

无氧铜的熔炼

有色金属加工厂 编著

冶金工业出版社

无氧铜的冶炼

张德成 著

冶金工业出版社

無氧銅的熔煉

有色金屬加工廠 編著

編輯：劉文勝 設計：董無電 校對：劉德勝

— * —

冶金工業出版社出版（北京市東市口甲 48 號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第 093 號

冶金工業出版社印刷廠印 新華書店發

— * —

1959 年 3 月第一版

1959 年 3 月 北京第一次印刷

印數 1,000 冊

開本 287×1092.1/32 30,000 字 • 每冊 1 元 35 分

— * —

統一書號：15062 • 1509 定價 0.45 元

无 氧 銅 的 熔 炼

有色金屬加工厂 編著

冶金工业出版社

出版者的話

无氧銅是电器工业，特别是无綫电真空管制造工业中的一种重要材料，它的熔煉方法比較复杂，我国过去都靠国外进口。因此，无氧銅的試制成功、並在國內开始生产，是具有重大的国民經济意义的。

本书詳細敘述了无氧銅的熔煉过程，並且介紹了熔煉无氧銅所需的一些設備及其操作方法。同时，对无氧銅质量的鑑定标准、鑑定方法以及对原料的要求，也做了較為詳細的敘述並附有图、表說明。本书的出版，希望能对我国推广这项技術和进一步的研究改进能有所帮助。

本书可供从事高純金屬熔煉的人員及这方面的研究、設計人員参考。

前 言

由于电器工业发展的需要，特别是在无氧电真空管制造中，不但要求純銅具有优良的导电性，而且对銅中的含氧量也有特殊的要求。因为，用含氧銅（一般各种牌号的紫銅）做真空零件，工作时可能从銅中残留的銅的氧化物解离出游离氧，从而破坏了真空。在制造X射线管的过程中，也由于同样原因，而发现含氧銅与玻璃焊接的地方漏气。为了确保真空零件工作正常並延长其使用寿命，只有尋求一种具有高导电性的无氧銅才能解决問題。当然，无氧銅还有许多其它重要的用途。

在我厂試制无氧銅以前，我国电子管工业所用此种原料都是由国外进口的，这一方面增加了外汇，另方面也远远不能滿足祖国工业化对无氧銅的大量需求。我厂职工决定試制无氧銅以后，由于党政领导大力支持，經過工程技术人员和工人同志們的共同努力，无氧銅终于在我厂試制成功。

熔炼无氧銅的方法很多，根据我厂的具体条件，我們所用的设备是由ЛПЗ—30高周波感应电爐改装成的，这种设备的构造和技术操作均較复杂，但我們也体会到熔炼无氧銅並非像某些文献所介紹的那样神秘，所用设备也决不限于用低周波、高周波电爐和反射爐，鑄造方式也可以是多种多样的。因此我們深信，我国冶金工作者发挥敢想敢干的共产主义风格，科学地运用本書所介紹的熔炼原理，一定会創造出更好、更簡便的无氧銅生产方法。

我厂在試制过程中，参加試驗研究工作的有葛正德、俞克兰、楊立山、龔介衡、王金荣、陈建国、傅永珍、李嘉駿等同志。由李嘉駿执笔写成本書。由于編者水平所限，有不当之处希讀者指正。

目 录

概 述	5
一、制取无氧铜的各种方法简述	7
二、设备的确定及其特点	9
1. 设备的选择	9
2. 设备的特点及其操作	9
3. 保护性气体发生爐	14
三、煤气发生爐的操作	17
四、无氧铜的质量标准、熔炼原理及操作过程	19
1. 原料品位及要求	19
2. 熔炼原理及操作过程	20
3. 无氧铜的质量鑑定	21
4. 对复盖层的要求	24
5. 浇鑄系統	26
6. 各种不同原材料对制取无氧铜的影响	31
7. 只用煤气或木炭制取无氧铜的試驗	33
五、无氧铜的加工	47

概 述

所謂无氧銅，就是在杂质含量极少的条件下，含氧量达到一定要求的紫銅。一般的脫氧銅就其含氧量来講也是无氧銅的一种，例如，用磷脫氧可保証获得不含氧化亚銅的脫氧銅。但在一般情况下，磷的残留量总要大于对无氧銅杂质含量的要求，其导电率也只为純銅的85~88%，所以与上述要求的无氧銅是有区别的。无氧銅除含氧量有一定的限度外，杂质含量也要最少，此种銅具有最好的导电性和可塑性，能承受激烈的冷加工而不易破裂。茲摘录苏联、美国及我国部頒标准中无氧銅的主要技术条件（化学成分、含氧量、弯曲次数）如下：

1. 化学成分与含氧量见表1。

2. 弯曲次数：

部頒标准： $2 \times 10 \times 100$ 公厘的样板，在 850°C 氢气中退火40分鐘，作 180° 的往复弯曲，其次数不少于6次。

苏联标准： $2 \times 10 \times 100$ 公厘的样板，在 850°C 氢气中退火40分鐘，作 180° 的往复弯曲，其次数不少于10次。

美国标准：直径約为0.08吋（2公厘）的无氧銅綫材在 850°C 氢气中退火30分鐘，作 90° 的往复弯曲，其次数不少于10次。

无氧銅与一般含氧銅性质的比較见表2。

表 1

無氧銅化学成分表

	含銅量 %	質% (不大于)							
		錫	鎳	鐵	鎳	鉛	錫	硫	磷
部頒標準	99.97	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.005	0.003
蘇聯標準	99.97	0.002	0.002	0.005	0.005	0.002	0.002	0.005	0.003
美國標準	99.98	微量	0.0028	0.0008	0.0015	0.0016	0.004	0.0025	0.0000

* 根據各種特殊要求，採用不同生產方法，蘇聯也生產品位更高的無氧銅，例如蘇聯在真空中煉得的一種無氧銅有下列指標：錫—0.000008；鐵—0.00004；硫—0.0001；鎳—0.00005；鉛—0.0001

最大300
倍放大銅斑
點不多于3
點

表 2

無氧銅与一般含氧銅性質的比較

名 稱	拉 伸 強 度 公斤/公厘 ²	相对延伸率%	密度 克/公分 ³
无 氧 銅	15.3	54.7	—
电 解 銅 (水平鑄造)	15.7	25.7	—

一、制取無氧銅的各种方法簡述

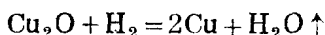
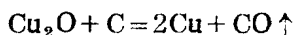
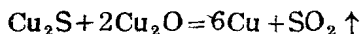
制取无氧銅有各种方法，但在原理上可归納为以下几个原則：

1. 制取无氧銅的原料应具有相当高的純度。

2. 熔炼过程在保护性气体介质或在真空中进行。另外也可先經一般熔化过程，然后用还原法去除溶液中残留的氧。

3. 鑄造系統应是密閉的。系統內或充滿保护性气体，或是真空鑄造。苏联制造无氧銅多用帶浇鑄系統的低周波感应电爐及半連續鑄造等設備。爐子容量 600 公斤、电压 500 伏特、电流 500~600 安培。熔炼时，爐內复盖一层經鍛燒过的优质木炭，其厚度为 100~150 公厘。另外还須向爐內通入压力为 25~30 毫米水柱的煤气，以防止外界空气侵入。煤气的成分应符合下列要求： CH_4 0.5~6%、 CO_2 3~9%、 CO 14~22%、 O_2 0.4~1.4%、 N_2 余量。鑄錠尺寸为 $\phi 200 \times 500$ 公厘。品位更高的无氧銅可用高周波真空感应电爐熔制。由于液面有很小的压力（一般真空度为 5×10^{-3} 毫米水

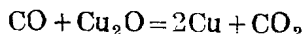
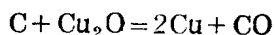
柱)，根据分压原理，就可彻底排除残留铜中的 H_2 、 O_2 和硫，此外，下列一些反应也可排除铜中的杂质：



由于残留铜内的杂质和气体的彻底排除，真空铜是最致密的；导电性也最高、塑性也最好。

真空熔炼无氧铜，目前因产量有限、设备费也较昂贵，因此它在工业上还只主要用于研究工作。但是，由于国民经济各部门对高纯金属的需求日益增多，所以这种设备将愈来愈具有其重要意义。

据某些资料所载，在美国生产无氧铜是应用另一种方法，它的主要区别在于熔炼过程并非在密闭室内进行，而是用普通的熔铜反射炉，把阴极铜按常规预先熔化，并限制其含氧量在0.03~0.05%之间，将这样成分的铜液流入一盛满经煅烧的木炭还原器内，由于金属液流与木炭严密接触，使残留铜内的氧（0.03~0.05%）参与下列反应，而被排除：



经完全脱氧的铜液汇集于密闭熔炉内，上盖木炭，并通入保护性气体（发生爐煤气，成分为：27~28% CO 、0.50% CO_2 、余量 N_2 ），以防止熔液再度氧化。经这样处理的铜就可进行铸造。

二、設備的確定及其特点

1. 設備的選擇

利用高周波爐制取無氧銅，雖然在某些料資上也略有記載，但對設備的構造，密閉部分的設計要求，以及工藝圖表都沒有較詳細的敘述，因而，試制時最先碰到的困難是，怎樣使現有高周波爐適合試制無氧銅的要求；這就要求把熔爐密閉起來。由於電磁感應關係，密封裝置須用不導磁不導電的材料製成。另外，由於操作時溫度很高，故尚須有一定的耐火度。根據這些原理，我們採用了如下的熔煉及澆鑄系統（見圖1）。

2. 設備的特点及其操作

制取無氧銅的設備大致可分為下列幾部分：

- ① 熔爐
- ② 密封裝置
- ③ 保護性氣體發生爐
- ④ 澆鑄模

熔爐是用 ЛПНЗ—30 高周波感應電爐改裝而成；坩堝是由炭精電極車成，底部帶有 $\Phi 4$ 公厘的小孔；爐衬用 80 號以下鎂砂充填，坩堝的打制與一般石墨坩堝打法一樣（詳見高周波爐說明書），所不同的是不用流口。在坩堝底部放一耐火土圈 13（圖1），爐的上部有密封裝置，緊貼感應圈，衬兩層石棉紙（每層厚 1.6 公厘），石棉紙內層底部向內折，以

便充填鎂砂时，不致漏出，上部边缘則夹于两块水泥石棉板之間。在爐底 14 上对准小孔放好耐火土圈 13，并在其周围充填鎂砂直至上部边缘，用木棒捣实，然后安上 破精坩 埚

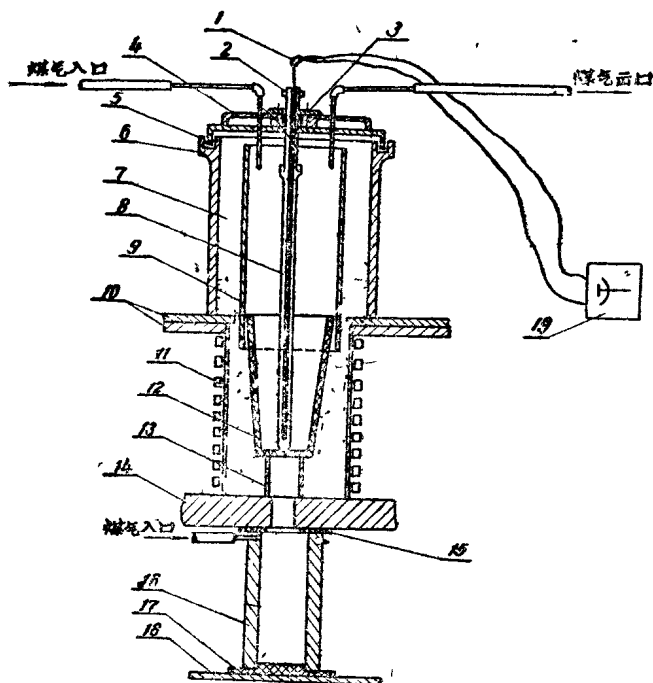


图 1 无氧銅熔炼及浇鑄系統示意图

1—HA—HX 热电偶；2—空心管；3—石棉繩密封；4—盖；5—砂封；6—耐火土外套筒；7—耐火土內套筒；8—空心碳精柱塞；9—砂封；10—爐壳（石棉水泥板）；11—感应子；12—碳精坩埚；13—耐火土圈；14—爐底板（耐火土）；15—石棉紙密封；16—鑄模；17—碳精模垫；18—提升裝置；19—高溫計

12, 在其周圍用鎂砂充實。坩堝底部的小眼必須對准底板14的小孔, 這樣液流的方向才能正確, 鑄錠的質量才能得到保證。鎂砂充至坩堝上口後, 向砂內插入內套筒7; 插入砂子的深度不小于100公厘。然後套上外罩6, 並在內外套之間, 充填一定量的細砂, 高度不小于50公厘。內外套之間的砂子最好用絕熱材料, 我們是用鎂砂代替。內外套裝好後, 須裝空心炭精棒8, 安裝時, 要預先檢查端部角度, 有無破損, 是否正確。為了能確信棒端角度與坩堝底部小孔的角度相符, 並能相互密閉, 保證銅熔化後不致流出爐外, 最好的辦法是在安裝炭精棒時, 使上述兩接觸部分互相研磨數次, 一般研磨至接觸面上出現連續印痕為止。試制過程表明, 在這種情況下, 可完全避免有銅水流出。操作時, 用手把好炭精棒, 此時另一人用長柄小鉗把處理過的陰極銅條順排放入坩堝。原料放完後, 在其上復蓋一層經煅燒的木炭50~100公厘厚。配料要盡量貼著坩堝壁放; 最好不碰著中間的炭精棒, 以免配料把炭精棒卡死, 否則就將造成如下的嚴重缺點: 即蓋好上蓋, 一切安裝妥當後進行熔煉時, 爐內的配料開始有極小部分熔化, 有時, 由於炭精棒安裝位置不正確, 或者安裝前研磨不佳, 在密封處出現細隙, 那麼熔化的銅液便會逐漸流出爐外, 因為棒被配料卡住了, 故毫無辦法補救。但如果裝料並不太緊, 炭精棒仍有轉動余地, 那麼即使產生了上述意外情況, 也可及時使勁把棒研磨兩下, 使接合處馬上密合起來, 銅液就不會流出。外套的上口有凹槽, 上蓋使嵌入此凹槽內, 並用砂密封之。蓋與炭精棒接觸處亦有凹槽, 在槽內填兩圈石棉繩或石棉紙。用頂環壓住, 頂環則用螺絲固定於蓋上。爐蓋上有兩個煤氣管, 通電後, 即不

斷地向爐內輸入煤氣，以防止外部空氣進入。輸入煤氣的同時，由另一導管把輸入爐內的煤氣導至戶外，這種導出的煤氣，因未經任何燃燒，故成分甚為良好，有時一點就着。但由於設備所限，未能加以利用。煤氣導出管之口徑應比輸入管稍小，以便使爐內能保持稍大的正壓。煤氣在爐內不斷循環，外界空氣沒有任何機會可以進入爐內，因此爐內一直保持有強烈的還原性氣氛。從密閉觀點來說，有一層耐火筒也就夠了，但設計中用了兩層，這是因為熔體溫度較高，若用一層耐火筒，則耐火筒容易因溫度應力而損壞。另外由於耐火筒溫度的增高，使室內溫度也隨之增高，這對操作不便，又對高周波儀表不利，若用兩層，中間能充滿絕熱材料，則外套能保持一定溫度，並不升高，內套也由於始終有同一溫度而不易破裂。在實際使用過程中，中間並未充以絕熱材料，只充了一層鎂砂，內套的溫度大約達到 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，而外套最高（連續數爐後）也只達 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右。設計的上蓋是由鐵板焊接而成。为了不使溫度升得太高，設有水冷裝置，但在實際中，因蓋的溫度並不太高，水套設計又不够完善，故一直未被採用。蓋上還設有窺視孔（圖中未標出），以便觀察熔煉過程情況。炭精柱塞車成中空的，內徑為20公厘，其中插入一HA—HX熱電偶，以間接法測量爐溫。在最初試驗階段，為了確知爐內情況，上述裝置是甚為必要的。待熔煉操作熟練後，便可不用通過溫度計及窺視孔來控制爐內情況，而用控制高周波屏極電流，熔煉時間以及爐底小孔反射光的強度來控制爐內情況。經過多次試驗及高溫計的校對，為獲得高質量的無氧銅，從熔化開始到完了屏極電流為20~25安培；17公斤配料25~35分鐘就熔化了，此時爐底小

孔反射光圈綫条已非常清晰，用灯絲光学高温計測光圈亮度时，溫度指数为 $700\sim 750^{\circ}\text{C}$ 。由于不用高温計来控制熔炼过程，因之以后所用炭精棒已无須車成空心，而通常都采用实心的，这样不但省去車制过程，而且炭精棒的使用寿命也大为增加。

熔化完了进行浇鑄时，切斷电路，在爐子下部安装鑄模，鑄模的上部填以两层石棉圈，使与爐底密閉。鑄模放在一能提升的平板上，平板借螺絲传动，模垫多用炭精片，也可用銅底或鑄鉄板，但由于有时塔体溫度很高，用銅底及生鉄垫时，往往会产生銅水焊接现象，因而它們很容易損坏，用炭精垫就可完全免除此一缺点。鑄模的上口鋸有（或用鑽鑽成）一槽当于 $\Phi 10$ 公厘的沟槽。模子安好进行浇鑄之前，要用一前端帶有銅管之导管通入煤气，通 $2\sim 3$ 分鐘；开始时，由于模內有残余空气，煤气通入即行燃着，以后，則空气完全去尽而使模內保持强烈的还原性气氛，浇入的金屬就可避免重被氧化的可能。

浇鑄完毕后，第一次的熔炼就算結束。关闭煤气管，开始做第二次熔炼的准备工作。当进行第二次装料时，須把上盖及外套卸去，清除爐台上的灰砂，取出炭精棒及爐內燃燒过的木炭，彻底清理坩堝爐，尤其是坩堝底部小眼須用鉄絲通透。在揭开上盖时，由于爐內煤气有一定的压力，所以很快揭开时，会有高温的煤气突然与外界空气接触，发生爆燃，通常有轟鳴之声发生，并有股热流冲出，若不小心，就有燙伤手部的危险，因此在揭盖时，开始必須要把盖稍向一边抬两下，使爐內进入一部分空气，放出一些煤气，使爐內煤气变稀，或者是一部分煤气产生燃烧而逐渐耗尽，这样，

在揭盖时，爐內已无很多煤气，与外界空气接触时，也不会发生爆燃现象。

坩埚经过清理后，就要按第一次装料顺序进行第二次装料。

3. 保护性气体发生爐

为了确保在熔化过程中没有空气侵入爐內及鑄造时没有空气侵入模內，使爐內及模內始终保持强烈的还原性气氛，在熔炼过程中以及鑄造过程中，必须始终不断地向爐內送入含一定成分的煤气。鑄造时，除向爐內輸送煤气外，同时应由煤气总管道引一支管輸送煤气給模子，使其中亦保持有强烈的还原性气氛。

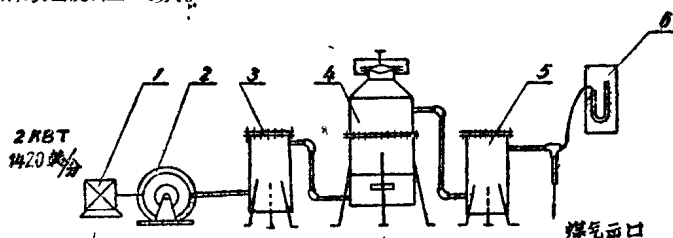


图 2 保护性气体发生爐示意图

- 1—馬達；2—鼓風機；3—空氣干燥器；4—煤气发生爐；
5—煤器干燥器；6—壓力計

只有这样，才能保証鑄造时銅水不被重新氧化。煤气系統的装置草图见图2。3为空气干燥器，系用鉄皮焊接而成的圓筒，直径300公厘，高600公厘。在进风口上部装有鋼筋，上放一层粒度为10~30公厘的干燥的氯化鈣，使进入发生爐內的空气得到彻底干燥。发生爐5是用厚5公厘鋼板