

Hf 含量对 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl 难熔高熵合金组织及力学性能的影响

曾琪皓, 张松, 胥永刚, 张入伟, 郭宇, 张卓琳

(西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室 材料科学与工程学院, 四川 成都 610031)

摘要: 采用真空非自耗电弧熔炼的方法制备了 5 种名义成分为 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$, 摩尔比) 的难熔高熵合金。研究了 Hf 对合金组织及力学性能的影响规律。结果表明: 添加 Hf 与不添加 Hf 的合金的微观组织均由 2 种 bcc 相 (bcc1 和 bcc2) 和 Laves 相构成。在未添加 Hf 的合金中, bcc1 相中主要富含 Zr、Cr 和 Al 元素, bcc2 相中主要富含 Nb、Ti 和 Mo 元素。而在添加 Hf 的合金中, bcc1 相中主要富含 Hf、Zr、Cr、Mo 和 Al 元素, bcc2 相中主要富含 Nb 和 Ti 元素。随着 Hf 含量的增加, bcc1 相的含量逐渐增加, 且 bcc1 和 bcc2 相的晶格常数均有所增大。此外, bcc1 相比 bcc2 相拥有更高的硬度, 且随着 Hf 含量的增加, 两相的硬度与合金的硬度均呈现出轻微增加的趋势。然而, 合金在 1200 °C 下的抗压缩强度逐渐降低。

关键词: 难熔高熵合金; 微观组织; 力学性能; Hf 元素; Laves 相

中图分类号: TG146.4⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-1024-07

航空航天技术的不断发展对高温热端部件材料提出了更高的要求, 即更高的承温能力、更好的抗氧化性能和良好的塑性-强度匹配^[1]。传统的镍基高温合金的熔点通常为 1400~1500 °C, 而最新一代航空发动机涡轮叶片的工作温度已经超过其使用温度的极限 (约 1150 °C), 镍基高温合金已经不能完全满足航空航天领域的发展需求^[2]。因此, 亟待开发出一种具有更高承温能力的高温材料来替代传统的镍基合金。

近年来, 基于高熵合金概念设计的难熔高熵合金因其具有较高的强度、硬度与承温能力而受到学者们的广泛关注^[3,4]。难熔高熵合金通常以 Hf、Nb、Ti、Zr、Mo、Cr、W、V 和 Ta 等高熔点元素作为主要组成元素, 并由 5~13 种合金元素组成, 且每种元素的含量在 5%~35% (原子分数) 之间^[5]。为了降低合金的密度以及改善合金的性能, Al、Si、B 和 C 等元素有时也被添加到难熔高熵合金中^[6-8]。与以 1 种或 2 种元素作为主要元素的传统合金相比, 难熔高熵合金中的合金元素没有主次之分且合金的成分设计具有更大的自由度^[9]。难熔高熵合金的微观组织主要由 bcc 固溶体构成^[10-15]。此外, 大多数难熔高熵合金具有较高的室温和高温强度, 如 Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ 和 V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ 合金即使在 1600 °C 下仍能保持高达 405 和 477 MPa 的抗压缩屈服强

度^[16]。Senkov 等^[17]开发的 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 合金, 在室温下表现出超过 2000 MPa 的抗压缩屈服强度。同时, 一些难熔高熵合金也表现出优异的耐磨性, 如 Mathiou 等^[18]指出 MoTaNbZrTi 难熔高熵合金比传统 Inconel718 合金具有更优异的耐磨性。

尽管难熔高熵合金具有相对简单的相组成, 并在室温和高温条件具有较高的强度, 但较差的高温抗氧化性能在一定程度上限制了它在航空航天等领域的应用。通过合金化的方法可以显著提高难熔高熵合金的性能, 特别是高温抗氧化性能^[5]。此外, 还可以根据各合金元素的特点设计难熔高熵合金。Nb 和 Mo 具有熔点高和密度适中等优点, 是难熔高熵合金重要的组成元素^[19]。Ti 和 Zr 可以提高许多高熔点合金的室温和高温力学性能 (特别是室温韧性), 并能改善其高温抗氧化性能^[20-22]。作为重要的高温抗氧化元素, Cr 和 Al 被广泛添加到难熔高熵合金中^[6,23]。因此, 基于高熵合金的概念与设计原则, 本研究选用 Nb、Mo、Ti、Zr、Cr 和 Al 元素设计了 NbMo_{0.5}TiZrCrAl 基础合金。此外, Hf 元素作为一种高熔点活性元素, 在许多难熔合金 (如 Nb-Si 基超高温合金) 中被广泛研究。相关文献指出, 添加少量的 Hf 可以提高难熔 Nb-Si 基合金的室温、高温力学性能, 并能改善其高温抗氧化性能^[24]。到目前为止, 在一些难熔高

收稿日期: 2021-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51701167)

作者简介: 曾琪皓, 男, 1995 年生, 硕士生, 西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610031, E-mail: qihao_zeng@163.com

熵合金中添加了高熔点的 Hf 元素, 但有关 Hf 元素对其组织和性能的影响的认识还比较匮乏。已有实验结果表明, 添加 Hf 元素可以明显改善 NbMo_{0.5}TiZrCrAl 合金的高温抗氧化性能(待发表)。但有关 Hf 元素对其组织及力学性能的影响尚不清楚。因此, 本工作研究了不同 Hf 含量对 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$, 摩尔比)难熔高熵合金组织及力学性能的影响。本研究可为难熔高熵合金的成分设计和开发提供依据。

1 实验

实验以海绵 Ti(纯度 99.9%)、Mo 块(纯度 99.6%)、Nb 块(纯度 99.6%)、Hf 粒(纯度 99.6%)、Zr 粒(纯度 99.6%)、Cr 块(纯度 99.6%)和 Al 粒(纯度 99.9%)作为原材料。通过真空非自耗电弧熔炼法制备了 5 种名义成分为 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)的难熔高熵合金(每个合金铸锭重约为 200 g)。所有合金铸锭均经过 5 次反复熔炼以确保其成分均匀, 熔炼时的电流约为 1000 A。

采用电火花线切割的方法从铸锭芯部获取尺寸为 7 mm×7 mm×7 mm 的立方块样品用于合金的组织分析和硬度测试。使用 240#~2000#的 SiC 砂纸将立方块样品逐级打磨, 再进行机械抛光。随后将立方块试样放入无水乙醇中进行超声波清洗, 最后吹干备用。通过电火花线切割的方法从铸锭芯部切取直径为 6 mm, 高度为 9 mm 的圆柱试样用于高温压缩测试。使用 1000#的 SiC 砂纸将圆柱试样外表打磨干净, 并将其放入无水乙醇中进行超声波清洗, 最后吹干备用。高温压缩试验在 Gleeble-3500 热模拟试验机上进行, 测试温度为 1200 °C, 升温速率为 10 °C/s, 应变速率为 0.005 s⁻¹, 压下量约为 60%。使用 HR-150A 型手动洛氏硬度计测试了合金试样在 A 标尺下洛氏硬度值(HRA 值)。在测试合金的洛氏硬度时, 每个样品选取 8 个不同的区域进行测量, 除去测试结果的最高值与最低值后, 剩余测试结果再取平均值作为合金的硬度值。使用 KEYSIGHT G200 Nano Indenter 纳米压痕仪对合金中的组成相进行硬度测试, 压头压入深度为 500 nm, 保荷时间为 2 s。

使用 Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)对合金的相组成进行分析。X 射线衍射仪采用铜靶辐射, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速度为 5 °/min, 扫描范围为 20°~90°。使用 JSM7800F 型扫描电镜对铸态试样和高温压缩试样进行微观组织观察与分析, 并使用能谱(EDS)仪对合金的组成相进行成分分析。使用 PhotoshopCC 2019 软件对合金进行相含量统计, 每种成分的合金选取 3 张图片进行统计, 并取平均值作为相含量的统计结果。为了便于描述, 本研究将 NbMo_{0.5}Hf_x-

TiZrCrAl ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)难熔高熵合金分别简化命名为 Hf0, Hf0.25, Hf0.5, Hf0.75 和 Hf1。

2 结果与讨论

2.1 合金的相组成

图 1 为铸态 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)难熔高熵合金的 XRD 图谱。由图可知, 添加 Hf 与不添加 Hf 的合金均由 2 种 bcc 固溶体相(即 bcc1 和 bcc2)和 Laves 相组成。Senkov 等^[25]开发的 NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr 合金的相组成与本研究中的合金类似, 也由 2 种 bcc 固溶体相和 Laves 相构成。随着 Hf 含量的增加, NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl 合金中 bcc1 和 bcc2 固溶体(110)晶面所对应的衍射峰逐渐向左发生偏移。在 Hf0、Hf0.25、Hf0.5、Hf0.75 和 Hf1 合金中, bcc1 相的晶格常数分别为 0.3335、0.3362、0.3374、0.3380 和 0.3385 nm, bcc2 相的晶格常数分别为 0.3221、0.3235、0.3246、0.3260 和 0.3323 nm。随着 Hf 含量的增加, 合金中 bcc1 和 bcc2 相的晶格常数均逐渐增大。这主要是由于 Hf 元素具有较大的原子半径(0.1578 nm), 固溶于 bcc1 和 bcc2 相中, 会使固溶体的晶格常数增大, 衍射峰向左发生偏移。

根据相关文献[19]可知, 参数 Ω ($\Omega=T_m\Delta S_{\text{mix}}/\Delta H_{\text{mix}}$, T_m 为合金的理论熔点, ΔS_{mix} 为合金的混合熵, ΔH_{mix} 为合金的混合焓)和原子尺寸差(δ)可作为固溶体相形成的重要判据。其中, $T_m\Delta S_{\text{mix}}$ 可以看作固溶体形成的驱动力, 而 ΔH_{mix} 可以看作固溶体形成的阻力。因此, Ω 值越高, 则形成固溶体的驱动力越大。当 $\Omega \geq 1.1$, $\delta \leq 6.6\%$ 时, 合金中通常仅形成固溶体相。当参数 Ω 和原子尺寸差(δ)不在此范围内时, 合金中则易出现金属间化合物。表 1 为 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)难熔高熵合金的理论熔点(T_m)、混合熵(ΔS_{mix})、混合焓(ΔH_{mix})、

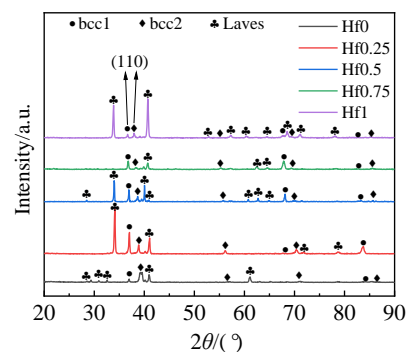


图1 铸态 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of as-cast NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) alloys

参数 Ω 和原子尺寸差(δ)的计算值。由表 1 可知,本研究中 5 种合金的 Ω 值均大于 1.1,但其 δ 值也均大于 6.6%,表明 5 种合金形成固溶体的驱动力以及原子尺寸差较大。但较大的原子尺寸差会降低固溶体的稳定性,导致合金中不仅会生成固溶体相,而且还会出现金属间化合物。XRD 图谱显示,5 种不同 Hf 含量的合金均由 bcc1、bcc2 和 Laves 相构成,这和理论计算的结果保持一致。

2.2 合金的微观组织

图 2 为 5 种不同 Hf 含量合金的背散射电子(BSE)照片。由图可知,5 种合金的微观组织均呈现出典型的树枝晶形貌,由暗灰色和浅灰色的区域组成。表 2 为 5 种铸态合金中不同区域的 EDS 成分分析结果。由表可知,各元素在暗灰色区域和浅灰色区域中的分布出现了较大的差异。结合 XRD 和 EDS 结果分析可知,在未添加 Hf 的合金中,暗灰色区域为富含 Cr、Al 和 Zr 元素的 bcc1 相,浅灰色区域为富含 Nb、Ti 和 Mo 元素的 bcc2 相。然而,在添加 Hf 的 4 种合金中,浅灰色区域为富

含 Cr、Al、Hf、Mo 和 Zr 元素的 bcc1 相,暗灰色的区域为富含 Nb 和 Ti 的 bcc2 相。这主要是由于 Hf 元素具有较高的原子序数,因而在含 Hf 合金中,富含 Hf 的 bcc1 相的衬度比贫 Hf 的 bcc2 相更亮(BSE 图像显示原子序数衬度)。

同时,随着 Hf 含量的增加,Zr 元素在 bcc1 相中的富集程度有所降低,Hf 元素在 bcc1 相和 bcc2 相中的含量均逐渐增加。值得注意的是,在 5 种难熔高熵合金的 BSE 微观组织图中均未观察到 Laves 相(其化学表达式为 $M\text{Cr}_2$,具有拓扑密排结构, M 为 Nb、Hf、Zr 和 Ti 等元素^[26])。然而,在它们的 XRD 图谱中,可以观察到 Laves 相的衍射峰,如图 1 所示。根据高熵合金的高熵效应和缓慢扩散效应可以推测,合金中的 Laves 相很可能以纳米级颗粒的形式分布在 bcc 基体中,但由于其尺寸太小,因而未能在合金的 BSE 图像中观察到该相的存在,这与 Guo 等的研究结果基本一致^[27]。另外,随着 Hf 含量的增加,bcc1 相的尺寸和含量有所增加(在 Hf0、Hf0.25、Hf0.5、Hf0.75 和 Hf1 合金中,bcc1 相的面积分数分别为 49.3%、55.6%、65.5%、69.8%和 76.2%)。结合以上分析结果可知,添加 Hf 元素并未改变合金的相组成,但却促进了 bcc1 相的形成。

由上文中 EDS 分析结果可知,Cr、Al 和 Zr 元素在 bcc1 相中的含量比在 bcc2 相中的更高。此外,通过查表可知^[28],Hf 元素与 Cr、Al、Zr、Ti 和 Nb 元素的混合焓分别为-9、-39、0、0 和 4 kJ/mol,表明 Hf 元素与 Cr 和 Al 等元素的结合能力比与 Ti 和 Nb 元素的结合能力更强。也即是说,Hf 元素更倾向于固溶在含有较高 Cr、Al 和 Zr 含量的 bcc1 相中。因此,添加 Hf 元素可以促进 bcc1 相的形成。

表 1 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)合金的相关参数
Table 1 Corresponding parameters of NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) alloys

Alloy	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta S_{\text{mix}}/$ $\text{J}(\text{K mol})^{-1}$	$\Delta H_{\text{mix}}/$ kJ mol^{-1}	Ω	$\delta/\%$
Hf0	1790	14.6	-17.5	1.72	7.666
Hf0.25	1809	15.5	-17.4	1.85	7.760
Hf0.5	1826	15.8	-17.2	1.92	7.822
Hf0.75	1843	15.9	-17.1	1.96	7.856
Hf1	1857	16.0	-16.9	2.01	7.873

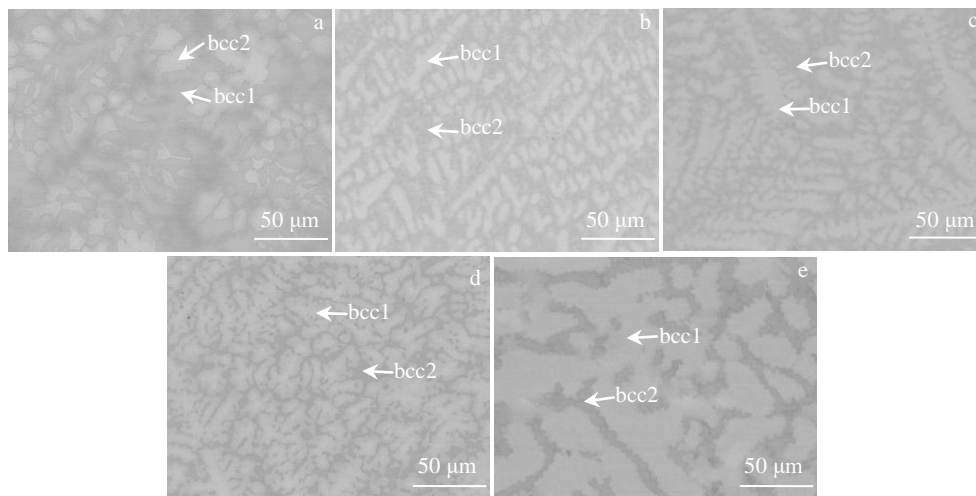


图 2 铸态 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)合金的 BSE 照片

Fig.2 BSE images of the as-cast NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) alloys: (a) Hf0, (b) Hf0.25, (c) Hf0.5, (d) Hf0.75, and (e) Hf1

表 2 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)合金中 2 种 bcc 相的 EDS 成分分析

Table 2 EDS analysis results of two bcc phases in NbMo_{0.5}-Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) alloys (at%)

Alloy	Phase	Cr	Hf	Al	Nb	Zr	Mo	Ti
Hf0	bcc1	23.6	-	19.6	14.5	23.2	7.1	12.0
	bcc2	11.3	-	14.0	30.8	6.4	13.9	23.6
Hf0.25	bcc1	24.2	6.5	17.1	14.1	19.0	8.6	10.4
	bcc2	6.2	2.8	13.2	31.1	10.2	5.3	31.1
Hf0.5	bcc1	22.4	11.4	16.2	13.8	17.2	9.2	9.8
	bcc2	4.2	9.6	13.5	26.8	12.8	5.1	30.0
Hf0.75	bcc1	20.6	14.1	16.2	13.5	15.5	9.8	10.3
	bcc2	5.7	10.8	12.6	26.3	13.8	5.3	25.5
Hf1	bcc1	20.5	16.8	16.0	12.5	16.8	8.4	4.5
	bcc2	3.8	13.8	12.5	24.7	12.2	4.5	28.5

2.3 合金的力学性能

图 3 为不同 Hf 含量合金中 bcc1 和 bcc2 相纳米压痕测试的载荷-位移曲线。由图 3 可知, 随着 Hf 含量的增加, bcc1 和 bcc2 相的硬度均略微增加。此外, 合金中 bcc1 相的硬度高于 bcc2 相。图 4 为不同 Hf 含量合金的洛氏硬度值。由图 4 可知, 随着 Hf 含量的增加, 合金的洛氏硬度略微增加。根据上文可知, 添加具有较大原子尺寸的 Hf 元素会导致 bcc1 和 bcc2 相晶格发生畸变, 且晶格常数随 Hf 含量的增加而逐渐增大, 表明固溶强化效应随 Hf 含量的增加变得更加明显。此外, 添加 Hf 还会促进具有更高硬度的 bcc1 相的形成。因此, 合金硬度的提高主要归因于两方面: 首先是 Hf 元素所引起的固溶强化作用, 其次是添加 Hf 元素具有促进 bcc1 相形成的作用。

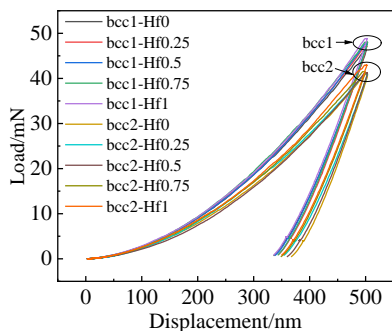


图 3 不同 Hf 含量合金中 bcc1 和 bcc2 相纳米压痕测试的载荷-位移曲线

Fig.3 Load-displacement curves of nanoindentation test of bcc1 and bcc2 phases in alloys with different Hf contents

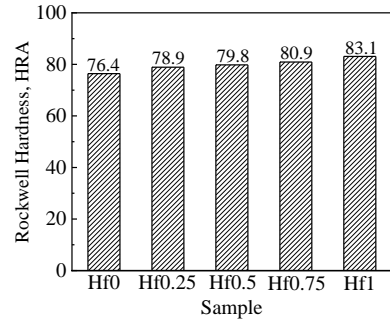


图 4 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)合金的洛氏硬度
Fig.4 Rockwell hardness of NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) alloys

图 5 为铸态 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)难熔高熵合金在温度为 1200 °C, 应变速率为 0.005 s⁻¹ 条件下压缩时的应力-应变曲线。由图 5 可知, 合金的抗压强度随着 Hf 含量的增加而降低。此外, 从图中还可以看出所有合金的应力-应变曲线在经历峰值应力后均表现出先快速下降, 然后缓慢下降, 最后逐渐趋于平稳的特征。通常, 添加合金化元素提高合金硬度的同时也会提高合金的强度。而本研究结果表明: 添加 Hf 元素能略微提高合金的室温硬度, 但会导致合金在 1200 °C 下的高温抗压缩强度降低。

图 6 为合金试样在压缩后其压缩方向截面边缘的 SEM 照片。由图可知, 压缩试样边缘出现了许多裂纹, 且裂纹数量随着 Hf 含量的增加表现出增加的趋势。图 7 显示了不同 Hf 含量的合金在 1200 °C 压缩后的 BSE 组织照片。由图可知, Hf0 合金中 bcc1 和 bcc2 相均沿着与压缩方向垂直的方向发生了相对明显的塑性变形。然而, 在含 Hf 合金中, bcc1 和 bcc2 相的变形程度有所降低, 且随着 Hf 含量的增加, 这种现象变得更加明显。

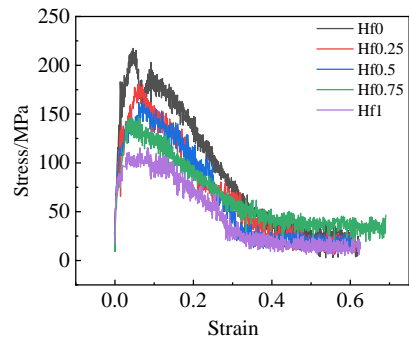


图 5 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)合金在 1200 °C 压缩时的应力-应变曲线

Fig.5 Stress-strain curves of NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) alloys during compression at 1200 °C

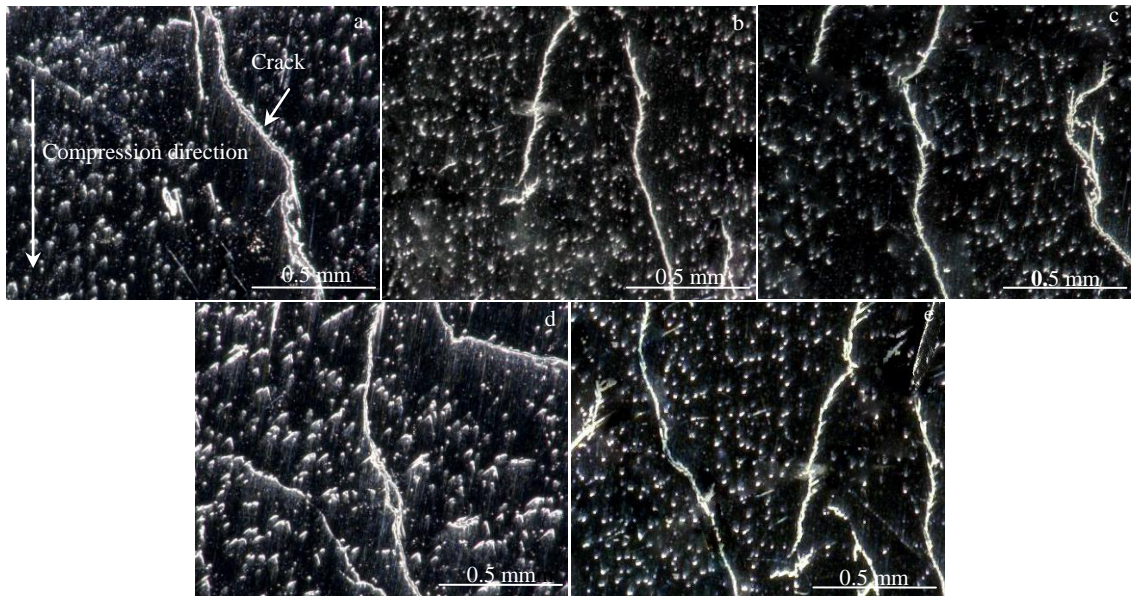


图 6 压缩试样边缘的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of the edge of the compressed samples: (a) Hf0, (b) Hf0.25, (c) Hf0.5, (d) Hf0.75, and (e) Hf1

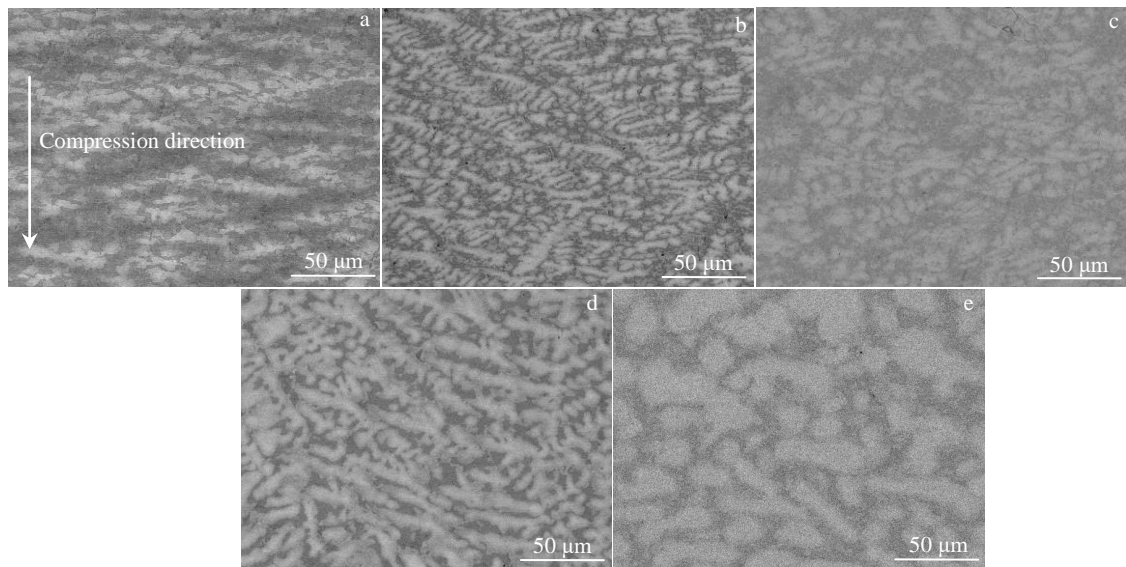


图 7 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)合金在 1200 °C 压缩后的 BSE 照片

Fig.7 BSE images of NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) alloys after compression at 1200 °C: (a) Hf0, (b) Hf0.25, (c) Hf0.5, (d) Hf0.75, and (e) Hf1

上述结果表明, 本研究中的 5 种合金具有相对较差的塑性和一定的脆性, 而且随着 Hf 含量的增加, 合金的韧性会变得更差, 脆性也会增加。

众所周知, 难熔高熵合金大多具有较高的熔点和强度, 但也表现出较差的室温韧性以及较大的脆性。特别地, 合金中添加 Cr 和 Al 等元素会降低固溶体相的韧性并增大其脆性^[29]。此外, 添加 Cr 元素会促进具有较大脆性的 Laves 相的形成, 这也会导致合金的韧性

降低^[30]。根据上文中 EDS 分析结果可知, bcc1 相中含有较高的 Cr 和 Al 含量, 而添加 Hf 则促进了该相的形成(在 Hf0、Hf0.25、Hf0.5、Hf0.75 和 Hf1 合金中, bcc1 相的面积分数分别为 49.3%、55.6%、65.5%、69.8%、76.2%)。结合上文分析结果推断, 这可能是 Hf 降低合金韧性并增大其脆性的重要原因。此外, 由表 1 可知, 本研究中 5 种合金的理论熔点在 1790~1857 °C 之间, 而高温压缩实验的温度为 1200 °C (仅为其熔点的

64%~68%)。与合金的熔点相比,压缩实验温度可能相对较低,合金依然具有较大的脆性。可以想象,由于合金具有较大的脆性,因而在压缩过程中会过早地在其内部产生裂纹进而使其变形抗力降低。Hf 含量越高,合金的脆性越大,在压缩过程中产生的裂纹就越多,其变形抗力降低的程度也就越大。这在一定程度上解释了合金的高温抗压缩强度随 Hf 含量的增加而降低的原因。

3 结 论

1) 通过真空非自耗电弧熔炼法制备的 5 种不同 Hf 含量的 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl 难熔高熵合金均由 bcc1、bcc2 和 Laves 相构成。在不添加 Hf 的合金中, bcc1 主要富含 Cr、Zr 和 Al 元素, bcc2 主要富含 Nb、Ti 和 Mo 元素。而在添加 Hf 合金中, bcc1 主要富含 Hf、Cr、Zr、Mo 和 Al 元素, bcc2 主要富含 Nb 和 Ti 元素。随着 Hf 含量的增加, bcc1 和 bcc2 固溶体相的晶格常数逐渐增大,合金中 bcc1 相的含量也逐渐增加。

2) bcc1 相比 bcc2 相拥有更高的硬度,且随着 Hf 含量的增加,两相及合金的硬度均呈略微增加的趋势。此外,提高 Hf 含量会增加合金的脆性,使其在 1200 °C 压缩过程中产生裂纹的倾向变大,从而降低合金的变形抗力及高温抗压缩强度。

参考文献 References

- [1] Zhang X S, Chen Y J, Hu J L. *Progress in Aerospace Sciences*[J], 2018, 97: 22
- [2] Long H B, Mao S C, Liu Y N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 743: 203
- [3] Couzini é J P, Senkov O, Miracle D *et al. Data in Brief*[J], 2018, 21: 1622
- [4] Kim H, Nam S, Roh A *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 80: 286
- [5] Senkov O N, Miracle D B, Chaput K J. *Journal of Materials Research*[J], 2018, 33: 3092
- [6] Cao Y K, Yong L, Bin L. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29: 1476
- [7] Müller F, Gorr B, Christ H J. *Materials at High Temperatures*[J], 2018, 35: 168
- [8] Yao Yuhong(要玉宏), Liang Xiaoyu(梁霄羽), Jin Yaohua(金耀华) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2020, 49: 235
- [9] Li Yanchao(李延超), Li Laiping(李来平), Gao Xuanqiao(高选乔) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4365
- [10] Mu Y K, Liu H X, Liu Y H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 714: 668
- [11] Zhang M N, Zhou X L, Li J H. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2017, 26: 3657
- [12] Han Z D, Luan H W, Liu X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 712: 380
- [13] Qiao D X, Jiang H, Chang X X. *Materials Science Forum*[J], 2017, 898: 638
- [14] Han Jiesheng(韩杰胜), Wu Youzhi(吴有智), Meng Junhu(孟军虎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 2021
- [15] Jiang Honglin(江洪林), Hu Zhifang(胡志方), Yuan Xuetao(袁学韬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2820
- [16] Senkov O N, Wilks G, Scott J *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19: 698
- [17] Senkov O, Jensen J, Pilchak A *et al. Materials & Design*[J], 2018, 139: 498
- [18] Mathiou C, Poullia A. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 126
- [19] Senkov O, Wilks G, Miracle D *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758
- [20] Qiao Y G, Guo X P, Zeng Y X. *Intermetallics*[J], 2017, 88: 19
- [21] Han Z D, Chen N, Zhao S F *et al. Intermetallics*[J], 2017, 84: 153
- [22] Liu C M, Wang H M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 583: 162
- [23] Zhang B, Gao M C, Zhang Y *et al. Calphad*[J], 2015, 51: 193
- [24] Geng J, Tsakiroopoulos P, Shao G. *Intermetallics*[J], 2007, 15(1): 69
- [25] Senkov O, Woodward C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 529: 311
- [26] Takeyama M, Liu C. *Materials Science and Engineering A*[J], 1991, 132: 61
- [27] Gao X J, Wang L, Guo N N *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 95: 105
- [28] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [29] Lin C M, Juan C C, Chang C H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 624: 100
- [30] Stepanov N, Yurchenko N Y, Skibin D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 652: 266

Effects of Hf Content on Microstructure and Mechanical Properties of NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl Refractory High-Entropy Alloy

Zeng Qihao, Zhang Song, Xu Yonggang, Zhang Ruwei, Guo Yu, Zhang Zhuolin

(Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: Five refractory high-entropy alloys with nominal composition of NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$, molar ratio) were prepared by vacuum non-consumable arc smelting. The effects of Hf addition on the microstructure and mechanical properties of the alloys were studied. The results show that the microstructures of the alloys with and without Hf are composed of two bcc phases (namely bcc1 and bcc2) and Laves phase. In the alloy without adding Hf, the bcc1 phase is mainly rich in Zr, Cr and Al elements, and the bcc2 phase is mainly rich in Nb, Ti and Mo elements. In the Hf-added alloys, the bcc1 phase is mainly rich in Hf, Zr, Cr, Mo and Al elements, and the bcc2 phase is mainly rich in Nb and Ti elements. With the increase of Hf content, the amount of bcc1 phase gradually increases, and the lattice constants of bcc1 and bcc2 phases both increase. In addition, bcc1 has a higher hardness than bcc2, and with the increase of Hf content, the hardness of the two phases and the hardness of the alloy both show a slight increase trend. However, the compressive strength of the alloy gradually decreases at 1200 °C.

Key words: refractory high-entropy alloy; microstructure; mechanical properties; Hf element; Laves phase

Corresponding author: Zhang Song, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China, E-mail: songzhang@home.swjtu.edu.cn