Ir 和 IrRh40 合金热电偶丝的显微组织和力学性能研究

刘 毅,陈登权,陈家林,戴 华,李泽丽,罗锡明,李 伟,许 昆 (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,昆明贵金属研究所,昆明 650106)

摘 要:采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)和力学试验机等测试手段,对 Φ0.5 mm 的加工态 Ir 丝和 IrRh40 合金丝的金相组织、断口形貌和力学性能进行了分析。结果表明: Rh 能明显细化 Ir 合 金的显微组织, IrRh40 合金比纯 Ir 具有更细的晶粒,但 Rh 并不能提高 Ir 合金的强度和延伸率, Ir 丝的平均抗拉强度为 2103 MPa, IrRh40 合金丝的平均抗拉强度为 1765 MPa, 2 种合金的延伸率为 8%~10%; Ir 丝和 IrRh40 合金丝的拉伸断裂方式主要为穿晶断裂,在断裂之前存在明显的"颈缩" 现象。

关键词:金属材料; Ir; IrRh40;力学性能;颈缩;断口 中图分类号:TG146.3 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2014)03-0040-05

Investigation on Microstructure and Properties of Ir and IrRh40 Alloy Thermocouple Wire

LIU Yi, CHEN Dengquan, CHEN Jialin, DAI Hua, LI Zheli, LUO Xinming, LI Wei, XU Kun (State Key Laboratory of Advance Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co, Ltd., Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Microstructures, fracture surfaces and mechanical properties of Ir and IrRh40 thermocouple wires were investigated by means of optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and tensile testing machine. The results showed that Rh element can obviously refine the microstructure of Ir alloy; the grain structure of IrRh40 alloy was finer than that of Ir. However, the ultimate tensile strength and elongation of Ir wire were not improved by Rh, and the ultimate tensile strength of Ir and IrRh40 wires were about 2103 MPa and 1765 MPa, respectively. Elongations of two alloys were about of 8%~10%. The fracture modes of Ir and IrRh40 wires during tensile deformation are of transgranular crack, and phenomenon of necking take place before tensile failure.

Key words: metal materials; Ir; IrRh40; mechanical property; necking; fracture surface

铱属铂族金属元素,其熔点高 (2443℃)、硬度 高(退火态 Hv=240 MPa)、弹性模量大(*E*=527 GPa)、 高温性能好、化学性质稳定,可以在氧化性气氛中 应用到 2300℃,也是唯一能在 1600℃以上仍具有良 好机械性能的金属。铱还是最耐腐蚀的金属,一般 的腐蚀剂不能腐蚀铱,致密态铱不溶于所有无机酸, 也不被其他金属熔体浸蚀,例如熔化的铅、锌、镍、 铁、金等。由于具有这些特殊的物理化学性质,铱 及其合金制品已成功应用于航天航空、高能物理、 兵器、机械电子、医学等诸多领域,是高新技术领域不可替代的重要战略物质^[1-4]。

铱的高温抗氧化性和热电性能使铱丝与铱铑合 金丝配对成为唯一能在大气中测量达 2100℃高温 的贵金属测温材料^[5-6],铱合金热电偶在航空发动机 高温燃气温度测量、航天、拉制人工晶体的高温实 验中广泛应用^[7-9],主要牌号包括 IrRh40/Ir、IrRh50/ Ir、IrRh60/Ir 等^[10]。其中日本古谷金属公司研发的 IrRh40/Ir 热电偶,在惰性氩气环境能经受 800~

收稿日期: 2014-05-12

基金项目: NSFC-国家自然科学基金-云南省联合基金(U1202273)。

第一作者:刘 毅,男,博士,助理研究员,研究方向:贵金属合金材料开发。E-mail: liuyicool1982@126.com

1700℃反复升温降温约 230 次后丝材才断裂^[11]。铱 合金丝作为汽车火花塞中央电极,与传统材料制备 的汽车火花塞相比具有点火容易、省油、噪声低、 动力强等优势,主要合金牌号包括 IrRh5、IrRh10、 IrRh40 等^[12-13]。

虽然铱在高技术领域具有重要用途,但铱合金 制品的加工变形十分困难,室温下多晶铱无明显塑 性变形就沿晶界脆断,只有在1600℃以上的高温才 具有一定塑性,铱的这种本征脆性大大限制了其广 泛应用。我国在铱深加工制品方面起步晚、技术落 后、产品品种少、成材率低、产品的科技含量和附 加值较低,尖端领域所需的 Ir 丝和 IrRh40 合金丝还 严重依赖进口,本文以昆明贵金属研究所自主开发 的 Φ0.5 mm 的 Ir 丝和 IrRh40 合金丝为研究对象, 对其显微组织特征、力学性能和断裂机理进行分析, 以期给铱合金丝材产品的开发和应用提供借鉴。

1 实验

实验用 Ir 丝和 IrRh40 合金丝为采用原料纯度 99.95%(质量分数,下同)的铱粉和 99.95%的铑粉制 备而成。主要制备过程为:先采用高频感应熔炼底 漏浇注成质量为200g左右的Ir和IrRh40合金铸锭, 直径为 20 mm,随后对 Ir 和 IrRh40 铸锭进行高温 模锻,锻制成 Φ5 mm 左右的棒料,再经过热轧和 热拉丝后加工成 Φ0.5 mm 的丝材。

对加工态的 Ir 丝和 IrRh40 丝的横截面和纵截面 进行金相电解腐蚀,腐蚀介质为饱和的盐酸+氯化 钠溶液,电流大小约为 10 A,腐蚀时间控制在 20 s。 采用岛津 AG-X100kN 型万能力学试验机对 Φ0.5 mm 的铱合金丝材进行室温拉伸测试,加载速率为 2 mm/min,试验完成后由计算机给出应力-应变曲 线。采用日立 SPM-S3400N 型电子显微镜型扫描电 子显微对丝材的拉伸断口进行二次电子形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 Ir 和 IrRh40 合金丝的显微组织

图 1 为 Φ0.5 mm 的 Ir 和 IrRh40 合金丝的加工 态金相组织。从图 1 可看出, Ir 和 IrRh40 合金丝的 横截面组织[图 1 (a)、(c)]中晶界为锯齿状,形状不 规则,没有出现退火孪晶,这是典型的加工态组织 形貌;纵截面组织[图 1 (b)、(d)]中呈现出沿拉伸方 向的纤维组织形貌。图 1 (a)中纯 Ir 丝的显微组织较 为粗大,且晶粒大小分布非常不均匀,存在明显的 "混晶组织"现象,而图 1 (c)中 IrRh40 合金丝的组 织较为均匀和细小,平均晶粒尺寸小于 5 μm,表明 在 Ir 中加入 Rh 元素能起到明显的细化晶粒作用。



[(a). Ir 丝横截面; (b). Ir 丝纵截面; (c). IrRh40 丝横截面; (d). IrRh40 丝纵截面]

Fig.1 Microstructures of as-deformed Ir and IrRh40 wires

[(a). Cross section of Ir wire; (b). Longitudinal section of Ir wire; (c). Cross section of IrRh40 wire; (d). Longitudinal section of IrRh40 wire]

Ir 和 IrRh40 丝的拉伸应力-应变曲线。

2.2 Ir 和 IrRh40 合金丝的力学性能

表1为Ir和IrRh40合金丝的力学性能数据。

表1 Ir 和 IrRh40 丝的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of Ir and IrRh40 wire

样品编号	弹性模量	屈服强度	抗拉强度	延伸率	
	/GPa	/MPa	/MPa	/%	
IrRh40-1	416.5	1633	1765	8.49	
IrRh40-2	416.9	1643	1764	8.23	
IrRh40-3	412.3	1635	1765	8.50	
Ir-1	484.1	1804	2054	7.09	
Ir-2	486.0	1849	2151	8.96	
Ir-3	439.1	1815	2104	9.97	

从表1可以看出,纯Ir丝的平均抗拉强度2103 MPa,最高达到2151 MPa;而IrRh40合金丝的平 均抗拉强度约为1765 MPa,Ir和IrRh40丝的延伸 率为8%~10%。以上数据表明,在Ir中加入Rh使 铱的抗拉强度下降,但延伸率基本没有改变。文献 [14]报道,Φ1.5 mm的多晶铱丝室温延伸率为3%~ 5%,而Φ0.3 mm的多晶铱丝延伸率达到了10%~ 15%。本文制备的Φ0.5 mm多晶铱丝延伸率(8%~ 10%),正好处于上述2个值之间,这些实验结果说 明铱丝的延伸率具有明显的尺寸效应,即丝径越小, 延伸率越大。此外,铱丝的延伸率还受丝材表面质 量(如光洁度)的影响,即铱丝具有裂纹敏感性^[14]。

铱是所有面心立方金属中弹性模量最大的元 素,在早期的文献报道^[4]中,铱的弹性模量为 516 MPa;而在文献[15]中报道铸态铱的室温弹性模量 为 525.5 MPa,表1给出的本文制备的加工态 Φ0.5 mm 铱丝的弹性模量约为 485 MPa, IrRh40 合金丝 的弹性模量约为 416 MPa。弹性模量是工程材料重 要的性能参数,从宏观角度来说,弹性模量是衡量 物体抵抗弹性变形能力大小的尺度,从微观角度来 说,则是原子、离子或分子之间键合强度的反映。 因合金成分不同、热处理状态不同、冷塑性变形不 同等,金属材料的弹性模量值会有 5%或者更大的 波动,本文制备的 Ir 丝弹性模量比文献报道的数值 略小,其主要原因是材料的组织状态差异。图 2 为



图 2 Ir 和 IrRh40 丝的拉伸应力应变曲线 Fig.2 Tensile test curves of Ir and IrRh40 wires

由图 2 可以看出,2 种丝材都存在非常明显的 弹性阶段和塑性变形阶段,2 种丝材的弹性应变和 塑性应变值相近,但纯 Ir 丝的加工硬化速率更大。

2.3 Ir 和 IrRh40 合金丝的拉伸断口分析

图 3 为 Ir 和 IrRh40 合金丝的拉伸断口的扫描电 镜二次电子照片。从图 3 可看出, Ir 和 IrRh40 合金 丝在试验拉伸条件下都发生了穿晶断裂,且都出现 了塑性材料的拉伸断裂特征,即断裂发生时伴随着 "颈缩"现象[图 3(a)、(d)],这一点与图 2 的拉伸 曲线上反应出的较大延伸率吻合。在文献^[14]中对 Φ0.3 mm 的纯 Ir 丝拉伸时也发现了类似的"颈缩" 现象,对比图 3(g)可看出,纯 Ir 丝的"颈缩"现象 比 IrRh40 合金丝更明显,这种现象一定程度上反应 出往 Ir 中添加 Rh 并未能有效改善铱的加工性能。

仔细观察图 3 可发现, Ir 和 IrRh40 合金的晶粒 结构为沿着拉伸方向的流线纤维状组织,这是铱合 金丝在室温下具有良好塑性的重要原因,即对于铱 合金材料,其加工态组织比再结晶组织具有更好的 塑性^[16]。对比图 3(a)~(f)可看出, Ir 和 IrRh40 合金 的拉伸断口出现了大量沿晶裂纹,该裂纹贯穿整个 拉伸断面,且发生了晶界撕裂 [图 3(c)和(f)],说明 铱合金晶界是其脆弱环节。



Fig.3 SEM micrographs of the fracture surfaces of Ir and IrRh40 wires

[(a), (b) and (c) represent fracture surfaces of Ir wire; (d), (e) and (f) represent fracture surfaces of IrRh40 wire; (g) contrast "necking" of Ir and IrRh40 wires]

3 结论

本文采用光学显微镜、扫描电镜和力学试验机 等测试手段对加工态 Ir 丝和 IrRh40 合金丝的金相组 织、力学性能和断口形貌进行了分析,得出如下主 要结论:

(1) IrRh40 合金丝比纯 Ir 丝具有更细的显微组 织, Ir 丝的平均抗拉强度为 2103 MPa, IrRh40 合金 丝的平均抗拉强度为约为 1765 MPa, 2 种合金的延 伸率均约为 8%~10%。

(2) Ir 丝和 IrRh40 合金丝的断裂方式主要为穿 晶断裂,在断裂之前存在"颈缩"现象,表现出塑 性材料的断裂特征。

参考文献:

- Ohriner E K. Processing of iridium and iridium alloys[J]. Platinum Metals Review, 2008, 52(3): 186-197.
- Weiland R, Lupton D F, Fischer B, et al. High-temperature mechanical properties of the platinum group metals
 [J]. Platinum Metals Review, 2006, 50(4): 158-170.

- [3] Liu C T, Inouye H. Study of iridium and iridium-tungsten alloys for space radioisotopic heat sources[R]. Tennessee: Oak Ridge National Lab, 1976.
- [4] Hunt L B. A history of iridium[J]. Platinum Metals Review, 1987, 31(1): 32-41.
- [5] 黄泽铣. 铱基合金高温热电偶材料[J]. 仪表材料, 1973, 4(z1): 30-49.
- [6] 黄泽铣. 贵金属的热电性能和热电偶材料[J]. 仪表材 料, 1973, 4(4): 29-44.
- [7] 卢邦洪. 铱铑//铱热电偶的高温分度[J]. 贵金属, 1980, 1(1): 20-26.
- [8] 杨永军, 蔡静, 赵俭. 航空发动机研制高温测量技术探 讨[J]. 计测技术, 2008, 28(S1): 46-48.
- [9] 伍军,青龙,邓和平,等.超燃冲压发动机燃烧室出口 气流总温测量[C]//中国空气动力学会测控技术专委会. 第六届四次学术交流会论文集,2013:440-446.
- [10] 一机部仪器材料研究所技术情报室. 测温材料国内外 发展概况(上)[J]. 仪表材料, 1971(1): 16-28.
- [11] 日经制造. 古屋金属推出耐久性为原来 20 倍可测 2100℃高温的热电偶[J]. 功能材料信息, 2013, 10(2): 59-59.

- [12] Shoobert G W. Iridium electrodes Increase spark plug life[J]. Platinum Metals Review, 1962, 6(3): 92-94.
- [13] Osamura H, Abe N. Development of new iridium alloy for spark plug electrodes[R]. SAE Technical Paper, 1999.
- [14] Panfilov P, Dmitriev A Y V, Timofeev N. The plastic flow of iridium[J]. Platinum Metals Review, 1991, 35(4): 196-200.
- [15] Fischer B, Gorywoda M, Lupton D, et al. High temperature mechanical properties of the platinum group metals[J]. Platinum Metals Review, 2001, 45(2): 74-82.
- [16] Panfilov P, Dmitriev A Y V. Fracture behaviour of polycrystalline iridium under tension in the temperature range 20-1500°C[J]. Journal of Materials Science Letters, 1994, 13(9): 137-141.

欢迎订阅2015年《贵金属》季刊

《贵金属》创刊于 1980 年,为中国有色金属学会和昆明贵金属研究所共同主办的、国内外公开发行的科技期刊。其学风严谨,视野远阔,是中国乃至全球唯一的全面报道贵金属八个元素科技研究成果的学术刊物。主要报道内容包括贵金属(Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Au、Ag)在冶金、材料、化学、分析测试等科技领域的研究论文、综合评述。《贵金属》为中文核心期刊、中国科技核心期刊。近年来影响因子一直位于国内同类期刊前列,是国内外贵金属科技人员的重要参考资料来源。

《贵金属》季刊大 16 开,约 90 页,定价每期人民币 15 元,每年 60 元;海外订户全年 40 美元(均含 邮费)。读者可直接向本刊编辑部索取订单订刊。请在回执单注明告知详细邮寄地址和发票抬头(信件、传 真、电邮均可)。欢迎国内外专家、学者、相关专业的大专院校师生和研究人员以及科研院所、高等院校和 企业单位**订阅、赐稿**。详情可访问本刊网站(<u>http://www.j-preciousmetals.com</u>或 <u>http://journal.ipm.com.cn</u>)

本刊刊号: ISSN 1004-0676, CN53-1063/TG。编辑部联系信息:

地址:昆明市高新技术开发区科技路 988 号 昆明贵金属研究所 《贵金属》编辑部 邮编: 650106
 E-mail: <u>bjba@ipm.com.cn</u>、<u>GJSZ@chinajournal.net.cn</u>。
 电话/传真: 0871-68328632
 银行汇款信息:

开户银行:工行云南省分行营业部;户名:昆明贵金属研究所;账号:2502010309020106938。

刊物名称	《贵金属》			收件人	
订阅单位					
单价(含邮费)	份数	:	总 金 额		立财务草
60元/年(期)					
总金额(大写)	仟	佰	拾元整		

2015年《贵金属》季刊征订单(报销凭证)

* 此联与汇款单收据一起作财务报销凭证,否则无效。

2015年《贵金属》季刊征订单(回执)

订阅单位				收化	丰人		
详细地址				邮 政	编码		
单价(含邮费) 60 元/年(4 期)	份数	总金额				(邮汇口,	信汇口)
电话/手机			E-ma	il			