



稀土元素 La、Ce 含量对 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg 合金组织和性能的影响

钟江伟, 张 鸿, 陈彦旭

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 采用真空感应熔炼技术得到 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-RE 铸锭, 通过金相显微镜观察加入不同含量稀土的金相组织, 采用 SEM 观察组织形貌并对合金组织进行 EDXS 能谱分析, 最后测试铜合金的力学性能和导电性能。结果表明: 加入 La 和 Ce 后, 合金晶粒细化, 组织均匀致密, Cr、Mg 析出相在基体中的分布由条状、带状转变为点状、细块状。稀土元素主要分布在晶界处, 加入稀土元素后, 合金的抗拉强度有大幅度的提高, 分别加入 0.10% 的 La 和 0.10% 的 Ce 后, 合金的峰值强度分别为 250.13 MPa 和 259.32 MPa, 相比于不加稀土的 212.34 MPa, 分别提高了 17.80%、22.13%; 加入 0.15% 稀土元素 La 和 Ce 后, 合金的导电率则随着稀土元素含量的增加呈单调增加, 且 La 对铜合金导电性能的提高作用优于 Ce 的, 但两者相差微小。因此, 从提高合金综合性能方面考虑, 加入 0.10% 的 Ce 是最佳选择。

关键词: Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-RE; 显微组织; 元素分布; 稀土; La; Ce; 力学性能

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

高强度高导电铜合金是近年来随着现代工业科技飞速发展而出现的一系列综合性能优异的铜合金的总称, 包括 Cu-Fe-P 系、Cu-Ni-Si 系和 Cu-Cr-Zr 系等^[1-3]。其中 Cu-Cr-Zr 系合金作为最具发展潜力的高性能铜合金已经在超大规模集成电路的引线框架材料、高速铁路接触导线中得到了广泛的应用^[4-8]。随着国家“五纵六横七连线”高铁发展战略规划的出台和电子信息技术的发展, Cu-Cr-Zr 系合金必将迎来一个更大的发展机遇。现阶段, Cu-Cr-Zr 合金的强化方式主要为固溶强化和变形时效强化, 且大多数的研究集中在后续的变形和时效处理, 而关于改善铸态组织和增强铸态性能的研究则相对较少。比如 SHEN 等^[9]研究发现, Cu-Cr-Zr-Mg 在 450℃ 早期的时效析出贯序为过饱和固溶体-GP(I)(FCC 富 Cr 相)-GP(II)(有序 FCC 富 Cr 相)-有序 BCC 富 Cr 相(Heusler 结构)。丁宗业等^[10]根据时效过程中上述第二相的脱溶转变(脱溶率为 f)导致导电率(σ)的变化, 以 Avrami 经验方程: $f=1-\exp(-bt^n)$ 和 $\sigma=\sigma_0+Af$ (式中 b 、 n 、 A 为常数, t 为转变时间, σ_0 为初始导电率)为依据, 通过大量的时效数据, 得出 Cu-0.36Cr-0.03Zr 在不同温度下的相变动力学方程, 如 $\sigma_{500\text{℃}}=42.289+43.828[1-\exp(-0.4540t^{0.41908})]$ 。

稀土元素被称为“工业维生素”, 具有典型的金属性质, 化学性质活泼, 作为合金元素加入到基体中能够净化基体、改善组织、提高铜合金材料的综合性能。例如, 李文有等^[11]通过对比 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.05Ce 的铸态组织及性能, 发现微量 Ce 使合金铸态下 Cr 枝晶臂直径减小, 相同应变量下 Cr 枝晶形变更加均匀, 形成的纤维更加细小, 强度明显提高。研究者们^[12-13], 发现 La 和 Ce 是目前提高铜合金性能作用较为显著的两种稀土元素, 但是对于其最适宜加入量、最优选择及作用机理尚未有定论。PAN 等^[14]向 Cu-0.81Cr-0.12Zr 分别加入 0.05% 的 La 和 0.05%Y 以及复合添加 0.05%La+0.05%Y, 复合添加 La 和 Y 合金的显微硬度最高, 而没有探究其他成分 La 和 Y 的性能。本文作者通过采用真空感应熔炼技术, 向 Cu-0.40Cr-0.2Zr-0.15Mg 中分别加入 La 和 Ce 两种稀土元素, 在保持相同的铸造工艺参数情况下, 得到合金铸锭, 通过各种分析测试方法探讨解决上述问题。

1 实验

实验采用标准阴极铜(纯度 $\geq 99.9\%$), Cu-10%Cr、

Cu-40%Zr、Cu-15%Mg(质量分数)的中间合金,单质 La(纯度 99.5%,质量分数)和单质 Ce(纯度 99.5%,质量分数)。在真空感应熔炼炉中熔炼,熔炼好的溶液浇注在立式离心机的石墨铸型冷凝成型。得到铸锭后采用线切割加工成符合国标 GB/T228.1—2010 的 5 倍板状比例拉伸试样若干。所有的拉伸试样都在试验机上进行常温拉伸试验,加载速率为 1 mm/min。试样抛光采用 1.0 的金刚石研磨膏,然后用 FeCl_3 、HCL 与 H_2O 的比为 5 g:10 mL:100 mL 的侵蚀液进行侵蚀,侵蚀的时间控制在 10~15 s。侵蚀好的试样先在 9XB—PC 型号的金相显微镜下观察,然后用超高倍数的扫描电镜进行能谱和组织分析。

2 结果与讨论

2.1 稀土 La 对合金组织的影响

图 1 所示为不同 La 含量的 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg 合金的铸态显微组织照片。从图 1(a)可以看出,不加 La 的合金铸态下的组织呈现粗大的树枝晶,并且以二次枝晶为主,各个晶粒之间的晶界较为模糊。加入 0.05% 的 La 以后。从图 1(b)可以看出,铸态下组织中晶粒虽仍呈现树枝晶的形态,但晶粒明显减小,晶粒大小趋于均匀一致,部分晶粒的边缘相互嵌入。从图 1(c)中可以看出,加入 0.1%La 的组织中晶粒更加细小,晶粒边缘较为齐整,晶界清晰。这是由于稀土元素能够均匀组织、细化基体。稀土 La 细化晶粒的机制主要有两个方面:1) 促进铜合金凝固过程的非均匀形核;2) 改变晶体的生长机理,即抑制晶粒的长大。

2.1.1 稀土 La 促进合金凝固过程的非均匀形核作用

从凝固学原理及热力学方面分析,由于 La 的原子半径为 284 pm,相较于 Cu 原子的 186 pm 大了 53%,如果稀土原子固溶于铜晶格中将产生巨大的晶格畸变,为了保持系统的自由能最低,凝固时稀土原子大量聚集于固液界面前沿,使得合金凝固时固液界面前沿的成分过冷大大增加,从而合金以树枝状方式凝固生长,树枝晶的二次枝晶臂溶入周围高温溶液可能产生细颈进而熔断,增加了结晶核心,从而细化晶粒。从图 1(b)中可以看出,晶粒中仍然是典型的树枝晶,且晶粒的边缘相互嵌入,从而使推断得到进一步印证。

另外,从稀土元素的化学性质分析,由于其高的化学活性,稀土能够与溶液的一些元素发生反应形成高熔点化合物,常以极细微颗粒悬浮于熔体之中,成为弥散结晶核心,使晶粒变多、变小。

2.1.2 稀土 La 抑制晶粒长大的作用

当溶液中稀土元素含量增多时,比如加入 0.1% 的 La 使得溶液中 La 原子的分布更加广泛,La 原子很容易填补正在生长中的铜及铜合金的新相表面缺陷,生成阻止晶粒长大的稀土元素化合物阻从而碍晶粒的继续长大。

图 1(d)所示为加入 0.15%La 的金相照片,晶粒较图 1(c)图中明显长大且大小不均。这是由于任何元素的加入量均有一定的范围,超过这个范围,将产生不利的影响。加入过多的稀土元素会形成大量的稀土化合物而成为杂质元素,使得合金组织粗大^[15]。

2.2 稀土 Ce 对合金组织的影响

图 2 所示为加入不同量的 Ce 的金相组织照片。Ce 的原子半径为 270 pm,化学特性与 La 相近,因此,可以看到仅从组织方面的变化来看,La 和 Ce 的作用是一致的,均可以细化组织,扩大等轴晶区。

2.3 EDXS 能谱分析

为了进一步分析稀土元素的分布情况和细化机理,对铸态下 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg 和 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-0.10Ce 进行扫描电镜观察。图 3 所示为铸态下 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg 和 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-0.10Ce 的二次电子照片,在实验条件相同的条件下,二次电子图像衬度与平均原子序数的关系为:平均原子序数较大的区域显示较暗的衬度,平均原子序数较小的区域显示较亮的衬度。据此可推断图 3 中(a)、(b)中较亮区域必定含有大量的 Cr 和 Mg 元素,即 Cr 和 Mg 元素有一大部分分布于晶粒边缘及晶界处;大部分基体呈现灰色,此现象与 ZENG 等^[16]和陶富勇等^[17]所得出的结论一致,因此,可推断为 Cu。而对于 Zr 元素的分布需要进一步做能谱分析。从图 3(c)和(d)的观察分析可知,加入 0.1% 的 Ce 后,Cr 和 Mg 析出相在基体的分布更加均匀弥散,由原来的带状、条状转变为大部分呈现点状、块状分布,此转变与合金强度性能密切相关。

为了证实上述推论,选取图 3(c)中三叉晶界附近的区域和图 3(d)的点块状析出相小颗粒进行能谱分析,如图 4 和 5 所示。图 4(a)中 A 点为靠近晶界处的白色小点部分,具体如图 4(b)所示,B 点位三角晶界的中心部位。从能谱中分析可以看出,亮白色衬度主要为 Cr 相等,Cr 元素主要分布在晶界上,在基体中随着与晶界距离增大,含量逐渐减少。Zr 元素主要分布在靠近晶界处的基体中,且偏析比较严重。其原因主要为由于凝固冷却速度很快,Zr 元素固溶度随着温

度的骤降而急速降低,但是冷却速度远大于 Zr 元素的析出速度,因此,还没有来得及析出的 Zr 元素便偏聚于基体中的某一些部位点中。

由图 5(d)可知,在析出物中心含有高达 1.23%(质量分数)的 Ce(见图 5(d)),而在析出物边缘则仅为 0.06%(质量分数)(见图 5(c)),而基体中几乎不含有 Ce(见图 5(b))。同样地,在其他的点块状小颗粒处进

行能谱分析,得到类似的数据:点块状颗粒中心部位的 Ce 含量在 0.89%到 1.52%(质量分数)之间,边缘处 0.05%左右,基体中几乎为 0。由此能谱数据进一步证实了之前的结论,稀土元素主要分布在细化晶粒的晶界部位。

由图 5 可知,Cr 元素在整个基体范围内分布更加均匀弥散,Cr 的析出相更加细小。这是由于 RE 元素

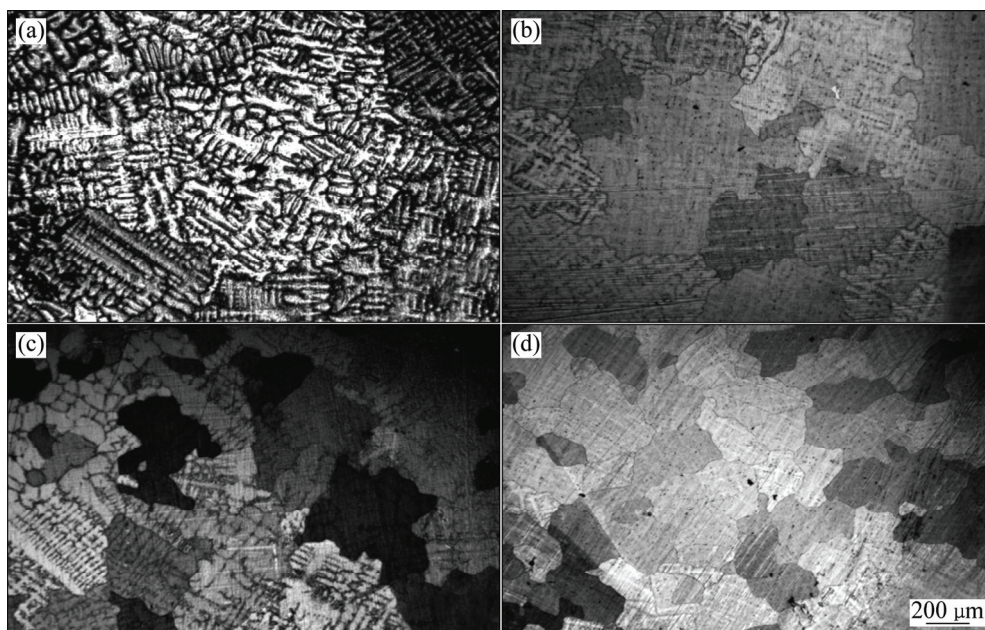


图 1 加入不同量的 La 的 Cu-Cr-Zr-Mg 铸态的显微组织

Fig. 1 Microstructures of Cu-Cr-Zr-Mg as-cast with different contents of La: (a) 0%La; (b) 0.05%La; (c) 0.10%La; (d) 0.15%La

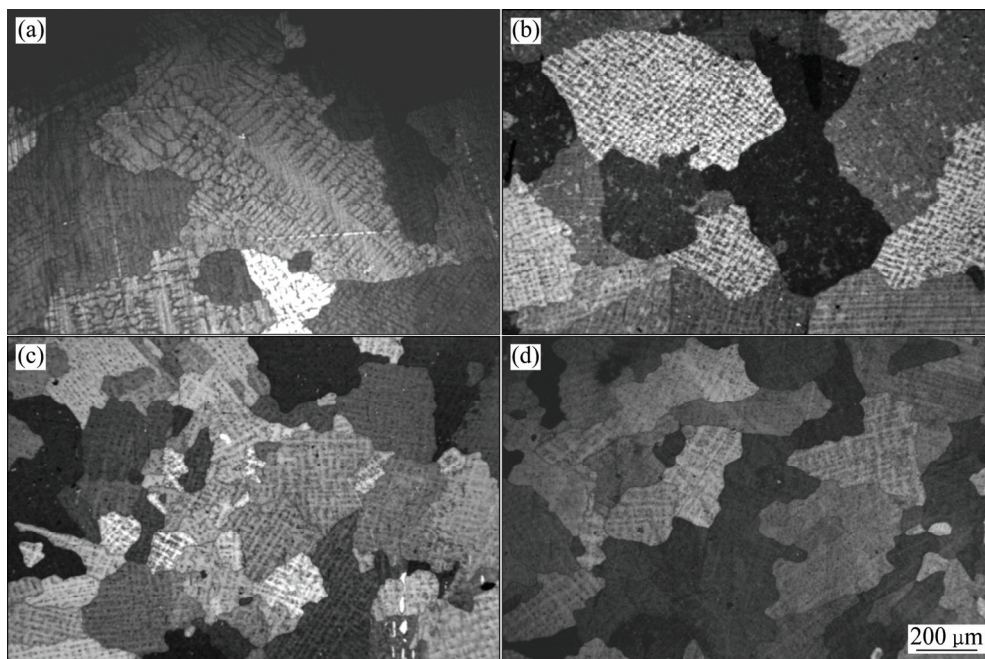


图 2 不同 Ce 含量的 Cu-Cr-Zr-Mg 铸态显微组织

Fig. 2 Microstructures of Cu-Cr-Zr-Mg as-cast with different contents of Ce: (a) 0%Ce; (b) 0.05%Ce; (c) 0.10%Ce; (d) 0.15%Ce

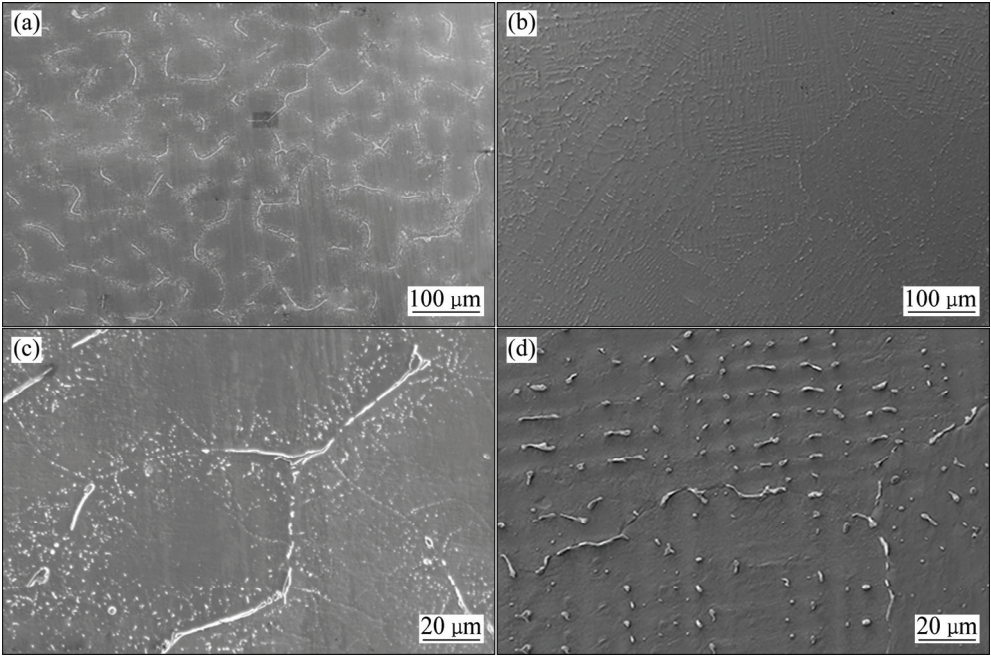


图 3 铸态下 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg 和 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-0.10Ce 的二次电子扫描照片

Fig. 3 SEI images of as-cast Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg and Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-0.10Ce alloys: (a), (c) Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg; (b), (d) Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-0.10Ce

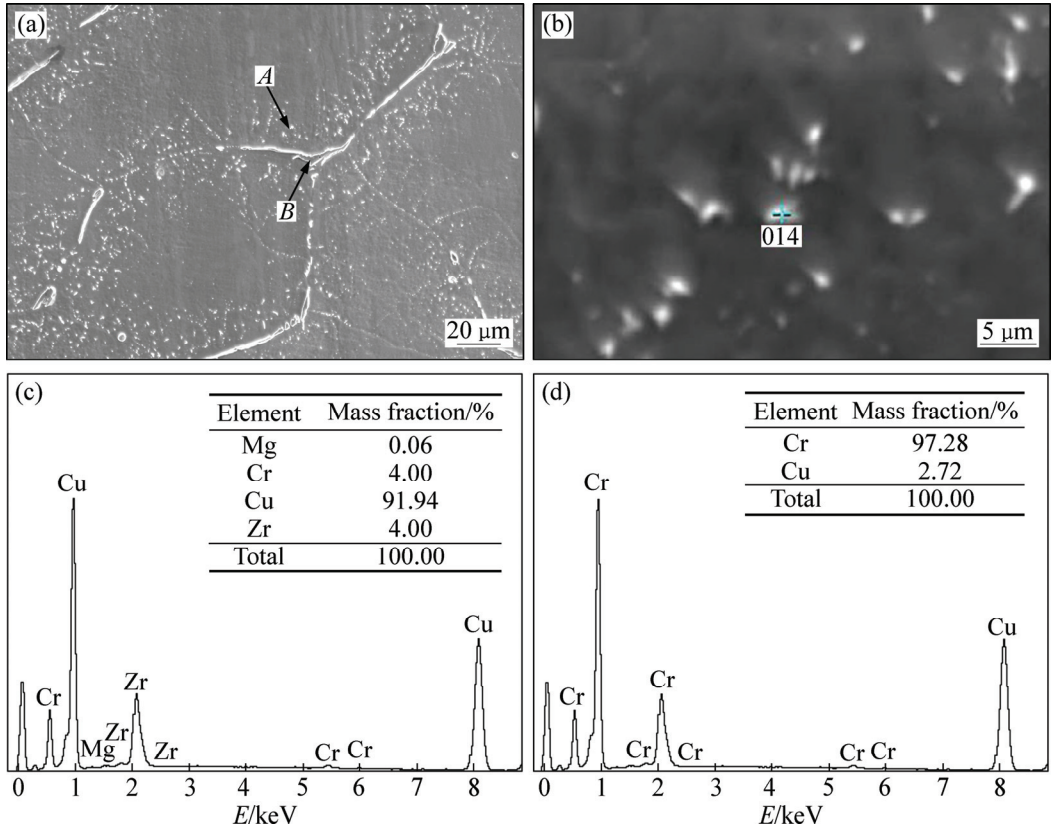


图 4 Cu-Cr-Zr-Mg 合金三角晶界处扫描照片及能谱分析

Fig. 4 Scanning photos and energy spectrum analysis of grain boundary of Cu-Cr-Zr-Mg alloy: (a) SEI image; (b) Enlarged photograph of point A; (c) EDXS analysis of zone A; (d) EDXS analysis of zone B

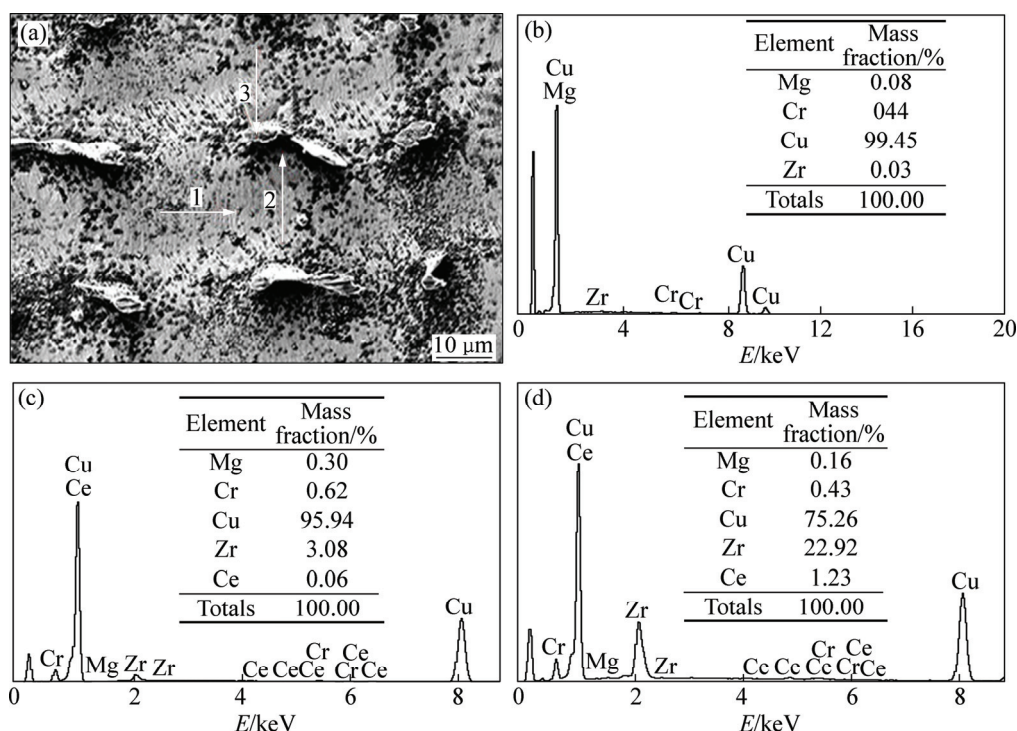


图5 晶界处析出相高倍扫描照片及能谱分析

Fig. 5 SEM images and EDXS analysis of precipitate at boundary: (a) SEM image; (b) EDXS analysis of zone 1; (c) EDXS analysis of zone 2; (d) EDXS analysis of zone 3

的存在使得凝固时产生更多的空位，空位的存在增加了Cr的固溶度；而RE的细化晶粒作用使得Cr在晶界的析出相随之变得细小均匀。

Zr元素的分布可由图5(a)中高倍二次电子扫描照片推断出：照片中析出相内部和边缘存在大量黑色的点状颗粒，可推测这些黑色点状颗粒即为Zr元素。另外，通过能谱数据的分析，如图5(c)和(d)中Zr元素含量分别高达3.08%和22.92%，进一步证实之前推断，即Zr元素与其他几种合金元素以金属间化合物的形式存在于晶界处。产生此现象的原因主要为，RE元素存在改变了Zr凝固时的平衡分配系数，且由于其原子半径过大，因此，在凝固时析出的动力增大，析出速度增加；RE元素的细化作用使得晶粒变小，Zr析出变得容易，因此，Zr元素偏聚于晶界并有一定程度的偏析。

综上所述可知，RE元素的加入改变了Cr、Zr元素的分布状况：Cr元素在整个基体范围内分布更加均匀，析出相弥散细小；Zr元素随着晶粒变细偏聚于晶界，但在整个基体范围内分布更加均匀。

2.4 力学性能的分析

图6所示为铸态下具有不同含量La和Ce的合金

抗拉强度和导电性能的比较。由图6(a)可知，当合金中含有0.1%的La和0.1%Ce的时候，合金的强度达到峰值。峰值强度分别为0.1%La合金的为250.13 MPa、含0.1%Ce合金的为259.32 MPa，相比于不含RE的铸态强度(212.34 MPa)分别提高17.80%和22.13%。

结合前面合金相图可知，根据固溶强化和细晶强化的强化机理，可以分析，在加入稀土元素以后，由于稀土元素能够细化晶粒，晶界增多，产生明显的细晶强化效果；另一方面，由于稀土元素性质活泼，与H、O的亲和力远大于铜的，可以起到很好的除气除杂的作用，使得铸锭中的气孔明显减少，在铸锭承受拉伸载荷时产生应力集中的部位大大减少，因此，强度大大提高。

从图6(a)还可以看出，在加入相同量的La和Ce情况下，加入Ce合金的抗拉强度总是高于加入La合金的，分析其原因为：1) Ce的加入可使合金中形成富含Ce的金属间化合物，且呈球状分布于晶粒内部，对运动的位错起到一定的阻碍作用，从而使合金的强度增加；2) 大量Ce的引入，产生的细晶强化作用优于La的；3) 微量Ce使晶界附近的位错产生钉扎效果，位错移动性减弱^[18]，对位错运动的阻力也进一步增

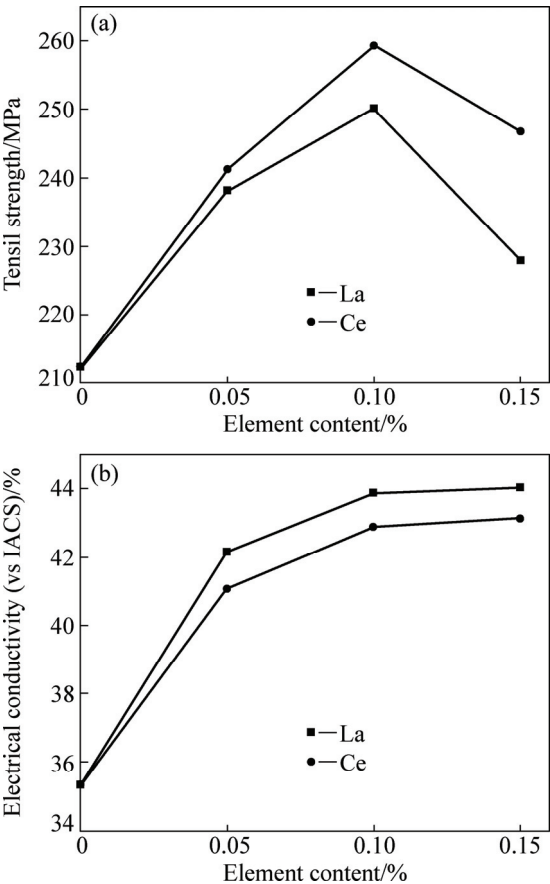


图 6 不同稀土元素含量的合金的力学性能和导电率
Fig. 6 Tensile strength (a) and electric conductivity (b) of alloys with different RE contents

大; 4) 稀土元素 Ce 的净化作用相比 La 来说要强。由于在一定温度和一定浓度下, 某一元素的脱氧常数 K 值越小, 与该元素平衡的氧含量便越低, 则该元素的脱氧能力就越强, 同样地, 脱硫的常数也是如此。根据 La 和 Ce 以上参数的对比结果(见表 1)可以断定, Ce 元素的净化作用强于 La 的。因此, 在加入相同量稀土元素的情况下, 加入 Ce 使铜原子间的结合力增强, 加之微量固溶强化作用等都使 Cu-Cr-Zr 合金强度增加, 因而, Ce 在强化铜基体方面的作用优于 La 的。

由图 6(b)可知, 合金的导电率随着稀土含量的增

加而不断升高, 随着稀土含量的增加, 导电率升高的趋势变缓。分别加入 0.1%La 和 0.1%Ce 的铜合金导电率分别为 43.88%IACS 和 42.89%IACS, 比不含稀土元素的 35.34%IACS 分别提高了 22.79%和 21.40%。

铜合金的总导电率 ρ 可表示为: $\rho=\rho_0+\rho_{\text{pho}}+\rho_{\text{dis}}+\rho_{\text{int}}+\rho_{\text{imp}}+\rho_{\text{ppt}}$ 。声子散射电阻率 ρ_{pho} 依赖于温度, 在 0℃ 时约为 $1.55\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 位错散射电阻率 ρ_{dis} 和析出物应变场散射电阻率 ρ_{ppt} 对铜合金材料的电阻率影响很小^[23], 在定性估算时可以忽略不计, 因此, 对导电率影响最大的是杂质散射电阻率(ρ_{imp})和界面散射电阻率(ρ_{int})。稀土元素对基体导电率有两方面的影响: 一方面, 由于稀土元素的细化晶粒的作用使得基体晶粒细化, 晶界增加, 界面对电子散射的机率增大, 电阻率增加, 导电性能下降; 另一方面, 由于稀土的净化和除杂作用使得铜中杂质减少, 晶格畸变减弱, 导电性能升高。从本研究测得的实验数据来看, 0.15%稀土元素的加入对铜基体导电性能的影响, 净化作用明显强于弱化作用。因此, 稀土元素有助于铜基体导电性能的提高。

从图 6(a)和(b)中可以看出, 单独加入相同量的 La 和 Ce, 加入 La 合金的导电率总是优于加入 Ce 的, 但是两者的差距微小, 但是 Ce 对合金强度作用显著优于 La 的。因此, 在考虑稀土元素对于提高 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg 综合性能方面的作用时, Ce 的优于 La 的。

3 结论

1) 在铜合金中加入稀土 La 和 Ce 可以使得铸锭组织由粗大的树枝晶转变为细小的等轴晶, 晶粒大小趋于均匀一致; 当分别加入 0.10%的 La 和 0.10%Ce 时, 在金相显微镜中观察到最为细小均匀的金相组织。

2) 通过对 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-0.10Ce 进行 EDXS 分析, 发现稀土元素 Ce 的加入促使组织中呈条状, 带状分布的 Cr、Mg 析出相转变为呈点状, 细块

表 1 1200℃时 Cu-M-N 体系的热力学参数^[19-22]
Table 1 Thermodynamic parameters of Cu-M-N (M=Ce, La; N=O, S) system at 1200℃^[19-22]

System	Reaction	$\lg K_{\text{MxNy}}$	$\Delta G_T^\ominus /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln \gamma^0$
Cu-Ce-O	$2[\text{Ce}]_{\text{Cu}}+3[\text{O}]_{\text{Cu}}=\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s})$	-26.58	-721.7	-14.10
Cu-La-O	$2[\text{La}]_{\text{Cu}}+3[\text{O}]_{\text{Cu}}=\text{La}_2\text{O}_3(\text{s})$	-25.32	710.89	-14.82
Cu-Ce-S	$[\text{Ce}]_{\text{Cu}}+[\text{S}]_{\text{Cu}}=\text{CeS}(\text{s})$	-5.55	-156.47	4.67×10^{-4}
Cu-La-S	$[\text{La}]_{\text{Cu}}+[\text{S}]_{\text{Cu}}=\text{LaS}(\text{s})$	-5.27	-151.35	2.92×10^{-4}

状分布, 且在整个基体范围内分布更加细小均匀。

3) 稀土元素细化机理为在凝固时聚集在固液界面前沿大大增加成分过冷, 生成的二次枝晶进入周围高温熔体发生细颈, 熔断成为结晶核心; 大量弥散分布在熔体中, 填补正在生长的铜及铜合金缺陷处, 阻碍晶粒的继续长大, 细化基体晶粒。

4) 添加 0.1% 的 La 或 Ce 后, 合金的抗拉强度均达到最高, 峰值强度 Ce 比 La 高出 9.19 MPa, 而导电率随着稀土含量的增加一直增加, 从提高 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg 综合性能方面的作用考虑时, Ce 的优于 La 的。

REFERENCES

- [1] 解浩峰, 米绪军, 黄国杰, 尹向前, 李艳锋, 高宝东. 合金化元素对 Cu-Cr-Zr 合金性能的影响[J]. 稀有金属, 2011, 35(3): 458-462.
XIE Hao-feng, MI Xu-jun, HUANG Guo-jie, YIN Xiang-qian, LI Yan-feng, GAO Bao-dong, Effect of alloying elements on the properties of Cu-Cr-Zr alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(3): 458-462.
- [2] 贾淑果, 刘平, 宋克兴, 陈讲彪, 陈小红, 田保红, 任凤章. Cu-Cr-Zr 原位复合材料的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(7): 1334-1338.
JIA Shu-guo, LIU Ping, SONG Ke-xing, CHEN Jiang-biao, CHEN Xiao-hong, TIAN Bao-hong, REN Feng-zhang. Microstructure and properties of Cu-Cr-Zr in situ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(7): 1334-1338.
- [3] 慕思国, 曹兴民, 汤玉琼, 向朝建, 杨春秀, 郭富安, 唐谟堂. 时效态 Cu-Cr-Zr-Mg-RE 合金的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(7): 1112-1118.
MU Si-guo, CAO Xing-min, TANG Yu-qiong, XIANG Chao-jian, YANG Chun-xiu, GUO Fu-an, TANG Mo-tang. Microstructure and properties of aging Cu-Cr-Zr-Mg-RE alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(7): 1112-1118.
- [4] XIA C D, JIA Y L, ZHANG W, ZHANG K, DONG Q Y, XU G Y, WANG M P. Study of deformation and aging behaviors of a hot rolled-quenched Cu-Cr-Zr-Mg-Si alloy during thermomechanical treatments[J]. Materials and Design, 2010, 39: 404-408.
- [5] SUZUKI S, SHIBUTANI K. Improvement in strength and electrical conductivity of Cu-Ni-Si alloy by ageing and cold rolling[J]. Journal of Alloys Compd, 2006, 417: 116-125.
- [6] 吴一凤, 夏承东, 汪明朴, 张婉, 张睿. 热轧工艺对 Cu-Cr-Zr 合金力学性能和电学性能的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013, 44(3): 930-935.
WU Yi-feng, XIA Chen-dong, WANG Ming-pu, ZHANG Wan, ZHANG Rui. Effect of hot rolling process on mechanical and electrical properties of Cu-Cr-Zr alloy[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 44(3): 930-935.
- [7] 张毅, 许倩倩, 李瑞卿, 田保红, 刘勇, 刘平, 陈小红. 铈对 Cu-Cr-Zr 合金热变形行为的影响[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(6): 710-715.
ZHANG Yi, XU Qian-qian, LI Rui-qing, TIAN Bao-hong, LIU Yong, LIU Ping, CHEN Xiao-hong. Effect of Ce on the thermal deformation behavior of Cu-Cr-Zr alloy[J]. Chinese Journal of Rare Earths, 2013, 31(6): 710-715.
- [8] XIA C D, JIA Y L, ZHANG W, ZHANG K, DONG Q Y, XU G Y, WANG M P. Study of deformation and aging behaviors of a hot rolled-quenched Cu-Cr-Zr-Mg-Si alloy during thermo-mechanical treatments[J]. Materials and Design, 2012, 39: 404-409.
- [9] SHEN B, CHENG J Y, YU F X. Precipitation in a Cu-Cr-Zr-Mg alloy during aging[J]. Materials Characterization, 2013, 81: 68-75.
- [10] 丁宗业, 贾淑果, 邓猛, 宋克兴, 刘平. Cu-0.36Cr-0.03Zr 合金的时效动力学[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 1879-1884.
DING Zong-ye, JIA Shu-guo, DENG Meng, SONG Ke-xing, LIU Ping. Aging kinetics of Cu-0.36Cr-0.03Zr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 1879-1884.
- [11] 李文有, 李亚明, 李文生, 孔祥波, 王华. 形变 Cu-15Cr-Ce 原位复合材料的组织和性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1518-1523.
LI Wen-you, LI Ya-ming, LI Wen-sheng, KONG Xiang-bo, WANG Hua. Microstructure and properties of deformed Cu-15Cr-Ce in situ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1518-1523.
- [12] ZHANG H, ZHANG H G, LI L X. Hot deformation behavior of Cu-Fe-P alloys during compression at elevated temperatures[J]. Journal of Materials Process Technology, 2009, 209(6): 2892-2898.
- [13] BI L M, LIU P, CHREN X H, LIU X K, LI W, MA F C. Analysis of phase in Cu-15Cr-0.24Zr alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1342-1348.
- [14] PAN Zhen-ya, CHEN Jiang-biao, LI Jin-fu. Microstructure and properties of rare earth-containing Cu-Cr-Zr alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1206-1214.
- [15] IDAL V, THILLY L, VANN P S, STUHR U, LECOUTURIER F, SWYGENHOVEN H V. Plasticity of nanostructured Cu-Nb-based wires: Strengthening mechanisms revealed by in situ deformation under neutrons[J]. Scripta Materialia, 2009, 60(3): 171-174.
- [16] 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: 53–58.
- [17] 陶富勇, 侯彬, 房栋, 王自东, 陆亮亮, 刘松. 铸态下 Cu-Cr-Zr-Mg 合金相转变及浇注温度对其性能的影响[J]. 稀有金属, 2012(6): 858–863.
- TAO Fu-yong, HOU Bin, FANG Dong, WANG Zi-dong, LU Liang-liang, LIU Song. Effect of phase transition of Cu-Cr-Zr-Mg alloy and casting temperature on its properties[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012(6): 858–863.
- [18] YANG Guang-bin, CHAI Shan-tao, XIONG XU-juan, ZHANG Heng-mao, YU Lai-gui, ZHANG Ping-yu. Preparation and tribological properties of surface modified Cu nanoparticles[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(12): 366–372.
- [19] 杜挺, 李国栋. Cu-Ce-O, Cu-Ce-S, Cu-Ce-O-S 溶液体系热力学及其沉淀图[J]. 金属学报, 1993, 29(7): 78–84.
- DU Ting, LI Guo-dong. Thermodynamics of Cu-Ce-O, Cu-Ce-S, Cu-Ce-O-S solution and its precipitation diagram[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1993, 29(7): 78–84.
- [20] 于化龙, 王常珍, 邝占领. Cu-La-O 体系热力学研究[J]. 东北工学院学报, 1990, 11(1): 29–33.
- YU Hua-Long, WANG Chang-zhen, KUANG Zhan-ling. Thermodynamic study of Cu-La-O system[J]. Journal of Northeast China Institute of Technology, 1990, 11(1): 29–33.
- [21] 洪澜, 隋智通, 王常珍. Cu-Ce-O 和 Cu-RE-O 体系热力学[J]. 中国稀土学报, 1995, 13(2): 112–115.
- HONG Lan, SUI Zhi-tong, WANG Chang-zhen. Thermodynamics of Cu-Ce-O and Cu-RE-O systems[J]. Chinese Journal of Rare Earths, 1995, 13(2): 112–115.
- [22] 杜挺, 李国栋. Cu-Ce-S, Cu-Y-S 溶液体系热力学研究[J]. 金属学报, 1991, 27(4): 68–70.
- DU Ting, LI Guo-dong. Thermodynamic properties of Cu-Ce-S and Cu-Y-S liquid solutions[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1991, 27(4): 68–70.
- [23] SU J, LIU P. Phase transformation in Cu–Cr–Zr–Mg alloy[J]. Materials Letters, 2007, 61(27): 4963–4969.

Effects of Ce and La contents in rare earth elements on microstructure and properties of Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg alloy

ZHONG Jiang-wei, ZHANG Hong, CHEN Yan-xu

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Under the vacuum condition, the Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-RE ingot was gotten by using the method of induction heating and vertical centrifugal casting. By metallurgical microscopy, the microstructures of containing 0.05%, 0.10%, 0.15%La and Ce were analyzed. The microstructure of Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-RE alloy as-casting was examined by SEM and EDXS. The mechanical and electrical properties of copper alloys were also tested. The results show that the microstructures of the alloy adding Ce and La are uniform and compact, and the distributions of Cr, Mg precipitates in the matrix change from strip to the point, fine homogeneous, while the rare earth elements are mainly located in the grain boundaries. With the additions of the rare earth elements, the tensile strengths of the alloy improve greatly. When containing 0.1% La and 0.1%Ce, the peak strength are 250.13 MPa and 259.32 MPa, respectively, increasing by 17.8% and 22.13% compared the 212.34 MPa without rare earth elements. In the range of 0.15%, the electric conductivity of the alloy increases with the increase of the contents of the rare earth elements. And the effect of La on the improvement of the electric conductivity is better than that of Ce although the gap is small. Therefore, considering the effect of improving comprehensive properties of alloy, adding 0.1%Ce is the best choice.

Key words: Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-RE; microstructure; elements distribution; rare earth; La; Ce; mechanical property

Foundation item: Project (KLAMP-1102) supported by the Open Project Foundation of Key Laboratory for Advanced Material Process, China

Received date: 2015-06-29; **Accepted date:** 2015-12-20

Corresponding author: ZHANG Hong; Tel: +86-13691098964; E-mail: zhanghong@ustb.edu.cn

(编辑 李艳红)