

含稀土铂基合金的性能研究进展

李旭铭, 胡昌义*, 魏燕, 蔡宏中

(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: 铂基合金作为功能材料使用已经较为广泛, 研究表明加入稀土元素可以有效改善铂基合金的性能。综述了铂基合金在稀土微合金化和细化作用下, 合金材料强度、高温稳定性以及电学性能的变化。介绍了微合金化带来的固溶强化、沉淀强化和弥散强化机制, 及稀土细化合金组织作用机理。总结了引入稀土后铂基合金材料性能变化规律, 为铂基合金新材料的研究开发及应用提供参考。

关键词: 金属材料; 铂基合金; 稀土; 作用机理; 性能

中图分类号: TG146.3⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0044-08

Research Progress on Properties of Rare Earth-Containing Platinum-Based Alloys

LI Xuming, HU Changyi*, WEI Yan, CAI Hongzhong

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Platinum-based alloys have been widely used as functional materials. Studies showed that the addition of rare earth elements can effectively improve the performance of platinum-based alloys. The changes of strength, high-temperature stability and electrical properties of platinum-based alloys under rare earth micro-alloying and refining were reviewed herein. The solid solution strengthening, precipitation strengthening and dispersion strengthening mechanism and the refinement mechanism brought by micro-alloying were introduced. The properties of platinum-based alloys after the introduction of rare earths were summarized. It provides a reference for the research and development and application of new platinum-based alloy materials.

Key words: metal materials; platinum-based alloy; rare-earth element; mechanism of action; performance

铂基合金具有良好的力学性能、高的化学稳定性、较高的熔点等特性, 主要作为功能材料使用, 如工业热电偶、玻纤漏板、化工喷嘴、晶体生长坩埚、化工催化剂、高温炉用发热体材料、精密仪器零部件及电接触材料等。为得到适应各种使用环境性能更加优异的铂基合金材料, 国内外学者进行了大量研究。

稀土元素由于其化学性质活泼, 易于其他元素

相互作用; 同时, 稀土与铂的原子结构、原子尺寸差异大, 使得稀土能与铂合金反应同时带来微合金化作用, 为改善铂基合金性能提供了理论依据。相关研究表明含稀土的铂基合金性能将得到有效改善, 本文综述了加入微量稀土元素后, 铂基合金性能影响的机理以及主要的性能变化, 为进一步开展提高铂基合金性能研究, 开发新合金材料提供参考。

收稿日期: 2019-09-26

基金项目: 云南省应用基础重点项目(2016FA053)、2019年云南省基础研究重点项目(“高性能 Pt-Rh-Y-Zr 高温合金的设计、微结构及强韧化机制研究”)、云南省重大科技新材料专项(2018ZE001)

第一作者: 李旭铭, 男, 硕士研究生, 研究方向: 铂基合金。E-mail: 157881422@qq.com

*通讯作者: 胡昌义, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 贵金属高温材料。Email: hcy@ipm.com.cn

1 稀土在铂基合金中的作用机理

稀土元素可分为轻稀土和重稀土两类, 它们的原子结构相似同时离子半径相近, 加上其化学活性和表面活性, 使得加入稀土元素的贵金属将会带来净化、细化和微合金化作用^[1]。对于铂基合金作用机制主要表现为微合金化和细化作用。

1.1 微合金化作用

1.1.1 微合金化固溶强化机制

固溶强化的作用机理主要从 3 个方面来解释: 一是固溶体因溶质原子的溶入, 从而导致晶格发生畸变, 对滑移面上的位错运动有阻碍效果; 二是溶质原子偏聚所形成的柯氏气团对位错有钉扎作用, 增加位错运动的阻力; 三是溶质原子于层错区偏聚导致扩展位错受阻。换言之, 固溶强化过程就是阻碍位错运动的过程。固溶度是固溶强化的影响因素之一, 相关研究表明, 稀土元素在 Pt 中的固溶度很小, 如 Nd、Gd 和 Er 等分别只有 0.75% Nd (1000

°C)^[2]、0.7% Gd^[3]和 0.5% Er (1000°C)^[3](摩尔分数, 下同), 而 Sc 在稀土元素中较为特殊, 在 Pt 的固溶度可以达到 8.14%Sc^[3]; 由稀土元素和 Pt 原子的尺寸和电负性考虑, Pt 的原子半径为 0.138 nm, 稀土元素半径差值达到 18.8%(Sc)~43.7%(Eu)^[4]。Hume-Rothery 合金相形成理论指出, 当原子尺寸差大于 15%时将不利于形成固溶体; 同时对比 Pt 的电负性为 2.2, 稀土的电负性范围是 0.93(Sc)~1.03La^[5], 也不满足可以获得较大固溶度的固溶体所需的电负性要求。因此稀土金属在 Pt 中的固溶度, 无论是从微观性质还是根据现有的二元 Pt 合金相图^[6-7], 不难判断稀土元素在铂基合金中只有很小的固溶度(Sc 除外)。以 Pt-Y 相图^[6](图 1)为例, 在 Pt-Y 合金中富 Pt 端发生共晶反应形成 Pt₅Y。在大多数 Pt-镧系元素的合金系中都会生成 Pt₅RE, 富 Pt 的 Pt₅RE 相的存在是限制镧系元素获得大固溶度的结构原因。Sc 在 Pt 中有大的固溶度, 首先是 Sc 在 Pt 的原子尺寸差最小; 其次是因为在 Pt-Sc 系中不出现 Pt₅Sc 相。

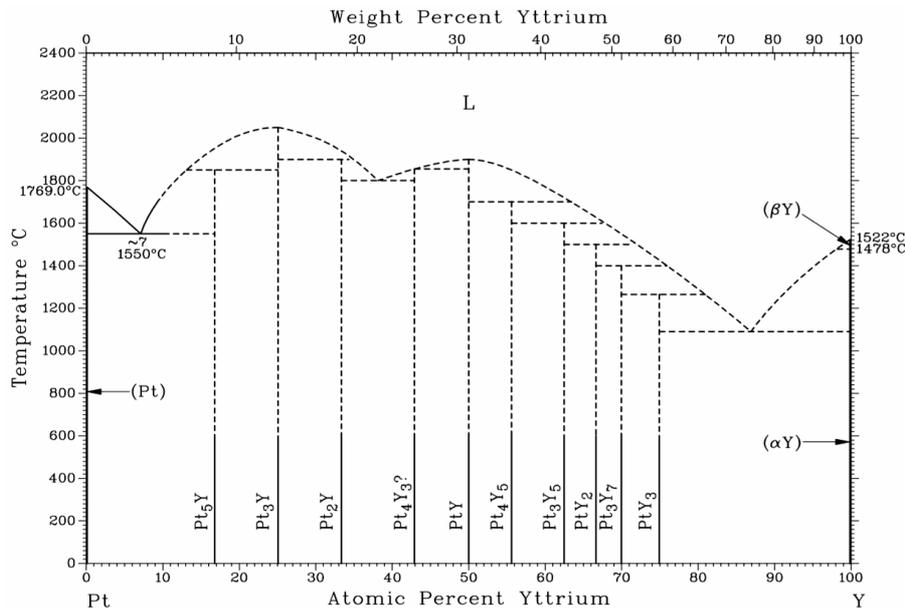


图 1 Pt-Y 相图^[6] Fig.1 Pt-Y phase diagram

但是微合金化元素一般溶于溶剂晶格中依旧会产生固溶强化效应。固溶强化强弱取决于单位面积溶质原子的数目和溶质原子与位错间的相互作用, 前一因素与溶质摩尔浓度有关, 后一因素主要与溶质-溶质间相对原子尺寸差相关。稀土元素在铂基合金中固溶强化效应参数满足以下公式:

$$H_s = AB \quad (1)$$

H_s 为固溶强化效率参数; 参数 A 表示 Pt 与溶质的原子数量比; 参数 B 表示溶质元素对 Pt 的相对原子尺寸差, 即:

$$B = (R_{RE} - R_{Pt}) / R_{Pt} \quad (2)$$

固溶强化参数的大小表征的是不同稀土元素固溶强化效应的强弱, 其中 Sc 为 0.61, Y 为 0.56, Eu 为 0.54, RE (La 到 Sm 的轻稀土) 为 0.43~0.33,

RE (Gd 到 Lu 的重稀土)为 0.31~0.23^[8]。Pt 的原子半径比稀土元素原子小很多,具有大原子半径的稀土元素加入铂基合金中,虽然固溶度较低,但稀土加入铂合金中增大了合金的晶格畸变。因此,即使加入微量稀土也会使基体金属固溶强化有明显的效果。

1.1.2 微合金化沉淀强化作用

稀土的沉淀强化机理是在铂基合金材料中稀土与铂元素形成第二相粒子,之后从过饱和固溶体里析出而引起应变,从而对铂基合金点阵起到强化效果。虽然稀土含量较少,但在溶剂晶格中固溶度很小的合金化元素即使微合金化也可能产生沉淀强化效应。受启发于镍基超合金的有序相 γ' (L1₂ 结构)沉淀强化基体 γ 相(fcc 结构)的成功经验,Pt 能与过渡族金属及稀土金属在富 Pt 侧形成 Pt₃X 和 Pt₅X 型金属间化合物,这为发展沉淀强化型铂基超合金材料奠定了基础^[9]。

为研究 Pt-RE 系化合物是否存在可以通过其结构稳定性来有效预测。铂稀土合金化过程中伴随着晶格以及体积的收缩。形成的不同中间相体积收缩大小随着 Pt 摩尔分数变化而存在差异,如 Pt₃RE₅、PtRE、Pt₂RE 和 Pt₃RE 相稍的平均原子体积收缩(ΔV)分别为 7.6%、6.4%、11.1%和 12.0%。形成的化合物体积收缩越大,化合物的存在越稳定,其结构稳定性增高。图 2^[10]为 Pt_xRE_y 相单位元胞体积立方根 $V_u^{1/3}$ 与稀土元素的三价态离子半径 r^{3+} 的关系。

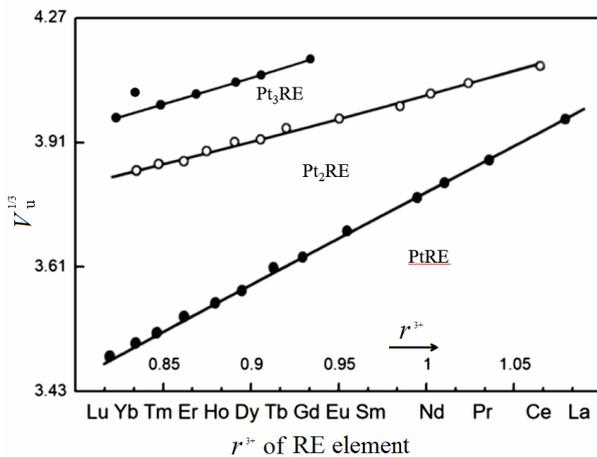


图 2 Pt_xRE_y 相单位元胞体积与稀土离子半径的关系^[10]

Fig.2 Relationship between Pt_xRE_y phase unit cell volume and ionic radius of rare earth

图 2 显示,从 La 到 Lu 随着 RE 三价离子离子半径(r^{3+})减小,PtRE、Pt₂RE 和 Pt₃RE 富 Pt 中间相的单位元胞体积 $V_u^{1/3}$ 值线性地减小。使用稀土元素

的半径可以很好地和预测中间相的结构和性质。同时大量研究表明稀土元素会与 Pt 形成 Pt₃RE₅、Pt₃RE 等富 Pt 中间相,中间相的结构稳定性,增强了基体强度,从而起到沉淀强化作用。

1.1.3 微合金化弥散强化

稀土微合金化下的弥散强化机制主要源于稀土氧化物参与下所形成的亚结构和晶粒结构。强化的程度主要受生成的稀土氧化物数量来控制。根据弥散强化合金理论,弥散强化合金中的第二相至少必须具备两个条件:其一是第二相粒子应细小(如粒径 <1 μm)并均匀分布(如粒子间距 $r < 10 \mu\text{m}$);其二是第二相应具有高的稳定性,既要求具有高的分解温度,同时要求元素在基体中的溶解度和扩散速率要低。弥散强化的本质是第二相质点与位错的交互作用。稀土氧化物作为强化相,弥散颗粒阻碍基体中位错的移动,使弥散强化铂基体的位错密度增大,强度大幅提高。

1980 年代,美国恩格哈德公司开发了以稀土元素 Y 与氧原子生成 Y₂O₃ 颗粒,对铂合金起到弥散强化效应的新型合金材料,简称 ODS-Pt^[11]。1990 年代,德国的海勒依斯公司开发了多种元素复合强化的铂基合金,其在加入适量 Zr、Y 和微量 Ca、Al、Mg 元素之后,通过氧化处理得到多种弥散相例如 Y₂O₃ 和 ZrO₂ 等,对合金基体起到强化作用的材料,简称 DPH-Pt 或 DPH-Pt 合金(如 DPH-Pt-10Rh、DPH-Pt-5Au 等)^[12]。Heraeus 的最新研究结果^[13]表明,DPH Pt-Rh 在氧化处理之后位错密度降低,通过观察电镜下的弥散颗粒,发现生成的弥散相比铂基体更亮,经过测算,颗粒密度比基体小,存在的尺寸差异为弥散强化作用提供了尺寸条件。作为多元素弥散相,生成的氧化物不仅仅是掺入元素与氧原子反应,也存在着掺入元素之间以及与基体反应共同生成的复合氧化物,这对于合金基体的强化是明显加强的。同时组织中还存在亚晶和亚晶界,第二相在亚晶和亚晶界析出以亚晶粒结构存在。与传统的粉末冶金 ODS 铂基合金材料相比,DPH 合金具有典型的内氧化弥散材料特质,由于复合型强化机理使得材料性能提升更为明显。昆明贵金属研究所采用内氧化法+大塑性变形复合叠轧法成功地制备出 ODS Pt-5Rh 和 ODS Pt-10Rh 弥散强化材料,特别是 ODS Pt-5Rh,因其具有优异的抗高温性能,已经能成功替代国外同等条件下的弥散强化铂基材料^[14]。国内外研究表明,稀土与铂基合金形成的金属间化合物和氧化物颗粒弥散分布于 Pt 基体的晶

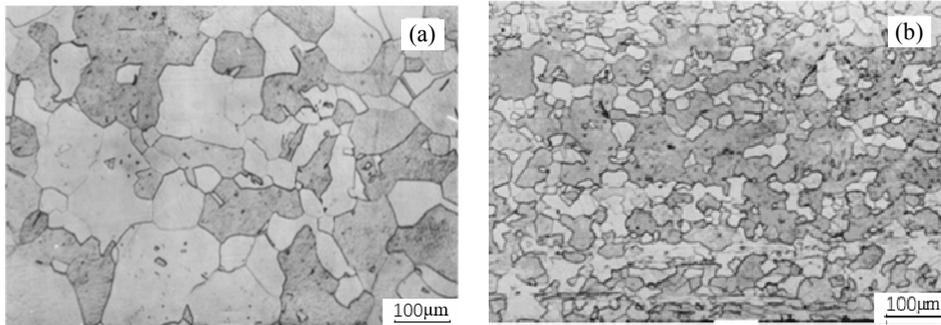
内和晶界,对晶内以及晶界都有着强化效果。弥散相有效的抑制晶粒的长大,这也就导致铂基合金具有明显的组织细化及强化作用。同时弥散强化合金的制备过程对于材料性能也有重要影响。不同的制备过程,对于生成的弥散相种类以及含量均存在差异。因此,为获得优异性能的铂基合金选用合适的制备方法也十分重要。

1.2 细化作用

稀土对于铂基合金的组织细化机制有别于传统的机械细化。由于稀土的化学活性较强,合金凝固时容易在固液界面富集,结晶过程增加过冷度,从而导致过冷而形核,使得核长大速度小于形核速度,形核细小从而使铂基合金组织得以细化;另一方面,稀土会与基体生成高熔点化合物,增加了形核位置,导致合金凝固时在异质处形核,并且成核数量的增加使得晶粒长大受阻,最终达到晶粒细化的效果。同时稀土元素的加入在细化作用机制下合金材料均

匀化,显著提高了材料的稳定性,使 Pt 的再结晶温度升高了 300~500℃^[15]。

据文献[16]报导,在铂中分别添加 9 种稀土元素(含质量分数 0.5% RE),制成 Pt-RE 合金。金相观察表明, Pt-RE 的晶粒比纯铂细小得多。同时稀土在 Pt 基体中的分布并不均匀,分析认为是受到原子尺寸的影响,导致了稀土的偏聚,而且只有达到一定值时才能明显影响晶界的性能,这也就为微合金化含量的选择提供了有力的理论基础。赵伟彪^[17]研究了含微量 Y、Zr 的铂合金的组织结构(Y、Zr 质量分数为 0.01%~0.05%),当加入微量稀土元素以及 Zr 元素之后细化了 Pt 的晶粒大小,Y 含量在晶界处高于晶内从而稀土元素在晶界处强化更加明显,晶界增加同时晶界强化都阻碍了位错运动,增加了组织稳定性。胡新等^[18]研究表明,微量 Ce 加入 Pt-Pd-Rh 合金之后,稀土元素 Ce 会在晶界富集,阻碍了合金晶粒长大,得到细小晶粒,如图 3 所示。



(a). Pt-15Pd-3.5Rh; (b). Pt-15Pd-3.5Rh-0.3Ce

图 3 Pt-Pd-Rh 合金 900℃退火 0.5 h 的显微组织^[18]

Fig.3 Microstructure of Pt-Pd-Rh alloys annealed at 900℃ for 0.5 h

微量 Ce 阻碍晶粒长大的作用,随温度的升高其强弱程度不同。在 1000℃以下由于晶界富集浓度增大,阻碍作用增强;在 1000℃以上晶界富集浓度减小和体扩散加快,阻碍作用减弱。伴随着晶粒细化所带来的强度升高塑性韧性也会得到改善,也就衍生出细晶强化效果,由 Hall-Petch 关系^[19]:

$$\sigma_y = \sigma_i + K_y d^{-1/2} \quad (3)$$

σ_i 和 K_y 是两个和材料有关的常数, d 为晶粒平均尺寸^[19]。由式(3)可知,晶粒越细化,晶界越多,材料的屈服强度也就越高,对于材料的性能就会产生影响。因此,稀土元素的细化作用机制,对于材料的性能也将有着一定的影响。

2 稀土对于铂基合金性能的影响

2.1 含稀土的铂基合金室温及高温强度

Pt 具有贵金属独有的高化学稳定性,耐腐蚀性,明亮的金属光泽等优异性能。但纯 Pt 的强度较低,作为功能材料难以在复杂环境下服役,这也为国内外研究者提出了挑战。昆明贵金属研究所何华春等^[20]对含稀土的 Pt 合金的室温以及高温强度作了大量实验以及研究。研究表明,在 1400℃以下, Pt-RE 的抗拉强度比纯 Pt 高 2~3 倍,重稀土 Pt 合金的强度一般高于轻稀土合金。对于原子尺寸差较大的 Eu

和 Yb 与 Pt 形成的合金具有很高的室温及高温抗拉强度；但是在升温过程中强度越高的 Pt-RE 合金下降速度越快。同时也指出第二相硬化是 Pt-RE 合金主要的强化机制。李嘉艳等^[21]研究表明，加入稀土元素 Y 的 Pt-Ir 合金的显微组织由之前的颗粒粗大

分布不均匀改善为细小且均匀，同时合金的熔点、密度、伸长率，硬度和电阻率增高，伸长率减小。表 1 为 Pt-Ir-Y 合金在不同元素含量下的力学和电学性能。

表 1 Pt-Ir-Y 系的力学和电学性能^[21]

Tab.1 Mechanical and electrical properties of Pt-Ir-Y system

Material	Melting point/°C	Density/(g/cm ³)	Tensile strength/MPa	Elongtion/%	Hardness	Electrical resistivity/(μΩ·cm)
Pt-10Ir	1785	21.6	65	20	2400	25
Pt-10Ir-1Y	1800	22	72	19	2500	27
Pt-25Ir	1840	21	1020	12	3100	32
Pt-25Ir-Y	1870	20	1130	7	3300	33

稀土掺入使得铂基合金组织细化，伴随的晶界的增加，由位错理论可知，位错运动必须克服晶界的阻力。由于不同晶粒在晶界两侧的取向差异性，所以晶粒滑移过程中位错不能穿越晶界进入相邻晶粒，只有在晶界处塞积大量的位错后才能引起应力的集中产生滑移，所以随稀土加入后细化晶粒铂合金强度增强，同时塑性和韧性也得到改善。同时稀土会在制备合金过程中生成第二相，如稀土氧化物和金属间化合物，这些第二相与位错的交互作用，稀土氧化物作为不可变形原子，位错滑移基于绕过机制而引起强化作用；而金属间化合物，作为可变形粒子，主要通过位错切过机制而引起强化作用。在外力作用下，应力的传播与材料组织有着密切关系，由于组织的细化程度得以加强，同时基体中存在的第二相，对于材料力学性能都有着巨大影响。稀土加入铂基合金中，通过细晶强化、弥散强化和沉淀强化对于铂基合金的常温和高温强度都有明显提升效果。

2.2 含稀土的铂基合金高温稳定性

2.2.1 含稀土的铂基合金高温氧化性

高温氧化性作为表征合金高温稳定性的关键性指标，对于铂基合金材料的使用寿命具有深远意义。由于铂基合金具有极强的高温抗氧化性性能，无需涂层保护，克服了抗氧化涂层的寿命限制，从而大幅提高了功能材料质量的稳定性和可靠性。那么对于加入稀土的铂基合金，其高温氧化机制以及损伤机理对于材料的综合性能的影响也就成为了研究的核心。

沐嘉龙^[22]对于铂-稀土合金的研究指出，对于纯铂，在 1100°C 以下失重随着时间变化呈抛物线关系 (Fick 定律)；在 1100°C 以上时，随着时间的延长，氧化速率与氧化保护膜的挥发速率相等呈直线关系增重；稀土的加入使得纯铂的氧化速率常数 K 由负变正，合金的氧化过程与稀土氧化物性质相关，不仅服从 Fick 定律，也符合 J-M-A 方程，即氧化激活能与氧化速率呈指数关系 (Arrhenius 关系)。文献 [23] 表明在 Pt-Pd-Rh 合金中添加微量 Ce，合金的氧化规律与 Ce 的含量密切相关。当 Ce 含量较低时 (0.5%)，合金失重，失重速率较小；但当 Ce 含量增加以后，合金由失重变为增重。稀土的加入减少了合金元素 Rh 的氧化程度。一方面 Ce 能有效阻碍 Pt、Rh 和 Pd 原子向表层扩散。另一方面，含 Ce 合金中发生内氧化对基体有一定保护作用。

稀土作为活性元素，对于铂基合金高温氧化性能的影响是动态变化的，在不同的温度区间氧化规律存在不同的形式。对于纯铂，氧化规律主要受控于 PtO₂ 的存在形式，即以固态表面膜存在还是以气态形式挥发；对于多元铂基合金而言，稀土元素富集在晶界，其原子半径较大易占据空位，在高温下能有效阻止基体原子向表面扩散，而合金材料的高温氧化呈现的失重或是增重与稀土元素的含量也有密切关系。因此为获得最佳综合性能的铂基合金，稀土的掺入量还有待研究。

2.2.2 含稀土的铂基合金高温蠕变性能

在高温环境下，铂基合金高温蠕变性能的研究作为高温稳定性的又一重要指标，是判定合金材料

是否能满足应用要求的研究重点。昆明贵金属研究所胡昌义等^[24-25]对于加入稀土元素的铂高温蠕变激活能和高温蠕变性能的研究表明, 稀土元素可有效提高铂的蠕变激活能, 改善合金的高温蠕变性能, 表 2 和表 3 分别列出了 Pt-RE 合金的高温蠕变激活能和高温蠕变性能。

高温蠕变过程是位错攀移所控制的激活过程。在铂稀土合金中, 由于稀土具有极强的亲氧性, 易与氧原子生成稀土氧化物, 同时也会和铂原子生成 Pt-RE 化合物这些第二相对于位错的攀移造成阻碍, 因而提高了铂合金的高温蠕变性能。Heraeus 研究指出^[13], ODS Pt-10Rh 合金的抗蠕变性能十分优异, 但是材料的脆性大在加工过程中容易生成裂

纹。而通过添加多种弥散强化颗粒, 发现 DPH 材料的稳态蠕变速率和抗蠕变强度都得到了明显提升。Besterci 等^[26]通过粉末法制备弥散强化的 Pt-Y₂O₃ 材料, 相比于纯铂的蠕变激活能也有着明显的上升。稀土元素的加入与合金元素生成的第二相对晶界起到了增强作用, 增加了位错的攀移的阻力, 导致蠕变激活能上升, 改善了合金的高温蠕变性能。

2.3 含稀土的铂基合金电学性能

陈伏生等^[16]分别在 Pt 中加入 9 种稀土元素, 对 Pt 电阻率的研究表明, 微量稀土元素(0.5%, 质量分数)对于纯 Pt 的电阻率增加较少; 但当含量增加至 1%时电阻率明显增加, 而硬度和抗拉强度反而降低。胡洁琼等^[27]关于稀土元素 Y 加入 Pt-Ir 系合金

表 2 Pt-RE 合金的高温蠕变激活能(Q)^[24]

Tab.2 Creep activation energies (Q) of Pt-RE alloys at high temperatures

Alloy	Q/(kJ/mol)	Temperature range/°C	Q/(kJ/mol)	Temperature range/°C
Pt	295.5	1200~1300	475.5	1300~1400
Pt-0.5Y	423.6	1200~1400		
Pt-0.5Nd	370.0	1200~1400		
Pt-0.5Sm	319.8	1200~1400		
Pt-0.5Er	387.2	1200~1400		
Pt-0.5Eu	315.6	1200~1350	506.4	1350~1400
Pt-0.5Gd	327.7	1200~1350	513.1	1350~1400

表 3 Pt-RE 合金的高温蠕变性能^[25]

Tab.3 The high-temperature creep behaviors of Pt-RE alloys

Alloy	1200°C					1400°C				
	τ_{10}/h	σ_1/MPa	σ_{10}/MPa	σ_{100}/MPa	n	τ_{10}/h	σ_1/MPa	σ_{10}/MPa	σ_{100}/MPa	n
Pt	0.55	8.30	3.80	1.75	4.9, 3.0	0.015	3.40	1.80	0.97	3.7
PtLa0.5	9.1	17.30	10.00	5.78	4.2	0.77	9.40	5.18	2.87	3.9
PtNd0.5	19.1	18.20	11.30	6.93	4.7	0.57	8.80	4.72	2.49	3.6
PtSm0.5	7.4	16.80	9.95	5.90	4.4	0.38	7.54	4.00	2.11	3.6
PtEu0.5	8.9	17.00	10.00	5.85	4.3	0.32	8.40	5.20	3.25	4.9
PtGd0.5	22.1	19.50	11.80	7.58	4.1, 5.2	0.63	9.95	6.50	4.28	5.5
PtEr0.5	9.0	16.60	10.00	6.06	4.6	0.23	7.30	4.35	2.61	4.5
PtYb0.5	16.8	17.90	11.20	7.25	4.2, 5.3	0.23	7.90	4.80	2.94	4.7
PtY0.5	15.6	19.00	11.00	6.27	4.1	0.27	6.80	4.74	3.31	3.1, 6.4
PtRh10	35.1	24.60	14.20	8.31	4.3	3.44	13.60	8.00	4.68	4.3
PtLa1	1.4	10.80	7.40	5.60	5.1, 8.2	0.058	5.16	3.02	1.77	4.3
PtGd1	1.9	11.70	6.40	5.21	3.7, 11.2	0.065	4.26	2.10	1.00	3.1
PtLa0.3Gd0.2	21.7					0.69				
PtLa0.3Y0.2	10.3					0.31				
PtLa0.3Y0.2	5.0					0.072				

的研究表明, Y 元素的加入有利于合金综合性能的提高, 同时电阻率也有所升高。稀土元素对于 Pt-Ir 系合金, 加入稀土元素使得合金的周期性晶格势场发生改变, 晶格畸变增加了电子散射的几率, 电阻率也就升高。同时稀土的化学活性, 易于溶剂组元产生相互作用使得能带和电子云分布等受影响, 从而减少有效电子数量, 这也会电阻率的降低, 表 4 为加入稀土元素后铂基合金电学性能的数据^[16, 27]。

由于稀土的亲氧性, 为达到良好的综合性能, 在研究铂基合金电学性能时稀土的掺入量不会选用较高的稀土含量。铂基合金作为金属晶体, 电阻率满足晶体中的电子散射机制, 符合马棣森规律^[28], 铂基合金电阻率为:

$$\rho = \rho_{ph} + \rho_i + \rho_d \quad (4)$$

式(4)中, ρ_{ph} 为晶格中声子散射所产生的电阻率, 它与温度有关并随温度降低而减小, 在 0K 时 $\rho_{ph}=0$; ρ_i 为杂质元素或稀浓度溶质所产生的电阻率, 是与温度无关的项; ρ_d 为晶格缺陷所产生的电阻率, 与温度无关的项。

表 4 铂基合金电学性能^[16, 27]

Tab.4 Platinum based alloy electrical properties

Alloy	Pt	Pt-0.5La	Pt-0.5Gd	Pt-0.5Yb
$\rho/(\mu\Omega \cdot \text{cm})$	10.6	11.0	11.6	12.4
Alloy	Pt-0.5Er	Pt-1La	Pt-1Gd	Pt-25Ir
$\rho/(\mu\Omega \cdot \text{cm})$	12.5	14.4	13.3	33.1
Alloy	Pt-24Ir-La	Pt-24Ir-Sm	Pt-24Ir-Y	
$\rho/(\mu\Omega \cdot \text{cm})$	34.5	34.6	34.8	

稀土元素微合金化过程中, 虽然相对于铂基合金组元含量较少, 但由于尺寸差异大仍会带来严重的晶格畸变, 使得 ρ_d 项数值增加; 同时稀土元素加入会生成第二相, 从而使得 ρ_i 项增加。因此在稀土元素加入后对于铂基合金的电阻率变化趋势都呈上升趋势, 满足马棣森规律。但要指出的是由于稀土元素与铂原子的尺寸差异, 在铂基合金中所形成的特殊结构 laves 相, 如 CePt₂、EuPt、NdPt₂、LaPt₂ 和 PrPt₂ 等^[29], 对铂基合金的电学性能造成影响。由于生成的 laves 相具有磁性, 超导性和储氢性, 因此在研究掺入稀土的铂基合金电阻率时, 此特殊结构化合物对合金电学性能也有着一定影响。同时, laves 相呈脆性, 它的存在会使得合金韧性降低, 这也是调控稀土掺入量时的重要因素。

3 结语

铂基合金作为功能材料应用十分广泛, 为得到更加优异的综合性能, 稀土的加入对于铂基合金性能的改善具有重要作用。稀土对于铂基合金作用机理的研究, 为新材料的研发与制备提供了理论基础。在微合金化与细化机制作用下的铂基合金, 由于多种强化机制的影响下, 合金材料的综合性能呈上升趋势。含稀土的铂基合金在强度、高温稳定性以及电阻率都明显增高。稀土元素的引入, 在成分选择与配比以及性能优化由于其成本高、制备过程周期长, 对于加工环境要求高, 使得研究较为困难。为加快研发进程, 降低研发成本, 开展基于材料基因工程铂基合金的模拟计算及实验研究势在必行。

国内关于铂基合金理论和基础性研究已有所成就, 但为应对复杂服役条件, 还需继续加大研究力度。同时, 在应用方面相对于国外还有较大差距, 要上升到产业化制备与生产还有一定距离。大部分铂基合金材料仍需大量进口, 加强拥有自主知识产权的新型铂基合金材料研发力度十分重要。

参考文献:

- [1] 彭秋明, 唐定骧. 稀土贵金属材料研究进展[J]. 燕山大学学报, 2012, 36(5): 377-382.
- [2] MASSALSKI T B. Binary alloy phase diagrams: vol 2[M]. 2nd ed. ASM International, 1990.
- [3] SAVITSKY E, POLYAKOVA V, GORINA N, et al. In "Physical Metallurgy of Platinum Metals"[M]. Moscow: MIR Publishers, 1978.
- [4] 宁远涛. 贵金属与稀土金属的相互作用(IV): Pt-RE 系[J]. 贵金属, 2000, 21(4): 43-48.
- [5] 宁远涛. 贵金属与稀土金属的相互作用(III): Pd-RE 系[J]. 贵金属, 2000, 21(3): 45-55.
- [6] MIEDEMA A R. On the heat of formation of solid alloys(II)[J]. J L-Common Met, 1976(46): 67-68.
- [7] MASSALSKIT B, OKAMOTO H. Binary alloy phase diagrams[M]. OH: ASM International Materials Park, 1990.
- [8] 宁远涛, 宁奕楠, 杨倩. 贵金属珠宝首饰材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013: 73-74.
- [9] 宁远涛. γ/γ' 沉淀强化型铂族金属高温超合金[J]. 贵金属, 2010, 31(1): 57-62.

- [10] IANDELLI A, PALENZONA A. Crystal chemistry of intermetallic compound[C]// GSCHNEIDNER Jr K A, EYRING L. Handbook on physics and chemistry of rare earths. New York: North-Holland Publishing Company, 1979(99): 1.
- [11] STANLEY R G, WILSON F G. ODS platinum - A unique high temperature material for the most demanding application[J]. MPR, 1982: 175-178.
- [12] MERKER J, FISCHER B, VÖLKL R, et al. Investigations of new oxide dispersion hardened platinum materials in laboratory tests and industrial applications[C] //Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd., Zurich-Uetikon, Switzerland, 2003, 426: 1979-1984.
- [13] FISCHER B, VORBERG S, LUPTON D. Pt-5% Rh DPH - An ODS platinum material with excellent properties for high temperature applications[C]//31st International Precious Metals Conference, Miami, Florida. 2007.
- [14] 张吉明, 耿永红, 陈松, 等. 弥散强化铂基材料的研究现状[J]. 材料导报, 2009, 23(3): 58-62.
- [15] 赵昆渝, 黎鼎鑫. 微量稀土元素对铂再结晶温度及组织的影响[J]. 云南工学院学报, 1990(3): 15-23.
- [16] 陈伏生, 胡昌义, 童立珍, 等. 稀土元素对铂的室温强度和电阻率之影响[J]. 贵金属, 1988, 9(3): 15-21.
- [17] 赵伟彪, 叶志真, 陶正炎, 等. 微量元素 Y、Zr 对 Pt 的高温强化研究[J]. 材料工程, 1992(4): 17-19.
- [18] 胡新, 张文莉, 杨桂生, 等. Pd、Ru、Ce 溶质对 Pt-Pd-Rh 合金晶粒长大的影响[J]. 贵金属, 2009, 30(01): 22-25.
- [19] 上海市机械制造工艺研究所. 金相分析技术[M]. 上海: 科技文献出版社, 1987: 792.
- [20] 何华春, 胡昌义, 郭锦新, 等. 稀土元素对铂的强度和范性之影响[J]. 贵金属, 1991, 12(2): 19-24.
- [21] LI J Y, XIE M, YANG Y C, et al. Effect of Zr, Mo and Y adding on microstructure, mechanical and electrical properties of Au -Pd, Pt-Ir and Pd-Ru systems[J]. Rare metal materials and engineering, 2013, 42(10): 2027-2033.
- [22] 沐嘉龙. 铂-稀土合金的高温氧化与挥发[J]. 中国稀土学报, 1997(2): 38-42.
- [23] 胡新. Pt-Pd-Rh 合金的高温氧化[J]. 贵金属, 1999, 20(4): 12-16.
- [24] 胡昌义, 何华春, 陈伏生. 稀土和难熔金属元素对铂的高温蠕变激活能的影响[J]. 贵金属, 1998, 19(1): 4-7.
- [25] HU C Y, CHEN L, HE H C. Creep behaviors of Pt-RE alloys at high temperatures[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1993(2): 80-83.
- [26] BESTERCI M, HVIZDOŠ P, SÜLLEIOVÁ K, et al. Processing, microstructure and creep testing of Pt-Y₂O₃ composites[J]. Materials & design, 2007, 28(9): 2540-2543.
- [27] 胡洁琼, 谢明, 张吉明, 等. Pt-Ir 系掺杂 Zr, Mo, Y 对合金相性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(2): 354-357.
- [28] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 34-36.
- [29] 黎鼎鑫. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.