

铼及铼合金的应用现状及制造技术

程挺宇¹, 熊宁², 彭楷元², 杨海兵², 殷晶川²

(1. 上海宝钢工程技术有限公司, 上海 201900)

(2. 中国钢研科技集团公司安泰科技难熔材料分公司, 北京 100081)

摘要: 比较详细地介绍了铼在石油化工、航空航天、冶金工业和电子工业等领域的应用。对铼制品的主要制备方法如电化学沉积法, 粉末冶金法, 电子束-物理气相沉积法和化学气相沉积法作了系统地总结和分析。

关键词: 铼; 难熔材料; 应用

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0373-04

铼是一种稀有难熔金属, 具有高熔点、高强度以及良好的塑性和优异的机械稳定性, 其熔点仅次于钨, 高达 3180 °C, 铼没有脆性临界转变温度, 在高温和急冷急热条件下均有很好的抗蠕变性能, 适于超高温和强热震工作环境, 其室温抗伸强度超过 1172 MPa, 2200 °C 时仍可保持在 48 MPa 以上, 远远超过其他金属^[1]。铼在高温下有非常好的耐热冲击性, 在 2200 °C 的高温下, 铼制造的发动机喷管能够承受 100 000 次热疲劳循环而不失效。另外, 铼还有非常好的耐磨损、抗腐蚀性, 其抗磨损能力仅次于金属钨, 对于除氧气之外的大部分燃气能够保持比较好的化学惰性, 不会被热氢气腐蚀, 对氢气的渗透率也很低。因其一系列优异特性, 铼及其合金被广泛应用于石油化工、电子工业和航空航天等行业, 成为现代高科技领域极其重要的新材料之一^[2]。

1 铼及铼合金的应用现状

1.1 石油化学工业

铼的最大用途是作石油化学工业的催化剂(大约占全部铼的 60%以上), 由于铼的电子结构中其未饱和 4d 层的 5 个电子易于放出, 而 6s 层 2 个电子又易于参与作用而形成共价键, 加上其晶格参数较大等特性, 故铼及其化合物具有优异的催化活性, 制造高辛烷值汽油的铂重整装置较早使用的催化剂体系即是 Pt-Re, 所用铼的消费量占到当时世界铼消费量的 70% 以上。自从美国环球石油产品公司开发连续催化再生(CCR)铂重整工艺之后, Pt-Re 不再作催化剂在此工艺中使用, 铼的应用量有所下降。但近来有报告指出, 用于 CCR 工艺的铂-锡催化剂的效用并不理想, Rt-Re

催化体系又被重新应用。此外, 铼被用于生产无铅汽油和汽车尾气净化的催化剂; 用 $\text{NH}_4\text{ReO}_4/\text{C}$ 作环己烷脱氢及乙醇脱氢的催化剂; Re_2O_7 是使 SO_2 转化为 SO_3 以及使 HNO_2 转化为 HNO_3 的良好催化剂^[3]。

另外, 金属及合金表面镀铼及铼合金的复合材料, 还可用于石油化学工业的防腐, 抗蚀, 特别是防止盐酸的腐蚀。现已研制出在铜、黄铜及镍上电解镀铼方法以及铼的卤化物分解在钨丝上气相沉积铼方法。

1.2 航空航天

铼是最难熔的金属之一。铼及其合金成形件主要用于航空航天元件、各种固体推进热敏元件、抗氧化涂层等。由铼与其它金属可制作一系列耐高温、抗腐蚀、耐磨损的合金, 如 Re25-W 曾是空间站核反应堆材料; Re-Pt 用作原子能反应堆结构材料, 可抗 1000 °C 高温下载热体的腐蚀; Re-Mo 合金到 3000 °C 仍具有高的机械强度, 可用来制造超音速飞机及导弹的高温高强度部件。从 20 世纪 80 年代, 美国航空航天局下属 Ultramet 公司就开始研究以金属铼做基体, 耐高温抗氧化金属铼做涂层的液体火箭发动机燃烧室, 并且已经成功制备和应用于卫星姿控发动机上。Ultramet 公司还通过 CVD 法在石墨基体上沉积金属铼涂层, 用来做火箭发动机的燃气舵。实验表明, 金属铼能够很好和石墨或者 C-C 基体结合, 同其他硬金属碳化物相比, 铼和石墨或者 C-C 的结合是塑性的, 有良好的热相容性, 因此其熔点要高于其他硬金属的碳化物, 并且在废气存在情况下, 呈现出化学惰性。由于金属铼还具有抗热氢腐蚀和低的氢气渗透率, 被用于制作太阳能火箭的热交换器件, 通过这个热交换器件, 太阳辐射的热能被传递到氢气, 然后氢气被吸入铼管, 由

收到初稿日期: 2008-01-24; 收到修改稿日期: 2008-11-11

作者简介: 程挺宇, 男, 1979 年生, 硕士, 工程师, 上海宝钢工程技术有限公司, 上海 201900, 电话: 021-66786678, E-mail: chengtingyu@baosteel.com

此产生推力,其最高工作温度可达 2500 ℃。

近年来,铼在高温合金方面的用量已超过在催化剂方面的用量,其超耐热合金已成为其最重要的应用领域^[4]。

1.3 冶金工业

铼在冶金工业上可用作合金添加剂。合金中加入铼可以大大改善合金的性能,特别是作为钨或钼的添加剂可以提高钨、钼合金的强度,克服这些金属在再结晶后的脆变倾向,改善金属的成形性和焊接性,使钨和钼合金具有更好的坚固性和稳定性。钼铼合金的抗拉强度比纯钼大 2 倍以上,不脱层,加工性能也比纯钼好。钼铼合金是非磁性的,可用来密封金属和玻璃,用作高温热电偶保护套和高温炉的部件等。

在钨合金中添加铼可改善其高温性能和高温延性,W-Re 合金比纯钨更坚硬,其抗拉强度高达 3260 MPa²,耐磨性能比纯钨大数倍,易于焊接,并且加工温度范围较宽。

在铂和铱的合金中加入铼能够提高耐磨性而不降低其抗腐蚀性,这些合金同样可用作热电偶材料^[5]。

1.4 电子材料和高温材料

铼、钨铼合金具有良好的耐蚀性、抗电弧烧蚀性、抗“水循环”侵蚀性及高的硬度、较高的热电子发射性能,是一种良好的电接点材料,即使有部分氧化也不影响其导电性能,特别适用于温度高、湿度大的环境中。铼的耐高温性,被广泛应用于加热元件、热电偶、特殊金属丝以及电子管中的元件。在这一领域,铼最突出的应用是制造超高温发射极。日本东京钨公司制作在钨单晶定向功能材料衬底上涂一层铼基的含铌、钽合金和钼复合材料体系作为基础材料的高温发射极,将热电子放电效果提高 20%,同时也大大提高电流密度,改善了热电发射性能^[6]。

W-Re 和 W-Th-Re 合金用作电子管元件,能提高电子管元件的强度,做成加热器的加热丝,即使在再结晶和渗碳之后也可以避免受损坏。由于铼的蒸气压较小,在作镍矩阵阴极时可用作它代替镍^[7,8]。

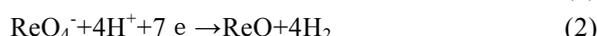
铼与钨、钼或铂族金属所组成的合金或涂层材料,因其熔点高、电阻大和对环境的稳定性好而广泛应用于电子工业。掺 3%~20%Re 的钨丝或 H₄ReO₄ 涂层的钨丝,既不象钨丝那样易脆,又能提高其延伸率与电阻,具有较高抗冲击与振动性能,故在真空技术及易振动场所的电子器件或灯丝中展示了其重要用途,如作 X 射线靶、闪光灯、声谱仪、高真空测定电压部件、飞机灯泡的钨铼丝等^[9~14]。

2 铼器件的制造方法

铼具有一系列极其优异的性能,在国防和航空航天等领域有着广泛的应有前景,然而,铼的制备加工却比较困难。目前,铼器件的制造主要有电化学沉积、粉末冶金、物理气相沉积和化学气相沉积 4 种方法。

2.1 电化学沉积法

一般来说,难熔金属因为其熔点高,所以制备相对来说比较困难,但与其他难熔金属相比,金属铼的某些盐类有很好的溶解性,这就有可能采用电化学沉积法制备铼。应用电化学方法,可以在较低温度下制得铼涂层或铼薄膜,目前此项技术已被广泛地应用于在金属表面制备铼涂层。铼的电化学沉积法的化学反应方程式可以表示如下:



其中,式(1)和式(2)分别为碱性和酸性溶液条件下电化学法沉积铼的反应方程式。从式(1)和式(2)可以看出,ReO₄⁻还原为金属铼,其必须接受 7 个电子,但在这种氧化气氛很强的情况下,沉积出的铼很有可能因为被氧化而使其纯度难以提高。另外,铼的还原需要比较高的电势差,所以在 ReO₄⁻被还原的情况下,可能伴随发生其他反应,影响到铼的沉积效率以及表面质量和纯度。最后,沉积过程中 ReO₄⁻在阴极区的富集还会被阴极本身强烈排斥。尽管采取优化反应参数,比如恰当的溶液浓度以及沉积电压,可以在较低温度下比较快地获得铼涂层,但是电化学本身存在的一系列缺点,如沉积产物结构疏松、均匀性差、尺寸精度不高等对于制备铼构件比如铼管材、丝材受到限制^[15,16]。

2.2 粉末冶金法

粉末冶金法是制备难熔金属的一种比较有效的方法,目前被广泛地应用于制造金属铼制品。采用冷等静压粉末冶金技术,零件制造时间以及材料损失幅度都大大减少,同时由于可以通过控制填充粉末的数量控制零件的壁厚,零件加工精度也有很大程度提高。粉末冶金制造的零件坯体,将其加热到 1500 ℃进行预烧,之后,再将其加热到 2200 ℃最终烧后进行热等静压,其尺寸精度进一步提高。在热等静压之后,对制品进行线切割、粗磨、精磨和抛光等加工,可以制得尺寸精度非常高的零件。目前,美国铼合金公司应用此项技术已经制得壁厚为 4 mm 的薄壁件。应用粉末冶金法,虽然可以制备一些金属铼构件,但是对于形状比较复杂、小直径、壁厚比较薄的结构件,粉末冶金法存在着相当大的困难。而在这些方面,物理气相沉积法和化学气相沉积法均具优势^[17,18]。

2.3 电子束-物理气相沉积法

电子束-物理气相沉积法(EB-PVD)是物理气相沉积法的一种,是净成形制备铼制品以及铼薄膜的有效方法。EB-PVD技术是在真空中将高能聚焦电子束打在源材料上,使挥发出来的源材料分子冷凝在基体上的一种材料制备技术。涂层的形成分为两步:核化和生长。其沉积速度以及涂层厚度取决于挥发速度、沉积时间、炉室压力、挥发源和基体的距离以及电子束功率等^[18]。此项技术的优点是,可以灵活地控制涂层的成分和组织,在采用多个不同成分的挥发源的情况下,可以获得各种成分不同的涂层,调整沉积速率以及沉积厚度,可以获得不同的组织。结合基体消失法技术,可以用EB-PVD技术制备金属铼的薄壁构件,在这一过程中,先在钼基体上沉积比较厚的金属铼镀层,最后采用电化学方法去除基体,便可以获得金属铼构件^[19~22]。

2.4 化学气相沉积法(CVD)

铼管的制备一般采用化学气相沉积法(CVD)^[23]。化学气相沉积法是利用化学反应的原理,从气相物质中析出固相物质沉积于工作表面形成镀层薄膜的一项新技术。通过化学气相沉积法,可以在基体表面获得厚度达数毫米的金属铼薄膜。并且,制备的金属铼的纯度非常高,可达99.99%~99.999%;其密度可达理论值的99.5%以上。由于化学气相沉积法本身的特点,应用此种方法,对于制备难加工的金属有优越性,从原料可以一次得到所需尺寸的管材,避免繁琐的加工工序^[24]。化学气相沉积铼管的空隙及缺陷极少,靠模芯(Mo)一侧有细小的等轴晶,然后为粗大的柱状晶,次沉积可使柱状晶呈不连续状,达到比较理想的结构形态。同时,与粉末冶金法以及EB-PVD等方法相比,化学气相沉积法制备的金属铼材料的性能更优。国内昆明贵金属所通过化学气相沉积法成功地制备了铼-铱燃烧室,但是距实用还有一定的距离^[25]。

3 结 语

目前看来,铼的主要用途集中在石油化工、航空航天、冶金工业等,如何开发新的应用领域是今后进一步发展的目标,铼及其合金的制备方法主要有电化学沉积法、粉末冶金法、电子束-物理气相沉积法、化学气相沉积法等,这4种基本制造方法各具优势,但结合产品需求、性能要求以及制备可操作性和制造成本来看,化学气相沉积法应该是其中比较理想的,也是目前最具发展前途的一种制造技术。

参考文献 References

[1] Yang Shanglei(杨尚磊), Chen Yan(陈艳), Xue Xiaohuai(薛

- 小怀) *et al. Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2005, 27(1): 45
- [2] Wang Haizhe(王海哲), Yang Shengliang(杨盛良). *Journal of the Chinese Rare Earth Society* (中国稀土学报)[J], 2005, 23(Suppl.): 189
- [3] Leonhardt T, Hamister M, Carlen J *et al. Near Net Shape Powder Metallurgy Rhenium Thruster*[R]. Washington: Atonal Aeronautics and Space Administration, 2000: 1
- [4] Huang Yue(黄钺). *Overseas Trends of Nonferrous and Rare Metal* (有色与稀有金属国外动态)[J], 1996(1): 12
- [5] Warren P J, Cerezo A, Smith G D W. *Mater Sci and Eng*[J], 1998, 250(A): 88
- [6] Bin Zhiyong(宾智勇), Liu Jingkui(刘景槐), Ran Junming(冉俊铭). *Hunan Nonferrous Metals* (湖南有色金属)[J], 2005, 21(3): 7
- [7] Harris K, Erickson G L, Brentnall W D *et al. Superalloys* 1992[C]. Warrendale: TMS, 1992: 297
- [8] Giamei A F, Anton D L. *Metall Trans A*[J], 1985, 16A: 1997
- [9] Jinshu Wang, Lili Li, Wei Liu *et al. Solid State Sciences*[J], 2007, 10(9): 924
- [10] Hu S Y, Liang C H, Tiong K K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 442 (1): 249
- [11] Sumei Yue, Bin Li, Di Fan *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 432 (1): 15
- [12] Liu C B, Li J, Li B *et al. Chemical Physics Letters*[J], 2007, 435(1): 54
- [13] V M Amosov. *Vacuum*[J], 1971, 21(9): 62
- [14] Liu Shiyong(刘世友). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2000, 140: 57
- [15] Li Jiarong(李嘉荣), Tang Dingzhong(唐定中), Chen Rongzhang(陈荣章). *Materials Engineering*(材料工程)[J], 1997(8): 3
- [16] Luo Yushi(骆宇时), Liu Shizhong(刘世忠), Sun Fengli(孙凤礼). *Materials Review*(材料导报) [J], 2005, 19(8): 55
- [17] Jones T. *Metal Finishing*[J], 2003, 101(6): 86
- [18] Zhang Yingming(张英明). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报) [J], 2003, 22(4): 20
- [19] Leonhardt T, Downs J. *Metal Powder Report*[R], 2003, 58 (1): 38
- [20] Kenneth J A Brookes. *Metal Powder Report*[R], 2001, 56(10): 22
- [21] Freund D. *Metal Powder Report*[R], 2001, 56(6): 39
- [22] Downs J J. *Metal Powder Report*[R], 2002, 57 (7): 88
- [23] Hu Changyi(胡昌义), Deng Deguo(邓德国), Gao Yiqun(高逸群). *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 1998(3): 7

- [24] Wollmer S, Mack T, Glatzel U. *Materials Science and Engineering*[J], 2001, A319: 792
- [25] Li Jinghua(李靖华), Hu Changyi(胡昌义), Gao Yiqun(高逸群) *et al. Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2001(4): 54

The Application and Preparation Technology of Rhenium and Rhenium Alloys

Cheng Tingyu¹, Xiong Ning², Peng Kaiyuan², Yang Haibing², Yin Jingchuan²

(1. Shanghai Baosteel Engineering&Technology Co., Ltd, Shanghai 201900, China)

(2. China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: Introduce the application area of rhenium including petrochemical, aeronautics and astronautics, metallurgy and electron industry and others. Systemic summarize and analyzed the main preparation methods of rhenium products, point out various preparation methods of rhenium and rhenium alloys.

Key Words: rhenium; refractory materials; application

Biography: Cheng Tingyu, Master, Engineer; Shanghai Baosteel Engineering & Technology Co., Ltd, Shanghai 201900, P. R. China, Tel: 0086- 21-66786678, E-mail: chengtingyu@baosteel.com