

高温热电偶材料 PtRh40/PtRh20 合金性能研究

吴保安^{1,2}, 刘庆宾^{1,2}, 陈德茂^{1,2}, 汪建胜^{1,2}, 唐会毅^{1,2}, 陈小军^{1,2}

(1.重庆材料研究院, 重庆 400707; 2.国家仪表功能材料工程技术研究中心, 重庆 400707)

摘要: PtRh40/PtRh20 高温热电偶长期使用温度为 1750℃, 主要用于飞机尾焰高温测量, 属于非标热电偶, 目前国内主要依靠进口。研究了 PtRh40、PtRh20 退火温度与合金电阻率、抗拉强度及加工率与抗拉强度、硬度的关系, 并测试了 PtRh40/PtRh20 热电偶热电性能。结果表明: 抗拉强度随退火温度的升高先升高再急剧下降, 最后稳定在一个平台, 两者大约在 900℃时抗拉强度降至最低; 电阻率均随退火温度升高而升高; 抗拉强度与硬度均随加工率的增加而提高; PtRh40/PtRh20 配对热电势相对 ASTM E1751-2000 标准热电势测试结果为在 1200℃时误差为 1℃, 在 1500℃时误差 2℃, 在 1700℃时误差 1℃。

关键词: 金属材料; 热电偶; Pt-Rh 合金; 电阻率; 抗拉强度; 硬度

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0015-05

Prorerties of PtRh40/PtRh20 High-temperature Thermocouple Wires

WU Baoan^{1,2}, LIU Qingbin^{1,2}, CHEN Demao^{1,2}, WANG Jiansheng^{1,2}, TANG Huiyi^{1,2}, Chen Xiaojun^{1,2}

(1. Chongqing Materials Research Institute, Chongqing 400707, China;

2. National Instrument Function Materials Engineering Technology Research Center, Chongqing 400707, China)

Abstract: The long-term using temperature of PtRh40/PtRh20 high-temperature thermocouple wire is 1750℃. PtRh40/PtRh20 is belong to non-standard thermocouple, and mainly applies to measure the aircraft efflux plasma temperature. The influences of annealing temperature on the tensile strength and resistivity of PtRh40 and PtRh20 alloy wires, and the influences of the cold working on tensile strength and vickers hardness of the wires were studied. The results indicated that the tensile strengths increased with the increase of annealing temperature at first, then decreased sharply, finally it is stable forming a platform. The resistivities were increased with the annealing temperature, and the tensile strength and hardness were increased with the cold working. The errors of matching thermoelectric potential of PtRh40-PtRh20 relative to ASTM E1751-2000 standard thermoelectric power is 1℃ at 1200℃, 2℃ at 1500℃, and 1℃ at 1700℃.

Key words: metal materials; thermocouple; Pt-Rh alloy; resistivity; tensile strength; hardness

PtRh40/PtRh20热电偶材料由于其制备困难, 尤其是PtRh40合金丝材难度更大, 国内目前生产PtRh40/PtRh20热电偶丝材厂家较少。早在20世纪70~80年代, 我国已研究过此热电偶材料, 但由于当时整体高温基础材料及装备均达不到要求, 热电偶丝生产制备及产品质量上均有较大不足, 且在

1773.5℃处无法标定PtRh40/PtRh20热电势, 采用内插法进行的热电势线性推算存在较大误差, 给PtRh40/PtRh20的高精度测量带来不足^[1-2]。尽管在随后的30年间, 陆续对此热电偶材料做过相应研究, 但都存在成品率较低, 热电势性能不稳定等问题。

目前国外对PtRh40/PtRh20的研究集中在日本

收稿日期: 2012-07-16

基金项目: 重庆市科技攻关计划项目(cstc2012gg-yyjs50006)资助。

第一作者: 吴保安, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 电化学及贵金属功能材料研究。E-mail: wubaoan@163.com

田中公司。而英国Johnson Matthey公司在贵金属领域具有较为领先的技术，其中Johnson Matthey研究指出其弹性模量分别达到340 GPa和230 GPa，退火态硬度达到300 Hv^[3-5]。

PtRh40/PtRh20 高温热电偶丝适用于非还原性气氛及短期的真空环境中，主要应用于飞机尾焰温度测量，记录仪及其他高温测量领域。随着科技发展，对 PtRh40/PtRh20 热电偶的需求有所增加，尤其是随着大飞机项目的启动，PtRh40/PtRh20 热电偶成为飞机尾焰温度测量的重要热电偶材料。

1 工艺流程设计

PtRh40/PtRh20 制备工艺流程如图 1 所示。原料 Pt 块和 Rh 粉，纯度大于 99.9%，Rh 按质量比名义成分过量 0.2%进行配料。采用氧化锆坩埚在高、中频感应熔炼炉熔炼。

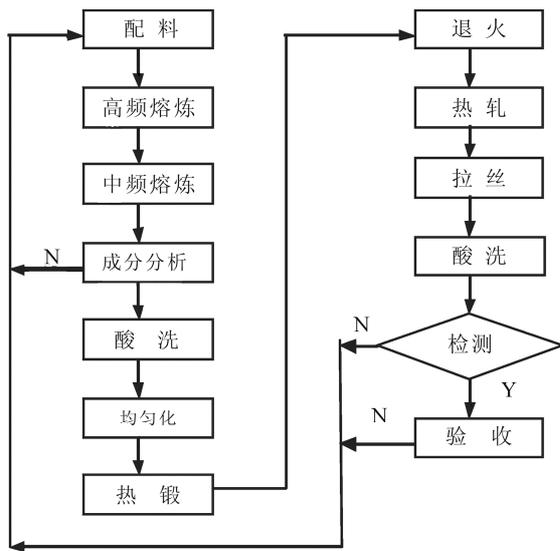


图 1 PtRh40 和 PtRh20 合金制备工艺路线

Fig.1 Processing method of PtRh40 and PtRh20 alloys

2 结果与讨论

2.1 退火温度对 PtRh40、PtRh20 抗拉强度的影响

图 2、3 是 PtRh40、PtRh20 抗拉强度随退火温度升高变化的曲线图。由图可知，PtRh40、PtRh20 的抗拉强度随退火温度的升高先升高再急剧下降，最后稳定在一个平台。其中 PtRh40 在 400~600℃时抗拉强度达到最大值 1050 MPa，900℃时降到最低值 550 MPa，之后随退火温度升高基本不发生变化；

PtRh20 在 400℃时抗拉强度达到最大值 775 MPa，900℃时降至最低 450 MPa，之后随退火温度升高基本稳定。PtRh40、PtRh20 抗拉强度随退火温度升高的变化趋势一致，PtRh 合金大都遵循该趋势，主要原因是，Pt 的完全再结晶温度为 600℃^[2]，当有 Rh 加入时再结晶温度有所提高，PtRh40、PtRh20 大致在 900℃时，抗拉强度降至最低点，之后是完全再结晶且均匀化过程，故抗拉强度保持不变。

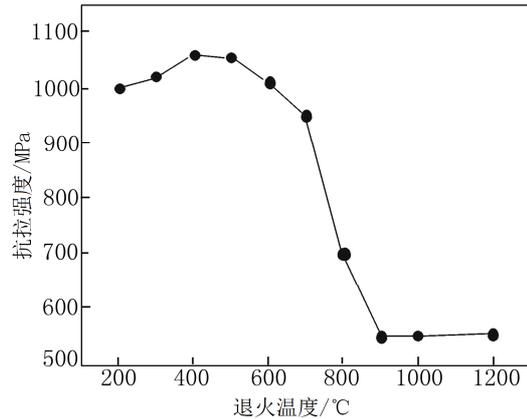


图 2 退火温度对 PtRh40 抗拉强度的影响

Fig.2 Influence of annealing temperature on the tensile strength of PtRh40

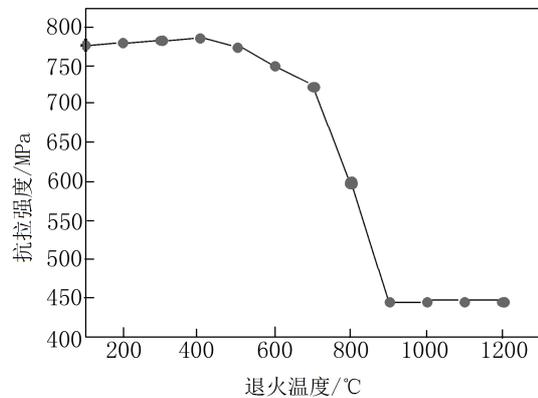


图 3 退火温度对 PtRh20 抗拉强度的影响

Fig.3 Influence of annealing temperature on the tensile strength of PtRh20

2.2 退火温度对 PtRh40、PtRh20 电阻率的影响

图 4、5 是退火温度对 PtRh40、PtRh20 电阻率的影响曲线图。电阻率是由金属材料本身性质决定，与热电偶材料本身热电特性有重要联系。由图 4、5 可知 PtRh40、PtRh20 电阻率均随退火温度升高而升高，在相同条件下 PtRh40 相对于 PtRh20 电阻率较低。在贵金属中电阻率均随温度的升高而升高，

莫特^[3]认为这是由于铂族金属的 *d* 层电子不仅不参加电传导, 而且对传导电子产生散射作用, 称为 *d-s* 散射。随着周期表中原子序数增加, *d* 层电子逐渐充满, 散射作用减弱, 电阻率逐渐降低。但 Pt 具有较高的电阻率, 这是由于 Pt 存在磁散射造成的。按摩尔百分数, Pt-20wt%Rh 大约相当于 Pt-33at%Rh, 而 Pt-40wt%Rh 大约相当于 Pt-52at%Rh, 后者实际上是一个以 Rh 为基体的合金, 而 Rh 的电阻率远低于 Pt。故 PtRh40 相对于 PtRh20 电阻率较低。

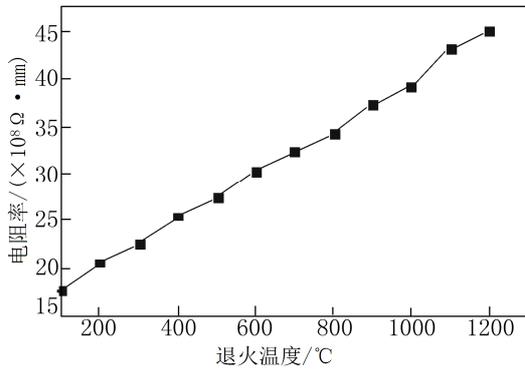


图 4 退火温度对 PtRh40 电阻率的影响
Fig.4 Influence of annealing temperature on the resistivity of PtRh40

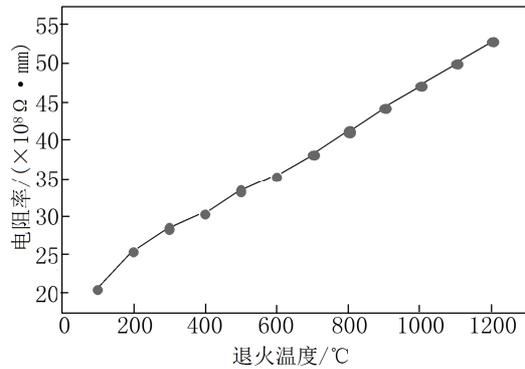


图 5 退火温度对 PtRh20 电阻率的影响
Fig.5 Influence of annealing temperature on the resistivity of PtRh20

2.3 加工率对 PtRh40、PtRh20 抗拉强度的影响

图6、7是加工率对PtRh40、PtRh20 抗拉强度的影响曲线图。

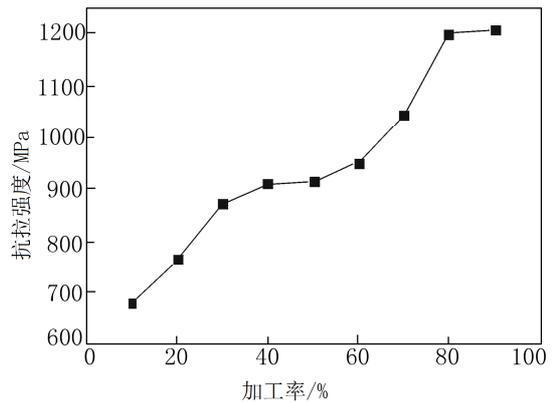


图 6 加工率对 PtRh40 抗拉强度的影响
Fig.6 Influence of cold working on the tensile strength of PtRh40

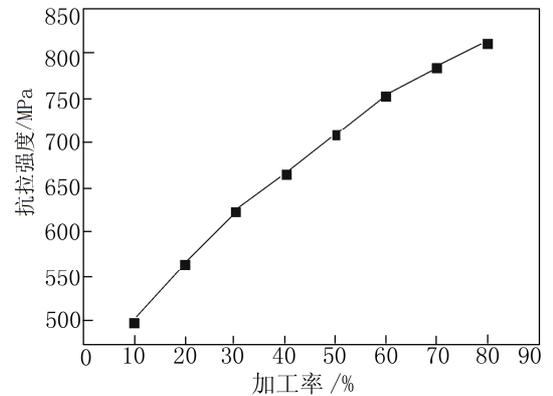


图 7 加工率对 PtRh20 抗拉强度的影响
Fig.7 Influence of cold working on the tensile strength of PtRh20

由图可知, 随加工率的增加, PtRh40、PtRh20 抗拉强度均随之而提高, 其中 PtRh40 抗拉强度在加工率为 10%~35%时抗拉强度急剧增加, 在加工率为 40%~60%时增加趋缓, 60%~80%时又急剧增加; PtRh20 抗拉强度在随加工率增加时成均匀性增加。PtRh40、PtRh20 为连续固溶体并呈偏聚状态, 即处于低能量的原子配置状态, 故当 PtRh 合金固溶体发生塑性变形时, 位错的移动将使滑移面区域的原子配置情况因相对位移而受到扰乱, 导致有序程度下降, 体系能量升高, 这就使位错移动所需的应力增大, 从而抗拉强度提高。对于同一种溶质 Rh 来说, 溶质浓度越大, 塑性变形强化越明显, 故 PtRh40 相比 PtRh20 抗拉强度变化剧烈^[4]。

2.4 加工率对 PtRh40、PtRh20 维氏硬度的影响

图 8 是加工率对 PtRh40、PtRh20 维氏硬度的影响曲线图。

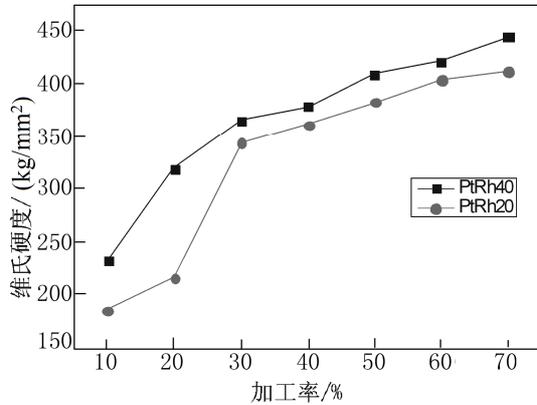


图 8 加工率对 PtRh40、PtRh20 维氏硬度的影响
(800℃退火 15min)

Fig.8 Influence of cold working on the Vickers hardness
of PtRh40 and PtRh20 (annealed 15min at 800℃)

由图8可知,随加工率的增加,PtRh40、PtRh20 维氏硬度均相应提高,只是PtRh40维氏硬度相对于PtRh20来说增加量大。固溶体加工硬化的程度与塑性变形量有关,也即与位错的运动和交互作用情况有关。随着塑性变形量增加,由于固溶体中位错密度迅速提高,晶胞尺寸不断减小,使继续变形的流变应力显著升高,加工硬化率增大^[5]。

3 PtRh40/PtRh20 配对热电势

PtRh40/PtRh20热电性能测试设备为: FLUKE 8846A6-1/2 Digit Precision Multimeter, 控温采用标准热电偶。其中1[#]、2[#]分别表示第一批产品首尾,3[#]、4[#]分别表示第二批产品首尾。在合金熔炼过程中,首尾是不均匀性能较高的位置,故一般在首尾取样测试。在试验中Pt为标准铂丝,电阻比为1.3920。PtRh40、PtRh20对铂热电势及配对热电势测试数据如表1所示。

表 1 PtRh40/PtRh20 热电性能测试

Table 1 Thermoelectric performance test of PtRh40/PtRh20

T/℃	标准偶/ mV	PtRh40 对 Pt 热电势/ mV		PtRh20 对 Pt 热电势/ mV		配对热电势/ mV		
		1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]	平均
1100	10.763	14.949	14.948	13.253	13.253	1.696	1.695	1.696
1200	11.966	16.967	16.966	14.930	14.930	2.037	2.036	2.037
1300	13.163	19.012	19.011	16.612	16.613	2.400	2.398	2.399
1400	14.369	21.122	21.119	18.331	18.333	2.791	2.786	2.789
1500	15.580	23.281	23.287	20.071	20.073	3.210	3.214	3.212
1700	-	-	-	-	-	4.127	4.123	4.125

T/℃	标准偶/ mV	PtRh40 对 Pt 热电势/ mV		PtRh20 对 Pt 热电势/ mV		配对热电势/ mV		
		3 [#]	4 [#]	3 [#]	4 [#]	3 [#]	4 [#]	平均
1100	10.756	14.928	14.927	13.233	13.233	1.695	1.694	1.695
1200	11.952	16.936	16.934	14.899	14.897	2.037	2.037	2.037
1300	13.163	19.008	19.006	16.598	16.597	2.410	2.409	2.410
1400	14.368	21.106	21.105	18.307	18.306	2.799	2.799	2.799
1500	15.576	23.258	23.256	20.043	20.036	3.215	3.220	3.218
1700	-	-	-	-	-	4.125	4.127	4.126

注:“-”表示在 1700℃测量时,合金对 Pt 电势测量超出单极 Pt 使用范围

由表 1 可知,PtRh40 最大不均匀热电势为 0.003 mV, PtRh20 最大不均匀热电势为 0.002 mV, 正负

极的热电均匀性良好。

图9、10是两组PtRh40/PtRh20配对热电势测定值曲线。由图可知, PtRh40/PtRh20配对热电势线性优良, 相比ASTM E 1751-2000标准值, 在1200℃时误差为1℃, 在1500℃时误差2℃, 在1700℃时误差为1℃。

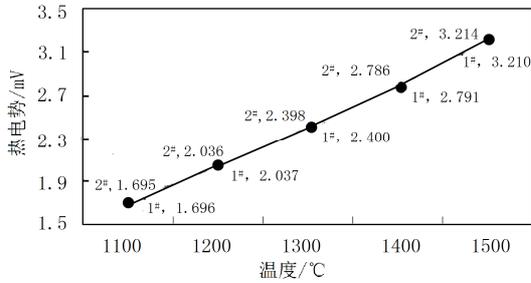


图 9 PtRh40/PtRh20 第 1[#]、2[#]配对热电势
Fig.9 Thermo-emf of 1[#], 2[#] PtRh40/PtRh20

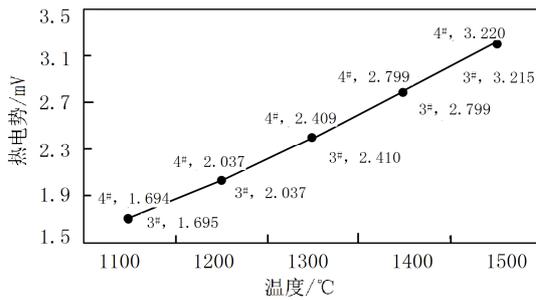


图 10 PtRh40/PtRh20 第 3[#]、4[#]配对热电势
Fig.10 Thermo-emf of 3[#], 4[#] PtRh40/PtRh20

4 结论

(1) 退火温度对 PtRh40、PtRh20 的抗拉强度

和电阻率的影响分别为: 抗拉强度随退火温度的升高先升高再急剧下降, 最后稳定在一个平台, 两者大约在 900℃时抗拉强度降至最低; 电阻率均随退火温度升高而升高, 在相同条件下 PtRh40 相对于 PtRh20 电阻率较低。

(2) 加工率对 PtRh40、PtRh20 抗拉强度及维氏硬度的影响分别为: 随加工率的增加, PtRh40、PtRh20 抗拉强度均随之而提高, 其中 PtRh40 抗拉强度在加工率为 10%~35%时抗拉强度急剧增加, 在加工率为 40%~60%时增加趋缓, 60%~80%时又急剧增加; PtRh20 抗拉强度在随加工率增加时成均匀性增加。随加工率的增加, PtRh40、PtRh20 维氏硬度均相应提高, 只是 PtRh40 维氏硬度相对于 PtRh20 来说增加量大。

(3) PtRh40 最大不均匀热电势为 0.003 mV, PtRh20 最大不均匀热电势为 0.002 mV, 均匀性良好; PtRh40/PtRh20 配对热电势线性优良, 相比 ASTM E 1751-2000 标准值, 在 1200℃时误差为 1℃, 在 1500℃时误差 2℃, 在 1700℃时误差为 1℃。

参考文献:

- [1] 黎鼎鑫. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991: 246-230.
- [2] 长崎诚三. 二元合金状态图集[M]. 刘安生, 译. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 79-82.
- [3] 胡庚祥, 钱苗根. 金属学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980: 143-150.
- [4] 陈景. 贵金属物理性质与原子结构的关系[J]. 中国工程科学, 2000, 2(7): 66-69.
- [5] 贵金属编写组. 贵金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1976: 273-280.