0254-6124/2016/36(1)-099–07 *Chin. J. Space Sci.* 空间科学学报

ZHOU Xiaojun, ZHAO Gang, TIAN Jinpeng. Design of a new type of Nb-W alloy and its high-temperature oxidation resistance coating used in the field of spacecraft engine (in Chinese). *Chin. J. Space Sci.*, 2016, **36**(1): 99-105. DOI:10.11728/cjss2016.01.099

# 一种面向航天器发动机的新型铌钨合金制备及其抗氧化涂层设计

周小军[1,2] 赵 刚[1] 田进鹏[1]

1(国家钽铌特种金属材料工程技术研究中心 石嘴山 753000)

2(宁夏东方钽业股份有限公司 石嘴山 753002)

**摘 要** 航天器发动机的热端材料选用高温合金并增加防护涂层是当前主要发展趋势. 随着空间探测技术的高速发展, 针对航天器发动机推重比和工作温度提升的应用需求, 提出一种面向航天器发动机的新型铌钨合金制备及其抗氧化涂层设计. 通过控制 Nb, W, Zr 及其他元素配比, 调节 C 含量进行烧结, 利用电子束炉熔炼得到具有优良高温力学性能的新型铌钨合金 Nb521-1. 以 Nb521-1 合金为基体, 通过料浆熔烧法获得硅化物涂层, 利用截面微观形貌分析涂层结构, 并对制备的涂层进行高温测试, 测试结果显示在 1700°C 下涂层静态抗氧化寿命超过 50 h, 1800°C 下静态抗氧化寿命超过 9 h, 室温至 1600°C 热循环寿命大于 2500 次, 达到抗高温氧化的要求, 产品已成功应用于各类航天飞行器发动机.

**关键词** 航天器发动机, 新型铌钨合金, 高温力学性能, 硅化物复合涂层, 抗高温氧化

**中图分类号** V 527

# Design of a New Type of Nb-W Alloy and Its High-temperature Oxidation Resistance Coating Used in the Field of Spacecraft Engine

ZHOU Xiaojun[1,2] ZHAO Gang[1] TIAN Jinpeng[1]

1(*National Engineering Research Center of Tantalum and Niobium Materials, Shizuishan* 753000)

2(*Ningxia Orient Tantalum Industry Company, Shizuishan* 753002)

**Abstract** The superalloy and protective coating is a major trend of material used in spacecraft engine. With the rapid development of space exploration technologies, it is very important to design a new type of Nb-W alloy and its coating used in the field of spacecraft engine for the upgrading weight ratio and operating temperature. This study controls the ratio of Nb, W, Zr and other elements to sintering and gets a new type of Nb-W alloy Nb521-1 with excellent mechanical properties at high temperature by electron beam furnace smelting. Using slurry firing, the silicide complex coating was prepared on the surface of Nb521-1 alloy. The morphology of the composite coating was investigated

2014-12-18 收到原稿, 2015-07-07 收到修定稿

E-mail: kuaile_tjp@163.com

by SEM. The life of high temperature oxidation resistance is at least 50 hours at 1700°C and 9 hours at 1800°C. The limit time of shock-testing from room temperature to 1600°C is more than 2500 times. Complex coating achieves the goal of high temperature oxidation resistance protection. Products have been successfully applied in aerospace materials.

**Key words** Spacecraft engine, New type of Nb-W alloys, High temperature mechanical properties, Silicide complex coating, High temperature oxidation resistance

## 0 引言

航天器发动机主要应用于运载火箭、卫星和飞船, 是一种高度复杂和精密的热力机械, 为航天器提供飞行动力, 可直接影响航天器的性能、可靠性及经济性. 为保证航天器发动机部件具有一定的使用寿命, 要求材料必须同时满足充分的高低温力学性能、良好的热腐蚀性能及抗高温氧化性能. 随着空间探测技术的高速发展, 发动机的推重比越来越高, 工作温度也显著提高, 因此研制具有优良高温力学性能、热强度及抗高温氧化性能的超高温合金材料势在必行 [1−6].

铌 (Nb) 属 VB 族难熔金属, 熔点 2468°C, 为 bcc 结构, 热膨胀系数为 $7.2\times10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$, 密度与钢相似, 为 $8.56\,\mathrm{g\cdot cm}^{-3}$, 强度能保持到 1649.9°C, 并能承受一定的机械变形. 纯金属铌对许多强化元素如 W, Mo, Zr 等都具有很高的固溶度. 基于其本身优越的物理化学特性, 铌基合金可作为飞行器发动机超高温合金材料的主要选择 [7]. 但是铌基合金在 600∼800°C 就发生粉化瘟疫氧化 (pest) 现象 [8], 随着氧化层的增厚, 氧化物与金属界面上产生的内应力可使氧化层开裂, 随后发生灾难性氧化 [9], 所以必须使用与铌基合金匹配的涂层以提高其高温抗氧化性能. 主要用于航天飞行器轨控和姿控发动机的铌基合金是美国研制的 C103 合金 (主要成分为 10Hf-1Ti-0.5Zr, 其余为铌) 及采用料浆烧结法制备的与 C103 合金匹配的涂层, 主要适用温度范围在 1200∼1400°C. 由于适用温度、高温力学性能和热强度的限制, 铌基合金 C103 及其配套涂层已不能很好地满足航天器的需要. 因此, 制备具有优良高温力学性能和热强度的新型铌基合金及与其匹配的抗高温氧化涂层具有重要意义. 本文制备得到的新型铌钨合金 Nb521-1 及其配套涂层已成功应用于新一代大推力无毒型运载火箭气氧煤油发动机喷管、鑫诺 6 号、尼日利亚卫星等四颗姿轨控发动机以及中华月球车项目发动机.

## 1 新型铌钨合金 Nb521-1 的制备

### 1.1 新型铌钨合金元素控制

制备新型铌钨合金首先必须选择和控制合金元素, 在 Nb 基体中添加 W, Mo, Zr, Ti 及少量稀土氧化物, 这些元素会与铌形成多种固溶强化相和沉淀强化相, 可以显著提高合金的室温和高温力学性能. 在合金中添加 W, Mo 后, 由于这两种元素熔点高, 原子半径与铌元素相接近, 易形成置换固溶体, 可提高铌基体的高温强度和蠕变性能. 而合金中加入 Zr 元素后, 在一定温度下会析出强化相, 起到沉淀强化作用, 可以进一步提高合金的基体强度. Ti 与氧的亲和力很大, 在空气或含氧介质中, 钛表面生成一层致密的、附着力强、惰性大的氧化膜, 保护基体不被腐蚀. 添加稀土元素可以增强氧化膜与基体的黏结力, 从而显著提高其抗氧化能力.

C 容易与 Zr, Ti 生成强化相, 通过调节 C 含量增加强化相可以进一步提高合金的高温强度. 一般合金碳含量有两种水平, 即 500∼650 $\mathrm{mg\cdot L}^{-1}$ 和 850∼1000 $\mathrm{mg\cdot L}^{-1}$, 通过多次试验得到不同 C 含量与合金高温强度的对应关系如图 1 所示.

由图 1 可以清晰看出, 合金成分中碳的含量对合金性能影响很大, 显然碳含量在 850∼1000 $\mathrm{mg\cdot L}^{-1}$ 时合金的力学性能有大幅度提高. 因此, 在制备合金的过程中, 合金铸锭中碳含量的成分要求控制在 850∼1000 $\mathrm{mg\cdot L}^{-1}$.

基于以上分析, 通过控制 Nb, W, Mo 元素配比并添加 Zr, Ti 及少量稀土元素, 调节 C 含量进行烧结, 电子束炉熔炼制备得到具有一定高低温力学性能和热强度的新型 Nb-W-Mo-Zr 系铌钨合金 Nb521-1. 其主要成分为 5%W, 2%Mo, 1%Zr, 余量为 Nb, 基材的制备工艺路线如图 2 所示.

电子束炉熔炼可降低合金中间隙杂质元素的含量, 提高 Nb521-1 合金的高温性能. 通过控制原料中的 N 含量, 改进烧结工序参数, 延长高温保温时间, 控制电子束熔炼速度, 使得部分间隙杂质 (N, H 等) 较好地挥发除去, 保证了 Nb521-1 合金固有的高温高强度和良好塑性. 定量分析得到 Nb521-1 合金与 C103 合金杂质元素含量的对比 (见表 1), 由表 1 可以看出 Nb521-1 合金中的间隙杂质元素得到了很好的控制.

### 1.2 新型铌钨合金晶粒细化

合金的综合性能除与合金成分有关外, 还与合金的显微组织, 特别是合金的晶粒大小有很大关系 [10]. 当合金成分确定后, 晶粒尺寸对其性能的影响尤其重要, 细化晶粒可改善合金的综合性能.

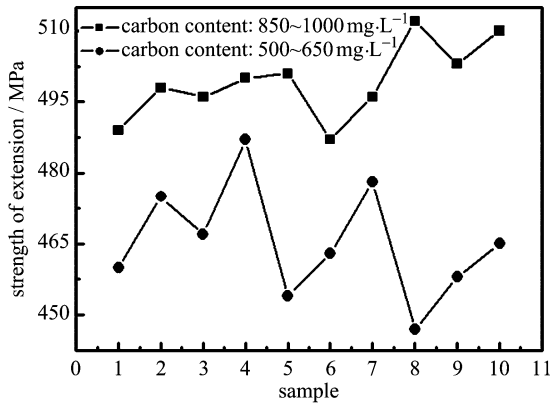


图 1 合金中碳含量对性能的影响

Fig. 1 Performance impact of carbon content in the alloy

Nb521-1 合金铸锭锻造开裂的组织形貌如图 3(a) 所示, 铸锭组织大部分是粗大的等轴晶, 晶界

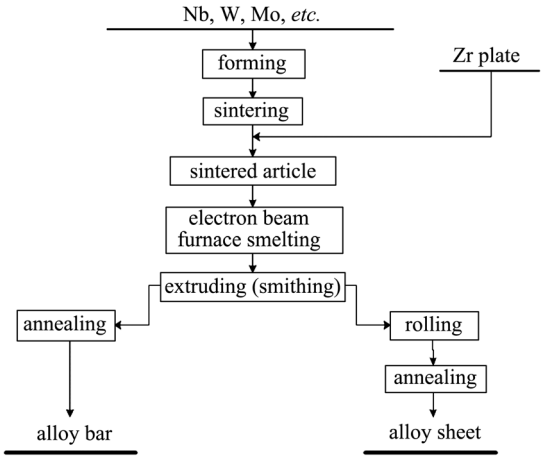


图 2 铌钨合金基材制备工艺路线

Fig. 2 Processing method of Nb-based alloy

**表 1 Nb521-1 与 C103 合金杂质元素含量的对比**

**Table 1 Content of impurity elements in contrast of Nb-based alloy Nb521-1 and C103**

| 合金牌号 | 杂质元素含量/(mg·L$^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|
| | N | O | H |
| Nb521-1 合金 | ⩽ 60 | ⩽ 100 | ⩽ 5 |
| C103 合金 (GJB957-90) | ⩽ 150 | ⩽ 150 | ⩽ 15 |

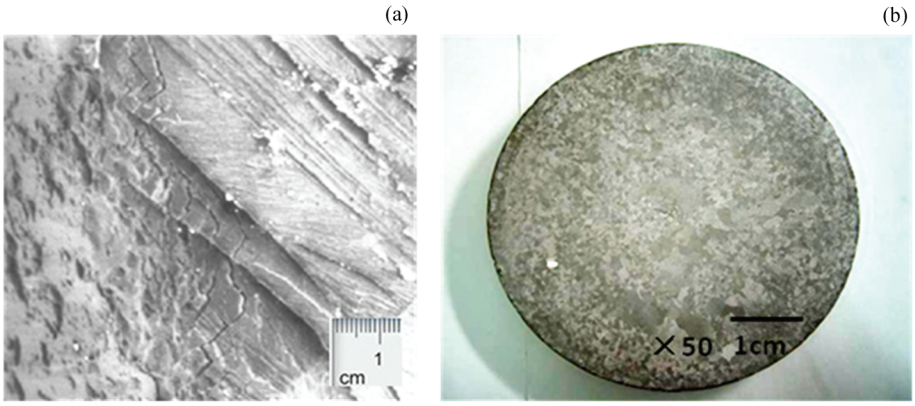


图 3 锻造开裂的铸锭组织形貌 (a) 及改变加工工艺退火处理后的合金铸锭 (b)

Fig. 3 Morphology of cracking ingot after forging (a), and the alloy ingot after changing processing technic and annealing treatment (b)

面积相对比较小, 单位晶界上聚集的有害杂质相对比较多, 使得晶界强度变高、塑性变差. 另外, 对于粗大的等轴晶而言, 相对变形滑移面较少, 导致材料本身的整体塑性较差. 合金铸锭在锻造时由于变形不均容易开裂, 甚至整根铸锭报废. 采用大直径铸锭挤压开坯以及大加工率变形工艺, 可使晶粒充分破碎, 加工后的铌钨合金经过再结晶退火热处理, 可以完全消除加工组织, 使得力学和物理学性能恢复到冷变形前的状态, 而且细化晶粒可以提高材料塑性, 有利于后续再加工. 通过变形和退火的交互进行, 得到的合金铸锭如图 3(b) 所示, 可以看出, 改变加工工艺退火处理在一定程度上消除了铸锭偏析, 使晶粒破碎、组织均匀, 降低了粗晶和脆裂现象的出现.

通过电子束炉熔炼, 将采用大直径铸锭挤压开坯以及大加工率变形工艺得到的新型铌钨合金 Nb521-1 与铌基合金 C103 的成分及物理性质进行比较, 结果列于表 2.

由表 2 可知, 所制备的新型铌钨合金 Nb521-1 熔点、密度、导热性和热膨胀系数均与铌基合金 C103 相近.

进一步对新型铌钨合金 Nb521-1 与铌基合金 C103 的高温力学性能进行比较 (见表 3), 表中 Y 表示硬态, M 表示退火态, $\sigma_{\rm b}$ 为拉伸强度, $\sigma_{0.2}$ 为屈服强度, $\delta$ 为延伸率. 由表 3 中数据可以看出, 新型铌钨合金 Nb521-1 的高温力学性能、热强度明显优于 C103 合金, 最高使用温度为 1600~1800°C, 比 C103 合金高出 200~400°C, 在 1600~1800°C 的高温强度为 C103 合金 1400°C 时的 3 倍左右. 新型铌钨合金 Nb521-1 的制备为替代 C103 合金在航天飞行器发动机上应用并提高发动机的性能提供了有力保证.

## 2 抗高温氧化涂层

目前提高难熔金属在高温有氧环境下抗高温氧化能力的主要途径有合金化和表面涂层两种方式 [11]. 合金化的方法可以改善合金的抗氧化性能, 但合金化的元素必须超过一定量的临界值才能对基体起到保护作用, 这样势必影响合金其他性能, 尤其会造成基体高温机械性能的下降. 而在合金表面加制涂层既可以保护合金基体不受高温腐蚀或减缓腐蚀速率, 又不会改变合金基体成分, 可以最大程度上保留合金的高温力学性能 [12−13].

### 2.1 涂层制备

这里主要研究了与新型铌钨合金 Nb521-1 相匹配的抗高温氧化涂层. 目前铌基合金抗高温氧化涂

**表 2 Nb521-1 与 C103 合金成分及物理性质**

**Table 2 Component and engineering properties of Nb-based alloy Nb521-1 and C103**

| 合金 | 成分/(Wt%) | 熔点/°C | 密度/(g·cm$^{-3}$) | 导热性/(W·m$^{-1}$·K$^{-1}$) | 热膨胀系数 ($\times10^{-6}$)/K$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| C103 | 89Nb-10Hf-1Ti | 2350 | 8.87 | 41.9 | 8.10 |
| Nb521-1 | 91Nb-5W-2Mo-1Zr | 2425 | 9.03 | 48.7 | 7.40 |

**表 3 Nb521-1 与 C103 合金的高温力学性能**

**Table 3 High temperature mechanical properties of Nb-based alloy Nb521-1 and C103**

| 合金牌号 | | 室温 | | 1200°C | 1400°C | 1500°C | 1600°C | 1700°C | 1800°C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Y | M | | | | | | |
| C103 | $\sigma_{\rm b}$/MPa | — | 420~460 | 132~160 | 67~72 | 39~43 | 27~33 | — | — |
| | $\sigma_{0.2}$/MPa | — | 270~350 | 107~120 | 54~68 | 32~42 | 31~33 | — | — |
| | $\delta$/(%) | — | 20~26 | 74~85 | 131~140 | 163~185 | 171~182 | — | — |
| Nb521-1 | $\sigma_{\rm b}$/MPa | $\geqslant$ 520 | 436~510 | 286~308 | 183~191 | 165~172 | 113~121 | 96~104 | 49~54.3 |
| | $\sigma_{0.2}$/MPa | $\geqslant$ 420 | 264~355 | 289~310 | 179~191 | 151~169 | 105~117 | 87~100 | 46~52.4 |
| | $\delta$/(%) | 15.6 ~ 20 | 21~35 | 15~18.4 | 18~22.4 | 20~22 | 21~25.4 | 20~26.5 | 25~36.2 |

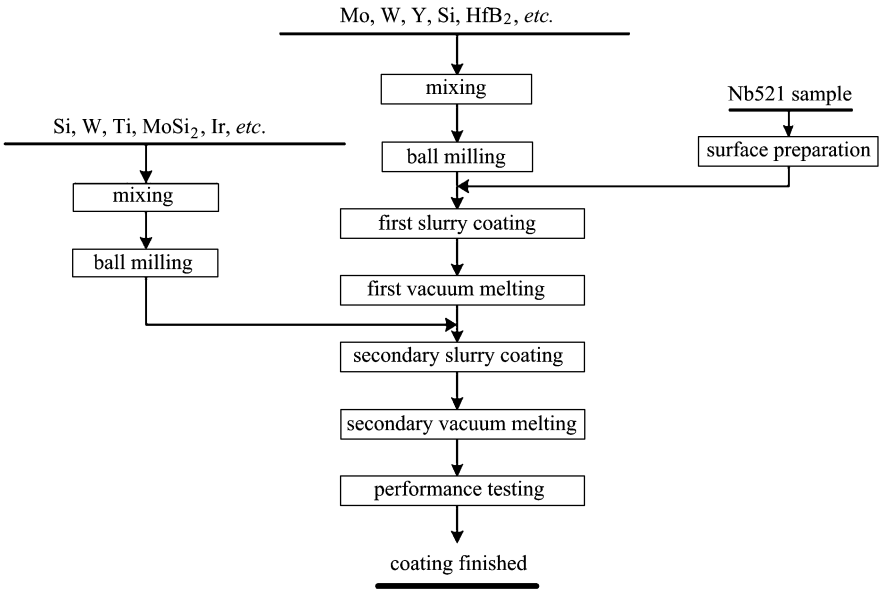


图 4 涂层制备流程

Fig. 4 Coating construction process

层主要有铝化物涂层、硅化物涂层、耐热合金涂层以及贵金属涂层, 其中硅化物涂层应用最为广泛. 随着合金应用领域的拓宽, 涂层也在不断完善和升级, 制备高温涂层的工艺方法也有多种, 但应用较多的主要有三种, 分别为料浆熔烧法、气相化学沉积法和电弧沉积法 [14−17]. 这里利用料浆熔烧法制备性能优良的硅化物涂层, 具体的制备工艺流程如图 4 所示.

基体采用制备的新型铌钨合金 Nb521-1, 规格为 70 mm×8 mm×1 mm, 经过打磨—酸洗—水洗—烘干预处理后利用图 4 中制备流程获得与 Nb521-1 合金匹配的硅化物涂层, 制备得到的涂层试片如图 5 所示.

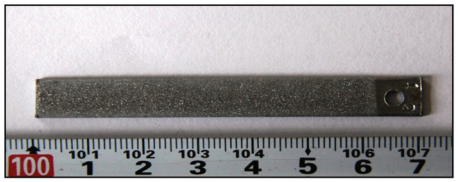

图 5 硅化物复合涂层试片

Fig. 5 Sample with silicide composite complex coating

进一步通过扫描电镜观察得到复合涂层截面微观形貌 (见图 6). 由图 6 可以看到制备的硅化物复合涂层总厚度约 130 $\mu$m, 具有三层结构 [17], 即表面层、主层和扩散层. 表面层厚约 30 $\mu$m, 结构比较疏松, 主层厚约 90 $\mu$m, 厚度均匀, 组织致密, 可以有效抵抗热冲击, 位于主层与基体之间的是扩散层, 厚度约为 10 $\mu$m, 是熔烧过程中涂层与基材互反应形成的, 有效增强了涂层与基体之间的结合强度. 涂层局部存在微小裂纹, 但裂纹周围没有氧化迹象, 因此可以判断裂纹是由于抛磨震动过大造成的.

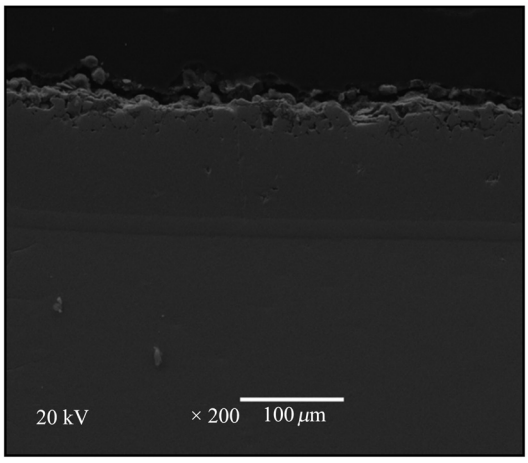


图 6 复合涂层断面形貌

Fig. 6 Fracture morphology of gradient complex coating

### 2.2 涂层检测及高温性能

通过高温测试表征涂层质量和性能, 主要进行了 1700°C 和 1800°C 静态抗氧化性能及室温至 1600°C 热循环性能测试, 高温测试均在专用的涂层

高温性能检测设备上进行, 采用内热法测试试片, 低电压、大电流直接通电方式对试片进行加热, 通过比色温度计测定试片温度, 程序控制仪控制加热速度, 计算机记录实验数据.

(1) 静态抗氧化试验

试片在大气环境中 30 s 升至试验温度, 保温直至涂层失效 (目测试片表面出现细小的暗斑、裂纹等), 涂层从保温时间开始到出现缺陷的时间即为涂层静态抗氧化寿命.

(2) 热循环试验

试片在大气环境中 15 s 升至试验温度, 保温 5~10 s, 在 16 s 内降温至所需温度, 如此循环反复直至涂层出现缺陷, 记录涂层出现缺陷之前的循环次数即为涂层热循环寿命.

图 7 给出了在 Nb521-1 合金试片上制备匹配的硅化物复合涂层后高温测试的结果, 涂层在 1700°C 下静态抗氧化寿命超过 50 h, 在 1800°C 下静态抗氧化寿命超过 9 h, 室温至 1600°C 热循环寿命大于 2500 次, 测试结果表明制备的新型铌钨合金Nb521-1及其匹配的硅化物复合涂层具有良好的抗氧化性能和耐热冲击性能.

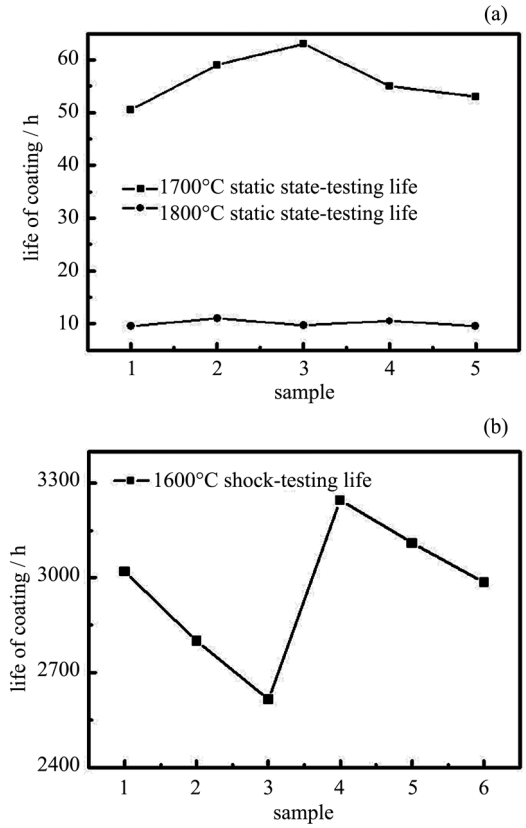


图 7 涂层静态抗氧化和热循环性能检测

Fig. 7 Life of high temperature oxidation resistance and the limit time of shock-testing

为进一步研究复合涂层对合金基材高温防护机理, 对 1800°C 下静态抗氧化寿命达到 9 h 的测试试片进行分析, 测试试片状态如图 8 所示.

由图 8 可知试片状态良好, 主要由试片中间位置的高温区和两侧的低温区组成, 在试片高温区形成了透明光滑的玻璃状薄膜保护层.

对高温区进行扫描电镜分析 (见图 9) 可以看出, 涂层高温区在高温氧化环境中, 复合涂层表面生成了一层玻璃状薄膜, 封填了涂层熔烧后形成的微小孔洞, 有效阻止了外界氧气向基体内进一步扩散.

对无涂层保护的 Nb521-1 合金试样进行 1700°C 和 1800°C 抗高温氧化试验, 发现试样在 2~3 min 内迅速氧化破坏, 而制备的新型铌钨合金 Nb521-1 及其匹配的硅化物复合涂层在 1700°C 下静态抗氧化寿命超过 50 h, 在 1800°C 下静态抗氧化寿命超过 9 h, 由此表明复合涂层在高温下达到了抗氧化效果, 对合金形成了良好的保护.

## 3 结语

通过控制合金元素配比, 调节 C 含量进行烧结, 经过电子束炉熔炼得到具有高熔点、低密度、优良综

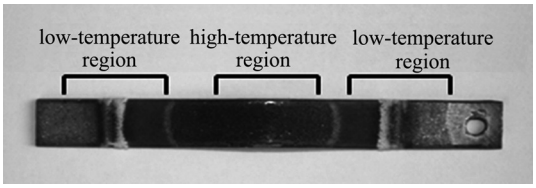


图 8 静态抗氧化检测后的试片

Fig. 8 Sample after oxidation resistance

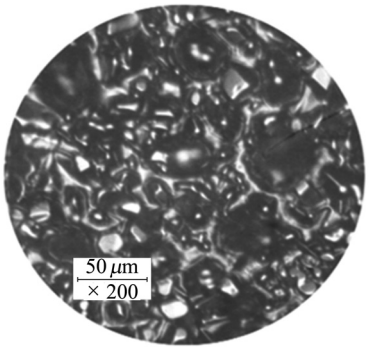


图 9 硅化物复合涂层氧化后的表面形貌

Fig. 9 Morphology of the silicide complex coating after oxidation

合机械性能的新型铌钨合金 Nb521-1, 采用大直径铸锭挤压开坯以及大加工率变形工艺消除了铸锭偏析, 使得晶粒细化, 组织均匀. 制备的新型铌钨合金 Nb521-1 最高使用温度可以达到 1600~1800°C, 高温强度较铌基合金 C103 有了很大提升.

采用料浆熔烧法在新型铌钨合金 Nb521-1 表面制备硅化物复合涂层, 熔烧过程中涂层与基材互扩散形成扩散层, 达到冶金结合.

在高温有氧环境中, 复合涂层表面形成了一层玻璃状薄膜, 封填了涂层熔烧后形成的微小孔洞, 有效阻止了外界氧向基体的扩散.

硅化物复合涂层保护下试样 1700°C 下静态抗氧化寿命超过 50 h, 1800°C 下静态抗氧化寿命超过 9 h. 相比无涂层试样, 该涂层在高温下达到了抗氧化的效果, 对合金形成了良好的保护.

随着空间应用的深入和航天技术的发展, 对航天器发动机材料的要求愈发苛刻, 未来航天器速度将进一步提升, 而发动机材料的工作温度将达到 1800°C 甚至更高. 研究能够在此温度条件下具有优良高温力学性能的新型超高温材料以及抗高温氧化的涂层至关重要, 本文研究对此具有一定指导意义.

## 参考文献


[1] Committee on Coating of NMAB. High Temperature Protective Coating [M]. Beijing: Science Press, 1980 (美国国家材料咨询所属涂层委员会. 高温防护涂层 [M]. 北京: 科学出版社, 1980)

[2] Editorial Group of Refractory Metals. Symposium of Refractory Metals [M]. Shanghai: Shanghai Institute of Information of Science and Technology Press, 1976 (难熔金属文集编辑组. 难熔金属文集 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1976)

[3] ZHENG Xin, BAI Run, WANG Donghui, *et al.* Research development of refractory metal materials used in the field of aerospace [J]. *Rare. Meta. Mat. Eng.*, 2011, **40**(10): 1871 (郑欣, 白润, 王东辉, 等. 航天航空用难熔金属材料的研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2011, **40**(10): 1871)

[4] GAO Limei, GUO Xiping. Progress in the compositional design and mechanical properties of advanced ultra-high temperature Nb-Silicide based In-situ Composites (RMICs) [J]. *Mater. Rev.*, 2005, **19**(7): 1304 (高丽梅, 郭喜平. 超高温铌硅化物基自生复合材料的成分设计及性能特点 [J]. 材料导报, 2005, **19**(7): 1304)

[5] GUO Jianting. Materials Science and Engineering for Superalloys [M]. Beijing: Science Press, 2008 (郭建亭. 高温合金材料学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008)

[6] JIANG Chuanhai, ZHOU Jianwei, YE Changqing, *et al.* Oxidation behavior of niobium and niobium silicides [J]. *Mater. Mech. Eng.*, 2003, **12**(27): 1-3 (姜传海, 周建威, 叶长青, 等. 铌及铌合金的氧化行为 [J]. 机械工程材料, 2003, **12**(27): 1-3)

[7] LI Dan, JIA Zhonghua, XU Liangliang. Oxidation behavior of new multi-phase Nb-based alloys at high temperature [J]. *Aerosp. Mater. Technol.*, 2008, **38**(6): 73-76 (李丹, 贾中华, 许谅亮. 新型多元铌合金的高温氧化行为 [J]. 宇航材料工艺, 2008, **38**(6): 73-76)

[8] YIN Lei, YI Danqing, XIAO Lairong, *et al.* Research progress in high temperature oxidation resistance of Nb and Nb-based alloys [J]. *J. Mater. Prot.*, 2003, **36**(8): 4-7

[9] TANG Yong, DU Jihong, LI Zhengxian, *et al.* The study on the high-temperature oxidation-resistant coating on Niobium and Nb-base alloy [J]. *Surf. Technol.*, 2009, **38**(5): 42-43

[10] ZHANG Guangye, ZHANG Hua, ZHANG Houan, *et al.* Progress in preparation and application of corrosive resistance coating for aerospace superalloy [J]. *Mater. Rev.*, 2006, **20**(5): 59-62

[11] XIAO Lairong, YI Danqing, YIN Lei. Progress in research high temperature protective coating of Nb and Nb-based alloys [J]. *Meter. Rev.*, 2004, **18**(1): 13-15

[12] YAO Mingming, HOU Yingjun, HE Yedong. Research progress on high-temperature protection coatings [J]. *Powder Sci. Technol.*, 2005, **3**: 175-183

[13] REN Jiasong, GUO Xiping. Improvement of high-temperature oxidation resistance of Niobium-based alloys by alloying and coating technology [J]. *Rare Metal Cem. Carbides*, 2006, **34**(2): 44-47

[14] ZHAO Luxiang, GUO Xiping, JIANG Yuanyuan. Preparation and structural formation of oxidation-resistant silicide coatings on Nb-based alloy by pack cementation technique [J]. *Chin. J. Nonferr. Metal*, 2007, **17**(4): 596-601

[15] XIAO Lairong, CAI Zhigang, SONG Cheng. Morphology and structure of $Mo(Si, Al)_2$ high temperature oxidation resistance coating [J]. *Ordnance. Mat. Sci. Eng.*, 2006, **29**(3): 50-53

[16] XIAO Lairong, CAI Zhigang, YI Danqing, *et al.* Study of preparation of high-temperature anti-oxidized modified Si-Cr-Ti coating by slurry sintering [J]. *Rare Metal. Cem. Carbides*, 2006, **34**(2): 44-47

[16] WANG Yu, HAO Jiaping, LI Yunpeng. Microstructure and oxidation-resistance of silicide coatings on C-103 niobium alloys [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2000, **15**(1): 143-149