# Pd-20W 合金的热压缩变形行为和显微组织

张吉明,毕勤嵩,杨有才\*,谢明,陈永泰,方继恒,李爱坤,王塞北 (云南贵金属实验室有限公司,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 Gleeble-3500 热模拟试验机对 Pd-20W 合金进行热压缩试验,研究了合金在变形温度 1000~1200 ℃、应变速率 0.001~1.000 s<sup>-1</sup>条件下的流变应力以及变形过程中的显微组织。结果表明, 合金的流变应力在变形初期随着真应变的增大快速上升,出现峰值应力后逐渐下降并达到稳态或略 有下降。该合金热压缩变形的流变应力行为可用 Zener-hollomon 参数来描述, 拟合计算得到了该材 料的形变激活能等参数,获得流变应力的本构方程。热压缩变形后合金组织呈现一定程度的协同变 形特征,晶界动态再结晶趋势增强,合金的主要软化机制为动态再结晶,表现出典型的应变诱发晶 界形核机制特点。

关键词: Pd-20W 合金; 热压缩变形; 真应力; 本构方程; 显微组织 中图分类号: TG146.3<sup>+</sup>6 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)02-0009-06

## Hot compression behavior and microstructure of Pd-20W alloy

ZHANG Jiming, BI Qinsong, YANG Youcai<sup>\*</sup>, XIE Ming, CHEN Yongtai, FANG Jiheng, LI Aikun, WANG Saibei (Yunnan Precious Metals Laboratory Co. Ltd., State key Laboratory of Advanced Technology of Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The hot compression test of Pd-20W alloy was performed on Gleeble-3500 thermal simulation machine. The flow stress and microstructural evolution during the deformation process of the alloy were investigated at a deformation temperature of  $1000 \sim 1200 \,^{\circ}C$  and a strain rate of  $0.001 \sim 1 \,^{s-1}$ . The results show that the flow stress of the alloy in the early deformation stage increases with the increase of the strain rate rapidly, and then the peak stress decreases gradually and reaches a steady state or decreases slightly. The flow stress can be described by a Zener-Hollomon parameter during hot compression deformation and material parameters such as activation energy can be calculated by linear fitting, thus the constitutive equation of flow stress can be presented finally. After hot compression deformation, the microstructure of the alloy exhibits a certain degree of synergetic deformation, and the dynamic recrystallization of grain boundaries increases. The main softening mechanism is dynamic recrystallization, revealing a typical strain-induced grain boundary nucleation mechanism.

Key words: Pd-20W alloy; hot compression deformation; flow stress; constitutive equation; microstructure

Pd-20W 合金具有高的强度、硬度、耐磨性和 抗腐蚀能力,同时具有较低的电阻温度系数和接触 电阻,并且存在短程有序效应,可强化合金和调整 合金的电阻率与电阻温度系数,主要用作高阻或小 型精密电位器绕组材料。由于 W 是高熔点、高硬度、高脆性的金属, Pd-W 合金铸锭容易出现偏析, 晶 界易产生微小空洞及夹杂物,导致合金铸锭加工性 能很差, 脆、裂、断现象严重。我国从 1980 年代开

收稿日期: 2022-05-26

基金项目: 云南省重大科技项目(2018ZE001); 云南省重大科技专项(202002AB080001-1); 云南省基础研究-面上(202201AT070273)

第一作者:张吉明,男,硕士,高级工程师;研究方向:高温合金; E-mail:zjm\_zane@ipm.com.cn

<sup>\*</sup>通信作者:杨有才,男,硕士,高级工程师;研究方向:贵金属合金材料;E-mail:yyc@ipm.com.cn

始研究 Pd-20W 合金,目前能够相对稳定生产 Pd-20W 线材产品,但是铸锭的初始开坯加工工艺 不稳定,无法准确掌握加热温度与道次变形量关系, 导致存在一定几率的铸锭圆棒开坯断裂问题<sup>[1-5]</sup>。

在金属热变形过程中,流变应力与变形温度、 应变速率、变形程度、合金化学成分和组织结构等 因素有关<sup>[6-7]</sup>,它能够对金属热变形起到一定程度的 指导作用。本文拟采用热模拟试验机,对 Pd-20W 合金开展高温压缩变形行为的研究,它通过对小型 金属试样在不同温度、不同应变条件下变形行为的 模拟实验,研究 Pd-20W 合金在高温变形时的流变 应力变化规律,构建流变应力模型,揭示合金微观 组织演变规律,为优化合金加工工艺提供理论指导。

## 1 实验

Pd 和 W 原料的纯度均为 99.95%(质量分数), 按质量比配制 Pd-20W 合金。采用氧化铝坩埚,高 频感应熔炼炉加热熔化,浇注到直径为 *φ*8 mm 浇注 模中,经过车削加工制备成直径为 *φ*6 mm×10 mm 的圆柱形压缩试样。热压缩实验在 Gleeble-3500 热 模拟试验机上进行,应变速率为 0.001、0.010、0.100 和 1.000 s<sup>-1</sup>,变形温度为 1000、1100、1200 ℃,变 形量为 55%;压缩实验时,在压头与试样两端接触 处夹一层石墨片进行润滑,以减少摩擦对应力与变 形状态的影响。将试样沿横向和纵向切开,采用 HITACHI S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)和 LEICA DM4000M型光学显微镜对其微观组织进行 观察,用 RIGAKU-SMARTLAB SE 型 X 射线衍射 仪(XRD)分析合金晶体组织。

# 2 结果与讨论

## 2.1 Pd-20W 合金铸态组织

Pd-20W 合金铸锭凝固过程为非平衡凝固,将 铸态试样进行了 XRD 分析,如图 1 所示。可以看 出合金是面心立方结构。Pd-20W 合金铸态显微组 织如图 2 所示,铸锭横-纵截面为典型树枝晶组织, 晶粒粗大。晶界上存在明显的显微空洞。枝晶从铸 锭中心径向呈放射状生长,形成明显的穿晶组织<sup>[2]</sup>。

# 2.2 合金热压缩变形的真应力-真应变曲线

Pd-20W 合金在高温压缩变形时的真应力-真应 变曲线如图 3 所示。



Fig.1 XRD pattern of Pd-20W alloy



(a)/(b). 横截面金相形貌(Cross-longitudinal metallograph); (c)/(d). 纵截面扫面电镜(Longitudinal SEM); (e)/(f). 断口扫面电镜(Fracture SEM)

图 2 Pd-20W 合金铸锭组织 Fig.2 The structure of Pd-20W alloy ingot





由图 3 可见, Pd-20W 材料在变形初始阶段, 真应力随着真应变的增大快速上升,当应力超过材 料屈服强度时开始发生塑性变形,真应力随着真应 变的增大而缓慢增大。当应变速率为 0.001~0.100 s<sup>-1</sup> 时,真应力出现峰值应力后逐渐下降并达到稳态或 略有下降,此时加工硬化与动态软化作用相互竞争; 当应变速率增大至 1.000 s<sup>-1</sup>时,应力出现峰值应力 后逐渐稳定。在应变速率一定的条件下,合金的流 变应力随变形温度的降低而增大;在变形温度一定 的条件下,合金的流变应力随应变速率的降低而减 小[7-9]。

# 2.3 合金变形的本构方程

采用 Arrhenius(阿伦尼乌斯)型本构方程描述合 金热压缩稳态流变行为<sup>[10]</sup>:

$$\varepsilon = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp(-\frac{Q}{RT})$$
(1)

式中,  $\varepsilon$ 为应变速率,单位 s<sup>-1</sup>;  $\sigma$  为峰值应力或稳态流变应力,单位 MPa; Q 为热变形激活能,单位 J; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K), T 为绝对温度,单位 K;  $\alpha$ 、A、n 为材料常数。

在低应力状态下时,则式(1)可描述为:

$$\varepsilon = A \cdot \alpha^{n} \cdot \sigma^{n} \exp(-\frac{Q}{RT}) = A_{l} \sigma^{n}$$
<sup>(2)</sup>

在较高应力状态下时,则式(1)可描述:

$$\varepsilon = A \left[ \frac{\exp(\alpha \sigma)}{2} \right]^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = A \frac{1}{2^n} \exp(n \alpha \sigma) \exp(-\frac{Q}{RT}) = A_2 \exp(\beta \sigma) \quad (3)$$

其中:

$$\beta = n\alpha \tag{4}$$

应变速率与温度的关系可以用 Zener-Hollomon (齐纳-霍洛蒙)参数表示:

$$Z = \varepsilon \exp[\frac{Q}{RT}] = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n$$
 (5)

分别对式(1)、(2)和(3)两边取自然对数,则有:

$$\ln \varepsilon = \ln A - \frac{Q}{RT} + n \cdot \ln[\sinh(\alpha \sigma)]$$
(7)

$$\ln \varepsilon = \ln A_1 + n \ln \sigma \tag{8}$$

$$\ln \varepsilon = \ln A_2 + \beta \sigma \tag{9}$$

取图 3 中 Pd-20W 合金在不同温度、不同变形 速度下压缩变形的真应力-真应变曲线的稳态值, 列 于表 1。

表 1 Pd-20W	合金真应力-真应变曲线的稳态应力/MPa

Tab.1Steady state values of true stress-strain curves of Pd-20W

变形温度	$\epsilon$ =0.001 s <sup>-1</sup>	<i>ε</i> =0.010 s <sup>-1</sup>	$\epsilon=0.100 \text{ s}^{-1}$	<i>ε</i> =1.000 s <sup>-1</sup>
1000 °C	177	184	260	307
1100 °C	99	145	209	297
1200 °C	82	124	180	268

做  $\ln\sigma$ -lnɛ 和  $\sigma$ -lnɛ 曲线, 如图 4 所示。由拟合 得到直线斜率和截距,则由低应力条件下得到 *n*=6.06,则由高应力条件下得到 β=0.042 MPa<sup>-1</sup>, α=0.007 MPa<sup>-1</sup>。采用线性回归方法绘制材料压缩变 形时各变形条件下的  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]-\ln\varepsilon$  曲线如图 5, 稳态应力与温度的关系  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]-1/T$  曲线如图 6 所示,求出 Q=163.32 kJ/mol。做出 lnZ 与 ln[sinh(ao)] 关系曲线如图7所示,根据其斜率和截距可求更精 确的材料常数 n 和 A 值如下: n=4.222, A=2.489×105。 利用 n 和  $\beta$  可求得  $\alpha$ =0.01。将求得的 Q、n、A 和  $\alpha$ 等材料参数带入式(1),可得本构方程为:

 $\varepsilon = 2.489 \times 10^5 \times [\sinh(0.01\sigma)]^{4.222} \exp(-\frac{163320}{RT})$ (10)Z的参数表达式为 $Z = \varepsilon \exp(\frac{163320}{p_T})$ 。 v1000 = 0.0868x + 5.7193  $R^2 = 0.9262$ (a)  $y_{1100} = 0.159x + 5.7012 R^2 = 0.9997$ 5.6  $x^{1200} = 0.1705x + 5.5916$   $R^2 = 0.9996$ 5.3  $\ln \sigma / \text{MPa}$ 5.0 ♦1000°C 4.7 ×1100°C ∆1200°C 4.4 -5 -3 -2 -1 0 -6 -4 -7  $\ln(\epsilon/s^{-1})$ 350  $y_{1000} = 20.238x + 301.9 \ R^2 = 0.925$ (b)  $y_{1100} = 28.577x + 286.2 R^2 = 0.98$ 300  $26.666x + 255.6 R^2 = 0.9719$ V1200 250  $\sigma$  / MPa 200



(a).  $\ln\sigma$ - $\ln\varepsilon$ ; (b).  $\sigma$ - $\ln\varepsilon$ 图 4 稳态应力与应变速率的关系

Fig.4 Relationship between  $\sigma$  and  $\ln \varepsilon$ 



#### 图 5 ln[sinh(ασ)]-lnε 关系曲线





## 图 6 ln[sinh(ασ)]-1/T 关系曲线

Fig.6 Relationship between  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$  and 1/T







## 2.4 合金热压缩变形的组织特征

图 8 为同一应变速率不同温度条件下 Pd-20W 合金热压缩组织形貌;图9为同一温度不同应变速 率条件下 Pd-20W 合金热压缩变形组织形貌,其中 (a~f)为100×,(a1~f1)为500×。图10为1000 ℃/1.000  $s^{-1}$ 热压缩条件下 Pd-20W 组织。



(a)/(a<sub>1</sub>). 1000 °C/0.010 s<sup>-1</sup> ;( b)/(b<sub>1</sub>). 1100 °C/0.010 s<sup>-1</sup>; (c)/(c<sub>1</sub>). 1200 °C/0.010 s<sup>-1</sup>

## 图 8 同一应变速率不同温度条件下 Pd-20W 合金热压缩变形组织

Fig.8 Deformed microstructures of Pd-20W alloy compressed under the same strain rate and and at different temperatures





Fig.9 Deformed microstructures of Pd-20W alloy compressed at the sametemperature and different strain rates

根据图 8, 压缩 55%工程应变量后,合金内部 晶界处发生了不同程度的动态再结晶。在 1000 ℃ 时,晶粒明显存在一定程度的协同变形,亚晶粒在 晶界处形核长大,存在一定程度动态回复及再结晶, 但是合金组织出现了晶间裂纹、晶界孔洞等缺陷, 说明晶粒协同变形能力不强,导致缺陷产生。在 1100 ℃时,晶粒协同变形能力加强,晶界上的亚晶 逐步向真正的晶粒转变,动态再结晶效果明显,并 且同时参与了热变形,晶粒逐步细化,晶界无缺陷 产生。在 1200 ℃时,晶粒协同变形能力较强,晶 界处的亚晶粒转化成等轴晶,并具有一定长大趋势。 晶界出现一定程度粗化,形成了微小空洞等缺陷。 如图 9 所示,相同应变速率下,随着变形温度 的升高动态再结晶组织比例增大,温度达到 1200 ℃ 时,动态再结晶组织已经转化完全,其余条件下均 为部分动态再结晶组织,这与图 8 所得到的实验结 果一致。而相同温度下,随着应变速率的增大再结 晶组织比例减小。在 1100 ℃/0.001 s<sup>-1</sup>条件下,晶粒 明显细化,呈现细条状,形变趋势一致性好,在 500 倍金相照片中晶界已经弱化,无树枝晶组织存在。 在 1100 ℃/0.100 s<sup>-1</sup>条件下,细小的再结晶晶粒大部 分分布于原始晶粒的晶界位置,表现出典型的应变 诱发晶界形核机制(SIGBM)<sup>[11]</sup>特点,不同晶界的再 结晶程度不同,部分晶界已经完全被再结晶晶粒所 覆盖(图 e<sub>1</sub> 中 B 晶界),有些晶界则完全没有发生动 态再结晶(图 e<sub>1</sub> 中 A 晶界),而部分晶界在特定位置 开始再结晶形核(图 e<sub>1</sub> 中 c 晶界)。另外,原始晶粒 内部出现的形变带和亚晶组织也是有效的形核点。 则在低温、大应变速率的条件下,动态再结晶的作 用会更加弱化<sup>[7,9]</sup>。



图 10 1000 °C/1.000 s<sup>-1</sup> 热压缩变形条件下 Pd-20W 合金组织 Fig.10 Deformed microstructures of Pd-20W alloy compressed at 1000 °C/1.000 s<sup>-1</sup>

从图 10 可知, Pd-20W 合金动态再结晶几乎没 有发生,并且出现明显裂纹、晶界孔洞等缺陷。

Pd-20W 合金具有动态再结晶晶界形核为主的 特点,进而表现出宏观流变曲线的应力随应变增大 而迅速升高后保持稳定或下降。在现实生产中,铸 态 Pd-20W 合金在热压缩过程中出现的温度和应变 的敏感性需要重点关注的,同时控制动态再结晶过 程中晶界处的等轴晶长大以及基体树枝晶粗化过 程,以上特点是需要在实际开坯工艺中优先考虑的。

# 3 结论

1) Pd-20W 合金铸锭主要由典型树枝晶构成。

2) 变形温度和应变速率对 Pd-20W 材料流变 应力具有重要的影响。在应变速率一定的条件下, 合金的流变应力随变形温度的降低而增大;在变形 温度一定的条件下,合金的流变应力随应变速率的 降低而减小。

3) 拟合计算 Pd-20W 合金材料热变形激活能 Q=163.32kJ/mol, 高温变形本构方程为:

$$\varepsilon = 2.489 \times 10^{5} \times [\sinh(0.01\sigma)]^{4.222} \exp(-\frac{163320}{RT})$$
  
Zener-Hollomon 参数表达式为 $Z = \varepsilon \exp(\frac{163320}{RT})$ 。

4) 热压缩变形后合金组织呈现一定程度的协同变形特征,随应变速率的降低和变形温度的升高, 合金变形程度增加,晶界动态再结晶趋势增强,合 金的主要软化机制为动态再结晶,表现出典型的应 变诱发晶界形核机制特点。

# 参考文献:

- 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, application and preparations of high-resistance precious metals alloys[J]. Precious Metals, 1985, 6(3): 54-64.
- [2] 尹俊美, 郭新民, 申丽琴, 等. PdW20 合金组织与性能研究[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 20-25.
  YIN J M, GUOX M, SHEN L Q, et al. Research on microstructure and properties of PdW20 alloys[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 20-25.
- [3] 张吉明,谢明,杨有才. PdW20 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. Phase selection during solidification of PdW20 peritectic alloys[J]. Precious Metals, 2014, 35(S1):72-76.