

铼对铱显微组织和力学性能的影响

张洞川, 杨 涛*, 刘 毅, 罗锡明, 李 伟, 许 昆

(昆明贵金属研究所, 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 650106)

摘 要: 借助光学显微镜、扫描电镜和万能力学试验机研究元素铼对铱显微组织和力学性能的影响。结果表明, 添加元素铼可以细化铱的晶粒, 显著改善铱的显微组织。随着铼含量的增加, 在固溶强化和细晶强化作用下, 铱铼合金的屈服强度和抗拉强度呈现先上升后下降的趋势, 当铼质量分数为 7.0% 时屈服强度和抗拉强度达到最大值为 472.0 和 526.0 MPa; 而在铱中添加铼以后, 铱铼合金的延伸率先降后升, 其中纯铱的延伸率最高为 2.52%。室温下铱铼合金的断口呈脆性沿晶断裂和脆性穿晶断裂的混合断裂模式, 加入元素铼后断口形貌中脆性穿晶断裂区域明显增多。

关键词: 金属材料; 铱铼合金; 显微组织; 力学性能; 晶粒细化

中图分类号: TG146.3⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)03-0001-05

Effect of Rhenium on Microstructure and Mechanical Properties of Iridium

ZHANG Dongchuan, YANG Tao*, LIU Yi, LUO Ximing, LI Wei, XU Kun

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advance Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co, Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Microstructures and mechanical properties of Ir with Re addition were investigated through OM, SEM and universal testing machines. The results show that the addition of Re can refine grains, and obviously improves the microstructure. With increasing of Re content, the yield strength and tensile strength of Ir-Re alloy were increased first and then decreased. With addition of 7.0% Re and under the effect of solid solution strengthening and fine grain strengthening, the yield strength and tensile strength of the alloy reach the maximum of 472.0 and 526.0 MPa. With addition of Re, the elongation of Ir-Re alloy was decreased first and then increased. The elongation of pure iridium was the highest to be 2.52%. The fracture mode of Ir-Re alloy was mixture of brittle intergranular fracture and brittle transgranular cleavage fracture. With addition of Re, the brittle transgranular cleavage fracture area was increased significantly.

Key words: metal materials; Ir-Re alloy; microstructure; mechanical property; grain refinement

铱(Ir)属于铂族金属, 熔点为 2443℃, 是最耐腐蚀和抗氧化的金属。它能够经受所有无机酸、熔融金属(如 Zn、Ni、Fe 等)或硅酸盐的侵蚀, 同时也是唯一能够在 1600℃ 以上的大气环境中保持良好机械性能的金属^[1-4]。由于具有极高的熔点、超强的抗氧化和耐腐蚀性能以及优良的高温力学性能, 铱在高温领域及其它极端环境中有着极其重要的应

用。铱是面心立方金属中的一个特例, 室温时表现为脆性断裂模式。在拉应力作用下, 单晶铱在室温条件下表现为解理断裂; 多晶铱表现为脆性穿晶断裂和脆性沿晶断裂的混合模式, 对应变速率十分敏感, 韧脆转变温度高, 加工非常困难^[5-9]。由于室温条件下铱的加工异常困难, 在相当长的时间里限制了铱及其合金的应用开发。随着科学技术的发展,

收稿日期: 2016-01-20

基金项目: NSFC-国家自然科学基金云南省联合基金(U1202273)、云南省院所技术开发专项(2014DC018)。

第一作者: 张洞川, 男, 硕士研究生, 研究方向: 铱及其合金加工、组织与力学性能。E-mail: 649690595@qq.com

*通讯作者: 杨 涛, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属合金材料开发。E-mail: yt@ipm.com.cn

铱及其合金成为了火花塞、发动机部件和航空航天发动机等高新技术领域中不可替代的材料,由此引发了人们对铱及其合金的重视,促进了对铱及其合金的研究和应用。近年来,采用合适的加工工艺、添加其它元素等方面来改善或提高铱及其合金的性能,扩大其应用领域^[10-13]。

铱在极高温下具有高强度和韧性,但抗氧化性能比较差,通常作为合金元素加入钼和钨中来提高韧性。铱是难熔金属(Nb、Mo、Ta、W、Re)中唯一不和铂族金属(Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Os)形成金属间化合物的金属,铱在铱中固溶度比较大,且不与铱形成任何金属间化合物;铱铱合金结合了高温下铱的高强度、高熔点及铱的高熔点、抗氧化性能、抗腐蚀性能,且铱在铱中高的固溶度有利于生产铱基结构材料^[14-15]。本文通过在铱中添加元素铱研究室温拉伸时的显微组织、力学性能和断口形貌,以期对铱铱合金在室温拉伸时的力学性能及断裂行为的认识提供借鉴。

1 实验

1.1 原料及配方

本实验采用的铱、铱原料粉末纯度(质量分数)均达到了 99.99%,在纯铱中分别添加不同含量的铱。通过前期试验并结合文献[14-16]综合考虑分析,铱在铱中的最大固溶度约为 40%,但铱含量高于 10%时,铱铱合金的抗氧化性能急剧下降。故在设计合金成分时,铱含量小于 10%,试验合金的化学成分如表 1 所示。

表 1 试验合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of investigated alloys /%				
合金	Ir	Ir-3.5Re	Ir-7.0Re	Ir-9.0Re
ω_{Re}	0	3.5	7	9
ω_{Ir}	余量	余量	余量	余量

1.2 合金制备

先将铱粉、铱粉分别进行冷压和烧结后,用电弧熔炼炉将铱和铱熔炼为直径 20~25 mm 的铱铱合金铸锭。铱铱合金在 1500℃进行均匀化退火热处理 20 min,以消除合金在凝固过程中产生的枝晶偏析和内应力,从而改善合金的力学性能,有利于随后的热加工。随后在 1500℃将铱铱合金进行热轧,道次变形量控制在 5%~10%范围内,最终热轧至厚度为 1.0 mm 的合金片材。热轧完成后将片材在 1500

℃退火热处理 60 min,随后空冷。

1.3 表征

对试样的横截面进行金相组织分析,样品的腐蚀介质为加 HCl 和 HF 的饱和 NaCl 溶液,腐蚀电压为 10~15 V,腐蚀时间为 10~15 min,用 Nano Measurer 1.2 软件的线性截距法测量平均晶粒大小。采用 HMV-G 显微维氏硬度计对试样片进行显微硬度测试,硬度测试的条件为 HV_{0.2}/15 s,每个样品测试 3 个点。采用线切割将样品切割为如图 1 所示的室温拉伸试样,并将试样表面及标距部分仔细磨光。采用岛津 AG-X100 kN 型万能力学试验机对试样进行室温拉伸力学性能测试,加载速率为 1 mm/min,不同成分铱合金试样的测试数量均为 3 个。拉伸试验完成后采用日立 S3400 N 型扫描电子显微电镜对试样的拉伸断口形貌进行观察分析。

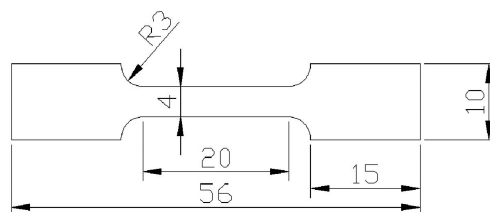


图 1 试样拉伸示意图

Fig.1 Drawing for tensile of testing sample

2 结果与讨论

2.1 铱铱合金的显微组织

不同铱含量的铱铱合金(Ir-xRe, x=0、3.5、7.0、9.0)的显微组织如图 2 所示。从图 2 可看出试样都为未发生完全再结晶组织的特征,即它们的晶粒还未完全长大,晶界呈锯齿状,不像完全退火态组织那样晶界平直。晶粒大小、形状不均匀,为典型的“混晶组织”形貌。纯铱的金相组织中存在退火孪晶,而铱铱合金金相组织中均未观察到退火孪晶。图 2(a)中纯铱的显微组织中晶粒比较粗大,平均晶粒大小约为 369 μm。对比图 2(a)和图 2(b)、(c)、(d)可以明显看出,在铱中加入铱后晶粒得到了明显细化,其中 Ir-3.5Re、Ir-7.0Re 和 Ir-9.0Re 合金的平均晶粒大小约为 160、98 和 136 μm。在图中未观察到任何沉淀相,结合铱铱合金相图^[16]分析,铱铱合金组织为具有面心立方结构的单相固溶体组织,无金属间化合物形成。通过对比发现 Ir-7.0Re 合金的晶粒最细,说明在纯铱中添加 7.0%的 Re 时,合金的晶粒细化效果最佳。

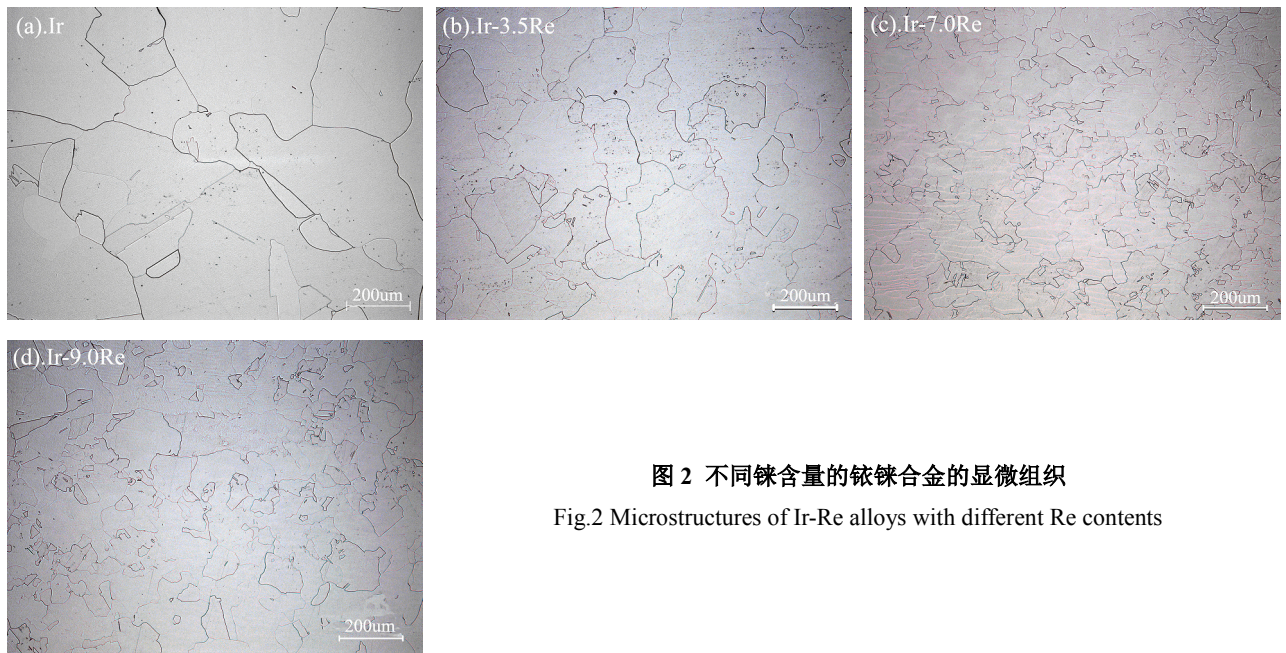


图 2 不同铼含量的铱铼合金的显微组织
Fig.2 Microstructures of Ir-Re alloys with different Re contents

2.2 铱铼合金的显微硬度

表 2 列出了不同铼含量的铱铼合金的维氏显微硬度。由表 2 可以看出，随着铼含量的增加，铱铼合金的显微硬度逐渐增大。由于测试显微硬度时压痕均在晶粒内部，避免了由于铼的细晶强化效应对铱铼合金显微硬度的影响。因此，若忽略杂质和晶体缺陷等因素的影响，显微硬度的变化实际体现了铼对铱的固溶强化效应。随着铼含量的增加，固溶强化效应也随之增强。

表 2 铱铼合金的显微硬度

Tab.2 Micro-hardness of Ir-Re alloy sheets at various contents

成分	HV _{0.2}	HV _{0.2} 平均值
Ir	323, 308, 325	318.7
Ir-3.5Re	334, 334, 332	333.3
Ir-7.0Re	371, 373, 382	375.3
Ir-9.0Re	412, 414, 402	409.3

2.3 铱铼合金的力学性能

图 3 为不同铼含量的铱铼合金片室温拉伸曲线。从图 3 可以看出，所有成分铱合金在拉伸断裂前都经过了较小量的塑性变形。但整体上塑性变形阶段较小，表现为脆性断裂特征。

表 3 为 Re 含量对铱合金在室温下屈服强度、抗拉强度和延伸率的影响。从表 3 可以看出，随着合金中铼含量的升高，铱铼合金的抗拉强度呈先增加后减小的趋势。当铼含量为 7.0%时，其屈服强度

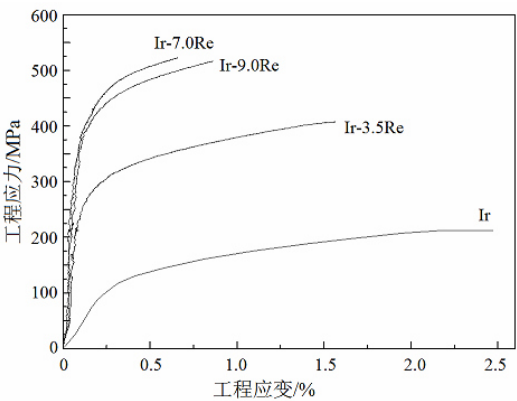


图 3 铱铼合金片的室温拉伸工程应力-工程应变曲线
Fig.3 Engineering stress- strain curves of Ir-Re alloy sheets at room temperature

表 3 铱铼合金的屈服强度、抗拉强度和延伸率

Tab.3 Yield strength, tensile strength and elongation percentage of Ir-Re alloy sheets

成分	屈服强度 ($\sigma_{0.2}$)/MPa	抗拉强度 (σ_b)/MPa	延伸率 (δ)/%
Ir	127.0	213.6	2.52
Ir-3.5Re	291.0	395.0	1.57
Ir-7.0Re	472.0	526.0	0.66
Ir-9.0Re	448.0	515.2	0.87

和抗拉强度达到 472.0 和 526.0 MPa 的极大值；铼含量继续增加，合金的屈服强度和抗拉强度下降。延伸率变化则呈现先降后升的趋势，纯铱的延伸率

最高, 为 2.52%, 铼含量为 7% 时最低, 为 0.66%。从试验中可以看出适量的添加元素铼可以提高铱的力学性能, 其中强度的升高主要由两部分贡献而得, 其一为固溶原子的固溶强化作用, 其二为合金元素的细晶强化作用。

铼在铱中的最大固溶度(质量分数)约为 40%, 铼原子和铱原子的尺寸差异为 5.35%。加入铼原子造成了铱的点阵晶格畸变, 晶格畸变增加了位错运动的阻力, 使滑移难以进行, 从而使合金固溶体的强度、硬度增加, 但塑性降低。由显微硬度(表 2)分析也可看出, 随着铼含量的增加, 固溶强化作用逐渐增强。根据 Hall-Petch 公式:

$$\sigma_{ys} = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (1)$$

式中, σ_{ys} 表示材料的屈服强度; σ_0 为位错运动的阻力; k 为常数; d 为晶粒平均直径^[17]。由公式可知, 当晶粒尺寸 d 变小时, 合金的屈服强度 σ_{ys} 将会升高。晶界是位错运动的障碍, 晶粒越细, 晶界越多, 导致塞积在晶界处, 多晶体的强度就升高。元素铼的添加明显地细化了铱的显微组织, 铼产生的细晶强化有效地提高了合金的强度。铱铼合金中 Ir-7.0Re 的晶粒尺寸(图 2)最小, 其对应的细晶强化作用越强。综合上述两方面因素, Ir-7.0Re 的强度最高。

2.4 铱铼合金的断口形貌分析

图 4 为室温下不同铼含量的铱铼合金片的拉伸断口形貌。

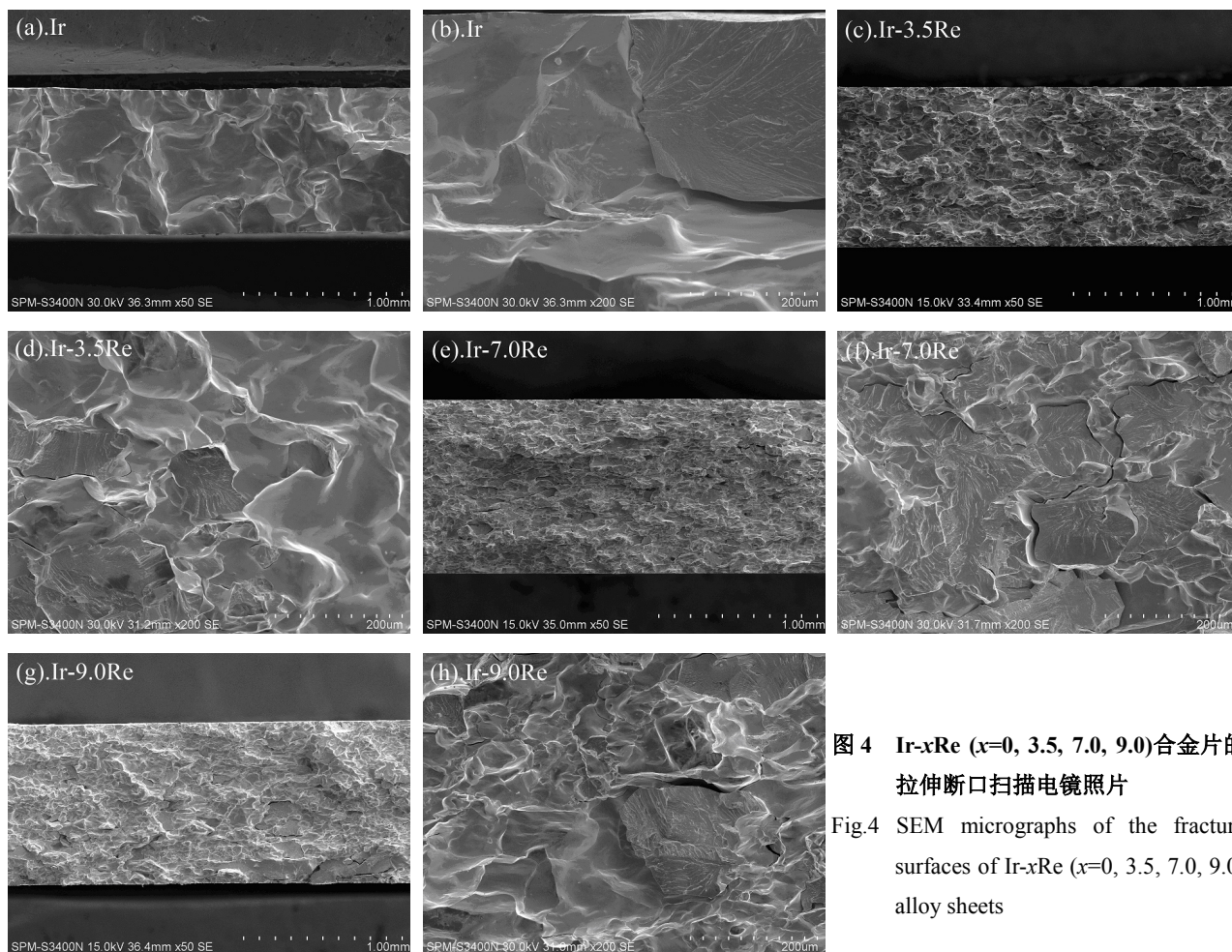


图 4 Ir- x Re ($x=0, 3.5, 7.0, 9.0$)合金片的拉伸断口扫描电镜照片

Fig.4 SEM micrographs of the fracture surfaces of Ir- x Re ($x=0, 3.5, 7.0, 9.0$) alloy sheets

从图 4 可以看出, 其断裂方式都为脆性沿晶断裂和脆性穿晶断裂的混合断裂模式, 且断口处均无“颈缩”现象发生。其中不含铼的纯铱拉伸断口只存在极少量的脆性解理断裂区域, 基本为脆性沿晶断裂; 其沿晶断面处晶粒表面非常光滑且有些晶界

处有裂纹, 为典型的沿晶断口形貌。随着铼含量的增加, 晶粒明显细化, 断口上解理断裂区域增多。在解理面上能观察到解理断裂典型的“河流状花样”和解理台阶, 断面呈解理断裂特征; 当铼含量为 7% 时, 出现的穿晶断裂区域更多(如图 4(f)所示)。综合

图4可知,在铱中加入铼,脆性穿晶断裂区域明显增多,在合金中加入适量铼时,可提高合金的断裂强度。

3 结论

本文采用光学显微镜、力学拉伸试验机和扫描电镜等测试手段对热轧态铱铼合金(Ir-xRe ($x=0, 3.5, 7.0, 9.0$))片的显微组织、力学性能和断口形貌进行了分析,得出如下结论:

1) 添加元素铼可以细化铱合金的晶粒,显著改善合金的显微组织。

2) 随着铼含量的增加,合金的屈服强度和抗拉强度呈现先上升后下降的趋势,延伸率先下降后上升。当铼含量为7.0%时屈服强度和抗拉强度最高分别为472.0和526.0 MPa。在铱中添加铼以后,铱合金的延伸率均下降。其中纯铱延伸率最大为2.52%。

3) 室温下铱铼合金的断口均呈现为脆性沿晶断裂和脆性穿晶断裂的混合断裂模式,加入元素Re以后断口形貌中脆性穿晶断裂区域明显增多。

参考文献:

- [1] HUNT L B. A history of iridium[J]. Platinum metals review, 1987, 31(1): 32-41.
- [2] MERKER J, FISCHER B, LUPTON D F, et al. Investigations on structure and high temperature properties of iridium[J]. Materials science forum, 2007, 539/543: 2216-2221.
- [3] LIU Y, LIU C T, HEATHERLY L, et al. Effects of alloying elements on dendritic segregation in iridium alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2008, 459(1): 130-134.
- [4] PANFILOV P, YERMAKOV A, ANTONOVA, O V, et al. Plastic deformation of polycrystalline iridium at room temperature[J]. Platinum metals review, 2009, 53(3): 138-146.
- [5] PANFILOV P, DMITRIEV A Y V. Fracture behaviour of poly-crystalline iridium under tension in the temperature range 20-1500°C[J]. Journal of materials science letters, 1994, 13(9): 137-141.
- [6] BROOKES C A, GREENWOOD J H, ROUTBORT J L. Brittle fracture in iridium single crystals[J]. Journal of applied physics, 1968, 39(5): 2391-2395.
- [7] PANFILOV P. Deformation tracks distribution in iridium single crystals under tension[J]. Journal of materials science, 2007, 42: 8230-8235.
- [8] MORDIKE B L, BROOKES C A. The tensile properties of iridium at high temperatures[J]. Platinum metals review, 1960, 4(3): 94-99.
- [9] 刘毅, 张洞川, 陈家林, 等. 铱片的显微组织与室温拉伸断裂机制研究[J]. 贵金属, 2015, 36(3): 42-48.
LIU Y, ZHANG D C, CHEN J L, et al. Investigation on microstructure and fracture mechanism of iridium sheet at room temperature[J]. Precious metals, 2015, 36(3): 42-48.
- [10] OHRINER E K. Processing of iridium and iridium alloys[J]. Platinum metals review, 2008, 52(3): 186-197.
- [11] 戴松林, 胡志海. 塑性铱的研究及其应用[J]. 贵金属, 1999, 20(3): 13-15.
DAI S L, HU Z H. Preparation and application of ductile iridium[J]. Precious metals, 1999, 20(3): 13-15.
- [12] 吕连灏, 陈敬超, 陈蓉, 等. 贵金属高温合金的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2012, 26(4): 114-117.
LÜ L H, CHEN J C, CHEN R, et al. Research status and prospect of high-temperature alloys on precious metals[J]. Materials review, 2012, 26(4): 114-117.
- [13] SHOOBERT G W. Iridium electrodes increase spark plug life[J]. Platinum metals review, 1962, 6(3): 92-94.
- [14] LUO A, JACOBSON D L, SHIN K S. Solution softening mechanism of iridium and rhenium in tungsten at room temperature[J]. International journal of refractory metals & hard materials, 1991, 10(2): 107-114.
- [15] YUSENKO K V. Phase diagram of the iridium-rhenium system[J]. Platinum metals review, 2013, 57(1): 57-65.
- [16] REED B D. High temperature oxidation behavior of iridium-rhenium alloys[C]// Joint propulsion conference: 30th Joint propulsion conference and exhibit. Indianapolis: Joint propulsion conference, 1994: 2893 [2016-1-20].
<http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.1994-2893>.
- [17] 石德珂. 材料科学基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 337-338.
SHI D K, Foundations of materials science[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2003: 337-338.