

微量硼对铂的组织 and 性能影响

张国全, 巫小飞*, 赵 君, 邬云川, 范永亮, 卢建民
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 采用真空熔铸法制备不同硼含量铸锭, 并加工成不同丝径的样品, 利用光学显微镜、扫描电镜、电子拉力试验机等分析手段对其物理性能和微观结构进行了研究。结果表明, 硼在铂中形成间隙固溶体, 铂的晶格常数增大, 产生晶格畸变, 阻碍位错移动, 铂的强度得到明显强化, 硼与铂形成合金后, 使铂的晶粒得到细化, 硼在铂中起到强化作用的同时也使铂的脆性增加。

关键词: 微合金化; 固溶强化; 强化机制; 铂丝

中图分类号: TG146.3⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0036-04

The Influence of Trace Boron on Strength of Platinum

ZHANG Guoquan, WU Xiaofei*, ZHAO Jun, WU Yunchuang, FAN Yongliang, LU Jianmin
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, Yunnan)

Abstract: Using vacuum melting casting prepared different boron content ingot, and processed the ingot into different diameter samples by drawing technology, using optical microscope, scanning electron microscopy, electron tensile testing machine and other analysis methods to study the physical properties and microstructure of materials. Results showed that, boron in the platinum formation the interstitial solid solution, the lattice constant of platinum increased, and formed lattice distortion, hinder the dislocation motion, the strength of the platinum increased obviously, boron and platinum forming alloy, which made the grain of platinum refinement, boron in platinum have reinforcement effect as well as increase the brittleness of platinum.

Key words: micro-alloying; solid solution strengthening; strengthening mechanism; platinum wire

铂丝具有高熔点、抗氧化、化学性能稳定等特点^[1-3], 适用于制作标准热电偶的铂极、温度传感器、热敏电阻及精密仪表中^[4-7]。其中铂电阻温度传感器由于精度高、稳定性好、可靠性强、寿命长, 广泛应用于气象、农林、化纤、食品、汽车、家用电器、工业自动化测量和各种实验仪器仪表等领域^[8-10]。

目前在国内外工业铂感温元件向精细小型化发展, 同时由于铂原材料价格较为昂贵, 为了节约成本, 降低消耗, 各厂家对铂丝的直径要求越来越细, 2005 年以前国内各铂感温元件生产厂家普遍使

用 $\Phi 0.07$ mm、 $\Phi 0.08$ mm 的微细丝, 目前已经转而使用 $\Phi 0.01 \sim 0.03$ mm 的超细丝^[11-13]。现在国外工业发达国家用得较多的是小型化的工业陶瓷铂感温元件, 其直径多为 $\Phi 0.6 \sim 3.0$ mm。而制作小型铂感温元件, 必须用较细的铂丝, 用得较多的是 $\Phi 0.02$ mm 左右的超细铂丝, 上述发展趋势使国内铂丝生产厂家面临严峻的挑战, 由于国内生产工艺的问题, 造成单根铂丝重量小, 生产效率低下, 在拉超细丝过程中断丝现象比较严重, 成品率低、损耗大等问题。为解决以上问题, 国内铂丝生产单位在铂中加入稀

收稿日期: 2016-06-12

第一作者: 张国全, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属合金材料。E-mail: zhanggq@ipm.com.cn

*通讯作者: 巫小飞, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属合金材料。E-mail: wxf@ipm.com.cn

土等元素的方式来强化铂材料。在纯铂中加入钼、锆等元素, 经氧化处理后使其形成难熔且较为稳定的极细氧化物颗粒, 阻碍铂的位错移动, 从而达到了弥散强化作用, 称之为弥散强化材料。此制备方法提高了铂在高温环境下的强度和抗蠕变性能, 使铂能在高温领域中得到使用。但此制备方法在铂中加入的杂质含量一般在 1% 左右, 大大降低了铂的纯度且影响了铂的电学性能, 从而影响了铂在热电偶和铂电阻温度传感器方面的使用。因此有必要对强化型铂电阻温度传感器进行研究。

本研究在纯铂中添加微量硼, 经真空熔炼后形成间隙固溶体。使铂的晶格常数增大, 产生晶格畸变, 阻碍位错移动。在不影响铂的纯度和电化学性能前提下, 铂的强度得到明显强化, 提高了铂的物理性能。将经固溶强化后的铂和纯度为 99.99% 铂拉拔成超细丝, 并对二者的性能进行比较。

1 实验

1.1 实验材料

采用纯度(质量分数, 下同)大于 99.99% 的铂和纯度大于 99.99% 的高纯硼粉进行实验。

1.2 实验方法及过程

本实验采用真空中频感应炉、氧化铝坩埚、水冷铜模等设备进行熔铸铂锭, 将规定比例的铂和硼加入石英砂打结的氧化铝坩埚中, 抽真空到 1×10^{-2} Pa, 充氩气保护熔炼, 得到硼含量分别为 0.023%、0.015%、0.0096% 的 3 个铸锭, 并对 3 个铸锭进行拉丝加工。

在加工过程中硼含量为 0.023% 的样品硬度较高、加工困难, 因此不作为研究对象; 将纯铂(编号 Pt1)、硼含量 0.0096% (编号 Pt2)、硼含量 0.015% (编号 Pt3) 作为本实验的研究对象, 其铸锭进行拉丝加工, 各取 5 个样品($\Phi 0.1$ 、0.08、0.06、0.04、0.02 mm) 进行性能测试。对各项数据进行分析 and 对比。

2 结果及讨论

2.1 硼对铂的抗拉强度的影响

图 1 为 Pt1、Pt2、Pt3 不同丝径下抗拉强度的对

比, 由图 1 可以看出, 硼对铂的强化效果较为明显, 在丝径为 0.06~0.1 mm 时, Pt3 的抗拉强度是 Pt1 的近 2 倍, 丝径在 0.02 mm 时, Pt3 的抗拉强度达到了近 1800 N/mm^2 , 大大提高了铂的强度, 且对铂的电阻影响较小, 是理想的强化元素。

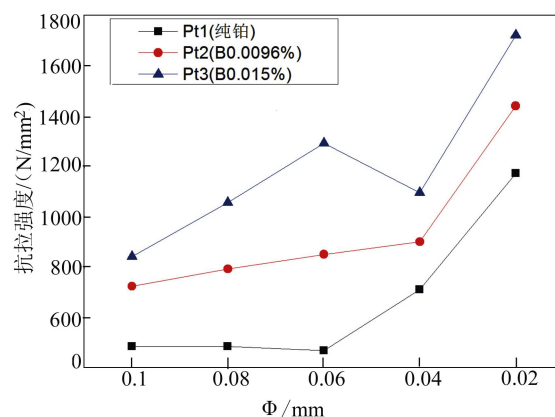


图 1 丝径与抗拉强度的关系

Fig.1 Relation between diameter and tensile strength of Pt wire

由于铂具有面心立方(fcc)晶格结构, 铂的强化机制有应变强化、晶粒微细化强化、固溶强化、沉淀强化、有序强化、弥散强化和金属化合物强化等, 其中主要强化机制是固溶强化、沉淀强化、弥散强化和金属化合物强化。硼在铂中的强化作用: 1) 微量的硼在铂中形成间隙溶体, 并使铂的晶格常数增大, 阻碍了位错运动, 达到了强化的作用; 2) 由铂的强化机制可知, 溶质原子的内聚能(熔点)越高的元素对铂的强化作用也越大, 硼的熔点为 2300°C , 可知硼的强化效果好于常规的铌、铪、钽等元素; 3) 在高温下硼和铂会形成金属化合物(BPt_3 、 BPt_2 、 B_2Pt_3), 这些化合物是高硬度、耐熔、高电导率和化学惰性的物质对铂也起到了强化作用。

2.2 硼对铂晶格常数的影响

由于 Pt3(硼含量为 0.015%) 在加工过程中, 各项性能良好, 因此以此样品为研究对象, 进行晶格常数、金相及电镜测试, 对硼的强化机制进行研究。对硼含量为 0.015% 的样品进行了晶格常数测定。图 2 为用 XRD 测定的晶格常数图谱。

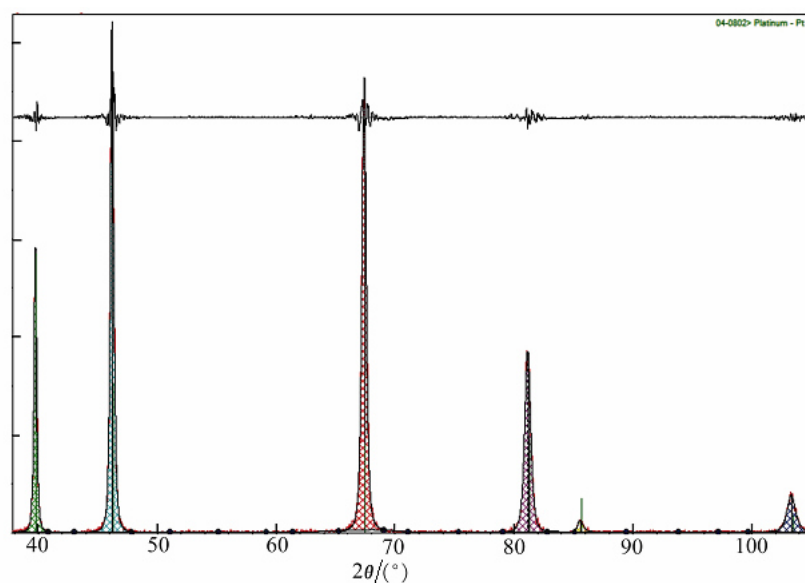


图 2 Pt3 样品的 XRD 图谱

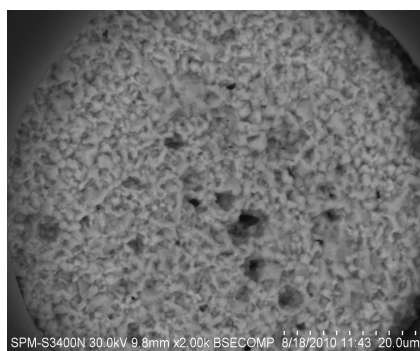
Fig.2 XRD pattern of sample Pt3

根据图 2 计算得到平均晶格常数为 3.9253, 比理论晶格常数 3.9231 增大。可以看出, 硼在铂中的溶解度非常有限, 所以硼与铂形成间隙固溶体, 硼原子位于铂点阵间隙的位置, 引起非球对称性畸变场, 使铂的晶格常数增大并产生了晶格畸变, 形成

一内应力场, 位错在这种内应力场中运动受阻, 从而达到强化的作用。添加硼提高了铂的强度

2.3 2 硼对铂的组织结构影响

图 3 为 $\Phi 0.1$ mm 的 Pt1 和样品 Pt3 的金相对比图。



Pt1



Pt3

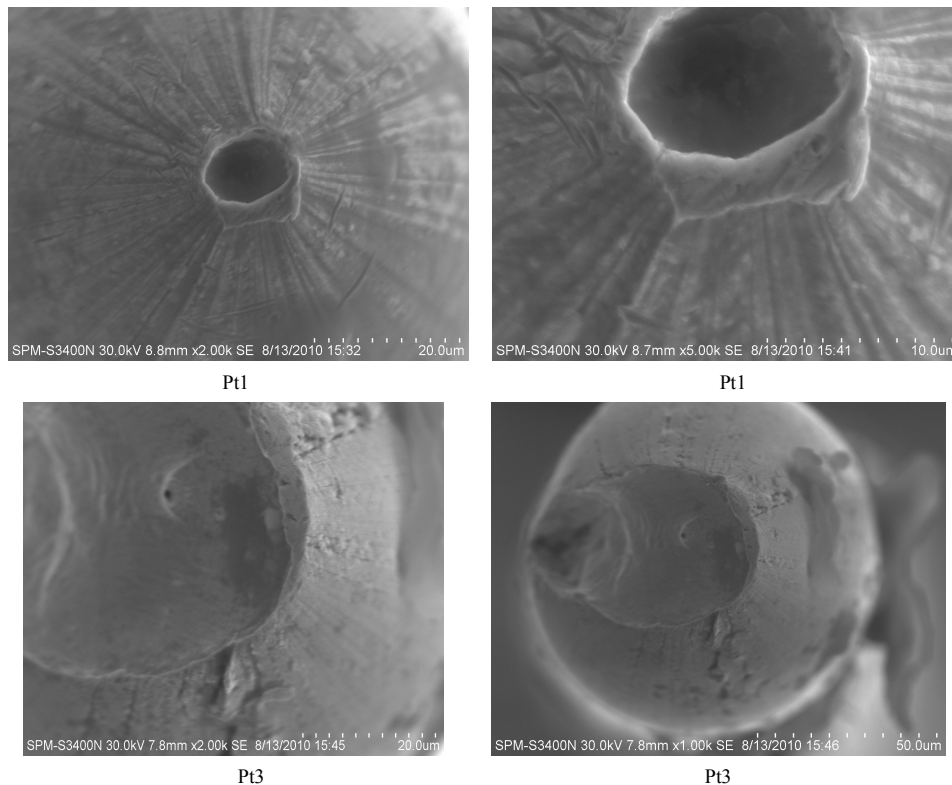
图 3 铂丝($\Phi 0.1$ mm)样品横截面金相图Fig.3 Cross section metallographic figure of Pt wire ($\Phi 0.1$ mm)

由金相图片可知, Pt1 的晶粒较大, 而 Pt3 的晶粒细小, 是因为硼在铂中起到了细化晶粒的作用, 晶粒越细小, 在一定体积内的晶粒数目多则晶界越多, 阻碍位错运动的作用就越大, 作用于晶界的力

被多个晶界分担, 故材料的抗拉强度得到提高。

2.4 断口形貌对比

图 4 为 $\Phi 0.1$ mm 的 Pt1 和 Pt3 的 SEM 断口扫描图像。

图 4 铂丝($\Phi 0.1$ mm)断口 SEM 图像Fig.4 Fracture SEM images of Pt wire ($\Phi 0.1$ mm)

由扫描电镜的断口形貌图片可知, Pt1 的断口中间形成的韧窝尺寸较大且深, 断口截面有明显的塑性变形迹象, 证明断口是塑性断口且变形能力大。Pt3 的断口较平齐, 且与正应力相垂直, 断口截面收缩很小, 韧窝尺寸较小也较浅, 是属于脆性断口, 由此说明 Pt3 随着强度提高则脆性也增加。

3 结论

微量硼加入铂后, 与铂形成间隙固溶体, 铂的晶格常格增大并产生了晶格畸变, 阻碍位错移动, 使铂的强度得到了明显的提高。硼在铂中微合金化后, 铂的晶粒得到细化, 起到了晶粒微细化强化的作用。微量硼使铂得到强化的同时也使其脆性增加。

参考文献:

- [1] 黎鼎鑫, 张永利, 袁弘鸣. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.
- [2] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 冶金工业出版社, 2010.
- [3] 《贵金属材料加工手册》编写组编. 贵金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.
- [4] 杨德庄. 位错与金属强化机制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1991.
- [5] 杨兴无. 铂材料的强化研究综述[J]. 材料导报, 2003, 12(12): 22-25.
- [6] 何华春, 胡昌义, 郭锦新. 稀土元素对铂的强度和范性之影响[J]. 贵金属, 1991, 12(2): 19-24.
- [7] 催约贤, 王长利. 金属断口分析[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- [8] 席鹏, 於二军. 铂电阻温度传感器的测量方法及其应用[J]. 山西电子技术, 2015, (1): 23-25.
- [9] 孟宪罗, 武春爱, 盛高山, 等. 路气象用铂电阻温度传感器自动检定系统[J]. 气象水文海洋仪器, 2010(1): 17-20.
- [10] 李欣, 张震德, 程贵亮. 超低温铂电阻温度传感器信号采集与变换原理[J]. 家电科技, 2012(9): 72-74.
- [11] 赵建福, 鲁仰辉, 李晶. 细铂丝表面池沸腾临界热流尺度效应研究[J]. 家电科技, 2010(11): 1879-1882.
- [12] 尚会超, 张力, 唐刚志, 等. 添加剂对微型活塞式内燃机铂丝炽热点火燃烧特性影响的实验研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2015(2): 172-178.
- [13] 王照亮, 梁金国, 唐大伟. 3 ω 法研究微尺度下铂丝自然对流换热[J]. 工程热物理学报, 2012(4): 670-672.