

钽及钽合金的研究现状与展望

李旭^{1,2}, 张志彬¹, 何鹏飞¹, 孙川¹, 蒋斌², 梁秀兵¹

(1. 军事科学院 国防科技创新研究院, 北京 100071)

(2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 钽及钽合金因具有优异的化学稳定性、高温力学性能、耐腐蚀性能以及加工成形能力, 目前已被应用于航空航天、冶金化工以及核工业等诸多高新技术领域。针对钽及其合金巨大的应用潜力, 国内外学者对其进行了深入广泛的研究, 取得了丰富的研究成果。本文系统总结了钽合金材料体系类型及其应用领域, 并从现有合金制备技术及其优缺点、主要合金体系的力学性能及其影响因素、高温防护涂层的体系及其制备方法等方面进行了系统介绍。最后, 针对目前钽及其合金研究中存在的短板, 对其未来的研究方向进行了展望。

关键词: 钽合金; 制备技术; 力学性能; 高温防护涂层

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)03-1131-12

难熔金属材料中, 钽 (Ta) 具有较高的熔点 (2996 °C)、极低的韧-脆转变温度 (-196 °C)、良好的塑性加工成形能力, 优良的耐腐蚀性能、耐磨损性能、抗蠕变性能以及高温力学性能^[1-4], 广泛应用于航空航天、核工业、冶金化工及国防等诸多高新技术领域^[4-6]。1802 年, 瑞典化学家 Ekeberg 在分析矿物时发现了金属钽。但是直到 1903 年, 才制备出具有变形能力的金属钽。1922 年美国开始进行金属钽的工业生产, 但是我国在同时期工业基础薄弱, 没有开展相关产业建设, 直至 1956 年才开始发展钽工业^[7]。在钽及钽合金材料研究领域, 美、俄两国的研究开展相对较早且较为深入, 并在钽及其合金的高温力学性能、抗氧化性能和抗高温蠕变性能等领域取得了具有指导意义的研究成果^[7]。

目前, 在高温服役环境中主要的应用材料以镍基高温合金为主。但是, 随着科技的快速发展, 装备的服役环境愈加苛刻, 如超高温/低温、强腐蚀性、强磁场以及强辐射等环境, 对其核心材料的关键性能提出了更高的要求。传统镍基高温合金在抗氧化涂层和冷却技术的帮助下, 极限工作温度已达到 1827 °C^[8], 但是此工作温度仍无法满足下一代航空发动机、燃气轮机、火箭、导弹等装备耐高温部件对材料性能的迫切需求^[9]。而钽及其合金由于其难熔属性在航空航天等领域具有较大的应用潜力^[10], 因此世界各国根据实际需求开发了一系列钽合金。如美国与俄罗斯针对火箭以及探测器的热端部件分别研发了 Ta-7.5W、Ta-10W、

Ta-12W、Ta-15W、Ta-20W、Ta-8W-2Hf、Ta-10Hf-5W、Ta-8W-1Re-1Hf-0.025C、Ta-10W-2.5Hf-0.01C、Ta-3Nb-7.5V 合金^[5,7,11,12]。我国自 20 世纪 60 年代以来针对火箭喷管、航空航天发动机热端部件以及核工业高温热源扩散壁等, 陆续开发了一系列 Ta-W 合金, 其中 Ta-7.5W、Ta-10W、Ta-12W 与 Ta-8W-0.5Hf 合金已获得广泛的应用^[11]。

1 钽合金的材料体系

难熔高温结构材料对航空航天等领域的高端技术与装备发展至关重要, 表 1 为典型难熔高温结构材料的服役性能参数^[9, 13]。钽合金是目前工业上应用最广泛的高温结构材料, 但钽合金的低温脆性特性极大的限制了其应用^[14]。钨合金是熔点最高的合金材料, 其高温力学性能也较为优异, 但其在室温下的加工成形性能较差, 相关零部件造价高昂, 难以全面推广应用^[15]。

与上述难熔金属材料相比, 钽合金具有较为优异的室温成形性能以及高温力学性能, 在极端环境中具有较大的应用潜力。因为 Ta 合金的基础强化方式为固溶强化, 且强化效果较为明显的元素主要为 W、Hf、Nb 等^[5], 因此目前国内外学者主要开发出了 Ta-W 系、Ta-Hf 系、Ta-Nb 系等合金, 并对这几类合金做了较多的研究工作, 在 Ta 合金材料的组织控制、性能调控、工艺优化及新工艺开发等方面取得了具有指导意义的研究成果。

收稿日期: 2022-03-04

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1902400); 国家自然科学基金 (51975582); 北京市科技计划课题 (Z211100002421003)

作者简介: 李旭, 男, 1996 年生, 博士生, 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071, E-mail: ml8209264431@163.com

表 1 典型难熔高温金属材料的性能参数

Table 1 Performance parameters of typical refractory metal^[9,13]

Alloy	Melting point / °C	Density / g cm ⁻³	Ultimate tensile strength / MPa			
			1093 °C	1316 °C	1538 °C	1760 °C
Ni/Co	-	-	241-345	-	-	-
Nb	2468	8.57	345	166	118	-
Mo	2623	10.22	620	379	248	179
Ta	2996	16.6	551	359	207	103
W	3410	19.26	689	414	275	207

1.1 钽钨(Ta-W)合金体系

Ta、W 2 种金属的原子尺寸与晶格类型接近，W 在 Ta 中具有较大的固溶度，是 Ta 合金较为理想的固溶强化元素。固溶元素 W 可提高 Ta 基合金的高温强度和热稳定性，能有效扩展 Ta 合金应用领域^[5,16]。因此国内外研究学者对 Ta-W 系合金开展了较多的研究，基本阐明了 W 对 Ta-W 合金组织及力学性能的影响规律，并开发出了可适用于不同使用环境的 Ta-W 合金。如，针对室温以及中温应用环境，开发了 Ta-2.5W、Ta-5W 以及 Ta-7.5W 合金；针对高温应用环境，开发了 Ta-10W、Ta-12W、Ta-13W 以及 Ta-15W 等合金，且关于 W 元素的添加对 Ta 合金组织及性能的调控机制国内外学者也进行了较为系统的研究。如，Nemat-Nasser^[17]等人研究了 Ta 和 Ta-2.5W 合金的变形行为，比较了 2 种合金的流变应力对温度以及应变率的敏感性。研究表明，添加 W 可增强合金在高温条件下的流变应力，且可降低对温度和应变率的敏感性。

严峻^[18]研究了 Ta-2.5W、Ta-5W 以及 Ta-7.5W 合金的室温力学性能，指出当 W 含量小于 5% 时，Ta-W 合金可实现完全固溶，形成 Ta-W 固溶体合金；当 W 含量大于 5% 时，W 不能完全固溶到 Ta 基体中；但随着 W 含量的增加，析出物可钉扎晶界，抑制合金组织中晶界的移动，细化晶粒，增强合金的强度，但是会降低合金的塑性变形能力。在 Browning^[19]等人的研究中发现了相似的现象，Ta-W 合金中 W 的体积占比大于 10% 时，合金的组织主要由两相构成，且富 Ta 相周围存在连续的富 W 脆性相，使 Ta-W 合金在室温环境中脆化。张廷杰等人^[20]系统研究了 Ta-10W、Ta-12W、Ta-13W 和 Ta-15W 4 种合金的室温力学性能。研究发现，通过工艺优化，可使 Ta-W 合金的强度与硬度随 W 含量的增加呈线性增长，合金的延性随 W 含量增加略有下降，但仍保持有优良的延伸率，可保证许多工程结构材料和一些功能材料的使用性能要求，但是工艺条件复杂，参数控制难度较大。

需要注意的是，如果采用粉末冶金工艺进行样品的制备，随着 W 的过量添加，会产生以下 2 种效应：

(1) Ta-W 合金中硬质第二相含量逐渐增加，显著恶化材料的室温力学性能；(2) 因为 W 的熔点显著高于 Ta 的熔点，W 含量过高容易导致放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 过程合金组织不易烧结致密，在合金组织中引入孔洞，进一步削弱材料的力学性能。

不过在 Duan 等人^[21]的最新研究中，通过机械球磨结合冷等静压与非自耗电极电弧熔炼法 (non-consumable arc melting) 成功制备了单相 bcc 结构的 Ta-50W 合金，组织均匀，无第二相颗粒析出，室温条件下屈服强度达 1.45 GPa，断裂延伸率为 7.93%，其强度值达到了目前 Ta-W 合金最高值。不过比较遗憾的是没有阐明此类合金单相结构的形成机制，且没有研究合金的高温力学性能。

针对高温应用环境，国内外研究学者开发了高 W 含量的 Ta-W 合金。Smith^[22]等人在真空环境中对不同加工条件下的 Ta-W 合金进行了高温拉伸测试。研究表明，在相同的工艺条件下高 W 含量 Ta-W 合金具有更加优异的高温力学性能。Lv^[16]等人则使用第一性原理揭示了高 W 含量 Ta-W 合金高温力学性能的强化机制，指出 W 在合金中趋于分布在 Ta 晶格中，即使存在空位，也不太可能在空位区域形成沉淀；但是 W 原子与空位的聚集行为受其浓度竞争的影响，W 原子的增加对空位的聚集有抑制作用，并延迟空位的形核过程，有利于点缺陷的恢复，表明在 Ta-W 合金中 W 是一种潜在组织修复元素。所以在最大限度范围内将 W 元素掺杂到 Ta 基材中，可提高 Ta-W 合金的高温力学性能。

1.2 钽铪(Ta-Hf)合金体系

与陶瓷基复合材料相比，Ta-Hf 体系材料具有较高的熔点、优异的耐腐蚀性能和高温力学性能，是飞机发动机、高超声速飞行器的理想耐热材料体系，在航空航天领域均具有良好的应用潜力^[23]。国外学者对 Ta-Hf 材料体系的研究开展较早，20 世纪 70 年代 Carpenter 与 Krug 等人^[24-25]就对 Ta-Hf 的相图进行了详细测定，研究得出在高温条件下 Ta-Hf 具有良好的相稳定性。此外，也有学者发现 Ta-Hf 合金具有优异的抗氧化特性，可用作高温合金的涂层^[23, 26]。Marnoch^[27]对 Hf-Ta 合金的高温抗氧化性能进行了研究，揭示了其抗高温氧化机制，指出该合金优异的高温抗氧化性能主要源于材料表面形成的氧化物中存在稳定的高浓度四方固溶体相以及可抑制 α 相氧化的 β 相。但是截止目前，还没有检索到有关国内学者对该合金的研究成果。

1.3 钽铌(Ta-Nb)合金体系

由于 Ta、Nb 元素具有良好的生物相容性以及对人体无毒的特性, 正逐渐成为下一代生物医用金属材料^[28,29]。作为 V、Co、Al 和 Ni 的替代品, Ta 和 Nb 元素对人体环境具有完全的耐腐蚀性、优良生物相容性。此类合金低模量特性保证了合金材料与骨骼及其他组织具有良好的结合能力, 是近年来备受关注的新型生物材料^[30]。如, Miao^[29]等人采用海绵浸渍和烧结技术成功制备了临床使用的 Ta-10Nb 多孔合金, 指出多孔 Ta-10Nb 合金的弹性模量和综合强度分别为 2.54 GPa 和 83.43 MPa, 具有与松质骨相似的力学性能, 且多孔 Ta-Nb 合金的孔隙形貌表现出良好的三维互连网络开孔结构, 在生物医用工程领域具有广阔的应用前景。

不过关于 Ta-Nb 合金在工程领域应用的相关文献报道还较少, 不过已知国外研究团队在 Ta-Nb 合金体系中加入 V 后制备得到了新型高温材料, 且该系列合金的部分牌号已成功应用到火箭发动机领域, 但是没有进行相关的文献报道, 对该类合金的具体使用性能尚不清楚。

1.4 其他体系

随着航空航天技术的快速发展, 传统的高温合金已经难以满足下一代飞行器的使用要求。目前, 国内外学者基于高熵合金理念开发了一系列新型难熔高熵合金材料, 取得了优异的实验结果, 具有很好的应用潜力^[31-33]。2011 年, 美国空军实验室研究员 Senkov^[33]首次研究了等原子比 NbMoTaW 与 VNbMoTaW 难熔高熵合金的高温力学性能。与传统的 Ni 基高温合金相比, 在温度超过 800 °C 服役条件下, 这 2 种合金表现出更好的抗高温软化能力。我国学者 Zou^[34]等人也研究了单相 Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ 的力学性能, 研究指出因高熵合金晶格畸变强化效应, Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ 高熵合金

微柱压缩强度远高于纯 Nb、Mo、Ta、W 金属微柱压缩强度。Shafeie^[35]等人制备了 Hf_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{1.5}Zr 难熔高熵合金, 其断裂应力接近 1 GPa, 延伸率接近 20%, 其性能远高于目前商业化应用的传统高温合金。图 1 为目前已开发的典型难熔高熵合金与传统 Ni 基高温合金的高温力学性能对比^[36]。目前的研究认为, 难熔高熵合金在高温条件下的高混合熵有效地降低了体系的自由能, 使合金的组织相对更加稳定, 不易出现高温软化^[37]。而传统的高温合金属于低熵材料, 在高温条件下会发生晶粒长大等现象, 导致组织不稳定, 容易出现组织软化现象。

此外, 有学者发现在传统高熵合金中添加 Ta 等难熔元素制备的高熵合金也是替代传统高温合金的潜在方法。如, Jiang^[38]等人在 CoCrFeNi 高熵合金中添加不同含量的 Ta 元素, 研究了合金的微观组织与力学性能, 指出随着 Ta 添加量的增加, CoCrFeNiTa_x 合金的屈服强度和硬度逐渐增加, 其中, CoCrFeNiTa_{0.4} 合金呈现出共晶组织结构, 具有规则均匀的超细片层结构, 表现出优异的综合力学性能, 其断裂强度与压缩塑性分别达到 2293 MPa、22.6%。难熔高熵合金的开发无疑会促进航空航天等领域的进一步发展。不过由于难熔高熵合金的研究起步较晚, 目前关于其性能的研究还不全面, 还需进一步开展新材料体系开发、完善性能数据库、建立理论模型等研究工作^[23]。

此外, 难熔金属碳化物 (TaC、HfC、ZrC 等) 具有硬度高、高温相稳定性好、耐化学侵蚀性好等特点, 因此可通过在材料表面制备涂层, 提高基体材料的抗烧蚀性能^[39-40]。Wang^[39]等人采用化学气相沉积技术在 C/C 复合材料基体表面沉积了连续、均匀的 Hf(Ta)C 涂层, 涂层与 C/C 复合材料基体具有良好的粘着力, 可有效保护 C/C 复合材料。Tan^[41]等人则采用感应等

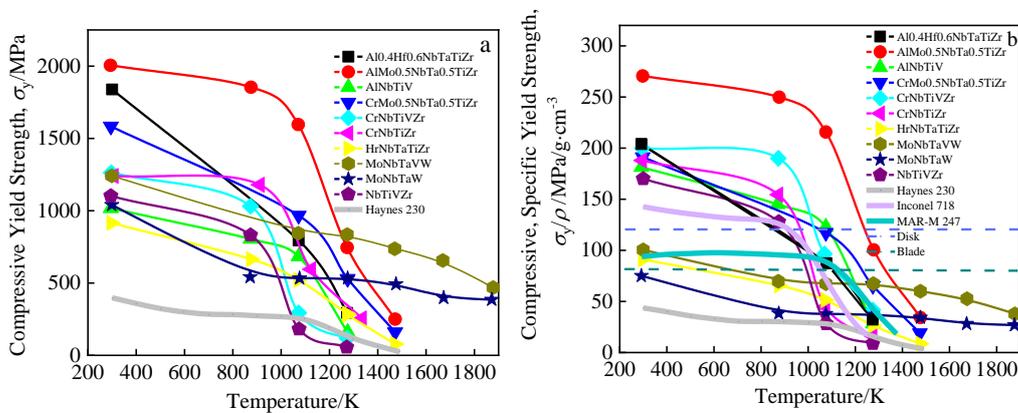


图 1 不同温度条件下材料屈服强度-温度曲线及材料比强度-温度曲线

Fig.1 Compressive yield strength (σ_y) (a) and compressive specific yield strength (σ_y/ρ) (b) vs temperature of refractory complex concentrated alloys (CCAs)^[36]

离子球化 (induction plasma spheroidization, IPS) 和真空等离子喷涂 (vacuum plasma spraying, VPS) 相结合的方法成功制备了超高温 Ta-Hf-C 涂层, 涂层在 4.18 MW/m² 的热流密度下具有良好的抗烧蚀性能, 涂层表面形成的 Hf₆Ta₂O₁₇ 以及涂层中形成的 Ta-Hf-C-O 过渡层可有效减缓烧蚀速度, 有效提高基体材料在超高温环境下的服役性能。

2 钽及钽合金的制备方法

由于难熔合金元素的特性(如熔化温度、有限的互溶性和密度)存在显著差异, 使用传统铸造法成形相关零部件容易出现合金元素偏聚、夹渣等缺陷, 成形件的性能得不到保障。此外, Ta 及其合金中所含元素的熔点较高, 且 Ta 与间隙元素具有极强的亲和力 (H、O、C、N), 采用传统的熔炼方法容易在钽或钽合金组织中形成间隙固溶相或化合物相, 恶化材料的性能^[5,42]。所以传统熔铸法在难熔合金制备领域的应用比较有限^[43]。针对以上难熔合金的特性, 国内外学者主要采用粉末冶金、真空电子束熔炼、增材制造等技术制备高性能 Ta 及 Ta 合金。

2.1 粉末冶金技术

与传统的熔铸法相比, 采用粉末冶金技术制备零部件不需要将原材料完全熔化, 可有效降低材料的加工温度, 因此粉末冶金技术目前已广泛应用在难熔金属制备领域^[44]。粉末冶金制备 Ta 合金时, 首先将钽粉与合金粉末混合均匀, 经冷等静压成型, 高温烧结制成块体材料, 最后根据使用要求经退火处理与机加工后获得最终产品。不过与真空电子束熔炼相比, 粉末冶金法得到的钽合金的化学成分、微观结构以及机械性能等均存在差异。表 2^[45]为粉末冶金与真空电子束熔炼法制备得到的钽合金性能比较。与真空电子束熔炼技术生产的钽合金相比, 粉末冶金法生产的钽合金强度较高, 但是塑性变形能力略差。

Ta 合金粉末冶金产品塑性变形能力较差与粉末冶金工艺的固有属性有关, 因为在粉末压制成坯的过程中料坯中的孔隙并不能完全消除, 而此类孔隙在烧结过程中也并不能完全湮灭, 如图 2 所示 Ta-20Zr 合金经烧结后微观形貌, 孔隙率达 14.89%, 如此高的孔隙率无疑会显著恶化材料的力学性能, 不过高孔隙率 Ta-Zr 合金在医学植入物领域具有广阔的应用前景^[46]。此外, 高温条件下 Ta 极易吸氧, 对粉末冶金控氧工艺提出了较大的挑战^[47], 从表 2 中也可发现粉末冶金钽合金组织中 C、O、N 含量较高, 这些元素会在材料组织中形成脆性夹杂, 也会恶化材料的塑性变形能力^[45]。所以粉末冶金样品与电弧熔炼样品相比塑性会降低。

表 2 不同工艺制备得到的钽合金性能比较

Table 2 Comparison of properties of tantalum alloys prepared by different processes^[45]

Property	Powder metallurgy	Electron-beam smelting
Ultimate tensile strength/MPa	337	276
Yield strength/MPa	276	228
Elongation to failure/%	37	44
Grain size number (ASTM)	9	8
C content/ $\mu\text{g g}^{-1}$	20	15
O content/ $\mu\text{g g}^{-1}$	90	65
N content/ $\mu\text{g g}^{-1}$	25	20
Nb content/ $\mu\text{g g}^{-1}$	<25	<25

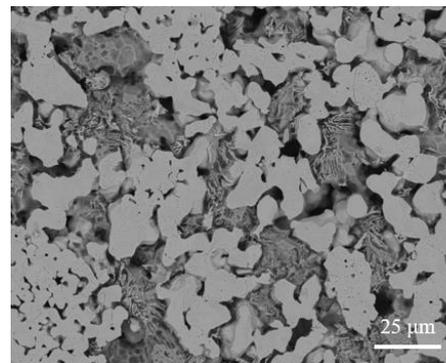


图 2 Ta-20Zr 合金微观组织形貌

Fig.2 SEM morphology of Ta-20Zr alloy^[46]

为降低粉末冶金制品中组织缺陷对力学性能的影响, 国内外学者通过工艺优化手段对力学性能进行调控, 取得了具有指导意义的研究成果。如, 王晖等人^[48]系统研究了烧结温度、原料中 O/C 质量比对 Ta-W 合金品质的影响规律。提出原料中的 O/C 质量比大于 10, 在 2300 °C 保温 15 h 可使烧结得到的 Ta-W 合金中 C 的质量分数低于 0.01%, 相对密度大于 90%, 有效提高 Ta-W 合金的综合力学性能。Balaji 等人^[49]研究了粉末粒径与烧结温度对 Ta 阳极电学性能的影响。研究指出, 在较低的温度下烧结粒度较小的细粉可获得性能较好的钽阳极表面。因此, 在使用粉末冶金技术制备 Ta 及 Ta 合金时, 根据实际材料服役的环境科学合理设计粉末冶金工艺是有希望制备出满足使用要求的高质量产品。

2.2 真空电子束熔炼法

与粉末冶金法相比, 使用真空电子束熔炼法制备的 Ta 及 Ta 合金纯度更高^[45], 结合后处理工艺, 可使最终产品的综合性能更加优异。但是, 此类方法设备能耗高, 采用的工艺控制较为复杂^[48]。如, 20 世纪 60 年代 Smith^[22]等人使用电子束熔炼技术成功制备得

到了高纯的 Ta-20W、Ta-15W、Ta-10W 合金铸锭,其中 Ta-20W 合金室温环境中非常脆,难以进行机加工。因此,在后续的研究中,舍弃了这一合金成分;而高纯 Ta-15W、Ta-10W 合金铸锭经过锻造、轧制,均表现出良好的高温与室温性能。我国学者也开展了类似研究,如张廷杰等人^[20]通过电子束熔炼、高温挤压、双向轧制等工艺制备了一系列高 W 含量的 Ta-W 合金,其中在室温条件下 Ta-15W 合金的延伸率可达到 37.5%。但是此类工艺极高的生产成本无疑极大的限制了技术的推广应用,不过近年来增材制造技术在难熔合金制备领域的推广应用,为高性能零部件的制备提供了选择。

2.3 增材制造法

在过去 20 年,增材制造 (additive manufacturing, AM) 在高端工业领域获得了广泛的应用^[50]。目前适用于金属材料增材制造技术主要有电弧增材制造^[51]、激光增材制造^[52-54]以及电子束增材制造^[55]。通过目前文献报道发现以上几种技术主要用于纯 Ta 以及难熔高熵合金的制备,关于 Ta 合金材料的增材制造工艺鲜有报道^[56]。分析认为可能是 Ta 合金中添加元素的熔点差异较大,材料制备时加工温度不易调控,难以制备得到高性能零部件,导致增材制造技术在 Ta 合金制备领域应用有限。不过激光增材制造纯 Ta 的研究开展较早。如, Zhou^[57]等人采用选区激光熔化 (selective laser melting, SLM) 技术制备了纯 Ta 块体,重点研究了 Ta 试样微观组织和力学性能,研究发现制备工艺对材料的综合性能有显著的影响,在激光功率未优化情况下, Ta 合金内部存在微孔和微裂纹,经过工艺参数优化后制备的 Ta 合金的硬度(HV)和抗拉强度分别达到了 4361 MPa、739 MPa,明显高于铸造 (1078 MPa、205 MPa)^[58]和粉末冶金 (1176 MPa、310 MPa)^[58]试样。但是增材制造的 Ta 合金塑性较差,断裂方式以脆性断裂为主。表 3 为不同

工艺条件下纯钽的典型力学性能。由表 3 可知,使用 SLM 工艺制备的试样抗拉强度高于常规加工件,与纯 Ta 冷加工件的抗拉强度相当。这主要与 SLM 工艺特性有关,在 SLM 试样制备过程中,熔池凝固较快,在材料中形成细小等轴晶组织,可有效提升材料的强度^[57]。但是 SLM 加工件的断裂延伸率较低, Pühr-Westerheide^[61]等人通过研究发现造成这一现象与试样制备环境中存在的 N、O 等元素有关(腔室以及粉末中残留的 N、O 元素)。因为 Ta 原子与 N、O 等原子的亲和力较高,容易在组织中形成氮化物与氧化物夹杂,恶化材料的塑性变形能力。

电子束增材制造技术 (electron beam melting, EBM) 具有能量利用率高、束斑可控、能量密度高 ($10^7 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$) 等优点,在高温合金、高熵合金以及难熔金属制备领域取得了显著的应用成果^[50, 62-63]。电子束选区熔化 (EBM) 在成形原理上与 SLM 工艺基本相似,差别主要是热源不同。与 SLM 工艺相比, EBM 技术具有能量利用率高、无反射、功率密度高等优点,可使粉末材料充分熔化,在组织中不易形成孔洞。EBM 设备可对粉床进行高温预热,使 EBM 工艺具有比 SLM 工艺较低的冷却速率和较小的温度梯度,有利于降低材料组织的残余应力、变形和开裂倾向,更加适用于成形难熔合金和脆性材料^[64]。如, Dorow-Gerspach^[63]等人系统研究了 EBM 工艺参数对增材体表面形貌、密度以及微观结构的影响规律,在不锈钢基体表面成功制备了相对密度大于 99%、几乎没有微观裂纹的纯 W 增材体,并提出了增材制造无裂纹、致密化 W 合金的工艺改进方法。Fernandez-Zelaia^[50]等人使用 EBM 技术成功制备了镍基单晶高温合金,发现较高的能量设置更容易产生单晶。但是,目前利用 EBM 工艺制备钽基合金的研究较少,不过该技术已在高温合金、高熵合金以及其他体系难熔金属中取得了

表 3 不同工艺条件下制备的纯 Ta 的性能

Table 3 Properties of pure Ta prepared by different processes

Condition	Vickers hardness, HV/ $\times 9.8 \text{ MPa}$	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	E/GPa	$\delta_f/\%$	Reference
SLM	425	739	450	-	2	[57]
SLM	-	464-654	-	-	-	[59]
WAAM	-	261	234	-	36	[51]
EB	110	205	165	185	40	[58]
Casting	110	205	200	185	40	[58]
Powder metallurgy	120	310	200	185	30	[58]
Soft annealing	60-120	200-390	-	186	20-50	[60]
Cold-working	102-200	220-1400	-	186	2-20	[60]

Note: σ_b -ultimate tensile strength; $\sigma_{0.2}$ -0.2% yield strength; E -elasticity modulus; δ_f -elongation to failure; SLM-selective laser melting; WAAM-wire+arc additive manufacturing; EB-electron beam furnace melting

广泛的应用，在钽基合金增材制造领域有很好的应用潜力，且国内相关行业也已制定了钽基合金增材制造的标准，证明在工业领域已经对 Ta 合金开展了增材制造的研究^[65]。

3 钽及钽合金强韧化途径

钽及钽合金力学性能优异，适用范围广，引起了国内外学者对其力学性能的广泛研究。目前提升 Ta 合金力学性能的方法主要有：(1) 通过合金元素进行合金化强化；(2) 晶粒细化强化；(3) 陶瓷相强化。

3.1 合金化强化

根据目前已经公布的研究成果发现，对 Ta 进行合金化强化研究最多的元素是 W，所以主要以 W 元素对 Ta 的合金化强化进行概述。在早期研究中，Nemat-Nasser 等人^[17]通过研究 Ta 与 Ta-2.5W 合金的室温与高温力学行为说明了 W 对 Ta 合金具有强化作用。首先 Nemat-Nasser 等人^[17]对 Ta 与 Ta-2.5W 合金进行了高应变率力学试验，利用相关试验数据建立了材料本构关系，试验结果如图 3 所示，有效量化材料变形对温度与应变率的敏感度。研究指出，与 Ta 相比，Ta-2.5W 合金在室温以及高温条件下流变应力会明显增加，且变形过程对温度和应变量的敏感性得到有效降低。因此，

在 Ta 中添加适量的 W 元素，可提升 Ta-W 合金的室温以及高温力学性能。

严峻^[18]则进一步提高 Ta-W 合金中 W 含量，对 Ta-2.5W、Ta-5W 以及 Ta-7.5W 合金的室温力学性能进行了系统的研究，相应数据列于表 4。研究指出添加适量的 W 可增强 Ta 基体的固溶强化效应，有效提升 Ta-W 合金的室温综合力学性能。但当 W 过量添加时，过饱和的 W 元素会富集在晶界区域，形成富 W 脆性第二相，显著恶化 Ta 合金的室温综合力学性能，不过在高温条件下，高 W 含量的 Ta-W 具有更好的使用效果。所以在材料制备中应考虑实际的应用环境，合理添加强化元素，有效调控材料的力学性能。

相较以上研究，Wang^[66-68]等人通过研究 W 含量对 Ta-W 合金的变形织构和组织的影响规律，系统阐明了 W 对 Ta 合金的强化机制。图 4 为 Ta-2.5W 和 Ta-10W 合金在不同冷轧压下量条件下 α 织构和 γ 织构的取向强度分布图。研究结果表明，W 含量的增加导致 Ta-W 合金中 α 织构增强， γ 织构减弱。但是由于 γ 织构在变形过程更容易形成剪切带，导致在相同的应变条件下，Ta-2.5W 合金组织中的剪切带密度远高于 Ta-10W 合金，呈现更加优异的塑性变形能力。

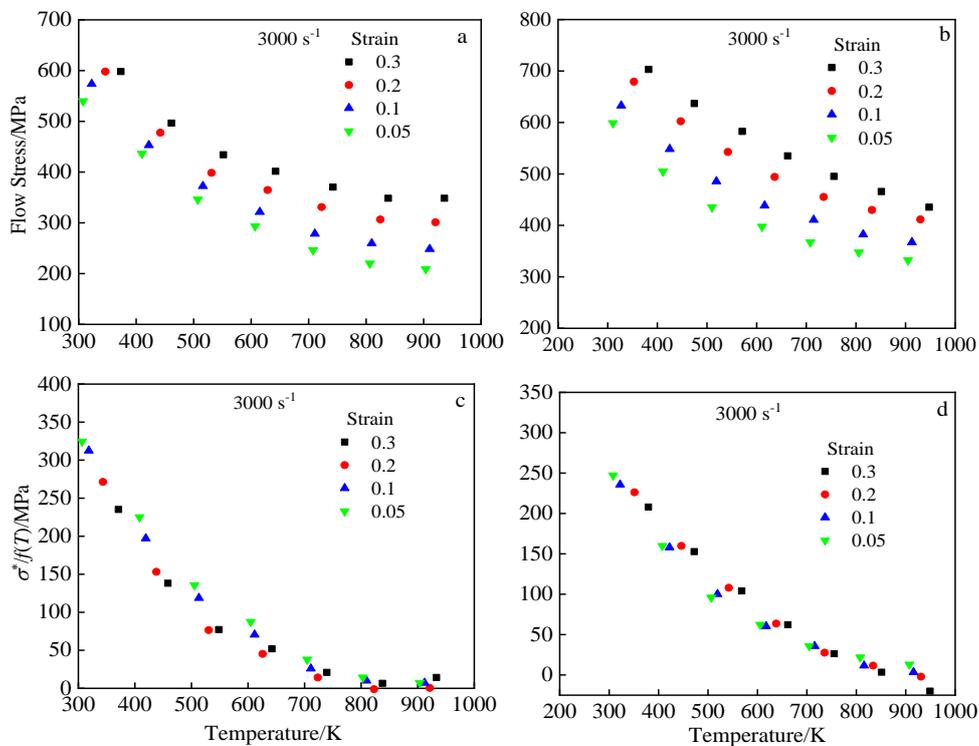


图 3 纯 Ta 与 Ta-2.5W 合金在不同环境中的拉伸力学性能

Fig.3 Tensile mechanical properties of pure Ta (a, c) and Ta-2.5 W (b, d) alloys under different conditions^[17]

表 4 Ta 及 Ta-W 合金力学性能

Table 4 Mechanical properties of Ta and Ta-W alloy^[18]

Alloy	Hardness, HV/×9.8 MPa	Bending strength/MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	K_{IC} /MPa·m ^{1/2}
Ta	281.9	406.5	373.60	425.30	-
Ta-2.5W	290.1	996.4	624.90	647.80	26.3
Ta-5W	290.7	879.3	737.21	749.22	21.8
Ta-7.5W	319.0	869.0	644.55	648.42	16.3

此外, W 的加入对位错的交滑移能力有重要影响, 具体表现为与 Ta-10W 相比, 在 Ta-2.5W 合金中可以看到更多的位错环、已激活的滑移系统以及尺寸更大的位错胞。因此, W 对 Ta 合金强化的基体机理是抑制位错的滑动, 从而提升合金的强度, 但同时也降低了合金的塑性变形能力。

由钽钨(Ta-W)合金体系可知, 提升 Ta-W 合金中 W 含量可提升 Ta-W 合金的高温力学性能。如 Smith^[22] 等人在真空环境中对不同加工条件下的高 W 含量 Ta-W 合金进行了高温拉伸, 相关数据列于表 5。研究表明, 在相同的工艺条件下高 W 含量 Ta-W 合金具有更加优异的高温力学性能。但 W 含量过高容易导致 W 元素的偏聚, 从而使合金室温力学性能较差。若能解决 W 元素偏聚问题, 无疑对扩大 Ta-W 合金的应用领域具有极大的意义。也有学者^[20]使用电子束熔炼→高温挤压→双向轧制→再结晶退火等工艺使高 W 含量 Ta-W 合金的组织分布更加均匀, 弱化脆性相对力学性能的影响, 使用该方法制备的合金的室温力学性能如表 5 所示, 由该结果可发现在室温条件下合金强度和硬度随 W 含量的增加线性增长, 而合金的延伸率随 W 含量的增加只出现了略微下降。说明, 通过工艺改进可以提升高 W 含量 Ta-W 合金的力学性能。通过以上研究可知, 高 W 含量 Ta-W 合金与常规 Ta-W 合金相比, 具有更加优异的高温力学

性能。同时结合新型的加工工艺, 也可有效地提升室温综合力学性能, 但该工艺流程较长, 造价高昂, 大规模推广应用存在难度。

3.2 晶粒细化强化

上文中提到的合金化主要是通过基体材料中添加异质元素引起固溶强化以及第二相强化增强材料的力学性能。其基本原理是通过晶格畸变应力场与第二相颗粒的钉扎作用阻碍位错移动, 从而提升材料的强度。但是, 晶格畸变与第二相颗粒会降低可移动位错的数量, 势必削弱材料的塑性变形能力。而在众多材料强化方法中, 细晶强化是目前唯一可同时提升材料强度与塑性的强化方式。如, Aniskin^[69]等人通过冷锻技术制备了晶粒尺寸为 1~2 μm 的 Ta 金属组织, 研究了 Ta 在静、动、冲击波载荷下的力学性能, 并发现细晶 Ta 与粗晶 Ta 相比, 在静、动载荷下常规屈服强度提高 20%~30%; 在 17 GPa 的冲击载荷下, 细晶 Ta 的临界断裂应力增加 15%~20%。Zhang^[70]等人采用表面摩擦处理的方法在纯 Ta 板的最表层制备了 7 nm 的非晶纳米晶组织, 且在 20 nm 以下的纳米晶粒中观察到了形变孪晶, 有效提升材料在变形中的硬化能力以及延伸率。

虽然在室温条件下, 与传统粗晶材料相比, 纳米材料的力学性能更加优异, 但在高温条件下, 晶界处具有较高的自由能, 纳米材料在高温服役过程中晶粒容易发生长大, 导致其高温力学性能不稳定^[71]。因此, 抑制晶粒在高温环境中长大, 无疑是提升难熔金属材料综合力学性能非常有效的手段。

3.3 陶瓷相强化

晶粒的长大方式主要是通过晶界附近的原子迁移实现晶界移动从而实现晶粒长大, 所以只要阻碍高温服役环境下晶界的移动即可抑制晶粒的长大, 提升材料的高温服役性能。通过在合金组织中形成沉淀相或促进亚结构和位错的生成是减缓晶粒长大的有效措施^[43]。该

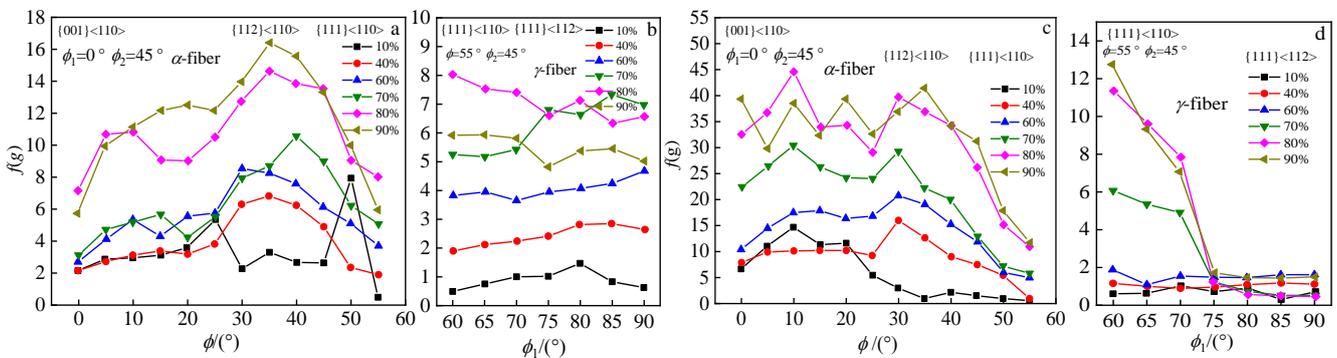


图 4 不同冷轧压下量的合金中 α-织构与 γ-织构取向强度

Fig.4 Orientation intensities along α-fiber (a, c) and γ-fiber (b, d) of Ta-2.5W (a, b) and Ta-10W (c, d) alloys under different cold rolling reductions

表 5 高温下 Ta-W 合金力学性能

Table 5 Mechanical properties of tantalum alloy at high temperature

Alloy	Temperature/ K	UTS/MPa	Elongation/ %	Reference
Ta-10W forged bar	2927	13.24	-	[22]
	2777	17.03	-	
	2685	22.27	-	
	2677	22.27	-	
	RT	1006.63	20	
Ta-15W forged bar	2927	14.07	-	
	2793	25.65	-	
	2793	24.82	-	
	2693	27.92	-	
Ta-10W sheet- 0.060 in thick	870	561.23	6-10	
	873	521.93	6-10	
	980	499.18	6-10	
As-rolled-90% reduction amount	980	521.93	6-10	
	1098	407.48	6-10	
	1102	421.27	6-10	
Ta-10W	296	570-580	43.0	
Ta-12W	296	630-650	40.0	
Ta-13W	296	660-670	39.0	
Ta-15W	296	720-740	37.5	

措施的基本原理是通过第二相颗粒钉扎晶界或在材料制备过程加入的纳米级陶瓷颗粒抑制晶粒的长大,从而有效提升材料的高温服役性能^[72]。所以,合理调控材料的化学组成,相结构和微观组织可有效扩大难熔合金的应用领域。

基于以上理论,为进一步增加钽合金在室温-高温的综合服役性能,近年来一些学者也开发了新的工艺,且取得了良好的实验效果。如 Sopata^[43]等人以 Nb、W、Mo 为合金元素,以 TaC、ZrO₂、Y₂O₃ 为陶瓷增强相,通过机械合金化-热压脉冲等离子烧结技术制备了纳米晶钽基合金材料,并在氧和氮气气氛条件下用热重分析仪进行了测试,发现与相同工艺条件下的 Ta-5W 合金相比,纳米晶钽基合金具有更好的抗氧化性以及热稳定性。Browning^[19]等人使用等离子烧结技术制备了组织致密的 Ta-10W 与 Ta-10W-1.5TiC 合金,并对几种合金的室温与高温性能进行了研究,发现 Ta-10W-1.5TiC 与 Ta-10W 相比硬度分别提升了 43%;而且在高于 1900 °C 的超高温环境中, Ta-10W-1.5TiC 合金表现出良好的塑性变形能力和极限抗拉强度。因此,晶粒细化与第二相颗粒强化相结合的综合强化方案,是提升难熔合金高温综合力学性能的有效途径。

4 钽及钽合金表面抗氧化涂层研究进展

难熔金属材料在高温服役条件下有优异的力学性能,但在中高温服役环境中,钽及其合金材料极易氧化,限制了合金在潜在应用领域的发展^[43]。在超过 400 °C 的高温服役环境中, O 通过扩散进入 Ta 合金组

织中并在晶界处形成氧化物,可导致材料发生高温脆性,严重影响零部件的服役安全;而且形成的氧化物膜疏松多孔,并不能阻止氧气继续向合金内部渗透,并且随着高温持续增加,氧化会逐渐加剧^[73]。在实际的工程应用中,某些钽基合金零部件的工作温度高达 1400 °C,甚至需在 1800 °C 及以上温度下短期使用,而且有些零部件还需承受热冲击^[2]。因此,非常有必要提高钽合金的高温抗氧化以及热冲击性能。

在 Ta 及 Ta 合金中添加合金元素或陶瓷颗粒可明显提升合金的高温抗氧化性^[43],但同时会对合金的力学性能产生显著的影响^[66]。而在合金表面制备高温防护涂层既可以提升材料的高温服役性能,又可保证零部件的力学性能。鉴于此,国内外学者对钽及其合金表面高温防护涂层的制备工艺与防护机理进行了广泛的研究^[11, 74-76]。目前难熔金属高温防护涂层制备方法主要有:粉末包渗法^[77-78]、热喷涂法^[11, 27, 41, 79]、烧结法^[80]、气相沉积法^[39, 75]、磁控溅射法及电弧离子镀膜法^[75, 81]等。涂层材料的种类主要有合金涂层^[82-83]、铝化物涂层^[78]、硅化物涂层^[2, 80, 84]、贵金属涂层^[75]、复合涂层^[2, 84]等,下文基于目前研究较为广泛的几种高温涂层制备技术进行概述。

4.1 粉末包渗法

粉末包渗法是一种原位自生成 (in situ self-generated) 化学气相沉积技术,具有工艺简单,渗层与基体粘附性好,耐蚀能力强等优点。使用该技术在难熔合金表面制备高温防护涂层时,通常以 Al₂O₃ 颗粒为惰性填充物, Al、Si 为沉积元素源,所制备得到的渗层主要由铝化物及硅化物组成。Cheng^[85]等人使用该技术制备了 NbSi₂ 涂层,并在 1100 °C 的环境气氛下研究了该涂层的抗氧化性能,在氧化过程中,涂层表面形成的玻璃态 SiO₂ 层可显著提高涂层与合金基体的抗氧化性。Chai^[78]等人使用同样的技术在 Nb-Ti-Al 合金表面制备了铝化物与硅化物复合渗层。渗层在高温环境下能够适应热机械应力,与基体合金具有的良好粘附性,并且在 1000 °C 的高温环境下暴露 650 h 后,质量的变化量小于 1.5 mg/cm²。但是粉末包渗法存在渗层制备效率低,零部件尺寸受渗粉箱限制,高温长周期的渗粉过程中基体金属组织容易发生变化,导致材料强度降低等缺点,因此该技术在高端领域的应用有限。

4.2 热喷涂技术

与粉末包渗法相比,热喷涂技术对基体材料的热影响较小,且零部件尺寸不受涂层制备工艺限制,在高性能涂层制备领域具有广泛的应用。Han^[86]等人使用爆炸喷涂技术成功制备了组织致密的 Ta-10W 涂层,涂层与基体具有良好的结合强度。为进一步降低温度

对涂层性能的影响, Koivuluoto^[87]等人则使用冷喷涂技术制备了纯净致密的 Ta 涂层,通过组织表征和电化学试验研究得出涂层组织均匀致密,耐腐蚀性能较好。但是热喷涂技术在高性能难熔合金涂层制备领域存在以下挑战^[88]:(1)热喷涂涂层中存在的连通孔隙和分段裂纹会影响材料的综合性能,特别是材料的抗氧化以及抗腐蚀性能。(2)等离子喷涂技术中等离子体射流固有的不稳定性使粒子的温度/速度波动很大,涂层性能不稳定。(3)超音速火焰喷涂存在粉末易氧化、成本高等问题。(4)涂层-基体的结合强度严重依赖于基体的表面状态,而基体表面影响因素较多,如粗糙度、氧化物、油脂等,难以建立统一的表面状态评价体系。

4.3 磁控溅射法

磁控溅射法具有沉积速度快、薄膜均匀性好、纯度以及致密度高等优点,在高性能薄膜涂层制备领域有广泛的应用。如, Fritze^[89]等人使用磁控溅射技术制备了一种新型的 TaW-C 薄膜,经过退火处理后 TaW-C 薄膜硬度与陶瓷材料相当,可达 17 GPa,可能是陶瓷涂层的潜在替代品。但是磁控溅射法制备难熔金属涂层存在以下 3 个问题:(1)当涂层厚度大于 10 μm 后,涂层内部较大的残余应力会降低涂层与基体的结合强度^[90];(2)薄膜的制备效率较低,且薄膜组织主要为柱状晶,会对薄膜的耐腐蚀性能产生影响^[90];(3)高温服役环境下,杂质易富集到柱状晶晶界,恶化材料高温性能^[89]。

4.4 电弧离子镀技术

与磁控溅射相比,电弧离子镀技术可有效解决涂层与基体结合强度弱的问题,且电弧离子镀技术可镀材料范围广,绕镀能力强,镀层组织致密,质量较高,近年来在难熔合金涂层以及高温防护涂层制备领域得到了广泛应用。如 Peng^[90]等人使用电弧离子镀技术制备了 Ta-W 合金涂层,在 550~1050 $^{\circ}\text{C}$ 的真空环境中对涂层-基体进行 3 h 热处理,涂层与基体界面结合良好,具有良好的热稳定性;在空气中对涂层进行循环氧化和激光脉冲加热处理,涂层可有效保护基体,表现出良好的抗热冲击性能。Rödhammer 等人^[75]通过电弧离子镀膜技术在钽合金基体表面制备了 $\text{Si}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}$ 涂层,在高温循环氧化试验条件下(1300 $^{\circ}\text{C}$ /20 min/ 10^5 Pa)涂层的寿命可达 40 h。

但是通过上述高温防护涂层制备技术的涂层服役温度难以达到 1700 $^{\circ}\text{C}$ 。近年来出现的新型复合涂层制备技术在试验中取得了良好的效果,有效提升了高温防护涂层的服役温度范围。如中南大学 Cai 等人^[84]采用钼浆包覆(dip-coating with a molybdenum slurry)、真空烧结(vacuum sintering, VS)和卤化物活化充填

(halide-activated pack cementation, HAPC)复合方法在纯钽(Ta)基体表面制备的 $\text{MoSi}_2\text{-TaSi}_2$ 陶瓷涂层可在 1700 $^{\circ}\text{C}$ 的环境条件下服役 12 h 不失效,大幅度提高钽合金在极端高温条件下的服役寿命。Cai 等人^[2]在另一项研究中使用料浆反应烧结(slurry reaction sintering, SRS)技术在 Ta-10W 合金基体表面制备了 YSZ 改性 Si-Mo 防护涂层,成形后的涂层呈现出双层结构,与基体直接粘结的为 $\text{TaSi}_2\text{-WSi}_2$ 层,外层为 $\text{MoSi}_2\text{-ZrSi}_2\text{-SiO}_2$,该涂层防护的样品在 1800 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 10 h 后依然保持完整,而裸露的 Ta-10W 合金在相同的实验条件下 6 min 后合金表面即出现粉化现象,且在室温至 1800 $^{\circ}\text{C}$ 的循环加热条件下,该涂层成功经受了 200 多次热冲击。但是目前此类新型技术还停留在试验室研究阶段,更多的机制还需要探索,并没有应用到工程领域,所以目前非常有必要在难熔金属高温防护涂层领域深入研究,扩展难熔金属的应用领域。

5 结束语

Ta 及其合金具有优异的高温性能以及耐腐蚀性能,未来在极端高温以及冶金化工等领域会有很好的应用潜力。但是,随着我国高端装备、核工业以及现代工业的进一步发展,急需对钽合金的性能进行提升,需要在以下几个方向进行重点研发:

1) 面向服役环境,基于材料智能计算技术进行高性能合金设计与制备。

目前已经工业化应用的钽基合金牌号较少,要想拓展该材料的应用领域,需根据实际应用需求开发对应的合金。以往新合金的开发主要基于实验的方法,需要投入大量的人力与物力开发满足使用要求的合金体系。而目前随着材料计算方法的普及、人工智能与机器深度学习的高速发展,可对合金体系的设计进行科学高效的指导。但是该技术目前在钽合金材料开发领域应用较少,随着钽合金在工业领域应用的推广,材料智能计算技术将会在未来成为重点研究方向。

2) 增材制造过程中材料组织结构的精准控制。

在 20 世纪 60 年代, Ta 就因其优异耐高温性能以及生物相容性而成功的应用于航空航天与临床医学领域。但是因为其复杂的加工过程以及昂贵的造价并没有实现广泛的应用。不过随着工业技术的发展,近年来已有学者开展钽合金增材制造技术的研究。作为一种新型的材料成形技术,增材制造技术可制备复杂形状的零部件以及功能性生物医学植入物,显著降低生产成本。但是目前相关研究开展还较少,增材件的综合性能尚有待提升。

3) 钽合金表面新型耐超高温抗氧化涂层的研发与应用。

Ta 及 Ta 合金在高温服役环境中其较差的抗氧化能力严重限制了相关零部件的服役领域与寿命。但是随着现代国防科学技术的飞速发展,对下一代高温材料提出了更加苛刻的要求,而高温防氧化涂层对于提升 Ta 及 Ta 合金的高温服役性能非常重要。因此,非常有必要开展新型超高温抗氧化涂层的研制工作。

参考文献 References

- [1] Robin A, Rosa J L. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2000, 18(1): 13
- [2] Cai Z Y, Zhao X J, Zhang D X *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 143: 116
- [3] Wadsworth J, Nieh T G, Stephens J J. *International Materials Reviews*[J], 1988, 33(1): 131
- [4] Ipatova I, Wady P T, Shubeita S M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 495: 343
- [5] Hu Kongsheng(胡孔生), Xiao Xuan(肖璇), Dong Xianjuan(董显娟) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2014, 43(24): 19
- [6] Hu Zhongwu(胡忠武), Li Zhongkun(李中奎), Zhang Tingjie(张廷杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(10): 1009
- [7] Hu Zhongwu(胡忠武), Li Zhongkun(李中奎), Zhang Xiaoming(张小明). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2004, 23(7): 8
- [8] Li Y, Liang X Y, Yu Y F *et al. Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers*[J], 2022, 1(1): 100 019
- [9] Hu Dechang(胡德昌), Hu Bin(胡滨). *Aerospace Technology*(航空技术)[J], 1996(3): 34
- [10] Jin Peng(金鹏). *Microstructure and Properties of Tantalum-Tungsten Alloy Foil Materials*(钽钨合金箔材组织结构及性能的研究)[D]. Changsha: Central South University, 2009
- [11] Cai Zhenyang(蔡圳阳), Shen Hongtai(沈鸿泰), Liu Sainan(刘赛男) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(9): 1991
- [12] Zheng Xin(郑欣), Bai Run(白润), Wang Donghui(王东辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1871
- [13] Gan Mengdi(干梦迪), Zhong Xiaoyu(钟晓宇), Feng Jing(冯晶). *Journal of Kunming University of Science and Technology*(昆明理工大学学报)[J], 2021, 46(6): 24
- [14] Dong Di(董帝), Wang Chengyang(王承阳). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2017, 35(4): 304
- [15] Li Z, Chen Y B, Wei S Z *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 832: 142 483
- [16] Lv Y N, Hu K G, Huang Z *et al. Solid State Communications*[J], 2020, 306: 113 767
- [17] Nemat-Nasser S, Kapoor R. *International Journal of Plasticity*[J], 2001, 17(10): 1351
- [18] Yan Jun(严骏). *Fabrication, Microstructure and Properties of Tantalum Tungsten Alloy*(钽钨合金的制备及组织性能研究)[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018
- [19] Browning P N, Alagic S, Carroll B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 680: 141
- [20] Zhang Tingjie(张廷杰), Zhang Deyao(张德尧), Ding Xu(丁旭). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1996, 25(4): 7
- [21] Duan X Y, Huang Y F, Liu W Y *et al. Materials Characterization*[J], 2022, 188: 111 823
- [22] Smith H R, Hum J Y K, Donlevy A *et al. Journal of the Less Common Metals*[J], 1960, 2(2): 69
- [23] Li Hao(李浩), Wang Song(王松), Yu Yiping(余艺平) *et al. China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2020, 56(11): 10
- [24] Carpenter R W, Liu C T, Mardon P G. *Metallurgical Transactions*[J], 1971, 2(1): 125
- [25] Krug M P, Oden L L, Romans P A. *Metallurgical Transactions A*[J], 1975, 6(5): 997
- [26] Dickinson C D, Nicholas M G, Pranatis A L *et al. JOM*[J], 1963, 15(10): 787
- [27] Marnoch K. *JOM*[J], 1965, 17(11): 1225
- [28] Sharkeev Y, Komarova E, Sedelnikova M *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(1): 125
- [29] Miao J L, Liu J, Wang H F *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(10): 2053
- [30] Singh B, Singh G, Sidhu B S. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2018, 27(8): 1401
- [31] Coury F G, Kaufman M, Clarke A J. *Acta Materialia*[J], 2019, 175: 66
- [32] Senkov O N, Woodward C F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 529: 311
- [33] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [34] Zou Y, Maiti S, Steurer W *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 65: 85
- [35] Sheikh S, Shafeie S, Hu Q *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2016, 120: 164 902
- [36] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [37] Li Z Z, Zhao S T, Ritchie R O *et al. Progress in Materials*

- Science*[J], 2019, 102: 296
- [38] Jiang H, Han K M, Qiao D X *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 43
- [39] Wang Y L, Xiong X, Li G D *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 66: 177
- [40] Monteynard A D, Luo H, Chehimi M *et al. Coatings*[J], 2020, 10(3): 1 0030 212
- [41] Tan Z Y, Zhu W, Yang L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126 405
- [42] Cardonne S M, Kumar P, Michaluk C A *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1995, 13(4): 187
- [43] Sopata M, Sadej M, Jakubowicz J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 788: 476
- [44] He J Z, Qiao Y T, Wang R X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 891: 161 963
- [35] Ye Fangwei(叶方伟). *Materials Review*(材料导报)[J], 1997(2): 27
- [46] Ou P H, Zhang T M, Wang J Y *et al. J Mater Sci Mater Med*[J], 2022, 33(6): 47
- [47] Li J X, Chen Y H, Li Y Q *et al. Powder Metallurgy*[J], 2019, 62(5): 322
- [48] Wang Hui(王 晖), Li Yanchao(李延超), Zhang Xin(张 新) *et al. Nonferrous Metal Materials and Engineering*(有色金属材料与工程)[J], 2019, 40(2): 21
- [49] Balaji T, Govindaiah R, Sharma M K *et al. Materials Letters*[J], 2002, 56(4): 560
- [50] Fernandez-Zelaia P, Kirka M M, Rossy A M *et al. Acta Materialia*[J], 2021, 216: 117 133
- [51] Marinelli G, Martina F, Ganguly S *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 83: 104 974
- [52] Zhang P Y, Zhou X, Cheng X *et al. Additive Manufacturing*[J], 2020, 32: 101 026
- [53] Hong C, Gu D D, Dai D H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 635: 118
- [54] Zhang D, Qiu D, Gibson M A *et al. Nature*[J], 2019, 576(7785): 91
- [55] Chen Guoqing(陈国庆), Shu Xi(树 西), Zhang Binggang(张秉刚) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2018(8): 39
- [56] Melia M A, Whetten S R, Puckett R *et al. Applied Materials Today*[J], 2020, 19: 100 560
- [57] Zhou L B, Yuan T C, Li R D *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 707: 443
- [58] Balla V K, Banerjee S, Bose S *et al. Acta Biomater*[J], 2010, 6(6): 2329
- [59] Thijs L, Sistiaga M L M, Wauthle R *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(12): 4657
- [60] Michaluk C A. *US Patent*, 7485198[P]. 2009
- [61] Puhr-Westerheide J, Ellsner G. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1970, 20(4): 371
- [62] Celebi A, Gulizia S, Doblin C *et al. Russian Journal of Non-Ferrous Metals*[J], 2020, 61(3): 346
- [63] Dorow-Gerspach D, Kirchner A, Loewenhoff T *et al. Nuclear Materials and Energy*[J], 2021, 28: 101 046
- [64] Wei Shuimiao(魏水淼), Ma Pan(马 盼), Ji Pengcheng(季鹏程) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2021(10): 1
- [65] GB/T 38975-2020[S]. 2020
- [66] Wang S, Wu Z H, Xie M Y *et al. Materials Characterization*[J], 2020, 159: 110 067
- [67] Wang S, Wu Z H, Chen C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 726: 259
- [68] Wang S, Niu L, Chen C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 699: 57
- [69] Aniskin M V, Ignatova O N, Kaganova II *et al. Physical Mesomechanics*[J], 2011, 14(1-2): 79
- [70] Zhang Y S, Zhang L C, Niu H Z *et al. Materials Letters*[J], 2014, 127: 4
- [71] Chookajorn T, Murdoch H A, Schuh C A. *Science*[J], 2012, 337(6097): 951
- [72] Asgharzadeh H, McQueen H J. *Materials Science and Technology*[J], 2015, 31(9): 1016
- [73] Bischof M, Mayer S, Leitner H *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2006, 24(6): 437
- [74] Majumdar S, Sengupta P, Kale G B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(12): 3713
- [75] Rödhammer P, Knabl W, Semprimoschnig C *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1993, 12(5): 283
- [76] Wang Xin(汪 欣), Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红) *et al. Equipment Environmental Engineering*(装备环境工程)[J], 2016, 13(3): 1
- [77] Ferrari A, Lysogorskiy Y, Drautz R. *Physical Review Materials*[J], 2021, 5: 063 606
- [78] Chaia N, Cury P L, Rodrigues G *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 389: 125 675
- [79] Wen Q L, Zhou W C, Su J B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 666: 359

- [80] Yan Ji H, Wang Y, Liu L F *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2014, 320: 791
- [81] Zhao X P, Li H, Li J L *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126 412
- [82] Lawthers D D, Sama L. *Plant Journal*[J], 1969, 14(5): 535
- [83] Zhang S N, Jia L N, Guo Y L *et al.* *Rare Metals*[J], 2017, 40(3): 607
- [84] Cai Z Y, Zhang D X, Chen X X *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(7): 2277
- [85] Cheng J C, Yi S, Park J S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 103
- [86] Han F, Zhu L, Liu Z H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 374: 44
- [87] Koivuluoto H, N äkki J, Vuoristo P. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2008, 18(1): 75
- [88] Mohanty P S. *Surface Engineering*[J], 2005, 21: 1
- [89] Fritze S, Hans M, Riekehr L *et al.* *Materials & Design*[J], 2020, 196: 109 070
- [90] Peng X M, Xia C Q, Zhou L *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 349: 622

Research Status and Prospect of Tantalum and Tantalum-Based Alloy

Li Xu^{1,2}, Zhang Zhibin¹, He Pengfei¹, Sun Chuan¹, Jiang Bin², Liang Xiubing¹

(1. Defense Innovation Institute, Academy of Military Sciences, Beijing 100071, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Ta and Ta alloys have been used in high-tech fields such as aerospace, metallurgical chemical industry and nuclear industry due to their excellent chemical stability, high temperature mechanical properties, corrosion resistance and processing and forming ability. In view of the huge application potential of Ta and its alloys, scholars have carried out extensive research on them, and have achieved rich research results. According to the existing research results, the material system types and application fields of Ta alloys, the existing alloy preparation methods and their advantages and disadvantages, the mechanical properties of the main alloy systems and their influencing factors, the high temperature protective coating system and its preparation methods were summarized. Finally, the future research directions were prospected according to the shortcomings of the current research.

Key words: Ta alloys; preparation methods; mechanical properties; high temperature protective coating

Corresponding author: Zhang Zhibin, Ph. D., Associate Research Fellow, Defense Innovation Institute, Academy of Military Sciences, Beijing 100071, P. R. China, E-mail: eacbia@163.com