

新技术用贵金属及其合金 的制造工艺与应用

1986 重 庆

序

贵金属（包括金、银、铂、钯、铑、铱、钇、钽）及其合金有许多优异的使用特性，在材料领域中占有特殊地位，在科学与技术领域中的需求一直在增长。

关于贵金属的专著目前所见不多。苏联于1983年出版了两本论文集：1. 贵金属及其合金制品的生产与应用（ПРОИЗВОДСТВО И ЭКСПЛУАТАЦИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, 1983），2. 新技术用贵金属合金（СПЛАВЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ НОВОЙ ТЕХНИКИ, 1983），由苏联有关专家学者分别论述了贵金属及其合金的冶金原理、物理化学过程、回收、精炼及加工贵金属的工艺流程和方法以及它们在各个领域中的应用现状与发展前景。这两本书可以认为是苏联近年来对于贵金属材料研究、工艺研究和应用研究的全面总结，有很大的参考价值。

为了及时向贵金属领域的科技人员传递最新信息，供我国贵金属的研制生产作借鉴，我室特组织人员将上述两本论文集翻译汇成本译文集，相信这本书会发挥它应有的情报价值。

参加本书翻译审校工作的有：张薇、薛云、王兴斌、孙宝鸿、吴道成、隋思聪六位同志，由张薇同志汇总出版。

仪表材料研究所技术情报室

一九八六年九月

目 录

1. 贵金属及其合金半成品与制品生产..... (1)
2. 贵金属与合金制品的标准化与
技术水平..... (16)
3. 熔炼与铸造方法对贵金属及其合金性
能的影响..... (20)
4. 耐火材料中铂族熔体的毛细渗透..... (27)
5. 铂族金属、合金及双金属真空塑性
形变的效率..... (32)
6. ПДВ-20 难变形合金丝拉拔的工艺特征... (42)
7. 提高黄金微细丝力学性能稳定性
的途径..... (48)
8. 铂族金属与化学元素熔体相互作用
时脆性断裂的物理化学条件..... (54)
9. 成份及热处理对CoPt合金磁性能、机械
性能和电阻的影响..... (64)
10. 玻璃熔融装置焊接的工艺性与强度..... (71)
11. 铂金属制品等离子体氧化物涂层喷
涂过程的研究与工艺的制定..... (73)
12. 某些铂族金属合金塑性的评价..... (79)
13. 给定性能的高精度 CpM900合金圆板
的生产工艺特征..... (82)
14. B-2膜片合金在氢气气氛中的热集中
膨胀..... (85)

15.	导电导热银基混合物材料生产工艺的制定.....	(91)
16.	熔融盐电解法铱、钌致密镀层的制备.....	(96)
17.	供制取热离子发射材料用的铱在熔盐中的化学热处理.....	(101)
18.	贵金属在熔体中的腐蚀的研究.....	(106)
19.	贵金属基合金的热电势分析法.....	(114)
20.	应用廉金属的红外光谱度评定铂基合金的纯度.....	(122)
21.	氢氟(四氢氟)化铂在贵金属化学与工艺中的应用效果.....	(126)
22.	光谱分析在贵金属合金化学成份检验中的应用.....	(132)
23.	用原子吸收法分析金基、铂基合金及含贵金属溶液的优点.....	(137)
24.	贵金属及其合金的应用.....	(143)
25.	国外贵金属的应用.....	(157)
26.	金基触点合金的研制.....	(170)
27.	新型铝基合金.....	(175)
28.	用于精密线绕电位器的新型贵金属合金电接触材料的研究.....	(181)
29.	玻璃熔化设备用层状材料的制备.....	(184)
30.	铂金钨和合金与铅玻璃态熔融金属的相互作用.....	(193)
31.	氢对钨及其合金强度和塑性的影响.....	(198)

32. 为提高氢耐久性选择Pd-Ag-In-Y薄膜合金的最优成份…………… (207)
33. 氢化处理对于钯的力学性能的影响…………… (214)
34. 在Pt—35%Pd—13%Rh合金中铂的内氧化…………… (218)
35. 钯钼化合物和以其为基体的合金的物理—化学研究…………… (221)
36. 采用标准试验方法计算电接点零件在直流电弧中的磨损…………… (229)
37. Ag—Cd—In系合金电蚀与电流强度的依赖关系的研究…………… (239)
38. 经济的金属陶瓷接点的应用前景和工艺开发…………… (245)
39. 在氧化剂合成过程中钛—铂双金属材料的应用试验…………… (249)
40. 铂护层双金属阳极及其制造工艺…………… (256)
41. Pd、Pt和Rh熔体对Al、Mg、Be、Y、Zr的氧化物的润湿作用…………… (260)

贵金属及其合金半成品与制品生产

Н.И.ТИМОФЕЕВ

最近20~25年来,随着电工技术、电子技术、无线电技术、化学及其它工业部门的发展,贵金属制品的消费也在急剧增长。当前开发新型贵金属材料、研究贵金属制品的加工工艺、经济合理利用以及提高质量等问题变得更加尖锐。

熔炼与铸造

贵金属具有宽的高温熔化区(960.5~3050℃)和密度范围(10.5~22.36g/cm³),氢、氧溶解度高及其它特殊性能,从而决定着对这类材料选择什么样的熔炼与铸造方法。金、银的熔炼与铸造很早人类就知道,基本上不存在困难。在实践中铂族金属与合金采用很多不同的熔炼与铸造方法。由于锭子重量不大(从几克到数十公斤),贵金属的熔炼和铸造工艺可以归入精细冶金学的范畴。

十九世纪前叶俄国最早开发用粉末冶金工艺制备铂制品。冶金学后来的发展阶段中,金属铂的熔炼开始在用焙烧过的石灰石砌块制成的炉子中用氢氧焰吹炼。约翰逊·马太公司于1920年发明了АЯКС型高频感应炉,首次用于铂的熔炼。炉内坩埚是用磨碎的纯净锆石砂制成的,1个坩埚可以炼50炉贵金属,每炉重约3kg。

现在采用十几种不同的形式进行贵金属及其合金的熔炼(表1)和铸造(表2),其中最主要的仍然是感应方法。

表1 贵金属及其合金的现代熔炼形式

熔炼形式	坩 埚	保护介质	适用金属与合金
真空感应 (高频)	氧化物(碳 石、刚玉、 二氧化锆)	$13.3 \sim 13.3 \times 10^{-2}$ Pa真空, 氩气(Ar+H ₂)	Pt, Pd, PtPd合金 Pd及Pd合金
电 感 应 (低频)	石墨, 石墨 耐火粘土	桦 木 炭, 空 气	Ag, Au, AgAu合金, Ag-Pt (12%以下) Ag-Pd (20%以下) Ag焊料
等 离 子 真空电弧 (非自耗 或自耗)	水 冷 铜 结 晶 器	氩 气 真空, 氩气	纯pt族金属及其合金, Pt, Pd, 以及它们与 非贵金属的合金
无坩埚感应 (悬浮)	磁 场	1.3×10^{-3} Pa 真空, 氩气	难熔铂族金属及其 合金
电 子 束 (无坩埚区 熔或在结晶 器 内)	—	1.3×10^{-4} Pa 真空	铂族金属、难熔合金

坩埚中装满铂时约重25~30kg, 单个坩埚的寿命可达150~200炉, 在真空中坩埚寿命剧降到40~50炉。

对于铂族金属与合金的熔炼, 有前途的现代高效新方法有, 等离子自耗、电子束、悬浮法等, 采用这些方法不需耐火材料坩埚并可消除非金属夹杂与杂质, 防止从难熔氧化物中还原出来的金属对铂熔体的污染。

真空感应熔炼〔1、2〕:

铂族金属与合金的熔炼大多是在能保证高生产率、合金的化学成份稳定和易于建立保护介质或真空系统的高频感应炉中进行的。

表2 贵金属及合金的现代铸造形式

铸 造 形 式	铸锭最大重量	可浇注的金属与合金
金属锭模浇铸 (水冷 的钢、铸铁或铜锭模)	30kg	Pt、Pd及其合金
连续浇铸 (在铜结晶 器或电磁场中)	200kg	Ag及其合金
真空吸铸 (在铜水冷 锭模中, 在石英管中)	10kg	PtCo、PtAg与PtCu 合金
离心铸造 (在金属锭 模中, 壳型模中)	5 kg	首饰合金
压力铸造	1 kg	首饰合金, Pt与Ag、 Au及易熔元素合金
切赫拉斯基法结晶	5 kg	Pd与难熔元素合金
布里兹曼法结晶	1 kg	Pd及其合金
在液体中粒化铸造 (乌里托夫斯基法)	1 g 0.1 g	Ag—Au, Pt, Rh含Os、 Pt、Rh的难熔合金
旋棍或旋轮铸造	50g	合金—金属玻璃

对于铂族金属的熔炼,13.3~106.4Pa的真空度足以得到紧密的铸锭。若合金成份中加有易氧化元素 W、Re、Mo、Cr、Zr等,则需要更高的真空度($1.3 \times 10^{-1} \sim 1.3 \times 10^{-3}$ Pa)。提高真空度及延长熔炼时间会增加贵金属的损耗,加速坩埚的损坏,同时熔体会受到杂质及非金属夹杂的严重污染。

不仅保护介质和真空度,耐火材料坩埚对熔融金属质量的影响也很重要。氧化镁、氧化铝、氧化铍、氧化硅、氧化钇、氧化锆、氧化钙、氧化钡及其它金属氧化物均可用作坩埚。难熔氧化物坩埚的质量主要与所用氧化物的纯度及预处理(粒化、馏份组成等)有关。为了减少熔体对坩埚内表面的湿润性、预防氧化物在真空中分解、降低氧化物的蒸发速度和消除在坩埚焙烧过程中显著的收缩现象,在耐火材料成份中加入了添加剂以便改善坩埚的烧结、获得高密度并提高产品的热稳定性。

最适用的坩埚材料是高纯氧化镁(电熔方镁石),含氧化钇添加剂(1~10%(重量))。

电子束熔炼(ЭПМ)〔3〕

这是获得高纯度难熔铂族金属的唯一高效率方法。金属的电子束熔炼可以降低气体、非金属杂质和高汽压夹杂物的含量,从而改善金属塑性。

现在已研究出直至Os的全部铂族金属甚至某些二元合金的单晶生长方法。单晶的纯度在很大程度上取决于原材料的纯度,纯度的评定是根据剩余电阻变化量 $R_{297K}/R_{4.2K}$ 来间接得出的。多重区域精炼得到的Ru、Os和Rh的单晶的剩余电阻分别为2500、2400和2400。

电子束熔炼的单晶比多晶的塑性高,如铱的塑性可由百

分之几提高到70~100%。用电子束区熔装置可以生长直径40mm的铂族金属单晶，这种单晶可以作进一步的加工，得到板、丝等。

压力加工

在8种贵金属中，可塑性最好的Au、Ag、Pt和Pd在冷态与热态下加工都不特别困难，而Ru和Os的塑性最差。铂族金属的可塑性在很大程度上取决于所含杂质的浓度，尤其是在Rh、Ru和Ir中。

钉

多晶钉实际上是一种不变形金属，在1500℃以上能进行塑性变形，但很困难。在冷加工时烧结钉在进行中间退火的条件下的允许压下量不超过10%，总压下量最大为50%。区域精炼的单晶钉在室温时就是延性的，可以经受90°以上的弯曲。

铑

铑在冷态很难提高塑性变形性，它可在1200~1500℃锻打，在800~1000℃拉成直径0.5mm的丝材，在1200~1000℃的热态下可轧制成厚0.7~1mm的薄板。热处理后铑具有足够的塑性，可进行中间退火的冷轧或拉丝。电子束区域熔炼制成的铑单晶可以在冷态变形，总压下量达90%而无需中间退火。

钯

易于进行锻造、冲压、轧制超薄带、拉拔细丝，极易抛

光与焊接。在冷变形时钼显著强化，当变形50%时抗拉强度与硬度提高2~2.5倍。

钨

基本不能变形。

铌

在室温下铌难以进行塑性加工，在1500~2000℃它可进行锻压、轧板，在约1000℃铌可制成直径0.5mm的丝材。在室温下通过多道中间退火可进行更深的轧制和拉拔。区域精炼的铌单晶在室温下具有塑性，可经受25%或更大的压下量。

铂

是铂族金属中塑性最好的，无论在热态或冷态都可以对铂施以各种形式的压力加工。它可以轧成1~2 μm的箔，拉成直径1~2 μm的细丝。用普通机械方法难以抛光铂，在进行切削加工时可观察到明显的工具磨损。

板、带、箔材的轧制〔4〕

大多数贵金属及其合金的轧制都没有特殊的困难，与有色金属的轧制没有多少差别，亦无须任何特殊的工艺操作。除了少数金属及合金，在二辊或四辊轧机上进行冷轧时，平均变形75~85%之后要进行中间退火。

除了用普通工艺在多辊轧机上轧制箔材外，制造体积不大的箔材还采用叠合轧制法。用这种方法对于塑性金属可以制成1 μm厚的箔，对铑和铌可制成3~5 μm的箔。用叠合

法制造箔材的特点在于：在4~8层时可轧制厚度 $25\sim 50\mu\text{m}$ 的箔，更薄的箔材轧制要用专用的金属衬片—护套。

制造超薄箔（ $1\mu\text{m}$ ）是一个复杂的减薄过程，尽管从表面上看来很简单，把待轧的金属片坯料夹在涂石蜡的纸带中间，在轧机上叠合轧制。纸带保证了坯料的润滑并减少其变形，同时使箔带在轧制时不会彼此粘合。当轧制叠合的超薄箔时，在变更叠合、热处理制度之前应选定叠合厚度、一次变形与总变形量。

贵金属与合金（金、铂、铂银合金、铂镍合金等）的丝材通过轧辊制成压延带。根据带材的厚度可分为若干组，包括超薄带（ $0.5\sim 3\mu\text{m}$ ）和厚带（ $>0.5\text{mm}$ ）。

材料压延可用专用压延设备或普通的二辊轧机。对于高强度丝材，比如硬度为 $4000\sim 6000\text{MPa}$ 、强度极限为 $2000\sim 2500\text{MPa}$ 的材料，为了压扁它来制造超薄带，要采用装有直径 $6\sim 10\text{mm}$ 的硬质合金工作辊的小型多辊轧机。为了确定丝材初始直径、单次压下量与总压下量，通常使用根据实验—计算法画出的曲线图。

为了获得塑性差、易氧化的金属铌、钽或铪的带材，有效的方法是在真空中热轧。在真空电弧炉中熔炼的钽的楔形试样在变形时，如在 $1.3\times 10^{-2}\text{Pa}$ 真空中在 1100 、 1200 、 1300°C 施以 $10\sim 50\%$ 的压下量不致开裂，而相同试样在空气中当压下量超过 30% 轧制时就会破裂。钽在真空中 1400°C 时形变性很好，经6道次总压下量可达 78% 。

真空热轧是小批量生产方法。看来，为了改善难熔铂族金属的塑性，需要提高其纯度、建立单晶组织并在大气中热变形或冷变形后最终真空退火。

丝材制造〔 8、 9 〕

铂与高纯铂合金

热电铂丝的主要缺点是在高温下机械强度低。金属的高纯度使再结晶温度降低，在比较低的使用温度下就会产生聚集再结晶，致使不大的机械应力也会损坏丝材。获得热电铂丝最适当的作法是寻求一种工艺方法，可以形成纤维组织而又不使其热电性能劣化。这种工艺即是将直径0.25mm的线束压制坯料，坯料再经锻造，拉拔成直径0.5mm的丝材。单根纤维的横向尺寸为 $0.12\sim 4\mu\text{m}$ 。这种丝材的强度极限可从89MPa提高到163MPa，室温延伸率从5提高到33%。在1200℃时纤维丝的强度极限几乎提高到了1.5倍。在纤维材料中添加剂氧化铝和氧化钡的强化效果为15~20%，对提高强度极限与延伸率起了辅助作用。

金

在制造高导电的微电路膜元件时，比较广泛地使用直径 $20\sim 40\mu\text{m}$ 的微细金丝，对它的主要要求是机械性能的稳定性。高纯度丝材在室温下具有一种“自退火”性质，这种自退火所需时间取决于金属的纯度等级、可控制与不可控制的杂质数量以及丝材的冶金历程。金丝性能稳定化最可靠的方法是金属的微量合金化。研究表明，在纯度为99.9999%的金中添加0.01%（重量）Fe、Cu、Ag、Pt和Pb，可以使再结晶温度由室温升高到100℃。用0.01%Mg、Al、Si、Ni、Sb、Te或Bi微量合金化的金，在200℃或更高温度下退火。

铂铱合金

Pt—15%（重量）Ir合金可以在冷态拉拔，施以中间退

火；含Ir15~30%（重量）的PtIr合金可在旋锻机上热锻成规定的尺寸，随后通过中间退火进行冷拉。

铂铑合金

加工方法与铂铱合金类似。Pt—30~40%Rh合金具有高塑性，可在热态加工。

铂铜合金

Pt—2.5Cu和Pt—8.5Cu合金拉拔时允许变形量不超过85%，随后在保护介质中退火。PtCu8.5合金丝材制造中最重要的工序是丝材在500℃的预先稳定化退火，退火温度变化 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 时电阻率可能在 $0.44\sim 0.54\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ 之间变化。

铂镍合金

PtNi合金（含Ni4.5~10%（重量））在拉拔时没有特别的困难。对于仪表用PtNi23合金，为了获得拉伸所需的最佳性能，制订了长程有序化的温度规范。含金在无序状态加工性良好。然而在加工的最后阶段，材料不仅必须获得高强度性能，而且为了把丝材继续压扁成带材，还要有足够的塑性，这需要在合金中形成有最少量畴界的细晶组织来保证。这样的组织是通过使变形的合金在略低于有序化临界温度（ $T_c = 645^{\circ}\text{C}$ ）等温保温同时进行再结晶和有序化的过程中形成的。丝材拉拔变形达90~97%，随后在560~610℃的非氧化性气氛中退火3~20h，丝材的强度极限为2100MPa，延伸率为12%，电阻率为 $0.2\mu\Omega\text{m}$ 。如果对丝材附加10~50%的过度变形，随后在 T_K 点附近退火30~150min，则丝材的性能还可以改善。经过这种处理，强度极限可以提高到2500

MPa，又不损害其它性能。

薄壁毛细管的制造

近十年来在技术领域钽基合金开始广泛用于扩散式氢气净气器。在管状扩散式过滤器的结构中使用壁厚 $0.05\sim 0.12$ mm，直径 $0.5\sim 2.5$ mm的薄壁无缝毛细管，这种管可以在 $2\sim 2.5\times 10^7$ Pa的压力差下使用，也可在循环载荷和温度波动时使用。在这种条件下只有无缝管能够安全工作，用带材焊成的管坯经受不起 $6\times 10^5\sim 10^6$ Pa以上的持续压力和循环压力，在氢气中这种有缝毛细管主要是在焊缝处损坏。

最近，薄壁无缝毛细管的制造只采用挤压管坯，下面以B-1合金为例，介绍毛细管的制造工艺过程。

直径78/23 mm的同坯在 1100°C 挤压成 36×3.5 mm的管坯，随后在冷态拉拔变形，在保护气氛中中间退火。从 2.5×0.12 mm的坯料拉拔成 0.5×0.05 mm的毛细管，总加工变形量为 $30\sim 40\%$ ，在保护气氛中于 $700\sim 750^\circ\text{C}$ 中间退火。管子的气密性检验分两步进行：先用压力为 7×10^6 Pa的压缩空气，再用真空试验台。

采用超声波振动仪(Y3K)能提高拉拔加工效率与管子质量。超声波振动在塑性变形过程中的作用在于其对变形金属性能与组织的影响，改变了接触摩擦特性与受力状态图。在超声波辐射金属的过程中实现了声学软化，藉此减少了塑性变形必需的静压力。

业已证明在制造毛细管时，采用超声波振动拉拔应力可降低 $30\sim 35\%$ ，有可能提高延伸率、减少中间工序，管子中的残余应力降低了 $15\sim 25\%$ ，模具寿命提高了几倍。

流体静力压制

受力与变形状态的最佳图形使得有可能用高压液体在室温使低塑性和脆性合金变形，而在加工塑性合金时，和轧制、锻造、拉拔相比获得大变形量而无需中间退火。此外，这种工艺还可以“治好”金属铸件中存在的微观与宏观缺陷，在制造贵金属时，当初始坯料的尺寸与形状多变和产品体积不大时这一点特别重要。

由于在拉制金丝时遇到断线问题，曾经尝试用流体静力压制来“医治”其缺陷。压制了本来不能用于制造丝材的锭子的疏松部分。压制通过具有 20° 圆锥斜角的阴模进行，延伸5.35。用机油作为工作液体与润滑剂。将得到的直径为10.8mm的棒料拉拔到直径 $25 \sim 30 \mu\text{m}$ 。与现有工艺相比，采用疏松锭子经液体静压后的坯料，其细丝的年产量从25提高到48%。现在，用延伸在16以下的金坯料，其直径为 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 的细丝的年产量占52.4~71.4%。

流体静力压制可有效地用于薄壁管、双金属坯料和 $0.013 \sim 0.74\text{mm}$ 细丝的制取。

制品的冲压

银、金、铂、钯以及它们与铱、铑的合金(10~15%Ir, Rh)具有良好冲压性。铱的制品只有加热温度为 $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$ 时才能顺利地进行冲压，铑制品在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 冲压。

切削加工

贵金属及其合金在其技术制品与首饰制品半成品的加工过程中要进行车削、刨削、钻孔、铣削、切割和其它机械加

工。在加工时成功地采用了钢质、硬质合金或金刚石工具。除了某些金属特别是铂之外，贵金属与合金在加工时基本上不存在困难。

尽管铂的锻件被认为是不硬的金属，适于用传统工艺加工，但切削工具仍受到迅速而强烈的磨损，随后也磨伤了铂的表面。与加工金银相比，加工铂时工具的磨钝要快100倍。不仅对钢质的，对碳化钨硬质合金工具也是如此。

业已证明，在切削预变形铂时金刚石工具的磨损，比切削软铂（二者硬度分别为1230、440MPa）时要高两个数量级。随着切削深度与速度的增大，切削力与工具的磨损都增加了。经过加工以后，铂的表面硬度从450提高到1900MPa，金是从250提高到560MPa，铂的切屑中的个别微粒硬度可达2100MPa。

应该指出，变形90%的铂的硬度一般不超过1300MPa。金相检验表明，铂粘到刀具的切削刃上，然后在邻近切屑的作用下切屑被咬紧而发热，结果损坏了刀具。强度与金刚石相近的是兰宝石刀具，是一种单晶材料。

改变刀具的形状能够延长工具的寿命。推荐用前切削刃为零角的刀具进行车削。刀具的后切削刃有窄的刃面（平断面），这是为了在切削过程中使铂预先抛光。这种形状的工具的寿命比正、负前角大于 5° 的工具要长几倍。

采用二硫化钼之类润滑剂在机械加工时能获得良好的效果，减少工具的磨损，改善被加工的铂的表面质量，这一点对于首饰品的制造尤为重要。

在车削铑与铱时推荐用负角切削前刃的刀具，在切削时采用活性润滑剂对于工具的寿命延长得不多。

铂、钯、铑、银和金的端面铣削比车削加工困难得多。