

Ti 对 Nb 基合金高温抗氧化性能的影响

姜惠仁¹, 牛莉叶¹, 席文君¹, 马文帅², 张 亮³

- (1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191;
2. 中国商用飞机有限责任公司, 上海 200232;
3. 中国人民公安大学 继续教育学院, 北京 100076)

摘 要: 采用热重分析(TG)、X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)及能谱分析(EDS)等方法, 研究 Nb-Si-Ti(15%~26%, 摩尔分数)-Hf-Al-Cr 多元合金、Nb-Ti(0~50%)二元合金在 1250 °C 大气中的高温氧化行为。通过 Ti 含量变化对合金氧化产物种类及氧化物 PBR 值的影响, 探讨 Ti 含量对 Nb 基合金高温抗氧化性能的作用。结果表明: 随着 Ti 含量的增加, 合金的高温氧化产物从 Nb₂O₅、Ti₂Nb₁₀O₂₉、TiNb₂O₇ 和 TiO₂ 依次过渡。通过计算发现: Nb 基合金的氧化产物 Nb₂O₅、Ti₂Nb₁₀O₂₉、TiNb₂O₇ 及 TiO₂ 的 PBR 值随着 Ti 含量的升高依次减小。氧化产物 PBR 值的下降, 可以有效地降低 Nb 基合金氧化膜的生长应力、提高氧化膜的完整性、增大氧化膜的失效周期, 提高 Nb 基合金的高温抗氧化性能。

关键词: 高温合金; Nb 基合金; 高温抗氧化性能; 氧化产物

中图分类号: TB35

文献标志码: A

Influence of Ti addition on high temperature oxidation resistance of Nb-based alloys

JIANG Hui-ren¹, NIU Li-ye¹, XI Wen-jun¹, MA Wen-shuai², ZHANG Liang³

- (1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
2. Commercial Aircraft Corporation Ltd. of China, Shanghai 200232, China;
3. College of Extended Education, People's Public Security University of China, Beijing 100076, China)

Abstract: The high temperature oxidation behaviors of Nb-Si-Ti(15%–26%, mole fraction)-Hf-Al-Cr and Nb-Ti (0–50%) alloys at 1250 °C were analyzed utilizing oxidation weight gain method. The scale morphology and composition were studied by X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and EDS analysis. The relationships among the Ti content and the oxidization products and their Pilling-Bed-Worth ratio (PBR, ϕ) values were further studied. The results show that as the Ti content in the Nb-based alloys increases, the oxidization products transform from Nb₂O₅ to Ti₂Nb₁₀O₂₉ first, then to TiNb₂O₇ and finally to TiO₂. Their corresponding PBR values decrease in sequence. With the decrease of PRB values, the growth stress decreases, the integrity improves and failure cycle lengthens in the oxide film. Therefore, the high temperature oxidation resistance of the Nb-based alloys is significantly improved.

Key words: superalloy; Nb-based alloy; high temperature oxidation resistance; oxidization product

随着航空航天工业的发展, 飞行器发动机的工作温度越来越高。传统 Ni 基高温合金的使用温度仅能达

到 1100 °C, 难以满足飞行器发动机发展的需求^[1-2]。与传统的耐热合金相比, Nb 基合金具有熔点高、密度

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50871010)

收稿日期: 2013-01-18; 修订日期: 2013-12-14

通信作者: 姜惠仁, 副教授, 博士; 电话: 010-82314488; E-mail: jianghr@buaa.edu.cn

低以及良好的高温强度等优异性能, 已经成为突破 1100 °C、争取 1200 °C、挑战 1500 °C 的重要高温结构材料的候选者^[3-5]。但该合金高温抗氧化性能较差, 成为制约该合金发展的瓶颈^[6-9]。

研究^[7, 10-12]发现, 添加合金元素不但能很好地改善 Nb 基高温合金的力学性能, 还能有效地提高合金的抗高温抗氧化性能。MURAYAMA 等^[13]研究发现添加 Ti 合金元素后, Nb-Si-Al-Ti 合金显微组织为由三相组成(Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃), 该合金的高温强度、断裂韧性和抗氧化性能均得到提高。GENG 等^[14]研究结果表明, 添加 Ti 合金元素后 Nb 基合金在 800 和 1200 °C 时的抗氧化性能明显提高。虽然这些研究表明, 合金元素 Ti 对 Nb 基高温合金的抗氧化性能有明显的改善, 但 Ti 对 Nb 基合金高温氧化的作用还是尚待解决的课题。

为了讨论 Ti 对 Nb 基合金的高温抗氧化性能的作用, 本文作者采用 Ti 含量范围较大的 Nb-Si-Ti(15%~26%)-Cr-Al-Hf 多元合金和二元系的 Nb-Ti(0~50%)合金, 利用氧化增量(TG)、XRD、TEM 以及 EDS 等方法探讨了 Ti 含量的变化与氧化产物、氧化性能的关系。通过研究氧化产物性质与氧化性能的关系, 阐述了 Ti 元素对 Nb 基合金高温氧化的作用。

1 实验

试验用原料为采用非自耗电弧炉冶炼的 Nb 基合金, 成分如表 1 所列, 其中合金 1~4 为不同 Ti 含量的 Nb-Si-Ti(15%~26%)-Cr-Al-Hf 多元系高温合金, 合金

表 1 Nb 基合金的名义成分

Table 1 Nominal compositions of Nb-based alloys

Alloy No.	Mole fraction/%					
	Nb	Si	Ti	Hf	Al	Cr
1	57	16	15	8	2	2
2	47	16	22	8	3	4
3	47	16	25	8	2	4
4	48	14	26	8	2	2
5	100	—	0	—	—	—
6	50	—	50	—	—	—
7	66.7	—	33.33	—	—	—
8	75	—	25	—	—	—
9	80	—	20	—	—	—
10	83.33	—	16.67	—	—	—

5~10 是为了验证氧化产物与氧化性能关系设计的 6 种 Nb-Ti 二元合金。合金试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm, 采用 1000 号砂纸将试样表面磨平后用丙酮清洗。在管式电阻炉中进行 Nb 基合金的高温氧化试验, 氧化环境为 1250 °C 的大气。1~4 号 Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr 合金的氧化时间为 25 h, 5~10 号 Nb-Ti 合金氧化时间为 3 h, 其中用于透射电镜分析的氧化物为 4 号 Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金氧化 20 min 的产物。采用赛多利斯 CP225D 型号精密分析天平测量 Nb 基合金氧化前后的样品质量。

采用 D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪(Cu K_α 射线, λ=1.78890 Å)对 Nb 基合金的氧化产物进行分析, 样品为粉状试样。采用 JEOL-2100F 透射电子显微镜对 Nb 基合金的氧化相进行 EDS 成分分析, 进一步确定氧化相的组成及种类。

根据 Pilling-Bed-Worth 原理, 氧化物与形成氧化物需要的金属的体积比(PBR)作为衡量氧化膜完整性和生长应力大小的重要指标^[15], 如式(1)所示。

$$\text{PBR} = \frac{V_{\text{MO}}}{V_{\text{M}}} \quad (1)$$

式中: V_{MO} 为氧化物的体积; V_{M} 为生成氧化物所需的金属体积。本实验中采用氧化物单胞体积和合金单胞体积作为基本计算单元, 则式(1)可改写为式(2):

$$\text{PBR} = \frac{V'_{\text{MO}}}{\frac{nZ_{\text{MO}}}{Z_{\text{M}}} V'_{\text{M}}} \quad (2)$$

式中: V'_{MO} 为氧化物单胞体积; V'_{M} 为合金单胞体积; n 为一个氧化物结构单元中金属离子的个数; Z_{M} 为合金单胞的结构单元数; Z_{MO} 为氧化物的结构单元数。

本实验中 Nb-Ti 二元合金中生成单相氧化物时, 只有 Nb、Ti 呈置换互溶, 合金的单胞体积可以近似地用 Nb 和 Ti 的单胞体积线性地表达, 则单一复合氧化物的 PBR 值可进一步采用式(3)计算。

$$\text{PBR} = \frac{V}{\frac{n_{\text{Ti}}Z}{Z_{\text{Ti}}} V_{\text{Ti}} + \frac{n_{\text{Nb}}Z}{Z_{\text{Nb}}} V_{\text{Nb}}} \quad (3)$$

式中: V 和 Z 分别为某种氧化物的单胞体积和单胞中的结构单元数; n_{Nb} 和 n_{Ti} 分别代表一个氧化物结构单元中的 Nb 离子和 Ti 离子的个数; V_{Nb} 和 V_{Ti} 分别为单质 Nb 和 Ti 的单胞体积; Z_{Nb} 和 Z_{Ti} 分别为 Nb 和 Ti 单胞中的结构单元数。

当 Nb-Ti 二元合金中生成两种氧化物相时, 假设两相氧化物颗粒细小、分布均匀, Nb-Ti 合金氧化膜

中氧化产物的 PBR 值可用式(4)计算:

$$\text{PBR} = \frac{\sum \frac{a_i \cdot V_i}{Z_i}}{\sum \frac{a_i n_{\text{Ti}}}{Z_{\text{Ti}}} V_{\text{Ti}} + \sum \frac{a_i n_{\text{Nb}}}{Z_{\text{Nb}}} V_{\text{Nb}}} \quad (4)$$

式中: i 代表氧化物种类; a_i 表示 Ti 含量为 $x\%$ 时第 i 种氧化物的结构单元数。

2 实验结果

2.1 Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr 多元合金氧化增量与 Ti 含量的关系

图 1 所示为 1~4 号 4 种 Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr 合金在 1250 ℃ 大气环境中恒温氧化 25 h 的氧化增量曲线。4 种 Nb 基多元合金中 Ti 元素含量分别为 15%、22%、25%和 26%, Si 元素和其他合金元素含量相近, 这说明 Ti 元素含量将对 Nb 基合金高温抗氧化性能产生影响。由图 1 可以看出, 随着 Ti 含量的增加, Nb 基多元合金的氧化增量呈现减小的趋势, Nb 基多元合金的高温抗氧化性能提高。

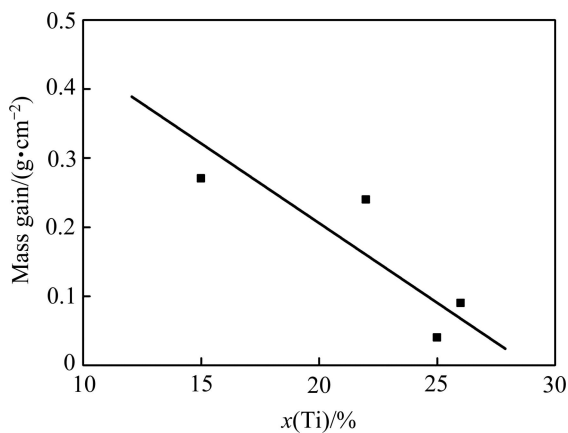


图 1 Nb-Si-Ti(15%~26%)-Hf-Al-Cr 合金的氧化增量与 Ti 含量的关系曲线

Fig. 1 Oxidation mass gain versus Ti content in Nb-Si-Ti(15%~26%)-Hf-Al-Cr alloys

2.2 Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr 多元合金氧化产物分析

对 Ti 含量为 15%和 26%的 Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr 合金在 1250 ℃ 大气环境中恒温氧化 25 h 后的氧化膜粉末进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 上述两种 Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr 合金氧化产物均为 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 、 TiNb_2O_7 和 TiO_2 , 没有检测到 SiO_2 和其他合金元素形成的氧化物的衍射峰。这可能与其它氧化产物的含量较少及 SiO_2 氧化相存在的形式有关。

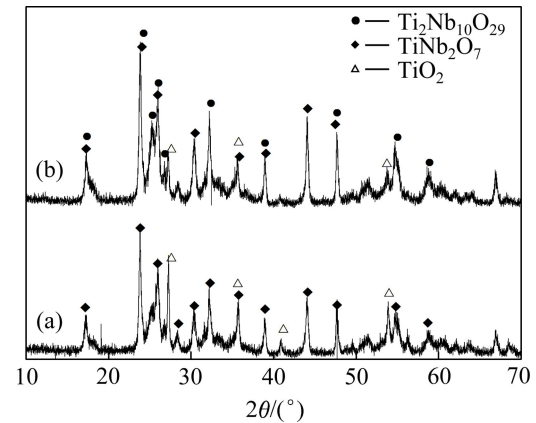


图 2 Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr 合金的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr alloys: (a) Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al; (b) Nb-16Si-15Ti-8Hf-2Cr-2Al

图 3 所示为 Nb-Si-Ti-Cr-Al-Hf 多元合金氧化后的 TEM 像。其中 A 和 B 所在区域为 $(\text{NbTi})_5\text{Si}_3$ 相氧化后的位置, 这个位置氧化相颗粒粒径较为细小, C 和 D 区域为 Nbss 氧化后区域, 氧化相的体积较为粗大。氧化产物中 $A\sim D$ 4 点的能谱成分分析结果如表 2 所列。 A 点的 Nb 和 Ti 比例接近 3:1, 氧化产物可能为 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 和 TiNb_2O_7 的混合物; B 点的 Nb 和 Ti 的摩尔比接近 2:1, 氧化产物为 TiNb_2O_7 ; C 、 D 两点 Nb

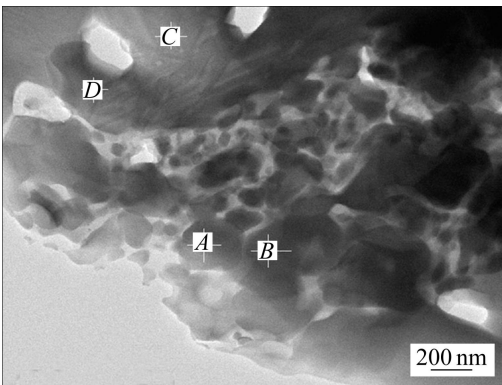


图 3 Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr 合金氧化后的 TEM 像
Fig. 3 TEM image of Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr alloy after oxidation

表 2 图 3 中各点的 EDS 分析结果

Position	Mole fraction/%						
	O	Nb	Si	Ti	Hf	Cr	Al
A	63.54	24.51	1.83	8.35	1.01	0.46	0.30
B	58.71	20.50	2.96	13.09	1.68	1.40	1.67
C	62.56	29.13	1.76	3.53	1.09	0.77	1.15
D	66.65	25.88	0.83	4.83	0.95	0.45	0.40

和 Ti 的摩尔比较高, 大于 5:1, 氧化物为 Nb_2O_5 和 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 。A、B 附近的白亮区域内, Si、Ti 和 O 的含量都较高, 这个区域可能有 SiO_2 和 TiO_2 相的存在。

2.3 Nb-Ti 合金的氧化增量与 Ti 含量的关系

Nb-Ti 二元合金在不同 Ti 含量的氧化增重曲线如图 4 所示。随着 Ti 含量的增加, Nb-Ti 合金的氧化增重也随之降低, 合金的高温抗氧化性能得到提高。Nb 基多元合金与 NbTi 二元合金中的氧化增重和 Ti 含量的变化具有相同的规律。

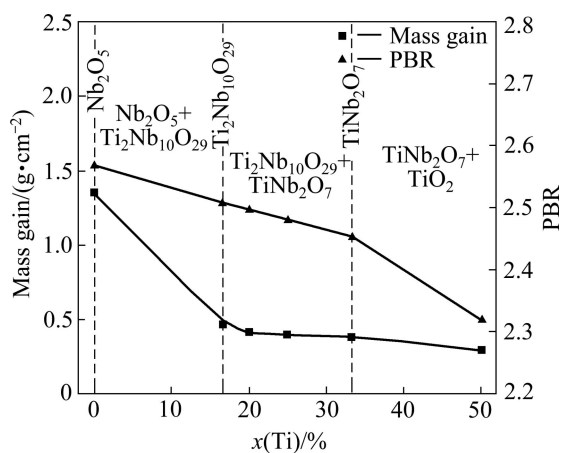


图 4 1250 °C 高温氧化 3 h 后 Nb-Ti 合金氧化增量、PBR 值与 Ti 含量的关系

Fig. 4 Oxidation mass gain and PBR versus different Ti contents in Nb-Ti alloys oxidized at 1250 °C for 3 h

2.4 Nb-Ti 合金的氧化产物分析

对不同 Ti 含量的 Nb-Ti 二元合金在 1250 °C 大气环境下恒温氧化 3 h 后的氧化产物粉末进行 XRD 分析, 结果如图 5 所示。纯 Nb 金属氧化后的氧化相为 Nb_2O_5 。当合金中 Nb 和 Ti 的比例分别为 2:1 和 5:1 时, Nb-Ti 合金的氧化产物中氧化相分别为 TiNb_2O_7 和 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 。Nb 和 Ti 的摩尔比为 3:1 和 4:1 时, Nb-Ti 合金的氧化产物由氧化相 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 和 TiNb_2O_7 组成。Nb 和 Ti 的比例为 1:1 时, Nb-Ti 合金氧化产物中物相为 TiNb_2O_7 和 TiO_2 的混合物。Ti 含量不同时, NbTi 合金氧化产物中组成相不同, 说明 Nb-Ti 合金的氧化产物与合金中 Nb 和 Ti 的比例密切相关。

2.5 Nb-Ti 合金中的 PBR 计算

当 Nb-Ti 合金中 Ti 含量变化时, 其合金的氧化产物也随之发生变化。

当 Ti 含量在 0~16.67% 范围内时, 合金氧化产物为 Nb_2O_5 和 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, 式(4)中 i 为 Nb_2O_5 和

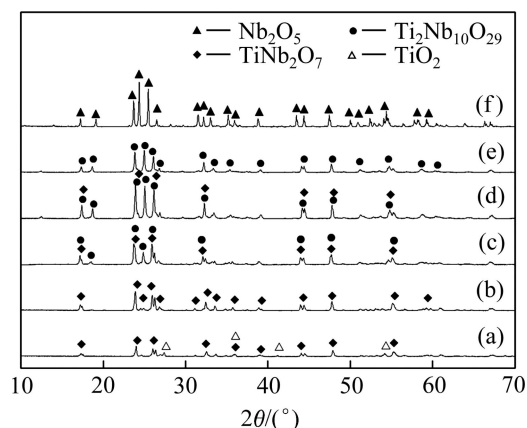


图 5 Nb-Ti 二元合金氧化膜粉末的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of Nb-Ti alloys: (a) $n(\text{Nb}):n(\text{Ti})=1:1$; (b) $n(\text{Nb}):n(\text{Ti})=2:1$; (c) $n(\text{Nb}):n(\text{Ti})=3:1$; (d) $n(\text{Nb}):n(\text{Ti})=4:1$; (e) $n(\text{Nb}):n(\text{Ti})=5:1$; (f) Pure Ni

$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, 其结构单元数分别为

$$a_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 50 - 3x, \quad a_{\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}} = x/2。$$

当 Ti 含量在 16.67%~33.33% 范围内, 合金氧化产物为 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 和 TiNb_2O_7 , 其结构单元数分别为

$$a_{\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}} = (100 - 3x)/6, \quad a_{\text{TiNb}_2\text{O}_7} = (6x - 100)/3。$$

在 Ti 含量在 33.33%~100% 范围内, 合金氧化产物为 TiNb_2O_7 和 TiO_2 , 其结构单元数分别为

$$a_{\text{TiNb}_2\text{O}_7} = (100 - x)/2, \quad a_{\text{TiO}_2} = (3x - 100)/2。$$

Nb-Ti 合金氧化膜中 4 种氧化物和两种金属单质的结构参数如表 3 所列。将 Ti 含量分别为 0、16.67%、

表 3 4 种氧化物及两种金属单质的结构参数

Table 3 Structure parameters of four oxides and two pure metals

Structure	V	Z	n_{Ti}	n_{Nb}
Nb_2O_5	1360.549	14	0	2
$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$	1117.022	2	2	10
TiNb_2O_7	803.2939	6	1	2
TiO_2	62.9	2	1	0
Ti	66.9	4	—	—
Nb	75.7	4	—	—

V stands for unit cell volume; Z stands for or number of structural unit in single cell; n_{Ti} stands for number of Ti ion in unit cell; n_{Nb} stands for number of Nb ion in cells.

20%、25%、33.33%和 50%时 Nb-Ti 二元合金的氧化产物所对应的结构单元数分别代入式(4)中计算该合金氧化产物的 PBR 值, 计算结果分别为 2.568、2.508、2.497、2.481、2.453 和 2.319。随着 Ti 含量增加, Nb-Ti 合金的氧化产物对应的 PBR 值呈现下降的趋势, 即相应的氧化膜中生长应力减小, 有利于改善合金的高温抗氧化性能。如图 4 所示, 合金氧化物的 PBR 值、合金的氧化增量与合金中 Ti 含量的关系表现出的规律相同, 都呈现下降的趋势。合金中氧化产物的 PBR 值的降低可能是影响合金高温抗氧化性能的重要因素。

3 讨论

上述试验结果表明, 无论是在 Nb-Ti 多元合金还是二元合金中, 随着 Ti 含量的增加, Nb 基合金的高温抗氧化性能都会得到改善。即一方面 Nb 基多元合金中包含 Si、Cr、Al 和 Hf 等强氧化物形成元素, 这些元素会形成各自的氧化物, 以阻碍氧空位扩散的质点形式存在。如果这些强氧化物形成元素含量一定, 可以理解为对 Nb 基多元合金的高温抗氧化性能的影响一定, 只有 Ti 含量的变化对 Nb 基多元合金的高温抗氧化性能产生影响。另一方面, Nb 基多元合金中存在 Nb_{ss} 和 Nb(Ti)₅Si₃ 两相, 且 Ti 元素在 Nb(Ti)₅Si₃ 相中的固溶点远高于在 Nb_{ss} 相中的^[16-17]。Nb 基多元合金中 Nb 的氧化产物可以按上述两相中 Nb 和 Ti 比例来考虑。从而可以认为, 在其他合金元素相对固定, 并且不和 Nb、Ti 氧化物发生作用的情况下, Ti 元素对 Nb 基多元合金的高温抗氧化性能的作用与对 Nb-Ti 二元合金中高温抗氧化性能的作用相同。

Nb 基合金生成的氧化物的 PBR 值通常均较大, 在氧化膜的生长过程中产生较大的生长应力, 从而使氧化膜失效。从图 4 可以看出, Ti 含量的增加与 PBR 值的降低以及高温抗氧化性能的改善有很好的一致性。所以, 可以说 PBR 值的降低是改善 Nb 基合金高温抗氧化性能的重要因素之一。

氧化膜存在两种应力, 一种是热应力, 另一种是生长应力。对于向内生长的氧化膜其生长应力的大小主要取决于 PBR 值的大小。当生长应力达到一定值时, 氧化膜的完整性就会受到破坏, 已存在的氧化膜对材料失去保护性, 金属/氧化膜界面处的氧化过程又有回到初始状态。可以认为, Nb-Ti 合金氧化膜的生长过程是由多个这样的初始过程叠加而成。氧化产物 PBR 值的大小对氧化增量生长动力学的影响关系如图

6 所示。当氧化产物的 PBR 值较小时, 氧化膜生长过程中的叠加周期(或称为失效周期)长于 PBR 值较大时相应的叠加周期。从叠加效果看, 随着 PBR 值的降低, 叠加周期增大, 氧化速度就会下降。从而 Nb 基合金的高温抗氧化性能得到改善。

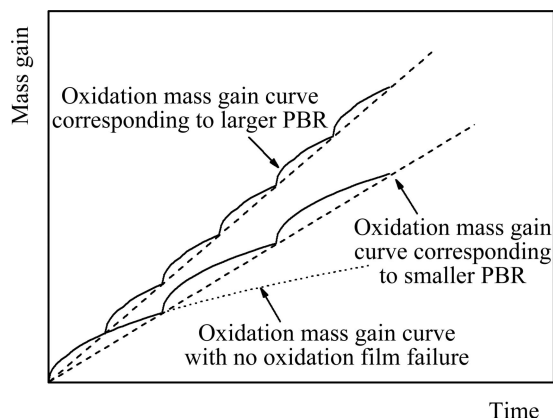


图 6 PBR 值与 Nb 基合金氧化增量关系

Fig. 6 Oxidation mass gain versus different PBR values in Nb-based alloys

4 结论

- 1) 随着合金中 Ti 含量的增加, Nb 基合金的高温抗氧化性能逐渐提高。
- 2) 随着 Ti 含量的增加, Nb 基高温合金中氧化产物依次为 Nb₂O₅、Ti₂Nb₁₀O₂₉、TiNb₂O₇ 和 TiO₂。
- 3) Ti 含量的增加导致合金氧化物 PBR 值降低, 可以有效地改善氧化膜的完整性, 提高 Nb 基合金的高温抗氧化性能。

REFERENCES

- [1] CHANG J H, LIU T H, CHOU J M, HSIEH R I, LEE J L. Microstructural and microhardness characteristics of induction melted nickel-based alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 120(2/3): 702-708.
 - [2] JANG J S C, CHENG S P, FWU J C, CHANG L J. Effects of environment and temperature on the mechanical behavior of the Ni-19Si-3Nb-0.15B based intermetallic alloy with chromium addition[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 85(2/3): 294-301.
 - [3] 赵陆翔, 郭喜平, 姜嫄嫄. Nb 基合金包埋渗法制备抗氧化硅化物涂层及其组织形成[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(4): 596-601.
- ZHAO Lu-xiang, GUO Xi-ping, JIANG Yuan-yuan. Preparation

- and structural formation of oxidation-resistant silicide coating on Nb-based alloy by pack cementation technique[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(4): 596–601.
- [4] BEWLAY B P, JACKSON M R. A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(10): 2043–2052.
- [5] 罗民, 陈焕铭, 王怀昌, 何力军, 李星. Nb-Al 系金属间化合物及其复合材料研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 72–77.
- LUO Min, CHEN Huan-ming, WANG Huan-chang, HE Li-jun, LI Xing. Research progress of Nb-Al system intermetallics and composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(1): 72–77.
- [6] 郑海忠, 鲁世强, 王克鲁, 董显娟. 相组成对 Cr-Nb 合金高温氧化行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2172–2177.
- ZHENG Hai-zhong, LU Shi-qiang, WANG Ke-lu, DONG Xian-juan. Effect of phase constitution on oxidation behavior of Cr-Nb alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(12): 2172–2177.
- [7] VAZQUEZ A, VARMA S K. High-temperature oxidation behavior of Nb-Si-Cr alloys with Hf additions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(25): 7027–7033.
- [8] WANG L, JIA L, CUI R, ZHENG L J, ZHANG H. Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of Nb-22Ti-14Si-2Hf-2Al-xCr alloys[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2012, 25(2): 292–296.
- [9] CHAN K S. Cyclic oxidation response of multiphase niobium-based alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(2): 589–597.
- [10] 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: 10–19.
- [11] LI B R, JIANG S S, ZHANG K F. Effects of W content on high temperature oxidation resistance and room temperature mechanical properties of hot-pressing Nb-xW alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 556: 15–22.
- [12] VELLIOS N, TSAKIROPOULOS P. The role of Fe and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si-5Sn silicide-based alloys[J]. Intermetallics, 2007, 15(12): 1529–1537.
- [13] MURAYAMA Y, HANADA S. High temperature strength, fracture toughness and oxidation resistance of Nb-Si-Al-Ti multiphase alloys[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2002, 3(2): 145–156.
- [14] GENG J, TSAKIROPOULOS P. A study of the microstructures and oxidation of Nb-Si-Cr-Al-Mo in situ composites alloyed with Ti, Hf and Sn[J]. Intermetallics, 2007, 15(3): 382–395.
- [15] 李美栓, 辛丽, 钱余海, 李铁藩. 氧化膜应力研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(5): 284–289.
- LI Mei-shuan, XIN Li, QIAN Yu-hai, LI Tie-fan. A review on studies of internal stress in oxide scales[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11(5): 284–289.
- [16] TIAN Y X, GUO J T, SHENG L Y, CHENG G M, ZHOU L Z, HE L L, YE H Q. Microstructures and mechanical properties of cast Nb-Ti-Si-Zr alloys[J]. Intermetallics, 2008, 16(6): 807–812.
- [17] WANG M, GUO X P. Effects of alloying and high-temperature heat treatment on the microstructure of Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloys[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2012, 22(2): 139–145.

(编辑 龙怀中)