

Pd-Ag-Sn-In-Zn 合金时效特性

武海军, 谭文进, 万吉高, 黄炳醒, 尹俊美, 杨丽娟, 张瑞华

(贵研铂业股份有限公司, 云南 昆明 650106)

摘要: 研究了不同时效工艺对 Pd-Ag-Sn-In-Zn 合金的力学性能、电学性能及显微组织和相结构的影响。结果表明: 固溶-冷变形后合金的时效过程由过饱和固溶体的析出和基体的再结晶两个过程控制; 合金高强度主要来源于加工硬化和第二相的析出强化, 合金的电阻率变化主要受时效过程中再结晶和析出过程的综合影响。

关键词: 钯银合金; 时效; 再结晶; 析出

中图分类号: TG 146.3⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0667-04

Pd-Ag 基合金作为电接触材料具有很好的抗硫化性能和抗有机污染能力, 硬度高, 弹性好, 广泛应用于电接触材料领域。在 Pd-Ag 合金的基础上添加少量的 Sn 等元素, 可有效调节合金的电阻率和弹性、硬度等性能, 同时合金的抗有机污染能力也有所增强^[1-3]。本实验在掌握了合金拉拔、淬火、冷拉等工艺的基础上, 进一步探讨时效处理对 Pd-Ag-Sn-In-Zn 合金组织和性能的影响。

1 实验

研究合金的主要成分为 Pd-(24~25)Ag-(8~9)Sn-1.5In-(2~3)Zn(质量分数, %), 合金经熔铸、拉拔并水淬后冷拉成丝材, 冷拉变形量为 99%, 丝材直径为 0.08 mm。为了探索淬火后冷拉和不同时效工艺对合金丝材组织和性能的影响, 分别对冷拉后的丝材(A)和固溶态的丝材(B)在不同温度和时间下进行时效。时效时间 30 min, 时效温度范围从 100 °C 至 1100 °C。热处理在具有流动氩气的石英管中进行, 时效后水淬。

抗拉强度测试在 FM3 拉伸试验机上进行。电阻率测试在 QJ36 型双臂两用电桥上进行, 测量长度为 200 mm, 误差为 $\pm 0.0002 \Omega$ 。金相样品磨面取自丝材纵向截面, 研磨抛光后用硝酸溶液浸蚀, 之后在 XL30ESEM-TMP 型(荷兰)扫描电镜上对合金进行显微组织观察。

2 实验结果

2.1 不同时效态合金的力学性能和电学性能

不同时效温度(给定时效时间为 30 min)对合金

强度和电阻率的影响见图 1。图 1a 表明, A 合金的强度值在 200 °C 以下随时效温度的升高略微下降, 在 200 °C 以上随时效温度增高强度缓慢上升, 在 450 °C 达到峰值, 此后随时效温度的升高强度迅速下降; B 合金在 300 °C 以下时效时, 强度随时效温度的升高略微下降, 300 °C 以上时效, 抗拉强度随时效温度升高迅速升高, 650 °C 时达到峰值, 此后随时效温度升高强度迅速下降。由图 1b 知, A 合金的电阻率随时效温

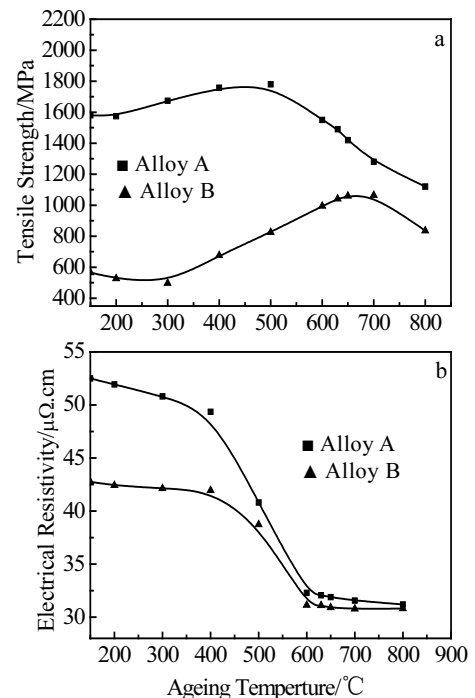


图 1 合金的时效特性

Fig.1 Aging characteristics of alloys (ageing-time 30 min): (a) tensile strength and (b) electrical resistivity

收到初稿日期: 2008-03-25; 收到修改稿日期: 2009-01-18

作者简介: 武海军, 男, 1979 年生, 工程师, 贵研铂业股份有限公司, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-8328625, E-mail: whj@ipm.com.cn

度升高持续下降，在 350~600 °C 之间下降最为明显，600 °C 以上电阻率下降逐渐减缓；B 合金的电阻率在 400 °C 以下时效变化很小，400 °C 以上电阻率显著下降，从 650 °C 起下降逐渐减缓。

合金获得最佳力学性能的工艺为 1000 °C 淬火、冷拉 ($\epsilon=99\%$) 后，450 °C 时效 30 min ($\sigma_b=1800$ MPa)；获得最佳电学性能的工艺为 1000 °C 淬火、冷拉 ($\epsilon=99\%$) 后，650 °C 时效 30 min ($\rho=30.9 \mu\Omega\cdot\text{cm}$)。在强度足够大的情况下，可以牺牲部分强度来提高合金的电导率，所以 Pd-Ag-Sn-In-Zn 合金获得最佳性能的工艺为 1000 °C 淬火、冷拉 ($\epsilon=99\%$) 后，650 °C 时效 30 min ($\sigma_b=1400$ MPa, $\rho=30.9 \mu\Omega\cdot\text{cm}$)。在相同时效工艺下，A 合金的强度值均明显高于 B 合金，在 450 °C

以下时效 A 合金的电阻率明显高于 B 合金，450 °C 以上时效略高于 B 合金。A 合金时效抗拉强度峰值出现时对应的时效温度 (450 °C) 低于 B 合金 (650 °C)；A、B 合金经 800 °C 时效后电阻率逐渐趋于一致。

2.2 不同时效处理态合金的显微组织与相结构

图 2 为拉拔、淬火后不同处理态 A 合金的 SEM 照片。大变形量冷拉后晶粒沿加工方向拉长成纤维状沿拉伸方向排列 (图 2a)，经 650 °C, 30 min 时效后，合金存在很多析出相 (图 2b)，800 °C, 30 min 时效后析出相长大 (图 2c)，950 °C、30 min 时效后 (图 2d)，析出相已经部分回溶，只有晶界处存在析出相，而基体相则明显长大。

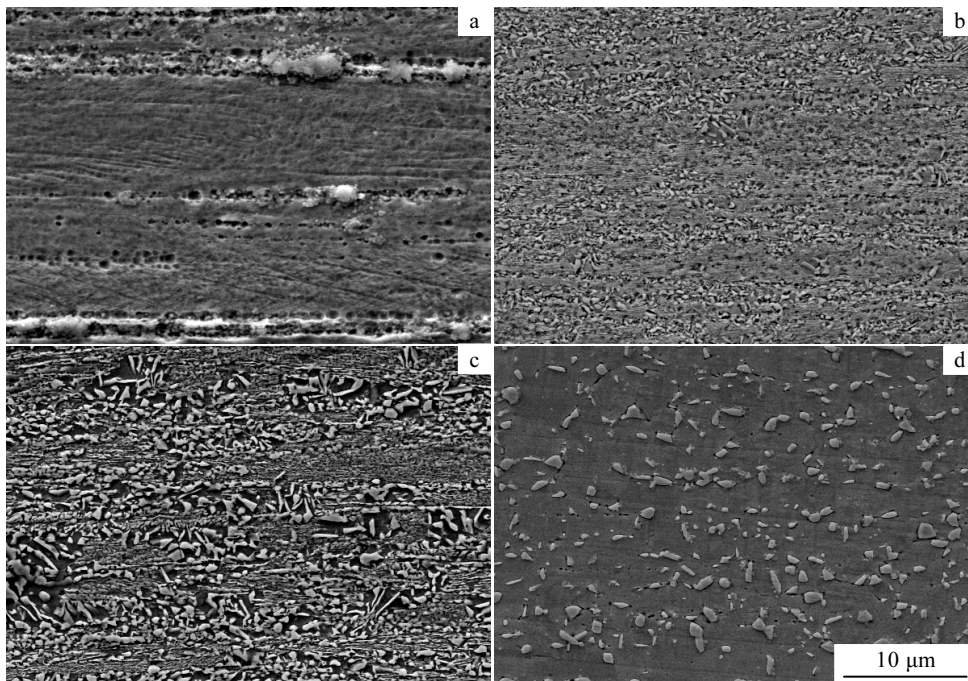


图 2 不同处理态 A 合金的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of alloy A with different treatments: (a) cold-drawn ($\epsilon=99\%$), (b) aged at 650 °C for 30 min, (c) aged at 800 °C for 30 min, and (d) aged at 950 °C for 30 min

图 3 为 A 合金不同处理态的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出，在 650 °C 以下时效，第二相衍射峰 (原来主峰的两侧) 逐渐明显，此后随着时效温度的升高，第二相衍射峰逐渐减弱，1000 °C 时效时已经变成了单相固溶体。值得注意的是，图 1a 中的强度峰值在 450 °C，这跟合金的强度峰值一般出现在中间过渡阶段有关，650 °C 时生成稳定的第二相时强度反而会降低。

以上现象表明，A 合金时效时优先进行析出过程，650 °C 以后的时效过程中再结晶逐渐明显，1000 °C 时效时再结晶基本完成。

3 分析与讨论

3.1 时效过程中合金再结晶和时效析出过程

Pd-Ag-Sn-In-Zn 合金经拉拔后水淬，形成过饱和固溶体。固溶态强度较低，经过冷拉后，产生加工硬化，强度明显提高。冷拉后的合金在加热过程中会发生回复、再结晶和过饱和固溶体的分解。对经过大变形量 ($\epsilon=99\%$) 的冷拉后的过饱和固溶体而言，单一的时效析出与变形后的再结晶过程应分别满足下列动力学方程^[4]：

$$t_P = K_P \exp[(Q_P + Q_D)/RT] \quad (1)$$

$$t_R = K_R \exp[Q_N/RT] \quad (2)$$

式中: t_P 、 t_R 分别为时效析出和再结晶的时间; K_P 、 K_R 皆为常数。 Q_N 、 Q_D 、 Q_P 分别为再结晶形核激活能、扩散激活能和第二相形核激活能。对 (1)、(2) 式做 $\ln t-1/T$ 动力学曲线, 如图 4 所示。图中 t_P 、 t_R 分别代表独立的时效析出和再结晶的开始转变线, t'_P 为受变形影响的析出开始线, t'_R 为受析出过程影响的再结晶开始线。

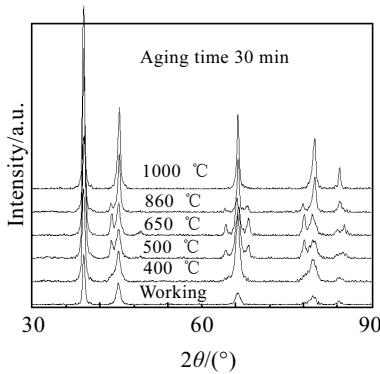


图 3 不同热处理态 A 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of alloy A at different treatments

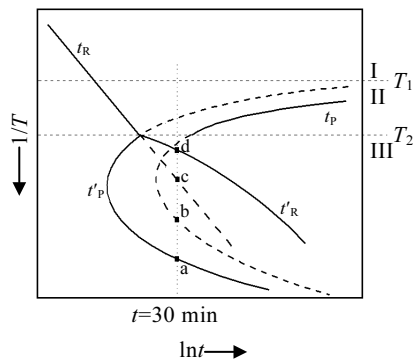


图 4 合金再结晶和析出过程的交互作用图

Fig.4 Mutual effect diagram of ageing precipitation and recrystallization of the alloy

根据再结晶特征可将图 4 分成 3 个区域: I 区, $T > T_1$, 无脱溶过程发生; II 区, $T_1 > T > T_2$, 脱溶过程在再结晶完成后进行; III 区, $T < T_2$, 脱溶过程在再结晶之前进行, 脱溶质点影响位错的重新分布, 因而影响再结晶形核和晶核长大。

此外, 再结晶和时效析出过程的交互作用还会受到合金体系的种类、基体和析出相结构、过饱和程度、分解速率及析出物与晶体缺陷的相互作用等因素的影响。

B 合金由于未经冷拉, 在时效过程中只会发生析出过程, 其开始析出过程如图 4 中 t_P 线所示, 结合图

1a 可确定在时效 30 min 时, 300 °C 为 B 合金的开始析出温度 (对应图 4 中 b 点); A 合金除析出过程外还受再结晶过程影响, 其开始析出温度为 200 °C (对应图 4 中 a 点), 由此可见冷拉使 A 合金开始析出温度降低了约 100 °C, 说明冷加工有利于析出过程。从图 4 中还可以看出, 由于析出粒子阻碍了再结晶, 使 A 合金开始再结晶的温度从 c 点上升到了 d 点。

必须指出的是, 合金抗拉强度峰值时的时效温度并非对应图 4 中的开始析出线 t_P 线鼻尖的温度, 强度峰的出现受到析出相的弥散度、析出粒子和基体的共格程度等因素的影响, 结合图 1 和图 3 可知, 当温度超过最佳时效温度 (450 °C) 时, 已经开始进行再结晶, 但由于受时效析出相的影响, 合金的强度下降仍然缓慢。

3.2 时效过程中合金电阻率的变化

合金的电阻主要由“声子散射”(晶体中原子热振动)和“杂质散射”(晶体中的杂质、缺陷、晶界等结构上的不完整性)产生的。按照 Mathiessen 理论, 本研究中合金的电阻率可表示如下^[5]:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho_{\text{固溶}} + \Delta\rho_{\text{析出}} + \Delta\rho_{\text{空位}} + \Delta\rho_{\text{位错}} + \Delta\rho_{\text{晶界}} \quad (3)$$

其中, 对电阻率影响最大的是 $\Delta\rho_{\text{固溶}}$, 其次是 $\Delta\rho_{\text{析出}}$, 再次为 $\Delta\rho_{\text{空位}}$ 、 $\Delta\rho_{\text{位错}}$ 、 $\Delta\rho_{\text{晶界}}$ 。所以, A 合金的电阻率普遍比 B 合金高。

总之, 图 1b 中低温时效出现的电阻率略微下降的现象跟时效过程有关。这是由于在低温时没有发生相的变化, 只是空位、位错和晶界发生了轻微变化, 最终导致电阻率略微变化; 而当温度升高时, 从固溶基体相中析出了第二相, 并很快聚集长大, 使得溶质原子对传导电子的散射减弱, 同时空位和位错明显减少, 所以电阻率会明显降低, 也就出现了图 1b 中温度大于 400 °C 时电阻率开始明显降低的现象; 随后当温度高于 650 °C 时电阻率下降减缓的现象与再结晶过程有关。当时效温度超过再结晶温度时, 由于再结晶后新晶粒的晶界阻碍了电子运动, 再加上析出相的综合作用, 最终减缓了电阻率的下降, 进而趋于平衡。

4 结 论

1) Pd-Ag-Sn-In-Zn 合金固溶淬火后时效强化效果显著。经冷拉 ($\epsilon=99\%$) 后的合金时效强化效果更佳, 经 650 °C, 30 min 时效后, 合金综合性能较好 ($\sigma_b=1400$ MPa, $\rho=31.5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$);

2) 冷拉后的合金时效过程中受析出和再结晶过程交互作用的影响。析出相不仅强化了合金而且一定程度上抑制了再结晶的进行, 从而使合金的强度进一

步提高;

3) 时效过程中再结晶和析出过程大大降低了合金的电阻率, 从而使合金获得了较理想的电学性能。

参考文献 References

- [1] Liu Xianshu(刘先曙). *Research and Uses of Electrical Contact Materials*(电接触材料的研究和应用)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1979: 151
- [2] Keil A, Merl W A, Vinaricky E, Translated by Zhao Huaren et al(赵华人等译). *Electrical Contact and Electrical Contact*

Materials(电接触和电接触材料)[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1984: 210

- [3] Wise E M. *Palladium (Recovery, Properties, and Uses)*[M]. New York: Academic Press, 1968: 29
- [4] Li Songrui(李松瑞), Zhou Shanchu(周善初). *Heat Treatment of Metal*(金属热处理)[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 228
- [5] Tan Yanchang(谭延昌), Zhao Yuhua(赵玉华). *Physical Property of Metal and Alloy*(金属与合金物理性能)[M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993

Aging Characteristics of Pd-Ag-Sn-In-Zn Alloy

Wu Haijun, Tan Wenjin, Wan Jigao, Huang Bingxing, Yin Junmei, Yang Lijuan, Zhang Ruihua
(Sino-Platinum Metals Co.,Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The effect of aging treatment on the mechanical properties, the electrical conductivity and the microstructure of Pd-Ag-Sn-In-Zn alloy were studied. The result show that the aging process of the alloy after solution treatment and cold deformation was controlled by both precipitation of the supersaturated solid solution and recrystallization of the matrix. The high strength comes from strain hardening and precipitation strengthening. The change of electrical resistivity was effected by the precipitation and the recrystallization.

Key words: Pd-Ag alloy; aging; recrystallization; precipitation

Biography: Wu Haijun, Engineer, Sino-Platinum Metals Co.,Ltd., Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-8328625, E-mail: whj@ipm.com.cn