强化型纯铂材料性能研究

翟步英，潘 雄，吴保安，阳 浩，王云春，汪建胜
（重庆材料研究院 国家仪表功能材料工程技术研究中心，重庆 400700）

摘 要：针对纯铂微细丝的加工难点，探讨了在有微量元素 R 存在时强化型纯铂微细丝的原料纯度和微观形貌，以及微细丝的研制方法，并就强化型微细丝和海绵铂微细丝的有关性能进行了对比；研制的强化型纯铂微细丝，其热电性能符合国家标准，满足用户需求。

关键词：金属材料；掺杂元素；强化型；纯铂微细丝；热电偶
中图分类号：TG146.3^{+}3 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2013)03-0041-05

Study on Performance of Strengthened Pure Platinum

ZHAI Buying, PAN Xiong, WU Baoan, YANG Hao, WANGYunchun，WANG Jianshen
(National Instrument Functional Materials Engineering Technology Research Centers,
Chongqing Materials Research Institute, Chongqing 400700, China)

Abstract: The purity and the morphology of strengthened pure platinum and the way of fine wire preparation were reported by adding trace R element. The related performances of strengthened pure platinum wire were compared with sponge platinum wire. The thermoelectric properties of strengthened pure platinum fine wire is in accordance with national standards and user requirements.

Key words: metal material; doping element; strengthened; pure platinum fine wire; thermocouple

由于铂的熔点高，化学性质稳定，是理想的高温材料。然而铂的高温强度低、抗蠕变性能差，所以许多研究者研究了加入稀土等元素来强化铂基材料，这些材料被称为弥散强化铂基材料(ODSPt 和 ZGSPt)。加入 Y_2O_3 称为 ODSPt，加入 ZrO_2 称为 ZGSPt，这两种材料[1]研究较多，生产较为成熟。在弥散强化铂中，他们[2-5]采用了不同的方法，研制出含 0.5%RE 的 Pt-RE 合金、含 Zr 0.1%~0.3%的 Pt-Zr 合金、弥散强化 Pt 合金及纳米 ZrO_2/Pt 复合材料。这些制备方法合成的弥散强化铂和铂铑合金，主要用于玻璃和玻纤工业的坩埚、搅拌器及漏板[1]。沐嘉龙[6]在铂中加入 Pu_2O_3 稀土氧化物，制备了弥散强化铂电阻材料。在铂基中加入这些元素的目的是让其完全氧化成氧化物，均匀镶嵌在铂基上形成稳定的难熔氧化物。这些难熔氧化物的粒度一般在 10~100 nm 之间[7]，这些极细的杂质颗粒在铂基中阻碍了铂的位错移动[8]，从而达到了弥散强化作用。这样就改善了铂在高温条件下强度低、抗蠕变性能差等缺点，使铂能在高温领域中得到使用。在弥散强化铂中掺入杂质元素，一般含量在 0.0*x*%~1%范围内，它降低了铂的纯度。这些掺杂元素的氧化物或多或少会影响铂的电学性能，从而影响了铂在热电偶方面的使用。目前，只见到 Wu Baoyuan[9]有关添加微量稀土强化纯铂作为热电偶在测温方面的使用报道。因此有必要对强化型纯铂作热电偶负极材料进行研究。本试验是在制备纯铂粉时加入微量元素 R，熔炼加工后与铂形成固溶体[10]，在不改变铂的电化学性能前提下，以提高纯铂丝的物理性能，并将强化型纯铂丝与海绵铂丝在加工拉拔成微细丝过程进行了比较，结果较为满意。

收稿日期：2012-07-31 修回日期：2013-04-15
基金项目：国家科技支撑计划项目（2012BAE06B07）资助。
第一作者：翟步英，女，高级工程师，研究方向：贵金属湿法冶金和催化剂研究。E-mail：Zhby03@hotmail.com

1 实验仪器和制备方法

1.1 实验仪器和测试单位

蔡司 ULTRA plus 热场发射扫描电镜(上海蔡司 Demo 实验室)；ICP-AES(昆明贵金属研究所)；50 N 电子万能拉力实验机(重庆材料研究院)；8508 型万用表热电势测试仪(重庆材料研究院)。

1.2 铂粉的制备方法

采用常规的贵金属提纯方法将铂及铂合金用王水溶解，浓缩后除去氮氧化物，稀释溶液，除去杂质。在不影响铂的纯度前提下，使用常规掺杂技术加入微量的 R，得到含有元素 R 的铂粉原料。

1.3 微细丝的制备方法

采用重庆材料研究院常规定型的热电偶丝制备方法，将铂粉进行熔炼，锻打，轧条，退火，拉拔成 Φ0.5 mm、Φ0.05 mm、Φ0.04 mm 等丝径的强化型纯铂丝。工艺流程如图 1 所示。

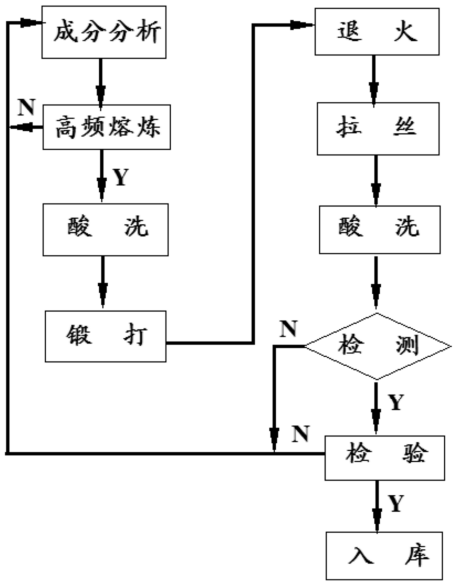

图 1 工艺流程图

Fig.1 Process flow diagram

2 结果与讨论

2.1 纯度

取 11-0#铂粉送昆明贵金属研究所检测中心，用 ICP-AES 进行纯度检测，测试结果如表 1。

根据国家标准 GB/T1419-2004 铂纯度检测方法规定，判定样品 11-0#铂纯度达到 99.99%。掺入的微量元素 R 是国家标准（GB/T1419-2004）中不需检测的元素，所以它并不影响铂的纯度。

表 1 铂中杂质含量与国家标准比较 /%

Tab.1 Comparison of impurities in platinum with GB/T 1419-2004 standard requirements /%

杂质元素	GB/T 1420-2004	11-0#	杂质元素	GB/T 1420-2004	11-0#
Pd	0.003	＜0.0005	Fe	0.001	＜0.0005
Rh	0.003	＜0.0005	Mg	0.002	＜0.0005
Ir	0.003	＜0.001	Mn	0.002	＜0.0005
Ru	0.003	＜0.002	Ni	0.001	＜0.0005
Au	0.003	＜0.0005	Pb	0.001	＜0.0005
Ag	0.001	＜0.0001	Sb	/	＜0.002
Al	0.003	＜0.0005	Si	0.003	＜0.001
Bi	0.002	＜0.0005	Sn	0.002	＜0.0005
Ca	/	＜0.001	Zn	＜0.002	＜0.001
Cr	0.002	＜0.0005	Mo	/	＜0.001
Cu	0.001	0.00023			

2.2 电阻比测试

电阻比是 S 和 R 型热电偶一个重要的电学性能指标，它的比值决定了热电偶是否满足相应的国家标准的技术指标。将强化型纯铂 11-0#、11-77#、11-112#、11-285#加工成 Φ0.5 mm 的铂丝作电阻比测试。将待测铂丝的样品与标准铂丝在同一温度下用 8508 型万用表进行比对测试，测试结果见表 2。

从表 2 得知，强化型纯铂丝的电阻比达到国家贵金属热电偶丝的技术标准要求，满足使用者的使用要求，可用作 S 和 R 型热电偶的负极材料，用于温度测定。

表 2 铂丝的电阻比与电势值的关系

Tab.2 Resistance ratio and potential value of platinum wire samples

编号	电势值/μV	电阻比
11-0#	+1	1.3923
11-77#	-1	1.3923
11-285#	+2.5	1.3923*
11-112#	+2.3	1.3922

*：11-285#样品为中国测试技术研究院测定结果。

2.3 抗拉强度和延伸率

2.3.1 抗拉强度与退火温度的关系

将强化型纯铂丝和海绵铂丝 2 个样品，从 Φ0.5 mm 拉到 Φ0.2 mm，在设定温度下同时退火，测定其抗拉强度。抗拉强度与退火温度曲线见图 2。

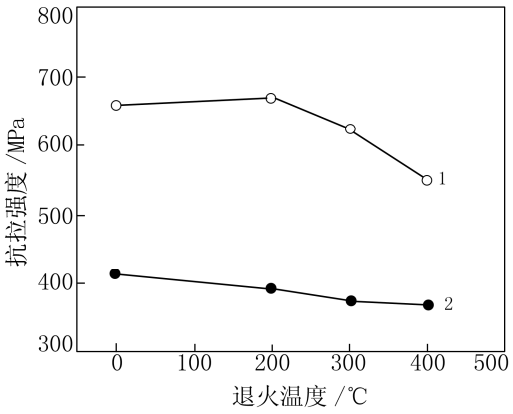

图 2 抗拉强度与退火温度的关系

(1. 强化型铂丝；2. 海绵铂丝)

Fig.2 Relationship of tensile strength with annealing temperature

(1. Strengthened platinum wire; 2. Sponge platinum wire)

从图 2 可见，强化型纯铂丝的抗拉强度随退火温度的升高，强度有所上升，随后降低；加工态的抗拉强度比海绵铂丝提高了约 250 MPa，提高了近 60%。海绵铂丝的抗拉强度随温度的上升而慢慢下降。退火温度在 400℃时抗拉强度已降低到 350 MPa 左右；而强化型纯铂丝在 400℃时，抗拉强度还高于 500 MPa。这说明强化型纯铂丝的抗高温性能比海绵铂丝要强。

2.3.2 延伸率与退火温度的关系

将强化型纯铂丝和海绵铂丝 2 个样品，从 Φ0.5 mm 拉到 Φ0.2 mm，在设定的温度下同时退火，测定其延伸率。延伸率与退火温度曲线见图 3。

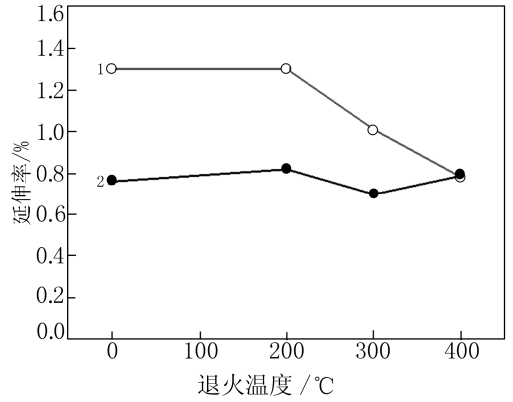

图 3 延伸率与退火温度的关系

（1. 强化型铂丝；2. 海绵铂丝）

Fig.3 Relationship of elongation with annealing temperature

（1.Strengthened platinum wire; 2.Sponge platinum wire）

从图 3 延伸率与退火温度曲线中得知，强化型纯铂丝的延伸率随退火温度升高先保持不变，再降低。海绵铂丝的延伸率随退火温度的上升先升后降，再升，形成了一条折线。2 种铂丝的延伸率在 400℃趋于接近。但强化型纯铂丝其加工态的延伸率比海绵铂丝高了近 70%。

2.3.3 不同丝径的强化型纯铂微细丝的抗拉强度

将 12-2#和 12-3#Φ0.5 mm 的强化型纯铂丝经多模拉拔到 Φ0.05 mm 后，然后分别拉到其它丝经。对不同丝经的强化型纯铂微细丝进行抗拉强度实验，结果如表 3 所示。

表 3 不同丝径纯铂微细丝与抗拉强度之间的关系　/ MPa

Tab.3 Tensile strengths of strengthened pure platinum wires / MPa

编号	Φ0.05	Φ0.042	Φ0.04	Φ0.038
12-2#	621	/	721	/
12-3#	614	722	/	724

从表 3 中得知，强化型纯铂微细丝，随变形量的增加，其抗拉强度随之升高。铂丝从 Φ0.05 加工到 Φ0.04 mm 时，变形量增加 36%，其抗拉强度提高了 100 MPa。

2.4 形貌

2.4.1 微观形貌

将铂粉样品和海绵铂分别编号为 Pt-1 号和 Pt-2 号送上海蔡司 Demo 实验室进行 SEM 形貌观察，如图 4、5 所示。

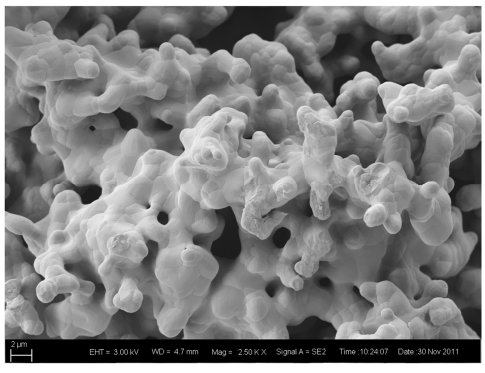

图 4 Pt-1-01#铂粉样品的扫描电镜图像

Fig.4 SEM image of Pt-1-01#(platinum powder)

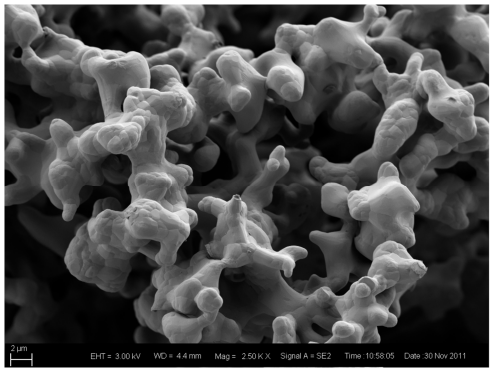

图 5 Pt-2-08#海绵铂样品的扫描电镜图像

Fig.5 SEM image of Pt-2-08#(sponge platinum)

从图 4、5 形貌图中得知，铂粉和海绵铂的颗粒度在 1~2 μm。用扫描电镜对 Pt-1(铂粉)和 Pt-2（海绵铂）进行高倍放大，结果如图 6、7 所示。

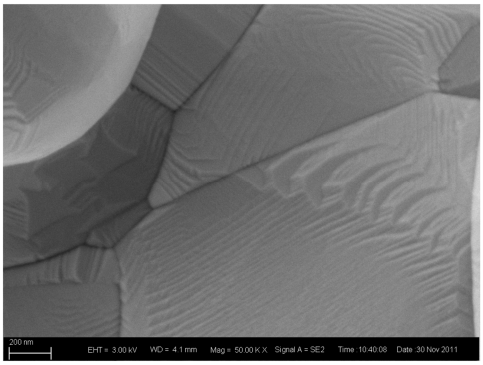

图 6 Pt-1-05#样品的扫描电镜图像

Fig.6 SEM image of Pt-1-05#

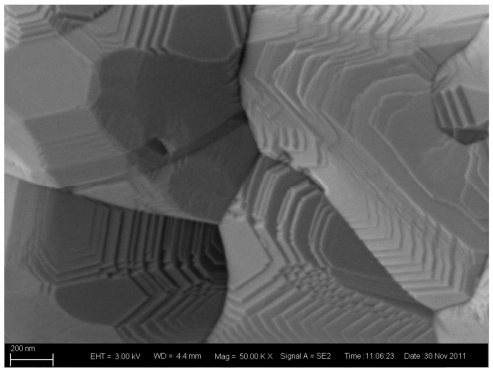

图 7 Pt-2-11#样品的扫描电镜图像

Fig.7 SEM image of Pt-2-11#

从图 6 和图 7 看到，强化型铂丝和海绵铂丝高倍放大的铂晶粒生长台阶的形貌基本是相同的。根据扫描电镜的结果得知，强化型铂丝和海绵铂丝 2 种原料的颗粒大小基本一致，均没有出现过烧现象。在经过相同的加工工艺后，两者加工态的抗拉强度相差了大约 250 MPa。这说明在制备 Pt 粉的步骤中，有微量元素 R 掺入，在熔炼时 R 造成 Pt 晶格畸变，提高了其抗拉强度和延伸率。由于 Pt 晶格畸变，使得 Pt 金属组织晶粒生长变缓，铂的抗高温性能有一定程度的增强。

2.4.2 宏观形貌

将强化型纯铂丝 12-1#和海绵铂丝 12-4#两种铂丝，从 Φ0.5 mm 拉拔到 Φ0.05 mm 微细丝，再对其加工态的宏观形貌进行比较，见图 8、9。

图 8 Φ0.05 mm 强化型铂丝的宏观形貌

Fig.8 Picture of Φ0.05 mm strengthened pure platinum wire

图 9 Φ0.05 mm 海绵铂丝的宏观形貌

Fig.9 Picture of Φ0.05 mm sponge platinum wire

从图 8、9 中得知，强化型纯铂微细丝比海绵铂微细丝的张力要小，平直度要好。所以强化型纯铂微细丝可以在较低的温度下退火，铂丝的平直度能达到用户的需求。

3　生产情况

将几批提纯掺杂的铂粉原料按照生产定型工艺进行熔炼、轧条、退火、拉拔，得到 Φ0.5 mm 的强化型纯铂丝。再将强化型纯铂丝经水箱拉丝机拉到 Φ0.12 mm，再在微细拉丝机上经过近 20 个模子拉拔到 Φ0.05 mm，计算产品的成品率。结果见表 4。

表 4 小批量生产结果

Tab.4 Quantities yielding

编号	初始重量/g	成品重量/g	成品率/%	单筒重/g	单筒成品率/%
12-1#	133.53	110.04	82.4	82.90	62.1
12-2#	62.36	30.26	48.5	30.26	48.5
12-3#	94.76	89.56	94.5	89.56	94.5
12-4#	103.90	102.78	98.9	102.78	98.9

从几批强化型纯铂微细丝的生产情况来看，生产的成品率在 49%~99%之间，单筒的成品率在 49%~99%，基本上解决了加工纯铂微细丝的问题。

4　结论

(1) 在铂粉中加入微量元素 R 后，铂粉的纯度也能达到 99.99%；加工成强化型纯铂丝，电阻比达到国家热电偶标准，可作温度测定用热电偶材料。

(2) 在铂粉中加入微量元素 R 后，虽然铂粉的粒度与海绵铂的粒度一致，但经过加工以后，Φ0.2 mm 强化型纯铂丝其加工态的抗拉强度比海绵铂丝提高了近 60%，抗高温性能有所增强；同时延伸率提高了近 70%。

(3) 强化型纯铂丝经多模拉拔，拉拔到 Φ0.05 mm 时，单筒的成品率在 49%~99%之间。

致谢：上海蔡司 demo 实验室的唐圣明先生和刘宁先生为本文实验测定工作提供了大量帮助，特此致谢。

参考文献：

[1] 张吉明, 耿永红, 陈松, 等. 弥散强化铂基复合材料的研究及应用现状[J]. 贵金属, 2010, 31(1): 63-69.
Zhang Jiming, Geng Yonghong, Chen Song, et al. Current research and application status of dispersion-strengthened platinum-based composite materials[J]. Precious Metals, 2010, 31(1): 63-69.

[2] 何春华, 胡昌义, 郭锦新, 等. 稀土元素对铂的强度和范围之影响[J]. 贵金属, 1991, 12(2): 19-21.
He Chunhua, Hu Changyi, Guo Jinxin, et al Effects of rare earth elements oh high tempera-ture tensile strength and plasticity of platinum[J]. Precious Metals, 1991, 12(2): 19-21.

[3] 谢自能, 熊易芬, 钱琳, 等. 氧化锆含量与弥散强化铂的性能之相互关系[J]. 贵金属, 1994, 15(1): 25-31.
Xie Zineng, Xiong Yifen, Qian Lin, et al. Influence of ZrO_2 content on the properties of dispersion strengthened platinum[J]. Precious Metals, 1994, 15(1): 25-31.

[4] 章侨新, 张东明, 贾世聪. 玻纤拉丝漏板材料的强化研究[J]. 材料导报, 1995, 16(4): 24-34.
Zhang Qiaoxin, Zhang Dongming, Jia Shicong. The study on strengthened platinum used as glass fiber base plate[J]. Materials Review, 1995, 16(4): 24-34.

[5] 徐颖, 蒋丽娟, 李贺军. 纳米氧化锆对铂性能的影响[J]. 贵金属, 2003, 24(3): 7-11.
Xu Ying, Jiang Lijuan, Li Hejun. Effect of nano-ZrO_2 on properties of platinum[J]. Precious Metals, 2003, 24(3): 7-11.

[6] 沐嘉龙. 镥对铂性能的强化作用[J]. 贵金属, 1996, 17(4): 19-23.
Mu Jialong. Strengthened Pt by adding Lu[J]. Precious Metals, 1996, 17(4): 19-23.

[7] 熊易芬. 弥散强化铂的材料特性和应用研究[J]. 贵金属, 1993, 14(4): 63-69.
Xiong Yifen. Material properties of dispersion strengthened platinum and its application[J]. Precious Metals, 1993, 14(4): 63-69.

[8] 杨宗伦, 刘伟廷, 孙建林. 氧化物弥散强化 Pt/Pt-Rh 合金机理研究[J]. 玻璃纤维, 2009(5): 1-5.
Yang Zonglun, Liu Weiting, Sun Jianlin. Study on the mechanism of oxide dispersion-strengthened Pt/Pt-Rh alloys[J]. Fiber Glass, 2009(5): 1-5.

[9] Wu Baoyuan, Liu Ge. Platinum: Platinum-rhodium thermo-couple wire[J]. Platinum Metals Rev, 1997, 41(2): 81-85.

[10] 黎鼎鑫, 张永俐, 袁弘鸣. 贵金属材料学[M]. 中南工业大学出版社, 1991: 83-103.