# Pd-25W 合金组织与性能研究

 尹俊美<sup>1</sup>, 刘 毅<sup>1</sup>, 李长江<sup>2</sup>, 郝玉洁<sup>1</sup>, 张国全<sup>1</sup>, 万吉高<sup>1</sup>, 浦恩祥<sup>1\*</sup>

 (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. 上海市空间飞行器机构重点实验室, 上海 201109)

摘 要:将 Pd-25W 合金铸锭经过冷锻、轧制、中间退火、拉拔制备出 φ0.05 mm 的丝材,研究了 合金的组织结构、电学性能和力学性能。结果表明,所得合金铸态组织为均匀、等轴、致密的树枝 晶,晶粒生长取向平行于圆锭中心线;合金在 400℃以上加热慢冷时发生短程有序转变(K 效应),引 起合金电学性能和力学性能的变化: 电阻率、抗拉强度和维氏硬度的增加。900℃保温 30 min 退火 慢冷,可获得综合性能优良的高阻高耐磨精密电阻合金。

关键词: Pd-25W 合金; 退火温度; 短程有序转变(K 效应); 电学性能; 力学性能 中图分类号: TG146.3<sup>+</sup>6 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2020)02-0016-05

### **Research on Microstructure and Properties of Pd-25W Alloys**

YIN Jun-mei<sup>1</sup>, LIU Yi<sup>1</sup>, LI Chang-jiang<sup>2</sup>, HAO Yu-jie<sup>1</sup>, ZHANG Guo-quan<sup>1</sup>, WAN Ji-gao<sup>1</sup>, PU En-xiang<sup>1\*</sup>
(1. State Key Laboratory of Advance Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Spacecraft Mechanism, Shanghai 200233, China)

**Abstract:** The Pd-25W alloy ingot undergoes cold forging, rolling, intermediate annealing and drawing to prepare a wire with a diameter of 0.05 mm. Its microstructure, electrical properties and mechanical property were investigated. The results showed that the obtained alloy ingot was homogeneous, equiaxial and dense dendrite, and that the grain growth orientation was parallel to the center line of the round ingot. A short-range order transition (K effect) occured when it was heated at above 400°C followed by slow cooling, resulting in changes of electrical and mechanical properties, and its electrical resistivity, ultimate tensile strength and vickers hardness increased. Wear-resisting precious electrical resistance alloy with excellent comprehensive performance can be obtained by annealing at 900°C for 30 min followed by slow cooling.

**Key words:** Pd-25W alloy; annealing temperature; short-range order transition (K effect); electrical properties; mechanical properties

PdW 合金在德国较早被推荐为精密电位计电 阻合金,包括钨含量(质量分数)为10%、16%、20% 和 25%共4 种合金。美国公布的 PdW 专利合金钨 含量为15%和25%<sup>[1]</sup>。1960 年代初期,苏联开始采 用 PdW 合金,其钨含量为18.5%~20%;1970 年代,苏联大力推广应用 Pd-20W 高阻合金,并将其誉为

最有发展前途的贵金属精密合金<sup>[2]</sup>。在 PdW 合金中 通过增加钨含量可以提高合金的抗拉强度、硬度和 电阻率,降低电阻温度系数和对铜热电势等。但由 于钨是高熔点、高硬度、高脆性的金属,钨含量的 增加必将增大 PdW 合金熔炼和加工制备难度。

Pd-20W 和 Pd-25W 属高阻 PdW 合金。我国从

收稿日期: 2019-08-16

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

<sup>\*</sup>通讯作者: 浦恩祥, 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 贵金属精密合金及钎焊材料。E-mail: pexyunda@163.com

1980 年代初期开始研究 Pd-20W 合金,该合金具有高的电阻率、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<sup>[3-7]</sup>。但 Pd-25W 合金的加工制备及性能研究国内未见文献报道。本文采用特殊凝固方法制备Pd-25W 合金铸锭,加工制备 φ0.05 mm 丝材,对合金的组织结构和相关性能进行研究。

# 1 实验

#### 1.1 合金制备

本研究使用的原料为纯度(质量分数)99.99%的 钯块和钨片,按 Pd-25W 合金名义成分配料。用高 纯氧化锆坩埚、高频感应炉熔炼,浇铸在特制的结 晶冷却器内。

铸锭取样进行金相和扫描电镜(SEM)观测。经 60%锻压变形后取样进行形貌观测。经过中间退火 后进行 60%轧制变形,经过中间退火后拉拔至 φ2.3 mm;经过中间退火后拉拔至 φ1.0 mm;测试 φ2.3 mm到 φ1.0 mm时不同加工变形量下的样品维氏硬 度。经过多道次中间退火及拉拔,观察 60%拉拔变 形后 φ 0.2mm 丝材在不同温度保温 60 min 退火条件 下的组织形貌。经过中间退火及拉拔,制备 φ0.05 mm 的丝材,测试经过 60%拉拔变形的 φ0.05 mm 细 丝在不同退火条件下的电阻率、电阻温度系数、抗 拉强度和维氏硬度。

# 1.2 组织结构分析及性能测试

采用日立 XL30ESEM-TMP 扫描电镜和金相显 微镜分析铸锭的结晶组织及不同退火状态下的组织 形貌。外径采用贵金属及其合金材料几何尺寸测量 方法<sup>[8]</sup>。电阻率用精密电阻合金电阻率测试方法<sup>[9]</sup>。 电阻温度系数用精密电阻合金丝电阻温度系数测试 方法<sup>[10]</sup>。抗拉强度用金属材料拉伸试验方法<sup>[11]</sup>。维 氏硬度采用金属维氏硬度试验方法<sup>[12]</sup>,测试负荷为 100 g。

# 2 结果与讨论

# 2.1 组织结构

# 2.1.1 铸态组织

图 1 是采用特制的冷却结晶器得到的 Pd-25W 合金铸锭用金相显微镜观测得到的组织形貌;图 2 为铸锭纵截面的 SEM 图像,以及不同位置点和区 域的能谱成分分析。









图 2	Pd-25W	合金铸锭纲	以截面的	SEM	图像人	、能谱测	厐
Fig.2 SI	EM imag	e and EDS a	analysis o	n long	gitudina	al sectio	n of
		Pd-2	25W alloy	,			

从图1可见,采用特制的结晶冷却器制备的铸 锭具有均匀、等轴、致密的树枝晶,晶粒生长取向 平行于圆锭中心线,便于沿着此方向进行压力加工。 由图 2 的能谱测定结果可知,晶内(2 标记点) 和晶界(3 标记点)的黑圆点是初生相的钨,且晶界处 的初生相钨含量更高;基体的晶界处(标记点 1)和晶 内(标记方块区 4)是包晶相钯。Pd-25W 合金在熔炼 冷却结晶时发生包晶反应,由于冷却速度较快,包 晶转变不能充分,结晶组织保留了初生相和包晶相, 初生相的形貌表征为圆点,分布在晶界和晶粒内部。 2.1.2 锻态组织

图 3 是 Pd-25W 合金铸锭经过 60%锻压变形后 的组织形貌。将图 3 与图 1 对比可见,铸态中发达 的树枝晶的晶界经过锻压变形后被打碎,晶粒沿着 加工变形方向逐渐伸长,呈现出纤维组织,锻压变 形条件下包晶初生相的形状未发生明显变化。



图 3 Pd-25W 合金锻件的金相图片(200×) Fig.3 Metallograph of Pd-25W alloy forging(200×)

#### 2.1.3 退火组织

60%变形量的 φ0.2 mm 加工态丝材,在不同温 度下保温 60 min 并随炉慢冷,得到的退火态金相显 微组织如图 4 所示。由图 4(a)可见,加工态样品经 900℃退火后合金组织基本保持沿加工方向的纤维 组织,包晶初生相也沿着变形方向拉长为链条状; 由图4(b)可见经1000℃退火后合金纤维状组织完全 消失,再结晶颗粒等轴均匀分布,包晶初生相形核 长大为圆点且数量减少;由图 4(c)可见经过 1100℃ 退火后再结晶颗粒合并长大,晶粒粗大,发生二次 再结晶,同时包晶初生相数量减少明显。这是由于 随着退火温度升高,原子的振动能越大,借助能量 起伏越过势垒进行迁移的原子几率增大,利于原子 扩散,同时温度越高,合金内部的空位浓度提高, 也利于原子扩散,包晶转变产生的不平衡组织包晶 初生相得到减少。综合图 4, Pd-25W 合金在 1000℃ 退火时发生了再结晶转变,加工硬化得到消除,合 金中包晶初生相明显减少,合金化学成分变均匀。



#### 图 4 Pd-25W 合金不同温度状态下的金相组织(200×)

Fig.4 Metallographs of Pd-25W alloy annealed at various

temperatures(200×)

#### 2.2 合金性能

2.2.1 加工硬化特性

将经过中间退火的 Pd-25W 合金线材(φ2.3 mm) 拉拔至 φ1.0 mm, 其显维氏硬度(HV0.1)变化情况如 图 5 所示。

图 5 表明,合金的硬度随着变形量增加而增加, 特别是合金线材变形量达到 40%时合金的硬度从退 火态的 260 增加 415,加工硬化现象较明显,之后 随着合金变形量增加,硬度增加趋于缓慢。



图 5 变形量与硬度的变化曲线 Fig.5 The curve of deformation and hardness

#### 2.2.2 电学性能变化

经 60%变形量的加工态丝材( $\varphi$ 0.05 mm)样品在 不同温度保温 30 min 并随炉慢冷退火,测定样品的 电学性能,得到的电阻率( $\rho$ )和电阻温度系数( $a_{0\sim100^{\circ}C}$ ) 随退火温度变化的曲线如图 6 所示。





由图 6 可见,在 400℃~900℃范围内退火,合 金电阻率随退火温度增加而急剧增加,在 900℃达 到最大 126 μΩ·cm。之后电阻率随退火温度增加开 始下降。而合金的电阻温度系数随退火温度增加先 降后增,与电阻率随退火温度的变化趋势刚好相反。

Pd-25W 合金电阻率退火后的反常变化,与文献[4-6]报道的 Pd-20W 合金退火慢冷后出现的短程

有序转变(K 效应)有关。这是 Pd-25W 合金在 400~900℃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;随退火温度升高,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。进一步将退火温度提高到 1000℃以上,由于合 金发生再结晶,组织由冷变形的伸长晶粒变为新的 等轴再结晶晶粒,再结晶过程消除了塑性变形时形 成的残余应力和晶格畸变,合金电阻率明显下降。 2.2.3 力学性能变化

将 60%加工态 Pd-25W 丝材(φ0.05 mm)样品在 不同温度保温 30 min 随炉慢冷退火,测定不同温度 后样品的力学性能,得到的抗拉强度(σ<sub>b</sub>)和维氏硬度 (HV0.1)变化曲线如图 7 所示。



图 7 退火温度对 Pd-25W 合金的抗拉强度及硬度的影响 Fig.7 Intensity and hardness of Pd-25W alloy as a function of annealing temperature

由图 7 可见,在 400℃~900℃范围内退火,合 金抗拉强度和维氏硬度随退火温度增加而增加,在 900℃达到最大(分别为 1250 MPa 和 380);进一步 升高退火温度,抗拉强度和硬度均迅速下降。

Pd-25W 合金的抗拉强度和维氏硬度也随退火 温度升高而增加,这也是因为 K 效应<sup>[13]</sup>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,明显提高了合金的抗拉强度和硬 度。因此,短程有序对合金的力学性能有明显的贡 献,而且与退火条件有关,在 900℃附近 K 状态形 成最为明显,合金的抗拉强度和硬度达到最大值, 在更高的温度退火时由于再结晶和晶粒长大,加工 硬化得到消除,合金的力学性能急剧变化,抗拉强 度和硬度急剧降低。

# 3 结论

 采用特制的结晶冷却器制备出了均匀、等 轴、致密的树枝晶铸态组织,晶粒生长取向平行于 圆锭中心线。铸锭开坯顺利,经过轧制、多次中间 退火、拉拔、制备出 φ0.05 mm 的丝材。

2) Pd-25W 合金在 400℃~900℃加热慢冷时发 生短程有序转变(K 效应),引起电学性能和力学性 能的反常变化,即电阻率、抗拉强度和硬度升高, 电阻温度系数降低;合金在温度 1000℃退火时时发 生再结晶,加工硬化得到消除,合金中包晶初生相 明显减少,合金的化学成分变得均匀,合金的电阻 率、抗拉强度、硬度都降低。

3) 900℃保温 30 min 可作为 Pd-25W 合金细丝 (φ0.05 mm)的最佳退火条件。退火后得到的合金细 丝电阻率 126 μΩ·cm、抗拉强度 1250 MPa,维氏硬 度 380,是综合性能优良的高阻精密电阻合金。

## 参考文献:

- RUTHARDT K, SPEIDEL H. Potentiometer electrical resistance elements of palladium base alloys: US 2890114[P]. 1959-07-09.
- [2] 张书仁. 贵金属高阻合金的性能、应用及制备[J]. 贵金属, 1985, 6(3): 54-64.
  ZHANG S R. Properties, applications and preparation of high resistance precious metal alloys[J]. Precious metal, 1985, 6(3): 54-64.
- [3] 张书仁, 刘立余, 徐正芳. PdW<sub>20</sub> 合金的制备工艺及其 性能研究[J]. 仪表材料, 1982, 13(2): 54.
  ZHANG S R, LIU L Y, XU Z F. Study on preparation process and properties of PdW<sub>20</sub> alloy[J]. Journal of instrument material, 1982, 13(2): 54.
- [4] 刘立余. PdW20 合金的 K 效应[J]. 贵金属, 1986, 7(3): 17-21.
  LIU L Y. K effect of PdW20 alloy[J]. Precious metal, 1986, 7(3): 17-21.
- [5] 陈亮维, 黄炳醒, 刘雄. Pd-20W 合金固溶体的结构分析[J]. 贵金属, 2002, 23(2): 33-37.
   CHEN L W, HUANG B X, LIU X. Structure analysis of Pd-20W solid solution alloy[J]. Precious metal, 2002, 23(2): 33-37.
- [6] 尹俊美, 郭新民, 申丽琴, 等. PdW<sub>20</sub> 合金组织与性能

研究[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 20-25.

YIN J M, GUO X M, SHEN L Q, et al. Research on microstructure and properties of  $PdW_{20}$  alloys[J]. Precious metal, 2013, 34(2): 20-25.

- [7] 张吉明,谢明,杨有才,等. PdW<sub>20</sub>包晶合金的凝固组 织及相选择[J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 72-76.
  ZHANG J M, XIE M, YANG Y C, et al. Phase selection during solidification of PdW<sub>20</sub> peritectic alloys[J].
  Precious metal, 2014, 35(s1): 72-76.
- [8] 全国有色金属标准化技术委员会. 贵金属及其合金材 料几何尺寸测量方法: GB/T 15077-2008[S]. 北京: 中 国标准出版社, 2008.
   SAC/TC243. Geometric size measuring methods of

precious metals and their alloy materials: GB/T 15077-2008[S]. Beijing: Standard Press of China, 2008.

[9] 全国有色金属标准化技术委员会. 精密电阻合金电阻 率测试方法: GB/T 6146-2010[S]. 北京: 中国标准出版 社, 2008.

SAC/TC243. Test method for resistivity of precision resistance alloys: GB/T 6146-2010[S]. Beijing: Standard Press of China, 2010.

[10] 机械工业仪表功能材料标准化技术委员会. 精密电阻
 合金电阻温度系数测试方法: GB/T 6148-2005[S]. 北
 京:中国标准出版社, 2005.
 SAC/TC419. Test method for temperature-resistance coefficient of precision resistance alloys: GB/T

6148-2005[S]. Beijing: Standard Press of China, 2005.

- [11] 全国钢标准化技术委员会. 金属材料 拉伸试验 第 1 部分:室温试验方法:GB/T 228.1-2010[S]. 北京:中国 标准出版社, 2010.
  SAC/TC183. Metallic materials - Tensile testing - Part 1: Method of test at room temperature: GB/T 228.1-2010[S]. Beijing: Standard Press of China, 2010.
  [12] 全国钢标准化技术委员会. 金属维氏硬度试验 第 1 部
  - 2] 主国钢标准化设术安贝云. 亚属维氏硬度低强 第1 部分: 试验方法: GB/T 4340.1-2009[S]. 北京: 中国标准 出版社, 2009.
     SAC/TC183. Metallic materials Vickers hardness test Part 1: Test method: GB/T 4340.1-2009[S]. Beijing: Standard Press of China, 2009.
- [13] 黎鼎鑫. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版 社, 1991: 136.

LI D X. Materialogy of precious metals[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991: 136.