

Nb-Si 基轻质超高温合金成分设计与成形工艺研究现状

陈威, *计效园, 涂先猛, 周圣智, 余朋, 殷亚军, 周建新

(华中科技大学材料科学与工程学院 材料成形与模具技术全国重点实验室 湖北武汉 430074)

第一作者: 陈威, 男, 博士生. E-mail: wei_chen98@163.com

*通讯作者: 计效园, 男, 教授, 博士. E-mail: jixiaoyuan@hust.edu.cn

摘要: 现代航空航天技术的快速发展对发动机性能指标提出了更高要求, 其中热端部件材料的性能成为制约其总体性能提升的关键因素。Nb-Si 基超高温合金具有熔点高、密度小和优异的高温强度等优点, 有望成为高推重比及高飞行马赫航空发动机热端部件的候选材料。本文综述了 Nb-Si 基合金在合金化成分设计及成形工艺等方面的研究进展, 同时深入探讨了相关技术的特点以及发展趋势, 展望了数据驱动与增材制造技术结合的发展前景, 旨在突破成分-工艺-性能协同优化瓶颈。

关键词: Nb-Si 基合金; 轻质超高温合金; 合金设计; 成形工艺; 数据驱动

Research status on composition design and forming process of Nb-Si based lightweight ultra-high temperature alloys

Chen Wei, * Ji Xiao-yuan, Tu Xian-meng, Zhou Sheng-zhi, Yu Peng, Yin Ya-jun
and Zhou Jian-xin

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China)

Abstract: The rapid development of modern aerospace technology has placed higher demands on engine performance indicators, with the performance of hot-end components becoming a key factor limiting the overall performance improvement. Nb-Si-based ultra-high-temperature alloys, with advantages such as high melting point, low density, and excellent high-temperature strength, are promising candidate materials for hot-end components of aerospace engines with high thrust-to-weight ratios and high flight Mach numbers. This paper reviews the research progress of Nb-Si-based alloys in alloy composition design and forming processes, while delving into the characteristics and development trends of related technologies. It also explores the future potential of combining data-driven approaches with additive manufacturing technologies, aiming to break through the bottleneck of composition-process-performance synergistic optimization.

Keywords: Nb-Si based alloy; lightweight; high-temperature alloy; alloy design; forming process; data-driven; additive manufacturing

1 前言

近年来, 随着航空航天事业的快速发展, 开发更高推重比的航空发动机成为各国发展的重要方向。目前航空航天领域高温涡轮叶片结构广泛使用的高温材料为第三代镍基单晶高温合金, 其使用温度已达 1150 °C (接近其熔点 1350 °C 的 85%) [1],

达到其使用极限。高温涡轮叶片结构的承载温度及密度成为制约航空发动机性能提升的关键。相关研究显示, 涡轮进口温度每提高 100 °C, 航空发动机的推重比能提高 10% 左右。新一代高推重比发动机 (推重比>15) 的进口温度将达到 1850~1950 °C, 在气冷装置和功能涂层的保护下, 热端部件结构材

料的承温能力也需达到 1200~1400 °C^[2]。因此, 开发新型轻质超高温结构材料成为航空发动机用热端部件材料研究工作的热点。

Nb、W、Mo 及 Ta 等难熔金属及其硅化物具有熔点高、高温强度高和耐腐蚀等优异性能^[3], 有望应用于 1200~1400 °C 乃至更高温度环境, 因此备受研究学者关注。其中, Nb 基合金特别是 Nb-Si 基超高温合金兼具低密度 (6.8~7.2 g/cm³)、高熔点 (≥1750 °C) 及高弹性模量 (室温下 165 GPa, 1200 °C 下可达 140 GPa) 等特点^[4], 被认为是一种能替代镍基高温合金并在 1200 °C 以上温度下使用的新型轻质高温结构材料。

Nb-Si 基超高温合金是一种由延性相铌基固溶体 (Niobium solid solution, Nbss, volume fraction: 35%~60%) 和脆性相硅化物 ((Nb, X)₃Si 和 (Nb, X)₅Si₃, 其中 “X” 代表晶格中取代 Nb 原子的元素, 如 Ti、Cr、Al 等) 构成的自生复合材料^[5]。Nb-Si 基合金的设计主要是基于 Nb-Si 二元相图展开的, 如图 1a 所示^[6]。Nb-Si 基合金主要包含三个共晶转变、两个共析转变和一个同素异构体转变, 如表 1 所示。由二元相图及反应方程式可知, Nb-Si 二元合金凝固过程中的硅化物主要有 Nb₃Si 和 Nb₅Si₃。其中, Nb₃Si 具有更高的强度, 而 Nb₅Si₃ 具有较厚的强韧搭配性能。随着亚稳相 Nb₃Si 分解为固溶体 Nbss 和 Nb₅Si₃, 合金的高温强度降低, 但断裂韧性得到提升^[7]。Nb₅Si₃ 具有三种同素异构体^[8], 分别为 αNb₅Si₃ (四方晶系, 低温稳定相, 晶格常数: a=b=0.6557 nm, c=1.186 nm)、βNb₅Si₃ (四方晶系, 高温稳定相, 晶格常数: a=b=1.002 nm, c=0.5069 nm) 以及 γNb₅Si₃ (六方晶系, 特定成分下相, 晶格常数: a=b=0.7536nm, c=0.5248 nm), 其晶体结构如图 1 b-d 所示^[9]。对于其稳定性大小^[10]的比较为 α-Nb₅Si₃>β-Nb₅Si₃>γ-Nb₅Si₃。基于 Pugh 经验判据, 其韧性大小^[11]的比较为 α-Nb₅Si₃<β-Nb₅Si₃<γ-Nb₅Si₃。

表 1 Nb-Si 二元合金反应

Tab. 1 Reaction of Nb-Si Binary Alloy

类型	温度	反应方程式
包晶反应	1980°C	$L + \beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Nb}_3\text{Si}$
包析反应	1940°C	$\text{Nb}_3\text{Si} + \beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3 \rightarrow \alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$
共晶转变	1920°C	$L \rightarrow \text{Nbss} + \text{Nb}_3\text{Si}$
共析转变	1770°C	$\text{Nb}_3\text{Si} \rightarrow \text{Nbss} + \alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$

铌基固溶体 Nbss 作为增韧相, 可提供室温韧

性和塑性, 而硅化物 Nb₅Si₃ 金属间化合物具有低对称性的四方结构和六方结构, 存在强的定向原子键合, 促使 Nb-Si 基合金在高温下具有较好的强度、刚度和蠕变抗力。但是, Nb-Si 基合金的室温断裂韧性及高温强度对韧脆组成相的比例、大小及分布特别敏感, Nb-Si 二元合金在室温韧性方面仍然难以满足加工及装配需求。同时, 固溶体 Nbss 极易与氧反应生成 Nb₂O₅, 且在 800 °C 以下温度还会发生 “Pest” 氧化^[12], 严重影响其高温性能, 进一步限制了其在航空航天领域的工程应用。近年来研究表明, 对 Nb-Si 基合金进行合金化设计和成形工艺控制, 可以实现韧脆组成相成分、比例及组织形貌的调控, 从而改善室温韧性、高温强度及抗氧化等综合性能。本文将介绍近年来国内外 Nb-Si 基超高温合金的成分设计以及成形工艺优化的相关研究进展。

2 Nb-Si 基合金的合金化

当前 Nb-Si 基合金成分设计主要聚焦于富 Nb 体系, 这源于两相体系的性能平衡机制: 一方面, 脆性硅化物相主导高温力学性能, 另一方面, Nbss 相作为韧性相可提升材料断裂韧性。然而过量的韧性相 (Nbss) 会导致硅化物强化相占比不足, 进而削弱高温承载能力。研究表明, 当 Nbss 与硅化物的体积比达到 6:4 时, 合金可实现室温断裂韧性、高温强度及抗氧化性能的优化协同。基于此相比例调控原则和相图计算, 大多数研究将 Si 的含量限定为 16%~20% (以下均为原子百分比)^[6], 该成分范围既能维持必要的硅化物强化效应, 又可确保足够的 Nbss 增韧作用。与其他高温合金体系类似, Nb-Si 基合金体系同样遵循从二元到多元的演进规律: 其成分设计从最初的二元体系逐步拓展到三元、四元, 最终形成复杂的多元合金体系。近年来, 国内外研究学者展开了大量成分设计相关的工作。目前, 添加到 Nb-Si 基合金中的元素有 Ti、Mo、W、V、Zr、Ta、Sn、Fe、Hf、Al、Cr、B、C、Ho、Y 及 Dy 等^[13]。值得注意的是, 这些元素在合金体系中并非孤立作用, 而是通过固溶强化、第二相调控和界面优化等机制产生复杂的协同或竞争效应。在室温塑性方面, 适当引入 Ti、Hf、B、Zr 等元素可提升 Nb-Si 基合金的塑性^[14], 而 Cr、Al、W 及 Mo 等元素则显著抑制位错运动, 从而损失合金塑性; 在材料强度方面, Cr、Hf、B、Mo、W 等固溶强化元素有利于提升合金强度, 而 Ti、Al 等元素则会降低合金强度。同时, 为了提升合金

的高温抗氧化性能，有必要引入 Ti、Zr、Cr、Hf、B 等元素^[9, 15]。

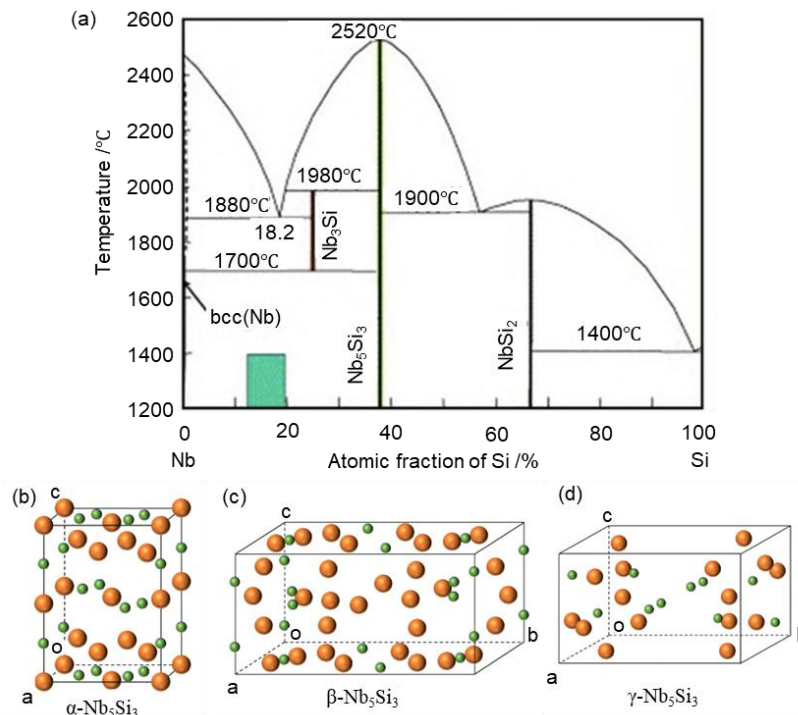


图 1 Nb-Si 二元相图

Fig. 1 Binary phase diagram of Nb-Si^[6, 9]

为了系统协调不同元素的强化机制与性能制约关系，需要揭示各个合金化元素对合金的微观组织变化（初生相、共晶、枝晶及其尺寸大小、含量等）、力学性能（室温断裂韧性、高温抗拉强度等）以及高温抗氧化性能的具体影响。

2.1 合金化元素对 Nb-Si 基合金微观组织的影响

合金化添加元素种类及含量的变化将极大影响合金的相变情况，影响合金相种类、大小及分布，国内外研究学者针对合金化元素对 Nb-Si 基合金微观组织的影响开展了一系列研究。

2021 年，印度国防冶金研究实验室的 Geethasree 等人^[16]研究了添加 Ti 和 Zr 合金元素对近共晶 Nb-18.7Si 合金的微观结构、相形成和机械性能的影响，研究表明，Nb-18.7Si 和 Nb-18.7Si-5Ti 合金由 Nbss 和 Nb₃Si 相组成，Nb-18.7Si-5Zr 和 Nb-18.7Si-5Ti-5Zr 合金由 Nbss 和 α-Nb₅Si₃ 相组成，如图 2 所示，Zr 的添加促进了 α-Nb₅Si₃ 相的形成，Nbss 相的硬度随 Ti 添加而增加，随 Zr 添加而降低，α-Nb₅Si₃ 相的弹性模量显著高于 Nb₃Si 相，Zr 和 Ti 的添加显著提高了 α-Nb₅Si₃ 相的弹性模量。

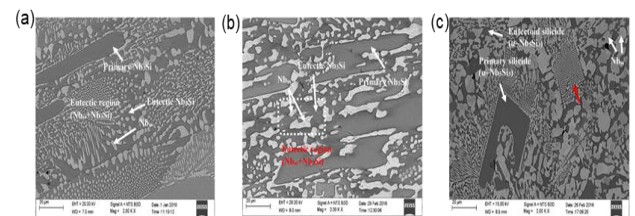


图 2 合金化元素对 Nb-Si 合金显微组织的影响。(a) Nb-18.7Si; (b) Nb-18.7Si-5Ti; (c) Nb-18.7Si-5Zr

Fig. 2 The influence of alloying elements on the microstructure of Nb-Si alloy^[16]. (a) Nb-18.7Si; (b) Nb-18.7Si-5Ti; (c) Nb-18.7Si-5Zr

2020 年，西北工业大学的 Fang 等人^[17]研究了 Ti 添加对定向凝固 Nb-xTi-15Si-5Cr-1.5Hf-1.5Zr 合金微观结构和晶体取向的影响，当 Ti 含量占比为 0 和 10% 时，微观结构主要由初生 α-(Nb, X)₅Si₃ 和 NbSS/α-(Nb, X)₅Si₃ 共晶组成，当钛添加量达到 20 at.% 时，初生 γ-(Nb, X)₅Si₃ 出现，当钛添加量增加到 25 at.% 时，α-(Nb, X)₅Si₃ 完全被 γ-(Nb, X)₅Si₃ 取代，且初生 γ-(Nb, X)₅Si₃ 和 NbSS/γ-(Nb, X)₅Si₃ 共晶是主要的微观结构。

2024 年，哈尔滨工业大学的陈瑞润团队^[18]在 Nb-16Si-24Ti-2Al-4Fe-5V 合金中通过热处理制备了

近核壳结构。通过深冷淬和退火处理，在 Nb-Si-Ti 基合金中首次形成了 $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3/\text{Nb}_4\text{FeSi}$ 接近核壳结构，在热变形过程中，在近核壳结构中发生了从 $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 到 $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 和 Nbss 的相变，减轻了硅化物中的应力集中，从而有利于合金的热成形。

2024 年，哈尔滨工业大学的 Wang 等人^[19]研究了稀土元素 Gd 对 Nb-16Si-24Ti 微观组织的影响，研究表明，添加 Gd 不会改变合金的相组成，但基体中形成了大量 Nbss/(Nb, X)₃Si 共晶相，而非原始的初生铌固溶体相 (Nbss)。稀土元素 Gd 降低了 Nbss 相中的 Si 含量，并因其高活性显著抑制了氧的污染。

2.2 合金化元素对 Nb-Si 基合金力学性能的影响

合金化元素的添加极大影响 Nb-Si 基合金的韧脆相分布及比例，从而对合金整体力学性能带来影响，如断裂韧性、压缩力学性能以及高温力学性能等。

2020 年，哈尔滨工业大学的陈润瑞团队^[20]研究了 Zr 和 Hf 元素添加对 Nb-Si 基超高温合金微观结构和力学性能的影响，如图 3 所示，研究表明，在 Nb-16Si-16Ti-4Zr 合金中添加 1~4 at.% Hf 对断裂韧性的影响较小，高 Zr 含量合金具有较低的 c/a 比（晶胞的边长为 a、b、c，在六方晶系中，c 轴表示长轴，a 表示短轴）和细化的微观结构，因此随着 Zr 含量的增加，合金的室温断裂韧性 KQ 值增加。2024 年，Wang 等人^[21]进一步研究了高含量 Zr 取代 Nb-Si 基合金中的 Ti，研究表明，随着 Zr 含量的增加，断裂韧性显著提高，最大断裂韧性 KQ 值为 $12.47 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，通过添加 Zr 可以显著增强固溶强化，合金室温抗压强度可达 1800 MPa。在高温下，韧性相发生严重软化，脆性相不稳定。元素 Zr 使 Nbss 和 $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 相产生协同变形，提高了合金高温变形能力。

2020 年，西北工业大学的郭喜平团队^[22]采用真空非自耗电弧熔炼法制备了不同 V 含量的多元素 Nb-Si 基超高温合金，研究了其室温断裂韧性及高温压缩性能。研究表明，制备的合金均以脆性准解理模式断裂，较低的 V 添加量（3 at.%）提高了断裂韧性，而较高的 V 添加量（5 和 10 at.%）降低了断裂韧性。随着 V 含量的增加， $\gamma(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 的显微硬度升高，但由于 V 的加入，Nbss 的固溶体软化导致显微硬度明显降低，合金在 1250℃ 时的抗压强度随 V 含量的增加呈下降趋势。

2024 年，哈尔滨工业大学的王琪等人^[23]研究了 Nb-Si 基合金添加稀土元素 Ho 后的室温断裂韧性。研究表明，Ho 掺杂会影响凝固路径。当 Ho 掺杂高于 0.2 at.% 时，合金转变为共晶合金。大部分 Ho 形成稳定的 Ho 氧化物相，在一定程度上缓解了氧污染问题。此外，Ho 氧化物和其他相之间的界面分离减少了塑性变形约束。因此，在 0.4 at.% Ho 掺杂的情况下，断裂韧性值为 $18.03 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，比基础合金高 31.1%。

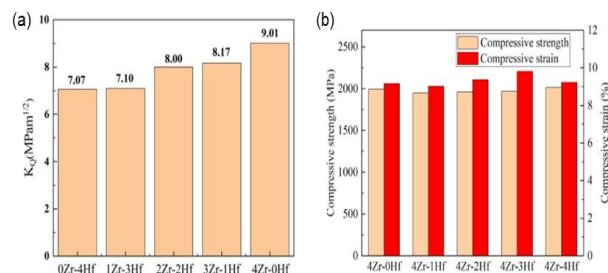


图 3 Zr 和 Hf 元素添加对 Nb-Si 基超高温合金力学性能的影响。(a) 对室温断裂韧性的影响；(b) 对室温抗压强度的影响

Fig. 3 The influence of Zr and Hf element additions on the mechanical properties of Nb-Si based superalloys^[20]. (a) The effect on room temperature fracture toughness; (b) The effect on room temperature compressive strength

2.3 合金化元素对 Nb-Si 基合金高温抗氧化性能的影响

抗氧化性能作为高温合金构件在极端服役环境下的重要指标，备受研究者关注。基于 Cr、Zr、Mo 等合金元素添加形成氧化膜，可有效提高 Nb-Si 基超高温合金的高温抗氧化性能，研究者对此开展了一系列研究。

2020 年，北京航空航天大学的张虎等人^[24]研究了 Zr 对 Nb-Si-Ti 基合金高温抗氧化性能的影响，结果表明，由于 Zr 的存在和氧化后形成的连续的玻璃状 SiO₂ 层，可以得到细化的微观结构，抑制了氧化层的开裂和剥落，从而提高了合金的高温氧化抗性，抑制了从抛物线到线性氧化动力学的转变。

2024 年，哈尔滨工业大学的陈德志等人^[25]研究了 Sc 添加对 Nb-16Si-20Ti-1.5Zr-1C-1B 的高温抗氧化性的影响，如图 4 所示，结果表明，Sc 的加入细化了 $\gamma(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相，促进了 $\gamma(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 由初生结构向层状共晶结构转变，增强了抗氧化能力。在相界处 Sc₂O₃ 的形成阻碍了氧的扩散，形成连续的

氧化物屏障 (TiO_2 和 SiO_2)。适量的 Sc 有助于形成连续的保护氧化膜,但过量的 Sc 含量 (如 0.8Sc 合金) 促进内部氧化,破坏氧化膜的连续性。2024 年,西北工业大学的林鑫等人^[26]研究了 Zr、Cr 和 Mo 对激光直接能量沉积 (LDED) 制备的

Nb-23Ti-14Si 基合金的微观组织和高温抗氧化性能的影响。研究表明,经 Zr、Cr 和 Mo 合金化后,沉积的 Nb-23Ti-14Si 基合金在 1250℃ 时的抗氧化性能得到显著提高,其中 Cr 合金的抗氧化性能最显著,其次为 Zr 合金和 Mo 合金。

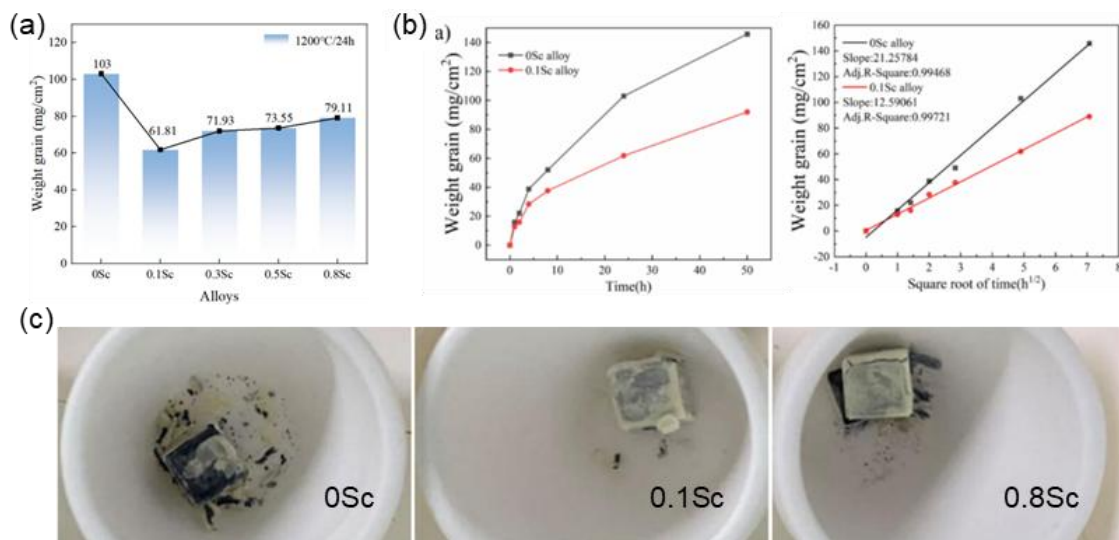


图 4 Nb-16Si-20Ti-1.5Zr-1Cr-1B-xSc 的高温抗氧化行为。(a) 1200℃氧化 24 h 后单位面积的质量增加;(b) 1200℃氧化过程中,质量随时间的增加量;(c) 1200℃氧化 4 h 后的宏观形貌

Fig. 4 High-temperature oxidation resistance behavior of Nb-16Si-20Ti-1.5Zr-1Cr-1B-xSc^[25]. (a) Increase in mass per unit area after 24 hours of oxidation at 1200°C; (b) Increase in mass over time during oxidation at 1200°C; (c) Macroscopic morphology after 4 hours of oxidation at 1200°C

3 Nb-Si 基合金的设计方法

面对多元合金巨大的成分参数设计空间 (不同成分种类、含量组合), 采用传统实验试错法, 难以高效精准研发具有优异力学性能及高温抗氧化性能的新型 Nb-Si 基高温材料, 本文总结了近年 Nb-Si 基合金设计的一些方法, 包括: 高通量实验法、相图指导法、第一性原理算法以及数据驱动方法等。

3.1 高通量实验法

高通量实验主要由高通量制备、高通量表征以及材料服役性能高效评价等快速实验技术组成^[27]。基于高通量实验, 可快速进行 Nb-Si 基合金化元素的有效筛选和验证, 实现合金的高效优化设计。2022 年, 上海大学材料基因组工程研究院的董自强等人^[28]采用高通量实验技术, 制备了不同含量的 (0.5%、2%、5%) 的二元铌基合金 (Nb-Xm, X = Cr, Si, Al, Ti, V, W, Hf, Mo, Zr), 如图 5 所示, 并在 350℃ 和 450℃ 条件下测试了其高温抗氧化性能, 研究结果表

明, 合金化显著提高了铌基合金的抗氧化性能, 其中 Ti、Hf、Zr、Cr 和 V 的效果最为突出, 合金元素的添加促进了更致密的 $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ 氧化层的形成, 从而提高了抗氧化性能。

3.2 相图指导法

相图计算是目前广泛应用的一种结合相图热力学及扩散动力学的计算方法, 其基于可靠的热力学数据库通过相图计算辅助合金设计, 促进了材料研究由经验设计向科学理性设计转变^[29]。2023 年, 日本东京大学的 Matsunaga 等人^[30]采用 Thermo-Calc 软件预测了 Nb-Si-X 三元合金 (X = Zr, Ta, Al) 的相平衡, 如图 6 所示。通过微观结构表征和相识别来研究相平衡并验证预测结果, 并通过高温压缩试验对其力学性能进行了评价。热力学计算预测了三种合金系统中的固溶体 Nbss、脆性相 Nb_5Si_3 和 Nb_3Si 相的存在, 实验结果与预测基本一致。

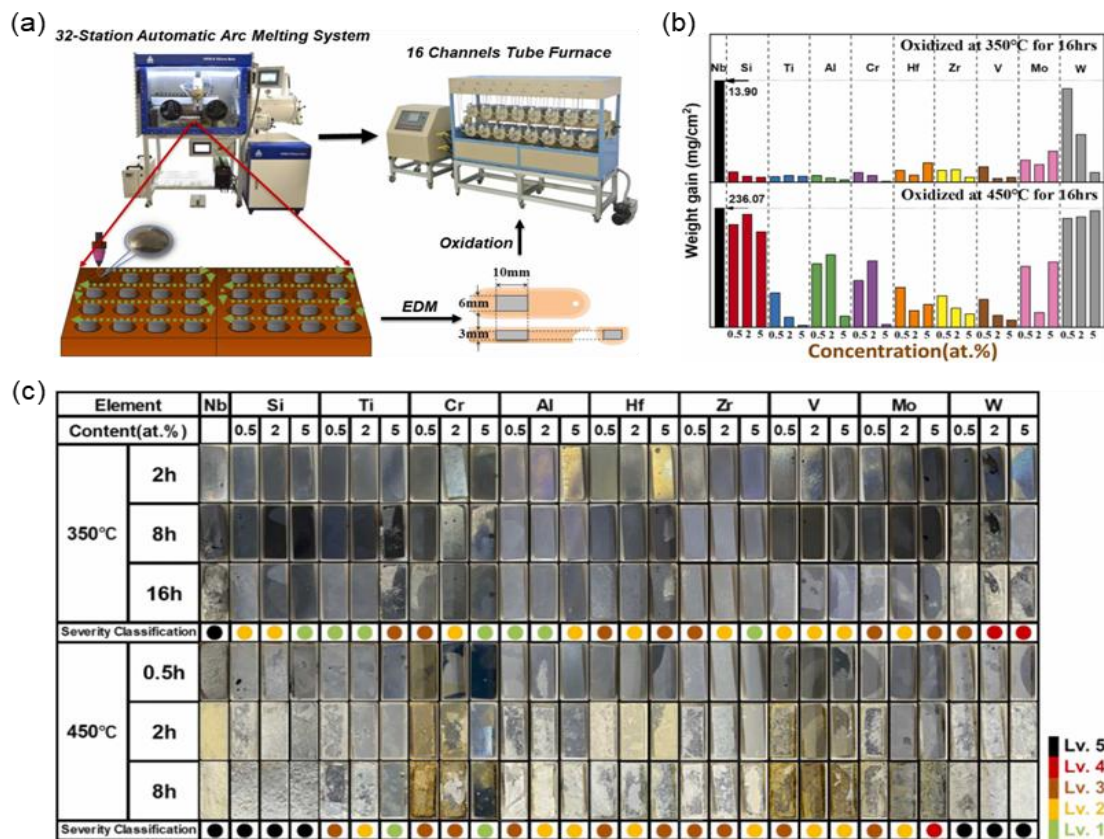


图 5 二元铌基合金高通量实验。(a) 实验装备；(b) 氧化增重对比；(c) 氧化宏观形貌

Fig. 5 High-throughput experiment of binary niobium-based alloys^[28]. (a) Experimental setup; (b) Oxidation weight gain comparison; (c) Macroscopic morphology after oxidation

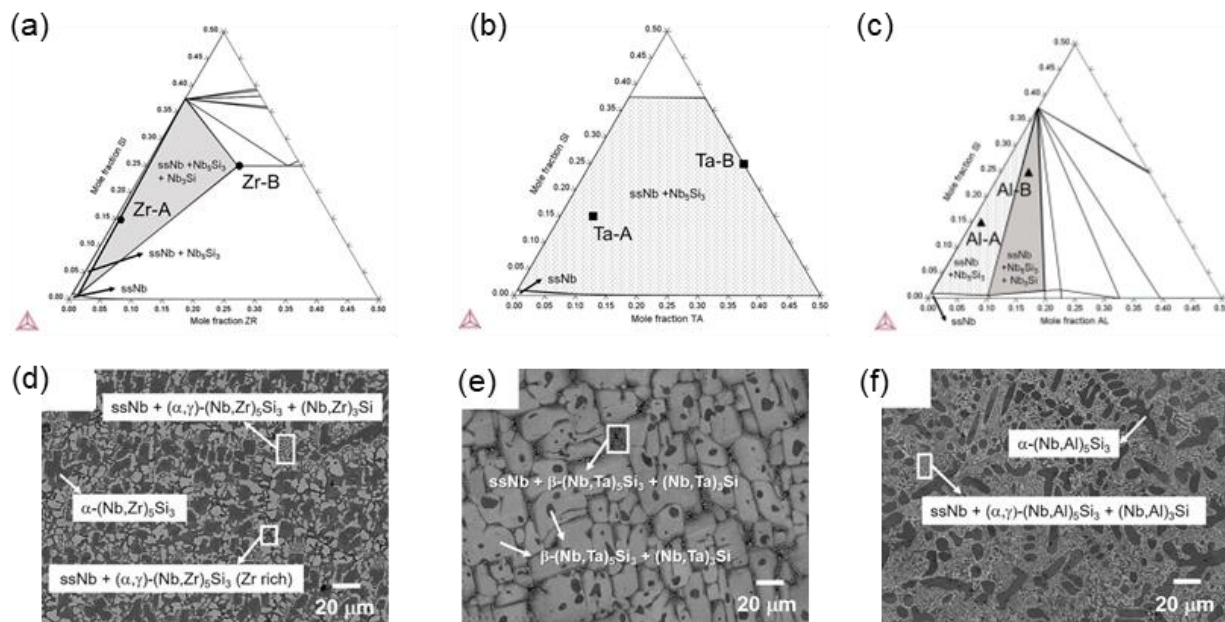


图 6 基于相图 Nb-Si-X 三元合金成分设计。(a~c) 合金相图；(d~f) 均匀化 96h 后的 SEM 图像

Fig. 6 Component design of Nb-Si-X ternary alloy based on phase diagram guidance^[30]. (a~c) Alloy phase diagram; (d~f) SEM images of the alloy after homogenization for 96 hours

3.3 第一性原理计算

第一性原理计算可以从原子尺度上研究合金化元素对 Nb₅Si₃ 相的电子结构性质和力学性能的影响。2023 年, 上海大学的刘轶等人^[31]通过第一性原理密度泛函计算, 研究了多组元合金化对铌 (Nb) 和铌硅 (Nb-Si) 合金的稳定性和机械性能的影响。分别研究了主族元素: B、Al、Si 和过渡金属元素: 3d (Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni)、4d (Y、Zr、Nb、

Mo) 和 5d (Hf) 在铌 (Nb) 和 α -Nb₅Si₃ 中相和位点占据的偏好。研究表明, Si、Al、Ni、Mo、Co 等元素倾向于占据 Nb 相, 而 Ti、Zr、B、Hf 等元素倾向于占据 α -Nb₅Si₃ 相; 在双位点替代中, Ti、Fe、Zr、Hf、V 等元素与 Si、Al、Mo、Ni、Co 等元素配对后, 成为新的 Nb 相稳定剂。基于此, 提出了“稳定性-塑性-强度” (SPS) 设计策略, 用于多组元 Nb-Si 合金的计算成分设计, 如图 7 所示。

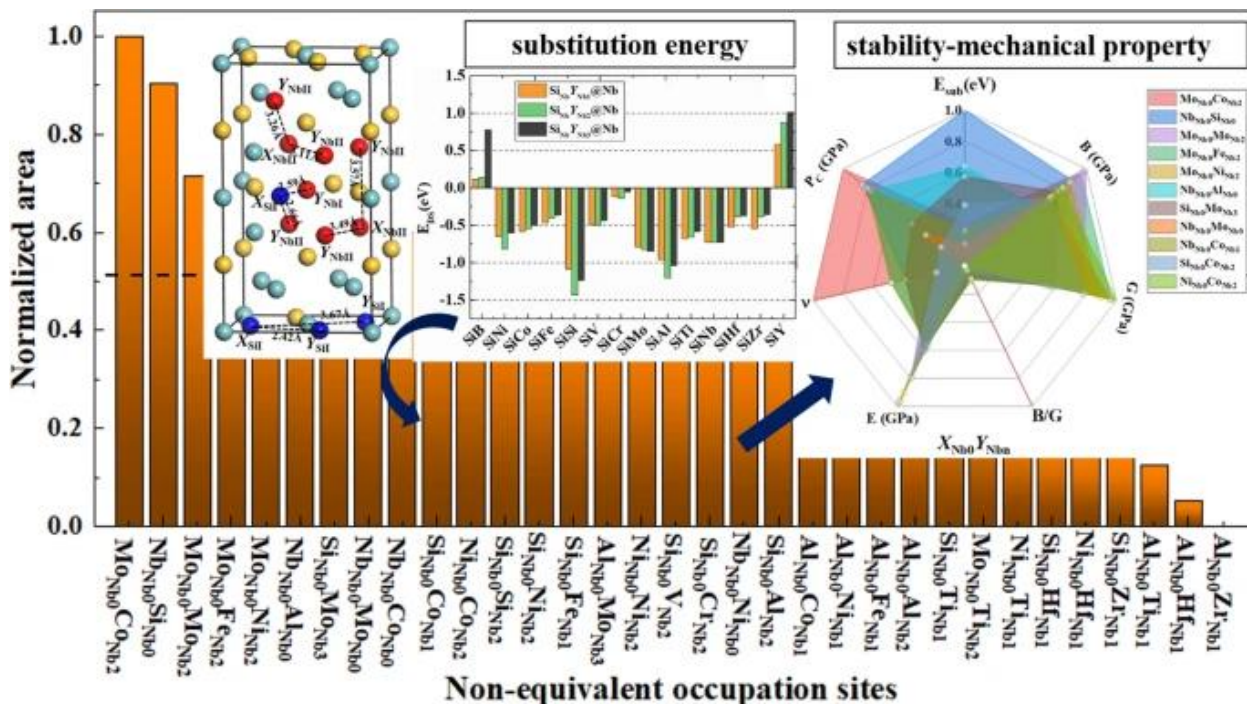


图 7 基于第一性原理进行多组分 Nb-Si 合金的成分设计

Fig. 7 Component design of multi-component Nb-Si alloys based on first-principles theory^[31]

3.4 数据驱动设计

随着计算机技术及人工智能技术的飞速发展, 基于数据驱动的机器学习 (ML) 方法已广泛应用于材料研发领域, 正在成为继实验研究、理论归纳和仿真模拟之后科学发现的“第四范式”。基于已有理论研究、实验研究以及文献报道, 机器学习可以加速材料成分筛选及配比优化过程, 因而及其适用于多组元合金成分的设计, 减少对实验及模拟仿真等资源消耗性方面的需求, 为综合性能优异的新型 Nb-Si 基轻质超高温合金设计提供科学指导。例如,

韩国首尔科技大学的 Ma 等人^[32]研究了使用机器学习方法来预测 Nb-Si 基合金的室温断裂韧性, 从已发表的文献、专利和公司报告中收集 138 个数据点, 分为 126 个训练集和 12 个测试集。输入特征包括 17 种合金元素, 输出特征为室温断裂韧性。基于相关性分析, 得出 Al、Hf、Y、Cr 和 Ti 是影响室温断裂韧性的主要合金元素, 而 Mo 和 Mn 与断裂韧性呈负相关。随机森林算法在所有四种算法中表现最佳, R² 值为 0.561, 尽管预测准确性有待提高, 但机器学习方法为合金设计提供了一种高效且准确的新途径, 如图 8 所示。

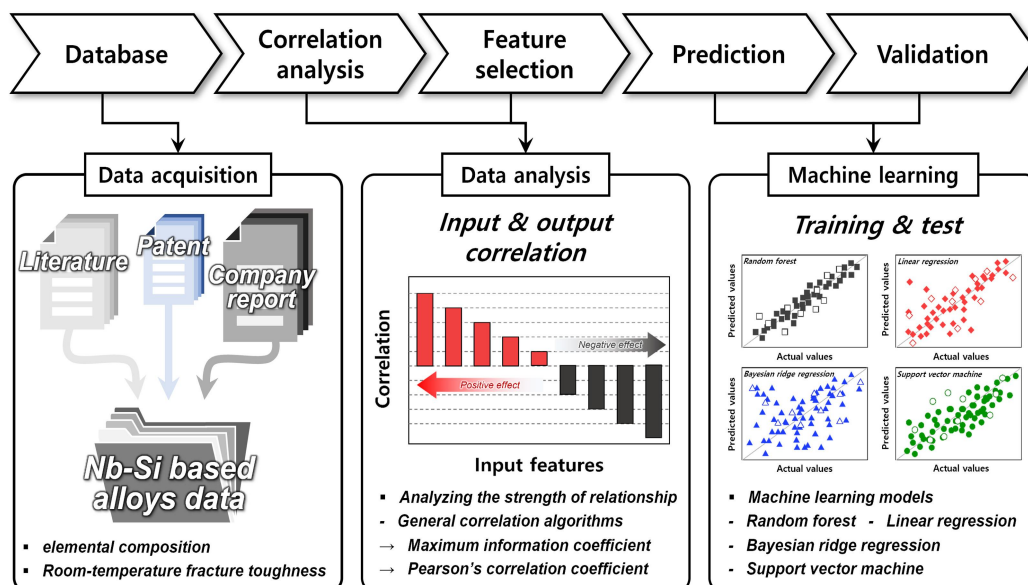


图 8 基于数据驱动的 Nb-Si 基合金成分-断裂韧性预测及优化流程图^[32]

Fig. 8 Flowchart for data-driven prediction and optimization of Nb-Si based alloy composition - fracture toughness

4 Nb-Si 基合金的成形工艺

制备工艺同样对 Nb-Si 基合金的组织有较大的影响，从而影响合金的综合性能。由于高熔点、低抗氧化性以及高韧脆转变温度等特性，Nb-Si 基合金的成形难度较大，目前主要的成形方法有：真空电弧熔炼法、定向凝固法、粉末冶金法以及增材制造等。

4.1 真空电弧熔炼

真空电弧熔炼^[33]是在真空环境下，通过阴极与阳极或阴极与被熔炼材料接触所产生的电子来电离气体分子，在电场的作用下，电离后的气体分子碰撞产生电弧，通过电弧产生的高温熔炼材料。按照负极材料是否为加热金属本身来分类，真空电弧熔炼技术可分为真空自耗电弧熔炼和真空非自耗电弧熔炼。

采用真空自耗电弧熔炼 Nb-Si 基合金时，合金本身作为负极被加热，因此制备的 Nb-Si 基合金锭元素较为均匀且组织致密，但在加工过程中需多次重熔，易引入杂质影响熔炼可重复性。真空非自耗电弧熔炼引入高熔点外部电极（如钨电极、石墨电极等）来加热 Nb-Si 基合金，此方法不用重复制作电极，因而引入杂质较少，减轻了对多次熔炼合金成分的影响，但熔炼过程中易出现溶质富集，造成元素分布不均。并且采用此方法熔炼采用水冷铜坩埚为正极，冷却速度大，易出现偏析和宏观裂纹。

目前，真空非自耗电弧熔炼被广泛应用于 Nb-Si 基合金锭的成形，用于合金成分设计、微观组织变化以及综合性能研究。2022 年，哈尔滨工业大学的陈瑞润等人^[34]采用非自耗电弧熔炼制备了不同 Sc 含量（0、0.01、0.02、0.05、0.5 at.%）的 Nb-16Si-20Ti-3ZrC-xSc 合金（如图 9 所示），表征了其相组成及围观结构，并通过纳米压痕和三点弯曲测试评估力学性能，研究发现，添加 0.05 at.% Sc 可使 Nb-16Si-20Ti-3ZrC 合金的室温断裂韧性提升至 16.4 MPa·m^{1/2}，其机制源于 Sc 细化 γ -(Nb,X)₅Si₃ 相并降低 Nbss 相约束度，促进韧窝与界面脱粘。

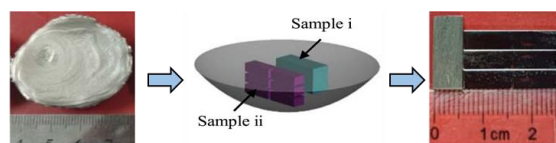


图 9 非自耗电弧熔炼法制备 Nb-Si 基合金

Fig. 9 Preparation of Nb-Si based alloy by non-self-consuming arc melting method^[34]

2024 年，东北大学的梁京等人^[35]基于非自耗电弧熔炼制备合金，研究了添加不同含量（0-1.0 at.%）的 B₄C 对 Nb-16Si-20Ti 合金微观结构演变、力学性能及抗氧化性的影响，研究表明，0.5 at.% 的 B₄C 为最优添加量，在保持高断裂韧性（11.5 MPa·m^{1/2}）和压缩强度（2111.4 MPa）的同时，兼顾良好的抗氧化性。

4.2 定向凝固

定向凝固技术^[36]利用凝固金属与未凝固熔体中特定方向的温度梯度,精确且独立地调节凝固过程中液固前沿温度梯度和晶体生长速度等参数,成为单晶和定向柱晶材料的一种重要制备工艺方法,其装备及原理如图 10 所示。定向凝固技术能消除大部分横向晶界,获得良好的定向凝固组织,可以提高合金的室温断裂韧度及高温强度等综合性能因此也在 Nb-Si 基合金研究领域被广泛应用。

2020 年,西北工业大学的郭喜平等人^[17]采用定向凝固法制备了不同钛含量(0, 10, 20 和 25 at.%)的多元素 Nb-Si 基合金,名义成分为 Nb-xTi-15Si-5Cr-1.5Hf-1.5Zr,合金通过真空非消耗性电弧熔炼制备,随后在自制的集成定向凝固炉中进行定向凝固实验,加热温度为 2050° C,撤回速率为 100 μm/s,研究结果表明,钛添加对定向凝固 Nb-Si 基合金微观结构和晶体取向的显著影响,初生相从 α -(Nb, X)₅Si₃转变为 γ -(Nb, X)₅Si₃,共晶结构更加细化,且共晶耦合程度增强。

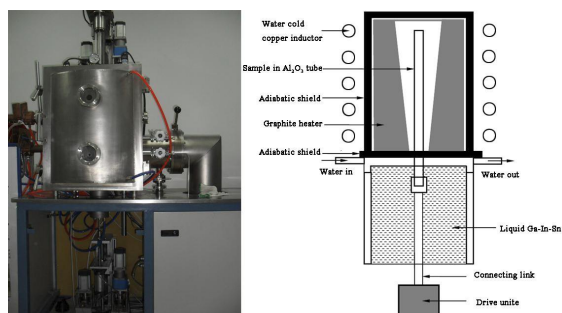


图 10 定向凝固技术装备及原理

Fig. 10 Equipment and Principles of Directional Solidification Technology^[39]

2016 年,北京航空航天大学的贾丽娜等人^[37]采用真空非自耗电弧熔炼制备母合金锭,并进行五次重熔以确保成分均匀性,随后进行定向凝固实验,以研究添加 V, Ta, W 和 Zr 元素的定向凝固 Nb-16Si-22Ti-3Cr-3Al-2Hf(at%)合金在高温下的氧化行为,研究结果表明,添加 Zr 元素显著提高了合金在 1250°C 下的抗氧化性,而 V 和 W 元素的添加则降低了抗氧化性, Ta 元素的添加影响不明显。2020 年,北京航空航天大学的贾丽娜等人^[38]使用 Bridgman 炉进行定向凝固实验,设计了加速和减速两种拉速变化方式,通过实验设计和微观结构分析,系统地研究了拉速变化对过共晶

Nb-xSi-24Ti-4Cr-2Al-2Hf (x=16; 17, at.%) 合金定向凝固微观结构的影响,研究表明,加速凝固导致初生硅化物细化,而减速凝固则能改变初生硅化物的形态,使其从长条状变为不规则八面体状,为控制定向凝固 Nb-Si 合金的性能提供了新的可能性。

4.3 粉末冶金法

粉末冶金技术^[40]是以金属粉末(或金属粉末与非金属粉末的混合物)为原料,经成形和烧结过程制造金属材料、复合材料以及多种不同类型制品的工艺方法。其中,放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)^[40]通过石墨模具的上下冲头及电极装置,将脉冲电流与机械压力同时加载到粉末材料,借助放电等离子体产生的活化效应和材料热塑性变形作用,促使粉末颗粒实现快速致密化,并使合金具有均匀显微组织,因而有效改善合金力学性能。例如,2024 年,齐鲁理工大学的王晓丽等人^[41]通过不同程度的机械合金化(6、12、18、24 h)和 SPS 技术制备了 Nb-16Si 合金的非均质层状结构(HLS),如图 11 所示,通过单刃缺口弯曲(SENB)和高温压缩,分别研究了 HLS 对室温和高温下断裂行为的影响,研究表明,归因于细晶强化、位错增殖和动态再结晶的共同作用,异质层状结构在高温下表现出优异的强度和塑性。

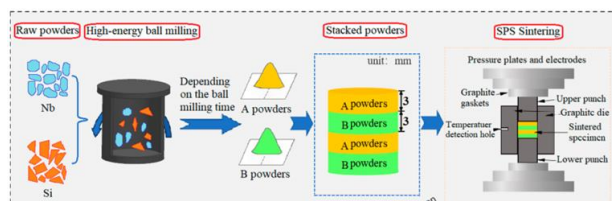


图 11 定向凝固制备 Nb-Si 基合金示意图

Fig.11 Schematic diagram of Nb-Si based alloy preparation by directional solidification^[41]

2023 年,南昌航空大学的熊博文等人^[42]通过 SPS 法制备石墨烯增强 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料,制备过程包括石墨烯的分散、粉末混合(高能球磨)和烧结,成功制备了具有优异室温断裂韧性和抗压强度的复合材料,随着制造温度从 1450°C 升高到 1550°C,其微观组织由层状形貌转变为均匀分布的等轴形貌。

4.4 增材制造方法

激光增材制造(laser additive manufacturing, LAM)作为一种以激光为能量源的材料逐层累积成形的新型制造技术,广泛应用在航空航天、汽车、

电子、医疗以及军工等领域^[43]。按照成形原理进行分类, LAM 技术又可分为以铺粉为技术特点的激光粉末床熔融 (laser powder bed fusion, LPBF) 和以同步送粉为技术特征的激光直接能量沉积 (laser directed energy deposition, LDED), 其成形示意图如图 12 所示^[44]。基于逐层铺粉以及激光快速移动逐道逐层熔凝金属粉末进行成形的 LPBF 技术, 相较于 LDED, 具有更高的成形精度, 因此在复杂构型精密成形方面更具优势, 极大提升了结构的可设计度, 因此在航空航天等复杂一体化构形成形领域具有极大的应用潜力。

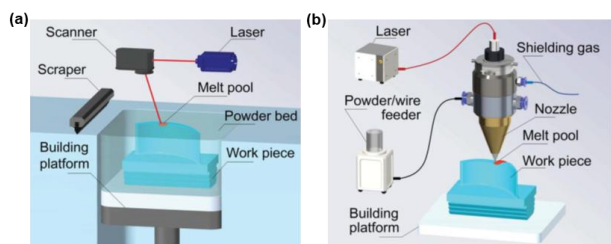


图 12 激光增材制造技术示意图。(a) 激光粉末床熔融; (b) 激光直接能量沉积

Fig. 12 Schematic diagram of laser additive manufacturing technology^[44]. (a) Laser powder bed fusion; (b) Laser direct energy deposition

东北大学的梁京等人^[45]采用 LDED 制备了标称成分为 Nb-16Si-20Ti-3Al (at.%) 和不同含量纳米 ZrC (0、2.5、5.0、10.0 wt.%) 添加量的块状样品, 经过 18 层沉积过程后, 制造出总尺寸为 30 mm (L) * 16 mm (W) * 8 mm (H) 的 LDED 样品, 研究了纳米 ZrC 添加对 Nb-16Si-20Ti-3Al 合金的微观组织演变和力学性能的影响。结果表明, 随着纳米 ZrC 含量从 0 wt% 增加到 10.0 wt%, 室温断裂韧性和抗压强度均呈先增加后降低的趋势。西北工业大学的林鑫团队^[46]使用 LDED 技术制备了名义成分为 Nb-40Ti-10Si-5Al-2V (原子百分比) 的复合材料, 其平均断裂韧性约为 21.62 MPa·m^{1/2}, Nbss 相的断裂模式主要表现为塑性断裂, 其特征是存在明显的凹痕。然而, 热处理后, 断裂韧性降低到 17.10 MPa·m^{1/2}。在这个阶段, Nbss 相的断裂模式表现出解理和塑性模式的组合。

哈尔滨工业大学的宋晓娇等人^[47]采用 LPBF 制备了 Nb-18Si-5HfC-2Mo 单道、单层和块体合金, 并对单道单层的表面形貌、熔池特征、块体的组织结构、显微硬度、弹性模量和断裂韧性进行了研究, 不同工艺参数下 Nb-18Si-5HfC-2Mo 合金都是由

Nbss、 γ -Nb₅Si₃、Nb₃Si 和 HfC 四相组成, 层间旋转为 67° 时, 在组织、显微硬度、弹性模量和断裂韧性上都比层间旋转 0° 和 90° 表现出显著的优势, 断裂韧性高达 36.2 MPa·m^{1/2}。北京航空航天大学的郭喜平等人^[48]采用 LPBF 技术成形了 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf (原子百分比) 合金, 结果表明, 在优化后的加工参数下, LPBF 试样的相对密度为 98.27%, 合金主要由 Nbss、 α Nb₅Si₃、 β Nb₅Si₃ 和 Nb₃Si 组成, 由于 LPBF 的快速凝固, 获得了最大直径为 300nm 的球形 Nbss 相。在 1300℃ 氧化 0.5 h 后, 电弧熔炼和 LPBF 成形的 Nb-Si 合金上形成的氧化物主要是 CrNbO₄、TiO₂、TiNb₂O₇ 和 Nb₂O₅, 与电弧熔炼合金相比, LPBF 成形试样形成的氧化层更加致密, 孔洞更少。

5 结论与展望

Nb-Si 基轻质超高温合金凭借其高熔点 ($\geq 1750^\circ\text{C}$)、低密度 (6.8~7.2 g/cm³) 及优异的高温强度, 成为替代镍基高温合金、满足新一代航空发动机热端部件 (1200~1400 °C 服役环境) 的理想候选材料。本文系统综述了该合金在成分设计、成形工艺及性能优化方面的研究进展。当前 Nb-Si 基合金仍面临室温塑性、高温强度和高温抗氧化性难以同时突破的难题, 其综合性能离实际工业应用仍存在一定差距。未来需聚焦以下方向:

(1) 数据驱动的成分-组织-性能协同设计: 结合机器学习与多尺度模拟 (相图计算、第一性原理), 构建 Nb-Si 基合金成分-组织-性能映射模型, 突破多元参数优化瓶颈, 支持以多性能为优化目标进行多合金元素成分的智能设计;

(2) 增材制造技术与后处理技术研究: 针对复杂构件成形中的裂纹敏感性, 开发工艺参数在线调控与缺陷实时监测技术; 研究热处理工艺对 Nb-Si 基合金微观组织演变及综合性能的影响, 优化热处理工艺以实现综合性能提升;

(3) 综合性能验证体系与材料大数据平台构建: 明确热端部件超高温结构材料关键指标及性能需求, 建立 Nb-Si 基合金从显微组织到构件服役性能的完整评价体系; 搭建成分-显微组织-性能多模态大数据平台, 实现合金智能快速设计, 加速在航空航天领域的工程应用进程。

参考文献:

- [1] Caron P, Khan T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications [J]. Aerospace

- Science and Technology, 1999, 3(8): 513-23.
- [2] 李明, 康永旺, 郭丰伟. 铌硅基超高温结构材料成形技术研究进展 [J]. 材料工程, 2020, 48(11): 58-67.
- [3] 刘彩利, 赵永庆, 田广民, et al. 难熔金属材料先进制备技术 [J]. 中国材料进展, 2015, 34(02): 163-9.
- [4] 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-Physical Metallurgy and Materials Science, 2003, 34A(10): 2043-52.
- [5] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, et al. Ultrahigh-temperature Nb-silicide-based composites [J]. Mrs Bulletin, 2003, 28(9): 646-53.
- [6] Zhao J C, Jackson M R, Peluso L A. Mapping of the Nb-Ti-Si phase diagram using diffusion multiples [J]. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2004, 372(1-2): 21-7.
- [7] 王旭. Ru, Gd 和 Zr 对 Nb-Si 基金属组织及力学性能的影响 [D], 2022.
- [8] 段永华, 孙勇. (α , β , γ)-Nb₅Si₃ 电子结构和光学性质研究 [J]. 物理学报, 2012, 61(21): 371-9.
- [9] 朱飞, 胡平, 葛松伟, et al. Nb-Si 基金属及其涂层的高温氧化行为研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(12): 4340-54.
- [10] 楚晓晨. 基于第一性原理研究合金化对 Nb-Si 系金属间化合物性能的影响 [D], 2015.
- [11] Chan K S, Davidson D L. Effects of Ti addition on cleavage fracture in Nb-Cr-Ti solid-solution alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1999, 30(4): 925-39.
- [12] Hellwig O, Zabel H. Oxidation of Nb(110) thin films on a-plane sapphire substrates: an X-ray study [J]. Physica B, 2000, 283(1-3): 228-31.
- [13] Liu W, Huang S, Ye C T, et al. Progress in Nb-Si ultra-high temperature structural materials: A review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 149: 127-53.
- [14] Huang Y L, Jia L N, Kong B, et al. Microstructure and room temperature fracture toughness of Nb-Si-based alloys with Sr addition [J]. Rare Metals, 2024, 43(8): 3904-12.
- [15] Yin X Y, Liang J, Wang C, et al. Oxidation behavior of Nb-16Si-20Ti-3Al containing nano-ZrC fabricated by laser melting deposition [J]. Corrosion Science, 2023, 220.
- [16] Kommineni G, Zafir A M, Phani P S, et al. Influence of Ti and Zr alloying elements on microstructure and micromechanical properties of near-eutectic Nb-18.7Si alloy [J]. Materials Characterization, 2021, 171.
- [17] Fang X, Guo X P, Qiao Y Q. Effect of Ti addition on microstructure and crystalline orientations of directionally solidified Nb-Si based alloys [J]. Intermetallics, 2020, 122.
- [18] Wang Q B, Wang Q, Chen R R, et al. Formation of near core-shell-like structure and dual-phase nanoprecipitation behavior in Nb-Si-Ti based alloys [J]. Composites Part B-Engineering, 2024, 283.
- [19] Wang X W, Wang Q, Chen R R, et al. Gadolinium doping induced the microstructure evolution and mechanical properties improvement of Nb-Si based in-situ superalloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1004.
- [20] Wang Q, Zhou C, Wang S, et al. Effect of Zr and Hf additions on microstructure and mechanical properties of Nb-Si based ultrahigh temperature alloys [J]. Journal of Materials Research and Technology-Jmr&T, 2020, 9(6): 15585-92.
- [21] Wang Q, Wang X W, Chen R R, et al. Synergistic effect of Zr and Ti on microstructure and properties for Nb-Si based in-situ composites [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2024, 124.
- [22] Ma R, Guo X P. Effects of V addition on the microstructure and properties of multi-elemental Nb-Si based ultrahigh temperature alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845.
- [23] Wei W, Wang Q, Chen R R, et al. Enhancement of comprehensive properties of Nb-Si based in-situ composites by Ho rare earth doping [J]. Rare Metals, 2024, 43(9): 4508-20.
- [24] Zhang S N, Jia L N, Guo Y L, et al. Improvement in the oxidation resistance of Nb-Si-Ti based alloys containing zirconium [J]. Corrosion Science, 2020, 163.
- [25] Cui X Y, Chen D Z, Xu F D, et al. Investigating scandium-alloyed Nb-Si systems: Microstructure, oxidation behavior, and fracture toughness [J]. Materials Characterization, 2024, 217.
- [26] Li Y L, Lin X, Hu Y L, et al. Alloying on the high-temperature oxidation behavior of Nb-Ti-Si-based alloy additively manufactured by laser directed energy deposition [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2024, 121.
- [27] 宋有朋. 基于高通量实验的金属材料腐蚀行为研究 [D],

- 2023.
- [28] Shu J T, Dong Z Q, Zheng C, et al. High-throughput experiment-assisted study of the alloying effects on oxidation of Nb-based alloys [J]. Corrosion Science, 2022, 204.
- [29] 史淑静, 李卓, 杨晨, et al. 适用于激光增材制造 γ' 相强化镍基高温合金的裂纹控制与成分设计研究进展 (特邀) [J]. 中国激光, 2024, 51(10): 11-32.
- [30] Matsunaga S, Komamura K, Yamabe-Mitarai Y. Phase Equilibrium and High-Temperature Mechanical Properties of Nb-Si-X Ternary Alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2023, 54(12): 4598-605.
- [31] Tang Y C, Xiao B, Chen J H, et al. Multi-component Alloying Effects on the Stability and Mechanical Properties of Nb and Nb-Si Alloys: A First-Principles Study [J]. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2023, 54(2): 450-72.
- [32] Ma E H, Shin S H, Choi W, et al. Machine learning approach for predicting the fracture toughness of Nb-Si based alloys [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2023, 117.
- [33] 王哲昊, 纪凡, 贾子朝, et al. 难熔金属及其合金特种熔炼研究进展 [J]. 热加工工艺: 1-5.
- [34] Chen D Z, Wang Q, Chen R R, et al. An as-cast Nb-Si-based alloy with fine-grains and remarkable fracture toughness by minor Sc addition [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 895.
- [35] Yin X Y, Liang J, Zhang X Y, et al. Improving the mechanical properties and oxidation resistance of Nb-16Si-20Ti alloys with B4C addition [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2024, 119.
- [36] 丁贤飞, 黄宏, 冯新, et al. 定向凝固技术在金属材料凝固与相变过程中的应用 [J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(08): 925-31.
- [37] Zhang S N, Jia L N, Guo Y L, et al. High-temperature oxidation behavior of Nb-Si-based alloy with separate vanadium, tantalum, tungsten and zirconium addition [J]. Rare Metals, 2021, 40(3): 607-15.
- [38] Ye C T, Jia L N, Jin Z H, et al. Directional solidification of hypereutectic Nb-Si-Ti alloy: Influence of drawing velocity change on microstructures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 844.
- [39] 王金华. Nb-Ti-Co 合金相图热力学计算及其定向凝固行为研究 [D], 2021.
- [40] 黄伯云, 韦伟峰, 李松林, et al. 现代粉末冶金材料与技术进展 [J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(09): 1917-33.
- [41] Wang S, Wang X L, Wang Z M, et al. Fracture Behavior and Mechanism of Nb-Si-Based Alloys with Heterogeneous Layered Structure [J]. Materials, 2024, 17(11).
- [42] Xiong B W, Peng F, Chen W H, et al. Outstanding strength and toughness in graphene reinforced Nb/Nb5Si3 composites with interfacial nano-phases [J]. Journal of Materials Research and Technology-Jmr&T, 2023, 25: 6886-97.
- [43] 杨强, 鲁中良, 黄福享, et al. 激光增材制造技术的研究现状及发展趋势 [J]. 航空制造技术, 2016, (12): 26-31.
- [44] Gu D D, Shi X Y, Poprawe R, et al. Material-structure-performance integrated laser-metal additive manufacturing [J]. Science, 2021, 372(6545): 932-+.
- [45] Yin X Y, Liang J, Jia X Y, et al. Strengthening and toughening effect of laser melting deposited Nb-16Si-20Ti-3Al with nano-ZrC additions [J]. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2022, 850.
- [46] Li Y L, Lin X, Hu Y L, et al. Microstructure and fracture toughness of a Nb -Ti -Si-based in-situ composite fabricated by laser-based directed energy deposition [J]. Composites Part B-Engineering, 2024, 278.
- [47] 宋晓娇. 激光熔化 Nb-Si-HfC-Mo 合金成形方法与组织性能研究 [D], 2020.
- [48] Guo Y L, Jia L, Sun S B, et al. Rapid fabrication of Nb-Si based alloy by selective laser melting: Microstructure, hardness and initial oxidation behavior [J]. Materials & Design, 2016, 109: 37-46.