

微量 Ce 对铸态低 Be 铜合金组织和性能的影响

方森鹏¹ 陈乐平¹ 周 全¹ 周水军²

(1.南昌航空大学航空制造工程学院;2.新余长城铜产品开发有限公司)

摘 要 研究了微量 Ce 对低铍 Cu-1.7Ni-0.2Co-0.5Be 合金凝固组织、力学性能和导电性能的影响。结果表明,微量 Ce 可以细化合金的组织,扩大其等轴晶区;随着 Ce 添加量增加,合金的抗拉强度呈先增大后减小的趋势。当 Ce 含量为 0.10% 时,合金的等轴晶范围最大、二次枝晶臂间距最小,此时合金的抗拉强度达到最大值 518.9 MPa,比未添加 Ce 时提高了 6%。Ce 对合金导电性能的影响呈先上升后下降的趋势;当 Ce 含量为 0.15% 时,合金的电导率达到最大值 21.924 MS/m,比未添加稀土元素时提高了 11%。

关键词 低铍铜;稀土;凝固组织;力学性能;电导率

中图分类号 TG146.1⁺1;TG113.12

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.02.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effect of Trace Ce on Microstructure and Properties of As-cast Low Beryllium Copper Alloy

Fang Senpeng¹, Chen Leping¹, Zhou Quan¹, Zhou Shuijun²

(1. School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University;
2. Xinyu Great Wall Copper Product Development Co., Ltd.)

Abstract: Effects of trace Ce element on the solidification structure, mechanical properties and electrical conductivity of low beryllium Cu-1.7Ni-0.2Co-0.5Be alloy were investigated. The results indicate that addition of trace rare earth Ce can refine the microstructure and increase the equiaxed crystal zone. With the increase of Ce addition, the tensile strength of the alloy tends to be increased at first and then decreased. When Ce addition is 0.10%, the equiaxed crystal of the alloy exhibits the largest range and the smallest secondary dendrite arm spacing, where the tensile strength reaches the maximum value of 518.9 MPa, which is 6% higher than that without rare earth addition. The effect of rare earth Ce on the conductivity of low beryllium copper alloy is increased at first and then decreased. When the addition of Ce is 0.15%, the electric conductivity of the alloy reaches the maximum value of 21.924 MS/m, which is 11% higher than that without rare earth addition.

Key Words: Low Beryllium Copper, Rare Earth, Solidification Structure, Mechanical Property, Conductivity

Be-Cu 合金具有高强高硬、耐蚀耐磨、导电导热性好等一系列特点,在高端电子元件、模具材料和其他领域得到广泛的使用^[1-3]。铍青铜合金按 Be 含量高低可分为高 Be 高强度合金(1.6%~2.0% 的 Be)和低 Be 高电导率合金(0.2%~0.7% 的 Be),两者各有优劣^[4]。Be 的价格昂贵且有毒,Be 含量高会造成生产成本高,且对产品的加工、热处理等工艺过程产生困难,而低 Be 铜合金作为一种中强高导的弹性合金,用途十分广泛。研究者对铍铜合金的研究主要集中在高 Be 铜合金上,而对低 Be 铜合金的研究报道较少。在保证低铍铜合金导电性的前提下,提高其力学性能可以扩大低 Be 铜合

金应用领域甚而取代部分高 Be 铜合金。因此,对低 Be 铜合金进行研究并提升其综合性能具有积极的意义。

稀土元素在有色金属领域的应用一直备受关注,而 Ce 是目前提高铜合金性能作用较为显著的稀土元素之一^[5]。虽然 Ce 对高性能铜合金组织性能影响的研究仍处于实验阶段,但对铜合金性能的改善已被大量研究所证实。LI H H 等^[6]研究发现,在 Cu-0.1Pb 合金中添加 Ce 可以形成球形的 CePb₃ 相细化晶粒,Cu-0.1Pb-0.3Ce 合金的抗拉强度和伸长率分别为 179.5 MPa 和 38.5%,与未添加稀土时相比分别提高了 117.6% 和 151.6%。陈少华^[7]研究发现,当 Ce 含量为 0.1% 时,对

收稿日期:2022-04-05;修改稿收到日期:2022-05-13

基金项目:江西省科技重点研发项目(20192BBE50035)

第一作者简介:方森鹏,男,1997 年出生,硕士研究生,南昌(330063),E-mail:2374847281@qq.com

通信作者:陈乐平,男,1964 年出生,教授,南昌(330063),E-mail:jnnclp@163.com

引用格式:方森鹏,陈乐平,周全,等. 微量 Ce 对铸态低 Be 铜合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(2):245-249.

FANG S P, CHEN L P, ZHOU Q, et al. Effects of trace Ce on microstructure and properties of as-cast low beryllium copper alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(2):245-249.

铸态 Cu-10Ni-7Si-5Mn 合金的组织细化效果最好, CuCe 相与基体呈现半共格关系是合金组织被细化的原因之一。刘勇等^[8]则研究了稀土 Ce 对 Cu-Cr-Zr 合金时效行为的影响,发现 Ce 的添加不但能够提高合金的硬度,还能净化合金基体。虽然目前 Ce 对某些铜合金性能的改善已被证实,但对低 Be 铜合金的影响却少有报道,且其改善铜合金的性能从理论上仍有待进一步探讨。综上,本研究选用低铍 Cu-1.7Ni-0.2Co-0.5Be 合金作为研究对象,通过研究不同 Ce 加入量对合金凝固组织、力学性能及导电性能的影响,以期通过稀土提高低铍铜合金的综合性能,也为稀土在铍铜合金中的应用提供参考。

1 试验材料和方法

试验原材料为电解 Cu(99.95%,质量分数,下同)、Cu-3.8Be 中间合金、电解镍丝(99.99%)、电解钴片(99.99%)以及 Cu-20Ce 中间合金。熔炼前使用砂纸对原材料打磨去皮,并在 80℃ 下充分烘干,不锈钢铸型刷涂料预热到 100℃。为了减少稀土的氧化和烧损,将 Cu-20Ce 中间合金在去皮后敲碎放入钴孔的 Cu 棒中,用 Cu 片封口。待熔炼时,将装有 Cu-20Ce 中间合金的 Cu 棒迅速用碳棒压入液面以下。添加 Cu-3.8Be、Cu-20Ce 中间合金均按 10% 的烧损率计算。用 TG-25KW 中频感应熔炼炉熔炼,熔炼好的熔体浇注到不锈钢铸型中,获得尺寸为 $\phi 30\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ 的铸锭,浇注温度为 1 250℃。整个熔炼过程中不断将充分烘干的木炭粉加入到熔体表面防止氧化。对比研究不同 Ce 含量对低铍铜合金铸锭的凝固组织、力学性能和导电性能的影响,其具体成分为:1.7% 的 Ni,0.2% 的 Co,0.5% 的 Be,0~0.2% 的 Ce,余量为 Cu。

去掉铸锭头尾和表层部分,在铸锭中间部位取样进行性能测试。电导率采用国际退火铜标准,由 D60K 数字金属电导率测量仪多次测定求平均值;在距铸锭底端 10 mm 处截取试样,随后经精细磨抛之后在 FeCl₃ 盐酸乙醇溶液(1.4 g FeCl₃+2 mL 浓 HCl+48 mL 无水乙

醇)中腐蚀,并在 XJP-6A 型倒置光学显微镜下进行观察并拍照;在试样截断面 1/2 半径处取样并使用 D8Advance-A25 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试,扫描角度为 20°~80°,扫描速度为 1°/min;使用截线法和 S-Viewer 金相分析软件测量合金二次枝晶臂间距(SDAS);在 WDW-200D 型拉伸试验机上进行室温拉伸试验,加载速率为 1 mm/min,试样尺寸见图 1;使用带有能谱仪的 Quan-ta200 型号钨灯丝扫描电镜进行试样的组织形貌分析。

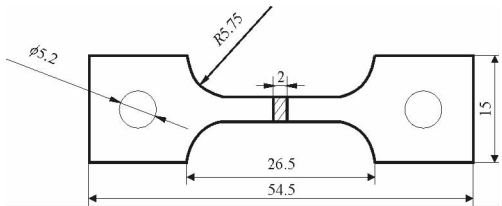


图 1 拉伸试样
Fig.1 Tensile specimen

2 试验结果分析

2.1 微量 Ce 对合金凝固组织的影响

图 2 和图 3 分别为不同 Ce 含量试样的宏观组织和显微组织。从图 2a 中可以看出,未添加 Ce 的合金组织为柱状晶,铸锭中心出现较大的缩孔。从图 3a 可见,试样组织呈现粗大的树枝晶,并且以二次枝晶为主,一次枝晶主干较为粗大,二次枝晶臂发达。

添加 Ce 之后,4 个试样(图 2b~图 2e)均未出现明显的铸造缺陷,且合金铸锭中间部位均出现等轴晶组织。由图 3b~图 3e 可见,4 组试样均以树枝晶为主,相比于未添加 Ce 时组织更为致密。使用 PS 软件对合金的等轴晶组织范围和二次枝晶臂间距(SDAS)测量结果进行统计,结果见图 4。可见合金铸锭中间部位的等轴晶组织比例呈先上升后下降趋势,在 Ce 含量为 0.10% 时(见图 3b),等轴晶组织范围最大,约占铸锭横截面积的 9%;当 Ce 含量分别为 0.05%、0.15% 和 0.20% 时,等轴晶组织分别约占铸锭横截面积的 3%、4% 和 2%。

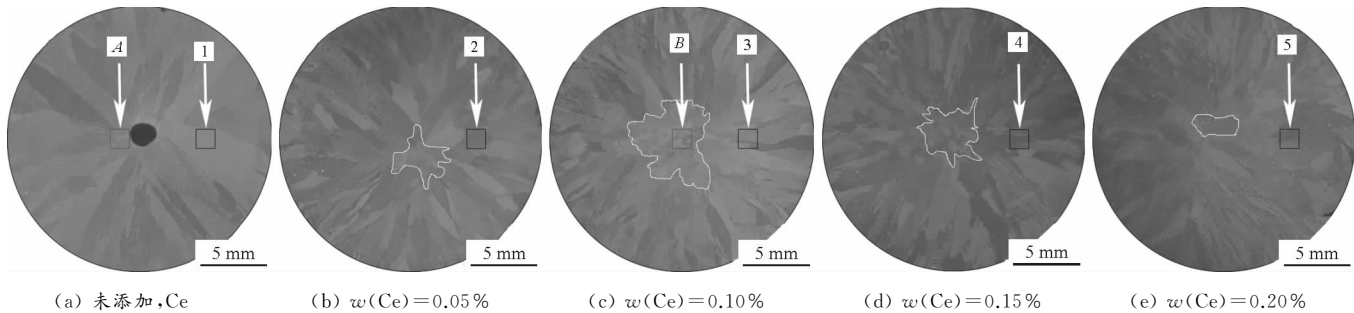


图 2 不同 Ce 含量试样的宏观凝固组织

Fig.2 Macrostructure of the lloy with different Ce additions

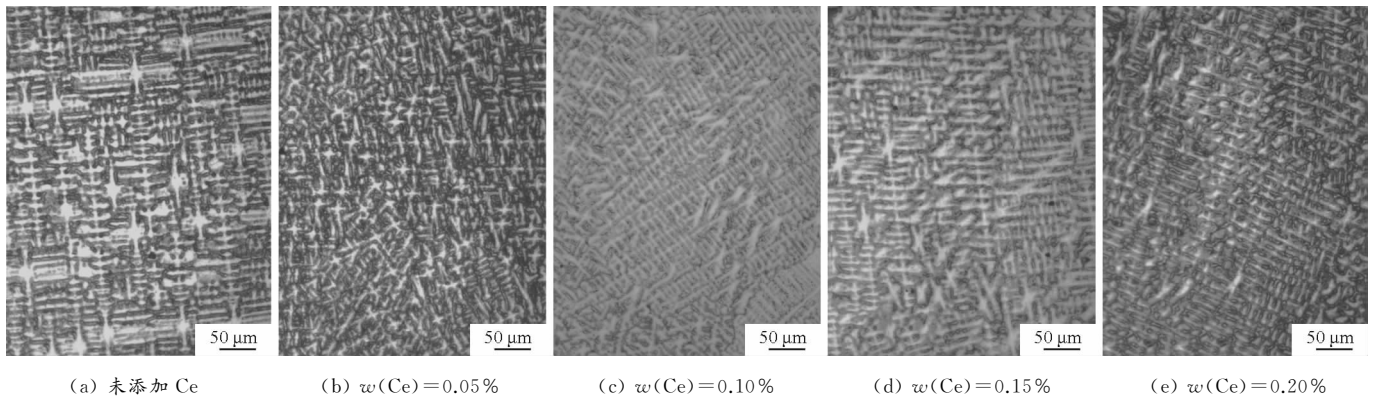


图 3 不同 Ce 含量试样的微观组织

Fig.3 Microstructure of the alloy with different Ce additions

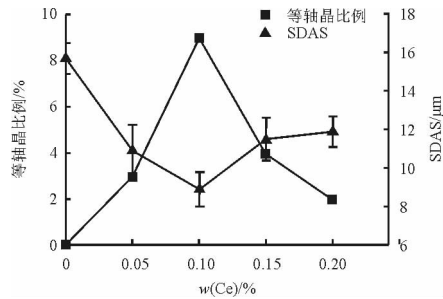


图 4 不同 Ce 含量下合金的等轴晶占比和二次枝晶臂间距

Fig.4 Equiaxed grain proportion of alloy and secondary dendrite arm spacing with different Ce additions

随着 Ce 含量的增加,合金的二次枝晶臂间距表现为先减小后增大。当 Ce 含量为 0.10% 时,合金的二次枝晶臂间距达到最小值 8.9 μm ,与未处理时相比降幅达 43%。结合图 2~图 4 可知,添加 Ce 可以有效细化晶粒尺寸,扩大等轴晶区,使合金组织更为致密。

图 5 是未加 Ce 和 Ce 含量为 0.10% 的试样心部位置的 SEM 形貌。从图 5a 可以看到,未加 Ce 的试样存在大量夹杂物,分布位置主要靠近晶界周围。Ce 含量为 0.10% 的试样(见图 5b)心部以等轴晶为主,且等轴晶内部仍然是典型的树枝晶,部分晶粒边缘相互嵌入,

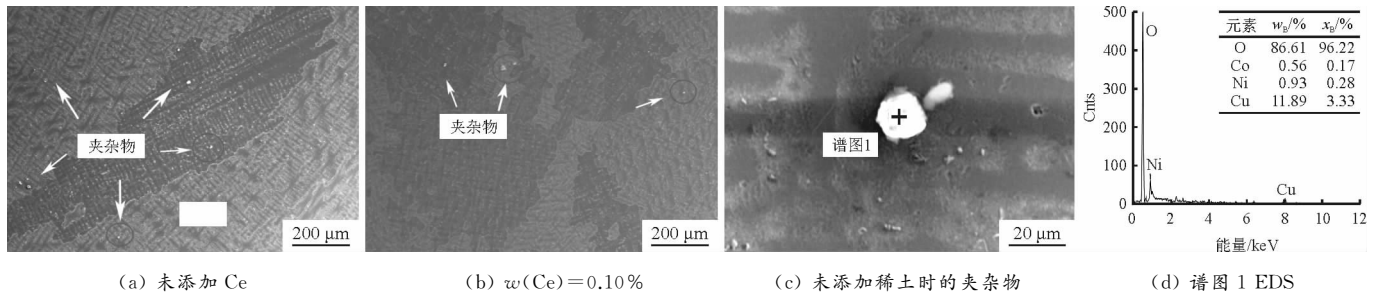


图 5 合金试样心部位置的 SEM 图片

Fig.5 SEM images of the alloy specimens at the center position

晶界清晰。可见,添加 Ce 后,夹杂物数量显著减少,较小尺寸的夹杂物则基本消失。

2.2 Ce 在合金中的分布

图 6 是 Ce 含量为 0.10% 的合金的 XRD 图谱。未发现合金有含 Ce 相形成,这和金相观察结果一致。图 7 是 Ce 含量为 0.10% 时合金试样的 EDS 分析图,Be 是轻质合金元素,未能测出。图 7a 中颜色白亮的线条为晶界和枝晶间隙,亮白色的点为夹杂物。可以发现, Ni、Co、Ce 都均匀分布在 Cu 基体中。通过对图 7a 点 A 处进行点扫测试,结果见图 7f,既未检测出 Ce,也未发现 Ce、Cu 反应生成的化合物,这与金相观察结果和 XRD 测试结果一致。主要是由于添加的 Ce 较少,部分 Ce 还会与杂质反应存留在熔渣中,只有微量 Ce 固溶于

铜基体中和残留在晶界及枝晶间隙,较难检测出,所以面扫描中可以发现 Ce 元素均匀分布,但观察不到稀土大量富集的现象。

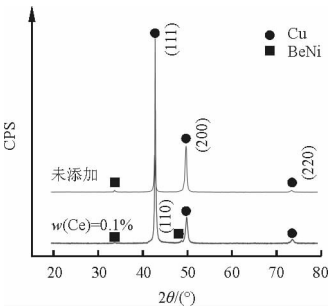


图 6 不同 Ce 含量的合金的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the alloy with different Ce additions

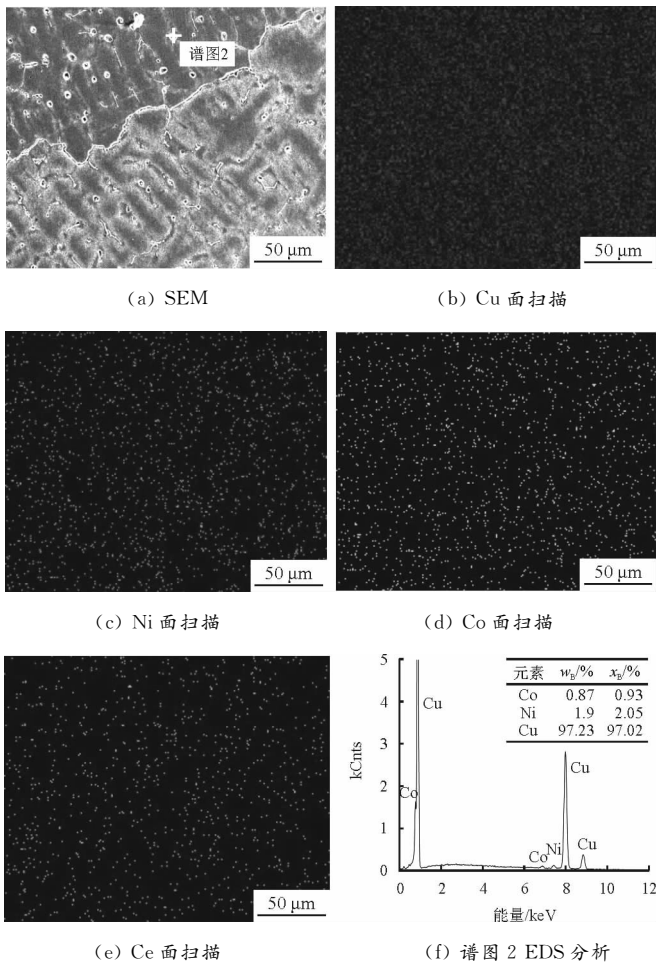


图 7 Ce 含量为 0.10% 的合金的 EDS 扫描分析结果

Fig.7 EDS scanning results of alloy with 0.10% Ce addition

2.3 微量 Ce 对合金力学性能的影响

图 8 为不同 Ce 含量对合金力学性能的影响。可以看出,随着 Ce 含量增加,合金的抗拉强度先升高后降低,并在 Ce 含量为 0.10% 时,达到最大值 519 MPa,与未添加稀土处理时相比提高了 6%,合金的伸长率总体上先上升后下降。

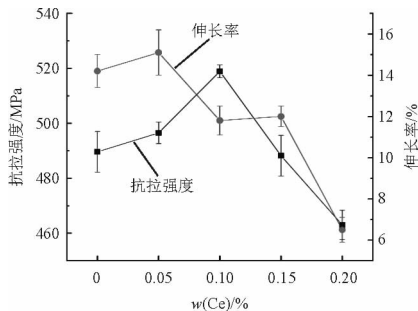


图 8 稀土 Ce 处理下合金的室温力学性能

Fig.8 Mechanical properties of rare earth Ce treated alloy at room temperature

2.4 微量 Ce 对合金导电性能的影响

图 9 为不同 Ce 含量对合金电导率的影响。可见随

着 Ce 含量增加,合金的电导率均呈现先升高后降低的趋势,并在 Ce 含量为 0.15% 时,达到最大值 21.924 MS/m,比未添加的相比提高了 11%。

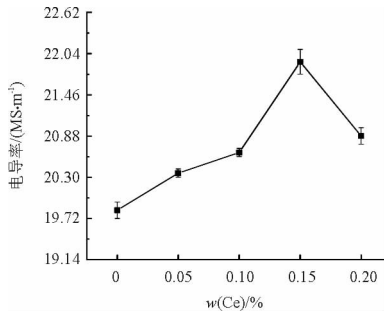


图 9 Ce 含量的合金的导电性能

Fig.9 Electrical conductivity of rare earth Ce treated alloy

3 试验分析与讨论

3.1 微量 Ce 对低 Be 铜合金组织的影响

根据凝固学原理可知,增加液相中可作为形核点的粒子密度、增大柱状晶前沿液相的过冷度或者增大形核所需的过冷度都可以有效地促进等轴晶的形成。由于稀土的化学性质活泼,在铜合金中添加 Ce 后,会在金属熔体中形成熔点高于铜合金的高熔点化合物,这些高熔点化合物可以作为有效的非均匀形核核心,有利于等轴晶形成。粗大的等轴晶粒形成之后,等轴晶不断向液体内部推进,等轴晶区范围逐渐扩大。

此外,由于 Ce 的原子半径为 0.27 nm,相较于 Cu 原子的半径(0.186 nm)大了 45%,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,凝固时稀土原子会大量聚集于固液界面前沿^[5,9]。根据固液界面前沿成分过冷判据^[10],添加 Ce 后,Ce 原子聚集于固液界面前沿,会使合金凝固时固液界面前沿的成分过冷度大大增加。而成分过冷度增大会促使合金中的枝晶产生更多的分枝从而减小二次枝晶臂间距。另外,处在成分过冷区的液体在柱状晶生长的同时会发生新的形核,所形成的晶核将在过冷的合金液体中自由生长为等轴晶。但加入过量的 Ce 会形成稀土化合物,释放出大量的结晶潜热,降低液态金属的过冷度,减弱稀土元素在成分过冷方面的作用,从而使晶粒细化效果降低,组织粗化^[11,12]。因此,在 Ce 的加入量超过 0.10% 后,随着 Ce 加入量增加,晶粒细化效果减弱,等轴晶范围不增反减,合金的二次枝晶臂间距也逐渐增大。

3.2 微量 Ce 对低 Be 铜合金力学性能的影响

Ce 的化学性质非常活泼,可以从多方面影响合金的力学性能。一方面,熔炼时活泼的 Ce 很容易与 Cu 液中的一些杂质元素反应随炉渣排除,起到除杂、净化

的作用。添加 Ce 之后,合金铸锭均未出现明显的铸造缺陷,合金组织得到明显改善。由图 5 可见,Ce 的加入可以有效减少合金中的杂质。另一方面,Ce 的加入可以有效减小合金的二次枝晶臂间距,并促进等轴晶的形成,产生明显的细晶强化效果。在 Ce 含量为 0.1% 时,合金的晶粒细化效果达到最佳,此时合金的抗拉强度达到最大值。以上两方面均可以使合金的抗拉强度和塑性提高。继续添加过量稀土时,随着细晶强化和净化作用减弱,合金组织粗化,抗拉强度和塑性逐渐下降。综上可知,微量 Ce 主要通过减少缺陷、改善合金的组织来提高合金的力学性能。

3.3 微量 Ce 对低 Be 铜合金导电性能的影响

按照马基申-富列明格规律,固溶体的电阻率(ρ_s)可表示为^[13,14]:

$$\rho_s = \rho_0 + \alpha p$$

式中, ρ_0 为基体的电阻率; α 为溶质原子体积分数; p 为 1% 的溶质原子引起的电阻率。由式(1)可知,合金的电阻值与固溶原子的体积分数之间存在着一定的线性关系。事实上,合金的电阻率对合金中固溶原子的浓度非常敏感^[15]。一方面,在熔炼过程中,Ce 与熔体中的杂质反应后随炉渣排除,通过净化基体减少了合金中的杂质数量,从而使合金的导电性能逐渐提高;另一方面,稀土具有细化晶粒的作用,随着晶界数量增多,对电子的散射增强,合金的导电性能降低。一开始稀土的添加量较少,稀土的净化作用占主导地位,合金的电导率升高。随着 Ce 添加量增加,稀土的晶粒细化作用开始加强,晶界增多,对电子的散射增强,合金电导率下降。在净化作用和晶粒细化两方面共同作用下,稀土 Ce 对低 Be 铜合金导电性能的影响呈现先上升后下降的趋势。

4 结 论

- (1) 在 Cu-1.7Ni-0.2Co-0.5Be 合金中加入 Ce 可以减少合金的宏观缺陷,促进等轴晶的形成,减小合金的二次枝晶臂间距。Ce 含量为 0.10% 时晶粒细化效果最佳,此时合金的等轴晶范围最大,二次枝晶臂间距最小,与未添加稀土时相比降幅达 43%。
- (2) 随着 Ce 添加量增加,Cu-1.7Ni-0.2Co-0.5Be 合金的抗拉强度和伸长率均呈先增大后减小。当 Ce 含量为 0.10% 时合金的抗拉强度达到最大值 518.9 MPa,比未添加 Ce 时提高了 6%;当 Ce 含量为 0.05% 时合金的伸长率达到最大值 15.1%,比未添加稀土时提高了 6%。
- (3) Cu-1.7Ni-0.2Co-0.5Be 合金中加入适量 Ce 可

以提高合金的导电性能;Ce 对低铍铜合金导电性能的影响呈先上升后下降的趋势,Ce 含量为 0.15% 时合金的电导率达到最大值(21.924 MS/m),比未添加稀土的相比提高了 11%。

参 考 文 献

[1] 何霞,张彦敏,宋克兴,等.Cu-0.23Be-0.84Co 合金熔铸工艺及组织性能研究[J].铸造技术,2014,35(8):1765-1768.

[2] 刘俊伟,刘军,鲁世强,等.分级时效对 QBe2 铍青铜力学性能及微观组织的影响[J].特种铸造及有色合金,2018,38(3):345-348.

[3] 陈文革,罗启文,沈宏芳,等.热处理对 QBe2、QCr0.5 及 QAl9-4 组织与性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2006,26(5):276-278.

[4] 陈乐平,周全.铍铜合金的研究进展及应用[J].热加工工艺,2009,38(22):14-18.

[5] 钟江伟,张鸿,陈彦旭.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[J].中国有色金属学报,2016,26(5):1092-1099.

[6] LI H H, LIU X, LI Y, et al.Effects of rare earth Ce addition on microstructure and mechanical properties of impure copper containing Pb[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(6):1574-1581.

[7] 陈少华.稀土元素 Ce 对 Cu-10Ni-7Si-5Mn 合金组织和性能的影响研究[D].呼和浩特:内蒙古工业大学,2021.

[8] 刘勇,刘平,李伟,等.Cu-Cr-Zr-Ce 合金时效行为和电滑动磨损性能研究[J].摩擦学学报,2005,25(3):265-269.

[9] BI L M, LIU P, CHEN X H, et al.Analysis of phase in Cu-15Cr-0.24Zr alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5):1342-1348.

[10] 戴斌煜.金属液态成形原理[M].北京:国防工业出版社,2010.

[11] VIDAL V, THILLY L, PETEGEM S V, et al. Plasticity of nano-structured Cu-Nb-based wires: Strengthening mechanisms revealed by in situ deformation under neutrons[J]. Scripta Materialia, 2009, 60(3):171-174.

[12] 徐高磊,林木法,邓江文.稀土在铜及其合金中的作用和应用[J].上海有色金属,2008(2):59-62.

[13] 梁琦明,胡海军,孙克斌,等.高强 CuNiCoSi 合金时效分析及其相变方程[J].有色金属材料与工程,2016,37(6):275-279.

[14] 李勇,李焕,赵亚茹,等.Cu-0.3Cr-0.05Ti 合金时效析出动力学[J].材料热处理学报,2016,37(5):226-230

[15] 卢明,叶中飞,郑秋菊,等.微合金化元素 La 对 Al-0.6Mg-0.6Si 合金组织及性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2021,41(12):1494-1499.

(编辑:刘晨辉)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com