

钯铁合金有序化转变与性能研究

尹俊美, 万吉高, 黄炳醒, 廖微, 武海军, 杨丽娟, 申丽琴*
(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: 采用特制的冷却结晶器制备出了细小等轴晶的钯铁合金铸锭, 利用差热分析研究了钯铁合金的有序化转变规律, 以及有序化转变对合金电学性能的影响, 结果表明, Fe 含量为 15%~25% 的 PdFe 合金中存在 Pd₃Fe 有序相, 合金在 750~850℃ 范围内发生有序相转变, 保温 9 h 有序化转变基本完成, $\Phi 0.02$ mm 的 Pd₃Fe 有序相合金细丝的电阻温度系数高达 $(6150\sim 7650)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。
关键词: 金属材料; 钯铁合金; 有序化转变; Pd₃Fe 有序相; 电阻温度系数; 气敏元件
中图分类号: TG146.3⁺6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)01-0043-05

Research on Orderly Transition and Properties of Pd-Fe Alloys

YIN Junmei, WAN Jigao, HUANG Bingxing, LIAO Wei, WU Haijun, Yang Lijuan, SHEN Liqin*
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The Pd-Fe alloy ingot with fine and equiaxed grains was prepared using the special solidification method. The orderly transition rules of PdFe alloy with different compositions were studied by differential thermal analysis. The relationship between the orderly transition and electrical properties of PdFe alloy was also studied. There was Pd₃Fe ordered phase transition in the PdFe alloys with 15%~25% Fe and at 750~850℃ for 9 hours. The fine wire of 0.02 mm in diameter of Pd₃Fe ordered phase has high temperature coefficient of resistance $(6150\sim 7650)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Key words: metal materials; Pd-Fe alloy; orderly transition; Pd₃Fe ordered phase; temperature coefficient of resistance; gas sensor

在贵金属材料中, 铂的电阻温度系数最大 ($3927\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), 物理化学性能最稳定, 铂丝首选作为气敏元件的线圈材料, 但是铂电阻率偏小, 为提高敏感元件的灵敏度, 通常只能使用线径非常小的铂细丝, 细小而软的铂丝给元件的制作带来很大的困难^[1]。通常, 贵金属元素固溶合金化后电阻率升高、电阻温度系数下降, 然而 Pd₃Fe 相合金则相反, 这与钯铁合金形成有序相 Pd₃Fe 结构密切相关。

Pd₃Fe 有序相结构的钯铁合金具有良好的综合性能: 超高的电阻温度系数 ($7650\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、高的电阻率、良好的抗氧化性和耐腐蚀性能, 可用作接触

燃烧型和热线型气敏元件的线圈材料, 代替目前普遍采用的高纯铂丝, 不仅降低了传感器成本, 而且也可提高其灵敏度(特别是可以用来检测低浓度 CO 等气体)。英国^[2]和日本^[3-4]已用具有 Pd₃Fe 有序相的 PdFe 合金超细丝制备出高灵敏度的接触燃烧型 CO 敏感元件。

本文采用特制的冷却结晶器熔炼出了具有细小等轴晶粒的钯铁合金铸锭, 经过锻造、轧制、拉拔、热处理, 制备出直径为 $\Phi 0.02$ mm 丝材。采用差热分析(DTA)确定钯铁合金发生固态有序转变的成分和温度范围, 最后研究了有序化转变温度及时间对

收稿日期: 2013-10-21

基金项目: 云南省自然科学基金(2010ZC259)。

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: 申丽琴, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属合金材料研发。E-mail: slq@ipm.com.cn

PdFe 合金电阻率、电阻温度系数的影响。

1 实验

1.1 合金制备

原料纯度: Pd \geq 99.99%(质量分数, 下同), Fe \geq 99.999%, 按合金名义成分 PdFe (10%~40%)配料, 分别配置了 PdFe10、PdFe15、PdFe25、PdFe30 和 PdFe40 五种成分的钯铁合金。

采用常规方法和特制的冷却结晶器分别制备钯铁合金铸锭, 经过锻造、轧制、多次中间退火、拉拔、最终热处理后制备出 Φ 0.02 mm 的丝材。

1.2 结构分析及性能测试

采用 XL30ESEM-TMP 扫描电镜和金相分析钯铁合金铸锭的结晶组织; 采用 NETZSCH5 差热-热重分析仪分析不同成分钯铁合金样品的固态结构转变(有序化转变); 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 0.02 mm 丝材的电阻温度系数($\alpha_{0-100^\circ\text{C}}$)和电阻率(ρ)。

2 结果与讨论

2.1 钯铁合金铸态组织

图 1 为常规冷却方法制备的 PdFe 合金铸锭组织形貌。从图 1 可见, 铸锭的结晶组织为粗大的柱状晶, 并且贯穿心部, 这种组织的铸锭塑性极差, 无法进行变形加工。

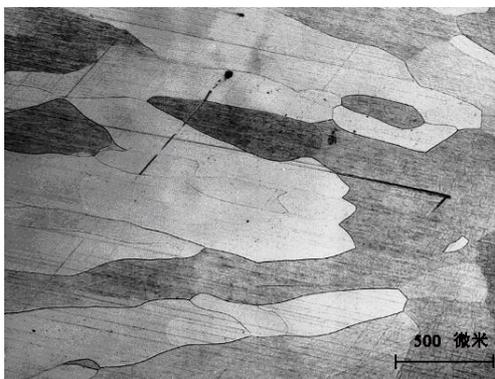


图 1 PdFe25 合金的铸态组织 (500 \times)

Fig.1 Metallograph of PdFe25 alloy ingot (500 \times)

图 2 为特制的冷却结晶器得到的钯铁铸锭全样

和心部的组织形貌。由图 2 可见, 采用特制的结晶冷却器阻止了合金凝固时晶粒的横向生长, 避免出现贯穿心部的粗大柱状晶, 通过控制合金的冷却速度及冷却方向, 得到了细小、等轴的边部和心部的等轴晶, 从根源上解决了该合金加工困难的问题, 最终制备出了 Φ 0.02 mm 的钯铁合金丝。

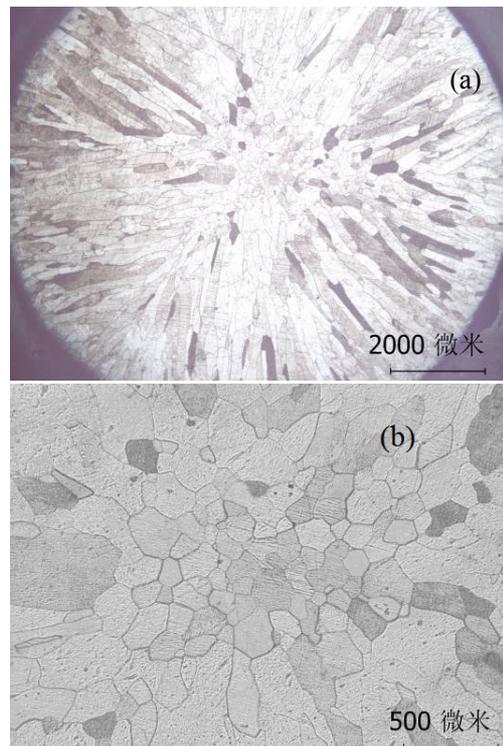


图 2 PdFe25 合金的铸态组织

[(a) 铸锭; (b) 心部组织]

Fig.2 Metallographs of PdFe25 alloy ingot

[(a) The cross section of the ingot; (b) The center of the ingot]

2.2 钯铁合金有序化转变规律

图 3 为不同成分钯铁(PdFe10、PdFe15、PdFe25、PdFe30 和 PdFe40)合金样品的差热分析曲线。从图 3 (a)可看出, PdFe10 合金没有出现固态有序转变吸热峰, 只有熔化吸热峰, 熔点为 1404~1418 $^\circ\text{C}$; 从图 3 (b)可见 PdFe15 合金在温度约为 790 $^\circ\text{C}$ 附近出现明显吸热峰, 即固态有序转变, 合金熔点为 1350~1353 $^\circ\text{C}$; 从图 3 (c)可见 PdFe25 合金固态有序转变温度约为 846 $^\circ\text{C}$, 合金熔点为 1284~1393 $^\circ\text{C}$; 从图 3 (d)可见 PdFe30 合金没有出现固态有序转变吸热峰, 只有熔化吸热峰, 熔点为 1430 ~1454 $^\circ\text{C}$; 从图 3 (e)可见 PdFe40 合金也没有出现固态有序转变吸热峰, 只有熔化吸热峰, 熔点为 1380~1427 $^\circ\text{C}$ 。

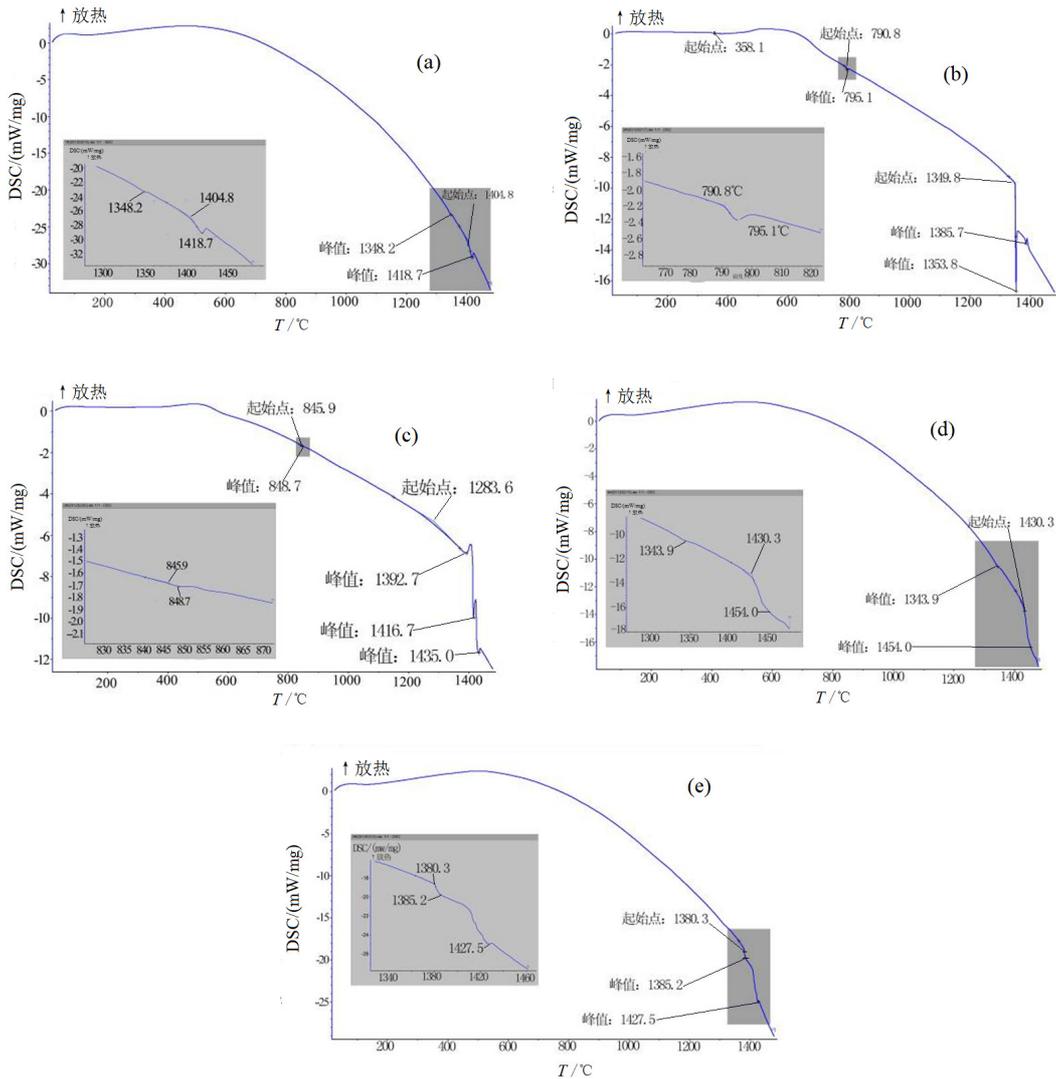


图 3 不同成分钯铁合金的差热分析曲线

Fig.3 Differential thermal analysis curve of PdFe alloy with different composition

[(a) PdFe10; (b) PdFe15; (c) PdFe25; (d) PdFe30; (e) PdFe40]

由此可见，在所研究的 5 种成分的 PdFe 合金中，存在有序相转变的合金成分范围为：Fe 含量为 15%~25%，Pd 为余量；PdFe 合金中存在有序相转变的合金温度范围：750~850℃左右。另外，在钯铁有序化合金中，有序相的转变温度随着合金中 Fe 含量增加而提高。通过钯铁合金差热分析曲线确定的 PdFe 二元合金中的 Pd₃Fe 有序化转变成分和温度范围跟报道的 Pd-Fe 二元合金相图^[5]基本接近。

2.3 钯铁合金有序化转变温度及时间对电阻率、电阻温度系数的影响

2.3.1 有序化转变温度对合金电学性能的影响

图 4 是 $\Phi 0.02$ mm 的 PdFe15 和 PdFe25 合金丝在相同保温时间(3 h)下，不同有序化转变温度(T)条

件下合金的电阻率、电阻温度系数变化曲线。从图 4 (a)可看出 PdFe15 合金的电阻率随着有序化热处理温度的升高明显降低，在 750℃附近合金的电阻率最低为 36.8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，之后随着热处理温度的继续升高合金的电阻率开始增加；PdFe25 合金的电阻率随有序化热处理温度的变化趋势跟 PdFe15 合金大致相同，在 800℃附近合金的电阻率最低为 32.4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。从图 4 (b)可知 PdFe15 合金的电阻温度系数随着有序化温度的升高明显增加，在 750℃附近合金的电阻温度系数最高为 6070 $\times 10^{-6}/\text{℃}$ ，之后随着热处理温度的继续升高，合金的电阻温度系数开始下降；PdFe25 合金的电阻温度系数随着有序化温度的变化趋势也跟 PdFe15 合金大致相同，在 800℃

附近合金的电阻温度系数最高为 $7400 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

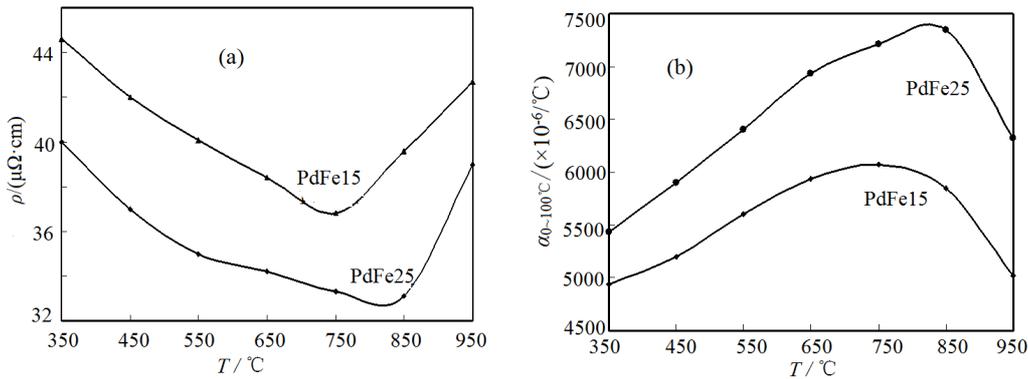


图 4 不同有序化处理温度对 PdFe15 和 PdFe25 合金电阻率及电阻温度系数的影响

[(a) 电阻率; (b) 电阻温度系数]

Fig.4 Resistivity and temperature coefficient of resistance for PdFe15 and PdFe25 alloys versus temperature of order processing

[(a) resistivity; (b) temperature coefficient]

随着钯铁合金的有序化热处理温度升高, 合金的有序化转变程度增强, 合金的原子间相互作用加强, 晶体的离子电场更加对称, 使合金的残留电阻减小, 表现为合金的电阻率降低、电阻温度系数增加, 这在图 4 中可以明显看出, 这也是有序化合金电学性能变化的突出表征。有序化使 Pd-Fe 合金的电阻率在有序相成分区域内急剧降低, 电阻温度

系数急剧增加。

2.3.2 有序化转变时间对 PdFe 合金电阻率、电阻温度系数的影响

图 5 为 $\phi 0.02$ mm 的 PdFe15 合金在 750 $^{\circ}\text{C}$ 和 PdFe25 合金在 800 $^{\circ}\text{C}$ 有序化转变时, 不同热处理时间(t)条件下合金的电阻率、电阻温度系数变化曲线。

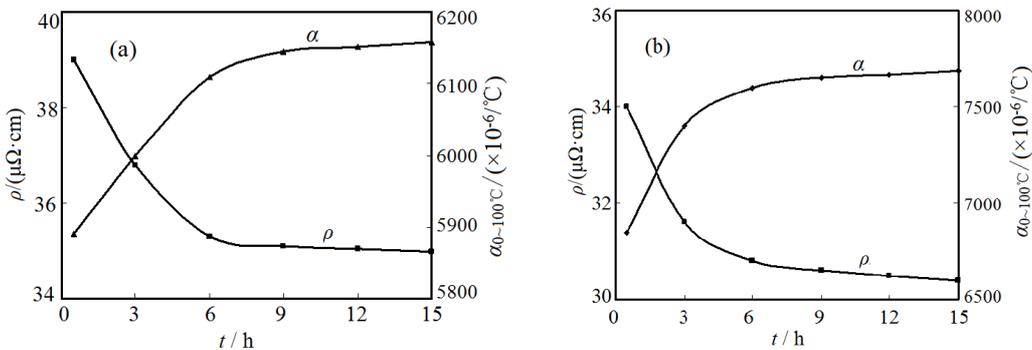


图 5 不同有序化转变时间对 PdFe15(a)和 PdFe25(b)合金电阻率及电阻温度系数的影响

Fig.5 Resistivity and temperature coefficient of resistance for PdFe15 (a) and PdFe25 (b) alloy versus time of order processing

从图 5 (a)可看出 PdFe15 合金的电阻率随着热处理时间的增加急剧降低至 $35 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 当热处理时间超过 9 h 以后, 变化趋缓, 电阻率基本不变; 而该合金的电阻温度系数随着热处理时间的增加而急剧升高至 $6150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 当处理时间超过 9 h 以后基本保持不变; 从图 5 (b)可看出 PdFe25 合金的电阻率和电阻温度系数随着热处理时间的变化趋势与 PdFe15 基本一致, 当处理时间超过 9 h 以后, PdFe25 合金电阻率急剧降低至 $30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 电阻温度系数急

剧增加到 $7650 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 以后随着热处理时间增加变化趋缓, 基本保持不变。

由图 5 还可以看出, 具有 Pd3Fe 有序相转变的钯铁合金在有序化转变温度下, 随着有序化转变时间的增加, 合金的有序化转变程度也明显增强, 表现为合金电阻率明显降低、电阻温度系数明显增加, 当合金的有序化转变基本完成后, 合金的性能随着保温时间的继续增加基本保持不变。

综合图 3~5, 为获得超高电阻温度系数, 有序

化热处理温度范围在 750~850℃时, PdFe15 和 PdFe25 合金可获得 Pd3Fe 有序相。

3 结论

(1) 采用特制的冷却结晶器, 控制钯铁合金熔炼过程中的凝固结晶生长方式, 避免晶粒沿径向过分生长形成发达的柱状晶, 最后制备出了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。

(2) 在所研究的 5 种成分的 PdFe 合金中发生有序化转变的成分为: Fe 含量 15%~25%, Pd 为余量; 有序化热处理温度范围为 750~850℃。在钯铁有序化合金中有序相的转变温度随着合金中 Fe 含量的增加而提高。

(3) 钯铁有序化合金获得较佳电学性能的有序化转变热处理工艺参数: PdFe15 合金在 750℃热处理 9 h, PdFe25 合金在 800℃热处理 9 h, 合金的有序化转变基本完成, 合金电阻率最低, 电阻温度系

数最大。

(4) 本实验研制的 $\Phi 0.02$ mm 的 Pd3Fe 有序相 (PdFe15 和 PdFe25 合金)合金细丝的电阻率为 30~35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 电阻温度系数为 $(6150\sim 7650)\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 其电阻温度系数是贵金属合金中最高的。

参考文献:

- [1] 黎鼎鑫, 张永俐, 袁弘鸣. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991: 27.
- [2] Yoshio Ono, Masami Numata. Contact combustion type carbon monoxide sensor: UK, 2270762[P].1994-03-23.
- [3] Sugai Takashi, Takahashi Ikuo. Manufacture on contact combustion type CO gas sensor: JP, 1996-15204[P]. 1996-01-19.
- [4] Yoshio Ono. Contact combustion type CO gas sensor and its manufacture: JP, 1992-140656[P]. 1992-05-14.
- [5] Okamoto H. Phase Diagrams of Binary Iron Alloys[M]. Park: ASM International, 1993: 341-349.

《2013 贵金属蓝皮书》简讯

2013 年, 是中国经济的发展速度和发展质量优化平衡的重要转折点。贵金属与提高经济发展质量密切相关, 在人类幸福生活、美好环境、科技进步及经济发展等整个社会发展中发挥着越来越重要的作用。中国作为全球经济最重要的主体和国际化市场之一, 贵金属产业经过半个多世纪的努力、近十年的快速发展, 已经形成一定的规模和布局, 为中国经济和全球经济做出了重要贡献。

围绕截至 2012 年中国贵金属工业发展、工业结构、材料与产品的工业技术以及相关政策, 在学习和研究国内外相关信息的基础上, 由昆明贵金属研究所信息情报研究室编写的《2013 贵金属蓝皮书》于 2013 年 11 月 22 日在中国有色金属学会贵金属学术委员会 (CPMC) 主办的“2013 年中国贵金属研讨会”上进行了公开发布。

2013 年《贵金属蓝皮书》共分 4 篇: 贵金属工业史、贵金属工业结构、贵金属工业技术和贵金属相关政策, 系统介绍了贵金属工业可持续发展的各要素。《贵金属蓝皮书》旨在与贵金属同行及相关技术、经济、金融、管理等人士, 围绕贵金属工业的可持续发展目标, 共同探索、培育贵金属领域发展的核心支撑要素与良好文化环境。

现面向行业公开发售《2013 贵金属蓝皮书》。详细联系信息为:

发行单位: 昆明贵金属研究所 信息情报研究室

报告页数: 49 页

送达方式: 特快专递 EMS

报告价格: ¥4800.00, 纸质版

联系电话: 0871-68328176, 0871-68328610, 13759518426

传 真: 0871-68328605

邮 箱: kipm_iio@ipm.com.cn