, GAO S, et al. Two-stage Hall-Petch relationship in Cu with recrystallized structure [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 48(13): 31-35.
- [19] QIAN S Q, SHAO W Y, ZHAO Y F, et al. Improving uniformity and performance of electroformed copper using rare earth element additives [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2024, 19(5): 100 549.
- [20] ZHANG M, GAO P, JIA X, et al. The effect of trace rare earth on grain size and properties of copper coating [J]. Phys. Conf. Ser., 2023, 2 587: 012 013.
- [21] GE C Y, LI S L, SONG K X, et al. Interaction of Y and impurity P on the synergistic enhancement of elongation and electrical conductivity of single crystal copper rod [J]. Mater. Des., 2024, 237: 586-595.

(编辑:刘晨辉)