

特约专栏

## 新型铌合金研究进展

郑欣, 白润, 蔡晓梅, 夏明星, 王锋, 刘辉, 王辉, 喻吉良

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 高强铌合金具有比重小、强度高、韧性好、易焊接等优点, 是制造高性能航空航天飞行器高温部件的重要材料, 研究者通过碳化物强化、高温固溶淬火、大变形挤压、时效和热机械处理等方法研制出系列高强铌合金。航空航天高温结构件减重是研究新型铌合金的一个重要方向, 选用密度为  $6 \sim 7.2 \text{ g/cm}^3$  的系列低密度铌合金, 无涂层可在  $700^\circ\text{C}$  以下工作, 加涂层可在  $1200^\circ\text{C}$  以下工作。铌硅复合材料有望成为在  $1350^\circ\text{C}$  以上工作的航空发动机叶片材料, 研究者通过前期研究筛选出多元 Nb-Si-Ti-Al-Cr-X 合金作为满足高温应用要求的新型铌合金的研究方向, 揭示了铸态显微结构、热处理和热变形(热压、挤压、锻造)条件和机械性能, 还研究了 Al, Mo, B 等合金元素对 Nb-Si-Cr 系合金抗氧化性能的影响。

**关键词:** 高强铌合金; 低密度铌合金; 铌硅复合材料; 高温强度

**中图分类号:** TG 146.4<sup>+</sup>16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)09-0586-08

## Progresses of New Niobium Alloys

ZHENG Xin, BAI Run, CAI Xiaomei, XIA Mingxing, WANG Feng,

LIU Hui, WANG Hui, YU Jiliang

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** High-strength niobium alloys providing low-density, high strength, very good ductility at room temperature, and good weldability, have been used for the high temperature parts of aero space aircraft which have high abilities. In order to improve the high-temperature strength and ductility at room temperature, the carbide strengthening, annealing and quenching at high temperature, high reduction of extrusion, aging, thermomechanical treatment have been used. In aerospace applications, weight savings have substantial benefit in system. A class of alloys with densities of  $6.2 \sim 8 \text{ g/cm}^3$  can be used uncoated in air to  $\sim 700^\circ\text{C}$ , and have sufficient oxidation resistance at  $1200^\circ\text{C}$  while coating failure is non-catastrophic. Niobium silicide-based in situ composites are hopeful for potential applications in turbine engines with service temperatures up to  $1350^\circ\text{C}$ . After a preliminary investigation, the multi-component Nb-Si-Ti-Al-Cr-X system has been selected with the aim of developing new alloys that have the potential to meet the required properties for high temperature applications. This paper reviews the microstructures of Nb-Si-Ti-Al-Cr-X alloy under as-cast, heated and hot deformed (high temperature compression, extrusion, forging) conditions and the mechanical properties. The effect of aluminum, molybdenum, and boron on the oxidation behavior of the Nb-Si-Cr alloy system has also been studied.

**Key words:** high-strength niobium alloy; low-density niobium alloy; Nb-silicides composite; high temperature strength

### 1 前言

铌与其它高温结构材料—钨、钼、镍、钢等相比, 具有熔点高、密度小、塑韧性和焊接性能好、比强度高突出的优点, 是更高温度使用的新型航空航天结构件的备选材料。铌合金按照强度和塑性的不同, 分为高、中、低强铌合金<sup>[1-3]</sup>; 国外中、低强铌合金在 1970 年

前后已研制成熟; 高强度铌合金的研究从 20 世纪 70 年代开始, 分为固溶强化为主和弥散强化为主两种, 国外(主要是前苏联和美国)对高强铌合金制备技术进行了深入研究<sup>[4-11]</sup>, 我国在该类材料的研究还属空白。低密度铌合金是先进航空航天发动机和小推力火箭发动机的重要候选材料之一。它们以铌金属为基体, 以 Ti 为主合金元素, 以 Al, V, Zr, Cr 等为副合金元素, 加入少量的 W, Mo, Hf 或 C 等, 由于合金密度小( $< 8 \text{ g/cm}^3$ )被称为低密度铌合金, 这类合金的高温强度与镍合金相当。我国在 2000 年以后开始研发密度为  $5.5 \sim 7 \text{ g/cm}^3$ 、可在  $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$  范围使用的低密度铌合金, 已研制出宽度  $> 500 \text{ mm}$  的板材<sup>[12-16]</sup>。20 世纪 80 年代,

收稿日期: 2014-07-10

第一作者及通讯作者: 郑欣, 女, 1968 年生, 教授, Email: mnmc@c-nin.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.09.07

为提高铌合金的抗氧化性能,开展了大量的研究工作,但始终未取得突破性进展;20世纪90年代前后,人们发现 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 和 $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 具有强度高、抗氧化性能好的突出优点,开始进行以钼基固溶体增韧的钼-硅复合材料和铌基固溶体增韧的铌-硅复合材料的基础研究,由于钼-硅复合材料的断裂韧性低,研究者逐渐将研究方向转到了铌-硅复合材料上。第5代航空发动机(推重比15~20)的涡轮要求材料本身的耐高温能力达到1250~1350℃,现用的镍基合金单晶已很难满足要求,铌-硅基复合材料成为研究热点。美国GE公司、日本国立材料研究所(NIMS)、德国宇航院等都把低密度的超高温难熔金属硅化物基高温合金作为第5代航空发动机叶片材料的主要备选材料。我国铌-硅系金属间化合物基超高温结构材料的研究主要集中在北京航空材料研究院、北京航空航天大学<sup>[17-19]</sup>、西北工业大学<sup>[20-21]</sup>、中国科学院金属研究所、哈尔滨工业大学、西北有色金属研究院等单位。近年来,在长期限制铌-硅系超高温材料发展的合金制备技术和超高温抗氧化技术方面取得了突破,初步实现了合金成分优化、组织控制、力学性能和抗氧化性能的匹配<sup>[22-23]</sup>。本文主要介绍了高强铌合金、低密度铌合金和铌硅复合材料的研究现状和进展。

## 2 高强铌合金的研究

### 2.1 固溶强化为主的高强铌合金

固溶强化为主的高强铌合金牌号有FS48、F-50、Series VAM、As-30、D-41、Su-31、B-99、B-88、Cb-1等,它们以大量添加W, Mo, Hf元素进行固溶强化为主,多数合金还添加了0.06%~0.12%的C进行沉淀强化。这类合金虽然高温强度很高,但由于大量添加W和Mo等,绝大多数合金的室温塑性较差(断后延伸率 $\leq 10\%$ )。这些合金通常采用电子束熔炼或真空自耗电弧熔炼方法制备合金铸锭,其中针片状的 $\text{Nb}_2\text{C}$ 第二相为密排六方结构,其分布具有一定的取向性(见图1),长度为20~70 μm,含量为1%~2%<sup>[24]</sup>(体积分数)。合金在高温固溶处理时,从单相组织中析出弥散的 $\text{Nb}_2\text{C}$ (或快速冷却时同时析出密排六方的 $\text{Nb}_3\text{C}_2$ ),尺寸为0.5~1 μm;采用高温挤压、锻造或轧制等方法将合金加工成型,采用时效或热机械处理(固溶→冷变形→时效)方法能够将 $\text{Nb}_2\text{C}$ 全部转变为 $(\text{Nb}, \text{Zr})\text{C}$ 或 $(\text{Nb}, \text{Hf})\text{C}$ 。其中大量添加Hf(约30%)和少量C的WC3009铌合金塑性好,可以加工成箔材,但比重大、价格高。

### 2.2 弥散强化为主的高强铌合金

弥散强化为主的高强铌合金牌号有WC3015、

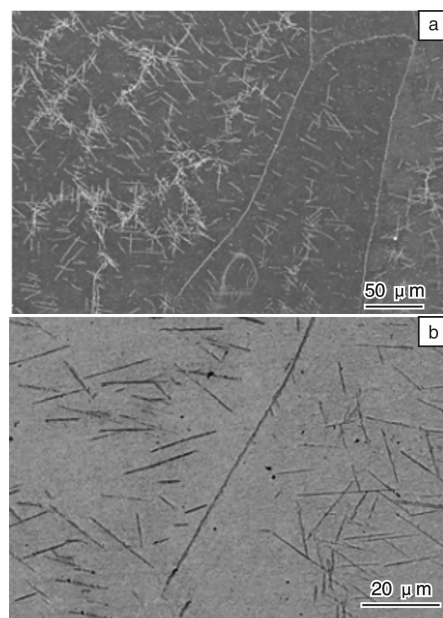


图1 Nb-15W-5Mo-0.25C合金铸锭的SEM照片

Fig. 1 SEM images of the alloy ingot of Nb-15W-5Mo-0.25C: (a) ingot microstructure and (b) morphology of the secondary phase particles

BH-4、BH-6、JH-1等,它们以添加5%~10%的W或Mo,大量C元素( $(\text{Nb}, \text{Zr})\text{C} \geq 6\%$ , 体积分数)进行第二相强化,大大减少了W或Mo的添加量;与固溶强化型高强铌合金相比,这类合金密度小、塑性好(断后延伸率 $\geq 25\%$ ),比强度高。与含1%~2%(体积分数)碳化物的合金相比,它们具有更高的应变硬化率、高的再结晶温度(1500℃),更高的强度和特有的1400℃的强化效果(图2)。20世纪70年代,前苏联就对这类合金进行了系统的研究,美国只有WC3015一种合金牌号。日本研究者长崎·诚山等研究的铌合金二元、三元、四元相图<sup>[25]</sup>是该类合金研究的基础。这类高强铌合金采用电子束熔炼或真空自耗电弧熔炼方法制备铸锭,铸锭中的第二相全部是呈网状分布的、尺寸较大的(40~100 μm)、针片状、密排六方结构的 $\text{Nb}_2\text{C}$ ,其体积含量为5%~12%,这种第二相给合金铸锭的塑性加工带来很大困难,因此,如何通过热处理和塑性加工改善碳化物结构、颗粒尺寸及分布成为该类合金研究的难点。Sheftel E N等的研究表明,合金铸锭中大的碳化物沿晶界呈网状分布,塑性变形时,局部的应力集中使碳化物大颗粒表面局部断裂(更容易发生在大颗粒的内表面),而使裂纹形核,造成合金开裂。合理的制备方法是,采用均匀化热处理(1800℃/2~10 h)+快速淬火(冷却速率 $\geq 10^5$  K/s)工艺,将铸锭中大颗粒的 $\text{Nb}_2\text{C}$ 转变为尺寸较小(0.2~0.4 μm)、弥散分布的、面心

结构的(Nb, Mo, Zr, (Hf))C。将含 4% ~7% (体积分数)碳化物的合金在不同冷却速度下冷却, 试验结果表明, 以 $10^5$  K/s速度冷却, 使组织结构细化, 快速冷却后的合金晶粒尺寸为 $1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ , 碳化物共晶尺寸为 $0.2\sim0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、分布均匀, 晶界上的碳化物连续网格消失<sup>[26~27]</sup>。采用高温挤压( $1\,700\sim1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ )或净液挤压对合金进行加工, 变形量达到 80% ~90%, 变形破碎了大尺寸的共晶碳化物, 使晶界上连续的网状碳化物分解, 提高了组织和第二相的均匀性。对大量碳化物强化的铌合金, 热处理能够改变合金中第二相的尺寸、结构和分布。Ostermann F 等的研究结果表明, 铸锭固溶处理后, 以低于铸锭冷却速度的降温速率冷却, 也能够获得几乎全部是细小的(Nb, Mo, Zr(Hf))C 第二相的铸锭。时效处理和热机械处理也能够显著改善合金中碳化物的分布和材料性能<sup>[28]</sup>。

高强铌合金中的氮化物强化与碳化物强化共同使用, 合金强度远高于高合金含量的固溶型高强铌合金。合金加入 N 元素(0.2% ~0.4 %, 质量分数)后, 在铸锭中形成大量网状分布的、面心立方结构的 ZrN(HfN), 其含量为 4% ~6% (体积分数)。与只采用碳化物强化的高强铌合金相比, 铸锭的脆性更大(易摔碎)。铸锭在 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 淬火后, 在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时效能够沉淀出尺寸为 $15\sim45\text{ nm}$ 的 ZrN(HfN) 颗粒, 氮化物的密度是 $5\sim7\times10^{16}/\text{cm}^3$ , 这些颗粒的高度弥散分布特征能够保持到 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 $1\,400\sim1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 氮化物都能够减慢变形合金的再结晶速度, 含 5% 氮化物(体积分数)的铌合金在 $1\,700\sim1\,800\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 退火后的晶粒尺寸为 $15\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 。氮化物强化型铌合金的塑性加工方式与碳化物强化型高强铌合金相同。

3 低密度铌合金的研究

低密度铌合金的优点是密度小、比强度高、抗氧化

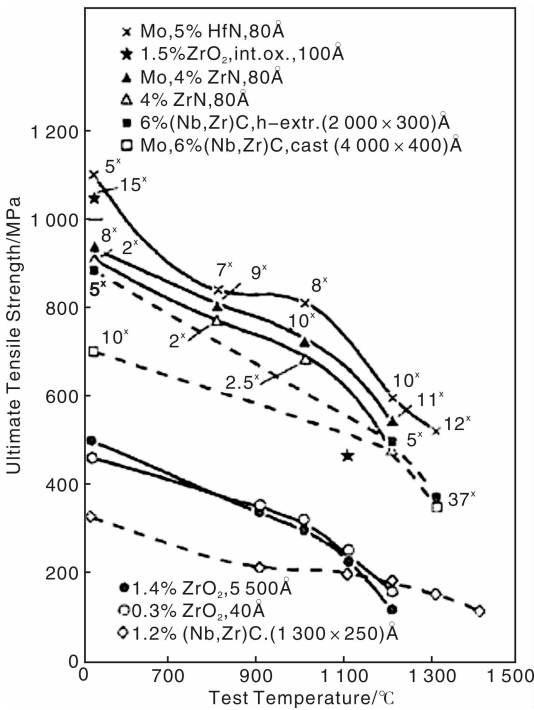


图2 氧化物、氮化物、碳化物对弥散强化型高强铌合金强化效果的比较

Fig. 2 Comparison of strengthening effect of oxide, nitride and carbide

性能优于高铌含量的铌合金(Nb + W > 80%, 质量分数), 能够与常用的铌合金和钛合金焊接, 缺点是室温塑性较差。不加抗氧化涂层可在 $550\sim800\text{ }^\circ\text{C}$ 大气环境中使用而不被氧化, 加抗氧化涂层可在 $800\sim1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 大气环境中使用, 当涂层破坏后, 合金基体不会立即被烧穿和破坏。

3.1 低密度铌合金的合金体系和性能

按温度和强度要求, 前苏联和美国研发了 50 种低密度铌合金, 有 Nb-Ti-Al、Nb-Ti-Al-Hf、Nb-Ti-Al-Cr、Nb-Ti-Al-Cr-Hf 等合金体系, 代表性的力学性能见表 1。

表 1 低密度铌合金的拉伸性能

Table 1 Mechanical properties of low-density niobium alloys

Alloy	Test temperature/ $^\circ\text{C}$	$R_m/\text{MPa}$	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	$A/\%$	$Z/\%$	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Nb-40Ti-12Al	R. T.	811	799	25	38	6.20
	1 200	56	56	166	88	
Nb-40Ti-10Al-10Cr	R. T.	1 010	994	14	19	6.35
	1 200	56	56	153	94	
Nb-38Ti-12Al-12Hf	R. T.	901	896	15	—	6.76
	1 200	77	70	91	—	
Nb-34Ti-8Al-7Cr-2Hf	R. T.	915	915	23	35	6.04
	1 200	97	62	51	95	
Nb-27.5Ti-5.5Al-6Cr-4.5Hf-2.5V	R. T.	930	930	24	46	5.49
	1 200	141	141	83.2	57	

Sikka V K 等研究了强度更高的 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V-1W-0.5Mo-0.3Hf 合金, 其力学性能见表 2。美国 Pratt 和 Whitney 公司已用 Nb-37.7Ti-5Hf-5V-5Cr-5Al-2Sn-0.5Zr-0.1C 合金制造 250 000 台军用飞机发动机, 该合金已被制成  $0.76 \times 800 \times 6\,000$  mm 的增压喷嘴用大尺寸板材<sup>[29]</sup>; 俄罗斯也已将同类合金用于飞机发动机排气管道<sup>[30]</sup>。我国对低密度铌合金的研究从 2005 年开始, 西北有色金属研究院已研制出密度为  $5.95 \text{ g/cm}^3$ 、尺寸为  $3 \sim 4 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$  的 Nb-31Ti-7Al-xV-1.5Zr ( $x: 3 \sim 10$ ) 合金板材, 其力学性能见表 3, 该板材能够冷冲压成杯状零件。研制的密度为  $6 \sim 6.98 \text{ g/cm}^3$  的 Nb-35Ti-6Al-xCr-yV-1W-0.5Zr ( $x: 2 \sim 10, y: 3 \sim 8$ ) 合金棒材的力学性能见表 4。

表 2 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V-1W-0.5Mo-0.3Hf 合金的力学性能

Table 2 Mechanical properties of Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V-1W-0.5Mo-0.3Hf alloy

Experiment environment	Test temperature/°C	$R_m/\text{MPa}$	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	$A/\%$	$Z/\%$
Atmosphere	23	1 117	1 107	16.2	59.7
	600	841	668	8.4	9.8
	800	612	582	21	20
	1 000	280	280	44.3	96.8
Vacuum	850	542	539	36.0	60.9

表 3 Nb-31Ti-7Al-xV-1.5Zr 合金板材的力学性能

Table 3 Mechanical properties of Nb-31Ti-7Al-xV-1.5Zr alloy sheet

Test temperature/°C	$R_m/\text{MPa}$	$A/\%$	Bending angle/(°)	Erichsen value/mm
23	937	16.2	>90	>5.6
1 100	81	56.8		

表 4 Nb-35Ti-6Al-xCr-yV-1W-0.5Zr 合金棒材的力学性能

Table 4 Mechanical properties of Nb-35Ti-6Al-xCr-yV-1W-0.5Zr alloy bar

Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Test temperature/°C	$R_m/\text{MPa}$	$A/\%$
6.3	23	1 006	24
	1 200	100	—
6.9	23	1 088	21
	1 200	152	62.6

### 3.2 低密度铌合金的加工

低密度铌合金材料的制备方法很多, 有真空烧结法、热等静压法、电弧熔炼法、等离子熔炼等。采用粉末冶金法很容易获得成分均匀的合金材料, 但由于杂质元素含量高, 材料硬脆、塑性较差。熔炼是常用的合金制备方法, 由于合金中的 Nb, Ti, Al 元素熔点、密度相差很大, 给熔炼均匀合金成分铸锭带来很大困难。等离子熔炼是一种很好的熔炼方法, 真空自耗电弧熔炼法

生产的铸锭易出现偏析、气孔和裂纹等缺陷。近几年, 激光和电子束快速成型技术在金属零件的制备方面发展很快<sup>[31]</sup>, 采用 3D 打印技术制备复杂形状和薄壁铌合金零件成为一个新的研究方向。

低密度铌合金大都能够采用热挤压、等温锻造、超塑性成形、轧制等方法进行塑性加工。采用熔炼法制备的合金具有优良的加工性能, Nb-37.7Ti-5Hf-5V-5Cr-5Al-2Sn-0.5Zr-0.1C 和 Nb-31Ti-7Al-xV-1.5Zr 合金能够实现 65% 的冷加工变形, 值得注意的是, 这类合金在退火时晶粒极易长大, 应予以精确控制。

## 4 铌-硅复合材料

### 4.1 铌-硅复合材料的研究现状

铌-硅复合材料具有高熔点 ( $>1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ )、低密度 ( $\leq 7.2 \text{ g/cm}^3$ )、 $1\,200 \sim 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$  时蠕变强度高, 断裂韧性适中的特点, 其焊接性能类似于镍基合金, 可以机械加工; 是高推重比航空发动机高压涡轮叶片和导向叶片极具潜力的候选材料, 是近 20 年研究最多的铌合金材料。从开始的二元发展为四元, 到现在的多元, 铌-硅复合材料发展为以 Nb-20Mo-15Si-20 ~ 25Cr-0 ~ 5B-0 ~ 20Ti、Nb-5Mo-15W-5Hf-4C、Nb-20 ~ 34Ti-12 ~ 18Si-2 ~ 6Cr-2 ~ 12Al-2 ~ 8Hf-X ( $X$  为 Ta, Zr, Fe, Sn, B, Y, Ce, Hf, Ho) 为代表的多元合金。

国内外有关铌-硅复合材料的报道中, 综合性能最优异的是 GE 公司通过 Czochralski 定向凝固法 (先采用电弧熔炼, 再将合金滴铸到氧化铝为基体的模壳中) 制备的 Nb-24.7Ti-16Si-8.2Hf-2.0Cr-1.9Al (MASC) 合金叶片模拟件, 长度是 150 mm, 其组织由 Nb<sub>ss</sub>、Nb<sub>3</sub>Si 板条及少量 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相组成, 沿生长方向并列分布, 其中 Nb<sub>ss</sub> 的体积分数为 54%, Nb<sub>3</sub>Si 枝晶 (包括二次枝晶臂) 的平均尺寸为 23  $\mu\text{m}$ 。MASC 合金的断裂韧性  $K_{IC}$  为  $19 \sim 22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 抗拉强度为 820 MPa,  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$  的抗拉强度为 370 MPa, 疲劳行为在低应力条件下与 CMSX10 合金类似, 在高应力条件下与 CMSX4 合金类似。MASC 合金的密度较低, 比强度较高。虽然该合金具有上述优良的性能, 但在室温下其延性仍然非常低<sup>[32,46]</sup>。日本研制的 Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf (原子百分数) 合金具有较好的抗氧化性和力学性能, 他们确定了下一步研究的目标: 密度  $<9 \text{ g/cm}^3$ , 室温抗拉强度  $>450 \text{ MPa}$ ,  $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$  下的蠕变强度  $>150 \text{ MPa}$ , 抗氧化性能达到  $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$  空气中暴露 10 000 h 腐蚀损失  $<150 \mu\text{m}$ , 室温  $K_{IC} > 10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。我国也对铌-硅复合材料进行了较系统的研究工作, 主要包括 Nb-4 ~ 16Si-22 ~ 24Ti-4 ~ 6Cr-2 ~ 6Al-0 ~ 15Hf、Nb-16Si-10Mo-15W、Nb-15W-5Si-2B-xHf ( $x=5, 10, 15$ )、Nb-15W-10Hf-xSi ( $x=0.5, 5, 18$ ) Nb-20Si-10Mo、Nb-20Si-10Mo-3M ( $M=C, \text{Al}, \text{Ti}$ ) 合金

等,合金在 1 250 °C 的抗压强度可达 396 MPa。

Bewlay 等建立了铌-硅复合材料短期和长期循环氧化抗力目标,短期的是 1 370 °C 在试验台暴露 10 h 氧化损失小于 200  $\mu\text{m}$ ,长期的是 1 315 °C/100 h 暴露,氧化损失小于 25  $\mu\text{m}$ (服役用)。虽然在铌-硅复合材料表面制备抗氧化涂层后短期目标可以实现,但是长期目标仍很具有挑战性。目前,能够满足长期服役条件的 Nb-Si 基合金还没有研制成功。

## 4.2 铌-硅复合材料的相结构

铌-硅二元合金中有韧性的体心立方固溶体相( $\text{Nb}_{\text{ss}}$ ),四方结构的硅化物相(低温稳定的  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ , D81,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  型;高温稳定的  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ , D8m,  $\text{W}_5\text{Si}_3$  型);加入 Ti 和 Hf 或一些杂质元素含量高时,发现有密排六方结构的  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 。合金元素的添加对复合材料的组织结构有很大影响,Subramanian 等对 Nb-26~34Ti-9~18Si-2~12Al-3~5Hf-2~10Cr 合金体系的研究表明,这些合金按 Nb:Ti 值分为两相合金( $\text{Nb}_{\text{ss}}$  + ( $\text{Nb}, \text{Ti})_5\text{Si}_3$ )和三相合金( $\text{Nb}_{\text{ss}}$  + ( $\text{Nb}, \text{Ti})_5\text{Si}_3$  + ( $\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ ),优选出的合金范围是 Nb/Ti > 1, Hf, 2%~4% 或 8%, Cr, 2%~5%, Al, 2%~5%, Si, 16%~18%, 其中 Nb-Ti-Hf-Cr-Al-Si 合金 1 300 °C 时的高温拉伸屈服强度为 229 MPa。Nb-Si 基合金中加入 Mo, W 后,材料凝固时直接生成了  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  和  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ <sup>[31]</sup>;添加 Al 元素也有利于  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  的形成,但其熔点低应尽量少加入;Cr > 5% 时,有利于 Laves 相  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  的产生,提高了高温强度,但 Laves 相沿晶界分布会使合金断裂韧性变差;B < 6%,可提高材料的抗氧化性,加入过多抗氧化性反而下降;加入 5% 的 Fe,与加等量的 Cr 等效,但同时添加,其效果不如单独添加的好;添加 Sn 对材料 870 °C 的抗氧化性能有效,但温度高于 1 200 °C 时,作用就很小了<sup>[34~54]</sup>。添加大量的 Ti, Hf 易生成  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ , Ti 能够稳定  $\text{Nb}_3\text{Si}$ , 少量 Hf 促进  $\text{Nb}_3\text{Si}$  形成, Cr 和 Al 分别促进  $\text{Nb}_3\text{Si}$  分解和抑制其形成。

Nb-Si 基复合材料的热处理工艺主要根据合金化元素的种类和热处理目的而定。Mo 和 W 含量较高的合金,热处理制度为 1 500~1 800 °C/10~100 h, Ti, Cr 和 Al 含量较高的合金热处理制度为 1 000~1 500 °C/20~100 h。一般,均匀化热处理选择温度较高,稳定相结构的热处理温度较低,两种热处理都选择较长时间。Tewari Raghvendra 等对 Nb-29.48Ti-7.86Si-10.17Al-10.42Cr-4.03Zr-3.71Hf-0.9Sn 合金研究发现,合金铸态组织相组成为  $\text{Nb}_{\text{ss}}$ , Laves ( $\text{Cr}_2\text{Nb}$ ) 相,  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , 1 400 °C 热处理后, Laves 相固溶后沉淀出细小的片状晶粒,热处理后硅化物的棱角变得圆滑。热处理时,二元合金中  $\text{Nb}_3\text{Si}$  发生共析反应的过程非常缓慢,使其转变成细小的层片组织,使大块硅化物破碎成小块

硅化物,从而显著提高了材料的断裂韧性<sup>[52~56]</sup>。

## 4.3 合金的制备方法对性能的影响

铌-硅复合材料的可铸性良好,可采用真空非自耗/自耗电弧熔炼、粉末冶金、定向凝固、物理气相沉积、热等静压、机械合金化+热压烧结、热挤压和烧结-锻造等方法制备。

定向凝固按其基本原理分为 5 种:水冷铜坩埚内的 Czochralski 定向凝固、电子束定向凝固、光悬浮定向凝固、整体定向凝固和电磁冷坩埚定向凝固。现阶段基本不用 Czochralski 定向凝固和电子束定向凝固研究 Nb-Si 基超高温合金了,光悬浮定向凝固是目前 Nb-Si 基超高温合金制备的主要手段。电磁冷坩埚定向凝固制备的 Nb-Si 基超高温合金的高温拉伸强度已达 200 MPa (1 250 °C)。贾丽娜等采用电弧熔炼和定向凝固法制备的 Nb-22Ti-14Si-4Cr-2Al-2Hf 合金相组成为  $\text{Nb}_{\text{ss}}$ 、 $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 、Laves 相  $\text{NbCr}_2$  和少量的  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  +  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  共晶,定向凝固没有改变复合材料的相组成。熔化温度为 1 550 °C 时,  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  相呈颗粒状,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  相呈随机分布的块状或短板条状;随着熔化温度的提高,  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  转变为枝晶状且沿轴向定向生长,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  相转变为有一定定向效果的长板条状;随着凝固速度的增大,组织明显细化且定向效果增强,凝固速度为 18 mm/min 时,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  呈定向效果良好的细长条状。定向凝固后  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  的晶格参数变化更大,进一步增加了合金的变形抗力,使材料强度更高;1 250 °C、在定向生长方向的压缩极限强度为 493 MPa,屈服强度为 401 MPa。真空电弧熔炼是目前制备 Nb-Si 合金锭的常用手段,但是铸锭不同部位的组织形貌和性能差别较大,组织不均匀且不可控,易产生缩孔;组织粗大和成分偏析等缺陷影响材料的性能,金属间化合物的本征脆性也阻碍了合金的应用。采用粉末冶金方法制备的 Nb-Si 基复合材料的组织比熔铸法制备的细小且均匀、无成分偏析,王晓丽等采用机械合金化+真空热压烧结法制备的 Nb-16Si-18Ti 合金,材料的致密度可达 99.2%,在垂直于和平行于热压方向的截面上  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  相分别为平行的条状流线和杂乱的片状;裂纹扩展端口为撕裂棱和韧窝韧性断裂特征;其断裂韧性为 16 MPa·m<sup>1/2</sup>, 1 200 °C 的压缩强度为 100 MPa 左右<sup>[48~51]</sup>。

Kwai S. Chan 等人<sup>[36~37]</sup>研究了铌-硅基合金的断裂韧性和 1 200 °C 下的高温蠕变强度与硅化物体积分数之间的关系,结果表明,室温断裂韧性随硅化物体积分数的增加而减小,高温蠕变强度则随硅化物体积分数的增大而提高,当硅化物的体积分数为 32%~47% 时,室温断裂韧性可达 25 MPa·m<sup>1/2</sup>, 1 200 °C 的蠕变强度为 150 MPa。Kima 等对 Nb-Mo-Si 系合金的研究表明,Mo 对铌-硅基合金有显著固溶强化作用, Nb-18Si-15Mo 合

金 1 500 °C 时的压缩屈服强度为 400 MPa。康永旺等研制的 Nb-24Ti-4Cr-4Al-2Hf 合金在 1 250 °C 抗压强度可达 396 MPa。郑鹏等研究了 Hf 含量对 Nb-15W-5Si-2B 合金力学性能的影响(图 3)<sup>[38]</sup>, 加入 Hf 后, 合金的高温强度水平比未加 Hf 时有不同程度的提高, 添加 10% Hf 的合金提高最多。Bewlay 等认为 Nb/[Ti + Hf] 为 1.8 ~ 2.1, Si 含量为 17% ~ 19% 的合金具有最佳的抗氧化性能和良好的蠕变性能。Bewlay 等人研究发现, 经过 1 500 °C/100 h 热处理后, 定向凝固 MASC 合金的断裂韧性从 22 MPa · m<sup>1/2</sup> 提高到 27 MPa · m<sup>1/2</sup>。

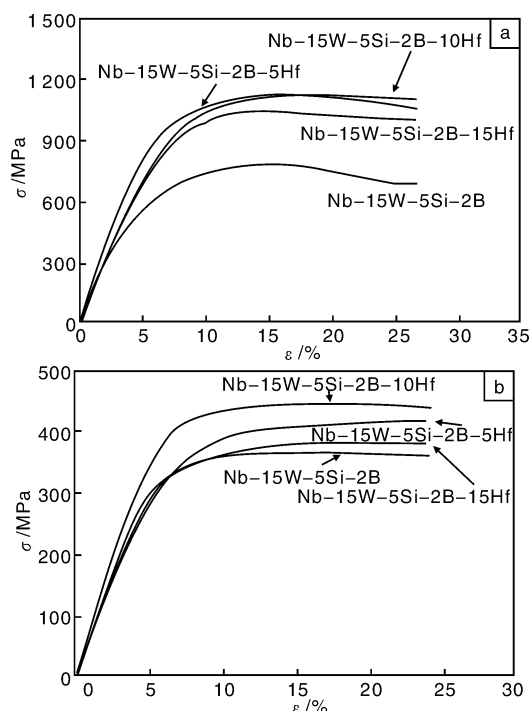


图3 Nb-15W-5Si-2B-xHf 合金高温压缩应力-应变曲线:  
(a) 1 200 °C, (b) 1 500 °C

Fig. 3 Compressive stress-strain curves of Nb-15W-5Si-2B-xHf alloys at elevated temperatures

铌-硅基复合材料由于金属间化合物的作用, 室温塑性较差、硬度非常高, 采用常规加工方法成形非常困难, 因此, 与材料的制备方法相比, 其加工技术的研究相对落后。常用的加工成形方法是挤压, 合金可通过二次挤压(100: 1)<sup>[42-47]</sup> 显著提高断裂韧性。开发金属间化合物的超塑性是有望解决其加工成形困难的一种有效方法, 这样可直接制造出接近净尺寸的精密零件。

#### 4.4 合金的氧化行为

双相铌-硅复合材料有优异的力学性能, 但其抗氧化性能很差, 1 200 °C 下的氧化速度为 225 μm/h, 与目标值(< 2.5 μm/h)相差两个数量级, 但其抗氧化性能远优于已有的众多商用铌合金。添加 Ti, Al, Cr 等元素能够显著提高其抗氧化性能, 如 Nb-Ti-Al-Si 和 Nb-Ti-Cr-

Al-Si 的氧化速度为 7 μm/h 和 3 μm/h。原因在于, V 和 Al 能够促进 Nb<sub>3</sub>Si → Nb<sub>ss</sub> + Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 反应的发生, 将室温下亚稳态的 Nb<sub>3</sub>Si 转变为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; 同时, 促使合金氧化皮中生成大块、致密的 TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 氧化物, 改变了氧化皮两相分离、疏松多孔的结构, 更为有效地阻止氧向金属/氧化皮界面的扩散, 减缓了合金的内氧化, 最终使氧化速率降低, 氧化皮剥落量和金属损失量减少, 合金的氧化性能显著提高。宋立国等对铌-硅基复合材料的氧化行为进行了研究, Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf 合金的铸态组织主要由 Nb<sub>ss</sub> 和 β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 组成, 经过 1 250 °C/100 h 静态氧化后, 合金表面的主要氧化产物为 CrNbO<sub>4</sub> 和 TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 在氧化皮下发生严重的内氧化现象, 氧优先在 Nb<sub>ss</sub> 相中扩散并形成内氧化产物; 硅化物对氧的扩散起到一定的阻挡作用; 硅化物的分散分布有利于氧化皮中应力的释放<sup>[57-60]</sup>。

## 5 结 语

碳化物强化为主的高强度铌合金与其它高强度高温合金相比, 具有密度低、室温塑性好、易焊接的优点, 可成形薄壁件和复杂形状的零件。合金中碳化物的控制是成功制备合金材料的关键。

低密度铌合金的比强度高于高温合金, 塑性适中、焊接性能好, 它的突出优点是比重小, 是未来航空航天提高使用温度、减轻高温结构件重量的必选材料, 但大尺寸低密度铌合金材料的制备技术尚需深入研究。

Nb-Si 基复合材料具有高熔点、低密度、高蠕变强度, 及较好的抗氧化性能, 俄、美、日等国家都把它作为第 5 代战机的燃气涡轮叶片用材料重点研究。该合金通过 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相在高温增强, Nb<sub>ss</sub> 相在室温增韧, Cr<sub>2</sub>Nb 相提供更好的高温抗氧化性能。目前影响合金使用的主要问题是, 室温塑性较低、高温抗氧化性能较差, 因此通过合金设计、新设备、新的制备方法的应用和工艺优化, 尽快提高合金的综合性能是研究者努力的方向。

## 参考文献 References

- [1] Ning Xinglong(宁兴龙). 俄美铌合金的成分和性能(I)[J]. *Rare Metals Letters*(稀有金属快报), 2002(7): 22-23.
- [2] Ning Xinglong(宁兴龙). 俄美铌合金的成分和性能(II)[J]. *Rare Metals Letters*(稀有金属快报), 2002(8): 20-21.
- [3] Ning Xinglong(宁兴龙). 俄美铌合金的成分和性能(III)[J]. *Rare Metals Letters*(稀有金属快报), 2002(9): 22-23.
- [4] Yin Weihong(殷为宏), Tang Huiping(汤慧萍). *Refractory Metal Materials and Engineering Application*(难熔金属材料与工程应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 382-456.
- [5] Grigorovich V K, Sheftel E N. *In Dispersion Strengthening of Re-*

- fractory Metals* [M]. Nauka, Moscow, 1980: 70–138.
- [6] Grigorovich V K, Sheftel E N. In *Dispersion Strengthening of Refractory Metals* [M]. Nauka, Moscow, 1980: 175–276.
- [7] Gennari V. In Proc. 1st Europ. Conf. Adv. Mater. Processes, ed. Exner H E & Schumacher V, DGM Informationsgesellschaft, Verlag, 1990, 2: 6–731.
- [8] Korotaev A D, Tumentsev A F. In *Dispersion of Refractory Metals* [M]. Nauka Moscow, 1989: 8–144.
- [9] Anton D L, Snow D B, et al. In High Temperature Niobium Alloys, ed. John Stehfsen & Iqbal Ahmad TMS. Warrendale, Pennsylvania, 1991: 49–72 Sheftel E N, Grigorovich V K et al. *Izv Acad. Nauk SSSR Met.*, 1983, 4: 7–121.
- [10] Sheftel E N, Bannykh O A, et al. Refractory Metal-Intermetallic In-Situ Composites [C]// Ed. H Bildstein & R. Eck, Bol. 13th Plansee Seminar Metallwerk Plansee. Reutte/Austria, Plansee Group, 1993, 1: 71–757.
- [11] Sheftel E N, Bannykh O A. Niobium-Base Alloys [J]. *Int J of Refractory Metals & Hard Materials*, 1993–1994: 303–314.
- [12] Cai Xiaomei (蔡小梅), Zheng Xin (郑欣), Li Zhongkui (李中奎), et al. 热轧温度对低密度 Nb-Ti-Al-V-Zr-C 合金性能的影响 [J]. *Rare Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2012, 41(6): 1 094–1 096.
- [13] Wang Feng (王峰), Zheng Xin (郑欣), Bai Run (白润), et al. 低密度 Nb-Ti-Al-Cr-Si 合金显微组织及力学性能 [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides* (稀有金属与硬质合金), 2011, 39(1): 1 871–1 875.
- [14] Wang Feng (王峰), Zheng Xin (郑欣), Bai Run (白润), et al. 低密度 Nb-Ti-Al-V-Zr 合金微观组织和力学性能 [J]. *Rare Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2011, 40(11): 1 972–1 975.
- [15] Wang Feng (王峰), Zheng Xin (郑欣), Zhang Xiaoming (张小明), et al. MoNbZr 高熵合金微观组织的研究 [J]. *Hot Working Technology* (热加工技术), 2012, 41(24): 117–120.
- [16] Wang Feng (王峰), Zheng Xin (郑欣), Bai Run (白润), et al. 低密度钨合金与 Nb521 合金电子束焊接性能的研究 [J]. *Rare Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2013, 42(2): 479–482.
- [17] Yuan Sainan, Jia Lina, Su Linfen, et al. The Microstructure Evolution of Directionally Solidified Nb-22Ti-14Si-4Cr-2Al-2Hf Alloy during Heat Treatment [J]. *Intermetallics*, 2013 (38): 102–106.
- [18] Fu Yongming, Liu Wei, Zong Wei, et al. Effects of Ball Milling Time and Sintering Temperature on Microstructure and Room-Temperature Mechanical Properties of Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf-2Cr Alloy Synthesized by Powder Metallurgy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, (42) 2: 400–404.
- [19] Kang Yongwang, Qu Shiyu, Song Jinxia, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Nb-Ti-Si-Al-Hf-xCr-yV Multi-Element In Situ Composite [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 534(1): 323–328.
- [20] Guo Baohui, Guo Xiping. Effect of High Temperature Treatments on Microstructure of Nb-Ti-Cr-Si Based Ultrahigh Temperature Alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (English Edition), 2011. 21(8): 1 710–1 716.
- [21] Wang Yong, Guo Xiping. Effect of Solidifying Rate on Integrally Directionally Solidified Microstructure and Solid/Liquid Interface Morphology of an Nb-Ti-Si Base Alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(4): 506–512.
- [22] Wang Yong, Guo Xiping, Zhang Chaofeng, et al. Microstructure and Ambient Mechanical Properties of Nb-Ti-Si Based Alloy Prepared by Consumable Arc Melting [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2010, 30(6): 556–561.
- [23] Zhang Ping, Guo Xiping. Y and Al Modified Silicide Coatings on an Nb-Ti-Si Based Ultrahigh Temperature Alloy Prepared by Pack Cementation Process [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(2–3): 446–454.
- [24] Zheng Xin (郑欣), Zhang Tingjie (张廷杰), Li Zhongkui (李中奎), et al. 沉淀强化型 Nb-W-Mo-Zr 合金的结构和性能 [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2007, 36(11): 1 886–1 890.
- [25] Guo Qingwei (郭青蔚), Wang Zhaoxin (王肇信). *Modern Tantalum Niobium Progress* (现代钽铌冶金) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 476–518.
- [26] Sheftel E N, Bannykh O A. Principles of Alloying and Design of Structure of High – Temperature High – Strength Niobium Alloys, Tungsten and Refractory Metals [C]// *Proceedings of the Second International Conference on Tungsten and Refractory Metals*. New Jersey: Metal Powder Industries Federation and APMI International, 1994.
- [27] Wang Feng, Zheng Xin, Bai Run, et al. Characteristics of a Multicomponent and Low-Density Nb-Ti-Al Alloy [C]// *Proceedings of 18th Plansee Seminar* 2013. Reutte; 2013: 1–6.
- [28] Ostermann F. Controlling Carbide Dispersions In Niobium-Base Alloys [J]. *Journal of The Less-Common Metals*, 1971 (25): 234–256.
- [29] Jackson M R. Ductile Lower-Density Alloys Based on Niobium. *Tungsten and Refractory Metals* [M]. UMI Book on Demand, 1994: 657–664.
- [30] Huang Boyun (黄伯云), Li Chenggong, et al. *Non-ferrous Metal Materials Manual* (有色金属材料手册下) [M]. Beijing, Chemistry Industry Press, 2009, 6: 204–205.
- [31] Zeng Guang (曾光), Han Zhiyu (韩志宇), Liang Shujin (梁书锦), et al. 金属零件 3D 打印技术的应用研究 [J]. *Materials China* (中国材料进展), 2014, 33(6): 376–382.
- [32] Zheng Lei (郑蕾), Jia Lina (贾丽娜), Zhang Hu (张虎), et al. Nb-Si 基超高温合金的定向凝固研究进展 [J]. *Materials Review* (材料导报), 2014(1): 65–69.
- [33] Yang Ying, Bewlay, Bernard P, et al. Phase Equilibria in the Nb-Rich Nb-Ti-Si-Cr-Hf Alloys [J]. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2014(1): 385–390.

- [34] 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(9): 1 729 - 1 736.
- [35] Li Xiao, Chan K S. Alloying Effects Mechanisms in Nb-Based Intermetallic In-Situ Composites[J]. *Materials Sciences & Engineering A*, 2002, 329 - 331: 516.
- [36] Chan Lwai S, Savidson David L. Effects of Ti Addition on Cleavage Fracture in Nb-Cr-Ti Solid-Solution Alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30A(4): 925 - 937.
- [37] Li Xiaojian; Chen Haifeng, Sha Jiangbo, *et al.* The Effects of Melting Technologies on the Microstructures and Properties of Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf-17Cr Alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527(23): 6 140 - 6 152.
- [38] Zheng Peng(郑鹏), Sha Jiangbo(沙江波), Li Dongming(刘东明), *et al.* Hf 对 Nb-15W-5Si-2B 合金室温和高温力学性能的影响[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica sinica*(航空学报), 2008, 29(1): 227 - 232.
- [39] Chan Lwai S, Savidson David L. Alloying Effects Mechanisms in Nb-Based Intermetallic In-Situ Composites[J]. *Materials Sciences & Engineering A*, 2002, 329 - 331: 516.
- [40] Tsakiroopoulos P, Zelenitsas K, Vellios N. Study of the Effect of Al, Cr and Sn Additions on the Microstructure and Properties of Nb Silicide Based Alloys[J]. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2011(1295): 367 - 372.
- [41] Grammenos I, Tsakiroopoulos P. Study of the Role of Mo and Ta Additions in the Microstructure of Nb-18Si-5Hf Silicide Based Alloy[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(8): 1 524 - 1 530.
- [42] 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(5): 1 033 - 1 038.
- [43] Tang Liang, Ma Chaoli, Zhao Xinqing. Effect of Cr on Microstructure and Fracture Toughness of Nb-20Ti-16Si-xCr Alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009(38): 8 - 12.
- [44] 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 Materials Research*, 2007, 98(6): 511 - 515.
- [45] Dicks Robert, Wang Fude, Wu Xinhua. The Manufacture of a Niobium/Niobium-Silicide Based Alloy Using Direct Laser Fabrication[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(4): 1 752 - 1 757.
- [46] He Yongsheng, Guo Xiping, Sun Zhiping, *et al.* Microstructure and Compositional Distribution in Arc-Melted Advanced Nb-Silicide Based Ultrahigh Temperature Alloy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2009, 1: 4 - 9.
- [47] Jia Lina(贾丽娜), Gao Ming(高明), Gai Jingru(盖京如), *et al.* 真空感应熔炼 Nb-16Si-22Ti-2Hf-2Cr-2Al 合金的组织 和性能[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 2011, 47(1): 8 - 12.
- [48] 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): 456 - 501.
- [49] Drawin S, Monchoux J, Raviart J L, *et al.* Microstructural Properties of Nb-Si Based Alloys Manufactured by Powder Metallurgy[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 278: 533 - 538.
- [50] Wang Xiaoli(王晓丽), Wang Guofeng(王国峰), Zhang Kaifeng(张凯峰). 细晶 Nb-16Si 难熔合金的制备及其锻造-烧结短流程成形[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 2009, 45(9): 1 030 - 1 034.
- [51] Kang Yongwang, Qu Shiyu, Song Yingxia, *et al.* Microstructure and Properties of Nb-Ti-Si-Cr-Al-Hf Alloy Prepared by Electron Beam Melting[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2009, 4: 1 - 5.
- [52] Guo J T, Tian Y X, Sheng L Y, *et al.* Microstructure and Room Temperature Mechanical Properties of Hf and Sn-Doped Nb-20Ti-5Cr-3Al-18Si Alloy[J]. *International Journal of Materials Research*, 2008, 99(11): 1 275 - 1 279.
- [53] 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*, 2003, 34A(10): 2 043 - 2 049.
- [54] Fu Hengzhi(傅恒志), Guo Jingjie(郭景杰), Liu Lin(刘林), *et al.* *Directional Solidification and Processing of Advanced Materials*(先进材料定向凝固)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 630.
- [55] 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, 27A: 3 901.
- [56] Geng Jie, Tsakiroopoulos. A Study of the Microstructures and Oxidation of Nb-Si-Al-Mo In-Situ Composites Alloyed with Ti, Hf and Sn[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(3): 382.
- [57] Voglewede B, Rangel V R, Varma S K. The Effects of Uncommon Silicides on the Oxidation Behavior of Alloys from the Nb-Cr-Si System[J]. *Corrosion Science*, 2012, 61: 123 - 133.
- [58] Natividad Sylvia, Acosta Arianna, Amato Krista, *et al.* Heat Treatment and Oxidation Characteristics of Nb-20Mo-15Si-5B-20(Cr, Ti) Alloys from 700 to 1400°C[J]. *Materials Science Forum*, 2010, 638 - 642: 2 351 - 2 356.
- [59] Zelenitsas K, Tsakiroopoulos P. Effect of Al, Cr and Ta Additions on the Oxidation Behaviour of Nb-Ti-Si In Situ Composites at 800 °C[J]. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2006, 416(1 - 2): 269 - 280.
- [60] Song Ligu(宋立国), Qu Shiyu(曲士昱), Song Jinxia(宋尽霞), *et al.* 一种多元铌硅系原位复合材料的高温氧化行为[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报), 2007, 28(1): 465 - 469.