# 压力和温度对铱铑合金热等静压致密化的影响

刘 盼,魏 燕<sup>\*</sup>,胡昌义,蔡宏中,李旭铭,潘新东 (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: 纯铱具有较大的致密度,将铑粉与铱粉合金化可以增强铱的高温抗氧化性能。设计了5组 热等静压工艺参数制备 Ir-20Rh 合金。通过观察热等静压后样品的金相显微组织,测量合金的硬度、 计算孔隙率以及致密度,研究压力和温度条件对铱铑合金热等静压致密化的影响。结果表明,随着 压力和温度的升高,Ir-20Rh 合金的致密度都会有所增加,且温度对 Ir-20Rh 合金致密度的影响幅度 大于压力对 Ir-20Rh 合金致密度的影响。最佳热等静压工艺参数为在 1300℃、140 MPa 保温 2 h。 关键词:金属材料;Ir-20Rh 合金;热等静压;孔隙;维氏硬度;致密度 中图分类号:TG146.3<sup>+</sup>4 文献标识码:A 文章编号: 1004-0676(2019)S1-0011-05

# Effect of Pressure and Temperature on Hot Isostatic Pressure Densification of Iridium-Rhodium Alloy

LIU Pan, WEI Yan<sup>\*</sup>, HU Changyi, CAI Hongzhong, LI Xuming, PAN Xindong (State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** Pure iridium has a large density, and alloying rhodium powder with iridium powder can enhance the high temperature oxidation resistance of iridium. Preparation of 5 sets of hot isostatic pressure process parameters to prepare Ir-20Rh alloy. By observing the metallographic microstructure, measuring the hardness, calculating the porosity and density of the sample after hot isostatic pressing, study on the effect of pressure and temperature conditions on the hot isostatic compaction of Iridium-Rhodium alloy. The results show that the density of Ir-20Rh alloy increases with the increase of pressure and temperature, and the effect of temperature on the density of Ir-20Rh alloy is greater than the effect of pressure on the density of Ir-20Rh alloy. The best hot isostatic pressing process parameters are 1300°C and 140 MPa, holding for 2 h.

Key words: metal materials; Ir-20Rh alloys; hot isostatic pressure; porosity; Vickers hardness; densification

铱(Ir)属于铂族元素,具有极强的耐腐蚀性和高 温热稳定性,是贵金属中致密度最大,熔点高达 2447℃的元素。铑(Rh)也是铂族元素,其熔点仅次 于铱(1963℃)。铱和铑的晶体结构都是面心立方, 晶格常数相近,所以在合金化时整个成分范围内均 能形成固溶体<sup>[1]</sup>。向铱中加入铑可以极大提高铱的 高温抗氧化性能<sup>[2]</sup>,所以铱铑合金是超高温条件下 应用的理想材料。铱是难加工成型的金属之一,使 得铱及其合金的应用受到很大的限制。在过去的十 几年,有许多对铱及其合金的成型方法被开发出来,

收稿日期: 2019-09-26

基金项目: 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)、云南稀贵金属材料金工程(一期) (2018ZE006)

第一作者:刘 盼,女,硕士研究生,研究方向:稀贵金属材料制备。E-mail: 1018554127@qq.com

<sup>\*</sup>通讯作者:魏 燕,女,博士,高级工程师,研究方向:稀贵金属材料制备。E-mail: weiyan@ipm.com.cn

主要包括传统的熔炼、粉末冶金、锻造、物理和化 学气相沉积等<sup>[3]</sup>。热等静压工艺也是近几十年发展 起来的粉末冶金新技术,通过将制品放置在密闭的 容器中,并施加各向同等的压力和温度,在高温高 压的作用下使得合金致密化<sup>[4]</sup>。在净成形和难加工 材料方面具有其他加工方法所不具备的优势。热等 静压工艺主要应用于工件的致密化处理,如:发电 工业应用的汽轮机透平、航空领域应用的发动机、 涡轮等重要的零部件、飞机或民用的铝的致密化处 理等<sup>[5]</sup>。

随着科学技术的快速发展,现代工业和一些高端应用领域对耐高温、抗氧化及耐腐蚀等性能的新材料提出了急迫的需求。潘新东等<sup>[6]</sup>关于不同合金成分密度泛函理论的第一性原理的方法研究了铑的含量对铱铑合金力学性能的影响,铑的添加会引起材料脆化,其脆性大小随着铑含量的升高先增大后减小,在Ir-50Rh处达到最大值。

本实验结合铱铑合金的力学性能和氧化的实验 结果<sup>[2]</sup>对铱铑合金的成分进行了筛选。选用 Ir-20Rh 合金作为热等静压实验研究的合金成分,以烧结后 的 Ir-20Rh 合金作为热等静压坯料。通过设计不同 的热等静压工艺参数,分析和研究不同温度和压力 对铱铑合金热等静压致密度的影响,筛选出最佳的 热等静压工艺参数制备得到高密度铱铑合金。

### 1 实验部分

### 1.1 实验原料和粗坯的制得

将原材料铱粉纯度(质量分数,下同)大于 99.9% 和铑粉纯度大于 99.9%进行混粉,冷等静压预成型,降低烧结时的收缩率。随后将合金放入真空高频炉内,真空度达到 10<sup>-2</sup> Pa 以上,将温度升高至 1800 ℃烧结 2 h,得到密度为 16.6 g/cm<sup>3</sup>,致密度为 85.8% 的 Ir-20Rh 合金坯。并用车床将 Ir-20Rh 合金坯加工 成直径为 15.5 mm,高为 9.5 mm 的圆柱体。由于 304 不锈钢具有良好的耐腐蚀性、耐热性、低温强 度和机械性能<sup>[7]</sup>,本次实验选用 304 不锈钢作为包 套材料。

### 1.2 实验方法

实验采用热等静压技术,研究压力和温度对合金热等静压致密度的影响。实验的目的在于提高 Ir-20Rh 合金材料的致密度和进一步消除合金内部 的孔洞缺陷。根据 Ir-20Rh 合金的各项性能,设计 热等静压的工艺流程为:首先将加工好的 Ir-20Rh 合金坯柱放入 304 不锈钢包套内,抽真空后进行封 焊,然后进行热等静压加工。实验一共制备 5 组试 样,根据合金的熔点和热等静压机的特性,施加的 温度选用 1100、1200 和 1300℃,压力选用 100、120 和 140 MPa。在一定升温、增压速率下升温升压的 方式能够克服冷加载循环中的脆性断裂,同时能够 缩短热等静压的循环时间<sup>[8]</sup>,实验采用同时升温升 压的方式,保温保压 2 h。实验中用到的包套用厚度 为 2 mm 的 304 不锈钢制成,截面如图 1 所示。



Fig.1 304 stainless steel canning sectional view

### 1.3 观察和测定

采用金相显微镜(4XC)观察 Ir-20Rh 合金的晶粒 大小及孔隙缺陷。显微硬度仪(HMV-FA2)测量 Ir-20Rh 合金的维氏硬度。根据排水法 GB/T 1423-1996<sup>[9]</sup>测量贵金属合金密度。

## 2 结果与讨论

# 2.1 压力和温度对 Ir-20Rh 合金热等静压微观组织 的影响

图 2 为不同压力和温度热等静压后 Ir-20Rh 合 金的显微组织图片。

烧结后的坯料(未进行热等静压)电解腐蚀后的 金相显微组织图如图 2(a)所示。由图 2(a)可见,坯 料的晶粒大小为 10~30 μm 不等,晶界处有较多直 径大于 20 μm 的孔隙。主要是由于晶粒间的结合能 较低使得晶界处孔隙较大,所以合金的致密度较低。

图 2(b)~(f)为 5 组不同温度及压力的热等静压 试样经电解腐蚀后的金相显微组织照片。图 2(a)~(f) 中均观察到多孔结构,但是随着热等静压的压力和 温度的增加,孔洞的尺寸由 20 μm 以上减小至 10 μm 以下。



(a). 坯料; (b). 1100℃/140 MPa; (c). 1200℃/140 MPa; (d). 1300℃/140 MPa; (e). 1300℃/120 MPa; (f). 1300℃/100 MPa
 图 2 不同压力和温度热等静压后 Ir-20Rh 合金的显微组织图像

Fig.2 Microstructure pictures of Ir-20Rh alloy after HIP at different pressures and temperatures

在 140 MPa 的相同的压力条件下(如图 2(b)~ (d)), 当温度为 1100 ℃时合金表面 20 µm 左右的孔 洞仍大量存在(图 2(b));随着温度升高孔隙逐渐减 少,当温度升高至 1300℃时(图 2(d)),合金内部大 于 20 µm 的孔洞基本消失,只剩下形状近似于圆形 且比表面能最低的小孔洞均匀分布在 Ir-20Rh 合金 内部<sup>[10]</sup>。晶粒的尺寸随着温度的升高基本不变,主 要由于合金化的 Ir-20Rh 合金是以置换固溶体的形 式存,热等静压时铑原子也抑制了铱晶粒间的相互 扩散,从而阻碍了铱晶粒的长大,同时1100℃低于 Ir-20Rh 合金的再结晶温度,所以晶粒长大不明显。 随着温度的增加合金内部的孔隙减少,主要是因为 随着温度的增加由于粉末的烧结作用增强增快,小 的孔隙基本消失。随着热等静压温度的升高, Ir-20Rh 合金内部的孔隙也就越少, 孔洞的尺寸也越 小, Ir-20Rh 合金的致密度也就会越高。

在 1300℃的相同温度条件下(如图 2(d)~(f)),随 着压力的增加合金内部孔隙的数量逐渐减小,但孔 洞的尺寸为 10 µm 左右。随着压力的增加晶界处的 孔隙很难再有所大幅度的减小,合金的致密度变化 量不大。这一结果与图 2(b)~(d)相比较,温度对合 金致密度的影响大于压力。

通过对图 2 的观察,可以看出孔隙的形成是由 4 个形状近似于球型的粒子形成四面体,四面体内 部会出现了一个孔隙<sup>[11]</sup>,该特征是粉末之间由于烧 结作用而形成的烧结颈和孔隙,因此等静压压力和 温度对烧结具有显著影响。孔隙率可以通过计算金 相图片中空隙所占总的面积和整个金相图片面积之 比来得到。表1为计算后得出的5组试样的孔隙率。 同时可以得出合金所占总面积算得一个小区域的合 金致密度。

### 表1 热等静压实验后样品的孔隙率

Tab.1 The porosity of samples after HIP

No.	温度/℃	压力/MPa	时间/h	孔隙率/%	致密度/%
1#	1100	140	2	10.9	89.1
2#	1200	140	2	5.6	94.4
3#	1300	140	2	1.5	98.5
4#	1300	120	2	2.8	97.2
5#	1300	100	2	4.1	95.9

从表1中可以看到,在相同的压力140 MPa条件下(如1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>样品),1<sup>#</sup>样品在1100℃时合金的 孔隙率为10.9%,合金致密度较低。当温度为1200℃ 样品2<sup>#</sup>的孔隙率为5.6%,致密度为94.4%。当温度 为1300℃时样品3<sup>#</sup>的孔隙率为1.5%,合金致密度 为98.5%。样品3<sup>#</sup>的孔隙率比样品1<sup>#</sup>减小了近7倍, 致密度增加了9.4%。随着温度的增加孔隙率和致密 度升高幅度较大。

在相同的温度1300℃条件下(如3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>样品), 当压力为100 MPa时Ir-20Rh合金的孔隙率为4.1%, 合金致密度为95.9%。当压力升高到140 MPa时, 对比100 MPa时,孔隙率减小2.6%,合金致密度增 加2.6%。孔隙率和致密度的值随着压力的升高变化 量不大,进一步说明热等静压温度对合金致密度的 影响大于压力,这一结果与图2中分析得出结果相 一致。根据国内外对铱合金的研究,当铱合金的致 密度达到95%时就满足应用件的基本要求<sup>[12]</sup>。本实 验中,热等静压温度1300℃时,合金的致密度均可 达到这一要求。

2.2 压力和温度对 Ir-20Rh 合金热等静压致密度的 影响

表1中统计的孔隙率表示了合金微观区域内的 致密度。为了更好的体现铱铑合金的综合质量,采 用排水法测量了不同样品的密度,如表2所列。

#### 表 2 热等静压实验前后样品的密度

Tab.2 The density of samples after HIP

N.	泪亩∥∽	压力/MPa	HIP 后	HIP 后
INO.	価度/し		密度/(g/cm3)	致密度/%
1#	1100	140	16.9	87.6
2#	1200	140	17.8	92.2
3#	1300	140	18.5	95.9
4#	1300	120	18.3	94.8
5#	1300	100	18.0	93.3

以实际密度与理论密度的比值作为致密度评价 材料的宏观质量(Ir-20Rh 合金的理论密度为 19.3 g/cm<sup>3</sup>)。由表 2 可知,热等静压后 5 组试样的密度 均大于热等静压坯料的密度(16.6 g/cm<sup>3</sup>)。在 140 MPa 的相同压力条件下(样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>),温度从 1100℃ 升高至 1300℃,样品的致密度由 87.6%升高至 95.9%。温度每升高 100℃致密度增加 3%以上。由 于 Ir-20Rh 合金随着温度的升高其合金的强度会有 所下降,但在 140 MPa 的压力下 Ir-20Rh 合金内部 的孔洞会大幅度减小,使得合金的强度会比之前增 强很多<sup>[13]</sup>,所以合金的致密度会大幅度增加。

在 1300℃的相同温度条件下(样品 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>), 压力从 100 MPa 升至 140 MPa,从表 2 中可以得出, 压力每升高 20 MPa 致密度变化 1%左右。由于 Ir-20Rh 合金在热等静压的过程中所受的应力条件 要满足 Ir-20Rh 合金粉末塑性变形的临界应力条件 才能产生塑性变形。并且合金内部的孔洞尺寸大小 不一导致 Ir-20Rh 合金所受的应力分布不均匀,应 力较为集中的地方孔隙将会减少。这些因素使得 Ir-20Rh 合金的致密度升高<sup>[14]</sup>。随着变形的进一步 加剧,塑性变形的难度也逐渐增加,最终导致压力 持续增加后致密度的变化幅度减小。

从表1和表2中可知,微观的孔隙观察和宏观的密度测量得出的致密度随温度和压力的变化规律一致。热等静压温度对合金致密度的影响大于压力。 表明温度对粉末的烧结作用是材料致密化的主导因素。当热等静压的压力为140 MPa、温度为1300℃时合金的致密度在5组工艺参数中最大。

# 2.3 压力和温度对 Ir-20Rh 合金热等静压合金硬度 的影响

表3为5组试样热等静压加工后测得的Ir-20Rh 合金的维氏硬度值(HV0.2)。

### 表 3 热等静压实验后样品的室温维氏硬度

Tab.3 The Vickers hardness of samples after HIP

No.	温度/℃	压力/MPa	时间/h	HV0.2
1#	1100	140	2	164.5
2#	1200	140	2	194.2
3#	1300	140	2	218.0
4#	1300	120	2	207.3
5#	1300	100	2	195.0

由表 3 可知,在 140 MPa 的相同压力条件下(样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>),1<sup>#</sup>样品的维氏硬度为 164.5,随着温度的升高合金的室温维氏硬度也会随之增加,3<sup>#</sup>样品的维氏硬度为 218.0。温度每升高 100℃合金的维氏硬度值增加 23 以上。

在 1300℃的相同温度条件下(样品 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>), 当压力为 100 MPa 时合金的维氏硬度为 195.0,随 着压力的增加合金的室温维氏硬度也会增加。当压 力为 140 MPa 时合金的维氏硬度为 218.0。压力每 升高 20 MPa 合金的维氏硬度值增加 10 以上。此条 件下得出的结果和相同压力下(如样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>) 得出的结果进行对比可知,提高热等静压温度合金 硬度的提升更为明显。

压力为 140 MPa、温度为 1300℃时合金的维氏 硬度在 5 组工艺参数中最大。当合金内部存在大量 孔隙时,压头就会比较容易压进 Ir-20Rh 合金内部, 维氏硬度就会偏低<sup>[15]</sup>。因此,铱铑合金硬度与致密 度之间的联系较为紧密。通过以上的分析得出的结 果,热等静压的压力和温度对维氏硬度的变化规律 和表 2 中致密度的变化规律相一致。

## 3 结论

合金内部的孔隙率随着热等静压温度和压力的升高而减小,温度对孔隙率的影响大于压力。

 2) 当等静压为 140 MPa、温度为 1300℃时合 金的致密度最高,可达到理论密度的 95.0%。

3) 热等静压温度和压力对合金维氏硬度的影响和材料致密度变化规律一致。140 MPa/1300℃/2 h 下铱铑合金硬度最高为 218.0HV0.2。

4) 对粉末法制备 Ir-20Rh 合金热等静压温度 1300℃,压力 140 MPa,时间 2 h 为较好工艺参数。

### 参考文献:

- [1] 贵金属材料加工手册编写组.贵金属材料加工手册[M].
  北京:冶金工业出版社,1978:190-207.
- [2] 魏燕,陈力,蔡宏中,等. 铱及铱铑合金的高温氧化性 能研究[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 16-22.
- [3] 朱利安,杨盛良,白书欣,等. 铱及其合金的加工及应 用[J]. 贵金属,2009,30(4):58-62.
- [4] EKLUND A, AHLFORS M. Heat treatment of PM parts by hot isostatic pressing[J]. Metal powder, 2018, 72(3): 163-169.
- [5] 吕德龙. 热等静压技术[J]. 新技术新工艺 军工民品科

技信, 2006(12): 75.

- [6] 潘新东,魏燕,蔡宏中,等.基于第一性原理计算 Rh 含量对 Ir-Rh 合金力学性能的影响[J].物理学报,2016, 65(15):156201.
- [7] 廖喜平,谢其军,胡成亮,等. 304 奥氏体不锈钢热变
  形行为及热加工图[J].锻压技术,2017,42(12):
  150-156.
- [8] 李玉敏.不锈钢粉末热等静压成形模拟与包套设计研究[D].山东:山东大学,2015.
- [9] 黄显芝, 詹浩, 张心红, 等. 铝合金隔热型材用聚酰胺
  隔热条密度的测定[J]. 理化检验:物理分册, 2012(9):
  601.
- [10] 韦青,李治平,白瑞婷,等.微观孔隙结构对致密砂岩 渗吸影响的试验研究[J].天然气工业,2007(3):46-48.
- [11] GYENIS J, BLICKLE T, HAJDU R. Mathematical model for the calculation of internal granule porosity[J]. Powder technology, 1982, 33(2): 257-263.
- [12] 李增峰, 张晗亮, 汤慧萍, 等. 一种高密度铱合金坯的 制备方法: CN101831568A[P]. 2010-09-15.
- [13] 张正富,黄莉玲,郭圣达,等. 粗晶硬质合金强度和致密 度影响因素的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010(23): 1.
- [14] 方琴. 超细 WC-TiC-Co 硬质合金烧结工艺及组织性能 研究[D]. 成都: 西华大学, 2009.
- [15] GOOCH J W. Vickers hardness[M]. USA: Encyclopedic Dictionary of Polymers, 2011: 793.