

## 高熔点单晶生长用铱坩埚制备技术及应用

唐会毅, 李国纲, 吴保安, 汪建胜, 陈德茂, 刘庆宾  
(国家仪表功能材料工程技术研究中心, 重庆材料研究院有限公司, 重庆 400707)

**摘要:** 铱坩埚作为高熔点单晶生长容器具备高温性能优异、耐持久性、温度场均匀、抗氧化中毒、良好的抗热震性等性能。采用高频熔炼热浇铸和热加工制备了大直径铱坩埚, 具有材料纯度高、晶粒细小、组织均匀、致密度高、加工性能优异等特点, 其高温力学性能、热稳定性和服役寿命等均有明显提高。在不同温度进行退火处理, 并进行了显微组织分析和显微硬度测试。结果表明, 适当的退火温度和加工率可以降低铱板材的硬度, 改善材料的塑性变形及加工能力。获得了适合大直径铱坩埚热加工制度为: 退火温度在 1300~1500℃, 道次加工率为 10%~15%。

**关键词:** 金属材料; 铱坩埚; 单晶; 大直径; 热浇铸; 热加工

**中图分类号:** TG146.3<sup>+</sup>4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)03-0046-04

### The Preparation Technology and Application of Iridium Crucible Used in the Growth of High Melting Point Single Crystals

TANG Huiyi, LI Guogang, WU Baoan, WANG Jiansheng, CHEN Demao, LIU Qingbin  
(National Instrument Functional Materials Engineering Technology Research Centers,  
Chongqing Materials Research Institute Co. Ltd., Chongqing 400707, China)

**Abstract:** Iridium crucible has excellent properties, such as excellent high temperature mechanical property, durability, temperature field uniformity, as well as oxidation resistance, thermal shock resistance, and so on. The large diameter iridium crucible was successfully fabricated by high frequency smelting, hot casting and hot processing. The iridium prepared crucible has excellent properties, such as fine crystal grain, homogeneity of structure and dense, good processing performance. And it significantly improved high temperature properties, thermal stability and long life times. The microstructure and Vickers hardness of iridium samples treated at different temperature were analyzed. The results show that the appropriate annealing temperature could reduce the hardness and improve plastic deformation and processing performance. The suitable temperature parameter to fabricate the large diameter iridium crucible is 1300~1500℃, and the pass deformation is 10%~15%.

**Key words:** metal material; iridium crucible; single crystal; large diameter; hot casting; hot processing

光学及光电子学用高熔点单晶如钕铝石榴石(YAG)、锆镓石榴石(GGG)、红宝石、以及钨酸盐、钛酸盐、氟磷酸钙、氟钒酸钙等的生长正趋向于大尺寸、集成化, 技术指标更高。单晶直拉法是目前生产单晶的主流方法, 其主要原理为: 建立相应的温度场, 在固-液界面形成一定过冷度, 在籽晶上进行结晶。高熔点单晶生长的容器需具备耐高温(工作温度为1900~2200℃)、耐持久性、温度场均匀、同

时具备高的强度和硬度、良好的抗热震性、良好的耐磨性、抗腐蚀性, 且有在高温下具有抗氧化中毒以及长的服役寿命等性能<sup>[1]</sup>。

贵金属铱作为一种高熔点(熔点为 2443℃)的面心立方晶体材料, 具有很高的强度和硬度、很好的耐磨性、抗腐蚀性, 高温抗氧化等性能。但由于铱具有高的弹性模量, 加工硬化速率大, 变形抗力大, 低的泊松比等特点, 使其应用加工塑性较差, 给加

工带来很大的困难，其可加工性仅优于金属钽，是为数不多的难加工金属之一<sup>[1-3]</sup>。铱制品的制备一直是困扰人们的一道难题，国际研究一致认为导致铱的穿晶开裂或晶界开裂均为铱的固有属性，在加工过程中容易劈裂，原料纯度及环境因素对铱的加工影响很大，铱的制备对设备要求也很高。国内外在制作铱坩埚过程中都存在许多问题，特别是直径大于120 mm的大直径铱坩埚的制备技术难度更大。传统铱锭的制备技术只停留在制备重量不超过5 kg铱锭的阶段，一些重量超过5 kg的铱坩埚通常需要通过多个铱锭加工成铱板再拼接加工而成，但由于采用了大量焊接工艺，大大降低了铱坩埚整体结构强度，其使用寿命显著降低。

本研究采用高频熔炼热浇铸和热加工制备了直径大于120 mm的铱坩埚，其高温力学性能、热稳定性和服役寿命等均有明显提高。

## 1 铱坩埚制备

### 1.1 工艺流程设计

铱坩埚制备工艺流程如图1所示。

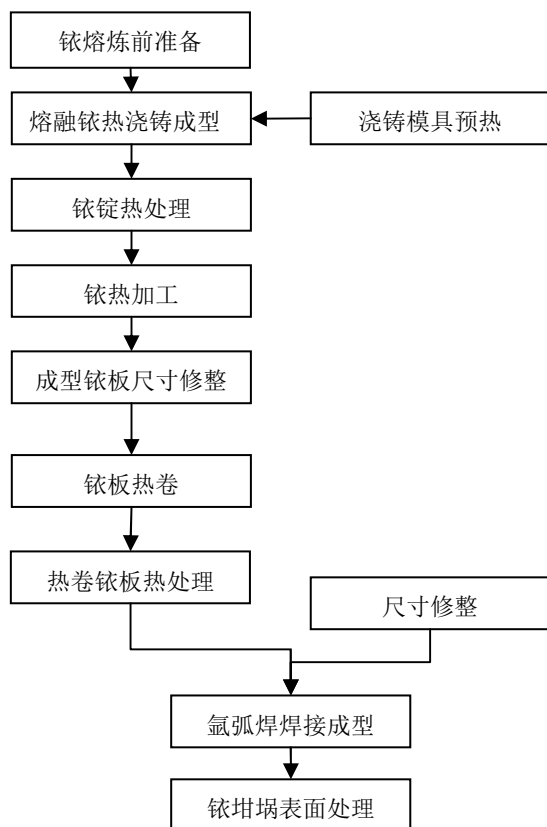


图1 铱坩埚制备工艺路线图

Fig.1 Processing flow chart of iridium crucible

制备使用的原料Ir粉纯度大于99.95%，先用液压机将铱粉压制成铱块，再进行铱的熔炼。

### 1.2 大铱锭的熔炼

制备铱坩埚用大铱锭采用高频熔炼热浇铸工艺：采用氧化镁坩埚高频熔炼，熔融铱浇铸于石墨套制的氧化锆坩埚模具内，浇铸成铱厚板锭。预热模具石墨采用感应线圈加热，石墨与氧化锆模具之间填充电熔镁砂，并装载在小车上，这样既方便操作，又避免产生的磁通与熔炼磁通相互影响，浇铸完成后，待液面比较稳定时停止磨具加热，使其慢慢冷却，之后再处理板锭表面不规整处，并用强酸清洗，最后获得较为规整的铱板锭。

### 1.3 铱的热加工

一般认为铱只有在高温下才具有良好的塑性，这一点在许多难加工金属上都有所体现，其原因在于：高温下，原子热运动加剧，原子间结合力减弱，使临界剪应力降低，不同滑移系的临界剪应力降低速度不一样，在高温下可能出现新的滑移系，滑移系的增加提高了变形金属的塑性。同时，铱为面心立方结构，它的加工性能与原料的纯度关系较大，若原料本身纯度不纯，杂质将在晶界上聚集，降低了晶界间的结合力而变脆<sup>[4-6]</sup>，因而制备铱坩埚一般采用高纯铱粉。

铱锭热锻前的预处理温度控制在1300~1500℃，经过2 h左右均匀化处理，因铱锭经过熔炼后的内部晶粒粗大，经过高温热锻使其晶粒细化，以利于进一步加工。热轧时热处理温度在1300~1500℃，经过2 h左右均匀化处理。道次加工率为10%~15%。用热剪切机剪成所需尺寸板材，并在热卷机上热卷成坩埚所需形状，并通过氩弧焊将底部及侧壁焊接成型获得直径大于120 mm的铱坩埚。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铱的致密度

采用排水法测量铱锭的致密度。将处理清洁的样品放在分析天平上测量其质量为 $m$ ，在容器中倒入适量的水称其重量为 $G_1$ ，然后将样品悬浮于水中，测得总重量为 $G_2$ ，即为样品在水中所受浮力为： $G=G_2-G_1$ ，由公式 $F=\rho_{\text{水}}gV_{\text{排}}$ ，可得样品的体积为 $V=V_{\text{排}}=(G_2-G_1)/\rho_{\text{水}}g$ 。通过公式 $\rho_{\text{实}}=m/V=\rho_{\text{水}}mg/(G_2-G_1)=mg/G$ ，可得到样品的密度，相对密度( $\gamma$ )由公式： $\gamma=\rho_{\text{实}}/\rho_{\text{理}}$ 计算得出。测试所得铱锭的致密度为99.4%，接近理论密度。

## 2.2 铱的组织形貌分析

图 2 为铱热加工后的金相显微照片。

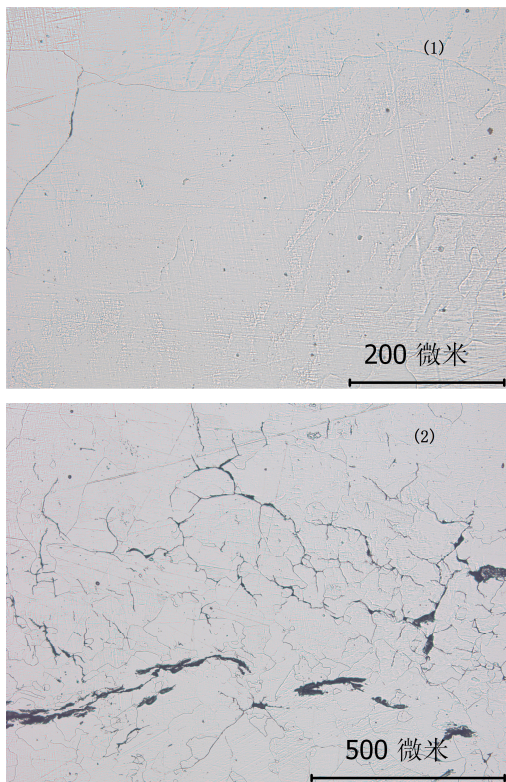


图 2 铱的金相显微照片

Fig.2 Optical micrograph of iridium

从图 2 照片(1)可以看出孔洞及缺陷较少,说明铱较为致密,这与通过计算获得铱的高致密度结果吻合。从图中看出熔炼铱的晶粒较细小、均匀,组织呈板条纤维状。

铱在热加工过程中,开坯温度必须足够高,一般要达到 1500℃左右,这样能保证铱坯体获得较高的能力以克服晶界阻力,从而获得较好的塑性变形。在热锻及热轧时,必须严格控制其退火温度及变形量,退火温度过低、变形量过大,会伴随着沿晶裂纹扩展甚至穿晶扩展,严重时会发生晶界及晶粒劈裂现象,图 2 照片(2)即说明在加工过程中发生了沿晶裂纹扩展。

## 2.3 铱的硬度分析

铱的硬度与热处理温度的关系如图 3 所示。由图 3 可以看出,加工态铱的硬度最高,随着退火温度的升高,硬度值降低,曲线在 1200℃和 1500℃发生明显转折,1200℃之前,退火时样品没有发生再结晶,材料的组织及结构也几乎没有发生改变,所以硬度值变化较小。在 1200℃,开始发生再结晶转变,随着退火温度升高,硬度下降较快。一般认为,

硬度与温度关系曲线上的转折点表明了变形机理的改变:由低温时的滑移变形机制转变为高温时的扩散变形机制,滑移产生的硬度变化较扩散产生的硬度变化大<sup>[7]</sup>。虽然随着退火温度的升高,改善了材料的塑性变形,但也不宜过高,过高的退火温度会导致晶粒粗大,不能满足热加工制品的组织 and 性能,最终导致产品的组织和性能达不到使用要求。经过热轧后的铱薄板呈纤维状结构,其综合性能得到很大改善。

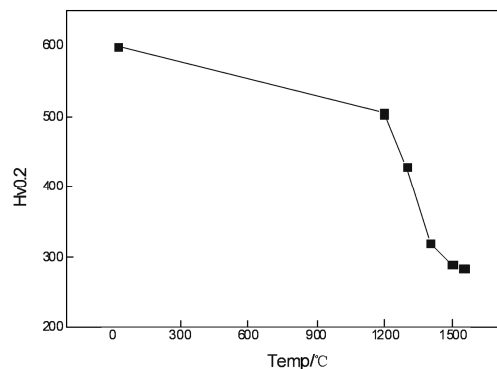


图 3 铱硬度与退火温度的关系

Fig.3 Relations of iridium hardness and annealing temperature

## 2.4 使用寿命分析

铱坩埚在单晶拉制过程中尺寸、使用温度、单晶种类等不同,其使用寿命也有差别。坩埚直径越大、壁越薄,其使用寿命越短;使用温度越高,使用寿命越短;单晶密度越大,坩埚使用寿命越短;单晶生长易膨胀,坩埚使用寿命越短。目前单晶生长用铱坩埚直径大部分为 100~180 mm,少量已突破 200 mm,坩埚壁厚 2~3 mm,单晶拉制温度范围为 1900~2200℃,坩埚使用寿命一般为 15~25 炉次,每炉次时间为几十到几百小时不等。由于拉制单晶温度及大小不同其生产周期差别较大,所以判断铱坩埚质量通常考核使用炉次及高温时间两个指标。

## 3 铱坩埚发展趋势

为降低产品生产成本,单晶的生长规格有向大尺寸发展的需求和趋势,其生长容器铱坩埚尺寸也须相应加大才能满足其生产需求。目前国内单晶生长用铱坩埚的主流规格集中在  $\phi 100\sim 150$  mm,少量已达到  $\phi 180$  mm 甚至  $\phi 200$  mm。现阶段,国内高可靠性大直径铱坩埚产品主要依赖进口。

国内单晶生长用铱坩埚总体发展需求是大直径、薄壁、长寿命。未来直径大于 200 mm 的铱坩埚将成为该领域的主流产品。因为铱原料价格昂贵,铱坩埚规格变大会明显增加生产厂家的设备、工艺成本,所以在满足生产需要及寿命的同时,应尽量减小铱坩埚壁厚。目前国内铱坩埚壁厚一般为 2.5~3.0 mm,为了保证铱坩埚的高温强度,通常其直径增大时壁厚应该加大,大于  $\phi 200$  mm 的铱坩埚,壁厚适当减小,如果可以满足使用并且寿命与现在水平相当,那么其生产成本将明显下降,这也是未来需要解决的技术问题。在铱坩埚规格相同的情况下,通过工艺改善其使用性能和寿命才能创造更好的经济效益,所以最终还是要研究解决铱坩埚生产工艺问题以推动其发展。

#### 4 结论

(1) 采用高频熔炼热浇铸和热加工获得的铱板具有材料纯度高,晶粒细小、组织均匀、致密度高,加工性能优异等特点,能够进行大尺寸铱坩埚成型加工。

(2) 加工态铱的硬度最高,随着退火温度的提高,硬度值降低。

(3) 退火温度在 1300~1500℃,道次加工率为 10%~15%,能保证铱坯体有较好的塑性变形,利于加工成型。

#### 参考文献:

- [1] 向长淑,葛渊,张晗亮,等.耐超高温铱合金强韧化技术研究进展[J].材料导报,2009,7(23):7-10.  
Xiang Changshu, Ge Yuan, Zhang Hanliang, et al. Research progress in strengthening and toughening technology of iridium alloys for ultra-high temperature application[J]. Materials Review, 2009, 7(23): 7-10.
- [2] 黎鼎鑫. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991: 170-230.
- [3] 贵金属材料加工手册编写组. 贵金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 190-195.
- [4] 朱利安, 杨盛良, 白书欣, 等. 铱及其合金的加工及应用[J]. 贵金属, 2009, 30(4): 58-62.  
Zhu Lian, Yang Shengliang, Bai Shuxin, et al. Processing and application of iridium and Ir-alloys[J]. Precious Metals, 2009, 30(4): 58-62.
- [5] Reinacher G. Metallurgical problems during thermal treatment of rhodium and iridium[J]. Zeitschrift fuer Metallkunde, 1967, 58(12): 831-833.
- [6] Merker J, Lupton D F, Ullrich H J, et al. Investigations of microstructure-property-relationships in iridium[C] //Ohriner E K, Lanam R D, Panfilov P, et al. Proceedings of the international symposium. Nashville: The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2000: 109-120.
- [7] 杨宜科, 吴天禄, 江先美, 等. 金属高温强度及试验[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 221-230.