

Ir 和 IrRh₄₀ 合金的组织结构与性能研究

蔡宏中^{1,2}, 易健宏², 魏 燕¹, 张翊翔¹, 郑 旭¹, 陈 力¹, 胡昌义^{1*}

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;
2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要: 用光学显微镜和扫描电镜对尺寸为Φ6 mm 的加工态 Ir 和 IrRh₄₀ 合金棒材的金相组织、高温氧化后的组织和 IrRh₄₀/GH3128 合金焊缝进行了研究; 采用力学试验机对 IrRh₄₀/GH3128 的焊接强度进行了研究。结果表明, Rh 的加入在 Ir 中能起到了明显的细化晶粒作用, 显著提高了 Ir 的抗氧化性能; IrRh₄₀ 与 GH3128 合金的焊接性能良好, 焊缝强度可达到 474 MPa。

关键词: 金属材料; Ir; IrRh₄₀; 组织结构; 性能

中图分类号: TG146.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2016)S1-0028-04

Study on Microstructure and Properties of Ir and IrRh₄₀ Alloy

CAI Hongzhong^{1,2}, YI Jianhong², WEI Yan¹, ZHANG Xuxiang¹, ZHENG Xu¹, CHEN Li^{1,2}, HU Changyi^{1*}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. Faculty of Materials and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Microstructure of processing state, microstructure after high temperature oxidation of Ir and IrRh₄₀ alloy bar with 6 mm were investigated by means of optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM); the weld fracture and welding strength of IrRh₄₀/GH3128 alloy were studied by OM, SEM and tensile testing machine. The results indicate that addition of Rh play a significant role in refining the grain size of Ir. The oxidation resistance of Ir is improved by addition of Rh. The welding performance of IrRh₄₀ and GH3128 alloy is good. Tension strength of the weld line can reach 474 MPa.

Key words: metal materials; Ir; IrRh₄₀; structure; properties

铂族金属铱熔点高(2440℃), 强度高, 高温下不与碳反应形成碳化物, 2100℃时仍具有很低的氧渗透率, 可以在 2200℃的弱氧化性气氛和高速气流冲刷下长期工作不受严重损失^[1-4]。铱还是已知最耐腐蚀的金属, 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如熔化的铅、锌、镍、铁、金等侵蚀。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资^[5-10]。

铱属面心立方结构, 但在温度高达 1000℃时其断裂模式仍表现出与体心立方结构金属相似的脆性断裂, 对应变速率十分敏感, 塑脆转变温度高, 加工困难^[11-13]。同时, 在高温强氧化性气氛环境下, 铱的氧化速率显著增加, 抗氧化能力不足, 难以提供足够的抗氧化保护^[14-15]。铱的脆性及高温强氧化条件下的抗氧化性能一直受到国内外材料研究者的高度关注。作为高温结构材料, 降低铱的脆性, 提高其高温强氧化环境下抗氧化性能, 已成为铱研究的重点及热点。

收稿日期: 2016-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(51361014)、稀贵金属综合利用国家重点实验室开放课题(SKL-SPM-201527)、云南省重点项目(2016FA053)

第一作者: 蔡宏中, 男, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属功能材料。E-mail: chz@ipm.com.cn

*通讯作者: 胡昌义, 男, 研究员, 研究方向: 稀贵金属功能材料。E-mail: hcy@ipm.com.cn

在铂族金属中, 铑的熔点(1963℃)仅次于铱, 耐腐蚀能力接近铱, 但抗氧化性能远优于铱。因此, 在铱中添加适量的铑, 在保证合金熔点不低于2000℃情况下, 可使合金的抗氧化性明显提高。

本文以昆明贵金属研究所自主开发的Φ6 mm 的纯Ir棒和IrRh₄₀合金棒为研究对象, 对显微组织特征、力学性能和焊接性能等进行研究分析, 以期为铱铑合金产品的开发和应用提供借鉴。

1 实验

实验用的 Ir 及 IrRh₄₀ 合金采用原料纯度为 99.95%(质量分数, 下同)的铱粉和 99.95%的铑粉制备而成。主要制备过程如下: 首先采用自行研制的电弧熔炼设备进行 Ir 及 IrRh₄₀ 合金锭的预制, 锭坯形状为围棋子状, 各制备 5 个, 每个锭坯 50 g 左右,

然后采用高频感应熔炼底漏将预制好的锭坯浇铸为 Φ22 mm 棒状坯料。对 Ir 及 IrRh₄₀ 合金的棒状坯料进行高温模锻, 锻制成 Φ7 mm 左右的棒料, 再经过机加工后成为 Φ6 mm 的棒材。

对加工态并机加工后成的棒材的横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 GP30-CW7 高频感应加热设备对纯 Ir 及 IrRh₄₀ 合金样品进行了高温静态氧化性能研究, 氧化条件为 1900℃×10 h; 采用日立 SPM-S3400N 型扫描电镜对纯 Ir 及 IrRh₄₀ 合金氧化后的形貌进行了观察; 采用 CVE 电子束焊机对 IrRh₄₀ 合金与 GH3128 合金进行焊接(焊接参数见表 1); 采用岛津 AG-X100kN 型万能力学试验机对焊接样品进行室温拉伸试验, 研究焊缝的强度; 采用日立 SPM-S3400N 扫描电镜对焊缝显微组织进行了分析。

表1 IrRh₄₀合金与GH3128合金电子束焊接参数

Tab.1 Electron beam welding Parameters of IrRh₄₀ alloy and GH3128 alloy

焊接时间/s	电流下降速率/(mA/s)	电流上升速率/(mA/s)	工件转速/(r/min)	调焦电流/mA	灯丝电流/A	束流/(mA)	高压/kV
5	8	8	20	420	7.5	6	70

2 结果与讨论

2.1 Ir 及 IrRh₄₀ 合金的显微组织

图 1 和图 2 分别为纯 Ir 和 IrRh₄₀ 合金金相组织照片。从图 1、2 可以看出, 纯 Ir 的显微组织较为

粗大, 且晶粒大小分布非常不均匀; IrRh₄₀ 合金组织较为均匀和细小, 平均晶粒尺寸小于 5 μm, 表明 Rh 元素的加入, 抑制了合金晶粒的长大, 在 Ir 中能起到了明显的细化晶粒的作用。

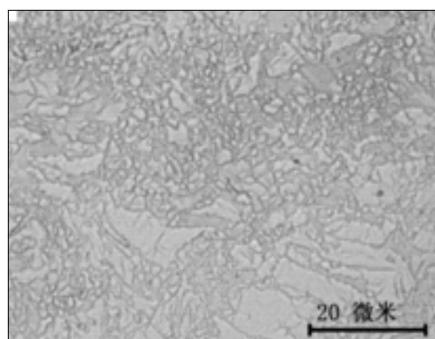


图 1 纯 Ir 金相组织照片

Fig.1 microstructure of Ir

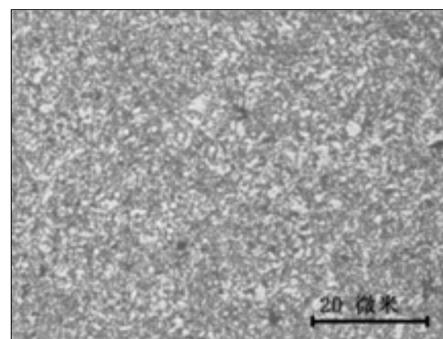


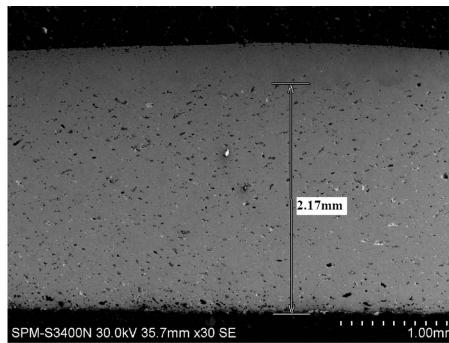
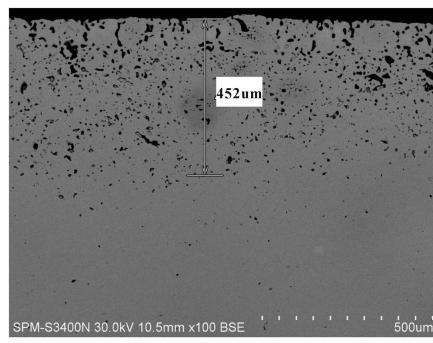
图 2 IrRh₄₀ 金相组织照片

Fig.2 microstructure of IrRh₄₀

2.2 Ir 及 IrRh₄₀ 合金的静态抗氧化性能研究

图 3 和图 4 分别为纯 Ir 和 IrRh₄₀ 合金经

1900℃×10 h 静态氧化后的扫描电镜照片。

图 3 Ir 经 $1900^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ 氧化后扫描电镜图Fig.3 SEM image of Ir after $1900^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ oxidation图 4 IrRh₄₀ 经 $1900^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ 氧化后扫描电镜图Fig.4 SEM image of IrRh₄₀ after $1900^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ oxidation

由图 3、4 可以看出, 纯 Ir 的氧化深度达到 2.17 mm, 而 IrRh₄₀ 合金的氧化深度仅为 452 μm。在相同的氧化条件下, 纯 Ir 的氧化速度远高于 IrRh₄₀ 合金, 两者存在数量级的差别。

合金化是解决高温材料抗氧化及耐腐蚀能力的主要技术手段之一。有研究表明, 在 Ir 中添加合金元素, 合金元素与 Ir 形成固溶体或析出第二相, 不仅可细化晶粒, 提高力学性能, 形成化合物还会在 Ir 的晶界上偏聚, 改善合金的高温抗氧化性^[16-18]。 Rh 的高温抗氧化性能远优于 Ir。在空气中 1200°C

条件下加热 4 h, Ir 的失重约为 4 mg/mm^2 ; 而 Rh 加热时间达到 200 h 时, 失重也不足 0.2 mg/mm^2 ^[19]。因此, Rh 添加到 Ir 中, 极大的提高了合金的抗氧化性能, 可大幅提高合金在超高温、强氧化环境下的使用寿命。

2.3 IrRh₄₀ 合金的焊接性能研究

图 5、图 6 和图 7 分别为 IrRh₄₀/GH3128 焊缝的外观图片, 焊缝的扫描电镜图片和焊缝的拉伸应力应变曲线。

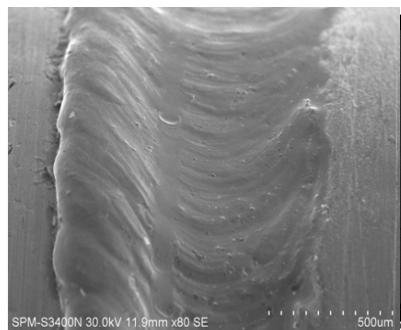
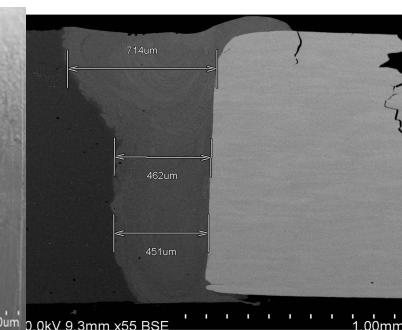
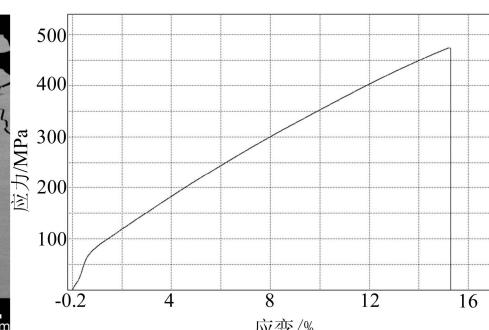
图 5 IrRh₄₀/GH3128 焊缝外观Fig.5 IrRh₄₀/GH3128 weld seam图 6 IrRh₄₀/GH3128 焊缝 SEMFig.6 Weld line SEM image of IrRh₄₀/GH3128图 7 IrRh₄₀/GH3128 焊缝的拉伸应力应变曲线

Fig.7 The tensile stress-strain curve of

IrRh₄₀/GH3128 weld seam

由焊缝的外观图片(图 5)可知, IrRh₄₀ 与 GH3128 合金的焊缝质量良好, 焊缝宽度均匀, 无表面气孔、表面裂纹、未熔合、夹渣、焊瘤、飞溅、弧坑裂纹等表面缺陷; 由焊缝的扫描电镜图片(图 6)可知, IrRh₄₀ 与 GH3128 合金之间完全焊透, 在整个焊缝中都没有发现焊缝气孔、裂纹、夹渣、未熔合等内部缺陷。由焊缝的拉伸应力应变曲线(图 7)可知, IrRh₄₀/GH3128 焊缝的屈服应力为 100 MPa 左右, 焊缝的拉伸极限应力为 475 MPa, 最大延伸率为

15.5%; 焊缝无明显的屈服点。IrRh₄₀ 与 GH3128 具有良好的焊接性能, 焊缝塑性好, 强度足够高, 两者焊接后完全能够满足实际的使用要求。

3 结论

- 1) Rh 的加入使 IrRh₄₀ 合金比纯 Ir 具有更细的显微组织, 更强的抗氧化性能。
- 2) IrRh₄₀ 与 GH3128 间具有良好的焊接性能,

焊缝外观及内部均无缺陷, 焊缝的强度和延伸率分别为 475 MPa 和 15.5%。

参考文献:

- [1] STRIFE J R, SHEEHAN J E. Ceramic coating for carbon-carbon composites[J]. Ceramic bulletin, 1988, 67(2): 369-374.
- [2] HARDING J T, FRY V R. Oxidation protection of refractory materials by CVD coating of Iridium and other platinum metals[C]//International Precious Metal Institute. Proceedings of the 10th international precious metals institute conference. Allentown PA: IPMI, 1986: 431.
- [3] TUFFIAS R H, WILLIAMS B E, KAPLAN R B. Method of forming a composite structure such as a rocket combustion chamber: USA 5855828[P]. 1999.
- [4] MUMTAZ K, ECHIGOYA J, TAYA M ,et al. Preliminary study of Iridium coating on carbon/carbon composites[J]. Journal of materials science, 1993, 28: 5521-5527.
- [5] OHRINER E K. Processing of iridium and iridium alloys[J]. Platinum metals review, 2008, 52(3): 186-197.
- [6] 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.
- [7] LIU C T, INOUYE H. Study of iridium and iridium-tungsten alloys for space radioisotopic heat sources[R]. Tennessee: Oak Ridge National Lab, 1976.
- [8] HUNT L B. A history of iridium[J]. Platinum metals Review, 1987, 31(1): 32-41.
- [9] HILL P J, CORNISH L A, WITCOMB M P. Constitution and hardness of the Ir-Al system[J]. Alloys compound, 1998, 280(10): 240-250.
- [10] LIN H T, BRADY M P, RICHARD R K, LAYTON D M. Characterization of erosion and failure process of spark plugs after field services in natural gas engines[J]. Wear, 2005, 259(5): 1063-1067.
- [11] HECKER S S, ROHR D L, STEIN D F. Brittle fracture in iridium[J]. Metal trans, 1978, 9(4): 481-488.
- [12] ROHR D L, MURR L E, HECKER S S. Brittle fracture in polycrystalline Ir-0.3pct W[J]. Metal trans, 1979, 10(4): 399-405.
- [13] FORTES M A, RALPH B. A field-ion microscope study of segregation to grain boundaries in iridium[J]. Acts Metal, 1967, 15(5): 707-720.
- [14] FORTINI A J, TUFFIAS R H. Advanced materials for chemical propulsion: Oxide-iridium/rhenium combustion chambers[R]. AIAA-99-2894, 1999.
- [15] TUFFIAS R H, WILLIAMS B E, FORTINI A J. Next-generation rhenium-based thrust chambers[R]. 7th Aero Mat Conference, 1996.
- [16] HEATHERLY L, GEORGE E P. Grain-boundary segregation of impurities in iridium and effects on mechanical properties[J]. Acta mater, 2001, 49(2): 289-298.
- [17] MCKAMEY C G, LEE E H, COHORN J W, et al. The effect of low-pressure oxygen exposure on the high temperature tensile impact ductility of a thorium-doped iridium alloy[J]. Scr mater, 1996, 35(2): 181-185.
- [18] COUPLAND D R. Iridium alloy: US0165554A1[P]. 2006-07-27.
- [19] 黎鼎鑫, 张永俐, 袁弘鸣. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991: 35.
LI D X, ZHANG Y L, YUAN H M. Materials science of precious metal[M]. Changsha: Central south university of technology press, 1991: 35.