

## Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金的组织结构及性能研究

蔡宏中<sup>1,2</sup>, 易健宏<sup>1</sup>, 魏 燕<sup>2</sup>, 李旭铭<sup>2</sup>, 张翔翔<sup>2</sup>, 张贵学<sup>2</sup>, 胡昌义<sup>1,2\*</sup>

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 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:** 采用真空电弧熔炼预合金化-高频熔炼方法制备 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金。利用金相显微镜、扫描电子显微镜、透射电镜及电子拉伸试验机等, 研究 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金的显微组织结构、力学性能及高温抗氧化性能。结果表明, 稀土的添加可有效细化合金的晶粒尺寸, 提高合金的室温及高温力学性能, 同时对合金的高温抗氧化性能无明显负面影响。

**关键词:** 金属材料; PtRh 合金; 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(2019)S1-0006-05

### Microstructure and Properties of Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce Alloy

CAI Hongzhong<sup>1,2</sup>, YI Jianhong<sup>1</sup>, WEI Yan<sup>2</sup>, LI Xuming<sup>2</sup>, ZHANG Xuxiang<sup>2</sup>, ZHANG Guixue<sup>2</sup>, HU Changyi<sup>1,2\*</sup>

(1. Faculty of Materials and Engineering, 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:** Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce alloy was prepared by vacuum arc melting pre-alloying and high frequency melting. Microstructure, mechanical properties and high temperature oxidation resistance of Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce alloy were studied by means of metallographic microscope, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and electronic tensile testing machine. The results showed that the addition of rare earth could effectively refine the grain size of the alloy, improve the mechanical properties at room temperature and high temperature, and have no obvious negative impact on the high temperature oxidation resistance of the alloy.

**Key words:** metal materials; PtRh alloy; microstructure; properties

随着航天技术的飞速发展, 对能在更高温度、强氧化及强腐蚀等极端环境条件下使用的高温新材料提出了迫切的需求。目前使用最为广泛的航天发动机材料是铌合金/硅化物材料, 使用温度在 1300℃ 以内<sup>[1]</sup>。航天发动机的工作温度越高, 燃烧效率越高。燃料燃烧效率的提高, 在携带同等燃料的情况下, 将延长航天器的服役时间, 从而带来巨大的经济效益<sup>[2-4]</sup>。为提高发动机性能, 必须进一步提高发动机的工作温度, 迫切需要研制开发具有更高熔点

能在更高温下使用的新型高温结构材料。

贵金属铂及其合金熔点高, 化学稳定性优良、抗熔融氧化物的侵蚀, 高温抗氧化、高温强度优异, 在高温领域的应用越来越受到重视。铂铑合金是最稳定的高温固溶强化型合金, 目前, 尚无其他合金材料能够替代铂铑合金在高温功能型和结构型材料领域的应用<sup>[5-6]</sup>, 铂铑合金成为了高性能航天发动机材料的首选, 但现有成熟的铂铑合金的性能无法满足高性能航天发动机的性能要求。

收稿日期: 2019-09-02

基金项目: 2019 年云南省基础研究重点项目、云南省应用基础重点项目(2016FA053)、云南省重大科技新材料专项(2018ZE001)

第一作者: 蔡宏中, 男, 硕士, 正高级工程师, 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, 博士, 研究员, 研究领域: 贵金属功能材料。E-mail: hcy@ipm.com.cn

PtRh 合金的力学性能与铈含量有紧密关系,随铈含量增加而增长,但当铈含量超过 25%时,其增长幅度减小<sup>[7]</sup>。稀土元素具有细化晶粒、排气、净化熔体及减少氧化夹杂物的效果<sup>[8-9]</sup>。本文通过在 Pt-25Rh(质量分数, %, 下同)合金中添加微量的镧和铈,制备 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金,研究该合金的组织结构和性能,为制备具备优异性能的铂基新型高温结构材料提供参考。

## 1 实验

本实验使用的原料为铂片、铈粉、镧粉及铈粉,纯度(质量分数)均在 99.95%以上,在配料之前铂片表面用细砂纸进行打磨,然后用酒精进行超声清洗,去除表面杂质。

将选用的原料按照名义成分分配比后,放入真空电弧炉中,在真空-充氩气条件下进行熔炼,预合金化。为确保合金成分的均匀性,合金需反复翻身熔炼,次数不得低于 3 次。预合金化的合金锭放入氧

化锆坩埚中,在真空-充氩气条件下进行高频熔炼浇铸,获得合金锭棒坯。

线切割取样后,合金样品经过多道次的砂纸打磨抛光后,进行电解腐蚀,腐蚀介质为饱和的盐酸+氯化钠溶液,电极为石墨,腐蚀电压为 12~15 V,腐蚀时间为 2~4 min,腐蚀过后的样品用无水乙醇在超声波清洗机中超声清洗 10 min 后吹干备用。

采用 OLYMPUS-DSX510 电脑型金相显微镜观察合金金相显微组织;采用日立 SPM-S3400N 型扫描电镜对样品的微观组织、断口形貌及成分构成进行分析;采用透射电镜对合金的析出相进行观察。

室温拉伸试验采用 AG-X100kN 电子万能试验机。高温拉伸试验使用三思 CTM103B 蠕变试验机。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合金显微组织结构分析

图 1 为 2 种 PtRh 合金的铸态金相组织图像。

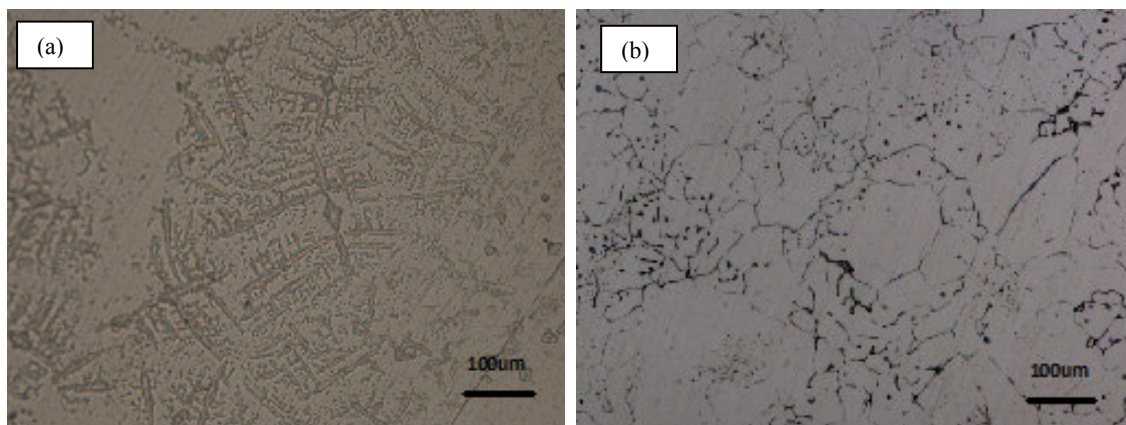


图 1 Pt-25Rh 合金(a)和 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金(b)的金相组织

Fig.1 Metallographic structure of PtRh alloy (a) and Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce alloy (b)

合金的微观组织决定了合金的宏观性能。从图 1(a)可以看出, Pt-25Rh 合金铸态的金相组织由粗壮发达的树枝晶构成,而该组织对合金性能是不利的。从图 1(b)可以看出, Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金铸态中没有出现粗壮发达的树枝晶,而是由大小不一的晶粒所构成,在组织中还出现了大量弥散分布的第二相颗粒。由此可见,微量镧和铈的添加,显著地改变了微观组织,细化了晶粒,并在合金中形成了大量的第二相颗粒。这对于改善合金的性能,提高合金的强度是非常有利的。

为了进一步明确合金微观组织中的构成,对合金不同部位进行了相应的能谱分析,结果如图 2 所示。由图 2 可见,点 1 为第二相强化粒子,其成分构成为铂、镧、铈及微量的铈,未发现氧元素及稀土氧化物;点 2 为基体,其成分与设计名义成分基本一致;由于测量的微区的成分,且在熔炼过程中,稀土元素极易烧损挥发,所以区域 3 中的镧和铈实际成分与设计名义成分有一定偏差。

采用透射电镜对合金中的析出第二相粒子进行了更为精细的分析,结果如图 3 所示。

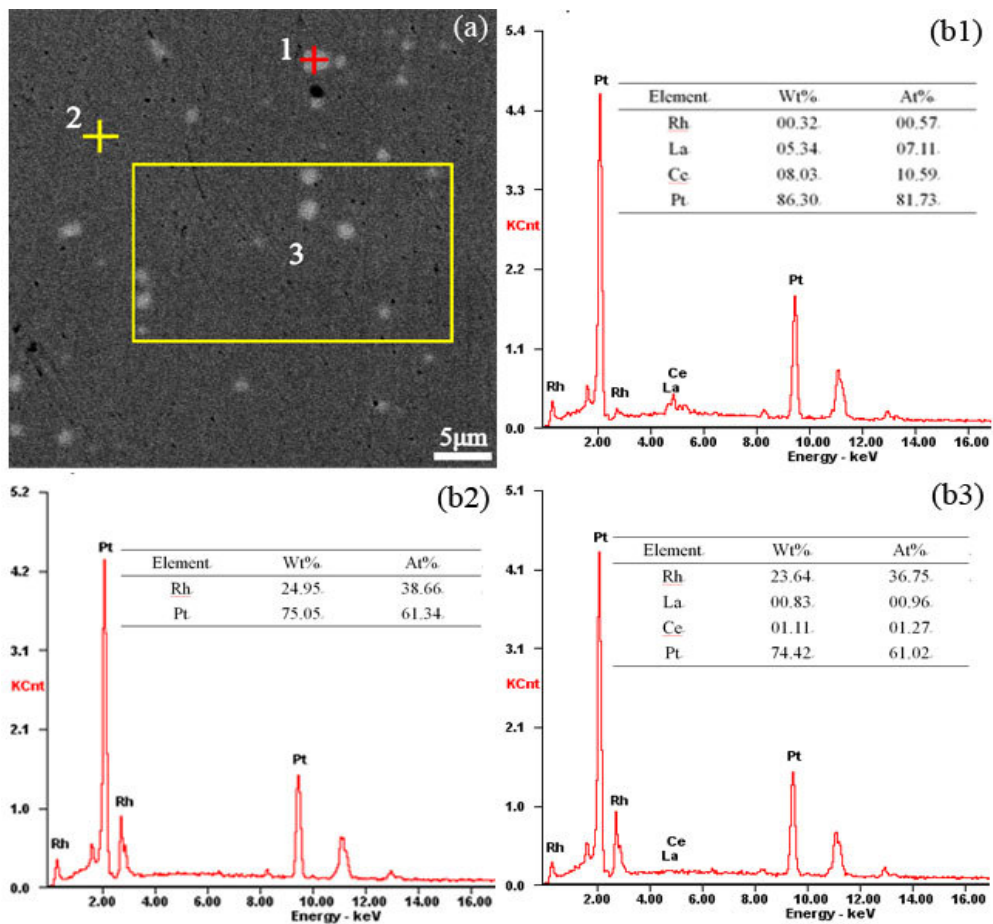
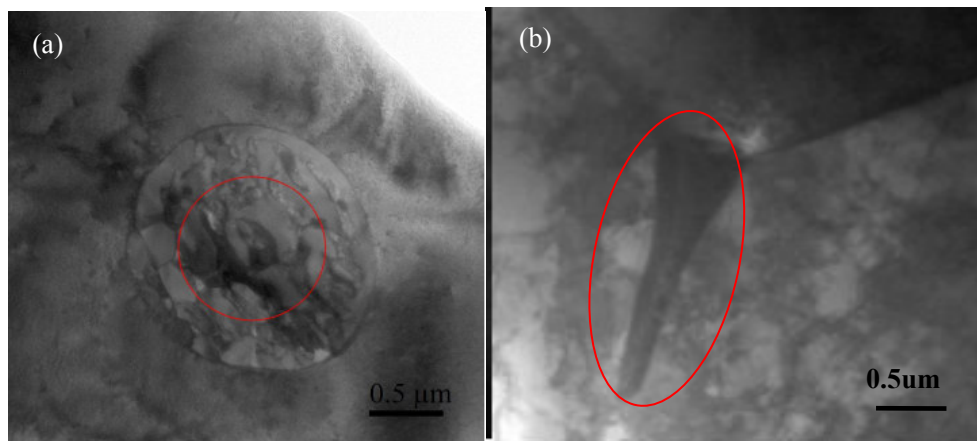


图 2 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金微观结构(a)及能谱分析(b1~b3)

Fig.2 Microstructure (a) and energy spectrum analysis (b1~b3) of Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce alloy



(a). 晶内(Intragranular); (b). 晶界(grain boundary)

图 3 析出相形貌特征 Fig.3 Morphological characteristics of precipitated phase

由图 3 可以看出, 第二相颗粒的在晶界及晶内均有分布。在晶内分布的析出相的形态主要呈圆形或椭圆形(图 3(a)), 在晶界分布的析出相的形态主要呈现为板条状(见图 3(b))。

## 2.2 合金的力学性能分析

用  $\phi 0.5$  mm 的 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金丝材进行了室温力学性能测试, 其室温抗拉强度为 976 MPa, 强度与常规 Pt-30Rh 合金的强度相当, 应力

应变曲线如图 4 所示。拉伸断口形貌如图 5 所示。

从图 4 可以看出, 添加稀土元素后, 合金强度显著提高的同时, 合金仍保持较高断裂延伸率。由图 5 可知, 合金的断口呈明显的“杯锥断口”。“杯锥断口”是常见的韧性断口, 据此判断该合金材料在室温拉伸时的断裂方式为韧性断裂。从图 5 断口上可以观察到断口由许多小窝组成, 这是由于塑性变形过程中, 所产生的微孔不断扩展和孔壁不断伸长而造成的韧窝。

由于 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金主要针对高温领域应用, 采用  $\phi 1.0$  mm 丝材进行了合金材料的 1500℃ 条件下的高温力学性能测试, 如图 6 所示。由于试验中所采用的高温拉伸设备不能挂载引伸计, 高温拉伸试验只能获得拉伸应力-时间曲线图。

从图 6 可以看出, Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金在 1500℃ 条件下的瞬时断裂强度超过了 45 MPa, 而常规 Pt-30Rh 合金在 1500℃ 时的抗拉强度约为 30 MPa。添加微量的稀土元素后, 合金在 1500℃ 时的强度有了明显的提升。合金强度的提升主要源于 2 个方面: 首先, 稀土元素添加后, 使晶粒细化, 晶粒尺寸减小, 根据细晶强化理论<sup>[10]</sup>, 合金的强度和塑性都得到提高; 其次, 稀土元素添加后, 稀土会与基体合金形成高熔点的析出相, 这些析出相在高温下难以分解, 在晶界上生成的析出相会钉扎晶界, 阻碍晶界的迁移和晶粒的长大, 从而有效的提高合金的强度。对应的断口形貌如图 7 所示。图 7 显示, 合金的断口同样呈明显的“杯锥断口”, 断口也是由许多塑性变形过程中所产生的微孔不断扩展, 孔壁不断伸长而造成的韧窝所组成, 韧窝中则可以明显的看到添加稀土元素后在高温变形过程中析出的第二相颗粒。

### 2.3 合金高温抗氧化性能分析

利用线切割方法将 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金加工为 5 mm×5 mm×1 mm 的片材, 在 KSL-1700 型高温箱式炉中对合金进行 1500℃/10 h 条件下的高温的静态氧化实验, 图 8 为合金高温氧化前后的金相照片。

从图 8 可以看出, 合金经长时间高温静态氧化后, 与氧化前相比, 除晶粒尺寸有较明显的增大外, 合金无明显的氧化腐蚀坑洞。称量合金的重量变化, 测得合金的氧化失重为 88 mg/cm<sup>2</sup> (同样条件下 Pt-30Rh 合金的失重为 52 mg/cm<sup>2</sup>, 数值相当)。可见微量稀土元素的添加对合金的强化作用十分明显, 同时仍能保持较强的高温抗氧化性能。

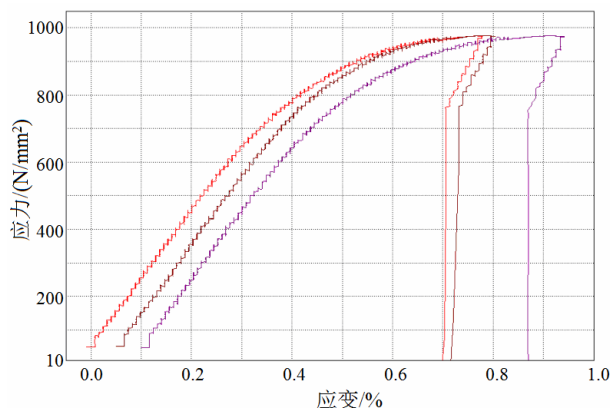


图 4 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金室温应力应变曲线

Fig.1 Stress-strain curve of Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce alloy (RT)



图 5 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金室温断口形貌

Fig.5 Fracture morphology of Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce alloy (RT)

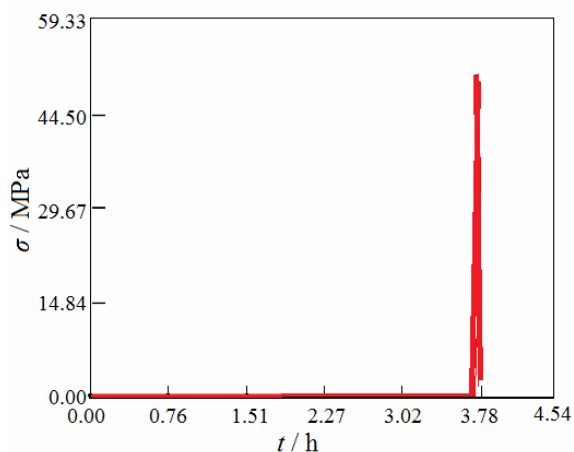
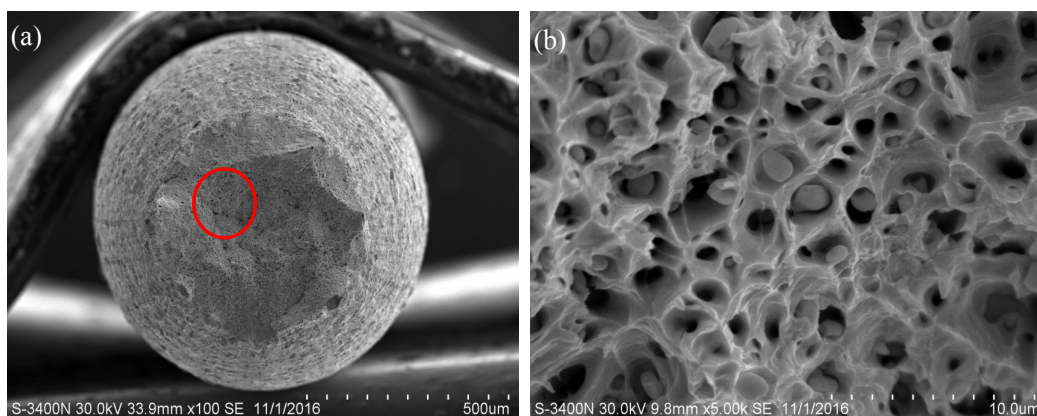


图 6 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金 1500℃ 拉伸应力-时间曲线

Fig.6 Tensile stress-time curve of Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce alloy at 1500℃



(a). 断口全景(Fracture panorama); (b). 局部放大(Local enlargement)

图 7 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金 1500℃断口形貌 Fig.7 Fracture morphology of Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce alloy at 1500℃

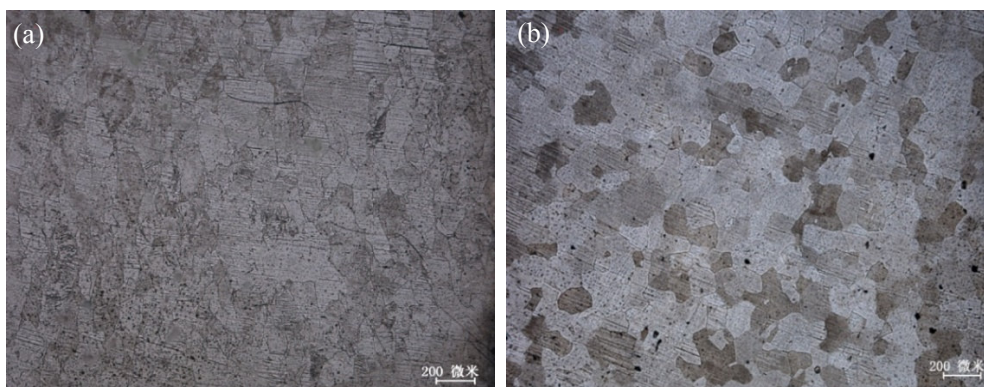


图 8 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金氧化前(a)后(b)的金相组织

Fig.8 Metallographic structure of Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce alloy before (a) and after oxidation (b)

### 3 结论

添加镧和铈得到的 Pt-25Rh-0.2La-0.2Ce 合金, 其合金组织得以细化并形成大量弥散分布的第二相颗粒; 显著增强了合金室温力学性能及高温力学性能; 合金仍保持有较高的高温抗氧化性能。

#### 参考文献:

- [1] STECHMAN C, WOLL P, FULLER R, et al. A high performance liquid rocket engine for satellite main propulsion[C]/36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2000: 3161.
- [2] BIAGLOW J. High temperature rhenium material properties[C]/34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 1998: 3354.
- [3] HARDING J T, KAZAROFF J M, APPEL M A. Iridium-coated rhenium thrusters by CVD[R]. NASA TM-101309, 1988: 10.
- [4] SCHOENMAN L, ROSENBERG S D, JASSOWSKI D M. Test experience, 490-N high-performance (321-s specific impulse) engine[J]. Journal of propulsion and power, 1995, 11(5): 992-997.
- [5] 宁远涛. 铂族金属高温固溶强化型合金[J]. 贵金属, 2009, 30(2): 51-56.
- [6] 宁远涛, 杨正芬, 闻飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [7] 宁远涛. 铂族金属高温固溶强化型合金[J]. 贵金属, 1984, 5(2): 39-45.
- [8] 徐成福, 顾正飞, 林远艳, 等. 稀土 RE-Pt 材料的应用与研究进展[J]. 金属功能材料, 2009, 16(1): 45-48.
- [9] 徐国富. 稀土在贵金属铂及其合金中的作用和应用[J]. 稀有金属与硬质合金, 1993(4): 54-59.
- [10] HILL P J, CORNISH L A, FAIRBANK G B. New developments in high-temperature platinum alloys[J]. JOM, 2001, 53(10): 19-20.