

稀土元素在 Cu-12%Ag 合金中形成的化合物及对合金退火性能的影响

刘嘉斌¹, 张雷², 孟亮¹

(1. 浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027;
2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用冷拉拔结合中间热处理制备纤维复合 Cu-12%Ag 和 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金, 在不同温度对合金进行退火, 分析合金中稀土化合物形态与结构, 研究合金组织性能在退火过程中的变化规律及稀土元素的作用。结果表明: 合金中初生富 Cu 枝晶及共晶体在拉拔过程中形成纤维复合组织, 并在 500 °C 退火演变为等轴晶粒; 随退火温度升高, 合金强度下降而其电导率升高; 添加 0.3% 的稀土元素能够在 Cu-12%Ag 合金中形成 (Cu, Ag)₆(Ce, La) 化合物粒子, 并可提高 300 °C 以下退火合金的抗软化能力, 但使合金的电导率略有下降; (Cu, Ag)₆(Ce, La) 化合物粒子在拉拔过程中基本不变形, 也不明显影响纤维组织退火时的再结晶行为。

关键词: 铜合金; 稀土元素; 退火; 显微组织; 强度; 电导率

中图分类号: TB 331; TG 146.3 文献标识码: A

Effects of rare earth additions on compound structure and as-annealed properties of Cu-12%Ag

LIU Jia-bin¹, ZHANG Lei², MENG Liang¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Cu-12%Ag and Cu-12%Ag-0.3%RE alloys were manufactured by cold drawing combined with intermediate heat treatments. The drawn alloys were annealed at different temperatures. The morphology and structure of the compound particles in Cu-12%Ag-0.3%RE were examined. The changes of the microstructure and properties with annealing temperature and the effect of rare earth additions were investigated. The results show that the primary Cu-rich dendrites and eutectic colonies in the alloys evolve into filamentary structure during the drawing deformation. The filamentary structure changes into recrystallization structure of equiaxed grains during annealing at 500 °C. The strength of the alloy decreases whereas the conductivity increases with increasing annealing temperature. Adding 0.3% rare earth elements into Cu-12%Ag alloys (Cu, Ag)₆(Ce, La) compound particles form and the softening resistance in annealing are increased at temperatures lower than 300 °C, whereas the conductivity are slightly decreased. The compound particles are hardly deformed during the drawing process and hardly influence the recrystallization behavior of the filamentary structure during the annealing process.

Key words: Cu alloy; rare earth element; annealing; microstructure; strength; electrical conductivity

纳米纤维相强化 Cu-Ag 合金是具有发展前景的高强高导材料, 可用于强磁场绕组线圈、高速电气机车

架空导线和超大规模集成电路等^[1-2]。当 Ag 含量超过 6%(质量分数, 下同)时, 合金组织由 Cu 基体和共晶

体组成。如果对合金进行拉拔变形加工, Cu 基体和共晶体均演变为纤维组织, 并随变形程度的增加, 纤维间距减小, 合金强度提高而电导率下降^[3-4]。以往研究较多地集中在 Ag 含量、热处理和冷加工的影响, 近年来对第三组元合金化的研究也逐渐成为重点。RAABE 等^[5]在 Cu-8.2%Ag 合金中添加 4%Nb 使合金强度达到甚至超过了 Cu-20%Nb 的合金强度。MORRIS 等^[6-7]在 Cu-6%Ag 合金中添加 0.25%Zr 或 1%Cr 也显著提高了合金的应变硬化水平, 但降低了合金的电导率。

稀土元素在普通 Cu 合金中具有良好的合金化效果, 能够显著改善 Cu 合金的原始显微组织, 进而改善合金的综合性能^[8]。已有研究表明^[9-10], 在 Cu-10%Ag 合金中添加微量 Ce 元素可以提高合金应变硬化速率, 在 Cu-6%Ag-1%Cr 合金中添加 0.16%混合稀土可以在不降低合金电导率的同时使合金强度得到一定程度的提高。然而, 稀土元素在 Cu-Ag 合金中的存在形式以及对退火过程的作用仍有待进一步研究。本文作者通过在 Cu-12%Ag 合金中添加 0.3%混合稀土, 分析当稀土以化合物形式存在时的形态与结构, 并对拉拔变形后的 Cu-12%Ag 和 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金在不同温度退火, 研究稀土元素对合金在退火过程中强度和电导率变化规律的影响。

1 实验

用电解 Cu、高纯 Ag 和混合稀土(50%Ce-26%La-16%Nd-8%Pr)在真空感应炉中熔炼 Cu-12%Ag 和 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金, 在氩气保护下铜模浇注直径为 23.0 mm 的棒状铸锭, 在 700 及 720 °C 均匀化退火各 2 h 后对铸锭进行车削加工去除表面缺陷。在室温下对铸锭进行多道次拉拔, 拉拔变形程度用 $\eta = \ln(A_0/A)$ 表示, A_0 和 A 分别为拉拔前、后试样的横截面积。在拉拔过程中进行 3 次中间热处理: 当 $\eta = 1.3$ 时, 在

400 °C 退火 1 h; 当 $\eta = 2.0$ 时, 在 380 °C 退火 1 h; 当 $\eta = 2.8$ 时在 360 °C 退火 1 h; 对 $\eta = 7.0$ 的合金线材分别在 100, 200, 300, 400 和 500 °C 各退火 1 h。

采用 Leica 光学显微镜, HITACHI-S570 扫描电镜 (SEM) 和 JEM-2010 高分辨率透射电镜 (HRTEM) 观察合金的显微组织。TEM 试样的制备过程是先将合金切片并机械减薄至厚度约 70 μm , 再在 3.0 kV 电压下离子减薄 7~10 h, 试样倾角为 12°。用能谱仪 (EDS) 分析合金微区成分。在 CMT5205 型电子万能试验机上测定试样的抗拉强度, 拉伸速率为 2.0×10^{-4} /s。采用 SB2230 型直流数字电阻测试仪测量试样的室温电阻率, 试样标距为 100 cm。

2 结果及讨论

2.1 稀土化合物

图 1 所示为 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金的均匀化退火组织及其中的化合物粒子形态。由图可知, 合金均匀化退火后的金相组织由初生富 Cu 的树枝状晶粒及共晶体组成(图 1(a))。因共晶体数量有限, 其中的共晶 Cu 相在均匀化退火中能够通过界面迁移依附于周围的初生 Cu 枝晶, 故共晶体实际上并未表现出典型的双相片层形态, 而主要以离异共晶方式出现, 主要显现为共晶 Ag 相。另外, 在这些富 Ag 相中也应包括在均匀化退火中由过饱和 Cu 基体中析出的次生 Ag 相。TEM 观察结果表明, 在 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金中存在少量化合物粒子, 常与富 Ag 相伴生(图 1(b)), 平均尺寸约为 1 μm 。EDS 检测表明, 这些化合物粒子中含有一定比例的稀土元素, 所含元素摩尔分数平均值为 $x(\text{Cu}+\text{Ag}) \approx 0.865$ 和 $x(\text{Ce}+\text{La}) \approx 0.135$, 即 $x(\text{Cu}+\text{Ag}) : x(\text{Ce}+\text{La}) \approx 6:1$ 。

图 2 所示为含稀土的化合物粒子在不同电子束入射方向下得到的选区电子衍射花样。标定结果表明,

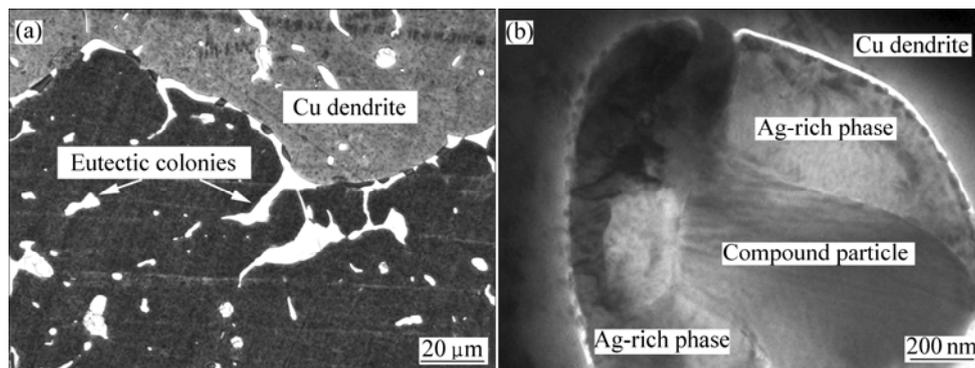


图 1 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金的均匀化退火组织(a)及其中的化合物粒子形态(b)

Fig.1 Microstructure(a) of homogenized Cu-12%Ag-0.3%RE alloy and TEM image(b) of compound particle in alloy

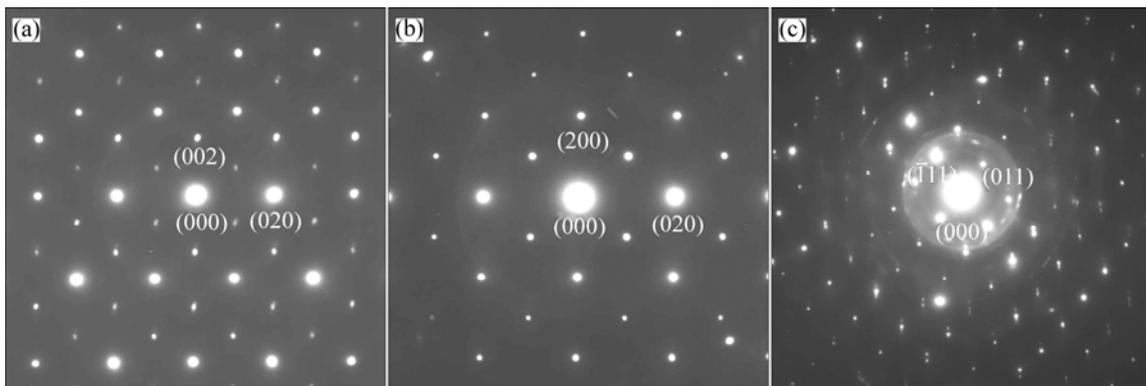


图 2 沿入射方向[100], [001]和[211]得到的化合物粒子选区电子衍射花样

Fig.2 SAED patterns with electron-beam incident direction paralleling to [100](a), [001](b) and [211](c) of compound particle in Cu-12%Ag-0.3%RE alloy

化合物粒子为正交晶系的单晶体, 点阵常数为: $a = 6.26 \text{ nm}$, $b = 5.40 \text{ nm}$ 及 $c = 7.34 \text{ nm}$ 。根据上述成分和结构分析结果可确定这些粒子应为 Cu_6Ce 类型的化合物。由于 Ag 和 La 与对应的 Cu 和 Ce 原子结构具有相似性, 因此, Ag 和 La 能够以置换原子的形式存在于 Cu_6Ce 的晶体点阵中, 即此化合物可表示为 $(\text{Cu}, \text{Ag})_6(\text{Ce}, \text{La})$ 。 Cu_6Ce 的标准点阵常数为: $a = 8.11 \text{ nm}$, $b = 5.10 \text{ nm}$ 及 $c = 10.16 \text{ nm}$, 与图 2 标定结果有一定偏差, 可认为是 Ag 和 La 原子溶入 Cu_6Ce 点阵引起的点阵常数变化所致。

图 3 所示为稀土化合物及稀土化合物与富 Ag 相界面的 HRTEM 像。由图 3 可知, 稀土化合物的点阵排列中不存在明显的晶体缺陷。化合物与富 Ag 相的界面比较平直, 由于稀土化合物的点阵常数与富 Ag 相的点阵常数(0.4086 nm)有明显差别, 因此, 界面两侧的化合物晶格和富 Ag 相晶格排列显示的清晰度有较大差别(图 3(b)), 两相之间不存在特殊的位向关系, 相界面为非共格界面。

2.2 纤维组织

在冷变形过程中, 合金组织中各相沿变形方向拉长成纤维(图 4(a)), 纤维直径随变形程度的增加而减小。当变形程度 $\eta = 7.0$ 时, 组织中 Ag 纤维直径仅约 10 nm , 间距约 20 nm (图 4(b))。稀土化合物由于硬度较高, 在拉拔过程中基本不变形, Ag 相或 Cu 相只能围绕化合物粒子变形(图 4(c))。由于两相塑性流变性能的差异显著, 界面附近必然存在较强的应力集中。

2.3 退火组织

图 5 所示为实验合金在不同温度退火后的显微组

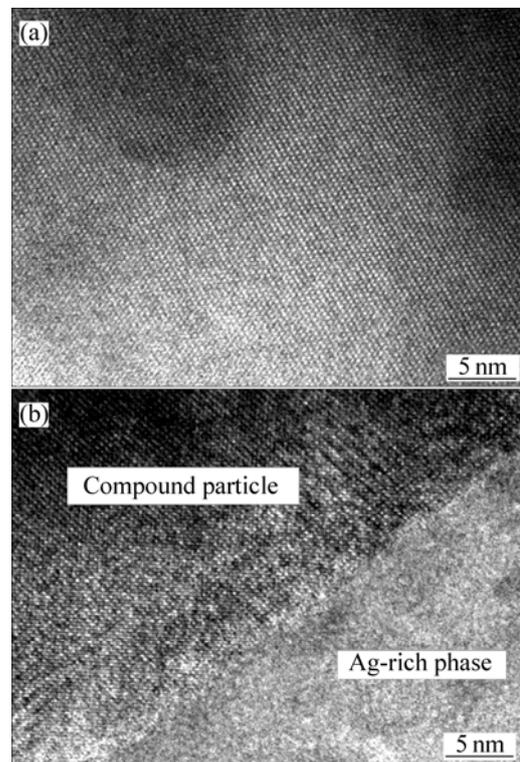


图 3 稀土化合物及稀土化合物与富 Ag 相界面的 HRTEM 像

Fig.3 HRTEM images of compound particle(a) and interface between compound and Ag-rich phase(b)

织。在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火时, 虽然 Cu-12%Ag 和 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金组织纤维形态未明显变化, 但内部已经发生一定程度的回复, 晶体缺陷密度略有降低, 残余应力有所释放, 甚至可能存在亚晶界的迁移或初始再结晶^[11-13]。随退火温度的升高, 再结晶过程加剧, 至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 2 种合金的纤维组织已经粗化并分解演变为等轴晶粒, 界面间距明显增大, 纤维形态基本消失。

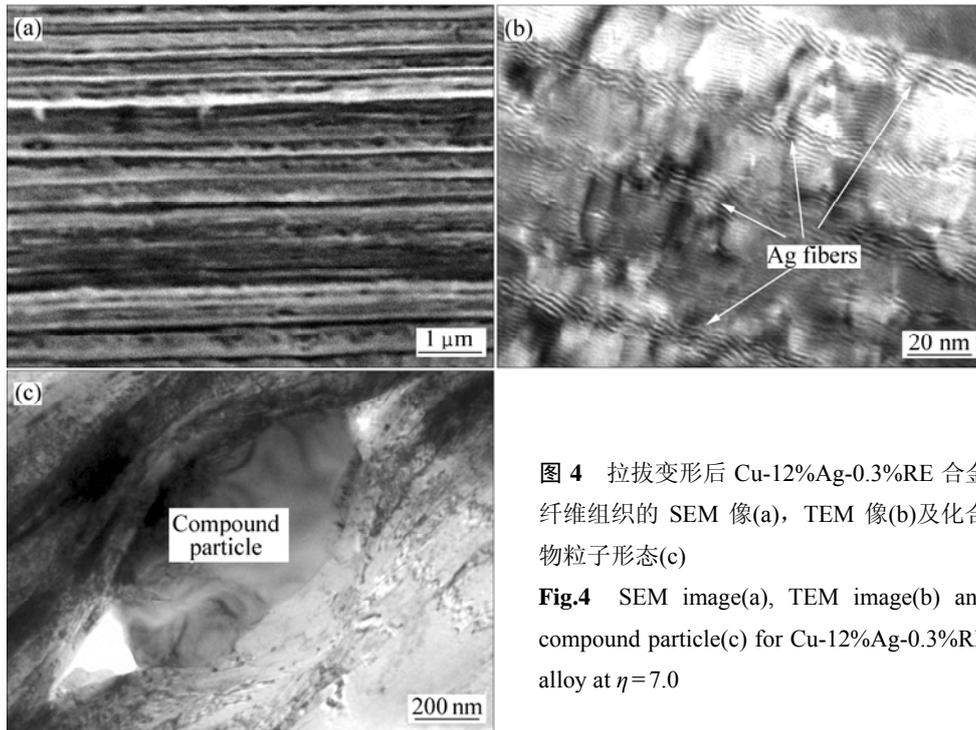


图4 拉拔变形后 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金纤维组织的 SEM 像(a), TEM 像(b)及化合物粒子形态(c)

Fig.4 SEM image(a), TEM image(b) and compound particle(c) for Cu-12%Ag-0.3%RE alloy at $\eta = 7.0$

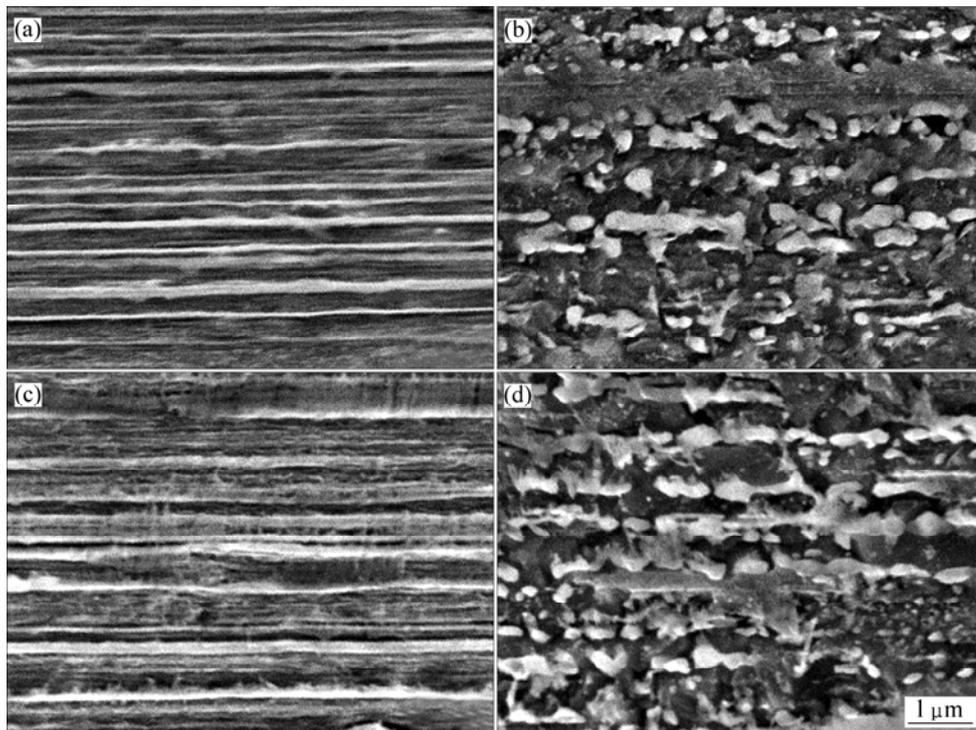


图5 Cu-12%Ag 合金在 200 °C(a)和 500 °C(b)以及 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金在 200 °C(c)和 500 °C(d)退火的 SEM 像

Fig.5 SEM images of Cu-12%Ag annealed at 200 °C(a) and 500 °C(b), and Cu-12%Ag-0.3%RE annealed at 200 °C(c) and 500 °C(d)

2.4 实验合金的性能

图6所示为实验合金强度及强度下降率与退火温度的关系。可见,随退火温度的提高,实验合金的强

度先缓慢降低后迅速下降,于400 °C后下降趋缓。Cu-12%Ag 合金退火前强度虽然略高于 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金强度,但在较低温度范围热处理时强度

下降率较高。例如, Cu-12%Ag-0.3%RE 合金在 200 °C 以内退火时强度基本保持不变, 而 Cu-12%Ag 合金的强度却下降 7%左右, 可认为在 300 °C 以下热处理 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金具有较强的抗退火软化能力。在高温退火条件下, 2 种合金的强度及强度下降率基本相同。

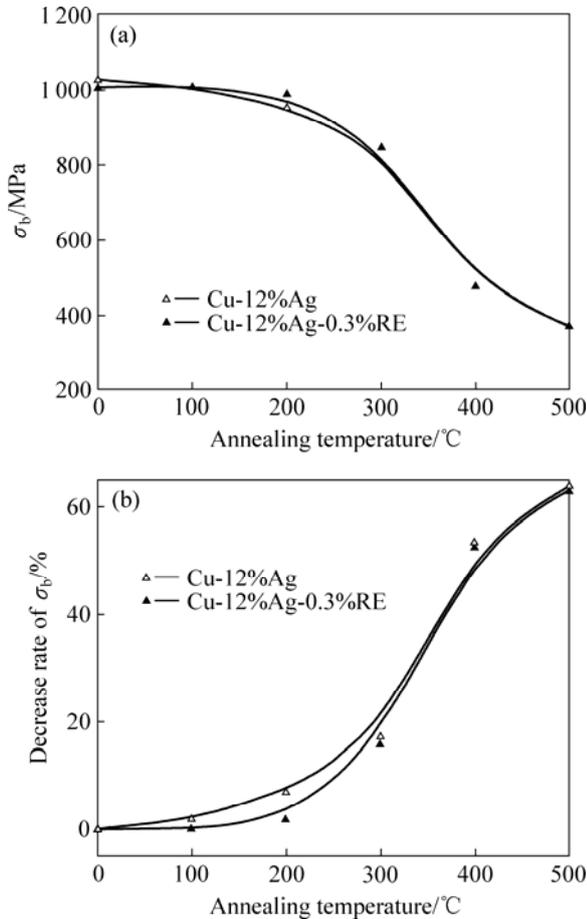


图 6 实验合金的抗拉强度和强度下降率随退火温度的变化

Fig.6 σ_y (a) and decrease rate of σ_y (b) as function of annealing temperature for Cu-12%Ag and Cu-12%Ag-0.3%RE alloys

与合金强度的变化相反, 合金的电导率随退火温度的升高先缓慢上升之后迅速升高, 在 400 °C 后上升趋势平缓(图 7)。未退火的 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金电导率比 Cu-12%Ag 合金的低约 1%(IACS)。经热处理后, 两者的电导率差异进一步增大, 在 500 °C 热处理后前者的电导率已低于后者约 3%(IACS)。

强冷变形的合金在退火过程中可发生回复和再结晶, 晶体缺陷密度降低, 纤维粗化并分解为等轴晶粒, 界面间距增大, 从而使得合金强度和电阻率随退火温度的升高而降低^[12-13]。在较低温度退火时, 主要发生回复和纤维内部的初始再结晶, 稀土化合物粒子对亚

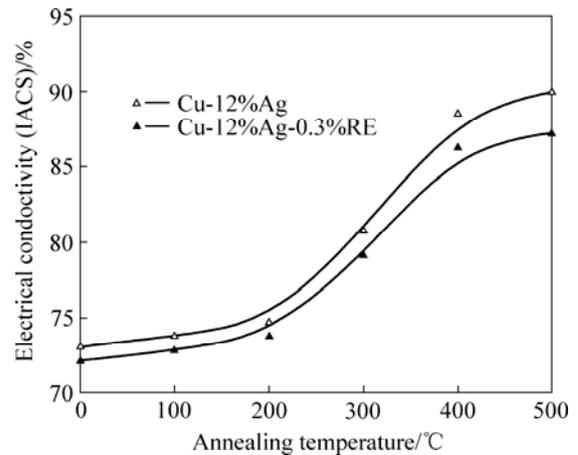


图 7 实验合金电导率随退火温度的变化曲线

Fig.7 Electrical conductivity as function of annealing temperature for Cu-12%Ag and Cu-12%Ag-0.3%RE alloys

晶界的迁移有一定阻碍作用, 故合金强度下降较慢。另外, 稀土化合物在组织纤维化过程中基本不发生变形, 周围必然存在更高密度的晶体缺陷, 在较低温度退火时晶体缺陷运动能力毕竟有限, 退火不能完全消除稀土化合物粒子周围晶体缺陷密度高的状态, 即加工硬化效果在含稀土元素合金中能够更多地被保留。因此, 在较低温度退火条件下, Cu-12%Ag-0.3%RE 合金强度下降率低于 Cu-12%Ag 合金强度。

继续升高退火温度后, 晶体缺陷活动能力增强, 再结晶晶界迁移有能力越过纤维界面。由于稀土化合物粒子数量较少, 尺寸较大, 因此, 对高温下比较活跃的再结晶晶界迁移阻碍作用下降。与此相反, 在较高的再结晶驱动力作用下, 这些粒子周围的高密度缺陷反而容易诱发再结晶或促进再结晶, 有可能使加工硬化效果更迅速地消失。这 2 种因素的综合作用导致了在较高温度退火条件下含稀土元素合金的抗退火软化能力与不含稀土元素的合金抗软化能力相近。

虽然稀土元素具有除杂作用, 能够减小杂质对金属性能的危害^[14-15], 但是在本实验中使用的原材料纯度较高, 合金本身所含杂质稀少, 稀土元素的除杂作用难以发挥。除形成化合物粒子外, 在非平衡凝固条件下一些稀土原子也有可能固溶于合金基体, 反而相当于杂质原子, 同样可对传导电子产生散射作用, 导致 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金电导率低于 Cu-12%Ag 合金电导率。退火过程中纤维组织再结晶演变为等轴晶粒使晶体缺陷密度显著下降, 这样, 晶体缺陷对电子的散射作用减弱, 而化合物粒子和稀土原子的散射却不会受再结晶的影响。因此, 随退火温度升高, 合金中晶体缺陷散射作用减小而使化合物粒子和稀土原子

散射作用对电传导的影响增大, 导致 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金与 Cu-12%Ag 合金的电导率差异增大。

3 结论

1) Cu-12%Ag 合金及 Cu-12%Ag-0.3%RE 合金初生富 Cu 枝晶和共晶体在大变形量拉拔过程中演变为纤维复合组织。在 500 °C 退火可使纤维组织再结晶演变为等轴晶粒。

2) Cu-12%Ag-0.3%RE 合金中存在颗粒状(Cu, Ag)₆(Ce, La)稀土化合物, 在拉拔过程中化合物形态基本保持不变, 并对退火过程中纤维组织的再结晶行为不产生明显影响。

3) 随退火温度升高, 合金强度下降而电导率升高。在 Cu-12%Ag 合金中添加 0.3%稀土元素可提高 300 °C 以下退火合金的抗退火软化能力, 但使电导率略下降。

REFERENCES

[1] MENG L, LIU J B. Progress and current status in research on nanostructured Cu-Ag microcomposites for conductor wires[J]. Materials Science Forum, 2006, 539/543: 2798-2803.

[2] PANTSYRNYI V I. Status and perspectives for microcomposite winding materials for high field pulsed magnets[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2002, 12(1): 1189-1194.

[3] LIU J B, MENG L, ZENG Y W. Microstructure evolution and properties of Cu-Ag microcomposites with different Ag content[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 435/436: 237-244.

[4] BENGHALEM A, MORRIS D G. Microstructure and strength of wire-drawn Cu-Ag filamentary composites[J]. Acta Materialia, 1997, 45(1): 397-406.

[5] RAABE D, MATTISSEN D. Microstructure and mechanical properties of a cast and wire-drawn ternary Cu-Ag-Nb in situ composite[J]. Acta Materialia, 1998, 46(16): 5973-5984.

[6] MORRIS D G, BENGHALEM A, MORRIS-MUNOZ M A. Influence of solidification conditions, thermomechanical processing, and alloying additions on the structure and properties of in situ composite Cu-Ag alloys[J]. Scripta Materialia, 1999, 41(10): 1123-1130.

[7] ZHANG L, MENG L, LIU J B. Effect of Cr addition on the microstructure, mechanical and electrical characteristics of Cu-6wt.%Ag microcomposites[J]. Scripta Materialia, 2005, 52: 587-592.

[8] 崔 兰, 季小娜, 陈小平, 丁 丽. 高强高导电铜线材及铜基材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2004, 28(5): 917-920.
CUI Lan, JI Xiao-na, CHEN Xiao-ping, DING Li. Research and development of pure copper wires and copper-based materials with high strength and high conductivity[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(5): 917-920.

[9] 张 雷, 孟 亮. 合金元素对 Cu-Ag 合金组织、力学性能和电学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1218-1223.
ZHANG Lei, MENG Liang. Effects of alloying elements on microstructure, mechanical and electrical properties of Cu-Ag based alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1218-1223.

[10] 宁远涛, 张晓辉, 吴跃军. Cu-Ag 合金原位纤维复合材料的应变强化效应[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 68-74.
NING Yuan-tao, ZHANG Xiao-hui, WU Yue-jun. Strain strengthening of Cu-Ag alloy in situ filamentary composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(1): 68-74.

[11] HONG S I, HILL M A. Microstructural stability and mechanical response to Cu-Ag microcomposite wires[J]. Acta Materialia, 1998, 46(12): 4111-4122.

[12] 颜 芳, 孟 亮, 张 雷. 热处理温度对纤维相强化 Cu-12Ag 合金组织性能的影响[J]. 金属学报, 2004, 40(8): 891-896.
YAN Fang, MENG Liang, ZHANG Lei. Effects of heat treatment temperature on microstructure and properties of wire-drawn Cu-12Ag filamentary composite[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(8): 891-896.

[13] 刘嘉斌, 孟 亮, 张 雷. 等温退火对纤维相复合强化 Cu-12%Ag 合金组织、力学性能及电导率的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(9): 1460-1464.
LIU Jia-bin, MENG Liang, ZHANG Lei. Effect of annealing processes on microstructure, mechanical properties and conductivity of Cu-12%Ag alloy composite-reinforced by fibers[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(9): 1460-1464.

[14] 吴予才. 稀土在铜银合金导线生产中的应用[J]. 稀有金属, 2006, 30(6): 877-880.
WU Yu-cai. Application of rare earth element in production of Cu-Ag alloy contact wire[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(6): 877-880.

[15] 刘 平, 刘喜波, 贾淑果, 田保红, 任凤章, 董企铭. 微量铈和铬对 Cu-0.1Ag 合金接触线的性能影响[J]. 稀有金属, 2006, 30(1): 39-42.
LIU Ping, LIU Xi-bo, JIA Shu-guo, TIAN Bao-hong, REN Feng-zhang, DONG Qi-ming. Effects of adding traces of Ce and Cr on properties of Cu-0.1Ag alloy for contact wires[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(1): 39-42.

(编辑 龙怀中)