DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42910

航天用高温铌基合金进展

朱宝辉^{1,2,3}, 吴向东¹, 万 敏¹, 赵 刚², 曹艳飞⁴, 罗 文², 李树荣², 何季麟²

(1. 北京航空航天大学 机械工程及自动化学院, 北京 100191;

2. 西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司 稀有金属特种材料国家重点实验室,石嘴山 753000

3. 宁夏中色金航钛业有限公司,石嘴山 753000

4. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳 110016)

摘 要:高温铌合金与其它种类的高温合金相比,具有密度低、高温(600~1600℃)比强度高、 冷热成形性能优良和焊接性能好等优点,可以加工成形薄壁和复杂形状的零件,用来制造火箭发 动机、卫星、宇宙飞船和导弹的姿控/轨控发动机的推力室身部延伸段等部件,是航天结构件的重 要候选材料之一。为了满足航天发动机的需求,我国相继在美、俄铌合金的基础上仿制研发了多 种火箭发动机用铌合金结构材料,其中使用最多的是 C-103 和 Nb521 合金。本文对铌合金的分类、 航天用铌合金的发展、应用及进展情况进行了综述。针对应用较为广泛的 C-103、PWC-11、Nb521 合金及在研的低密度铌合金进展情况进行了重点介绍,并讨论了航天用铌合金研究目前存在的问 题,对未来发展更高强度、更高强韧性和轻质化的新型铌合金,以及更高温度、长寿命的高温抗 氧化防护涂层的研究方向进行了展望。

关键词: 铌合金; 航天应用; C-103; Nb521; 低密度铌合金

中图分类号: TG146.4+16 文献标志码: A

金属铌具有较低密度(8.57g/cm³)、高熔点(2741 K)、高塑性、抗腐蚀性能好及较低的蒸汽压等特性, 而且铌合金具有高的高温(600~1600℃)比强度和良好的冷热加工性能,可以制作形状复杂的零件,是航 天结构件的重要候选材料之一^[1-5]。可用来制造火箭发动机、天-地往返飞船、超高音速飞机、卫星、导弹 以及核反应堆的关键部件,包括大推力航天发动机燃烧室的防护罩、燃烧室、小向量或姿态控制喷嘴以及 轨控发动机的扩展防护罩等^[6-7]。

20 世纪 60 年代,传统铌基合金开始被应用于航空航天及核工业领域^[8],应用最多的合金是 C-103 (Nb-10Hf-1Ti) 铌合金,可用于高温阀门、火箭推动器顶部和涡轮机加力装置的风门片^[9-11]。美国阿波罗

11 号飞船的登月舱下降发动机的辐射冷却喷管延伸段也是用 C-103 铌合金加工的,并涂有抗氧化铝化物涂 层。R-4D 反作用控制发动机燃烧室是采用 SCb-291 (Nb-10W-10Ta)和 C-103 铌合金加工制成的^[7]。20 世 纪 90 年代,随着航天技术的发展,各国相继在火箭发动机、卫星姿控发动机和超髙音速飞机等领域开展 了新一轮的竞相发展,对于高温结构材料也提出了更高的要求,因此铌合金也再次得到了进一步的关注^[12]。

针对航天工业的需求,美国和前苏联陆续研发了 20 多种铌合金,并自成体系。美国的铌合金主要以 W、Mo 和 Hf 为强化元素,而前苏联主要以 W、Mo、Zr 为主,第二相弥散强化均以碳化物为主,多用于 高比冲、推力可调节、可以多次启动的双组元液体火箭发动机。其中,美国以 C-103 合金为主,温度高达 1200~1400 ℃;前苏联则以铌合金 5BMIL(Nb-5W-2Mo-1Zr)合金为主,该合金的密度与 C-103 相近,但使用温度可以达到 1200~1650 ℃,短时间可以达到 2000 ℃。我国相继在美、俄铌合金的基础上,仿制 研发了 C-103、Cb-752、C-129Y、D43、SCb-291 和 Nb521 等航天发动机用铌合金结构材料,其中应用最 为广泛的是 C-103 和 Nb521 合金^[13]。

本文在传统铌基高温合金分类的基础上,着重介绍了 C-103、PWC-11 和 Nb521 合金,以及低密度铌 合金的研究进展,讨论了航天用铌合金研究目前存在的问题,并对未来发展方向进行了展望。

基金项目:稀有金属特种材料国家重点实验室开放基金项目(SKL2017K002, SKL2018K002) 通信作者:吴向东,副教授,博士;电话:010-82338613; E-mail: xdwu@buaa.edu.cn

1 铌合金的分类

铌合金通常按强度等级和功能特性分为6类:第一类高强度低塑性铌合金、第二类中等强度中等塑性 铌合金、第三类低强度高塑性铌合金、第四类高强度抗氧化铌合金、第五类塑性抗氧化铌合金和第六类抗 蚀铌合金^[7]。按照密度不同,分为高密度和低密度铌合金。按照功能不同,分为结构合金、功能性精密合 金和抗蚀性合金。应用于航天领域的主要是结构合金,按照强度大致分为高强度、中强度和低强度三类, 考虑到减重的因素发展了低密度铌合金,为了不断提高铌合金的综合性能,也发展了间隙类化合物(碳化 物、氧化物和氮化物)强化的高强度铌合金。目前生产或已经研究过的各种强度的铌合金如表1所列^[7,14-21].

1.1 高强度、低塑性铌合金

一般高强度、低塑性铌合金主要是通过添加合金元素 W、Mo 和 Ta, 少量的 Hf 和 Zr, 以及微量的 C 进行强化。这类铌合金有 Cb-1、As-30、Cb-132M、F48、Su-31 等^[7], 主要用于燃气涡轮叶片。这类合金 中的 W、Mo 和 Ta 元素为固溶强化, Hf 和 Zr 可以与 C 形成弥散第二相强化相, 使合金具有更高的蠕变强 度。它们的固相温度比纯铌高, 其再结晶温度也比较高, 其高温强度均显著高于中等强度和低强度铌合金, 工作温度一般在 1300~1600℃, 短时工作温度更高。因含有 W、Hf 等元素, 抗氧化性能有一定程度的提高。 但随着 W、Mo 等高熔点强化合金元素含量的增加, 塑-脆性转变温度也会随之升高, 其塑性加工性能变差、 变形加工比较困难。为了保证高温强度和低温塑性的良好匹配, 对于这些合金的热机械加工过程必须严格 控制。另外, 高强度类铌合金多属于研制阶段, 目前工业化生产的铌合金多属于中等强度和低强度铌合金。

1.2 中等强度、中等塑性铌合金

中等强度、中等塑性铌合金主要是以铌为基体,添加不超过 10%的 W、Mo、Ta、V、Ti、Zr、Hf等金属元素和少量的 C 元素组成,这类合金有 C-129Y、SCb-291、D31、D43、FS85^[6]、Cb-752^[17-18]、PWC-11^[19,22]、5BHЦ^[14,20]和 Nb521^[20-21]等。这些合金在室温下的强度为 400~600MPa,延伸率为 20~30%;在 1000~1400℃的高温下仍有相当高的强度,可以有效的工作,如果时间较短的话,工作温度可以更高。由于该类合金含有适量的 W、Ta、Ti、Zr、Hf,所以再结晶温度提高到 1150~1250℃。同时,由于该类合金的塑-脆性转变温度比纯铌高,焊接状态下的转变温度一般在室温以上,对 O、N、H 等间隙元素比较敏感,所以需要严格控制 O、N、H 的污染,合金中的氧含量必须控制在 80ppm 以下。该类合金具有一定的塑性和较好的工艺性能,可用于制造各种零部件等,如蒙皮、螺栓和螺母等构件^[5]。

1.3 低强度、高塑性铌合金

低强度、高塑性铌合金是以铌为基体,添加元素周期表中的第IV族的 Ti、Zr、Hf 等金属元素形成固 溶体强化的合金。属于该类合金的有液态金属容器和管道用的 Nb-1Zr^[23-24],火箭发动机推力室、辐射套筒 和热屏蔽用的 C-103 合金^[9-11,25],以及离子发动机用蜂窝结构的 Cb-753 合金等。该类铌合金其再结晶温度 和纯铌差不多,一般为 1000~1100°C。合金的室温强度一般为 320~420MPa,断后伸长率为 20~40%。此类 合金的熔焊性能良好,塑-脆性转变温度较低,在(0.37~0.47) T ^k温度范围和真空状态下,经时效处理后 的塑-脆性转变温度仍然低于室温。这类合金与中、高强度合金相比,在室温下具有良好的塑性,具有优良 的工艺性能,可以被制作用于液态碱金属的输送管道、空间和发电设备的涡轮泵,卫星、宇宙飞船和导弹

202x 年 00 月

4 中国有色的姿控/轨控发动机的推力室身部延伸段等部件^[7,13]。

表1 各种强度的铌合金

Table 1 Niobium alloys of various strength grades

C1:ft	Alloy	Naminal annua itian	Semi-finished	Temperature	Tensile properties			Ref	
Classification	designation	Nominal composition	product state	/°C	<i>R_m</i> /MPa	<i>R</i> _{p0.2} /MPa	A/%	Kel.	
	Cb-1	Nb-30W-1Zr-0.06C	-	-	-	-	-	[7,14]	
	B88	Nb-28W-2Hf-0.067C	Annealed rod	1315	372	-	-	[14,15]	
	VAM-79	Nb-22W-2Hf-0.067C	-	-	-	-	-	[7]	
	Cb-132M	Nb-15W-5Mo-20Ta-2.5Zr-0.13C	Annealed rod	1315	407	-	-	[14,15]	
High strength	As 30	Nb 20W 17r 0 1C	extruded rod	1095	630	-	-	[7,15]	
	AS-30	N0-20 W-121-0.1C	(ɛ80-90%)	1315	420	-	-		
	F-48	Nb-15W-5Mo-17r-0.1C	Cold working plate	1095	450	295	18	[1/ 15]	
	1-40	140-15 W-51410-121-0.1C	(880-90%)	1208	350	210	22	[14,15]	
	Su-31	Nb-17W-3.5Hf-0.1C	Annealed rod	1315	281	-	-	[7,15]	
	C-3009	Nb-22.4Hf-5.9W	Ingot	1200	-	388	-	[3]	
	Su-16	Nb-11W-3Mo-2Hf-0.08C	-	-	-	-	-	[7]	
	E- 95	Nb-10W-28Ta-1Zr	Annaalad	1100	333	231	22	[6]	
	1'5-05		Annealed	1315	161	-	-	[15]	
	F-50	Nb-15W-5M0-17r-5Ti-0.1C	Cold working plate	1205	246	190	35	[14,15]	
	1-50	10-15 w-510-121-511-0.1C	(80-90%)	1315	148	126	46		
	D-31	Nb-10Mo-10Ti	Annealed rod	1315	140	-	8	[14,15]	
	D-43	Nb-10W-17r-0.1C	extruded rod	1093	330	274	16	[15 16]	
Medium	D-43	10-10 W-121-0.1C	extruded fou	1260	253	225	30	[15,10]	
strength and	Cb-752	Nb-10W-2.5Zr	Annealed plate	1649	70.3	63.3	-	[16-18]	
plasticity	SCb-291	Nb-10W-10Ta	Annealed sheet	1649	84.4	70.3	23	[16]	
	C-129Y	Nb-10W-10Hf-0.1Y	Annealed plate	1649	77.3	70.3	-	[16]	
	B-66	Nb-5Mo-5V-1Zr	Annealed plate	1095	372	-	-	[15]	
	B-77	Nb-10W-5V-1Zr	Annealed plate	1315	210	190	34	[15]	
	As-55	Nb-5W-1Zr-0.1Y-0.06C	-	-	-	-	-	[7]	
	PWC-11	Nb-1Zr-0.1C	-	927	-	160	-	[19]	
	5ВНЦ	Nb-5W-2Mo-1Zr	Annealed rod	1250	120-140	80-110	40	[20]	
	Nb521	Nb-5W-2Mo-1Zr-0.07C	Annealed rod	1600	≥70	≥60	≥25	[20-21]	
	Cb-753	Nb-5V-1.25Zr	-	-	-	-	-	[7]	
Low strength	C 103	Nb 10Hf 1Ti 0 77r	Appealed plate	1095	199	-	-	[15 16]	
and high	C-105	NO-10111-111-0.721	Annealed plate	1427	70.3	56.2	-	[13,16]	
plasticity	D-36	Nb-5Zr-10Ti	-	-	-	-	-	[7]	
	Cb-1Zr Nb-1Zr		Rotary swaging rod	927	-	130	-	[19]	

2 航天用铌合金的进展与应用

20 世纪 50 年代末,人们对核动力、航空和航天飞行产生了浓厚的兴趣,开始进行相关铌合金的研制 工作,自 20 世纪 60 年代开始了商用传统铌基合金的研制。在美国,开展研制铌合金较早的单位主要有 CANEL、Wright Patterson AFB (WADD)、波音飞机公司、通用电气公司、联合碳化物公司和西屋公司等。 其中,CANEL 主要从事 Cb-1Zr 和 PWC-11 合金的研究,波音公司和 TWCA 研制出 C-103 和 C-129Y 合金, 通用电气公司研制出 As-55、As-30、F48 和 F50 等铌合金,联合碳化物公司研制了 Cb-752 合金^[26]。在 1970 年前后,国外对于中、低强度铌合金的研制已经比较成熟,已用于或试制过火箭喷管或推力室的铌合金主 要有 C-103、SCb-291、C-129Y、FS85 等。其中,C-103 合金加工、焊接性能优异,虽然室温强度较低, 但综合性能良好,特别是高温强度,可以满足喷管的工作条件。SCb-291 合金塑性较好而且高温强度比较 高。C-129Y 合金也具有较好的塑性和焊接性能,但蠕变强度较低。FS85 合金蠕变强度高,塑性中等,焊 接性能很好。就综合性能而言,Cb-752 和 D43 合金高温强度较高、塑性中等,也具有较好的加工和焊接 性能,可以被选择用于火箭喷管。但铌合金也有一个致命的弱点,就是在大气气氛高温下容易氧化,即在 600℃左右就极易发生"pest"氧化现象,需要在其表面制备一层抗氧化保护涂层,以满足航天发动机推力 室的高温使用要求^[27]。

20 世纪 70 年代,人们开始研究高强度铌合金,主要强化方式仍然以固溶强化或弥散强化两种方式为 主,这期间前苏联和美国都对高强度铌合金的研制进行了大量的研究^[12,28-32],我国在该类材料的研究领域 还处于空白。随着航天新型号产品的不断发展和升级换代的需求,对轨道控制/姿态控制液体发动机的比冲 和减重提出了更高的要求,考虑从基体材料的减重着手,从而又发展了密度低于 8g/cm³ 的低密度铌合金^[32]。

在航天方面,美国应用最广泛的是 C-103 合金,使用温度 1200~1400℃之间,其次是 PWC-11、Nb-1Zr、 SCb-291、FS85 等合金 ^[19,23-24,27]。涂层多采用硅化物系,如 R512A (Si-20Cr-5Ti)和 R512E (Si-20Cr-20Fe) 等^[33-34]。俄罗斯应用最多的是 5BMII 合金,使用温度为 1200~1650℃,通常采用硅化钼(MoSi₂)涂层。 我国使用最多的是 C-103 和 Nb521 合金^[35-37],目前轨道控制/姿态控制发动机难熔金属材料推力室已形成 了"两代"系列产品。其中"第一代"是铌铪合金(即 C-103)和"815"涂层体系,"第二代"是铌钨合 金 (即 Nb521)和"056"涂层体系^[27,36-40]。我国两代铌合金发动机推力室及燃烧室的实物照片如图 1 所示 ^[37-39]。两种铌合金的物理性能对比见表 2^[16,27,40],其高温拉伸性能如图 2 所示。从图 2 可以看出 Nb521 的 高温力学性能远高于 C-103 合金,在 1600℃下,其强度是 C-103 合金的 3~4 倍,被成功应用于多种轨控 /姿控型号发动机。国内外部分铌合金在航天工业中的应用实例如表 3 所列^[7,13,27,39-40,41-46]。



图1 我国第一代和第二代发动机推力室及燃烧室实物图^[37-39]

Fig. 1 Photos of thrust chamber and combustion chamber of China's first and second generation engines^[37-39]

(a) The first generation of thrust chambers with different specifications(C-103 + 815 coating); (b) The second generation engine thrust chamber(Nb521+ 056 coating); (c) The second generation engine combustion chamber(Nb521+ 056 coating); (d) The First (C-103,the specific impulse in 305 seconds)and second (Nb521,the specific impulse in 315 seconds)generation 490N engines

表2 两代铌合金的物理性能对比

Table 2	Physical	properties	of typical	l niobium	alloys
---------	----------	------------	------------	-----------	--------

Alloy	Melting point /°C	Density / (g·cm ⁻³)	Thermal conductivity $/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	Coefficient of thermal expansion / $(10^{-6}K^{-1})$	Working temperature /°C	Ref.
C-103	2350	8.86	41.9	8.10 (20~1205°C)	1100~1450	[16,27]
Nb521	2452	8.85	48.7	7.40 (20~1205°C)	1370~1650	[27,40]



图2 两种铌合金的拉伸性能

Fig. 2 Tensile properties of two niobium alloys: (a) C-103 and (b) Nb521

表3 部分铌合金在航天工业中的应用实例

Table 3 Applications of niobium alloys in aerospace industry	ry
--	----

Nationality	Alloy	Application examples	Ref.			
		R-4D (490N), R-1E (110N), R-6C (22N) thrust chamber of rocket engine, attitude				
		control of Apollo lunar module and service module.				
	C 102	Agena auxiliary propulsion system, combustion chamber and nozzle.	[7,13,16,27]			
	C-103	The wings of the Apollo engine.	[41-43]			
		The compression cone of a launch vehicle.				
		Structural material for the orbital control engine of the space shuttle.				
	PWC-11	The reactor for the satellite, space nuclear power systems and high temperature reactors.	[7,19,22]			
LIC A		MinutemanIII MK12 attitude control engine, injector.				
USA	Nb-1Zr	Poseidon final boost control system.	[7,27,44]			
		Exhaust gas regenerator for Poseidon engine system.				
	SCb-291	2670、1330、90N shuttle attitude control engine.	[7 16]			
		MinutemanIII MK12 attitude control engine, and thrust chamber	[/,10]			
	Cb-752	Booster glide manned vehicle.	[7 17 10]			
		Space shuttle and manned aircraft, screw joints.	[/,1/-18]			
	FS-85	Space nuclear energy system, liquid metal container.	[6-7,16]			
	C-129Y	Space shuttle and manned aircraft, screw joints.	[7,16]			
		12,20,100,135,200,400N engine thrust chamber is used in satellites such as "Cosmos",				
Russia	5ВМЦ	"Crystal", "Quantum", "nature" and "Spectrum", in spacecraft such as "progress" and	[27,40]			
		"Soyuz-T", and in space stations such as "Salute" and "Peace".				
	C 102	490N engine, used for all kinds of satellites, Shenzhou spacecraft, Tiangong and carrier	[27 20 40]			
	C-105	rockets, etc.	[27,39-40]			
China		Nozzle of gas-oxygen kerosene engine of a new generation of high-thrust launch vehicle.				
Cillia	Nb521	25, 120, 150, 250, 490N engine, Attitude and orbit control engine for Sinosat 6, Nigeria	[27,36,39]			
	110321	Satellite, etc.	[45-46]			
		China lunar rover project engine.				

下面对应用较为广泛的 C-103、PWC-11、Nb521 合金及在研的低密度铌合金进展分述如下。

2.1 C-103 铌合金

C-103(Nb-10Hf-1Ti)合金是 ATI Wah Chang 和 Boeing 公司联合开发的一种兼具较好的高温强度、优 良的成形性能及焊接性能的低强度铌合金, 被广泛应用于火箭推进器等领域, 是一种应用极为广泛的铌合 金^[9,25,42]。我国仿制该合金应用于双组元液体火箭发动机, 并采用硅化铌高温防氧化保护涂层, 工作温度 可以达到 1200~1300℃^[36]。

该合金通过加入 Hf、Ti 和 Zr 合金元素实现固溶强化,其中 Zr 强化作用比较显著,Hf 及微量的 W 主要是改善高温性能。Panwar 等^[47]研究了 C-103 合金在室温(RT)和 1200℃之间温度范围内的拉伸性能及断裂行为(见图 3 所示),在室温到 1200℃之间合金的应力应变曲线呈现锯齿状,并发生了动态应变时效(DSA)现象。其中,在 900℃时动态应变时效对拉伸性能起主导作用,超过 900℃时,动态恢复和氧化对

7

拉伸性能的影响最大。断裂机制从室温、600~900℃及 1000~1200℃分别为韧性断裂、解理断裂和沿晶断裂。 另外,添加 Hf 元素还有一个作用就是为了提高合金的抗内氧化性能。Sankar 等^[48]研究了内氧化对 C-103 铌合金组织和力学性能的影响。对不同含氧量(100~2500ppm)的合金试样进行了显微组织和力学性能的表 征,发现随着平均氧含量的增加,合金的强度和塑性逐渐降低,内部氧化导致了合金的表面脆化。Dhole 等^[49]发现采用真空电弧重熔(VAR)法制备的工业用 C-103 合金具有明显的内氧化特征,即在所有晶界处均 存在单斜晶系的 HfO₂,在部分的大角度晶界处存在有粗化的 HfO₂ 第二相颗粒。在冷轧时即使采用很小的 变形量也会产生冷轧开裂现象(见图 4)。进一步的显微观察发现在 Nb-HfO₂界面存在有选择性的冷裂纹。 通过对金属-氧化物界面模型进行密度泛函理论(DFT)计算,发现终止层的化学性质对分离功和脱聚有显著 影响。在 Nb-HfO₂界面终止层,由于原子键合的不同,它们的分离能差异显著,特别是 Nb 与 HfO₂中氧结 合的单原子层界面的分离功很低,比基体的 Nb-Nb 界面低约 8%。即 DFT 模拟揭示了金属-氧化物界面终 止层对界面脱聚的决定性作用。

合金中添加少量的 Ti,不仅可以提高合金的加工性能,还可以提高抗氧化性能。间隙杂质 C、N、H、O 元素对合金的力学性能具有较大影响,当氧含量超过 0.1%时会导致后续的冷加工比较困难。另外,该合金在 450℃以上时抗氧化性能会变差,因此在热加工过程中应注意避免受热氧化,通常多采用惰性气体保护或真空设备。在高温状态下使用时,为了防止氧化,通常在金属表面涂覆硅化物抗氧化保护涂层^[27,50]。 Sankar 等^[51]采用熔浆涂覆和真空扩散技术在 C-103 合金表面制备了 Fe-Cr 合金硅化物涂层,观察发现涂层 微观结构为三层结构,外层为 NbSi₂相,内层为 Nb₅Si₃和 Nb₃Si 等低硅化物,中间层由 Fe-Cr 合金铌硅化物相和 NbSi₂组成(见图 5)。研究结果表明,该涂层为基体在 1100 和 1300℃的空气中防止高温氧化提供 了良好的短期防护,而且涂层的存在也提高了合金的抗拉强度。





Fig. 3 Tensile properties of C-103 alloys^[47]: (a) Comparison of plastic region of engineering stress-strain plots at various temperatures; Schematic drawing of stress-strain plots from (b) 600~900°C and (c) 1000~1200°C



图 4 C-103 合金冷变形前后的 EBSD 反极图及 Nb-HfO2 界面的示意图^[49]

Fig. 4 EBSD maps of C-103 alloy before and after cold rolling and the schematic of Nb-HfO₂ interface^[49]

(a) EBSD inverse pole figure (IPF) maps showing grain structures and boundaries before and after cold rolling; (b) The schematic of the Nb-HfO₂ interface







(a) Cross-sectional microstructure of overall coating and (b) magnified view of L1, L2 and IDZ; (c) EMPA concentration profiles of various elements across the coating; (d) X-ray diffractograms obtained from surface of uncoated and coated alloy

ATI Wah Chang公司用电子束二次重熔法制备C-103铌合金铸锭,然后经机加工、包覆包套、热挤压制成板坯,再经过冷轧制加工成薄板。而对于较小的部件或推进器,一般采用棒材直接加工,对于制造完整的较大的燃烧室需要直径较大的棒材,或者采用棒材锥形模反挤压成形工艺,可以有效地提高部件的产量和成材率^[52]。

良好的成形性能和稳定的可靠性使得C-103铌合金具有优良的性价比,并进一步推动了其在航天领域中的应用。

2.2 PWC-11 铌合金

PWC-11(Nb-1Zr-0.1C)合金是Pratt & Witney飞机公司为高温应用开发的一种具有中等强塑性、良好的抗高温蠕变,以及耐液态碱金属腐蚀的铌合金,被广泛应用于高温反应堆及空间核动力系统等部位^[19,53-56]。

该合金通过在Nb中加入Zr和C元素实现固溶强化和沉淀强化同时作用,以提高该合金的高温强度。因此, PWC-11合金的碳化物沉淀强化则备受关注。Farkas等^[57]通过热力学分析证实了Nb、C在热处理过程中向ZrC 和NbC混合物的转变。自由能计算表明,在一定的时效温度下,混合碳化物颗粒中存在最大的NbC浓度。 时效温度越高,颗粒中平衡态NbC含量越高。Vishwanadh等^[58]对Nb-1Zr-0.1C合金铸态、挤压态和退火态的 显微组织进行了研究。结果表明:铸态组织为两相组织,其中Nb2C析出相呈针状分布在基体中;挤压态试 样中有两种类型的析出相(见图6(a)~(c)),一种是针状((Nb,Zr)2C,呈正交晶型结构;另一种是长方形((Nb, Zr)₃C₂,呈六角形结构);退火态的组织呈现平衡结构,即Nb基体及(Nb, Zr)C析出物(见图6(d)~(f))。 Vishwanadh等^[59]又继续对Nb-1Zr-0.1C合金中 γ -Nb₂C的形成及其他Nb₂C碳化物相(α , β)的相互关系进行 了研究。结果表明,Nb向γ-Nb₂C的转变是通过碳原子占据Nb bcc晶格中的八面体位置来实现的,而 γ -Nb₂C \rightarrow β -Nb₂C \rightarrow α -Nb₂C的相变顺序涉及空位的排列,而这三种结构的晶格基本相同(见图7)。通过晶格 应变计算表明,由于碳原子占据八面体位置而产生的应变主要沿Nb₂C晶格的[0001]方向产生,这种应变也 有助于亚稳无序结构相γ-Nb₂C相在较低温度下的溶解。为了进一步弄清楚Nb-1Zr-0.1C合金中各种碳化物 的形成和Nb₂C→NbC碳化物转变等问题,Vishwanadh等^[60]采用两种方法制备试样(即凝固试样挤压+再结 晶处理和凝固试样+热处理),通过研究发现合金在凝固状态下中只含有α-Nb₂C碳化物,当Zr在Nb基体和 Nb₂C相中均匀分布时, α -Nb₂C保持稳定状态;当合金挤压或热处理时,Zr优先向 α -Nb₂C碳化物相扩散,使 碳化物相失稳,在后续的退火处理中,以更稳定的(Nb,Zr)C相析出,其形态为球形或针状,具体与合金的 热机械加工有关;如果析出相在再结晶前发生形核,且析出相的生长与再结晶同时发生,则呈球形且与基 体相没有特定的取向关系。如果析出相在再结晶后或未再结晶的样品中发生形核和长大,则呈针状且与基 体相遵循特定的取向关系(见图8)。

PWC-11合金与其他铌合金、钽及钼合金相比,具有非常好的加工制造性能。Sarkar等^[61]采用真空单轴

压缩实验研究了Nb-1Zr-0.1C合金在700~1700℃和10⁻³~ 10s⁻¹应变速率范围的高温热变形行为,发现该合金 在大于1400℃温度下和较宽的应变速率(10⁻³~ 10⁻¹s⁻¹)范围内会发生动态再结晶,具有较好的加工性能;在 适当的温度和应变速率下,可以改变材料的动态再结晶晶粒尺寸,而在1000℃以下和10⁻³~ 10s⁻¹应变速率范 围内均发生应变局部化区域,在工业热加工过程中应尽量予以避免。Behera等^[62]也采用单轴压缩实验研究 了Nb-1Zr-0.1C合金在1500和1600℃、应变速率为0.1s⁻¹条件下动态再结晶随应变的演化规律。结果表明, 在应变为0.6和0.9、温度分别为1500和1600℃时,动态再结晶晶粒沿锯齿状的大晶粒晶界呈项链状分布; 在1500和1600℃的条件下,当应变为0.9时可以以观察到细小的晶粒分布,当应变为1.2时均可见到等轴组 织(见图9);在1500和1600℃以及所有测得的应变下,再结晶晶粒具有强的<001>织构。

Nb-1Zr-0.1C 合金的应用离不开焊接。由于其高熔点和活性性质,这种合金的焊接是一项艰巨的任务 ^[63]。Badgujar 等^[64]对 Nb-1Zr-0.1C 合金电子束焊接工艺参数及显微组织进行了研究,发现热影响区(HAZ) 和母材均有细小的碳化物沿晶界析出,而焊缝区则有碳化物溶解;焊缝宽度上的显微硬度分布显示焊缝区 和热影响区的硬度略有提高;并采用有限元方法对方形对接电子束焊接接头的热应力场和残余应力场进行 了估算,得到了计算值和实验值之间的较好的定性匹配。Gupta 等^[65]采用顶部和底部的惰性气体保护,对 Nb-1Zr-0.1C 合金进行了对焊激光焊接的研究,发现熔合区的平均硬度远高于母材硬度,这种硬度增幅较 大可能是由于晶粒细化、析出相的溶解以及碳化物等脆性相的形成所致,并建立了在环境气氛下制备铌合 金的激光焊接技术。



图6 合金挤压态和退火态的显微组织^[58]

Fig. 6 OM and TEM micrograph of the deformed and the annealed($1300^{\circ}C/3h$) Nb alloy^[58]

(a) OM of the deformed sample; TEM micrograph of the (b) needle and (c) rectangular shape precipitate present in the deformed sample; OM (d) and EBSD images (e) of the annealed samples; (f) TEM images of annealed samples



图 7 Nb-1Zr-0.1C 合金中碳化物 Nb₂C 相转变示意图^[59]

Fig.7 Schematic diagram of carbides Nb₂C phase transition in Nb-1Zr-0.1C alloy^[59]

(a) Crystal structures of γ , β and α -Nb₂C carbide phases; (b)The unit cells of all the Nb₂C phases are drawn with Nb atom

positions as the origin; (c) The dimensions and atom positions of Nb atoms in these structures are similar in certain directions



图 8 Nb-1Zr-0.1C 合金凝固态、挤压态及再结晶态的显微组织及碳化物形态^[60]

Fig.8 Microstructure and carbide morphology of Nb-1Zr-0.1c alloy during solidification, extrusion and recrystallization^[60] (a) Bright field STEM micrograph of the as-solidified sample; (b) Bright field TEM image of the extruded alloy; (c) BSE micrographs of the recrystallized sample and spherical morphology of carbides; (d)) HAADF micrograph of the carbide particle showing the presence high concentration of Zr at the interface; HRTEM micrograph of the interface between Nb matrix and (e)spherical and (f) needle morphology of (Nb,Zr)C carbide, respectively



图 9 应变速率为 0.1 s⁻¹ 温度分别为 1500 和 1600℃条件下不同真应变的再结晶晶粒 EBSD 图^[62]

Fig.9 EBSD map showing recrystallized grains for samples deformed at strain rate of 0.1 s⁻¹ for different temperature and true strains of (a)1500°C, 0.3, (b)1500°C, 0.6, (c)1500°C, 0.9, (d)1500°C, 1.2, (e)1600°C, 0.3, (f)1600°C, 0.6, (g)1600°C, 0.9 and (h)1600°C, 1.2^[62]

同样,Nb-1Zr-0.1C 合金的应用也需要相应的抗氧化涂层防护,喷涂 NbSi₂仍是该合金涂层设计的重点。 Vishwanadh 等^[66]研究表明,在1300℃以上的 Nb-1Zr-0.1C 合金基体上形成了两层涂层结构,其中一层是薄 的 Nb₅Si₃ 内层,一层是厚的 NbSi₂外层。Majumda 等^[67]研究了在 800~1300℃之间,对单层(NbSi₂)和双层 (Nb₅Si₃ 和 NbSi₂)涂层进行了静态等温氧化研究,并推导了一个动力学模型来预测填充硅化过程中 NbSi₂相 的生长动力学。另外,Majumda 等^[68]采用磁控溅射技术在 Nb-1Zr-0.1C 合金表面沉积 Mo,然后采用化学 气相沉积法(即包硅)沉积 Si,在合金表面制备了 MoSi₂涂层,发现形成了外层为 MoSi₂和内层为 NbSi₂的 双层涂层。在 1100℃形成了约 25 µm 厚的由细晶组织组成的 MoSi₂ 涂层。 由于使用温度和高温力学性能的限制,C-103合金和硅化铌防氧化涂层已经难以满足航天器不断发展的需求。为此,我国在前苏联5BMIL银合金的基础上研制了Nb521(Nb-5W-2Mo-1Zr)铌合金。该合金采 用了硅化钼高温防氧化保护涂层,使得工作温度提高到了1550℃左右,显著减少了冷却燃烧室的推进剂所 用的流量,从而有效的提升了发动机的比冲,成为我国目前轨道控制/姿态控制发动机难熔金属材料推力室 的第二代铌合金基材^[27,36,45]。

Nb521 铌合金是在铌基体中添加 W、Mo、Zr 合金化元素及少量的 C 元素,以固溶强化和沉淀强化相结合的方式进一步提高了铌合金的室温和高温力学性能,是一种中等强度塑性铌合金。该合金可以通过真空电子束熔炼^[69]或真空电子束+真空自耗熔炼制备铸锭,经热挤压、锻造^[70]、冷旋锻^[71]、拉伸和轧制等方式制备多种规格的棒材、锻件和板材^[72-73]。合金中添加 W 和 Mo 元素,主要是因其熔点高,且原子半径相近,可以形成置换式固溶体,达到提高合金基体抗蠕变性能和高温强度的目的。在合金中添加 Zr 和 C 元素,是因为 C 容易与 Zr、Nb 生成弥散析出的强化相,起到沉淀强化的作用,可以进一步提高合金的高温强度。

通常, 铌合金的弥散强化是通过稳定、细小的碳化物、氧化物和氮化物进行强化,这种强化方式对于 改善高温强度非常有效。张春基等^[36,74]研究了Nb521合金碳化物强化相为弥散分布的(Nb,Zr)C、ZrC和Nb₂C 相, ZrC为弥散分布的稳定碳化物相,而Nb₂C为亚稳碳化物相。夏明星等^[75]研究了不同含量及尺寸的Nb₂C 颗粒对Nb-W-Mo-Zr-C铌合金组织和性能的影响,认为添加含量为0.4wt%及尺寸在5μm左右的Nb₂C颗粒可 以使合金的高温强度达到最高。

Nb521 铌合金具有良好的室温成形性能,通常可以采用板材旋压制备均匀过渡的喷管延伸段,但大部 分喷管都是采用棒材经过机加工获得,机加工难度较大而且材料利用率也比较低。因此,研究 Nb521 铌合 金的近净成形和增材制造是提高该合金材料利用率的一种有效方法。Zhang 等^[76]采用高能球磨机在室温下 成功制备了纳米 Nb521 合金粉末并进行了相应的分析表征,结果表明球磨速度是起决定性作用,当球磨速 度达到 450rpm 时经过 60 小时可以获得晶粒尺寸为 14nm 的纳米粉末。刘宝鹍等^[77]对等离子体旋转雾化法 制备的 Nb521 合金粉末进行了研究,发现该方法制备的合金粉末多呈球形且球形度较高,大颗粒粉末表面 较为粗糙,小尺寸颗粒粉末表面则比较光滑(见图 10),其粒径分布符合标准正态分布;经 XRD 和纳米压 痕实验分析,结果显示只存在 Nb 衍射峰,且随着粉末粒径的减小,纳米硬度以及最大载荷随之增加。Yang 等^[78]采用电子束选择性熔化(EBSM)法制备了 Nb521 合金,并对制备的试样与铸锭试样的显微组织特征进 行了对比研究,如图 11 所示。结果表明: EBSM 法制备的 Nb521 样品中,析出相含量从顶部到底部逐渐 增加,而且不同形貌的点状或棒状析出相分布在晶粒内部或沿晶界分布,而在 Nb521 合金铸锭中则存在大 长宽比的针状析出相。EBSM 法制备的试样中,析出相主要为(Nb, Zr)C和 Nb₂C,且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。



图 10 不同尺寸 Nb521 合金粉末表面凝固组织及 XRD 谱^[77]

Fig. 10 Surface and XRD patterns of Nb521 alloy powder with different sizes^[77]

(a) >105 μ m; (b) 45~105 μ m; (c) \leq 45 μ m; (d) XRD patterns of alloy powder with different sizes



图 11 EBSM 法制备的 Nb521 和铸锭试样沉淀相的对比^[78]

Fig. 11 Comparison of precipitation phase between Nb521 prepared by EBSM method and ingot sample^[78]

(a) Schematic diagram of powders before and after remelting; (b) Schematic diagram of sampling positions S1, S2, S3 of the EBSM alloy; (c) XRD patterns of S1, S2, S3 and ingot samples; SEM images of EBSM sample (d)S1, (e) S2, (f) S3 and (g) ingot samples;
(h) Schematic diagram of precipitates morphology of EBSM alloy; TEM bright field image of (i) C-rich rod-like precipitates in the grain of S2 sample, and HRTEM and SAED (inset) of (j) region I and (k) region II in (i)

另外,在Nb521合金材料制备的硅化钼高温抗氧化涂层,具有一定的自愈合能力,而且与Nb521合金 材料的线膨胀系数比较接近,因此具有良好的抗氧化防护性能和结合性能^[74]。为了进一步提高硅化钼涂层 的综合性能,Sun等^[79]采用两种等离子喷涂技术(SAPS和SPS)在铌基合金表面制备了多相MoSi₂涂层,并定 义了等离子喷涂MoSi2涂层的熔融指数(即M.I.值)以表征涂层的多相效应,发现M.I.值越高,涂层的力学 性能越强,抗氧化性能越好。Sun等^[80]研究了在Nb521合金表面制备了MoSi₂基/NbSi₂双涂层,经过1500℃ 预氧化10小时可以在涂层表面形成连续的SiO2屏障,能有效地延缓MoSi2基涂层与Na2SO4盐之间的热腐蚀。 Xiao等^[81]采用新两步法在Nb521合金表面制备了MoSi₂-NbSi₂涂层和Ce改性MoSi₂-NbSi₂涂层,在1600℃两 种涂层试样的有效保护时间分别为24.7h和28.5h,说明Ce改性涂层表现出更好的抗氧化性能。Zhang等^[82-83] 对Nb521合金表面制备莫来石改性MoSi2(MM)涂层、WSi2和莫来石共同改性MoSi2(WMM)涂层及其抗氧化 性能进行了研究,发现添加10 wt%莫来石的MM涂层抗氧化性能非常好,而WMM涂层的抗氧化性能更优, 在1500℃的有效保护时间(500 h)至少是MoSi2单一涂层 (175 h)和MM (346 h)涂层的2.8倍和1.5倍,如图12 所示。为了进一步开发适用于更高温度的超高温铌合金涂层,Zhang等^[84]采用新颖的三步法制备了10%ZrB? +5%YSZ改性的具有硼化物扩散阻挡层的Si-Mo-18%W涂层,研究发现NbB2-Nb3B2扩散势垒的涂层可以有 效地保护Nb521合金在1850℃达到8 h以上(如图13所示),而没有扩散阻挡层的涂层寿命只有3.5 h。涂层 性能优越的贡献主要是由于扩散阻挡层和形成自愈的SiO₂-B₂O₃-ZrSiO₄-ZrO₂氧化垢,扩散阻挡层能有效地 阻止涂层与基体的相互扩散,可以降低硅元素的内向消耗,从而提高涂层的寿命。



图 12 三种不同涂层的氧化机理示意图^[83]





图 13 涂层氧化前后的断面显微组织及失效过程示意图[84]

Fig. 13 The schematic diagram of section microstructure before and after oxidation and failure process of the coating^[84]
(a) Cross-sectional schematic diagram of the coating; (b) Cross-sectional schematic diagram of the coating after oxidation; (c) schematic diagram of the evolution process of the coating cross-section with oxidation time

经过近年来的实践及应用,Nb521 铌合金及其配套的高温防氧化涂层已经成功应用于新一代大推力运载火箭气氧煤油发动机喷管、尼日利亚卫星、鑫诺 6 号等姿态控制/轨道控制发动机及中华月球车发动机等项目,是目前国内姿态控制/轨道控制发动机难熔金属材料推力室的首选材料。

2.4 低密度铌合金

低密度铌合金又称为轻质铌合金。由于添加了大量Ti、Al等轻质元素和W、Mo等强化元素,具有较低的密度(<7g/cm³)、较高的室温和高温强度,且室温塑性较好(晶粒细化后可以冷加工成形)等优良特性, 是一种可以不涂覆涂层在550~800℃大气环境下直接使用,涂覆涂层可以在800~1200℃大气环境下使用 的新型高温结构材料^[85-91]。美国及前苏联按照使用温度和强度的要求,已经研制了几十种低密度铌合金, 有Nb-Ti-Al、Nb-Ti-Al-Cr、Nb-Ti-Al-Hf、Nb-Ti-Al-Cr-Hf等体系^[32]。在国外,低密度铌合金已经在火箭和航 空发动机受热零部件得到应用,如美国Pratt & Whitney公司制造军用飞机发动机的增压喷嘴用板材^[92],俄 罗斯用于飞机发动机的排气管道^[93],以及相似新型冲压发动机热结构部件等方面也得到了应用^[20]。表4为 国外部分低密度铌合金的牌号及其性能^[20,32,86,88,94-98]。

表4 国外部分低密度铌合金的拉伸性能及密度

Table 4	Tensile pro	perties and	l density of s	ome low-densit	y niobium allo	ys abroad
---------	-------------	-------------	----------------	----------------	----------------	-----------

A 11 or .	Density	Test Temp.	Tensile strength	Yield strength	Elongation	Def	
Anoy	$\rho/(g/cm^3)$	T/°C	<i>R_m</i> /MPa	<i>R</i> _{<i>p</i>0.2} /MPa	A/%	Kel.	
NH 40T: 1241	(20	25	811	799	25	[20]	
ND-4011-12AI	6.20	1200	56	56	166		
NI- 40T: 1041 10C-	()5	25	1010	1010	14	[32]	
ND-4011-10AI-10Cf	0.33	1200	56	56	153		
Nb-40Ti-10Al-10Cr		25	1050	1000	22	[04.05]	
-C-Y(at%)	-	1000	150	130	75	[94-95]	
NIL 20T: 12A1 12HE	(7(25	901	901	15	[20]	
ND-3811-12AI-12HI	0.70	1200	77	77	91	[32]	
	6.04	25	915	915	23	[32]	
ND-3411-8AI-7CF-2HI	0.04	1200	97	62	51		
	5 40	25	930	930	24	[20]	
ND-27.511-5.5AI-6CF-4.5HI-2.5V	5.49	1200	141	141	83	[32]	
Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V-		23	1117	1107	16	FOC 001	
1W -0.5Mo-0.3Hf (at%)		1000	280	280	244	[86,88]	
		25	-	1200	8	[95-96]	
10-18AI-20V(at%)		1000	-	550	-		
Nb-11Al-41Ti-1.5Mo-1.5Cr (at%)		25	-	788	11	[95,97]	
Nb-35Ti-6A-5Cr-8V-1C		20	-	875	-	FO F 091	
(at%)		1000	-	137	-	[95,58]	

国内自 2005 年开始研制低密度铌合金,迄今为止还一直处于研发阶段,尚没有工程化应用的合金牌 号和产品。截止目前,开展这类合金研究的单位有中南大学、南京航空航天大学、西北工业大学、西北有 色金属研究院和宁夏东方钽业股份有限公司等。其中,中南大学、西北有色金属研究院和宁夏东方钽业股 份有限公司三家均采用的是 Nb-Ti-Al 系,主要是为了研制一种可以用于液体火箭发动机推力室边裙部位的 材料,使用温度在 1100~1200℃,以满足液体火箭发动机对轻质化的迫切要求。表 5 为国内部分低密度铌 合金研制的的成分及其性能[20,32,99]。

西北有色金属研究院(简称NIN)研制的低密度铌合金主要是Nb-31Ti-7Al-(3~10)V-1.5Zr、Nb -35Ti-6Al-(2~10)Cr-(3~8)V-1W-0.5Zr和Nb-37.5Ti-5Al-4.5V-0.5Zr合金,并对合金棒、板材加工工艺进行了研 究。其中,蔡小梅等^[99]对Nb-37.5Ti-5Al-4.5V-0.5Zr合金板材的热轧工艺进行了研究,认为在1200和1100℃ 温度下热轧时合金均具有良好的室温和高温性能,且随着轧制温度的升高,抗拉强度随之降低,塑性随之 增大,在1000℃下热轧时,室温和高温力学性能均较低,且室温拉伸断口表现为脆性断裂。王峰等^[100]对 Nb-35Ti-5Al-5V-1Zr与NbW521合金真空电子束焊接工艺进行了研究,结果表明该合金与NbW5-2合金具有 良好的焊接性能,在焊后不做热处理状态下焊接样的室温抗拉强度达到了468 MPa,接近Nb52l合金基体的 抗拉强度。蔡小梅等^[101]对Nb-30Ti-5Al-4.5W-0.5Mo合金棒材的锻造工艺进行了研究,通过改变锻造工艺制 备出了室温力学性能良好的低密度高强铌合金棒材。

宁夏东方钽业股份有限公司(简称 OTIC)先后研制了 Nb-40Ti-15Al、Nb-40Ti-10Cr、Nb-40Ti-20Cr 和 Nb-40Ti-10Cr-10A1 等多种合金,对合金的微合金化工艺及 B 元素对合金晶粒的细化作用进行了研究 ^[102-103],形成了 Nb-Ti-Al-Cr 和 Nb-Ti-Al-Zr 两个系列的新型低密度铌合金,并具备生产 \$ 30~150mm 合金 棒材和 1~3mm×500mm×500mm 的板材的生产能力。图 14 为 Nb-Ti-Al-Cr-M3 和 Nb-Ti-Al-Zr-M8 板材在 室温下进行冲压和旋压实验的部件实物。近年来,在原有的基础上又研制了 Nb-Ti-Al-Mo-W-Zr 铌合金。赵红运等^[104]对低密度 Nb-Ti-Al-Mo-W-Zr 铌合金的热变形行为及微观组织演变进行了研究,获得了新型低 密度铌合金高温变形的流动应力曲线和本构方程。刘彦昌等^[105]对 Nb-Ti-Al-Mo-W-Zr 铌合金板材的退火工 艺进行研究,认为该合金在 900~950℃退火可以获得良好的综合性能。

表5 国内部分低密度铌合金的拉伸性能及密度

A 11	Density	Test temp.	Tensile stren.	Yield stren.	Elongation	T	Ref.
Alloy	$\rho/(g/cm^3)$	T/°C	<i>R_m</i> /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A/%	Institution	
NIL 21T: 741-X157	()	25	937	-	16.2		[32]
N0-5111-/AI-XV-1.5Zf	0.0	1100	81	-	56.8		
Nh 25T; 641 vCr vV 1W 0 57r	60.60	25	1088	-	21.0	NIN	[20,32]
N0-5511-0AI-XCI-y V-1 W-0.5ZI	0.0~0.9	1200	152	-	62.6	11111	
NIA 27 5T; 5 41 4 5V 0 57;	(01	25	895	-	12.0		[00]
N0-57.511-5A1-4.5V-0.5Z1	0.01	1100	90	-	39.4		[99]
		25	900	877	32.8		
Nb-Ti-Al-Cr-M3	6.15	1100	87	86	62.0		[20]
		1200	53	52	62.0	OTIC	
		25	804	804	28.5	One	
Nb-Ti-Al-Zr-M8	6.15	1100	77.8	73.2	59.5		[20]
		1200	47.8	45.2	74.0		

 Table 5
 Tensile properties and density of some low-density niobium alloys in China



图 14 低密度铌合金冲压件及旋压件[20]

Fig. 14 Stamping and spinning parts of low density niobium alloy^[20]:(a) Nb-Ti-Al-Cr-M3 ; (b) Nb-Ti-Al-Zr-M8

此外,Zhao^[100]等研究了添加 Si 可以提升 Nb-35Ti-15Al 合金强度。Shi^[107]等采用机械合金化(MA)和热 压(HP)法制备了 Nb-23Ti-15Al (at%)合金,研究了粉末颗粒在 MA 过程中的组织演变及其对热压合金组织 和力学性能的影响。同时,Shi^[108]等还对该合金的激光成形及其显微组织和力学行为进行了研究,结果表 明:通过激光成形可以获得几乎无缺陷的 Nb-Ti-Al 合金,并具有细小的枝晶。合金中存在β、δ和 Ti(O,C) 三相(见图 15),当β/δ相细化、Ti(O,C)分散时,显微硬度和断裂韧性比较高,说明激光成形是一种可以 制备高性能 Nb-Ti-Al 合金的潜在制备方法。Chaia^[109]等用氯化物和氟化物在 Nb-Ti-Al 合金表面沉积铝化物 和硅化物涂层,对铝硅涂层在空气中进行了 1000℃的高温氧化试验,证明了该涂层具有一定的保护性能。 Wei^[110]等研究了 Nb-35Ti-4C、Nb-35Ti-4C-15Al、Nb-25Ti-8C 和 Nb-25Ti-8C-15Al 的显微组织演变和力学行 为,发现采用 C和Al 元素可显著提高铸态和热处理后试样在室温和评价温度下的力学性能(见图 16), 随着强化相为(Nb,Ti)C和 Nb₃A 的引入,合金的塑性也因出现大块脆性碳化物和 Nb₃Al 的形成而降低。另 外,中南大学肖来荣团队^[111-115]也研制了 Nb-40Ti-7Al、Nb-38Ti-12Al 等低密度铌合金,并对合金的热变形 行为、再结晶动力学、高温氧化行为、与 Si-Cr-Ti 涂层的相容性以及涂层抗氧化过程中的作用机理、以及 C 元素的添加对 Nb-20Ti-16Al 合金组织和性能的影响进行了研究,确定了 Nb-Ti-Al 合金的再结晶温度在 880~1000℃,C 原子主要以置换原子的形式固溶于 Nbss 和 Nb₃Al 中,且随着 C 元素的增加,热处理后的 合金 Nbss 体积分数减小,高温压缩强度随之增加,室温断裂韧性逐渐下降。



202x 年 00 月

图 15 激光成形 Nb-23Ti-15Al 合金的显微组织^[108]

Fig. 15 TEM images showing different kinds of microstructures in the laser formed Nb-23Ti-15Al alloy^[108]: (a) a region of β and δ strips; (b) a region of equiaxed β and δ ; (c) a region of Ti(O,C) twin



图 16 Nb-35Ti-4C-15Al 合金的 TEM 显微组织及四种合金在室温和 1000℃的压缩应力-应变曲线[110]

Fig. 16 TEM images and corresponding SAED patterns of Nb-35Ti-4C-15Al alloy, and compressive stress-strain curves of Nb-Ti-C and Nb-Ti-Al-C alloys at room temperature and $1000^{\circ}C^{[110]}$

(a) The bright field image of Nbss, (Nb, Ti)C and Nb3Al; (b) SAED pattern of Nb3Al; (c) SAED pattern of Nbss; (d) SAED pattern of the interface between Nb3Al and Nbss; (e) Stress-strain curves of as-cast samples at RT and (f) samples at 1000°C

3 存在的问题与前景展望

随着航天技术的进步和发展,对发动机的性能(比如燃烧效率、有效载荷和在轨运行寿命)要求不断 提高,这就需要进一步提高发动机的比冲性能,使得燃烧室身部的温度越来越高,从而导致对发动机身部 的材料使用温度和力学性能也要求越来越高。而铌合金与其它种类的高温合金相比,具有密度低、比强度 高、冷成形和焊接性能好等优点,可以加工成形薄壁和复杂形状的零件。所以,铌合金在航天领域中得到 了比较广泛的应用。但与此同时,也难免存在有一些不可回避的问题: 目前使用的铌合金多为低强度和中等强度铌合金,为了满足发动机身部材料的提升换代,还需要对 高强度铌合金的高温强化机理和强韧化机制进行深入研究,为研制开发新一代更高强度、更高强韧性或更 高强塑积的铌合金材料提供理论支撑。

2)随着使用温度的提高和寿命时长要求的增加,当前的的高温抗氧化防护涂层技术也难以满足这种要求。为了满足适应于新一代更高强度或强韧性铌合金材料的更高温度使用环境要求,也必须研制开发与之相匹配的使用温度更高、抗氧化性能更好的长寿命防护涂层。

3) 尽管铌合金在高熔点金属中属于密度最轻的金属,但与航天工程的发展相比,其密度还是显得略微偏重。因为铌合金的轻质化对于提高航天发动机的比冲、进一步延长航程距离,以及增加航天器的有效载 重都具有十分重要的意义。所以,对于低密度铌合金的研制,以及高强韧铌合金的减薄轻质化也是未来航 天工程发展的一个重要方向。

因此,为了适应航天发动机高性能日益发展的需求,作为发动机推力室常用材料的铌合金需要不断改善和 解决自身存在的问题,进一步发展更高强度、更高强韧性和轻质化的新型铌合金,以及更高温度、长寿命的 高温抗氧化防护涂层,从而进一步推动铌合金在航天领域的更好应用。

REFERENCES

- [1] TANAKA R, KASAMA A, FUJIKURA M, et al. Newly developed niobium-based superalloys for elevated temperature application[C]//Niobium for High Temperature Application, 2004:89-98.
- [2] YAPICI G G. Simultaneous improvement in strength and ductility of severely deformed niobium alloy[J]. Materials Letters, 2020, 279:128443.
- [3] SENKOV O N, RAO S I, BUTLER T M, et al. Ductile Nb alloys with reduced density and cost[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 808:151685.
- [4] NARITA T, FUKUMOTO M, MATSUMURA Y, et al. Development of Re-based diffusion barrier coatings on Nb-based alloys for high temperature applications[C]//Niobium for High Temperature Application, 2004: 99-112.
- [5] MENG X, LIU C, JIANG Y, et al. Microstructure and high temperature compressive properties of Nb-based alloys fabricated by plasma arc-induction hybrid melting[J]. Materials Research Express, 2019, (6): 056519.
- [6] LEONARD K J, BUSBY J T, HOELZER D T, et al. Nb-base FS-85 alloy as a candidate structural material for space reactor applications: effects of thermal aging[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40(4): 838-855.
- [7] 郭青蔚, 王肇信. 现代铌钽冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2009.

- GUO Qing-wei, WANG Zhao-xin. Modern tantalum niobium progress[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [8] SHA J, HIRAI H. Mechanical properties of as-cast and directionally solidified Nb-Mo-W in-situ composites at high temperature[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2003, 34A(1): 85-94.
- [9] KATHIRAVAN S, KALIARAJ G S, KUMAR R R, et al. A novel experimental setup for in situ oxidation behavior study of Nb/Hf/Ti (C-103) alloy for high temperature environments[J]. Materials Letters, 2021,302:130336.
- [10] PHILIPS N R, CARL M, CUNNINGHAM N J. New opportunities in refractory alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(7):3299-3310.
- [11] SENKOV O N, RAO S I, BUTLER T M, et al. Effect of Fe additions on the microstructure and properties of Nb-Mo-Ti alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 89:105221.
- [12] JACKSON M R, BEWLAY B P, ROWE R G. High-temperature refratory metal-intermetallic composites[J].JOM, 1996(1):39-44.
- [13] 郑 欣,白 润,王东辉,等. 航天航空用难熔金属材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(10): 1871-1875.

ZHENG Xin, BAI Run, WANG Dong-hui, et al. Research development of refractory metal materials used in the field of aerospace[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(10):1871-1875.

- [14] 宁兴龙.俄美铌合金的成分和性能(I)[J].稀有金属快报, 2002, (7):22-23.
 NING Xing-long. Composition and properties of niobium alloys from Russia and USA (I)[J]. Rare Metals Letters, 2002, (7):22-23.
- [15] 宁兴龙.俄美铌合金的成分和性能(III)[J].稀有金属快报, 2002, (9):22-23.
 NING Xing-long. Composition and properties of niobium alloys from Russia and USA (III)[J]. Rare Metals Letters, 2002, (9):22-23.
- [16] 韩鸿硕.火箭喷管铌合金及其涂层[J].材料工艺,1978,(5):1-55.

HAN Hong-shuo. Niobium alloy and its coating for rocket nozzle[J]. Materials Technology, 1978, (5):1-55.

- [17] SANKAR M, PRASAD V, BALIGIDAD R G, et al. Melting, Processing and Characterization of Nb-10W-2.5Zr (Cb-752) Alloy[J].Transactions of the Indian Institute of Metals, 2016, 70(4):1-8.
- [18] SANKAR M, CHAUDHARY S, PRASAD V, et al. Microstructure and tensile properties of niobium based Cb-752 alloy rolled at different temperatures[J].Transactions of the Indian Institute of Metals, 2018, 71(2):1-5.

- [19] EL-GENK M S,TOURNIER J M. A review of refractory metal alloys and mechanically alloyed-oxide dispersion strengthened steels for space nuclear power systems[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 340:93-112.
- [20] 赵 刚,梁 斌,刘 尖,等. 铌基合金在航天领域的研究与应用进展[C]// 第五届全国有色金属结构材料制备/加工及应用技术交流会论文集, 2019:11-16. ZHAO Gang, LIANG Bin, LIU Jian, et al. Research and application progress of niobium alloy in aerospace field[C]// Proceedings of the 5th National Nonferrous Metal Structural Materials Preparation/Processing and Application Technology Exchange Conference, 2019:11-16.
- [21] 张 静, 万 鹏, 王小青, 等.新型铌钨合金国家军用标准的制定[J].中国金属通报,2015,(11):44-46.
 ZHANG Jing, WAN Peng, WANG Xiao-qing, et al. Formulation of national military standard for new niobium tungsten alloy[J]. China Metal Bulletin, 2015, (11):44-46.
- [22] VISHWANADH B, MAJUMDAR S, ORSBORN J, et al. Characterization of silicide phases formed during pack siliconizing coating on the Nb-1Zr-0.1C alloy[J]. Intermetallics, 2015, 63:59-66.
- [23] NIEH T G, ZHANG M, ZINKLE S J, et al. Effect of texture on the high temperature mechanical properties of Nb-1%Zr alloy[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(8):719-722.
- [24] BEHERA A N, CHAUDHURI A, KAPOOR R, et al. High temperature deformation behavior of Nb-1wt.%Zr alloy[J].Materials & Design, 2016, 92:750-759.
- [25] SWADŹBA R. High temperature oxidation behavior of C103 alloy with boronized and siliconized coatings during 1000 h at 1100°C in air[J]. Surface and Coatings Technology, 2019,370:331-339.
- [26] CONDLIFF A F. Applications for zirconium and columbium alloys[J]. JOM, 1986, 38(9): 15-19.
- [27] 王 娜,李海庆,徐方涛,等. 双组元液体火箭发动机推力室材料研究进展[J].宇航材料工艺,2019,49(3):1-8.

WANG Na, LI Hai-qing, XU Fang-tao, et al. Recent development of advanced materials for liquid rocket thruster chambers [J]. Aerospace Materials & Technology, 2019,49(3):1-8.

- [28] 殷为宏,汤慧萍. 难熔金属材料与工程应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
 YIN Wei-hong, TANG Hui-ping. Refractory Metal Materials and Engineering Application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [29] GRIGOROVICH V K, SHEFTEL E N. In dispersion strengthening of refractory metals[M]. Nauka, Moscow, 1980.
- [30] SHEFTEL E N, BANNYKH O A. Refractory metal-intermetallic in-situ composites[C]// Ed. Bildstein H &

Eck R, Bol. 13 th Plansee Seminar Metallwerk Plansee. Reutte/Austria, Plansee Group, 1993,1:71-757.

- [31] SHEFTEL E N, BANNYKH O A. Niobium-base alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1994,12:303-314.
- [32] 郑 欣, 白 润, 蔡晓梅, 等.新型铌合金研究进展[J]. 中国材料进展,2014,33(Z1):586-594.
 ZHENG Xin, BAI Run, CAI Xiao-mei, et al. Progress of new niobium alloys[J]. Materials China, 2014,33(Z1):586-594.
- [33] 蔡圳阳. 铌合金硅化物及其改性涂层的制备与研究[D].长沙: 中南大学, 2012:5-9.

CAI Zhen-yang. Preparation and study of niobium alloy silicide and its modified coating[D]. Changsha: Central South University, 2012:5-9.

- [34]孙 佳,王 玉,付前刚. 铌合金高温热防护及其抗氧化硅化物涂层[J]. 中国材料进展, 2018, 37(10):817-825.
 SUN Jia, WANG Yu, FU Qian-gang. Thermal protections and silicide coatings on niobium alloy[J]. Materials China, 2018, 37(10):817-825.
- [35] 琚印超, 刘小勇, 王 琴, 等. 难熔金属研究进展及在航天领域的应用情况[C]// 中国航天第三专业信息网第三十八届技术交流会暨第二届空天动力联合会议论文集一材料、工艺与制造技术, 2017: 1-10. JU Yin-chao, LIU Xiao-yong, WANG Qin, et al. Research progress of refractory metal and its application in aerospace field[C]// Proceedings of the 38th Technical Exchange conference of the Third Professional Information Network of China Aerospace and the 2nd Conference on Space and space Dynamics-Material, Process and Manufacturing technology, 2017:1-10.
- [36] 张春基, 吕宏军, 贾中华, 等. 铌钨合金材料在液体火箭发动机上的应用[J].宇航材料工艺,2007,(6): 57-60.

ZHANG Chun-ji, LV Hong-jun JIA Zhong-hua, et al. Application of niobium-tungsten alloy in liquid rocket engine [J]. Aerospace Materials & Technology, 2007, (6):57-60.

[37] 徐方涛,张绪虎,贾中华. 姿/轨控液体火箭发动机推力室高温抗氧化涂层[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(1):25-29.

XU Fang-tao, ZHANG Xu-hu, JIA Zhong-hua. High temperature oxidation resistant coating on attitude or orbit control engine thrust chamber[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(1):25-29.

[38] 赵 婷,陈夏超,杨成虎,等. 面向高轨卫星的液体轨控发动机研制进展[J]. 火箭推进, 2018, 44(1):1-7.
 ZHAO Ting, CHEN Xia-chao, YANG Cheng-hu, et al. Developing progress of liquid bipropellant orbit control engine for high orbit satellite[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2018, 44(1):1-7.

- [39] 航天材料及工艺研究所.发动机推力室制备技术及制品[J].宇航材料工艺,2014,44(02):7-7.
 Institute of Aerospace Materials and Technology. Manufacturing technology of engine thrust chamber products[J]. Aerospace Materials & Technology, 2014,44(02):7-7.
- [40] 蔡圳阳, 沈鸿泰, 刘赛男, 等. 难熔金属合金及其高温抗氧化涂层研究现状与展望[J].中国有色金属学报, 2020, 30(9):1992-2010.
 CAI Zhen-yang, SHEN Hong-tai, LIU Sai-nan, et al. Review and prospect of refractory metal alloys and

30(9):1992-2010.

high temperature oxidation resistance coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020,

- [41] WOJCIK C C. High-temperature niobium alloys[J]. Advanced Materials & Processes, 1998, 12:27-30.
- [42] STECHMAN R. Development history of the 25 LBf(110 Newton) space shuttle vernier thruster[C]//26th Joint Propulsion Conference,1990:1837.
- [43] WOJCIK C C. Processing, properties and applications of high-temperature niobium alloys[J]. Materials Research Society Symposium Proceeding, 1993, 322:519-530.
- [44] LEONARD K J, BUSBY J T, ZINKLE S J. Influence of thermal and radiation effects on microstructural and mechanical properties of Nb-1Zr[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 414(2):286-302.
- [45] 周小军,赵 刚,田进鹏.一种面向航天器发动机的新型铌钨合金制备及其抗氧化涂层设计[J].空间科学学报,2016,36(1):99-105.
 ZHOU Xiao-jun, ZHAO Gang, TIAN Jin-peng. Designed of a new type of Nb-W alloy and its

high-temperature oxidation resistance coating used in the field of spacecraft engine[J]. Journal of Space Science, 2016, 36(1):99-105.

[46] 钟景明,周小军,赵 刚,等. 航天发动机用铌钨合金高温抗氧化涂层常见缺陷分析[J].稀有金属,2016,40(4): 322-327.
ZHONG Jing-ming, ZHOU Xiao-jun, ZHAO Gang, et al. Defect analysis of high temperature oxidation

resistance coating for Nb-W alloy used in aerospace engine[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016,40(4):322-327.

- [47] PANWAR S S, PRASAD K, PATRO T U, et al. On the occurrence of dynamic strain aging in C-103 Nb based alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 620:286-292.
- [48] SANKAR M, BALIGIDAD R G, SATYANARAYANA D, et al. Effect of internal oxidation on the microstructure and mechanical properties of C-103 alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 574:104-112.

- [49] DHOLE A, BHATTACHARYA A, GUPTA R K, et al. The role of the metal-oxide interface's terminating layer on the selective cold cracking of a commercial Niobium-Hafnium-Titanium (C-103) alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 856(9):157427.
- [50] ALAM M Z, RAO A S, DAS D K. Microstructure and high temperature oxidation performance of silicide coating on Nb-based alloy C-103[J]. Oxidation of Metals, 2010, 73(s5-6):513-530.
- [51] SANKAR M, PRASAD V, BALIGIDAD R G, et al. Microstructure, oxidation resistance and tensile properties of silicide coated Nb-alloy C-103[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 645:339-346.
- [52] HEBDA J. Niobium alloys and high temperature applications[J]. In: Proceedings of the International Symposium Niobium, 2001.
- [53] TITRAN R H. Creep strength of niobium alloys, Nb-1Zr and PWC-11[C]//7th Symposium on Space Nuclear Power Systems,1990:1-6.
- [54] TITRAN R H, GROBSTEIN T L, ELLIS D L. Advanced materials for space nuclear power systems[C]// Conference on Advanced Space Exploration Initiative Technologies,1991:1-17.
- [55] DICKERSON S L, GIBELING J C. Low cycle fatigue of niobium-zirconium and niobium-zirconium-carbon alloys[J].Materials Science and Engineering A, 2000, 278(1-2):121-134
- [56] DUTTA A, SARKAR A, MUKHERJEE P, et al. Influence of proton irradiation on the microstructure and mechanical properties of Nb-1Zr-0.1C alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 557:153221..
- [57] FARKAS D M, GROZA J R, MUKHERJEE A K. Thermodynamic analysis of carbide precipitates in a niobium-zirconium-carbon alloy[J]. Scripta Materialia, 1996, 34(1):103-110.
- [58] VISHWANADH B, VAIBHAV K, JHA S K, et al. Development of Nb-1%Zr-0.1%C alloy as structural components for high temperature reactors[J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, 427(1-3):350-358.
- [59] VISHWANADH B, KRISHNA K V M, UPADHYAY A, et al. Formation mechanism of the Nb2C phase in the Nb-1Zr-0.1C (wt.%) alloy and interrelation between γ, β and α-Nb2C carbide phases[J]. Acta Materialia, 2016, 108:186-196.
- [60] VISHWANADH B, ARYA A, TEWARI R, et al. Formation mechanism of stable NbC carbide phase in Nb-1Zr-0.1C (wt.%) alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 144:470-483.
- [61] SARKAR A, KAPOOR R, VERMA A, et al. Hot deformation behavior of Nb-1Zr-0.1C alloy in the temperature range 700-1700°C[J]. Journal of Nuclear Materials, 2012,422:1-7.
- [62] BEHERA A N, KAPOOR R, PAUL B, et al. Effect of strain on evolution of dynamic recrystallization in Nb-1wt%Zr-0.1 wt%C alloy at 1500 and 1600°C[J]. Materials Characterization, 2017, 126:135-143.

- [63] ALI M, VADALI S K. Development of electron beam welding procedure for Nb-1Zr-0.1C alloy[J].Materials Today:proceedings,2016,3: 2913-2919.
- [64] BADGUJAR B P, KUMAR S, JHA M N, et al. An investigation of electron beam welding of Nb-1Zr-0.1C alloy: Process parameters and microstructural analysis[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2017, 28:326-335.
- [65] GUPTA S K, JAYPURIA S, PRATIHAR D K, et al. Study on mechanical and metallurgical properties of fiber laser welded Nb-1%Zr-0.1% C alloy[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 127:106153.
- [66] VISHWANADH B, NAINA R H, MAJUMDAR S, et al. A study on the oxidation behavior of Nb alloy (Nb-1 pct Zr-0.1 pct C) and silicide-coated Nb alloys[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2013, 44:2258-2269.
- [67] MAJUMDAR S, KISHOR J, PAUL B, et al. Isothermal oxidation behavior and growth kinetics of silicide coatings formed on Nb-1Zr-0.1C alloy[J]. Corrosion Science, 2015, 95:100-109.
- [68] MAJUMDAR S, MISHRA S C, PAUL B, et al. Development of MoSi₂ coating on Nb-1Zr-0.1C alloy[J]. Materials Today Proceedings, 2016, 3(9):3172-317.
- [69] 李麦海, 武宇, 姚修楠. 电子束熔炼工艺对 Nb-W 合金成分及力学性能的影响[J]. 宁夏大学学报:自然 科学版, 2012, 33(2):179-181.

LI Mai-hai, WU Yu, YAO Xiu-nan. Effect of electron-beam melting process on composition and mechanical property of Nb-W alloy[J]. Journal of Ningxia University(Natural Science Edition) ,2012, 33(2):179-181.

[70] 夏明星,郑欣,李中奎,等. 大规格铌钨合金棒材锻造工艺研究[J]. 热加工工艺, 2011, 40(17):112-113+117.

XIA Ming-xing, ZHENG Xin, LI Zhong-kui, et al. Study on forging process of large sized niobium tungsten alloy bars[J].Hot Working Technology,2011, 40(17):112-113+117.

[71] 辛梦溟, 吕一格, 李守平,等. 冷旋锻加工对 Nb521 合金棒材显微组织及力学性能的影响[J]. 稀有金属 与硬质合金, 2018, 46(4):37-42.

XIN Meng-min, LV Yi-ge, LI Shou-ping, et al. Effect of cold rotary forging on microstructure and mechanical properties of Nb521 alloy bars[J].Rare Metals and Cemented carbides,2018, 46(4):37-42.

- [72] 朱宝辉, 李积贤, 吴孟海, 等. 一种铌合金棒材的加工工艺[P]. 中国: CN 101979171A, 2011.
 ZHU Bao-hui, LI Ji-xian, WU Meng-hai, et al. A processing technology of niobium alloy bar[P]. China: CN 101979171A, 2011.
- [73] 王培军, 赵红运, 李积贤, 等. 一种铌合金板材的加工工艺[P]. 中国: CN 102011076A, 2011.

WANG Pei-jun, ZHAO Hong-yun, LI Ji-xian, et al. The invention relates to the processing technology of niobium alloy plate[P]. China: CN 102011076A, 2011.

- [74] 张春基, 胡国林. Nb521 铌钨合金组织性能及其应用研究[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(1):105-107.
 ZHANG Chun-ji, HU Guo-lin. Structure, properties and application of Nb521 alloys [J]. Aerospace Materials
 & Technology, 2012, 42(1):105-107.
- [75] 夏明星,郑 欣,刘 辉,等. Nb2C 颗粒尺寸和含量对铌合金组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 45(20):115-117.

XIA Ming-xing, ZHENG Xin, LIU Hui, Bai R, Cai X M, Wang F. Effect of Nb2C particle size and content on microstructure and properties of niobium alloy[J]. Hot Working Technology, 2016,45(20):115-117.

- [76] ZHANG D Z, QIN M L, Rafi-ud-din, et al. Fabrication and characterization of nanocrystalline Nb-W-Mo-Zr alloy powder by ball milling[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2012, 32:45-50.
- [77] 刘宝鹍. Nb521 合金电子束选区熔化及组织结构与力学性能[D].哈尔滨工业大学,2019.
 LIU Bao-kun. Electron beam selective melting of Nb521 alloy and its microstructure and mechanical properties[D]. Harbin Institute of Technology, 2019.
- [78] YANG J X, HUANG Y J, LIU B K, et al. Precipitation behavior in a Nb-5W-2Mo-1Zr niobium alloy fabricated by electron beam selective melting[J]. Materials Characterization, 2021, 174:111019.
- [79] SUN J, FU Q G, HUO C X, et al. Oxidation response determined by multiphase-dependent melting degree of plasma sprayed MoSi2 on Nb-based alloy[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2018, 762: 922-932.
- [80] SUN L, FU Q G, SUN J. Effect of SiO2 barrier scale prepared by pre-oxidation on hot corrosion behavior of MoSi2-based coating on Nb alloy[J]. Corrosion Science, 2020, 176:109051.
- [81] XIAO L R, ZHOU X J, WANG Y F, et al. Formation and oxidation behavior of Ce-modified MoSi2-NbSi2 coating on niobium alloy[J]. Corrosion Science, 2020, 173:108751.
- [82] ZHANG G P, SUN J, FU Q G. Effect of mullite on the microstructure and oxidation behavior of thermal-sprayed MoSi2 coating at 1500°C[J]. Ceramics International, 2020, 46(8):10058-10066.
- [83] ZHANG G P, SUN J, FU Q G. Microstructure and oxidation behavior of plasma sprayed WSi2-mullite-MoSi2 coating on niobium alloy at 1500°C[J]. Surface and Coatings Technology, 2020 400:126210.
- [84] ZHANG Y F, LIU S N, ZHOU X J, et al. Ultra-high temperature oxidation behavior of ZrB2/YSZ modified Si-Mo-W coating with a diffusion barrier on niobium alloy[J]. Corrosion Science, 2022, 195:109977.

[85] 蔡小梅,郑 欣,白 润,等. 低密度高强铌合金应力-应变曲线及微观组织研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(6):77-80.

CAI Xiao-mei, ZHENG Xin, BAI Run, et al. Research of the stress-strain curve and microstructures of the Nb-based alloy wiht low-density and high-strength[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2018, 46(6):77-80.

- [86] ALLAMEH S M, HAYES R W, LI M, et al. Microstructure and mechanical properties of a β Nb-Ti based alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 328: 122-132.
- [87] GRYLLS R J, BANERJEE S, PERUNGULAM S, et al. On the discontinuous yielding phenomena observed in a Nb-Ti-Al alloy[J]. Intermetallics, 1998, 6(7):749-752.
- [88] SIKKA V K, LORIA E A. Characteristics of a multicomponent Nb-Ti-Al alloy via industrial-scale practice[J]. Materials Science & Engineering A, 1997, 239-240:745-751.
- [89] ROZMUS M, BLICHARSKI M, DYMEK S. Scanning and transmission electron microscopy microstructure characterization of mechanically alloyed Nb-Ti-Al alloys[J]. Journal of Microscopy, 2006, 224(1):58-61.
- [90] BAI R, ZHENG X, LI Z K, et al. Effects of V and Zr additions on microstructures and mechanical properties of Nb-Ti-Al-base alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(A3):5-7.
- [91] ROZMUS M, BLICHARSKI M, DYMEK S. Effect of titanium on microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed Nb-Ti-Al alloys[J]. Archives of Metallurgy & Materials, 2006, 51(1):87-90.
- [92] JACKSON M R. Ductile lower-density alloys based on niobium[C]// In: Proceedings of the 2rid International Conference, Tungsten and Refractory Metal,1994:657-664.
- [93] 黄伯云,李成功,石力开,等. 有色金属材料手册(下)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
 HUANG Bo-yun, LI Cheng-gong, SHI Li-kai, et al.Non-ferrous Materials Handbook (II)[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2009.
- [94] SIKKA V K, VISWANATHAN S, LORIA E A. Processing and properties of Nb-Ti-base alloys[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1993, 2(4):505-510.
- [95] 史志武,张洪宇,韦华,等. Nb-Ti-Al 基超高温合金研究进展[J].稀有金属, 2016, 40(2):10.
 SHI Zhi-wu, ZHANG Hong-yu, WEI Hua, et al. Progress in investigation of Nb-Ti-Al based ultrahigh-temperature alloys[J].Rare Metal Materials and Engineering, 2012,41(6):1094-1096.
- [96] TAPPIN D K, SMITH L S, HORSPOOL D N, et al. Microstructures and deformation behavior in Nb/10-25at.%Al/20-40at.%V alloys[J]. Acta Materialia, 1997, 45(12):4923-4938.
- [97] SOBOYEJO W O, YE F, DIPASQUALE J, et al. An investigation of the fatigue and fracture behavior of

multicomponent Nb-11Al-41Ti-1.5Mo-1.5Crintermetallic[J]. Journal of Materials Science,1999, 34(15):3567-3575.

- [98] DING R, JONES I P, JIAO H. Effect of carbon on the microstructures and mechanical properties of as cast Nb-base alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2008, 485(1-2):92-98.
- [99] 蔡小梅,郑欣,李中奎,等. 热轧温度对低密度 Nb-Ti-Al-V-Zr-C 合金性能的影响[J].稀有金属材料与 工程,2012,41(6):1094-1096.
 CAI Xiao-mei, ZHENG Xin, LI Zhong-kui et al. Effect of hot-rolling process on microstructure and mechanical properties of Nb-Ti-Al-V-Zr-C alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012,41(6):1094-1096.
- [100] 王 峰, 郑 欣, 白 润, 等. 低密度铌合金与 Nb521 合金电子束焊接性能的研究[J].稀有金属材料与工程, 2013,42(s2):479-482.

WANG Feng, ZHENG Xin, BAI Run, et al. Welding performance of low-density Nb-base alloy with Nb521 by electron beam[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013,42(s2):479-482.

[101] 蔡小梅,郑 欣,白 润,等. 锻造工艺对低密度高强铌合金微观组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2021,50(19):87-89.

CAI Xiao-mei, ZHENG Xin, Bai Run, et al. Effect of forging process on microstructure and properties of niobium alloy with low density and high strength[J]. Hot Working Technology, 2021,50(19):87-89.

[102] 刘兆刚, 汪燕青, 刘创红, 等. 铌钛铬铝合金的铸态微观组织分析研究[J].湖南有色金属,2012,28(2):47-50,74.

LIU Zhao-gang, WANG Yan-qing, LIU Chuang-hong, et al. Study on microstructure of as-cast Nb-Ti-Cr-Al alloy[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2012,28(2):47-50,74.

[103] 汪燕青,刘兆刚,孙本双,等. Nb-40Ti-15Al 合金中硼的微合金化细晶作用[J].航空材料学 报,2013,33(4):9-13.

WANG Yan-qing, LIU Zhao-gang, SUN Ben-shuang, et al. Effect of boron on microalloying and grain refinement in Nb-40Ti-15Al alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials,2013,33(4):9-13.

[104] 赵红运,朱宝辉,刘彦昌,等. 低密度 Nb-Ti-Al-Mo-W-Zr 铌合金的热变形行为及组织[J].特种铸造及 有色合金, 2021,41(12):1488-1493.

ZHAO Hong-yun, ZHU Bao-hui, LIU Yan-chang, et al. Thermal deformation behavior and microstructure of the low-density Nb-Ti-Al-Mo-W-Zr Alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys ,2021,41(12):1488-1493.

[105] 刘彦昌, 韩伟松, 朱宝辉, 等. 退火温度对 NbTiAlMoWZr 合金板材组织和力学性能的影响[J].热加工

工艺, 2022,51(10):152-156.

LIU Yan-chang, HAN Wei-song, ZHU Bao-hui, et al. Influence of annealing temperature on microstructure and mechanical properties of NbTiAlMoWZr Alloy Sheet[J]. Hot Working Technology, 2022,51(10):152-156.

- [106] ZHAO Z, DENQUIN A, DRAWIN S, et al. Microstructure and mechanical behaviour of NbTiAl based alloys doped with low additions of silicon[J]. Materials Science Forum, 2013,783-786:1207-1212.
- [107] SHI Z W, WEI H, ZHANG H Y, et al. Investigation of a hot-pressed Nb-Ti-Al alloy:Mechanical alloying, microstructure and mechanical property[J]. Materials Science & Engineering A,2016, 651: 869-877.
- [108] SHI Z W, LIU J L, WEI H, et al. Investigation on the microstructure and mechanical behaviors of a laser formed Nb-Ti-Al alloy[J]. Materials Characterization, 2020, 162:110193.
- [109] CHAIA N, CURY P L, RODRIGUES G, et al. Aluminide and silicide diffusion coatings by pack cementation for Nb-Ti-Al alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 389: 125675.
- [110] WEI W Q, SUN J, ZHANG S Z, et al. Phase precipitation behavior and mechanical properties of multi-phase Nb-Ti-C and Nb-Ti-Al-C alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2021, 815.
- [111] 唐新阳,肖来荣,余宸旭,等. Nb-Ti-Al 高温合金的热变形行为及热加工图[J].热加工工艺, 2016,45(7):1-5.

TANG Xin-yang, XIAO Lai-rong, YU Chen-xu, et al. Hot deformation behavior and hot processing map of Nb-Ti-Al superalloy[J]. Hot Working Technology ,2016,45(7):1-5.

[112] 余宸旭, 肖来荣, 赵小军, 等. C 元素的添加对 Nb-20Ti-16Al 合金组织和性能的影响[J].稀有金属, 2017,41(9): 980-984.

YU Chen-xu, XIAO Lai-rong, ZHAO Xiao-jun, et al. Microstructure and mechanical properties of Nb-20Ti-16Al alloy with Carbon addition[J]. Chinese Journal Rare Metals, 2017,41(9): 980-984.

- [113] 刘建飞,肖来荣,余宸旭,等. Nb-38Ti-12Al 高温合金的氧化行为[J].宇航材料工艺,2015,45(5):52-56.
 LIU Jian-fei, XIAO Lai-rong, YU Chen-xu, et al. Oxidation behavior of Nb-38Ti-12Al alloy[J]. Aerospace Materials & Technology,2015,45(5):52-56.
- [114] 蔡圳阳, 肖来荣, 余宸旭, 等. Nb-Ti-Al 合金及其硅化物涂层的高温氧化行为[J].粉末冶金材料科学与工程, 2013,(1):94-101.

CAI Zhen-yang, XIAO Lai-rong, YU Chen-xu, et al. High temperature oxidation behavior of Nb-Ti-Al alloy and its silicide coatings[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2013,(1):94-101.

[115] 余宸旭, 肖来荣, 赵 雷, 等. Nb-Ti-Al 高温合金的再结晶动力学和晶粒长大行为[J].材料热处理学

报,2012,33(z2):40-45.

YU Chen-xu, XIAO Lai-rong, ZHAO Lei, et al. Dynamics of recrystallization and grain growth behavior of Nb-Ti-Al superalloy[J]. Transactions of Materials and Heat treatment, 2012,33(z2):40-45.

Progress of high temperature niobium alloy for aerospace applications

Zhu Bao-hui^{1,2,3}, WU Xiang-dong¹, WAN Min¹, Zhao Gang², CAO Yan-fei⁴, Luo Wen², Li Shu-rong², He Ji-lin²

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Beihang University, Beijing 100191, China;

 State Key Laboratory of Special Rare Metal Materials, Northwest Rare Metal Materials Research Institute Ningxia Co., Ltd, Shizuishan 753000, China;

3. Ningxia Horizontal Titanium Industry Co., Ltd, Shizuishan 7530003, China;

4.Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Compared with other kinds of high temperature alloys, high temperature niobium alloy has the advantages of low density, high temperature (600 ~ 1600°C) specific strength, good cold and hot forming performance and good welding performance, can be processed into thin wall and complex shape parts. It is one of the important candidate materials for aerospace structural parts, which can be used to manufacture the thrust chamber body extension section of attitude control/orbit control engine of rocket engine, satellite, spacecraft and missile. In order to meet the needs of space engines, China has developed many kinds of niobium alloy structural materials for rocket engines on the basis of American and Russian niobium alloys, among which C-103 and Nb521 alloys are the most used. In this paper, the classification of niobium alloys and the development, application and progress of niobium alloys used in space were reviewed. The progress of typical C-103, PWC-11, Nb521 niobium alloys and the low-density niobium alloys for aerospace applications were also discussed. The research direction of the new niobium alloy with higher strength, higher toughness and lighter, and the high temperature anti-oxidation protective coating with higher temperature and longer life were prospected.

Key words: Niobium alloy; Aerospace applications; C-103; Nb521; Low-density niobium alloy

Foundation item: Project(SKL2017K002, SKL2018K002) supported by State Key Laboratory of Rare

Metal Special Materials, China

Corresponding author: WU Xiang-dong; Tel: +86-010-82338613; E-mail: xdwu@buaa.edu.cn