

金钯铁合金的 K 状态研究

柴 园, 武海军, 马丽华, 张健康, 李 强, 柳 青, 戴 华*

(昆明贵金属研究所, 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: K 状态是一种特殊的有序化转变, 其形成会影响合金的力学性能和电学性能。Au-35Pd-8Fe 合金在高温时为单相固溶体, 热处理时会发生原子重排形成偏聚。采用硬度、XRD、热电阻等检测方法对 Au-35Pd-8Fe 合金固溶态和时效态进行分析。结果表明, 该成分合金存在 K 状态, K 状态转变温度范围为 450~500℃, 在该温度范围内合金电阻迅速升高并达到峰值。

关键词: 金属材料; K 状态; 金钯铁合金; 热电阻; 原子偏聚

中图分类号: TG111.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)04-0030-04

Study on the K-state of Au-Pd-Fe alloy

CHAI Yuan, WU Haijun, MA Lihua, ZHANG Jiankang, LI Qiang, LIU Qing, DAI Hua*

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: K-state is a special kind of order transformation. It will affect mechanical and electrical properties of a metal alloy. Au-35Pd-8Fe alloy is in a state of single-phase solid solution at a high temperature, and the segregation is produced due to the atomic rearrangement when the alloy undergoes heat treatment. A series of tests including hardness, XRD and thermal resistance were performed to analyze Au-35Pd-8Fe alloy in a solution state and in an aging state. The results show that the alloy after aging treatment exists in K-state. The temperature required for the K-state transition is from 450 to 500℃. In this temperature range, the heat resistance of the alloy rises rapidly and will reach the peak value.

Key words: metal materials; K-state; Au-Pd-Fe alloy; thermal resistance; segregation of atoms

1951 年 Thomas^[1]通过研究 Ni-Cr 合金时发现合金在回火过程中电阻出现反常升高, 并将此现象命名为 K 状态。自 K 状态提出后, 国内外学者对这一状态进行了一系列研究, 研究表明 K 状态形成过程是一种扩散过程, 在单相系中扩散, 形成与初状态不同的原子排列, 是一种无析出相的变化, 对合金的性能产生较大的影响^[2-3]。美国首次提出金钯铁合金, 该合金具有高的电阻率、低的温度系数等优异的性能, 这些优异的性能使得金钯铁合金成为一种新型的高阻合金材料。Wise^[4]提出金钯铁合金可能

具有一种特殊的固态相变即有序化转变, 但没有给出相关证明。王永能等^[5]通过结构分析和组织分析等手段证明 Au-48Pd-10Fe 合金存在有序转变否定 K 状态为改变合金性能的原因。万吉高等^[6]通过对 Au-50Pd-11Fe-1Al 的研究发现在该成分范围合金电阻率出现反常变化的原因为合金中形成 K 状态。

金、钯和铁均为面心立方金属, 由于具有相同的晶体结构和接近的原子大小, 金钯铁合金在高温为单相固溶体, 低温时原子排列会发生变化, 影响合金的力学性能和电学性能。本文通过电学性能和

收稿日期: 2017-03-31

基金项目: 云南省科技创新人才计划项目(2015HC034)、云南省应用基础研究重大项目(2016FC006)、国家自然科学基金(U1202273, 51501075)、云南省院所技术开发专项(2014DC018)。

第一作者: 柴 园, 女, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属精密合金。E-mail: 1436106672@qq.com

*通讯作者: 戴 华, 女, 博士研究生, 工程师, 研究方向: 贵金属精密合金。E-mail: Daihua@ipm.com.cn

力学性能测试及 X 射线衍射(XRD)分析来研究 Au-35Pd-8Fe 合金性能的改变原因是否为 K 状态。

1 实验

实验所用合金成分(质量百分比,下同)为 Au-35Pd-8Fe,原料采用纯金(99.99%)、纯钯(99.99%)。按照所需成分配比,使用真空高频感应熔炼炉熔炼和浇注铸锭。铸锭经过均匀化处理。后续加工分为两部分:一部分经冷轧为厚度 0.32 mm 的片材,另一部分通过轧制、中间退火、拉拔至直径为 0.08 mm 的细丝材。

采用显微维氏硬度测试仪(日本津岛 HMV-FA2),每个数据点取 4 个测量硬度的平均值,并绘制硬度温度曲线。测量不同温度下的电阻,绘制电阻比-温度曲线。XRD 分析(日本理学 SamrtLab 9 kW)采用 Cu K α 辐射, Ni 滤片,管电压 440 kV,管电流 150 mA。采用扫描电子显微镜(日本日立 S-3400N)进行 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 Au-Pd-Fe 合金固溶试样的 SEM 和 XRD

为了消除样品的残余应力、使各组元充分固溶,实验对片材和丝材试样采用高温木炭保护进行固溶处理,冷却方式为水淬^[7-8]。并对固溶试样进行 SEM 分析和 XRD 测试,结果如图 1、2 所示。

由图 1 可以看出 Au-35Pd-8Fe 合金为树枝晶组织,晶内晶界均无析出相。图 2 出现钯的衍射峰,并没出现其他元素的衍射峰,衍射结果说明合金固溶态为面心立方结构的单相固溶体。综合 SEM 分析和 XRD 测试, Au-35Pd-8Fe 在 960℃ 保温 3 h 固溶充分。根据经典合金化理论^[9-10],原子半径差和电负性等因素影响元素在基体中的溶解度,钯与铁、金的原子半径差分别为 9.75、4.87,电负性差分别为 0.4、0.2,加之钯、铁、金元素均具有相似的面心立方结构,使得三者形成的合金在高温下均为连续固溶体。XRD 和 SEM 的测试结果符合此理论分析。金钯铁合金在高温时可以充分固溶,为后续时效时原子扩散提供动力基础。

2.2 Au-Pd-Fe 合金的时效硬化特性

固溶处理后,对合金进行不同温度相同保温时间时效,保温时间为 3 h,测定合金硬度随时效温度变化的变化,结果如图 3 所示。

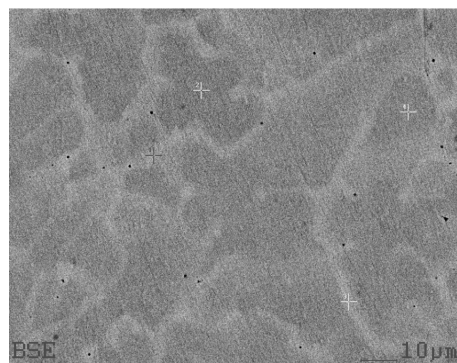


图 1 Au-35Pd-8Fe 合金固溶态扫描图像

Fig.1 SEM image of Au-35Pd-8Fe in the solid solution state

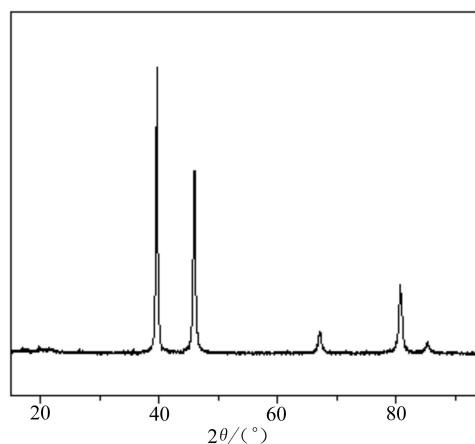


图 2 Au-35Pd-8Fe 合金固溶态 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of Au-35Pd-8Fe in the solid solution state

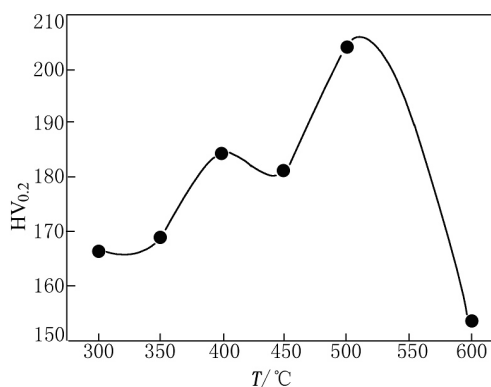


图 3 Au-35Pd-8Fe 合金在不同温度时效(3 h)的硬度

Fig.3 Hardness of Au-35Pd-8Fe alloy aged (3 h) at different temperatures

由图 3 可以看出合金的硬度随着温度的上升总体呈现出先上升后下降的趋势。在 400~450℃ 范围内,随着温度的上升硬度出现略微下降;温度高于 450℃,硬度又呈现出随温度的上升而上升的趋势;500℃ 以后继续升温硬度下降。

2.3 Au-Pd-Fe 合金时效态 XRD

为了进一步分析不同温度对时效的影响, 对不同温度下时效的样品进行 XRD 分析, 结果如图 4 所示。对不同温度时效的合金衍射峰进行精修并计算出合金的晶格常数, 结果如图 5 所示。

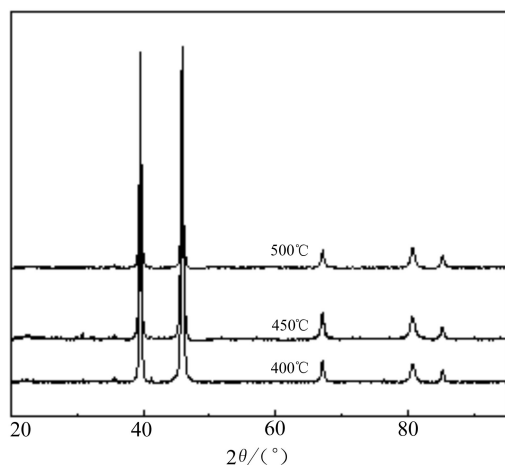


图 4 Au-Pd-Fe 合金在不同温度下时效(3 h)的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of Au-Pd-Fe alloy aged (3 h)
at different temperatures

由图 4 可以看出合金在不同温度时效下, 依旧为面心立方结构的单相固溶体, 除了衍射峰的强度有所变化, 没有出现新的衍射峰, 没有产生新的相。

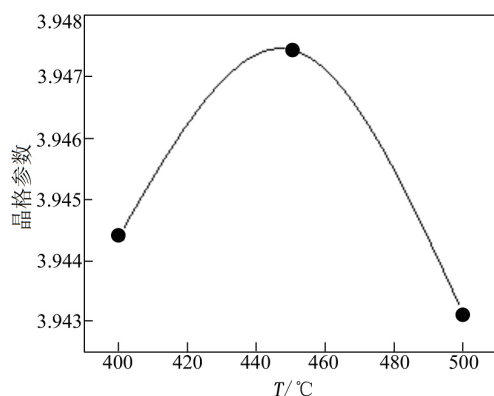


图 5 Au-Pd-Fe 合金在不同温度下时效(3 h)的晶格常数
Fig.5 Lattice parameters of Au-Pd-Fe alloy aged (3 h)
at different temperatures

由图 5 可见, 随着温度上升, 合金的晶格常数开始增加, 450°C 达到峰值, 随后继续增加温度, 合金的晶格常数出现下降。文献[11]报道, 合金形成 K 状态时晶格常数出现下降, 本实验结果与之相符。

2.4 Au-Pd-Fe 合金的电阻比

电阻异常变化是 K 状态合金最典型的性能特点, 对金钯铁合金 $\Phi 0.08$ mm 丝材固溶处理后, 以氩气为保护气氛, 以 50 V 升温电压连续升温, 进行电阻测试, 结果如图 6 所示。

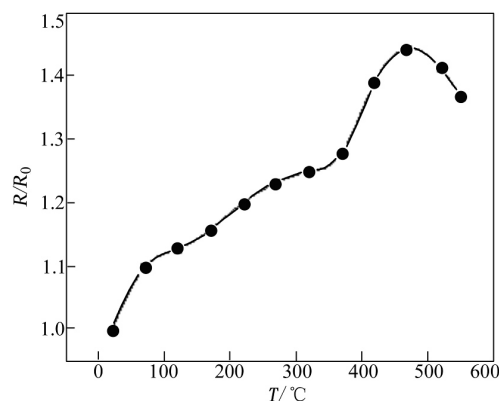


图 6 Au-Pd-Fe 合金在不同温度下的电阻比
Fig.6 Resistance ratio of Au-Pd-Fe alloy
at different temperatures

由图 6 可见, 合金的电阻比在 400~500°C 随温度升高而急剧上升, 电阻增加 50%; 高于 500°C 后, 电阻比随升温呈下降趋势。金钯铁合金的这种电阻比温度曲线类似于 Pd-W 合金等。这种电阻温度曲线在一定温度区间内呈现的现象与相关文献提到的现象类似, 这种电阻反常变化是由 K 状态引起^[12-13]。温度高于 500°C 时, 由于温度过高合金的 K 状态形成遭到破坏, 电阻比呈现下降趋势。

2.5 Au-Pd-Fe 合金的 K 状态分析

对比固溶态和时效态的 XRD 曲线, 发现在时效过程中并未出现新的衍射峰, 只是峰的强度发生变化。该成分合金在低温时效时并未出现有序相, 而合金的硬度和电阻发生明显变化, 材料的组织决定性能, 说明合金微观组织发生变化导致性能出现差异。K 效应是与析出相无关的合金内扩散过程, 将产生一种新的原子排列, 引起电阻等性能的变化。

对比图 4 和图 5 可见, 随着温度的上升, 合金各粒子振动加强, 振动时各粒子之间的平均距离发生变化。粒子扩散变得更加容易, 扩散速度加快, 也使合金的晶格参数呈现上升趋势。在 450~500°C 范围内, 各粒子在小范围内偏聚, 使合金体系趋于稳定, 点阵常数出现下降。在升温过程中粒子的振动加强, 对电子的衍射也进一步加强, 400~500°C 各粒子在微小范围内形成偏聚, 合金的电阻比随着

温度的增加而上升,该现象即为K效应。随后再继续增加温度,偏聚将溶解、消散,合金的电阻比也出现下降(图6)。

图3中合金的硬度在450℃出现下降,其原因是由于金钯铁合金在450℃出现K状态,部分粒子出现偏聚。一方面粒子偏聚减少了合金基体的固溶度减弱了固溶强化的作用使合金的硬度下降,另一方面粒子形成偏聚,钉扎位错的粒子减少,位错更易发生滑移、攀移,使得合金的硬度下降。两方面原因综合作用下合金的硬度表现为下降趋势,随后继续升温金钯铁合金的K状态遭到破坏,偏聚原子消散,温度的升高增加了原子的固溶度,加强了固溶强化的效果,故合金的硬度出现上升。

3 结论

1) Au-35Pd-8Fe合金在高温时为面心立方的固溶体,低温(450~500℃)时发生固态相变,进行K效应转变。

2) Au-35Pd-8Fe合金的K状态是一种特殊的有序化转变,并未析出有序相,XRD分析结果依旧为面心立方结构的单相固溶体。但合金的晶格常数出现下降。

3) K效应转变温度范围为450~500℃。K状态转变时合金的硬度出现略微下降,电阻比出现急剧上升。

参考文献:

- [1] THOMAS H. Über Widerstandslegierungen[J]. Zeitschrift für physik, 1951, 129(2): 219-232.
- [2] WILLEY R J. Formation of the K-state in a Ni-Fe-Mo-Cu alloy[J]. Journal of materials science, 1978, 13(4): 871-875.
- [3] AVAZOV Y A, BOL'SHANINA M A, SUKHOVAROV V F. The K state and carbide deposition in N36Kh11 steel[J]. Soviet physics journal, 1967, 10(2): 57-61.
- [4] WISE E M. Gold: recovery, properties, and applications [M]. New York and London: D. van Nostrand Company, 1964.
- [5] 王永能, 李德辉. 金钯铁结构与物理性能的关系[J]. 贵金属, 1980, 1(2): 45-56.
WANG Y N, LI D H. The relationship of structure and physical properties of Au-Pd-Fe[J]. Precious metals, 1980, 1(2): 45-56.
- [6] 万吉高, 尹俊美, 武海军, 等. 加工性能优良的金钯铁铝合金[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 32-36.
WAN J G, YIN J M, WU H J, et al. Au-Pd-Fe-Al alloy with high specific electrical resistance and good processing performances[J]. Precious metals, 2010, 31(4): 32-36.
- [7] 崔忠圻. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
CUI Z Q. Metallography and heat treatment[M]. Beijing: China Machine Press, 2007.
- [8] 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.
LI D X, ZHANG Y L, YUAN H M. Precious metal material science[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991.
- [9] HUME-ROTHERY W, RAYNOR G V. The structure of metals and alloys[M]. London: The Institute of Metals, 1964.
- [10] HUME-ROTHERY W. Factors affecting the stability of metallic phases[C]//RUDMAN P S, STRINGER J. Phase stability in metals and alloys, New York: Mcgraw-Hill, 1966: 3-23.
- [11] 李秀臣, 钱波. 淬火及冷加工对 Ni-Cr 及 Fe-Cr-Al-Co 合金形成 K-状态的影响[J]. 上海交通大学学报, 1964(2): 81-92.
LI X C, QIAN B. The influence of formation K-state about quenching and cold working in the Ni-Cr and Fe-Cr-Al-Co alloy[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1964(2): 81-92.
- [12] 刘立余. 某些贵金属合金的高阻与组元晶体结构的关系[J]. 仪表材料, 1983, 14(2): 54-56.
LIU L Y. The relationship between high resistance and component crystal structure of some of the precious metal alloy[J]. Journal of instrument materials, 1983, 14(2): 54-56.
- [13] 刘立余. Pd-W20 合金的 K 效应[J]. 贵金属, 1986, 7(3): 19-23.
LIU L Y. The K-state of Pd-W20 alloy[J]. Precious metals, 1986, 7(3): 19-23.