



## 微合金化及换向轧制对Cu合金晶粒尺寸热稳定性的影响

贺梓泯<sup>1</sup>, 陈宇强<sup>1</sup>, 刘文辉<sup>1</sup>, 谢功园<sup>1</sup>, 潘素平<sup>2</sup>, 宋宇峰<sup>1</sup>, 谭欣荣<sup>1</sup>

(1. 湖南科技大学 高能效轻合金构件成形技术及耐损伤性能评价湖南省工程研究中心, 湘潭 411201;

2. 中南大学 高等研究中心, 长沙 410083)

**摘要:** 利用电子背散射衍射分析(EBSD)、透射电子显微分析(TEM)等研究了微量元素添加及换向轧制工艺对Cu合金晶粒尺寸热稳定性的影响。结果表明: 经(950 °C, 10 min)热暴露后, 纯Cu的平均晶粒尺寸超过200 μm且存在较强的Cube织构。添加0.12%Mg、0.09%Ca、0.10%Y元素后, Cu合金经热暴露后的晶粒尺寸显著减小, 同时Cube织构明显弱化而Brass、Copper、S织构的体积分数明显增加。Cu-0.12Mg、Cu-0.09Ca、Cu-0.10Y合金形成的第二相粒子对晶界起到较强的钉扎作用, 显著提高晶粒尺寸热稳定性。换向轧制使Cu-0.12Mg和Cu-0.09Ca合金经高温热暴露后的晶粒进一步均匀细化, 并且对合金电导率的影响较小。这主要是由于换向轧制抑制了Cube取向晶粒在再结晶过程中的定向生长, 并且促进了第二相的弥散析出。

**关键词:** Cu合金; 微合金化; 换向轧制; 晶粒尺寸; 电导率

文章编号: 1004-0609(2022)-10-2934-16

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

**引文格式:** 贺梓泯, 陈宇强, 刘文辉, 等. 微合金化及换向轧制对Cu合金晶粒尺寸热稳定性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 2934-2949. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42699

HE Zi-min, CHEN Yu-qiang, LIU Wen-hui, et al. Effects of microalloying and alternative rolling on thermal stability of grain size of Cu alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 2934-2949. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42699

作为优良的导电材料<sup>[1-3]</sup>, Cu及其合金在航空航天、电子科技以及交通运输等领域有着广泛的应用。然而, 高温使Cu晶粒容易长大并诱发应力松弛现象, 是导致电子元器件短路并引起火灾事故的重要原因<sup>[4]</sup>。近期, 科研人员研发出一种新型的陶瓷覆Cu板材料。该材料兼具陶瓷的耐热性能和Cu的优异导电性能, 并且能够大幅度提高抗应力松弛能力, 已逐渐应用于5G通讯、航空航天等领域<sup>[5-6]</sup>。该陶瓷覆Cu板是利用Cu合金和陶瓷在950 °C进行10 min左右的短时高温烧结而成。但

是, 在高温烧结过程中, Cu晶粒容易出现异常长大, 使Cu与陶瓷的界面结合效果显著下降。因此, 提高Cu合金在950 °C短时保温过程中的晶粒尺寸热稳定性具有重要意义。

研究表明, 适当的合金元素添加能够提高Cu的晶粒尺寸热稳定性。这主要是因为这些合金元素的添加能与Cu形成高熔点的第二相粒子, 对晶界起到钉扎作用, 从而降低晶界迁移率并提高晶粒尺寸热稳定性<sup>[7]</sup>。研究发现, Mg、Ca、Mo、Y等元素的添加均能够在不同程度上提高Cu晶粒尺寸的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52075166); 湖南省科技创新人才计划资助项目(2019RS2064)

收稿日期: 2021-11-22; 修订日期: 2022-03-28

通信作者: 陈宇强, 副教授, 博士; 电话: 0731-58290847; E-mail: yqchen1984@163.com

热稳定性, 但通常会造成合金电导率的明显下降<sup>[8-10]</sup>。朱承程等<sup>[11]</sup>在 Cu 中添加 0.2% 和 0.4% (质量分数) 的 Mg 元素并发现, 合金在 200 °C 时的晶粒明显细化。SOHN 等<sup>[12]</sup>研究了 0.5%~1.0% Ca 元素对 Cu 合金显微组织的影响, 并发现 Ca 元素的添加能够显著细化 Cu 在高温下的晶粒, 但随着 Ca 元素含量的增加 Cu 合金的电导率呈线性显著下降。何孟杰等<sup>[13]</sup>发现 Mo 元素的加入对 Cu 在 160~360 °C 间的晶粒长大具有显著的抑制作用。柳瑞清等<sup>[14]</sup>在 Cu 中分别添加少量的 Y 元素并发现, Y 元素对 Cu 在 500~600 °C 退火后的晶粒起到了明显的细化效果, 但过量 Y 元素的添加同样会大幅降低合金的电导率。近期, 部分学者发现, 微量元素( $\leq 0.1\%$ )添加同样能够在一定程度上抑制 Cu 晶粒在高温下的长大并且对电导率影响较小<sup>[15]</sup>, 但是相关研究大多集中在 600 °C 以下合金的热稳定性, 针对 950 °C 以上微量元素添加对 Cu 合金晶粒尺寸热稳定性性能的报道较少。

此外, 部分研究发现, 特殊成形工艺引入的织构变化同样可以在一定程度上改变 Cu 晶粒尺寸的热稳定性<sup>[16-19]</sup>。BAHADORI 等<sup>[16-17]</sup>发现等通道转交挤压(ECAP)可以显著弱化 Cu 合金的织构, 经过高温退火处理后, 晶粒尺寸明显细化。KHATIBI 等<sup>[18]</sup>发现高压扭转(HPT)处理能够显著改变纯 Cu 的织构特征, 经高温退火后, 合金晶粒细化至 40  $\mu\text{m}$ 。然而, ECAP、HPT 等特殊工艺对设备及加工条件具有较高要求, 难以工业化生产并且难以成形大规格的构件。换向轧制是在轧制过程中每一道次间改变轧制方向的工艺。许多研究证实, 换向轧制能够明显改变合金的形变织构特征并且对设备没有

特殊要求<sup>[9]</sup>。然而, 目前针对这些特殊成形工艺对于 Cu 在 950 °C 以上高温晶粒尺寸热稳定性的影响研究较少。

综上所述, 一方面, 微合金化可以在一定程度上提高 Cu 的晶粒尺寸热稳定性并且避免电导率的显著降低; 另一方面, 特殊成形工艺对于织构的调控也可以明显改变 Cu 在高温下晶粒尺寸的热稳定性。为此, 本研究利用微量( $\approx 0.1\%$ )的 Mg、Ca、Y、Mo 以及 Cr 等元素添加并结合换向轧制工艺, 研究 Cu 在 950 °C 短时热暴露后的晶粒尺寸演变规律, 以期揭示微合金化以及织构对于 Cu 高温晶粒尺寸热稳定性的影响机理。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验所采用的原材料为大冶有色金属有限责任公司提供的 A 级纯 Cu 板。在 Cu 合金的熔炼过程中, Mg、Ca、Y、Cr 元素以中间合金的形式进行添加, 其中间合金成分分别为 Cu-15.0Mg、Cu-12.0Ca、Cu-16.4Y、Cu-9.0Cr (质量分数, %)。由于 Mo 与 Cu 互不相溶, 采用粒径约 15  $\mu\text{m}$  的超细 Mo 粉在 Cu-Mo 合金的熔炼过程中添加 Mo 元素。相关 Cu 合金均在真空感应炉中进行熔炼, 随后倒入  $d 55.0 \text{ mm} \times 100.0 \text{ mm}$  的模具进行成型。最后, 将铸件加热至 950 °C 保温 2 h 后, 利用四柱万能液压机挤压成尺寸为  $55.0 \text{ mm} \times 45.0 \text{ mm} \times 8.0 \text{ mm}$  的 Cu 板。经 SPECTRO BLUE SOP 全谱直读等离子体发射光谱仪检测, 实验所用的纯 Cu 及制备的五种 Cu 合金的化学成分如表 1 所示。

表 1 纯 Cu 及添加不同元素的 Cu 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of pure Cu and Cu alloy with different elements addition

Sample	Mass fraction/%								
	Fe	Mg	Ca	Y	Cr	Mo	Si	P	Cu
Pure Cu	$\leq 0.001$	-	-	-	-	-	$\leq 0.0015$	-	Bal.
Cu-0.12Mg	$\leq 0.001$	0.12	-	-	-	-	$\leq 0.0015$	-	Bal.
Cu-0.09Ca	$\leq 0.001$	-	0.09	-	-	-	$\leq 0.0015$	-	Bal.
Cu-0.10Y	$\leq 0.001$	-	-	0.10	-	-	$\leq 0.0015$	-	Bal.
Cu-0.08Cr	$\leq 0.001$	-	-	-	0.08	-	$\leq 0.0015$	-	Bal.
Cu-0.10Mo	$\leq 0.001$	-	-	-	-	0.10	$\leq 0.0015$	-	Bal.

## 1.2 轧制以及热暴露处理

利用双辊冷轧机对8.0 mm厚的Cu板在室温下进行轧制,制成0.4 mm的Cu箔,每道次轧制变形量为10%~15%。其中,单向轧制始终沿Cu板的初始轧制方向(RD)进行。换向轧制的过程中,首先将Cu板沿RD方向进行轧制,随后每道次轧制前,将板材绕轧面法线(ND)旋转90°进行轧制,如图1所示。为研究晶粒尺寸的热稳定性,将轧制后的试样置于SX3-L-7型马弗炉(控温范围为50~1100 °C,温度调节精度为±2.0 °C)中进行(950 °C, 10 min)的热暴露处理。

## 1.3 电子背散射衍射(EBSD)分析

利用ZEISS EVO MA10扫描电子显微镜结合EBSD探测系统对热暴露处理后的试样进行分析,并通过Channel 5软件统计各取向晶粒的体积分数。EBSD样品首先进行机器减薄至0.1 mm,随后利用MTP-1A磁力驱动双喷减薄仪进行电化学减薄。其中,电解液中硝酸与甲醇的体积比为3:7。电化学减薄过程中的电压为20~25 V,电流为50 mA,电解液温度为-20 °C。

## 1.4 透射电子显微镜分析(TEM)

利用Titan G2 60-300物镜球差校正场发射透射电子显微镜以及能量色散X射线光谱(EDS)对试样进行TEM、高分辨透射电子显微(HRTEM)和高角环形暗场扫描透射分析(HAADF-STEM),工作加速电压为300 kV。样品首先采用机械减薄至0.1 mm,随后冲出 $d$  3 mm的圆片并采用MTP-1A电解减薄器进行双喷电化学减薄。双喷时利用液氮冷却到-20 °C左右,工作电压为20~25 V,电流为50~80 mA,电解液为25%硝酸+75%甲醇(体积分数)的混合溶液。

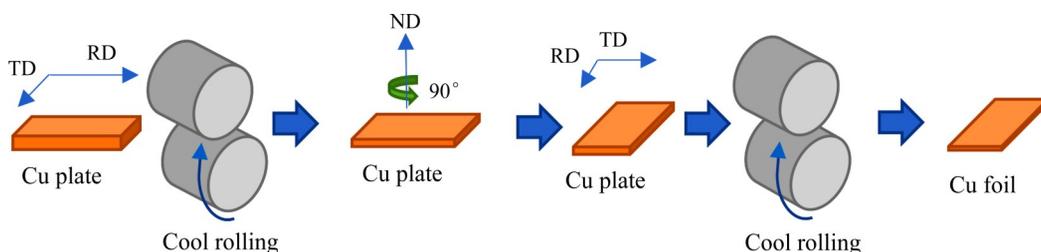


图1 换向轧制过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of alternative rolling

## 2 结果与分析

### 2.1 添加微量元素对单向轧制Cu合金的晶粒尺寸及织构的影响

图2所示为单向轧制纯Cu及添加不同元素的Cu合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的EBSD-反极图(IPF)及其提取的主要织构分布图。从图2(a)可知,经热暴露处理后,纯Cu晶粒十分粗大,平均晶粒尺寸达到200 μm左右并且部分晶粒的尺寸超过500 μm。相比于纯Cu, Cu-0.12Mg、Cu-0.09Ca、Cu-0.10Y合金经热暴露处理后的晶粒尺寸明显减小(见图2(b)~(d))。其中, Cu-0.12Mg合金和Cu-0.09Ca合金的晶粒最为细小,平均晶粒尺寸为50~60 μm,但是这两种合金中的晶粒尺寸分布十分不均匀,有少数晶粒的尺寸达到了200 μm。根据图2(e)和(f)可知, Cu-0.08Cr合金的晶粒尺寸相比于纯Cu仅略有下降,而Cu-0.10Mo合金经热暴露处理后的晶粒尺寸与纯Cu基本相当。这说明微量Cr、Mo元素的添加对于Cu合金在950 °C高温下的晶粒尺寸热稳定性影响并不显著。

由图2(a)可知,纯Cu在热暴露后主要呈现大面积的Cube( $\{100\} \langle 001 \rangle$ )织构并含有一定的S织构,而其他织构较少。一般认为,Cube织构是Cu等面心立方金属经过冷轧并退火后产生的一种典型的再结晶织构<sup>[20]</sup>。如图2(b)~(d)所示, Cu-0.12Mg、Cu-0.09Ca、Cu-0.10Y合金的晶粒尺寸较小,而Cube织构相比于纯Cu也显著减少。Cu-0.08Cr和Cu-0.10Mo合金的晶粒尺寸与纯Cu相当,其Cube织构分布特征与纯Cu也基本相似。这说明,合金在热暴露后的晶粒尺寸与Cube织构的分布特征有一定的对应关系。

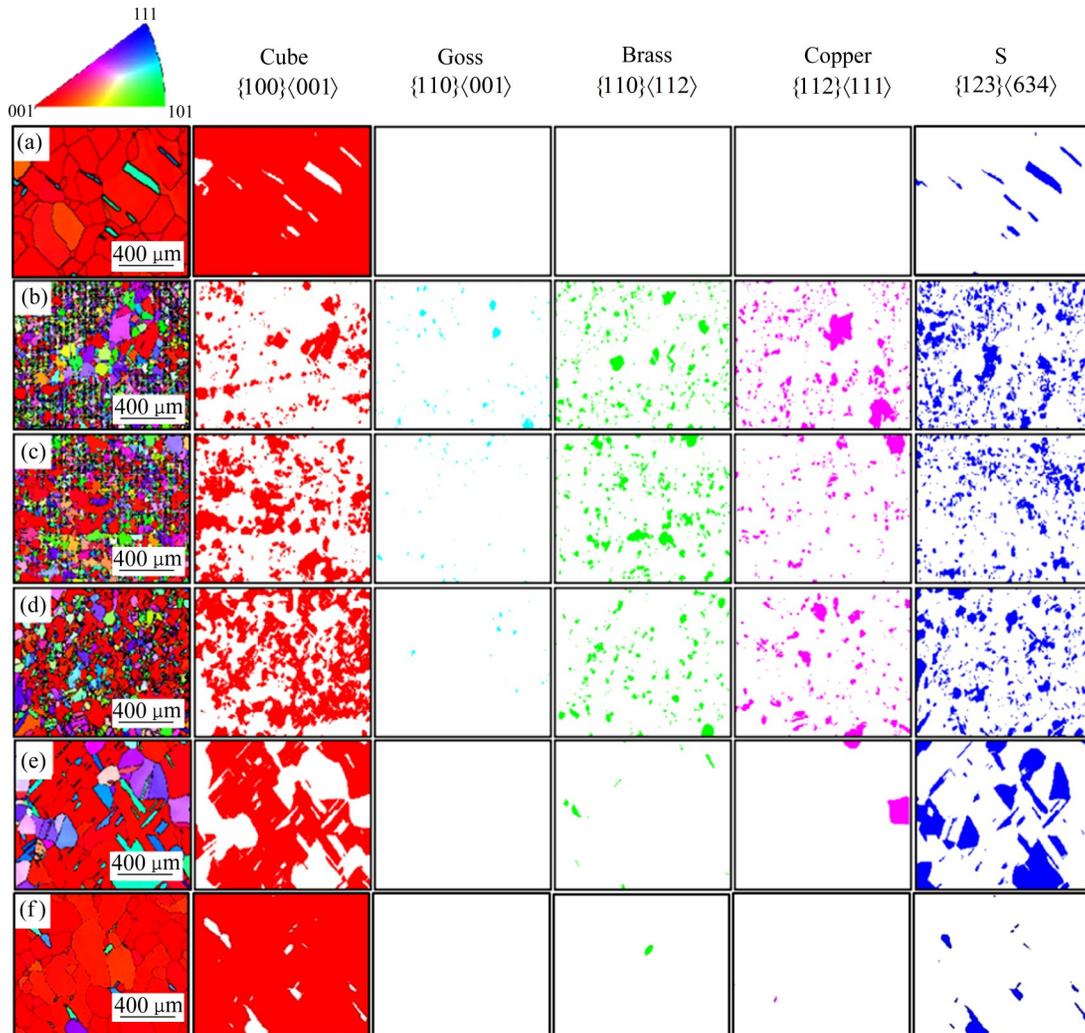


图2 单向轧制纯Cu及添加不同元素的Cu合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的EBSD-IPF图

Fig. 2 EBSD-IPF diagrams of unidirectional rolled pure Cu and Cu alloys with different elements addition exposed at (950 °C, 10 min): (a) Pure Cu; (b) Cu-0.12Mg; (c) Cu-0.09Ca; (d) Cu-0.10Y; (e) Cu-0.08Cr; (f) Cu-0.10Mo

图3所示为单向轧制纯Cu及Cu合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的极图。图3(a)进一步证实, 纯Cu在热暴露后具有较强的Cube结构, 其{100}极图上的最高极密度达到47.90。添加微量Mg、Ca、Y、Cr元素后(见图3(b)~(f)), 合金极图中的极密度均有不同程度的降低。其中, Cu-0.12Mg合金降幅最为明显, 其{100}极图上的最高极密度仅为8.41, 相比纯Cu降低了82.5%。这说明Mg元素的添加对于合金Cube结构的弱化效果十分显著。Cu-0.10Mo合金的极图中Cube结构分布与纯Cu相比区别不大(见图3(f)), 极密度仅下降了2.13。

图4所示为根据EBSD-IPF图计算获得的单向轧制纯Cu及添加不同元素的Cu合金在(950 °C, 10 min)热暴露后的结构体积分数。由图4可见, 纯Cu

中Cube结构体积分数达到93.6%, 同时还含有少量的S取向晶粒(6.4%)。添加微量Mg、Ca、Y、Cr元素后, Cu合金中Goss、Brass、Copper及S取向晶粒的体积分数有所增加, 而Cube结构体积分数则显著减少。其中, Cu-0.12Mg合金的结构变化最显著, 其Cube结构的体积分数急剧减少至16.2%, 而Goss结构和Brass结构体积分数则分别增加了1.9%、9.6%。此外, 由图4还可知, Cu-0.10Mo合金的各结构体积分数与纯Cu相差不大, 即主要存在Cube结构及少量的S结构。结合晶粒尺寸的分析结果(见图2)可以证实, Cube结构的体积分数与Cu合金晶粒尺寸热稳定性存在较强的对应关系, 即热暴露后晶粒尺寸较大的合金通常具有较强的Cube结构。

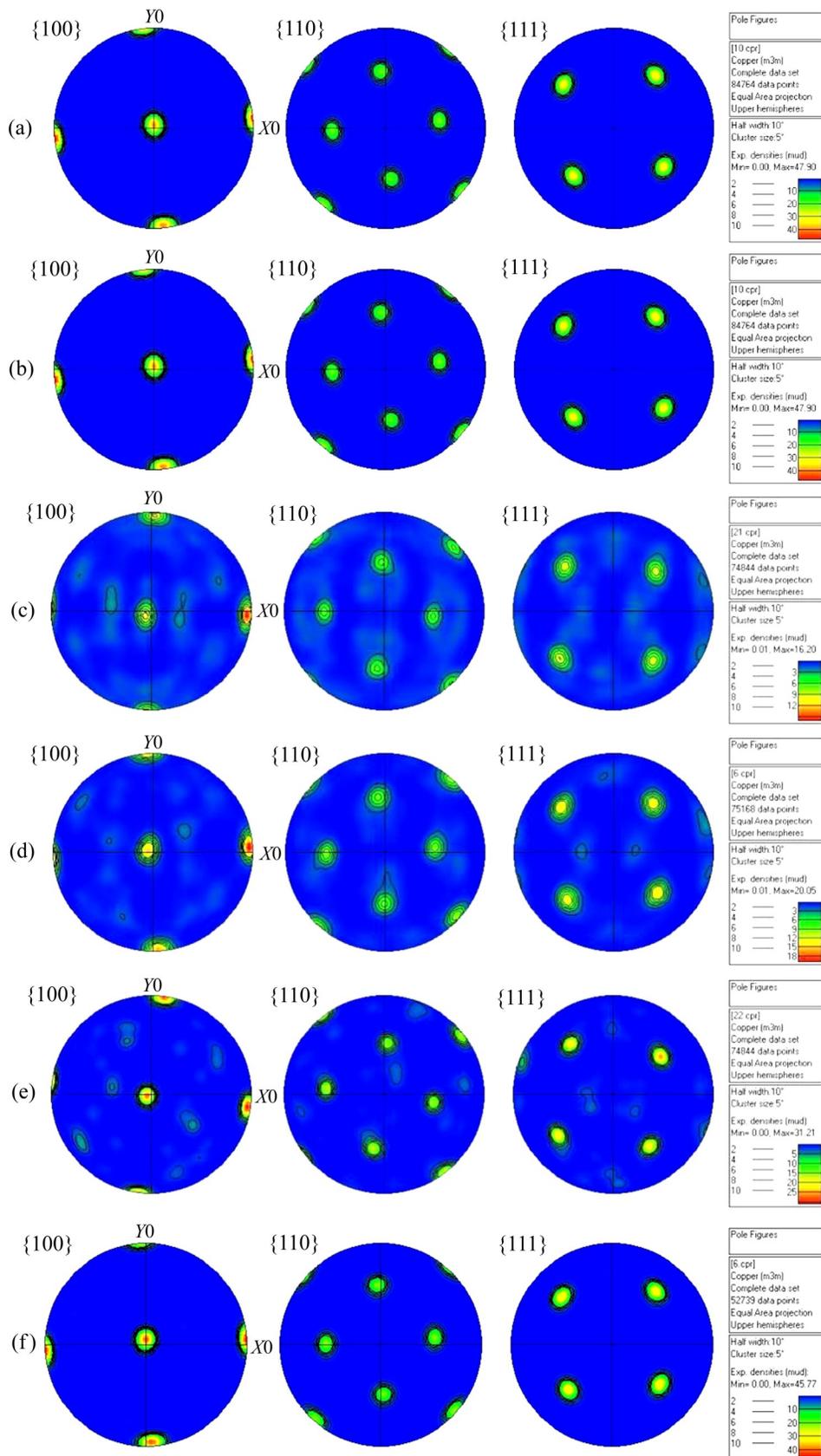


图3 单向轧制纯Cu及添加不同元素的Cu合金在(950 °C, 10 min)热暴露后的极图

Fig. 3 Pole figures of unidirectional rolled pure Cu and Cu alloys with different elements addition after exposed at (950 °C, 10 min): (a) Pure Cu; (b) Cu-0.12Mg; (c) Cu-0.09Ca; (d) Cu-0.10Y; (e) Cu-0.08Cr; (f) Cu-0.10Mo

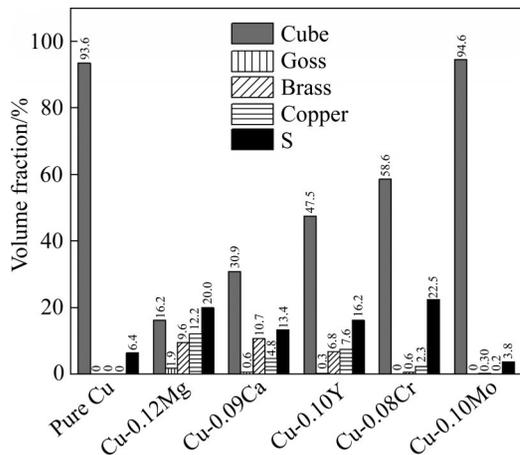


图 4 单向轧制纯 Cu 及添加不同元素的 Cu 合金经 (950 °C, 10 min) 热暴露后的组织体积分数

Fig. 4 Texture volume fractions of unidirectional rolled pure Cu and Cu alloys with different elements addition exposed at (950 °C, 10 min)

## 2.2 添加微量元素对单向轧制 Cu 合金的析出行为的影响

图 5 所示为单向轧制 Cu-0.12Mg 合金经 (950 °C, 10 min) 热暴露后的微观组织和 EDS 面分析结果。由图 5(a) 可见, 合金中分布着大量尺寸为 50~100 μm 的多边形第二相粒子。根据 EDS 面分析结果可知(见图 5(c)~(e)), 这些第二相粒子主要富含 Mg 元素。研究认为<sup>[21]</sup>, Cu-Mg 合金中的主要强化相包括斜方晶体结构的 CuMg<sub>2</sub> 相和立方晶体结构的 γ(Cu<sub>2</sub>Mg) 相, 其含量主要取决于 Mg 元素的含量。随着 Mg 含量的增加, 合金中的 γ 相逐渐转变为 CuMg<sub>2</sub>。VOLKOV 等<sup>[22]</sup>发现, 当 Cu 合金中的 Mg 元素含量较低时(<16.0%), 合金中主要存在 γ 相。

结合图 5(h)~(g) 可以发现, Cu-0.12Mg 合金中的第二相粒子与 Cu 基体存在  $(\bar{1}11)_{\text{particle}}//(\bar{1}11)_{\text{Cu}}$ ,  $[011]_{\text{particle}}//[011]_{\text{Cu}}$  的取向关系, 并且  $(\bar{1}11)_{\text{particle}}$  的晶面间距为 0.242 nm, 由此可以推断该第二相为 γ 相。此外, 从  $\langle 011 \rangle_{\text{Cu}}$  的入射方向进行观察可以发现(见图 5(f)), 第二相的界面主要由  $(\bar{1}11)_{\gamma}$ 、 $(200)_{\gamma}$ 、 $(111)_{\gamma}$  三个晶面组成。同时, 在 γ 相与 Cu 基体的界面处, 5 层  $(\bar{1}11)_{\gamma}$  晶面正好对应 6 层  $(\bar{1}11)_{\text{Cu}}$  晶面。这说明 γ 相与 Cu 基体的界面为半共格界面。一般认为, 半共格界面的第二相对于合金的位错、晶界等晶体缺陷的运动具有较强的阻碍作用<sup>[23]</sup>。出于晶粒长大的需求, 在 Cu-0.12Mg 合金的热暴露过程中,

晶界有较强的迁移动力。这些半共格的 γ 相粒子能够对晶界迁移起到较强的钉扎作用, 从而降低晶界迁移速度, 最终抑制晶粒的长大, 使合金具备较好的晶粒尺寸热稳定性。

但是, 值得注意的是, 单向轧制 Cu-0.12Mg 合金中 γ 相的分布并不均匀。大多数 γ 相粒子聚集在晶界附近区域(见图 5(b)), 而晶内 γ 相粒子的密度相对较低(见图 5(c))。由于 γ 相对晶界有较强的钉扎作用, 这种 γ 相的不均匀分布会在一定程度上导致不同区域内的晶界迁移出现明显的差别。这可能是导致单向轧制 Cu-0.12Mg 合金中晶粒尺寸分布不均, 个别晶粒的尺寸较大(见图 2(b))的主要原因。

图 6(a) 所示为单向轧制 Cu-0.09Ca 合金经 (950 °C, 10 min) 热暴露后的微观组织和 EDS 面分析结果。由图 6(a) 可见, 合金内部分布着尺寸为 80~200 μm 的椭球状第二相粒子。根据 EDS 面扫描分析结果(见图 6(b)、(c)) 可知, 该第二相粒子中富含大量的 Ca 元素。邹晋等的研究表明<sup>[24]</sup>, 在凝固过程中, Cu-Ca 合金在约 917 °C 时发生共晶反应  $L \rightarrow \text{Cu} + \beta(\text{Cu}_5\text{Ca})$ , 因而合金主要存在 Cu 和 β(Cu<sub>5</sub>Ca) 相。由图 6(d)~(g) 所示的 HRTEM 照片可知, 该第二相粒子呈简单六方晶体结构, 并且  $(10\bar{1}0)$  的晶面间距为 0.221 nm, 可以判断该第二相粒子为 β(Cu<sub>5</sub>Ca) 相<sup>[24]</sup>。

图 7 所示为单向轧制 Cu-0.10Y 合金经 (950 °C, 10 min) 热暴露后的微观组织和 EDS 面分析结果。从图 7(a) 可以看出, Cu-0.10Y 合金中分布着大量有明显几何形状特征的第二相粒子。这些第二相粒子尺寸在 100~200 nm 之间, 且主要聚集在晶界附近区域。该第二相粒子主要富含 Fe 和 O 元素(见图 7(d)~(e))。Y 元素并没有在第二相粒子中出现富集, 而是均匀分布在合金基体中(见图 7(c))。

## 2.3 添加微量元素对换向轧制 Cu 合金的晶粒尺寸及织构的影响

根据上述研究可以发现, 在添加不同微量元素的合金中, 添加 Mg、Ca 元素对于 Cu 合金经高温热暴露后的晶粒细化效果最显著。为此, 利用换向轧制对 Cu-0.12Mg 和 Cu-0.09Ca 合金的晶粒尺寸热稳定性开展进一步研究。

图 8 所示为换向轧制 Cu-0.12Mg 和 Cu-0.09Ca 合金经 (950 °C, 10 min) 热暴露后的 EBSD-IPF 图。

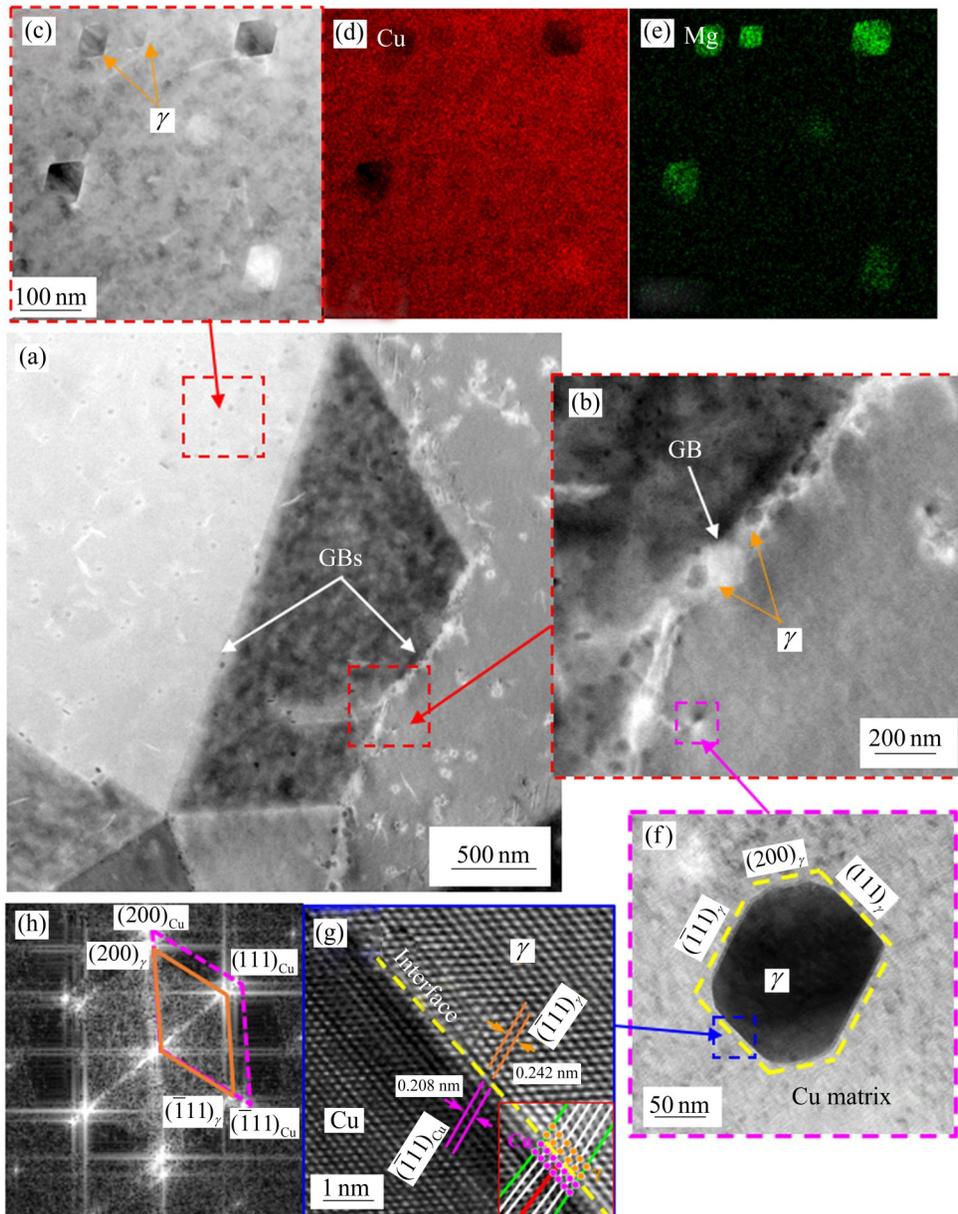


图5 单向轧制Cu-0.12Mg合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的微观组织和EDS面分析结果

**Fig. 5** Microstructures and EDS mapping result of unidirectional rolled Cu-0.12Mg alloy exposed at (950 °C, 10 min): (a) HAADF-STEM image, fine second-phase particles distributed in alloy; (b) Enlarged HAADF-STEM image, second-phase particles gathered at grain boundaries (GBs); (c) Enlarged HAADF-STEM image, second-phase particles in inner grain; (d) Cu element; (e) Mg element; (f) TEM image, second-phase particles taking polygon shapes; (g) HRTEM image at interface between second-phase particle and Cu matrix; (h) Corresponding Fourier transform (FFT) pattern of (g)

经热暴露后, 两种换向轧制合金中各个晶粒的尺寸更加均匀细小。此外, 与单向轧制相比, 换向轧制Cu-0.12Mg合金和Cu-0.09Ca合金中的Cube结构的体积分数急剧减少, Brass和Copper以及S结构的体积分数增加, 这说明换向轧制可以进一步弱化Cu合金的Cube结构。

图9所示为换向轧制Cu-0.12Mg和Cu-0.09Ca

经(950 °C, 10 min)热暴露后的极图。图9进一步证实, 换向轧制后两种合金的Cube结构被显著弱化。从极图{100}来看, Cu-0.12Mg和Cu-0.09Ca合金的Cube结构急剧减少, 最高极密度分别为5.05和4.61, 分别比单向轧制的两种合金的最高极密度降低了3.36和11.59, 并且Cube结构不再占据主导地位。

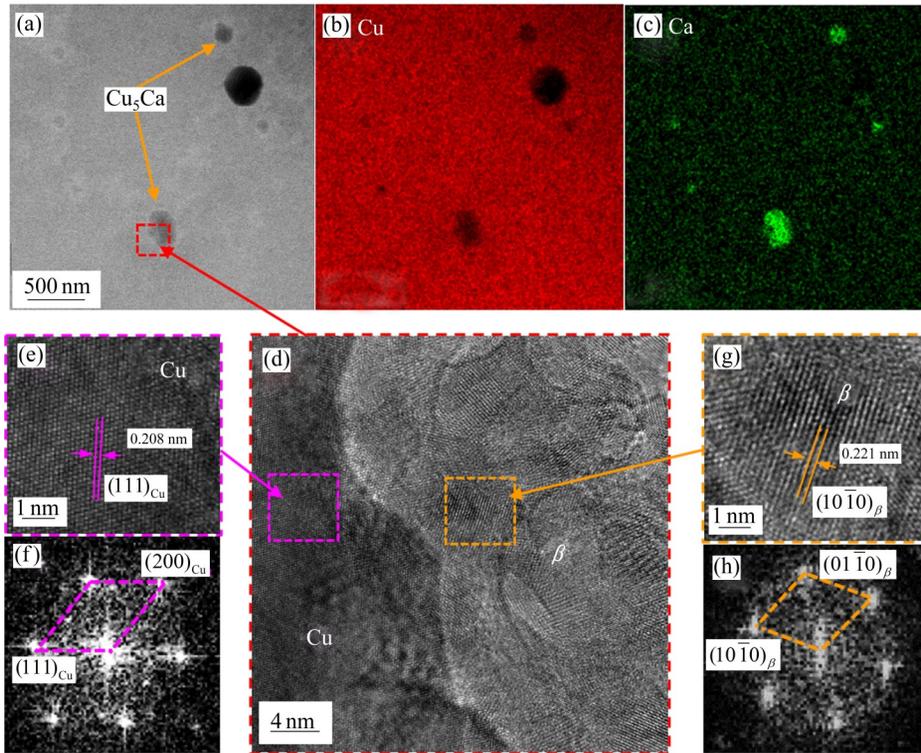


图 6 单向轧制 Cu-0.09Ca 合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的微观组织

**Fig. 6** Microstructures and EDS mapping result of unidirectional rolled Cu-0.09Ca alloy exposed at (950 °C, 10 min): (a) TEM image, fine ellipsoidal second-phase particles in alloy; (b) Cu element; (c) Ca element; (d) HRTEM image at interface between Cu<sub>5</sub>Ca phase and Cu matrix; (e) HRTEM image of Cu matrix; (f) Corresponding FFT image of (e); (g) HRTEM image of Cu<sub>5</sub>Ca phase particle; (h) Corresponding FFT image of (g)

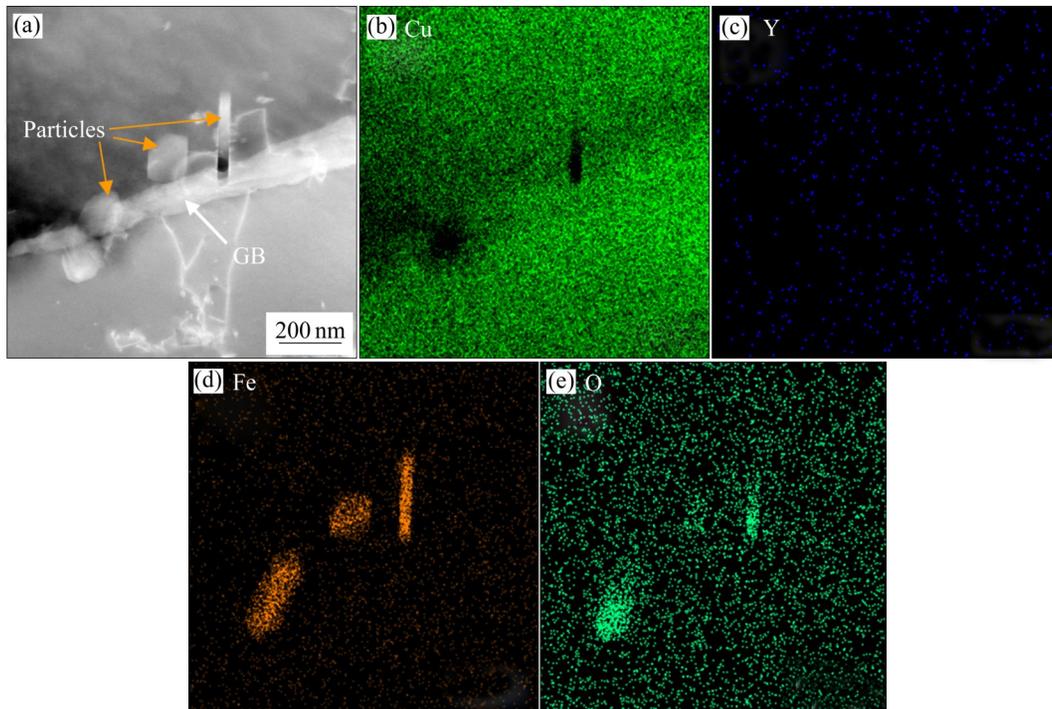


图 7 单向轧制 Cu-0.10Y 合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的微观组织和 EDS 面分析结果

**Fig. 7** Microstructure and EDS mapping results of unidirectional rolled Cu-0.10Y alloy exposed at (950 °C, 10 min): (a) HAADF-STEM image, second-phase particles at GBs; (b) Cu element; (c) Y element; (d) Fe element; (e) O element

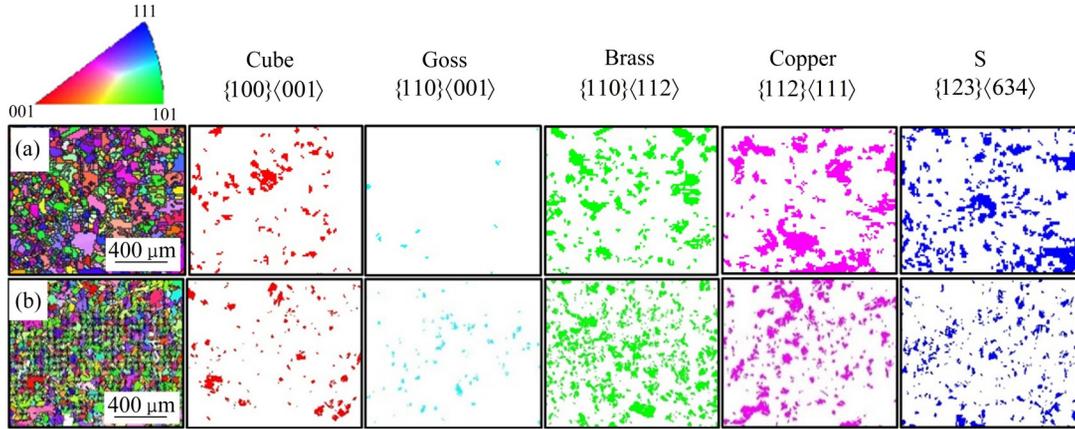


图 8 换向轧制 Cu-0.12Mg 和 Cu-0.09Ca 合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的 EBSD-IPF 图

Fig. 8 EBSD-IPF diagrams of alternative rolled Cu-0.12Mg and Cu-0.09Ca alloys exposed at (950 °C, 10 min): (a) Cu-0.12Mg alloy; (b) Cu-0.09Ca alloy

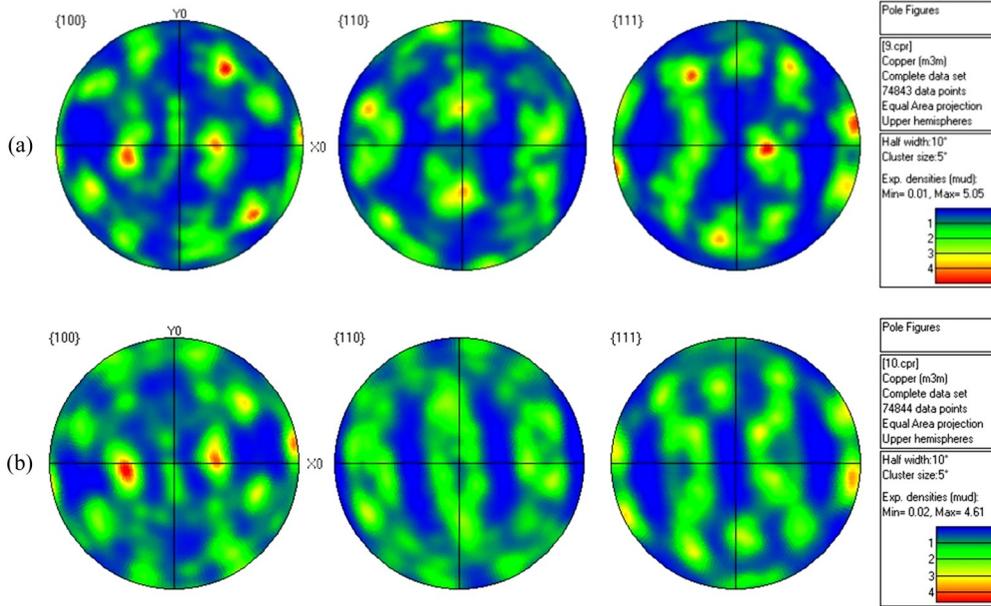


图 9 换向轧制 Cu-0.12Mg 和 Cu-0.09Ca 合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的极图

Fig. 9 Polar diagrams of alternative rolled Cu-0.12Mg and Cu-0.09Ca alloys exposed at (950 °C, 10 min): (a) Cu-0.12Mg alloy; (b) Cu-0.09Ca alloy

图 10 为根据 EBSD-IPF 图计算的换向轧制 Cu-0.12Mg 和 Cu-0.09Ca 合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的织构体积分数。与单向轧制相比, 换向轧制 Cu-0.12Mg 和 Cu-0.09Ca 合金 Cube 织构的体积分数急剧减少为 6.3%, 而 Goss 织构体积分数变化不大, S 取向晶粒体积分数则略有下降, Brass 和 Copper 取向晶粒的体积分数显著增加。其中, 两种合金的 Brass 织构体积分数分别提高了 3.9% 和 15.0%, Copper 织构体积分数分别提高 5.1% 和 10.7%。

### 2.4 添加微量元素对换向轧制 Cu 合金的析出行为的影响

图 11 所示为换向轧制 Cu-0.12Mg 合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的微观组织和 EDS 面分析结果。换向轧制后, Cu-0.12Mg 合金中  $\gamma$  相粒子的分布更加均匀, 特别是晶内  $\gamma$  相粒子的密度显著提高(见图 11(b))。换向轧制合金中同样存在大量界面由  $(\bar{1}11)_\gamma$ 、 $(200)_\gamma$ 、 $(111)_\gamma$  三个晶面构成的规则多边形  $\gamma$  相粒子(见图 11(c))。然而, 与单向轧制不同的是, 换向轧制 Cu-0.12Mg 合金还存在一些不规则形状的

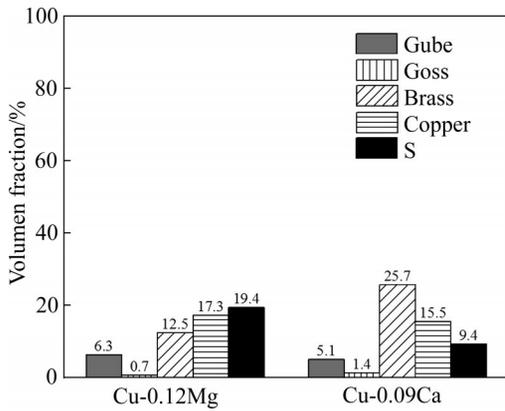


图 10 换向轧制 Cu-0.12Mg 和 Cu-0.09Ca 合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的织构体积分数

Fig. 10 Texture volume fractions of alternative rolled Cu-0.12Mg and Cu-0.09Ca alloys exposed at (950 °C, 10 min)

$\gamma$ 相粒子, 并且这些 $\gamma$ 相粒子与Cu基体的界面处通常存在明显的晶格畸变区域(见图 11(d))。相比于单向轧制, 换向轧制过程中的塑性流变更为复杂, 可能导致更多晶格畸变区域产生<sup>[19]</sup>。这些晶格畸变区域一方面为 $\gamma$ 相粒子提供了更多的形核场所, 从而促进了 $\gamma$ 相粒子的均匀分布, 另一方面其造成的晶格扭曲也会导致 $\gamma$ 相界面生长的不规则。

图 11(e)~(g)所示为换向轧制 Cu-0.12Mg 合金的 HAADF-STEM 像和 EDS 面分析结果。可以看出, 富含 Mg 元素的 $\gamma$ 相粒子在晶界处的密度依然很大, 说明其形核对于晶体缺陷十分敏感。

图 12 所示为换向轧制 Cu-0.09Ca 合金经 (950 °C, 10 min)热暴露后的微观组织和 EDS 面分析

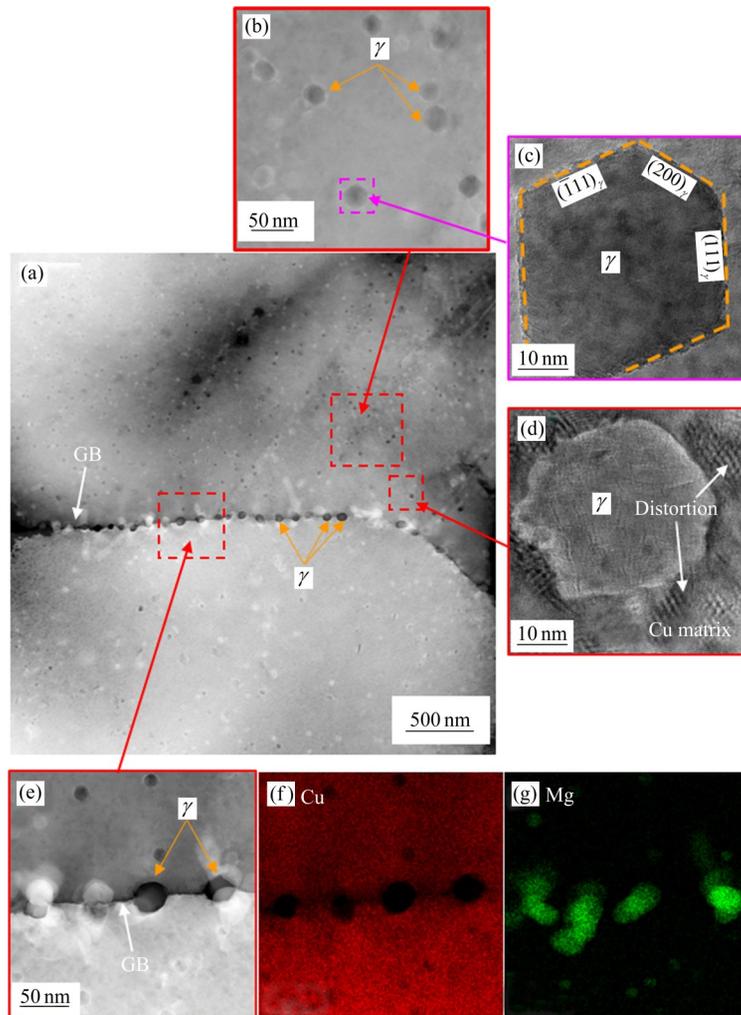


图 11 换向轧制 Cu-0.12Mg 合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的微观组织和 EDS 面分析结果

Fig. 11 Microstructures and EDS mapping results of alternative rolled Cu-0.12Mg alloy exposed at (950 °C, 10 min): (a) HAADF-STEM image, uniformly distributed fine second-phase particles; (b) Enlarged HAADF-STEM image, second-phase particles in inner grain; (c) TEM image, part of second-phase particles taking polygon shapes; (d) TEM image, some irregular-polygon shaped second-phase particles; (e) Enlarged HAADF-STEM image of second-phase particles at GBs; (f) Cu element; (g) Mg element

结果。相比于单向轧制, 换向轧制后 Cu-0.09Ca 合金中  $\beta$  相粒子数目明显增多, 并且弥散分布在晶内和晶界处。部分  $\beta$  相粒子分布在晶界处, 可以对晶界起到钉扎作用(见图 12(b)), 降低晶界的迁移率, 从而细化晶粒尺寸, 提高 Cu 合金的晶粒尺寸热稳定性。

### 2.5 添加不同微量元素后 Cu 合金的电导率分析

表 2 所示为纯 Cu 及添加不同微量元素后 Cu 合金的电导率。相比于纯 Cu, 添加不同微量元素后 Cu 合金的电导率均有所降低。在单向轧制情况下, Cu-0.12Mg、Cu-0.09Ca、Cu-0.10Mo 合金的电导率

降幅最小, 分别为 1.4%、0.8%、1.1%。Cu-0.10Y 和 Cu-0.08Cr 合金的电导率下降十分明显, 降幅分别为 12.6% 和 15.1%。此外, 相比单向轧制, 换向轧制对于 Cu-0.12Mg 和 Cu-0.09Ca 合金的电导率的影响较小, 仅使合金的电导率下降了 0.1%。

## 3 讨论

### 3.1 添加微量元素对 Cu 合金晶粒尺寸热稳定性的影响

经轧制变形后, Cu 及其合金内部具有较高的形变储能。因此, 在随后的高温保温过程中, 晶粒

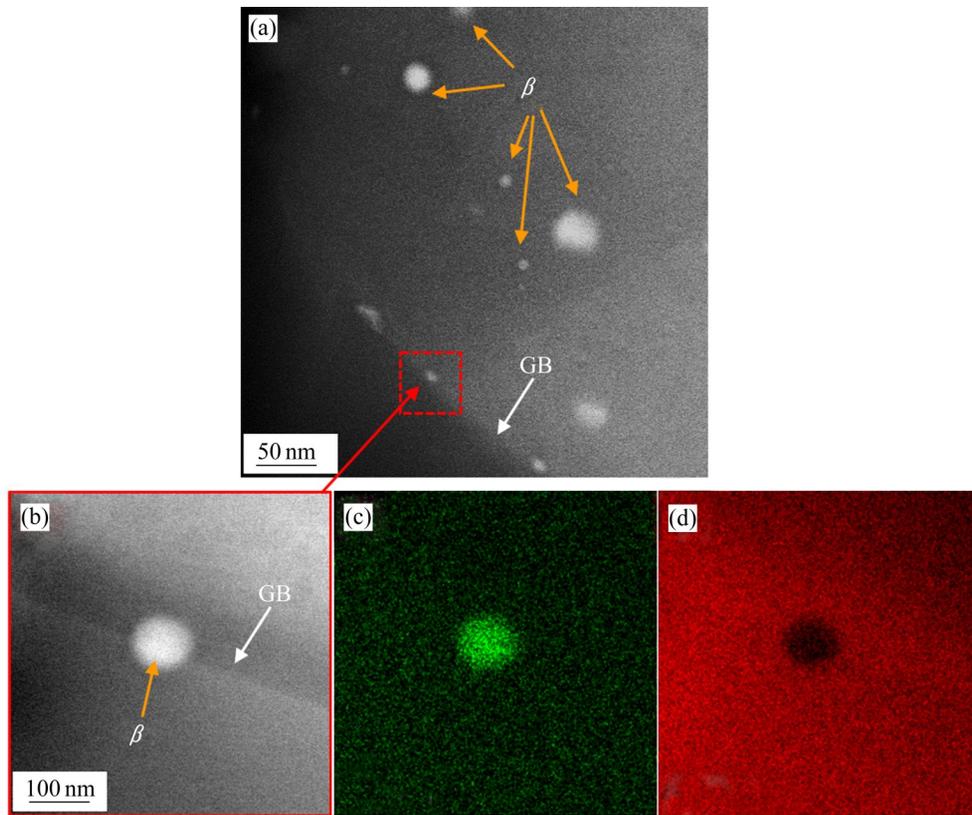


图 12 换向轧制 Cu-0.09Ca 合金经(950 °C, 10 min)热暴露后的微观组织和 EDS 面分析结果

Fig. 12 Microstructures and EDS mapping results of alternative rolled Cu-0.09Ca alloy exposed at (950 °C, 10 min): (a) HAADF-STEM image, uniformly distributed fine second-phase particles in alloy grain boundaries and within grains; (b) Enlarged HAADF-STEM image, second-phase particles at GB; (c) Ca element; (d) Cu element

表 2 纯 Cu 及添加不同微量元素的 Cu 合金的电导率

Table 2 Conductivity of copper and copper alloys with different elements addition

Condition	Conductivity/%IACS					
	Pure Cu	Cu-0.12Mg	Cu-0.09Ca	Cu-0.10Y	Cu-0.08Cr	Cu-0.10Mo
Unidirectional rolled	99.9	98.5	99.1	87.4	84.9	98.9
Alternative rolled	-	98.4	99.0	-	-	-

有发生再结晶并迅速长大的趋势。经(950 °C, 10 min)热暴露处理后, 纯Cu的晶粒尺寸长大至200 μm以上, 并且部分晶粒尺寸达到500 μm(见图2)。研究表明<sup>[25]</sup>, 对于Cu等面心立方晶体的金属, Cube取向晶粒内部的位错相互作用较弱, 在再结晶过程中易消除内部缺陷率先形核, 从而优先发生快速长大。因此, 纯Cu在高温热暴露后表现出极强的Cube织构特征。

Cu-0.12Mg和Cu-0.09Ca合金经热暴露后晶粒尺寸显著减小, 平均晶粒尺寸仅50~60 μm。这主要是由于合金内部形成的第二相粒子对晶界起到较好的钉扎作用。对于Cu-0.12Mg合金, 其热暴露后形成大量与Cu基体存在半共格界面的γ相粒子。这些γ相的形核对于缺陷较为敏感, 容易富集在晶界区域。研究表明<sup>[26]</sup>, 半共格界面上的第二相粒子对合金中的缺陷运动存在较强的阻碍作用。因此, Cu-0.12Mg合金中形成的γ相能够显著抑制高温下的晶界迁移, 从而大幅提高合金的晶粒尺寸热稳定性。同样地, Cu-0.09Ca合金中形成的β粒子也能对晶界起到有效的钉扎作用。徐招红等<sup>[27]</sup>发现, Ca元素的添加能够在合金内部形成Cu+β的共晶组织, 从而对晶粒起到一定的细化作用。本研究进一步发现, 经轧制及高温热暴露后Cu-Ca合金会形成大量椭球状的β相粒子, 并能够明显提高Cu合金的晶粒尺寸热稳定性。微量元素在合金中主要有两种存在形式, 一种是以固溶形式弥散分布于基体内部, 另一种是以第二相的形式脱溶出合金基体。相比固溶原子而言, 元素以第二相粒子的存在形式对电子的散射作用的影响较小<sup>[28]</sup>, 不容易引起电导率的大幅降低。由于Cu-0.12Mg和Cu-0.09Ca合金中的Mg、Ca元素大部分都通过脱溶形成了第二相粒子而不是以固溶原子的形式存在, 因而仅使合金的电导率分别下降了1.4%、0.8%。

Cu-0.10Y合金经热暴露后晶粒尺寸也同样明显减小, 主要是由于Y元素促进Cu合金中Fe、O元素的脱溶形成第二相粒子并钉扎晶界, 从而降低了晶界的迁移速率。姜佳鑫等<sup>[29]</sup>的研究认为, 由于Y原子半径(0.180 nm)明显大于Cu原子半径(0.128 nm)<sup>[30]</sup>, Y原子很容易聚集在Cu合金的表面缺陷, 从而阻碍Cu晶粒长大。然而, WANG等<sup>[31]</sup>的研究认为, Y等稀土元素的添加降低了Cu基体中其他

元素的固溶度, 从而促进了第二相的析出, 并延缓了再结晶的过程。本研究结果发现, 稀土元素Y以固溶原子的形式均匀分布在Cu基体中, 并未富集在GB以及第二相的相界面处。同时, Y元素的添加促进了Fe、O等杂质元素从Cu中脱溶<sup>[32]</sup>形成第二相, 从而起到钉扎晶界的作用。因而, Y元素对Cu合金晶界迁移的阻碍作用更符合WANG等<sup>[31]</sup>的研究观点。由于与Cu原子半径的显著差异, 大量Y原子将引起Cu晶格的显著畸变, 显著增加了电子散射作用。因此, 即便只有0.10%的Y元素添加, 也会使Cu合金的电导率出现大幅下降。

添加0.08%Cr和0.10%Mo元素的Cu合金经热暴露后的晶粒尺寸与纯Cu基本相当。这说明这两种元素添加对合金晶粒尺寸热稳定性的影响不大。研究表明<sup>[33]</sup>, 950°C下Cr在Cu中的固溶度为0.40%。因而, 本研究添加的0.08%Cr主要以固溶的形式存在于Cu基体内部, 对晶界的钉扎作用有限。这种固溶形式存在的Cr原子对Cu晶格的电子散射作用较强, 导致了Cu-0.08Cr合金的电导率出现明显下降(15.1%)。此外, Mo与Cu几乎不互溶<sup>[34]</sup>, 因而添加的0.10%Mo主要以Mo粉颗粒的形式存在于Cu合金中。相比于析出的第二相, 这些Mo粉颗粒的尺寸相对较大, 对晶界的钉扎作用有限。

### 3.2 换向轧制对Cu合金晶粒尺寸热稳定性的影响

相比单向轧制, 换向轧制Cu-0.12Mg和Cu-0.09Ca合金的晶粒尺寸更加均匀细小。这说明换向轧制有利于提高Cu合金的晶粒尺寸热稳定性, 主要原因包括以下两个方面。

首先, 换向轧制引入的复杂变形显著弱化了合金的织构, 从而抑制了Cube取向晶粒在再结晶过程中的定向生长机制。在单向轧制过程中, 受到单一方向变形的影响, 合金内形成了较多的S、Brass取向晶粒<sup>[35]</sup>。由于Cube晶粒与S、Brass晶粒之间存在特殊的取向关系, 因此Cube晶粒在再结晶过程中可以通过吞噬周边的S、Brass晶粒迅速长大<sup>[36-37]</sup>。研究发现<sup>[36]</sup>, Cube取向晶粒与S取向晶粒存在40°〈111〉的特殊取向差, 因而Cube晶粒在向S晶粒扩展时有较快的晶界迁移速率。相比起单向轧制, 换向轧制后合金的织构更为复杂, 引入了其他

不利于Cube晶粒生长取向的晶粒,导致Cube晶粒生长受到抑制甚至停止生长。

此外,换向轧制进一步促进了第二相粒子的弥散析出,从而加强了第二相粒子对于晶界迁移的钉扎作用。经热暴露后,单向轧制合金的第二相粒子大多数集中在晶界附近区域,而晶内的析出相密度偏小。这种不均匀分布的第二相导致部分区域对于晶界迁移的钉扎作用有限,从而出现了少数的大尺寸晶粒。换向轧制引入的复杂变形使合金晶内畸变区域增多。晶内畸变区域中的高密度位错为第二相粒子提供更多的形核场所,从而促进了第二相粒子在晶内的弥散析出。这种弥散分布的第二相粒子减小了合金不同区域内晶界迁移速率的差异,因而合金经热暴露后的晶粒尺寸更加细小,晶粒分布更加均匀。

## 4 结论

1) 经(950 °C, 10 min)热暴露后,纯Cu的晶粒显著长大,平均晶粒尺寸达到200 μm。与纯Cu相比,Cu-0.12Mg、Cu-0.09Ca、Cu-0.10Y合金经高温热暴露后晶粒显著变小,其中Cu-0.12Mg合金和Cu-0.09Ca合金的晶粒尺寸只有50~60 μm。添加0.08%Cr和0.10%Mo元素对于Cu合金的晶粒尺寸热稳定性的影响不大。

2) 经(950 °C, 10 min)热暴露后,单向轧制Cu-0.12Mg、Cu-0.09Ca、Cu-0.10Y合金中Cube织构的体积分数相比于纯Cu显著减少,而Brass、Copper、S织构体积分数明显增加。其中Cu-0.12Mg合金和Cu-0.09Ca合金的Cube织构分别下降了77.4%、62.7%。Cu-0.08Cr合金和Cu-0.10Mo合金经热暴露后的织构分布特征与纯Cu基本相似。

3) 单向轧制Cu-0.12Mg合金和Cu-0.09Ca合金分别形成大量多边形形状的 $\gamma(\text{Cu}_2\text{Mg})$ 粒子和椭球状的 $\beta(\text{Cu}_5\text{Ca})$ 相粒子。这些第二相粒子对晶界具有较强的钉扎作用,显著提高了晶粒尺寸热稳定性。Y元素能够促进Cu合金中Fe、O等元素的脱溶并形成第二相粒子,对晶界起到钉扎作用。

4) 相比单向轧制,换向轧制Cu-0.12Mg合金和Cu-0.09Ca合金经热暴露后的晶粒尺寸更加均匀细小。这主要是因为换向轧制一方面弱化了合金的织

构从而抑制了Cube取向晶粒在再结晶过程的定向生长机制,另一方面促进了第二相粒子的弥散析出,加强了第二相粒子对晶界的钉扎作用。

## REFERENCES

- [1] LI T J, WANG Y Q, YANG M, et al. High strength and conductivity copper/graphene composites prepared by severe plastic deformation of graphene coated copper powder[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2021, 826: 141983.
- [2] ZHOU X Y, HU Z, YI D Q. Enhancing the oxidation resistance and electrical conductivity of alumina reinforced copper-based composites via introducing Ag and annealing treatment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 787: 786–793.
- [3] 李周,肖柱,姜雁斌,等. 高强导电铜合金的成分设计、相变与制备[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(9): 2009–2049.  
LI Zhou, XIAO Zhu, JIANG Yan-bin, et al. Composition design, phase transition and fabrication of copper alloys with high strength and electrical conductivity[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(9): 2009–2049.
- [4] LIN H R, SHAO H F, ZHANG Z J, et al. Stress relaxation behaviors and mechanical properties of precipitation strengthening copper alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 861: 158537.
- [5] AKHTAR S S, KAREEM L T, ARIF A F M, et al. Development of a ceramic-based composite for direct bonded copper substrate[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(6): 5236–5246.
- [6] KABAAR A B, BUTTAY C, DEZELLUS O, et al. Characterization of materials and their interfaces in a direct bonded copper substrate for power electronics applications [J]. *Microelectronics Reliability*, 2017, 79: 288–296.
- [7] 王松辉,孙有平,何江美,等. Cu含量对大应变轧制Al-Cu-Mg合金微观组织及力学行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(5): 914–922.  
WANG Song-hui, SUN You-ping, HE Jiang-mei, et al. Effect of Cu content on microstructures and mechanical properties of Al-Cu-Mg alloy fabricated by large strain rolling[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(5): 914–922.
- [8] FREDERICK M J, GOSWAMI R, RAMANATH G. Sequence of Mg segregation, grain growth, and interfacial MgO formation in Cu-Mg alloy films on SiO<sub>2</sub> during vacuum annealing[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003,

- 93(10): 5966–5972.
- [9] LI Y P, XIAO Z, LI Z, et al. Microstructure and properties of a novel Cu-Mg-Ca alloy with high strength and high electrical conductivity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 723: 1162–1170.
- [10] 杨晓红, 王澄德, 邹军涛, 等. Mg 的添加及冷却方式对 Cu-Cr-Zr 合金组织与性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(2): 342–352.
- YANG Xiao-hong, WANG Cheng-de, ZOU Jun-tao, et al. Effects of Mg addition and cooling methods on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(2): 342–352.
- [11] 朱承程, 马爱斌, 江静华, 等. ECAP 及后续退火对 Cu-Mg 合金组织与性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(5): 1331–1337.
- ZHU Cheng-cheng, MA Ai-bin, JIANG Jing-hua, et al. Microstructure and properties of Cu-Mg alloys processed by ECAP and subsequent annealing[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(5): 1331–1337.
- [12] SOHN K Y, SUH D W, LEE S Y. Microstructures and electrical conductivity of Cu-Ca alloys for high efficiency induction motors[J]. *Materials Science Forum*, 2004, 449/452: 685–688.
- [13] 何孟杰, 李亚星, 赵德龙, 等. 退火处理对过饱和 Cu-Mo 合金膜微观结构的影响[J]. *河南科技大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(2): 1–5, 117.
- HE Meng-jie, LI Ya-xing, ZHAO De-long, et al. Effects of annealing treatment on microstructures of Cu-Mo alloy films[J]. *Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science)*, 2018, 39(2): 1–5, 117.
- [14] 柳瑞清, 许洪赢, 黄国杰, 等. 稀土钇对紫杂铜熔体的净化作用及其对铜带材组织性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2007, 235(21): 31–34.
- LIU Rui-qing, XU Hong-ying, HUANG Guo-jie, et al. Purgative effect of rare earth on molten metal of recycled copper and study on structure and properties of rolled copper strip[J]. *Hot Working Technology*, 2007, 235(21): 31–34.
- [15] 毛向阳, 方峰, 谈荣生, 等. 稀土对铜及铜合金组织和性能影响的研究进展[J]. *稀土*, 2008, 176(3): 75–80.
- MAO Xiang-yang, FANG Feng, TAN Rong-sheng, et al. Review on effects of rare earth on microstructure and properties of copper and copper alloy[J]. *Chinese Rare Earths*, 2008, 176(3): 75–80.
- [16] RANJBAR B S, DEGHANI K, BAKHSHANDEH F. Microstructure, texture and mechanical properties of pure copper processed by ECAP and subsequent cold rolling[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 583: 36–42.
- [17] MOLODOVA X, GOTTSTEIN G, WINNING M, et al. Thermal stability of ECAP processed copper[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 460/461: 204–213.
- [18] KHATIBI G, HORKY J, WEISS B, et al. High cycle fatigue behaviour of copper deformed by high pressure torsion[J]. *International Journal of Fatigue*, 2010, 32(2): 269–278.
- [19] 刘文辉, 赵晨冰, 谭永胜, 等. 换向轧制对 6016 铝合金组织及力学性能的影响[J]. *兵器材料科学与工程*, 2019, 42(4): 7–10.
- LIU Wen-hui, ZHAO Chen-bing, TAN Yong-sheng, et al. Effects of alternative rolling on the microstructure and mechanical properties of 6016 aluminum alloy[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2019, 42(4): 7–10.
- [20] 杨莹, 马靖楠, 何岩, 等. 纯铜热处理工艺参数对微拉深成形的影响[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(16): 238–241.
- YANG Ying, MA Jing-nan, HE Yan, et al. Effect of heat treatment process parameters of pure copper on micro-drawing forming[J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(16): 238–241.
- [21] 唐玲. Mg-Cu 合金共晶组织形貌及  $\text{CuMg}_2$  的小平面特性[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2013(4): 53–57.
- TANG Ling. Eutectic morphology of Mg-Cu alloy and faceted characteristic of  $\text{CuMg}_2$  phase[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2013(4): 53–57.
- [22] VOLKOVA Y, KALONOVA A A, KOMKOVAA D A, et al. Structure and properties of Cu/Mg composites produced by hydrostatic extrusion[J]. *Physics of Metals and Metallography*, 2018, 119(10): 946–955.
- [23] 梁桂强, 邵睿, 姚琳, 等. 半共格界面铜镍双层膜力学差异机制纳观探析[J]. *摩擦学学报*, 2021, 41(5): 647–656.
- LIANG Gui-qiang, SHAO Rui, YAO Lin, et al. Mechanism analysis of mechanical properties for Cu-Ni bi-layers with semi-coherent interface: A molecular simulation[J]. *Tribology*, 2021, 41(5): 647–656.
- [24] 邹晋, 徐招红. 电机转子用 Cu-Ca 合金的组织与性能研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(20): 88–90, 115.
- ZOU Jin, XU Zhao-hong. Research on microstructure and properties of Cu-Ca alloy for motors rotor[J]. *Materials Reports*, 2014, 28(20): 88–90, 115.
- [25] 赵瑞龙, 刘勇, 田保红, 等. 纯铜的高温变形行为[J]. *金属热处理*, 2011, 36(8): 17–20.
- ZHAO Rui-long, LIU Yong, TIAN Bao-hong, et al. High temperature deformation behavior of pure copper[J]. *Heat*

- Treatment of Metals, 2011, 36(8): 17-20.
- [26] 唐昌平, 李国栋, 刘文辉, 等. 析出相对Mg-Gd-Y-Nd-Zr合金室温压缩行为的影响[J]. 材料导报, 2017, 31(16): 103-106.
- TANG Chang-ping, LI Guo-dong, LIU Wen-hui, et al. Effects of precipitates on compression behavior of Mg-Gd-Y-Nd-Zr alloy at ambient temperature[J]. Materials Report, 2017, 31(16): 103-106.
- [27] 徐招红, 杨湘杰, 郭洪民, 等. 微量Ca对Cu-Ca合金显微组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 42(10): 53-54, 59.
- XU Zhao-hong, YANG Xiang-jie, GUO Hong-min, et al. Effect of trace Ca on microstructure and properties of Cu-Ca alloy[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(10): 53-54, 59.
- [28] 王霖倩, 王日初, 王小锋, 等. 形变热处理对Cu-11Zn-0.5Cr合金时效组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(3): 496-503.
- WANG Lin-qian, WANG Ri-chu, WANG Xiao-feng, et al. Effects of thermo-mechanical treatment on microstructure and properties of Cu-11Zn-0.5Cr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(3): 496-503.
- [29] 姜佳鑫, 温永清. 稀土在铜及铜合金中的作用及应用[J]. 稀土信息, 2021(5): 12-18.
- JIANG Jia-xing, WEN Yong-qing. Role and application of rare earth in copper and copper alloys[J]. Rare Earth Information, 2021(5): 12-18.
- [30] 马振宁, 周全, 汪青杰, 等. Mg-Y-Cu合金长周期有序相热力学稳定性及其电子结构的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2016, 65(23): 192-199.
- MA Zhen-ning, ZHOU Quan, WANG Qing-jie, et al. First-principles study of the thermodynamic stabilities and electronic structures of long-period stacking ordered phases in Mg-Y-Cu alloys[J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(23): 192-199.
- [31] WANG B J, ZHANG Y, TIAN B H, et al. Effects of Ce and Y addition on microstructure evolution and precipitation of Cu-Mg alloy hot deformation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781: 118-130.
- [32] 孟祥锋. 稀土钇对纯铜组织及导电性的影响[J]. 中国新通信, 2015, 17(12): 62.
- MENG Xiang-feng. The effect of rare earth yttrium on the structure and conductivity of pure copper[J]. China New Telecommunications, 2015, 17(12): 62.
- [33] 豆志河, 张延安, 赫冀成, 等. Cu-Cr合金触头材料的研究进展[J]. 材料导报, 2005(10): 63-67, 72.
- DOU Zhi-he, ZHANG Ting-an, HE Ji-cheng, et al. Research progress of Cu-Cr alloy contact materials[J]. Materials Reports, 2005(10): 63-67, 72.
- [34] 崔玉豪, 曹远奎, 李娜, 等. Ti-Cu-Mo层状复合材料的轧制行为与力学性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2021, 26(4): 346-354.
- CUI Yu-hao, CAO Yuan-kui, LI Na, et al. Rolling behavior and mechanical properties of Ti-Cu-Mo laminated composites[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2021, 26(4): 346-354.
- [35] 段晓鸽, 江海涛, 米振莉, 等. 轧制方式对6016铝合金薄板组织和塑性各向异性的影响[J]. 材料工程, 2020, 48(8): 134-141.
- DUAN Xiao-ge, JIANG Hai-tao, MI Zhen-li, et al. Effect of rolling mode on microstructure and plastic anisotropy of 6016 aluminum alloy sheet[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(8): 134-141.
- [36] HONG S H, LEE D N. The evolution of the cube recrystallization texture in cold rolled copper sheets[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 351(1): 133-147.
- [37] ALVIM H, CHEONG S W, SUNI J P, et al. Cube texture in hot-rolled aluminum alloy 1050 (AA1050)—nucleation and growth behavior[J]. Acta Materialia, 2008, 56(13): 3098-3108.

## Effects of microalloying and alternative rolling on thermal stability of grain size of Cu alloy

HE Zi-min<sup>1</sup>, CHEN Yu-qiang<sup>1</sup>, LIU Wen-hui<sup>1</sup>, XIE Gong-yuan<sup>1</sup>, PAN Su-ping<sup>2</sup>, SONG Yu-feng<sup>1</sup>, TAN Xin-rong<sup>1</sup>

(1. Hunan Engineering Research Center of Forming Technology and Damage Resistance Evaluation for High Efficiency Light Alloy Components, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Advanced Research Center, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The effects of trace element addition and alternative rolling process on the thermal stability of grain size of Cu alloy were studied using electron backscatter diffraction (EBSD) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that the average grain size of pure Cu exceeds 200  $\mu\text{m}$  after thermal exposure at (950  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min) and a strong Cube texture forms. The additions of 0.12% Mg, 0.09% Ca and 0.10% Y significantly decrease the grain size of Cu alloy after the thermal exposure, which weaken Cube texture obviously and increase the volume fractions of Brass, Copper and S textures as well. The second phase particles in Cu-0.12Mg, Cu-0.09Ca and Cu-0.10Y alloys have a strong pinning effect on the grain boundary and significantly improve the thermal stability of grain size. Alternative rolling leads to a more uniform distribution of grain size in Cu-0.12Mg and Cu-0.09Ca alloys after thermal exposure, and has little effect on the electrical conductivity of alloy. This is mainly because that alternative rolling inhibits the orientation growth mechanism of Cube-oriented grains during recrystallization process and promotes the more dispersive distribution of second-phase particles.

**Key words:** Cu alloy; microalloying; alternative rolling; grain size; conductivity

**Foundation item:** Project(52075166) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2019RS2064) supported by the Science and Technology Project of Hunan Province, China

**Received date:** 2021-11-22; **Accepted date:** 2022-03-28

**Corresponding author:** CHEN Yu-qiang; Tel: +86-731-58290847; E-mail: yqchen1984@163.com

(编辑 何学锋)