

## 放射性同位素电池用铱合金包壳材料的研究进展

谢勇, 刘毅\*, 张健康, 罗锡明, 王春琴, 李强, 张国全

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

**摘要:** 放射性同位素电池(RTG)对包壳材料的高温抗氧化性能有特别的要求, 百瓦级以下的包壳材料可以使用 Pt-30Rh 合金, 百瓦级以上的包壳材料需使用工作温度更高的铱合金。本文对铱合金包壳材料中掺杂钨、钍和铝等元素对金相组织结构、高温耐腐蚀性能和加工性能的影响, 概述了高频感应熔炼、电子束熔炼和真空电弧熔炼等加工工艺的发展。

**关键词:** 放射性同位素电池(RTG); 包壳材料; 铱合金; 掺杂机制; 加工工艺

**中图分类号:** TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)04-0078-07

### Research Progress of Iridium Alloy Cladding Materials for Radioisotope Thermoelectric Generator

XIE Yong, LIU Yi\*, ZHANG Jiankang, LUO Ximing, WANG Chunqin, LI Qiang, ZHANG Guoquan

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advance Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** Radioisotope Thermoelectric Generators (RTG) have special requirements for the high temperature oxidation resistance of cladding materials. Pt-30Rh alloy can be used for cladding materials below 100 watts, while iridium alloys with higher operating temperatures must be used for cladding materials above 100 watts. The effects of doping tungsten, thorium, and aluminum on the metallographic structure, high temperature corrosion resistance, and processability of iridium alloy cladding materials are discussed in this paper. The development of high-frequency induction melting, electron beam melting and vacuum arc melting are summarized.

**Key words:** radioisotope thermoelectric generator(RTG); cladding material; iridium alloy; doping mechanism; processing technology

随着人类科学探索活动向太空、深海、极地等延伸, 对在极端恶劣环境下能够安全、长期提供稳定电能供应的电池材料提出了更高要求, 传统的化学电池、太阳能电池均不能满足使用要求。放射性同位素电池(Radioisotope thermoelectric generator, RTG)是一种能够长时间提供稳定电能供应的电源装置, 其工作原理是采用半导体能量转换器将放射性同位素衰变产生的热能转变为电能, 具有尺寸小、重量轻、工作寿命长、性能稳定可靠、环境耐受性

好等特点<sup>[1]</sup>。美国橡树岭国家实验室<sup>[2-3]</sup>研制的放射性同位素电池通过将 PuO<sub>2</sub> 核燃料密封容器与热电转换装置相连接, 组装成放射性同位素热电反应堆, 为深空探测飞行器提供长期、可靠的能源供应。

包壳材料(PICS)是 RTG 的燃料密封外壳, 其作用是防止发射失败时, 卫星中的核燃料返回地球不被大气层烧毁, 以及落地时撞击泄漏, 以及有效导出燃料反应产生的热能, 对材料的综合性能有极高的要求。通常包壳材料的工作温度为 800~1400℃,

收稿日期: 2019-07-23

基金项目: 国家自然科学基金(51501075)、云南省院所技术开发专项(2014DC018)

第一作者: 谢勇, 男, 硕士研究生, 研究方向: 铱合金材料。E-mail: 1367306776@qq.com

\*通讯作者: 刘毅, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 贵金属合金材料开发。E-mail: liuyi@ipm.com.cn

一般需长期工作3~5年甚至更长时间,服役环境为核燃料释放的低压的氦气或氩气,以及来自石墨和隔热材料的排气,要求材料能够承受高温、高压、大温度梯度、强中子辐照,并且能够耐腐蚀、抗振动,不发生吸氢致脆等。对于百瓦级(MHW)以下的低功率RTG,可选择铂合金包壳材料,而目前能够用于百瓦级以上RTG的包壳材料只有铱合金能够满足高性能使用要求。本文介绍了RTG包壳材料的类型并综述不同掺杂元素对铱合金包壳材料性能的影响,以及铱合金包壳材料的制备工艺。

## 1 RTG包壳材料的类别

### 1.1 RTG包壳材料

适合作为包壳的材料包括铝(Al)、镁(Mg)、锆(Zr)、钨(W)、钼(Mo)、钽(Ta)、铌(Nb)及其合金,以及不锈钢、石墨和铂族金属合金。其中铝、镁、锆和奥氏体不锈钢虽然具备较好的导热性、中子吸收性和机械加工性,但合金熔点低、耐腐蚀性差、工作温度低(通常为400℃以下);石墨材料虽然熔点和工作温度较高,但其加工性能非常差,只能制作形状小、结构简单的包壳材料。郑海山等<sup>[4]</sup>研究发现钨、钼、钽、铌及其合金虽然能够承受较高的温度,但在要求的极端环境中抗高温氧化性能较差,无法满足RTG的使用要求。

Franco-Ferreira等<sup>[3]</sup>对铂族金属及其合金的性能进行了研究,结果表明铂族金属及其合金除具有良好的高温强度外,在极端环境下也能表现出较好的抗高温氧化。此外,铂族金属及其合金还具有很好的抗高温脆化能力,其独特的高温延展性使得电池在发生如燃料火灾等事故时避免因材料高温脆性导致的危险,是目前较适合RTG热源使用要求的包壳材料。在铂族金属及其合金中,铂合金包壳材料的使用温度在800~1100℃,可用于百瓦级以下的低功率RTG;铱合金包壳材料使用温度能够达到1400℃,可满足百瓦级以上RTG的使用要求。

### 1.2 铂及其合金包壳材料

铂的熔点1772℃,密度21.45 g/cm<sup>3</sup>(20℃),质地较软,具有良好的延展性、导热性和导电性。George等<sup>[5]</sup>对铂基合金包壳材料进行研究,结果表明铂高温延展性较好,但因其高温强度较低而无法经受高温冲击,在铂中掺杂钨能够显著提高合金的强度和熔化温度,但Pt-8W(质量百分数,下同)合金高温抗氧化性降低。Franco-Ferreira等<sup>[3]</sup>发现,

Pt-30Rh合金高温强度和延展性较好,但使用温度仅为800~1100℃,且在百瓦级别(MHW)下无法使用。Inouye<sup>[2]</sup>研究发现在铂铑中掺杂钨的Pt-3008(Pt-30Rh-8W)三元合金熔点为2000℃,使用温度约1100℃,合金加工性能较好,掺杂钨能够提高合金的强度和熔化温度,但高温抗氧化性能较差。

### 1.3 铱及其合金包壳材料

铱的熔点为2454℃,密度22.56 g/cm<sup>3</sup>,其使用温度可达2200℃,耐腐蚀性好,弹性模量高(538.3 GPa),但很难铸造和加工。铱抗高温氧化性能好,与<sup>238</sup>PuO<sub>2</sub>燃料和石墨在1500℃的相容性好,非常适合用作RTG包壳材料。Mordike等<sup>[6]</sup>研究了铱多晶室温至2000℃的拉伸力学性能,铱在高温下拉伸强度与钨、钼、钽、铌相近,且用石墨作为高温拉伸加热体时,铱的拉伸力学性能不受碳蒸发的影响。戴松林<sup>[7]</sup>对铱的加工性能进行了研究,掺有钨、铝、钍(Th)的铱合金加工性能得到改善。David等<sup>[8]</sup>对掺杂钨、铝和钍的铱合金研究发现,DOP-4(Ir-0.3W-0.004Al-0.003Th)熔点高于2200℃,第二相粒子为Ir<sub>5</sub>Th,铝弥散分布在晶粒内,掺杂剂倾向于拉长晶粒并延迟晶粒生长。合金使用温度在1400℃左右,添加0.4%(质量分数)的钨或0.1%的钬(Hf)强化都不能防止脆性晶间断裂,故合金的低温延展性较差,尤其是在冲击条件下,且合金焊接性不好,接头容易出现热裂纹。Ulrich等<sup>[9]</sup>和Pierce等<sup>[10]</sup>对掺杂不同含量铝和钍的铱钨合金进行的研究表明,DOP-26(Ir-0.3W-0.005Al-0.006Th)合金熔点2446℃,使用温度约1400℃,合金具有优异的高温冲击延展性和良好的高温抗氧化性,但低温延展性稍差,是目前使用较多的RTG包壳材料。

## 2 掺杂元素对铱合金包壳材料性能的影响

铱属面心立方结构(FCC),但与其他FCC结构的铜、铝等性能完全不同,表现出非常明显的脆性断裂。铱是最耐腐蚀的金属,其化学性质非常稳定,不溶于所有的无机酸(包括王水),也不容易被其他熔融金属、试剂等侵蚀。铱的这些物理化学性质使它能在非常苛刻的条件下工作,但由于铱加工困难,在相当长的时间里限制了它的应用和开发<sup>[11]</sup>。

### 2.1 掺杂钨对铱合金性能的影响

1960年,研究人员开始对掺杂钨的铱合金进行探索(用作密封材料和包覆层),发现钨的加入能够改善铱合金的机械加工性能,并提高材料的屈服强

度和再结晶温度。Liu 等<sup>[12]</sup>成功地研究开发了一种熔点为 2200℃的 Ir-0.3W 合金, 该合金表现出很好的机械性能, 并且氧和碳在该合金中的溶解度非常低(1300℃时, 氧的溶解度为  $5 \times 10^{-6}$ , 碳的溶解度为  $10 \times 10^{-6}$ ), 在航天航空领域获得了成功应用。该研究表明, 随着钨含量的增加, Ir-W 合金的强度增加、抗氧化性提高、延展性降低、再结晶温度升高, 钽合金中钨的最佳添加量为 0.3%左右。添加 0.3%的钨时固溶强化效果最明显, 且由于钽合金的变形态组织比再结晶组织具有更好的加工性能, 再结晶温度的提高促使 Ir-0.3W 合金在高温加工时不会发生再结晶, 从而改善合金的高温加工性能。随后 Bao 等<sup>[13]</sup>研究了采用 Ir-0.3W 合金作为包壳材料的特性, 发现该合金熔点、延展性和抗氧化性等均满足包壳材料的使用要求, 与石墨和核燃料在 1450℃能够较好兼容, 是能够在 1300℃下使用的百瓦级别燃料电池用包壳材料。

## 2.2 掺杂钍对钽合金性能的影响

Ir-Th 合金相图(图 1)表明<sup>[14]</sup>, 钍会与钽会结合形成  $\text{Ir}_5\text{Th}$ 、 $\text{Ir}_3\text{Th}$ 、 $\text{Ir}_2\text{Th}$  和  $\text{IrTh}$  等中间相, 当钍的质量分数低于 20%时, 形成的中间相为  $\text{Ir}_5\text{Th}$ 。

Liu 等<sup>[15]</sup>研究了钍添加量对 Ir-0.3W 合金中第二相颗粒形成的影响(图 2), 结果表明钍添加量(质量分数)在  $(30 \sim 1000) \times 10^{-6}$  的所有 Ir-0.3W 合金中都出现了第二相颗粒。成分分析表明这些第二相颗粒为钉扎在晶界的  $\text{Ir}_5\text{Th}$  金属间化合物。Liu 等<sup>[15]</sup>还研究了不同钍添加量对 Ir-0.3W 合金再结晶温度的影响, 结果表明当掺杂低含量的钍时, 钍会聚集到晶界而提高晶界结合力, 从而促使合金的再结晶温度升高。Massalski<sup>[16]</sup>对 Ir-0.3W 合金以及掺杂钍的 Ir-0.3W 合金在 950~1350℃进行高温撞击试验(应变速率大于  $10^3/\text{s}$ ), 发现未添加钍的 Ir-0.3W 合金晶界结合力较弱, 断裂模式主要为沿晶断裂; 添加钍以后, 通过俄歇能谱和离子微区探针分析表明钍会偏析到合金的晶界处, 在 1200℃以上合金断裂模式转变为穿晶断裂, 且当钍在 Ir-0.3W 合金中的含量为  $200 \times 10^{-6}$  左右时冲击韧性达到最高。此时合金高温冲击韧性的提升是由于钍在晶界的富集从而提高了合金晶界结合力, 并且由于第二相  $\text{Ir}_5\text{Th}$  颗粒沉淀钉扎了晶界, 从而通过细化晶粒提高合金高温强度。Liu 等<sup>[17]</sup>对掺杂钍的 Ir-W 合金焊接性能研究, 结果表明钍的添加会导致钽合金焊缝热裂纹的滋生, 从而降低接头强度, 只有当钍的浓度在  $(60 \sim 70) \times 10^{-6}$  时, 才不会产生焊接热裂纹。

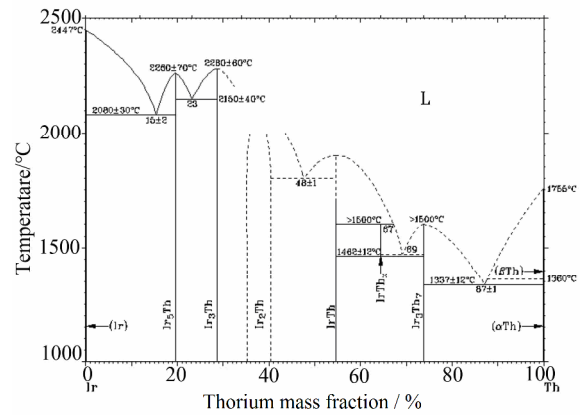


图 1 钽-钍合金相图<sup>[14]</sup>

Fig.1 Phase diagram of Ir-Th alloy

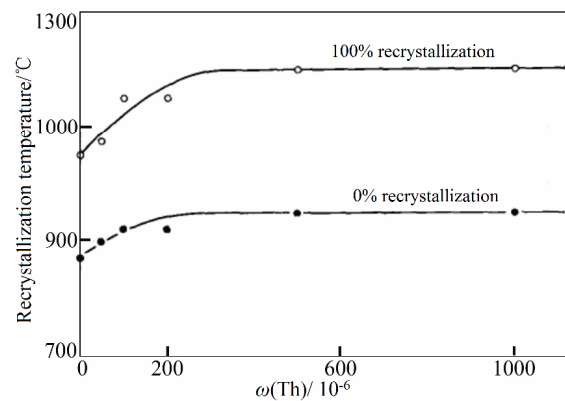


图 2 钍含量对 Ir-0.3W 合金再结晶温度的影响<sup>[15]</sup>

Fig.2 Effect of thorium content on recrystallization temperature of Ir-0.3W alloy

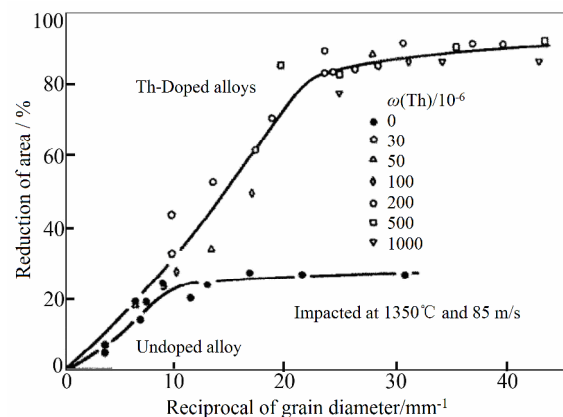


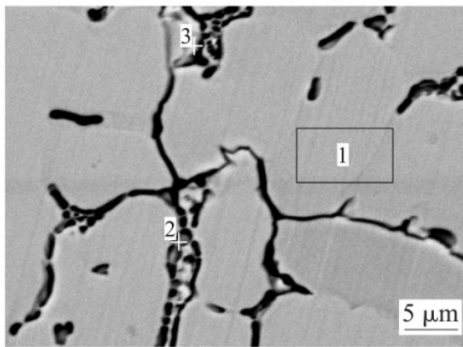
图 3 钍含量和晶粒尺寸对 Ir-0.3W 合金冲击韧性和断面收缩率的影响<sup>[18-19]</sup>

Fig.3 Effects of hafnium content and grain size on impact toughness and section shrinkage of Ir-0.3W alloy

综上所述，在 Ir-0.3W 合金中掺杂钽，形成的 Ir<sub>3</sub>Th 中间相会钉扎晶界、抑制晶粒长大，起到细化晶粒的作用，进一步改善铱合金的高温冲击韧性(如图 3 所示)<sup>[18-19]</sup>和高温抗氧化性能<sup>[20]</sup>。钽对铱有高度的热力学、化学及尺寸稳定性，能与间隙原子氧、碳、氮等形成稳定而弥散分布的化合物，这些化合物具有高熔点和良好的化学稳定性，取代晶界的脆性第二相以改善晶界和晶层的组织结构<sup>[21]</sup>。

**2.3 掺杂铝对铱合金性能的影响**

Ulrich 等<sup>[22]</sup>对在 Ir-W-Th 三元系中掺杂铝进行研究，发现添加适量铝能够进一步促进钽偏析至晶界处。Bao 等<sup>[13]</sup>的研究表明，由于铝比铱更容易氧化，铝的加入还可以在合金表面形成致密的氧化铝膜层，从而提高铱合金的抗氧化能力。李扬等<sup>[23]</sup>对 Ir-10W-10Al 的铸态组织进行研究，发现铝元素多分布在晶界，而钨元素则倾向于分布在晶内，且合金强度有所增加(如图 4)。



| 区域 | ω(Ir)/% | ω(W)/% | ω(Al)/% |
|----|---------|--------|---------|
| 1  | 73.08   | 11.10  | 15.82   |
| 2  | 52.64   | 5.84   | 41.52   |
| 3  | 65.28   | 3.07   | 31.65   |

图 4 Ir-10W-10Al 三元合金 EDS 分析结果<sup>[23]</sup>

Fig.4 Ir-10W-10Al ternary alloy EDS analysis results

**2.4 掺杂其他元素对铱合金性能的影响**

Liu 等<sup>[24]</sup>和 White 等<sup>[25]</sup>研究了钽、钼、铁(Fe)、铝、镍(Ni)、铬(Cr)、磷(P)、铑(Rh)、钨等一系列元素对铱合金性能的影响以及掺杂元素在铱合金晶界偏析的情况，结果发现只有钽和磷 2 种元素能够在铱晶界上偏析。在铱合金中掺入痕量铝、铁、钽元素能够提高合金的熔点和高温强度，改善合金的冲击韧性和延展性，从而在不损失容纳量的情况下经受住飞行器与地球的撞击。此外，掺杂痕量铝、铁、钽元素还能够显著改善合金在高温下与石墨、<sup>238</sup>PuO<sub>2</sub> 的兼容性，以及在操作和重返温度范围内与碳(预先发送到胶囊周围的石墨气壳中)和氧的化学相容性。Ulrich 等<sup>[22]</sup>对 Ir-W 合金拉伸断裂行为的研究表明，含有钽、铝、钼、镍和铑的合金更能抵抗晶界断裂，此外掺杂元素钽、钼和铝的浓度在晶界附近比在晶内高得多，表明这些元素可能会分离到晶界，从而促进晶界偏析。McKamey 等<sup>[26-27]</sup>在 Ir-0.3W 合金的基础上系统研究了掺杂铈(Ce)、磷、硅(Si)、镨(Lu)、钇(Y)等痕量元素对合金的组织形貌和高温性能的影响，发现添加铈的效果与钽相似，能够显著改善合金的高温性能，而加入其它合金元素对 Ir-0.3W 性能改善的作用不明显。

**3 铱合金包壳材料的制备工艺**

**3.1 铱的加工特性**

铱为高温塑性金属，其低温塑性较差，通常只有在 1500℃ 以上才具备塑性加工能力。采用热加工工艺有利于成型和提高成材率，获得具有高致密度、纤维状组织、表面质量良好的合金棒材。高温下铱中的杂质会发生均匀化<sup>[28]</sup>，从而提高合金塑性、降低合金断裂倾向，但如果热加工温度不足或道次变形量过大，在热轧时便会出现晶粒开裂的现象，如图 5 所示。

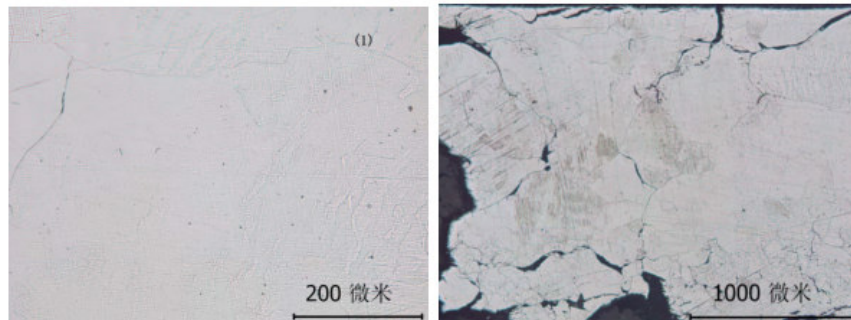


图 5 铱的金相显微组织照片<sup>[28]</sup>

Fig.5 Metallographic micrograph of iridium

向长淑等<sup>[29]</sup>和耿振博等<sup>[30]</sup>的研究表明,铱中存在很强的共价键原子间结合力,这使得铱及其合金中的位错滑移比其他金属更为困难。庄严等<sup>[31]</sup>通过第一性原理计算得出铱的键能数值,发现其塑性与非金属硅的塑性接近,在室温拉应力作用下,铱单晶表现出解理断裂现象。Hecker 等<sup>[32]</sup>发现铱多晶在 1000℃ 以下为穿晶断裂和沿晶脆性断裂的混合模式,对应变速率十分敏感,塑脆转变温度高,加工非常困难。耿振博等<sup>[30]</sup>与张璠等<sup>[33]</sup>研究发现铱金属在变形过程中位错激活体积积极小,位错源数量极多,从而加剧了位错交互作用而容易发生脆性断裂。此外,高温下铱及其合金中的杂质元素会发生均匀化,从而降低了铱及其合金的断裂倾向,提高了合金的塑性变形能力。

### 3.2 铱合金的熔炼

铱及其合金铸锭通常采用高频感应熔炼、电子束熔炼和真空电弧熔炼。戴松林<sup>[7]</sup>在 1990 年代采用中频感应熔炼结合精密铸造制作铱合金。由于受氧化镁坩埚熔点(2800℃)的限制,很难制备出大尺寸的铱铸锭,且熔炼中易引入陶瓷坩埚的杂质,浇注的铱锭缺陷难控制,铸锭致密度不高。许昆等<sup>[34]</sup>通过高频感应熔炼并采用水冷铜坩埚铸造铱合金锭,能够有效控制铸造铱合金锭中的杂质。真空电子束区域熔炼不需要使用坩埚,对合金进行区域加热,能够在高温下使杂质汽化,通常用于变形加工前的最后一道熔炼工序,反复熔炼可制备铱单晶。真空电弧熔炼常用于大尺寸铱铸锭的熔炼,其特点是通过真空电弧实现脱气和除杂作用,且制得的铱锭几乎没有气孔缺陷<sup>[11]</sup>。

### 3.3 铱合金包壳材料的加工

1976 年美国橡树岭国家实验室<sup>[3,35]</sup>采用铱、钨粉末经过压实、烧结、电子束熔炼、钼包覆轧制、退火、制备厚度为 0.6~0.8 mm 的 Ir-W 合金包壳材料。1997 橡树岭实验室对 Ir-W 合金包壳材料和制备工艺进行了优化,在含有 0.3% 钨的铱合金中同时掺杂痕量钽、铝等元素以改善合金的冲击韧性,并将厚度为 0.68 mm 的 Ir-W-Al-Th 合金片夹在钼片中,在钼片外面再增加不锈钢片,整体焊封后在 925℃ 深拉成杯状物,以制备铱合金包壳材料。

唐会毅等<sup>[28]</sup>用纯度为 99.95% 的铱粉,经过压粉、高频真空熔炼、预热浇注、1300~1500℃ 热加工、800~1300℃ 精加工制备组织较为致密的铱合金包壳材料。

李增峰等<sup>[21]</sup>采用粉末冶金工艺制备相对致密度为 96% 的铱合金烧结坯。由于轧制过程中铱合金表面会集聚大量杂质,未包覆轧制的铱合金即使退火温度高于 1750℃ 依旧会开裂,而包覆轧制成品率能够达到 80% 以上。随着合金带材厚度的降低,可适当降低轧制退火温度,厚度大于 3 mm 时轧制道次退火温度需高于 1500℃,厚度小于 3 mm 时可在 1300℃ 轧制。进一步将 0.003% 的钽加入到 Ir-W 合金中进行合金加工性能研究<sup>[36]</sup>,发现当轧制退火为 1400℃ 时, Ir-W-Th 合金的拉伸强度达到 140 MPa,延伸率达 29%。

综上所述,为了减少铱合金包壳材料在加工制备过程中热量的损失,防止外部杂质进入合金中而加剧加工硬化,可以使用钼片或钽片对材料进行包覆轧制。为防止合金加工时出现开裂,可以减小道次变形量、增加中间退火次数、提高退火温度等方面优化工艺。

## 4 结语

1) 放射性同位素电池(RTG)包壳材料主要使用高温抗氧化的铂合金或铱合金。百瓦级别以下的低功率 RTG 主要使用铂合金如 Pt-30Rh、Pt-30Rh-8W 和 Pt-8W 等;百瓦级以上的 RTG 包壳材料主要使用掺杂痕量杂质元素的铱合金。

2) 铱具有很好高温抗腐蚀性能,然而纯铱加工性能很差,需要通过添加其他元素来改善。添加 0.3% 的钨以及痕量的钽和铝对加工性能改善效果较好,最佳性能的 DOP-26(Ir-0.3W-0.005Al-0.006Th)合金工作温度在 1400℃ 以上。

3) 铱合金 RTG 包壳材料可采用真空电子束熔炼或粉末烧结工艺制备,使用钼片或钽片包覆轧制,并通过减少道次变形量、增加中间退火次数、提高退火温度等防止合金在加工过程中开裂。

2018 年末我国“嫦娥四号”探测器从月球背面着陆,在太阳能无法提供动力能源供应的情况下,依靠放射性同位素电池提供能源,顺利开展太空探索,揭示了 RTG 在无法获取光能等极端环境中的巨大应用潜力。RTG 在太空、深海探测领域具有巨大应用潜力,随着电能供应装置向小型化、微型化、可靠化方向发展,RTG 在医用有源器件等领域的应用前景也非常可观,研究性能可靠的 RTG 包壳材料对未来高科技领域的发展具有非常重要的意义。

## 参考文献:

- [1] 蔡善钰, 何舜尧. 空间放射性同位素电池发展回顾和  
新世纪应用前景[J]. 核科学与工程, 2004, 24(2):  
97-104.  
CAI S Y, HE S Y. Retrospection of development for  
radioisotope power systems in space and its prospect of  
application in new century[J]. Chinese journal of nuclear  
science and engineering, 2004, 24(2): 97-104.
- [2] INOUE H. Platinum group alloy containers for  
radioisotopic heat sources[J]. Platinum metals review,  
1979, 23(3): 100-108.
- [3] FRANCO-FERREIRA E A, GOODWIN G M, GEORGE  
T G, et al. Long life radioisotopic power sources encapsu-  
lated in platinum metal alloys[J]. Platinum metals review,  
1997, 41(4): 154-163.
- [4] 郑海山, 赵国铭. 放射性同位素温差电池的空间应用  
及前景分析[J]. 电源技术, 2013, 37(7): 1278-1280.  
ZHENG H S, ZHAO G M. Space application and  
prospects analysis of radioisotope thermoelectric  
generators[J]. Chinese journal of power sources, 2013,  
37(7): 1278-1280.
- [5] GEORGE T G, TATE R E, CULL T A. The Light-Weight  
Radioisotope Heater Unit (LWRHU): Development and  
application[C]//Space Nuclear Power Systems, 1987.
- [6] MORDIKE B L, BROOKES C A. The tensile properties  
of iridium at high temperatures[J]. Platinum metals  
review, 1960, 4(3): 94-99.
- [7] 戴松林. 铱的加工特性和应用[J]. 贵金属, 1990, 11(4):  
52-56.  
DAI S L. Processing characteristics and applications of  
iridium[J]. Precious metals, 1990, 11(4): 52-56.
- [8] DAVID S A, LIU C T. High-power laser and arc welding  
of thorium-doped iridium alloys[R]. TN(USA): Oak  
Ridge National Lab, 1980.
- [9] ULRICH G B, SHERRILL M W. Clad vent set cup open  
end (closure weld zone) wall-thickness study[R].  
TN(USA): Oak Ridge National Lab, 1994.
- [10] PIERCE D T, MURALIDHARAN G, FOX E E, et al.  
Grain growth and precipitation behavior of iridium alloy  
DOP-26 during long term aging[R]. Report No.  
ORNL/TM-2017/109, TN (USA): Oak Ridge National  
Laboratory, 2017.
- [11] 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.  
ZHU L A, YANG S L, BAI S X, et al. Processing and  
application of iridium and Ir-alloys[J]. Precious metals,  
2009, 30(4): 58-62.
- [12] LIU C T, INOUE H. Development and characterization  
of an improved Ir-0.3%W alloy for space radioisotopic  
heat sources[R]. TN(USA): Oak Ridge National Lab,  
1977.
- [13] BAO Z B, MURAKAMI H, YAMABE-MITARAI Y.  
Microstructure and oxidation behaviour of Ir-rich Ir-Al  
binary alloys[J]. Corrosion science, 2014, 87(5): 306-311.
- [14] 何纯孝. 贵金属合金相图及化合物结构参数[M]. 北京:  
冶金工业出版社, 2007: 103  
HE C X. Phase diagram of precious metal alloys and  
structural parameters of compounds[M]. Beijing:  
Metallurgical Industry Press, 2007: 103.
- [15] LIU C T, INOUE H, SCHAFFHAUSER A C, Effect of  
thorium additions on metallurgical and mechanical  
properties of Ir-0.3 pct W alloys[J]. Metallurgical  
transactions A, 1981, 12: 993-1002.
- [16] MASSALSKI T B. Binary alloy phase diagrams, vol. 3  
[M]. ASM international, 1990.
- [17] LIU C T, INOUE H, SCHAFFHAUSER A C.  
Metallurgical and mechanical properties of thorium-  
doped Ir-0.3%W alloys[R]. TN(USA): Oak Ridge  
National Lab, 1980.
- [18] HEATHERLY L, GEORGE E P. Grain-boundary  
segregation of impurities in iridium and effects on  
mechanical properties[J]. Acta metallurgical, 2001, 49:  
289.
- [19] WHITE C L, HEATHERLY L, PADGEIT R A. Thorium  
segregation to grain boundaries in Ir+0.3%W alloys  
containing 5~1000 ppm thorium[J]. Acta metallurgical,  
1983, 31: 111-119.
- [20] 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): z81.
- [21] 李增峰, 葛渊, 谈萍, 等. 铱合金加工硬化的浅析[C]//  
中国机械工程学会. 2015 年全国粉末冶金学术会议暨  
海峡两岸粉末冶金技术研讨会, 2015: 107-110.  
LI Z F, GE Y, TAN P, Analysis of work hardening of  
iridium alloy[C]//Chinese Mechanical Engineering  
Society. 2015 National Powder Metallurgy Symposium  
and Cross-Strait Powder Metallurgy Technology  
Symposium, 2015: 107-110.
- [22] ULRICH G B, DEROOS L F, STINETTE S E. Micro-

- indentation hardness evaluation of iridium alloy clad vent set cups[C]//American Institute of Physics Conference Series. American Institute of Physics, 1993, 271(2): 1099-1105.
- [23] 李扬, 刘毅, 陈登权, 等. 新型 Ir-Al-W 基高温合金的铸态组织和元素分布研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(5): 99-101.  
LI Y, LIU Y, CHEN D Q, et al. Research on as-cast microstructure and element distribution of new Ir-Al-W based superalloy[J]. Hot working technology, 2018, 47(5): 99-101.
- [24] LIU Y, LIU C T, HEATHERLY L, et al. Effects of alloying elements on dendritic segregation in iridium alloys[J]. Journal of alloys & compounds, 2008, 459(1): 130-134.
- [25] WHITE C L, LIU C T. The effect of phosphorus segregation to grain boundaries in Ir+0.3wt%W alloy on high temperature ductility[J]. Scripta materialia, 1978, 12(8): 727-733.
- [26] MCKAMEY C G, GEORGE E P, LEE E H, et al. Impurity effects on high-temperature tensile ductility of iridium alloys at high strain rate[J]. Scripta materialia, 2000, 42(1): 9-15.
- [27] GUBBI A N, GEORGE E P, OHRINER E K, et al. Segregation of lutetium and yttrium to grain boundaries in iridium alloys[J]. Acta metallurgical, 1998, 46(3): 893.
- [28] 唐会毅, 吴保安, 刘庆宾, 等. 铱合金的制备技术及应用[C]//西安: 第十八届中国科协年会, 2017.  
TANG H Y, WU B A, LIU Q B, et al. Preparation technology and application of iridium alloy[C]// Xi'an: China Association of Science and Technology, 2017.
- [29] 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(13): 7-10.  
XIANG C S, GE Y, ZHANG H L, et al. Research progress of strengthening and toughening technology of ultra high temperature iridium alloy[J]. Materials review, 2009, 23(13): 7-10.
- [30] 耿振博, 李双明, 钟宏, 等. 单晶铱纳米压痕下位错形核与形变研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(1): 255-260.  
GEN Z B, LI S M, ZHONG H, et al. Study on dislocation nucleation and deformation of single crystal iridium nano indentation[J]. Rare metal materials and engineering, 2018, 47(1): 255-260.
- [31] 庄严, 陈敬超, 吕连灏. 第一性原理研究铱金属的致脆机理[J]. 材料导报, 2015, 29(2): 150-154.  
ZHUANG Y, CHEN J C, LV L H. First-principles study of brittleness mechanism of iridium metal [J]. Materials review, 2015, 29(2): 150-154.
- [32] HECKER S S, ROHR D L, STEIN D F. Brittle fracture in iridium[J]. Metallurgical transactions A, 1978, 9(4): 481-488.
- [33] 张璠, 薛祥义, 胡锐, 等. 纳米级铱单晶不同温度拉伸的分子动力学解析[J]. 贵金属, 2015, 36(2): 9-14.  
ZHANG F, XUE X Y, HU R, et al. Molecular dynamics analysis of nano-sized iridium single crystal stretched at different temperatures[J]. Precious metals, 2015, 36(2): 9-14.
- [34] 许昆, 李靖华, 张勇, 等. 熔铸工艺对铱密度影响的金相分析[J]. 有色金属, 2002, 54(B07): 27-29.  
XU K, LI J H, ZHANG Y, et al. Metallographic analysis of the influence of melting casting process on iridium density[J]. Journal of nonferrous metals, 2002, 54(B07): 27-29.
- [35] LIU C T, INOUE H. Study of iridium and iridium-tungsten alloys for space radioisotopic heat sources[R]. TN (USA): Oak Ridge National Lab, 1976.
- [36] 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 trace elements on high-temperature iridium alloy [J]. Heat treatment of metals, 2013, 38(3): 56-60.