

应力和杂质对铂蠕变激活能的影响^①

何华春 沐嘉龙

(昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

摘 要

研究了应力和微量杂质对 Pt 蠕变激活能的影响, 进而探讨了蠕变机理。

关键词: 应力 铂蠕变激活能 蠕变机制

应力 σ 对金属蠕变曲线的影响可用以下二式表示^[1]:

高应力下, $\dot{\epsilon} = A \cdot \exp[-(Q_0 - a\sigma)/RT]$ (1)

低应力下, $\dot{\epsilon} = B\sigma^n \cdot \exp(-Q/RT)$ (2)

式中 $\dot{\epsilon}$ —蠕变速率, Q —蠕变断裂激活能, Q_0 —无应力的初始蠕变激活能, A 、 B 、 a 、 n 为常数

大多数研究证明, 金属的初始蠕变激活能为自扩散激活能。Carreker^[2]研究了应力对 Pt (99.88%) 蠕变激活能的影响, Q 不是单调地随 σ 变化, Q_0 在 284~326 kJ/mol 之间, 与铂的自扩散激活能相当。后来 Жыркоб 等人^[3]研究了金属 Pt、Al、Ni 和 Zn 的蠕变, 蠕变曲线符合 (1) 式, Q 随 σ 线性减小, $Q = Q_0 - a\sigma$, 对 Pt、Al、Ni, 当应力外推至 0 时, Q_0 接近金属的升华热, 因而使蠕变扩散机制的广泛意义受到怀疑。为此, 我们仔细地研究了应力和杂质元素对 Pt 蠕变激活能的影响。试验表明: 在低应力下, Q 随 σ 减小而迅速增加, 并非与应力无关; 微量杂质对 Q_0 有很大影响。我们用间隙式自扩散机制解释了这个长期争论的问题。

1 实验方法

实试所用的纯 Pt-1 和 P-2 的原始纯度分

别为 99.99%、99.95%。对铂-稀土 (Pt-RE) 合金, P-2 为 Pt 原料, 稀土纯度取 99.9%。炉料压成块, 放在高纯氧化铝坩埚内, 在真空 (0.13Pa) 充氩气保护下, 采用高频炉熔炼, 熔体注入水冷铜模。铸锭按常规方法加工成丝或片材。

用加工好的细丝作化学成分分析。对试样 P-1 和 P-2 进行了定量光谱分析, 主要杂质元素见表 1。

表 1 铂的主要杂质元素 (wt.-%)

杂质元素	Si	Ca	Al	Pd	Rh	Ir
P-1	0.05	0.03	0.005 9	<0.000 3	0.001 8	0.001
P-2	0.05	0.03	0.001 0	>0.01	0.012	0.022

其他 Cu、Ag、Au、Mg、Pb、Fe、Zn、B 的含量相近, 它们均小于 0.004 wt.-%, P-2 的 Au 和 Fe 含量高于 P-1。

应用自制的高温蠕变断裂装置进行蠕变试验。该装置由三部分组成: 竖式碳化硅管式炉; 试样悬挂与加载机构; 计时钟与控温系统。炉子均温区长 30 mm, 温度波动 $\pm 3^\circ\text{C}$, 试样长 130 mm, 直径 0.3 mm。用 PtRh₃₀ 合金丝制作上下挂勾, 计时钟与上下挂勾连接。试样拉断时自动断电并记录断电时间。炉温由 JWT-702 精密温度自动控制仪并配 PtRh₆-

① 属国家自然科学基金资助项目; 于 1992 年 5 月 16 日收到初稿

PtRh₃₀热电偶控制。用 Pt-PtRh₁₀热电偶和 UJ27 型电位计检测试验温度。

2 实验结果

在 10 MPa 下试样蠕变断裂时间 (t) 与温度的关系遵循(1)式, 如图 1 所示。在 1 200—1 400 °C 范围 PtLa_{0.01}、PtLa_{0.22}和 PtLu_{0.01}试样的蠕变曲线是一直线, 而 P-1 和 P-2 则是折线, 转折点 1 300 °C。它们的蠕变断裂激活能列在表 2。Pt 在 1 300~1 400 °C 的 Q 值较大。在 Pt 中添加微量稀土后其蠕变断裂激活能降低, 这是由于铂与稀土形成单相合金之故^[4]。

图 2 表示应力对蠕变断裂时间的影响, 图

表 2 Pt 及其合金的蠕变断裂
激活能和应力敏感因子 n

试 样	Q (1) MPa/ kJ · mol ⁻¹	温度区间 / °C	n (1 200 °C)	
			$L\sigma$	$H\sigma$
P-1	344	1 200~1 300	3.9	7.6
	521	1 300~1 400		
P-2	318	1 200~1 300	4.2	5.6
	454	1 300~1 400		
PtLa _{0.22}	260	1 200~1 400	6.6	4.3
PtLa _{0.01}	281	1 200~1 400	3.7	4.62
PtLu _{0.04}	241	1 200~1 400	2.3	4.5

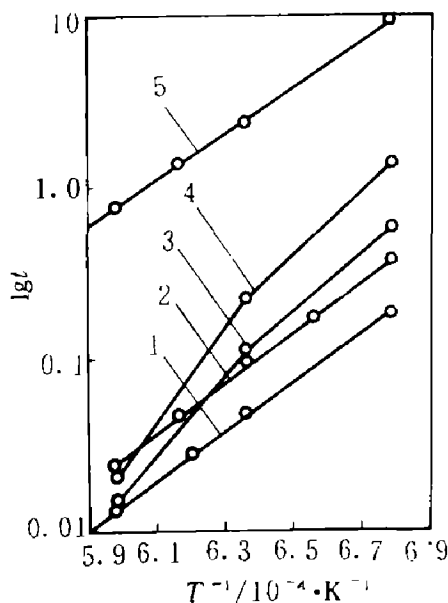


图 1 蠕变断裂时间(t)与温度(T)的关系

1—PtLu_{0.04}; 2—PtLa_{0.01}; 3—P-1; 4—P-2; 5—PtLa_{0.22}

中 $\lg \sigma - \lg t$ 曲线符合(2)式。Pt 在 10 MPa 以下是一条直线, $\sigma > 10$ MPa 时曲线向下弯, 变成两段折线, n 增大。PtLa_{0.01}和 PtLu_{0.04}的 $\lg \sigma - \lg t$ 曲线与 Pt 的情形相似。当稀土含量增加时 n 也升高; 在低应力下 $\lg \sigma - \lg t$ 直线向上偏, n 更大, 这是内氧化引起的。

温度区间 1 200~1 300 °C, 应力从 3 MPa 变化至 20 MPa, 测试 P-1 和 P-2 的蠕变曲线, 按(1)式求出 Q 值 $\sigma < 7$ MPa 时, Q 随 σ 减小显著增加。 $Q - \sigma$ 图是一条向下弯的曲线, 既与文献[3]不同, 也有别于文献[2]。若把所测数据绘制成 $Q - \lg \sigma$, 则是两条直线, 如图 3 所示。因而激活能与应力的关系可用下式表示:

$$Q = Q_0 - c \ln \sigma \quad (3)$$

低应力下, 当 σ 外推至 0 时, P-1 和 P-2 两条直线趋向 510 kJ/mol, 接近 Pt 的升华热。高应力下, P-2 的 $Q_0 = 320$ kJ/mol, 与 Pt 的自扩散激活能相当, 但 P-1 的 Q_0 偏高。

用上述同样实验方法测试了 PtLa, PtLu 等合金的蠕变断裂激活能, 典型的 $Q - \lg \sigma$ 示于图 3。在高应力下, PtLa 的 Q 随 σ 的变化与 Pt 相同, 但 PtLu 的 Q 值出现不规则变化。对 Pt-RE 合金, 低应力区 Q 随 σ 减小急剧上升, 其变化速度比 Pt 更快。现将所求得的 Pt 和 Pt-RE 合金的初始蠕变激活能以及 Pt 的自扩散激活能 Q_0 和升华热 Q_s 列于表 3。

表 3 Pt 和 Pt-RE 的激活能和升华热

试 样	Q_0 (H)	Q_0 (L)	Q_s / kJ · mol ⁻¹	Q_0 / kJ · mol ⁻¹
P-1	389	510	531	414
P-2	320	510	531	414
PtLa _{0.22}	325	2215		
PtLa _{0.01}	322	665		
PtLu _{0.01}		878		
PtLu _{0.08}		1580		

从上表可见, 在高应力下 P-2 及含微量稀土的 PtLa 合金其 Q_0 等于 Pt 的自扩散激活能, 低应力区 P-1 和 P-2 Q_0 接近 Pt 的升华热。Pt-RE 合金的 Q_0 大于 Pt 的升华热且随稀土含量的增加而急剧升高。

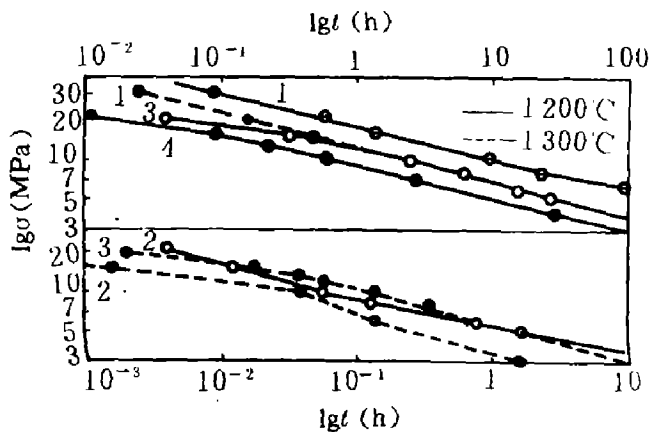


图2 蠕变断裂时间与应力的关系

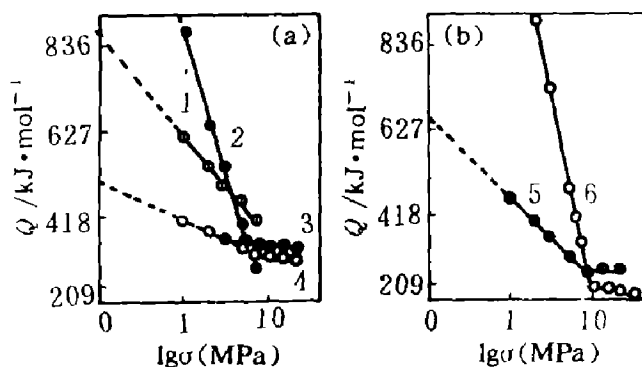
1—PtLa_{0.22}; 2—PtLu_{0.06}; 3—P-1; 4—P-2

图3 蠕变断裂活能与应力的关系

1—PtLa_{0.04}; 2—PtLu_{0.06}; 3—P-1; 4—P-25—PtLa_{0.01}; 6—PtLa_{0.22}

3 讨 论

当 σ 从高应力外推至0时, Pt-RE 合金的初始蠕变激活能与 Pt 的自扩散激活能相当吻合。由此可以断定, Pt 及合金的蠕变机制受控于空位型扩散。在高应力下蠕变断裂时间很短, 试样来不及内氧化, 杂质元素以替代方式固溶于 Pt 中。纯金属和单相合金高温蠕变时, 所得位错网络较大, 故产生间隙型割阶少。晶内有足够多的空位供它们以吸收空位的方式运动。因此这时蠕变激活能就等于空位式自扩散激活能, 试样的蠕变变形是以位错攀移的方式进行的。

在低应力区 Pt 和 Pt-RE 合金的蠕变断裂激活能随应力减小而迅速上升。当 σ 外推至0

时 Pt 的 Q_0 与 Pt 的升华热接近。这个现象虽然早已发现, 但一直没很好解释。首先让我们来考察杂质元素的影响。贵金属和大多数过渡金属在 Pt 中的溶解度远大于 Si、Ca、Mg、Al 和稀土元素, 在微量添加的情况下, 前者对 Pt 蠕变激活能的影响大大低于后者。当 Si、Ca、Mg、Al 和 RE 在 Pt 中形成氧化物颗粒时, 其影响就更大了。

在低应力区蠕变断裂时间很长, Si、Ca、Al、La、Lu 和 Sc 可以充分地生成稳定的氧化物。弥散型合金高温蠕变时, 形变与回复过程产生的位错网络较小, 它们与随后运动的螺旋位错交割时, 产生的间隙型原子割阶相对的较多。由于晶内空位有限, 所以间隙原子型割阶不能以吸收空位的方式运动, 只能以放出间隙原子的方式运动。于是蠕变激活能就等于间隙式自扩散激活能。经验规律表明, 金属的空位型自扩散激活能与升华热成正比, $Q_D/Q_S \approx 0.7$ 。总结已有实验数据亦得到同样的规律, 间隙型自扩散激活能与升华热成正比, 不过其比值上升为1。

从光谱分析得知, Pt 中杂质含量最高的是 Si, 其次是 Ca。Si 的原子半径接近 Pt, Ca 和稀土的原子半径比 Pt 大15%以上。与原子半径小的间隙式固溶体不同, 这些原子半径大的杂质开始以替代方式固溶于 Pt 中, 由于蠕变, 辐照, 冷加工等原因, 使其中某些原子离开正常位置而进入间隙形成另一类填隙式固溶体。在这种替代式合金和纯金属中, 需要很大的能量才能产生一系列间隙原子, 这个激活能目前还很难从理论上精确估算。Shimonrura 和 Kino^[5]用纯金在42~520K 形变时, 确实有间隙原子产生。由于需要的激活能很高, 致使填隙原子为数不多。在此意义上, 可以把工业纯金属甚至光谱纯金属视为“弥散强化金属”。

Al 的原子半径比 Pt 大2%, 且容易生成很稳定的 Al₂O₃ 颗粒。它的存在将显著影响激活能的大小。P-1 的 Al 含量高于 P-2, 高温蠕变时 P-1 形成“弥散强化”金属, 所以它的高应力下的 Q 值大于 P-2。既然如此, 其他原子半径

很大的金属,例如 Ta 和 Mo 等,为什么就不存在间隙式自扩散方式呢?最主要的原因在于,这些杂质元素形成的氧化物极不稳定且易挥发,造成大量空位,所以只能是空位型自扩散。

Журков 使用的 Pt 纯度很低(99.98%),试验温度也低(100~500℃),负荷很高,在 60MPa 以上。因此, Pt 中的杂质元素多,含量高,在蠕变过程中由于严重加工硬化致使某些原子离开正常位置而进入间隙,造成间隙式自扩散,所以初始蠕变激活能与 Pt 的升华热相近。

在中温蠕变时起决定作用的是螺型位错在热激活过程中产生的交滑移,交滑移激活能 E 与外加切应力 τ 有如下关系^[1]。

$$E = E_0 - C \ln \frac{N \cdot \tau}{\tau_0} \quad (4)$$

其中 N —单位长滑移线上位错数, τ_0 —交滑移面内的分切应力, C —常数

比较(3)和(4)式,两者极其相似。由此可见,(4)式在高温下也是适用的。这也许是杂质元素降低 Pt 的层错能的缘故。

在相同温度区域和应力下,宁远涛^[6]和 Шалаев^[7]等人对纯铂所测得的蠕变激活能均低于 P-2 的 Q 值(表3)。这些差异也是由于不同杂

质元素,例如 Si 和 Al 的影响所致。

4 结 论

1. 在高应力下 P-2 和 PtLa 单相合金的初始蠕变激活能与铂的自扩散激活能相当。

2. 在低应力下 Pt 的 Q_0 接近 Pt 的 Q_s , Pt-RE 合金的 Q_0 大于 Q_s , 稀土含量越高,初始蠕变激活能越高。

3. 产生间隙式原子的杂质元素必须具有大的原子半径,很小的溶解度并能形成十分稳定的氧化物,由于这些微量杂质的作用致使蠕变激活能接近金属的升华热或更大。

参考文献

- 1 哈宽富. 金属力学性质的微观理论. 北京: 科学出版社, 1983, 508—540.
- 2 Журков С Н, Санфирова Т П, АКТУ, 1958, 28: 1719.
- 3 Carreker R P. J Appl Phys, 1950, 21(12).
- 4 郭锦新. 硕士论文, 昆明贵金属研究所, 1989.
- 5 Shimomura Y, Kino T. Cryst lat Def, 1975, 6: 75.
- 6 宁远涛, 王永立. 金属学报, 1979, 15: 548.
- 7 Шалаев В П, Ткачю И В, Павлов В А, Тимофеев И П. Силаны Вязкоупругих Материалов, Изд Наука, Москва, 1977, СТР. 169.