# 铱及铱铑合金的高温氧化性能研究

魏 燕<sup>1,2</sup>, 陈 力<sup>1,2</sup>, 蔡宏中<sup>1,2</sup>, 郑 旭<sup>2</sup>, 殷 涛<sup>2</sup>, 汪 俊<sup>2</sup>, 李立新<sup>2</sup>, 张诩翔<sup>2</sup>, 胡昌义<sup>1,2\*</sup> (1. 昆明理工大学, 昆明 650093; 2. 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)

摘 要:将纯铱及不同铑含量的铱铑合金锭,在空气中于1550℃氧化10h,研究样品失重和晶相组 织变化。失重实验表明,铱及铱铑合金的失重率随着铑含量的增加而减小;铑含量为30%~50%的 铱铑合金失重率仅为纯铱的一半。晶界观察发现,铱及铱铑合金锭在高温氧化环境下均发生晶界氧 化腐蚀;随着铑含量的增加,晶界氧化深度变浅,宽度变窄;含铑70%~80%的铱铑合金表面腐蚀 轻微。能谱分析结果表明,氧化后样品表面铱的含量明显降低。研究结果表明铱的腐蚀是氧化挥发 所致,在合金中增加铑的含量可以提高铱铑合金的高温稳定性。

关键词:金属材料;铱;铱铑合金;氧化性能;高温

中图分类号: TG146.3<sup>+</sup>4, TG146.3<sup>+</sup>5 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2018)01-0016-07

## Study on High Temperature Oxidation Performance of Iridium and Iridium-Rhodium Alloy

WEI Yan<sup>1, 2</sup>, CHEN Li<sup>1, 2</sup>, CAI Hongzhong<sup>1, 2</sup>, ZHENG Xu<sup>2</sup>, YIN Tao<sup>2</sup>, WANG Jun<sup>2</sup>, LI Lixin<sup>2</sup>, ZHANG Xuxiang<sup>2</sup>, HU Changyi<sup>1, 2 \*</sup>

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Pure iridium and iridium-rhodium alloys ingots were first oxidized in air at 1550°C for 10 h, and their weight loss and microstructures were investigated. Weight loss experiments showed that the weight loss rate of iridium and iridium-rhodium alloys decreases with the increase of rhodium content. The weight loss of iridium-rhodium alloys with 30%~50% Rh is only half that of pure iridium. Grain boundary observations showed that grain boundary oxidation corrosion occurred both in the iridium and iridium-rhodium alloys ingots under high temperature oxidation conditions. With the increase of rhodium content, the grain boundary oxidation depth became shallow and the width became narrower. The iridium-rhodium alloys with 70%~80% rhodium corroded slightly. The energy spectra showed that the composition of iridium decreased obviously after oxidation. The corrosion of iridium is caused by oxidation and volatilization. Increasing the content of rhodium in the alloys can improve the high temperature stability of the iridium-rhodium alloys.

Key words: metallic material; iridium; iridium rhodium alloy; oxidation performance; high temperature

随着现代工业和高技术领域的快速发展,对具 备耐高温、抗氧化及耐腐蚀等性能的新材料提出了 越来越急迫的需求。例如,先进航空发动机为了提 高热转换效率及能源利用率,需要进一步提高燃气 温度,燃气温度已经接近甚至超过常用镍基高温合 金的极限使用温度(1200℃);卫星用同位素电池核

收稿日期: 2017-08-29

基金项目:国家自然科学基金(51361015,51661014)、云南省应用基础研究重点项目(2016FA053)、云南省技术创新人才项目(2013HB112)。

第一作者:魏 燕,女,硕士,高级工程师,研究方向:稀贵金属材料制备。E-mail: weiyan@ipm.com.cn

<sup>\*</sup>通讯作者: 胡昌义, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 贵金属高温材料。E-mail: hcy@ipm.com.cn

燃料包覆材料需要经受 1400℃左右的高温,工作 3~5 年甚至更长时间,为卫星长时间科研探索工作 提供动力;超音速风洞上使用的喷嘴材料需要暴露 1500℃高温氧化气氛下长期使用;三代航天发动机 燃烧室的工作温度超过 1800℃,应用环境极为恶 劣: 高温燃气测量及拉制人工晶体的高温实验中温 度可超过 2000℃<sup>[1-4]</sup>。以上这些应用环境不仅需要 材料具备优异的高温力学性能,而且还需要具备优 异的高温抗氧化性能与耐腐蚀性能。结构陶瓷和难 熔合金是目前首选的高温材料。陶瓷在高温下虽然 具有足够的强度,但是它的脆性和较强的环境敏感 性限制了它的应用; 难熔合金如铌和钽基合金具有 高的熔点和良好的韧性,但高温抗氧化性能较差, 无法直接在高温氧化环境中使用,必须研制与之相 配的高性能涂层。研制开发能在高温(1200℃以上) 氧化腐蚀等极端条件下直接应用的新型高温材料显 得尤为迫切。

贵金属铱熔点高(2447℃),具有极强的耐腐蚀 性、热稳定性及高温强度等性能,在传统高温材料 领域获得了应用,如坩埚材料、搅拌棒及丝材等。 然而,纯铱的高温抗氧化能力及近乎为零的室温塑 性大大限制了其应用范围,提高铱的高温抗氧化及 室温塑性一直是高温材料领域研究的热点和长期追 求的目标<sup>[5]</sup>。研究及实际使用情况表明,在铱中添 加贵金属铑可显著提高材料的抗氧化及加工性能。 在铂族金属中铑的熔点(1963℃)仅次于铱,两者在 整个成分范围都能形成固溶体,所以铱铑合金是在 超高温下应用的理想材料<sup>[6]</sup>。本文选用铱及系列铱 铑合金,在1550℃大气环境中进行氧化实验,考察 铑的添加对铱合金的高温氧化性能的影响。

# 1 实验

实验用铱及铱铑合金锭采用原料纯度(质量分数,下同)大于 99.95%的铱粉和铑粉制备而成。将 铱粉和铑粉按名义成分准确配料、混匀,用电弧熔 炼制备铱锭及 7 个铱铑合金锭(Ir-15Rh、Ir-30Rh、 Ir-40Rh、Ir-50Rh、Ir-60Rh、Ir-70Rh 和 Ir-80Rh,成 分均为质量百分数),熔炼过程中采用惰性气体保 护。将合金锭表面抛光至呈镜面,所得 8 个样品同 时置于高温箱式炉(KSL-1800)内,在大气气氛中于 1550℃氧化 10 h。

氧化完成后观察样品氧化状态。用 Mettler AL104 电子天平(感量 0.0001 g)对氧化前后的样品

进行称重。采用日立 SPM-S3400N 型扫描电镜(SEM) 对氧化前后的铱及铱铑合金锭样品的表面及剖面 (垂直于抛光面)进行观察。

# 2 结果与讨论

# 2.1 铱及铱铑合金的氧化失重

8 个样品在 1550℃的大气环境下氧化 10 h 后, 镜面光亮度均减小,其表面由最初打磨光亮的金属 光泽变为暗灰色,没有起泡和氧化皮脱落现象,均 为致密态,整体表现出较好的宏观抗氧化性能。说 明样品表面在高温氧化后可能产生了氧化物的挥 发,样品氧化前后的质量变化如表 1 所列。

## 表1 铱及铱铑合金氧化前后的质量变化

rub.i ii uliu li itil ulio jo belore uliu ulter omuulion
--

No.	成分	原始	氧化后	质量	失重
		质量/g	质量/g	减少/g	率/%
1#	Ir	2.3229	2.3079	0.0150	0.646
2#	Ir-15Rh	3.5639	3.5458	0.0181	0.505
3#	Ir-30Rh	4.0626	4.0502	0.0124	0.305
4#	Ir-40Rh	3.4067	3.3962	0.0105	0.308
5#	Ir-50Rh	3.3465	3.3365	0.0100	0.299
6#	Ir-60Rh	4.1198	4.1126	0.0072	0.175
7#	Ir-70Rh	4.5602	4.5535	0.0067	0.147
8#	Ir-80Rh	5.0236	5.0181	0.0055	0.109

由表1可以看出,纯铱和铱铑合金在高温大气 中处理后其质量均有所下降,这是由于在高温条件 下铱和铑均会产生高温氧化物挥发的现象。高温氧 化环境中, 铑氧化生成挥发性的 RhO2 和非挥发性 的 Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>化合物,前者使合金中铑含量逐渐减少, 后者留在晶界使晶界脆化。铱在空气中加热到 600 ℃时生成 IrO<sub>2</sub>, 1100℃开始分解。由贵金属氧化物 的蒸气压曲线可知<sup>[7]</sup>, IrO₂在 1000℃的蒸气压为 133×200 Pa,相同温度下 RhO2的蒸气压为 133×10-4 Pa,铱氧化物的蒸气压远远高于铑氧化物的蒸气压; 同样,由铂族金属在空气中加热的失重曲线可知<sup>[7]</sup>, 纯铱加热至 1200℃,氧化 10 h 的失重约为 10 mg/mm<sup>3</sup>, 纯铑加热至 1200℃, 氧化失重约为 0.001 mg/mm<sup>3</sup>,因此铱在高温下更易氧化及挥发,其抗氧 化性能和高温稳定性明显低于铑。在本实验选择的 1550℃条件下,纯铱和铱铑合金相比氧化和挥发速 率更快,质量减少更明显。

由表1还可以看出,随着铑含量的增加,样品的失重率降低。在本实验条件下,纯铱的失重率为0.646%;加入15%的铑后,其失重率为0.51%,下降幅度达22%;铱铑合金中铑含量在30%~50%时,失重率较纯铱相比下降了一半;铑含量为60%~80%,铱铑合金的失重率在更低的水平上持续降低。由铱、铑的蒸气压<sup>[7]</sup>可知,在未氧化的高温环境下,铱的蒸气压远低于铑,但是铱氧化物的蒸气压却远高于铑。综合本实验结果表明,添加铑可以降低铱铑合金氧化物的高温挥发。

# 2.2 铱及铱铑合金的氧化组织

采用扫描电镜观察高温氧化前后的铱锭,在不同放大倍数下观察的其组织变化,如图1所示。部分铱铑合金锭氧化前的扫描电镜图像如图2所示,7 个合金锭氧化后的扫描电镜图像如图3和图4所示。

由图 1(a)可知,铱锭氧化前,组织致密,无孔 洞缺陷。经高温长时间氧化后,晶粒组织粗大,晶 粒尺寸达到厘米级(图 1(b))。高温氧化后晶界处腐 蚀明显,晶界腐蚀较深,晶界宽度约 20 μm,表面 附着有黑色斑点(图 1(c))。



(a). 氧化前(Before oxidation)/(500 µm); (b). 氧化后(After oxidation)/(3 mm); (c). 氧化后(After oxidation)/(100 µm)

图1 铱锭氧化前后不同放大倍数的表面形貌

Fig.1 Surface SEM images with different scale plates of iridium ingot before and after oxidation



图 2 部分铱铑合金锭氧化前的表面 SEM 图像(标尺: 200 μm) Fig.2 SEM images (scale plate: 200 μm) of different Ir-Rh alloy ingots as cast condition

铱铑合金氧化前同样组织致密,无孔洞缺陷。 各合金表面形貌相似。由图2节选的图像可知,铱 铑合金在电弧熔炼后经快速冷却,出现了较为明显 的枝晶,晶粒尺寸10~30 µm,晶界处出现成分偏析。

由图 3 可知,7 个成分的铱铑合金在高温氧化 环境下均出现了晶界氧化腐蚀,晶粒组织较为粗大, 晶粒尺寸为 200~700 μm,和氧化前相比尺寸增长了 10 倍以上,但和氧化后的纯铱相比晶粒尺寸略小。 将扫描电镜图像放大后观察(图 4),氧化后的 Ir-15Rh 合金锭(图 4(a))晶粒表面光滑,晶界处出现 了很深的沟壑,较深且连续,沟壑宽度 10~14 μm。 与纯铱(图 1(c))相比,晶界氧化腐蚀宽度减小一半。 随着铑含量的升高,铑含量升高至 50%时(图 4(d)), 铱铑合金晶界处的沟壑宽度变窄,宽度约 5 μm,深 度有所变浅。铑含量在 60%以上(图 4(e)~(g)),铱铑 合金晶界处的沟壑明显变浅且不连续,并出现了较 多的亚晶组织。由此可以看出,铱及铱铑合金的氧 化物挥发主要集中在晶界处。



(a). Ir-15Rh 1000 SPM-S3400N 30 0kV 9 9mm x1 00k SE (d). Ir-50Rh

PM-53400N 30.0kV 10



图 4 不同铱铑合金锭氧化后的表面 SEM 图像(标尺: 50 μm) Fig.4 SEM images (scale plate: 50 μm) of different oxidized Ir-Rh alloy ingots

# 2.3 铱及铱铑合金的晶界氧化深度

由前述可知,铱铑合金氧化后形成的缺陷,主 要表现在晶界处,实际使用中铱及铱铑合金常作为 抗氧化保护涂层使用,在氧化环境中涂层的失效与 晶界氧化腐蚀深度密不可分。为了定量分析铱及铱 铑合金氧化后晶界氧化的深度,沿垂直于氧化表面 的方向进行线切割取样,镶样观察晶界氧化腐蚀的 深度,其图像如图5所示,用标尺测量所得晶界氧 化深度列于表2。



图 5 铱及铱铑合金晶界腐蚀深度的 SEM 图像 Fig.5 SEM images of the depth of crystal boundary corrosion of iridium and Ir-Rh alloys

#### 表2 铱及铱铑合金晶界氧化腐蚀深度



boundary		
样品	腐蚀深度/μm	平均腐蚀深度/μm
Ir	62.7	62.7
Ir-15Rh	20~60	40
Ir-30Rh	18~40	29
Ir-40Rh	16~35	25.5
Ir-50Rh	11~30	20.5
Ir-60Rh	较少	
Ir-70Rh	较少	
Ir-80Rh	较少	_

图 5 中白色区域为合金本体。结合图 5 和表 2 可知,随着铱铑合金中铑含量的增加,晶界氧化深 度逐渐变小,晶界宽度变窄。铱锭(图 5(a))的晶界 氧化深度为 62 µm。Ir-15Rh 合金(图 5(b))晶界氧化 深度为 20~60 µm,从表面至内部晶界逐渐变窄,呈 楔形,表面的晶界宽度较纯铱明显收窄。铑含量为 30%~50%时,铱铑合金晶界(图 5(c)~(e))氧化深度进 一步减小至 10~40 µm,表面宽度持续收窄。铑含量 在 60%以上(图 5(f)-(h)),晶界氧化腐蚀深度极浅。 说明高温下铱及铱铑合金主要在晶界处发生氧化腐 蚀。随着铑含量的增加,可以减弱晶界氧化腐蚀的 深度,提高铱铑合金的高温氧化性能。

## 2.4 铱及铱铑合金锭能谱成分分析

为研究铱及铱铑合金锭氧化前后的成分变化, 针对每个样品氧化前后的表面,以及氧化后样品内 部分别进行了能谱成分分析。图 6 为部分样品氧化 前后表面能谱扫描的位置示意。



(a). Ir-15Rh 氧化前(Ir-15Rh before oxidation);
 (b). Ir 氧化后(Pure Ir after oxidation);
 (c). Ir-70Rh 氧化后(Ir-70Rh after oxidation)
 图 6 合金锭表面能谱扫描位置示意 Fig.6 Schematic map of the surface energy spectra of alloy ingot

纯铱氧化前比较均匀,其能谱分析直接对图 1(a) 进行面扫描。以 Ir-15Rh 合金为例,图 6(a)示出氧 化前的表面能谱分析位置,取 3 个不同区域进行能 谱分析:点 1<sup>#</sup>为晶界(暗),点 2<sup>#</sup>为晶内(亮),框图区 域 3<sup>#</sup>为微观面扫描。其余成分合金的样品分析扫描 位置与图 6(a)相似。表 3 列出了合金锭表面能谱分 析结果。

#### 表3 合金锭氧化前表面能谱分析(质量分数)

· 1 /·

Tab.3 Surface energy spectra analysis (mass fraction) of alloy

ingots before oxidation					/%		
合金 -	晶界(1 <sup>#</sup> )		晶内	晶内(2 <sup>#</sup> )		区域(3 <sup>#</sup> )	
	Rh	Ir	Rh	Ir	Rh	Ir	
Ir	_	_	_	_	0	100	
Ir-15Rh	23.99	76.01	15.41	84.59	18.43	81.57	
Ir-30Rh	38.89	61.11	30.59	69.41	33.34	66.66	
Ir-40Rh	44.47	55.53	44.09	55.91	46.18	53.82	
Ir-50Rh	61.37	38.63	48.82	51.18	46.25	53.75	
Ir-60Rh	74.47	25.53	60.19	39.81	64.94	35.05	
Ir-70Rh	78.76	21.24	72.67	27.33	74.23	25.77	
Ir-80Rh	84.12	15.88	79.08	20.92		—	

由表 3 可知,氧化前铱铑合金的晶界处(1<sup>#</sup>)铑的 含量高于名义值,表明铑在晶界处偏析。考虑到能 谱扫描数据误差较大,铱铑合金晶内(2<sup>#</sup>)及区域(3<sup>#</sup>) 面扫描的能谱成分差异不大,晶内的成分与名义成 分较为接近。

合金锭氧化后,对其表面和内部进行能谱扫描。 纯铱的表面扫描位置如图 6(b)所示;铱铑合金氧化 后的表面能谱扫描位置以 Ir-70Rh 为例,如图 6(c) 所示。进一步观察了铱及铱合金氧化后内部的成分 变化,对图 5 所示合金本体区域(剖面)进行面扫描。 表面和内部能谱成分测定的结果列于表 4。

#### 表4 铱及铱铑合金锭高温氧化后的能谱分析(质量分数)

Tab.4 Energy spectra analysis (mass fraction) of oxidized Ir and

Ir-Kr	n alloy ing	ots			/%
长口	表面(3#)			剖面(内部)	
17-111	Rh	Ir	0	Rh	Ir
Ir	6.35	93.75	0	0	100
Ir-15Rh	51.07	38.60	10.33	12.68	87.32
Ir-30Rh	72.17	19.54	8.29	30.21	69.79
Ir-40Rh	70.07	19.94	9.99	37.95	62.05
Ir-50Rh	78.02	14.04	7.94	49.42	50.58
Ir-60Rh	76.13	11.76	10.27	58.34	41.66
Ir-70Rh	80.65	8.19	11.15	67.51	32.49
Ir-80Rh	82.97	5.38	11.65	77.52	22.48

纯铱和铱铑合金锭经高温氧化后,出现了各种 热腐蚀缺陷,包括腐蚀坑和沿晶界的腐蚀沟纹,因 此表面扫描均采用区域面扫描(图 6(b)、(c)中 3<sup>#</sup>区域) 的结果。表4结果表明,在大气环境下经 1550℃保 温 10 h,铱及铱铑合金样品表面的铱含量均低于合 金名义值,而铑含量均高于名义值,且合金锭表面 有大量的氧存在。铱铑合金内部的成分与氧化前的 成分(表 3 中 2<sup>#</sup>)较为接近,与名义成分基本一致, 说明铱铑合金的氧化主要源于铱氧化物自表面的挥 发。铱的氧化挥发作用更强,这与铱、铑氧化物蒸 气压的大小变化一致。随着铑含量增加,相应铱铑 合金的铱含量减少,铱铑合金的氧化腐蚀现象有所 减弱,铑的加入可以有效抑制铱的氧化挥发损失。

此外,样品表面还出现了残留黑色斑点等异常 情况。能谱分析中对这些区域进行了扫描。其中, 表 4 中对纯铱锭的能谱结果表明,图 6(b)区域  $3^{\#}$ 除 铱以外,还检测到了铑(6.35%),未检测到氧,此结 果应与同炉试验过程中铑的挥发污染有关。对铱表 面的少量黑色斑点(如图 6(b)中 1<sup>#</sup>点进行能谱扫描, 其成分为 C: 37.28%, Ir: 34.28%, O: 15.41%及少量 (0.1%~1%)的 Si、Na、K。2<sup>#</sup>点测得成分为 Ir: 59.48%, C: 30.81%, O: 9.71%)。对铱铑合金锭, 以 Ir-70Rh 为例,图 6(c)中的 2<sup>#</sup>黑色斑点的成分主要为 6%~15%的Ca、Al、Si, 44%的O, 3%的C, 少量 (0.1%~1%)的 Na、K、Ti、Mg)。, 这与高温下铱氧 化时与空气中的灰尘颗粒及炉内杂质反应产生的污 染有关。此外,图 6(c)中选取的 1<sup>#</sup>点(晶粒)与 3<sup>#</sup>区 域的能谱分析结果基本一致,表明采用微区域面扫 描结果代表样品表面成分是合理的。

# 3 结论

本文考察了铱及铱铑合金锭,在空气中1550℃ 氧化10h后的变化,研究铑的添加对提高铱铑合金 高温稳定性的影响机制。得到以下结论:

 1)失重实验表明,铱在高温下更易氧化及挥 发,其抗氧化性能和高温稳定性明显低于铑。铑的 添加能够降低合金的失重率,随着铑含量的增加,
 铱铑合金失重率减小;铑含量为 30%~50%的铱铑合 金失重率仅为纯铱的一半。

2) 晶界观察表明,铱及铱铑合金锭在高温氧化 环境下均发生晶界氧化腐蚀;随着铑含量的增加, 晶界氧化深度变浅,宽度变窄;含铑70%~80%的铱 铑合金表面腐蚀轻微。说明铱及铱铑合金在大气中 以晶界氧化挥发为主,经高温氧化后表现为失重。

3) 能谱分析结果表明,氧化后样品表面的铱含

量明显降低。说明铱铑合金的氧化主要源于铱氧化 物自表面的挥发。铑的加入可以有效抑制铱的氧化 挥发损失,提高铱铑合金的高温稳定性。

#### 参考文献:

- 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, 23(7A): 7-10.
   XIANG C S, GE Y, ZHANG H L, et al. Research progress in strengthening and toughening technology of iridium alloys for ultra-high temperature application[J]. Materials review, 2009, 23(7A): 7-10.
- SCHNEIDER S J. High temperature thruster technology for spacecraft propulsion[J]. Acta astronautica, 1992, 28(5): 115-125.
- [3] CORNISH L A, SÜSS R, DOUGLAS A, et al. The platinum development initiative: platinum-based alloys for high temperature and special applications: part I[J]. Platinum metals review, 2009, 53(1): 2.
- [4] CORNISH L A, SÜSS R, CHOWN L H, et al. The platinum development initiative: platinum-based alloys for high temperature and special applications: part III[J]. Platinum metals review, 2009, 53(3): 155.
- [5] 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.
- [6] 胡昌义,刘时杰.贵金属新材料[M].长沙:中南大学 出版社,2005:31-32.
  HU C Y, LIU S J. New material of precious metal[M]. Changsha: Cenral South University Press, 2005:31-32.
- [7] 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: 33-37.
  LI D X, ZHANG Y L, YUAN H M. Material science of precious metal[M]. Changsha: Cenral South University of Technology Press, 1991: 33-37.