



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 110139939 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201780079568.9

端无宪

(22)申请日 2017.12.20

(74)专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

(普通合伙) 11216

(30)优先权数据

2016-249860 2016.12.22 JP

2017-242366 2017.12.19 JP

代理人 刘卓然

(51)Int.Cl.

C22C 5/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.06.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/045632 2017.12.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/117135 JA 2018.06.28

(71)申请人 石福金属兴业株式会社

地址 日本东京都

申请人 株式会社电装

(72)发明人 横田俊介 土井义规 秋吉亮平

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

耐热性铌合金

(57)摘要

本申请发明的目的在于提供一种铌合金,其确保高温下的抗氧化消耗性,并且高温强度优异。本申请发明的耐热性铌合金的特征在于,含有5~30质量%的Rh、0.3~5质量%的作为元素组A的Ta、Re中的至少一种元素、以及0~5质量%的作为元素组B的Co、Cr、Ni中的至少一种元素,元素组A与元素组B合计为5质量%以下,在属于元素组A的元素为Re的情况下,属于元素组B的元素为单独的Co或单独的Cr、或者为选自Co、Cr、Ni中的二种以上。

1. 一种耐热性铱合金,其特征在于,含有:  
5~30质量%的Rh、  
0.3~5质量%的作为元素组A的Ta、Re中的至少一种元素、以及  
0~5质量%的作为元素组B的Co、Cr、Ni中的至少一种元素,  
元素组A与元素组B合计为5质量%以下,  
在属于元素组A的元素为Re的情况下,属于元素组B的元素为单独的Co或单独的Cr、或者为选自Co、Cr、Ni中的二种以上。

## 耐热性铱合金

### 技术领域

[0001] 本发明涉及耐热性铱合金。

### 背景技术

[0002] 作为在高温用坩埚、耐热器具、燃气涡轮、火花塞、高温用传感器、喷气式发动机等中使用的耐热材料,人们开发了各种合金。作为主要的耐热材料,列举耐热钢、镍基超合金、铂合金、钨等。耐热钢、镍基超合金、铂合金等的固相点不足2000℃,因此在其以上的温度时无法使用。另一方面,钨和钼等高熔点金属在高温的大气中氧化消耗激烈。因此,作为熔点高且耐氧化消耗性高的耐热材料,人们开发了铱合金。

[0003] 专利文献1中,为了防止在内燃机用火花塞的贵金属尖端中使用的Ir的高温挥发性,有人公开了一种添加了3重量%~30重量%的Rh的IrRh合金。记载了如下内容:通过采用这样的合金,从而可获得高温耐热性优异并且耐消耗性提高的尖端。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平09-007733

### 发明内容

[0007] 发明想要解决的课题

[0008] 对于作为耐热材料而使用的铱合金,人们要求确保高温下的耐氧化消耗性,并且进一步提高高温强度。

[0009] 因此,本发明的目的在于提供一种铱合金,其确保高温下的耐氧化消耗性,并且高温强度优异。

[0010] 用于解决课题的方案

[0011] 本发明一种耐热性铱合金,其特征在于,含有:

[0012] 5~30质量%的Rh、

[0013] 0.3~5质量%的作为元素组A的Ta、Re中的至少一种元素、以及

[0014] 0~5质量%的作为元素组B的Co、Cr、Ni中的至少一种元素,

[0015] 元素组A与元素组B合计为5质量%以下,

[0016] 在属于元素组A的元素为Re的情况下,属于元素组B的元素为单独的Co或单独的Cr、或者为选自Co、Cr、Ni中的二种以上。

[0017] 发明的效果

[0018] 本发明可提供一种铱合金,其确保高温下的耐氧化消耗性,并且高温强度优异。

### 附图说明

[0019] 图1是实施例1的组织观察图像。

## 具体实施方式

[0020] 本发明一种耐热性铱合金,其特征在于,含有5~30质量%的Rh、0.3~5质量%的作为元素组A的Ta、Re中的至少一种元素、以及0~5质量%的作为元素组B的Co、Cr、Ni中的至少一种元素,元素组A与元素组B合计为5质量%以下,在属于元素组A的元素为Re的情况下,属于元素组B的元素为单独的Co或单独的Cr、或者为选自Co、Cr、Ni中的二种以上。

[0021] 更具体为一种耐热性铱合金,其特征在于,含有5~30质量%的Rh、0.3~5质量%的Ta、以及0~5质量%的作为元素组B的Co、Cr、Ni中的至少一种元素,Ta与元素组B合计为5质量%以下。此处,包含0~5质量%的作为元素组B的Co、Cr、Ni中的至少一种元素是表示,不包含或者包含5质量%以下的作为元素组B的Co、Cr、Ni的元素。Ta的含量优选为0.5质量%以上。Ta的含量更优选为0.7质量%以上。

[0022] 另外具体为一种耐热性铱合金,其特征在于,含有5~30质量%的Rh、合计为0.3~5质量%的作为元素组A的Ta、Re、以及0~5质量%的作为元素组B的Co、Cr、Ni中的至少一种元素,元素组A与元素组B合计为5质量%以下。此处,包含0~5质量%的作为元素组B的Co、Cr、Ni中的至少一种元素是表示,不包含或者包含5质量%以下的作为元素组B的Co、Cr、Ni的元素。元素组A的含量优选为0.5质量%以上。元素组A的含量更优选为0.7质量%以上。

[0023] 另外具体为一种耐热性铱合金,其特征在于,含有:5~30质量%的Rh、0.3~5质量%的Re、以及合计为0.1~4.7质量%的作为元素组B的单独的Co或单独的Cr或者选自Co、Cr、Ni中的二种以上,Re与元素组B合计为5质量%以下。

[0024] 关于含有5~30质量%的Rh的铱合金,抑制在高温的大气或氧化气氛下源自晶界的Ir的氧化挥发,显著地改善耐氧化消耗性。在Rh的含量低于5质量%的情况下,铱合金的耐氧化消耗性不充分。另一方面,Rh的含量超过30质量%时,则铱合金的耐氧化消耗性是良好的,但是熔点以及再结晶温度降低。

[0025] 关于含有0.3~5质量%的元素组A的IrRh合金,利用基于元素组A的固溶固化而使得强度提高。另外再结晶温度也升高,因而抑制高温下的软化。在元素组A为单独的Ta或者Ta与Re这两者的情况下,相比于单独的Re的情况而言高温强度以及再结晶温度升高的效果高,在1000℃附近的大气中形成Ta与Rh的复合氧化膜,改善耐氧化消耗性。元素组A的含量低于0.3质量%时,则IrRh合金的固溶固化少并且强度不充分。另一方面,元素组A的含量超过5质量%时则IrRh合金的强度进一步提高,塑性变形能力降低而使得加工变难,该元素组的氧化变显著并且耐氧化消耗性降低。元素组A的含量优选为0.5质量%以上。元素组A的含量更优选为0.7质量%以上。

[0026] 关于含有5质量%以下的元素组B的IrRh合金,利用基于元素组B的固溶固化而使得强度进一步提高。另外,在高温(例如1200℃以上)的大气中或氧化气氛下,元素组B发生氧化,使得其氧化物分布于晶界,从而抑制Ir的外侧扩散以及其后续的氧化挥发,因而可提高耐氧化消耗性。元素组B的含量超过5质量%时,则元素组B的氧化物变为过量,反而降低耐氧化消耗性,同时也降低熔点。元素组B的含量优选为0.3质量%以上。

[0027] 由于上述的各合金各自是不具有第2相的单相的固溶体,因而延展性良好,并且可利用公知的温加工或热加工,进行塑性加工成为各种形状、尺寸,机械加工以及焊接也容易。

[0028] 实施例

[0029] 对本发明的实施例进行说明。将实施例和比较例的合金的组成示于表1中,将试验结果示于表2。

[0030] 首先,以预定的比例将各原料粉末(Ir粉末、Rh粉末、Ta粉末、Re粉末、Cr粉末、Ni粉末、Co粉末)进行混合,制作出混合粉末。接着,使用单轴加压成型机将所获得的混合粉末进行成型并且获得粉末压制体。利用电弧熔解法将所获得的粉末压制体熔解,制作出铸锭。

[0031] 接着,将制作出的铸锭在1500℃以上进行热锻造,制成了宽度15mm的方棒。将此方棒在1000℃~1400℃进行沟槽轧制,进行模锻加工以及口模拉丝加工,从而获得了 $\phi 0.5\text{mm}$ 的线材。

[0032] 关于加工性,利用从铸锭至拉丝的上述加工工序而进行了评价。将获得 $\phi 0.5$ 的线材的情况设为○,将在加工途中发生破裂而没有获得线材的情况设为×。

[0033] 关于耐氧化消耗性的评价,将线材切成长度为0.8mm,使用所切出的各试验片,利用高温氧化试验从而进行。关于高温氧化试验,在电炉内设置试验片,在大气中,在1000℃、1200℃的条件下保持了20小时。关于耐氧化消耗性,定义为在前述高温氧化试验中的质量变化。关于质量变化 $\Delta M(\text{mg}/\text{mm}^2)$ ,将试验片的试验前的质量设为 $M_0(\text{mg})$ ,将试验后的质量设为 $M_1(\text{mg})$ ,将试验片的试验前的表面积设为 $S(\text{mm}^2)$ ,根据 $\Delta M = (M_1 - M_0) / S$ 的式子而求出。另外,关于试验片的表面积 $S(\text{mm}^2)$ ,根据试验片的尺寸而算出。

[0034] 关于耐氧化消耗性的评价,鉴于Ir在1000℃附近容易氧化消耗这样的特性,因而在1000℃实施,并且为了评价更高温下的耐氧化消耗,因而在1200℃也进行了评价。

[0035] 关于1000℃下的耐氧化消耗性的评价, $\Delta M$ 为-0.10以上的合金的耐氧化消耗性设为特别良好(氧化消耗量少),在表2中由记号◎表示。 $\Delta M$ 不足-0.10且在-0.25以上的合金的耐氧化消耗性设为良好,在表2中由记号○表示。 $\Delta M$ 不足-0.25的合金的耐氧化消耗性设为差(氧化消耗量多),在表2中由记号×表示。

[0036] 关于1200℃下的耐氧化消耗性的评价, $\Delta M$ 为-0.20以上的合金的耐氧化消耗性设为特别良好(氧化消耗量少),在表2中由记号◎表示。 $\Delta M$ 不足-0.20且在-0.35以上的合金的耐氧化消耗性设为良好,在表2中由记号○表示。 $\Delta M$ 不足-0.35的合金的耐氧化消耗性设为差(氧化消耗量多),在表2中由记号×表示。

[0037] 关于固相点,通过利用Ar气氛的电炉将各试验片升温至2100℃,观察外观以及断面,从而进行了评价。将断面研磨,将其研磨面进行Ar离子蚀刻,然后利用金相显微镜(倍率100倍)进行了观察。如果在外观以及断面上没有变化,则固相点为2100℃以上(○),如果在外观或断面发现熔融的痕迹,则固相点为不足2100℃(×)。

[0038] 关于再结晶温度,将试验片在Ar气氛的电炉中在1000℃、1050℃、1100℃、1150℃、1200℃、1250℃、1300℃进行30min处理,将该试验片的断面进行研磨,将研磨面进行Ar离子蚀刻,利用金相显微镜(倍率100倍)进行组织观察而进行确定。对于一个试验片,在一个温度进行热处理。

[0039] 关于组织观察的结果,将发现了再结晶晶粒的试验片的热处理温度定义为该合金的再结晶温度。例如如图1所示在1000℃未发现再结晶晶粒,在1100℃发现了再结晶晶粒的情况下,再结晶温度为1100℃。将再结晶温度为1000℃以下评价为△,将超过1000℃且在1100℃以下评价为○,将超过1100℃评价为◎。

[0040] 关于高温强度,利用高温下的拉伸试验而求出拉伸强度。关于试验片,将 $\phi 0.5 \times 150\text{mm}$ 的线材在 $1500^{\circ}\text{C}$ 进行退火而使用。拉伸试验的条件设为:温度 $1200^{\circ}\text{C}$ 、大气中、十字头速度 $10\text{mm/min}$ 。将高温强度为 $200\text{MPa}$ 以下评价为 $\Delta$ ,将超过 $200\text{MPa}$ 且在 $400\text{MPa}$ 以下评价为 $\bigcirc$ ,将超过 $400\text{MPa}$ 评价为 $\odot$ 。

[0041] 作为综合评价而言,在 $1000^{\circ}\text{C}$ 以及 $1200^{\circ}\text{C}$ 下的耐氧化消耗性、再结晶温度、高温强度的项目中,按照 $\odot:3$ 、 $\bigcirc:2$ 、 $\Delta:1$ 、 $\times:0$ ,在合计为12的情况下设为A,在 $8\sim 11$ 的情况下设为B,在7以下的情况下设为C。在加工性或者固相点是 $\times$ 的情况下设为D。

[0042] 根据表2中所示的结果确认了,实施例的合金的耐氧化性良好,且,固相点、再结晶温度以及高温强度高,具有作为耐热材料而言特别优选的特性。

[0043] 根据在实施例11与21中 $1000^{\circ}\text{C}$ 的耐氧化消耗性为 $\odot$ 、在实施例22与23中的 $1000^{\circ}\text{C}$ 的耐氧化消耗性为 $\bigcirc$ 这一事实,因而判断:关于 $1000^{\circ}\text{C}$ 下的耐氧化消耗性,与Re添加相比,Ta添加更良好。另外,根据实施例11与22的比较、实施例21与23的比较,因而判断:关于再结晶温度、高温强度,与Re添加相比,Ta添加更良好。

[0044] 观看元素组B的添加效果时,则例如,将实施例7与11进行比较时,则通过添加Cr而使得高温强度提高。另外,例如,将实施例6、16、17进行比较时,则通过添加Ni而使得高温强度提高。另外,例如,将实施例7与21进行比较时,则通过添加Co而使得高温强度提高。

[0045] 另外揭示了,可将实施例的合金进行塑性加工直至成为 $\phi 0.5\text{mm}$ 这样的细线,容易获得各种形状的制品。

[0046] 表1

[0047]

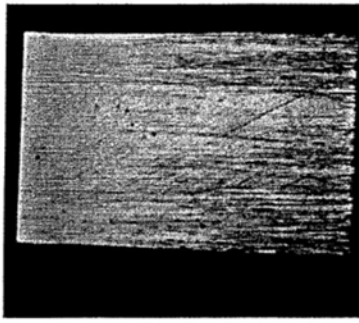
	序号	质量%						
		Ir	Rh	Ta	Re	Ni	Cr	Co
实施例	1	剩余部分	5	0.3	—	—	—	—
	2	剩余部分	5	0.3	—	4.7	—	—
	3	剩余部分	5	5	—	—	—	—
	4	剩余部分	10	0.3	—	—	—	—
	5	剩余部分	10	0.5	—	—	—	—
	6	剩余部分	10	1.5	—	—	—	—
	7	剩余部分	10	3	—	—	—	—
	8	剩余部分	10	3.5	—	—	—	—
	9	剩余部分	10	4	—	—	—	—
	10	剩余部分	10	5	—	—	—	—
	11	剩余部分	10	3	—	—	1	—
	12	剩余部分	10	1.5	—	—	1	—
	13	剩余部分	10	0.5	—	—	0.5	—
	14	剩余部分	10	0.5	—	—	3	—
	15	剩余部分	10	2.5	—	—	2.5	—
	16	剩余部分	10	1.5	—	0.5	—	—
	17	剩余部分	10	1.5	—	1.0	—	—
	18	剩余部分	10	3.5	—	0.5	—	—
	19	剩余部分	10	4.0	—	0.5	—	—
	20	剩余部分	10	4.0	—	1.0	—	—
	21	剩余部分	10	3	—	—	—	1.0
	22	剩余部分	10	-	3	—	1.0	—
	23	剩余部分	10	-	3	—	—	1.0
	24	剩余部分	10	1.5	1.5	—	—	—
	25	剩余部分	10	0.3	—	4.7	—	—
	26	剩余部分	27	0.5	—	—	—	—
	27	剩余部分	27	1.5	—	—	—	—
	28	剩余部分	27	3.0	—	—	—	—
	29	剩余部分	27	4.0	—	—	—	—
	30	剩余部分	27	1.5	—	0.5	—	—
	31	剩余部分	27	1.5	—	1.0	—	—
	32	剩余部分	27	4.0	—	0.5	—	—
	33	剩余部分	27	4.0	—	1.0	—	—
	34	剩余部分	30	0.3	—	—	—	—
	35	剩余部分	30	5.0	—	—	—	—
	36	剩余部分	30	0.3	—	—	4.7	—
	37	剩余部分	30	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
比较例	1	剩余部分	10	-	—	—	—	—
	2	剩余部分	10	6	—	—	—	—

[0048] 表2

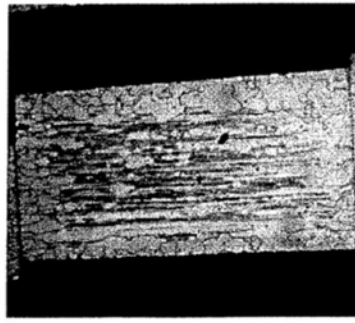
[0049]

	序号	加工性	固相点	耐氧化消耗性		再结晶 温度(℃)	评价	高温强度 MPa	评价	综合评价
				1000℃	1200℃					
实施例	1	○	○	○	○	1050	○	215	○	B
	2	○	○	◎	◎	1100	○	340	○	B
	3	○	○	◎	○	1200	◎	425	◎	B
	4	○	○	◎	◎	1050	○	289	○	B
	5	○	○	◎	◎	1050	○	202	○	B
	6	○	○	◎	◎	1100	○	247	○	B
	7	○	○	◎	○	1200	◎	322	○	B
	8	○	○	◎	○	1200	◎	378	○	B
	9	○	○	◎	○	1200	◎	393	○	B
	10	○	○	◎	○	1250	◎	455	◎	B
	11	○	○	◎	◎	1200	◎	387	○	B
	12	○	○	◎	◎	1150	◎	305	○	B
	13	○	○	◎	◎	1050	○	238	○	B
	14	○	○	◎	◎	1100	○	346	○	B
	15	○	○	◎	◎	1200	◎	498	◎	A
	16	○	○	◎	◎	1100	○	345	○	B
	17	○	○	◎	◎	1100	○	366	○	B
	18	○	○	◎	○	1200	◎	387	○	B
	19	○	○	◎	○	1200	◎	488	◎	B
	20	○	○	◎	◎	1200	◎	520	◎	A
	21	○	○	◎	○	1200	◎	391	○	B
	22	○	○	○	○	1150	◎	341	○	B
	23	○	○	○	○	1150	◎	355	○	B
	24	○	○	◎	◎	1200	◎	380	○	B
	25	○	○	◎	◎	1100	○	344	○	B
	26	○	○	◎	◎	1050	○	240	○	B
	27	○	○	◎	◎	1100	○	262	○	B
	28	○	○	◎	◎	1150	◎	324	◎	A
	29	○	○	◎	◎	1200	◎	380	◎	A
	30	○	○	◎	◎	1100	○	254	○	B
	31	○	○	◎	◎	1100	○	303	○	B
	32	○	○	◎	◎	1200	◎	405	◎	A
	33	○	○	◎	◎	1200	◎	477	◎	A
	34	○	○	◎	◎	1050	○	330	○	B
	35	○	○	◎	◎	1200	◎	462	◎	A
	36	○	○	◎	◎	1100	○	353	○	B
	37	○	○	◎	◎	1200	◎	431	◎	A
比较例	1	○	○	○	◎	1000	△	175	△	C
	2	×	-	-	-	-	-	-	-	D





处理温度  
1000°C



处理温度  
1100°C



处理温度  
1200°C

图1