

# Mo-Re 合金研究进展

常 恬, 高选乔, 林小辉, 梁 静, 徐海龙, 辛 甜, 李延超, 薛建嵘, 张 新

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** “Re 效应”使得 Mo 的理化、热电、力学、加工焊接性能得到全面改善。Mo-Re 合金由于具有良好的综合性能, 被广泛应用于先进核能、航空航天、电子工业、生物医用等领域。尤其是优异的抗辐照性能、与核燃料及碱金属冷却剂的相容性、中子特性等核物理性能, 使其成为核反应堆堆芯结构材料的首选。本文从晶体结构、组织性能、制备加工及应用 4 个方面系统综述了 Mo-Re 合金的研究现状, 并对其发展前景进行了展望。

**关键词:** Mo-Re 合金; Re 效应; 核物理性能; 空间核反应堆

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>12

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)01-0388-10

难熔金属 Mo 具有耐高温、强度硬度高、蒸汽压低、热膨胀系数小、导电导热性好等特点, 被广泛应用于宇航、电子、能源等工业领域<sup>[1-2]</sup>。然而, 由于 Mo 属于体心立方晶体结构, 独立滑移系较少。纯 Mo 金属呈现出室温脆性、再结晶脆性、高温易氧化、加工及焊接难度大等缺点, 极大程度地限制了其应用<sup>[3]</sup>。

通过合金化可在一定程度上改善 Mo 的脆性, 其中, 合金元素 Re 的作用最为突出。金属 Re 具有熔点高、弹性模量大、强塑性好等优点。在过渡金属中有着较高的溶解度, 无塑脆转变温度点。Re 添加到 Mo 中既能大幅降低 Mo 的塑脆转变温度, 有效改善 Mo 的低温脆性进而提高加工及焊接性能; 又可提高 Mo 的再结晶温度, 提升其高温性能。这种 Re 对 Mo 性能全面改善的现象被称为“Re 效应”<sup>[4]</sup>。

自从 1955 年 Geach 和 Hughes<sup>[5]</sup>发现在 Mo 中添加 50% Re (质量分数) 可有效改善 Mo 的低温脆性以来, Mo-Re 合金引起了极大关注。其中 Davidson<sup>[6-7]</sup>、Garin<sup>[8-9]</sup>、Mannheim<sup>[10]</sup>、Todd<sup>[11]</sup>和 Bernd<sup>[12]</sup>等作出了代表性成果。

Mo-Re 合金因其高强高韧、优异的抗疲劳、抗蠕变性等卓越的高温力学性能; 良好的抗辐照性、与核燃料及碱金属冷却剂的相容性、中子特性等核物理性能; 良好的导热性、耐腐蚀性以及生物相容性等相继成为各国的研究热点。俄罗斯科学院等主要在组织性能、相转变、辐照损伤、单晶等方面进行了大量研究, Mo-Re 合金有成熟牌号<sup>[13-14]</sup>。美国橡树岭国家实验室、劳伦斯国家实验室、国家航天航空局、能源部的研究

十分系统, 涉及到了制备、性能、推广应用等各个方面<sup>[15-16]</sup>。中国关于 Mo-Re 合金的研究起步较晚, 研究较少, 西北有色金属研究院和安泰科技的研究集中于制备、组织性能方面。

国际热核聚变反应堆装置 (ITER) 中分流器热沉系统、包壳管等选用 Mo-Re 合金, 该合金也被认为是欧洲新一代可控热核装置 (NET) 和日本 JT-60 装置中最具潜力的转换器元件材料。NASA 将其用作空间核动力系统的燃料包壳、导热管, 推进器结构材料。近年来 Mo-Re 合金在姿轨控卫星电推进器系统得到应用。良好的耐磨性和抗电弧烧蚀性能使其应用于电子工业领域。此外, Mo-Re 合金具有无毒性、良好的生物相容性和极低的磁响应敏感性, 被认为是下一代医用植入材料。目前中国已将其列入军工配套新材料科研计划, 随着现代高新科技的发展需求, Mo-Re 合金应用前景将十分广阔。

本文从结构、性能、制备加工及应用 4 个方面对各国 Mo-Re 合金研究进展进行了系统综述, 以期对相关领域研究人员提供参考。

## 1 Mo-Re 合金的晶体结构

Mo 是体心立方结构 (bcc), Re 是密排六方结构 (hcp)。Mo-Re 合金的平衡相图如图 1 所示<sup>[17]</sup>。Re 在 Mo 中固溶形成 bcc 结构的  $\alpha$  相, 2500 °C 达到溶解上限 59%, 溶解度随着温度的降低而降低, 在室温时降低到溶解下限 29%。Mo 在 Re 中固溶形成 hcp 结构的  $\beta$  相, 如式 (1) 和式 (2), 2500~2570 °C  $\beta$  相和液相发生包

收稿日期: 2022-01-08

基金项目: 陕西省科技重大专项 (2020ZDZX04-02-01)

作者简介: 常恬, 女, 1994 年生, 硕士, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86238673, E-mail: changtian1994@126.com

晶反应生成四面体结构的  $\sigma$  相 ( $\text{MoRe}_2$ ), 1850 °C  $\beta$  相和  $\sigma$  相反应生成具有  $\alpha$ -Mn 型结构的  $\chi$  相 ( $\text{Mo}_{13}\text{Re}_{45}$ )<sup>[18]</sup>。



表 1 总结了  $\sigma$ 、 $\chi$  和高 Re 固溶体的晶体结构特征<sup>[8]</sup>。 $\sigma$  相和  $\chi$  相具有由准六角层组成的复杂晶体结构, 均是脆性第二相, 不利于 Mo-Re 合金后续加工。室温下  $\sigma$  相的金属稳定度在很大程度上取决于合金的冷却速率, 通常在任何 Re 含量下合金的微观结构都具有一定的  $\sigma$  相<sup>[19]</sup>。

## 2 Mo-Re 合金的性能

### 2.1 力学性能

Re 对 Mo 性能的有利影响可归纳为<sup>[20]</sup>: (1) Re 与 Mo 形成  $\text{MoReO}_4$  型氧化物, 其与  $\text{MoO}_2$  型氧化物不同之处在于不浸润晶界; (2) 提高间隙杂质 C 和 O 的溶解度; (3) 使 Mo 从单一滑移变为滑移与孪晶相结合的变形方式。金属保持孪晶变形能力的温度比发生滑移变形的温度要低得多, 因此, Re 的加入能够提

高 Mo 的加工能力; (4) Re 合金化引起 Mo 电子结构发生变化, 降低了原子键的方向性和堆垛层错能, 提高了剪切模量等因素, 从而促进了 Mo 塑性的提高。

Mo-Re 合金属于大量固溶强化型 Mo 合金, 目前已开发的主要有 3 类: (1) Mo-Re 系列合金, Re 含量在 2%~50%; (2) 稀土氧化物或碳化物弥散强化 Mo-Re 合金, 如 Mo-Re-La、Mo-Re-HfC 等; (3) W-Re-Mo 系列合金, 如 W-23.4Mo-9.9Re, W-20.8Mo-20Re 等。现阶段应用较多的有 Mo-5Re、Mo-14Re、Mo-44.5Re、Mo-47.5Re、Mo-50Re、Mo-5Re-0.5HfC 等。

表 2 总结了一些已报道的 Mo-Re 合金力学性能。纯 Mo 金属室温下的抗拉强度为 650 MPa 左右, 延伸率为零。高 Re 含量的 Mo-Re 合金室温抗拉强度高于 1000 MPa, 延伸率可达 20% 以上, 可见 Re 的加入显著提升了纯 Mo 的力学性能。Lundberg 等<sup>[26]</sup>总结了 Re 含量对 Mo-Re 合金力学性能的影响。Re 含量为 14% 左右时, 合金的室温塑性最好, 且存在一定的 Re 固溶强化作用。因此, Mo-14Re 合金常被用作堆芯结构材料。

美国橡树岭国家实验室 Todd<sup>[11]</sup>研究了 Mo 中 Re 的添加量在接近和超过 Mo 中 Re 饱和点时 (Re 含量为 41%、44.5%、47.5% 和 51%) 对材料组织性能的影响, 发现在无  $\sigma$  相 Mo-Re 合金中, Mo-44.5Re 表现出了优良延展性、机械强度和良好的成形性, 但并非所有的  $\sigma$  相都是不良的。Mo-51Re 由于其较差的可加工性, 目前还不是一种可生产的合金。

美国橡树岭国家实验室 Leonard 和 Busby 等人<sup>[24]</sup>研究了 Mo-41Re 和 Mo-47.5Re 在 1098、1248 和 1398 K 时效 1100 h 后组织性能的变化。Mo-41Re 在上述温度下时效 1100 h 后, 均保持单相固溶状态, 无析出迹象。如图 2, Mo-47.5Re 在 1773 K 退火 1 h 产生  $\alpha\text{Mo} + \sigma$  两相结构, 随后在 1398 K 时效使  $\sigma$  相沿晶界进一步析出, 导致电阻率、硬度和抗拉强度增加, 延性相应降低; 在 1098 和 1248 K 时效后,  $\chi$  相沿晶界发展, 导致电阻率降低, 硬度和抗拉强度增加, 但延性没有损失。

### 2.2 核物理性能

Mo-Re 合金具有良好的力学性能和加工性能、优越的抗辐照损伤能力、与核燃料和碱金属冷却剂良好的相容性, 被认为是空间核反应堆堆芯结构材料的首选。

#### 2.2.1 抗辐照性能

聚变堆的偏滤器结构须能承受高热流密度和高通量中子辐照。Mo 合金具有强度高、抗辐射膨胀性强、

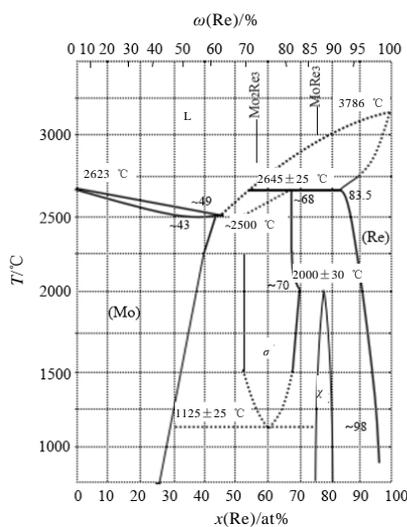


图 1 Mo-Re 合金的平衡相图

Fig.1 Equilibrium phase diagram of Mo-Re alloy<sup>[17]</sup>

表 1  $\sigma$ 、 $\chi$  和 Re(Mo) 的晶体结构特征

Table 1 Crystal structure characteristics for  $\sigma$ ,  $\chi$  and Re(Mo)

Phase	$\sigma$ , MoRe <sub>2</sub>	$\chi$ , Mo <sub>13</sub> Re <sub>45</sub>	Re(Mo)
Structure type	D8 <sub>5</sub> (Cr <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub> )	A12( $\alpha$ -Mn)	A3(Mg)
Space group	P4 <sub>2</sub> /mnm	I-43m	P6 <sub>3</sub> /mmc
Lattice parameters/ $\times 10^{-1}$ nm	$a=9.570$ $c=4.974$	$a=9.584$	$a=2.766$ $c=4.465$
Volume/ $\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	455.54	880.32	29.58
M/g mol <sup>-1</sup>	468.34	9626.22	181.69
Density/g cm <sup>-3</sup>	17.08	18.16	20.41

表 2 Mo-Re 合金的力学性能  
Table 2 Mechanical properties of Mo-Re alloy

Mo-Re (mass fraction/%)	State	Test temperature/K	$\sigma_s$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa	$\epsilon$ /%	DBTT/ $^{\circ}$ C	Reference
Mo-5Re	Annealing	RT	590	-	35	-	[21]
	Annealing	473	430	-	30	-	
Mo-14Re	Forging	RT	848	896	13	-73	[22]
ODS Mo-14Re	Forging	RT	827	1075	12	-195	[22]
	Recrystallization	373	700	910	19.8	-	[23]
	Recrystallization	773	500	715	21.5	-	
	Recrystallization	1173	300	470	19.4	-	
Mo-41Re	Annealing	RT	769	900	>25	-	[24]
	Annealing	1073	303	503	30.0	-	
	Annealing	1223	275	393	39.0	-	
	Annealing	1373	228	275	50.5	-	
Mo-47.5Re	Annealing	RT	561	893	19.9	-	[24]
	Annealing	1073	270	510	25.0	-	
	Annealing	1223	300	464	29.6	-	
	Annealing	1373	223	326	62.9	-	
Mo-50Re	Annealing	1023	-	420-440	16	-	[25]
Mo-51Re	Annealing	RT	981	1252	17-18	-	[11]
	Annealing	1473	268	300	~4	-	

Note: DBTT: ductile-to-brittle transition temperature

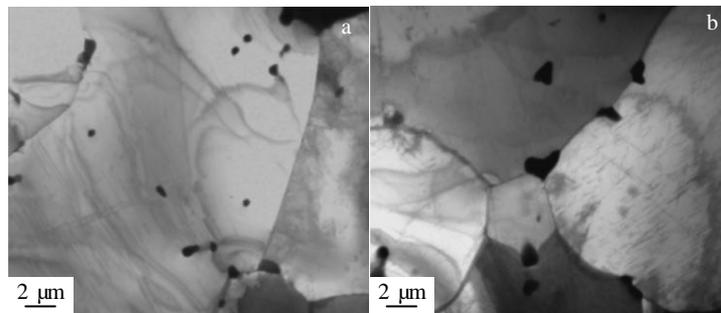


图 2 Mo-47.5Re 在 1773 K 退火 1 h 的 TEM 像

Fig.2 TEM images of Mo-47.5Re annealed at 1773 K for 1 h<sup>[22]</sup>

导热性好等优点，是国际热核聚变实验堆（ITER）计划偏滤器散热系统的候选材料之一。辐照诱发脆化是 Mo 合金在辐照条件下应用所面临的重要问题之一。Re 加入 Mo 中可降低其 DBTT,有效改善 Mo 的低温脆化,关于 Mo-Re 合金对 ITER 适用性已被证实<sup>[14]</sup>。

俄罗斯 Efremov 科学研究所 Fabritsiev 等<sup>[14]</sup>在 BOR-60 快堆中研究了辐照温度对不同 Re 含量的 Mo-Re 合金抗辐照损伤能力的影响。如图 3，在

450~800  $^{\circ}$ C、5 dpa 高剂量中子辐照后,纯 Mo 及 Mo-Re 合金均出现了严重的辐照脆化,辐照后的材料几乎失去了全部塑性。此外,抗拉强度在辐照后发生了分化,Mo-Re 合金在 450~550  $^{\circ}$ C 辐照后发生了辐照软化,抗拉强度显著降低;在 760~800  $^{\circ}$ C 辐照后发生了辐照硬化,抗拉强度显著升高,且材料具有一定的塑性。Fabritsiev 认为,发生辐照脆化现象的原因有两方面。一方面,高密度的辐射缺陷(位错环和孔洞)硬化了

颗粒体基体。另一方面,由辐照诱导的 O、N 杂质以及嬗变产物(Tc, Ru 积累在 Mo 上以及 Os 积累在 Re 上)在晶界的偏析致使晶界变弱。这两方面因素协同作用会导致沿晶界的微变形局部化以及产生低水平的断裂应力。在 760~800 °C 辐照时,辐照诱导偏析现象较不明显,故材料具有一定塑性。

Mo-Re 合金是空间反应堆堆芯结构材料和燃料包壳的最佳选材。Re 含量为 41%~47.5% (质量分数,下同)的 Mo-Re 合金母材和焊件均具有良好的抗蠕变性和延展性。美国橡树岭国家实验室 Busby<sup>[15]</sup>在高通量同位素反应堆中对 Mo-41Re 和 Mo-47.5Re 在不同温度及辐照剂量(1073、1223 和 1373 K; 0.7 和 1.4 dpa)下的辐照性能进行了评估,结果表明即使在低剂量下,随辐照温度升高,也会发生严重的辐照脆化。这种高温脆性归因于辐射诱导的偏析和嬗变的综合效应。从辐照高温脆性来看,空间堆适宜使用低 Re 含量的 Mo-Re 合金。

日本东北大学 Hasegawa 等人<sup>[27]</sup>研究发现去应力退火态的 Mo-Re 合金性能优于再结晶退火态合金。在一定的辐照条件下,添加 5% 的 Re 可改善 Mo 的辐照脆化,较高的 Re 含量会导致更为严重的辐照脆化。从这点看,低 Re 含量的 Mo-Re 合金更有利于在核反应堆体系中应用,在考虑将该合金系列用于偏滤器之前,需要进一步优化 Re 含量。

日本原子能研究所核能系统部 Nemoto 等人<sup>[28]</sup>对 Re 含量、热处理、辐照温度等对辐照诱导的沉淀和硬化的影响进行了系统的研究。在所有辐照后 Mo-Re 合金中,均观察到等轴  $\sigma$  相和片状  $\chi$  相沉淀,辐照嬗变体 Os 在  $\sigma$  相中的沉淀高于在基体中。去应力退火试样中  $\sigma$  相析出物的生长受到抑制。Nemoto 建议在用于

快中子辐照环境下的 Mo-Re 合金最佳 Re 含量为 2%~5%。

在核应用中,离子辐照效应是导致辐照损伤和非晶化的关键因素之一。许多晶体材料在离子束辐照下会转变为非晶态,性能从而发生显著变化。Hu<sup>[29]</sup>通过 200 keV Xe<sup>+</sup>离子注入 Mo-Re 薄膜,发现 Mo-8.4Re(Re, at%)薄膜发生了辐照诱导的局部非晶化现象,认为非晶化过程从点阵损伤发展到非晶态团簇,形成非晶态区与辐照剂量的逐步增加有关。

### 2.2.2 与核燃料的相容性

Cox 等<sup>[30]</sup>系统研究了 W-Re、Mo-Re、Ta、Nb 合金与 UO<sub>2</sub>、UN、UC 核燃料的相容性。如图 4, W-Re 合金与 UO<sub>2</sub>、UN、UC 3 种核燃料的相容性温度依次为 1650 K、1500 K 以上、1500 K; Mo-Re 合金与 UO<sub>2</sub> 的相容性温度达 1550 K,与 UN、UC 的为 1250 K; Ta 合金及 Nb 合金与 UO<sub>2</sub>、UN 的相容性温度在 1200 K 以下,若在其表面制备 W 涂层,相容性温度则可提高至 1300 K。

W-Re 合金与核燃料的相容性温度高于 Mo-Re 合金的,但考虑到空间堆系统中材料密度的重要性以及材料综合性能,Mo-Re 合金仍是空间核电源结构材料的最佳选择。

### 2.2.3 与碱金属冷却剂的相容性

碱金属冷却快堆环境中使用的材料应与液态碱金属具有良好的相容性。即抗碱金属(如 Li 和 Na)腐蚀性是此类用途材料的重要性能之一。

Saito 等<sup>[31]</sup>对纯 Mo、Mo-Re、Mo-Re-Zr 和 Mo-Re-Zr-Ti 合金在 1473 K 液态 Li 中 1.8 Ms 的腐蚀行为进行了胶囊试验。经过 1.8 Ms 腐蚀试验后,合金对液态 Li 表现出优异的耐腐蚀性,表面均无任何裂纹产生。

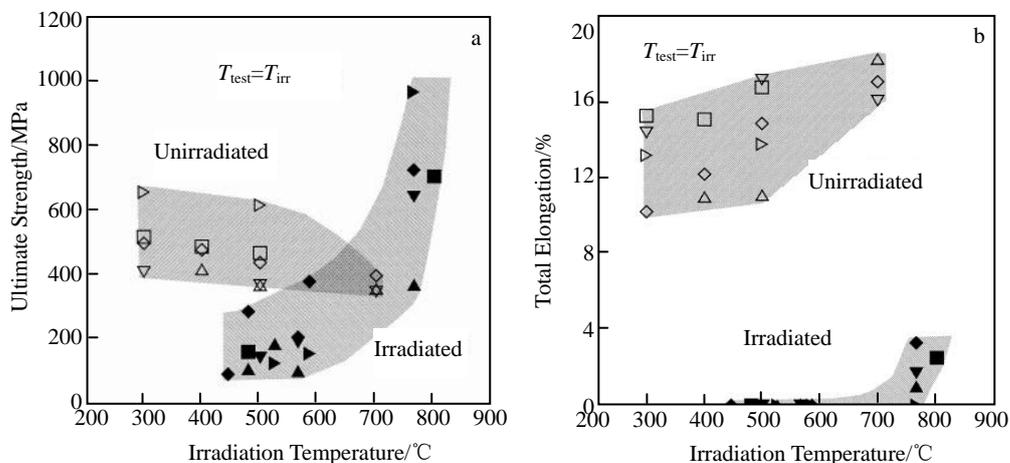


图3 辐照温度对 Mo-Re 合金抗拉强度和延伸率的影响

Fig.3 Effect of irradiation temperature on tensile strength (a) and elongation (b) of Mo-Re alloy (△▲Mo, ▽▼Mo-1Re, ◇◆Mo-5Re,

□■Mo-9Re, ▷▶Mo-20Re)<sup>[14]</sup>

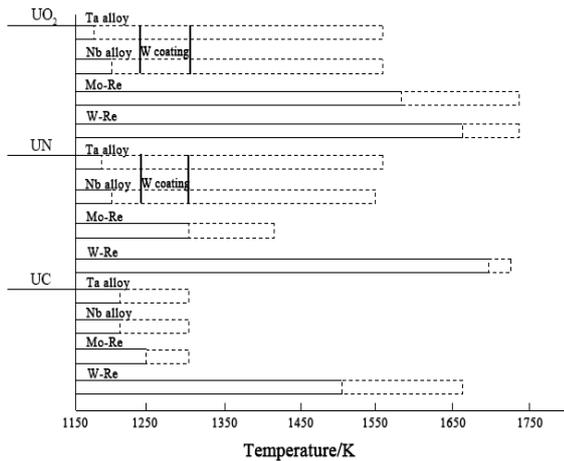


图 4 包壳材料与燃料的相容性

Fig.4 Compatibility of cladding material and fuel<sup>[30]</sup>

如图 5 所示, Mo-Re 合金的腐蚀增重速率随着 Re 含量增加而升高, 因此较低含量的 Mo-Re 合金具有更好的冷却剂相容性。另外发现, 添加一定量 Zr 可降低 Mo-Re 合金腐蚀增重速率, 有望于进一步提升 Mo-Re 合金与冷却剂相容性。

SPAR 和 SP-100 项目<sup>[16,32]</sup>试验表明, O 含量保持在非常低的水平 ( $<1\sim 10 \mu\text{g/g}$ <sup>[33]</sup>) 时, 难熔金属及其合金与碱金属表现出良好的相容性。El-Genk<sup>[16]</sup>系统总结了关键结构材料与碱金属相容性情况如表 3 所示。Nb 合金与碱金属的相容性可达到 1500 K, Mo 合金的可达 1800 K, Ta、W 合金的高达 2200 K。液态碱金属的热管试验结果表明 Mo-Re 合金与 Li 具有出色的相容性 (在 1500 K 试验 11 400 h)<sup>[16]</sup>。

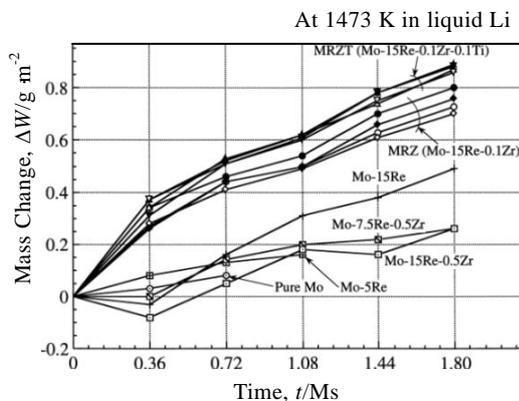


图 5 纯 Mo 和 Mo-Re 合金在液态 Li 金属中的腐蚀增重曲线  
Fig.5 Corrosion mass gain curves of pure Mo and Mo-Re alloy in liquid Li<sup>[31]</sup>

### 2.2.4 中子特性

发射过程中的掉落临界安全是空间堆设计的重中之重。快中子反应堆是世界上第 4 代先进核能系统的首选堆型, 相比于分多个模块或添加安全棒来保证其掉落临界安全, 使用谱移吸收体 (spectral shift absorber, SSA) 材料兼作反应堆的结构材料是一种更加可靠、紧凑的设计方案<sup>[34]</sup>。

美国新墨西哥大学的 King 等<sup>[35-36]</sup>评价了 80 种候选 SSA 材料, Re 就是其筛选出 9 种 SSA 材料中的一种。该类材料高温性能稳定, 热中子吸收截面较大而快中子吸收截面较小, 可有效抑制事故工况下反应堆的反应性, 使反应堆处于次临界状态。中国原子能科学研究院姚成志<sup>[37]</sup>研究表明采用 Mo-14Re 作为堆芯结构材料、设置相对较厚的堆芯反射层, 并在反射层包壳和堆芯外围涂覆 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层可有效降低临界事故风险。

锂热管反应堆作为主要的空间堆堆型之一, 其结构材料的性能直接影响着反应堆的安全性及经济性。中科院核能安全技术研究所洪兵等<sup>[38]</sup>针对美国新墨西哥大学 HP-STMCs 锂热管堆芯方案, 对 6 种候选锂热管结构材料: Nb-1Zr、PWC-11、Mo-14Re、W-4Re、T-111 及 ASTAR-811C 的掉落临界安全性与中子经济性进行了对比研究。掉落事故工况下临界安全分析表明材料的谱移吸收价值依次为: T-111 > ASTAR-811C > W-4Re > Mo-14Re > PWC-11 > Nb-1Zr; 而中子经济性依次为: PWC-11 ≈ Nb-1Zr > Mo-14Re > W-4Re > ASTAR-811C > T-111。此外, 以 Nb-1Zr、PWC-11、Mo-14Re 及 W-4Re 作为锂热管结构材料时, 管壁厚度对反应堆的有效增殖因子  $k_{\text{eff}}$  无显著影响。综合考虑反应堆的掉落临界安全性与中子经济性, Mo-14Re 是最合适的锂热管结构材料。

### 2.2.5 超导性

多能带超导性的出现激发了人们对超导态中至少有 2 个不同间隙的新材料的探索。最近对 Mo-Re 合金的温度相关电子热容和低临界场的测量揭示了双隙超导性的特征。早期对电子热容与温度关系的测量以及下临界场  $H_{C1}$  随温度的变化<sup>[39]</sup>表明 Mo-Re 合金存在 2 个间隙  $\Delta_s \approx 0.5\sim 0.7 \text{ meV}$  和  $\Delta_f \approx 1.9\sim 2.5 \text{ meV}$ 。Tarenkov<sup>[40]</sup>通过单电子隧穿光谱法测量相关隧道结的电导谱, 首次提供了 Mo<sub>0.6</sub>Re<sub>0.4</sub> 薄膜中双间隙超导性的直接证据, 即观察到了  $dI/dV$ -vs- $V$  特性, 其中包括  $\Delta_s \approx 0.5 \text{ meV}$  和  $\Delta_f \approx 2.5 \text{ meV}$  的 2 个贡献, 从而证实了超导体的双间隙性质。

Ti<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>、Nb<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub> 和 Mo<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub> 等几种过渡金属二元合金的超导转变温度  $T_c$  高于组成元素本身的超导

表3 关键结构材料与碱金属的相容性

Table 3 Compatibility of key structural materials with alkali metals<sup>[16]</sup>

Material type	Material/ally	Elemental composition, $\omega/\%$	Melting point/K	Density/ g cm <sup>-3</sup>	Temperature/K	Alkali metal
Titanium	Ti		1941	4.51	775-875	K
Steel	SS	Fe-19Cr-(8-12)Ni-2Mn	1699	7.92	875-960	Na, K, NaK
	316-SS	Fe-17Cr-12Ni-2.5Mo-2Mn-1Si-0.1C	1658	7.9		
	316FR-SS	Fe-17.5Cr-12Ni-2.8Mo-1.5Mn<0.02C	~1650	7.9		
Superalloy	Inconel 750X	73Ni-15.5Cr-7Fe-2.5Ti-1	1666	8.25	900-1150	Na, K, NaK
	Hastelloy X	49Ni-22Cr-15.8Fe-9Mo	1523	8.2		
	Haynes-25	50Co-20Cr-15W-10Ni-3Fe-1.5Mn	1602	-		
Niobium and its alloy	Nb		2750	8.57	1500	Li, Na, K, NaK
	Nb-1Zr		2680	8.58		
	PWC-11	Nb-1Zr-0.1C	2680	8.60		
Molybdenum and its alloy	C-103	Nb-10Hf-1Ti-0.5Zr	2623	8.86	1800	Li, Na, K, NaK
	Mo		2896	10.28		
	Mo-TZM	Mo-0.5Ti-0.1Zr	2896	10.16		
Tantalum and its alloy	Mo-44.5Re		3023	13.5	2200	Li, Na, K, NaK, Hg, Cs
	Ta		3290	16.6		
	ASTAR-811C	Ta-8W-2Hf	3250	16.7		
Tungsten and its alloy		Ta-8W-1Re-0.7Hf-0.025C	-	-	2200	Li
		W	3695	19.25		
		W-4Re	-	18.35		

转变温度<sup>[41]</sup>。某些  $x > 0.10$  的立方  $\beta$  相  $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$  合金的超导转变温度  $T_c$  比 Mo 和 Re 高 1 个数量级。Sundar<sup>[42]</sup> 通过对常态电阻率和热容量的温度依赖性实验研究及电子态密度 (DOS) 的理论计算, 研究了  $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$  合金中增强超导电性的原因。

已知 Mo-Re 合金的超导转变温度  $T_c$  高达 13 K, 并且该体系某些组分的零温上限临界场  $H_{C2}(0)$  大于 3 T。Mo-Re 合金可以形成  $\sigma$  (四方)、 $\chi$  (体心立方) 和  $\beta$  (体心立方) 相。 $\sigma$  相具有较低的  $T_c$  和较高的  $H_{C2}(0)$ , 然而  $\beta$  相具有较高的  $T_c$  和较低的  $H_{C2}(0)$ 。 $\text{Mo}_{52}\text{Re}_{48}$  在 Mo-Re 固溶体中具有最高的  $T_c$ , 该成分接近于所有相对应的冶金相界, 是研究不同相对超导和常态性能影响的理想成分。Sundar<sup>[42]</sup> 报道了  $\text{Mo}_{52}\text{Re}_{48}$  合金超导体的磁化强度和电阻率的温度及磁场依赖性,  $T_c$  和  $H_{C2}(0)$  分别约为 13.4 K 和 8.5 T。因此, Mo-Re 合金具有高场应用潜力。

### 3 Mo-Re 合金的制备加工

Mo-Re 合金制备方法有粉末冶金法和真空熔炼法, 粉末冶金法制备的产品晶粒细小, 组织均匀; 且工艺相对简单, 成本低, 较易实现工业化, 目前市场上供售的 Mo-Re 合金产品大都是采用粉冶法生产的。但粉冶法难以控制合金中的杂质含量, 产生的析出相对产品性能有害。在杂质含量的控制方面, 真空熔炼法具有明显的优势, 有利于后续加工。但晶粒粗大, 开坯难度大。

各国 Mo-Re 合金生产商情况见表 4。美、俄除了在 Mo-Re 合金基础研究方面遥遥领先外, 在产业化及

推广应用方面也走在世界前列。美国铼合金公司从 20 世纪 60 年代成立之初就开始了 Re 及 Re 合金的研究, 该公司是目前全球为数不多的可批量供货的 Mo-Re 合金制造商, 代表着 Mo-Re 合金产业化的最高水平。产品类型包括粉末、板材、棒材、管材、丝材, 成分主要是 Mo-41Re、Mo-44.5Re、Mo-47.5Re。

中国关于 Mo-Re 合金相关报道较少。20 世纪 80 年代, 北京钢铁研究总院的赵连仲等<sup>[43]</sup> 对低 Re 含量 (1%、3% 和 5%) Mo-Re 合金丝材的制备及组织性能进行过研究。中南大学随后也在这方面跟进研究, 但主要都以基础性研究为主<sup>[44-46]</sup>。

西北有色金属研究院 (NIN) 从 2000 年开始 Mo-Re 合金基础及应用研究, 先后成功研制出高精度的窄带、箔材、管材, 掌握了窄带箔材高精度轧制技术、超长 Mo-Re 合金薄壁长管材制备技术, 可制备长度超过 3000 mm 的 Mo-14Re 合金薄壁管。此外, 还开展了真空熔炼法制备 Mo-Re 合金相关研究, 合金主成分控制达到预期, 杂质含量明显低于粉冶态合金。中国安泰科技股份有限公司 (AT&M) 近年来在 Mo-Re 合金方面也进行了研究, 技术水平较高, 对外称可以提供不同规格及成分的 Mo-Re 合金丝材、棒材、片材及箔材。

## 4 Mo-Re 合金的应用

### 4.1 先进核能领域

空间核反应堆电源系统具有长寿命、高安全性、高可靠性、高比功率和高环境适用性等优点, 是深空探测任务能源和动力最理想甚至唯一的选择<sup>[47]</sup>。

表 4 各国 Mo-Re 合金生产商及其供货能力

Table 4 Mo-Re alloy manufacturers in various countries and their supply capabilities

Manufacturer		Preparation method and composition	Supply capability
Foreign	Rhenium Alloy	Powder metallurgy Mo-41Re Mo-44.5Re Mo-47.5Re	Plates $W_{max}=254$ mm Bars $\Phi_{max}=25.4$ mm Large size seamless pipe is being developed
	PMTI	Arc Melting Mo-47.5Re	Small ingot $V_{max}=2032$ mm <sup>3</sup> , small bars and plates Large plates and pipes are mainly outsourced
	Plansee	Powder metallurgy Mo-5Re Mo-41Re	Wide plates $W_{max}=609.6$ mm, Bars and seamless pipes
Domestic	AT&M	Powder metallurgy Mo-20Re Mo-41Re Mo-44.5Re Mo-47.5Re	Wires $\Phi 0.1$ mm, $\Phi 0.2$ mm, $\Phi 0.25$ mm, $\Phi 0.3$ mm, $\Phi 0.35$ mm, $\Phi 0.5$ mm Bars $\Phi 1-17$ mm $\times L$ Alloy sheets 0.2 mm (min) $\times$ (10-350) mm $\times$ 600 mm (max) Foils 0.04 mm (min) $\times$ 100 mm $\times L$
	NIN	Powder metallurgy Mo-14Re Mo-41Re Mo-45 Re	High precision narrowband 0.30 mm $\times$ 0.03 mm $\times L$ Pipes $\Phi 16$ mm $\times$ 0.8 mm $\times L \geq 3000$ mm $\Phi 2.2-4.5$ mm $\times$ 0.2 mm $\times L \geq 3000$ mm

美、俄两国在空间核反应堆推广应用方面均有着较为成熟的技术储备，在国际上处于遥遥领先的地位<sup>[48]</sup>。自 20 世纪 60 年代起，美国开始对可用于星球表面空间核反应堆电源系统进行大量研究，先后提出了 SNAP-8 系列<sup>[49]</sup>、SP-100 布雷顿能量系统<sup>[50]</sup>、SAFE-400、SAIRS、HP-STMCs、SCoRe、S<sup>4</sup>、MRS、HOMER、SUSEE、AFSPS、LEGO-LRCS 等数十型星球表面用核电源系统方案<sup>[51]</sup>。自 20 世纪 50 年代起，前苏联已发射了 35 个空间反应堆电源，分别为 ROMASHKA、BUK、TOPAZ-1 和 TOPAZ-2 型 4 种空间核反应堆电源<sup>[51]</sup>。俄罗斯 TEM 新型空间堆聚焦超高温气冷快堆+布雷顿发电+热管/液滴辐射散热方案。在以上核电源系统方案中，Mo-Re 合金被广泛用作堆芯结构材料。如 SAFE-400 本体材料采用纯 Mo 金属，热管材料采用 Mo-44Re 合金<sup>[52]</sup>；HP-STMCs 本体材料、包壳及热管均采用了 Mo-14Re 合金<sup>[53]</sup>；S<sup>4</sup><sup>[54-55]</sup>和 SCoRe<sup>[56-57]</sup>采用 Mo-14Re；Prometheus 空间快堆采用 Mo-47.5Re<sup>[58]</sup>；美国 Idaho 国家工程实验室的星气冷反应堆<sup>[58]</sup>和日本电力工业中心研究所提出的适合于月球表面的可换料全集成式设计系统-L (RAPID-L)<sup>[59]</sup>也采用了 Mo-Re 合金。

#### 4.2 高温测量领域

非标准热电偶常被用于超高温、极低温、高真空及核辐射等特殊环境下的温度测量。

常见的非标准热电偶主要有以下几种：（1）铱铼

系热电偶，弱还原性介质中 2200 K 高温测量，适用于航天科技；（2）双铂钨热电偶中子吸收截面较小，专用于核反应堆测温；（3）钨铼系热电偶可测量温度高达 3000 K。

2000 K 以上的工业高温炉通常采用铂族金属作为热电偶，通常该热电偶不需要任何保护气体。非氧化性环境（如氢气炉）中温度的测量可用 Mo-Re 合金热电偶（如 Mo-20Re/Mo-40Re, Mo-20Re/Mo-50Re）。由于 Mo 比 W 的碳化速度慢，Mo-Re 合金热电偶在 2000 K 高温富碳环境中比 W-Re 热电偶的使用寿命更长。Mo-50Re 合金无缝管因其优良的高温强度和加工、焊接性能常被用作高温热电偶保护管材料<sup>[60]</sup>。

#### 4.3 电子工业领域

Mo-Re 合金由于其良好的导电性、耐磨性和抗电弧烧蚀性，可用作触点材料<sup>[61]</sup>。作为触点材料时所产生的氧化物导电性良好，接触电阻变化较小，使用寿命长；用作特种灯泡和高能电子管的结构材料时，在各种气体中表现出热离子特性、高热稳定性、高电阻、高电子逸出等良好的热电性能和抗机械冲击性能；Mo-Re 合金箔材被用于阴极、孔板、屏蔽件等部件，因此，该合金在电子工业领域也具有十分光明的应用前景。

#### 4.4 生物医用领域

一直以来，Mo-Re 合金的关注点主要集中于高温应用。近些年，研究人员发现 Mo-Re 合金具有良好的

生物特性,是替代传统植入物材料的理想选择。作为外科植入物的“底线”要求,Mo-Re合金的无毒性及生物相容性是毋庸置疑的。Mo-Re合金已经通过了所有《ISO 10993 医疗器械生物学评价》的相关测试。采用实时X射线成像监控植入过程发现相比于传统的不锈钢、钛、钴基或镍-钛(镍钛诺)合金,在操控Mo-Re支架时安全性和准确性更高;常见的金属外科植入物给临床使用磁共振成像(MRI)技术带来了巨大的挑战。Mo-Re合金几乎无磁性,可消除MRI过程中产生的力矩、位移或热量的影响。另一个潜在的问题是植入物的磁敏感效应会造成MRI影像产生“伪影”或“亮光”,从而干扰诊断结果。纯钛是传统的三大类金属植入物合金(不锈钢、钴合金、钛合金)中所产生的MRI伪影最小的植入物,而Mo-Re合金材料的磁敏感性比纯钛更低,所以在临床上具有很大的替换优势。

美国材料试验协会ASTM最近已经颁布了Mo-Re合金在医学植入物上应用的《F3272 外科植入物-钼铼合金》等相关标准。传统“Mo-50Re”合金用作人体心血管支架已被相关机构临床评估,并且得到了临床应用的批准。

美国MiRus公司走在这项技术的最前沿。据报道MiRus成功研发出了有史以来最薄(壁厚仅为0.06 mm)的Mo-Re支架,目前已在欧洲用于临床应用。Mirus研发的名为MoRe<sup>®</sup>的新型Mo-Re合金医疗植入物获得了美国食品和药品监管局(FDA)的批准,这是第一种获FDA批准的采用专有Mo-Re合金制成的医疗植入物,用于成人脊柱畸形手术。湖南铼因铼合金材料有限公司与MiRus合作,部分产品已经通过FDI认证,进入了临床应用阶段。

Mo-Re合金医学植入物的应用前景十分广阔,但相关技术水平目前仍处于初级阶段,有望在不久的将来在临床上完全替代传统的钛、钴和铁合金材料。

## 5 结 语

Re的加入可以使得Mo的理化、热电、力学、加工和焊接性能得到全面提升,Mo-Re合金由于具有优异的综合性能,被广泛应用于先进核能、航空航天、电子工业、生物医用等领域。

目前,美国和俄罗斯关于Mo-Re合金的研究十分系统,涉及到了组织结构、制备、性能及应用方面。中国对于Mo-Re合金的研究起步较晚,不够系统,尚存在许多关键科学问题及技术亟需解决。

1) Mo-Re合金制备及加工工艺复杂、难度大,难以获得大尺寸、复杂构件,这大大限制了其应用。因

此,需进一步调控和优化粉末冶金和熔炼法制备工艺、加快推动加工设备及技术进步,提高大尺寸高性能Mo-Re合金制备技术及复杂构件制造水平,拓展材料应用空间。

2) 目前,中国关于Mo-Re合金的应用性能研究仍处于空白,应尽快开展Mo-Re合金的抗辐照性能、与核燃料及碱金属冷却剂的相容性等核物理性能方面的研究,为中国空间核反应堆电源的研制奠定技术基础。

3) Re资源非常稀少且价格昂贵,深入探索Re在Mo中的作用机制,寻求更为经济的Mo-Re合金替代材料极具意义。

## 参考文献 References

- [1] Perepezko J H. *Science*[J], 2009, 326: 1068
- [2] Primig S, Leitner H, Clemens H *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28: 703
- [3] Mantri S A, Choudhuri D, Alam T *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2017, 130: 69
- [4] Leichtfried G, Schneibel J H, Heilmaier M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2006, 37(10): 2955
- [5] Geach G A, Hughes J E. *2nd Plansee Seminar*[C]. London: Pergamon, 1955: 245
- [6] Davidson D L, Brotzen F R. *Journal of Applied Physics*[J], 1968: 39(12): 5768
- [7] Davidson D L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 293(1-2): 281
- [8] Garin J L, Mannheim R L. *Key Engineering Materials*[J], 2001, 189-191: 394
- [9] Garin J L, Mannheim R L. *Materials and Manufacturing Processes*[J], 2007, 13(5): 731
- [10] Mannheim R L, Garin J L. *Metallkd*[J], 2000, 91(6): 848
- [11] Todd L, Garlen J C, Buck M *et al.* *Space Technology and Applications International Forum*[C]. Albuquerque: American Institute of Physics, 1999: 685
- [12] Bernd F, Dietmar F. *Metal Powder Report*[J], 2001, 56(6): 39
- [13] Fabritsiev S A, Gosudarenkova V A, Potapova V A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 191-194: 426
- [14] Fabritsiev S A, Pokrovsky A S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 252(3): 216
- [15] Busby J T, Leonard K J, Zinkle S J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 366(3): 388
- [16] El-Genk M S, Tournier J M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 340(1): 93
- [17] Guo Qingwei(郭青蔚), Wang Guisheng(王桂生), Guo

- Gengchen(郭庚辰). *Phase Atlas of Binary Alloys of Common Nonferrous Metals*(常用有色金属二元合金相图集)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 9
- [18] Tan Shuanbin(谭拴斌), Guo Rangmin(郭让民), Yang Shenghong(杨升红) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2003, 27(6): 6
- [19] Osadnik M, Staszewski M, Czepelak M. *Solid State Phenomena*[J], 2010, 163: 191
- [20] 莫尔古诺娃 H H. *Molybdenum Alloy*(钼合金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 159
- [21] Scibetta M, Chaouadi R, Puzzolante J L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283-287: 455
- [22] Mueller A J, Bianco R, Buckman R W. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 1999, 18(4-5): 205
- [23] Moore J P, King J F, Distefano J R *et al. American Institute of Physics*[J], 2002, 608: 963
- [24] Leonard K J, Busby J T, Zinkle S J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 366(3): 369
- [25] Krajnikov A V, Morito F, Danylenko M I. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 444(1-3): 404
- [26] Lundberg L B. *Critical Evaluation of Molybdenum and Its Alloys for Use in Space Reactor Core Heat Pipes*, LA-8685-MS[R]. Los Alamos: Los Alamos Scientific Laboratory, 1981: 1
- [27] Hasegawa A, Ueda K, Satou M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 258-263(4): 902
- [28] Nemoto Y, Hasegawa A, Satou M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 324(1): 62
- [29] Hu Y, Li Z C, Zhang Z J. *Materials Transactions*[J], 2010, 51(4): 670
- [30] Cox C M, Dutt D S, Karnesky R A. *Fuel Systems for Compact Fast Space Reactors*[C]. Albuquerque: Power Systems, 1984: 1
- [31] Saito J I, Morinaga M, Kano S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 264(1-2): 206
- [32] Angelo J, Buden D. *Space Nuclear Power*[M]. Malabar: Orbit Book Company, 1985
- [33] Reid R S, Merrigan M A, Sena J T. *American Institute of Physics*[J], 1991, 217: 999
- [34] Guo Jian(郭键). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: China Institute of Atomic Energy, 2015
- [35] King J C, El-Genk M S. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2006, 236(3): 238
- [36] Poon C F, Poston D I. *American Institute of Physics*[J], 2006, 813(1): 254
- [37] Yao Chengzhi(姚成志), Zhao Shouzhi(赵守智), Hu Gu(胡古) *et al. Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2018, 52(12): 2176
- [38] Hong Bing(洪兵), Xu Gang(徐刚), Li Taosheng(李桃生) *et al. Nuclear Science and Engineering*(核科学与工程)[J], 2018, 38(5): 6
- [39] Sundar S, Chandra L S, Chattopadhyay M K *et al. Journal of Physics Condensed Matter*[J], 2015, 27(4): 45 701
- [40] Tarenkov V, Dyachenko A, Krivoruchko V *et al. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2020, 33(3): 569
- [41] Vonsovskii S V, Brandt E H, Zavaritsyn A P. *Superconductivity of Transition Metals: Their Alloys and Compounds*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1982
- [42] Sundar S, Chandra L, Chattopadhyay M K *et al. New Journal of Physics*[J], 2018, 17(5): 53 003
- [43] Zhao Lianzhong(赵连仲), Lv Zhong(吕忠), Xing Yinghua(邢英华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1988(4): 35
- [44] Chen Chang(陈畅), Wang Mingpu(汪明朴), Guo Mingxing(郭明星) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2009, 28(6): 54
- [45] Zhang Junliang(张军良), Li Zhongkui(李中奎), Fu Jie(付洁) *et al. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2009, 33(3): 5
- [46] Chen Haifeng(陈海峰), Wang Guangda(王广达), Xiong Ning(熊宁). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2020, 30(4): 4
- [47] Huang Hongtao(黄洪涛), Wang Weijun(王卫军), Zhong Wuyue(钟武焯) *et al. Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2020, 54(3): 7
- [48] Wu Weiren(吴伟仁), Liu Jizhong(刘继忠), Zhao Xiaojin(赵小津) *et al. Scientia Sinica Technologica*(中国科学: 技术科学)[J], 2019, 49: 1
- [49] Nice A W, Bradley S L. *IEEE Transactions on Aerospace*[J], 1964, 2(2): 867
- [50] Demuth S F. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2003, 42(3): 323
- [51] El-Genk M S. *Acta Astronautica*[J], 2009, 64(9-10): 833
- [52] Poston D I, Kapernick R J, Guffee R M. *American Institute of Physics*[C]. Washington: AIP Publishing, 2002: 578
- [53] El-Genk M S. *Energy Conversion & Management*[J], 2008, 49(3): 402
- [54] King J C, El-Genk M S. *Nuclear Engineering & Design*[J], 2006, 236(17): 1759
- [55] King J C. *Space Technology & Applications International*

- Forum-Staif*[C]. Washington: AIP Publishing, 2006: 298
- [56] AIAA. *3rd International Energy Conversion Engineering Conference (AIAA)*[C]. Malden: Value in Health, 2009: 459
- [57] Hatton S A, El-Genk M S. *Space Technology & Applications International Forum-Staif*[C]. Washington: AIP Publishing, 2006: 426
- [58] Hu Binhe(胡彬和), Li Long(李 龙), Wu Xiaochun(吴晓春) *et al. Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2016, 50(10): 4
- [59] Kambe M, Tsunoda H, Mishima K *et al. Nuclear Technology*[J], 2003, 143(1): 11
- [60] Xu J H, Zhai T G. *Journal of Materials*[J], 2008, 60(7): 76
- [61] Wu Wangping(吴王平), Jiang Peng(江 鹏), Hua Tongshu(华同曙). *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2015, 22(2): 8

## Research Progress of Mo-Re Alloys

Chang Tian, Gao Xuanqiao, Lin Xiaohui, Liang Jing, Xu Hailong, Xin Tian, Li Yanchao, Xue Jianrong, Zhang Xin  
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The “Re effect” makes the physical and chemical, thermoelectric, mechanical, and processing and welding properties of Mo have been comprehensively improved. Mo-Re alloys are widely used in advanced nuclear energy, aerospace, electronics, biomedical and other fields due to their good comprehensive properties. In particular, its excellent radiation resistance, compatibility with nuclear fuels and alkali metal coolants, neutron characteristics and other nuclear physical properties make it the first choice for core structural materials in space nuclear reactors. In this paper, the research status of Mo-Re alloys was systematically reviewed from four aspects: crystal structure, microstructure, properties, preparation, processing and application, and its development prospect was prospected.

**Key words:** Mo-Re alloys; Re effect; nuclear physical properties; space nuclear reactors

---

Corresponding author: Chang Tian, Master, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86238673, E-mail: changtian1994@126.com