

## PtRhMoReCr 高温电阻应变合金性能研究

尹俊美, 万吉高, 刘毅, 张国全, 李强, 浦恩祥, 桓源辉, 申丽琴\*  
(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

**摘要:** 研究了 PtRhMoReCr 高温电阻应变合金铸态组织、退火组织、电阻-温度特性、抗氧化性及物理性能。结果表明, 高频感应熔炼时, 采用特殊冷却结晶器制备的合金铸锭可以避免出现穿晶组织, 得到易于加工的等轴、细小的柱状晶; PtRhMoReCr 合金 1200℃ 的氧化增重量较低, 高温抗氧化性能优于其他同类型合金; 合金具有较高的电阻率和抗拉强度等综合性能; 在 0~1000℃ 温度区间, 合金的电阻-温度保持线性关系, PtRhMoReCr 合金可将材料测温范围从 0~900℃ 拓宽到 0~1000℃。

**关键词:** 金属材料; PtRhMoReCr; 高温电阻应变合金; 电阻-温度特性; 抗氧化性

**中图分类号:** TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)04-0054-05

### Study on Properties of PtRhMoReCr High Temperature Resistance Strain Alloys

YIN Junmei, WAN Jigao, LIU Yi, ZHANG Guoquan, LI Qiang, PU Enxiang, HUANG Yuanhui, SHEN Liqin\*  
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** The cast structure, annealing structure, resistance-temperature relationship, oxidation resistance and physical properties of the PtRhMoReCr high temperature resistance strain alloys were studied. The results showed that the alloy ingot prepared by a special solidification method could avoid the occurrence of trans granular structure during high-frequency induction melting and had easy-to-machine equiaxed and fine columnar crystals. The PtRhMoReCr alloy had low oxidation weight gain at 1200℃, and its high temperature oxidation resistance was better than other similar alloys. The alloy also had high resistivity and tensile strength. The resistance-temperature linear range of the alloy increased from 0~900℃ to 0~1000℃.

**Key words:** metal materials; PtRhMoReCr; high temperature resistance strain alloy; resistance-temperature relationship; oxidation resistance

贵金属及其合金具有稳定的物理性能、高的抗氧化性和耐蚀性, 是理想的高温电阻应变材料<sup>[1]</sup>。Bertodo<sup>[2]</sup>系统研究、对比了 54 种贵金属合金, 认为 Pt-W 合金是一种满意的高温电阻应变材料, W 含量控制在 8%~9.5% 最为合适。昆明贵金属研究所从 1966 年开始研制铂钨电阻应变合金, 先后试制成功 Pt-8W(质量分数, %)、Pt-8.5W 和 Pt-9.5W, 通过特

殊的高温稳定化处理后, 在 0~800℃ 温度范围内电阻-温度具有良好的线性关系, 已应用于 800℃ 以下的静态应变测试<sup>[3-4]</sup>。

美国宇航局刘易斯研究中心(NASA Lewis Research Center)从 1985 年开始对 Pd-Cr 合金进行研究, 通过对 34 种 Pd-Cr 合金的研究, 认为 Pd-13Cr 综合性能最好, 在 0~800℃ 温度范围内电阻-温度具

收稿日期: 2019-03-19

基金项目: 云南省应用基础研究重大项目(2016FC006)、昆明市科技创新重大项目(2015-2-R-01367)、上海市空间飞行器机构重点实验室资助项目

第一作者: 尹俊美, 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属合金材料。E-mail: ylm@ipm.com.cn

\*通讯作者: 申丽琴, 女, 高级工程师, 研究方向: 材料检测。E-mail: slq@ipm.com.cn

有良好的线性关系。美国宇航局用表面喷涂技术制备出了 800℃ 静态应变测试的 Pd-13Cr 薄膜型电阻应变计, 用于 800℃ 以下的静态应变测试<sup>[5-6]</sup>。昆明贵金属研究所何华春等<sup>[7-11]</sup>在 Pt-(8.0~9.5)W 合金中添加 Re、Ni、Cr 和 Y, 用于提高 Pt-W 合金的高温强度、高温抗氧化性等, 研制了 Pt-W-Re-Ni-Cr(Y) 合金, 在 0~900℃ 温度范围内电阻-温度具有良好的线性关系, 已用于 900℃ 以下的静态应变测试。

目前在 0~1000℃ 保持电阻-温度线性关系的高温电阻应变合金材料未见报道。本文对可满足这一温度范围要求的 PtRhMoReCr 合金材料的制备、组织结构、电阻-温度特性和抗氧化性等进行研究。

## 1 实验

### 1.1 合金制备

合金各组元按 30%Rh、9%Mo、8%Re、1.5%Cr, 铂余量的成份配料, 置于高纯氧化锆坩埚内, 用高频感应炉按特定温度和程序熔炼。熔炼时先将熔炼室抽真空至  $0.3 \times 10^{-2}$  Pa, 然后充入高纯氩气 (99.999%, 体积分数) 至正压, 合金在熔融状态充分除气以提高铸锭的致密度, 浇铸入特制的结晶模具内。铸锭经过锻造、拉拔、常温拉拔、中间退火, 细丝拉拔, 加工成直径  $\phi$  0.03 mm 的超细丝。

### 1.2 结构分析及性能测试

采用日立 S-3400N 扫描电子显微镜和金相显微镜分析合金样品组织结构。耐驰 STA-409PC 热分析仪分析合金样品的质量变化。依据 GB/T 6148-2005 “精密电阻合金丝电阻温度系数测试方法” 和双臂

电桥法, 测试稳定化处理后的  $\phi$  0.03 mm 丝材的电阻温度系数 ( $\alpha_{0-100^\circ\text{C}}$ ) 和电阻率 ( $\rho$ )。用 JF17A-01 电阻应变系数测试系统测量样品应变灵敏度系数。用 A1110 高温电阻测量系统测试样品 0℃ 到 1200℃ 的电阻。

## 2 结果与讨论

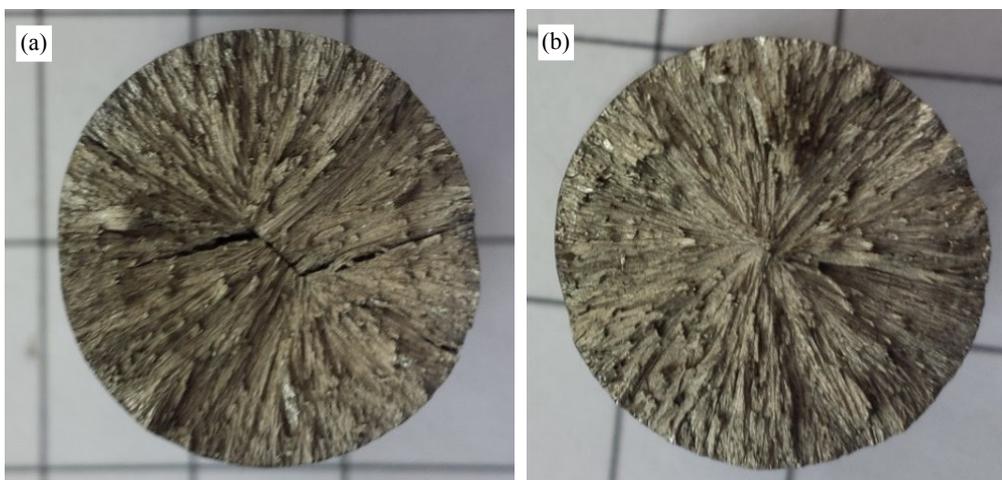
### 2.1 组织结构

#### 2.1.1 铸锭组织

Pt-Rh 合金最重要的特点是高温化学性能、力学性能和热电势的稳定性, 在 PtRh 合金中加入 Re、Mo 和 Cr, 可以明显提高合金的电阻率、抗拉强度, 并降低电阻温度系数。Re、Mo 和 Cr 属于易挥发、易氧化的元素, 这些元素的加入增大了合金熔炼的难度。

图 1 是采用常规冷却方法(水冷铜模)制备的 PtRhMoReCr 合金铸锭断裂界面的形貌。从图 1 可见, 铸锭的结晶组织为明显的穿晶组织且组织疏松, 这种组织的铸锭没有塑性, 加工时发生脆性断裂, 铸锭头部沿着缩孔出现 “Z” 型裂纹。

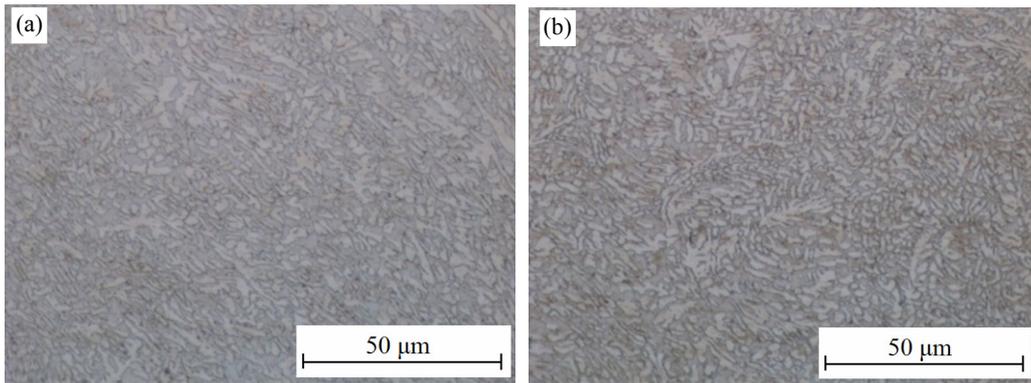
图 2 是采用特制的冷却结晶器得到的 PtRhMoReCr 合金铸锭边部和心部的组织形貌。从图 2 可见, 采用特制的结晶冷却器阻止了合金凝固时晶粒的横向生长, 避免出现贯穿心部的穿晶组织, 通过控制合金的冷却速度及冷却方向, 铸锭边部和心部均得到了均匀、细小、等轴的柱状晶, 铸锭加工性能良好。



(a). 上断面(The upper section); (b). 下断面(The lower section)

图 1 PtRhMoReCr 合金铸锭断面形貌(50×)

Fig.1 Sectional morphology of PtRhMoReCr alloy ingot (50×)



(a). 边部(Edge); (b). 心部(Heart)

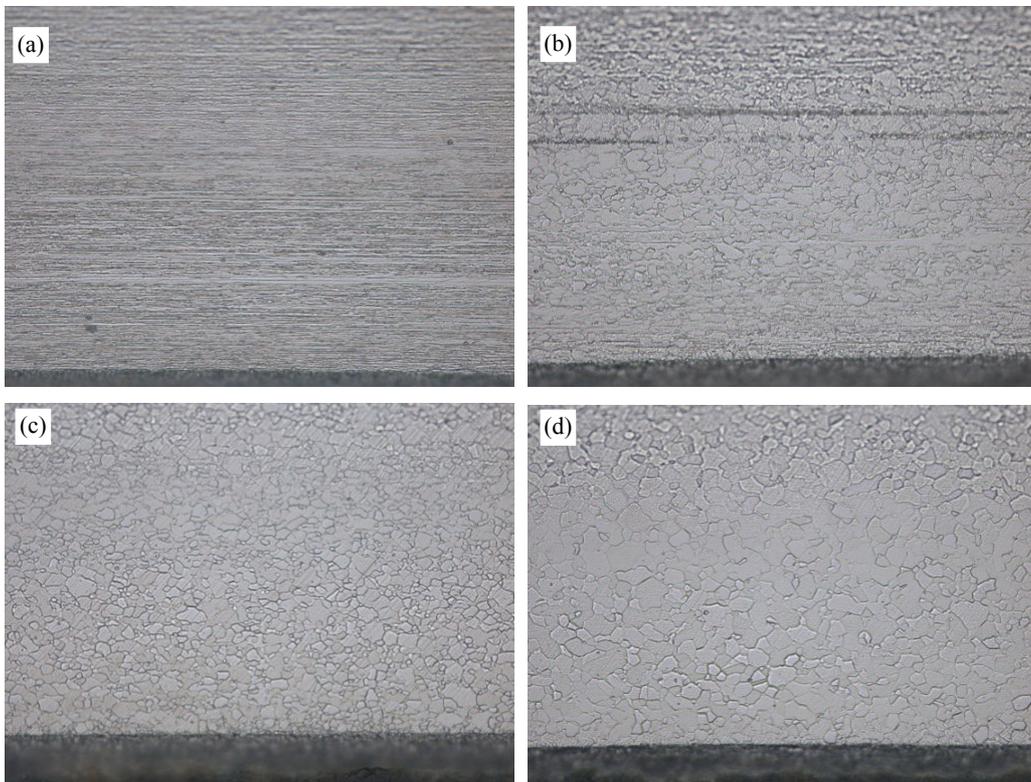
图 2 特殊凝固方法制备的 PtRhMoReCr 合金铸锭组织

Fig.2 Ingot structure of PtRhMoReCr alloy prepared from the special solidification

### 2.1.2 退火组织

图 3 为经过变形量为 60% 的加工态  $\phi 0.1 \text{ mm}$  丝材在不同温度( $T$ )下, 保温 60 min 并随炉慢冷的退火态金相显微组织。由图 3(a)可见, 加工态样品经过 850℃ 退火后合金组织为沿加工方向的纤维组织; 经过 950℃ 退火后(图 3(b)), 大量的再结晶颗粒从加工变形方向纤维状组织边界上开始形核长大,

但是依然保留少量的沿加工方向的纤维组织; 图 3(c)可见, 经过 1050℃ 退火后合金加工纤维状组织完全消失, 再结晶颗粒等轴均匀分布; 经过 1150℃ 退火后(图 3(d)), 再结晶颗粒合并长大, 晶粒粗大, 发生二次再结晶。表明合金的再结晶温度为 1050℃, 为消除合金加工硬化现象, 合金在加工制备过程中的再结晶退火温度为 1050℃, 保温时间为 60 min。



(a). 850℃; (b). 950℃; (c). 1050℃; (d). 1150℃

图 3 PtRhMoReCr 合金不同温度状态下的金相组织(200×)

Fig.3 Metallographs of PtRhMoReCr alloy annealed at various temperatures(200×)

## 2.2 合金性能

### 2.2.1 合金抗氧化性能

为了考察 PtRhMoReCr 合金的抗氧化性, 采用相同熔炼设备制备了 Pd-13Cr、Pt-8.5W、PtWReNiCr、PtWReNiCr-Y 共 4 种合金的小试样铸

锭进行对比研究。图 4 是 5 种合金在 N<sub>2</sub> 气氛下室温~1200℃的采用热分析仪测定得到的热重(TG)曲线, 表 1 为总质量变化数据。根据升温过程中的质量变化, 可对 5 种合金的氧化、挥发性能进行对比。

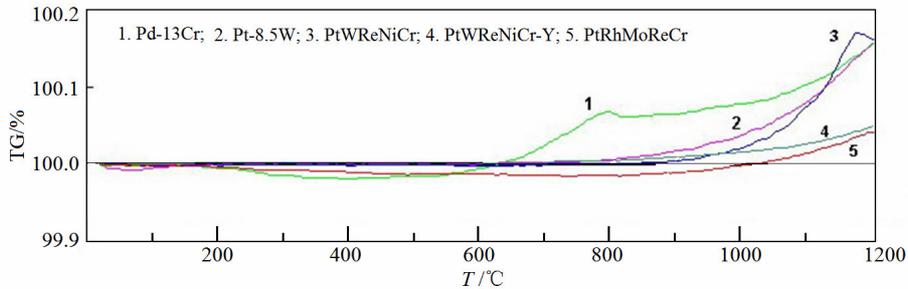


图 4 五种合金的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of the five alloys

表 1 五种电阻应变合金室温~1200℃的总质量变化

Tab.1 Quality change of five resistance strain alloys from room temperature to 1200℃

序号	合金种类	残余质量/%
1	Pd-13Cr	100.20
2	Pt-8.5W	100.18
3	PtWReNiCr	100.16
4	PtWReNiCr-Y	100.08
5	PtRhMoReCr	100.04

从图 4 可见, Pd-13Cr 从 600℃开始质量增加明显, 表明 Pd-13Cr 从 600℃开始开始氧化; Pt-8.5W 和 PtWReNiCr 从 800℃开始出现氧化; PtWReNiCr-Y 从 900℃开始出现氧化; PtRhMoReCr 从 1000℃开始出现氧化。从图 4 可知 PtRhMoReCr 在 0~1000℃合金没有发生氧化, 抗氧化性优于其他 4 种合金。从表 1 可知 PtRhMoReCr 合金在室温~1200℃总质量变化最小, 质量仅增加 0.04%, 进一步证明该合金的抗氧化性能优于其它 4 种合金。

### 2.2.2 合金的电阻-温度特性

图 5 是 PtRhMoReCr 合金电阻比-温度特性曲线。从图 5 可知, PtRhMoReCr 合金的电阻比在 0~1000℃之间随着温度升高线性增加, 1000℃以后电阻比随着温度增加而降低。这是由于在 1000℃以上时, 合金化元素 Mo、Re 和 Cr 的氧化挥发, 引起合金电阻急剧减小。因此 PtRhMoReCr 高温电阻应变合金的最高使用温度为 1000℃。

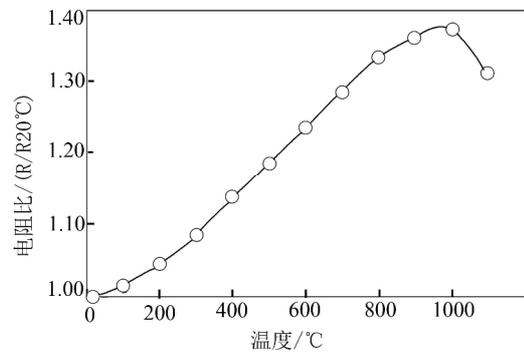


图 5 PtRhMoReCr 合金电阻比-温度特性曲线

Fig.5 The resistance ratio-temperature characteristic curve of PtRhMoReCr alloy

### 2.2.3 合金的综合性能

PtRhMoReCr 合金  $\phi$ 0.03 mm 丝材经 1200℃/2 min 水淬, 1000℃稳定化处理 30 h 后合金综合性能如表 2 所列。

表 2 PtRhMoReCr 电阻应变合金材料的综合性能

Tab.2 Comprehensive properties of PtRhMoReCr resistance strain alloy material

指标	数值
电阻率/( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	89
电阻温度系数( $\alpha_{0-100^\circ\text{C}}$ )/(10 <sup>-6</sup> /°C)	180
应变灵敏度系数 K	2.3
电阻-温度呈线性关系的温度范围	0~1000℃
抗拉强度/MPa	1420

由表 2 可见 PtRhMoReCr 合金具有高的电阻率, 宽的电阻-温度呈线性关系温度范围, 高的抗拉强度等, 是综合性能优良的高温电阻应变合金。

### 3 结论

1) 熔炼时采用特制的结晶冷却器, 可以阻止 PtRhMoReCr 合金凝固时晶粒的横向生长, 避免出现贯穿心部的穿晶组织, 通过控制合金的冷却速度及冷却方向, 得到了均匀、细小、等轴的柱状晶, 铸锭加工性能良好。

2) 与 Pd-13Cr、Pt-8.5W、PtWReNiCr 和 PtWReNiCr-Y 等 4 种合金相比, PtRhMoReCr 合金氧化开始温度高(1000℃), 且室温~1200℃的总质量变化最小, 具有更好的抗氧化性。

3) PtRhMoReCr 合金的电阻-温度线性区间为 0~1000℃。在 1000℃以上时, 合金中 Mo、Re 和 Cr 氧化挥发, 合金的电阻急剧减小。PtRhMoReCr 合金可用于 1000℃以下的静态应变测试, 是综合性能优良的高温电阻应变合金材料。

#### 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: 289.
- LI D X. Materialogy of precious metals[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991: 289.
- [2] BERTODO R. High temperature strain gauges for turbo-jet components[J]. Platinum metals review, 1964, 8(4): 128-130.
- [3] 何华春. 对 PtW 和 PtWReNi 合金反常热电性的探讨[J]. 金属学报, 1981, 17(1): 97-100.
- HE H C. Anomalous thermal resistivity of PtW and PtWReNi alloys[J]. Acta metallurgica sinica, 1981, 17(1): 97-100.
- [4] 何华春, 黎鼎鑫, 童立珍, 等. PtW 电阻应变合金[J]. 贵金属, 1984, 5(1): 9-15.
- HE H C, LI D X, TONG L Z, et al. PtW resistance strain alloy[J]. Precious metals, 1984, 5(1): 9-15.
- [5] LEI J F. Palladium-chromium strain gauges[J]. Platinum metal review, 1991, 35(2): 65-69.
- [6] 郭锦新. Pd-Cr 合金高温应变材料[J]. 贵金属, 1999, 20(1): 10-13.
- GUO J X. Palladium-chromium high temperature strain gauge material[J]. Precious metals, 1999, 20(1): 10-13.
- [7] 何华春, 童立珍. 新型高温应变电阻合金[J]. 物理, 1990, 19(3): 189-190.
- HE H C, TONG L Z. New high temperature strain resistance alloy[J]. Physical, 1990, 19(3): 189-190.
- [8] TONG L Z, GUO J X. Noble metal alloys as strain gauge materials[J]. Platinum metal review, 1994, 38(3): 98-108.
- [9] GUO J X. Platinum alloy strain gauge materials[J]. Platinum metal review, 1997, 41(1): 24-32.
- [10] 郝兵, 李成刚, 王德友. 900℃动态应变计的研制与应用[J]. 航空发动机, 2005, 31(2): 24-27.
- HAO B, LI C G, WANG D Y. Development and application of 900℃ dynamic strain gauge[J]. Aeroengine, 2005, 31(2): 24-27.
- [11] 王丽. 电阻应变计在材料力实验中的应用研究[J]. 计量与测试技术, 2015, 42(10): 5-8.
- WANG L. Application of resistance strain gauge force experiments in material[J]. Metrology and testing technology, 2015, 42(10): 5-8.