

特约专栏

Nb-Si 基超高温合金制备技术及抗氧化硅化物渗层

郭喜平

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: Nb-Si 基超高温合金具有高熔点、适中的密度、良好的高低温力学性能等特征, 有潜力应用于 1 200 ~ 1 450 °C 高温, 但其抗氧化性能较差。综述了该合金的成分特点、制备方法、特别是其抗氧化硅化物渗层的制备方法、组织特点及其氧化行为。重点介绍了该合金的整体定向凝固方法及其组织特点。开发了 Al, Y, Cr, B, Ce, Zr, Ge 等单元以及多元联合改性的 NbSi₂ 基硅化物涂层体系, 其中多种涂层体系经 1 250 ~ 1 350 °C 恒温氧化 100 ~ 200 h 或 1 250 °C ~ 室温循环氧化 100 次后仍对基体合金具有优异的保护能力。其中最具有代表性的是采用 Si-Al-Y₂O₃ 包埋共渗在 Nb-Si 基超高温合金表面制备的 Y, Al 二元联合改性硅化物渗层。Al 对渗层氧化行为的改性体现于对氧化膜组织结构的影响, 即合适的 Al 含量可促使在渗层 (Nb, X)Si₂ 外层的表面优先生成 SiO₂, 从而形成以 SiO₂ · Al₂O₃ 为主的致密氧化膜。

关键词: Nb-Si 基超高温合金; 合金化; 制备技术; 抗氧化渗层; 改性硅化物; 包埋共渗; Al; 定向凝固

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 3962 (2015)02 - 0120 - 06

Preparation Technologies and Modified Silicide Oxidation-Resistant Coatings of Nb-Si Based Ultrahigh Temperature Alloy

GUO Xiping

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Nb-Si based ultrahigh temperature alloys possess higher melting points, relatively lower densities and attractive high temperature strength, and therefore, they have been expected to be employed in the temperature range of 1 200 ~ 1 450 °C. However, their oxidation resistant performance has not been good enough for the actual application in oxidizing environments. In this paper, the composition, preparation technologies and the silicide oxidation-resistant coatings of the alloys have been introduced. It mainly introduces the whole directional solidification method and structure characteristics of the alloy. Many NbSi₂-type oxidation-resistant coatings modified with single or multi-elements including Al, Y, Cr, B, Ce, Zr and Ge have been developed for the alloys, and some of them exhibit excellent protection performance for the alloys and can endure isothermal oxidation at 1 250 ~ 1 350 °C for more than 200 h or cyclic oxidation at 1 250 °C ~ room temperature for more than 100 cycles. The addition of Al in the coatings has a significant effect on the structure of the scales formed on the coatings upon oxidation. The existence of a suitable content of Al in the coatings could promote the formation of SiO₂ preferentially on the surface of the (Nb, X)Si₂ outer layer of the coatings, and thus forming a dense and compact scale mainly consisting of SiO₂ · Al₂O₃.

Key words: Nb-Si based ultrahigh temperature alloy; alloying effect; preparation technologies; oxidation-resistant coating; modified silicide coating; directional solidification; Al; pack cementation

1 前言

随着航空航天技术的不断发展, 要求发动机材料特别是叶片材料必须能够承受更高温度, 并具有良好的室

温和高温力学性能, 以使发动机获得更大推重比和更高的工作效率。目前国内外广泛用作涡轮发动机叶片材料的镍基高温合金的工作温度已达到 1 150 °C, 接近其熔点的 85%^[1-3], 进一步提高其使用温度十分困难, 因此研发能够在更高温度下使用的新材料, 从而提高涡轮发动机进口温度, 进而提高飞机发动机性能就成为材料研究工作的热点。

在有潜力用于 1 200 °C 以上高温条件的 Nb, Ta, Mo, W 和 Re 等难熔金属基高温合金中, Nb 合金特别是 Nb-Si 基超高温合金由于具有密度低、高温强度高特

收稿日期: 2014 - 07 - 10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (510717124, 51371145, 51431003, U1435201)

作者简介: 郭喜平, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师, Email: xpguo@nwpu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.02.03

点^[4-7],被认为是一种有希望代替镍基高温合金在更高温度下使用的高温结构材料^[8]。该类材料可通过高韧性的铌基固溶体(Nb Solid Solution, Nbss)进行室温增韧,通过金属间化合物相,如(Nb, X)₃Si₃和(Nb, X)₃Si等进行高温增强^[9](X代表Ti, Hf和Cr等元素)。

2 Nb-Si 基超高温合金制备技术

2.1 Nb-Si 基超高温合金的合金化

Nb-Si 基超高温合金经历了从二元到三元、四元甚至更多元的发展过程。添加的合金化元素包括Ti, Hf, Sn, Al, Cr, Ta, Mo, W, Fe, V, Zr, B和Y等^[10-23]。添加Ti可以提高合金的断裂韧性、延展性及高温抗氧化性能,但较高的Ti含量会降低合金的熔点,促进Ti₃Si₃相的形成,降低其高温抗蠕变性能^[10-12]。添加Hf可以促进 γ Nb₅Si₃(D8₈型)的形成,可提高合金的高温强度和室温断裂韧性,并改善其高温抗氧化性能^[13-14]。添加Al和Cr可抑制(Nb, X)₃Si相的形成,提高合金的高温抗氧化性能,但对韧性不利^[15-18]。添加Mo和W可以稳定 β Nb₅Si₃相(D8_m型),并可通过固溶强化作用使合金的强度增加,但Mo不利于合金的高温抗氧化性能^[19]。添加Sn可促进Cr₂Nb Laves相的形成,改善合金的抗氧化性能^[20]。添加V可以通过增加c/a的比值而稳定 α Nb₅Si₃相(D8₁型),并可增加合金的屈服强度^[21]。添加B可以细化晶粒和稳定 α Nb₅Si₃相,并在一定程度上改善合金的断裂韧性,但添加B是否能提高合金的高温抗氧化性能,还有待于进一步的研究^[22-23]。

迄今为止,对合金化作用的研究还主要集中在三元及四元等简单体系中,针对合金化元素的含量特别是它们之间的交互作用对Nb-Si基超高温合金组织和性能的影响研究还比较少。另外,合金化元素在改善该合金抗氧化性能的同时,通常会对其力学性能产生不利影响。因此,为了提高该合金的综合性能(耐温能力、高温强度、室温断裂韧性、延展性、高温持久寿命、蠕变性能及抗氧化性能等),系统地研究合金化元素及其含量对Nb-Si基超高温合金组织和性能的影响非常重要。

2.2 Nb-Si 基超高温合金的制备技术

目前Nb-Si基超高温合金的制备方法有电弧熔炼^[24-25]、感应凝壳熔炼^[26]、粉末冶金^[27]和定向凝固^[28-32]等,其中定向凝固技术能够消除横向晶界,从而可以显著提高合金的单向性能^[31]。与粉末冶金及真空电弧熔炼技术相比,采用定向凝固技术制备的合金组织更加规则,综合力学性能更加优越^[33-34]。Bewlay等人^[28]和Sekido等人^[31]的研究表明,定向凝固可同时提高Nb-Si基超高温合金的室温断裂韧性和高温力学性能,因此,定向凝固技术正逐渐成为制备Nb-Si基超高温合金的主要工艺手段。

定向凝固技术的发展经历了温度梯度很低的热剂法(EP法)、功率降低法(PD法)、快速凝固法(HRS法)和温度梯度较高的液态金属冷却法(LMC)、流态床冷却法(FBQ法)和区域熔化法(Zone Melting)等。对于高熔点和含有较多活泼元素的Nb-Si基超高温合金而言,其定向凝固技术主要有Czochralski法、光悬浮区熔法和电子束区熔法等,但是这些方法均存在温度梯度低和具有集肤效应等问题。西北工业大学难熔合金课题组针对Nb-Si基超高温合金等高熔点材料开发的有坩埚整体定向凝固技术,由于大幅度提高了合金的熔体温度(可达2 000℃以上)、轴向温度梯度以及避免了区熔定向凝固时固/液界面前沿熔体中的强烈对流和集肤效应,因而可制备定向生长效果明显和力学性能优良的试件^[30,34]。但是定向凝固用坩埚的选取则是该方法一个较难解决的问题。

2.3 Nb-Si 基超高温合金的有坩埚整体定向凝固技术

有坩埚整体定向凝固技术是将合金试棒装入坩埚中,加热到合金熔点以上温度,经过一段时间保温,然后在抽拉杆的牵引下,一起由高温区拉入Ga-In-Sn液态金属冷却液中,从而实现合金定向生长的一种凝固方法。

相比于Nb-Si基超高温合金的其它几种常见定向凝固技术,有坩埚整体定向凝固技术具有以下几方面的优点:①冷阱或液态金属冷却结晶器的采用提高了定向凝固时的轴向温度梯度;②定向凝固过程中,由于合金液处在耐高温惰性坩埚中,因而可以被加热到更高的温度,如超过2 000℃,因此定向凝固时熔体可获得200~300℃的过热度;③有坩埚整体定向凝固过程中坩埚的使用可以有效避免“集肤效应”以及固/液界面前沿液相中的强烈对流,因而同其它无坩埚定向凝固技术相比,可以获得定向效果更为明显的组织^[30,34];④由于有坩埚的保护,整体定向凝固时可以大幅度提高定向凝固抽拉速率而不必担心无坩埚区熔时经常出现的熔区塌陷等问题;⑤采用有坩埚整体定向凝固技术可以实现超高温合金的变截面整体定向凝固,可一次性直接制备出形状复杂的高性能部件,如涡轮叶片等。

图1是相似成分的Nb-Si基超高温合金经电子束区熔定向凝固及有坩埚整体定向凝固后稳态区组织的对比图^[30,32,34]。图1a和b是合金经电子束区熔定向凝固的组织;图1c和d是合金的有坩埚整体定向凝固组织。可见,虽然合金成分相似,但采用不同方法及不同凝固速率进行定向凝固时,合金组织的差别明显。采用电子束区熔定向凝固时,合金组织由(Nb, Ti)ss树枝晶及(Nb, Ti)ss树枝晶之间的层片状或棒状共晶组成,共晶团特性不明显,且凝固速率为80 $\mu\text{m/s}$ 时组织的尺寸比凝固速率为40 $\mu\text{m/s}$ 时的小。采用有坩埚整体定向凝固后,组织中出现了明显的耦合生长的层片状共晶团,各个共晶团

之间交界明显,合金组织的定向生长效果明显。在有坩埚整体定向凝固时,30 $\mu\text{m/s}$ 凝固速率下的合金组织尺寸也比15 $\mu\text{m/s}$ 凝固速率下的细小。此外,与 Bewlay 等人^[28] 在水冷铜坩埚内采用 Czochralski 法进行定向凝固的组织相比,有坩埚整体定向凝固组织的定向效果也更明显。另外,合金组织组成及定向效果的差异除了与合金成分以及定向凝固速率有关外,还与不

同定向凝固方法下的温度梯度大小有关。与电子束区熔定向凝固及水冷铜坩埚内的 Czochralski 法定向凝固相比,有坩埚整体定向凝固时的合金熔体温度为 2 000 $^{\circ}\text{C}$,而结晶器内温度较低(不超过 700 $^{\circ}\text{C}$),因而其轴向温度梯度更高,并且避免了区熔定向凝固时固液界面前沿熔体中存在的对流和集肤效应,从而使合金的定向生长效果更加明显。

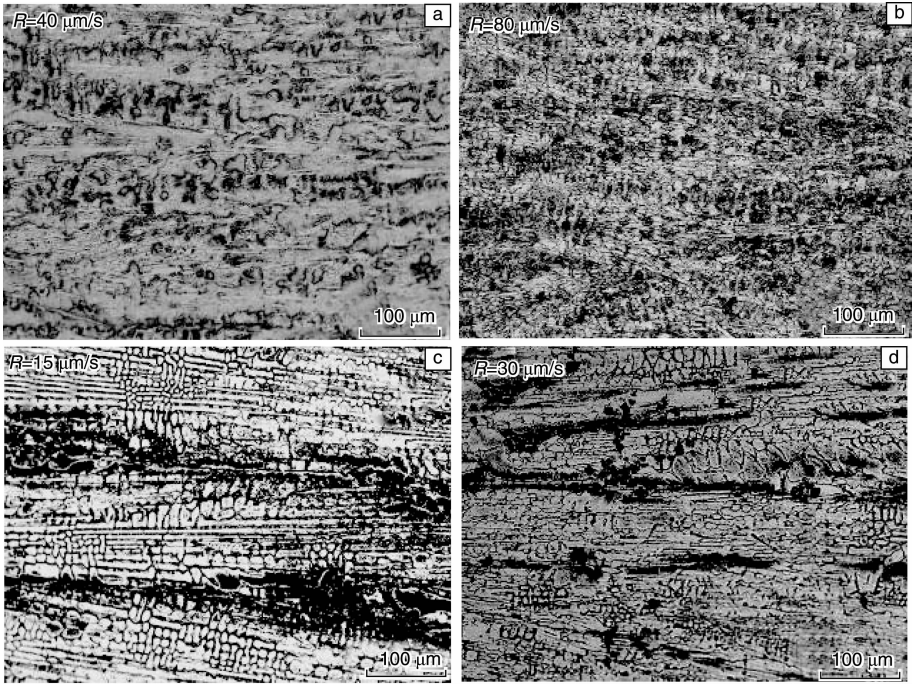


图 1 电子束区熔定向凝固及有坩埚整体定向凝固组织的对比^[30,32,34]

Fig. 1 Comparison of the directionally solidified microstructures by different processes^[30,32,34]: electron beam floating zone melting directional solidification (a, b), integrally directional solidification with the use of crucibles (c, d)

随着有坩埚整体定向凝固抽拉速率的提高,共晶胞的平均直径和共晶胞内层片间距均大幅度降低,如图 2 所示^[34]。当抽拉速率为 2.5 $\mu\text{m/s}$ 时,共晶胞的平均直径相比其它抽拉速率的要粗大很多,共晶胞中片状(Nb, X)₅Si₃短而粗,且不连续,其在共晶胞中所占的面积百分比也较低,与 Nbss 的耦合生长差,大多数(Nb, X)₅Si₃随机无规则地分布于 Nbss 基体上;共晶胞内层片间距大,明显高于其它抽拉速率下定向凝固试样中的数值。当抽拉速率提高到 5 $\mu\text{m/s}$ 时,共晶胞的平均直径较 $R = 2.5 \mu\text{m/s}$ 时的明显下降,共晶胞内 Nbss 和 (Nb, X)₅Si₃ 开始耦合生长,形成了规则生长的层片状共晶,这说明抽拉速率的提高明显促进了规则共晶组织的形成;共晶胞中(Nb, X)₅Si₃片明显细化,生长连续性较好,其在共晶胞中所占的面积百分比上升;共晶胞内部层片状硅化物的宽度以及层片间距也随着抽拉速率的提高而明显下降。当抽拉速率提高到 100 $\mu\text{m/s}$

时,定向凝固组织变得均匀而且规则,共晶胞平均直径仅为 57.35 μm 左右,约为抽拉速率 $R = 2.5 \mu\text{m/s}$

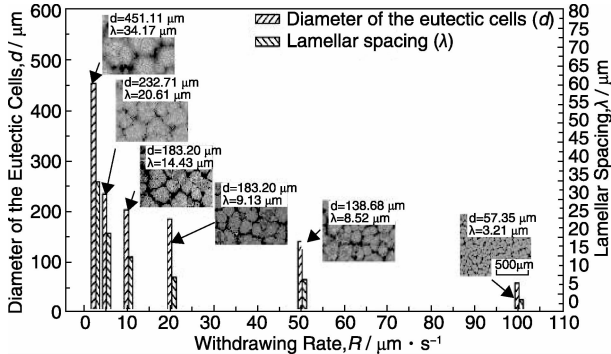


图 2 共晶胞平均直径(d)以及共晶胞内层片间距(λ)随抽拉速率(R)的变化规律^[34]

Fig. 2 Variation of the average diameter of the eutectic cells (d) and lamellar spacing (λ) with the withdrawing rates (R) during directional solidification^[34]

时定向凝固组织中的 $1/8$; 共晶胞内 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 片十分细小, 其在共晶组织中所占面积百分比接近 50% ; 共晶胞内层片间距达到了 $3.21\ \mu\text{m}$, 仅为抽拉速率 $R = 2.5\ \mu\text{m/s}$ 试样中的 9.4% 。

3 抗氧化硅化物渗层

目前 Nb-Si 基超高温合金的高温抗氧化性能仍显不足, 且很难通过合金化及制备工艺获得较大改善, 因此需要在其表面制备抗氧化涂层。此外, 与提高 Nb-Si 基超高温合金自身的抗氧化性能相比, 开发一种长寿命及耐更高温度的涂层可能更具有实用意义。

硅化物涂层是 Nb 基合金表面应用最广的高温抗氧化涂层体系, 目前国内外发展的硅化物涂层体系有 Ti-Cr-Si 系、Fe-Cr-Si 系、Mo-Si 系以及 Nb-Si 系等^[35-50]。虽然某些体系已成功应用于航空航天 Nb 合金的表面防护, 但却一直存在着制备工艺繁琐、涂层组织结构可控性差、缺陷多及抗氧化寿命短等问题。针对 Nb-Si 基超高温合金表面抗氧化涂层, 目前在国内仅有几家高校及科研院所开展研究, 研究对象主要以改性硅化物涂层为主^[41-50]。Chen 等^[41]利用先渗 Cr 再渗 Si 的两步法工艺在 Nb-Si 基超高温合金表面制备了由 NbSi_2 , CrSi_2 , Cr_2Nb 相组成的 Cr 改性 NbSi_2 涂层。Yao 等^[42]采用等离子喷涂技术在 Nb-Si 基合金表面制备了 Mo-Si-Al 涂层, 涂层由 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 及 $\text{Mo}_3(\text{Si}, \text{Al})_3$ 组成, 经 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 恒温氧化 $100\ \text{h}$ 后增重为 $8.24\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 。李阳等^[43]采用包埋共渗法在 Nb-Si 基合金表面制备了 Si-Cr-Y 共渗涂层, 研究表明, 使用 NH_4Cl 做催化剂, 在 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 下可以实现 Si-Cr-Y 的三元共渗, 涂层主要由 $\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Ti})$, $(\text{Nb}, \text{Ti})_5\text{Si}_3$ 和 Hf-Si_2 组成, Y 元素的添加起到了细化涂层的作用。Wang 等^[44]采用 Si-Ge 共渗法经 $1\ 300\ ^\circ\text{C}/10\ \text{h}$ 在 Nb-Si 基合金表面制备了 Ge 改性硅化物涂层, 经 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 恒温氧化 $100\ \text{h}$ 后的增重为 $5.42\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 。

西北工业大学近 10 年来一直在开展提高 Nb-Si 基合金高温抗氧化性能方面的研究, 除了通过多元合金化法开发了一系列具有包括可显著提高抗氧化性能在内的良好综合性能的新型 Nb-Si 基超高温合金体系以外, 对在这些合金上配套使用的硅化物涂层的研究也开展了大量工作, 开发了 Al, Y, Cr, B, Ce, Zr, Ge 等单元以及多元联合改性的 NbSi_2 基硅化物涂层体系^[45-50], 其中多种涂层体系经 $1\ 250 \sim 1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 恒温氧化 $100 \sim 200\ \text{h}$ 或 $1\ 250\ ^\circ\text{C} \sim$ 室温循环氧化 100 次后仍对基体合金具有优异的保护能力。其中最具有代表性的是采用 Si-Al-Y $_2\text{O}_3$ 包埋共渗在 Nb-Si 基超高温合金表面制备的 Y, Al 二元联合改性硅化物渗层, 图 3 给出了该渗层的典型横截面

BSE 照片^[49]。可见, 渗层具有多层复合结构, 由外到内依次为占渗层大部分的 $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$ 外层, $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_4$ 中间层及富 Al, Cr 内层。该渗层具有优异的高温抗氧化能力, 经 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 恒温氧化 $100\ \text{h}$ 后的增重仅为 $2.3\ \text{mg}/\text{cm}^2$, 经 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 恒温氧化 $200\ \text{h}$ 或 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 氧化 $100\ \text{h}$ 后的氧化膜仍致密完整地粘附在渗层试样上。

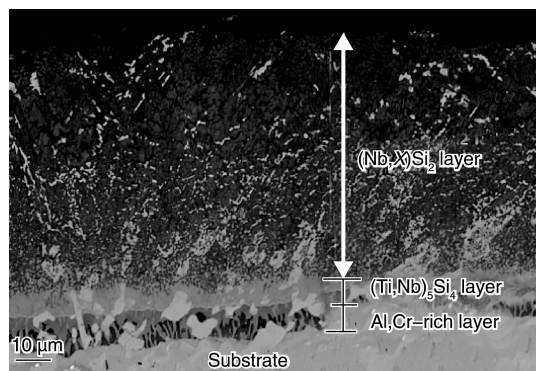


图3 Nb-Si 基超高温合金表面 Y, Al 改性硅化物渗层横截面 BSE 照片^[49]

Fig. 3 Cross-sectional BSE image of the Y and Al co-modified silicide coating on a Nb-Si based ultrahigh temperature alloy^[49]

渗剂中的 Al 粉含量决定了所制备渗层中的 Al 含量, 而后者对渗层的高温抗氧化能力有显著影响。图 4 为采用不同 Al 粉含量的渗剂所制备的 Y, Al 二元联合改性硅化物渗层试样经 $1\ 250\ ^\circ\text{C}/20\ \text{h}$ 氧化后的宏观形貌^[50]。可见, 渗剂中 Al 粉的添加量在一定范围时, 所制备的渗层经 $20\ \text{h}$ 氧化后, 表面氧化膜致密完整, 无剥落现象发生。此外, 研究还发现 Al 对渗层氧化行为的改性体现于对氧化膜组织结构的影响, 即合适的 Al 含量可促使在渗层 $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$ 外层表面优先生成 SiO_2 , 并形成以 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 为主的致密氧化膜。

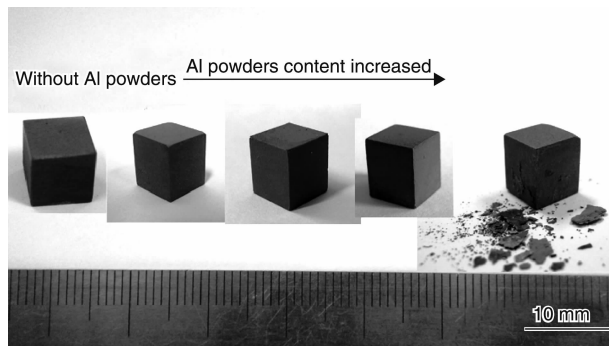


图4 采用不同 Al 粉含量的渗剂在 Nb-Si 基超高温合金表面制备的 Y, Al 改性硅化物渗层经 $1\ 250\ ^\circ\text{C}/20\ \text{h}$ 氧化后的宏观形貌^[50]

Fig. 4 Macrograph morphologies of the Y and Al co-modified silicide coatings on a Nb-Si based ultrahigh temperature alloy prepared with the packs containing different Al contents after oxidation at $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ for $20\ \text{h}$ in air^[50]

4 结 语

经过 Ti, Hf, Cr, Al 等元素多元合金化后的 Nb-Si 基超高温合金具有高熔点、较低密度以及优良的高低温力学性能, 有潜力应用在 1 200 ~ 1 450℃ 的超高温结构部件上, 但需要大力开展其成分优化、制备技术、抗氧化保护及强韧化机理等方面的研究。

Nb-Si 基超高温合金的有坩埚整体定向凝固组织由沿着试样轴向均匀交替挺直排列的初生 (Nb, X)₅Si₃ 棒及耦合生长的层片状 Nbss + (Nb, X)₅Si₃ 共晶胞组成, 整体定向凝固技术显著提高了合金的室温断裂韧性及高温拉伸持久性能。

另外, 采用一步包埋渗法可成功制备单独渗硅层、Y 改性硅化物渗层、Al-Y 改性硅化物渗层及其他多组元改性硅化物渗层, 其中 Al-Y 改性硅化物渗层具有优良的高温抗氧化性能。

参考文献 References

- [1] Zhang Yonggang (张永刚), Han Yafang (韩雅芳), Chen Guoliang (陈国良), *et al.* *Structural Intermetallics* (金属间化合物结构材料) [C]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001: 905 - 908.
- [2] Caron P, Khan T. Evolution of Ni-Based Superalloys for Single Crystal Gas Turbine Blade Applications[J]. *Aerospace Science and Technology*, 1999, 3(8): 513 - 523.
- [3] Hino T, Kobayashi T, Koizumi Y, *et al.* *Development of a New Single Crystal Superalloy for Industrial Gas Turbines* [C]. USA: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2000: 729 - 736.
- [4] Zhao J C, Westbrook J H. Ultrahigh Temperature Materials for Jet Engines[J]. *MRS Bulletin*, 2003, 28(9): 622 - 627.
- [5] Cornish L A, Fischer B, Volkl R. Development of Platinum-Group-Metal Superalloys for High-Temperature Use[J]. *MRS Bulletin*, 2003, 28 (9): 632 - 638.
- [6] Tiran R H. Refractory Metals Forum III: Niobium and Its Alloys [J]. *Advanced Materials and Processes*, 1992, 142(5): 34 - 39.
- [7] Bewlay B P, Jackson M R, Lipsitt H A. The Balance of Mechanical and Environmental Properties of a Multielement Niobium-Niobium Silicide-Based in Situ Composite[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, 27: 3 801 - 3 808.
- [8] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, *et al.* A Review of Very - High - Temperature Nb - Silicide - Based Composites[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34 (10): 2 043 - 2 052.
- [9] Ding Xu (丁 旭), Guo Xiping (郭喜平). 新型铌 - 硅基共晶自生复合材料的研究进展[J]. *Materials Review* (材料导报), 2003, 17(11): 60 - 62.
- [10] Geng J, Tsakiroopoulos P. The Effects of Ti and Mo Additions on

- the Microstructure of Nb-Silicide Based in Situ composites[J]. *Intermetallics*, 2006, 14: 227 - 235.
- [11] Vellios N, Tsakiroopoulos P. The Role of Fe and Ti Additions in the Microstructure of Nb-18Si-5Sn Silicide-Based Alloys[J]. *Intermetallics*, 2007, 15: 1 529 - 1 537.
 - [12] Chan K S, Davidson D Y. Improving the Fracture Toughness of Constituent Phases and Nb-Based in-Situ Composites by a Computational Alloy Design Approach[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34(9): 1 833 - 1 849.
 - [13] Geng J, Tsakiroopoulos P. A Study of the Effects of Hf and Sn Additions on the Microstructure of Nbss/Nb₅Si₃ Based in Situ Composites[J]. *Intermetallics*, 2007, 15: 69 - 76.
 - [14] Geng J, Tsakiroopoulos P, Shao G S. Oxidation of Nb-Si-Cr-Al in Situ Composites with Mo, Ti and Hf Additions[J]. *Materials science and Engineering A*, 2006, 441: 26 - 38.
 - [15] Zelenitsas K, Tsakiroopoulos P. Study of the Role of Al and Cr Additions in the Microstructure of Nb-Ti-Si in Situ Composites[J]. *Intermetallics*, 2005, 13: 1 079 - 1 095.
 - [16] Zelenitsas K, Tsakiroopoulos P. study of the Role of Ta and Cr Additions in the Microstructure of Nb-Ti-Si-Al in Situ Composites [J]. *Intermetallics*, 2006, 14: 639 - 659.
 - [17] Zelenitsas K, Tsakiroopoulos P. Effect of Al, Cr and Ta Additions on the Oxidation Behavior of Nb-Ti-Si in Situ Composites at 800 °C [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 417: 2 69 - 280.
 - [18] Chan K S, Davidson D L. Delineating Brittle-Phase Embrittlement and Ductile-Phase Toughening in Nb-Based In-Situ Composites [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32: 2 717 - 2 727.
 - [19] Ma C L, Li J G, Tan Y, *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of Nb/Nb₅Si₃ in Situ Composites in Nb-Mo-Si and Nb-W-Si Systems[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 386: 375 - 383.
 - [20] Vellios N, Tsakiroopoulos P. Study of the Role of Fe and Sn Additions in the Microstructure of Nb-24Ti-18Si-5Cr Silicide Based Alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18: 1 729 - 1 736.
 - [21] Kim W Y, Yeo I D, Ra T Y. Effects of V Addition on Microstructure and Mechanical Property in the Nb-Si Alloy System[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 364: 186 - 192.
 - [22] Thandorn T, Tsakiroopoulos P. Study of the Role of B Addition on the Microstructure of the Nb-24Ti-18Si-8B Alloy[J]. *Intermetallics*, 2010, 18: 1 033 - 1 038.
 - [23] Ma C L, Li J G, Tan Y, *et al.* Effect of B Addition on the Microstructures and Mechanical Properties of Nb-16Si-10Mo-15W Alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 384: 377 - 384.
 - [24] Qu S Y, Han Y F, Song L G. Microstructures and Properties of Refractory Niobium-Silicide-Based Composites[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 475 - 479 (PRICM - 5): 737 - 740.

- [25] Tian Y X, Guo J T, Liang Y C, *et al.* Effect of Ho Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf Alloys [J]. *International Journal of Material Research*, 2007, 98(6): 511–515.
- [26] Tewari R, Song H J, Chatterjee A, *et al.* Microstructural Characterization of Multicomponent Nb-Ti-Si-Cr-Al-X alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, 37(9): 2 669–2 682.
- [27] Fu Yongming(符永明), Liu Wei(刘伟), Zong Wei(宗伟), *et al.* 球磨时间和热压温度对粉末冶金 Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf-2Cr 合金显微组织和室温力学性能的影响[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2013, (2): 400–404.
- [28] Bewlay B P, Lipsitt H A, Jackson M R, *et al.* Solidification Processing of High Temperature Intermetallic Eutectic-Based Alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1995, 192/193(2): 534–543.
- [29] Kim Y W(金永元), Tadeu Cameito(大雕·卡内洛). *Niobium · High Temperature Applications*(铌·高温应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 70–83.
- [30] Yao Chengfang(姚成方), Guo Xiping(郭喜平), Guo Haisheng(郭海生). Nb-Ti-Si 基超高温合金的有坩埚整体定向凝固组织分析[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 2008, 44(5): 579–584.
- [31] Sekido N, Kimura Y, Miura S, *et al.* Fracture Toughness and High Temperature Strength of Unidirectionally Solidified Nb-Si Binary and Nb-Ti-Si Ternary Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 425(1–2): 223–229.
- [32] Guo Xiping(郭喜平), Gao Limei(高丽梅). 电子束区熔定向凝固 Nb-Ti-Si 基超高温合金的组织 and 性能[J]. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报), 2006, 26(3): 47–51.
- [33] Yang Y, Bewlay B P, Chang Y A. Liquid-Solid Phase Equilibria in Metal-Rich Nb-Ti-Hf-Si Alloys[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2007, 28(1): 107–114.
- [34] Guo H S, Guo X P. Microstructure Evolution and Room Temperature Fracture Toughness of an Integrally Directionally Solidified Nb-Ti-Si Based Ultrahigh Temperature Alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64: 637–640.
- [35] Zhai Jinkun(翟金坤), Ma Xiang(马祥), Bai Xinde(白新德), *et al.* C-103 钼合金上 Si-Cr-Ti 料浆熔烧涂层的改性研究[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报), 1994, 15(4): 499–506.
- [36] Wang Yu(王禹), Gao Jiaping(郜嘉平), Li Yunpeng(李云鹏), *et al.* 钼合金硅化物涂层的结构及高温抗氧化性能[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2000, 15(1): 143–149.
- [37] Brian V C. Growth and Oxidation Resistance of Boron-Modified and Germanium-Doped Silicide Diffusion Coatings Formed by the Halide-Activated Pack Cementation Method [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 76–77(1–3): 20–27.
- [38] Vilasi M, Francois M, Podor R. New Silicides for New Niobium Protective Coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 264(1–2): 244–251.
- [39] Vilasi M, Steinmetz J, Gaillard A B. Protective Coatings for Niobium Alloys[J]. *Journal of Advanced Materials*, 2000, 32(2): 53–57.
- [40] Majumdar S, Sengupta P, Kale G B. Development of Multilayer Oxidation Resistant Coatings on Niobium and Tantalum[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(12–13): 3 713–3 718.
- [41] Chen C, Zhou C G, Gong S K. Deposition of Cr-Modified Silicide Coatings on Nb-Si System Intermetallics[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(5–6): 805–809.
- [42] Yao D Z, Gong W Y, Zhou C G. Development and Oxidation Resistance of Air Plasma Sprayed Mo-Si-Al Coating on an Nbss/Nb₃Si₃ in Situ Composite[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52: 2 603–2 611.
- [43] Li Yang(李阳), Zhou Chungen(周春根). Nb-Si 基原位复合材料表面包埋渗制备 Si-Cr-Y 共渗涂层[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*(复合材料学报), 2012, 29(5): 99–105.
- [44] Wang W, Yuan B F, Hou C G. Formation and Oxidation Resistance of Germanium Modified Silicide Coating on Nb Based in Situ Composites[J]. *Corrosion Science*, 2014, 80: 164–168.
- [45] Tian X D, Guo X P. Structure and Oxidation Behavior of Si-Y Co-deposition Coatings on a Nb Silicide Based Ultrahigh Temperature Alloy Prepared by Pack Cementation Technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204(3): 313–318.
- [46] Qiao Y Q, Guo X P. Formation of Cr-modified Silicide Coatings on a Ti-Nb-Si Based Ultrahigh-Temperature Alloy by Pack Cementation Process[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256: 7 462–7 471.
- [47] Qi Tao(齐涛), Guo Xiping(郭喜平). 钼硅化物基超高温合金 Si–Y₂O₃ 共渗涂层的组织及高温抗氧化性能[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2009, 24(6): 1 219–1 225.
- [48] Li Xuan(李轩), Guo Xiping(郭喜平). 催化剂对 Nb-Ti-Si-Cr 基超高温合金表面 Si-Zr-Y 共渗层组织的影响[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 2012, 48(11): 1 394–1 402.
- [49] Zhang P, Guo X P. A Comparative Study of Two Kinds of Y and Al Modified Silicide Coatings on an Nb-Ti-Si Based Alloy Prepared by Pack Cementation Technique[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(12): 4 291–4 299.
- [50] Zhang P, Guo X P. Effect of Al Content on the Structure and Oxidation Resistance of Y and Al modified Silicide Coatings Prepared on Nb-Ti-Si Based Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2013, 71(12): 10–19.