

增材制造难熔钼合金的新机遇：综述

蓝杭^{1, 2}, 鲁凯举^{1, *}, 仝永刚^{2, *}, 王洁^{1, *}, 乔津津³, 陈永雄¹, 胡振峰¹, 梁秀兵^{1, *}

(1 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071)

(2 长沙理工大学, 长沙 410114)

(3 北京电子工程总体研究所, 北京 100039)

摘要: 难熔钼合金具有较低的密度、良好的室温塑性以及优异的高温强韧综合性能, 已被应用于航天领域热端部件。然而, 通过传统铸造方法制备钼合金, 存在难以加工复杂几何形状零部件、以及周期长、成本高与材料利用率低等问题。近年来增材制造技术的迅速发展, 不仅可以降低生产周期和成本, 而且可以获得较高力学性能, 为钼合金的进一步应用带来了新的机遇。为此, 本文综述了增材制造钼合金的研究现状, 重点介绍了 C-103 和 Nb521 两代典型钼合金的激光与电子束增材制造研究现状, 尤其是关于力学性能与微结构的调控。此外, 还简单介绍了常见的钼合金种类以及增材制造方式。最后, 提出了增材制造钼合金发展方向和仍需解决的问题。本文通过对增材制造钼合金领域的综述, 为钼合金在航天领域复杂结构热端部件的应用提供了参考。

关键词: 钼合金; 增材制造; 力学性能; 微观结构; 性能调控

中图分类号: TGTG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(XXXX)0?-0???-0?

随着航天技术的发展, 火箭发动机、高超声速飞行器等关键部件需要更高承载/承温性能的金属材料, 以满足其在极端环境条件下的服役性能。钼 (Niobium) 合金因其相对较低的密度(8.75 g/cm³)、较高的熔点(2468 °C)、较好的耐腐蚀性和优异的高温力学性能, 在航天领域热端部件中(如推进器、反应控制系统和辐射冷却喷嘴)具有巨大的应用潜力^[1, 2]。例如, C-103 (Nb-10 Hf-1Ti)和 Nb521 (Nb-5W-2Mo-1Zr-0.07C)两种典型的钼合金已被应用于航天领域推进系统中^[3, 4]。尽管钼合金可通过传统的锻造和机加工工艺进行加工, 但要制造几何形状复杂的部件(如含内流道的喷管)仍是一项挑战。此外, 通过传统的锻造材料减材加工工艺, 钼合金还存在利用率低、成本高和供应商数量有限等问题^[5]。

近年来, 增材制造 (Additive Manufacturing, AM) 技术的迅速发展, 为生成复杂形状的部件提供了一种前景广阔的解决方案。这种技术在大幅度提高零部件设计自由度的同时, 有效减少焊接缝隙等缺陷的出现, 从而提升了产品的整体性能和可靠性, 并且降低了传统减材制造所造成的材料浪费, 提高了材料的利用率^[6-8]。考虑到难熔合金的原材料成本高, 而且关键部件往往具有复杂且精细的几何设计, 所以减轻零部件重量非常重要。因此利用 AM 技术设计和制造难熔钼合金部件所具有的优势尤为突出^[8]。尤其是粉末床熔融增材制造技术 (Po

wder Bed Fusion, PBF), 由于其具有较高的成形精度, 在难熔钼合金的加工制备方面展现出显著优势, 成为制备难熔钼合金复杂零件的主要方法之一。

迄今为止, 国内外不少学者已经开展了关于增材制造钼合金的研究工作。然而, 目前仍缺乏系统的研究综述, 现有的文献大多聚焦于单一工艺参数、合金成分调整或是特定性能测试, 而对整个增材制造钼合金领域的全面概述、性能比较以及未来发展趋势的综合分析相对匮乏。鉴于此, 本项工作致力于填补这一重要的研究空白, 分析总结近年来在增材制造钼合金领域的研究成果。接下来本文将在第二节简要介绍常用的钼合金, 第三节介绍常见的增材制造技术, 第四节阐述增材制造钼合金的研究现状, 最后给出结论及展望。

1 难熔钼合金

钼、钨、钽、钨等难熔合金因其高熔点和优异的高温强度, 在航天工业中得到了广泛应用。其中, 钼是密度最低的难熔金属, 密度接近镍, 具有良好的导热性(600 °C时为 65.3 W/mK), 其体心立方 (Body-Centered Cubic, BCC) 结构使合金元素的溶解度更高。此外, 退火态金属钼具有优异的室温塑性以及较低的韧脆转变温度, 因此该金属具有出色的成型性和焊接性, 在低温下其缺口敏感性较低。

收到初稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金资助 (项目号 52475413)

作者简介: 鲁凯举, 男, 1993 年生, 博士, 助理研究员, 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071, E-mail: kaijulucky@163.com;

王洁, 男, 1993 年生, 博士, 助理研究员, 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071, E-mail: wangjie10d@qq.com;

仝永刚, 男, 1985 年生, 博士, 副教授, 长沙理工大学, 长沙 410114, E-mail: tongyonggang_csust@163.com;

梁秀兵, 男, 1974 年生, 博士, 研究员, 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071, E-mail: liangxb_d@163.com

同时, 室温下铌金属的强度有限, 通常通过合金化来提高其高温强度, 这也不可避免地会牺牲材料的室温延展性和可焊接性。

美国研究的铌合金主要是以 W、Mo、Hf 为主要强化元素, 应用最广泛的是 C-103 合金; 俄罗斯研究的铌合金主要是以 W、Mo、Zr 为主要合金化元素, 应用最广泛的铌合金是 5BMI 合金 (Nb-5W-2Mo-1Zr)。我国应用最多的铌合金, 是 C-103 合金以及在苏联 5BMI 合金基础上研发的 Nb521 合金。

1.1 C-103 合金

C-103 合金, 是一款中低强度铌基合金, 其独特之处在于兼具较好的高温强度 (如表 1)、出色的成形能力和优异的焊接特性, 被广泛应用于火箭推进器等领域。我国制备的 C-103 合金, 已成功用于双组元液体火箭发动机的关键部件, 并通过应用硅化铌作为高温抗氧化保护层, 有效保障了材料在高达 1200–1300 °C 的严酷环境下的结构稳定性^[1]。

表 1 C-103 合金力学性能^[9]

Table 1 Mechanical properties of C-103 alloy

State	Temperature (°C)	Tensile strength (R_m /MPa)	Yield strength ($R_{p0.2}$ /MPa)
Cold working state	RT	724	665
	1093	235	163
	1371	89	77
Recrystallized state	RT	420	289
	1093	188	138
	1482	66	59

该合金的主要强化元素为 Hf、Ti、Zr, 合金化学成分为 wt% (Hf)=9–11%, wt% (Ti)=0.7–1.3%, wt% (Zr) < 0.7%^[9]。这些元素的加入不仅提升了合金的抗氧化性和耐腐蚀性, 还促进了金属碳化物的形成, 从而实现沉淀强化作用, 显著增强了材料的力学性能。其中 Zr 强化作用比较显著, 它通过细化晶粒和促进第二相粒子的均匀分布, 有效提升了合金的强度; Hf 主要改善高温性能和抗氧化性能; 少量的 Ti 不仅可以提高合金的加工性能, 还可以提高抗氧化性能。

1.2 Nb521 合金

Nb521 合金是在前苏联研究的 5BMI 合金基础上研发的, 该合金采用硅化钼高温抗氧化保护层, 使得工作温度可以达到 1550 °C 左右, 这一特性显著减少了用于冷却燃烧室所需的推进剂流量, 从而有效地提升了发动机的比冲性能。因此, Nb521 合金已成为我国轨道控制与姿态控制发动机推力室的第二代铌合金。该合金可以通过真空电子束熔炼或真空电子束和真空自耗熔炼制备铸锭, 经热挤压、锻造和轧制等方式制备多种规格的棒材、锻件和板材^[10, 11]。

Nb521 合金化学成分为 wt% (W)=4.5–5.5%, wt% (Mo)=1.5–2.5%, wt% (Zr)=1.4–2.2%, 其密度与 C-103

合金相近 ($8.6\text{--}9.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 但高温强度更好, 服役温度在 1200–1650 °C, 短时服役温度甚至可以达到 1800 °C。这些合金元素中, W、Mo 能够溶解于 Nb 基体中, 从而起到固溶强化的作用。同时, Zr 和 C 的加入使得铌基难熔合金中可以析出碳化物 ZrC 或 (Zr, Nb)C, 这些碳化物通过沉淀强化进一步增强了基体的性能。因此, 该合金通过固溶强化和沉淀强化的协同作用, 显著提高了铌合金在室温和高温下的力学性能。

Zhang 等人^[12]对 Nb521 铌钨合金在室温及高温下的组织结构和性能进行了研究。图 1(a) 为再结晶态 Nb521 铌钨合金板材、棒材的室温组织, 可以看出为等轴的再结晶组织。图 1(b) 为板材中碳化物的扫描电镜形貌照片, 细小的碳化物弥散分布于晶内, 较大的片状碳化物分布于晶界。这些碳化物在高温变形时起到钉扎晶界和位错、提高板材高温强度的作用。铌钨合金中会存在 (Zr, Nb)C 及 Nb₂C 等多种类型碳化物强化相, 通过 X 射线衍射 (XRD) 的方法, 对板材中的碳化物进行了标定, 标定结果显示该碳化物为 ZrC。ZrC 为弥散分布的稳定相, 对铌钨合金主要起到弥散强化的作用。图 1(c) 和 (d) 为 Nb521 合金高温处理后的组织结构图, 随着加热温度的提高, 强化相开始析出并聚集长大。碳化物作为铌钨合金的高温强化相, 只有在其弥散分布的时候才能起到好的高温强化作用, 它的聚集和长大必将导致铌钨合金高温强度的下降。

图 2 中的 Nb521 高温力学性能曲线, 说明了其强度随温度的升高而下降的趋势。研究表明, 发动机推力室要求 1600 °C 时材料的抗拉强度般不低于 60 MPa^[1], 由图 2 可知, 该 Nb521 合金具有优异的工艺性能及高温性能, 可满足发动机对材料性能的使用要求。

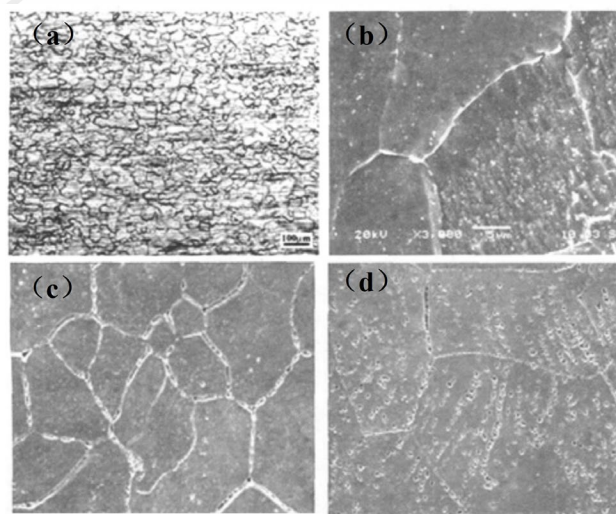


图 1 Nb521 合金组织结构图: (a) 再结晶态; (b) 板材中的碳化物相; (c) 1450 °C 下材料中的碳化物相; (d) 1550 °C 下材料中的碳化物相^[12]

Fig. 1 Histogram of Nb521 alloy: (a) recrystallized state; (b) carbide phase in plate; (c) carbide phase in material at 1450 °C; (d) carbide phase in material at 1550 °C

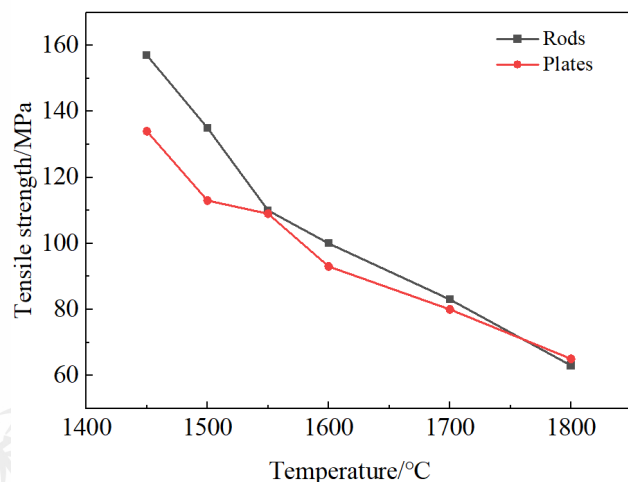


图 2 Nb521 合金高温力学性能曲线^[12]

Fig. 2 High-temperature mechanical property curves of Nb521 alloy

1.3 其他钼合金

C-3009 (Nb-30Hf-9W) 是一种高强度商用钼合金, 密度为 10.3 g/cm³, 具有突出的室温至高温强度以及良好的室温塑性。图 3 为 C-3009 合金在不同温度下的真应力-应变曲线, 其屈服应力在 25 °C 时约为 660 MPa, 在 800 °C 时为 424 MPa, 在 1000 °C 时为 397 MPa, 在 1200 °C 时可以达到 388 MPa^[13], 超过 Nb521 合金与 C-103 合金, 但是由于其含有大量的 Hf 元素, 导致其成本较高且难以加工。

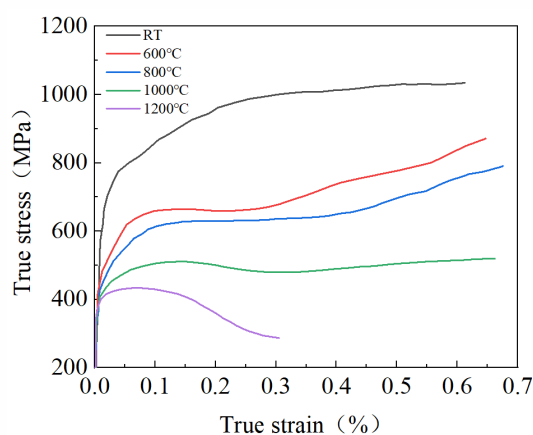


图 3 WC-3009 合金在不同温度下的真应力-应变曲线^[13]

Fig.3 True stress-strain curves of WC-3009 alloy at different temperatures

其他常见的典型钼合金的室温力学性能如表 2 所示。大部分合金 (FS-85 除外) 在室温下都有很好的延展性。室温拉伸强度最高的是 C-3009 合金, 而延展性最高的是 Nb-1Zr 合金。钼合金的高温拉伸和蠕变性能如图 4 所示, C-3009 合金在整个温度范围内明显表现出最高的抗拉

强度。FS-85 则具有优越的蠕变强度, 它的高蠕变强度得益于该合金中 Ta 和 W 的浓度较高, 且 Ta 和 W 的熔点较高, 导致了其密度较高。

表 2 典型钼合金的室温力学性能^[2]

Table 2 Room temperature mechanical properties of typical

niobium alloys				
Grades	Composition (mass fraction)/%	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
Nb-1Zr	Nb-Zr	150	275	40
PWC-11	Nb-1Zr-0.1C	175	320	26
FS-85	Nb-28Ta-10W-1Zr	462	570	3
Cb-752	Nb-10W-2.5Zr	400	540	20
C-129Y	Nb-10W-1Hf-0.1Y	515	620	25
WC-3009	Nb-30Hf-9W	752	862	24

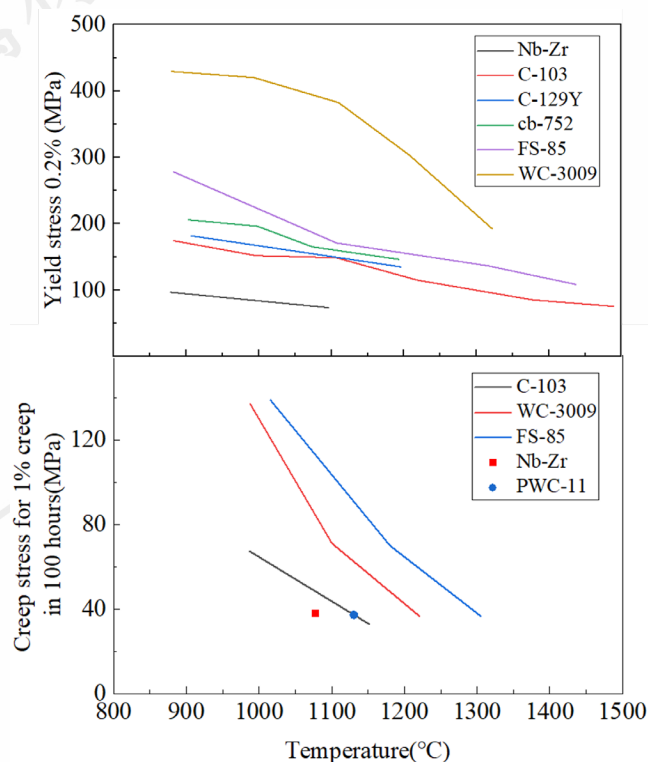


图 4 常见钼合金的强度和蠕变特性^[2]

Fig.4 Strength and creep properties of common Nb alloys

近年来, 美国空军实验室 Senkov 等人^[13]使用传统的合金开发方法, 基于 C-3009 合金, 开发了含有 Mo、W 和 Ti 的新型钼基多主元合金 (W1: Nb-W-Ti, M1-M4: Nb-Mo-Ti, MW1: Nb-Mo-W-Ti), 成分如表 3 所示。从对微观组织结构的研究发现, C-3009 合金以及用 Ti 代替 C-3009 中的 Hf 之后的 W1 合金有较为大的晶粒组织。用 Mo 代替 W1 中的 W 之后的 M1-M4 平均晶粒尺寸随着 Mo 含量的增加而减小, 这表明 Mo 元素对晶粒生长有抑制作用。从硬度来看, 在室温下用 Ti 代替 Hf 后,

材料的硬度会提高；随着 Mo 含量的增加，Nb-Mo-Ti 合金的硬度也逐渐增加。而硬度最高的合金是用 W 取代 Nb-Mo-Ti 中部分 Mo 的 Nb-W-Mo-Ti 合金，其硬度可以达到 4.94 GPa。

Senkov 等人还通过压缩试验研究了这些合金在不同温度下的力学性能^[13]。室温下，C-3009 的屈服强度为 663 MPa，而 W1 的屈服强度明显提高，为 849 MPa。用 Mo 代替 W 的 Nb-Mo-Ti 合金中，随着 Mo 含量的增加，合金的屈服强度逐渐增加，近等原子比的 W4 合金的屈服强度达到了 1100 MPa，W4 的屈服强度更是达到了 1440 MPa。新型铌基合金在中高温下（600 °C、800 °C、1000 °C 以及 1200 °C）的真应力-应变曲线如图 5 所示，添加 W 的合金在 600-1200 °C 温度范围内表现出更高的强度，而添加 Mo 的合金强度随温度升高下降更快。合金元素对高温强度的影响与室温强度有所不同，Hf 对高温强度有积极影响，而 Ti 对室温强度提升更为显著。

表 3 Senkov 等人^[13]开发的新型铌合金密度、化学成分与力学性能

Table 3 Density, chemical composition and mechanical properties of new niobium alloys developed by Senkov et al.

Alloy	Densities (g/cm ³)	Nb	Mo	Ti	W	Hf	Hardness (GPa)	Yield strength $\sigma_{0.2}$ (MPa)
WC-3009	10.3	71.7			5.9	22.4	2.69	663
W1	8.6	73.5		18.1	8.4		3.07	849
M1	7.96	73.0	9.2	17.8			2.17	521
M2	7.99	70.0	11.9	18.1			2.76	719
M3	8.03	67.8	14.1	18.1			2.81	780
M4	7.70	34.7	32.8	32.5			3.81	1100
MW1	8.94	32.9	17.0	34.4	15.7		4.94	1440

2 增材制造技术

传统制造工艺往往难以满足航天领域复杂部件的形状要求和微观组织结构精确控制的需求，增材制造技术在难熔铌合金的复杂构件控性与控形方面展现出广阔的应用前景。增材制造技术，利用数字化 CAD 三维模型，借助打印设备以灵活的设计自由度生产高度复杂的零件^[14]。与传统制造的金属材料相比，增材制造金属材料具有许多优势。如图 6 所示，AM 技术在大幅提升零部件设计自由度的同时，也有效的减少了零件数量，从而实现产品的轻量化设计。基于以上优势，增材制造技术已经被广泛应用于航天领域。

金属增材制造技术，根据送料的方式不同，主要分为送粉、送丝和粉末床增材制造三种系统，每种系统都有其优势。送粉系统受构件尺寸约束小，送丝系统可用于高效生产零件，而粉床系统适合高精度和复杂零部件制造。粉末床增材制造可以克服复杂几何形状制造、残余应力与变形等难题，较为适用于那些传统铸造和机械加工难以处理的难熔合金。其中，根据热源的不同，粉末床增材制造技

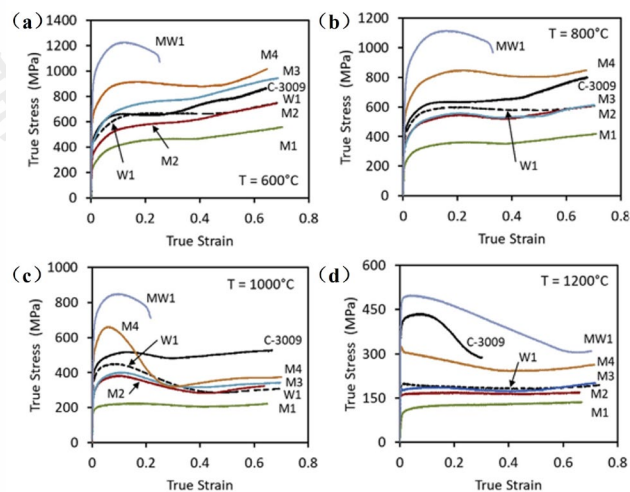


图 5 新型铌基合金在 (a) 600 °C、(b) 800 °C、(c) 1000 °C 以及 (d) 1200 °C 下的真应力-应变曲线^[13]

Fig.5 True stress-strain curves of new niobium-based alloys at (a)

600 °C, (b) 800 °C, (c) 1000 °C, and (d) 1200 °C

术主要包括激光粉末床熔融 (Laser Powder Bed Fusion, L-PBF) 和电子束粉末床熔融 (Electron-Beam Powder Bed Fusion, EB-PBF) 两种，这两种技术也是当前加工铌合金常用的增材制造方法^[15]。以下将重点介绍 L-PBF 和 EB-PBF 的基本原理、优势以及局限性。



图 6 增材制造的集成冷却概念推进器^[16]

Fig.6 Integrated Cooling Concept Thruster made by AM

2.1 激光粉末床熔融 (L-PBF)

L-PBF 是利用激光束提供的热能来熔合粉末床的不同区域。图 7 是 L-PBF 过程的示意图，使用刮刀或圆柱滚轮将粉末储存仓中的金属粉末

($15\text{--}53\mu\text{m}^{[17]}$) 铺在构建板上。随后, 通过激光束将粉末层熔化并与之前的沉积层熔合, 激光束的预定扫描策略由相应的计算机辅助设计模型的二维切片决定。在完成一层后, 构建板降低到规定的层厚度, 沉积一层新的粉末, 这一过程不断重复, 直到零件的最终三维(3D)几何形状完全打印出来^[18]。

大多数 L-PBF 系统使用 200 W 至 1 kW 的单个光纤激光器作为热源^[17]。在构建过程中, 成形室内通常会填充氩气, 以形成惰性气体环境。这样做的目的是为了隔绝空气中的氧气及其他可能对活性金属材料产生影响的杂质, 防止它们发生不必要的化学反应。此外, 氩气的使用也有助于进一步净化整个加工过程, 确保每个步骤都能在最适宜的条件下完成。系统的主要工艺参数包括激光功率、扫描速度、扫描间距(相邻扫描轨迹之间的距离)以及粉末层的厚度。这些参数对材料的最终性能有着决定性的影响, 合适的激光体能量密度、扫描策略和预热温度能够通过调控熔池动态, 显著改善材料的致密化程度、微观结构及其力学性能^[19, 20]。由于光斑直径、扫描间距和层厚都是微米量级, 并且扫描速度相对于电子束粉末床熔化相对较低, 因此该工艺适合生产几乎完全致密的零件。它们具有高分辨率、复杂的内部结构以及相对优异的表面光洁度。然而, 这种模式也限制了沉积速率(如 $520\text{ cm}^3/\text{h}^{[17]}$), 并且需要很长的生产时间, 使得该工艺最适合制造小型, 高精度的组件^[17]。

在建造过程完成后, 整个构建板将被粉末材料所包围。由于粉末颗粒通常可以回收再利用, 以减少浪费, 因此需要将剩余的粉末进行收集。在移除支撑结和清理粉末后, 零件可以进行多次后处理以提高其力学性能, 这些步骤包括喷丸强化、抛光、机械加工和热处理等, 关键部件可能还需要进行热等静压(Hot Isostatic Pressing, HIP)处理, 以减少打印过程中产生的一些内部孔隙^[17]。

L-PBF 技术通过精确控制熔融和凝固过程, 能够调控材料的微观结构, 从而有可能提高其力学性能。同时, 增材制造通过直接基于数字模型构建零件, 能够大幅度减少原材料的浪费, 这一点对于昂贵的钛合金材料尤为重要。

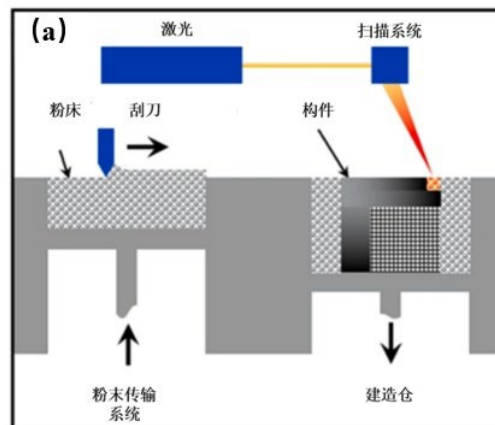


图 7 激光粉末床熔融工艺示意图^[14]

Fig.7 Schematic diagram of laser powder bed melting

2.2 电子束粉末熔融(EB-PBF)

EB-PBF 是一种基于电子束粉末床的逐层构建技术, 使用电子束在真空室中选择性的熔融粉末床的不同区域。EB-PBF 具有多种优势, 拥有更快的扫描速度与更高的预热温度, 可实现更高的成型效果^[17, 21]。此外, 电子束对材料的穿透深度是激光束穿透深度的几倍, 相较于激光热源, 材料对电子束能的吸收率更高。

图 8 展示了 EB-PBF 成形过程, 在这一过程中, 电子束通过电磁透镜聚焦并偏转到粉末床上的目标位置。当电子束击中粉末床时, 电子的动能转化为热能, 从而熔化粉末颗粒。电子束电流范围为 1-50 mA, 最大束流功率约为 3 kW。不过, 为了提高生产率, 一些新型设备的功率限制超过了 6 kW, 并且电子束直径可聚焦到最小约 $0.1\text{ mm}^{[17]}$ 。

每层扫描分为预热和熔化两个不同的阶段。在预热过程中, 散焦电子束以大约 10 m/s 的速度在构建区域内进行多次扫描, 同时电子束功率逐渐增加到大约 3 kW。预热粉末不仅是为了使构建室保持高温, 降低构件的温度梯度, 从而有效降低其残余应力^[22], 还是为了使粉末轻微烧结以增加粉末导电性^[23]。烧结粉末颗粒能够稳固粉末, 防止出现粉末互相排斥(“吹粉”)现象。这是由于静电排斥, 粉末颗粒会在构建室内扩散, 这通常会导致工艺中断^[23]。此外, 保持构建腔内较高的温度有助于降低因较高的温度梯度引起的残余应力。

经过预热, 已经烧结的粉末颗粒在加热阶段被熔化, 进而形成构件。在此阶段, 使用较低的扫描速度(约 4 m/s), 根据构件截面 CAD 数据选择性地对预置粉末层进行扫描熔化^[23]。整个构建室维持真空状态($10^{-4}\text{--}10^{-5}\text{ mBar}$), 以保护合金不受环境气体(如氧气和氮气)的影响。此外, 施加 10^{-3} mBar

的氦气压力,进一步稳定工艺过程并防止“吹粉”现象。由于电子束熔融过程可能会引入残余应力和裂纹,因此工艺参数的优化对于获得无缺陷的高质量钕合金构件至关重要,关键的工艺参数包括电子束功率、扫描速度、扫描间距、层厚(50-200 μm)以及预热温度^[14, 17]。

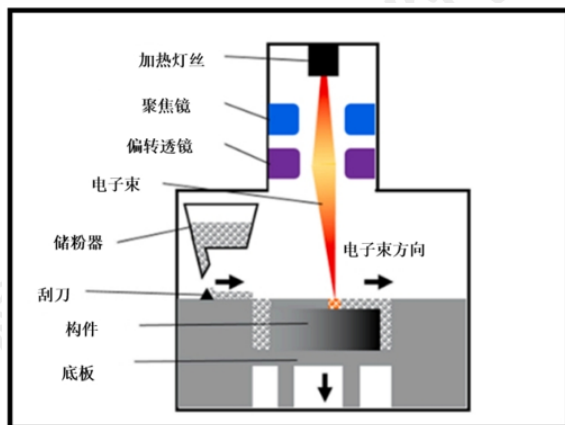


图 8 电子束粉末床熔融工艺示意图^[14]

Fig.8 Schematic diagram of electron beam powder bed melting process

EB-PBF 工艺和 L-PBF 工艺的区别主要集中在热源、腔室压力和腔室温度等方面,与 L-PBF 相比,使用电子束作为能量源具有更高的能量利用率,EB-PBF 成形过程中,由于高真空环境的存在,成形过程中对流引起的热量损失可以忽略。此外,L-PBF 成形过程中,基板预热温度小于 200 $^{\circ}\text{C}$,而 EB-PBF 成形过程中基板预热温度在 600 $^{\circ}\text{C}$ 甚至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上,并在成形过程中保持在该温度附近,构件主要通过热传导进行传热,对流和辐射作用不足,导致 L-PBF 冷却速率高于 EB-PBF。比如,L-PBF 工艺冷却速率可达 10^3 - 10^8 K/s,EB-PBF 工艺冷却速率可达 10^3 - 10^4 K/s^[24],因此,采用基于激光粉末床的增材制造工艺成形构件的晶粒尺寸一般较小^[25]。此外,与 L-PBF 技术相比,由于 EB-PBF 使用的粉末粒径较大(53-150 μm),因此其成形效率较高、成本较低。

3 增材制造钕合金

3.1 激光增材制造钕合金

3.1.1 C-103 钕合金

美国国家航空航天局(NASA)的 OMAR R. MIRELES 等人^[26]利用 L-PBF 技术成功制备了 C-103 钕合金。该合金样品在打印态下的相对密度(即致密度)高达 99.986%,在热等静压处理后,致密度进一步提升

至 99.993%。打印态的微观结构主要呈现为 BCC 相,同时含有少量的 FCC 相和 HfO_2 沉淀相(图 9a-b)。此外,微观结构特征包括沿构建方向的柱状晶(如图 9a 所示)以及垂直于构建方向的等轴晶(平均尺寸约为 $36.3 \pm 34.2 \mu\text{m}$)。拉伸测试结果显示,与锻造的 C-103 合金相比,经过热应力退火和热等静压处理后,由于致密化程度得到提高,虽其抗拉强度有所下降(480 MPa),但是其伸长率增至 21%(图 9c)。值得注意的是,美国 NASA 还在此基础上实现了 C-103 钕合金太空推进器组件的成型(图 9d),完成了热试车试验,并将技术就绪度从 3 级提高到 5 级。

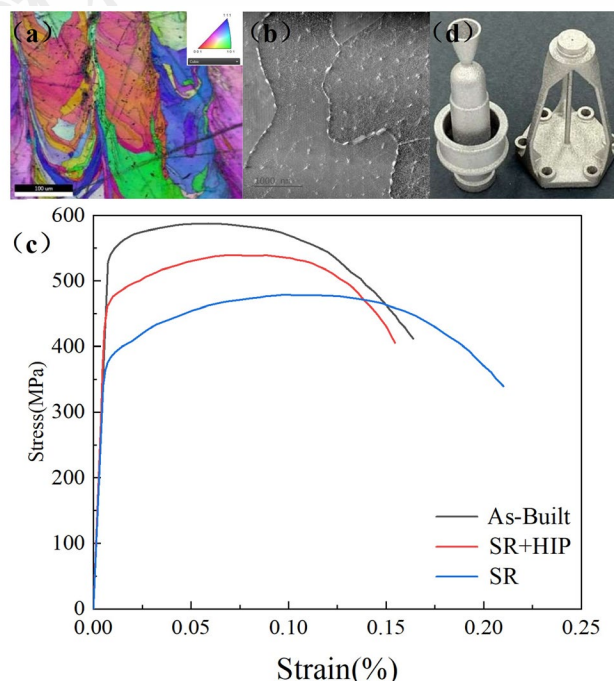


图 9 L-PBF 制备的 C-103 钕合金: (a) 沿构建方向的 EBSD 图; (b) 包含 HfO_2 相的 TEM 显微照片; (c) C-103 钕合金在打印态、应力释放和热各向同性工艺状态下的拉伸测试结果; (d) 通过 L-PBF 制备的 C-103 钕合金太空推进器组件^[26]

Fig.9 C-103 niobium alloy prepared by L-PBF: (a) EBSD plot along the build direction; (b) TEM micrographs containing the HfO_2 phase; (c) Tensile test results of C-103 niobium alloy in the printed, stress relieved and thermally isotropic process states; (d) C-103 niobium alloy space thruster components prepared by L-PBF

美国 ATI 公司^[16]通过电极感应气体雾化工艺制备了 ATI C-103 合金粉末(图 10a),雾化后的 C-103 合金粉

末通常由球形多晶颗粒组成,并伴有少量的卫星粉,成分除氧含量略有增加外,其他含量在雾化过程中基本不变。如图 10 (b) 所示,打印样品在垂直于打印方向上呈现出棋盘状的微观结构;而在平行于打印方向(即 z 方向),如图 10 (c) 所示,构建试样中的晶粒沿着该方向生长。L-PBF 可通过工艺参数的调整实现一定程度的微观结构控制,从而制备出 99.95% 的致密零件。

图 11 为不同方法制备的 C-103 合金的性能曲线,相比铸态 C-103,打印态 C-103 合金室温至 1000 °C 的强度明显提高,但是伸长率(29%)有所降低,但仍保持在最低规格要求范围内。

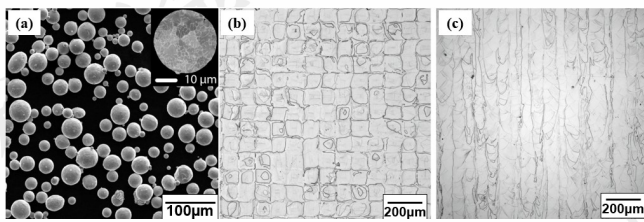


图 10 激光粉末床制造 C-103 合金: (a) 电极感应气体雾化 C-103 粉末; (b) 平行于构建方向的 C-103 铌合金微观结构图; (d) 垂直于构建方向的 C-103 铌合金微观结构图^[16]

Fig.10 Laser powder bed fabrication of C-103 alloy: (a) electrode induction gas atomisation of C-103 powder; (b) microstructure of C-103 niobium alloy parallel to the build direction; (d) microstructure of C-103 niobium alloy perpendicular to the build direction

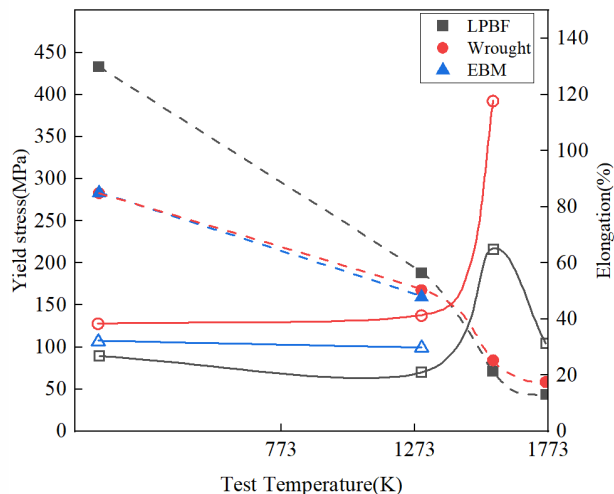


图 11 不同方法制备的 C-103 合金性能比较^[16]

Fig. 11 Comparison of properties of C-103 alloy prepared by different methods

为了进一步评估 C-103 合金作为激光增材制造技术材料的适用性,探究球形 C-103 合金粉末的制备和加工工艺对其物理性质的影响,PRITHVI D. AWASTHI 等人^[27]利用 L-PBF 技术成功制备了致密度大于 99% 的无裂纹 C-103 铌合金。去应力热处理(1000 °C 退火 1 小时)后的 C-103 铌合金的屈服强度和抗拉强度分别可以达到

540 MPa 和 595 MPa。这些数值明显高于锻造 C-103 铌合金(分别为 342 MPa 和 481 MPa)。打印态 C-103 铌合金的伸长率为 19.3%,略低于锻造状态的 34%。微观结构显示出 BCC 结构,沿构建方向具有(001)取向的柱状晶,晶粒大小为 $56 \pm 41 \mu\text{m}$,未发现 HfO_2 沉淀相的存在(图 12a-b)。这些发现与 OMAR R. MIRELES 等人^[26]的研究结果不一致,主要原因是在材料制备过程中使用的氧含量和工艺参数有所不同。图 12 (c) 显示了垂直和水平制备样品的室温压缩试验的应力-应变曲线和加工硬化率。垂直和水平制样的屈服强度分别为 432 MPa 和 387 MPa,水平试样的加工硬化率略高于垂直试样,其原因如图 12 (a-b) 所示,晶粒结构的方向性导致晶界的增加,这也证明了具有强<001>织构的 AM C-103 试样的屈服强度的各向异性。透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)表征分析表明,较高的屈服强度和抗拉强度与增材制造过程中形成的高位错密度有关,但是高的位错密度减少了位错滑移路径,从而降低了伸长率(图 12d-h)。

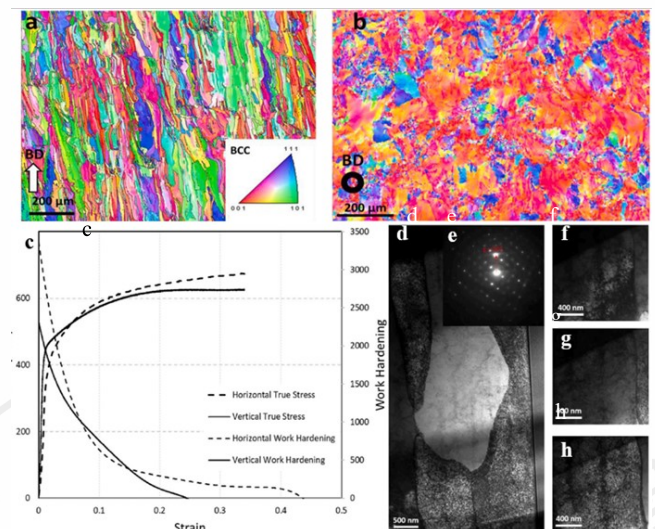


图 12 LPBF 制备 C-103 合金的微观表征与力学性能: (a) 平行于建造方向的去应力试样 IPF 图; (b) 垂直于建造方向的去应力试样 IPF 图; (c) 水平和垂直试样室温压缩试验的应力-应变曲线和加工硬化率; (d-h) TEM 显微图^[27]

Fig.12 Microscopic characteristics and mechanical properties of C-103 alloy prepared by LPBF: (a) IPF diagram of a de-stressed specimen parallel to the direction of construction; (b) IPF diagram of a de-stressed specimen perpendicular to the direction of construction; (c) stress-strain curves and work-hardening rate of horizontal and vertical specimens compression tests at room temperature; (d-h) TEM micrographs

3.1.2 Nb521 铌合金

Chen 等人^[28]利用 L-PBF 技术制造了致密度为 98.8% 的 Nb521 合金,并且经过热等静压后,其微观结构实现的

了几乎完全的致密化。该合金的抗拉强度达到了 678.7 MPa, 但是延伸率只有 5.91%。ZrO₂ 的存在, 通过位错钉扎和转变诱导塑性效应促进了位错强化机制, 从而提高了打印态 Nb521 合金的抗拉强度。ZrO₂ 的形成可能与粉末材料中相对较高的 O 含量 (约 1600 ppm) 和 ZrO₂ 较高的负形成自由能有关。值得注意的是, 该研究表明通过控制 L-PBF 工艺参数, 如激光功率和扫描速度等, 可以调节 ZrO₂ 颗粒的大小和数量, 以进一步优化材料的性能。

近期, Chen 等人^[29]通过利用 L-PBF 工艺制备出含有大量半共析态分散纳米 ZrO₂ 颗粒的 Nb521 合金。并通过优化 ZrO₂ 相的尺寸和分布, 进一步提升了 L-PBF 制备 Nb521 合金的强度和塑性。具体而言, Nb521 合金表现出更高的抗拉强度 (约 628 MPa) 和延伸率 (约 17.8%) (见图 13a), 并且还具有优异的加工硬化能力 (约 230 MPa)。合金中 ZrO₂ 相以晶间和晶内两种形式存在, 晶间 ZrO₂ 析出物在晶界处产生了四方-单斜马氏体相变和变形孪晶, 而晶内 ZrO₂ 析出物在基体中出现了变形孪晶和拉伸过程中的大量塑性变形。这些因素共同导致了打印态 Nb521 合金相对较高的强度和优异的延展性 (图 13b)。

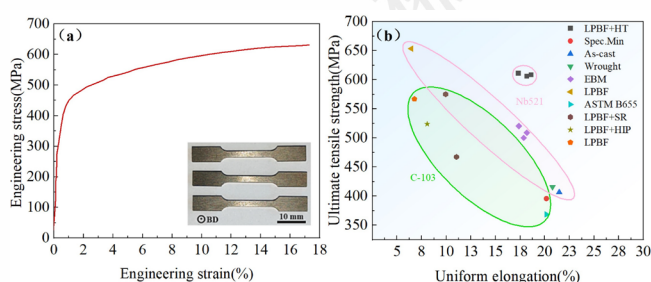


图 13 (a) 热等静压 Nb521 样品的工程拉伸应力-应变曲线;

(b) 钨合金断裂拉伸性能比较^[28, 29]

Fig.13 (a) Engineering tensile stress-strain curves of hot isostatically pressed Nb521 samples; (b) Comparison of niobium alloys fracture tensile properties

Sun 等人^[30]利用 L-PBF 制备了致密度为 99.0% 的 Nb521 合金。研究发现, 打印过程中激光扫描方向对晶粒取向有影响, 而且可以优化打印参数以进一步减少孔隙率。在 X-Y 平面 (图 14) 上可以看到激光扫描轨迹, 在 X-Z 平面 (图 14b) 上可以看到与构建方向平行的柱状晶。且 L-PBF 打印的 Nb521 合金存在形状不规则的未熔合孔隙, 虚线箭头指出了这些孔隙。从样品的 TEM 显微照片发现, L-PBF 处理的 Nb521 合金存在高密度位错以及分散纳米 ZrO₂ 颗粒 (图 14d)。并且这些颗粒能够与位错相互作用, 图 14 (e) 显示了围绕颗粒移动的滑动位错。

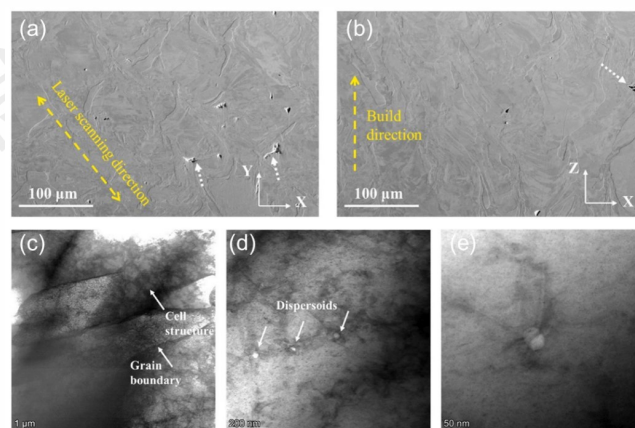


图 14 (a) X-Y 方向 Nb521 试样的 SEM 显微图; (b) X-Z 方向 Nb521 试样的 SEM 显微图; (c) Nb521 样品的 TEM 照片; (d) 样品中存在的纳米颗粒; (e) (d) 中的箭头所示纳米颗粒的放大图^[30]

Fig.14(a) SEM micrograph of Nb521 specimen in X-Y direction; (b) SEM micrograph of Nb521 specimen in X-Z direction; (c) TEM photograph of Nb521 sample; (d) Nanoparticles present in the sample; (e) Magnification of nanoparticles shown by arrows in (d)

室温和 1200 °C 拉伸试验的工程应力-应变曲线如图 15 (a-b) 所示, Nb521 的抗拉强度 (623 MPa) 与大多数报告的铸态 (320-620 MPa) 和 EB-PBF 制备 (500-550 MPa) 的样品抗拉强度相当甚至更好。但是与铸态相比, 打印态 Nb521 合金的延伸率 (8.2%) 有所降低, 这是因为在 Nb 合金中形成了氧化物而不是碳化物。Nb521 拉伸试样的断口如图 15 (c-d) 所示, 在室温下测试的样品呈现出穿晶解理断裂, 在 1200 °C 下测试的样品显示出具有解理表面和纤维图案的准解理断裂模式, 表明延伸率增加。此外, 如图 15 (c-d) 中箭头所示, 在室温和 1200 °C 测试的两种样品中都可以识别出 L-PBF 制备过程中产生的孔隙, 这可能是样品延展性相对较低的原因之一。这意味着可以优化加工参数, 降低孔隙率, 提高 L-PBF 制备的 Nb521 合金的高温强度以及高温塑性。

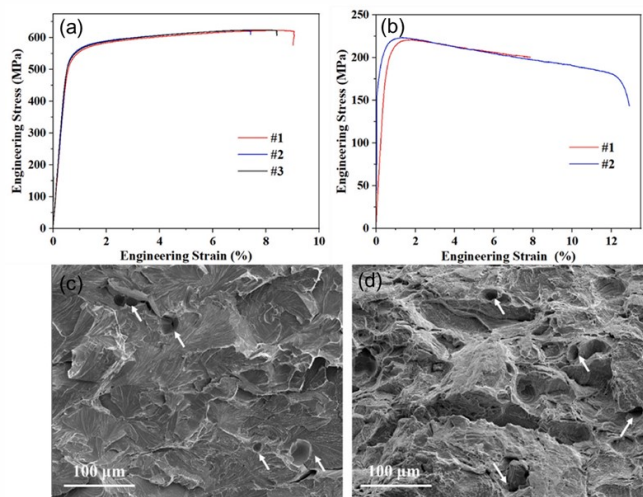


图 15 (a) 室温下 Nb521 合金拉伸应力-应变曲线; (b) 1200 °C 下 Nb521 合金拉伸应力-应变曲线; (c) 室温下 Nb521 合金拉伸断面图; (d) 1200 °C 下 Nb521 合金拉伸断面图^[30]

Fig.15 (a) Tensile stress-strain curve of Nb521 alloy at room temperature; (b) Tensile stress-strain curve of Nb521 alloy at 1200 °C; (c) Tensile section of Nb521 alloy at room temperature; (d) Tensile section of Nb521 alloy at 1200 °C

3.2 电子束增材制造铌合金

3.2.1 C-103 铌合金

美国 AIT 公司^[16]利用 EB-PBF 技术制备了 C-103 合金, EB-PBF 制备 C-103 合金的晶粒结构和 L-PBF 制备的合金晶粒结构相似, 在建造方向为柱状晶, 在垂直于建造方向上为等轴晶(图 16a-b)。与之不同的是, EB-PBF 制备的 C-103 合金致密度接近 100%, 没有明显的大规模孔隙存在。由于 EB-PBF 是在真空条件下进行的, 因此在构建过程中可以最大限度地减少氧含量, 但这也取决于打印条件和真空质量。与 L-PBF 相比, 较大的合金粉末粒度会导致零件表面较为粗糙, 但仍能制备出性能优异的零件(图 16c)。与铸态材料相比, EB-PBF 制备的材料在室温下的抗拉强度有所下降, 而屈服强度则相当。在 1093 °C 的高温测试条件下, 两种材料展现出相近的强度特性(如图 11 所示)。

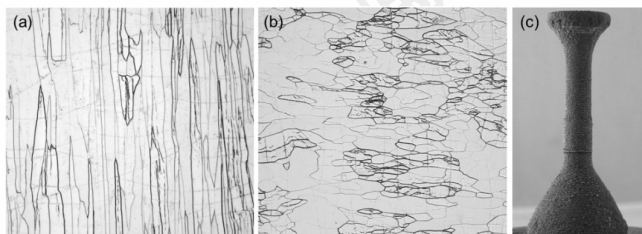


图 16 EB-PBF 制备的 C-103 合金: (a) 平行于建造方向的微观结构; (b) 垂直与建造方向的微观结构; (c) C-103 推进器组件^[16]

Figure.16 C-103 alloy prepared by EB-PBF: (a) microstructure parallel to the build direction; (b) microstructure perpendicular to the

build direction; (c) C-103 thruster assembly

近期, PHILIPS N 等人^[31]通过 EB-PBF 技术制造高强度 C-103 合金材料, 并对其微观结构和力学性能进行表征。研究人员研究了在 EB-PBF 过程中粉末的重复利用对材料性能的影响。如图 17(a) 所示, 随着粉末重复利用的次数增加, 粉末中氧含量逐渐增加, 并且力学性能也随之下降。在三种构建条件下打印合金: 真空(CV), 高真空(Hi-CV)和无真空(no-CV)。Ti 含量在不同真空环境下也会发生改变, 在低真空环境下, 构件的 Ti 含量与粉末中的 Ti 含量相比显著降低。随着真空水平的增加, Ti 含量会相对稳定, 而 Hf 的含量在不同真空条件下没有变化。不同真空度下打印的每个样品在三种不同处理条件下进行测试: 打印态、热等静压和真空退火。可以发现, 打印态和退火试样的屈服强度较低, 热等静压试样的屈服强度更高(图 17b)。图 17(c-e) 为不同后处理状态下材料的断面图, 退火和打印态下的试样分别呈现出纤维状和锥状断裂形态, 孔隙较为明显。而经热等静压处理后的样品具有较小的孔隙率和较少的氧化物, 因此具有更好的力学性能。

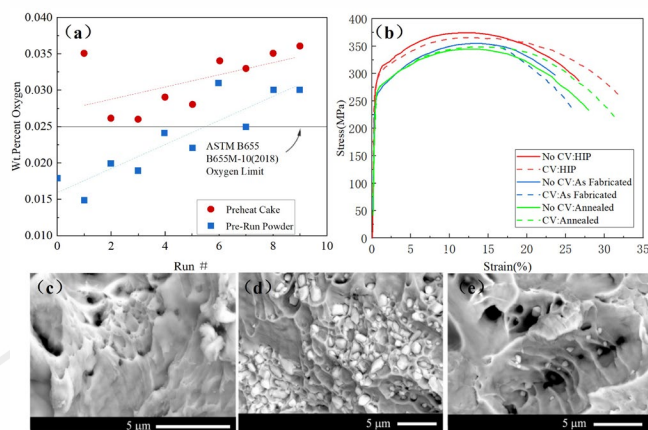


图 17 (a) 连续使用后粉末中的氧含量; (b) EB-PBF 制备 C-103 合金室温下工程应力-应变曲线; (c) 打印态拉伸断面图; (d) 真空退火态拉伸断面图; (e) HIP 处理后拉伸断面图^[31]

Fig.17 (a) Oxygen content in powder after continuous use; (b) Engineering stress-strain curve of C-103 alloy prepared by EB-PBF at room temperature; (c) Tensile fracture diagram in the printed state; (d) Tensile fracture diagram in the vacuum annealed state; (e) Tensile fracture diagram after HIP treatment

3.2.2 Nb521 铌合金

黄^[32]等人采用 EB-PBF 技术, 通过优化扫描速度和电子束电流等工艺参数, 制备了致密度 99.19% 的 Nb521 合金, 如图 18 所示。该研究中, Nb521 合金成形件中存在条状与点状的 Nb₂C 析出相与点状的 (Nb, Zr) C 析出相分布在晶粒内部或沿晶界分布, 并且析出相含量从试样顶部到底部逐渐增加, 而在 Nb521 合金铸锭中则存

在长宽比较高的针状析出相。EB-PBF 制备的试样中,析出相主要为(Nb, Zr)C 和 Nb₂C,随着热平衡保温时间的延长,细长析出相部分破碎,晶粒变得细小均匀。打印态的抗拉强度约为 550-650 MPa,均高于一般铸态水平,延伸率约为 20-25%。而且,抗拉强度沿着打印方向先降低后升高,这与不同打印层面的热循环效应与冷却速度有关,导致了晶粒尺寸沿打印方向先增加后降低,进而导致抗拉强度先降低后增加。

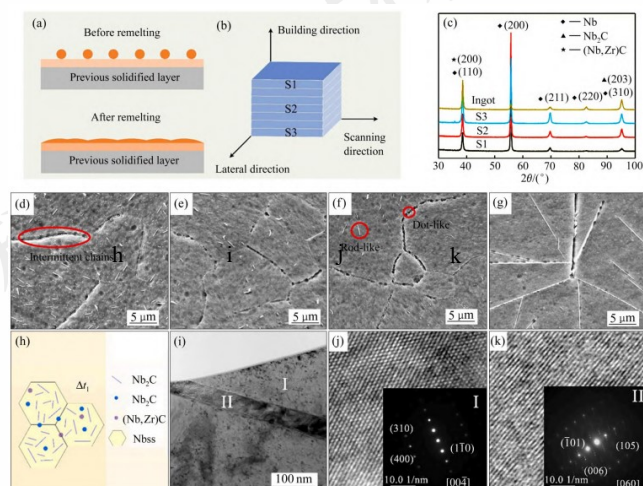


图 18 EB-PBF 制造的 Nb521 样品与铸态试样析出相的对比^[32]

Fig.20 Comparison of precipitated phases of Nb521 samples fabricated by EB-PBF with as-cast specimens

4 结论与挑战

4.1 结论

难熔钼合金由于其较低的密度、良好的室温塑性以及优异的高温强韧综合性能,是航天领域热端部件的关键材料之一。然而传统加工方式制备的钼合金部件,存在成本高昂、生产周期长以及难以成形复杂形状零部件等问题。增材制造的发展为难熔钼合金的应用提供了新的机遇,本文通过综述两种典型难熔钼合金(C-103 与 Nb521)的研究现状,得到结论如下:

(1) 典型钼合金高致密度成形。通过激光和电子束粉末床熔融两种增材制造技术,均可实现 C-103 和 Nb521 两种典型钼合金的高致密度增材成形,在优化成形工艺参数以及热处理(退火或热等静压)后,致密度可达 99% 以上。这一高致密度主要来自于钼合金良好的延展性和可焊接性。通过对比 C-103 与 Nb521 两类钼合金,可以发现, C-103 合金因其优良的综合力学性能、尤其是良好的室温塑性(带来了焊接等加工性能),已经在美国的航天航空领域中发挥了重要作用。然而为了适应更为严苛的工作环境, C-103 合金的高温强度仍有待提升,比如其在 1500℃ 时的强度仅为 50MPa 左右^[16]。相比之下, Nb521 合金由于具有更多的合金化元素(如

W、Mo),因此展现出更好的高温力学性能。特别是在 1600℃ 的高温下, Nb521 合金强度是 C-103 合金的 3-4 倍。此外,由于 C-103 钼合金具有昂贵的 Hf 元素,因此增材制造 Nb521 合金具有一定的成本优势。

(2) 力学性能方面,增材制造钼合金的强度与传统锻件性能相当,甚至优于锻件,这主要得益于增材制造过程形成的特殊微观组织结构,如非平衡快速凝固过程生成的位错胞或原位生成的第二相增强相。值得注意的是在不同学者的研究中,析出的第二相存在着区别,这可能与采取的增材制造氧含量氛围、热处理等工艺密切相关,比如在 C-103 钼合金中, AWASTHI 等人^[27]未观察到 ZrO₂ 第二相的存在,而 MIRELES 等人^[26]发现了 ZrO₂ 第二相的存在;同时在 Nb521 钼合金中,研究者们也观察到了 ZrO₂ 第二相的存在,而非传统加工方式中的碳化物的形式。此外,增材制造钼合金的延伸率低于传统锻件,但仍属于韧性断裂的范围(即高于 8%),还需要进一步提升。

(3) 应用方面。美国的相关单位,如 NASA、ATI 等,通过增材制造方式,结合轻量化点阵结构设计,已经实现了航天领域复杂热端部件的成形,并开展了试车实验,将技术成熟度由三级提高到六级,增材制造钼合金在缩短生产周期、降低生产成本、实现减重设计等方面发挥了优势,为钼合金的大范围应用提供了基础。

4.2 挑战

尽管国内外的研究者在增材制造钼合金领域已经取得了一定成果与进展,但是受限于钼合金原材料成本高、粉末制备难等因素,当前关于增材制造难熔钼合金的研究报道仍较为有限。还存在以下主要问题,需要进一步研究:

(1) 增材制造钼合金的微观结构与性能调控。尽管利用增材制造可以制备出致密度较高的钼合金,但是所制备的钼合金在微观组织和力学性能上表现出各向异性。为克服这一问题,需要进一步优化增材制造过程或者改变扫描策略,以调控晶粒尺寸以及析出相等微观结构,降低各向异性的影响。例如,在打印过程中同时使用多个激光束,通过精确控制每个激光束的功率、扫描速度和路径等,实现对成形过程温度分布的精细控制,从而调控其微观结构和残余应力^[33]。此外,扫描策略同样影响打印过程中的温度梯度,可以通过调整包括层厚、激光功率和扫描速度等,进行正交化试验以实现工艺参数优化^[34]。此外,超声振动技术也可用于提高难熔合金材料和其他材料体系的增材制造性能^[35-39],高强度超声振动通过声流效应和空化效应促进材料的混合和分散^[40],减少气泡和空洞的形成,提高材料的致密度以及改善增材制造合金材料的均匀性^[41]。另一方面,通过调整传统

钕合金的成分,利用近年来兴起的高熵合金或者多元合金的概念,结合 Ta、W、Mo、Zr、Ti、Hf 等难熔元素,进一步提高钕合金的固溶强化效果与室温韧性^[42-44],也有望提升增材制造钕合金的综合力学性能。因此,将多激光增材制造、工艺参数调控、超声波振动以及多组主元调控概念等应用于钕合金的增材制造,可有效调控钕合金面临的微观结构与性能^[45,46]。

(2) 增材制造过程裂纹缺陷抑制策略。在增材制造钕合金的成形过程中,容易形成裂纹、孔隙等缺陷,如何抑制这些缺陷的形成,是需要关注的另一个问题。上述通过调整增材制造的工艺参数、以及超声波振动,能够有效提升增材样品的致密度。以外,还可以进一步优化和调控钕合金成分组成,来降低增材成形开裂倾向。比如,研究表明,在难熔金属中加入 Zr 可以吸附氧杂质,形成 ZrO_2 纳米颗粒,减少氧杂质在晶界的偏析,进而降低开裂风险^[47],从而提高材料的强度和断裂韧性^[48]。类似地,在增材制造难熔合金过程中,加入 Y 元素也可以通过形成 Y_2O_3 来捕获多余的氧,进而不仅减少了氧杂质,还能形成大量的低角度晶界,从而减少打印部件中的裂纹扩展^[49]。在难熔合金中,通过添加 Ta 等合金化元素,可以利用其带来的过冷度和偏析效应,有效减小合金的晶粒尺寸,实现晶粒细化的同时降低微裂纹的出现^[50]。除了采用预合金粉末打印新材料体系外,通过原位反应打印技术也可以提高材料的热力学稳定性和促进成分的均匀分散,从而实现材料性能的显著提升^[51,52]。此外,为了改善打印性能,可以通过加热基板来减少基板与零件之间的温度差,从而降低残余应力。选择合适的基板预热温度对防止开裂至关重要。过高的预热温度可能导致脆性相的析出,从而导致材料性能下降;而预热温度

过低则可能无法有效减少内应力。尤其是对于高温材料,其本身具有较高的韧脆转变温度 (Ductile-to-Brittle Transition Temperature, DBTT),因此开裂问题变得更加复杂。只有将基板加热到 DBTT 以上且低于形成脆性相的温度时,才能有效降低裂纹的形成^[53-55]。除了预热温度外,控制粉末的氧含量和工艺环境对减缓裂纹也起着重要作用^[56-58]。氧浓度的增加会导致材料的 DBTT 升高。这是由于氧会导致材料内部形成较硬和较脆的氧化相,这些氧化相不仅会成为裂纹的起始点,还会削弱材料的晶界结合力,从而增加材料的脆性^[59]。

(3) 高温服役性能与变形机理研究。当前的研究主要集中在增材制造钕合金的室温力学性能,少数关于其高温性能的研究表明,增材制造 C-103 和 Nb521 钕合金的高温强度还有待提升,因此可通过调控合金成分、添加陶瓷相等方式,实现其高温强度性能的提升。比如,据报道,ZrN、HfN 等陶瓷相的引入,可进一步提高钕合金的强度性能。另外,关于高温下强韧化机理的认识还不够充分,还需要结合先进的测试表征手段(如原位拉伸试验和透射电镜试验)与理论计算(如第一性原理和分子动力学),进一步研究增材制造钕合金潜在的独特强韧化行为,尤其是析出相与位错的交互作用机理、位错在不同温度下的滑移机制等等还有待揭示。此外,关于增材制造钕合金在高温下的蠕变、氧化、疲劳等服役行为的认识^[60],对于其工程化应用至关重要,而当前受限于试验条件匮乏、试验温度极端,几乎未曾有文献公开报道其高温蠕变、疲劳行为,因此急需开发耐 1000℃ 以上的高温蠕变、疲劳试验设备,进行面向极端服役条件的性能研究,揭示其服役特性,为其工程化应用提供技术参考。

参考文献 Reference

Uncategorized References

- [1] Zhang Chunji(张春基),Lv Hongjun(吕宏军),Jia Zhonghua (贾中华). *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2007, (06): 57-60
- [2] Satya Prasad V V,Baligidad R G Gokhale A A. Niobium and Other High Temperature Refractory Metals for Aerospace Applications[M]. In *Aerospace Materials and Material Technologies, Indian Institute of Metals Series*, 2017; pp 267-288
- [3] Bukhanovsky V V Mamuzić I. *Metallurgija*[J], 2003, 42 (2): 85-90
- [4] Sheftel E N Bannykh O A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1993, 12 (5): 303-314
- [5] Kathiravan S,Saravanan Kaliaraj G,Ranjan Kumar R et al. *Materials Letters*[J], 2021, 302: 130336
- [6] Popov V A-O,Grilli M A-O X,Koptyug A A-O et al. (1996-1944 (Print)):
- [7] Sahasrabudhe H, Bose S, Bandyopadhyay A. *Advances in laser materials processing*[J], 2018, 507-539.
- [8] Funch C V Proust G. *Additive Manufacturing*[J], 2024, 94: 104464
- [9] Liu Hui(刘辉),Bai Wei(白伟),Xia Mingxing(夏明星) et al.*China Molybdenum Industry* (中国钼业)[J], 2022, 46 (06): 9-13

- [10] Li Maihai(李麦海),Wu Yu(武宇),Yao Xiunan(姚修楠). *Journal of Ningxia University*(宁夏大学学报)(自然科学版)[J], 2012, 33 (02): 179-181
- [11] Xia Mingxing(夏明星),Zheng Xin(郑欣),Li Zhongkui(李中奎). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2011, 40 (17): 112-113+117
- [12] Zhang Chunji(张春基),Hu Guolin(胡国林). *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2012, 42 (01): 105-107
- [13] Senkov O N,Rao S I,Butler T M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 808: 151685
- [14] Helmer H E,Körner C Singer R F. *Journal of Materials Research*[J], 2014, 29 (17): 1987-1996
- [15] Xue Sa(薛飒),Wang Qingxiang(王庆相),Liang Shujin(梁书锦). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52 (05): 1943-1953
- [16] Philips N R,Carl M Cunningham N J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2020, 51 (7): 3299-3310
- [17] Bhavar V, Kattire P, Patil V, *et al. Additive manufacturing handbook*[J],2017:251-253.
- [18] Wu Shiliang(吴世亮),Wang Sujuan(王素娟),Wan Haitao(王海涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53 (04): 1217-1228
- [19] Qin F,Shen Z,Shi Q *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52 (9): 3026-3036
- [20] Ren Qingguo(任庆国),Yao Zhihao(姚志浩),Dong Jianxin(董建新). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2023, 52 (10): 3617-3629
- [21] Yang K,Wang J,Yang G *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52 (9): 3019-3025
- [22] GuoYiqian(郭义乾),Guo Zhenghua(郭正华),Li Zhiyong(李智勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52 (08): 2965-2977
- [23] Körner C. *International Materials Reviews*[J], 2016, 61 (5): 361-377
- [24] Lu S L,Qian M,Tang H P *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 104: 303-311
- [25] Neikter M,Åkerfeldt P,Pederson R *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 143: 68-75
- [26] Mireles O, Rodriguez O, Gao Y, *et al. AIAA Propulsion and Energy 2020 Forum*[C]. 2020: 3500.
- [27] Awasthi P D,Agrawal P,Haridas R S *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2022, 831: 142183.
- [28] Chen J,Ding W,Tao Q *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2022, 843: 143153.
- [29] Chen J,Liu C,Wang Y *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 118: 106483.
- [30] Sun Y,Liu J,Wang J *et al. Vacuum*[J], 2024, 219: 112726.
- [31] Philips N,Rock C,Cunningham N *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2024, 55 (7): 2472-2484
- [32] Yang J,Huang Y,Liu B *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 174: 111019.
- [33] Sanchez S,Hyde C J,Ashcroft I A *et al. Additive Manufacturing*[J], 2021, 41: 101948
- [34] Masoomi M,Thompson S M,Shamsaei N. *Manufacturing Letters*[J], 2017, 13: 15-20
- [35] Yuan D,Sun X,Sun L *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2021, 813: 141177
- [36] Ward A A,Zhang Y Cordero Z C. *Acta Materialia*[J], 2018, 158: 393-406
- [37] Wang H,Hu Y,Ning F *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2020, 276: 116395
- [38] Zhu L,Yang Z,Xin B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 410: 126964
- [39] Todaro C J,Easton M A,Qiu D *et al. Additive Manufacturing*[J], 2021, 37: 101632
- [40] Nomura S,Murakami K Kawada M. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2002, 41 (11R): 6601
- [41] Zhao Y,Wu M,Hou J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 920: 165888
- [42] Cook D H,Kumar P,Payne M I *et al. Science*[J], 2024, 384 (6692): 178-184
- [43] Senkov O N,Rao S I,Miracle D B *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2023, 870: 144870.
- [44] Senkov O N,Rao S I,Butler T M *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 92: 105321
- [45] He C,Ramani K S Okwudire C E. *Additive Manufacturing*[J], 2023, 64: 103427
- [46] Mukherjee P,Gabourel A,Firdosy S A *et al. Science and Technology of Welding and Joining*[J], 2024, 29 (2): 99-115
- [47] Li K,Wang D,Xing L *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 79:

158-163

[48] Xie Z M, Liu R, Fang Q F *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 444 (1): 175-180

[49] Hu Z, Zhao Y, Guan K *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2020, 36: 101579

[50] Iveković A, Omidvari N, Vrancken B *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 72: 27-32

[51] Enrique P D, Mahmoodkhani Y, Marzbanrad E *et al.* *Materials Letters*[J], 2018, 232: 179-182

[52] Traxel K D, Bandyopadhyay A. *Additive Manufacturing*[J], 2020, 31: 101004

[53] Ellis E A I, Sprayberry M A, Ledford C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 555: 153041

[54] Vrancken B, Ganeriwala R K, Martin A A *et al.*

Additive Manufacturing[J], 2021, 46: 102158

[55] Lu X, Cervera M, Chiumenti M *et al.* *Journal of Manufacturing and Materials Processing*[J], 2021, 5(4): 138.

[56] Li N, Huang S, Zhang G *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35 (2): 242-269

[57] Hancock D, Homfray D, Porton M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 512: 169-183

[58] Herzog D, Seyda V, Wycisk E *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 117: 371-392

[59] Braun J, Kaserer L, Stajkovic J *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 104999

[60] Farkas D M, Mukherjee A K. *Journal of Materials Research*[J], 1996, 11 (9): 2198-2205

New opportunities in refractory niobium alloys via additive manufacturing: A review

LAN Hang^{1,2}, LU Kaiju^{1,*}, TONG Yonggang^{2,*}, WANG Jie^{1,*}, QIAO Jinjin³, CHEN Yongxiong¹, Hu Zhenfeng¹,
LIANG Xiubing^{1,*}

(1 Defense Innovation Institute, Academy of Military Science, Beijing 100071)

(2 Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114)

(3 Beijing Institute of Electronic System Engineering, Beijing 100039)

Abstract: Due to their low density, good room-temperature plasticity, and excellent high-temperature toughness, refractory niobium alloys have been used in hot-end components in the aerospace field. However, niobium alloys prepared by traditional casting methods are difficult to process parts with complex geometries, and met problems like long processing period, expensive price and high buy-to-fly ratio. The rapid development of additive manufacturing technology in recent years not only reduces the production period and cost, but also obtains superior mechanical properties, which brings new opportunities for the further application of niobium alloys. To this end, this paper reviews the current state-of-art research on additively manufactured niobium alloys, focusing on the laser and electron-beam additive manufacturing of two generations of typical niobium alloys, namely C-103 and Nb521, in particular with regard to the modulation of their mechanical properties and microstructure. In addition, common types of niobium alloys and additive manufacturing methods are briefly introduced. Finally, the future direction of additively manufactured niobium alloys and the problems that still need to be solved are proposed. By reviewing the field of additively manufactured niobium alloys, this paper provides a reference for the further application of niobium alloys in the aerospace field for hot-end components of complex structures.

Key words: Niobium alloy, Additive manufacturing, Mechanical properties, Microstructure, Property modulation