

PdW₂₀合金组织与性能研究

尹俊美¹, 郭新民², 申丽琴¹, 黄炳醒¹, 武海军¹, 陈南光¹, 万吉高^{1*}
(1. 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;
2. 山西淮海工业集团有限公司, 山西 长治 046012)

摘要: 研究了3种不同凝固方法制备的精密电阻PdW₂₀合金铸态组织结构, 扫描电镜和电子探针分析表明: 采用特殊凝固方法制备的合金铸锭避免了常规水冷铜模方法制备铸锭出现的穿晶组织和铸锭晶界间存在的微裂纹, 改善了合金的加工性能; 同时避免了定向凝固方法造成的铸锭头尾成分不均匀性的缺陷。讨论了合金短程有序(*K*效应)与组织、性能的关系。

关键词: 金属材料; 精密电阻; PdW₂₀合金; 铸态组织; 特殊凝固; 短程有序(*K*效应)

中图分类号: O521.2⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0020-06

Research on Microstructure and Properties of PdW₂₀ Alloys

YIN Junmei¹, GUO Xinmin², SHEN Linqin¹, HUANG Bingxing¹, WU Haijun¹, CHEN Nanguang¹, WAN Jigao^{1*}
(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. Shanxi Huaihai Industry Group Co. Ltd., Changzhi 046012, Shanxi, China)

Abstract: The cast structures of precision resistor PdW₂₀ alloy prepared using three different solidification methods were studied. The scanning electron microscopy and electron probe microanalyses (EPMA) showed that the workability of PdW₂₀ alloys prepared by the special solidification method was improved. By using the method the trans-crystallization structure and microcracks among grain boundary produced from water-cooled copper mold could be suppressed, and at the same time it could avoid the defects of different composition in ingot head and end prepared by the directional solidification method. The relationship between the structure and properties of PdW₂₀ alloy with the short-range ordering (*K*-effect) was discussed.

Key words: metal materials; precision resistor; PdW₂₀ alloy; cast structure; the special solidification; short-range ordering (*K*-effect)

PdW₂₀合金具有良好的综合性能: 高的电阻率、低的电阻温度系数、高的硬度和强度、良好的耐磨性和抗氧化性, 主要用作精密电位计绕组材料, 被誉为最有前途的贵金属精密电阻材料^[1], 在国外得到广泛应用。

采用常规的凝固方法制备的钯钨合金铸锭加工比较困难, 主要表现在以下三方面: ① 由于W是

高熔点、高硬度、高脆性的金属, 且PdW合金在凝固过程中发生包晶反应, W在Pd中的最大固溶度28%, 1000℃时固溶度降至24%^[2], 铸锭容易出现成分不均匀、气孔等缺陷; ② PdW合金铸锭横向柱状晶特别发达, 从铸锭中心向四周呈放射状生长, 形成了明显的穿晶组织, 具有这种结晶状态的合金铸锭加工性能很极差, 脆、裂、断现象严重; ③ PdW

收稿日期: 2012-10-17

第一作者: 尹俊美, 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属合金材料研发。E-mail: yinjunmei363@163.com

*通讯作者: 万吉高, 男, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属合金、气体传感器研发。E-mail: jgwan@ipm.com.cn

合金在热处理时会发生短程有序转变, 热处理工艺对产品的电阻率、电阻温度系数、力学性能影响很大。我国从 20 世纪 80 年代初期开始研究 PdW₂₀ 合金^[1, 3], 虽能少量地生产 PdW₂₀ 线材产品, 但是大锭子加工工艺始终不稳定, 批量生产困难。

本文从 PdW₂₀ 铸锭组织结构出发, 通过不同凝固方式研究 PdW₂₀ 铸锭结构, 探讨造成 PdW₂₀ 合金锻造开坯容易断裂的原因, 并制备出满足使用要求的 PdW₂₀ 绕组丝材, 实现了稳定及批量生产的目的。

1 实验

1.1 合金制备

原料纯度: Pd \geq 99.99%(质量分数, 下同), W \geq 99.99%, 按合金名义成分 PdW₂₀配料。分别采用3种凝固方法制备 PdW₂₀合金铸锭: 水冷铜模浇铸、定向凝固、特殊方法凝固, 获得不同组织结构的 PdW₂₀合金铸锭。铸锭经过锻造、轧制、多次中间退火、拉拔、最终热处理后制备出 Φ 0.06 mm 的丝材。

1.2 结构分析及性能测试

采用 EPMA-1600 型电子探针分析仪、XL30 ESEM-TMP 扫描电镜和金相分析了 PdW₂₀ 合金铸锭的结晶组织及不同状态下的组织形貌; 依据 GB/T 6148-2005 “精密电阻合金丝电阻温度系数测试方法”和双臂电桥法测试 Φ 0.06 mm 丝材的电阻温度系数和电阻率; 采用硬度及强度测量仪测试合金的硬度和强度。

2 结果与讨论

2.1 PdW₂₀ 合金的铸态组织

图 1 为水冷铜模方法制备的 PdW₂₀ 合金铸锭中心部位的电子探针形貌和金相显微组织, 可见合金铸锭组织为粗大的柱状晶且形成穿晶组织, 并且在晶界处存在较多的微裂纹, 这与以前用电子探针分析仪二次电子成像(Second Electron Image)观察到的现象一致^[4]。这种组织塑性极差, 铸锭开坯时裂纹在晶界处扩张发生脆性断裂, 合金无法加工。

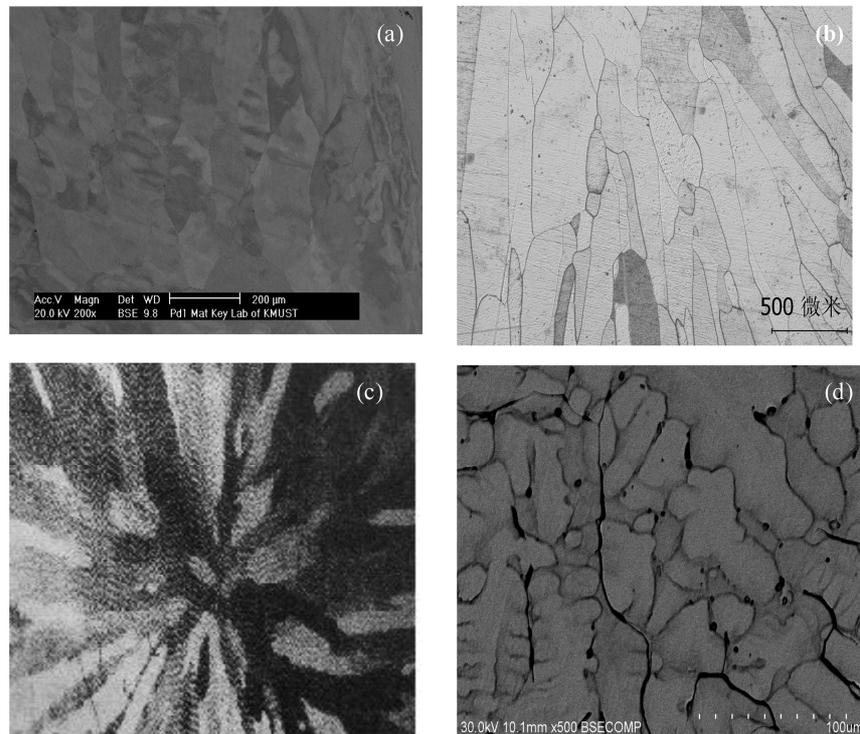


图 1 水冷铜模法制备的 PdW₂₀ 合金铸锭组织

[(a)电子探针形貌; (b)金相形貌; (c)穿晶组织; (d)微裂纹]

Fig.1 The structure of PdW₂₀ alloy ingot prepared by water-cooled copper mold

[(a) EPMA; (b) metallograph; (c) trans-crystallization; (d) microcracks]

图 2 为定向凝固铸制备的 PdW₂₀ 合金铸锭前端、后端组织形貌, 采用钨筒加热, Pd 和 W 原料置于 Al₂O₃ 坩埚内, 铸锭下拉速度 55 μm/s。试验结果表明: 同一个铸锭两端的铸态组织完全不同, 前端为细小的等轴晶粒(a), 后端为粗大的柱状晶(b),

由于合金中两组元 Pd、W 的熔点相差近 1800℃, 定向凝固的铸锭前后两端的化学成分差别太大, 如表 1 所示。这种成分差异必将导致材料性能不均匀, 所以定向凝固不适合像 PdW 这种组成合金的组元熔点相差较大的合金熔炼。

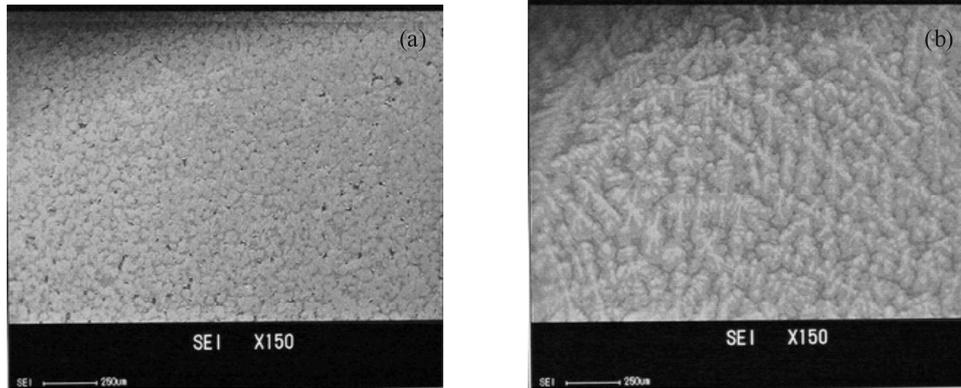


图 2 定性凝固模制备的 PdW₂₀ 合金铸锭组织

[(a)铸锭前端; (b)铸锭后端]

Fig.2 The structure of PdW₂₀ alloy ingot prepared by directional solidification

[(a)ingot head; (b) ingot end]

图 1 定向凝固 PdW₂₀ 合金铸锭成分

Table 1 Composition of PdW₂₀ alloy ingot prepared by directional solidification

取样位置	成分/%	
	Pd	W
锭头	74.60	5.40
锭尾	81.57	18.43

图 3 是作者采用特殊凝固方法制备的 PdW₂₀ 合

金铸锭中心部位的金相组织, 这种方法控制了 PdW₂₀ 合金凝固结晶生长方式, 阻止晶粒形成横向发达的柱状晶甚至穿晶组织, 凝固时产生的收缩及时得到熔液的补充, 得到了无裂纹的致密等轴细小树枝晶的合金铸态组织, 从根源上解决了该合金加工困难的问题。另外合金铸锭两端成分偏差大幅度减低(化学成分分析 Pd 两端成分相差 0.2%), 可通过后续铸锭扩散退火消除小的成分偏析, 以保证合金性能均匀性。

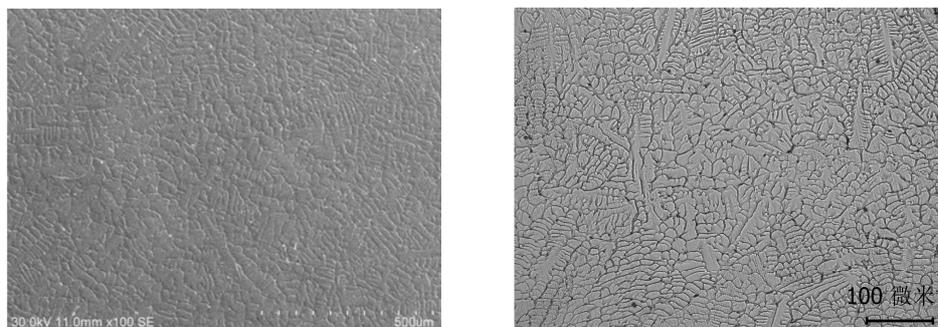


图 3 特殊凝固方法制备的 PdW₂₀ 合金铸锭组织

Fig.3 The structure of PdW₂₀ alloy prepared by the special solidification

2.2 PdW₂₀ 合金的组织与温度变化特性

图 4 为经过 60% 变形量(ϵ)的加工态 $\Phi 0.4$ mm 的丝材在不同温度(T)下, 保温 50 min 并随炉慢冷的退火态金相显微组织。从图 4(a)可见, 加工态样品经过 450℃ 退火后合金组织基本保持了加工纤维组织; 图 4(b)可见经过 750℃ 退火后仍然保持加工纤维组织, 但有少量的再结晶颗粒从加工变形方向纤维状组织边界上开始形核长大; 图 4(c)可见经过

800℃ 退火后合金加工纤维状组织基本消失, 再结晶颗粒细小均匀分布; 图 4(d)可见经过 900℃ 退火后合金加工纤维状组织完全消失, 再结晶颗粒开始长大, 合金组织发生完全再结晶。表明合金的再结晶温度为 900℃, 为消除合金加工硬化现象, 合金在加工制备过程中的再结晶退火温度为 900℃, 保温时间为 50 min。

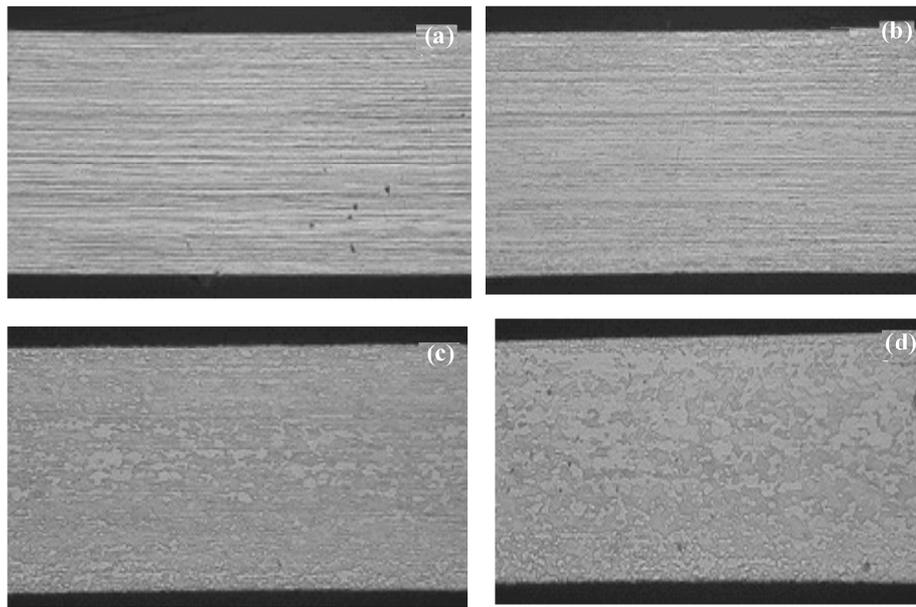


图 4 不同温度下退火的 PdW₂₀ 合金金相组织

Fig.4 Metallographs of PdW₂₀ alloy annealed at different temperatures

[(a)450℃; (b)750℃; (c)800℃; (d)900℃]

2.3 PdW₂₀ 合金的物理性能与温度变化特性

合金的电阻与晶体中点缺陷的密度有关, 点缺陷引起的晶格畸变会使电子产生散射, 提高电阻率, 它的散射作用比位错引起的更为强烈, 即晶体中点缺陷和位错密度增加时合金的电阻率明显增加; 合金的硬度和抗拉强度与晶体中位错密度的密度成正比关系。所以, 一般加工态合金随着退火温度的增加, 晶体中的点缺陷和位错密度明显降低, 从而引起合金的电阻率、硬度和强度的降低。

2.3.1 电阻率、电阻温度系数

图 5 为 $\epsilon=60\%$ 的加工态样品 $\Phi 0.06$ mm 丝材在不同温度下, 保温 50 min 并随炉慢冷退火条件下的电阻率(ρ)、电阻温度系数(α)(0~100℃)变化曲线。从图 5 可看出, 与一般合金随退火温度增加电阻率

降低相反, 合金在 450~800℃ 范围内电阻率随退火温度增加而增加, 在 800℃ 附近急剧升高(增加达 23%), 之后随退火温度增加开始下降。而合金的电阻温度系数随退火温度增加的变化趋势刚好相反。

2.3.2 硬度、抗拉强度

图 6 为 $\epsilon=60\%$ 的加工态样品 $\Phi 0.4$ mm 丝材在不同温度下, 保温 50 min 并随炉慢冷退火条件下硬度(Hv)、抗拉强度(σ_b)变化曲线。从图 6 可看出, 与一般合金硬度随退火温度增加而降低相反, 退火温度在 450~800℃ 范围内硬度随退火温度增加反而增加, 在 800℃ 最大(增加达 16%), 其后随退火温度增加硬度下降。抗拉强度随退火温度的变化趋势跟硬度随退火温度的变化情况基本一致。

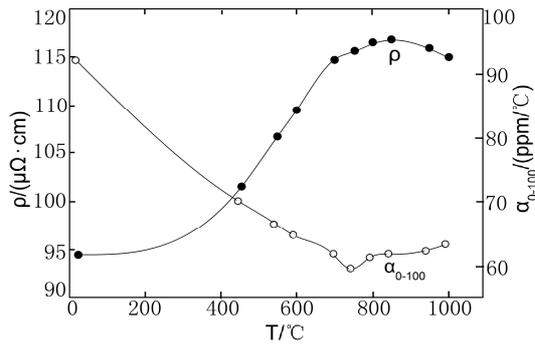


图5 退火温度对 PdW₂₀ 合金的电阻率及电阻温度系数的影响
Fig.5 The relationship between the resistivity and temperature coefficient of PdW₂₀ alloy with temperature of annealing

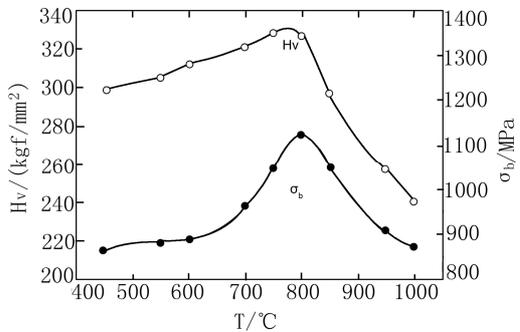


图6 退火温度对 PdW₂₀ 合金的硬度及抗拉强度的影响
Fig.6 Influence of the temperature of annealing on the hardness and intensity of PdW₂₀ alloy

2.4 分析与讨论

2.4.1 铸态组织

PdW₂₀ 合金的制备工艺比较特殊, 国外研究人员对 PdW₂₀ 合金加工困难大的认识前后经历了 40 多年^[6], 我国自 20 世纪 80 年代初期也开始研究 PdW₂₀ 合金, 但是直到 2001 年才生产出 PdW₂₀ 合金 Φ 0.08 mm 的线材。

张书仁^[1]认为 PdW₂₀ 铸锭开坯困难、无法加工的主要原因是普通方法(水冷铜模)制备的铸锭有发达的径向柱状晶甚至穿晶组织, 锻造时裂纹沿柱状晶结合部产生扩展造成铸锭断裂。并且认为 PdW₂₀ 合金只有缓慢冷却消除径向柱状晶后才可以加工, 为此设计出一系列慢冷的型模(如砂型模等), 这种方法虽然能部分抑制径向柱状晶的生长, 改善合金的加工性能, 但是铸锭内部有孔洞或缩孔, 分布于等轴晶或树枝状等轴晶结合部, 成品率仍然很低。

本实验通过扫描电镜和电子探针分析揭示了以前尚未被人们认识的由常规方法制备的 PdW₂₀ 铸锭

微观缺陷: 即在枝晶间或等轴晶结合部存在微裂纹(见图 1(d))。在铸锭锻造轧制开坯时, 微裂纹会迅速扩展, 造成铸锭断裂, 这是长期以来用普通铸造方法或缓慢冷却制备的 PdW₂₀ 合金无法加工或加工工艺极不稳定的主要原因所在。而定向凝固方法由于两端成分偏差较大, 不适合诸如 Pd、W 这类合金组元的熔点、密度相差很大的合金熔炼。

本实验采用特殊凝固方法控制了 PdW₂₀ 合金凝固结晶生长方式, 阻止晶粒形成横向发达的柱状晶甚至穿晶组织, 通过控制合金的冷却速度使凝固时产生的收缩及时得到熔液的补充, 得到了致密的等轴细小树枝晶的合金铸态组织, 从根源上解决了该合金加工困难的问题, 成品率达到 90% 以上。

2.4.2 合金的物理性能与组织变化特性

PdW₂₀ 合金在 450°C 以上退火慢冷过程中出现了性能反常变化: 在一定温度退火后电阻率升高、抗拉强度和硬度提高等, 不少学者^[3, 5-6]认为这是发生了短程有序转变(K 效应)。这是由于退火慢冷过程中由于短程有序的形成, 晶格势场的周期性逐渐被破坏, 从而使电子散射增强, 导致电阻率升高; 退火温度升高, 原子迁移速度增大, 短程有序化变得明显, 晶格势场的周期性破坏也越严重, 电子散射愈大, 合金的电阻率愈高。所以 PdW₂₀ 合金表现为 450°C 温度以上退火慢冷时合金的短程有序化越来越显著, 电阻率迅速升高; 当退火温度升高到 800°C 附近, 短程有序化基本形成, 电阻率达到最大。再继续提高退火温度短程有序化变化不大, 之后在更高的温度退火(如 900°C), 由于合金发生再结晶, 电阻率开始下降。电阻温度系数的变化跟电阻率变化正好相反。

PdW₂₀ 合金的硬度和强度也随退火温度升高而增加, 这也是因为 K 效应形成所引起的。尽管每一个短程有序区很小, 但依然阻碍了合金中的位错运动, 提高了合金的强度和硬度。因此, 短程有序对合金的力学性能也有明显的贡献, 而且与退火条件有关, 在 800°C 附近 K 状态形成最为明显, 合金的硬度和强度达到最大值, 在更高的温度退火, 由于再结晶和晶粒长大, 硬度和强度开始下降。

3 结论

(1) 本实验首次揭示了以前尚未被人们认识的由常规方法制备的 PdW₂₀ 铸锭微观缺陷: 即在枝晶间或等轴晶结合部存在微裂纹, 这是合金无法加工

或加工工艺极不稳定的主要原因所在。而定向凝固方法由于两端成分偏差较大,不适合诸如 Pd、W 这类合金组元的熔点、密度相差很大的合金熔炼。

(2) 采用特殊凝固方法控制 PdW₂₀ 合金凝固结晶生长方式,避免晶粒沿径向过分生长形成发达的柱状晶甚至形成穿晶的可能,通过控制合金的冷却速度使凝固时产生的收缩及时得到熔液的补充,最后制备出了致密的等轴细小晶粒的合金铸态组织,从根源上解决了该合金加工困难的问题,成品率达到 90%以上。

(3) PdW₂₀ 合金在 450℃以上加热慢冷时发生短程有序转变(K 效应),形成了“不均匀固溶体”(超结构),相应地引起电学性能和力学性能的反常变化,即电阻率升高,电阻温度系数降低、硬度和强度升高,在 800℃合金性能达到极限。

(4) PdW₂₀ 合金的短程有序转变对成品性能的提高具有实际意义,即精密线绕电位计绕组用的 PdW₂₀ 合金的优良综合性能就是运用 K 效应获得

的,最终制备出超细 Φ0.06 mm 的 PdW₂₀ 合金丝材,电阻率达到了 116 μΩ·cm(高于之前的文献报道),实现了稳定及批量化生产的目的。

参考文献:

- [1] 张书仁, 刘立余, 徐正芳. PdW₂₀ 合金的制备工艺及其性能研究[J]. 仪表材料, 1982, 13(2): 54.
- [2] 《贵金属加工手册》编写组. 贵金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 180-181.
- [3] 刘立余. PdW₂₀ 合金的 K 效应[J]. 贵金属, 1986, 7(3): 17-21.
- [4] 黄炳醒, 凝固传热对 PdW₂₀ 合金铸锭组织结构的影响[R]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 2002.
- [5] Darling A S. Potentiometer slidewire materials[J]. Platinum Metals Review, 1968, 12(2): 54-61.
- [6] 陈亮维, 黄炳醒, 刘雄, 等. Pd-20W 合金固溶体的结构分析[J]. 贵金属, 2002, 23(2): 33-37.

本刊声明

凡投稿本刊或允许本刊登载的文章,将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群及维普中文科技期刊数据库等全文收录以及本刊授权和合作媒体使用,本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作者向本刊投稿,即视为同意将文章编入以上数据库。

《贵金属》编辑部
2013 年 2 月