

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2025.4195

Cu-Ni-Si-xLa 热轧板电导率与其特征组织的关联机制

高博阳¹, 李 勇¹, 邹 航¹, 王艺蕾¹, 钱晓明², 郭慧稳³

(1. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 燕山大学 国家冷轧板带装备及工艺工程技术研究中心, 河北 秦皇岛 066000; 3. 中铝洛阳铜加工有限公司, 河南 洛阳 471039)

摘要:为探究稀土 La 元素的添加对 C70250 合金组织和性能的作用, 利用金相显微镜、扫描电镜、电子背散射衍射、显微硬度仪、电导率仪及拉伸试验机等研究了 Cu-Ni-Si-xLa 合金在铸态、均匀化态、热轧态的显微组织、晶粒大小及分布和析出相的演变过程, 分析前处理过程中不同稀土 La 含量对合金性能的影响规律。结果表明, 添加 La 在铸锭靠外的区域会出现细晶区域, 这个细晶区的晶粒随着 La 含量的增加先细化再粗化; Base 合金和添加 0.05%La(质量分数)合金出现明显的树枝晶, 晶界较为模糊。铸锭中加入适量 La 元素后, 产生细晶强化效果, 硬度升高。Base 合金中再结晶晶粒分布于纤维状晶粒宽度方向两侧, 而加入 La 合金再结晶晶粒多分布于纤维状晶粒端部并有向晶粒中间生长的趋势, 再结晶晶粒会切断纤维状晶粒使其变短。适量 La 的添加可提高 Cu-2.8Ni-0.66Si 合金的轧制态强度, 综合性能最好的是 La 的加入量为 0.2%, 抗拉强度和电导率分别为 441 MPa 和 18.2%IACS。

关键词: Cu-Ni-Si-xLa 合金; 前处理; 细晶强化; 显微硬度; 抗拉强度; 电导率

中图分类号: TG146.11

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2025)01-0055-10

Mechanism of the Correlation between the Electrical Conductivity of the Cu-Ni-Si-xLa Hot-rolled Sheets and their Characteristic Microstructures

GAO Boyang¹, LI Yong¹, ZOU Hang¹, WANG Yilei¹, QIAN Xiaoming², GUO Huiwen³

(1. State Key Laboratory of Hot Rolling Technology and Continuous Mill Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. National Engineering Research Center for Equipment and Technology of C. S. R., Yanshan University, Qinhuangdao 066000, China; 3. Chinalco Luoyang Copper Processing Co., Ltd., Luoyang 471039, China)

Abstract: To investigate the effects of La addition on the microstructure and properties of C70250 alloys, the microstructure, grain size and distribution, and evolution of precipitates in Cu-Ni-Si-xLa alloys in the cast, homogenized, and hot-rolled states were investigated via optical microscope, scanning electron microscope, electron backscatter diffraction, microhardness testing, electrical conductivity testing, and tensile testing. The influence of different La contents on the alloy performance before processing was analysed. The results show that the addition of La in the outer region of the cast ingot results in the formation of a fine-grained region, and the grain size of this region first refines and then coarsens with increasing La content. The dendritic structure is obvious in the Base alloy and alloy with 0.05 wt.% La added, and the grain boundaries are blurred. After a suitable amount of La is added to the cast ingot, a fine-grain strengthening effect is produced, and the hardness increases. In the Base alloy, the recrystallized grains are distributed on both sides in the width direction of the fibrous grains. However, in the alloy with La added, the recrystallized grains are mostly distributed at the ends of the fibrous grains and tend to grow towards the middle of the grains. The recrystallized grains sever the fibrous grains, thereby leading to a reduction in their length. The addition of an appropriate amount of La

收稿日期: 2024-10-11

基金项目: 广西科技重大专项(桂科 AA23073019); 南宁市科技重大专项(20231037, 20201041)

作者简介: 高博阳, 1998 年生, 硕士生. 研究方向为半导体引线框架高强高导铜合金组织和性能的研究. Email: 1299706809@qq.com

通信作者: 李 勇, 1979 年生, 博士, 教授. 研究方向为高端金属材料先进成形及热处理工艺、装备及智能控制研究.

Email: liyong.neu@163.com

引用格式: 高博阳, 李勇, 邹航, 王艺蕾, 钱晓明, 郭慧稳. Cu-Ni-Si-xLa 热轧板电导率与其特征组织的关联机制[J]. 铸造技术, 2025, 46(1): 55-64.

GAO B Y, LI Y, ZOU H, WANG Y L, QIAN X M, GUO H W. Mechanism of the correlation between the electrical conductivity of the Cu-Ni-Si-xLa hot-rolled sheets and their characteristic microstructures[J]. Foundry Technology, 2025, 46(1): 55-64.

improves the hot-rolled strength of the Cu-2.8Ni-0.66Si alloy, and the best comprehensive performance is obtained when the addition of 0.2 wt.% La, with a tensile strength of 441 MPa and an electrical conductivity of 18.2%IACS.

Key words: Cu-Ni-Si-xLa alloy; pretreatment; fine grain strengthening; microhardness; tensile strength; electrical conductivity

随着集成电路向大规模和高集成化方向发展,对材料的强度和导电性提出了更高的要求,尤其在电子行业中,导电弹性元件朝着小型化和高性能化方向发展。设计和制备出具有良好力学性能和导电性能的铜合金,其中时效强化型铜合金由于具有较好的综合性能成为研究重点^[1]。引线框架是半导体封装的重要组成部分,这就使得框架材料需具有良好的导电性和较高的抗拉强度。而目前应用较多的时效强化型Cu-Ni-Si合金,具有高强度和高导电相匹配的特性,且成形性能好。近年来,许多研究学者通过调控微观组织来实现Cu-Ni-Si合金强度或电率的改善^[2-5]。

细化晶粒,添加微量元素和控制析出相含量和尺寸对提高合金的强度及其电导率有着重要的研究意义^[6]。稀土元素对铜及铜合金有着净化基体的作用,可以脱氧除气,减少铸锭的夹杂物和气眼,具有细化晶粒、减少或消除柱状晶、扩大等轴晶区等作用,还可以改变杂质的形态和分布,与铜能生成多种金属间化合物的中间相,对于提高铜及铜合金的机械性能、耐热性和高温抗氧化性有良好作用^[7]。刘劲松等^[8]研究了稀土La对铸态C70250合金微观组织和力学性能的影响,发现微量的La可以显著细化铸态合金组织,使铸态C70250合金中的晶粒以细化的等轴晶生长,提高了合金的抗拉强度。Wang等^[9]研究了La添加对合金组织演变和综合性能的影响,发现La元素与Ni和Si元素结合能力较强,形成富La初生相,固溶处理过程中形成钉扎效应,晶粒生长受到限制。在时效过程中,由于富La相对Ni和Si原子的吸引力,观察到Ni₂Si相在富La相周围的聚集和分布。此外,时效合金板材的力学性能和电导率表明,La元素的加入对硬度和电导率有轻微的降低作用。硬度的下降是由于Ni₂Si相的分散和强化作用减弱,

而电导率的下降是由于晶粒细化引起的晶界对电子的散射增强。但许多研究中,对稀土改善铜及铜合金的性能从机理上的探讨尚有欠缺,尤其是La对析出相形成原因、晶粒大小及分布的影响和对力学性能的强化机制很少报道^[10]。

本文以Cu-Ni-Si系铜合金为Base合金,研究添加不同含量稀土La元素对前处理铸态、均匀化态、热轧态组织及性能的影响规律,分别阐述了La元素对Cu-Ni-Si合金中晶粒大小的变化及分布和相的析出行为影响机理,获得合适的稀土添加量来提高Base合金的综合性能,为高性能铜镍硅合金的制备提供良好的理论基础和生产实践参考。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

本实验以Cu-Ni-Si合金(牌号C70250)为Base合金,设计了不同La元素添加量的合金(0%、0.05%、0.2%、0.4%,质量分数,下同)。在Cu-Ni-Si系合金设计时,应使Ni与Si的质量比略大于4.18(控制在4.2~4.4)以保证合金获得尽可能高的力学性能和电导率^[11]。过量的Ni和Si元素与Cu基体形成置换固溶体,而Cu、Ni和Si元素的原子半径分别为0.128、0.124和0.117 nm, Si所引起的点阵畸变相比Ni要更大,对电子的散射作用也更强,因此引起的电导率下降幅度也最大^[12]。此外一部分过量的Ni元素能够以Ni₃Si的形式析出,这样尽管会小幅降低合金的力学性能,但是对电导率影响不大。其他微量元素的添加控制在一定范围内。合金铸坯制备过程如下:在10 kg中频真空感应熔炼炉中熔炼,设计成分为Cu-2.8Ni-0.66Si(合金1)、Cu-2.8Ni-0.66Si-0.05La(合金2)、Cu-2.8Ni-0.66Si-0.2La(合金3)和Cu-2.8Ni-0.66Si-0.4La(合金4),实际合金成分如表1所示。浇注温度为

表 1 实验用 Cu-Ni-Si-(La)合金成分
Tab.1 Chemical compositions of the Cu-Ni-Si-(La) alloys

Alloy Type	(mass fraction/%)							
	Ni	Si	Fe	Mg	Zn	P	La	Cu
Cu-Ni-Si	2.76	0.620	0.189	0.008 5	0.019 6	0.024 3	0	Bal.
Cu-Ni-Si-0.05La	2.80	0.614	0.113	0.049 1	0.047 5	0.023 6	0.048	Bal.
Cu-Ni-Si-0.2La	2.77	0.631	0.110	0.012 9	0.006 8	0.026 3	0.192	Bal.
Cu-Ni-Si-0.4La	2.82	0.631	0.179	0.010 3	0.011 7	0.026 5	0.375	Bal.

1 100~1 250 °C, 氧化镁模圆柱形铸锭。

1.2 材料加工及热处理实验

铸锭切去上部冒口以及表面大块缺陷, 取每块铸锭上部中心到外表层切去5 mm厚的试样用来宏观组织分析, 在圆截面半径1/2处切出10 mm×10 mm的金相样, 在750 °C、8 h均匀化处理, 取10 mm×10 mm样品进行金相和扫描电子显微镜观察, 将均匀化后的铸锭从圆柱中心切两块20 mm的板, 经过热轧到8 mm厚的板材, 线切割切取12 mm×10 mm的扫描样品。均匀化在箱式电阻炉中进行, 热轧在450 °C可逆热轧机进行, 终轧温度不低于700 °C (图1)。

1.3 组织性能测试

金相组织观察通过不同目砂纸研磨, 粒度不同的3种抛光膏配合抛光布进行超镜面抛光, 经FeCl₃盐酸水溶液 (5 g FeCl₃+50 mL HCl+100 mL H₂O) 腐蚀后在蔡司金相显微镜上观察, 使用Image-Pro Plus软件计算晶粒尺寸。扫描样品制备与金相样品制备相似, 只是不进行腐蚀。EBSD样品的制备是在扫描样品制备的基础上进行电解抛光, EBSD观察在德国蔡司场发射扫描电子显微镜进行, 试样经机械抛光后用磷酸水溶液(体积比HPO₄:H₂O=7:3, 电压15 V)进行电解抛光。显微硬度测量用日本FUTURE-TECHFIM-700型显微硬度计, 测试点不低于15个, 加载力为2.94 N, 加载时间为10 s。拉伸实验在SHIMADZUAG-X100kN型电子万能材料试验机上进行, 拉伸前将试样用砂纸磨至表面平整光滑, 每个合金取3个样品求平均值。电导率测试使用Sigmascope型电导率仪, 待测试样经过砂纸打磨平整光滑, 尺寸大

于20 mm×10 mm。同一试样测试5个点取平均值。

2 实验结果及讨论

2.1 合金熔铸和均匀化过程组织及性能演变

浇注合金在冷却过程中, 从铸模表面到中心模腔存在温度梯度, 由于铸锭各部分的冷却条件差异, 铸锭中会出现细晶区、柱状晶区、中心等轴晶区。实际熔铸过程中, 由于浇注温度、浇注方法、冷却条件等不同, 各晶区分界不是很明显。本实验在真空熔炼炉中进行, 熔炼和铸造均在真空密闭环境中, 铸造模具尺寸较大, 浇注后模具外壳通冷却水, 整个空间内部余温较高, 冷速不会极快, 炉内余温起到了冒口的作用, 铸锭上下部位差别不会很大。

图2为Cu-Ni-Si-xLa合金铸锭从外层区域到中心区域的金相组织, 由图2可知, 添加La在铸锭靠外的区域会出现一个细晶区域, 这个细晶区的晶粒随着La含量的增加先细化再粗化。Base合金各区域界限不明显, 晶粒多以柱状晶粒为主, 结晶方向性强, 等轴晶区很少。0.05%La和0.2%La合金有大块等轴细晶区, 而0.4%La合金的等轴晶区出现明显长大。这是因为La很难进入铜基体, 从而成为新晶粒形核质点, 同时特别容易修补生长合金中新相的表面缺陷, 进而阻碍晶粒的长大^[13]。过量的稀土导致形成过多的化合物, 降低了界面前沿稀土含量, 使成分过冷作用大大减弱, 进而晶粒发生异常长大。

图3为Cu-Ni-Si-xLa合金铸态显微组织。从图3可以看出, 随着La含量的增加, 细晶区晶粒大小先减小后增大。Base合金和0.05%La合金出现明显树枝晶, 各个晶粒间的晶界较为模糊。0.05%La合金的树枝

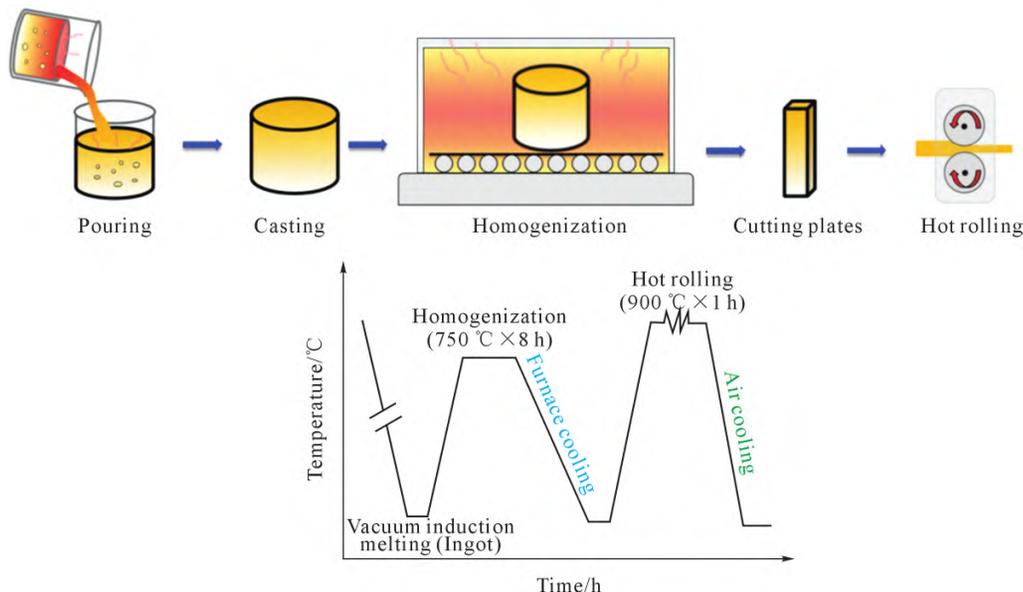


图1 合金板材制备过程流程图

Fig.1 Flowchart of the preparation process of the alloy sheet

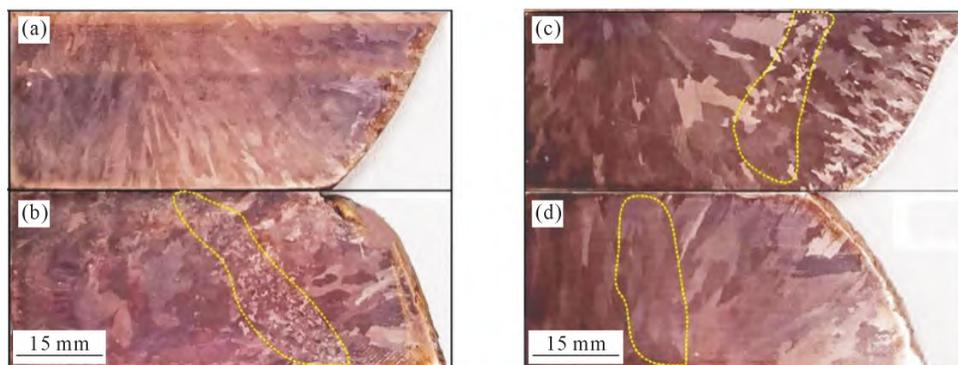


图2 Cu-Ni-Si-xLa合金铸锭中心到表层的宏观组织:(a) 0%La; (b) 0.05%La; (c) 0.2%La; (d) 0.4%La
Fig.2 Macroscopic microstructure of Cu-Ni-Si-xLa alloy from ingot center to surface: (a) 0 wt.% La; (b) 0.05 wt.% La; (c) 0.2 wt.% La; (d) 0.4 wt.% La

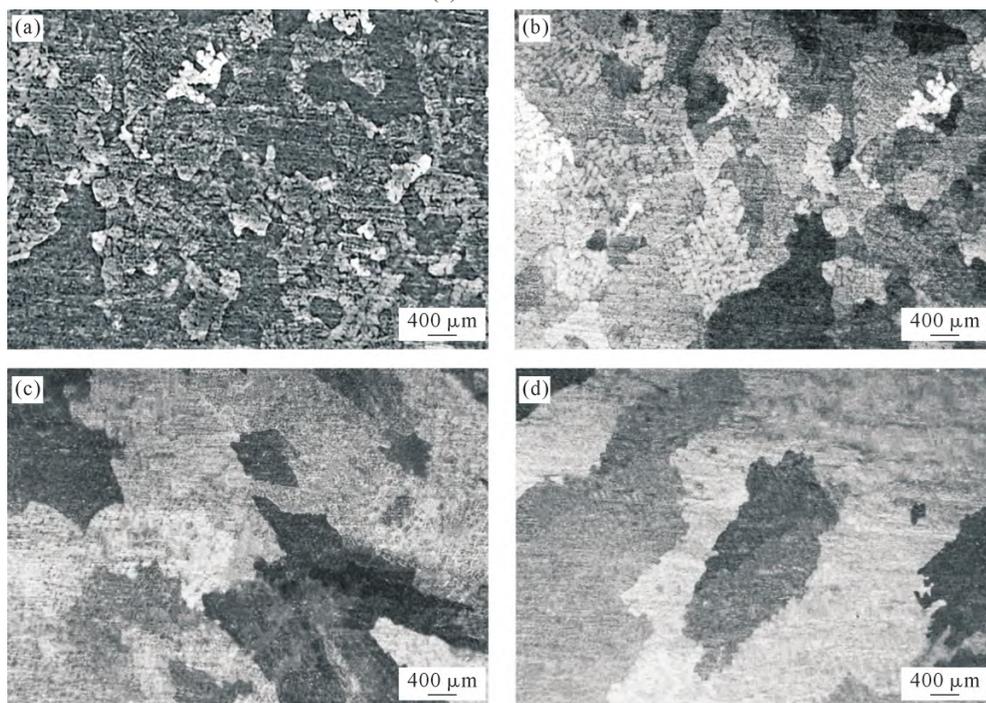


图3 Cu-Ni-Si-xLa合金铸态显微组织:(a) 0%La; (b) 0.05%La; (c) 0.2%La; (d) 0.4%La
Fig.3 Microstructure of as-cast Cu-Ni-Si-xLa alloy: (a) 0 wt.% La; (b) 0.05 wt.% La; (c) 0.2 wt.% La; (d) 0.4 wt.% La

晶尤为发达,其中部分晶粒的边部相互交叉嵌入。这是因为在凝固过程中La富集于晶界处,Cu原子半径小于La原子半径,当稀土La进入铜相晶格时,会引发晶格发生畸变,La原子聚集于晶界降低了系统自由能^[4]。聚集在固液界面前沿的La增大了成分过冷度,使得晶粒以树枝状方式长大。成分过冷的倾向越大,树枝晶的枝晶间距就越小,因此细晶强化效果越好。而0.2%La和0.4%La合金的组织中没有明显的树枝晶,晶粒粗大,晶界较为清晰。随着稀土含量增高,稀土La会形成化合物,极大降低了成分过冷的效果,晶粒反而发生粗化,晶粒不会以树枝状方式生长。故而,合理添加稀土La元素可以有效的控制杂质元素含量,净化基体组织^[5],使得合金的等轴晶区扩大,从而细化组织。

图4是Cu-Ni-Si-xLa合金均匀化后的显微组织。图4中显示了长时间均匀化处理会减少枝晶偏析现

象。0.05%La和0.2%La合金树枝晶基本完全消除,而Base合金和0.4%La合金中还存在一小部分枝晶。从晶粒尺寸看,和铸态组织相比,晶粒边缘较为齐整,晶界清晰,晶粒形态变得更均匀,尺寸更小,这是由于随着均匀化处理的进行,非平衡共晶相逐渐溶解,枝晶网络的大小和密度减小,晶粒遮挡部分显露出来,晶界更为清晰。4种合金的平均晶粒尺寸分别为226.7、218.3、381.4和569.8 μm,0.05%La合金比Base合金的晶粒尺寸小,0.2%La和0.4%La合金比前两种合金尺寸明显大很多,这是因为La元素的添加,一方面稀土La在铜合金中与其他元素结合生成高熔点化合物,作为异质成核核心弥散分布在基体中,起到了细化晶粒组织的作用。另一方面镧元素的原子半径大于铜的原子半径,所以很难进入铜基体,只能分布于原子排列不规则的晶界上,起到了阻碍晶粒长大的作用,从而使铜合金中树枝状晶区减小。图5中的

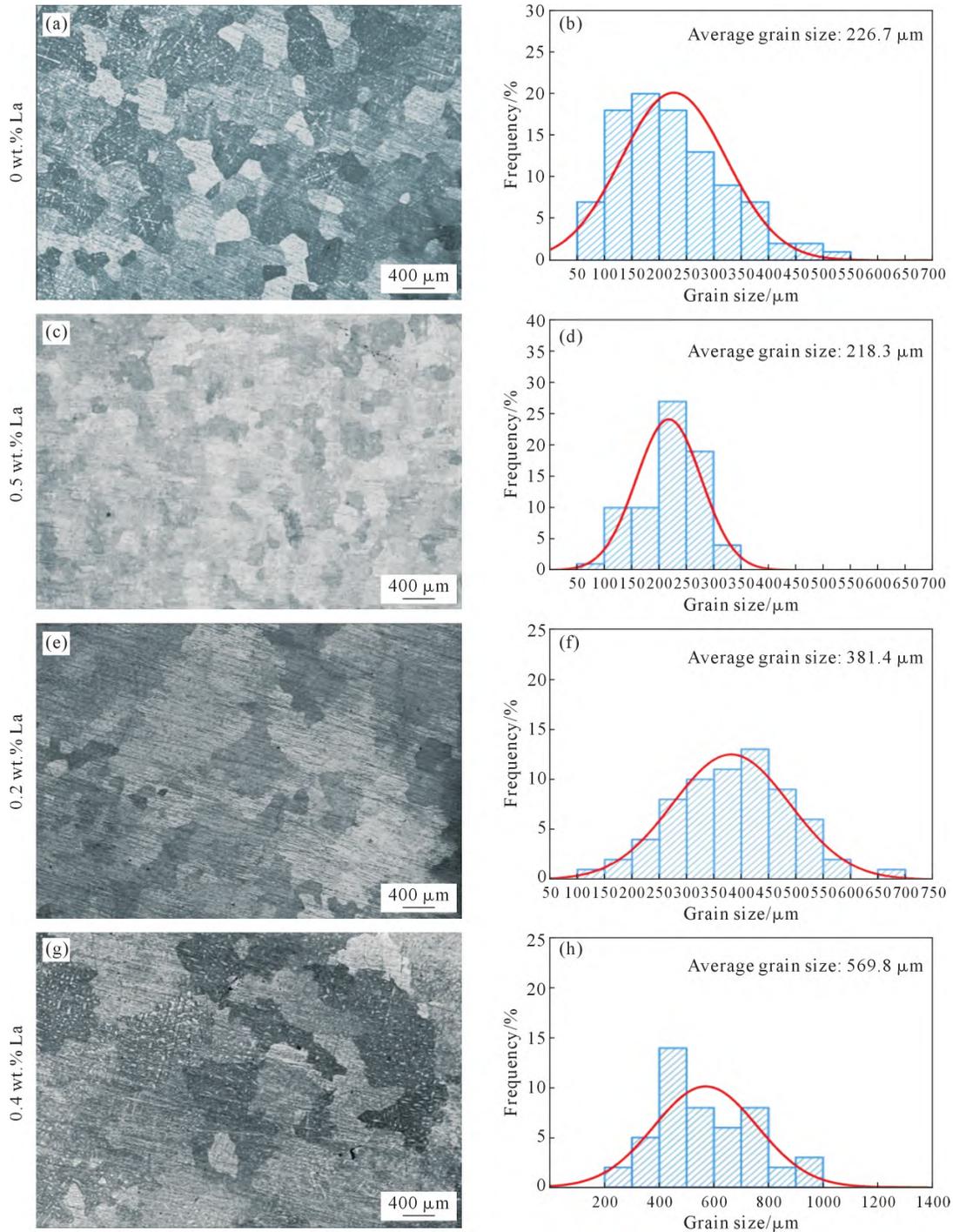


图4 均匀化状态 Cu-Ni-Si-xLa 合金显微组织及晶粒尺寸统计:(a, c, e, g) 不同 La 含量合金组织;(b, d, f, h) 不同 La 含量合金晶粒尺寸频率分布直方图与高斯拟合晶粒尺寸分布频率曲线

Fig.4 Microstructure and grain size statistics of homogenized Cu-Ni-Si-xLa alloys: (a, c, e, g) microstructures of alloys with different La contents; (b, d, f, h) grain size frequency distribution histograms fitted with Gaussian grain size distribution frequencies of alloys with different La contents

SEM观测结果显示了析出相的形态和分布,可以看出随着La元素比例的增加,白色亮点La的数量也依次增多,分布越来越密集,La富集相平均尺寸依次为1.73、2.14和2.93 μm ,随La含量的增加而变大,形态上从球形逐渐扁球化。黑色颗粒是Si单质,镶嵌在基体上弥散分布。图5e显示了初生相的EDS点扫图,灰色的小颗粒为析出的初生相 Ni_2Si ,未加La时,晶粒内部存在少量 Ni_2Si 初生相,相尺寸较小且分布

均匀。随着La加入量增多,形成的初生相 Ni_2Si 也相应增多,初生相的形成不仅对合金的显微组织有影响,也对合金的性能有较大的改变。

图6为不同La含量合金的硬度和电导率变化规律图。由图6a可知,Base合金的显微硬度值为150.6 HV,添加少量La的情况下,合金的硬度明显提升,在La为0.05%时为183.5 HV,此时硬度值达到最高,之后随着La含量继续加入,合金的硬度呈现下降

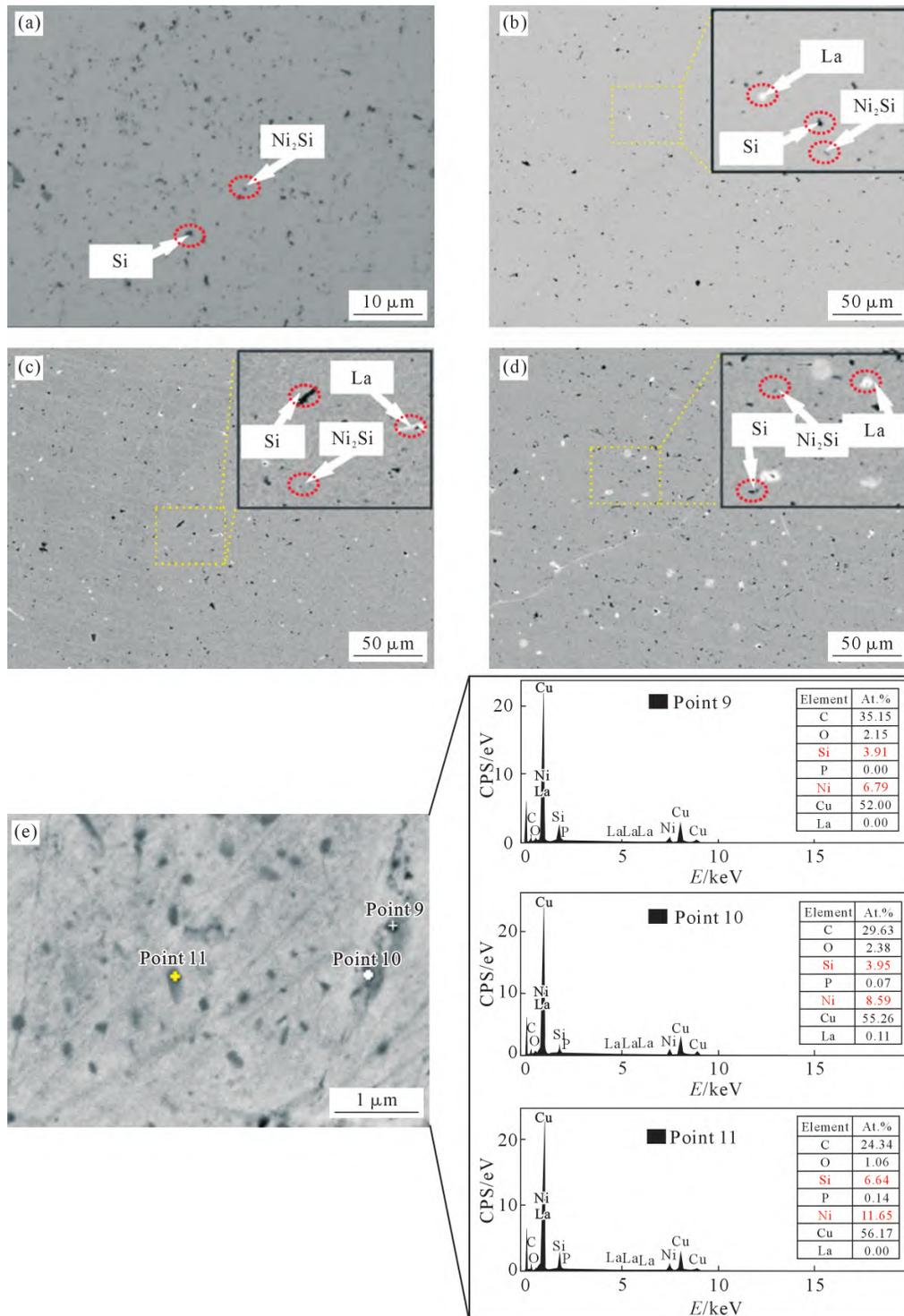


图5 均匀化态 Cu-Ni-Si-xLa 合金微观组织:(a) 0%La;(b) 0.05%La;(c) 0.2%La;(d) 0.4%La;(e) 初生相 EDS 点扫图
Fig.5 Microstructure of the homogenized Cu-Ni-Si-xLa alloy: (a) 0 wt.% La; (b) 0.05 wt.% La; (c) 0.2 wt.% La; (d) 0.4 wt.% La; (e) EDS results of the primary phase

的趋势,分别为182.33和174.3 HV。相对于不含La的Base合金分别提升了21.85%、21.05%和15.74%。根据铸态下合金组织,结合细晶强化和固溶强化的强化机理,分析可得加入一定量的稀土La元素之后,由于La起到异质形核作用,晶界面积增大,从而产生细晶强化效果,硬度值升高;同时,由于稀土元素与H、O元素的结合力远大于Cu元素,所以La可以高效脱气和去除杂质,进而减少了铸锭中的气孔和夹

杂,使得合金承受较大载荷时,应力集中大大减少,因此硬度显著提高^[13,16]。而均匀化状态下这4种合金的硬度大幅度降低,硬度值相差不大,这是因为均匀化过程使析出的初生相和偏析元素的溶入,树枝晶组织基本消除,偏析现象得到改善,组织变的均匀。0.05%La和0.2%La合金硬度依然高于Base合金,而0.4%La的合金由于稀土元素的过量作用,晶粒变的粗大,硬度减小。图6b为4种合金电导率的变化规律。铸

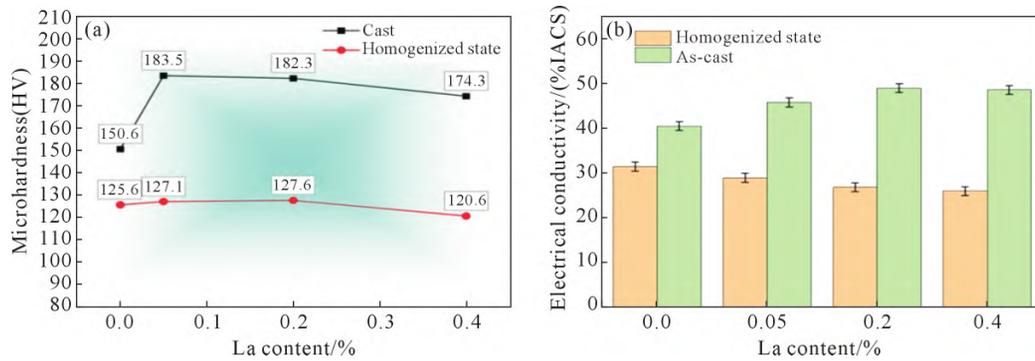


图6 铸态和均匀化态下不同La含量与Cu-Ni-Si合金的硬度和电导率变化关系:(a)显微硬度;(b)电导率
Fig.6 Relationships between the hardness and conductivity of Cu-Ni-Si alloys with different La contents in the cast and homogenized states: (a) microhardness; (b) electrical conductivity

态下随着La含量的增加合金的电导率逐渐升高,由于La元素净化基体的作用以及La不进入基体不会影响电子散射,所以电导率会有所提高。而均匀化状态下,初生相的溶入和晶界面积的增加对电子的散射作用增强,合金的电导率逐渐下降^[17]。

2.2 合金热轧态组织及性能演变

图7显示了热轧处理后4种合金的EBSD反极图(inverse pole figure, IPF)和核平均取向偏差(kernel average misorientation, KAM)的统计结果。热轧后,在载荷力作用下,晶粒沿着热轧方向被拉长,铸态组织中的初生相已溶入基体中,在高温及高密度晶体缺陷作用下发生动态再结晶,粗大晶粒和缺陷被轧碎和焊合。由图7中的IPF(图7a, c, e, g)可知,Base合金热轧后晶粒延长度高,基本不会从中间区域断裂,晶粒趋向于<111>方向,横向纤维晶粒交界处出现大量均匀的再结晶;加入La的合金热轧后从晶粒伸长的中间部位断裂,La元素越多,晶粒被分隔的越多。对比发现Base合金中纤维状晶短轴方向两侧分布着再结晶晶粒,而加入La合金再结晶晶粒主要分布于纤维状晶长轴的顶端两侧,并且再结晶晶粒生长趋于晶粒中间位置,故而新晶粒使纤维状晶粒分割变短。这是因为在热轧过程中,晶界处聚集的过剩稀土La常以极细微颗粒高熔点化合物存在,成为再结晶的结晶核心,使晶粒变多。轧制合金的KAM分布如图7b, d, f, h所示。由图可知,4种合金的应变分布并不均匀,0.2%和0.4%La合金残余应变较大且KAM值较为相近,分别为2.52和2.54。随着La的少量加入,KAM略有下降,KAM值从0%La的2.32下降到0.05%La的2.23,降低了3.9%。蓝色部分为再结晶晶粒,再结晶导致局部取向差较低,有助于降低位错密度和应力。此外,由于残余应力可以用KAM间接表示,0.05%La的合金蓝色部分较大,说明残余应力明显小于其他La含量合金。

通过图7的EBSD图看出,La含量为0.2%时,再

结晶晶粒尺寸增大,同时晶粒形貌由等轴状向长条状转变,晶粒形貌的变化引起元素在枝晶间隙处发生富集和偏聚,形成薄弱区,导致合金内部成分不均匀和性能不均匀,弥散的初生相在富La的晶间聚集,与基体界面结合较弱,成为裂纹产生的源头,降低了合金强度,此时合金的抗拉强度为441 MPa。当La含量添加至0.4%时,体积较大的第二相发生聚集,结合成块状的第二相组织使得铜基体内杂质少,而此时晶粒比较粗大,因而合金强度下降。同时La加入量过多时会形成大量的氧化物夹杂,也会使合金的抗拉强度下降^[18]。由图8的SEM图明显看出,细小弥散的含Ni₂Si(图8a)、NiSi(图8c)、P(图8b)的初生相聚集在La富集区(图8d)周围。

图9为热轧态合金板材不同La含量对其硬度和电导率的关系图。可以看出,由于形变产生位错增值,晶体缺陷增多,晶格畸变程度增大,电导率下降。同时,动态再结晶的软化作用与加工硬化共同作用^[19],合金硬度明显提升。低La合金(分别为157.4和156.7 HV)硬度高于Base合金(150.6 HV)和高La合金(147.1 HV),这是因为加工硬化和动态再结晶共同作用下,0.05%La合金细晶强化效果显著,而La含量增加,晶粒发生粗化,晶界面积减少,硬度反而下降。添加其他合金元素会增大对电子的散射,使电导率降低。0.05%La合金的电导率仅为16.26%IACS,下降明显的原因是再结晶晶粒较多且分布弥散以及形变使位错增值综合作用的结果。

La元素加入后,合金抗拉强度随着La含量的不同有着明显的变化,如图9所示,加入含量较低的La时,合金强度开始上升,加入量为0.05%时抗拉强度升高至最大为445 MPa。加入La使得晶粒细化,增大了晶界面积,从而阻碍位错运动,增大合金的抗拉强度。这是由于滑移的最大距离是晶粒直径,所以小晶粒比大晶粒起到更大的阻碍作用,组织应力变大,故而晶粒尺寸越小,抗拉强度越大^[20]。继续增加La

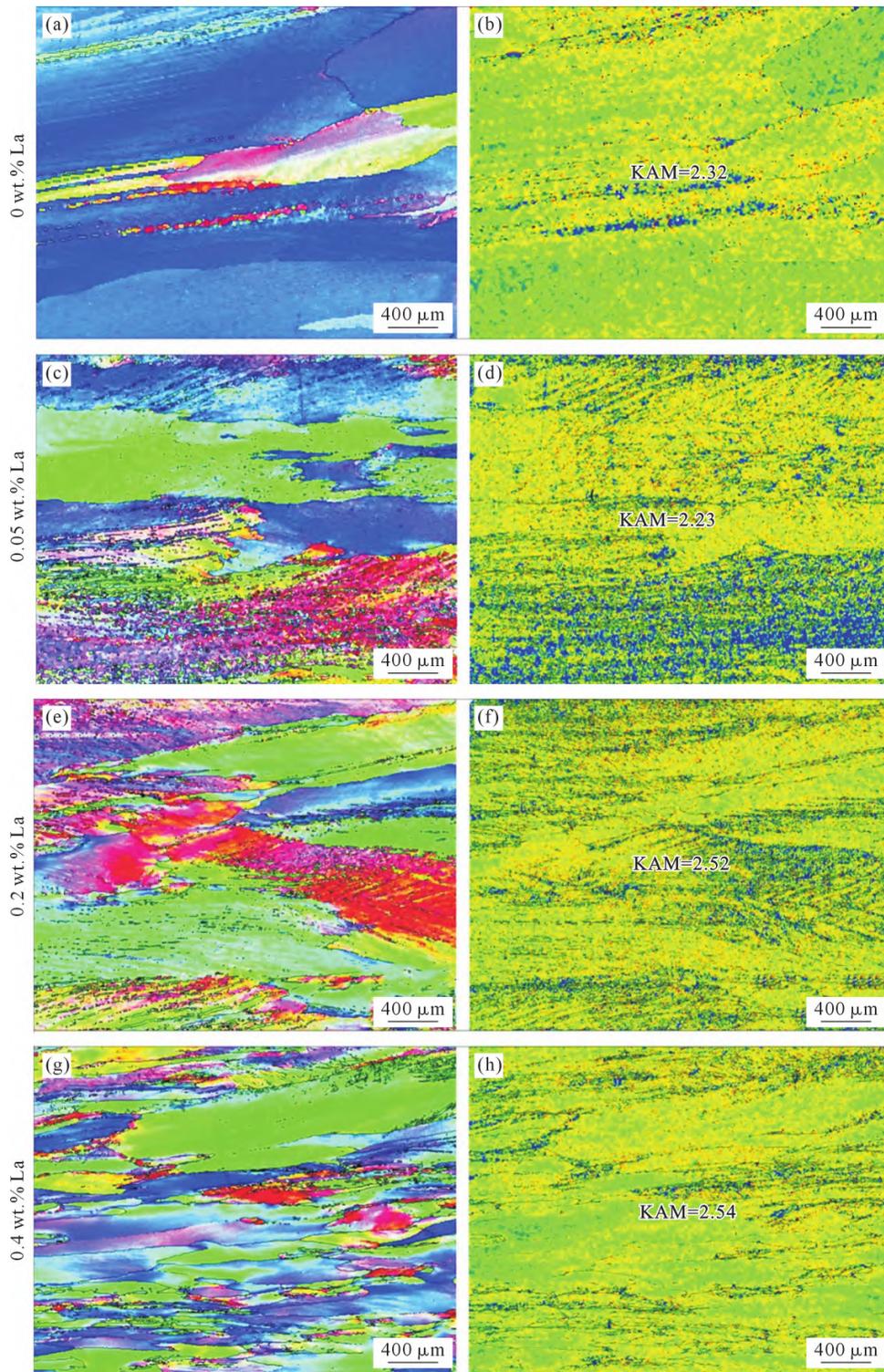


图7 热轧态 Cu-Ni-Si-xLa 合金 IPF 和 KAM 图:(a, c, e, g) IPF 图;(b, d, f, h) KAM 图
Fig.7 IPF and KAM maps of the hot-rolled Cu-Ni-Si-xLa alloy: (a, c, e, g) IPF maps; (b, d, f, h) KAM maps

加入量,合金强度反而减小,抗拉强度在添加量为0.4%时减小至最低,为405 MPa,这是由于La与合金中的其他元素结合形成的初生相体积增大,同时再结晶晶粒发生异常长大,晶粒粗化,增大的第二相和晶粒无法有效阻碍位错运动,合金抗拉强度反而降低。

3 结论

(1)添加La在铸锭靠外的区域会出现一个细

晶区域,因为La很难进入铜基体,从而成为新晶粒形核质点,同时特别容易修补生长合金中新相的表面缺陷,进而阻碍晶粒的长大,这个细晶区的晶粒随着La含量的增加先细化再粗化。

(2)Base合金和0.05%La合金出现明显的树枝晶,各个晶粒间的晶界较为模糊,0.05%La的树枝晶尤为发达。0.2%La和0.4%La合金组织中没有明显树枝晶,晶粒粗大,晶界较为清晰。

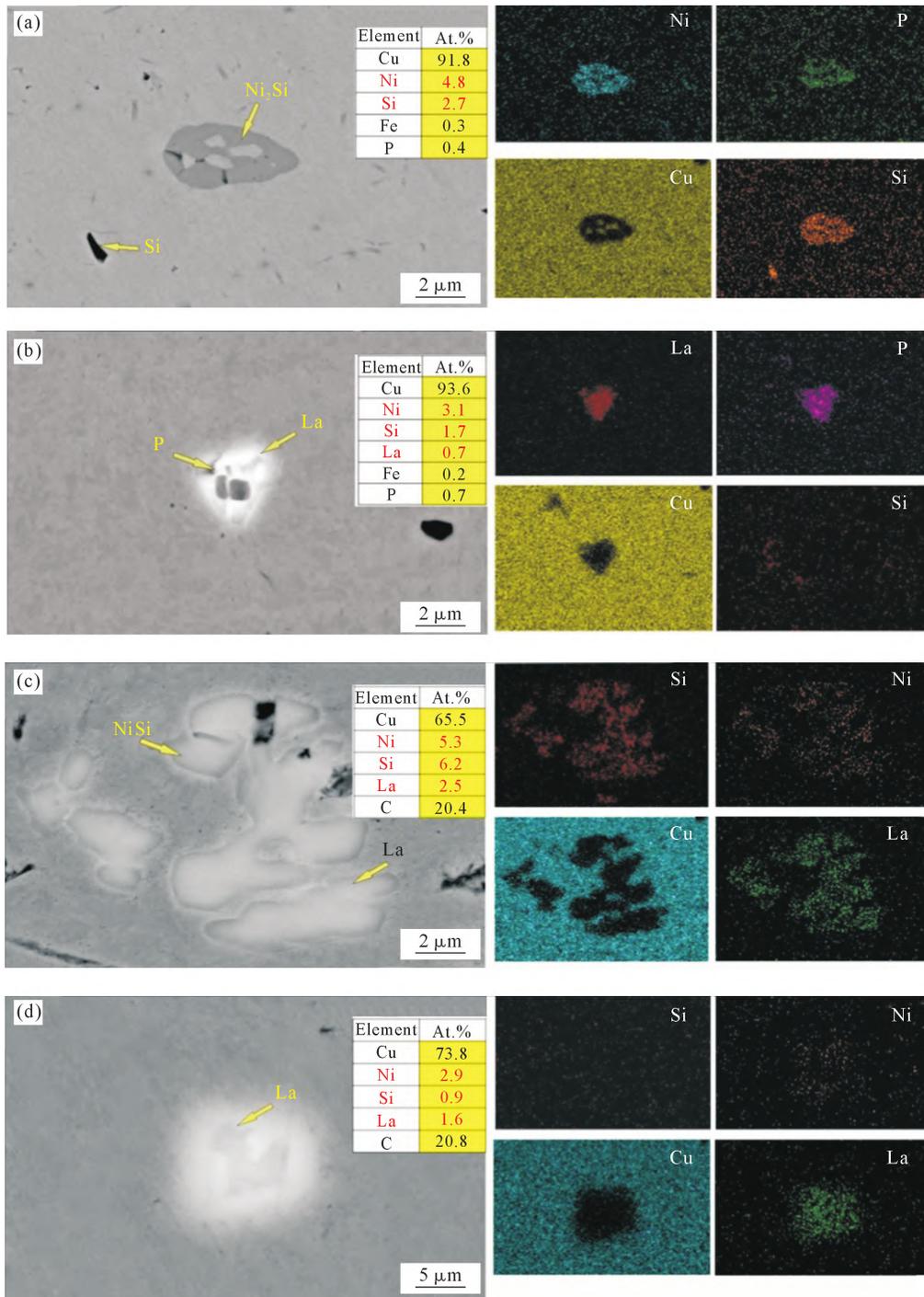


图8 热轧态合金初生相 SEM 图及对应的 EDS 面扫图:(a) Ni₂Si, Si; (b) P, La; (c) NiSi, La; (d) La
Fig.8 SEM image of the primary phase of the hot-rolled alloy and corresponding EDS surface map: (a) Ni₂Si, Si; (b) P, La; (c) NiSi, La; (d) La

(3)铸锭中加入一定量的稀土La元素之后,由于La起到细化晶粒作用,产生细晶强化效果,硬度升高。而均匀化状态下这4种合金的硬度大幅度降低,他们之间的硬度值相差不大。

(4)Base合金中纤维状晶短轴方向两侧分布着再结晶晶粒,而加入La合金再结晶晶粒主要分布于纤维状晶长轴的顶端两侧,并且再结晶晶粒生长趋于晶粒中间位置,新晶粒使纤维状晶粒分割变短。

(5)适量La的添加可提高Cu-2.8Ni-0.66Si合金的轧制态强度,添加0.05%La时合金抗拉强度达到最大值为445 MPa,而此时电导率最低为16.26%IACS。综合性能最好的是La加入量为0.2%的合金,抗拉强度和电导率分别为441 MPa和18.2%IACS。

参考文献:

[1] 王腾云. 微量Er、Gd对Cu-Ni-Si合金组织和性能的影响[J]. 有色金属设计, 2022, 49(3): 55-59.
WANG T Y. Effect of trace Er and Gd on microstructure and prop-

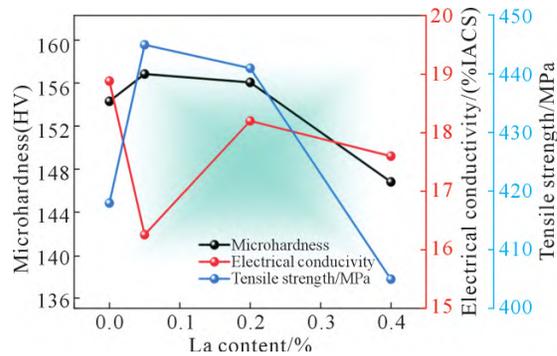


图9 热轧态下 Cu-Ni-Si-xLa 合金的硬度、抗拉强度和电导率变化

Fig.9 Relationships between hardness, tensile strength and conductivity of hot-rolled Cu-Ni-Si-xLa alloys

- erties of Cu-Ni-Si alloy[J]. *Nonferrous Metal Design*, 2022, 49(3): 55-59.
- [2] LI Z, PAN Z Y, ZHAO Y Y, XIAO Z, WANG M P. Microstructure and properties of high-conductivity, super-high-strength Cu-8.0Ni-1.8Si-0.6Sn-0.15Mg alloy[J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(6): 2123-2129.
- [3] ALTENBERGER I, KUHN H A, GHOLAMI M, MHAEDE M, WAGNER L. Ultrafine-grained precipitation hardened copper alloys by swaging or accumulative roll bonding[J]. *Metals*, 2015, 5(2): 763-776.
- [4] GHOLAMI M, ALTENBERGER I, VESELY J, KUHN H A, WOLLMANN M, JANECEK M, WAGNER L. Effects of severe plastic deformation on transformation kinetics of precipitates in CuNi3Si1Mg[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 676: 156-164.
- [5] LI S, LI Z, XIAO Z, LI S H, SHEN L N, DONG Q Y. Microstructure and property of Cu-2.7Ti-0.15Mg-0.1Ce-0.1Zr alloy treated with a combined aging process[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 650: 345-353.
- [6] 侯绿林, 尹振兴, 甘春雷, 周楠, 王顺成. 引线框架用Cu-Ni-Si合金及其制备加工工艺的研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2020, 14(1): 59-67.
HOU L L, YIN Z X, GAN C L, ZHOU N, WANG S C. Research progress of Cu-Ni-Si alloy for lead frame and its preparation and processing technology[J]. *Materials Research and Application*, 2020, 14(1): 59-67.
- [7] 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 J X, WEN Y Q. Role and application of rare earth in copper and copper alloys[J]. *Rare Earth Information*, 2021(5): 12-18.
- [8] 刘劲松, 武安琪, 王松伟, 陈帅峰, 张孟泉. 微量镧对Cu-Ni-Si合金铸态组织及性能影响研究[J]. *中国稀土学报*, 2023, 41(5): 930-941.
LIU J S, WU A Q, WANG S W, CHEN S F, ZHANG M X. Effect of lanthanum microalloying on microstructure and properties of as-cast Cu-Ni-Si alloy[J]. *Journal of the Chinese Society Rare Earths*, 2023, 41(5): 930-941.
- [9] WANG M F, CHEN S F, WANG S W, ZHANG M X, SONG H W, ZHANG S H. Effects of La addition on microstructure evolution and thermal stability of Cu-2.35Ni-0.59Si sheet[J]. *Materials*, 2023, 16(11): 4105.
- [10] LI Q L, MA X D, LI B Q, MA J Q, FENG X Y, PEI R J, LIU J J. Influences of different Zr/Sc ratios on microstructure and mechanical properties of Al-2Si alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(1): 105-112.
- [11] 汪明朴, 贾延琳, 李周, 郭明星. 先进高强导电铜合金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2015.
WANG M P, JIA Y L, LI Z, GUO M X. *Advanced copper alloy with high strength conductive*[M]. Changsha: Central South University Press, 2015.
- [12] 张涛. 稀土添加和时效处理对Cu-Ni-Si合金组织与性能的影响[D]. 济南: 山东大学, 2017.
ZHANG T. *Effect of rare earth and aging treatment on microstructure and properties of Cu-Ni-Si alloy*[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [13] 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.
ZHONG J W, ZHANG H, CHEN Y X. Effect of La and Ce contents in rare earth elements on microstructure and properties of Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(5): 1092-1099.
- [14] 董琦祎. 低浓度Cu-Ni-Si合金的组织及性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
DONG Q Y. *Study on microstructure and properties of low concentration Cu-Ni-Si alloy*[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [15] 王家敏, 吴建生, 刘研, 徐颖. 混合稀土对Cu-Ni-Si铸态合金组织和电性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 1997(1): 36-40.
WANG J M, WU J S, LIU Y, XU Y. Effect of rare earth mixture on the structure and the electronic properties of Cu-Ni-Si cast alloy[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 1997(1): 36-40.
- [16] 谈荣生, 孙连超. 稀土在纯铜和铜合金中的应用和研究现状[J]. *中国稀土学报*, 1995(S1): 445-449.
TAN R S, SUN L C. Application and research status of rare earth in pure copper and copper alloys[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 1995(S1): 445-449.
- [17] 孟德权, 张伟强, 张广凤. 稀土元素La和Ce对铸态纯铜组织与性能的影响[J]. *铸造*, 2007(6): 651-653.
MENG D Q, ZHANG W Q, ZHANG G F. Influences of RE element La and Ce on structure and properties of as-cast pure copper[J]. *Foundry*, 2007(6): 651-653.
- [18] DALVAND P, RAYGAN S, LÓPEZ G A, MELENDEZ M B, CHERNENKO V A. Properties of rare earth added Cu-12wt% Al-3wt% Ni-0.6wt% Ti high temperature shape memory alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 754: 370-381.
- [19] 马鹏. Cu-Ni-Si合金加工工艺与性能的研究[J]. *热处理*, 2016, 31(3): 8-10.
MA P. *Processing technology and properties of Cu-Ni-Si alloy*[J]. *Heat Treatment*, 2016, 31(3): 8-10.
- [20] LI J L, CHANG LL, LI S L, ZHU X D, AN Z X. Microstructure and properties of as-cast Cu-Cr-Zr alloys with lanthanum addition[J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(4): 424-429.