# 合金化调控Nb-Si基超高温合金强韧化与抗氧化性能的研究进展

李云龙[1] 张子润[1] 于 君[2] 赵占勇[1] 林 鑫[2] 白培康[1]

1 中北大学 金属凝固控制与增材制造山西省重点实验室 太原 030051
2 西北工业大学 凝固技术全国重点实验室 西安 710072

**摘 要** Nb-Si基超高温合金因兼具高熔点、低密度以及优异的高温强度和蠕变性能，被认为是替代传统镍基高温合金、服务航空发动机热端构件1200~1400 ℃服役需求的重要候选材料。该类合金通常由铌基固溶体(Nbss)与硅化物构成，其中Nbss有利于改善室温韧性，硅化物则赋予材料较高的高温强度和热稳定性。然而，由于脆性硅化物主导的裂纹萌生和扩展、Nbss连续性不足以及高温氧化过程中难以形成稳定保护膜等问题，Nb-Si基超高温合金面临室温断裂韧性不足与高温抗氧化性能差的瓶颈。本文围绕Nb-Si基超高温合金的制备工艺-组织-性能之间的关系，系统综述了定向凝固、电弧熔炼、粉末冶金和增材制造等制备工艺对其相组成、组织特征与性能的影响，重点归纳了Ti、Zr、Mo、Cr、Al、B、Ta、Hf及稀土元素在组织优化、强韧化和抗氧化性能调控中的作用规律，并进一步总结了多元合金化在抑制$Nb_3Si$生成、稳定有利硅化物、维持Nbss连续性及形成保护性氧化层方面的协同与负协同效应。最后，针对当前研究中存在的性能评价标准不统一、成分-工艺耦合规律不清及强韧化与抗氧化性能协同设计不足等问题，提出了面向极端服役环境的Nb-Si基超高温合金设计思路与发展方向。

**关键词** Nb-Si基超高温合金，合金化调控，相稳定，组织优化，断裂韧性，高温抗氧化性能

**中图分类号** TG146.4 **文章编号** 0412-1961(2026)10-1635-20

# Research Progress on Alloying Regulation of Strengthening, Toughening, and Oxidation Resistance in Nb–Si-Based Ultrahigh-Temperature Alloys

LI Yunlong [1], ZHANG Zirun [1], YU Jun [2], ZHAO Zhanyong [1], LIN Xin [2], BAI Peikang [1]

*1 Provincial Key Laboratory of Metal Solidification Control and Additive Manufacturing, North University of China, Taiyuan 030051, China*

*2 State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*

Correspondent: LI Yunlong, associate professor, Tel: 15702962668, E-mail: lyunlong@nuc.edu.cn

LIN Xin, professor, Tel: (029)88494001, E-mail: xlin@nwpu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.52405433) and Fundamental Research Program of

**资助项目** 国家自然科学基金项目No.52405433和山西省基础研究计划项目No.202403021212119

**收稿日期** 2026-04-16 **定稿日期** 2026-07-17

**作者简介** 李云龙，男，1992年生，副教授，博士

**通讯作者** 李云龙，lyunlong@nuc.edu.cn，主要从事高性能金属增材制造等方面的研究

林 鑫，xlin@nwpu.edu.cn，主要从事金属增材制造与创新设计等方面的研究

**引用格式** 李云龙, 张子润, 于 君等. 合金化调控Nb-Si基超高温合金强韧化与抗氧化性能的研究进展 [J]. 金属学报, 2026, 62: 1635−1654.

Li Y L, Zhang Z R, Yu J, et al. Research progress on alloying regulation of strengthening, toughening, and oxidation resistance in Nb−Si-based ultrahigh-temperature alloys [J]. Acta Metall. Sin., 2026, 62: 1635−1654.

DOI: 10.11900/0412.1961.2026.00109

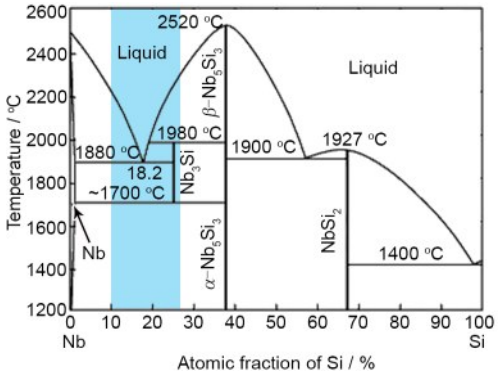
Shanxi Province (No.202403021212119)
Manuscript received 2026-04-16, in revised form 2026-07-17

**ABSTRACT** Nb-Si-based ultrahigh-temperature alloys are considered promising candidates to replace conventional Ni-based superalloys in hot-end aerospace components operating at 1200-1400 ℃ owing to their high melting point, low density, high-temperature strength, and creep resistance. Their microstructures generally comprise a niobium solid solution (Nbss) and silicide phases, with the Nbss providing room-temperature toughness and the silicides imparting high-temperature strength and thermal stability. However, the inherent brittleness of the silicides, insufficient continuity of the Nbss phase, and the difficulty of forming a stable protective oxide scale at elevated temperatures create a long-standing trade-off between room-temperature fracture toughness and high-temperature oxidation resistance, thereby severely limiting the engineering applications of these alloys. This review focuses on the relationships among processing technology, microstructure, and properties in Nb-Si-based alloys. The effects of directional solidification, arc melting, powder metallurgy, and additive manufacturing on phase constitution, microstructural characteristics, and properties are systematically summarized. Particular attention is given to the roles of Ti, Zr, Mo, Cr, Al, B, Ta, Hf, and rare-earth elements in phase stabilization, microstructure optimization, strengthening, toughening, and oxidation resistance. In addition, the synergistic and antagonistic effects of multi-element alloying are discussed in terms of suppressing $Nb_3Si$ formation, stabilizing beneficial silicides, maintaining Nbss continuity, and promoting the formation of protective oxide scales. Finally, current challenges, including the lack of unified performance evaluation criteria, insufficient understanding of composition-process coupling, and limited design strategies for simultaneously enhancing toughness and oxidation resistance, are highlighted. Future directions for the design and development of high-performance Nb-Si-based ultrahigh-temperature alloys for extreme service environments are also proposed.

**KEYWORDS** Nb-Si-based ultrahigh-temperature alloy, alloying regulation, phase stability, microstructural optimization, fracture toughness, high-temperature oxidation resistance

随着航空发动机推重比和热效率不断提升，热端构件的服役温度持续上升，传统镍基高温合金的使用温度已逐渐接近其材料极限。因此，亟须开发兼具更高高温承载能力和更低密度的新型超高温结构材料，这已成为航空航天热端材料研究的重要方向[1~3]。Nb-Si基超高温合金因具有高熔点、低密度(约7.2 g/cm$^3$)以及优异的高温强度和蠕变抗力，被认为是面向1200~1400 ℃服役环境的重要候选材料之一[3~5]。由于其在涡轮叶片、推力增强器及其他高温承力部件中的潜在应用价值，使其成为难熔金属超高温结构材料研究的热点体系[5~7]。

Nb-Si基超高温合金通常由铌基固溶体(Nbss)以及Nb与Si形成的金属间化合物共同构成，后者主要包括$Nb_3Si$和$Nb_5Si_3$等[8]。从图1[9]所示的Nb-Si二元相图可以看出，$Nb_5Si_3$可表现为$\alpha$、$\beta$两种晶体结构，在特定成分条件下还可能形成$\gamma$-$Nb_5Si_3$。相较之下，$Nb_3Si$属于亚稳相。为了更清晰地说明后续合金化调控所涉及的相稳定背景，图1[9]中蓝色区域标示了本文重点讨论的主要相区及典型成分范围。Nb-Si基合金的成分设计主要围绕Nbss、$Nb_3Si$和$Nb_5Si_3$三类相展开，其中本文涉及的典型成分大多分布在Si含量10%~25% (原子分数，下同)范围内。该区域通常对应Nbss与硅化物共存的组织状态，是兼顾室温韧性与高温强度的关键设计窗口。一般而言，Nbss有助于提高材料的室温韧性，$Nb_5Si_3$则是保证材料高温强度和热稳定性的主要强化相；相比之下，$Nb_3Si$通常被认为是不利相，其含量增多会降低室温韧性并影响组织稳定性。因此，后续关于不同元素




**Color online**

**图1** Nb-Si二元相图[9]

**Fig.1** Binary phase diagram of the Nb-Si system (Blue area indicates the major phase fields/composition ranges that this review focuses on)[9]

调控作用的讨论，实质上都是围绕抑制 $Nb_3Si$ 生成、稳定有利硅化物以及维持 Nbss 连续性这一主线展开的。

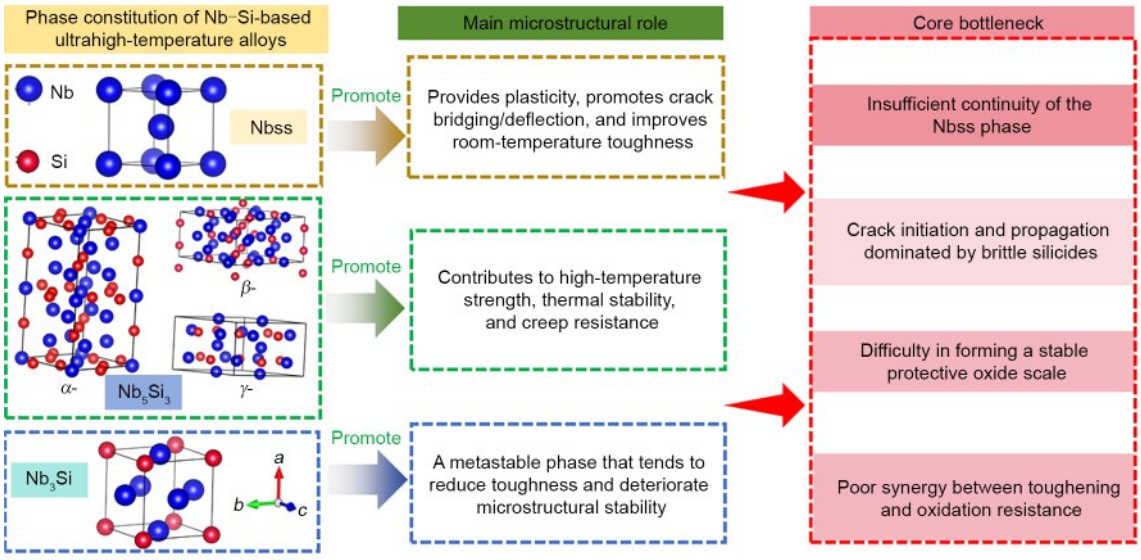
室温断裂韧性不足与高温抗氧化性能差，是 Nb-Si 基超高温合金长期面临的两大核心瓶颈。对于高温结构材料而言，室温断裂韧性直接关系到加工、装配和损伤容限。尽管连续分布的 Nbss 可通过裂纹桥接、偏转和钝化等机制提升材料韧性，但 $Nb_5Si_3$ 等硅化物的本征脆性较强，裂纹易在脆性相和相界处萌生并快速扩展[5]。与此同时，为保证材料在 1200 ℃以上仍具备较高高温承载能力，通常又需要保持较高比例的硅化物强化相，这进一步加剧了强度与韧性的矛盾。另一方面，Nb 在高温氧化环境中极易形成 $Nb_2O_5$，而该氧化物熔点较低、热膨胀系数与基体失配明显，难以构成稳定保护膜；虽然 Si 可促进 $SiO_2$ 形成，但单一 $SiO_2$ 往往难以长期保持连续与致密，也不足以完全阻止 O 向基体内部扩散。Nb-Si 基超高温合金的相组成、组织作用及核心瓶颈示意图如图 2 所示。Nb-Si 基超高温合金所面临的并不是单一性能缺陷，而是硅化物强化-Nbss 韧化-氧化膜稳定化三者之间尚未实现有效协同的系统性问题。

围绕上述瓶颈，近年来国内外学者已从制备工艺优化、成分设计、热处理调控及其对微观组织的影响等多个层面开展了大量研究工作。在工艺方面，Nb-Si 基超高温合金的制备工艺已由传统的熔炼、粉末冶金、定向凝固等逐步扩展到激光增材制造；在合金化方面，Ti、Zr、Mo、Cr、Al、B、Ta、Hf 等非稀土元素以及 Y、Er、Sc、La 等稀土元素被广泛用于调控相稳定性、细化组织、改善力学性能和氧化层结构；在组织调控方面，通过凝固路径设计和后续热处理进一步优化了相分布与组织特征。基于这些研究，本文围绕 Nb-Si 基超高温合金的制备工艺-微观组织-性能关系，系统梳理制备工艺对组织演化的影响，归纳主要合金化元素在相稳定性、力学性能与抗氧化性能调控中的作用规律，并在此基础上总结多元合金化中的协同增益、负协同效应及设计边界，以期为面向极端服役环境的 Nb-Si 基超高温合金的成分设计与工程应用提供参考。

## 1 制备工艺对组织演化与性能的影响

Nb-Si 基超高温合金的微观组织和综合性能不仅由元素组成决定，还高度依赖其制备过程中的凝固路径、热历史等。因此，制备工艺并非单纯的成形手段，而是影响材料组织演化与性能水平的关键变量。目前，Nb-Si 基超高温合金常见的制备路线主要包括定向凝固、电弧熔炼、粉末冶金和激光增材制造等，不同工艺对应着不同的组织形成机制，如图 3[10~18]所示。

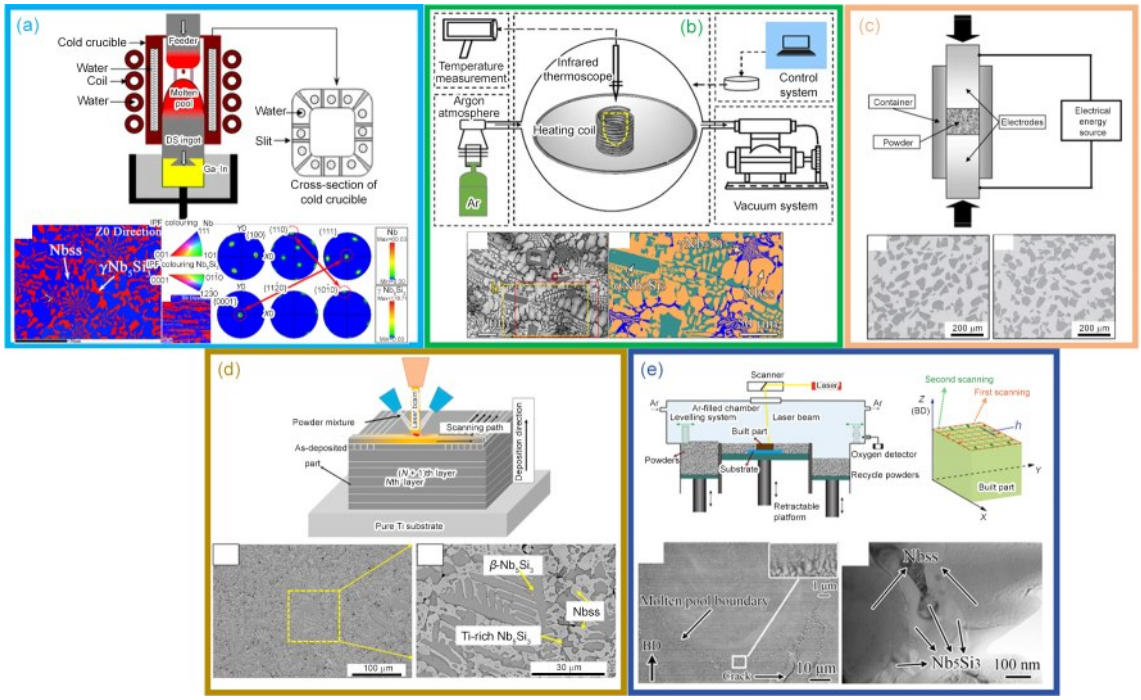
定向凝固(DS)代表了 Nb-Si 基超高温合金向主动构造高温服役组织发展的方向。该方法通过建立稳定温度梯度并控制凝固界面移动，使晶体沿特定方向优先生长，从而形成柱状晶甚至单晶组织，减少横向晶界数量并显著提升高温强度、蠕变抗力和疲




**Color online**

**图 2** Nb-Si 基超高温合金的相组成、组织作用及核心瓶颈示意图

**Fig.2** Schematics of phase constitution, microstructural roles, and core bottlenecks of Nb–Si-based ultrahigh-temperature alloys (Nbss—niobium solid solution)




**Color online**

**图3** Nb-Si基超高温合金制备工艺及其典型微观组织形貌[10~18]

**Fig.3** Preparation processes of different Nb–Si-based ultrahigh-temperature alloys and their typical microstructures

(a) directional solidification (DS)[10] and the aligned microstructures[11]

(b) vacuum induction melting (VIM)[12] and as-cast coarse microstructures[13]

(c) spark plasma sintering (SPS)[14] and refined grains[15]

(d) laser directed energy deposition (LDED) and the continuous Nbss morphologies[16]

(e) laser powder bed fusion (LPBF)[17] and the ultrafine microstructures[18] (BD—building direction, *h*—hatching distance)

劳寿命。Guo等[19]研究表明，采用定向凝固可使硅化物沿凝固方向均匀排布；Wang等[20]在Nb-Ti-Si-Cr-Al-Hf系合金中发现，随着凝固速率增加，组织进一步细化。然而，定向凝固并不必然带来室温韧性的同步提升，其在部分体系中甚至出现轻微下降。这说明定向凝固更擅长优化承载高温载荷所需的定向组织(如定向硅化物骨架)，而对室温裂纹扩展阻力的改善仍需与成分设计和相界优化相结合。

在传统熔炼工艺中，真空感应熔炼(VIM)是Nb-Si基超高温合金常用的制备方法之一。该方法利用电磁感应产生涡流加热炉料，能够提供足够高的熔炼温度，并借助电磁搅拌在一定程度上改善熔体均匀性。VIM具有若干优势，例如合金熔体过热度高、流动性好以及化学成分均匀，这些特性有利于精密铸造和金属材料的重熔，且效率较高。然而，在熔炼过程中，与合金熔体直接接触的耐火坩埚可能导致合金污染，合金熔体与坩埚材料之间的界面反应是污染的主要来源之一[12]。总体来看，传统熔炼工艺更适合作为基础研究阶段的成分制备手段，但在组织精细化和缺陷控制方面仍有不足。

粉末冶金为Nb-Si基超高温合金的组织细化与快速致密化提供了另一条有效路径。放电等离子烧结(SPS)依靠脉冲电流与压力的协同作用实现粉末快速致密化，其核心优势在于缩短烧结时间并抑制晶粒粗化；热压烧结促进粉末扩散与致密化，有利于获得更细小、更均匀的微观组织。Liu等[21]研究表明，Nb-16Si-24Ti-2Al-2Cr (原子分数，%，下同)合金经热压烧结后，在适宜烧结温度下可实现明显的组织细化并兼顾较好的抗氧化性能。由此可见，粉末冶金工艺的意义不仅在于提高致密度，更重要的是通过细化组织、抑制粗大初生相形成，为后续材料力学性能和环境稳定性的提升提供组织基础。

近年来，以激光定向能量沉积(LDED)和激光粉末床熔融(LPBF)为代表的激光增材制造技术，为Nb-Si基超高温合金的近净成形和组织精细化提供了新的可能[5,22]。LDED采用激光为热源、同步送粉为供料方式，可实现大型复杂构件的快速成形，并可利用预混合粉末在熔池中完成原位合金化，适合开展多成分高通量筛选和快速材料开发。相比之下，LPBF工艺的熔池更小、凝固速率更快，因而能够显

著细化枝晶并重塑相连续性。Liu等[23]研究显示，随着激光功率提高，LDED制备Nb-17Si-23Ti合金的显微组织更加定向和均匀，二次枝晶间距细化至1~2 μm，Nbss呈连续网状分布，同时Nbss中Si和Ti的固溶度提高，从而使材料力学性能显著优化，同时Nbss断裂特征由解理向韧窝转变。

增材制造的优势不仅体现在提高材料力学性能上，也体现在改善抗氧化性能上。例如，相比于真空感应熔炼制备的样品，LPBF制备的Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf合金样品具有更细化的组织和更低的氧化动力学速率[18]。经1250 ℃氧化50 h后，LPBF成形合金的氧化增重远低于传统熔炼合金；其表面可生成结构更致密、无明显剥落的氧化层，该氧化膜呈双层结构：外层为连续富Ti-Cr氧化层，内层为致密$SiO_2$玻璃相层。上述结果表明，增材制造因快速凝固而获得超细显微组织，其作用不仅是改变合金晶粒尺寸，还可通过调控元素分布、改变氧化膜生长进程调控合金的高温氧化行为。

一方面，LPBF超高冷却速率带来的快速凝固能够大幅减小枝晶间距、弱化元素偏析，使Ti、Cr、Al、Si等有利于生成保护性氧化膜的合金元素均匀分布，因此在氧化反应初期即可快速生成外层富Ti-Cr氧化层、内层$SiO_2$玻璃层的完整防护氧化膜。另一方面，细化的组织缩短了Si、Al、Cr等元素向氧化界面扩散的特征距离，有利于快速补充保护性氧化物形成所需的元素，减少局部Si贫化，从而抑制疏松、非保护性$Nb_2O_5$的过量生成。连续外层氧化物可降低O向内扩散通量，内层的$SiO_2$则因具有较低的O扩散系数而阻挡O进入基体。与此同时，分层且较连续的氧化膜能够缓解单一脆性氧化层中的热应力集中，减少孔洞、裂纹和剥落，从而提高氧化膜与基体之间的附着力。因此，快速凝固改善抗氧化性能的关键在于组织细化-元素均匀化-保护性氧化物连续化-O扩散路径延长之间的协同作用。

表1[5,15,18~21,23~26]总结了Nb-Si基超高温合金主要制备工艺的组织特征、主要优势、主要限制和代表性应用。总体来看，不同制备工艺并不存在绝对意义上的优劣，而是分别服务不同的组织调控目标。传统熔炼适合基础成分探索，粉末冶金有利于组织细化与快速致密化，定向凝固侧重高温取向组织构建，而增材制造在复杂构件成形和组织精细调控方面展现出更大潜力。对Nb-Si基超高温合金而言，工艺不再是中性的加工步骤，而是可纳入材料设计框架的核心组织变量。

## 2 合金化对相稳定性与组织调控的作用规律

结合图1[9]所示的Nb-Si二元相图可知，Nb-Si基超高温合金的组织调控首先建立在对Nbss、$Nb_3Si$和

**表1** Nb-Si基超高温合金主要制备工艺对比[5,15,18~21,23~26]

**Table 1** Comparisons of major preparation processes for Nb−Si-based ultrahigh-temperature alloys[5,15,18−21,23−26]

| Process | Microstructure characteristic | Main advantage | Main limitation | Representative application |
|---|---|---|---|---|
| Arc melting[24−26] | Coarse as-cast structure; microsegregation; shrinkage cavities; limited Nbss continuity control | Mature process; flexible alloy design; convenient for composition exploration | Inhomogeneous solidification; casting defects; limited ingot size | Alloy preparation; composition optimization; phase analysis |
| Powder metallurgy[5,15,21] | Refined grains; high densification; uniform phase distribution | Grain refinement; defect reduction; improved microstructure homogeneity | High powder cost; bulk size limit; complex processing | Dense bulk alloy fabrication; fine-grained design |
| Directional solidification[5,19,20] | Refined silicides; ordered phase alignment; directional Nbss/silicides distribution | Excellent high-temperature strength, creep resistance; directional load-bearing | Narrow processing window; strict equipment control; poor room-temperature toughness | High-temperature alloy development; creep-resistant design |
| Additive manufacturing[5,18,23] | Ultrafine structure; reduced dendrite spacing; enhanced Nbss continuity | Near-net shaping of complex parts; strong grain refinement; rapid composition iteration | High residual stress; pronounced anisotropy; unstable process parameters | Complex component fabrication; rapid alloy development |

$Nb_5Si_3$相稳定关系的理解之上。不同合金元素的作用，是通过改变相平衡、凝固路径和共晶组织演化，从而调节Nbss的连续性、硅化物的种类及其分布特征。Ti、Zr、Mo、Cr、B、Al、Ta、Hf以及稀土元素等均可在不同程度上影响Nbss、$Nb_3Si$、$Nb_5Si_3$、$Cr_2Nb$等相的形成及其稳定性，而相稳定性调控的核心目标始终围绕抑制$Nb_3Si$相生成、稳定有利的$Nb_5Si_3$，并尽可能改善Nbss的连续分布状态。

在常见的合金化元素中，Ti、Zr和Mo对抑制$Nb_3Si$生成及稳定$Nb_5Si_3$的影响最为典型。Ti是Nb-Si基超高温合金中最常用的元素之一，可显著改变硅化物结构类型和固溶行为。Sala和Mitra[27]研究表明，在含Ti元素的Nb-Si四元合金中，除原有Nbss和$Nb_5Si_3$外，还可能出现主要分布于枝晶间区域的$\beta$-Tiss (钛基固溶体)相。更重要的是，Ti的较优添加范围通常集中在10%~24%，此时Ti合金化对$Nb_5Si_3$多晶型稳定性和Nbss固溶行为的影响主要来自原子尺寸、元素分配与相稳定性的共同作用。Ti与Nb均可形成bcc结构固溶体，二者具有较高互溶能力，因此Ti容易进入Nbss中形成置换固溶体，提高Nbss的成分容纳能力并降低局部成分偏析。同时，Ti可部分取代$Nb_5Si_3$中的Nb原子位置，改变硅化物晶格畸变、键合状态和不同$Nb_5Si_3$多晶型之间的相对稳定性，从而提高$\gamma$-$Nb_5Si_3$的形成倾向，并抑制$\alpha$-$Nb_5Si_3$的生长。

Zr合金化则表现出更典型的改变相转变路径的特征。Li等[28,29]研究发现，Zr合金化有助于$\gamma$-$Nb_5Si_3$的形成。Sankar等[30]研究表明，在Nb-Si-Zr合金中，当Zr含量较低时，合金主相仍以Nbss与$Nb_3Si$为主；当Zr含量提高到约4%及以上时，$Nb_3Si$可通过共析分解方式转变为平衡态$Nb_5Si_3$，并进一步促进$\alpha$-$Nb_5Si_3$向$\gamma$-$Nb_5Si_3$转变，如图4[30]所示。Zhang等[31]研究发现，Zr通常富集于$Nb_5Si_3$中，形成$(Nb, Zr)_5Si_3$固溶体，并伴随共晶组织细化及晶粒取向差增大。由此可见，Zr的作用在于改变相稳定顺序和析出路径，从而使Nb-Si基超高温合金更容易形成有利于综合性能的相组合。

Mo合金化是抑制$Nb_3Si$形成的代表性元素之一。Xu等[32]研究表明，在Nb-Ti-Si-Mo多元体系中，随着Mo含量增加，$Nb_3Si$相的体积分数逐步减少并

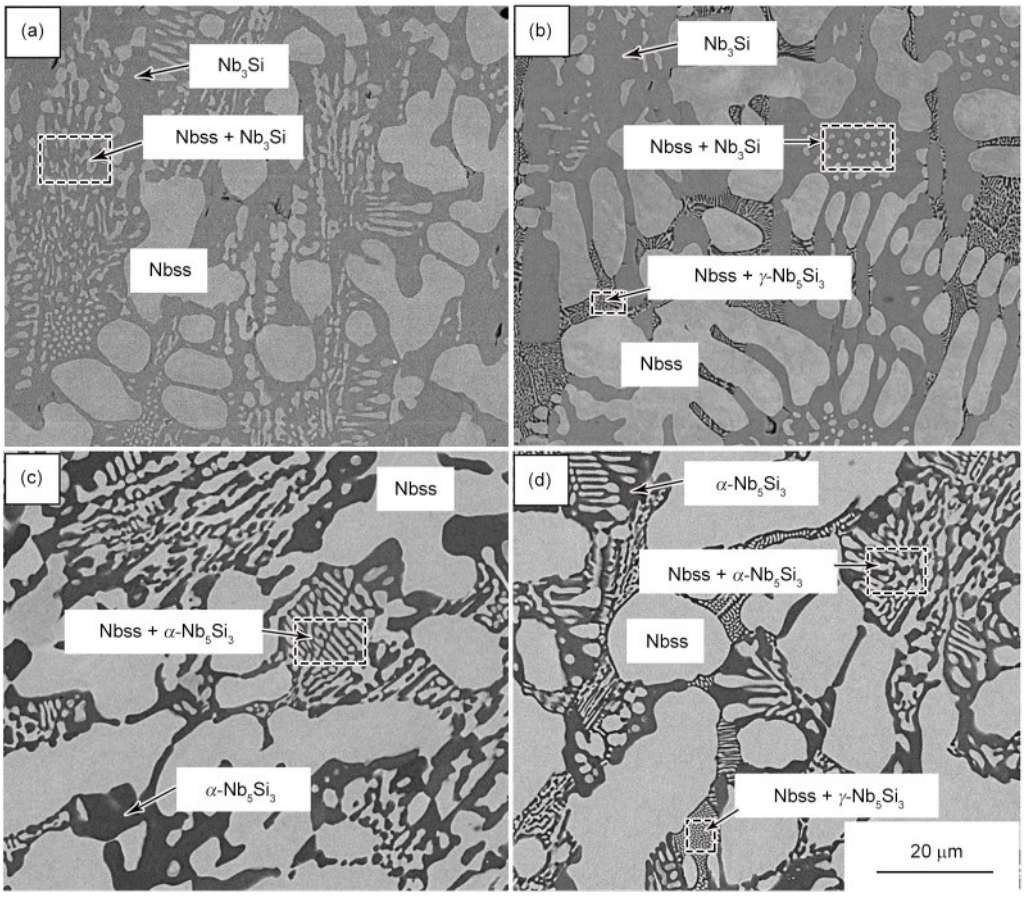



**图4** Nb-16Si-*x*Zr合金微观组织的BSE像[30]

**Fig.4** BSE images of Nb−16Si−*x*Zr alloy[30]

(a) $x = 0$ (b) $x = 2$ (c) $x = 4$ (d) $x = 6$

最终消失，最终组织主要为Nbss与$\beta$-$Nb_5Si_3$两相或多相结构。Ma和Guo[33]研究发现，在Nb-Si基超高温合金中加入Mo元素还能减小初生硅化物尺寸，提高残余熔体中的Si浓度，促进更加规则的Nbss/硅化物共晶形成。Wang等[34]发现，在Nb-Ti-Si体系中，Mo与Cr、W复合添加还可进一步促进$\alpha$-(Nb, $X$)$_5Si_3$相的析出。由此说明，Mo合金化不仅能抑制有害相的生成，还能促进有序组织形成。

与Ti、Zr、Mo合金化相比，Cr、Al、Ta和Hf合金化更多体现为对相组成复杂化、共晶比例调整及组织形貌重排的调控。Cr合金化是典型的“引入第三相”元素，Cr元素在一定条件下可与Nb形成$Cr_2Nb$，使Nb-Si基超高温合金由原先的两相组织转变为Nbss、$Nb_5Si_3$、$Cr_2Nb$三相稳定组织，并在较宽温度范围内保持稳定[35,36]。然而，Cr合金化具有明显的体系依赖性，Sha等[37]研究发现，适量Cr可促使脆性$Nb_3Si$消失并促进$\alpha$-(Nb, $X$)$_5Si_3$相形成，Cr含量过高时则会引入更多$Cr_2Nb$，相应增加微观组织复杂性。

Al的合金化作用则表现出显著的成分窗口效应。Sun等[38]研究发现，低含量的Al通常优先固溶于Nbss，保持Nb-Ti-Si-Al合金中Nbss与$Nb_5Si_3$为主的两相结构；当Al含量进一步提高时，可诱导$Nb_3Al$的生成，并通过改变各相中的元素占位与凝固路径，重新分配$Nb_5Si_3$、Nbss和$Cr_2Nb$等相的比例。Su等[35]发现，在某些含Cr、Hf的多元体系中，随着Al含量提高，$Nb_5Si_3$和$Cr_2Nb$的体积分数显著增加，而Nbss + $Nb_5Si_3$共晶组织的体积分数明显下降。可见，Al合金化的作用是通过系统性调整组成相的比例影响后续的力学性能与抗氧化性能。

Ta合金化的特点则更接近改形不改类。Yu等[39]研究表明，在Nb-Ti-Si-Zr-Hf-Al基合金中，Ta合金化通常不会改变基础相的种类，组织仍主要由Nbss和$\gamma$-(Nb, $X$)$_5Si_3$构成。这与Ta的原子半径与Nb接近，易在Nbss中形成置换固溶体有关。但Ta合金化可以改变相的分布特征。低含量Ta，尤其含量约为1%时，可细化组织、减小$\gamma$-(Nb, $X$)$_5Si_3$相尺寸并降低Nbss中的Si含量；当Ta含量进一步提高时，初生$\gamma$-(Nb, $X$)$_5Si_3$相的数量增加，Nbss的面积分数下降，脆性相比例随之上升。因此，Ta更适合作为通过调整Nbss和$\gamma$-$Nb_5Si_3$的形貌和比例从而改善相匹配的元素，而不是主导相种类变化的核心元素。

Hf在Nb-Si基超高温合金中的作用具有双重性。一方面，Hf通常不会彻底改变铸态合金的核心相组成，许多体系中仍以Nbss、$Nb_5Si_3$和$Cr_2Nb$为基础相[40,41]；另一方面，Hf又因化学活性较高，优先与O结合形成$HfO_2$，并显著改变元素在各相中的富集行为[42]。在某些多元体系中，Hf可抑制原有Nbss + $\beta$-$Nb_5Si_3$共晶相的形成，同时促进$\gamma$-$Nb_5Si_3$相生成。Hf合金化能够在不完全打乱基体组成的前提下，重新调节凝固行为、界面洁净度和相分布。

除金属合金元素外，B及其他微量活性元素同样对Nb-Si基超高温合金的组织演化具有重要影响。B主要固溶于硅化物中，通过降低Si扩散速率、促进Si元素的局部富集和调整共晶路径，诱导$\gamma$-(Nb, $X$)$_5Si_3$相形核长大并影响$Nb_3Si$与$Nb_5Si_3$的关系[43]。如图5[44]所示，在电弧熔炼Nb-22Ti-16Si-5Cr-4Hf-3Al合金中添加适量B可抑制$\alpha$-(Nb, $X$)$_5Si_3$相的形成并促进$\gamma$-(Nb, $X$)$_5Si_3$相的生成；但B过量时又会导致$Nb_3Si$重新出现，使脆性硅化物含量升高。因此，B合金化更适合作为对共晶路径和界面状态进行调节的组织控制元素。

稀土元素在Nb-Si基超高温合金中的添加量虽然较低，但常表现出显著的熔体净化、组织细化和界面优化效应。Gd、La、Sc、Er、Y以及Ce、Dy、Ho等合金化元素[45~54]，通常凭借高化学活性优先与O结合，实现熔体净化、组织细化、相界优化和氧化层附着力改善。其共同特点不是大幅改变主相种类，而是通过净化-细化-界面调控效应，增强已有组织优化策略的效果。需要说明的是，Nb-Si基超高温合金中并不存在真正意义上的万能元素，有效的组织调控必须建立在具体基体成分、元素含量窗口与工艺条件共同匹配的基础上。

综上所述，合金元素对Nb-Si基超高温合金组织调控的作用可归纳为三类：第一类为相稳定与共晶路径调控元素，如Ti、Zr和Mo，其主要作用是抑制$Nb_3Si$相生成、促进$Nb_5Si_3$尤其是$\gamma$-(Nb, $X$)$_5Si_3$相的稳定形成，并通过细化共晶组织和改善Nbss/硅化物分布提高组织协调性；第二类为组织拓扑结构调节元素，如Cr、Al、Ta、Hf和B，其作用不仅取决于元素本身，还高度依赖基体成分和元素添加量窗口，元素适量添加可优化硅化物尺寸、相界状态和裂纹扩展路径，元素过量则可能增加$Cr_2Nb$、$Nb_3Al$或粗大硅化物等脆性相的数量；第三类为界面净化和氧化膜辅助调控元素，如Y、La、Sc、Er、Gd等稀土元素，其主要通过熔体净化、晶粒细化、相界优化和氧化物颗粒稳定化增强合金化效果。因此，Nb-Si基超高温合金的组织优化是由相稳定性、相比例、相分布与界面状态共同决定的。

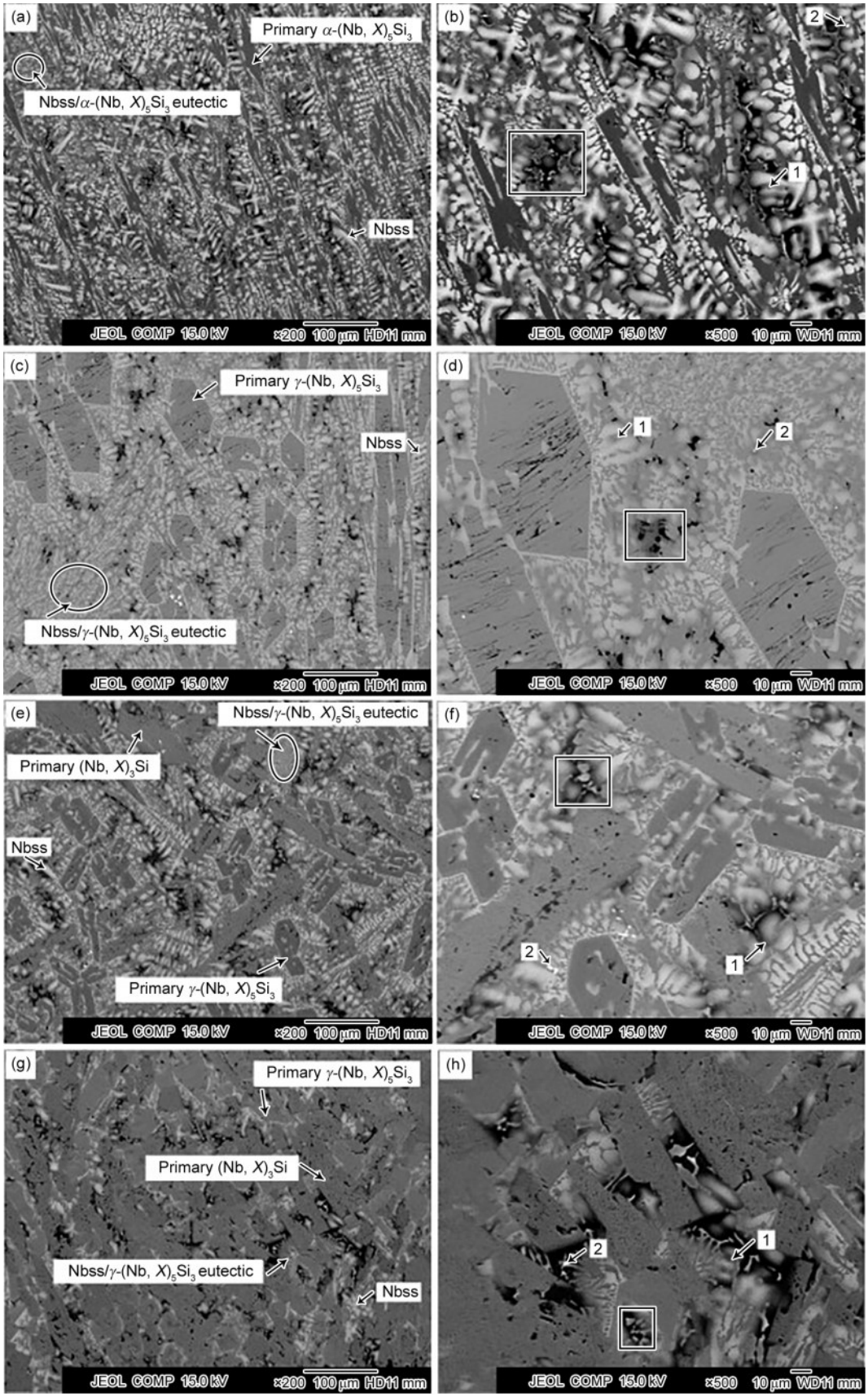



**图5** 电弧熔炼Nb-22Ti-16Si-5Cr-4Hf-3Al-*x*B合金的BSE像[44]

**Fig.5** Low (a, c, e, g) and high (b, d, f, h) magnified BSE images of arc-melted Nb−22Ti−16Si−5Cr−4Hf−3Al−*x*B alloys[44] (The rectangle areas in Figs.5b, d, f, and h indicate the regions containing Nbss/(Nb, *X*)$_5$Si$_3$/Cr$_2$(Nb, *X*) three-phase eutectics)

(a, b) $x = 0$ (c, d) $x = 2$ (e, f) $x = 5$ (g, h) $x = 10$

## 3 合金化对力学性能的影响机制

Nb-Si基超高温合金的力学性能来源于Nbss与硅化物的协同作用。Nbss提供室温塑性与裂纹缓冲能力，硅化物则提供高温强度与蠕变抗力。因此，Nb-Si基超高温合金始终存在典型的强度-韧性耦合矛盾：提高硅化物体积分数通常有利于高温承载，却会削弱室温断裂韧性；增加Nbss连续性虽然有助于裂纹桥接、偏转与钝化(其室温增韧机制如图6[55]所示)，却可能牺牲高温强度。合金化对力学性能的作用，实质上是通过调整Nbss连续分布、改变硅化物尺寸与类型、优化相界结合状态并重构裂纹扩展路径，增加内在增韧机制和外在增韧机制，重新寻找强度与韧性的平衡点。

Nb-Si基超高温合金室温断裂韧性的提高，首先依赖Nbss是否能够形成相对连续的塑性耗能网络。裂纹在Nbss中扩展时更容易发生钝化、桥接与偏转，而在$Nb_5Si_3$和$Nb_3Si$等脆性相中更倾向于解理扩展。因此，凡是能够提高Nbss连续性、降低其脆化程度并抑制粗大初生脆性相生成的元素，通常更有利于材料室温韧性的改善。Ti合金化对断裂韧性的影响最能体现这一点。研究[56,57]表明，Ti合金化可降低Nbss相的Peierls-Nabarro势垒，促进位错迁移和塑性流动，使裂纹尖端更容易通过局部塑性耗散缓解应力集中，进而提高材料的断裂韧性。

Zr合金化对Nb-Si基超高温合金力学性能的改善则更偏向固溶强化+组织细化+相稳定性优化的综合作用。Sankar等[30]发现，Zr作为$Nb_3Si$和$Nb_5Si_3$相的有效固溶强化元素，可显著提高二者的弹性模量和硬度；同时，可有效细化共晶组织、提高Nbss塑性并改善相稳定性，还有助于提升室温断裂韧性和高温抗压强度。Li等[29]研究表明，在LDED制备的Nb-22Ti-16Si-$x$Zr ($x$ = 0~15) 合金中，添加5%Zr能够显著提升韧性，过量Zr因硬脆硅化物增多导致韧性下降。Qiao等[58]研究发现，随着Zr含量增加，电弧熔炼Nb-22Ti-15Si-5Cr-3Hf-3Al-$x$Zr ($x$ = 0、1、2、4、8)合金的室温韧性和高温强度均显著提高，其中4%~8%常被认为是较优的Zr含量区间。但当Zr含量超过适宜窗口后，脆性$\gamma$-$Nb_5Si_3$相增多、$\alpha$-$Nb_5Si_3$相比例下降，由组织中的脆性相构成的连续网络重新形成并增强，最终导致合金力学性能恶化。如图7[59]所示，Nb-16Si-22Ti-2Al-2Cr合金的室温断裂韧性在含2%Zr时达到峰值，为14.15 MPa·m$^{1/2}$、含10%Zr时回升至14.03 MPa·m$^{1/2}$；随着Zr含量增加，1200 ℃高温抗压强度先降低后升高。上述研究表明，Zr的有效作用建立在组织细化与相稳定性改善大于脆性相增多这一前提之上。

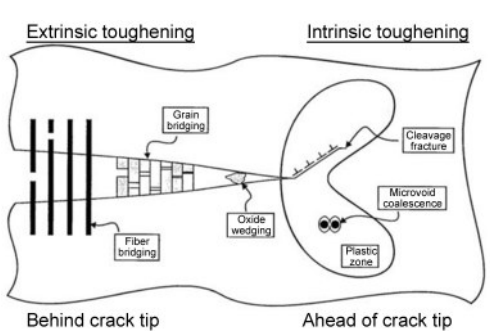


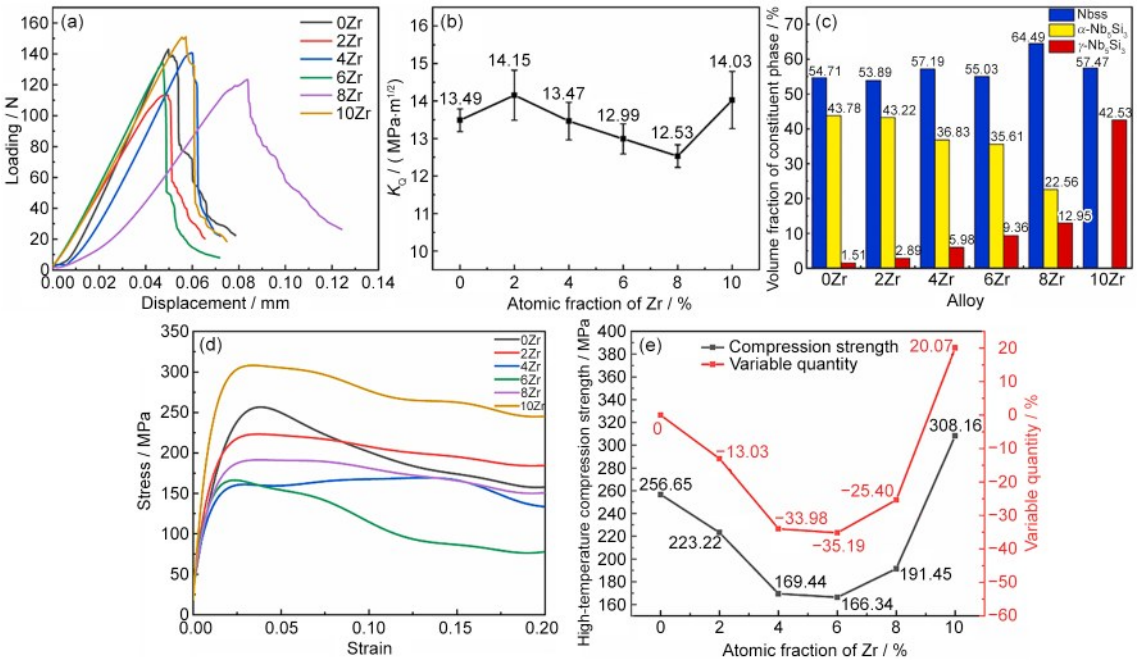

**图6** Nb-Si基超高温合金增韧机制[55]

**Fig.6** Toughening mechanism of Nb−Si-based ultrahigh-temperature alloys[55]

Mo合金化对Nb-Si基超高温合金高温强度和硬度的提升最具代表性。Li等[60]研究表明，Mo元素的加入可提高Nb-22Ti-16Si合金的硬度和弹性模量，并通过抑制$Nb_3Si$生成、促进$\beta$-$Nb_5Si_3$相及相关稳定硅化物形成，显著增强合金高温承载能力。随着Mo含量增加，其对室温断裂韧性的影响通常呈现先升高后降低的趋势[32,33]。当Mo含量较低或处于中等水平时，可通过改善共晶组织和改变裂纹扩展路径使韧性提升；但当Mo含量进一步增加时，Nbss脆化和脆性相比例上升又会使裂纹萌生源增多，导致韧性回落。由此可见，Mo合金化的作用是在高温强化与室温韧性之间找到更合理的平衡点。

Cr、B、Al、Ta和Hf元素的作用则体现出更明显的窗口依赖性。Cr合金化虽能提升Nb-Si基超高温合金的显微硬度和部分高温性能，但通常会降低室温断裂韧性，且脆化效应随Cr含量增加而加剧，其主要原因在于Cr倾向于增加脆性相比例并使Nbss脆化[37,61]。B元素在适当条件下可显著提高高温强度，但其强化通常伴随着塑性相比例下降和脆性相增多，因此对室温韧性不利[43]。Al合金化则更具体系依赖性。在部分高Al含量体系中，Al通过替代$Nb_5Si_3$中的Si、降低共价键比例并生成较具塑性的$Nb_3Al$，可显著改善断裂韧性[38]；但在更多体系中，Al会减小Nbss的稳定范围并提高脆性相比例，导致韧性下降。Ta元素的添加量通常较低，添加约1%Ta时可通过细化组织、降低Nbss中的Si含量和增加裂纹偏转路径提升断裂韧性，过量添加Ta则导致初生脆性相增多[39,62]。Hf元素则通常表现出更稳定的韧化作用，可通过细化组织、优化相分布并改变Nbss的断裂行为，使裂纹桥接与偏转更加明显，因此在若干体系中兼具韧化与强化潜力[61,63,64]。

稀土元素(如La、Gd、Sc、Er、Y等)在合金中具有显著的双重性作用[45~54]。少量添加时，稀土主要通




**Color online**

**图7** 不同Zr含量电弧熔炼Nb-16Si-22Ti-2Al-2Cr合金的力学性能[59]

**Fig.7** Mechanical properties of Nb−16Si−22Ti−2Al−2Cr alloy with different Zr contents obtained by arc melting[59]

(a) loading−displacement curves

(b) room-temperature fracture toughness ($K_Q$)

(c) volume fractions of constituent phases

(d) true stress−strain curves

(e) high-temperature compression strengths and variable quantities

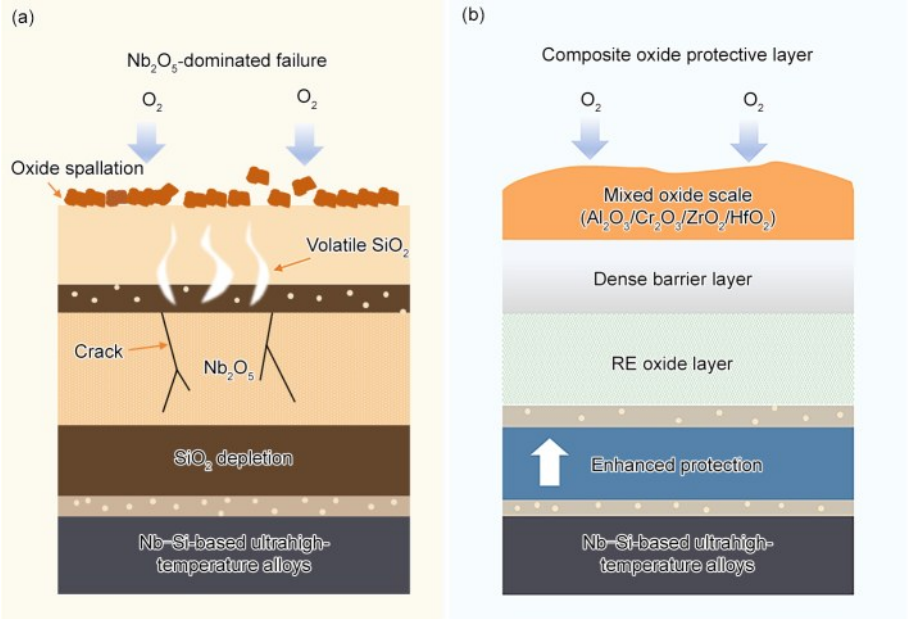
过熔体净化和组织细化改善合金的韧性与综合性能：稀土能有效净化熔体、降低O含量及其他杂质污染，同时细化晶粒和微观组织，并提高增强相与基体之间的界面结合质量。然而，稀土添加量必须严格控制，一旦过量，稀土反而会形成氧化物夹杂，或在晶界处发生偏聚，引起晶界脆化，最终抵消其带来的有益效果。

从组织调控与力学性能的对应关系来看，Nb-Si基超高温合金的强韧化取决于Nbss、硅化物与相界三者之间的协同。连续或半连续Nbss能够通过裂纹桥接、裂纹偏转和裂尖塑性耗能提高室温断裂韧性；细小、弥散且形貌规则的$Nb_5Si_3$有利于提升高温强度和蠕变抗力；稳定且协调的Nbss/硅化物界面则可降低裂纹沿脆性相快速贯通的倾向。因此，Ti、Zr、Hf、Ta等元素的韧化作用主要来自Nbss连续性维持、硅化物细化和裂纹路径复杂化，而Mo、B等元素的强化作用更多来自硅化物稳定化、固溶强化和共晶组织重构。相反，当Cr、Al、B或过量Zr、Mo、Ta导致脆性相比例升高、Nbss连续性下降或界面协调性恶化时，室温韧性往往下降。由此可见，Nb-Si基超高温合金力学性能优化的核心应从提高某一相含量转向构建可耗能、可承载、可阻裂的多相组织。

## 4 合金化对抗氧化性能的影响机制

Nb-Si基超高温合金的高温环境失效首先表现为氧化行为失控，而利用合金化改善抗氧化性能的本质，不是单纯降低一次氧化实验中的增重，而是在高温暴露过程中形成连续、致密、附着性良好且生长稳定的保护层。Nb-Si基超高温合金抗氧化性能的核心矛盾来自Nb的本征氧化特征，即高温下易生成$Nb_2O_5$，而该氧化物熔点较低，易软化、挥发，并因热膨胀失配而在热暴露过程中易开裂、剥落。虽然Si可促进$SiO_2$生成，但单一$SiO_2$往往难以长期保持完整，也不足以完全阻挡O向基体内部扩散。Nb-Si基超高温合金的抗氧化机制图如图8所示。可见，Nb-Si基超高温合金的抗氧化设计应围绕抑制$Nb_2O_5$、促进复合保护层形成以及提高膜层完整性与附着力展开。

有利于Nb-Si基超高温合金抗氧化性能的氧化层通常具有两个特征：一是存在高稳定性氧化物，如$Al_2O_3$、$Cr_2O_3$、$HfO_2$或稀土复杂氧化物；二是膜层具有




**Color online**

**图 8** Nb-Si 基超高温合金的抗氧化机制图

**Fig.8** Schematics of antioxidation mechanism of Nb–Si-based ultrahigh-temperature alloys

(a) $Nb_2O_5$-dominated failure mechanism　　(b) composite oxide protective layer (RE—rare earth)

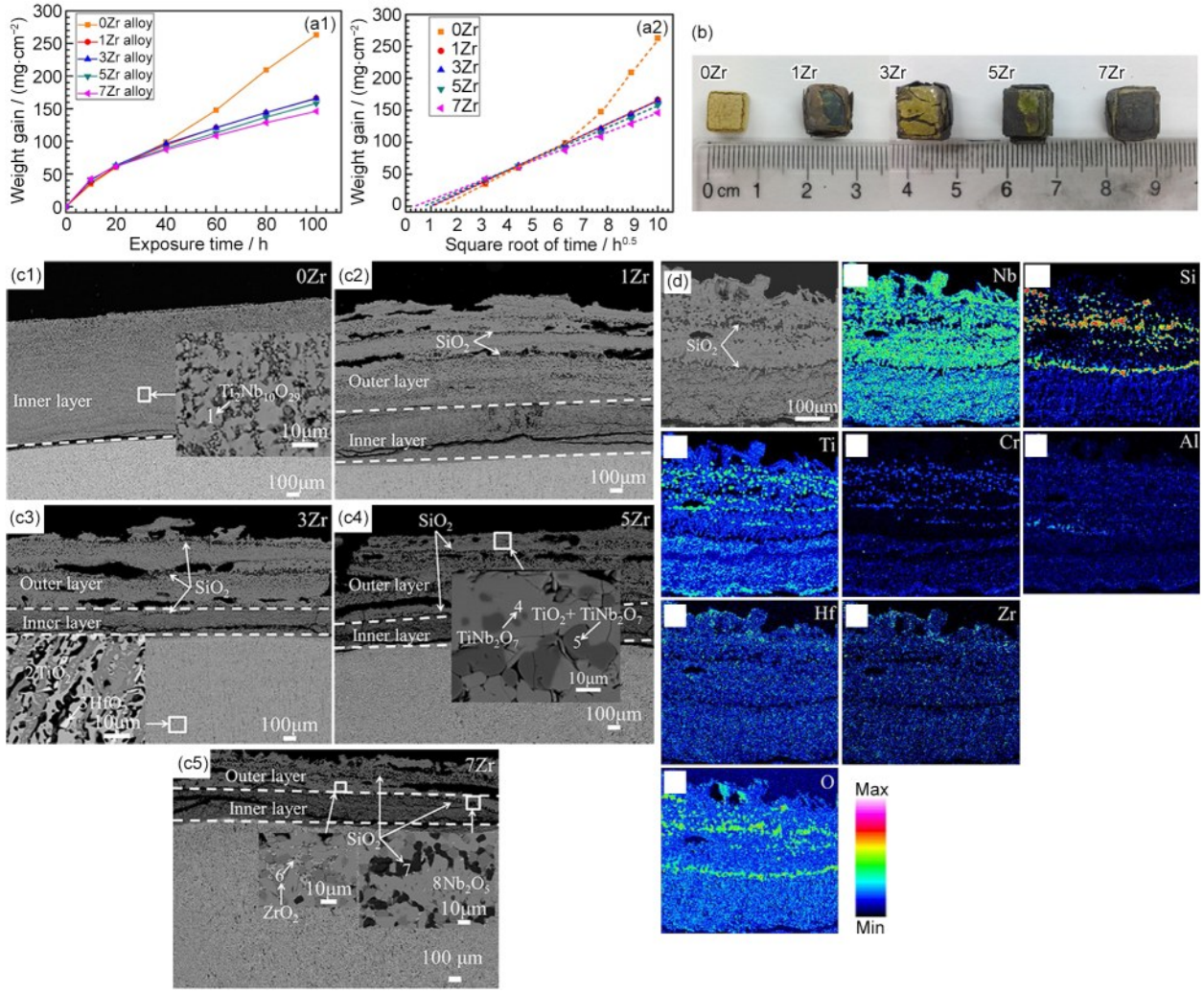
分层或复合特征，使外层、过渡层和内层共同形成多级扩散屏障。内层连续分布的 $SiO_2$、过渡层内弥散析出的细小稀土氧化物颗粒，以及外层的 $Al_2O_3$ 或富集 Cr 的氧化物，都能够在不同层级上阻碍 O 向内扩散，降低膜层生长应力并提高其附着性。相反，一旦氧化层中的孔隙率升高、低熔点氧化物挥发或脆性相导致热循环应力集中，氧化动力学便容易由抛物线规律转向线性规律，表明膜层已失去有效保护作用。

在常见的非稀土元素中，Ti 元素的抗氧化作用最能体现温区依赖性。Sala 等[65]研究表明，Ti 对 Nb-Si 基超高温合金的作用并非始终正向：在较低温度区间，Ti 可能因快速氧化形成 $TiO_2$ 并诱发氧化皮开裂，从而削弱保护性；而在 1100~1200 ℃下，Ti 又能够显著降低氧化增重和氧化速率，使合金更接近稳态氧化。这说明 Ti 是典型的温区敏感型调控元素，其有效性取决于温度条件及其对氧化层结构的具体影响。

Zr 元素对抗氧化性能的改善通常更稳定。如图 9[31]所示，其关键机制在于氧化层中形成弥散分布的 $ZrO_2$ 颗粒，用以填充孔隙、提高膜层致密性，并促进连续非晶 $SiO_2$ 内层形成，从而显著抑制氧化层开裂和剥落。Zr 的作用并不只是“生成更稳定的氧化物”，而是通过颗粒填孔与内层致密化共同提高保护层完整性[31,58]。Mo 元素的抗氧化作用则呈现明显双重性。Mo 含量较低时，$MoO_2$ 的适度挥发有助于释放氧化生长应力并改善膜层结合；但当 Mo 过量时，$MoO_2$ 挥发和孔洞反而会加速 O 扩散，使膜层稳定性下降[33]。可见，Mo 元素的合金化作用存在由有益转为有害的较为明确的含量边界。

Cr 和 Al 是 Nb-Si 基超高温合金中最典型的抗氧化主导元素。Cr 可促进 $Cr_2O_3$ 或 $CrNbO_4$ 等保护性氧化物形成，改善高温氧化膜结构，并在多元体系中与 Ti、Si 等共同构筑致密复合保护层[35,66,67]。然而，Cr 的作用也具有温度上限，当温度过高时，挥发性 $CrO_3$ 的生成会削弱保护效果[68]。Al 元素则是较稳定的抗氧化改善元素，其核心作用在于形成致密 $Al_2O_3$ 保护膜并促进 Si-Al 复合氧化物生成，从而将不稳定的 $Nb_2O_5$ 氧化层转化为以 $Al_2O_3$ 和复合氧化物为骨架的稳定防护层[38,68]。因此，Cr 更偏向于促进特定防护性氧化相的生成，而 Al 更倾向于重构主导氧化产物类型，两者常通过协同作用获得更优的抗氧化效果。

Ta 和 Hf 元素的作用则更偏向窗口调节和结构优化。Ta 在某些体系中表现出明显的先优后劣规律，通常 Ta 含量较低时最有利于抗氧化，Ta 含量继续增加则保护效果逐渐减弱[39]。Hf 则通过形成弥散分布的 $HfO_2$、优化膜层应力状态并改善膜层完整性提升抗氧化能力，其效果通常随 Hf 含量增加而更为稳定[42,69]。B 元素的抗氧化作用则高度依赖成分窗口和基体体系，适量 B 元素可通过改变凝固路径和硅化物分布，间接改善保护性氧化膜的形成能力；但过量 B 会导致脆性硅化物比例过高，反而使膜层在




**Color online**

**图9** 添加Zr对Nb-Si基超高温合金高温抗氧化性能的影响[31]

**Fig.9** Effects of Zr addition on high-temperature oxidation resistance of Nb−Si-based ultrahigh-temperature alloys[31]

(a1, a2) weight gain versus time (a1) and the square root of time (a2)

(b) macroscopic morphologies before and after oxidation at 1300 ℃ for 100 h

(c1−c5) cross-sectional SEM images of the oxide layer in 0Zr (c1), 1Zr (c2), 3Zr (c3), 5Zr (c4), and 7Zr (c5) alloys

(d) BSE image and corresponding EDS elemental mappings of the oxide layer

热循环中更易开裂[36,44]。

稀土元素在改善抗氧化性能方面常表现出少量掺杂即可显著提升氧化防护能力的效果。其共性机制主要包括：优先与O结合实现熔体和界面净化；在氧化层或相界附近形成稳定的氧化物颗粒，阻碍O向基体扩散；通过构建复杂氧化物层提高膜层附着力与结构完整性。La、Sc、Er、Y以及Ce等元素都在不同Nb-Si基超高温合金体系中显示出这一规律。La合金化能通过原位形成$La_2O_3$同时提升韧性与抗氧化性能；Sc合金化可在相界形成$Sc_2O_3$，并与$TiO_2$、$SiO_2$协同构建连续氧化屏障；Er合金化不仅能够通过形成$Er_2O_3$而净化熔体，还可促进$ErNbO_4$等复杂氧化物形成，使氧化动力学更接近稳定的抛物线规律；Y以及Ce等低含量稀土元素则主要通过细化组织、提高膜层致密性和附着性来发挥作用[45~54]。因此，稀土元素改善Nb-Si基超高温合金抗氧化性能的关键，在于以微量方式稳定氧化层的生长过程。

然而，抗氧化性能提升与室温韧性之间并不总是相容的。Cr和Al合金化尤其体现了这种权衡关系：它们虽有助于构建稳定氧化膜，却常常伴随脆性相增多和Nbss相减少，导致室温韧性下降。Ti、Mo、B和Ta等元素也都表现出温区和含量窗口敏感性。表2[31,33,35,36,39,42,44~54,58,65~70]为主要合金元素对Nb-Si基超高温合金氧化行为的影响。可以看出，对Nb-Si基超高温合金而言，抗氧化设计应在氧化膜层稳定性、室温韧性与高温强度之间寻求综合平衡。从组织调

**表2** 合金元素对Nb-Si基超高温合金氧化行为的影响对比[31,33,35,36,39,42,44~54,58,65~70]

**Table 2** Comparisons of oxidation behavior of Nb−Si-based ultrahigh-temperature alloys modified by various alloying elements[31,33,35,36,39,42,44−54,58,65−70]

| Alloying element | Main oxide-scale feature | Protective effect | Main trade-off |
|---|---|---|---|
| Ti[65] | $TiO_2$-containing composite scale, Ti-rich outer layer; can form denser layer at high temperature | Improves compactness at > 1100 ℃ | Poor efficacy at lower temperatures; clear temperature window |
| Zr[31,58] | $ZrO_2$ particles/regions; improved continuity of inner $SiO_2$ layer | $ZrO_2$ fills defects, reduces porosity, stabilizes protective sublayer | Excess Zr increases brittle silicide fraction and degrades mechanical balance |
| Mo[33] | Less porous at suitable content; excessive Mo introduces pores and fast-diffusion paths | Optimizes phase constitution and indirectly retards oxidation at appropriate levels | Narrow beneficial window; overaddition aggravates oxidation via pore formation |
| Cr[35,66−68,70] | Forms $Cr_2O_3$, $CrNbO_4$, or Cr-enriched outer scale; promotes dense external protective layer | Enhances compactness and slows inward oxygen diffusion | Often sacrifices room temperature toughness |
| Al[35,68] | Forms relatively dense $Al_2O_3$-containing scale; suppresses loose $Nb_2O_5$ growth | Improves scale continuity, compactness, and oxygen-barrier capability | Reduces Nbss continuity and lowers room-temperature toughness |
| Ta[39] | Slightly denser scale; in some systems, helps reduce severe scale disruption | Indirectly optimizes phase constitution and oxidation response | Very narrow optimum (~1%, atomic fraction); over-addition reverses the benefit |
| Hf[42,69] | $HfO_2$-containing scale or dispersed Hf-rich oxides; denser and more adherent multilayer architecture containing scale or dispersed Hf | Markedly improves scale adhesion, suppresses spallation, stabilizes protective layers | Increases density and cost; excessive Hf complicates phase constitution |
| B[36,44] | Alters oxidation response mainly through microstructure/eutectic modification, not by forming a dominant oxide | Refines microstructure and helps construct a more uniform oxidation pathway | Very narrow window; excess B increases silicide fraction, impairing toughness and oxidation balance |
| Rare-earth element[45−54] | Forms stable rare-earth oxides or complex oxides (*e.g.*, $ErNbO_4$); denser and more adherent scale | Reactive element effect: improves adhesion, suppresses cracking/spallation, reduces oxygen diffusion, purifies interfaces | Effective only at trace/low levels; over-addition forms coarse oxides/inclusions that degrade integrity |

控与抗氧化性能的关系看，Nb-Si基超高温合金抗氧化能力的提升主要依赖两条路径：一是通过Al、Cr、Hf、Zr和稀土元素促进$Al_2O_3$、$Cr_2O_3$、$HfO_2$、$ZrO_2$、稀土氧化物及$SiO_2$等稳定氧化物形成，构建连续、致密、附着性良好的复合氧化层；二是通过细化组织、改善相分布和减少O扩散通道，延缓O向基体内部扩散。值得注意的是，抗氧化性能提升往往与力学性能改善存在竞争关系。Cr和Al虽有利于形成保护性氧化物，但过量添加可能降低Nbss连续性或增加脆性相比例，从而削弱室温韧性；Zr、Hf和稀土元素则更倾向于通过弥散氧化物填充孔隙、改善氧化膜附着性和界面稳定性，在一定条件下可兼顾韧性与抗氧化性能。因此，抗氧化设计应同时考虑氧化膜稳定性、Nbss连续性与脆性相比例之间的平衡。

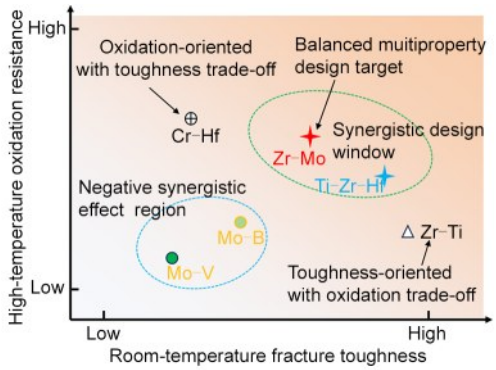
## 5 多元合金化的效应与设计边界

单一元素合金化虽然能够对Nb-Si基超高温合金某一性能的改善产生明显效果，但通常难以同时解决其室温韧性不足、高温强度要求高与抗氧化性能薄弱这三类核心矛盾。其根本原因在于，单一元素往往只能主导某一类机制，例如，稳定特定硅化

物、强化Nbss或改善氧化膜组成，却难以在不同性能目标之间建立持久而稳定的协同关系。正因如此，Nb-Si基超高温合金的成分设计已逐步由二元、三元体系向多组元体系发展，多元合金化成为实现综合性能优化的重要路径。多元合金化的价值并不只是把若干有益元素简单叠加，而是通过不同元素之间的功能分工和机制互补，重新构筑合金内部的相稳定关系、裂纹扩展路径和氧化膜生长行为。这类效应大体可分为两类：一类是协同增效，即不同元素在组织调控、强韧化或抗氧化方面形成互补，最终带来超过单一元素线性叠加的综合性能提升；另一类是负协同效应，即某些元素虽分别具备提升性能的局部正效应，但复合后在相组成、氧化产物或界面应力方面产生冲突，反而使部分关键性能恶化。

图10[40,61,71~74]从室温韧性和抗氧化性能两个维度，总结了Nb-Si基超高温合金中代表性多元合金化体系的定性设计窗口。Zr-Mo和Ti-Zr-Hf体系位于协同设计窗口内，表明它们在多性能优化方面具有相对均衡的潜力。Cr-Hf体系位于抗氧化主导区域，其抗氧化性能的提升通常伴随着韧性的权衡。相比之下，Zr-Ti体系更接近韧性主导区域，但其进一步应用仍受到抗氧化性能不足的限制。Mo-B和Mo-V体系则对性能的提升有限且处于负协同区域，反映出它们的成分窗口更窄、性能约束更强。可见，Nb-Si基超高温合金中多元合金化所带来的优势并非普适存在，而是高度依赖于协同强化、氧化防护及伴随的性能之间的平衡。

从组织调控-力学性能-抗氧化性能的关联角度分析，多元合金化体系可进一步归纳为三种类型。第一种为综合协同型，如Zr-Mo和Ti-Zr-Hf体系，其共同特征是能够同时促进有利硅化物稳定、细化共晶组织、维持一定的Nbss连续性，并改善裂纹扩展路径，因此在室温韧性与高温强度之间表现出较好的平衡。其中，Zr主要通过促进$\gamma$-(Nb, $X$)$_5$Si$_3$相形成和细化组织发挥作用，Mo主要通过抑制Nb$_3$Si生成、强化Nbss/硅化物并调节氧化过程发挥作用，二者结合体现出稳定相-强韧化-氧化膜优化的互补关系。第二种为抗氧化主导型，如Cr-Hf和Cr-Al体系，其优势在于形成$Cr_2O_3$、$Al_2O_3$、$HfO_2$或复合氧化层，提高氧化膜致密性和附着性，但往往需要面对$Cr_2Nb$和脆性硅化物增多或Nbss连续性下降带来的韧性损失。第三种为窗口敏感型或负协同型，如Mo-B、Mo-V和部分Zr-Ti体系，这类合金可能在高温强度或室温韧性方面具有优势，但由于脆性相比例、低熔点氧化物含量、O扩散行为及不同服役温度下的组织和性能稳定性等方面存在差异的影响，难以同时实现强韧化与抗氧化性能协同提升。由此可见，多元合金化设计的关键是明确各元素在稳相、韧化、强化和氧化膜构筑中的功能分工，避免不同机制之间的相互抵消。




**Color online**

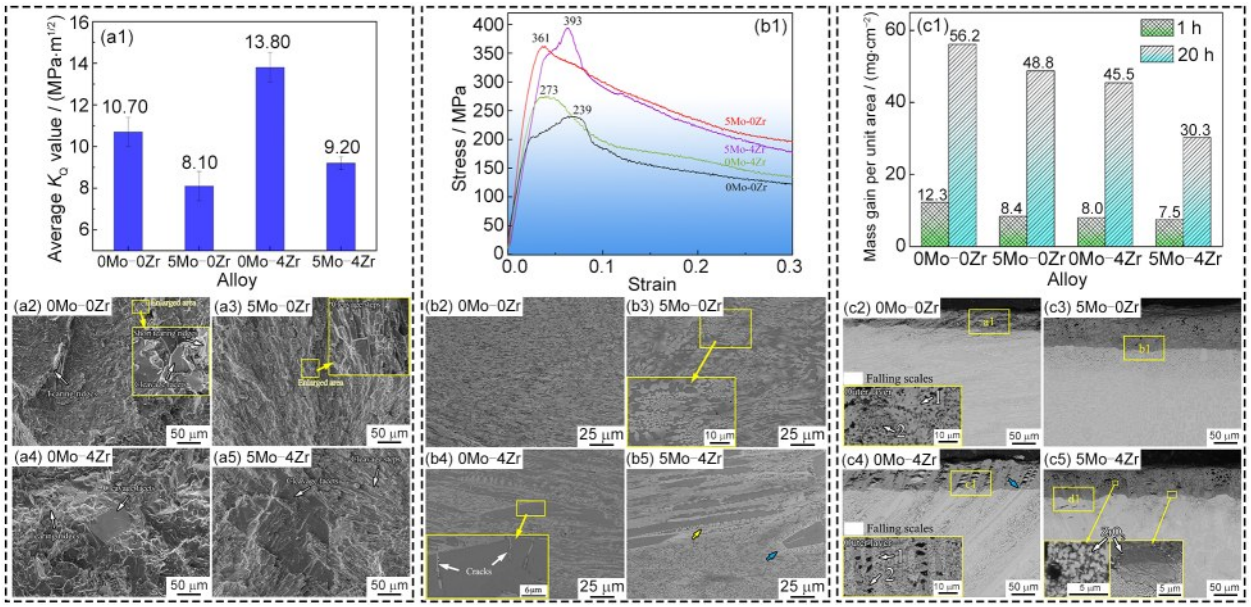
**图10** 多元合金化协同/负协同设计窗口[40,61,71~74]

**Fig.10** Design window of synergistic and negative synergistic effects in multicomponent alloying[40,61,71~74]

Zr、Mo元素协同是最具代表性的协同增效体系之一。Li等[75]研究了Mo与Zr协同作用对Nb-Ti-Si基合金的影响，结果表明，两者协同能够抑制脆性相Nb$_3$Si的形成，同时稳定$\gamma$-Nb$_5$Si$_3$相，进而提升断裂韧性。Ma和Guo[71]研究表明，Zr能够推动Nb-Si基超高温合金组织由共晶向过共晶特征转变，抑制$\alpha$-(Nb, $X$)$_5$Si$_3$相的形成并促进$\gamma$-(Nb, $X$)$_5$Si$_3$相稳定析出，而Mo更侧重于提高Nbss与硅化物的高温承载能力，同时通过调节氧化过程中的应力释放程度改善膜层稳定性。两者复合后，Nb-Si基超高温合金在高温力学性能和抗氧化行为方面均表现出优于单一元素添加的综合效果，如图11[71]所示，说明该组合的本质在于组织重构+高温强化+氧化膜优化三个层面的互补。

Ti-Zr-Hf三元体系则体现出典型的组织诱导型协同。Wang等[40]研究表明，Zr合金化是促进$\gamma$-(Nb, $X$)$_5$Si$_3$相形成的关键元素，而Ti和Hf元素的进一步加入可放大这种组织优势，使Nbss/$\gamma$-(Nb, $X$)$_5$Si$_3$共晶更加规则，并显著增加裂纹桥接、偏转和二次裂纹等韧化机制的发生概率。其结果是通过诱导有利硅化物、构建更规则的拓扑组织以及改善裂纹扩展行为，使室温断裂韧性显著提升。

Cr、Hf协同则更能体现性能补偿型协同的思路。Zhang和Guo[61]研究发现，Cr合金化虽是提升高温抗氧化性能的关键元素，但常导致Nbss脆化和脆性相增多，从而降低室温韧性；Hf合金化则具




**Color online**

**图 11** Mo 与 Zr 对 Nb-Si 基超高温合金力学性能及高温抗氧化性能的协同影响[71]

**Fig.11** Synergistic effects of Mo and Zr on mechanical properties and high-temperature oxidation resistance of Nb−Si-based ultrahigh-temperature alloys[71]

(a1−a5) $K_Q$ (a1) and fracture surface morphologies of 0Mo−0Zr (a2), 5Mo−0Zr (a3), 0Mo−4Zr (a4), and 5Mo−4Zr (a5) alloys

(b1−b5) high-temperature compression stress−strain curves (b1) and deformation microstructures of 0Mo−0Zr (b2), 5Mo−0Zr (b3), 0Mo−4Zr (b4), and 5Mo−4Zr (b5) alloys

(c1−c5) oxidation mass gain (c1) and microstructures of oxide layers of 0Mo−0Zr (c2), 5Mo−0Zr (c3), 0Mo−4Zr (c4), and 5Mo−4Zr (c5) alloys

有细化组织、优化相分布和缓解裂纹快速扩展的作用。两者复合后，Hf 合金化能在一定程度上抵消 Cr 带来的韧性劣化，而 Cr 合金化又可弥补单独 Hf 体系抗氧化性能提升有限的问题。此类体系的价值，在于通过明确的角色分工，使抗氧化主导元素与韧化补偿元素共同作用，维持更合理的综合性能平衡。Mo、B 协同则更多体现为凝固组织调控机制：二者复合后可通过改变共晶形态，提高高温抗压强度并使室温韧性出现一定回升，说明性能提升有时首先来自拓扑组织的优化，而非单一相本征性能的提高[73]。

但是，并非所有元素组合都会产生正向协同效果。Mo、V 复合就是典型的负协同体系[74]。虽然单独 Mo 合金化可通过抑制 $Nb_3Si$ 生成、强化 Nbss/硅化物并改善共晶组织规则性提高高温承载能力，但 Mo 与 V 复合添加后容易对性能产生不利的影响。其原因主要包括两个方面：一方面，Mo 和 V 均可进入 Nbss 或硅化物中形成固溶强化，适量的固溶强化有利于提高高温强度，但过强的固溶强化会降低 Nbss 塑性变形能力，使裂纹尖端难以通过 Nbss 塑性耗能实现钝化和桥接；另一方面，V 的加入可能改变硅化物的形貌和相比例，使组织中脆性相或脆性界面的比例增加，从而为裂纹萌生和快速扩展提供更多路径。因此，在 Mo 已经强化基体和硅化物的基础上，继续引入 V 可能使组织由强化转向脆化，表现为室温断裂韧性下降。

Zr、Ti 协同则代表了另一类局部有效、整体受限的负协同体系[72]。该组合虽可改善室温韧性和抗压强度，但在中温区间的抗氧化性能却可能明显恶化。Zr、Ti 协同对 Nb-Si 基超高温合金氧化行为的影响具有明显的温区依赖性。在较高温度下，Ti 元素可通过形成 $TiO_2$ 或富集 Ti 的复合氧化物参与构建外层保护膜，而 Zr 倾向于优先氧化生成弥散分布的 $ZrO_2$。适量 $ZrO_2$ 可填充孔隙并改善氧化膜致密性，但当 Zr 改变了 Ti 在基体和氧化层中的分配行为时，可能削弱富集 Ti 的氧化物层的连续性。同时，Zr 诱导的 Nbss 比例增加会提高 $Nb_2O_5$ 形成倾向，而 $Nb_2O_5$ 疏松且易开裂，保护性较差。因此，在中温区，Zr、Ti 复合添加可能导致氧化膜由连续富集 Ti/Si 的保护层转向 $Nb_2O_5$ 与离散 $ZrO_2/TiO_2$ 共存的非连续结构，从而降低抗氧化性能。这说明，多元合金化对不同性能目标和不同温区之间的响应方向不一致，对于宽温域、热循环服役场景而言，这种局部负协同尤需引起重视。

从总体规律看，要真正通过多元合金化实现Nb-Si基超高温合金综合性能的提升，通常需要同时满足三个条件：一是抑制对韧性和组织稳定性不利的$Nb_3Si$相的形成；二是稳定更有利的硅化物类型和分布，特别是促进$\gamma$-$(Nb, X)_5Si_3$相形成、细化共晶并维持合理的Nbss连续性；三是在高温氧化过程中形成更致密、更稳定的复合氧化层。当不同元素在相稳定、强韧化和抗氧化三个层面形成清晰分工且彼此兼容时，Nb-Si基超高温合金才可能获得跨尺度、跨性能目标的协同增益。

然而，多元合金化的设计空间并非无限扩展，而是受到明显的成分窗口和体系边界约束。Zr含量通

**表3** Nb-Si基超高温合金中多组元合金化体系的协同效益、风险及应用目标[35,40,61,71~77]

**Table 3** Synergistic benefits, risks, and application targets of multicomponent alloying systems in Nb–Si-based ultrahigh-temperature alloys[35,40,61,71–77]

| Alloy combination | Main benefit | Main risk | Best application target |
|---|---|---|---|
| Zr–Mo[71,75] | Improves phase stability, suppresses $Nb_3Si$, refines microstructure, enhances both toughness and oxidation resistance | Narrow content windows; excess Mo embrittles Nbss and worsens oxidation, excess Zr increases brittle silicide | Balanced design for toughness + high-temperature strength + oxidation resistance |
| Ti–Zr–Hf[40] | Stabilizes favorable silicide constitution, improves phase distribution, retains better strength–toughness balance than single additions | Excess total addition reduces Nbss continuity, raises silicide fraction, increases density/cost | Integrated microstructure optimization focusing on phase stability and toughness retention |
| Cr–Hf[61] | Oxidation-oriented synergy: Cr builds protective external oxides, Hf improves scale adhesion and long-term stability | Still increases brittle intermetallic fractions; room temperature toughness remains a concern if Cr is too high | High-temperature oxidation resistance with improved scale stability |
| Cr–Al[35] | Strong oxidation synergy via dense Cr/Al-containing protective scales | weakened Nbss continuity and increased brittle phases | Oxidation-prioritized alloy design |
| Mo–B[73] | Strong high-temperature strengthening synergy via phase regulation + eutectic-path control; overall performance improves with careful B control | B has very narrow safe range; excess B sharply increases brittle silicide, excess Mo narrows toughness margin | High-temperature strength and microstructure-regulated eutectic design |
| Zr–Ti[72] | In selected systems, improves room temperature toughness and compressive strength through combined refinement and phase-distribution optimization | Benefits not universal; oxidation benefit is limited and strongly system dependent | Toughness-oriented or mechanically balanced composition design |
| Mo–V[74] | May provide selective strengthening in some compositions | Often limited or antagonistic overall benefit; can increase phase complexity and reduce toughness if poorly controlled | Exploratory strengthening-oriented design, not mainstream balanced route |
| Ti–Zr–Mo[76] | Combines Ti-assisted phase adjustment, Zr refinement, and Mo-driven $Nb_3Si$ suppression; potentially beneficial for overall structural optimization | Strong system dependence; optimum balance shifts with base Si/Ti/Nb ratio and processing route | Comprehensive phase-constitution and morphology control |
| RE-containing multicomponent[77] | Trace RE addition amplifies benefits of other elements via melt purification, interface improvement, oxide-scale stabilization, and microstructural refinement | Over-addition introduces oxide inclusions, segregation, or coarse particles, offsetting synergy | Controlling inclusions, segregation, or coarse particles to preserve synergy |

常在4%~8%更有利于组织和力学性能优化；Mo含量较低时有益于组织和力学性能优化，过量Mo则导致Nbss脆化和孔洞数量增加；B和Ta合金化也都表现出典型的最佳添加范围。更重要的是，同一元素的作用可能随Nb、Ti和Si的比例，Cr和Hf的含量以及凝固条件的不同而发生改变。表3[35,40,61,71~77]为Nb-Si基超高温合金中多组元合金化体系的协同效益、主要风险和应用目标。可以看出，Nb-Si基超高温合金的多元设计并不存在脱离基体成分和工艺条件的普适最优方案，真正有效的设计边界应建立在具体基体-具体工艺-具体服役目标共同约束下的综合可行区间之上。

## 6 总结与展望

Nb-Si基超高温合金凭借超高熔点、低密度及优异的高温强度和蠕变抗力，被认为是替代镍基高温合金、应用于1200~1400 ℃热端构件的关键候选材料。然而，Nbss相与$Nb_5Si_3$相之间固有的强韧性矛盾，以及Nbss相高温抗氧化能力不足，导致室温韧性与高温抗氧化性能难以兼顾，成为其工程应用的核心瓶颈。近年来，随着制备工艺优化、合金化设计和组织调控的发展，Nb-Si基超高温合金的研究已由单一性能提升逐步转向综合性能协同优化。制备工艺是决定组织结构和性能水平的重要基础。传统熔炼适用于成分探索，粉末冶金有利于组织细化与快速致密化，定向凝固可构建取向组织以提升高温承载能力，而增材制造则在细化组织、改善Nbss连续性及提高氧化膜致密性方面展现出明显优势，体现了工艺-组织-性能协同设计的重要性。合金化设计是实现综合性能优化的核心途径。Ti、Zr、Mo等元素主要通过稳定有利硅化物$Nb_5Si_3$相、抑制脆性$Nb_3Si$相形成及优化共晶组织提升强韧匹配；Cr、Al、Ta、Hf等元素则通过调控相组成及促进保护性氧化膜形成改善高温抗氧化性能，但均存在明显的含量窗口和体系依赖性。稀土及微量活性元素可进一步通过熔体净化、界面调控和复杂氧化物形成增强组织稳定性和氧化膜防护能力。

当前，多元协同合金化已成为Nb-Si基超高温合金设计的主要发展方向。当不同元素在相稳定、高温强化和氧化膜构筑等方面形成互补作用时，可获得显著的协同增益；反之，若元素间在相稳定性、氧化行为或组织演化方面存在冲突，则易产生负协同效应，削弱综合性能。

总体而言，Nb-Si基超高温合金的合金化设计可归纳为“一主线三平衡”的框架。其主线是通过合金化与工艺调控，实现有利相稳定、组织拓扑优化、裂纹扩展阻滞和氧化膜稳定化的递进式设计。三个平衡具体体现为：第一，Nbss与硅化物之间的平衡，以兼顾室温韧性与高温承载能力；第二，抗氧化元素添加与脆性相控制之间的平衡，在形成$Al_2O_3$、$Cr_2O_3$等保护性氧化膜的同时，防止脆性相过量生成；第三，单元素局部优化与多元协同设计之间的平衡，通过Ti、Zr、Mo、Hf、Cr、Al、B、Ta及稀土元素的功能分工，构筑兼具强韧化与抗氧化性能的综合性能窗口。

尽管Nb-Si基超高温合金在组织调控和综合性能优化方面已取得明显进展，但其后续发展仍需从经验式优化转向更具预测性和系统性的设计范式。

(1) 建立更统一的性能评价体系。目前不同研究在室温断裂韧性、高温强度和抗氧化行为的测试条件上差异较大，试样状态、热处理制度、氧化温度、暴露时间及评价指标并不统一，这限制了横向比较和规律提炼。未来有必要围绕断裂韧性、高温屈服强度、短时/长期氧化失重及增重等关键指标建立更一致的测试标准和数据库。

(2) 进一步推进面向Nbss连续性与硅化物稳定性的定量成分设计。现阶段多数研究仍以经验试错为主，虽然已经识别出Ti、Zr、Mo、Al、Hf、Ta、B及部分稀土元素的有效窗口，但对不同元素如何影响$Nb_3Si$、$\gamma$-$Nb_5Si_3$的形成、共晶组织演化以及Nbss体积分数调节，仍缺乏统一的定量描述。后续可结合热力学计算、第一性原理、相场模拟和数据驱动方法，建立成分-相稳定性-拓扑组织-性能的映射关系。

(3) 重视机器学习与人工智能方法在Nb-Si基超高温合金设计中的应用。近年来，机器学习方法已开始用于Nb-Si基合金断裂韧性、抗拉强度和强韧性匹配的预测，并能够结合硅化物体积分数、$\gamma$-$Nb_5Si_3$相含量、硅化物尺寸和形貌及其连续性等组织特征，建立组织参数与力学性能之间的定量关系[78~81]。未来可进一步构建包含合金成分、制备工艺、相组成、Nbss连续性、硅化物形貌、断裂韧性、高温强度和氧化动力学参数的标准化数据库，结合随机森林、神经网络、Gaussian过程回归、Bayesian优化与主动学习等方法，实现Nb-Si基超高温合金的多目标预测与优化。

(4) Nb-Si基超高温合金走向工程应用仍需更多接近真实服役环境的验证。现有研究多集中于等温氧化、室温弯曲和高温压缩等基础评价，而对热循环、热冲击、长期蠕变、复杂应力场以及涂层/基体耦合服役下的损伤演化认识仍相对有限。未来研究应逐步从实验室尺度的单因素性能评价，转向面向实

际构件的多场耦合稳定性验证，并进一步关注成分可重复性、尺寸效应和制造成本等工程化问题。只有在材料设计、工艺制备与服役评价三者之间建立完整闭环，Nb-Si基超高温合金才有可能真正从高潜力候选材料发展为可用的超高温结构材料。

## 参 考 文 献


[1] Bewlay B P, Lewandowksi J J, Jackson M R. Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines [J]. JOM, 1997, 49(8): 44

[2] Busby J T, Leonard K J. Space fission reactor structural materials: Choices past, present, and future [J]. JOM, 2007, 59(4): 20

[3] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, et al. A review of very-high-temperature Nb–silicide-based composites [J]. Metall. Mater. Trans., 2003, 34A: 2043

[4] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, et al. Ultrahigh-temperature Nb–silicide-based composites [J]. MRS Bull., 2003, 28: 646

[5] Liu W, Huang S, Ye C T, et al. Progress in Nb–Si ultra-high temperature structural materials: A review [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2023, 149:127

[6] Qi C K, Li S R, Liu Y C, et al. Overview of powder forming research on Nb–Si-based ultra-high temperature alloys [J]. Mater. Today Adv., 2024, 24: 100537

[7] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M, et al. Advanced intermetallic alloys—Beyond gamma titanium aluminides [J]. Mater. Sci. Eng., 1997, A239–240: 1

[8] Zhu F, Hu P, Ge S W, et al. Research progress of high temperature oxidation behavior of Nb–Si based alloys and their coatings [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2023, 52: 4340
(朱 飞, 胡 平, 葛松伟等. Nb-Si基合金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: 4340)

[9] Li Z, Peng L M. Microstructural and mechanical characterization of Nb-based in situ composites from Nb–Si–Ti ternary system [J]. Acta Mater., 2007, 55: 6573

[10] Ding H S, Nie G, Chen R R, et al. Directional solidification of TiAl–W–Si alloy by electromagnetic confinement of melt in cold crucible [J]. Intermetallics, 2012, 31: 264

[11] Ma X, Guo X P, Fu M S, et al. Crystallographic characteristics of an integrally directionally solidified Nb–Ti–Si based in-situ composite [J]. Scr. Mater., 2017, 139: 108

[12] He D D, Feng Q S, Fu Y X, et al. Erosion behaviors of $BaZrO_3$ and $BaZrO_3/Y_2O_3$ dual-phase refractories within Nb–Si melts during vacuum induction melting [J]. J. Mater. Res. Technol., 2024, 33: 9726

[13] Guo Y L, He J Y, Li Z M, et al. Tuning microstructures and improving oxidation resistance of Nb–Si based alloys via electron beam surface melting [J]. Corros. Sci., 2020, 163: 108281

[14] Orrù R, Licheri R, Locci A M, et al. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering [J]. Mater. Sci. Eng., 2009, R63: 127

[15] Liu W, Sha J B. Failure mode transition of Nb phase from cleavage to dimple/tear in Nb–16Si-based alloys prepared via spark plasma sintering [J]. Mater. Des., 2016, 111: 301

[16] Li Y L, Lin X, Hu Y L, et al. Microstructure and isothermal oxidation behavior of Nb–Ti–Si-based alloy additively manufactured by powder-feeding laser directed energy deposition [J]. Corros Sci., 2020, 173: 108757

[17] Guo Y L, Jia L N, Sun S B, et al. Rapid fabrication of Nb–Si based alloy by selective laser melting: Microstructure, hardness and initial oxidation behavior [J]. Mater. Des., 2016, 109: 37

[18] Guo Y L, Jia L N, Kong B, et al. Improvement in the oxidation resistance of Nb–Si based alloy by selective laser melting [J]. Corros Sci., 2017, 127: 260

[19] Guo H S, Guo X P. Microstructure and microhardness of directionally solidified and heat-treated Nb–Ti–Si based ultrahigh temperature alloy [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2011, 21: 1283

[20] Wang J Y, Jia L N, Ma L M, et al. Microstructure optimization of directionally solidified hypereutectic Nb–Si alloy [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2013, 23: 2874

[21] Liu T, Li T J, Cao Y K, et al. Improvement in the oxidation resistance of Nb–16Si–24Ti–2Al–2Cr alloy by hot pressing [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2024, 120: 106605

[22] Kumar M D B, Madesh R, Adarsh S J, et al. Recent developments and future perspectives in metal additive manufacturing: Techniques, challenges, and functional performance [J]. J Alloys Compd., 2026, 1064: 187718

[23] Liu W, Ren X Y, Li N, et al. Rapid directionally solidified microstructure characteristic and fracture behaviour of laser melting deposited Nb–Si–Ti alloy [J]. Prog. Nat. Sci. Mater. Int., 2021, 31: 113

[24] Li M, Kang Y W, Guo F W. Research progress in manufacturing technology of Nb–Si based ultra-high temperature structural materials [J]. J. Mater. Eng., 2020, 48: 58

[25] Sha J B, Hirai H, Tabaru T, et al. High-temperature strength and room-temperature toughness of Nb–W–Si–B alloys prepared by arc-melting [J]. Mater. Sci. Eng., 2004, A364: 151

[26] Sun Z P, Guo X P, He Y S, et al. Investigation on the as-cast microstructure of Nb–Nb silicide based multicomponent alloys [J]. Intermetallics, 2010, 18: 992

[27] Sala K, Mitra R. Effect of Ti addition and microstructural evolution on toughening and strengthening behavior of as cast or annealed Nb–Si–Mo based hypoeutectic and hypereutectic alloys [J]. Metall. Mater. Trans., 2021, 52A: 3436

[28] Li Y L, Lin X, Hu Y L, et al. Precipitation behavior of Nb–Si-based in-situ composite manufactured by laser directed energy deposition [J]. Scr. Mater., 2022, 207: 114288

[29] Li Y L, Lin X, Hu Y L, et al. Zirconium modified Nb–22Ti–16Si alloys fabricated by laser additive manufacturing: Microstructure and fracture toughness [J]. J. Alloys Compd., 2019, 783: 66

[30] Sankar M, Phanikumar G, Satya Prasad V V. Effect of Zr addition on the mechanical properties of Nb–Si based alloys [J]. Mater. Sci. Eng., 2019, A754: 224

[31] 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]. Corros. Sci., 2020, 163: 108294

[32] Xu Q, Ma X H, Wang Q, et al. Formation of (Nb, X)ss/

$\beta$-(Nb, X)$_5$Si$_3$ eutectic and its effect on mechanical properties of Nb–Si–Ti alloys by addition of Mo [J]. Mater. Today Commun., 2025, 42: 111556

[33] Ma R, Guo X P. Influence of molybdenum contents on the microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of multi-elemental Nb–Si based ultrahigh temperature alloys [J]. Intermetallics, 2021, 129: 107053

[34] Wang Q, Wang X W, Chen R R, et al. Microstructure evolution and fracture toughness of Nb–Si–Ti based alloy with Cr, Mo and W elements addition [J]. Intermetallics, 2022, 140: 107408

[35] Su L F, Jia L N, Jiang K Y, et al. The oxidation behavior of high Cr and Al containing Nb–Si–Ti–Hf–Al–Cr alloys at 1200 and 1250 °C [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2017, 69: 131

[36] Portillio B I, Varma S K. Oxidation behavior of Nb–20Mo–15Si–25Cr and Nb–20Mo–15Si–25Cr–5B alloys [J]. Metall. Mater. Trans., 2012, 43A: 147

[37] Sha J, Yang C, Liu J. Toughening and strengthening behavior of an Nb–8Si–20Ti–6Hf alloy with addition of Cr [J]. Scr. Mater., 2010, 62: 859

[38] Sun Z P, Guo J M, Zhang C, et al. Effect of Ti and Al interaction on microstructures and mechanical properties of the Nb–Ti–Si–Al alloys [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2016, 45: 1678

[39] Yu J Y, Chen D Z, Xu F D, et al. Simultaneous improving high temperature oxidation resistance and room temperature toughness of Nb–Si based alloy via appropriate Ta content addition strategy [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2024, 124: 106800

[40] Wang Q, Zhao T Y, Chen R R, et al. Collaborative optimization of microstructure, phase composition and room-temperature fracture toughness of Nb–Si based alloys using Ti, Zr and Hf elements [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2024, 34: 194

[41] Li Z F, Tsakiropoulos P. On the microstructures and hardness of the Nb–24Ti–18Si–5Al–5Cr–5Ge and Nb–24Ti–18Si–5Al–5Cr–5Ge–5Hf (at.%) silicide based alloys [J]. Materials, 2019, 12: 2655

[42] Vazquez A, Varma S K. High-temperature oxidation behavior of Nb–Si–Cr alloys with Hf additions [J]. J. Alloys Compd., 2011, 509: 7027

[43] Wang X W, Wang Q, Chen R R, et al. Improved microstructure and mechanical properties of Nb–Si in situ composites: Focus on interstitial element B doping, atomic diffusion and dislocation behaviors [J]. Mater. Sci. Eng., 2025, A946: 149097

[44] Zhang S, Guo X P. Effects of B addition on the microstructure and properties of Nb silicide based ultrahigh temperature alloys [J]. Intermetallics, 2015, 57: 83

[45] Guo J T, Zhou L Z, Tian Y X, et al. Effect of Hf, Sn, Ta, Zr, Dy and Ho on microstructure and mechanical properties of Nb–Nb$_5$Si$_3$ alloy [J]. Acta Metall. Sin., 2015, 51: 815
(郭建亭, 周兰章, 田玉新等. 合金元素Hf, Sn, Ta, Zr, Dy和Ho对Nb-Nb$_5$Si$_3$合金组织和力学性能的影响 [J]. 金属学报, 2015, 51: 815)

[46] Tian Y X, Guo J T, Zhou L Z, et al. Effect of Dy addition on microstructure and mechanical properties of Nb–Nb$_5$Si$_3$ eutectic alloy [J]. Acta Metall. Sin., 2008, 44: 589
(田玉新, 郭建亭, 周兰章等. Dy对Nb-Nb$_5$Si$_3$共晶合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 金属学报, 2008, 44: 589)

[47] 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]. J. Alloys Compd., 2022, 895: 162707

[48] Chen D Z, Wang Y X, Yu J Y, et al. Er-induced microstructural refinement and internal oxidation enhancing fracture toughness in Nb–Si alloys [J]. J. Alloys Compd., 2025, 1045: 184777

[49] Cui X Y, Chen D Z, Xu F D, et al. Investigating scandium-alloyed Nb–Si systems: Microstructure, oxidation behavior, and fracture toughness [J]. Mater. Charact., 2024, 217: 114409

[50] Guo Y L, Jia L N, Zhang H R, et al. Enhancing the oxidation resistance of Nb–Si based alloys by yttrium addition [J]. Intermetallics, 2018, 101: 165

[51] 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]. J. Alloys Compd., 2024, 1004: 175942

[52] Wang Y, Jia L N, Sun G X, et al. Synchronous improvement in room-temperature fracture toughness and high-temperature oxidation resistance of Nb–Si based alloys with erbium addition [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2021, 94: 105359

[53] Wei W, Wang Q, Chen R R, et al. Improved toughness and oxidation resistance of Nb–Si based ultra-high temperature alloys by in-situ generated $La_2O_3$ phase [J]. Mater. Charact., 2024, 208: 113686

[54] Yin X Y, Li X X, Sun H, et al. Fine microstructure, better compactness, and significant fracture toughness of multi-component Nb–Si based alloy by an appropriate amount of yttrium addition during the laser melting deposition [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2026, 137: 107655

[55] Launey M E, Ritchie R O. On the fracture toughness of advanced materials [J]. Adv. Mater., 2009, 21: 2103

[56] Chan K S, Davidson D L. Effects of Ti addition on cleavage fracture in Nb–Cr–Ti solid-solution alloys [J]. Metall. Mater. Trans., 1999, 30A: 925

[57] 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, 2024, 278B: 111427

[58] Qiao Y Q, Guo X P, Zeng Y X. Study of the effects of Zr addition on the microstructure and properties of Nb–Ti–Si based ultrahigh temperature alloys [J]. Intermetallics, 2017, 88: 19

[59] Li Z B, Luo L S, Wang B B, et al. The microstructural characteristics and mechanical properties of Nb–16Si–22Ti–2Al–2Cr alloys with Zr addition [J]. Mater. Sci. Eng., 2023, A880: 145305

[60] Li Y L, Lin X, Hu Y L, et al. The effect of Mo on microstructure and mechanical properties of Nb–22Ti–16Si alloy additively manufactured via laser directed energy deposition [J]. J. Alloys Compd., 2021, 858: 158143

[61] Zhang S, Guo X P. Effects of Cr and Hf additions on the microstructure and properties of Nb silicide based ultrahigh temperature alloys [J]. Mater. Sci. Eng., 2015, A638: 121

[62] Guo Y L, Jia L N, Kong B, et al. Microstructure and fracture

toughness of Nb–Si based alloys with Ta and W additions [J]. Intermetallics, 2018, 92: 1

[63] Tian Y X, Guo J T, Zhou L Z, et al. Microstructure and room temperature fracture toughness of cast Nbss/silicides composites alloyed with Hf [J]. Mater. Lett., 2008, 62: 2657

[64] Kim J H, Tabaru T, Sakamoto M, et al. Mechanical properties and fracture behavior of an Nbss/$Nb_5Si_3$ in-situ composite modified by Mo and Hf alloying [J]. Mater. Sci. Eng., 2004, A372: 137

[65] Sala K, Kashyap S K, Mitra R. Effect of Ti addition on the kinetics and mechanism of non-isothermal and isothermal oxidation of Nb–Si–Mo alloys at 900 ºC–1200 ºC [J]. Intermetallics, 2021, 138: 107338

[66] Yao D Z, Zhou C G, Yang J Y, et al. Experimental studies and modeling of the oxidation of multiphase niobium-base alloys [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 2619

[67] Li Y L, Lin X, Zhao Z Y, et al. Investigation on the composite effect of Zr and Cr on oxidation behavior and fracture toughness of Nb–Ti–Si-based alloys manufactured by directed energy deposition [J]. Mater. Charact., 2024, 214: 114078

[68] Shen F Q, Yu L H, Fu T, et al. Effect of the Al, Cr and B elements on the mechanical properties and oxidation resistance of Nb–Si based alloys: A review [J]. Appl. Phys., 2021, 127A: 852

[69] Li N, Zhang B D, Huang H, et al. Discussion of effects of Hf on the high temperature oxidation of Nb-based alloy [J]. New Technol. New Process, 2015, (4): 103
(李 宁, 张宝东, 黄 辉等. 铪提高铌硅基合金高温抗氧化性能的机理探讨 [J]. 新技术新工艺, 2015, (4): 103)

[70] 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]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2024, 121: 106682

[71] Ma R, Guo X P. Effects of Mo and Zr composite additions on the microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of multi-elemental Nb–Si based ultrahigh temperature alloys [J]. J. Alloys Compd., 2021, 870: 159437

[72] Sun A K, Dong Z Q, Yang S, et al. Effect of Zr and Ti on isothermal oxidation behavior of Nb–Si based alloys [J]. Prog. Nat. Sci. Mater. Int., 2022, 32: 226

[73] Li Z B, Luo L S, Wang B B, et al. Cooperative effects of Mo and B additions on the microstructure and mechanical properties of multi-elemental Nb–Si–Ti based alloys [J]. Mater. Charact., 2023, 206: 113421

[74] Ma R, Guo X P. Cooperative effects of Mo, V and Zr additions on the microstructure and properties of multi-elemental Nb–Si based alloys [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2023, 132: 27

[75] Li Y L, Lin X, Hu Y L, et al. Seynergistic effect of Mo and Zr additions on microstructure and mechanical properties of Nb–Ti–Si-based alloys additively manufactured by laser directed energy deposition [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2022, 103: 84

[76] Prasad S, Paul A. Growth mechanism of the Nb($X$)$Si_2$ and [Nb($X$)]$_5Si_3$ phases by reactive diffusion in Nb ($X$ = Ti, Mo, or Zr)–Si systems [J]. Intermetallics, 2012, 22: 210

[77] Sun G X, Jia L N, Ye C T, et al. Balancing the fracture toughness and tensile strength by multiple additions of Zr and Y in Nb–Si based alloys [J]. Intermetallics, 2021, 133: 107172

[78] Liu G X, Jia L N, Kong B, et al. Artificial neural network application to study quantitative relationship between silicide and fracture toughness of Nb–Si alloys [J]. Mater. Des., 2017, 129: 210

[79] Ma E, Shin S H, Choi W, et al. Machine learning approach for predicting the fracture toughness of Nb–Si based alloys [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2023, 117: 106420

[80] Yin X Y, Liang J, Liu C, et al. Accelerating the design of multivariate Nb–Si based alloys with excellent strength and toughness matching through machine learning [J]. Next Mater., 2025, 6: 100294

[81] Liu G X, Jia L N, Kong B, et al. Artificial neural network application to microstructure design of Nb–Si alloy to improve ultimate tensile strength [J]. Mater. Sci. Eng., 2017, A707: 452

(责任编辑:肖素红)