

Cu-Cr-Zr 系合金非真空熔炼过程的热力学分析

慕思国^{1,2}, 汤玉琼¹, 郭富安², 唐谟堂², 彭长宏²

(1. 苏州有色金属加工研究院 材料科学与工程研究所, 苏州 215026;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 对 Cu-Cr-Zr 系合金非真空熔炼过程进行热力学分析, 分别计算 Cu、Cr 和 Zr 等合金组元与炉气、坩埚、炉衬和炉渣反应的吉布斯自由能变化, 分析合金熔炼过程中相关反应的可能性, 并对部分分析结果进行实验验证。结果表明, 在熔炼温度下, 炉气中微量氧气和氮气都能与合金组元中的铬和锆发生化学反应而使其烧损; 金属氧化物 ZrO₂ 和 MgO 等对于铬和锆具有良好的化学稳定性, 可以作为熔炼 Cu-Cr-Zr 系合金的坩埚和炉衬材料。

关键词: Cu-Cr-Zr 系合金; 非真空熔炼; 热力学

中图分类号: TG 146.1 **文献标识码:** A

Thermodynamic analysis for non-vacuum melting of Cu-Cr-Zr alloy

MU Si-guo^{1,2}, TANG Yu-qiong¹, GUO Fu-an¹, TANG Mo-tang², PENG Chang-hong²

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Suzhou Institute for Nonferrous Metals Processing Technology, Suzhou 215026, China;

2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Gibbs free energy changes of reactions of copper, chromium and zirconium with some components such as O₂, N₂, crucible and furnace lining materials, were calculated at the melting temperature. The possibilities of the relevant reactions were analyzed by the Gibbs free energy changes. The results show that chromium and zirconium can react with O₂ and N₂ from protective atmosphere; the zirconia and magnesia have a good stability for Cr and Zr, therefore, they can be used as crucible and furnace lining materials for Cu-Cr-Zr alloy melting.

Key words: Cu-Cr-Zr alloy; non-vacuum melting; thermodynamics

随着大规模集成电路工业的蓬勃发展, 对引线框架材料的性能提出了更高的要求: 引线框架材料必须兼备高强度、高导电、导热性好以及良好的可焊性、耐蚀性、塑封性、抗氧化性等一系列综合性能。在已开发成功的引线框架材料中, 高强高导型 Cu-Cr-Zr 系合金成为最具有魅力的引线框架用材料, 是工业发达国家为满足大规模集成电路的快速发展而竞相研究和开发的重点。近年来, 许多材料研究者分别从 Cu-Cr-Zr 系合金的三元相图^[1-2]、微合金化^[3-8]、合金的制备工艺^[9-10]和微观组织结构^[11-12]等方面, 开展了大量的研

究, 并取得很多成果。由于 Cr 和 Zr 的活性很大, Cu-Cr-Zr 系合金一般都采用真空熔铸工艺。这种熔炼方法的熔炼炉内具有很高的真空度, 氧气和氮气等气体的分压很低, 从动力学和热力学上阻止了熔体中合金组元(Cu、Cr 和 Zr)的氧化烧损; 同时, 由于合金熔体中含有一定量的氧和氢, 由于它们在熔体内部与上部空间之间的浓度差很大, 熔体中的氧和氢快速地向熔炼环境中扩散。因此, 真空熔炼法可以有效地脱氧、脱氢, 获得良好的铸锭质量。

然而, 采用真空熔炼方法制备 Cu-Cr-Zr 合金存在

很多问题。首先, 由于真空炉在熔炼过程中, 需要很高的真空度, 对炉体的密封性要求很高, 熔炼时不能进行成分测量、成分调整和扒渣等操作。因此, 对原料的成分和杂质含量要求很高。其次, 真空炉本身的不连续操作, 使其只能进行小规模生产, 增加了制备成本, 限制了其产业化前景。目前, 在 Cu-Cr-Zr 系合金非真空熔炼技术方面, 仅洛阳铜加工集团有限责任公司和蔡薇^[13-14]等做过工艺方面的初步试探, 而对于合金熔炼过程中的热力学和动力学过程还没有人涉及。本文作者着重讨论 Cu-Cr-Zr 系合金熔炼过程中金属的氧化烧损、坩埚和炉衬材料与金属熔体的作用、熔炼气氛对合金成分的影响以及熔剂对熔体中各金属的作用等热力学过程, 以期实现 Cu-Cr-Zr 系合金的非真空熔炼, 为降低合金生产成本, 实现规模化生产提供理论依据。

1 Cu-Cr-Zr 系合金的熔铸特性

合金中各组元的物理性质决定着该合金熔铸的工艺参数的选择。Cu-Cr-Zr 系合金中各主要组元的特征常数见表 1。

从表 1 可知, Cu 熔点较低(1 357 K), Cr 和 Zr 的熔点分别为 2 176 K 和 2 125 K, 在铜正常的熔炼温度 1 400 K 下, 金属 Cr 和 Zr 不可能熔化; Cu 的密度为 8.96 g/cm³, Cr 和 Zr 的密度都比铜小(Cr 7.22 g/cm³, Zr 6.52 g/cm³), 在熔铸时有密度偏析倾向。根据 Cu-Cr 和 Cu-Zr 二元合金相图可知, 体心立方的铬和密排六方的铜在常温下几乎不互溶, 在共晶点 Cr 和 Zr 的最大固溶度分别为 0.73% 和 0.11%; 在高温下, Cr 和 Zr 具有较高的蒸气压, 与普通的炉衬材料、熔炼气氛中的氧气和氮气等发生化学反应, 生成不易还原的化合物。由于以上特性, 在 Cu-Cr-Zr 系合金的非真空熔炼中, 两种元素的烧损大, 加入很困难, 且合金锭的含气量高, 非金属杂质含量高。上述因素都会影响合金的熔炼、后续加工及材料的性能。

表 1 Cu、Cr 和 Zr 的物理常数^[15-16]

Table 1 Characteristic constants of Cu, Cr and Zr

Metal	Crystal structure	Lattice constant/nm	Melting point/K	Vapor tension at melting point/Pa	Density/(g·cm ⁻³)	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Boiling point/K
Cu	FCC	0.361 5	1 356	0.05	8.96	394	2 868
Cr	BCC	0.288 4	2 148	1 030	7.19	67	2 945
Zr	HCP	a=0.032 32; c=0.051 4 8	2 125		6.52		4 613

2 熔炼过程分析

基于上述 Cu-Cr-Zr 系合金中各组元的熔铸特性, Cr 和 Zr 在熔炼过程中可能产生化学反应而损失。吉布斯自由能变化是化学反应进行可能性的主要判据。熔炼过程中合金组元(M)与炉气(A)、坩埚和炉衬材料(BC)等发生化学反应, 可用下式表示: $xM(l)+yA(g)=M_xA_y(s)$ 或 $xM(l)+yBC(s)=M_xC_y(s)+yB(l)$, 由于该合金体系中各元素含量很低: x(Cr) 小于 0.5%, Zr 含量小于 0.2%, Mg 含量为 0.05%, 其活度近似等于摩尔分数, 只要按公式: $\Delta G_T^\ominus = \Delta H_T^\ominus - T\Delta S_T^\ominus$, 计算出熔炼温度下各可能发生反应的标准吉布斯自由能变化, 即可以此来判断熔炼过程中所损失合金元素的走向, 对于选择坩埚和炉衬材质、调整熔炼气氛是非常有必要的。

2.1 炉气与合金中各组元的反应

Cu-Cr-Zr 系合金非真空熔炼过程中, 一般采用氩气做保护气体。空气中氧气和氮气通过扩散进入保护气体, 在保护气体中或在气体与熔体的界面氧气和氮气与扩散或挥发出来的金属组元进行化学反应。另外, 坩埚、炉料和空气中的水蒸气在高温下的分解也是熔体中氧和氢的来源之一。因此, 必须考虑在熔炼过程中氧气或氮气与合金组元之间可能发生的化学反应。表 2 列出了各金属组元分别与氧气或氮气反应的方程式。

根据文献[17]提供的热力学数据计算了上述化学反应(1)~(11)在 298~2 000 K 之间的标准吉布斯自由能变化 ΔG_T^\ominus 值, 绘制了 ΔG_T^\ominus 值与温度的关系曲线, 结果如图 1 和图 2 所示。

从图 1 可以看出, 在熔炼温度下, 合金组元中的锆极易氧化, 生成 ZrO₂, 密度为 4.6 g/cm³, 熔点为 2 950 K; 铬氧化性次之, 生成物主要为 Cr₂O₃(密度及熔点分别为 5.21 g/cm³ 及 2 400 K); 镁的亲氧性比锆

表2 各组元与氧气或氮气之间的化学反应

Table 2 Gas-metal reactions during induction melting

Oxygen-metal reaction	Reaction No.
$4\text{Cu}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	(1)
$2\text{Cu}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{CuO}(\text{s})$	(2)
$\text{Cr}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})\rightarrow \text{CrO}_2(\text{s})$	(3)
$2/3\text{Cr}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$	(4)
$4/3\text{Cr}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$	(5)
$\text{Zr}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})\rightarrow \text{ZrO}_2(\text{s})$	(6)
$2\text{Zr}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{ZrO}(\text{s})$	(7)
$2\text{Mg}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{MgO}(\text{s})$	(8)
Nitrogen-metal reaction	Reaction No.
$2\text{Zr}(\text{s})+\text{N}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{ZrN}(\text{s})$	(9)
$4\text{Cr}(\text{s})+\text{N}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{Cr}_2\text{N}(\text{s})$	(10)
$2\text{Cr}(\text{s})+\text{N}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{CrN}(\text{s})$	(11)

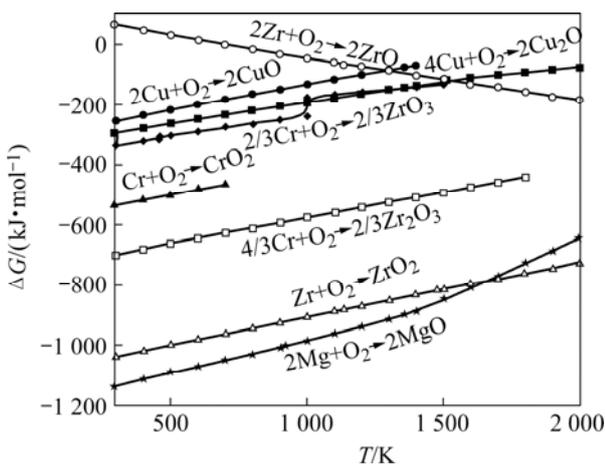


图1 合金中各元素生成氧化物的吉布斯自由能图

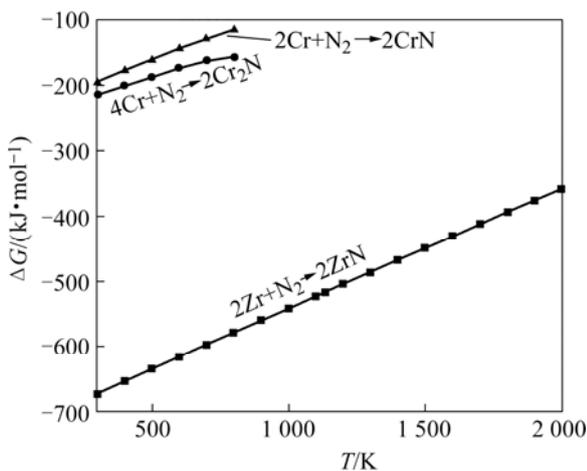
Fig.1 $\Delta G^\ominus - T$ graphs of reactions (1)–(8)

图2 合金中各元素生成氮化物的吉布斯自由能图

Fig.2 $\Delta G^\ominus - T$ graph of reactions (9)–(11)

的稍强,因此镁可以作为脱氧剂使用。从图2可知,在熔炼温度1300~1500K下,锆与氮气反应生成ZrN,并且稳定存在。因此,在熔炼进行前,应对炉料和炉体进行烘干,减少水蒸气;尽可能提高炉体的密封性,降低空气向炉膛扩散的趋势。

2.2 坩埚及炉衬材料与合金组元反应的热力学分析

铜合金的熔炼一般采用普通的石墨坩埚和含碳覆盖剂,然而对于Cu-Cr-Zr系合金,必须考虑铬和锆等合金组元是否与碳等发生化学反应的问题。炉衬材料一般由金属氧化物,如MgO、Al₂O₃和SiO₂等组成。熔炼时,炉衬材料将与熔体中亲氧力更强的金属发生置换反应。下面分析MgO、Al₂O₃和SiO₂作为炉衬材料及石墨作为坩埚材料的可能性,相应的化学反应方程式见表3。

表3 熔体各组元与坩埚或炉衬之间的化学反应

Table 3 Chemical reactions of furnace lining-metal and graphite crucible-metal

Furnace lining-metal reaction	Reaction No.
$3\text{Zr}(\text{s})+2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})\rightarrow 3\text{ZrO}_2(\text{s})+4\text{Al}(\text{l})$	(12)
$3\text{Mg}(\text{s})+\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})\rightarrow 3\text{MgO}(\text{s})+2\text{Al}(\text{l})$	(13)
$\text{Zr}(\text{s})+\text{SiO}_2(\text{s})\rightarrow \text{ZrO}_2(\text{s})+\text{Si}(\text{s})$	(14)
$2\text{Mg}(\text{s})+\text{SiO}_2(\text{s})\rightarrow 2\text{MgO}(\text{s})+\text{Si}(\text{s})$	(15)
Graphite crucible-metal reaction	Reaction No.
$3/2\text{Cr}(\text{s})+\text{C}(\text{s})\rightarrow 1/2\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{s})$	(16)
$7/3\text{Cr}(\text{s})+\text{C}(\text{s})\rightarrow 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3(\text{s})$	(17)
$23/6\text{Cr}(\text{s})+\text{C}(\text{s})\rightarrow 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{s})$	(18)
$4\text{Cr}(\text{s})+\text{C}(\text{s})\rightarrow \text{Cr}_4\text{C}(\text{s})$	(19)
$\text{Zr}(\text{s})+\text{C}(\text{s})\rightarrow \text{ZrC}(\text{s})$	(20)
$1/4\text{Zr}(\text{s})+\text{C}(\text{s})\rightarrow 1/4\text{ZrC}_4(\text{s})$	(21)

计算上述化学反应(12)~(21)在298~2000K之间的标准吉布斯自由能变化 ΔG_T^\ominus 值,绘制了 ΔG_T^\ominus 值与温度的关系曲线,见图3和图4。

由图3可知,合金在1300~1500K熔炼时,锆可以与炉衬材料中的金属氧化物发生置换反应而损失。因此,在筑炉时应选用镁砂等稳定性更好的材质。从图4可以看出,碳与铬和锆都可能发生反应,因此不宜采用石墨坩埚,应采用氧化锆坩埚或者镁砂来筑炉。

2.3 炉渣、非金属夹杂与合金组元反应的热力学分析

在锆等活泼金属加入之前,由于氧和氮等气体通过扩散,在气相中或在气体与熔体的界面处与铜或铬

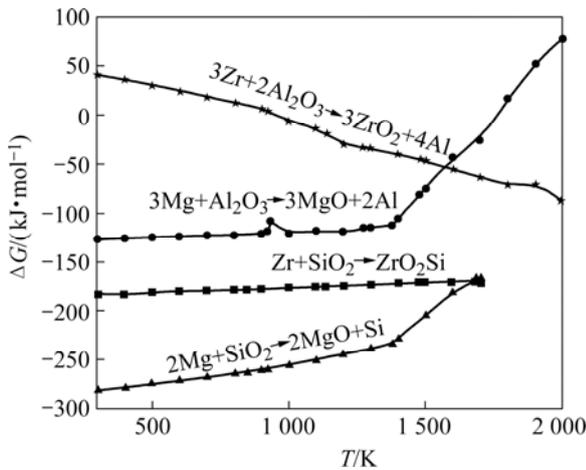


图 3 合金中各元素与炉衬反应的吉布斯自由能图

Fig.3 $\Delta G^\ominus - T$ graphs of reactions (12)-(15)

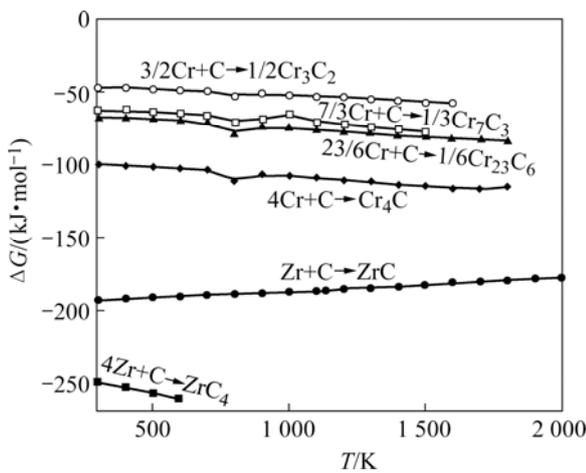


图 4 合金中各元素生成碳化物的吉布斯自由能图

Fig.4 $\Delta G^\ominus - T$ graphs of reactions (16)-(21)

反应生成化合物; 当合金组元锆和脱氧剂镁加入后, 立即与熔体表面的炉渣发生化学反应, 从而造成了锆的损失。同时, 炉料或精炼剂中的一些杂质如硫、硅等也可能与合金组元或氧气发生化学反应, 造成非金属夹杂。炉渣或非金属杂质与组元的化学反应方程式见表 4。

计算上述化学反应(22)~(28)在 800~1 600 K 之间的标准吉布斯自由能变化 ΔG_T^\ominus 值, 见表 5。

从表 5 中可知, 在合金熔炼的条件下, 原料中少量的硫等杂质都可能与熔体中的合金组元发生化学反应而使合金组元损失。在熔炼渣层中, 金属氧化物与氧化硅等发生化学反应, 导致合金组元在熔炼过程中的烧损变得更加复杂, 且难以控制。

表 4 炉渣、非金属杂质与合金组元的反应方程式

Table 4 Impurities-metal and slag-metal reactions during the induction melting

Slag-metal reaction	Reaction No.
$ZrO_2(s)+SiO_2(s) \rightarrow ZrO_2 \cdot SiO_2(s)$	(22)
$MgO(s)+SiO_2(s) \rightarrow MgO \cdot SiO_2(s)$	(23)
$2MgO(s)+SiO_2(s) \rightarrow 2MgO \cdot SiO_2(s)$	(24)
Impurities-metal reaction	Reaction No.
$Cu(s)+S(g) \rightarrow CuS(s)$	(25)
$2Cu(s)+S(g) \rightarrow Cu_2S(s)$	(26)
$Mg(l)+S(g) \rightarrow MgS(s)$	(27)
$Mg(l)+Si(s) \rightarrow Mg_2Si(s)$	(28)

3 实验验证

上述分析主要考虑了合金在熔炼过程中的热力学

表 5 反应(22)~(28)的吉布斯自由能变化值

Table 5 ΔG^\ominus value of reactions (22)-(28) at different temperatures(J)

Reaction No.	800 K	900 K	1 000 K	1 100 K	1 200 K	1 300 K	1 400 K	1 500 K	1 600 K
(22)	-8 748.7	-7 774.8	-6 675.5	-5 697.3	-4 623.1	-3 072.3	-2 700.3	-1 651.1	-255.0
(23)	-697 663	-704 903	-712 598	-720 791	-729 556	-738 765	-748 421	-758 444	-768 970
(24)	-62 904.8	-62 766.9	-62 495.2	-62 173.3	-61 993.6	-61 792.9	-61 650.8	-61 454.4	-61 462.7
(25)	-268 122	-274 573	-287 072	-281 782	-270 877	-259 699	-	-	-
(26)	-276 645	-268 022	-259 553	-251 189	-242 812	-234 339	-225 544	-216 043	-206 500
(27)	-497 775	-481 381	-464 273	-446 809	-429 357	-411 864	-392 310	-365 612	-339 011
(28)	-21 476.8	-25 782.2	-303 51	-35 233.2	-40 332.8	-45 637.2	-51 217.5	-56 927.4	-62 846.3

过程,对于动力学因素并未作考虑。为了验证热力学分析的可靠性以及分析上述反应过程进行的程度,本文用实验对分析结果进行了验证。实验分别采用石墨坩埚和氧化锆坩埚在保护气体下进行熔炼,炉衬材料选用镁砂。考虑到炉气或坩埚与合金组元的反应,对炉渣进行了XRD物相分析(见图5),并对采用石墨坩埚熔炼的合金中的各种组元分布进行了EDS面扫描分析,以研究晶间物质的组成(见图6)。

从图5(a)可知,炉渣中含有氧化物(Cu_2O 、 CuO 、 Cr_2O_3 和 ZrO_2)和碳化物(ZrC 和 Cr_7C_3),说明使用石墨

坩埚熔炼Cu-Cr-Zr系合金,铬和锆能与石墨反应生成碳化物,与热力学分析结果一致。而使用氧化锆坩埚来熔炼该合金,则避免了熔炼过程中合金组元与坩埚材质反应而损失,如图5(b)所示。

从图6可知,在晶内,Cr和Zr分布比较均匀;在晶界上,Zr存在着部分聚集现象。根据能谱分析可知,晶界处的Zr可能以 ZrO_2 形式存在。Mg和O元素主要聚集在晶界,可能以 MgO 的形式存在;碳在晶内中呈块状夹杂随机分布,图5(a)分析表明,碳以碳化物形态存在于合金中。

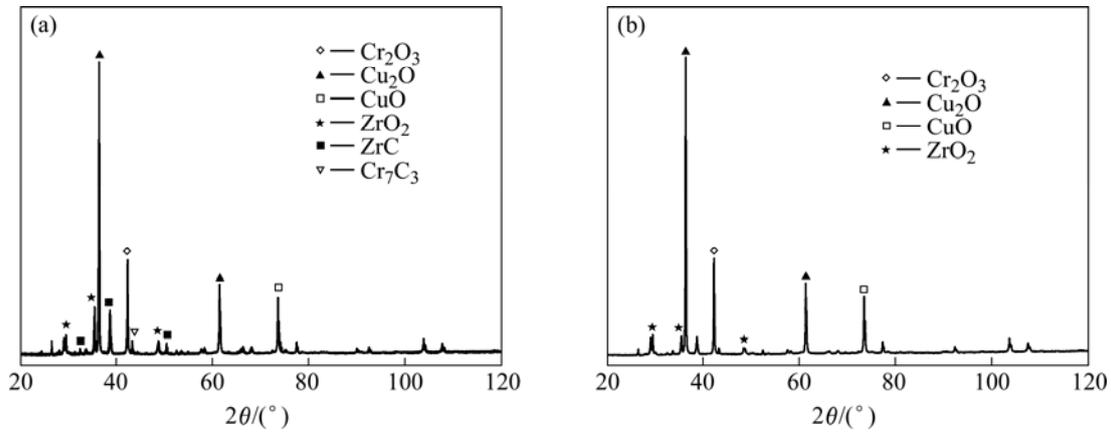


图5 用不同坩埚熔炼炉渣的XRD谱

Fig.5 XRD pattern of melting slag: (a) Graphite crucible; (b) Zirconia crucible

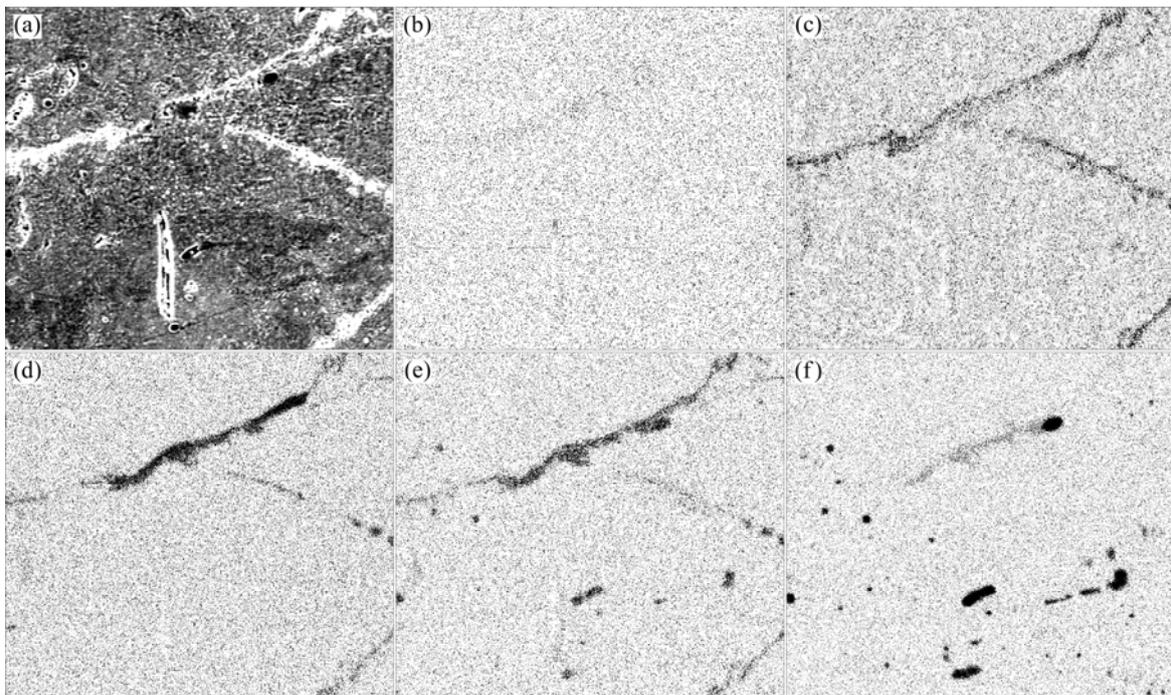


图6 铸锭微观组织SEM面扫描分析结果

Fig.6 Microstructure and surface SEM scanning of elements distributed in microstructures: (a) Microstructure; (b) Cr distribution; (c) Zr distribution; (d) Mg distribution; (e) O distribution; (f) C distribution

4 结论

1) 热力学分析表明, Cu-Cr-Zr 系合金中的 Zr 元素极易氧化, 且与氮气发生化学反应。因此必须在氩气保护气氛中进行熔炼, 且保护气体中氧的分压必须有足够低。

2) 在熔炼温度下, 石墨能与合金组元 Cr 和 Zr 发生化学反应。所以不宜采用石墨坩埚。而 MgO 和 ZrO₂ 不与合金组元发生反应, 具有良好的化学稳定性, 可以做为坩埚材料使用。

REFERENCES

- [1] Zeng K J, Hamalainen M, Lilius K. Phase relationships in Cu-rich corner of the Cu-Cr-Zr phase diagram[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, 32(12): 2009–2014.
- [2] Zeng K J, Hamalainen M. A theoretical study of the phase equilibria in the Cu-Cr-Zr system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, 220: 53–61.
- [3] Tang N Y, Taplin D M, Dunlop G L. Precipitation and aging in high-conductivity Cu-Cr alloys with additions of zirconium and magnesium[J]. *Mater Sci Technol*, 1985(1): 270–275.
- [4] Batra I S, Dey G K, Kulkarni U D, et al. Precipitation in a Cu-Cr-Zr alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, A356: 32–36.
- [5] HUANG Fu-xiang, MA Ju-sheng, NING Hong-long, et al. Analysis of phases in a Cu-Cr-Zr alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48: 97–102.
- [6] SU Juan-hua, DONG Qi-ming, LIU Ping, et al. Research on aging precipitation in a Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, A392: 422–426.
- [7] DONG Qi-ming, SU Juan-hua, LIU Ping, et al. Aging precipitation characteristic of lead frame Cu-Cr-Zr-Mg alloy[C]//*Transactions of Materials and Heat Treatment Proceedings of the 14th IFHTSE Congress*, 2004: 157–160.
- [8] Holzwarth U, Stamm H. The precipitation behavior of ITER-grade Cu-Cr-Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 279: 31–45.
- [9] Correia J B, Davies H A, Sellars C M. Strengthening in rapidly solidified age hardened Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloys[J]. *Acta Mater*, 1997, 45(1): 177–190.
- [10] Morris M A, Morris D G, Kulkarni U D. Microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 299: 91–100.
- [11] QI Wei-xiao, TU Jiang-ping, LIU Fu, et al. Microstructure and tribological behavior of a peak aged Cu-Cr-Zr[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, A343: 89–96.
- [12] Vinogradov A, Patlan V, Suzuki Y, et al. Structure and properties of ultra-fine grain Cu-Cr-Zr alloy[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(6): 1639–1651.
- [13] 蔡 薇, 王晓娟, 柳瑞清. 大气下熔铸 Cu-Cr-Zr 合金铸态性能研究[J]. *稀有金属快报*, 2005, 24(5): 33–36.
CAI Wei, WANG Xiao-juan, LIU Rui-qing. Study on the cast properties of Cu-Cr-Zr alloy by the melting under non-vacuum[J]. *Rare Metals Letters*, 2005, 24(5): 33–36.
- [14] 李明茂, 杨 斌, 王智祥. 高强高导 CuCrZr 合金熔炼技术研究[J]. *特种铸造有色合金*, 2005, 25(4): 252–253.
LI Ming-mao, YANG Bin, WANG Zhi-xiang. Study on the melting technology of Cu-Cr-Zr alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2005, 25(4): 252–253.
- [15] 黄孝瑛. 电子衍射分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1976: 132–133.
HUANG Xiao-ying. *Electric diffraction analysis method*[M]. Beijing: Science Press, 1976: 132–133.
- [16] 李振寰. 元素性质数据手册[M]. 石家庄: 河北人民出版社, 1993: 29–40.
LI Zhen-huan. *The handbook of element properties*[M]. Shijiazhuang: Hebei People's Press, 1993: 29–40.
- [17] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
YE Da-lun. *The handbook of inorganic thermodynamic data*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981.

(编辑 陈爱华)