

稀土 Ce 对含 1% 铅杂质无氧铜微观组织及性能的影响

熊 姣^{1, 2}, 李 琨^{2, 3}, 杨湘杰^{2, 3}

(1. 苏州工业园区职业技术学院 智能制造学院, 江苏苏州 215123;

2. 江西省高性能精确成形重点实验室, 江西南昌 330031;

3. 南昌大学 先进制造学院, 江西南昌 330031)

摘要: 为提升再生无氧铜的纯净度与性能, 探讨了稀土 Ce 对其中铅 (Pb) 杂质的去除效果与作用机制, 通过微观结构表征及性能测试, 研究了 Ce 含量 (0~0.4%, 质量分数) 对无氧铜微观组织、力学性能、导电性及耐腐蚀性的影响。结果表明: Ce 与 Pb 可自发反应生成高熔点金属间化合物 CePb₃, 从而有效细化并消除晶界处富集的 Pb 相。当 Ce 含量为 0.4% 时, Pb 的去除率最高, 为 68.39%。适量添加 Ce 能显著改善无氧铜的综合性能: Ce 含量为 0.3% 时, 抗拉强度与断后伸长率最优, 分别为 111.58 MPa 和 8.05%; 随 Ce 含量增加无氧铜电导率持续提升; Ce 含量为 0.2% 时, 无氧铜耐腐蚀性能最佳, 电荷转移电阻较未添加 Ce 的样品提升约 6 倍。

关键词: 无氧铜; 稀土 Ce; 铅杂质; 显微组织; 力学性能; 导电性; 耐腐蚀性

中图分类号: TG146.2; TF803.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2026) 04-0376-09

DOI: 10.27014/j.cnki.zhuzao.2026.0053

Effect of Rare Earth Ce on the Microstructure and Properties of Oxygen-Free Copper with 1% Lead Impurity

XIONG Jiao^{1, 2}, LI Kun^{2, 3}, YANG Xiang-jie^{2, 3}

(1. School of Intelligent Manufacturing, Suzhou Industrial Park Vocational and Technical College, Suzhou 215123, Jiangsu, China;

2. Jiangxi Provincial Key Laboratory of High-Performance Precision Forming, Nanchang 330031, Jiangxi, China; 3. School of Advanced Manufacturing, Nanchang University, Nanchang 330031, Jiangxi, China)

Abstract: To enhance the purity and properties of regenerated oxygen-free copper, the effect and mechanism of rare earth cerium (Ce) on the removal of lead (Pb) impurities were systematically investigated. The influence of Ce contents (0-0.4%) on the microstructure, mechanical properties, conductivity, and corrosion resistance of oxygen-free copper was studied through microstructural characterization and performance testing. The results indicate that Ce spontaneously reacts with Pb to form a high melting point intermetallic compound, CePb₃, which effectively refines and eliminates the Pb phase segregated at grain boundaries. The highest Pb removal rate reaches 68.39% when the Ce addition is 0.4%. Appropriate Ce addition can significantly improve the overall properties of oxygen-free copper. When the Ce content is 0.3%, the tensile strength and elongation reach their optimum values of 111.58 MPa and 8.05%, respectively; the conductivity of oxygen-free copper increases continuously with the increase of Ce content; when the Ce content is 0.2%, the corrosion resistance of oxygen-free copper is optimal, and the charge transfer resistance increases approximately six times compared with the Ce-free sample.

Key words: oxygen-free copper; rare earth cerium; lead impurity; microstructure; mechanical property; conductivity; corrosion resistance

纯铜因其优异的物理和化学性质, 在工业、科技和经济发展中具有不可替代的重要作用。铜作为有限的自然资源, 不可能取之不尽, 用之不竭。纯铜具有良好的可回收性, 再生铜 (通过回收和再加工利用

废铜资源所生产的铜) 可以有效减少对原生铜矿的依赖, 降低资源消耗和环境污染, 是铜资源循环利用的重要组成部分。然而, 再生铜中含有大量杂质元素, 如铁 (Fe)、铅 (Pb)、锡 (Sn)、铝 (Al)、锰

基金项目: 江西省重大科技研发专项 (20223AAE02009); 轻合金材料江西省重点实验室基金 (2024SSY05031)。

收稿日期: 2025-10-17 收到初稿, 2025-12-02 收到修订稿。

作者简介: 熊姣 (1992-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事再生无氧铜纯净度及性能的研究。E-mail: xiongjiao@ivt.edu.cn

通信作者: 杨湘杰, 男, 教授, 博士生导师。电话: 18170948136, E-mail: yangxj@ncu.edu.cn

引用格式: 熊姣, 李琨, 杨湘杰. 稀土 Ce 对含 1% 铅杂质无氧铜微观组织及性能的影响 [J]. 铸造, 2026, 75 (4): 376-384.

XIONG Jiao, LI Kun, YANG Xiangjie. Effect of rare earth Ce on the microstructure and properties of oxygen-free copper with 1% lead impurity [J]. Foundry, 2026, 75 (4): 376-384.

(Mn)、镍(Ni)、铋(Bi)和硅(Si)等,其中铁、铅去除困难较大^[1-3]。再生铜中的杂质元素,会对无氧铜产品的加工性能、退火性能及导热导电性能产生负面影响,还可能导致无氧铜在连铸工序中因低温韧性不足而断裂^[4-5]。因此,铜液纯净度的提升与铜中杂质含量的严格控制,成为当前再生铜技术攻关的核心方向。

目前,铜中铅杂质的去除方法主要有氧化造渣、湿法冶金、真空蒸馏及超重力分离等。Xu等^[6]对高锌(Zn)、银(Ag)含量的Cu-Pb块体精矿进行氧压酸浸处理,发现在最佳工艺参数下,Cu、Zn的浸出率分别高达98.9%和94.9%,而Pb和Ag分别转化为硫酸盐和硫化物沉淀。Liu等^[7]开发了一种硫化-真空蒸馏方法,在30 Pa时,Pb的蒸发率为98.90%,部分Pb直接蒸发,部分硫化形成挥发性的PbS。Wen等^[8]在超重力场中有效分离了Pb-Sb合金,结果表明过滤后铅相中Pb的质量分数达到85%,残留富铋相中Sb的质量分数超过91%。近年来,稀土在工业中已广泛用作钢^[9]、镁合金^[10]、铝合金^[11]和高温合金等金属的添加剂,其去除杂质的优点已得到充分验证。但在稀土净化铜金属的报道中,多围绕稀土脱氧脱硫等效应及其作用机制,对于稀土除铅的研究相对较少。稀土与铅元素可生成稀土化合物,然而关于稀土含量与铅去除效果之间的定量关系以及稀土除铅的作用机制等,尚缺乏系统性和深入性的探讨。

本课题基于企业实际需求,致力于研发一种可高效去除铅杂质并改善材料性能的净化工艺。结合金属化学键理论与热力学计算,通过扫描电子显微镜(SEM)、金相分析(OM)、X射线衍射(XRD)分析等表征手段,深入研究了稀土铈(Ce)对无氧铜中Pb杂质的去除机制,以及Ce含量对材料力学性能、导电性与耐腐蚀性能的影响规律,可为稀土净化再生铜中的铅杂质提供理论依据和有效的工艺方案。

1 试样制备与测试方法

1.1 试样制备

以高纯无氧铜为基体,采用高频感应炉在 $1\ 150\ ^\circ\text{C} \pm 20\ ^\circ\text{C}$ 熔炼后,依次进行1%单质铅添加、磷铜脱氧和稀土合金化处理,其中稀土元素Ce以Cu-20Ce中间合金的形式加入,添加量(质量分数)分别为0、0.1%、0.2%、0.3%和0.4%。最终,通过覆盖石墨鳞片进行冷却,制备得到一系列不同Ce含量的铸态合金试样。

1.2 测试方法

采用X射线衍射仪(XRD, Cu K α 射线)测量合金物相组成;通过Quanta FEG型扫描电子显微镜(SEM)观察合金微观结构,并利用能量色散谱仪(EDS)对其成分进行分析;采用尼通2t800型X射线荧光光谱仪(XRF)测定元素含量。

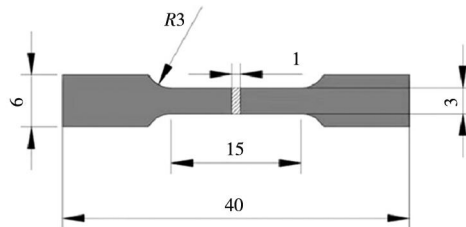
如图1所示,采用线切割技术将铸态无氧铜加工为骨头状拉伸试样。经砂纸逐级打磨至光滑后,固定于IBTC-2000型原位双向拉压试验机上进行室温拉伸测试,加载速率为 $0.1\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。为评估其拉伸性能,每组合金制备3个试样,测试结果取平均值。

采用Sigma2008型涡流电导仪测试无氧铜电导率。测试前使用标准块校准设备,每个试样心部测量3次后取平均值,结果以%IACS表示。

采用三电极体系(普林斯顿P4000A电化学工作站)测试无氧铜的电化学性能,以饱和甘汞电极(SCE, $+0.244\ \text{V}/\text{SHE}$)为参比电极,铂电极为辅助电极。工作电极为试样,经 $0.3\ \mu\text{m}$ 氧化铝浆料抛光后,依次用水和乙醇清洗。试验介质为质量分数3.5%的NaCl溶液,所有测试在 $25\ ^\circ\text{C}$ 下进行,考察不同Ce含量试样在开路电位 $\pm 200\ \text{mV}$ 范围内、扫描速率 $0.167\ \text{mV}/\text{s}$ 下的动电位极化曲线。每次测试前记录900 s开路电位。



(a) IBTC-2000型原位双向拉压试验机



(b) 试样尺寸

图1 拉伸试验装置及试样尺寸示意图

Fig. 1 Schematic diagram of tensile test setup and specimen size

2 试验结果与分析

2.1 微观组织

图2为不同Ce含量下无氧铜的XRD谱图，可以观察到Cu (111)、(200)和(220)晶面的衍射峰，以及Pb (111)晶面的衍射峰。根据Ce-Cu二元相图，Ce的固溶度为4.3%^[12]，XRD结果显示，所有含Ce (0.1%~0.4%)合金中均未出现Ce的第二相衍射峰，表明Ce已完全固溶于Cu中。同时，随着稀土Ce含量的增加，Pb的衍射峰逐渐减弱，说明Pb含量逐渐减少，当稀土Ce质量分数达到0.3%和0.4%时，几乎观察不到Pb的衍射峰。由于Ce的原子半径 (~0.182 nm) 远大于Cu的原子半径 (~0.128 nm)，当Ce以间隙原子或置换原子形式固溶到Cu晶格中时，会导致Cu的晶格发生膨胀，表现为Cu的(111)、(200)、(220)晶面衍射峰向低角度方向偏移，对应晶格常数增大，这与XRD

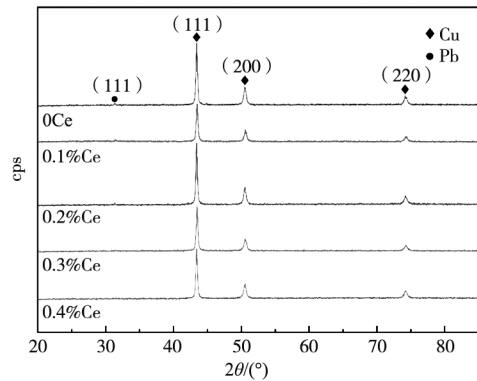
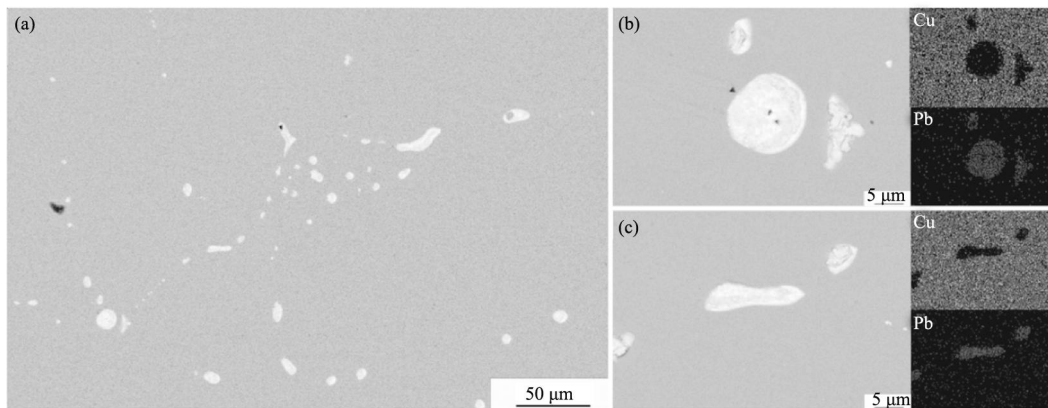


图2 不同Ce含量试样的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of samples with different Ce contents

测试结果相一致。

图3为Pb在无氧铜中的典型形貌及其EDS谱图，可以看出Pb在铜中大部分呈现分散的白色斑点状及条状，部分呈现球状。



(a) 低倍SEM形貌；(b-c) 高倍SEM形貌及元素分布

图3 无氧铜中Pb杂质典型SEM形貌和EDS面扫描元素分布

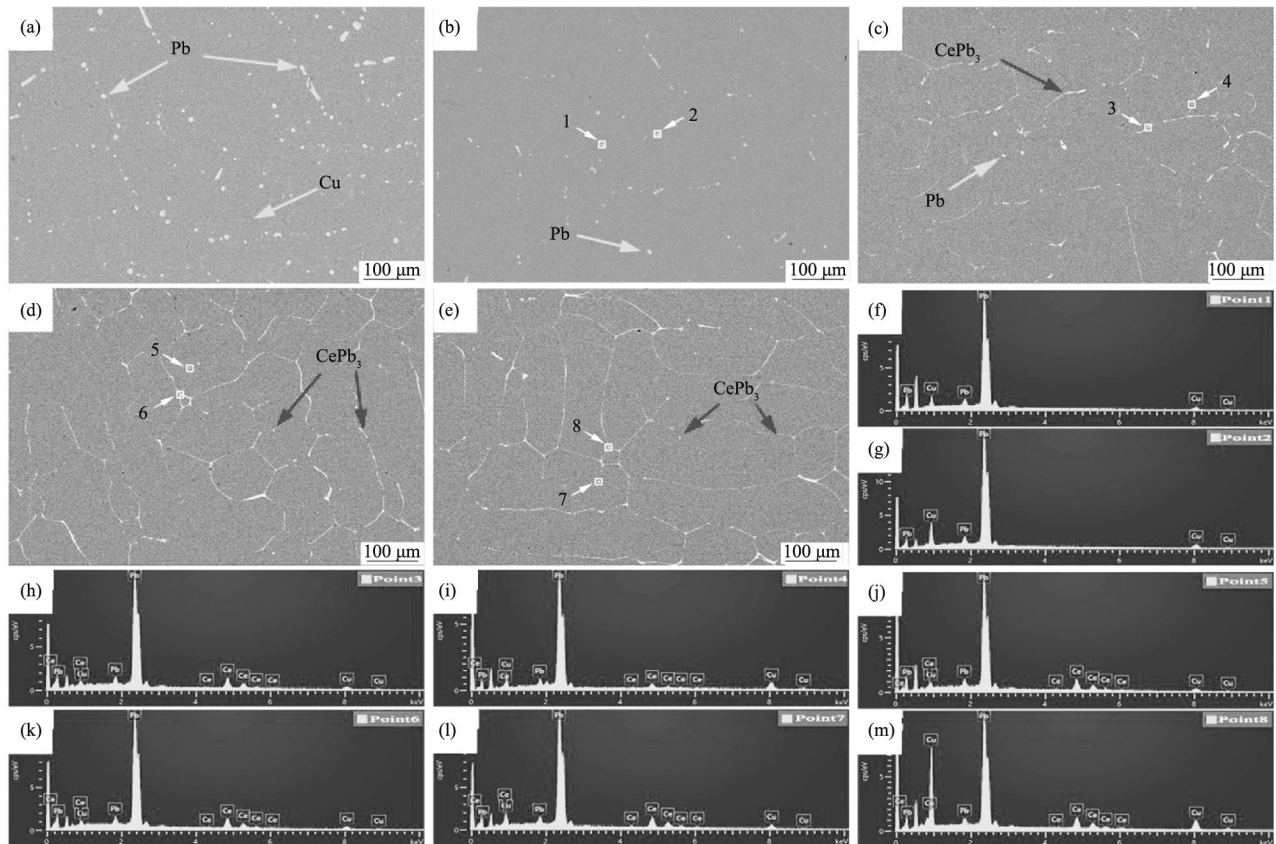
Fig. 3 Typical SEM morphologies and EDS surface scanning element distributions of Pb impurities in the oxygen free copper

图4和表1为不同稀土Ce含量下无氧铜的SEM形貌及EDS能谱分析结果。对比图4(a)、(b)可以看出，添加0.1% Ce后，基体内球状Pb颗粒数量显著降低且尺寸明显细化，点1、2能谱分析显示基体杂质相仍主要含Pb。当Ce含量增至0.2%时，晶界处出现Ce与Pb原子比接近1:3的化合物(CePb₃)，同时晶内Pb颗粒中开始检测到少量Ce，这表明稀土Ce的加入有效减小了Pb颗粒的尺寸，并且改变了杂质Pb的分布形态。进一步提高Ce含量至0.3%和0.4%后，晶内游离的Pb颗粒基本消失，CePb₃相在晶界析出。此外，可观察到Ce含量为0.4%时杂质Pb的原子分数低于其他点，表明Pb含量随Ce添加量增加而进一步降低。

根据金属化学键理论，Ce与Pb的原子半径、电负性差异大，具备形成稳定化合物的强烈倾向。热力学

计算进一步证实了该反应的优先性：利用FactSage计算700~1300℃温度区间内^[13]，Ce与各杂质元素反应的标准吉布斯自由能(ΔG^\ominus)，如图5(a)所示，其优先顺序为CeSi<CePb₃<CePb<Ce₃Pb₃<CeAl<CeCu₆。结果表明，CePb₃的 ΔG^\ominus 为显著负值，其生成驱动力远大于CeCu₆等化合物，仅次于CeSi。如图5(b)所示，结合Ce-Pb二元相图^[14]可知，CePb₃是高温下的稳定高熔点相，因此Ce会优先与Pb反应生成CePb₃。

图6和图7分别为添加不同稀土Ce的无氧铜试样在上、中、下三个位置的X射线荧光光谱测试结果和金相组织。图6显示，未添加Ce的试样中，Pb杂质在中部区域含量最高，达1.12%，显著高于上部(0.736%)和下部(0.847%)，形成了心部宏观偏析。添加Ce后，Pb的分布发生显著变化，中部和下部Pb含量均有



(a) 不含Ce; (b) 0.1% Ce; (c) 0.2% Ce; (d) 0.3% Ce; (e) 0.4% Ce; (f-m) 点1~8的EDS谱图

图4 不同Ce含量试样的SEM形貌及EDS谱图

Fig. 4 SEM morphologies and EDS spectrums of the samples with different Ce additions

表1 图4中点1~8的EDS点扫描结果
Tab. 1 EDS point scanning results of points 1-8 in Fig. 4

测试点 编号	原子分数/%		
	Cu	Pb	Ce
1	18.59	81.41	0
2	31.59	68.41	0
3	3.58	73.05	23.37
4	23.07	67.54	9.39
5	6.65	69.5	23.85
6	5.39	71.36	23.25
7	15.25	63.56	21.19
8	53.83	34.08	12.09

所下降,而上部Pb含量上升,所有试样的Pb含量均呈现中部<下部<上部的非对称分布。并且,随着Ce添加量从0.1%增加至0.4%,试样上、中、下位置的Pb含量均呈现降低趋势,具体数据如下:Ce含量为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%时,上部Pb含量分别为1.02%、1.01%、0.909%和0.566%;中部依次降低为0.519%、0.474%、0.396%和0.354%;下部则对应为0.8%、0.652%、0.45%和0.373%。其中,当Ce含量为0.4%

时,与未添加Ce的试样相比,上中下位置的除Pb率达到了最高,分别为23.09%、68.39%和55.96%。

图7各位置金相组织中Pb的分布与X射线荧光光谱测试结果相一致。该分布主要由于稀土Ce与Pb反应生成了 $CePb_3$ 金属间化合物,其密度低于Cu基体,因此在凝固阶段受到浮力的作用,向熔体表层发生迁移,导致上部区域富集了未扒渣去除的Pb相。当稀土Ce含量为0.3%和0.4%时,试样下部与中部的Pb含量趋于一致。从微观组织可以看出,中部和下部黑色颗粒数量有所减少,同时稀土相在晶界处析出。此外,随着Ce含量增加,其与Pb形成的化合物可以作为异质形核的质点,所以当Ce含量为0.4%时晶界数量比Ce含量为0.3%时要多。

2.2 力学性能

图8和表2分别为不同稀土Ce含量下无氧铜的应力应变曲线和力学性能参数。相较于未添加Ce的试样,添加Ce元素后无氧铜的屈服强度、抗拉强度都得到提高,表现出更加优异的综合力学性能。当稀土含量为0.3%时,抗拉强度达到最大值,为111.58 MPa,断后伸长率亦为最高的8.05%。当Ce含量在0.1%~0.3%时,

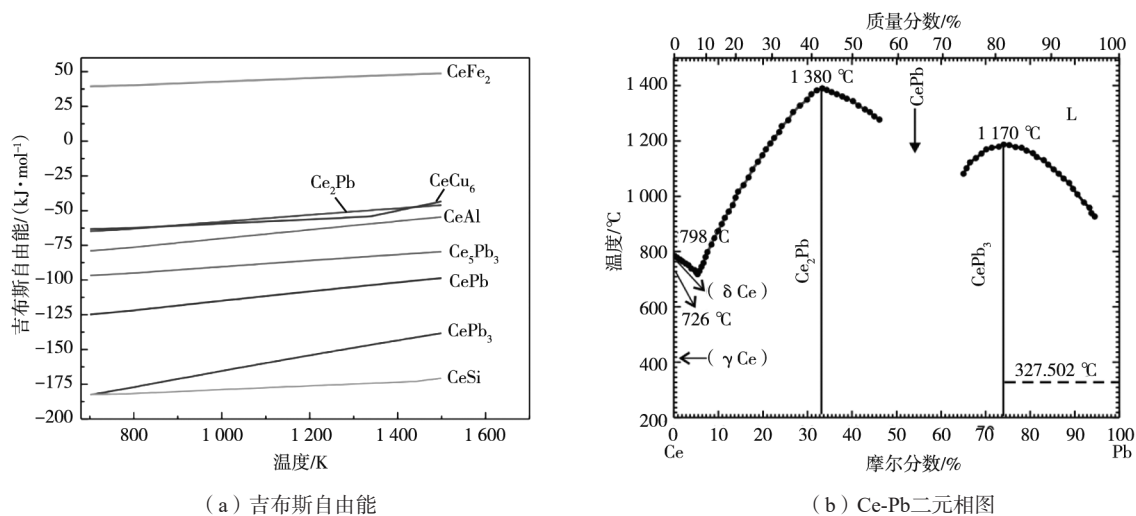


图5 Ce与无氧铜中元素反应的吉布斯自由能与Ce-Pb二元相图
Fig. 5 Gibbs free energies of reactions between Ce and elements in oxygen-free copper and binary phase diagram of Ce-Pb

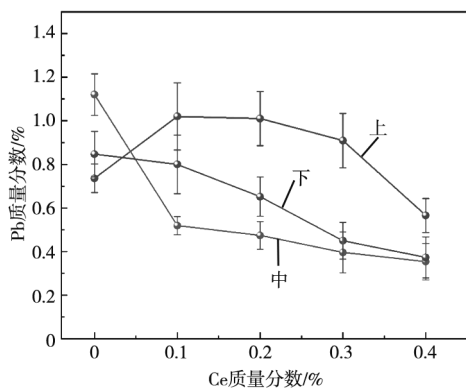


图6 不同Ce含量试样上中下位置的Pb含量
Fig. 6 Pb contents at the top, middle, and bottom positions of the samples with different Ce additions

其与无氧铜中的Pb反应生成高熔点化合物 $CePb_3$ ，这些化合物经过扒渣处理后，有效减少了Pb在晶界处的聚集，改善了Pb的分布形态。同时基体中少量的第二相颗粒弥散分布，可有效阻碍位错运动，从而增强材料的变形抗力。然而，当Ce含量增加至0.4%时，过量的Ce与Pb会结合形成脆性相，并在晶界处富集，这些脆性相会成为材料中的应力集中源，进而导致无氧铜的塑性和韧性降低。

2.3 电导率

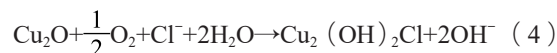
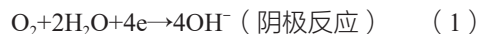
如图9所示，随着稀土Ce含量的增加，无氧铜试样上、中、下三个位置的电导率均逐渐上升。未添加Ce时，因Pb杂质含量较高（尤其在中部），无氧铜电导率较低，为64.2~68.1 %IACS。加入Ce后，电导率持续改善，当Ce含量为0.4%时，上、中、下位置的电导率分别提升至89.4、92.5和86.5 %IACS。根据马西森定律^[15]，电导率受温度相关项和结构缺陷项的共同影响。在试

验条件一致的情况下，杂质成为影响电导率的关键因素。添加的稀土Ce与Pb形成高熔点化合物，降低了杂质含量，减弱了晶格畸变和电子散射，从而显著提高了材料的导电性能。

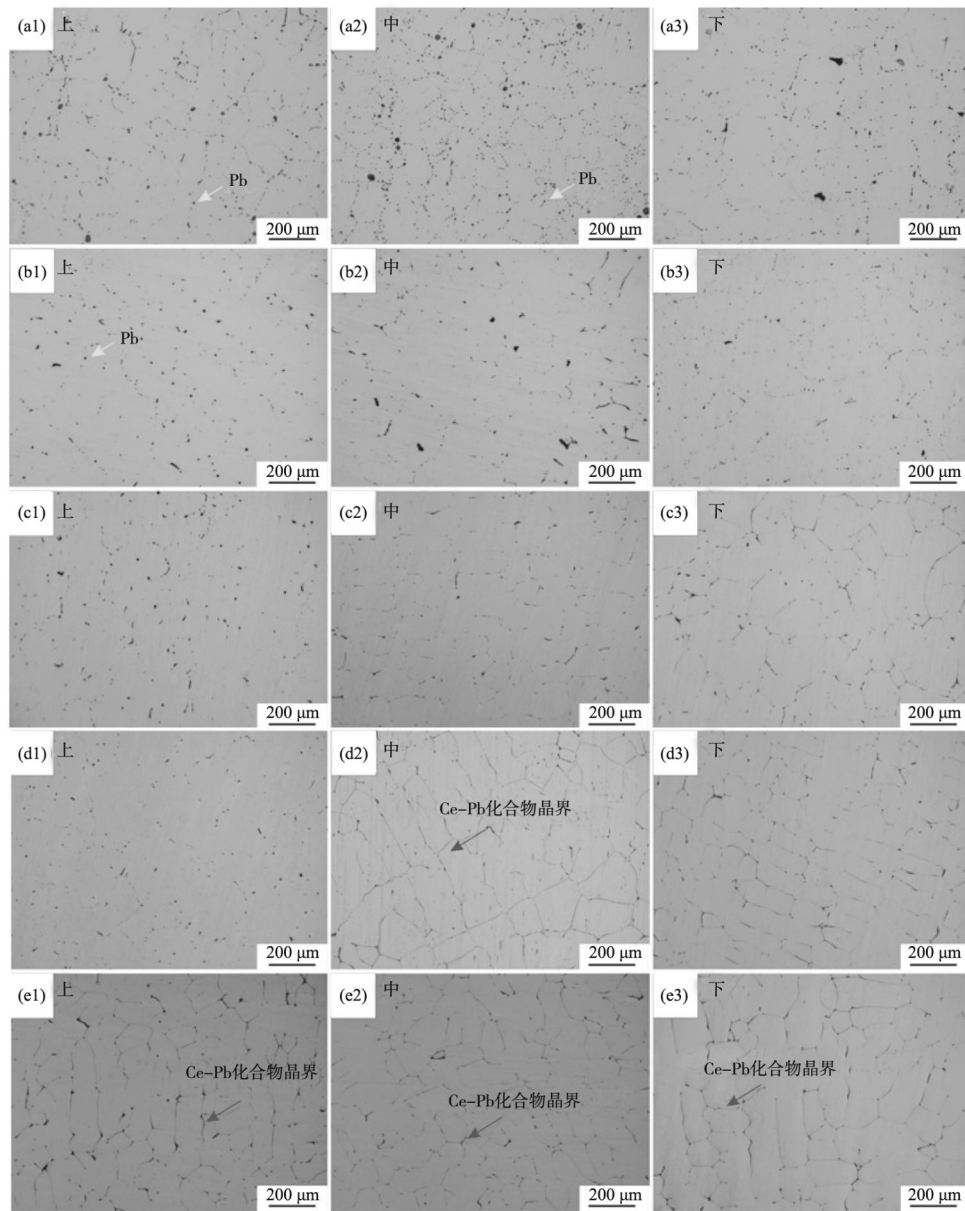
2.4 耐腐蚀性能分析

图10 (a) 为不同Ce含量无氧铜在3.5% NaCl溶液中的开路电位曲线。试样达到稳定开路电位所需的时间均小于15 min，未添加Ce时稳定电位为-219.02 mV。随着Ce含量增加，开路电位先正移后负移，在0.2%时达到最高值-185.62 mV，表明此时材料抗腐蚀能力最强；而当Ce含量为0.4%时，电位降至-215.68 mV，耐腐蚀性下降。图10 (b) 的动电位极化曲线进一步验证了这一趋势，表3为采用Tafel外推法获取的相关参数，其中 β_c 和 β_a 分别为阴极和阳极的Tafel斜率。添加Ce后，试样的腐蚀电位正移，腐蚀电流降低。Ce含量为0.2%时无氧铜性能最优，自腐蚀电位 (E_{corr}) 为-185.62 mV，自腐蚀电流密度 (I_{corr}) 为 $1.61 \mu A \cdot cm^{-2}$ 。继续增加Ce含量则导致耐腐蚀性能减弱。

无氧铜在3.5% NaCl溶液中的腐蚀为电化学过程，涉及阴极氧还原反应和阳极铜溶解，最终在表面形成 Cu_2O ，并进一步转化为疏松的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 腐蚀产物层。具体反应式^[16]如下：



适量添加稀土Ce可显著提升耐蚀性。一方面，Ce能与腐蚀介质中的 Cl^- 和 O_2 形成致密表面膜，抑制腐蚀



(a1-a3) 不含Ce; (b1-b3) 0.1% Ce; (c1-c3) 0.2% Ce; (d1-d3) 0.3% Ce; (e1-e3) 0.4% Ce

图7 不同Ce含量试样的金相组织

Fig. 7 Microstructures of samples with different Ce additions

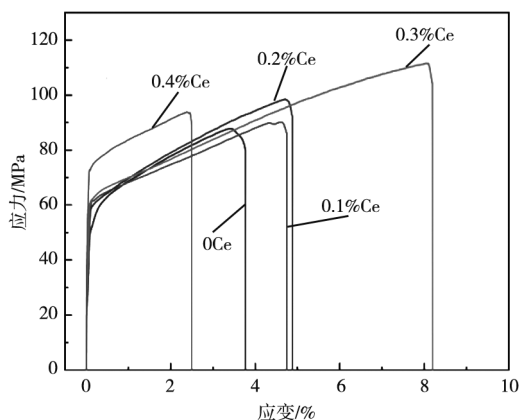


图8 不同Ce含量无氧铜的应力应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of oxygen-free coppers with different Ce additions

表2 不同Ce含量无氧铜的力学性能参数
Tab. 2 Mechanical property parameters of oxygen-free coppers with different Ce additions

Ce质量分数/%	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	断后伸长率/%
0	60.73	87.77	3.42
0.1	63.82	90.14	4.61
0.2	62.24	98.51	4.70
0.3	65.29	111.58	8.05
0.4	76.73	93.84	2.38

扩展; 另一方面, Ce与晶界处偏聚的Pb反应生成化合物, 减少晶界Pb含量, 削弱电偶腐蚀倾向。然而, 过量添加Ce会形成较多稀土化合物, 在基体中引入新杂

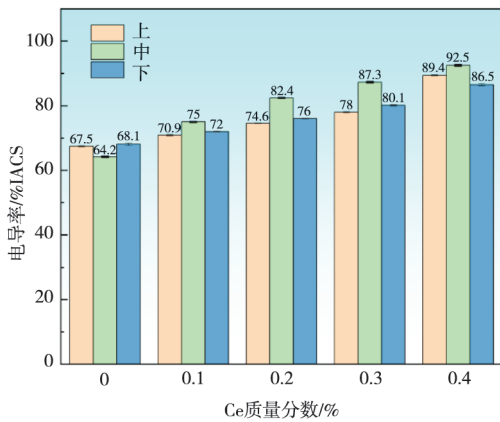
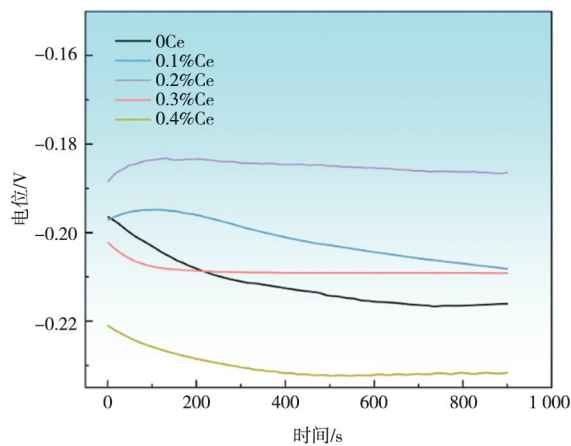
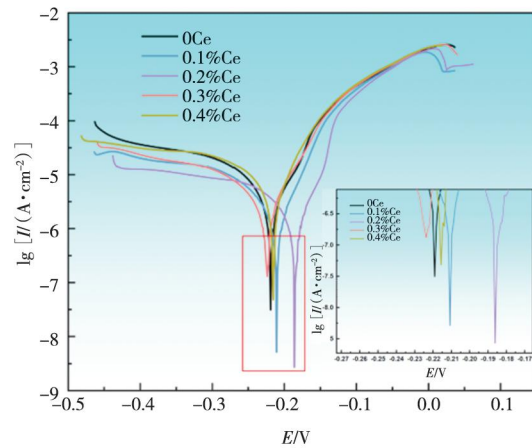


图9 不同Ce含量无氧铜的电导率

Fig. 9 Conductivities of oxygen-free coppers with different Ce additions



(a) 开路电压



(b) 动电位极化曲线

图10 不同Ce含量无氧铜在3.5% NaCl溶液中的开路电压和动电位极化曲线

Fig. 10 Open circuit potential and kinetic potential polarization curves of oxygen-free coppers with different Ce additions in 3.5% NaCl solution

表3 不同Ce含量无氧铜在3.5%NaCl溶液中的极化参数
Tab. 3 Polarization parameters of oxygen-free coppers with different Ce additions in 3.5% NaCl solution

Ce质量分数/%	E_{corr} (vs SCE) /mV	I_{corr} /($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a /($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	β_c /($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)
0	-219.02	6.36	88.5	-141.3
0.1	-199.78	4.64	44.8	-77.1
0.2	-185.62	1.61	46.8	-82.9
0.3	-224.08	2.78	51.8	-96.4
0.4	-215.68	3.52	41.1	-61.9

明, 适当的稀土含量能够有效增强无氧铜的电化学耐腐蚀性。

为更好地评价稀土Ce加入前后无氧铜的耐腐蚀性能, 对EIS阻抗谱数据进行等效电路拟合, 如图11

质相, 并可能成为腐蚀通道, 反而降低耐腐蚀性能。

图11为不同Ce含量无氧铜在3.5% NaCl溶液中的电化学阻抗谱。Nyquist图显示, 未添加Ce的无氧铜容抗弧半径最小, 表明其电荷转移电阻最低, 耐蚀性较差, 这源于Pb偏聚破坏了晶界连续性, 进而加速腐蚀介质渗透。随着Ce含量增加, 容抗弧半径先增大后减小, 0.2%Ce试样表现出最大半径, 说明其电荷转移电阻最大, 耐蚀性最优。继续增加Ce含量至0.3%和0.4%时, 容抗弧半径回落, 耐蚀性有所下降。该结果与极化曲线测试结果一致, 表明适量添加Ce可在试样表面形成保护性更强的钝化膜。由Bode图可以看出, 随着Ce含量的增加, 中低频区域的峰值和低频区域的阻抗模量均呈现出先增大后减小的趋势。这一现象亦表

(d) 所示, 拟合结果见表4。其中, R_s 为3.5%NaCl溶液的电阻, R_f 为与铜表面形成的腐蚀产物膜相关的电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, 它与Cu/电解质界面处发生的电子转移过程相对应, 数值越大说明耐腐蚀性能越好, 极化电阻 R_p 为 R_f 和 R_{ct} 之和。使用恒定相位元件(CPE_f和CPE_{ct})代替电容元件以对试验数据进行更准确地拟合, Y_{CPE_f} 与铜表面形成的腐蚀产物膜相关, $Y_{\text{CPE}_{ct}}$ 与表面双层电容相关, n_1 和 n_2 分别为CPE_f和CPE_{ct}元件对应的弥散指数。本试验中各试样的腐蚀溶液电阻(R_s)一致, 对结果的影响可忽略。添加稀土Ce后, 试样的 R_{ct} 均显著高于未添加Ce的对照组($771.9 \Omega\cdot\text{cm}^2$)。当Ce含量为0.2%时, R_{ct} 达到最大值 $4\,728 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 表明其耐腐蚀性能最优。该结果与EIS图谱及极化曲线的分析结论一致。

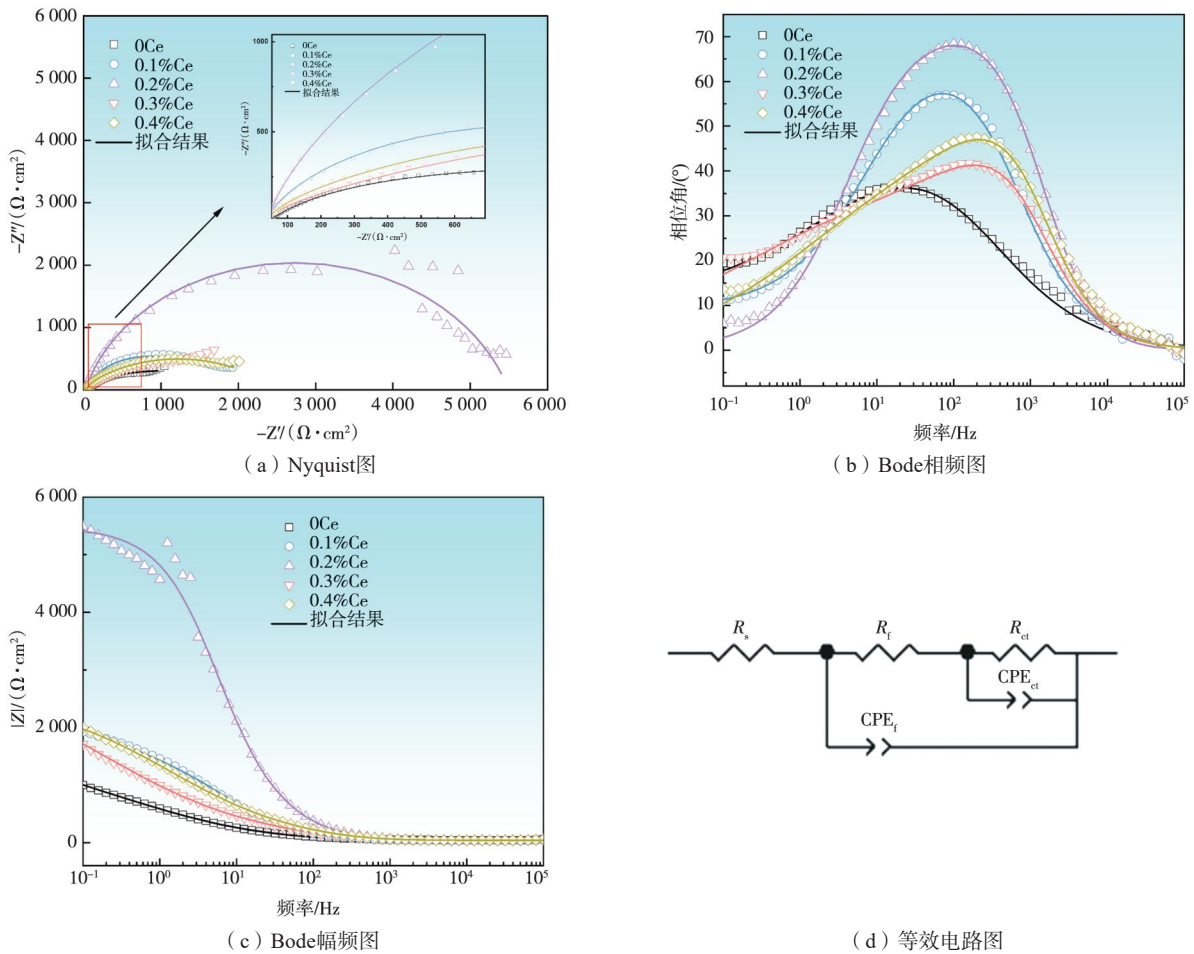


图11 不同Ce含量无氧铜在3.5% NaCl溶液中的Nyquist图、Bode图及等效电路图

Fig. 11 Nyquist, Bode and equivalent circuit diagrams of oxygen-free coppers with different Ce additions in 3.5% NaCl solution

表4 不同Ce含量下无氧铜的EIS拟合参数
Tab. 4 EIS fitting parameters of oxygen-free coppers with different Ce additions

Ce质量分数/%	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{CPE_f}/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$Y_{CPE_{ct}}/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2
0	36.9	1 080	771.9	1 851.9	36.6×10^{-5}	0.85	512.2×10^{-5}	0.56
0.1	30.33	77.77	2 217	2 294.77	1.73×10^{-5}	0.42	12.9×10^{-5}	0.90
0.2	39.53	1231	4 728	5 959	5.89×10^{-6}	0.66	1.47×10^{-5}	0.93
0.3	32.56	5.543	2 876	2 881.543	34×10^{-5}	0.92	6.37×10^{-6}	0.40
0.4	37.13	186.3	2 258	2 444.3	1.15×10^{-5}	0.46	19.7×10^{-5}	0.87

3 结论

通过微观结构表征及性能测试，系统研究了稀土Ce净化无氧铜中Pb杂质的作用机制及Ce添加量（质量分数）对材料性能的影响规律，主要结论如下：

(1) 随着Ce含量增加，无氧铜中Pb含量呈现降低的趋势，Ce的添加可显著细化Pb相尺寸，促使Pb元素由晶界偏聚转变为CePb₃化合物析出。当Ce含量为0.4%

时，Pb的去除率最高，可达68.39%。

(2) 适量添加Ce可有效改善无氧铜的综合性能。当Ce含量为0.3%时，材料抗拉强度与伸长率最优；随Ce含量增加，无氧铜的电导率持续提升；当Ce含量为0.2%时，耐腐蚀性能显著提高，电荷转移电阻较未添加Ce的试样提升约6倍。

参考文献:

- [1] 李湘海, 曹先杰. 无氧铜棒材氧含量及挤压缩尾缺陷控制 [J]. 理化检验 (物理分册), 2016, 52 (10): 729-733.
- [2] 李刚, 肖来荣, 赵小军, 等. 紫杂铜精炼剂的研究现状及进展 [J]. 铸造, 2015, 64 (10): 975-979.
- [3] 师宇. 再生铜熔炼除铅技术研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [4] 熊涛, 陈享珊. 利用哈铜原料上引连铸无氧铜杆的研究 [J]. 中国铸造装备与技术, 2022, 57 (6): 92-95.
- [5] LI Y G, KORZHAVYI P A, SANDSTRÖM R, et al. Impurity effects on the grain boundary cohesion in copper [J]. Physical Review Materials, 2017, 1 (7): 070602.
- [6] XU B, ZHONG H, JIANG T. An investigation of oxygen pressure acid leaching of Gacun complex Cu-Pb bulk concentrate [J]. Rare Metals, 2012, 31: 96-101.
- [7] LIU W, MA B Z, ZHOU Z G, et al. Efficient separation of impurities in scrap copper by sulfurization-vacuum distillation [J]. Vacuum, 2022, 202: 111145.
- [8] WEN X C, GUO L, BAO Q P, et al. Efficient separation of lead and antimony metals from the Pb-Sb alloy by super-gravity technology [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806: 1012-1021.
- [9] SUN Z, ZHANG C S, YAN M F. Microstructure and mechanical properties of M50NiL steel plasma nitrocarburized with and without rare earths addition [J]. Materials & Design, 2014, 55: 128-136.
- [10] MIRZA F A, CHEN D L, LI D J, et al. Effect of rare earth elements on deformation behavior of an extruded Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy during compression [J]. Materials & Design, 2013, 46: 411-418.
- [11] YUAN W H, LIANG Z Y, ZHANG C Y, et al. Effects of La addition on the mechanical properties and thermal-resistant properties of Al-Mg-Si-Zr alloys based on AA6201 [J]. Materials & Design, 2012, 34: 788-792.
- [12] SUBRAMANIAN P R, LAUGHLIN D E. The copper-cerium (Cu-Ce) system [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1988, 9 (3): 322-328.
- [13] HARVEY J P, LEBREUX-DESILETS F, MARCHAND J, et al. On the application of the FactSage thermochemical software and databases in materials science and pyrometallurgy [J]. Processes, 2020, 8 (9): 1156.
- [14] 王自茹. Pb-Te-Ce-Sb合金相图873 K等温截面的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2016.
- [15] BASS J. Deviations from Matthiessen's rule [J]. Advances in Physics, 1972, 21 (91): 431-604.
- [16] 李海红, 张士宏, 陈岩, 等. 稀土精炼紫杂铜组织和性能的研究 [J]. 稀有金属, 2016, 40 (1): 48-56.