

铌基超高温合金表面 Si-Al 包埋共渗抗氧化涂层的组织形成

田晓东, 郭喜平

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 通过 1 000~1 150 °C Si-Al 包埋共渗 8 h 的方法在铌基超高温合金表面制备 Al 改性硅化物抗氧化涂层, 结果表明: 实验温度下制备的涂层均具有多层复合结构; 不同温度下共渗涂层外层的相组成不同, 但最内层均由 (Nb, Ti)Al₃ 和 (Cr, Al)₂(Nb, Ti) 组成。1 050 °C、8 h Si-Al 共渗在合金表面形成了 Al 改性的硅化物涂层, 其最外层主要为 Nb₃Si₅Al₂, 依次往内为 (Nb, X)(Si, Al)₂(X 代表 Ti, Cr 和 Hf 元素)层、(Nb, X)₅Si₃ 层以及最内层; 而在 1 000 °C、8 h 条件下 Si-Al 共渗形成的涂层以 (Nb, Ti)Al₃ 为主, 其中含有少量的 (Nb, X)₅Si₃, 没有形成以硅化物为主的涂层; 在 1 100 °C、8 h 和 1 150 °C、8 h 条件下 Si-Al 共渗形成的涂层外层以 (Nb, X)(Si, Al)₂ 为主, 但其中 Al 含量(摩尔分数)仅为 2.35%, 没有形成 Nb-Si-Al 三元化合物层。

关键词: 铌基超高温合金; 包埋渗; Al 改性硅化物涂层

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

Structure formation of co-deposition of Si and Al coatings on advanced Nb-based ultrahigh temperature alloy by pack cementation process

TIAN Xiao-dong, GUO Xi-ping

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

Abstract: Al-modified silicide coatings on an advanced Nb-based ultrahigh temperature alloy were prepared by co-depositing Si and Al at 1 000, 1 050, 1 100 and 1 150 °C for 8 h, respectively. The results show that the coatings obtained by these processes have a multiple layer structure. The outer layers of the coatings have the different phase constituents at different coating temperature, but all the innermost layers of the coatings are constitutive of (Nb, Ti)Al₃ and (Cr, Al)₂(Nb, Ti). Al-modified (Nb, X)Si₂(X represents Ti, Cr and Hf) coatings with an Nb₃Si₅Al₂ outermost layer are obtained by co-depositing Si and Al at 1 050 °C for 8 h. The coatings prepared at 1 000 °C for 8 h are mainly constitutive of (Nb, Ti)Al₃, and the coatings prepared at 1 100 °C for 8 h and 1 150 °C for 8 h are mainly constitutive of (Nb, X)-(Si, Al)₂ with 2.35%Al (mole fraction).

Key words: Nb-based ultrahigh temperature alloy; pack cementation; Al-modified silicide coating

新型铌基超高温合金由于其熔点高、高温强度高和密度适中等特点而有望成为应用于 1 300 °C 以上温度的超高温结构材料^[1]。然而该合金在高温下的抗氧化性能较差^[2], 严重制约了其应用与发展。为了提高该合金的高温抗氧化性能, 可对其进行多元合金化或在表面制备抗氧化涂层。由于可提高铌基超高温合金

高温抗氧化性能的合金化元素如 Cr、Al、Ti 和 Sn 等的含量过高时会恶化合金的高低温度学性能, 因此合金化提高其高温抗氧化性能的作用是有限的^[3]。在合金表面制备抗氧化保护层是兼顾合金力学性能和高温抗氧化性能的有效途径。

铌基合金表面的高温抗氧化涂层以硅化物涂层为

主^[4], 并且需要在硅化物涂层中添加一定量的改性元素来提高其韧性和高温抗氧化性能^[3]。由于 Al 氧化后生成的 Al_2O_3 具有较好的防氧扩散和渗透能力, 而且能与 SiO_2 结合生成 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 结构^[5], 因此可使氧化膜长时间保持致密及连续; 另外, MURAKAMI 的研究表明^[6], $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ 氧化时表面会形成 Al_2O_3 膜, 在 1 100~1 300 °C 具有比 NbSi_2 更好的高温抗氧化性能。因此, 可在铌硅化物基超高温合金表面制备 Al 改性硅化物涂层来提高其高温抗氧化性能。

包埋渗法作为一种扩散涂层的制备方法, 已被应用于镍基高温合金^[7]及钛合金^[8]等材料抗氧化涂层的制备, 但采用该方法在铌基合金上制备 Al 改性硅化物涂层的报道却很少。本文将采用包埋 Si-Al 共渗的方法在新型铌硅化物基超高温合金表面制备 Al 改性硅化物抗氧化涂层。

1 实验

通过真空自耗电弧熔炼法制备新型铌基超高温合金的母合金锭, 其名义成分为 Nb-24Ti-16Si-6Cr-4Hf-3Al-1.5B-0.05Y(摩尔分数, %)。用电火花线切割的方法从母合金锭中切取 8 mm×8 mm×8 mm 的试样, 经 80[#]~1000[#]水砂纸依次打磨各面, 然后超声波清洗后烘干。

涂层制备是在自制的高温高真空可控气氛包埋渗炉中进行, 分别在 1 000、1 050、1 100 和 1 150 °C 下进行 8 h 的 Si-Al 共渗。渗剂由 10Si-10Al-5NaF-75 Al_2O_3 (质量分数, %)组成, 混合后经过了 4 h 的球磨细化。实验时将被渗试样埋入装有渗剂的刚玉坩埚中, 盖好盖子后用高温粘结剂密封。装料后将包埋渗炉抽真空到 2.5×10^{-2} Pa 开始加热, 系统加热到 700 °C 时停止抽真空并充氩气保护。包埋渗炉的升温速率约为 16 °C/min。

通过 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical X'Pert PRO)确定涂层的相组成, 利用扫描电镜(SEM, JSM-6460)及能谱仪(EDS)观察涂层的组织形貌并确定微区成分。

2 结果与分析

2.1 1 000 °C、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层的组织形貌、成分分布和相组成

经 1 000 °C、8 h 条件下 Si-Al 共渗在新型铌基超

高温合金上制备的涂层表面光滑, 呈灰色。图 1(a)所示是涂层截面的 SEM 形貌, 可见涂层厚约 30 μm , 且有明显的分层现象; 图 1(b)所示是各相关元素沿垂直涂层方向的分布, 可以看出: Al 在涂层 0~25 μm 厚度内的含量(摩尔分数)约为 60%~71%, 而 Si 在该范围内的含量小于 5%; Cr 和 Hf 在基体中的含量高于涂层中的, 且 Cr 在 26~30 μm 厚度内的含量明显高于其他区域; Nb 和 Ti 的含量由基体到涂层表面呈逐渐下降趋势。结合涂层的 SEM 形貌和其中的元素分布, 可将其分为两层: 外层厚约 25 μm ; 内层厚约 5 μm 。涂层外层在上部和下部具有不同的组织形貌, 其接合处如图 1(c)所示: 上部由平均直径约为 0.55 μm 的等轴晶组成, 晶粒堆积紧密; 下部由平均直径约为 1 μm 的粒状晶组成, 晶粒间有显微孔洞存在。对涂层表面进行 XRD 分析, 结果如图 1(d)所示, 可见主要为(Nb, Ti) Al_3 相, 另有少量的(Nb, X) $_5\text{Si}_3$ 相(X 表示 Ti、Cr 和 Hf 元素)。对涂层外层进行面扫描成分分析, 发现其组成为 71.44Al-15.67Nb-9.30Ti-2.32Si-0.87Cr-0.42Hf, 其中 Al 的含量较高而 Si 的含量很少, 摩尔分数比满足 $x(\text{Nb}+\text{Ti}):x(\text{Al})\approx 1:3$, 这与 XRD 分析结果中以(Nb, Ti) Al_3 相为主且(Nb, X) $_5\text{Si}_3$ 相比较少的结果是一致的。涂层内层由分布均匀的柱状晶组成(如图 1(a)中放大部分所示), 与基体结合紧密, 但由于被基体中的(Nb, X) $_5\text{Si}_3$ 块状组织隔开而呈不连续状态。对内层进行的面扫描成分分析表明其组成为 47.97Al-23.43Nb-15.86Ti-10.56Cr-1.23Si-0.96Hf (摩尔分数, %), 可见 Al、Nb、Ti 和 Cr 的含量较高, 对内层中的柱状晶和柱状晶之间的组织进行成分分析, 结果表明: 柱状晶的组成为 40.27Al-23.33Nb-21.38Cr-12.39Ti-1.32Si-1.31Hf, 而柱状晶之间组织的组成为 60.45Al-24.23Nb-7.15Ti-3.96Cr-3.76Si-0.45Hf。由 Al-Cr-Nb^[9]和 Al-Nb-Ti^[10]相图可知, 柱状晶为(Cr, Al) $_2$ -(Nb, Ti)相, 而柱状晶之间组织为(Nb, Ti) Al_3 相。包埋渗入的 Al 促进了基体中的 Cr 形成(Cr, Al) $_2$ (Nb, Ti) Laves 相^[11]。

2.2 1 050 °C、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层的组织形貌、成分分布和相组成

经 1 050 °C、8 h 条件下 Si-Al 共渗在新型铌基超高温合金上制备的涂层表面光滑, 呈黑蓝色。图 2(a)所示是涂层截面的 SEM 形貌, 可见涂层厚约 21 μm , 也有明显的分层现象。图 2(b)所示是各相关元素沿垂直涂层方向的分布, 可以看出: Al 的分布呈不连续状态, 在涂层表层和 18~21 μm 厚度内含量(摩尔分数)超过 40%, 但在 12~16 μm 厚度内含量小于 2%; Si 在 0~18 μm 厚度内的含量均较高; Cr 在基体中的含量

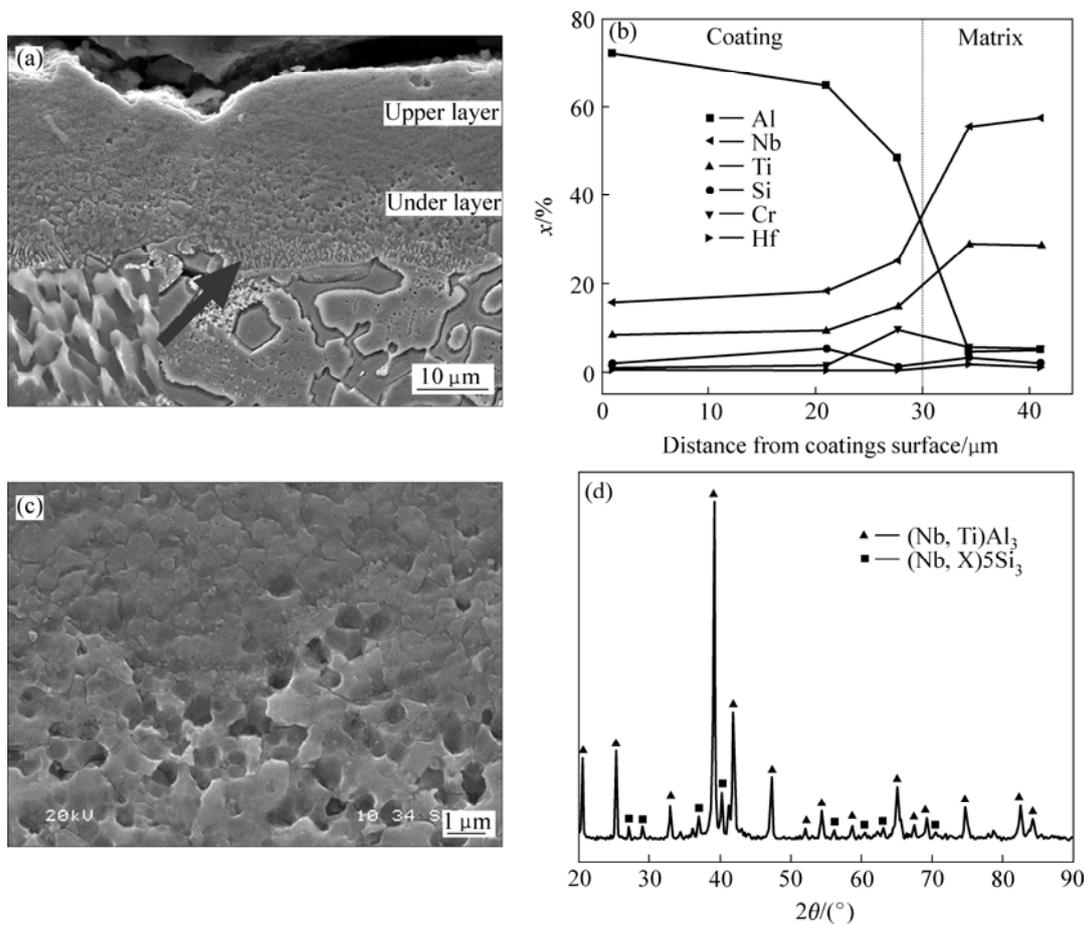


图 1 1 000 °C、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层

Fig.1 Coatings prepared by co-depositing Si and Al at 1 000 °C for 8 h: (a) SEM image; (b) Concentration profiles of major elements in coating; (c) High-magnification SEM image of joint area between upper layer and under layer in coatings; (d) XRD pattern of surface of coating

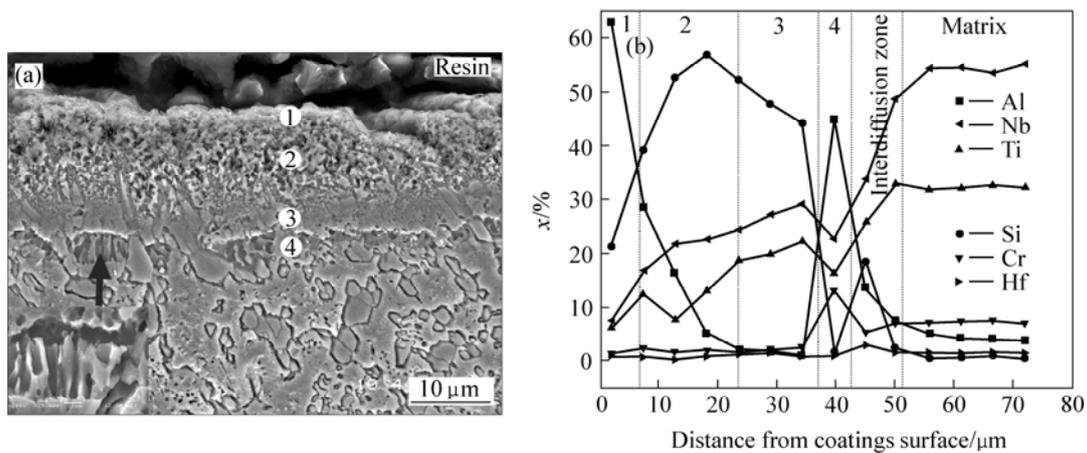


图 2 1 050 °C、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层

Fig.2 Coatings prepared by co-depositing Si and Al at 1 050 °C for 8 h: (a) SEM image of coatings; (b) Concentration profiles of major elements in coatings

高于在涂层中的含量且在 18~21 μm 厚度内含量明显高于其他区域; Nb 和 Ti 的含量由基体到涂层表面呈

逐渐下降趋势。结合涂层的 SEM 形貌和其中的元素分布, 可将涂层由外向内分为 4 层, 如图 2 所示层 1、

2、3和4所指。

涂层最外层(标为层1)厚约2~3 μm, 组织致密, 无裂纹及孔洞。对涂层表面进行XRD分析的结果如图3所示, 可见该层以Nb₃Si₅Al₂(即Al₂₀Nb₃₃Si₄₇)为主, 其次为(Nb, X)Si₂和NbAl₃相, 另外还有少量的(Nb, X)₅Si₃和Nb₂Al相。Nb₃Si₅Al₂和NbAl₃相的存在可促使涂层在氧化时生成Al₂O₃^[6, 12], 从而改善(Nb, X)Si₂的高温抗氧化性能。涂层次外层(标为层2)厚约8~10 μm, 组织较疏松, 但无裂纹。对该层进行的成分分析表明其组成为54.26Si-25.26Nb-10.01Al-8.50Ti-1.42Cr-0.55Hf, 其摩尔分数比满足x(Nb+X): x(Si+Al)≈1:2。根据Nb-Si-Al相图^[13]和有关Nb-Si-Al化合物的相分析^[14]可知, 该层主要为(Nb, X)(Si, Al)₂相。涂层内层(标为层3)厚约6~8 μm, 组织均匀致密且无裂纹。对该层进行的面扫描成分分析表明其组成为45.35Si-29.78Nb-19.25Ti-2.19Al-1.72Cr-1.71Hf, 其中Si、Nb和Ti的含量较高, 结合Nb-Si相图和能谱分析可知该层由(Nb, X)₅(Si, Al)₃和(Nb, X)(Si, Al)₂组成, (Nb, X)(Si, Al)₂的含量相对较少。涂层最内层(标为层4)厚约2~5 μm, 由分布均匀的柱状晶组成(如图2(a)中放大部分所示), 与基体结合紧密, 也被基体中的(Nb, X)₅Si₃块状组织隔开, 呈不连续状态。对该层进行的面扫描成分分析表明其组成为46.99Al-24.55Nb-18.88Ti-8.26Cr-0.70Hf-0.62Si, 可见其组成与1000℃, 8h条件下Si-Al共渗涂层最内层的组成相近, 对其中柱状晶和柱状晶之间组织进行的能谱分析表明也是由(Cr, Al)₂(Nb, Ti)和(Nb, Ti)Al₃组成。在最内层与基体间还存在一互扩散区, 如图2(b)中所示, 此区域在SEM形貌图中没有明显界面, 但其中Nb和Ti的含量明显

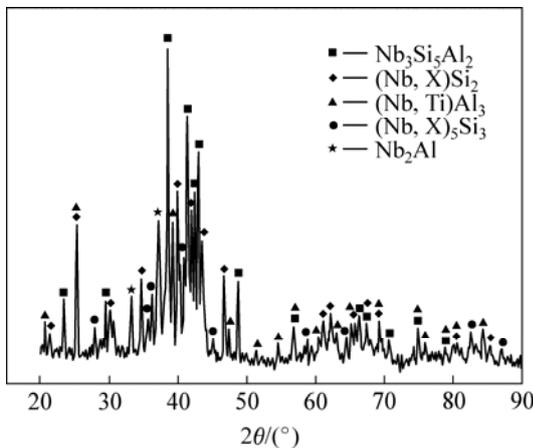


图3 1050℃、8h条件下Si-Al共渗涂层表面的XRD谱
Fig.3 XRD pattern of surface of coatings prepared by co-depositing Si and Al at 1050℃ for 8h

逐渐升高而Si和Al的含量逐渐降低。互扩散区为涂层与基体之间提供的成分梯度使得从涂层到基体的热膨胀系数平稳过渡, 可减少由于涂层与基体之间热膨胀系数不匹配而产生的微裂纹。

2.3 1100℃、8h和1150℃、8h条件下Si-Al共渗涂层的组织形貌、成分分布和相组成

在1100℃、8h和1150℃、8h条件下Si-Al共渗在新型铌基超高温合金上制备的涂层表面光滑, 也呈黑蓝色。对组织形貌的观察和相组成的分析发现两个温度下共渗复合涂层的结构和相组成相似, 只是涂层厚度有所差别。1100℃、8h条件下Si-Al共渗复合涂层厚约28 μm, 而1150℃、8h条件下Si-Al共渗复合涂层厚约60 μm。

图4(a)所示是1150℃、8h条件下Si-Al共渗涂层截面的SEM形貌。图4(b)所示是各相关元素沿垂直涂层方向的分布, 可以看出: Si在涂层0~50 μm厚度内含量(摩尔分数)约为60%, 而Al在该范围内含量小于3%; Cr在基体中的含量高于涂层中的, 且在

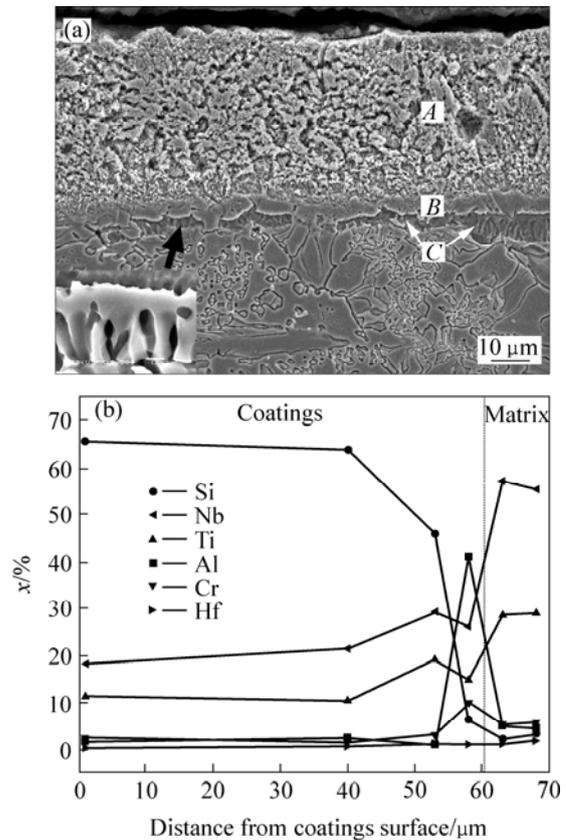


图4 1150℃、8h条件下Si-Al共渗涂层
Fig.4 Coatings prepared by co-depositing Si and Al at 1150℃ for 8h: (a) SEM image of coatings; (b) Concentration profiles of major elements in coatings

55~60 μm 厚度内的含量明显高于其他区域; Nb 和 Ti 的含量由基体到涂层表面呈逐渐下降趋势。结合涂层的 SEM 形貌和其中的元素分布, 可将其分为三层: 外层(标为层 A)厚约 45~50 μm , 组织均匀且无裂纹; 中间层(标为层 B)厚约 6 μm , 组织均匀致密; 而内层(标为层 C)厚约 4~7 μm , 由分布均匀的柱状晶组成(如图 4(a)中放大部分所示), 与基体结合紧密, 也被基体合金中的(Nb, X)₅Si₃ 块状组织隔开, 呈不连续状态。

图 5 所示是 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层表面 XRD 谱。可见为单相的(Nb, X)(Si, Al)₂。对涂层各层进行的成分分析表明: 最外层组成为 63.86Si-21.09Nb-10.46Ti-2.35Al-1.32Cr-0.62Hf, 其摩尔分数比 $x(\text{Nb}+\text{X}):x(\text{Si}+\text{Al})\approx 1:2$, 与 XRD 分析该层以 (Nb, X)(Si, Al)₂ 相为主一致; 中间层组成为 46.03Si-29.43Nb-19.16Ti-3.00Cr-1.33Hf-1.05Al, 分析表明同样由(Nb, X)₅(Si, Al)₃ 和(Nb, X)(Si, Al)₂ 相组成, (Nb, X)(Si, Al)₂ 的含量相对较少; 最内层组成为 41.22Al-26.17Nb-14.83Ti-10.09Cr-6.43Si-1.16Hf, 与 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 和 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层最内层的组成相近, 对其中柱状晶和柱状晶之间组织进行的能谱分析表明也是由(Cr, Al)₂(Nb, Ti)和(Nb, Ti)Al₃ 组成的。

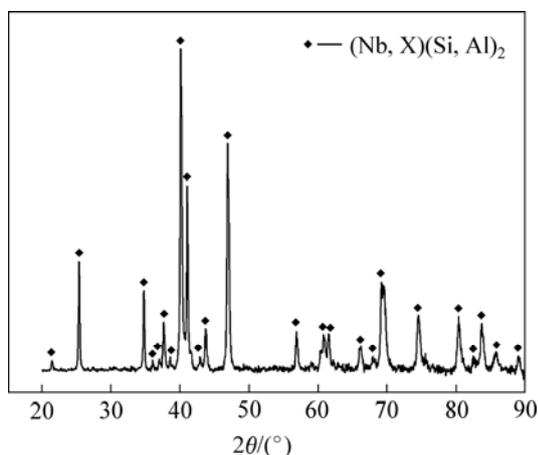


图 5 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层表面的 XRD 谱
Fig.5 XRD pattern of surface of coatings prepared by co-depositing Si and Al at 1 150 $^{\circ}\text{C}$ for 8 h

2.4 Si-Al 共渗复合涂层的形成

Si-Al 包埋共渗过程中, 能否实现 Si 和 Al 的同时渗入取决于包埋渗温度下两元素的活度是否相当。本研究中 4 个温度下 Si-Al 共渗复合涂层的最内层都是由(Nb, Ti)Al₃ 相和(Cr, Al)₂(Nb, Ti) Laves 相组成, 这说明 Si-Al 共渗的开始阶段 Al 的活度较高, 是以渗 Al 为主的 Si-Al 共渗。

1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层, Nb 和 Ti

等合金化元素的含量由基体合金向涂层表面呈不断下降趋势, 且(Nb, Ti)Al₃ 层下部晶粒直径大于上部晶粒, 因此可以推断: 内层形成后, 外层是由 Nb 和 Ti 等元素穿过内层向外扩散形成的。穿过内层向外扩散的 Nb 和 Ti 等元素与渗剂中的 Al 反应生成(Nb, Ti)Al₃, 随着 Nb 和 Ti 等元素不断向外扩散, 新的(Nb, Ti)Al₃ 在渗剂/(Nb, Ti)Al₃ 界面形成。因此外层下部的晶粒由于形成较早其平均直径明显大于上部晶粒, 而且下部由于 Nb 和 Ti 等元素向外扩散后产生的空位不断聚集形成了其中的孔洞状组织。1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层中 Si 的含量较少, 这可能是由于 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 温度较低未能充分激活 Si 的扩散所致。

在 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下的 Si-Al 共渗过程中, 随着 Al 元素不断渗入基体合金形成最内层, 渗剂中的 Al 含量不断下降, 这使得渗剂中 Si 的相对活度逐渐升高, 因此在最内层形成后继而在表面形成了 Si-Al 共渗层(图 2(a)中的层 1 和 2)。穿过内层向外扩散的 Nb 和 Ti 等元素首先与渗剂中的 Si 反应生成(Nb, X)₅Si₃(Nb₅Si₃ 的生成焓低于 NbSi₂ 和 Nb 的铝化物的生成焓^[15-16]), 由于(Nb, X)₅Si₃ 中 Si 的扩散快于 Nb^[17], 所以新的(Nb, X)₅Si₃ 在(Nb, X)₅Si₃/最内层界面形成; 而外层的(Nb, X)₅Si₃ 与不断渗入的 Si 和 Al 反应生成 Nb₃Si₅Al₂ 和(Nb, X)Si₂ 等相。因此, 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层外层是由穿过内层向外扩散 Nb 和 Ti 等合金化元素与穿过(Nb, X)₅Si₃ 向内扩散的 Si 和 Al 反应形成的。

1 100 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 和 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层外层与 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层外层形成过程相似, 但其外层 Al 含量较低, 没有形成 Nb-Si-Al 三元化合物, 主要为(Nb, X)(Si, Al)₂ 相, 这可能是由于 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 或更高温度下(Nb, X)Si₂ 相的生长速度过快^[18], 抑制了其他相的生长所致。

3 结论

1) 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下 Si-Al 共渗涂层外层以(Nb, Ti)Al₃ 为主, 其中含有少量的(Nb, X)₅Si₃; 内层由(Nb, Ti)Al₃ 和(Cr, Al)₂(Nb, Ti)组成, 没有形成以(Nb, X)Si₂ 为主的涂层。

2) 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下 Si-Al 共渗后形成了 Al 改性的硅化物涂层, 其最外层主要为 Nb₃Si₅Al₂, 依次向内为(Nb, X)(Si, Al)₂ 层和(Nb, X)₅(Si, Al)₃ 层, 以及由(Nb, Ti)Al₃ 和(Cr, Al)₂(Nb, Ti)构成的最内层。

3) 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 和 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h 条件下 Si-Al 共

渗涂层外层为(Nb, X)(Si, Al)₂, 但其中 Al 含量仅为 2.35%, 中间层主要为(Nb, X)₅(Si, Al)₃, 内层也由 (Nb, Ti)Al₃ 和(Cr, Al)₂(Nb, Ti)组成, 没有形成 Nb-Si-Al 三元化合物层。

REFERENCES

- [1] BEWLAY B P, JACKSON M R, ZHAO J C, SUBRAMANIAN P R. A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34A: 2043–2052.
- [2] SARATH E, MENON K, MADAN G M. High temperature oxidation in multicomponent Nb alloys[J]. *Material Science Forum*, 2005, 475/479: 717–720.
- [3] NICHOLLS J R. Advances in coating design for high-performance gas turbines[J]. *MRS Bulletin*, 2003, 9: 659–670.
- [4] 赵 群, 于永泗. 铌基合金的抗高温氧化性研究[J]. *材料导报*, 2003, 17(2): 29–31
ZHAO Qun, YU Yong-si. Research on Nb-based alloys' high temperature oxidation resistance[J]. *Materials Review*, 2003, 17(2): 29–31.
- [5] 王 禹, 郜嘉平, 李云鹏, 胡行方. 铌合金硅化物涂层的结构及抗氧化性[J]. *无机材料学报*, 2000, 15: 143–149.
WANG Yu, GAO Jia-ping, LI Yun-peng, HU Xing-fang. Microstructure and oxidation-resistance of silicide coatings on C-103 niobium alloys[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15: 143–149.
- [6] MURAKAMI T, SASAKI S, ICHIKAWA K, KITAHARA A. Oxidation resistance of powder compacts of the Nb-Si-Cr system and Nb₃Si₅Al₂ matrix compacts prepared by spark plasma sintering[J]. *Intermetallics*, 2001, 9: 629–635.
- [7] XIANG Z D, DATTA P K. Deposition of silicon modified aluminide coatings on nickel base superalloys by pack cementation process[J]. *Materials Science and Technology*, 2003, 19: 935–942.
- [8] XIANG Z D, ROSE S R, BURNELL-GRAY J S, DATTA P K. Co-deposition of aluminide and silicide coatings on γ -TiAl by pack cementation process[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38:19–28.
- [9] MAHDOUK K, GACHON J C. A thermodynamic study of the Al-Cr-Nb ternary system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001, 321: 232–236.
- [10] HELLWIG A, PALM M, INDEN G. Phase equilibria in the Al-Nb-Ti system at high temperatures[J]. *Intermetallics*, 1998, 6: 79–94.
- [11] ZHAO J C, JACKSON M R, PELUSO L A. Evaluation of phase relations in the Nb-Cr-Al system at 1 000 °C using a diffusion-multiple approach[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2004, 25: 152–159.
- [12] SHUJI H. Niobium aluminides[J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, 2: 279–283.
- [13] ZHAO J C, PELUSO L A, JACKSON M R, TAN L. Phase diagram of the Nb-Al-Si ternary system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 360: 183–188.
- [14] MURAKAMI T, SASAKI S, ITO K. Oxidation behavior and thermal stability of Cr-doped Nb(Si, Al)₂ and Nb₃Si₅Al₂ matrix compacts prepared by spark plasma sintering[J]. *Intermetallics*, 2003, 11: 269–278.
- [15] FERNANDES P B, COELHO G C, FERREIRA F, NUNES C A, SUNDMAN B. Thermodynamic modeling of the Nb-Si system[J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 993–999.
- [16] PRATHEESH G, PARIDA S C, REDDY R G. Thermodynamic studies on the system Nb-Al[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2007, 23: 85–91.
- [17] CHIARA M, VINCENZO B, FILIPPO M, UMBERTO A T. Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 4837–4846.
- [18] MAJUMDARA S, SENGUPTA P, KALEB G B, SHARMA I G. Development of multilayer oxidation resistant coatings on niobium and tantalum[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200: 3713–3718.

(编辑 何学锋)