

贵金属高温结构材料的强化及应用

胡昌义, 魏燕*, 袁晓虹, 蔡宏中, 陈力, 王献

(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, 云南省贵金属新材料控股集团有限公司, 昆明 650106)

摘要: 铂族金属具有高熔点、高温抗氧化性、高的抗腐蚀性能及较高的高温强度等一系列性能特点, 作为高温抗氧化耐腐蚀结构材料具有重要应用。基于对 50 余篇文献的分析, 综述了铂族金属高温结构材料的强化机制及应用研究进展, 并对未来铂族金属高温结构的研究方向进行了展望。

关键词: 铂族金属; 高温材料; 结构材料; 强化; 应用

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)01-0070-09

Strengthening mechanism and application of precious metals high temperature structural materials

HU Chang-yi, WEI Yan*, YUAN Xiao-hong, CAI Hong-zhong, CHEN Li, WANG Xian

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

Kunming Institute of Precious Metals, Sino-Precious Metals Holding Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Platinum group metals have important applications in high temperature structural material because of their high melting points, high temperature oxidation resistance and corrosion resistance, and high temperature strength properties. Based on the analysis of more than 50 references, the strengthening mechanism and application research progress of platinum group metal high-temperature structure materials were reviewed. Finally, the future research direction of platinum group metals high-temperature structure materials was proposed.

Key words: platinum group metals; high temperature material; structural material; strength; application

传统意义上的高温合金是指镍基、铁基、钴基和钛基及其金属间化合物等贱金属高温结构材料, 主要应用于航空发动机、工业燃气轮机涡轮叶片等高温部件以及现代工业和高新技术领域得到广泛应用。由于合金熔点的限制, 贱金属高温合金的使用温度一般不超过 1100°C。航天领域使用的高温材料的工作温度一般在 1300°C 以上, 贱金属高温合金难以满足要求。目前, 航天上使用的高温材料主要是难熔金属合金, 如铌钨合金和铌钼合金等。虽然难熔金属具有超过 2000°C 的熔点, 但由于其抗氧化能力较差, 必须要有涂层保护, 如硅化物涂层等。由于涂层性能的限制, 难熔金属/硅化物涂层材料体系的工作温度一般不超过 1400°C。铂族金属, 尤其是

Pt 和 Ir, 熔点比镍、铁或钴高, 化学稳定性好, 且具有优良的高温力学性能、抗氧化及耐腐蚀性能, 高温使用时一般无须涂层保护, 成为很多特殊应用环境中不可缺少的材料, 如实验分析及晶体生长用器皿材料、制备优质玻璃和玻璃纤维的坩埚与漏板材料、航天发动机喷管及核燃料包封材料等。贵金属高温材料品种繁多, 以使用的金属类型分为 Pt 基合金及金属间化合物、Ir 及 Ir 基合金、Ru 化合物等。以合金的结构类型有固溶强化型合金、沉淀强化型合金、弥散强化型复合材料及铂族金属化合物等^[1-2]。本文对贵金属高温结构材料的强化及应用的相关进展进行综合评述。

收稿日期: 2020-07-22

基金项目: 云南省应用基础重点项目(2019FA048)、云南省重大科技专项(2018ZE001, 2019ZE001, 202002AB080001)

第一作者: 胡昌义, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 贵金属材料。E-mail: hcy@ipm.com.cn

*通讯作者: 魏燕, 女, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属高温合金。Email: weiyanyan@ipm.com.cn

1 贵金属高温材料的强化

大部分情况下, 贵金属作为功能材料使用, 对强度等力学性能的要求并不是很高。但作为高温结构材料应用, 纯贵金属的高温强度和抗蠕变等性能不足以满足使用要求, 一般需要进行强化。研究者对铂的强化理论和机制进行了长期的研究, 包括固溶强化、形变强化、晶界强化、第二相强化及金属间化合物强化等理论与技术, 开发形成了多种强化的贵金属高温材料, 并获得了广泛的应用。

1.1 固溶强化

1.1.1 铂的固溶强化

高温下, Ru、Ir、Rh 具有比 Pt、Pd 更高的抗拉强度, 尤其是 Ir 的高温持久强度和蠕变断裂强度远高于 Pt-Rh 合金, 使 Ru、Ir、Rh、Pd 等铂族金属成为主要的固溶强化元素^[3]。铂族金属高温合金最重要的性能是抗高温蠕变特性, 从强化机理而言, 凡能降低合金堆垛层错能的合金元素均可减小合金的高温蠕变速率。根据堆垛层错能与蠕变速率的关系判断, Ru、Ir 对 Pt 的固溶强化作用最大, Rh 次之, Pd 的作用最小^[4]。目前研究最多的铂基固溶体合金, 主要包括 Pt-Rh、Pt-Ir、Pt-Ru、Pt-Ni、Pt-W 等二元合金, Pt-Pd-Rh、Pt-Rh-Ru 等三元合金^[5]。实际工业应用中, 不仅要求基体元素具有好的高温力学和热学稳定性, 也要求溶质元素具有良好的高温稳定性。Pt-Rh 合金性能最稳定, 应用也最广泛, 如 Pt-5Rh、Pt-7Rh、Pt-10Rh、Pt-20Rh、Pt-25Rh、Pt-30Rh 和 Pt-40Rh 合金。综合考量各种牌号合金的性能, 1500℃以下高温氧化环境中的工业应用, Pt-Rh 基合金仍是高温结构材料的首选。Pt-Ir 合金的高温稳定性次于 Pt-Rh 合金, 但其高温持久强度、蠕变寿命和蠕变速率均优于 Pt-Rh 合金, 在中性或还原性气氛中或在更高温度的短时应用中, 也可以作为备选材料。研究发现, 原子半径与溶剂 Pt 相差较大的元素如 Zr、Hf 等, 或溶质熔点较高的元素如 Re、W、Mo 等, 均对 Pt 有很高的固溶强化作用, 提高合金的持久强度, 降低蠕变速率。Zr、Hf 不仅有高的固溶强化效应, 且在高温氧化气氛中 Zr、Hf 元素因内氧化生成的氧化物沿着晶界析出, 阻碍位错攀移, 进一步提升合金的高温力学性能。

1.1.2 Ir 的固溶强化

Ir 的熔点高达 2443℃, 是一种重要的贵金属高温材料, 是唯一可以在氧化气氛中使用到 2000℃而

不严重损失的金属^[6]。Ir 具有面心立方晶体结构, 却没有像常规面心立方结构金属一样具有较好的室温塑性和加工性能, 是典型的脆性材料。人们对 Ir 金属奇异的力学行为进行了大量的研究, 但至今还没有对 Ir 的脆性行为给出科学合理的解释^[7]。Ir 的室温脆性和高温软化性大大限制了其开发应用, 研究 Ir 合金的强化增韧新技术, 开发新型高性能超高温 Ir 合金已成为近几十年来国内外高温结构材料研究的重点和热点之一^[8]。

添加合金元素, 是改善 Ir 的室温塑性一条主要途径。1970 年代, 针对航天飞行器核燃料发电机包壳材料的应用需求, Liu 等^[9-10]研究开发了 Ir-0.3W 合金(DOP-26 合金), 少量的 W 在合金中主要起固溶强化的作用, 并改善 Ir 合金的热加工性能和焊接性能。在 DOP-26 合金的基础上, 大量的研究集中在一些微量元素(如 Ce、P、Si、Lu、Y 等)对 Ir-0.3W 合金组织结构和高温性能的影响方面, 但这些合金元素对合金性能的提高作用不大。当加入 10⁻⁶ 级的 Th 元素后, 发现 Th 偏聚于 Ir 晶界, 形成 Ir₅Th 相钉扎在晶界上, 细化了晶粒, 大幅提高了合金的抗拉强度和伸长率, 同时还改善了合金的高温抗氧化性^[11-12]。将原子百分比低于 4% 的 Zr、Hf 或低于 10% 的 Ta 添加到 Ir 中, 均可形成固溶体, 起到固溶强化 Ir 的作用^[13]。李增峰等^[14]通过加入质量百分数为 10% 的 W, 起到了固溶强化作用, 提高了 Ir 合金的强度和烧结密度。

1.2 沉淀强化

γ/γ' 型沉淀强化镍基超合金已获得成功应用, 近年人们致力于寻求具有类似结构特征但具有更高熔点的新一代合金。 γ 是具有 fcc 晶格的基体, γ' 是有序 fcc 晶格(L1₂)的沉淀相。铂族金属合金中存在大量 γ' 型 L1₂ 沉淀相, 这为发展 γ/γ' 型沉淀强化铂族金属“难熔超合金材料”奠定了基础^[15]。L1₂ 结构的铂族金属金属间化合物具有较高的熔点、优良的抗氧化及耐腐蚀性能, 具备了发展高性能热强材料的潜力。

铂族金属(如 Pt、Ir、Rh)能与 Al 及过渡金属(如 Zr、Hf、Nb、Ta 等)形成 fcc 结构的固溶体和 L1₂ 型有序金属间化合物 Pt₃X(X 为 Al 或过渡金属)。fcc 与 γ' 相形成理想的高温强化共格结构, 这与镍基高温合金的组织特征基本一致。对于这种与镍基高温合金组织特征基本一致的“铂族金属基高温合金”的研究主要集中于日本、南非、德国和英国等少数国家。1997 年起, 日本国立材料科学研究所先后对

Ir-M 及 Rh-M 二元系、Ir-Hf-Zr 三元系和 Ir-Nb-Ni-Al 四元系合金进行了研究^[16-18]。Ir 基合金在 1200°C 的高温强度是镍基高温合金的 16 倍,共格结构起到明显的强化效果;研究发现, Pt-Al、Pt-Hf 及 Pt-Zr 合金中 Pt 固溶体均能与 L1₂ 结构有序相平衡存在^[19]; Pt-Al 系合金具有更强的抗氧化性能, 2005 年以后, 研究重点集中到以 Pt₃Al(γ')为主要强化相的 Pt 基高温合金上, 合金体系从 Pt-Al-Cr 等三元系扩展到 Pt-Al-Cr-Ni 等四元系^[20-25]。多元合金化可提高 γ' 析出相的强化效果、热稳定性及基体的固溶强化作用。国内方面, 北京航空航天大学 Sha 等^[26-27]对 Ir-Hf-Nb 和 Ir-Nb-Si 等三元合金系中 L1₂ 型结构的 γ' 高温强化相的组成、形貌及强化机理进行了探索; 昆明贵金属所李明等^[28]对 Pt-Al、Ir-Al 合金涂层体系开展了研究。

1980 年代以来, 国内对 Pt-RE 和 Pt-Rh-RE(RE 为稀土元素)合金进行了系统的研究^[29-36]。贵金属与 RE 元素形成多种形式的金属间化合物及氧化物, 这些金属间化合物和氧化物颗粒弥散分布于 Pt 基体的晶内和晶界(图 1), 对 Pt 或 Pt-Rh 基体具有明显的组织细化及强化作用, 明显提高材料的高温强度和蠕变性能(图 2)。

稀土元素可以单独添加或 2 种稀土元素复合添加, 添加量(质量分数)一般控制在 0.1%~0.5% 范围内。在所添加的 10 种稀土元素中, 以添加 La 和 Ce 的综合效果最好。Pt-RE 和 Pt-Rh-RE 合金可以作为玻纤漏板使用, 可降低合金中 Rh 含量和合金成本。

探明第二相粒子的结构和性能是研究开发沉淀强化型 Pt 基合金的基础。目前, 关于铂族金属间化合物力学性能的实验测量很少有资料报道。Adjai^[37]、Pan^[38]和 Li^[39]等团队采用模拟计算方法对 Pt₃X 金属间化合物的电子结构、热动力学性质、抗氧化及力学性能进行了研究, 发现 Pt₃X(X=Al, Hf, Zr, Co, Y, Sc)的力学性能和各向异性主要源于 Pt 元素的 d 电子态和 X 元素的 d 电子态(或 p 电子态), Pt₃Hf 具有最高的模量(体积模量、剪切模量、杨氏模量)和硬度, 而 Pt₃Y 的值最低^[39]。

1.3 弥散强化

高温工程结构中使用的铂族金属材料, 长期在高温环境中工作发生再结晶及晶粒长大而软化, 强度降低并发生蠕变。1940 年代, 研究者们开始了弥散强化 Pt 的研究, 最初的研究目的是为了满足不同玻璃和玻纤工业的需要。随着弥散强化 Pt 材料的出现, 使铂族金属材料在高温领域的应用得到了扩展, 如

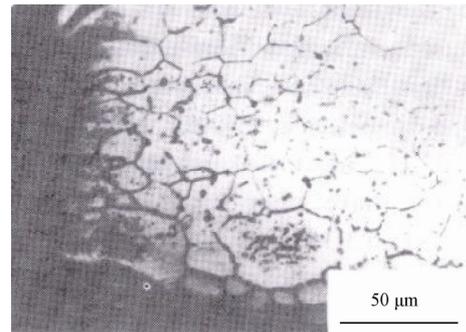


图 1 Pt-0.5Gd 合金的蠕变组织(1372°C)

Fig.1 Creep microstructure of Pt-0.5Gd^[31]

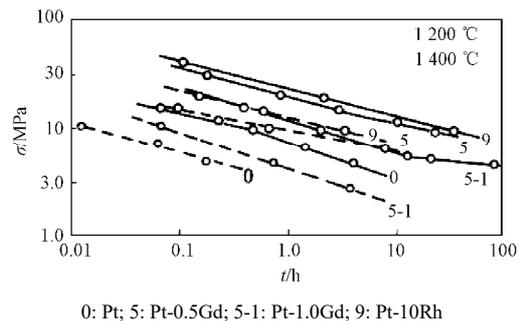


图 2 1200°C(实线)和 1400°C(虚线)时的应力-断裂曲线

Fig.2 Stress-rupture curves at 1200°C(solid line) and 1400°C(dashed line)^[31]

宇宙空间站用推进器材料等^[40]。铂族金属弥散强化是借助第二相微粒弥散分布于基体合金中而实现的, 强化相可以是碳化物、氧化物或金属间化合物。根据弥散强化合金理论, 弥散强化材料的屈服强度与第二相颗粒直径、颗粒间距及分布的均匀性等密切相关。当颗粒直径小于 1 μm、颗粒间距小于 10 μm 时, 能够获得最佳的力学性能; 此外, 第二相应具有高的高温稳定性, 且在基体中的溶解度及扩散速率要低。研究表明, 弥散的碳化物和氧化物是提高 Pt 及 Pt 基合金高温蠕变性能最有效的强化相。制备弥散强化 Pt 和 Pt 基合金的主要方法有喷射内氧化法、共沉淀法、热机械法和粉末冶金法等。

国际贵金属企业巨头, 如英国庄信万丰 (Johnson Matthey), 美国欧文斯玻璃纤维公司 (Owens Fiberglass)、恩格哈德 (Engelhard), 德国的德固赛 (Degussa)、贺利氏 (Heraeus), 以及日本的田中贵金属公司 (Tanaka) 等通过在 Pt、Pt-Rh 合金、Pt-Au 合金、Pt-Ir 合金等基体中添加如 Zr、Y、Al、Ca、Ti、Th、Hf 等, 开发了一系列弥散强化 Pt 材料^[41]。这些 Pt 材料主要以氧化物为弥散强化相, 不含 Rh 或低 Rh 含量, 其高温力学性能普遍高于同成分的 Pt 基合金。

碳化物弥散强化 Pt 基材料。庄信万丰公司于 1960 年代研制了以碳化物(如 TiC)为弥散强化相增强的 Pt 和 Pt-Rh 合金材料^[42]。采用粉末冶金技术,通过添加 0.04%~0.08%的细小 TiC 粒子获得稳定的高温组织和很高的高温强度,与此同时保持了 Pt 和 Pt-Rh 合金良好的延展性、加工性能及电学性能。

氧化物弥散强化 Pt 基材料。1970 年代初期,庄信万丰公司开发了以二氧化锆为弥散强化相的 Pt 合金(ZGSPt)^[43]。即在 99.9%的 Pt 中添加 0.1%的 Zr,随后采用内氧化方法使 Zr 氧化成 ZrO₂,稳定而细小弥散分布的 ZrO₂ 颗粒起到阻止晶界移动,稳定晶粒的作用,从而显著提高 Pt 材料的高温持久强度和抗蠕变性能。其持久强度约是纯 Pt 的 10 倍,甚至高于 Pt-40Rh 合金,同时保持了 Pt 的电学性能和加工成型性。1970 年代中期,该公司又研发了 ZGSPt-10Rh 材料,其高温持久强度比 ZGSPt 提高近 1 倍。将 Zr 的含量提高至 0.3%的 ZGSPt 和 ZGSPt-10Rh 材料,可在 1400°C~1600°C高温氧化条件下使用。1980 年代,随着贵金属 Rh 的价格暴涨,研究

重点是发展低 Rh 含量的弥散强化材料。先后研制成功 ZGSPt-5Rh 合金,以及对玻璃熔体无浸润的 ZGSPt-5Au 和 ZGSPt-10Rh-5Au 材料。

1980 年代,恩格哈德公司以 Y₂O₃ 为弥散强化相,开展了 Pt 及其合金的系统研究^[44],此类弥散强化材料称之为 ODSPt 或 ODSPtRh 等,一般采用粉末冶金成型技术制备。经 Y₂O₃ 弥散强化的 Pt 或 Pt-Rh 合金的高温性能得到显著改善,同时还提高了对熔融玻璃的润湿角。与 ZrO₂ 弥散强化材料一样,微量 Y₂O₃ 的加入并不影响基体材料的加工性能和导电性能。

1990 年代,德国贺利氏公司开发了含有适量 Zr、Y、Sc 和微量 Ca、Al、Mg 元素的合金^[45]。经氧化处理后形成以几种氧化物颗粒(Y₂O₃、Sc₂O₃ 和 ZrO₂ 三种氧化物中至少二种)弥散强化的 Pt 或 Pt 合金,简称 DPHPt 或 DPHPt 合金,如 DPHPt-10Rh、DPHPt-5Au 等,目前已获得应用的是 DPHPt 及 DPHPt-10Rh。ZGS、ODS 和 DPH 强化 Pt 材料与传统的 Pt 及 Pt 合金材料的性能见表 1 和图 3。

表 1 各种 Pt 材料的物理力学性能

Tab.1 Physical-mechanical behaviors of various platinum materials^[45]

性能	Pt	Pt-10Rh	Pt-20Rh	Pt-5Au	ZGSPt	ODSPt	ZGSPt-10Rh	ODSPt-10Rh
密度/g·cm ⁻³	21.45	19.99	19.70	21.33	21.38	21.38	19.80	19.56
熔点/°C	1770	1850	1900	1660	1770	1770	1850	1850
电阻率/Ω·cm	9.85	18.4	19.0	18.5	11.12	10.8	21.2	19.24
室温抗拉强度/N·mm ⁻²	125	300	400	345	236	200	354	340
室温延伸率/%	40	35	33	24	42	40	30	25
退火态硬度/HV	40	90	120	90	60	55	110	115
1250°C,100h 断裂应力/N·mm ⁻²	3.8	7.6	10	3.9	23	20	23	20
1450°C,100h 断裂应力/N·mm ⁻²	0.9	3.9	5.0	1.7	12	10	12	10
E 玻璃 1200°C平衡接触角/°	26	45	40	83	--	32	--	48

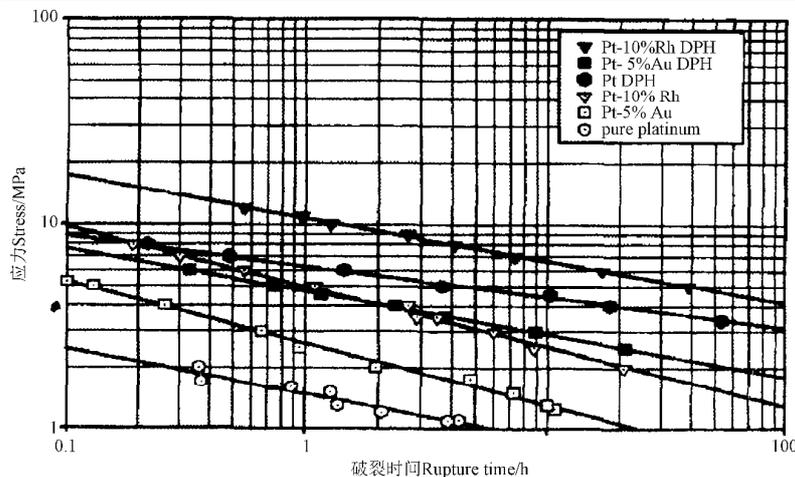


图 3 各种 Pt 材料在 1600°C时的应力-断裂强度

Fig.3 Stress-rupture strength of various platinum materials at 1600°C^[45]

弥散强化材料具有更高的应力-断裂强度,如 DPHPt 的应力-断裂强度甚至高于固溶强化的 Pt-10Rh 合金^[46]。

1980 年代以来,昆明贵金属研究所^[40,47]、重庆材料研究院^[48]等单位开展了弥散强化 Pt 材料的研究。相继研制成功以 ZrO₂ 颗粒稳定化的 Pt 和 Pt-Rh 合金,采用内氧化-热机械加工方法制备出含 Zr 0.X% 的弥散强化 Pt 材料,并获得了应用。

2 贵金属高温材料的应用

过去几十年,铂族金属合金材料,尤其是 Pt 基高温合金的应用主要集中于制造器皿材料、玻纤工业用漏板材料,展现了优异的高温力学、耐腐蚀及抗氧化性能,其工作温度范围为 1000°C~1500°C,应力 1~40 MPa,在大气中工作几个月至一年。随着弥散强化 Pt 和 Pt 合金材料的开发,高温强度进一步提升,基本满足玻纤工业的使用需求。近年来,国际上开始将 Pt 基高温合金应用于比上述工况更为恶劣的航天发动机喷管材料领域。

2.1 器皿材料

贵金属器皿材料主要采用 Pt、Pt 基合金、Pt 基复合材料及 Ir 制造。主要用于制作冶金、化工、生物、材料制造、分析与实验研究等领域使用的坩埚、漏板、舟碟、漏斗、刮勺、搅拌棒、烧杯、张力环、电极等耐高温及耐腐蚀的特殊部件或工具。

2.1.1 分析用 Pt 器皿及工具材料

从 1800 年开始,Pt 就作为实验坩埚等器皿用于化学分析和生产具有强腐蚀性的化学试剂。如:硫酸、硝酸、氢氟酸、碳酸盐、氢氧化物、过氧化钠等物质的蒸发;碳酸钠、硝酸、碱金属、碱土金属氯化物、碱式硫酸盐等的熔融;电化学定量分析及测定物体电导率的电极等。除纯 Pt 以外,化学分析用的坩埚还有 Pt-Rh、Pt-Ir 及 Pt-Au 合金,以及以难熔氧化物弥散强化的 Pt 和 Pt-Rh 复合材料等。Pt-Ir 合金常用于制作小尺寸器皿、微型坩埚、微型舟、微电极、刮勺及镊子等。至今它们作为实验室耐腐蚀器皿及工具仍在广泛应用。

2.1.2 晶体生长用器皿材料

目前,人工合成单晶用坩埚材料主要有 Pt、ZGSPt、Pt-Rh 合金和 Ir。Pt、ZGSPt 和 Pt-Rh 合金坩埚可在 1400°C~1800°C 长期使用,主要用于钨酸锂、钽酸锂、钼酸铅、铁氧体、锆酸铋等单晶的制备;Ir 坩埚可以在氧化气氛下使用到 2300°C,主要

用于高熔点氧化物单晶的生长控制,如钇铝石榴石、钷镱石榴石、红宝石、蓝宝石、钨酸盐、钛酸盐等。各种材料相比,ZGSPt 坩埚的寿命是 Pt 坩埚的 5~10 倍,可以替代 Pt 坩埚使用;Pt-Rh 合金的高温蠕变强度随 Rh 含量的增加而上升,但加工性能变差,常用的为低 Rh 含量的 Pt-10Rh 合金坩埚。Pt、ZGSPt 和 Pt-Rh 合金坩埚一般采用压力加工方法制备,Ir 坩埚可采用铸造、Ir 片焊接和粉末冶金等技术方法制备。

2.2 玻璃工业用贵金属材料

高级光学玻璃的生产过程及条件必须严格控制,首先需要选用对玻璃无污染的坩埚,要求熔融玻璃的容器材料必须具备高强度及强抗腐蚀性能。Pt 及 Pt 合金在直到 1500°C 的高温下不与熔融玻璃发生反应,成为生产各种玻璃制品不可或缺的坩埚材料和漏板材料。

2.2.1 Pt 基合金

固溶强化型 Pt 基合金(Pt-Rh)是传统的玻纤漏板及坩埚材料。该合金性能稳定,能够抗熔融玻璃浸蚀,也是唯一能在大气中 1600°C 高温下使用的合金材料。合金中 Rh 含量对其性能有重要影响,高 Rh 含量合金的高温强度较高,但加工较为困难。因此,在 1300°C 以下工作的坩埚或漏板一般选用 Rh 含量(质量分数)低于 20% 的合金;而对于在 1400°C 以上工作的坩埚或漏板,则宜选用 Rh 含量高于 2% 的 Pt-Rh 合金。为了降低合金的成本,常使用价格相对较低的 Pd 部分替代 Pt 或 Rh 的 Pt-Pd-Rh 合金。但随着 Pd 含量的增加,合金的蠕变速率以及合金在熔融玻璃中的溶解速率增大。在 Pt-Pd-Rh 合金中添加少量的 Ru 或 Ir,可降低合金的蠕变速率及在玻璃熔体中的溶解速率。由于 Rh 及其他合金元素或杂质会溶入玻璃熔体中,使玻璃着色和透光性变差,因此,高级光学玻璃的制备不能采用 Pt-Rh 合金坩埚。

用于拉制玻璃纤维时,玻璃熔体与合金材料漏嘴的浸润性是关键的性能要求。如果浸润性太好(浸润角很小),玻璃熔体在通过漏嘴时容易产生漫流现象,严重时使拉制过程难以进行。1200°C 时,无碱玻璃对 Pt 的浸润角仅为 20°,因此纯 Pt 不能用作漏嘴材料;在 Pt 中添加 Rh 和 Au 可明显增加浸润角,Au 元素对浸润角的影响更为显著。使用 Pt-Rh-Au 合金做漏嘴材料,可以克服熔融玻璃的漫流现象,实现漏嘴的多孔密排,节约贵金属。

2.2.2 弥散强化 Pt 材料

弥散强化的 Pt 和 Pt 基合金具有比固溶材料更高的高温强度及抗蠕变性能, 在熔融玻璃中可以使用到 1600°C 以上。可以采用无 Rh 或低 Rh 的弥散强化 Pt 或 Pt-Rh 合金替代高 Rh 含量的 Pt-Rh 合金, 并且还可以减少坩埚及漏板的厚度, 减少贵金属的用量达 10%~30%。DPHPt-Rh 合金的使用寿命是传统 Pt-Rh 合金的 2 倍, 可有效减少漏板的更换频率及维修次数。弥散强化 Pt 具有足够高的高温强度, 且没有 Rh 元素对玻璃的着色问题, 是制备高级光学玻璃的理想材料。弥散强化的 Pt-Au 合金具有高的高温持久强度和抗熔融玻璃浸润的性能, 可用于制备小孔径漏板和连续玻璃细纤维的生产。如传统的 Pt-Rh 合金漏板一般只能生产直径 10~25 μm 的玻璃纤维, 而采用 ZGSPt-Au 或 DPHPt-Au 漏板, 则可以生产直径为 6 μm 的玻璃纤维。弥散强化的 Pt-Au 和 Pt-Rh-Au 合金是专门为玻璃纤维生产而研制的新型漏板材料。

虽然 ZGS 和 ODS 等弥散强化材料比传统固溶强化的 Pt-Rh 合金具有更高的高温强度和抗蠕变性能, 但由于这些弥散强化材料存在加工困难及焊接强度下降等问题, 实际使用时其优良的高温性能不能有效发挥。DPH 材料可克服焊接区强度下降和材料塑性变差的缺点, 值得进一步研究开发。

2.2.3 复合材料

采用贵金属复合材料是节约贵金属资源的有效途径之一。玻璃工业领域使用的复合材料包括包覆材料、层状复合材料和涂层材料。

1) 包覆材料。熔融玻璃搅拌棒常用难熔金属 Mo 或 Mo 合金制作。为了避免 Mo 的氧化及对玻璃熔体的污染, 首先在 Mo 或 Mo 合金棒外表面涂覆一层 Al_2O_3 或 ZrO_2 扩散阻挡层, 再包覆 Pt 或弥散强化 Pt, 形成 Pt/ Al_2O_3 /Mo 或 Pt/ ZrO_2 /Mo(或 Mo 合金)包覆材料。采用 Mo-Zr 合金为搅拌棒的芯棒, 喷射沉积 Zr 或稳定化的 ZrO_2 阻挡层, 外表面再包覆 Pt 或 Pt 合金构成的复合搅拌棒, 其使用寿命比 Pt/Mo 复合棒提高 5 倍。

2) 层状复合材料。采用弥散强化 Pt 或 Pt-Rh 合金与 Pd 构成三明治结构层状复合材料, 夹层 Pd 的比例占 50% 以上, 降低了 Pt 的用量, 同时又保持了弥散强化 Pt 材料的高温强度性能。构成复合材料的弥散强化材料可以是 ODS、ZGS 或 DPH 三种类型的任何一种。这类复合材料可用于制作熔化玻璃的坩埚和拉制玻璃纤维的漏板, 还可以用于制作熔

化铁氧体、铈酸锂等熔点较低的晶体材料的坩埚以及实验器皿等。

3) Pt/陶瓷复合材料。利用高温陶瓷与 Pt 复合, 可以进一步提高 Pt 材料的高温强度, 并节省 Pt 用量。首先对已成型的 Pt 坩埚的外表面进行喷砂处理, 目的是提高陶瓷与 Pt 的界面结合力。然后采用等离子蒸发技术在 Pt 坩埚外表面沉积 Al_2O_3 或其他高温陶瓷, 厚度可达 3 mm。最后, 对 Pt/陶瓷复合材料进行高温稳定化处理。Pt/ Al_2O_3 复合坩埚可用于制备氧化物单晶和光学玻璃等材料^[49]。

1980 年代, 庄信万丰公司发明了一种先进的涂层技术(ACTTM), 可以将 Pt、弥散强化 Pt 和 Pt-Rh 合金作为涂层沉积在金属或陶瓷基体上^[50]。首先获得商业应用的是将 Pt 或 Pt-Rh 合金涂覆于莫来石或氧化铝套管上作为热电偶的保护套管使用。ACTTM-Pt 和 Pt 合金在玻璃工业中有广泛的应用, 如用作热电偶陶瓷套管涂层、熔融玻璃炉衬、管道涂层、搅拌器涂层、电极涂层、功率涂层, 以及玻璃和玻纤制备过程中使用的各种器具的保护涂层。

2.3 在航天领域的应用

将 Pt 基合金高温材料作为主要结构部件应用于航天领域逐渐受到各国的重视。由于 Pt 基合金本身具有极强的高温抗氧化性性能, 无需涂层保护, 大大提高了产品质量的稳定性和可靠性, Pt 基合金将成为航天新一代发动机喷管主要候选材料之一。

2.3.1 空间站用电阻加热式推进器

电阻加热电离式发动机是宇宙空间站用辅助动力装置, 要求推力室材料必须具有高的强度和强的耐发动机推进剂(二氧化碳、氢、氮、水蒸气及甲烷)腐蚀的能力。1970 年代, 美国航空航天局(NASA)经过充分的选材研究, 综合考虑材料的高温力学性能及与推进剂的相容性, 最终选定弥散 Pt 材料作为发动机推力器材料。研究表明, 以 Y_2O_3 为弥散强化相(ODSPt)和以 ZrO_2 为弥散强化相(ZGSPt)的高温强度及耐腐蚀性能能够满足宇宙空间站用电阻加热式推进器长寿命的要求^[51]。

2.3.2 深空探测宇宙飞船用核燃料包封容器

深空探测宇宙飞船上的仪器设备所需的电能由核燃料发动机供给, 二氧化钚裂变释放的热能转化成电能。二氧化钚燃料必须要有高可靠的材料将其包封起来, 主要采用耐高温、抗腐蚀的 Ir 和 Pt-Rh 合金容器。1970 年代美国橡树岭国家实验室研制的掺杂 Ir 合金(DOP-26 合金)和 Pt-30%Rh、Pt-30%Rh-8%W 合金的性能满足核燃料包封材料的要求, 已

应用于旅行者 I 和 II 号、伽利略号和卡西尼号等宇宙飞船的核燃料包封^[10, 52]。

2.3.3 航天发动机喷管

为满足更高性能及使用寿命卫星的要求, 1980 年代以来, 航天发达国家或地区开始将 Pt 基金属应用于航空气空间推进发动机喷管。欧洲航空防务与空间公司(EADS), 德国 MMB 公司等开展了 PtRh 合金材料的研制, 成功制备出了 PtRh 合金发动机, 大量应用于无毒推进、单组元及双组元发动机。该型发动机已被选为 CLUSTER 科学计划卫星、ARTEMIS 实验通讯卫星及 SB30 卫星等的推进系统姿控发动机。

3 展望

目前, 贵金属高温材料的种类很多, 获得应用的也不少。但作为高温结构材料使用, 作者认为以下几方面是今后面临的研究课题。

1) 研究方法的改进。目前为止, 关于贵金属高温材料的研究主要采用“试错法”, 研究成本较高、周期长。利用近年来兴起的材料基因工程研究方法, 可大幅降低研究成本, 加速研制进程。

2) 材料失效机理研究。作为高温结构材料使用, 材料的稳定性和可靠性显得尤为重要。探索在高温、强氧化腐蚀环境条件下合金材料的微结构组织演变及对力学性能的影响、高温氧化动力学及腐蚀行为, 揭示其失效模式和失效机理是实现应用的前提。

3) 采用先进制备技术。传统贵金属高温材料主要采用熔炼和粉末冶金法制备。镍基高温合金研究表明, 不同的制备技术方法对合金力学性能影响显著。采用精密铸造、定向凝固、单晶成型等先进工艺技术是贵金属高温合金制备技术的发展方向。

4) 贵金属成本控制。降低贵金属的用量, 控制成本是贵金属高温结构材料获得工程化应用的关键因素之一。可以考虑采用多元合金化及复合化的设计与研发思路, 在提高材料性能的同时, 尽量降低贵金属的用量。

参考文献:

[1] 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.

[2] 胡昌义, 刘时杰. 贵金属新材料[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2015: 31-42
HU C Y, LIU S J. New materials of precious metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2015: 31-42.

[3] FISCHER B, BEHREND S A, FREUND D, et al. High temperature mechanical properties of the platinum group metals[J]. Platinum Metal Review, 1999, 43(1): 18-28.

[4] 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.

[5] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 269-280.
NING Y T, YANG Z F, WEN F. Platinum[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 269-280.

[6] YAMABE M Y, RO Y, MARUKO T, et al. Ir-base refractory superalloys for ultra-high temperatures[J]. Metallurgical and Materials Transaction A[J]. 1998, 29: 537-549.

[7] EVAN K O, RICHARD D L, PETER P, et al. Iridium[M]. Proceedings of the international symposium held during the 2000 TMS Annual Meeting in Nashville, Tennessee March 12-16, 2000: 93-100.

[8] 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(7): 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(7): 7-10.

[9] LIU C T, INOUE H. Development and characterization of an improved Ir-0.3W alloy for space radioisotopic heat sources[R]. Oak Ridge, TN: ORNL-5290, Oak Ridge National Laboratory, 1977: 1-18.

[10] INOUE H. Platinum group alloy containers for radioisotopic heat sources[J]. Platinum Metals Review, 1979, 23(3): 100-108.

[11] HEATHERLY L, GEORGE E P. Grain-boundary segregation of impurities in iridium and effects on mechanical properties[J]. Acta Materialia, 2001, 49(2): 289-298.

[12] MCKAMEY C G, LEE E H, COHRON 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]. Scripta Materialia, 1996, 35(2): 181-185.

- [13] LIU Y, LIU T, HEATHERLY L, et al. Effects of alloying elements on dendritic segregation in iridium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 459(1/2): 130-134.
- [14] 李增峰, 向长淑, 张晗亮, 等. 微量元素对高温铱合金的强化作用[J]. *金属热处理*, 2013, 38(3): 56-60.
LI Z F, XIANG C S, ZHANG H L, et al. Strengthening effect of micro-alloying on heat resistant Ir alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2013, 38(3): 56-60.
- [15] 宁远涛. γ/γ' 沉淀强化型铂族金属高温超合金[J]. *贵金属*, 2010, 31(1): 57-62.
NING Y T. γ/γ' Precipitation strengthening platinum group metals superalloys for ultra-high temperature applications[J]. *Precious Metals*, 2010, 31(1): 57-62.
- [16] YAMABE M Y, RO Y, MARUKO T, et al. Microstructure dependence of strength of Ir-base refractory superalloys [J]. *Intermetallics*, 1999, 7(1): 49-58.
- [17] YU X H, YAMABE M Y, RO Y, et al, Design of quaternary Ir-Nb-Ni-Al refractory superalloys[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2000, 31, (1): 173-178.
- [18] HUANG C, YAMABE M Y, YU X H, et al. Partial phase relationships in Ir-Nb-Ni-Al and Ir-Nb-Pt-Al quaternary systems and mechanical properties of their alloys[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2005, 36(3): 539-545.
- [19] HILL P J, ADAMS N, BIGGS T, et al. Platinum alloys based on Pt-Pt₃Al for ultra-high temperature use[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2002, 329-331: 295-304.
- [20] CORNISH L A, SUSS 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): 2-10.
- [21] CORNISH L A, SUSS 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): 155-163.
- [22] WENDEROTH M, VOLKL R, YOKOKAWA T, et al. High temperature strength of Pt-base superalloys with different γ' volume fractions[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(2): 275-279.
- [23] CORNISH L A, SUSS R, WATSON A, et al. Building a thermodynamic database for platinum-based superalloys [J]. *Platinum Metals Review*, 2007, 51(3): 104-115.
- [24] WENDEROTH M, VOLKL R, VORBERG S. Microstructure, oxidation resistance and high-temperature strength of gamma' hardened Pt-base alloys[J]. *Intermetallics*, 2007, 15 (4): 539-549.
- [25] RUDNIK Y, VOLKL R, VORBERG S, et al. The effects of Ta additions on the phase compositions and high temperature properties of Pt base alloys[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2008, 479(1): 306-312.
- [26] SHA J B, YAMABE M Y. Saturated solid solution hardening behavior of Ir-Hf-Nb refractory superalloys for ultra-high temperature applications[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 115-119.
- [27] SHA J B, YAMABE M Y. Ir-Nb-Si ternary refractory superalloys with a three-phase fcc/L1₂/silicide structure for high-temperature applications[J]. *Intermetallics*, 2007, 15: 1638-1649.
- [28] 阐明, 姜东慧, 陈志全, 等. 铂铝高温抗氧化涂层的制备及性能研究[J]. *贵金属*, 2010, 31(3): 16-22.
WEN M, JIANG D H, CHEN Z Q, et al. Study on preparation and properties of Pt-Al high temperature oxidation-resistant coatings[J]. *Precious Metals*, 2010, 31(3): 16-22.
- [29] 陈伏生, 胡昌义, 童立珍, 等. 稀土元素对铂的室温强度和电阻率之影响[J]. *贵金属*, 1988, 9(3): 15-20.
CHEN F S, HU C Y, TONG L Z, et al. The effect of rare-earths on strength and resistivity of platinum at room temperature[J]. *Precious Metals*, 1988, 9(3): 15-20.
- [30] 何华春, 胡昌义, 郭锦新, 等. 稀土元素对铂的强度和范性的影响[J]. *贵金属*, 1991, 12(2): 19-23.
HE H C, HU C Y, GUO J X, et al. Effects of rare earth elements on high temperature tensile strength and plasticity of platinum[J]. *Precious Metals*, 1991, 12(2): 19-23.
- [31] HU C Y, CHEN F S, HE H C. Creep behaviors of Pt-RE alloys at high temperature[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 1993, 3(2): 80-83.
- [32] 胡昌义, 何华春, 陈伏生. 稀土和难熔金属元素对铂的高温蠕变激活能的影响[J]. *贵金属*, 1998, 19(1): 1-4.
HU C Y, HE H C, CHEN F S. The effects of some rare-earth elements and refractory metals on the creep activation energy of platinum at high temperature[J]. *Precious Metals*, 1998, 19(1): 1-4.
- [33] 赵昆瑜, 黎鼎鑫. 微量稀土提高铂的高温持久强度的机理[J]. *贵金属*, 1993, 14(2): 9-12.
ZHAO K Y, LI D X. The mechanism to improve the high-temperature tensile strength of platinum with earth

- elements[J]. *Precious Metals*, 1993, 14(2): 9-12.
- [34] 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, 115: 54-58.
XU G F. The function and application of rare earth to platinum and its alloys[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 1993, 115: 54-58.
- [35] 宁远涛. 贵金属-稀土合金的结构、性能和新材料研究[J]. *贵金属*, 1994, 15(2): 61-70.
NING Y T. Research on structure, properties and new materials of RE-precious metal alloys[J]. *Precious Metals*, 1994, 15(2): 61-70.
- [36] 宁远涛. 贵金属与稀土金属的相互作用(IV): Pt-RE[J]. *贵金属*, 2000, 21(4): 43-48
NING Y T. Interaction between precious metals and rare-earth metals (IV): Pt-RE systems[J]. *Precious Metals*, 2000, 21(4): 43-48.
- [37] ADJAL M, MECABIH S, ABAR B, et al. Ab-initio investigation of structural, electronic, magnetic, and thermodynamic properties of XPt_3 ($X=V, Cr, Mn, \text{ and } Fe$) intermetallic compounds[J]. *Computational Condensed Matter*, 2018, 16: e00328.
- [38] PAN Y, PU D, JIA Y. Adjusting the correlation between the oxidation resistance and mechanical properties of Pt-based thermal barrier coating[J]. *Vacuum*, 2020, 172: 109067.
- [39] LI Z B, XIONG K, SUN Y J, et al. First-principles study of mechanical and thermodynamic properties of intermetallic Pt_3M ($M=Al, Hf, Zr, Co, Y, Sc$)[J]. *Computational Condensed Matter*, 2020, 23: e00462.
- [40] 熊易芬. 弥散强化铂的材料特性和应用研究[J]. *贵金属*, 1993, 14(4): 63-69.
XIONG Y F. Material properties of dispersion-strengthened platinum and its application[J]. *Precious Metals*, 1993, 14(4): 63-69.
- [41] 宁远涛. 弥散强化型铂基高温合金[J]. *贵金属*, 2010, 31(2): 60-66.
NING Y T. A review on dispersion strengthened platinum and platinum alloys[J]. *Precious Metals*, 2010, 31(2): 60-66.
- [42] DARLING A S, SELMAN G L, BOURNE A A. Dispersion strengthened platinum[J]. *Platinum Metal Review*, 1968, 12(1): 7-13.
- [43] MCGRATH R B, BADCOCK G C. New dispersion strengthened platinum alloy[J]. *Platinum Metal Review*, 1987, 31(1): 8-11.
- [44] DESFORGES C D, STANLEY R S, WILSON F G. The strengthening of platinum-the role of yttrium oxide[M]. *Proceedings on the Production and Applications of Less Common Metals, Book 2*. Hangzhou, China: The Metals Society and the Chinese Society of Metals, 1982: 45.
- [45] FISCHER B, FREUND D, BEHREND S, et al. Dispersion hardened platinum and platinum alloys for very high temperature applications[M]. *Precious Metals*, 1998: 333-346.
- [46] LUPTON D F, MERKER J, FISCHER B, et al. Platinum materials for the glass industry[C]. *24th Conference Proceedings of International Precious Metals Institute*, Williamsburg, Virginia, USA, June 11-14, 2000.
- [47] 熊易芬, 谢自能, 钱琳. 弥散强化铂材料的研究[J]. *贵金属*, 1984, 5(2): 12-18.
XIONG Y F, XIE Z N, QIAN L. Study on dispersion-strengthened platinum materials[J]. *Precious Metals*, 1984, 5(2): 12-18.
- [48] 李凤, 唐会毅, 吴保安, 等. 弥散强化对铂基材料拉伸性能的影响[J]. *贵金属*, 2020, 41(2): 1-6.
LI F, TANG H Y, WU B A, et al. Effect of dispersion-strengthened on tensile properties of platinum-based materials[J]. *Precious Metals*, 2020, 41(2): 1-6.
- [49] PANFILOV P. The transition layer in platinum-alumina[J]. *Platinum Metals Review*, 2004, 48(2): 47-55.
- [50] COUPLAND D R. Advanced coating technology ACTTM[J]. *Platinum Metals Review*, 1993, 37(2): 62-70.
- [51] INOUE H. Thermoelectric generators provide power during space missions[J]. *Platinum Metals Review*, 1979, 23(1): 16-22.
- [52] FRANCO-FERREIRA E A, GOODWIN G M, GEORGE T G, et al. Long life radioisotopic power sources encapsulated in platinum metal alloys[J]. *Platinum Metals Review*, 1997, 41(4): 154-163.