

弥散强化对铂基材料拉伸性能的影响

李 凤¹, 唐会毅^{1,2*}, 吴保安¹, 肖雨辰¹, 罗维凡¹, 刘庆宾³, 成艾霖¹

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

2. 重庆大学, 重庆 400044; 3. 国机集团科学技术研究院有限公司, 北京 100080)

摘 要: 对普通和氧化锆弥散强化的铂基材料分别进行了常温和 1000℃ 高温拉伸试验, 用光学和扫描电子显微镜对断口及其附近区域的表面形貌和微观组织结构进行了观测。结果表明, 在拉伸实验中弥散强化型铂基材料的抗拉强度和屈服强度高于普通铂基材料; 弥散强化型铂基材料断口呈韧窝状, 且韧窝中能观察到第二相(氧化锆颗粒)的存在。高温拉伸时, 由于氧化锆颗粒的弥散强化作用, 降低晶界扩散速度, 减缓位错攀移, 阻止晶粒长大和晶界滑移, 提高了铂基材料的强度。

关键词: 铂基材料; 氧化锆; 弥散强化; 拉伸试验; 断口形貌

中图分类号: TG146.3⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)02-0001-06

Effect of Dispersion-Strengthened on Tensile Properties of Platinum-based Materials

LI Feng¹, TANG Hui-yi^{1,2*}, WU Bao-an¹, XIAO Yu-chen¹, LUO Wei-fan¹, LIU Qing-bin³, CHENG Ai-lin¹

(1. National Instrument Functional Materials Engineering Technology Research Centers, Chongqing Materials Research

Institute Co. Ltd., Chongqing 400707, China; 2. Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. SINOMACH Academy of Science and Technology Co. Ltd., Beijing 100080, China)

Abstract: Tensile tests were conducted on ordinary platinum-based materials and zirconia dispersion strengthened platinum-based materials at room temperature and 1000℃ respectively. The surface morphology and microstructure of the fracture and its adjacent area were observed with optical microscope and scanning electron microscope. The results showed that the tensile strength and yield strength of zirconia dispersion strengthened platinum-based materials were higher than those of ordinary platinum-based materials. The fractures of zirconia dispersion strengthened platinum-based materials were dimple-like, and the second phase (zirconia particles) can be observed in the dimples. During high temperature stretching, due to the dispersion strengthening effect of zirconia particles, the grain boundary diffusion rate was reduced, and dislocation climbing was slowed down, and the grain growth and grain boundary slippage were prevented, and the strength of platinum-based materials was improved.

Key words: platinum-based materials; zirconium oxide; dispersion strengthening; tensile test; fracture morphology

铂基材料具有耐高温、耐腐蚀、耐急热急冷、加工性能良好以及可循环使用等优良特性, 是平板显示玻璃行业和玻璃纤维行业的核心生产装备材料, 同时也是化学化工、光学玻璃及激光晶体领域用关键装备材料^[1-2]。普通铂基材料在 1000℃ 以上

高温环境中晶粒长大且呈竹节状, 随着使用温度、时间的增长, 高温强度和高温持久性能明显降低。在高温应力的作用下, 铂基制品的使用寿命往往较短^[3-4]。为提高铂基材料在高温环境中的使用寿命、节约成本, 需对铂基材料进行强化, 使铂基材料在

收稿日期: 2019-12-17

基金项目: 中国机械工业集团有限公司技术开发专项(SinoMach2017 科 247 号); 重庆市技术创新与应用示范产业类重点研发项目(cstc2018jszx-cyzdX0075); 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(cstc2019jszx-mbxdX0001)

第一作者: 李 凤, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属材料研发。E-mail: liyilifeng@163.com

*通讯作者: 唐会毅, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属特种材料研发。E-mail: hytang320@163.com

高温环境中具有高的持久强度和高温蠕变寿命^[5-6]。

铂基材料可通过固溶强化、沉淀强化、弥散强化和第二相强化等来提高其机械性能^[7-10]，其主要目的在于使位错运动受阻，减缓或阻碍晶粒长大，从而提高金属材料的强度。其中，弥散强化是目前提高铂基材料性能，特别是高温机械性能的最有效的方法之一，已被广泛应用于光学玻璃、坩埚制造和纤维工业漏板等制品制造领域^[11]。本文通过对比铂基材料室温及 1000℃ 下的拉伸行为，研究固溶强化和氧化锆弥散强化对铂基材料拉伸性能的影响。

1 实验

1.1 材料制备

将纯度(质量分数，下同)99.99%的铂粉，纯度 99.95%的铑粉和高纯金属锆按比例(锆的含量约为 0.1%~0.3%)在真空熔炼炉中熔成三元合金锭。合金锭通过拉拔至直径为 1.5 mm 的丝材后送入电弧喷枪制粉，并将所制粉末在 1000℃ 的环境下氧化 5 h，通过高温热压烧结成型工艺制得弥散强化材料^[8]。制备得到的材料分别为弥散强化铂(标记为 Pt(ZrO₂))和弥散强化铂铑 10(标记为 Pt-10Rh(ZrO₂))。为与弥散强化材料对比，采用真空感应熔炼工艺制备非弥散强化的 2 种铂基材料的铸态合金。分别为普通铂(标记为 Pt)和常规铂铑 10(标记为 Pt-10Rh)。所有试验样品通过热锻冷轧工艺，得到厚度为 1 mm 片材，并按照常温和高温拉伸样品要求用激光切割机进行样品的制备。

1.2 试验方法

将普通铂基材料和弥散强化材料进行室温和 1000℃ 下的拉伸试验。拉伸测试所用设备为万能试验机(温度 0~1000℃，升温速率 10℃/min)。样品断口及断口附近表面形貌观察采用设备为 Zeiss Axio Imager A1m 金相显微系统以及 JSM-7001F 场发射扫描电镜(电压 20 kV)。采用 EPMA-1720 电子探针进行微区元素分析。

2 结果与讨论

2.1 室温拉伸试验

2.1.1 室温拉伸力学性能

图 1 为 4 种铂基材料室温拉伸测试曲线，表 1 列出了相应的测定结果。由图 1 可知，4 种材料的拉伸曲线都有明显的屈服及颈缩阶段，表明 4 种材料的塑性均较好。对比弹性阶段的曲线，可知铑的

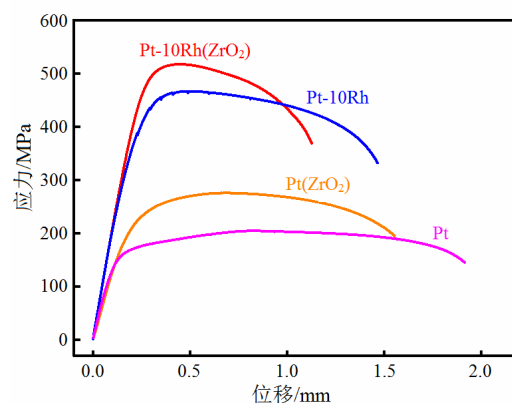


图 1 铂基材料室温拉伸测试曲线($l_0=25$ mm)

Fig.1 Stress-displacement curves of platinum-based materials at room temperature($l_0=25$ mm)

表 1 室温拉伸测试结果

Tab.1 The results of tensile test at room temperature

样品编号	抗拉强度 (R_m)/MPa	屈服强度 ($R_{p0.2}$)/MPa	断后伸长率 ($A_{20\text{mm}}$)/%
Pt	205	173	8.0
Pt(ZrO ₂)	276	217	8.5
Pt-10Rh	467	376	9.0
Pt-10Rh(ZrO ₂)	528	491	7.0

加入明显提高了材料的弹性模量，而屈服强度的提升也表明铑的加入起到了固溶强化的作用。对比可知，弥散强化对弹性影响不明显，但对屈服强度有明显的提升，且会引起塑性的略微下降。

由表 1 可知，由于强化相氧化锆的加入，室温抗拉强度均高于未强化的同种铂基材料，其抗拉强度提高 30%以上，且断后延伸率变化不大，其强化效果较为明显。材料的强度是其抵抗变形的能力，由位错的数目和位错运动所控制，通过对铂进行固溶强化(溶质原子铑的加入，使得合金强度提高)和弥散强化(细小硬质颗粒 ZrO₂ 均匀分布于基体铂中，使其金属的抗拉强度和硬度显著提高)，其强化相有效地阻碍了位错运动^[12-14]。

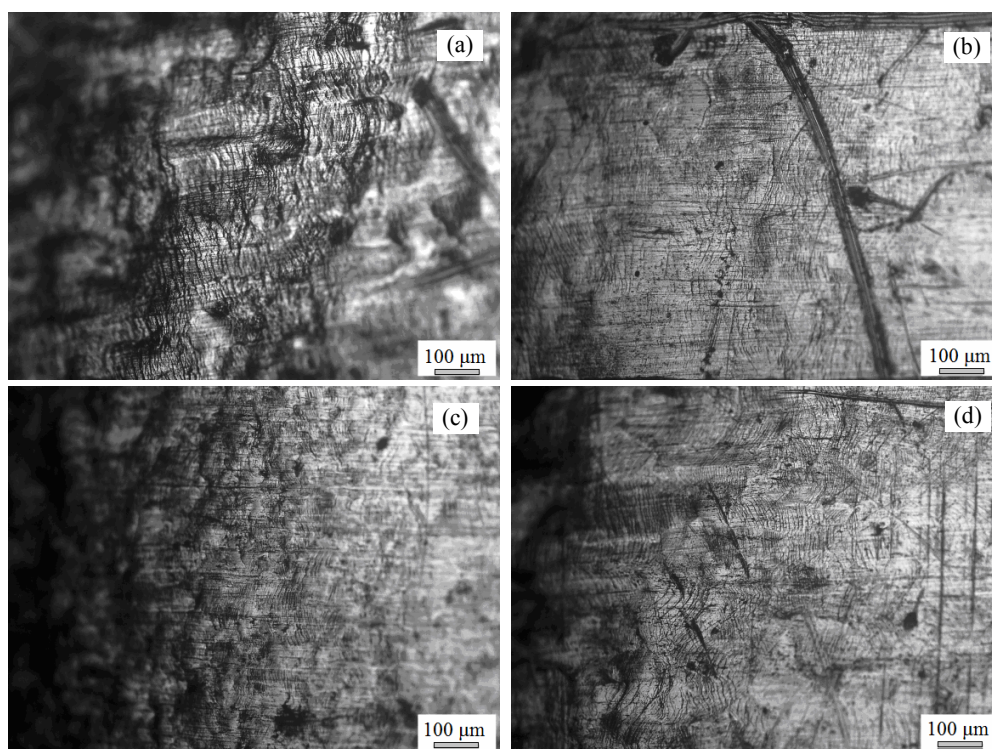
2.1.2 室温拉伸样品表面形貌

图 2 为 4 种铂基材料室温拉伸断口附近的表面形貌。由图 2(a)可见，铂经过室温拉伸后，其表面出现密集的滑移带；由于铑的加入，使得铂基体晶格发生畸变，从而增加了对滑移的抗力，因此表面滑移线痕迹较浅，如图 2(c)所示。而弥散强化后的铂基材料，滑移线纹路较浅，且稀疏，如图 2(b)和 2(d)所示。弥散强化铂基材料中的氧化物颗粒呈弥散分布，一方面使相界面显著增多，使其周围晶格

发生畸变，从而使滑移抗力增加，更重要的是，这些弥散相质点本身阻碍位错移动。

2.1.3 室温拉伸断口形貌

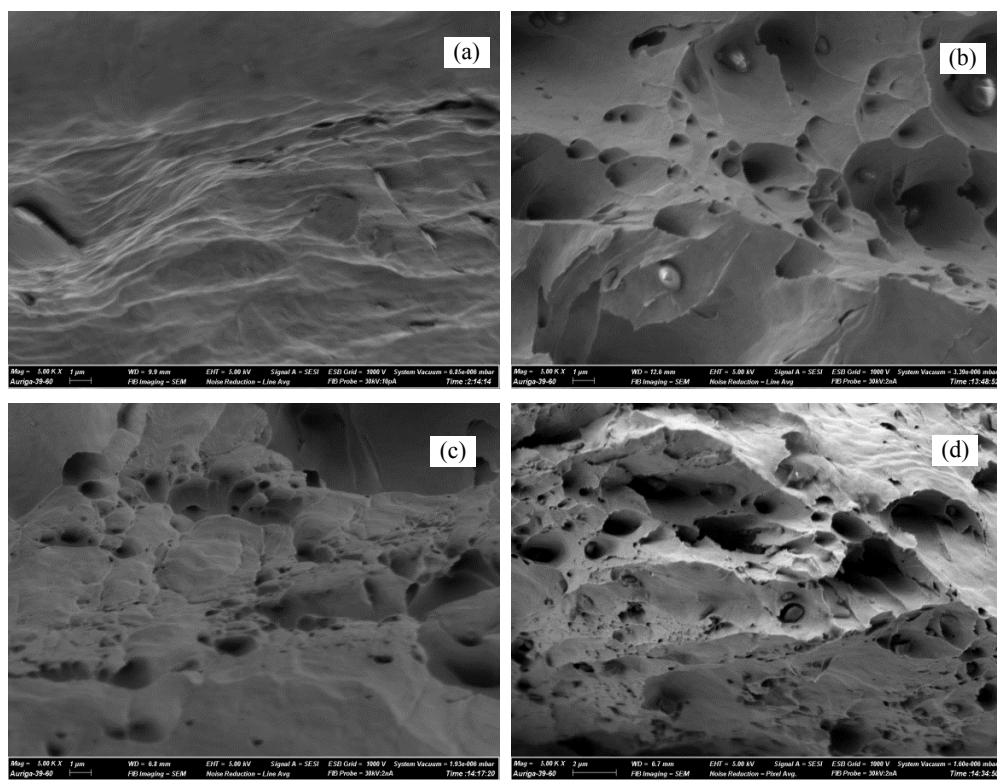
图 3 为 4 种铂基材料室温拉伸断口形貌。



(a). Pt; (b). Pt(ZrO₂); (c). Pt-10Rh; (d). Pt-10Rh(ZrO₂)

图 2 铂基材料室温拉伸断口附近表面形貌

Fig.2 The surface morphologies near tensile fracture of platinum-based materials at room temperature



(a). Pt; (b). Pt(ZrO₂); (c). Pt-10Rh; (d). Pt-10Rh(ZrO₂)

图 3 铂基材料室温拉伸断口形貌 Fig.3 The tensile fracture morphologies of platinum-based materials at room temperature

从图 3(a)可知, 铂材料断口较为平整, 而 Pt-10Rh 合金断口处有大小不同的韧窝存在, 其断裂方式为典型的韧性断裂, 如图 3(c)。弥散强化铂基断口内有大量的韧窝, 且在韧窝中能清晰的看见第二相粒子存在, 如图 3(b)、3(d)所示, 电子探针分析表明, 该粒子为氧化锆。氧化锆弥散分布在铂基材料基体中, 在应力作用下, 产生了明显的撕裂痕迹及通道; 氧化锆作为强化质点, 其熔点远高于基体铂及铂铑金属熔点, 在基体中无溶解度, 当发生拉伸变形时, 强化相使位错发生绕道或切割, 对位错起到钉扎作用, 减缓位错攀移, 从而提高材料的强度^[13-15]。

2.2 1000℃高温拉伸试验

2.2.1 高温拉伸力学性能

图 4 为 4 种铂基材料 1000℃高温拉伸测试曲线, 表 2 列出了相应的测定数据。

由图 4 可知, 相比于室温, 弥散强化在高温下对铂基材料的强化效果更为显著, 特别是对 Pt-Rh10 来说, 其屈服强度及抗拉强度显著提升, 这与高温下弥散相对晶界迁移的强烈阻碍作用有关。由表 2 可知, 弥散强化铂基材料的高温抗拉强度、屈服强度明显高于普通铂基材料。分别对比 4 种材料的断后伸长率, 发现 Pt(ZrO₂)的断后伸长不仅没有下降,

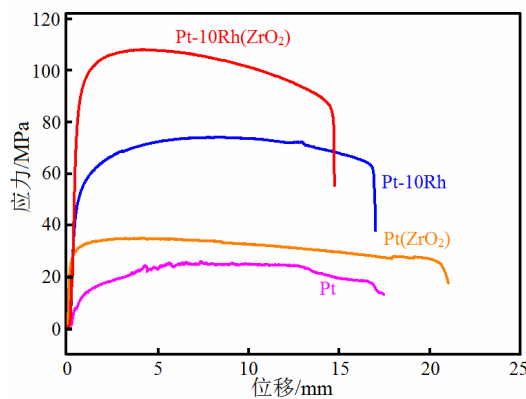


图 4 铂基材料 1000℃高温拉伸测试曲线

Fig.4 Stress-displacement curves of platinum-based materials at 1000℃

表 2 1000℃高温拉伸检测结果

Tab.2 The results of tensile test at 1000℃

样品编号	抗拉强度 (R_m)/MPa	屈服强度 ($R_{p0.2}$)/MPa	断后伸长率 ($A_{20\text{mm}}$)/%
Pt	26	9	37
Pt(ZrO ₂)	35	26	65
Pt-10Rh	74	44	56
Pt-10Rh(ZrO ₂)	108	96	43.5

反而提高 76%; 而 Pt-10Rh(ZrO₂)的断后伸长有所降低, 但仍保持了相当高的延伸率。表明弥散强化铂基材料比传统的熔炼铂基材料具有更高的高温结构稳定性和高温力学性能。并且, 有研究表明弥散强化铂合金在热机械加工过程中形成和保持具有大长径比的伸长晶体, 它不仅自身有很高的稳定性, 而且由于横向晶界的减少而削弱晶界滑动, 从而提高材料的高温强度^[16-17]。

2.2.2 高温拉伸样品的表面和断口形貌

图 5 为 4 种铂基材料 1000℃高温拉伸断口附近表面形貌, 图 6 为断口形貌。

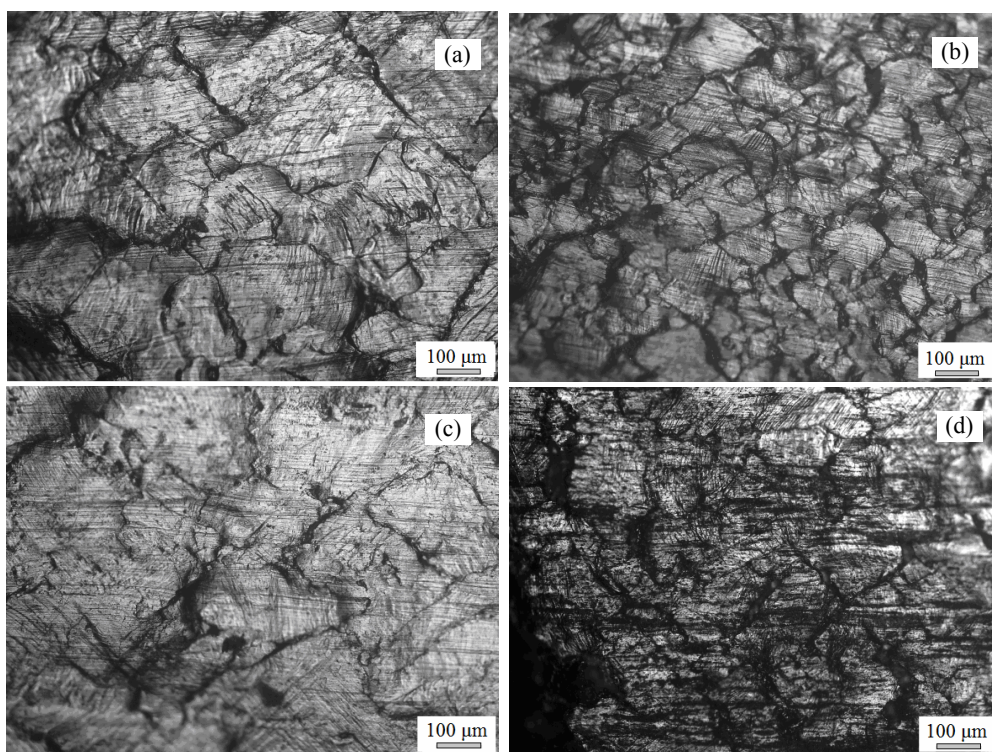
观察高温拉伸断口附近表面形貌可见, 经过 1000℃高温拉伸后, 普通铂基材料晶粒粗大, 滑移线密集, 晶界轮廓明显(图 5(a)、(c)); 弥散强化铂基材料晶粒更为细小且滑移线稀疏(图 5(b)、(d)所示)。晶粒的大小显著影响材料的抗拉强度, 晶粒越细小材料的强度越高。晶粒在长大的过程中, 其晶界能不断减小, 在应力作用下, 位错运动所需克服的晶界阻力减小, 从而出现明显的晶界粗化甚至产生裂纹, 断裂极易发生在晶界。弥散强化铂基材料中有强化颗粒氧化锆的存在, 降低晶界的扩散速度, 减缓位错攀移, 有效阻止晶粒长大和晶界的滑移。

铂基材料在 1000℃高温拉伸断口形貌与常温拉伸断口形貌具有一定差异。铂在断口出现大量的环状纹(图 6(a)), 表明晶内滑移面的滑移现象。Pt(ZrO₂)断口处存在少量的韧窝, 且韧窝中有第二相粒子存在(图 6(b))。Pt-10Rh 合金断口处出现少量大小不均匀的孔洞, 如图 6(c)所示。而图 6(d)显示出 Pt-10Rh(ZrO₂)的断口处有大小不等的颗粒存在, 且有环状条纹分布在颗粒附近。这是由于在高温拉伸过程中, 滑移面上的位错运动遇到硬质强化颗粒, 受到粒子的阻碍并发生弯曲, 随着时间的推移, 位于粒子周围的位错线左右两边相遇, 抵消正负号位错, 形成位错环。通过对颗粒的分析, 表明该颗粒为氧化锆, 由于基体中氧化锆的存在, 位错只能通过攀移绕过氧化锆, 有效阻碍了位错的运动, 从而提高材料的高温强度^[18]。

3 结论

1) 氧化锆(ZrO₂)弥散强化相的加入, 使铂基材料的室温抗拉强度明显高于普通铂基材料, 抗拉强度提高 30%以上, 且在 1000℃的高温抗拉强度、屈服强度也明显高于普通铂基材料。

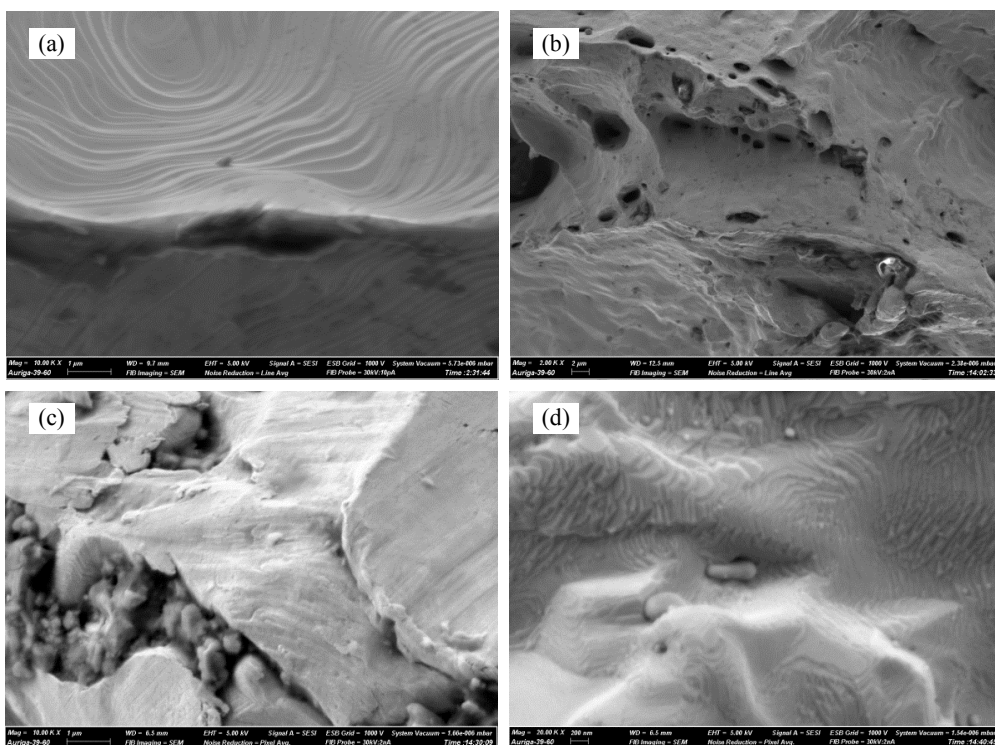
2) 经过 1000℃的高温拉伸高温试验后, 普通



(a). Pt; (b). Pt(ZrO_2); (c). Pt-10Rh; (d). Pt-10Rh(ZrO_2)

图 5 铂基材料 1000℃ 高温拉伸断口附近表面形貌

Fig.5 The surface morphologies near tensile fracture of platinum-based materials tensile at 1000℃



(a). Pt; (b). Pt(ZrO_2); (c). P-Rh10; (d). Pt-10Rh(ZrO_2)

图 6 铂基材料 1000℃ 高温拉伸断口形貌

Fig.6 The tensile fracture morphologies of platinum-based materials at 1000℃

铂基材料粒晶粒粗大, 滑移线密集, 晶界轮廓明显; 而弥散强化铂基材料晶粒相对细小, 这是由于弥散强化铂基材料中氧化锆的存在, 降低晶界的扩散速度, 有效阻止晶粒长大和晶界的滑移。

3) 弥散强化铂基材料为韧窝状断口, 且韧窝中能观察到氧化锆颗粒, 在应力作用下, 产生了明显的撕裂痕迹及通道, 强化相使位错发生绕道或切割, 对位错运动起到钉扎作用, 减缓位错攀移, 从而提高材料的强度。

参考文献:

- [1] DAI Y, MA Q Y, LIU W T, et al. Effect of Zr on microstructure and mechanical property of dispersion-strengthened Pt-20Rh[J]. *Materials science and technology*, 2018, 34(6): 654-659.
- [2] 陈松, 张昆华, 张吉明, 等. 玻璃纤维工业用铂基漏板的结构、制造和发展[J]. *贵金属*, 2010, 31(3): 70-77.
CHEN S, ZHANG K H, ZHANG J M, et al. Structure, manufacture and development of platinum-based bushing used in glass fiber industry[J]. *Precious metals*, 2010, 31(3): 70-77.
- [3] 李小蕾. 铂材料强化技术及应用[J]. *有色金属*, 2004, 56(3): 21-25.
LI X P. Strengthening methods and application of platinum material[J]. *Nonferrous metals*, 2004, 56(3): 21-25.
- [4] SU Z H, PENG X D, XIE W D, et al. High temperature performance of dispersion strengthened Pt-3Rh alloy[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2012, 41(3): 402-405.
- [5] ZHANG J M, GENG Y H, CHEN S, et al. The high temperature creep behavior of dispersion strengthened Pt5Rh composite[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2011, 40(10): 1713-1717.
- [6] MARUYAMA K, YAMASAKI H, HAMADA T. High-temperature creep of GTH (gottsu-tsuyoi-hakkin)[J]. *Materials science and engineering A*, 2009, 510: 312-316.
- [7] 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(2): 58-70.
ZHANG J M, GENG Y H, CHEN S, et al. Current research status of dispersion-strengthened platinum-based materials[J]. *Materials review*, 2009, 23(2): 58-70.
- [8] 李凤, 杨晓亮, 唐会毅, 等. 弥散强化 Pt-10Rh 合金高温微观组织结构研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(6): 52-55.
LI F, YANG X L, TANG H Y, et al. Study on the microstructure of dispersion-strengthened Pt-10Rh alloys at high temperature[J]. *Functional materials*, 2019, 50(6): 52-55.
- [9] 贾志华, 郑晶, 王轶, 等. 高温强化铂合金研究进展[J]. *贵金属*, 2017, 38(S1): 38-44.
JIA Z H, ZHENG J, WAGN Y, et al. Pt-based alloys for high temperature application[J]. *Precious metals*, 2017, 38(S1): 38-44.
- [10] 宁远涛. 铂族金属高温固溶强化型合金[J]. *贵金属*, 2009, 30(2): 51-56.
NING Y T. High temperature solid solution strengthening alloys based on platinum group metals [J]. *Precious metals*, 2009, 30(2): 51-56.
- [11] 张索林. 铂材料强化技术及应用[J]. *中国资源综合利用*, 2017, 35(9): 85-90.
ZHANG S L. Reinforcement technology of platinum and its application[J]. *China resources comprehensive utilization*, 2017, 35(9): 85-90.
- [12] 李世琳, 于书梅, 朱绍武. 弥散强化铂的电子显微镜观察[J]. *电子显微学报*, 1984, 3(4): 38.
LI S L, YU S M, ZHU S W. Electron microscope observation of dispersed-enhanced platinum[J]. *Journal of Chinese electron microscopy society*, 1984, 3(4): 38.
- [13] TANG H Y, WU B A, LIU Q B, et al. The preparation and properties study of the zirconia dispersion-strengthened platinum materials[J]. *Advanced materials research*, 2013, 873: 19-23.
- [14] 杨宗伦, 刘伟延, 孙建林. 弥散强化 Pt-3Rh 合金的微观组织结构研究[J]. *贵金属*, 2010, 31(2): 32-36.
YANG Z L, LIU W Y, SUN J L. Study on the microstructure of dispersion-strengthened Pt-3wt%Rh alloy[J]. *Precious metals*, 2010, 31(2): 32-36.
- [15] YANO K H, SWENSON M J, WU Y, et al. TEM in situ micropillar compression tests of ion irradiated oxide dispersion strengthened alloy[J]. *Journal of nuclear materials*, 2017, 483(1): 107-120.
- [16] 宁远涛. 弥散强化型铂基高温合金[J]. *贵金属*, 2010, 31(2): 60-66.
NING Y T. A review on dispersion strengthened platinum and platinum alloys[J]. *Precious metals*, 2010, 31(2): 60-66.
- [17] DAI Y, MA Q, LIU W, et al. Effect of Zr on microstructure and mechanical property of dispersion-strengthened Pt-20Rh[J]. *Materials science and technology*, 2018, 34(6): 654-659.
- [18] DADE M, MALAPLATE J, GAMIER J, et al. Influence of temperature and strain rate on the deformation and damage mechanisms of oxide dispersion strengthened ferritic steels[J]. *Materialia*, 2018, 4(12): 585-594.