

低磁化率 Au-32Pt 合金析出相调控及其对性能的影响

罗 冬¹, 付 全², 卢建民², 李奇颖², 赵云强², 牛海东², 熊 智², 刘 毅^{2*}

(1. 昆明贵金属研究所; 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
云南贵金属实验室有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 采用金相显微镜、电子显微镜、X 射线衍射仪、图像分析显微硬度计和综合物性测量系统等, 研究铸态 Au-32Pt 合金塑性变形与退火过程中的初始析出相演变行为及其对合金力学性能和磁性能的影响。结果表明铸态 Au-32Pt 合金宏观偏析明显、晶粒粗大, 凝固时形成了大尺寸(7.93 μm)、高 Pt 含量(>80%)的颗粒状析出相。经塑性变形和退火处理后, 初始析出相被破碎和拉长, 形成大量均匀分布的亚微米级(0.1~0.4 μm)颗粒状析出相, 以及少量的薄层状析出相。通过将粗大的富 Pt 析出相调控为分布均匀的细小析出相, 明显提高了铸态合金硬度和体积磁化率的稳定性, 硬度(HV_{0.1})从 160±25 提高到 175±5, 磁化率从 $(-18.05\pm5.50)\times 10^{-6}$ 优化到 $(-12.65\pm0.25)\times 10^{-6}$ 。

关键词: Au-Pt 合金; 微观组织; 硬度; 磁化率

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0018-05

Precipitated phase regulation of low susceptibility Au-32Pt alloy and its influence on properties

LUO Dong¹, FU Quan², LU Jianming², LI Qiying², ZHAO Yunqiang², NIU Haidong², XIONG Zhi², LIU Yi^{2*}

(1. Kunming Institute of Precious Metals; 2. State Key Laboratory of Advance Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Yunnan Precious Metal Laboratory Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Metallographic microscope, electron microscope, X-ray diffractometer, image analysis microhardness tester and comprehensive physical property measurement system were used to study the evolution behavior of the initial precipitated phase during the plastic deformation and annealing process of cast Au-32Pt alloy and its influence on the mechanical and magnetic properties of the alloy. The results showed that the cast Au-32Pt alloy had obvious macro segregation, coarse grains, and a granular precipitated phase with large size (7.93 μm) and high Pt content (>80%) was formed when solidified. After plastic deformation and annealing, the initial precipitated phase was elongated and broken, then a large number of uniformly distributed submicron-sized(0.1~0.4 μm)granular precipitated phases and a little thin layered precipitated phases are formed. The size and distribution of Pt-rich precipitated phases significantly affected the stability of Au-32Pt alloy. After adjusting the coarse Pt rich precipitated phase into a uniformly distributed fine precipitated phase, the stability of the hardness and volume susceptibility of the cast alloy was significantly improved, the hardness (HV_{0.1}) was stabilized from 160±25 to 175±5, and the magnetic susceptibility was optimized from $(-18.05\pm5.50)\times 10^{-6}$ to $(12.65\pm0.25)\times 10^{-6}$.

Key words: Au-Pt alloy; solid solution treatment; microstructure; vickers hardness; magnetic susceptibility

收稿日期: 2023-03-06

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U20A2077); 云南省基础研究计划青年基金(202101AU070123); 国家重点研发计划(2021YFC2202300); 云南省基础研究计划重点基金(202201AS070065)

第一作者: 罗冬, 男, 硕士研究生; 研究方向: 贵金属合金材料开发; E-mail: luodong@ipm.com.cn

*通信作者: 刘毅, 男, 博士, 研究员; 研究方向: 贵金属合金材料开发; E-mail: liuyi@ipm.com.cn

Au-Pt 合金兼具超低磁化率和优良的力学性能等优点, 在空间引力波探测、医疗、卫星重力测量等领域备受关注^[1-6]。在 LISA、天琴、太极等空间引力波探测计划中, 惯性传感器是引力波探测的关键载荷, 低磁化率合金块是惯性传感器的核心部件, 此合金块被称为“检验质量”。为了抑制宇宙温度涨落、静电干扰和磁场扰动对惯性传感器的影响, 检验质量需要具有低磁化率、密度和硬度大、高电导率、高导热性、良好的化学稳定性, Au-Pt 合金是作为检验质量的佳材料^[1-3]。另外, Au-Pt 合金具有良好的生物相容性和可调控到接近人体组织的低磁化率, 有望作为消除核磁共振成像伪影的理想医用金属材料^[4-8]。

然而, Au-Pt 合金存在磁性能波动较大、力学性能较低等问题, 限制了其实际应用。前期研究表明, Au-Pt 合金的磁性能和力学性能由成分主导, 也可通过组织结构进行调控^[4-12]。随 Pt 含量增加, 合金磁性从抗磁转变成顺磁, 强度呈先增加后减小的趋势^[5]。Pt 含量在 24~36% 之间的 Au-Pt 合金具有较低的磁化率和良好的力学性能^[6]。此成分范围内的 Au-Pt 合金在高温下为 α 单相合金, 低温时会发生调幅分解出现富 Au 相(α_1 相)和富 Pt 相(α_2 相), 而相结构特征控制不当会对合金磁化率和力学性能产生显著的影响^[6-12]。目前对 Au-Pt 合金析出相特征的研究报道主要集中于过饱和单相合金的时效过程, 关于铸态合金中的析出相调控及其对综合性能的影响的研究鲜有报道。

本文通过对 Au-32Pt 合金铸锭进行冷轧与高温热处理, 研究塑性变形与退火过程中的初始析出相演变行为及其对合金力学性能和磁性能的影响, 为 Au-Pt 合金综合性能调控提供参考。

1 实验

选用 99.99%(质量分数, 下同)的纯 Au 和 99.98% 的纯 Pt 为原料, 按质量比为 68:32 配料, 使用高频感应熔炼系统充分合金化并浇铸成直径为 16 mm 的铸锭, 铸锭经 1100 °C 高温均匀化退火后冷轧到厚度为 15 mm 方锭, 通过多次冷变形和高温退火加工成 1 mm 厚的片材, 片材经 1100 °C/12 h 高温热处理后放入冷水淬火, 以下称为退火态合金。

利用 XQ-1Φ22 型金相试样镶嵌机对片材样品进行镶嵌, 之后利用 MP-2A 型金相试样磨抛机对片材样品表面进行多次打磨、抛光, 使用 Axio

scope5 型光学显微镜和 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)上配备的能谱仪(EDS)分析合金片材的显微组织和成分分布, 采用 SmartLab 9 kW 型 X 射线衍射仪(XRD)分析合金片材的相结构组成(测试步长 0.02°)。采用 HV-1000IS 图像分析显微硬度计测试合金片材维氏硬度(HV_{0.1}), 利用 PPMS DynaCool 型综合物性测量系统测试合金片体积磁化率。

2 结果与讨论

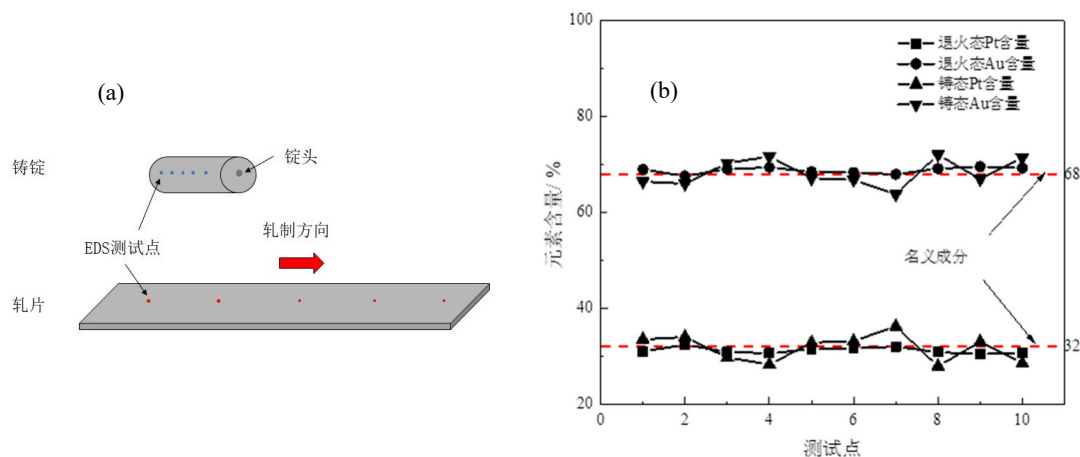
2.1 Au-32Pt 合金成分分析

图 1 为铸态和退火态 Au-32Pt 合金不同测试点的 EDS 结果(单点 EDS 测试范围为 4 μm^2)。由图可知, 铸态 Au-32Pt 合金各测试点 Au 和 Pt 元素含量分别在 63.77%~71.24% 和 28.76%~36.23%, 成分波动较大, 这与铸态 Au-35Pt 合金的研究结果一致^[11]。退火态合金各测试点 Au 和 Pt 元素含量偏差较小, 分别在 67.57%~69.55% 和 30.45%~32.43%, 接近名义成分, 表明塑性变形与高温热处理组合工艺可改善铸态 Au-32Pt 合金的均匀性, 消除凝固产生的宏观偏析。该均匀化过程主要通过冷轧将铸造组织破坏, 使热处理所引起的原子移动变得更容易, 另一方面冷轧阶段产生的储能在热处理时得到完全释放, 为原子的扩散提供驱动力^[7]。

2.2 Au-32Pt 的显微组织

图 2 给出了铸态 Au-32Pt 合金的微观组织特征。由图 2(a)可知, 铸态合金的晶粒粗大, 平均晶粒尺寸约 295 μm , 晶内和晶界观察到大量凝固过程伴生的大尺寸颗粒状析出相, 面积分数为 10.37%。EDS 成分分析结果显示, 铸态合金中形成了高 Pt 含量的 α_2 析出相, 析出相的 Pt 含量约为 80%, 是基体相浓度的 2.5 倍, 如图 2(b)所示。

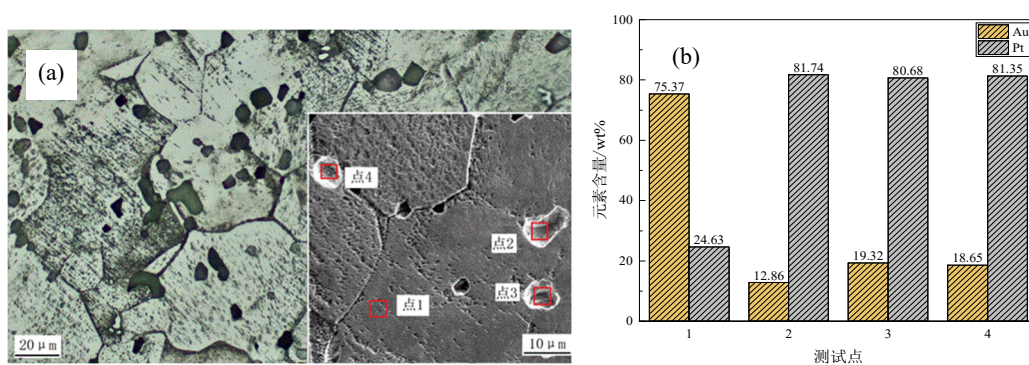
经塑性变形和高温退火后组织如图 3 所示, 合金晶粒尺寸减小, 平均晶粒尺寸约 237 μm 。晶内和晶界仍存在大量的析出相, 面积分数为(10.32%), 但颗粒状析出相明显细化, 分布均匀, 同时观察到薄的层状析出相, 其中颗粒状析出物面积率为 2.31%, 薄层状析出相面积率为 7.69%, 如图 3(a)所示。图 3(b)为两种形态的析出相 EDS 测试结果。可以看出, 颗粒状和薄层状析出相的成分没有明显区别, 均为高 Pt 含量的 α_2 析出相。相比铸态的析出相, 退火态合金析出相的 Pt 含量稍微降低, 而退火态基体的 Pt 含量由铸态的 24.63% 上升到 28.95%, 说明该过程中少量的 Pt 元素从析出相固溶到了基体中。



(a). 单面测试点示意图, 从左依次为点 1-5, 背面从左依次为点 6-10 (Schematic diagram of a single-sided test point, point 1-5 are from left, the back side are point 6-10 from the left); (b). 各测试点 Au 和 Pt 元素含量 (Contents of Au and Pt for each measurement point)

图 1 Au-32Pt 合金铸态和退火态不同测试点示意图及对相应的 EDS 成分分析

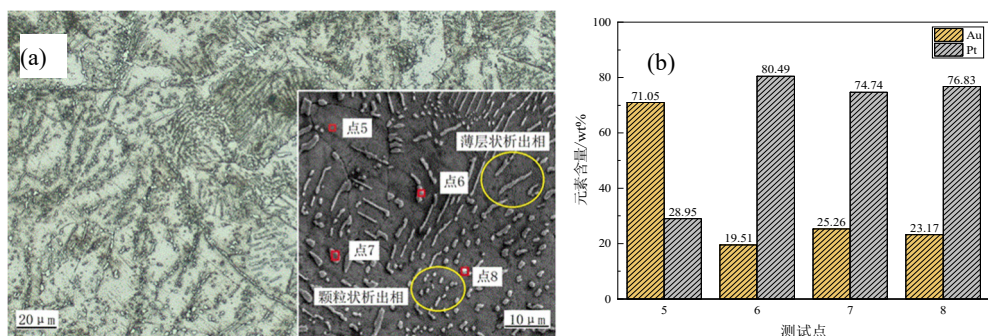
Fig.1 Schematic diagram of test points for cast and annealed Au-32Pt alloy, with corresponding EDS composition analysis



(a). 显微组织 (Microstructure); (b). 各测试点 Au 和 Pt 元素含量 (Contents of Au and Pt for each measurement point)

图 2 Au-32Pt 合金铸态显微组织和析出相成分

Fig.2 Microstructure and precipitated phase of Au-32Pt alloy on casting



(a). 显微组织 (Microstructure); (b). 各测试点 Au 和 Pt 元素含量 (Contents of Au and Pt for each measurement point)

图 3 Au-32Pt 合金退火态显微组织和析出相成分

Fig.3 Microstructure and precipitated phase of Au-32Pt alloy after heat treatment

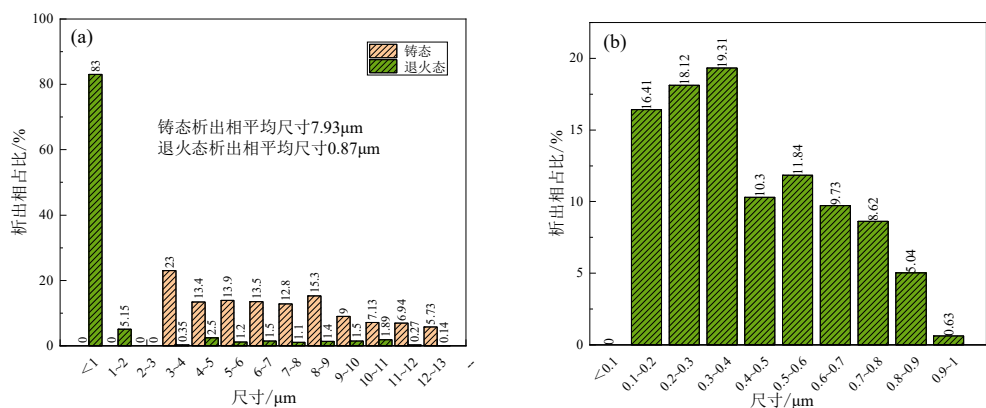
图 3 还显示了经塑性变形和高温退火后组织。合金晶粒尺寸减小, 平均晶粒尺寸约 237 μm。晶内和晶界仍存在大量的析出相, 面积分数没有明显变

化(10.32%), 但颗粒状析出相明显细化, 分布均匀, 同时观察到薄的层状析出相, 其中颗粒状析出物面积率为 2.31%, 薄层状析出相面积率为 7.69%, 如

图 3(a)所示。图 3(b)为两种形态的析出相 EDS 测试结果。可以看出, 颗粒状和薄层状析出相的成分没有明显区别, 均为高 Pt 含量的 α_2 析出相。相比铸态的析出相, 退火态合金析出相的 Pt 含量稍微降低, 而退火态基体的 Pt 含量由铸态的 24.63% 上升到 28.95%, 说明该过程中少量的 Pt 元素从析出相固溶到了基体中。

图 4 给出了采用等效圆法计算的铸态和退火态

Au-32Pt 合金析出相尺寸分布情况。由图 4(a)可知, 铸态合金的析出相平均尺寸为 $7.93\ \mu\text{m}$, 尺寸主要分布在 $3\sim 9\ \mu\text{m}$ 。而退火态合金的析出相尺寸明显小于铸态合金, 平均尺寸为 $0.87\ \mu\text{m}$ 。其中有 83% 的析出相小于 $1\ \mu\text{m}$, 剩余 17% 的析出相主要为薄层状, 尺寸分布在 $1\ \mu\text{m}$ 以下。而小于 $1\ \mu\text{m}$ 的析出相尺寸主要分布在 $0.1\sim 0.4\ \mu\text{m}$, 表明退火态合金中形成了大量亚微米级的析出相, 如图 4(b)所示。



(a). 析出相尺寸分布(Size distribution of precipitated phases);

(b). 退火态小于 $1\ \mu\text{m}$ 的析出相尺寸分布(Size distribution of precipitated phase less than $1\ \mu\text{m}$ in annealed state)

图 4 Au-32Pt 合金铸态和退火态析出相尺寸统计

Fig.4 Precipitated phase size statistics in cast and annealed states of Au-32Pt alloy

由上述分析可知, 退火态合金中细小的析出相是由凝固伴生的初始析出相通过塑性变形和高温退火后演化而来。铸态合金中粗大的颗粒状析出相(如图 2(a)所示)经过冷轧变形后被破碎或拉长, 随变形量增加, 析出相持续破碎细化, 部分被拉长的析出相呈现出断断续续的竹节状。在高温退火阶段, 基体组织发生再结晶, 长条状的析出相会被新形成的晶界切割(如图 3(a)所示)。通过多次冷变形和高温退火, 大部分析出相演变成尺寸细小的颗粒状析出相, 少部分为薄层状析出相。Nakai 等^[12]研究固溶时效 Au-28Pt 合金时也观察到了两种不同的析出相特征: 一种为在晶界和晶内分布的颗粒状析出相, 其 Pt 含量为 86%~90%, 另一种为从晶界向晶内生长的片层状析出相, 但其 Pt 含量与颗粒状明显不同, 仅为 45%。本研究中的颗粒状和层状析出相成分没有明显的区别, 这不同于固溶时效 Au-28Pt 合金的研究结果, 主要是由于两种析出相不是通过固溶时效获得的, 而是由初始析出相经过塑性变形和高温退火演化而来。

2.3 Au-32Pt 合金的结构变化

图 5 为铸态和退火态 Au-32Pt 合金 XRD 图谱。

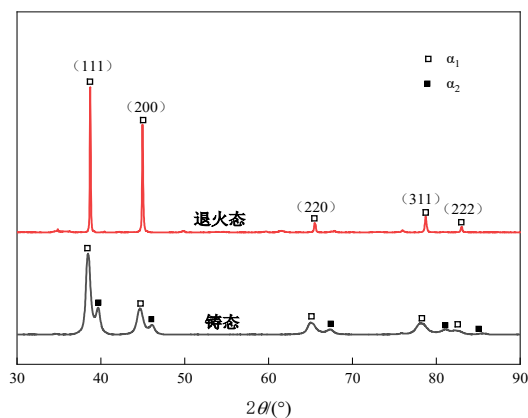


图 5 Au-32Pt 合金的 XRD 图谱

Fig.5 XRD spectrum of Au-32Pt alloy

从图 5 可以看出, 在衍射角 $30^\circ\sim 90^\circ$ 的范围内, 铸态样品的 XRD 图谱中存在 5 个主要衍射峰, 其对应的 2θ 值分别为 38.44° 、 44.61° 、 64.95° 、 78.21° 、 82.3° , 分别对应(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面, 位于纯 Au(PDF: 04-0784)和纯 Pt(PDF: 04-0802)相应晶面衍射峰之间, 表明基体为面心立方结构的固溶体。各衍射峰右侧均存在较低的衍射峰, 其对应的 2θ 值分别为 39.57° 、 46.04° 、 67.31° 、 81.07° 、

85.49°, 与纯 Pt(PDF: 04-0802)相应晶面衍射峰对应 2θ 值基本一致, 表明形成了具有面心立方结构的富 Pt 析出相^[13], 这与显微组织分析结果相一致。

相比铸态合金, 退火态合金的 5 个特征峰均向高角度移动, 其对应的 2θ 值分别为 38.71°、44.90°、65.52°、78.72°、83.01°, 这可能是铸态析出相中的 Pt 固溶到基体中导致的。而侧峰几乎消失, 这与形成均匀分布的亚微米级细小析出相有关。

2.4 Au-32Pt 合金的硬度和磁化率

铸态 Au-32Pt 合金硬度和磁化率波动较大, $HV_{0.1}$ 在 135~185 之间大幅变化, 磁化率在 $(-23.55 \sim -12.55) \times 10^{-6}$ 之间变化, 这主要是由铸态组织中形成了分布不均匀的大尺寸析出相导致的。初始析出相经塑性变形和退火处理后, 形成大量均匀分布的亚微米级状析出相(如图 3(a)), 退火态合金硬度和磁化率稳定性明显提高, $HV_{0.1}$ 为 170~180, 磁化率为 $(-12.90 \sim -12.40) \times 10^{-6}$ 。

3 结论

1) 铸态 Au-32Pt 合金宏观偏析明显、晶粒粗大, 凝固时形成了大尺寸(7.93 μm)、高 Pt 含量(>80%)的颗粒状析出相。经塑性变形和退火处理后, 初始析出相被破碎和拉长, 形成大量均匀分布的亚微米级(0.1~4 μm)颗粒状析出相, 以及少量的薄层状析出相。

2) 富 Pt 析出相的尺寸和分布显著影响了 Au-32Pt 合金性能的稳定性。通过将粗大的富 Pt 析出相调控为分布均匀的细小析出相, 明显提高了铸态合金硬度和体积磁化率的稳定性, 硬度($HV_{0.1}$)从 160 ± 25 提高到 175 ± 5 , 磁化率从 $(-18.05 \pm 5.50) \times 10^{-6}$ 优化到 $(-12.65 \pm 0.25) \times 10^{-6}$ 。

参考文献:

- [1] JENNRICH O L. Technology and instrumentation[J]. Classical and Quantum Gravity, 2009, 26(15): 153001.
- [2] DIAZ-AGUILÓ M, GARCÍA-BERRO E, LOBO A. Inflight magnetic characterization of the test masses onboard LISA Pathfinder[J]. Physical Review D, 2012, 85(4): 042004.
- [3] HUELLER M, ARMANO M, CARBONE L, et al. Measuring the LISA test mass magnetic properties with a torsion pendulum[J]. Classical and Quantum Gravity, 2005, 22(10): S521-S526.
- [4] 任伊宾, 李俊, 王青川, 等. MRI 磁兼容合金研究[J]. 金属学报, 2017, 53(10): 1323-1329.
- [5] EBERT H, ABART J, VOITLANDER J. Magnetic susceptibility of AuPt_{1-x} [J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 1985, 144: 223-229.
- [6] SILVESTRI Z, DAVIS R S, GENEVÈS G, et al. Volume magnetic susceptibility of gold-platinum alloys: Possible materials to make mass standards for the watt balance experiment[J]. Metrologia, 2003, 40(4): 172-176.
- [7] 岛邦弘, 后藤研滋, 政广泰, 等. 医疗用合金及其制造方法: CN105917012B[P]. 2017-10-24.
- [8] SHIMA K, GOTO K, MASAHIRO Y, et al. Alloy for medical use and process for manufacturing same: US2016367729A1[P]. 2016-12-22.
- [9] SHIMA K, GOTO K, MASAHIRO Y, et al. Alloy for medical use and process for manufacturing same: EP3015559B1[P]. 2018-12-19.
- [10] SHIMA K, GOTO K, MASAHIRO Y, et al. Medical alloy and method for producing the same: TWI526552B[P]. 2016-03-21.
- [11] KODAMA T, NAKAI R, GOTO K, et al. Preparation of an Au-Pt alloy free from artifacts in magnetic resonance imaging[J]. Magnetic Resonance Imaging, 2017, 44: 38-45.
- [12] NAKAI R, GOTO K, SHIMA K, et al. Dual-phase Au-Pt alloys free from magnetic susceptibility artifacts in magnetic resonance imaging[J]. Magnetic Resonance Imaging, 2022, 85: 19-27.
- [13] 付全, 马丽华, 刘毅, 等. 磁兼容 Au-25Pt 合金的组织结构及综合性能[J]. 贵金属, 2022, 43(2): 31-35.