铂银合金的组织与性能

赵君辙¹, 尹俊美², 申丽琴^{2*}, 杨丽娟², 万吉高², 武海军² (1. 中国航空工业集团公司 北京长城计量测试技术研究所,北京 100095; 2. 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)

摘 要: 铂银合金是一种性能优异的弹性材料, Pt-25Ag合金窄薄带作为某型号悬丝支承加速度计的 悬丝材料,由于Pt-25Ag合金加工极其困难、性能不稳定,严重影响了加速度计的质量和供货进度。 为解决Pt-25Ag合金加工中存在的问题,通过比较水冷铜模、定向凝固、特殊凝固法3种方法制备的 Pt-25Ag铸锭组织,用特殊凝固方法能够解决Pt-25Ag合金加工困难的技术难题,实现Pt-25Ag窄薄带 悬丝材料的稳定批量生产,满足型号使用要求。

关键词:金属材料;弹性材料;铂银合金;悬丝;有序转变 中图分类号:TG146.3⁺3,TG146.3⁺2 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2013)04-0006-06

Microstructure and Properties of Pt-Ag Alloys

ZHAO Junzhe¹, YIN Junmei², SHEN Liqin^{2*}, YANG Lijuan², WAN Jigao², WU Haijun²
 (1. Beijing Changcheng Institute of Metrology & Measurement, AVIC, Beijing 100095, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Pt-Ag alloy is a kind of elastic material with excellent properties, it's widely used as suspension wire in electrotechnical instrument and accelerometer of inertial navigation system. Pt-25Ag thin strip is used as suspension wire of pendulous accelerometer in some model weapon. Because it's very difficulty to produce Pt-25Ag alloy wire, the property and supply period of accelerometer were affected seriously. In order to solve the technical problem of producing Pt-25Ag alloy, the cast microstructure of Pt-25Ag alloy prepared with water-cooled copper mold, directional solidification and a special solidification method was studied. The producing problem can be solved completely with the special solidification method. By the new method, steady and mass production of Pt-25Ag thin strip suspension was realized, and operating requirement of some model weapon can be satisfied.

Key words: metal material; elastic materials; Pt-Ag alloy; suspension wire; ordering transition

自1956年前苏联成功研制出Pt-20Ag合金、1964 年研制综合性能更好的Pt-25Ag合金以来,Pt-Ag合 金作为一种性能优异的弹性合金备受人们的关注。 由于Pt-Ag合金具有高弹性、高强度、低电阻、无磁 性、低热电势、低弹性后效、耐腐蚀等独特综合性 能,广泛用作精密电表上的张丝、特别是惯性导航 系统用作加速度计的悬丝材料^[1]。被誉为"王牌" 弹性材料,同时也被国内外学者公认的难加工合金 之一,其难加工的原因如下:

(1) 合金两组元Pt和Ag熔点相差近800℃(Pt: 1769℃、Ag: 962℃),且Ag的蒸气压高(1543℃时 Ag的蒸气压为1330 Pa, 1500℃时Pt的蒸气压为 138×10⁻⁵ Pa),合金化时Ag挥发严重,成分难以精确 控制;同时,Pt和Ag的比重相差悬殊,也容易产生 成分偏析。

(2) 合金的固、液相线间隔大,且存在包晶反

收稿日期: 2013-1-10

基金项目; 云南省自然科学基金项目(2010ZC259)。

第一作者:赵君辙,男,高级工程师,研究方向:惯性器件的设计开发、测试设备校准研究。E-mail: junzhe2008@yahoo.com.cn

^{*}通讯作者: 申丽琴, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属合金材料研究开发。E-mail: slq@ipm.com.cn

应,造成晶粒之间成分偏析严重。

(3) Ag在液态时吸气严重,且温度越高吸气越 多,Pt-25Ag合金液相线在1600℃左右,结晶温度范 围大(约400℃),合金熔体里吸收了大量气体,浇铸 成锭时气体难以完全排出,容易造成铸锭内部存在 气孔等缺陷。

(4) 固态合金相变复杂,在740℃时发生有序 转变^[2]。

由于上述几点原因, Pt-Ag合金铸锭开坯、塑形 变形非常困难。我国自20世纪60年代开始研制Pt-Ag 合金^[2-3], 至今仍无法批量稳定生产。为了解决Pt-Ag 合金加工的技术难题, 国内外相关研究单位在Pt-Ag 合金中添加Pd而制成Pt-Pd-Ag三元合金, 据报道Pd 可使Pt-(20~25)Ag合金的结晶温度从400℃减小到 200℃^[4], 成分偏析减少, 加工性能得到改善, 研制 了 Pt-(20~30)Pd-10Ag^[4-5]、 Pt-10Pd-20Ag^[6], 但 Pt-Pd-Ag的综合性能不如Pt-25Ag, 如表1所示。

表1 Pt-25Ag与Pt-Pd-Ag的主要性能对比

Tab.1 Main performance of Pt-25Ag and Pt-Pd-Ag

合金种类		主要性能	
	弹性模量/GPa	剪切模量/GPa	抗拉强度/MPa
Pt-25Ag	190~200	70	≥1900
Pt-Pd-Ag	168~170	52~54	1700~1800

本文从改善Pt-25Ag合金铸锭组织、结构出发, 通过不同凝固方式制备合金铸锭,探讨造成合金开 坯困难的原因,优化制备工艺,实现Pt-25Ag加工性 能良好、可稳定批量生产窄薄带悬丝材料的目的。

1 实验

1.1 合金制备

原料纯度: Pt≥99.99%(质量分数,下同), Ag≥99.99%,考虑熔炼时Ag的挥发,Ag按Pt-25Ag 成分过量0.5%配制。采用高频感应炉、高纯氧化铝 坩埚,抽真空至2×10⁻³ mmHg以上,充高纯Ar至500 mmHg的正压,使熔炼腔体内的压力高于Pt、Ag熔 化时的蒸汽压,避免Ag的严重挥发;待充分均匀化 熔化并冷却后,在调头重熔以保证熔体成分均匀。 分别采用水冷铜模浇铸、定向凝固、特殊方法凝固3 种凝固方法制备Pt-25Ag合金铸锭,获得不同组织结 构的Pt-25Ag合金铸锭。铸锭经过均匀化处理、表面 处理、锻造、拉拔、中间退火、微细丝拉拔、轧制 成0.0075 mm(厚)×0.075 mm(宽)的窄薄带,最后进 行时效处理。

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扫描电镜和金相显微镜分析Pt-25Ag合 金铸锭的结晶组织及不同状态下的组织形貌;依据 GB/T 228.1-2010 金属材料 拉伸试验、ISO 17561-2002 精细陶瓷弹性模量、剪切模量和泊松比试验方 法和GB/T 6400-2007 金属材料、线材和铆钉剪切试 验方法,测试Pt-25Ag合金窄薄带的抗拉强度、弹性 模量、剪切强度等性能。

2 结果与讨论

2.1 合金铸态组织

2.1.1 常规熔炼方法

若采用常规的水冷铜模浇铸, Pt-25Ag合金铸锭 组织为粗大的柱状晶、组织比较疏松、微小气孔较 多、成分偏析严重,如图1所示。





具有这种组织的铸锭加工极其困难,成品内部 缺陷较多,产品成品率不足20%,悬丝使用时经常 出现断丝等质量问题^[7-8]。根据Pt-Ag相图(见图2), 成分偏析是不可避免的,其原因包括:

(1) Pt-25Ag合金在凝固过程中,当温度达到a 点时析出富Pt固溶体α初晶,当温度继续降低到b点 1186℃时发生包晶反应,由杠杆定律可看出,包晶 反应后还有剩余的α相,即合金由α和β组成, EPMA-1600型电子探针分析结果表明,α相主要存 在于柱状晶的主杆上,如图3所示,主杆上Pt含量高 达95.06%(图3的1点),由于Pt、Ag两者的抗腐蚀差 异,富铂的α相呈白色;包晶反应生成的β相则富集 于树枝上,如图3中的黑色部分,图中位置2点的合 金成分为Pt 54.32%,Ag 45.68%。 (2) 温度从a点到b点不同的温度下形成的α相 中Pt含量逐渐减少,包晶反应生成的β相也是一种内 外层成分不均匀的组织,可见,用常规方法制备的 Pt-Ag合金铸态晶粒内外、晶粒之间都存在复杂的包 晶偏析。



图2 Pt-Ag相图 Fig.2 Pt-Ag phase diagram

(3) 由于高温下Ag的挥发、吸气,在凝固过程 中气体不能完全排除,在铸锭中留下微小气孔、疏 松等缺陷,见图3的位置3。同时由初晶α相与液相 发生包晶反应时也出现体积收缩,液体来不及补充 而导致枝晶之间存在微观空隙,虽然采用高温、长 时间的均匀化扩散退火可消除或减少包晶偏析,但 铸锭内的疏松、气孔等缺陷是很难消除。

(4) Pt-25Ag合金在600~740℃发生有序转变, 组织是"β+γ"相,其中γ相是一个可以表示为Pt₃Ag的 中间相,具有有序面心立方型结构的有序相^[4]。 Pt-25Ag合金在这个温区时效,析出γ相使合金硬化 和强化。 可见,采用常规方法制备的Pt-25Ag铸锭组织 十分复杂,存在成分偏析、疏松、气孔等缺陷,且 在低温下容易出现多种高强度的脆性有序相,必然 给合金的加工造成困难。



位置	元素	含量/(wt%)
亚均	Ag	25.37
1 22	Pt	74.63
占1	Ag	4.94
从1	Pt	95.06
占っ	Ag	45.68
只 2	Pt	54.32

图3 水冷铜模制备的Pt-25Ag合金铸锭成分分析 Fig.3 Component of Pt-25Ag alloy ingot prepared with water-cooled copper mold

2.1.2 定向凝固法

此法包括2个主要操作步骤:① 采用高频炉先 将配制的Pt、Ag原料熔化成合金;② 定向凝固: 采用钨筒加热,Al₂O₃坩埚,铸锭下拉速度55 μm/s。 定向结晶铸锭的金相组织如图4所示。



图4 定向凝固Pt-25Ag合金铸锭组织 [(a). 定向凝固铸锭前端(150×); (b). 定向凝固铸锭后端(150×)] Fig.4 Structure of Pt-25Ag alloy ingot prepared with directional solidification [(a). front position, (150×); (b). rear position, (150×)]

由图4可见,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(图4 a),后段为粗大的柱状晶(图4 b)。由于合金中两组元Pt、Ag的熔点相差约800℃,同时Pt的密度是Ag的2倍左右,导致定向凝固的铸锭前后两端的成分差别太大,经化学分析,150g铸锭头、尾端Pt含量分别为77.84%和63.85%。铸锭头、尾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Pt-25Ag这种合金组元熔点、密度相差较大的合金熔炼。

2.1.3 特殊凝固法制备的铸锭

在分析常规熔炼方法的基础上,结合Pt-25Ag 合金的特点,本文设计了一套专用熔炼装置,用该 方法制备铸锭的金相组织如图5所示。

对比图1、图4、图5可看出,用新型熔炼方法制 备的铸锭晶粒大大细化,铸锭两端组织均匀、内部 缺陷减少,经化学分析,铸锭头、尾两端的Pt含量 分别为74.26%和74.14%,可见用本方法制备的铸锭 头、尾两端Pt的成分几乎没有差别,且合金的加工 性大为改善。



图5 特殊方法制备的Pt-25Ag铸锭组织(200×) Fig.5 Structure of Pt-25Ag alloy ingot prepared with special solidification(200×)

用EMPA-1600电子探针分析Pt-25Ag合金铸锭的元素分布,结果如图6。用面扫描分析铸锭横截面Pt、Ag分布情况,从铸锭表面到中心Pt分布均匀,没有明显的成分偏析出现。



图6 Pt-25Ag合金铸锭横截面的电子探针Pt、Ag面扫描的分布 Fig.6 Pt, Ag distribution with EPMA area scanning of Pt-25Ag alloy ingot

2.2 合金性能

采用特殊凝固法制备出的Pt-25Ag合金铸锭开坯时不会出现开裂、断锭的情况,铸锭开坯成功率100%,铸锭采用冷锻开坯,道次变形量5%~8%,总变形量60%左右,经过中间退火、拉拔、轧制等工序

最终加工成0.0075 mm(厚)×0.075 mm(宽)的窄薄带。 2.2.1 抗拉强度与温度变化特性

尺寸为0.0075 mm×0.075 mm的Pt-25Ag窄薄带,经过40 min、不同温度时效处理后的抗拉强度变化如图7所示。





由图7可见,随着温度升高,抗拉强度增大,从 550℃开始急剧变化,在640℃左右达到最大值1937 MPa。这是由于Pt-25Ag在600~740℃范围内发生有 序转变,形成有序结构的中间相y,由于有序结构相 的沉淀强化(硬化)效果,导致抗拉强度、硬度显著 提高;650℃以上由于有序相逐渐减少甚至消失,强 度逐渐降低。这些有序相的结构、成分有待进一步 分析。

图8是尺寸为0.0075 mm×0.075 mm的Pt-25Ag 窄薄带加工态及650℃/40′时效态的拉伸曲线。由图 8可见,2条曲线线性部分的斜率相近,表明两种状 态的弹性模量相同,但是时效后抗拉强度明显提高: 屈服力从0.66 N上升到0.96 N,拉断力从1.09 N上升 到1.24 N。弹性模量为191~207 GPa(国家建筑材料 测试中心测试),剪切强度为730~760 MPa(中科院沈阳金属研究所测试)。



2.2.2 断口形貌分析

采用水冷铜模制备的Pt-25Ag合金铸锭开坯极 其困难,成品率不足10%;定向凝固制备的Pt-25Ag 合金铸锭两端成分、性能相差太大,继续加工成丝 材无实用价值。因此,本文仅对比水冷铜模和特殊 凝固法制备的Pt-25Ag合金悬丝断口形貌。

用Pt-25Ag悬丝制备的加速度计在进行通电测 试后,有时发现悬丝断裂:用水冷铜模制备的 Pt-25Ag合金悬丝断口存在空洞等缺陷,属于悬丝内 缺陷引起的断裂,如图9 a所示;采用特殊凝固方法 制备的Pt-25Ag合金悬丝断口组织均匀、致密,没有 发现气孔等缺陷,属于疲劳断裂,如图9 b所示。



图9 不同方法制备的Pt-25Ag悬丝断口形貌 [a. 水冷铜模 (编号: FAR2007-170); b. 特殊方法(编号: FAR2008-54)] **Fig.9 Fractography of Pt-25Ag produced with different method** [a. water-cooled copper mold (No. FAR2007-170); b. special solidification method (No. FAR2008-54)]

2.2.3 电阻率与温度的变化特性

图10为加工变形量90%、尺寸为Φ0.05 mm的 Pt-25Ag线材经过不同温度时效处理后的电阻率变 化情况。加工态的Pt-25Ag合金的电阻率较大,与其 加工态晶体中的点缺陷、位错密度较大有关,点缺 陷引起的晶格畸变会使电子产生散射,其散射作用 比位错引起的更为强烈,表现为电子移动的势垒更 大,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。随着热处理温度升高,晶体中的点缺 陷和位错密度逐渐降低,从而合金的电阻率降低。



Fig.10 Temperature Influence on resistivity of Pt-25Ag alloy

3 结论

(1) 对比三种凝固方法制备的Pt-25Ag合金铸锭组织:① 常规凝固方法制备的铸锭组织为粗大的柱状晶、组织比较疏松、微小气孔较多、成分偏析严重,这种方法制备的Pt-25Ag合金铸锭无法加工;
② 定向结晶的Pt-25Ag铸锭头、尾成分差别太大,Pt含量相差15%以上,无法满足使用要求;③ 特殊方法制备的Pt-25Ag铸锭组织为晶粒细化、近似等轴晶组织、组织致密,成分偏差小。

(2) 采用特殊凝固方法制备的Pt-25Ag合金,铸 锭开坯成功率达100%,解决了Pt-Ag合金加工困难 的难题,制备出0.0075 mm(厚)×0.075 mm(宽)的窄 薄带,弹性模量达到190 GPa以上。实现了Pt-25Ag 窄薄带悬丝材料的稳定批量生产,满足型号使用的 要求。

(3) Pt-Ag合金在600~740℃温度范围内发生有 序转变,形成有序结构的中间相y,在该温区时效处 理具有明显的沉淀强化(硬化)效果,表现为合金的 拉断力、屈服力、硬度显著提高。

参考文献:

- 一机部仪表材料研究所情报室. 仪器仪表用弹性合金 (下)[J]. 功能材料, 1971(2): 36-43.
- [2] 桂林电器科学研究所. PtAg22合金试制报告[R]. 桂林: 桂林电器科学研究所, 1976, 14-26.
- [3] 冶金部贵金属研究所. 铂银20合金片材试制工艺[R].昆明: 贵金属研究所, 1979, 1-15.
- [4] 张付侯. 高强度低弹性后效张丝材料-铂钯银合金[J].电工合金通讯, 1984(2): 24-32.
- [5] 张付侯. 张丝材料简介[J]. 电工合金通讯, 1975(2): 1-11.
- [6] 贾冠飞, 刘航, 张鸿, 等. Pt-10Pd-20Ag合金感应熔炼和 喷铸成形工艺的研究[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 26-29.
 Jia Guanfei, Liu Hang, Zhang Hong, et al. Study on vacuum induction melting and jet casting process of Pt-10Pd-20Ag alloy[J]. Precious Metals, 2009, 30(3): 26-29.
- [7] 崔奇,张均红,刘德林.加速度计悬丝断裂分析[J]. 失效分析与预防, 2010, 5(1): 52-55.
 Cui Qi, Zhang Junhong, Liu Delin. Fracture analysis of suspension wire accelerometer[J]. Failure Analysis and Prevention, 2010, 5(1): 52-55.
- [8] 刘爱国,张红波,刘德林,等.加速度计悬丝断裂失效
 分析及工艺控制[J].失效分析与预防,2012,7(2):
 118-121.

Liu Aiguo, Zhang Hongbo, Liu Delin, et al. Failure analysis and processing control of accelerometer[J]. Failure Analysis and Prevention, 2012, 7(2): 118-121.

[9] 宁远涛,杨正芬,文飞. 铂[M]. 北京:冶金工业出版社, 2010.