

射频等离子体制备球形 MoNbTaW 难熔高熵合金粉末的研究

赵宇敏^{1,2}, 施 麒^{2*}, 刘斌斌³, 谭 冲², 刘 辛², 周 舸¹, 丁忠耀⁴, 秦 奉^{1,2}

(1. 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870; 2. 广东省科学院新材料研究所, 国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心, 广东省金属强韧化技术与应用重点实验室, 广东 广州 510650; 3. 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083; 4. 稀美资源 (广东) 有限公司, 广东 清远 513055)

摘 要:以喷雾造粒制备的 MoNbTaW 粉末为原料, 通过射频等离子体制备球形 MoNbTaW 难熔高熵合金粉末, 研究了球化功率、载气流量、鞘气成分对粉末球化率的影响。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、激光粒度分析仪、霍尔流速计和纳米压痕测试系统分别对球化处理前后的粉末形貌、物相、粒度、流动性和显微硬度进行了测试和分析。结果表明: 球磨后粉末未发生合金化, 球化后粉末完全转变为体心立方相; 等离子体功率由 32 kW 增大到 40 kW, 球化率提高, 接近 100%; 载气流量由 1 L/min 增加到 4 L/min, 球化粉末表面纳米颗粒减少, 更加光滑, 球化率接近 100%, 而继续增加到 7 L/min, 粉末出现未熔颗粒; 在鞘气中添加氢气有助于提高球化率。球化处理后, 粉末粒度分布变窄, 振实密度由 2.00 g/cm³ 提高到 8.33 g/cm³, 松装密度从 1.43 g/cm³ 提升到 7.24 g/cm³, 霍尔流速 (50 g 计) 由 50.8 s 提升至 8.5 s, 显微硬度达到 8.57 GPa。

关键词: MoNbTaW 难熔高熵合金; 球磨; 喷雾造粒; 射频等离子体; 球化率

中图分类号: TF12, TG132.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0159-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.022

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of spherical MoNbTaW refractory high entropy alloy powder by RF plasma

ZHAO Yumin^{1,2}, SHI Qi^{2*}, LIU Binbin³, TAN Chong², LIU Xin², ZHOU Ge¹,
DING Zhongyao⁴, QIN Feng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China; 2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, National Engineering Research Center of Titanium and Rare Metal Powder Metallurgy, Guangdong Key Laboratory of Metal Strengthening and Toughening Technology and Application, Guangzhou 510650, Guangdong, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 4. Ximei Resources (Guangdong) Co., Ltd., Qingyuan 513055, Guangdong, China)

Abstract: MoNbTaW powder prepared by spray granulation was used as raw material to prepare spherical refractory high entropy MoNbTaW alloy powder by RF plasma spheroidization. The effects of

收稿日期: 2024-01-30

基金项目:新金属材料国家重点实验室开放基金资助项目 (2022-Z16); 广东省国际科技合作 (2022A0505050025, 2023A0505050122); 广州市重点研发计划 (202206040001); 清远市科技计划项目 (2021DZX028); 广东省科学院打造综合产业技术创新中心行动资金项目 (2022GDASZH-2022010107)。

作者简介:赵宇敏, 1998 年出生, 男, 汉族, 山溪长冶人, 硕士研究生, 从事金属粉体制备及增材制造研究, E-mail: 1252955839@qq.com; * 通讯作者: 施麒, 1987 年出生, 男, 汉族, 浙江绍兴人, 博士, 高级工程师, 主要从事金属粉体制备及增材制造研究, E-mail: shiqi@gdinm.com。

spheroidizing power, carrier gas flow and sheath gas composition on the spheroidization rate of powder were studied. The morphology, phase, particle size, fluidity and microhardness of the powder before and after spheroidization were measured and analyzed by scanning electron microscope, X-ray diffractometer, laser particle size analyzer, Hall velocity meter and nanoindentation test system. The results show that the powder is not alloyed after ball milling, and the powder is completely transformed into body-centered cubic phase after spheroidization. When the plasma power was increased from 32 kW to 40 kW, the nodulization rate increased and the nodulization rate was close to 100%. When the carrier gas flow rate was increased from 1 L/min to 4 L/min, the surface nanoparticles of the nodulization powder decreased and became smoother, and the nodulization rate was close to 100%. After the carrier gas flow rate was further increase to 7 L/min, the powder appeared unmelted particles. Adding hydrogen in the sheath gas was helpful to improve the spheroidization rate. After spheroidization, the particle size distribution narrowed. As a result, the vibration density was increased from 2.00 g/cm³ to 8.33 g/cm³, the loose density increased from 1.43 g/cm³ to 7.24 g/cm³, and the Hall flow rate increased from 50.8 s/50 g to 8.5 s/50 g. The resulted microhardness reached up to 8.57 GPa.

Key words: MoNbTaW refractory high entropy alloy, ball milling, spray granulation, radio-frequency plasma, spheroidization rate

0 引言

2010年,美国的SENKOV等^[1]利用真空电弧熔炼技术首次实现MoNbTaW和MoNbTaWV两种体心立方晶体结构(Body center cubic, BCC)难熔高熵合金的制备。由于具有优异的高温强度和高温抗氧化性能,难熔高熵合金有望在航空发动机热端部件等高温服役环境替代传统高温合金材料。目前,难熔高熵合金制备主要有熔炼^[2]、粉末冶金^[3]和增材制造^[4]等技术路径,其中,熔炼法不仅容易存在成分偏析、组织粗大等问题,而且通常需要多次重熔,成本较高。粉末冶金法能够在材料熔点以下实现材料成形,避免了偏析等凝固缺陷。而近年来快速发展的粉末床熔融等增材制造技术通过高能束对金属粉末快速熔凝,所制备的合金晶粒细小、成分均匀,且制备过程不需要模具,可以实现复杂零部件近净成形。需要指出的是,粉末冶金和增材制造均需以高品质粉体为原料。

射频等离子球化法(Radio-frequency Plasma Spheroidization, RFPS)利用射频电磁场的感应作用产生等离子体,将形状不规则的粉末颗粒快速熔融,并在表面张力作用下缩聚成球,冷凝形成球形粉末^[5]。射频等离子体具有高热($\geq 8\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$)、高焓、气氛可控、无电极污染的特点,尤其适用于制备高熔点金属球形粉末。

目前射频等离子体球化制备难熔高熵合金粉体的原料通常采用喷雾造粒^[6]或熔炼-破碎^[7]的方法获得。XIA等^[7]通过熔炼、氢化、破碎、射频等离子体球化的工艺制备了球化率95.3%,霍尔流速(50 g

计)为15.09 s,平均粒径为37.5 μm ,松装密度为7.42 g/cm³,氧含量为0.167 7%,纳米硬度为7.99 GPa的WTaMoNbZr合金粉末。所制备的粉末性能虽达到3D打印原料要求,但制备过程仍涉及熔炼,步骤繁琐,时间成本较大,不利于大规模生产。然而喷雾造粒技术造粒速度快的特点可以大幅提升生产效率。

笔者以喷雾造粒后的MoNbTaW粉末为原料,通过射频等离子体制备球形MoNbTaW难熔高熵合金粉末,研究了球化处理对粉末特性及功率、载气流量、鞘气成分对粉末球化率行为的影响。

1 试验

1.1 试验原料

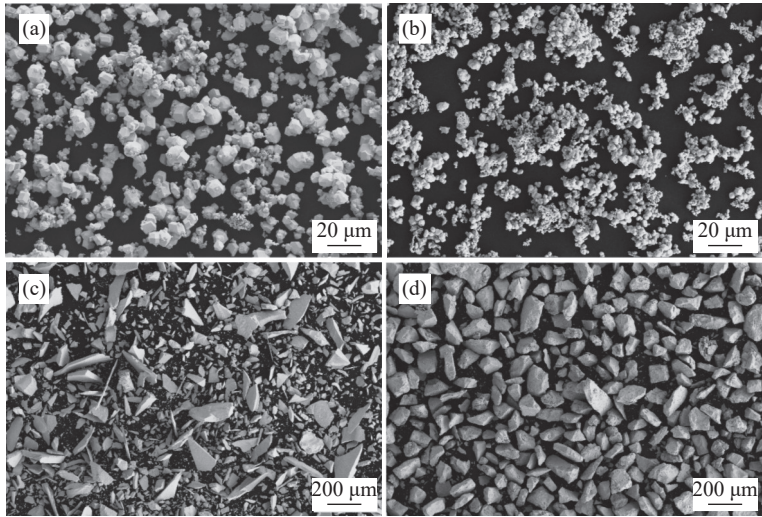
试验所用原料为W、Mo、TaH、NbH四种粉末,纯度均高于99.9%。粉末形貌如图1所示。由图1可见,W粉和Mo粉均为多面体结晶态,由细小颗粒团聚而成,TaH和NbH粉末为不规则破碎颗粒。四种粉末粒径分布如图2所示, D_{50} 分别为21.1、16.8、88.9、123 μm 。

1.2 试验过程

由于四种粉末粒径差距较大,首先采用机械球磨对粉末进行破碎混合。以等摩尔比的W、Mo、TaH、NbH四种粉末为原料,使用聚四氟乙烯的球磨罐和玛瑙磨球,球磨前对球磨罐进行抽真空、充氩气洗气三次,以保证球磨干磨过程处于惰性气体保护环境。所用球磨机为XGB12行星式球磨机,为了能够在较短时间内把粉末磨到尽可能均匀、细

小, 球磨转速设置为设备最大值 400 r/min, 球料比 5: 1, 干磨时间分别为 2、4、8、12 h。干磨结束后, 加入质量分数为 1% 聚乙烯醇(PVA)和去离子水的粘结剂进行湿磨, 粉料固含量为 40%。湿磨参数为: 转速 300 r/min、球料比 4:1、球磨时间 2.5 h。浆料混合完成后通过蠕动泵把浆料泵入 HF-5L 离心喷雾干燥机进行喷雾造粒, 喷雾造粒参数为: 进风温

度 200 ℃, 出风温度 120 ℃, 蠕动泵进料速率 500 mL/h, 雾化器频率 300 Hz。把喷雾干燥获得的造粒粉末再送入 Tekna GN40 射频等离子体球化制粉系统制备球形 WNbMoTa 难熔高熵合金粉末, 改变等离子体功率、载气流量、鞘气成分, 以研究球化参数对粉末性能的影响。具体工艺参数见表 1。



(a)W; (b)Mo; (c)TaH; (d)NbH

图 1 原料粉末 SEM 形貌
Fig. 1 SEM images of raw powders

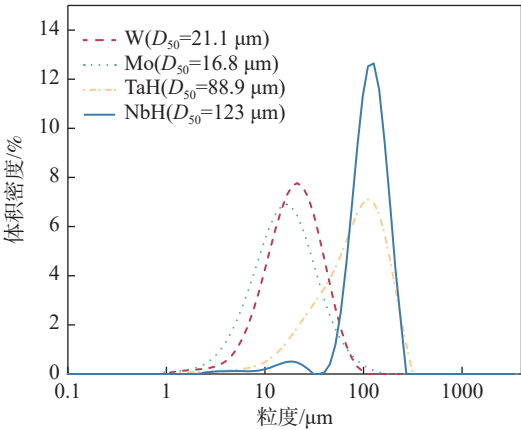


图 2 原料粉末的粒径分布
Fig. 2 Particle size distribution of raw powders

1.3 性能测试

采用装有 Oxford Symmetry S2 EBSD 检测器的蔡司 Gemini 300 扫描电子显微镜观察粉末表面形貌、进行电子背散射衍射分析。使用 Rigaku D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪对粉末的物相进行分析。利用 BT-100/300 型粉体密度测量仪、BT-200 型霍尔流速计、马尔文 Mastersizer3000 测量型激光粒度分析仪分别测定粉末的振实密度、松装密度、

流动性能及其粒度分布。采用 Anton Paar NHT3 型号的纳米压痕测试系统检测粉末的显微硬度。

表 1 射频等离子体球化 MoNbTaW 难熔高熵合金工艺参数

Table 1 Process parameters of radio-frequency plasma spheroidization for MoNbTaW refractory high entropy alloy					
序号	功率/kW	送粉速率/(g·min ⁻¹)	载气流量/(L·min ⁻¹)	鞘气成分	鞘气流量/(L·min ⁻¹)
1	32	10	4	Ar	75
2	32	10	4	Ar/H ₂	75/5
3	32	10	4	Ar/He	75/5
4	40	10	4	Ar/H ₂	75/5
5	40	10	1	Ar/H ₂	75/5
6	40	10	7	Ar/H ₂	75/5

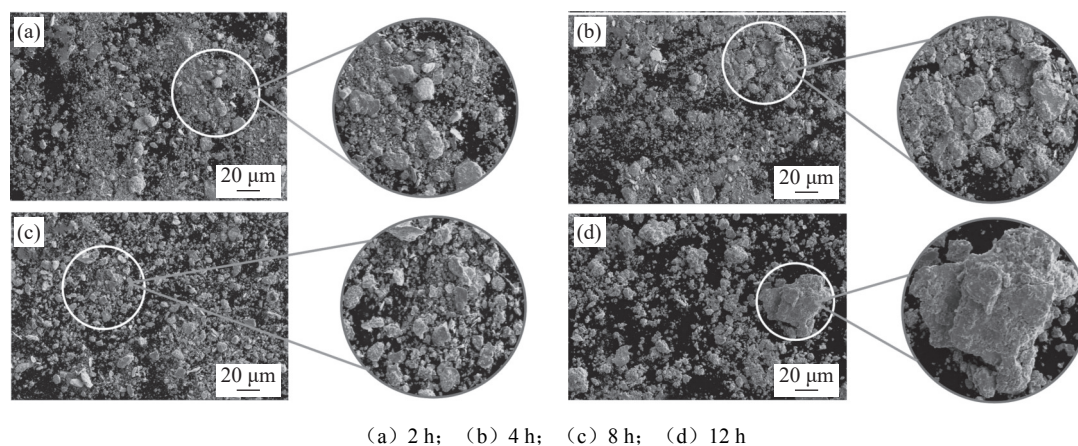
2 结果与讨论

2.1 MoNbTaW 难熔高熵合金前驱体粉末制备

图 3 和表 2 分别为不同球磨时间下粉末的微观形貌和 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 粒径值。球磨 2 h 时, 粉末形貌

与原料相比,已发生明显变化。具有较大脆性的 TaH 和 NbH 粉末的凸出棱角基本已被磨去,与较细的 W 粉和 Mo 粉混合, TaH 和 NbH 粉末变为椭球状颗粒,粉末显著细化, D_{50} 为 $5.44\ \mu\text{m}$ 。继续球磨至 4 h,粉末发生塑性变形,椭球形颗粒被磨球不断

撞击、挤压,最终被砸成片状颗粒,粉末 D_{50} 减小为 $4.58\ \mu\text{m}$ 。球磨 8 h 后,更多椭球形颗粒被砸成片状颗粒,粉末 D_{50} 继续减小为 $2.75\ \mu\text{m}$ 。球磨至 12 h 后,粉末发生冷焊,片状粉末焊接在一起^[8],变为块状颗粒,粉末 D_{50} 略有增大,为 $2.88\ \mu\text{m}$ 。



(a) 2 h; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 12 h

图 3 球磨干磨不同时间下粉末 SEM 形貌
Fig. 3 SEM morphology of powder under different ball dry grinding time

表 2 球磨干磨不同时间喷雾造粒粉末的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 数值和 C、O 含量

Table 2 D_{10} , D_{50} and D_{90} values and carbon and oxygen content of spray granulation powder with dry ball milling for 2, 4, 8, 12 h

球磨时间/h	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{O})/\%$
2	1.98	5.44	14.3	0.22	0.28
4	1.69	4.58	12.7	0.35	0.31
8	1.15	2.75	8.70	0.44	0.42
12	1.12	2.88	14.6	0.57	0.52
造粒	15.8	34.7	66.1		

对球磨干磨不同时间的粉末的 C、O 含量进行了测试,结果如表 2 所示。可以发现粉末 C、O 含量均随球磨时间增加而增加。其中, C 主要来自球磨罐的聚四氟乙烯内衬, O 来源于球磨过程粉末越来越细,比表面积增大,表面会吸附球磨罐中洗气后残余的 O。为了下一步造粒粉末元素分布均匀,保证较低的 C、O 含量,综合粉末形貌、粒径分布和 C、O 含量,最后选择球磨 8 h 的粉末进行喷雾造粒。

图 4 为喷雾造粒获得的粉末形貌。由图 4(a)可见,大部分颗粒饱满呈近球形,但也存在部分蘑菇状颗粒和碎粉(如箭头所示)。浆料泵入造粒设备在离心雾化器作用下形成小液滴,液滴在下落过程中表面水分最先吸热蒸发,造成液滴表面出现温度梯度,导致内部 PVA 颗粒向液滴表面迁移,在重力作用下液滴变形形成蘑菇状颗粒,破碎粉是由于 PVA

在向表面扩散的速度没有表面干燥速度快,致使内部水分蒸发压强增大,内部压强大于表面强度时,颗粒破碎^[9-10]。图 4(b)中可以清晰地看到造粒粉末表面粗糙,有许多孔隙,粉末是由细小颗粒和片状颗粒粘结而成,而这也正是造粒后粉末粒径增大,粒径分布变窄的原因。如表 2 所示,造粒粉末 D_{50} 为 $34.7\ \mu\text{m}$ 。对造粒粉末进行了 EDS 面扫,结果表明 W、Mo、Ta、Nb 四种元素分布较均匀,与目标成分相近,保持近等原子比。

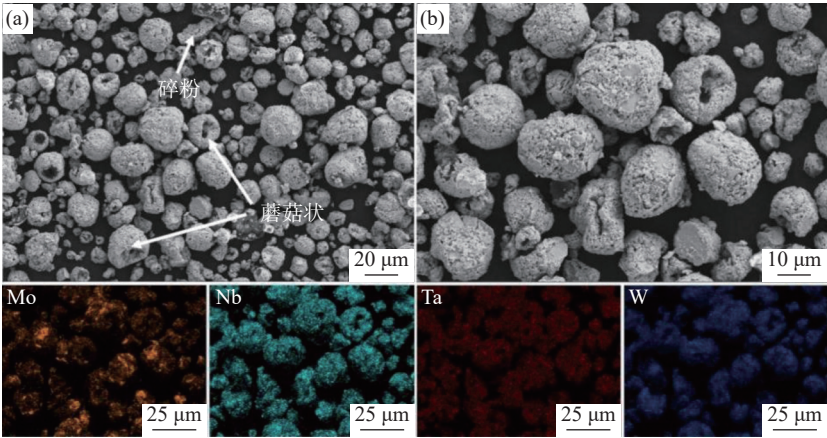
2.2 球化参数对球化粉末效果的影响

2.2.1 球化功率对球化粉末的影响

选取表 1 中第 2 组和第 4 组样品研究等离子体功率对球化粉末的影响。射频等离子体功率在球化过程中直接影响体炬中的温度梯度和等离子体的热能^[11]。在较高的功率下,更多的粉末吸收到足够

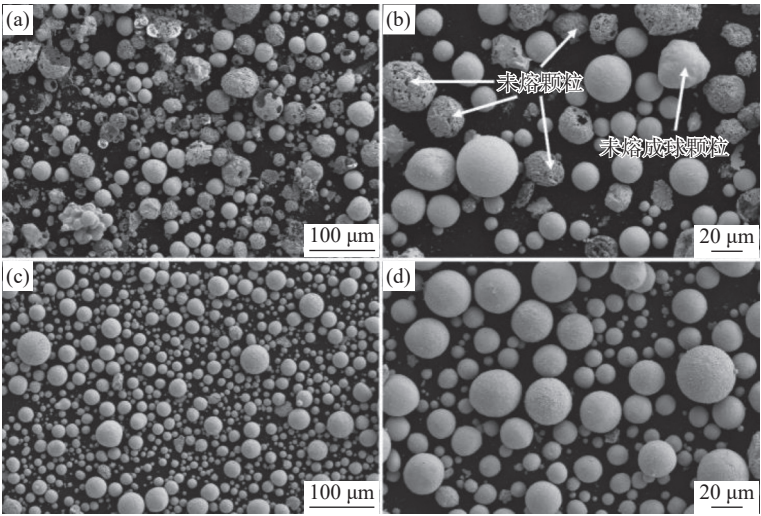
的热量并且能够完全熔化。图 5 为不同球化功率下 MoNbTaW 造粒粉末的形貌。可以清晰地观察到粉末球化率随着等离子体功率增大而明显提升, 40 kW 下粉末球化率接近 100%。而在较低功率 (32 kW) 下, 粉末中存在较多的未熔颗粒以及未完

全球化的颗粒。由此可推断, 由于造粒粉末是通过喷雾造粒把更细的颗粒团聚在一起形成的近球形颗粒, 单颗造粒粉末较高的孔隙率使得比表面积较大, 32 kW 的球化功率不能满足所有粉末完全熔融所需要的能量。



元素	y/%	
	目标	实际
Nb	25	26.80
Mo	25	23.76
Ta	25	24.88
W	25	24.56

图 4 喷雾干燥粉末 SEM 形貌(a)低倍,(b)高倍和 EDS 面分布
Fig. 4 SEM images of spray-dried powder (a) low magnification; (b) high magnification



(a)(b) 32 kW; (c)(d) 40 kW

图 5 不同等离子体功率制备的粉末 SEM 形貌(低倍图和高倍图)
Fig. 5 SEM photos of powders prepared by different plasma powers

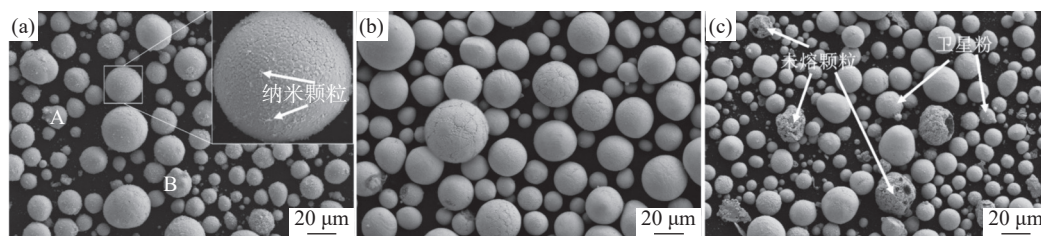
2.2.2 载气流量对球化粉末的影响

图 6 为不同载气流量下制备的 MoNbTaW 难熔高熵合金粉末的形貌。在球化功率、鞘气成分不变的条件下, 选择 1、4、7 L/min 三种不同载气流量对 MoNbTaW 造粒粉末的球化效果进行探究。载气流量为 1 L/min 时, 可以观察到球形粉末表面存在纳米颗粒, 除此之外还存在一些大颗粒与小颗粒粘附在一起形成的不规则粉末, 如图 6(a) 颗粒 A 与颗粒 B 所示。当载气流量升高到 4 L/min 时, 球形

粉末表面纳米颗粒减少, 球化率接近 100%, 但部分颗粒表面出现明显“橘皮”纹。当载气流量升高至 7 L/min 时, 未熔颗粒、卫星粉等缺陷粉末增多, 球化效果变差。试验表明, 适中的载气流量对造粒粉末的球化效果十分重要。载气流量较小时, 造粒粉末以较小的初速度进入体炬中, 有足够的时间吸收能量并完全融化。此时, 小颗粒与大颗粒发生碰撞吸附在一起的概率增大, 细小的颗粒容易粘附在大颗粒表面。载气流量增大到合适数值时, 恰当的初

速度使得粉末在体炬中拥有很好的分散效果,制备的粉末球形度高,表面光滑。载气流量继续增大,粉末初速度增大,在体炬中停留时间减短,而且等离子体炬的放电范围与陶瓷管范围之间会存在不导电区

域^[12],存在没有经过或者没有吸收足够热量就已经离开等离子体炬高温区的未熔颗粒。另外,较大的初速度增加了粉末之间的碰撞,形成了卫星粉等缺陷粉末。



(a) 1 L/min; (b) 4 L/min; (c) 7 L/min

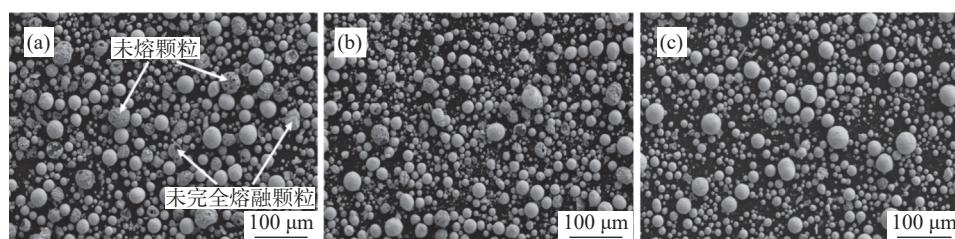
图 6 不同载气流量制备的粉末 SEM 形貌

Fig. 6 SEM photos of powders prepared with different carrier gas flow rates

2.2.3 鞘气成分对球化粉末的影响

试验分别选取纯氩气(Ar)、氩/氦混合气(Ar/He)和氩/氢混合气(Ar/H₂)作为鞘气,球化效果如图 7 所示。由图 7 可知,当使用纯氩气为鞘气时,存在大

量未熔颗粒和些许未完全熔化的颗粒,球化率较低。在鞘气中添加氦气,可有效提高粉末球化率,但仍存在少量未熔颗粒。而使用氩/氢混合气为鞘气时,球化率近乎 100%。



(a) Ar; (b) Ar/He; (c) Ar/H₂

图 7 不同鞘气成分制备的粉末 SEM 形貌

Fig. 7 SEM photos of powders prepared with different sheath gas components

由于氩气(Ar)、氢气(H₂)和氦气(He)热物性不同,作为鞘气产生等离子体传给粉末的能量也不相同。气体的热物性可以用热传导势来衡量,热传导势公式如式(1)^[12]所示。

$$S = \int_{T_0}^T k dT \quad (1)$$

式中, k 为热导率(W/m·K); T_0 为室温,300 K; T 为粉末颗粒与等离子体传递的温度,K。

等离子体传给粉末的能量可以表示为:

$$Q_0 = 4\pi r^2 \frac{dS}{dr} \quad (2)$$

式中, S 为热传导势; r 为粉末平均粒径,μm。

氢气的热传导势要高于氦气的热传导势,并且两者比氩气的热传导势高出许多^[13],根据式(1)(2)可知,在氩气中添加热传导势更高的氢气和氦气会提升单位时间内传输给粉末的能量,相同时间内相

同质量的粉末获得更充分的能量得以完全球化,球化率得到提升。

2.3 球化粉末特性分析

2.3.1 球化粉末物化性能分析

通过观察试验各组别粉末球化效果,发现当等离子体功率 40 kW、送粉速率 10 g/min、载气流量 4 L/min、鞘气气氛 Ar/H₂(流量 75/5 L/min)时球化效果最佳,对该组球化粉末特性进行了分析。

首先对该球化工艺下制备的球形粉末的粒径分布进行了分析。球化粉末 $D_{10}=10.4 \mu\text{m}$, $D_{50}=21.8 \mu\text{m}$, $D_{90}=51.3 \mu\text{m}$,相较于造粒粉末($D_{10}=15.8 \mu\text{m}$, $D_{50}=34.7 \mu\text{m}$, $D_{90}=66.1 \mu\text{m}$),球化后粉末的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 均有明显减小,且粒度分布变窄。这是由于球化过程粘结剂在高温下挥发,粉末内部出现间隙,同时,粉末吸收能量熔融,并且下落时粉末受表面张力作

用团聚成球形粉末。

图 8 为射频等离子球化前后粉末的 XRD 谱。由图 8 可知, 原料粉末经球磨后并未合金化。造粒粉与球磨粉一样也只存在各单质元素粉末的衍射峰, 证明造粒粉末只是四种原料粉末在粘结剂的作用下团聚形成的, 并没有发生相变产生新相。造粒粉末经球化后完全转变为体心立方相(BCC)。此外, 观察到球化后的衍射峰向左发生偏移, 这是因为 Mo、Nb、Ta 固溶进 W 的晶格, 而 W 的原子半径要小于 Mo、Nb、Ta 的原子半径, 固溶后发生了晶格畸变, W 的晶格常数变大。通过 XRD 衍射图谱数据计算晶格常数为 0.321 1 nm, 大于 W 的晶格常数 0.316 5 nm。计算得到球化后 BCC 固溶体晶粒尺寸为 18.2 nm。

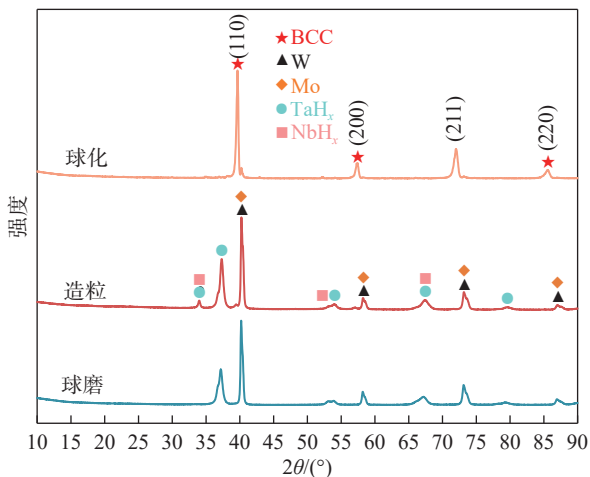


图 8 球化前后粉末 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of powder before and after spheroidization

表 3 为四种原料粉末、球磨干磨 8 h、造粒粉末和球化粉末的 C、O 含量。球磨 8 h 后粉末 C 含量增加来源于球磨罐聚四氟乙烯内衬, O 含量增加来源于球磨罐洗气后残余 O。造粒后 C、O 含量急剧增加, 这主要是由于添加粘结剂 PVA 导致。球化后 C、O 含量明显下降, 然而球化后 O 含量要比球磨干磨 8 h 高 0.1 个百分点, 这说明球化后 PVA 并没有分解完全, 仍有残余。球化后 C 含量比球磨干磨 8 h 后粉末 C 含量低, 原因是球磨过程中引入的聚四氟乙烯在球化过程高温下分解挥发。

测试结果表明: 经射频等离子球化后粉末的流动性有显著提升, 霍尔流速(50 g 计)由 50.8 s 提升至 8.5 s, 造粒粉末虽为近球形颗粒, 表面却粗糙、凹凸不平, 颗粒之间容易互相咬合产生架桥现象, 导致

粉末流动性较差。球化后的粉末表面光滑, 架桥现象消失, 流动性得到改善。此外, 松装密度和振实密度也得到了提升, 松装密度从 1.43 g/cm³ 提升到 7.24 g/cm³, 振实密度由 2.00 g/cm³ 提高到 8.33 g/cm³, 这是因为球化后粉末具有较高球形度, 粉末之间接触面减小, 粉末堆积的间隙减小, 松装密度和振实密度得到提升。

表 3 造粒粉末、球化粉末 C、O 含量
Table 3 Carbon and oxygen contents of granulated powder and spheroidized powder %

粉末种类	C含量	O含量
W	0.003 6	0.016
Mo	0.003 1	0.081
TaH	0.004	0.038
NbH	0.016	0.008 4
球磨干磨 8 h 后	0.44	0.42
造粒后	2.96	>1.50
球化后	0.058	0.55

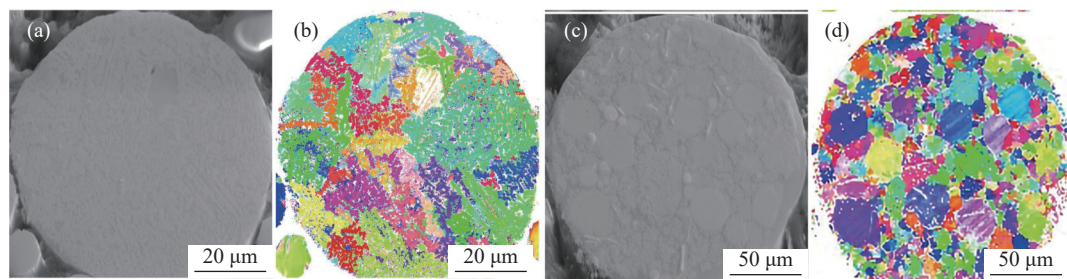
2.3.2 球化粉末微观组织

图 9 为两颗不同尺寸大小球化粉末的横截面 SEM 形貌和电子背散射衍射(EBSD)图, 一颗直径尺寸约为 80 μm, 可以观察到该颗粒主要形成了枝状晶。另一颗直径尺寸约为 130 μm, 该颗粒的微观结构为等轴晶。对于两种尺寸大小不同的颗粒的微观组织结构形成机制是不同的。较小颗粒离开体炬高温区域后, 颗粒表面温度急速降低, 内部仍然处于较高温度, 形成较大的温度梯度, 由于直径尺寸较小, 中心液相没有充分时间产生过冷, 表面开始形核生长, 并且快速向内部延伸形成枝状晶。较大尺寸颗粒熔融结束后表面液相先与周围环境进行热交换, 因此表面液相产生较大过冷度, 在表面附近生成细小等轴晶, 由于颗粒尺寸较大, 粉末内部中心液相有充分时间达到过冷, 向四周散热, 内部晶核沿各个方向自由生长, 而且由于晶核数量有限, 形成了较粗的等轴晶。

在球化过程中一些颗粒在体炬内停留时间较短, 离开后又迅速凝固, 未能实现完全合金化。如图 10 所示, 粉末表面存在未合金化颗粒。对粉末 1、2、3 处进行 EDS 分析, 1 处 W 含量 100%; 2 处 W 含量 87.65%、Nb 含量 2.25%、Ta 含量 10.10%; 3 处 Mo 含量最高为 32.84 %, Nb、Ta 含量次之, W 含

量最少为 9.64%。这说明在合金化过程中 Mo、Nb、Ta 三种元素向 W 中扩散固溶,这与 XRD 结果也相对应。同样的规律在机械合金化过程中也存在,元

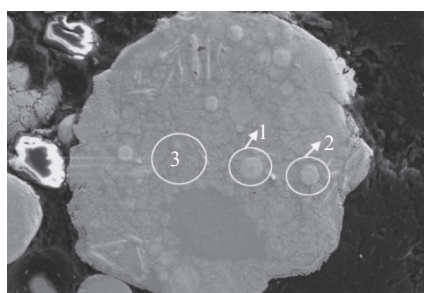
素熔点越低,原子间结合强度越弱,自扩散系数越大,越容易向熔点高的元素扩散固溶^[14]。



(a)(b)直径 80 μm 粉末; (c)(d)直径 130 μm 粉末

图 9 不同尺寸球化粉末的横截面 SEM 形貌和电子背散射衍射谱

Fig. 9 SEM and EBSD of cross-section of spheroidized powder with different sizes



元素	y/%		
	位置1	位置2	位置3
Nb	0.00	2.25	31.34
Mo	0.00	0.00	32.84
Ta	0.00	10.10	26.18
W	100.00	87.65	9.64

图 10 未完全合金化球化粉末 SEM 形貌及 EDS 分析结果

Fig. 10 SEM image and EDS analysis results of incomplete alloyed spheroidized powder

造粒粉末经过射频等离子球化合金化的过程如图 11 所示,造粒粉末是由 W、Mo、NbH、TaH 四种不规则粉末在粘结剂作用下团聚而成的近球形颗粒,经过射频等离子体炬高温区域四种元素熔化,离开后迅速凝固。凝固开始阶段较低熔点的 Mo、Nb、

Ta 开始扩散,这一阶段三种元素并未扩散进入 W 中,随短暂时间的推移,Mo、Nb、Ta 扩散固溶进 W 中,最终 Mo、Nb、Ta 三种元素全部扩散进 W 中,形成 BCC 固溶体,实现完全合金化,形成 MoNb-TaW 难熔高熵合金粉末。

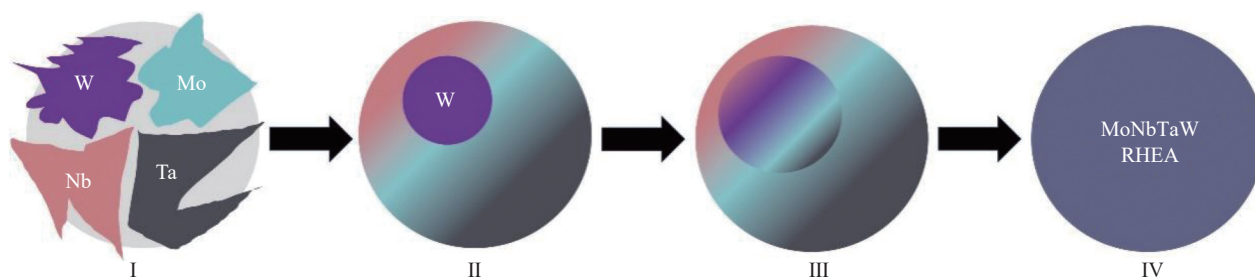


图 11 造粒粉末经射频等离子球化合金化的示意

Fig. 11 Schematic diagram of granulated powder alloyed by RF plasma spheroidization

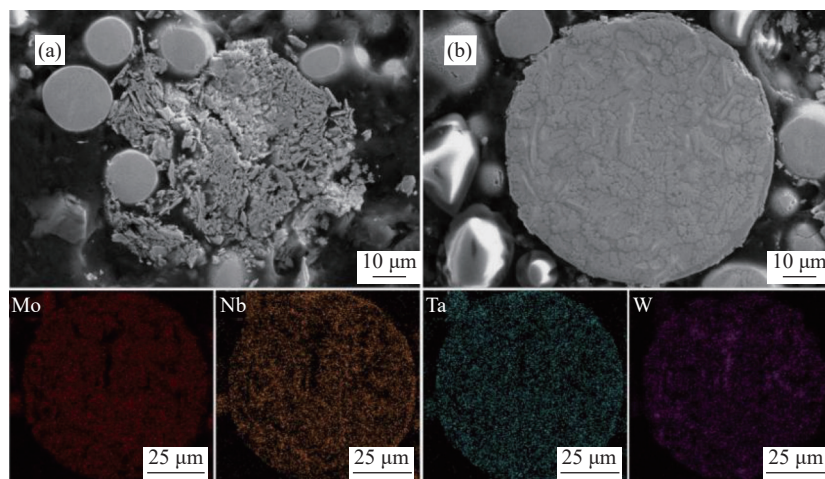
图 12(a)是造粒粉末和完全合金化球化粉末的横截面 SEM 形貌,可以清晰地观察到造粒粉末内部稀疏多间隙,而完全合金化球化粉末内部致密无孔洞,如图 12(b)所示。这也证实了球化后粉末粒

径分布变窄是由于造粒粉末收缩冷凝成球形粉末造成的。对这颗粉末横截面进行 EDS 元素面扫描,可以看出各元素在单个颗粒上分布较均匀,无明显成分偏析。EDS 分析结果表明,各元素基本保持等原

子比,球化后粉末各元素含量仍基本能够与目标成分保持一致。

图13是对单颗球化粉末进行三次纳米压痕测试的加载—卸载曲线,以此对球化粉末的力学性能进行表征。图中附有试验1卸载后的压痕照片,在粉末中心处可以看到一个极小的三角形压痕。显微硬度采用 Oliver-Pharr 法计算^[15]。对三次测试结果

取平均值,得到显微硬度值为 $8\,570\text{ MPa} \pm 119\text{ MPa}$ 。纳米压痕法测得显微硬度比维氏法测得显微硬度高 $10\% \sim 30\%$ ^[16],取上限 30% 粉末显微硬度为 6 GPa ,而这一值也远大于熔炼制备的 MoNbTaW 难熔高熵合金^[2] ($4\,455\text{ MPa} \pm 185\text{ MPa}$)。根据霍尔佩奇公式,这归因于球化后粉末具有更细的晶粒尺寸,为 18.2 nm (熔炼: $200\text{ }\mu\text{m}$),即细晶强化。



元素	y/%	
	目标	实际
Nb	25	24.80
Mo	25	22.39
Ta	25	24.34
W	25	28.79

图12 造粒粉末(a)和球化粉末(b)横截面 SEM 形貌以及球化粉末横截面 EDS 面分布

Fig. 12 SEM and EDS of cross section of granulated powder (a) and spheroidized powder (b)

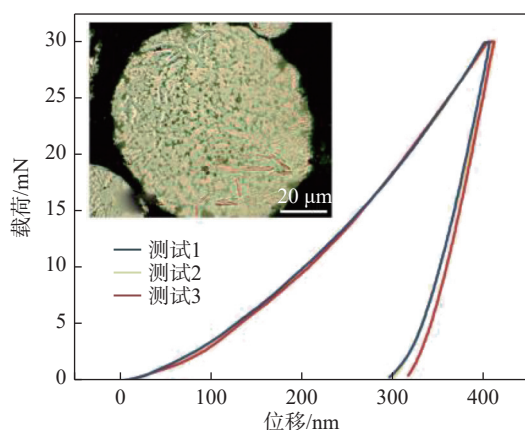


图13 合金粉末加载-卸载纳米压痕曲线和压痕照片

Fig. 13 Nano-indentation curve and indentation photo of loading and unloading of alloy powder

3 结论

1) 球磨参数为转速 400 r/min 、球料比 $5:1$ 、球磨时间 8 h , 并按照 40% 固含量、 1% 聚乙烯醇配制浆料可以成功制备出近球形造粒粉做为射频等离子球化的前驱体粉末。

2) 通过控制鞘气成分、球化功率、载气流量中的单一变量研究了这三个参数对球化效果的影响,

最终结果表明球化功率 40 kW 、载气流量 4 L/min 、鞘气成分为 Ar/H_2 (流量 $75/5\text{ L/min}$) 时球化效果最佳。

3) 对最佳球化参数下制备的粉末和造粒粉末特性进行对比分析。球磨和造粒粉末未发生合金化, 经射频等离子球化后粉末合金化形成 BCC 固溶体结构的难熔高熵合金粉末。球化后粒径分布变窄, 振实密度由 2.00 g/cm^3 提高到 8.33 g/cm^3 , 松装密度从 1.43 g/cm^3 提升到 7.24 g/cm^3 , 霍尔流速 (50 g 计) 由 50.8 s 提升至 8.5 s 。球化后不同尺寸粉末会形成不同的微观组织结构。球化后完全合金化的粉末内部致密无孔洞, 元素分布均匀无偏析。球化粉末具有较高的显微硬度, 达到 $8\,570\text{ MPa} \pm 119\text{ MPa}$ 。

4) 下步工作计划选用球化后粉末进行选区激光熔化成形来验证粉体性能, 并且重点探索激光功率和扫描速率对材料成形质量的影响, 探索最佳打印参数, 为难熔高熵合金材料增材制造及其应用推广提供有益参考。此外, 应该加大研发力度, 优化难熔高熵合金粉末的制备工艺参数, 确保能够在生产中保质保量, 建立严格的质量控制体系, 确保粉末的一致性和可靠性, 满足高端应用领域的严格要求。

参考文献

- [1] SENKOV O N, MIRACLE D B, CHAPUT K J, *et al.* Development and exploration of refractory high entropy alloys-A review[J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(19): 3092-3128.
- [2] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, *et al.* Refractory high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [3] QIAO Y T. Study on process and properties of refractory high entropy alloy prepared by powder metallurgy[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2020.
(乔娅婷. 粉末冶金法制备难熔高熵合金的工艺及性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2020.)
- [4] GU P, QI T, CHEN L, *et al.* Manufacturing and analysis of VNbMoTaW refractory high-entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2022, 105: 105834.
- [5] SHI Q, ZHANG Y, TAN C, *et al.* Preparation of Ni-Ti composite powder using radio frequency plasma spheroidization and its laser powder bed fusion densification[J]. *Intermetallics*, 2021, 136: 107273.
- [6] XIA M, CHEN Y, WANG R, *et al.* Fabrication of spherical MoNbTaWZr refractory high-entropy powders by spray granulation combined with plasma spheroidization[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 931: 167542.
- [7] XIA M, CHEN Y, CHEN K, *et al.* Synthesis of WTaMoNbZr refractory high-entropy alloy powder by plasma spheroidization process for additive manufacturing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 917: 165501.
- [8] QI P B, LIANG X B, TONG Y G, *et al.* Effect of milling time on mechanical alloying of NbMoTaW high entropy alloy powder[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(8): 2623-2629.
(漆陪部, 梁秀兵, 仝永刚, 等. 球磨时间对机械合金化制备 NbMoTaW 高熵合金粉末的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(8): 2623-2629.)
- [9] AVCIOGLU C, OZKAL B. Study on the granulation behavior of TiO₂-PVA composite powders prepared via spray drying technique[J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2019, 56(5): 443-452.
- [10] GRIGORIEV S N, SOE T N, MALAKHINSKY A, *et al.* Granulation of silicon nitride powders by spray drying: A review[J]. *Materials*, 2022, 15(14): 4999.
- [11] ZHAO C, MA C Y, WEN Z C, *et al.* Spheroidization of TC4 (Ti6Al4V) alloy powders by radio frequency plasma processing[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019(2): 94-99.
- [12] YIN Y, ZHAO C, PAN C L, *et al.* Effect of gas flow on radio-frequency plasma spheroidized GH4169 alloy powder[J]. *Journal of Welding Technology*, 2019, 40(11): 100-105,165.
(尹燕, 赵超, 潘存良, 等. 气体流量对射频等离子体球化 GH4169 合金粉末的影响[J]. *焊接学报*, 2019, 40(11): 100-105,165.)
- [13] COLOMBO V, GHEDINI E, MENTRELLI A, *et al.* Three - dimensional modeling of thermal plasmas (RF and transferred arc) for the design of sources and industrial processes[M]//Advanced Plasma Technology. Wiley, 2007: 75-97.
- [14] CHEN Y L, HU Y H, HSIEH C A, *et al.* Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1-2): 768-775.
- [15] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [16] QIAN L, LI M, ZHOU Z, *et al.* Comparison of nano-indentation hardness to microhardness[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 195(2-3): 264-271.

编辑 杨冬梅