

时效对 Ni-14.5Cr-1.5Si(wt%) 合金某些性能的影响

邓 忠 民

昆明贵金属研究所, 昆明, 650221

1989年4月4日收到

本文研究了 Ni-14.5Cr-1.5Si(wt%) 合金淬火后时效发生的无序向有序转变对合金电阻率、对铂热电势、比热的影响。结果表明: 电阻率显著增加, 热电势、比热增加很小。X射线衍射分析表明, 这是由于 Ni_3Si 化合物型 δ 第二相的形成所致。

PACC: 8140G

一、引 言

研究表明, 新型的镍铬硅-镍硅(N型)热电偶在 523—823K 温度范围热电稳定性远优于镍铬-镍铝(K型)热电偶。因为在这个温度范围 Ni-14.5Cr-1.5Si(wt%) 合金因无序-短程有序转变而引起的非测量误差可忽略不计^[1]。有关无序-短程有序转变对 Ni-14.5Cr-1.5Si(wt%) 合金物理性能的影响尚未见报道。本文研究了无序-短程有序转变对合金的电阻率、比热、热电势的影响, 并用X射线衍射分析探讨了这一影响的原因。

二、实 验

按名义成份配料的合金在真空中频感应炉中进行熔炼。测试退火后的合金丝材对铂热电势, 在 0—1300℃ 温度范围符合 IEC/TC65B97 号分度表。

做冷加工率、淬火温度、时效温度和时效时间对合金电阻率影响的实验。淬火是用直径为 0.27mm 的合金丝装入石英管中, 抽真空到 0.5Pa 在淬火温度下保温 40min 后连石英管一起淬入冰水混合物中。测定室温下淬火态合金电阻率 ρ_0 和时效态电阻率 ρ_T 。

用直径 0.5mm 的合金丝在 900℃ 淬火后, 取样在 200—600℃ 温度范围用 9h 时效。在 503 型标准水槽中, 用一等标准水银温度计作参考标准, 在 50℃ 下测定淬火态试样对铂热电势 E_0 和时效态对铂热电势 E_T , 热电势变化 $\Delta E = E_T - E_0$ 。

大气条件 1000℃ 下保温 40min 后直接淬于冰水混合物中的试样, 用金相砂纸慢慢擦去氧化层。用氧化铝坩埚、铂为“标准样品”, 以 10K/min 升温, 在 100—650℃ 范围用差示扫描进行比热测量。用这种方法处理的样品经时效后进行X射线衍射分析。250℃/9h 和 450℃/9h 时效的试样在 Geigorflex D/max-rA, CoK_α , 工作电压 40kV, 工作

电流 120mA 下进行。450°C/50h 和 450°C/150h 时效的试样是在丹东 Y-3 型、CoK_α，工作电压 30kV，工作电流 20mA 下进行。

三、实验结果与讨论

1. 合金的电阻率

无序合金冷变形使得电阻率下降，而时效引起电阻率增加，这种“ k 状态”实际上是由无序向短程有序转变。图 1 表示电阻率与断面缩减率的关系，看到冷变形使电阻率降

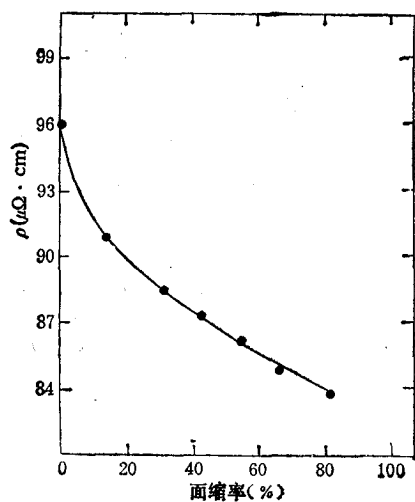


图 1 电阻率 ρ 与冷加工变形量的关系

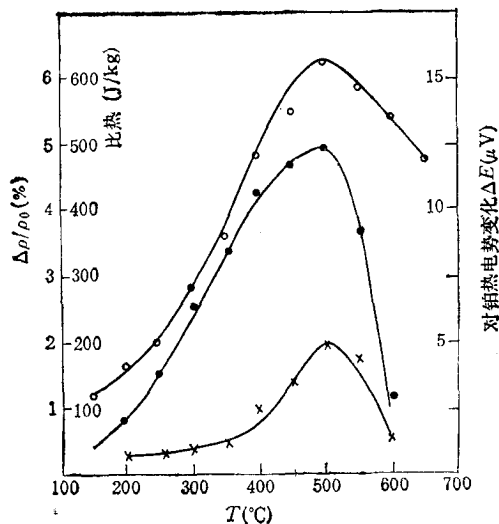


图 2 合金性能与温度的关系 × 为对铂热势与时效温度的关系；● 为无序试样经不同温度 9h 时效电阻率相对变化 $\Delta\rho/\rho_0$ ；○ 为合金比热的变化

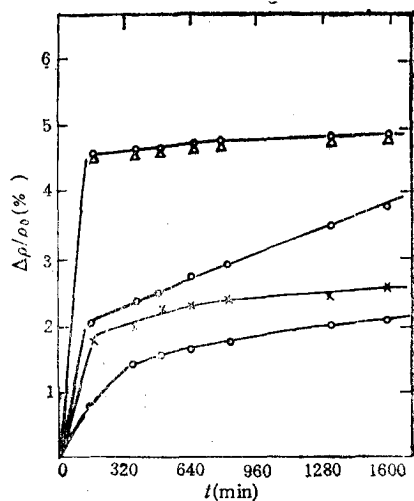


图 3 电阻率、淬火温度、时效温度与时间 t 的关系 ● 为 650°C 淬火，300°C 时效；× 为 650°C 淬火，400°C 时效；○ 为 900°C 淬火，300°C 时效；△ 为 900°C 淬火，400°C 时效

低。图 2, 图 3 表示淬火温度、时效温度和时效时间对合金电阻率 ρ 的影响。从图 2 看到, 等时间时效时, 随时效温度增加, 电阻率是增加的, 靠近 500℃ 时出现一个最大值。以后随温度增加, 电阻率的增加量减少, 到 600℃ 时接近淬火态的电阻率。从图 3 看到, 提高淬火温度、增加时效时间都使合金电阻率增加, 而且看到淬火温度高、时效温度高时电阻率的变化大。这是因为合金时效时存在两个方面的迁移: 一是空位的迁移; 另一是原子的迁移。淬火温度高, 合金的空位浓度高。时效时, 高的空位浓度引起高的空位迁移速率, 这又引起高的原子迁移速率, 即增加了无序向短程有序的转变速率, 有序度增加, 因此电阻率增加。同理, 提高时效温度和时效时间都有利于空位和原子的迁移, 同样有利于无序向短程有序转变。当然, 淬火温度高和时效温度高, 达到平衡的有序度快, 电阻率很快就接近平衡有序度的电阻率, 继续增加时效时间, 电阻率增加不多, 所以得到的曲线就平缓。

2. 合金的热电势

图 2 中淬火合金在 200—600℃ 经 9h 时效后试样对铂的热电势相对于淬火态试样对铂热电势的变化。与电阻率的变化相似, 在 500℃ 附近出现最大值, 但这个值仅 5 μ V, 即相当于 0.2℃。作为测温材料, 这一点有很大的实际意义。n 型热电偶由于镍铬硅无序-短程有序转变引起的热电势变化很小, 可忽略不计, 因此用 n 型热电偶测温可提高 250—550℃ 温度范围的测温精度。

3. 合金的比热

从图 2 看到, 合金比热随温度的变化和电阻率、热电势的变化相似。Ni-14.5Cr-1.5Si 合金的“DSC”曲线不像通常的有序合金那样在转变居里点出现吸热峰, 而是逐渐增加。

4. X 射线衍射分析

淬于冰水混合物中的样品分别经 250℃/9h, 450℃/9h, 450℃/50h, 450℃/150h 时效后进行 X 射线衍射分析, 结果如图 4。由结果可以看到, 250℃/9h 和 450℃/9h 时效是单相固溶体, 450℃/50h 时效有明显的 δ 第二相析出, 衍射角 2θ 为 56.90°, 66.40°, 两间距 d 为 1.8775 Å 和 1.6335 Å 处有 δ 相析出。而 450℃/150h 时效后析出的 δ 第二相更为明显, 2θ 为 31.10°, 47.00°, 56.90°, 56.90°, 66.40°, d 为 3.3365 Å, 2.2431 Å, 1.8775 Å, 1.6335 Å。 δ 第二相为 Ni_2Si 化合物型。有人用中子衍射对 Ni-Cr 合金的短程有序进行了研究, 认为生成 Pt_2Mo 型的 Ni_2Cr 超结构^[2]。也有人用电子湮没进行了研究, 认为 Ni-Cr 合金的“ k 状态”是富 Cr 的原子团^[3]。

由实验结果可以看出, Ni-14.5Cr-1.5Si 合金淬火后时效导致电阻率、热电势、比热等物理性能的变化, 是因为形成了一种稳定的亚微观不均匀织构—— Ni_2Si 化合物型的 δ 第二相。 δ 相的形成是通过空位和原子的扩散进行的, 受淬火温度、时效温度和时效时间影响。

从实验结果还看到, 250℃/9h 时效后电阻率已发生变化, 450℃/9h 时效后电阻率

发生了显著的变化,热电势也发生了变化,但是X射线衍射分析没有第二相的衍射线,仍是单相固溶体。因此,合金淬火后在低温下短时间时效就已存在极微量的高弥散的 Ni_3Si 化合物型 δ 第二相,而电阻率对这个 δ 相特别敏感。这一现象可以用 Iveronover 等人提出的看法解释^[4]: 短程有序引起合金电子结构特别是费密面电子结构的变化,从无序到短程有序,使得费密面变形,这导致费密面有效自由电子数减少,从而引起电阻率显著增加。

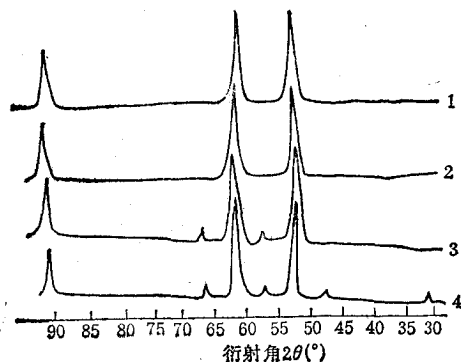


图4 X射线衍射图 1 为 250°C/9h 时效; 2 为 450°C/9h 时效; 3 为 450°C/50h 时效; 4 为 450°C/150h 时效

四、结 论

Ni-14.5Cr-1.5Si(wt%) 合金淬火后时效发生的无序-短程有序转变生成了稳定的亚微观不均匀组织—— Ni_3Si 化合物型的 δ 第二相。由于 δ 相的形成导致了电阻率、热电势、比热等物理性能的增加,电阻率增加显著,而热电势的增加微小。

程勇协助 DSC 分析,王永能协助 X 射线衍射分析,谨致谢意。

- [1] C. Brookes *et al.*, *Measur. control*, 18(1985), 410.
- [2] С. М. Асраханцев, Ф. М. М., 213(1966), 385.
- [3] 王景成等,仪表材料, 15(5)(1984), 62.
- [4] V. I. Iveronover *et al.*, *Proceedings of the International Symposium, Order-Disorder Transformations in Alloys*, p. 306, ed. by Hans Warlimont, Tübingen, Sept. 3-6, (1973), p. 306.

THE EFFECT OF AGEING ON SOME PROPERTIES OF THE Ni-14.5Cr-1.5Si(wt%) ALLOY

DENG ZHONG-MIN

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming, 650221

(Received 4 April 1989)

ABSTRACT

The effect of ageing on resistivity, thermoelectromotive power vs Pt and specific heat of the Ni-14.5Cr-1.5Si(wt%) alloy was studied. After quenching, this alloy experiences a transformation from disorder to short range order. Results showed that the resistivity increased significantly by ageing, but the thermoelectromotive power and specific heat increased only slightly. X-ray diffraction analysis showed that this is caused by the formation of the δ -second phase, which is a Ni_3Si compound.

PACC: 8140G



图2 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ 合金铸锭断口疏松区的二次电子象
下部横线长度相当 $100\ \mu\text{m}$

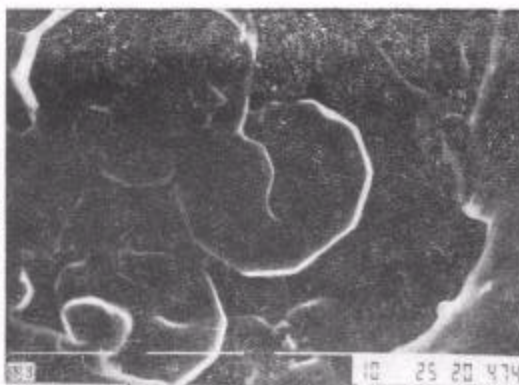


图3 柱体截面为10边形的一部分
下部横线长度为 $10\ \mu\text{m}$



图4 半个完整T相的平截头10棱锥柱体形貌
下部横线长度为 $10\ \mu\text{m}$

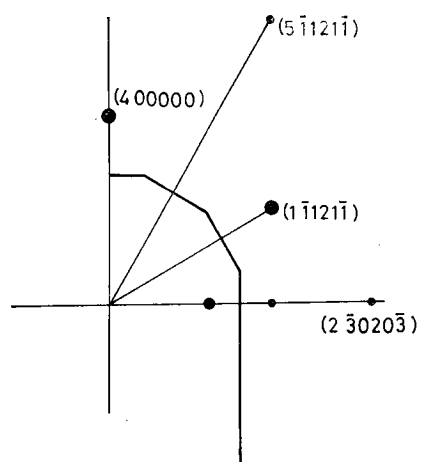
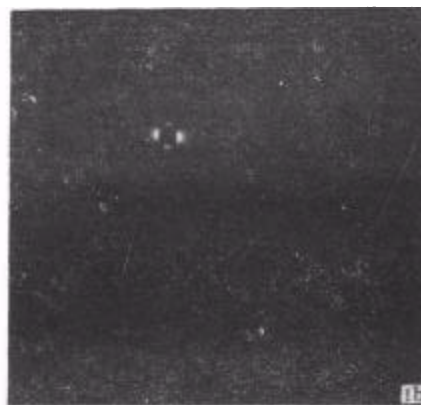
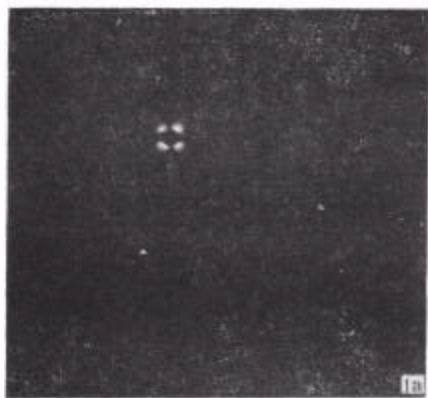


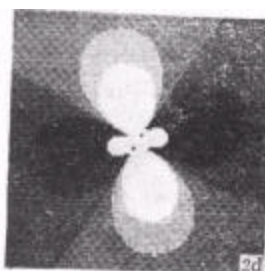
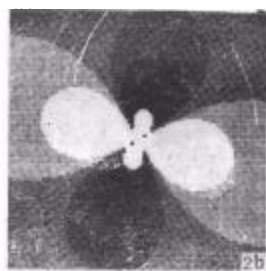
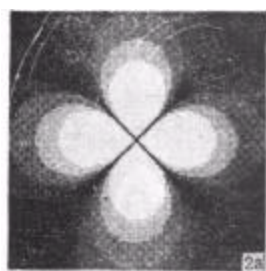
图5 T相外表面与D面电子衍射图中强斑点相对应



(a) A, P 与 x, y 一致 (x, y 轴与照相边框一致)

(b) A, P 与 x, y 呈 45°

图 1 包裹体的双折射象



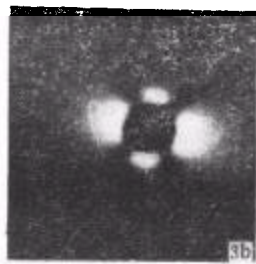
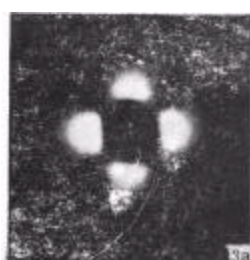
(a) $\alpha = 0^\circ$

(b) $\alpha = 30^\circ$

(c) $\alpha = 45^\circ$

(d) $\alpha = 60^\circ$

图 2 不同 α 值时的计算机模拟象



(a) $\alpha = 0^\circ$

(b) $\alpha = 30^\circ$

(c) $\alpha = 45^\circ$

(d) $\alpha = 60^\circ$

图 3 不同 α 值时的双折射象