

Zr、Y 元素对 Pt-10Rh 合金性能的影响研究

卫乾琦, 高勤琴, 魏 燕, 袁晓虹, 蔡宏中, 陈 力, 王 献, 胡昌义*

(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: 在 Pt-10Rh 合金中添加少量的 Zr、Y 元素, 利用真空充氩电弧熔炼方法制备了 Pt-10Rh-0.5Zr 合金及 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金。研究了合金的相结构、室温与高温力学性能以及高温抗氧化性能, 观察分析了合金高温氧化及高温断口的形貌组织结构。结果表明, 合金形成了由铂铑固溶体基体相与少量的金属间化合物相构成的组织结构; 添加少量的 Zr、Y 元素大幅提高了 Pt-10Rh 合金的力学性能, 同时 Y 元素还显著改善了 Pt-10Rh-0.5Zr 合金的高温塑性和抗氧化性能。

关键词: 铂铑合金; 铪; 钇; 力学性能; 高温氧化

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)04-0001-05

Effects of Zr and Y elements on the performance of Pt-10Rh alloy

WEI Qian-qi, GAO Qin-qin, WEI Yan, YUAN Xiao-hong,
CAI Hong-zhong, CHEN Li, WANG Xian, HU Chang-yi*

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: A small amount of Zr and Y were added to Pt-10Rh alloy, and then vacuum argon filled arc melting was used to prepare Pt-10Rh-0.5Zr and Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y alloy. For the alloys, the phase structure, high temperature oxidation resistance and mechanical properties both at room temperature and high temperature were tested. The microstructure after high temperature oxidation and the fracture morphology were also observed. The results show that the structure of the alloys is composed of a platinum rhodium solid solution matrix and a small amount of intermetallic compounds. Zr, Y additions significantly improve the mechanical properties of Pt-10Rh alloy, meanwhile Y can greatly enhance the high temperature plasticity and oxidation resistance of Pt-10Rh-0.5Zr alloy.

Key words: Pt-Rh alloy; zirconium; yttrium; mechanical performance; high temperature oxidation

近年来, 国际航天技术的飞速发展, 对抗氧化、耐腐蚀的高温结构材料提出了更高的要求。目前, 国内外姿轨控航天发动机主要使用铌钨合金-硅化物涂层材料体系, 工作温度不超过 1300℃^[1]。航天发动机的工作温度限制了燃料的燃烧效率, 工作温度的提高可以使燃料利用效率大大提高, 节省了航天飞行器的载重量, 从而带来巨大的经济效益^[2-4]。因此在航天及其他高技术领域, 急需开展具有更高

使用温度的高性能新型高温结构材料的研发。

铂基合金具备高熔点、强抗氧化耐腐蚀性能以及优异的力学性能, 已经成为航天领域内不可或缺的高温结构材料^[5]。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^[6-7]。目前的研究中已经开发了多种成熟的铂铑合金体系, 但其高温性能仍不能完全满足航天高温结构材

收稿日期: 2022-04-26

基金项目: 云南省基础研究计划重点项目(2019FA048); 国家自然科学基金(52161005); 云南省重大科技专项(202002AB080001-1)

第一作者: 卫乾琦, 男, 硕士研究生。研究方向: 贵金属合金材料。E-mail: 947441332@qq.com

*通信作者: 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

料的要求。

现有的研究表明,加入微量的稀土元素可以有效改善铂基合金的性能^[8]。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^[9-11]。本文通过在 Pt-10Rh 合金中添加少量的 Zr 和 Y 元素,制备 Pt-10Rh-0.5Zr 和 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金,研究 Zr、Y 元素对铂铑合金的室温、高温力学性能和抗氧化性能的影响,为研发具备优异性能的新型铂基高温结构材料提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

按照 Pt-10Rh-0.5Zr 和 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 的名义成分(质量百分比)配制合金,所使用的 4 种金属原材料纯度均在 99.9%(质量百分数,下同)以上。超声清洗后采用真空充氩电弧熔炼设备进行熔炼,选用水冷铜坩埚。为充分保证合金成分均匀,每次熔炼完成后取出翻面,熔炼过程需反复进行 3~4 次。

将熔炼后的合金锭置于真空热处理炉中进行均匀化热处理,真空度高于 10^{-3} Pa,热处理温度为 1200℃,时间 2 h。采用热轧工艺进行加工。通过直径 300 mm 的二辊轧机在 1100℃开始热轧,道次变形量为 11%~15%,轧制到 2 mm 厚度,然后在工作辊直径 30 mm 的四辊轧机上一直轧到成品厚度 1.5 mm,用剪边机将材料剪至成品的宽度和长度规格,终轧温度 800℃。

轧制完成后进行去应力退火,退火温度设为 1000℃,时间 15 min。最后通过酸洗或打磨等手段进行样品表面处理,减少材料表面杂质和缺陷。

1.2 实验方法及仪器

使用 BMW-3000 型电火花线切割机制备 5 mm×5 mm×1.5 mm 的合金片材进行抗氧化性能测试。将切割好的合金样品打磨清洗后放置于高通量氧化炉中进行恒温氧化实验,氧化气氛为静态空气,氧化温度为 1600℃,氧化时间为 5~25 h。利用高精度天平测量合金氧化前后的质量变化,并计算单位面积合金的失重。

使用线切割设备将退火态铂合金片材切割成所需的拉伸件形状,拉伸件尺寸如图 1 所示,样品厚度为 1.5 mm。利用 TSC304B 型高温拉伸机对合金样品进行高温拉伸实验。采用日立 S-3400 扫描电镜对断口的微观组织形貌进行观察。

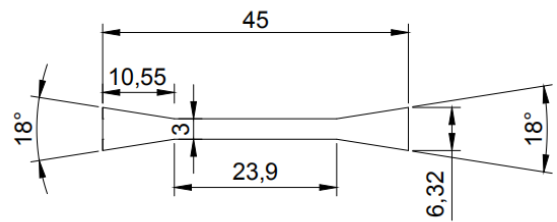


图 1 合金拉伸样品尺寸

Fig 1 The tensile sample size of the alloy

2 结果与讨论

2.1 合金的相结构及室温力学性能

Pt-10Rh-0.5Zr 及 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金材料中各元素实际成分如表 1 所示。由表 1 可见,合金的名义成分含量与实际含量均出现了一定程度的偏差,但偏离幅度很小,可以满足实验对样品化学成分的要求。

表 1 合金样品具体成分检测

Tab.1 Specific composition detection of the alloy samples /%

合金名称	$\omega(\text{Pt})$	$\omega(\text{Rh})$	$\omega(\text{Zr})$	$\omega(\text{Y})$
Pt-10Rh-0.5Zr	余量	10.86	0.50	—
Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y	余量	10.14	0.48	0.19

两个样品的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可见, Pt-10Rh-0.5Zr 合金样品内存在的基体相为铂铑固溶体相(Pt, Rh), 增强相为 Rh_3Zr ; Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金样品内的基体相同样为铂铑固溶体相(Pt, Rh), 增强相为 Rh_3Zr 和 Pt_3Y 。在 X 射线衍射过程中, 衍射峰的强度与合金材料内的物相之间有着非常紧密的联系, 且相含量越高, 衍射峰强度越高。铂铑固溶体相(Pt, Rh)在合金中大量存在, 因此衍射峰强度较高; Rh_3Zr 、 Pt_3Y 等沉淀强化相含量相对较低, 因此衍射峰强度较低。增强相以 L_{12} 结构存在, 对合金材料力学性能的改善具有十分明显的作用。与 Pt-10Rh-0.5Zr 合金相比, Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金不仅存在 Rh_3Zr 增强相强化, 同时还增加了 Pt_3Y 沉淀强化相, 强化机制更加复杂。

表 2 列出了两种合金样品的密度和室温力学性能。将合金材料的实际密度与其理论密度进行对比, 即可得到合金的相对密度。Pt-10Rh-0.5Zr 和 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金的理论密度分别为 19.781 和

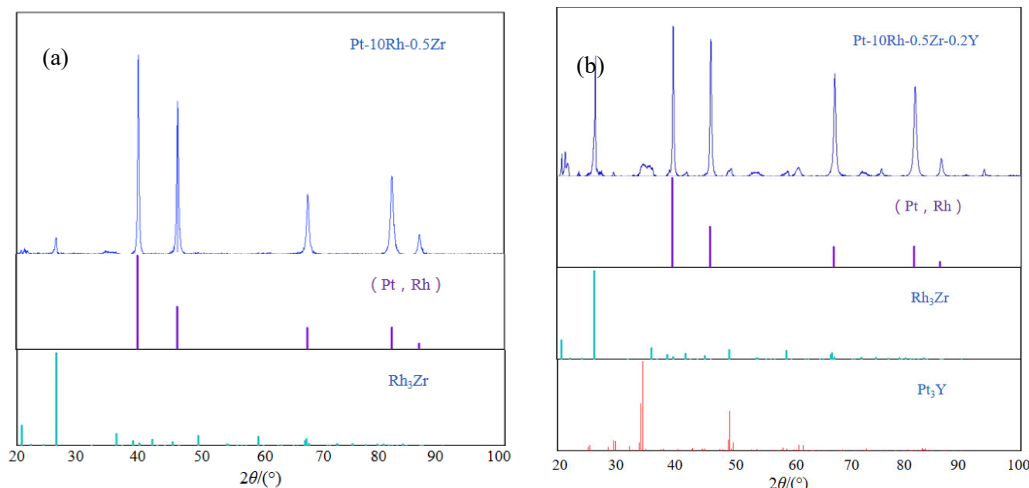


图 2 Pt-10Rh-0.5Zr (a)和 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y (b)样品的 XRD 分析结果

Fig.2 X-ray diffraction analysis results of Pt-10Rh-0.5Zr (a) and Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y (b) samples

表 2 合金样品室温力学性能

Tab.2 Mechanical properties of the alloy samples at room temperature

合金名称	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	HV	R_m/MPa	$\delta/\%$
Pt-10Rh-0.5Zr	19.736	154.7	465.0	46.9
Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y	19.627	163.0	510.7	44.7

19.652 g/cm³, 通过计算得到两种合金材料相对密度分别为 99.77%和 99.87%, 相对密度均超过 99.50%, 合金的致密度较高; 经查询文献[7], Pt-10Rh 在室温下硬度(HV)为 90, 强度(R_m)为 310 MPa, 可以发现, 在相同状态(退火态)下, Pt-10Rh-0.5Zr 合金的硬度和强度较 Pt-10Rh 二元合金分别提升了 71.9%和 50.0%, Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金的硬度和强度分别提升了 81.1%和 64.7%, Zr、Y 合金元素对铂基合金的强化效果较为显著。

2.2 1600°C高温抗氧化性能

图 3 为两种合金在 1600°C下氧化质量变化与时间的关系曲线图。由图 3 可见, 两种合金的氧化失重均随氧化时间的延长而增加。与其他大多数贱金属氧化后增重的结果相反, 铂基合金高温氧化后通常会出现失重的情况。这是因为一方面 Pt 氧化后形成 PtO₂ 薄膜增加了合金的重量, 另一方面 PtO₂ 在高温下挥发降低了合金的重量, 当挥发速率大于氧化速率时, 合金氧化后材料的重量会降低。从图 3 中还可以发现, 实验条件相同时, Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金样品的氧化失重低于 Pt-10Rh-0.5Zr 合金样品。在高温大气条件下, Zr 和 Y 易被氧化形成

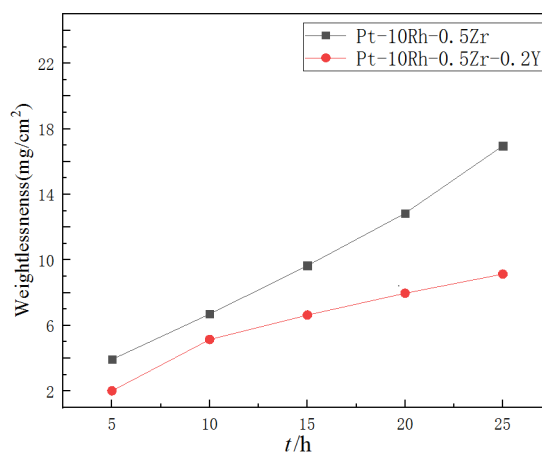


图 3 合金样品 1600°C下氧化质量变化与时间的关系

Fig.3 The changes of the weight of the alloy samples with oxidation time at 1600°C

ZrO₂ 和 Y₂O₃, 这两种氧化物均很难发生挥发, 因此添加 Y 元素会降低样品单位面积的氧化失重。随着实验时间的增加, Pt-10Rh-0.5Zr 合金样品单位面积的失重急剧增加, 而 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金的失重增加趋势较为缓慢。

为了研究 Zr、Y 元素对 Pt-10Rh 合金抗氧化性能的影响, 对 Pt-10Rh-0.5Zr 和 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金在 1600°C氧化 20 h 后的样品进行了表面微观形貌观察, 如图 4 所示。可以看出氧化物颗粒主要分布在晶界处, 晶粒内部也有少量分布, 少量的氧化物颗粒脱落形成孔洞。对比图 4 (b)与(d)还可以发现, 添加 Y 元素后合金表面的氧化物颗粒尺寸明显增大。

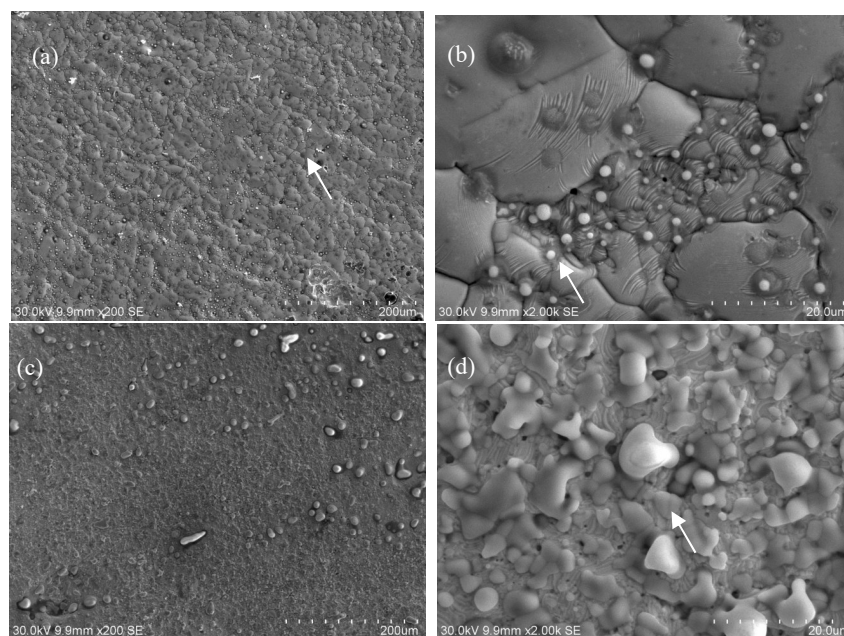


图 4 Pt-10Rh-0.5Zr (a/b)和 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y (c/d)1600°C高温氧化 20 h 的表面形貌

Fig.4 Morphology of Pt-10Rh-0.5Zr (a-b) and Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y (c-d) oxidized at 1600°C for 20 h

为进一步确定样品表面氧化物颗粒的具体成分及构成,对图 4 中的表面氧化物颗粒(如图中箭头所示)进行了 EDS 能谱分析,结果如表 3 所列。其中 Pt、Rh 的成分含量均低于合金的名义成分,这是由于氧化过程中, Pt 元素和 Rh 元素均可以发生一定程度的挥发。而 Zr 元素氧化后形成的 ZrO_2 相对较稳定, Y 元素氧化形成的 Y_2O_3 , 且偏聚形成氧化物颗粒。因此,尽管只添加了少量的 Zr 和 Y 元素,氧化物颗粒中 Zr、Y 的含量亦能达到 20%和 30%左右。

表 3 氧化物颗粒能谱分析

合金名称	$\omega(\text{Pt})$	$\omega(\text{Rh})$	$\omega(\text{Zr})$	$\omega(\text{Y})$	$\omega(\text{O})$
Pt-10Rh-0.5Zr	48.98	2.21	23.6	-	25.21
Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y	27.21	0	18.02	34.54	20.23

2.3 1500°C高温力学性能

表 4 列出了两种合金在 1500°C下的高温拉伸实验结果。由表 4 可以发现,两种合金的高温抗拉强度非常接近,但 Y 元素的添加显著改善了合金材料的塑性,表明 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金具备了更为优良的高温综合力学性能。吴保安等^[12]人的研究发现,对 Pt-10Rh 合金中的 Zr 元素进行弥散强化后,复合材料的抗拉强度提高了 43.18%,屈服强度提高 47.6%,但延伸率却下降了 39.7%。通过添加少量 Zr 元素对铂基合金进行强化,通常

表 4 1500°C高温拉伸测试结果

Tab.4 Results of the tensile test at 1500°C

合金名称	抗拉强度/MPa	延伸率/%
Pt-10Rh-0.5Zr	26.94	21.4
Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y	26.86	44.3

伴随着材料塑性的降低,脆性增加。

图 5 为 Pt-10Rh-0.5Zr 和 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 两种合金高温拉伸断口的宏观及微观形貌。由图 5 可以看出,合金断口处极不平整,高低起伏大且出现了缩颈现象,具有明显的塑性变形特征。断口处的微观形貌整体为冰糖状,呈现出解理断裂的特征,裂纹传播途径为沿晶界与穿晶断裂共存。对比图 4(b)与(d)发现, Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金样品断口处的晶粒尺寸明显小于 Pt-10Rh-0.5Zr 合金,这表明添加少量的稀土元素 Y 起到了细化晶粒的作用,有效增强了材料的塑性和韧性。

3 结论

1) Pt-10Rh-0.5Zr 和 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金的基体相均为铂铑固溶体(Pt, Rh),两种合金中形成的金属间化合物增强相分别为 Rh_3Zr 及 Rh_3Zr 和 Pt_3Y 。

2) 少量的 Zr、Y 元素对 Pt-10Rh 合金的室温力学性能提升效果非常显著。与 Pt-10Rh 二元合金相比, Pt-10Rh-0.5Zr 和 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合

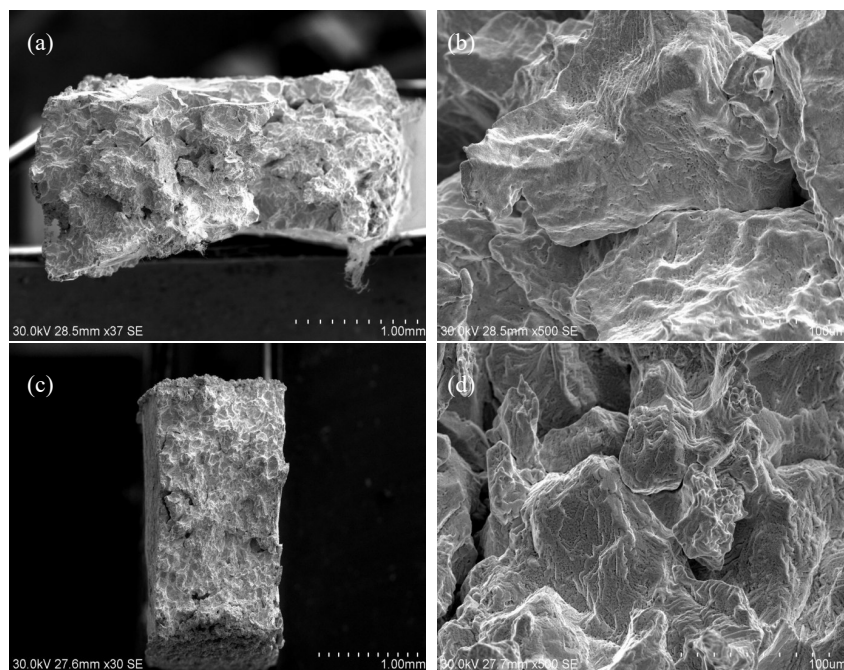


图5 Pt-10Rh-0.5Zr (a/b)和 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y (c/d) 1500°C高温拉伸断口形貌

Fig.5 The tensile fracture morphology of Pt-10Rh-0.5Zr (a/b) and Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y (c/d) at 1500°C

金的室温强度分别提升了 50.0%和 64.7%。

3) Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 合金的抗氧化性能优于 Pt-10Rh-0.5Zr 合金。Y 元素氧化形成的 Y_2O_3 抵消了一部分 PtO_2 挥发失去的重量,氧化后的两种合金样品表面颗粒物主要由 ZrO_2 和 Y_2O_3 组成。

4) Pt-10Rh-0.5Zr 和 Pt-10Rh-0.5Zr-0.2Y 两种合金 1500°C 的高温拉伸强度相近,但后者的延伸率远大于前者,表明添加 Y 元素极大的改善了材料的塑性及韧性。两种合金样品拉伸断口的微观形貌均呈现解理断裂的特征,裂纹传播途径为沿晶界与穿晶断裂共存。

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] 魏燕, 陈家林, 胡昌义, 等. 贵金属高温材料的研究及应用进展[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 122-126.
WEI Y, CHEN J L, HU C Y, et al. Research development of precious metals for ultra-high temperature applications[J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 122-126.
- [6] 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.
NING Y T. High temperature solid solution strengthening alloys based on platinum group metals[J]. Precious Metals, 2009, 30(2): 51-56.
- [7] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [8] 李旭铭, 胡昌义, 魏燕, 等. 含稀土铂基合金的性能研究进展[J]. 贵金属, 2019, 40(S1): 44-51.
LI X M, HU C Y, WEI Y, et al. Research progress on properties of rare earth-containing platinum-based alloys [J]. Precious Metals, 2019, 40(S1): 44-51.
- [9] 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.
XU C F, GU Z F, LIN Y Y, et al. Progress of application and research of rare-earths-platinum materials[J]. Metallic Functional Materials, 2009, 16(1): 45-48.