

机械合金化-射频等离子体球化制备 WMoTaNbV 难熔高熵合金球形粉末

王繁强^{1,2}, 施 麒², 刘 辛², 刘斌斌³, 谭 冲², 谢煥文², 申正焱², 曾美琴¹

(1. 华南理工大学 广东省先进储能材料重点实验室, 广东 广州 510640)

(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)

摘 要: 以单质元素粉末为原料, 采用机械合金化和射频等离子体球化制备 WMoTaNbV 难熔高熵合金球形粉末。重点研究了球磨时间和射频等离子体球化过程对粉末物相、形貌、粒度和杂质含量的影响规律, 并使用 XRD、SEM、TEM、碳硫仪、氧氮氢仪和激光粒度分析仪等对粉末性能进行分析表征。结果表明: 随着球磨时间的延长, 低熔点元素逐渐向高熔点元素固溶。当球磨时间为 14 h 时, 可以形成单一 bcc 相结构的难熔高熵合金粉末, 粒径随球磨时间的延长逐渐细化, 杂质含量随着球磨时间延长而增加。选取球磨 2 h 的粉末进行射频等离子体球化, 球化后的粉末中位粒径 (D_{50}) 为 55.9 μm , 氧碳含量 (质量分数) 分别是 0.054% 和 0.021%, 粉末流动性显著提高至 $8.4 \text{ s} \cdot (50 \text{ g})^{-1}$, 振实密度达到 $8.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

关键词: 机械合金化; 射频等离子体球化; 难熔高熵合金; 球形粉末

中图分类号: TF123.2⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)12-3428-09

高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs) 通常包含 5 种及 5 种以上主要元素, 且各主元以等摩尔比或近等摩尔比组成。该类合金设计理念由中国台湾清华大学的叶均蔚教授及其研究团队于 2004 年首次提出^[1]。与传统合金不同, 高熵合金具有高熵效应、迟滞扩散效应、晶格畸变效应和“鸡尾酒”效应, 表现出优异的力学性能、耐腐蚀性能和热稳定性等特点。难熔高熵合金 (refractory high-entropy alloys, RHEAs) 是基于高熵合金设计理念由美国的 Senkov 教授于 2010 年提出的^[2]。在高熵合金的基础上, 难熔高熵合金是通过等摩尔比或近等摩尔比混合高熔点元素而得到的合金体系。Senkov 教授^[3]首次通过真空熔炼的方式制备出 WMoTaNb 合金和 WMoTaNbV 合金。RHEAs 具有更高的高温强度、高温抗氧化性能及高温相稳定性。近年来, RHEAs 在航空航天、能源、核工业等高温高压应用领域取得了一系列研究成果, 该类合金的高温稳定性、强度和耐腐蚀性使其成为替代传统高温材料 (如镍基合金、钼合金等) 的有力候选材料。

目前 RHEAs 的制备技术主要包括熔铸法^[3]、粉末

冶金法^[4]和增材制造等工艺^[5-6], 而前两类工艺通常无法直接成形复杂结构的零部件。增材制造技术通过逐层添加材料, 可以实现个性化设计和复杂结构成形, 有望成为 RHEAs 成形的前沿技术之一, 为高温和极端环境下的应用提供更多可能性。近年来也有相关文献报道了增材制造成形难熔高熵合金, Kuncce 等^[7]最早采用激光近净成形技术制备 TiZrNbMoV 难熔高熵合金, 研究发现 TiZrNbMoV 合金的相组成取决于成形过程中施加的激光功率大小。Dobbelstein 等^[8]采用元素混合粉通过直接能量沉积技术制备了 MoNbTaW 难熔高熵合金, 由于不同难熔金属的熔点不同, 因此在后续环节需要加上激光重熔步骤, 同时他们也发现形状不规则颗粒的粉末聚焦较差, 使用球形颗粒粉末则可以解决这个问题。Huber 等^[9]使用铺粉式激光熔融技术原位合成 WMoTaNbV 高熵合金, 原料除了 V 粉外其他都是球形颗粒。尽管最后制备的合金相结构为单相 bcc 结构以及致密度高达 99.8%, 但是样品中仍然存在元素偏析的现象。目前避免元素偏析有 2 种方式: 一种是对原位合成的打印件进行重熔, 使得元素充分扩散, 另外一种是在

收稿日期: 2023-12-10

基金项目: 新金属材料国家重点实验室开放基金 (2022-Z16); 广东省国际科技合作项目 (2022A0505050025, 2023A0505050122); 广东省科学院打造综合产业技术创新中心行动资金项目 (2020GDASYL-20200504001, 2022GDASZH-2022010107, 2022GDASZH-2022010109)

作者简介: 王繁强, 男, 2000 年生, 硕士, 华南理工大学广东省先进储能材料重点实验室, 广东 广州 510640, E-mail: 1355104901@qq.com

用预合金的粉末进行打印,这样可以避免元素大尺度偏析。Lee 等^[10]较早研究制备球形 WMoTaNbV 预合金粉末,他通过真空熔炼得到 WMoTaNbV 合金铸锭,然后对铸锭通过加氢-破碎-脱氢处理和等离子体球化工艺,成功制备出化学成分为 20V-20Nb-20Mo-20Ta-20W (at%) 的球形粉末。Gu 等^[11]使用上述方法处理得到的球形 VNbMoTaW 合金粉末进行选区激光熔化成形,制备出块状 VNbMoTaW 高熵合金,其力学性能要优于电弧熔炼法制备的合金块。目前商用增材制造用 RHEAs 球形粉末就是通过这种熔炼-破碎-球化的方式制备的,但由于制备周期长和成本较高,所以商用粉末的价格昂贵,因此有必要探索出制备增材制造用难熔高熵合金粉末的新路径。

本工作以 WMoTaNbV 合金体系为研究对象,提出机械合金化与射频等离子体球化相结合的技术路线,制备出低杂质含量的球形 WMoTaNbV 难

熔高熵合金粉末。首先将 5 种单质粉末按等原子比称量进行球磨,然后将球磨的粉末通过等离子体球化设备制备出球形 WMoTaNbV 难熔高熵合金粉末。讨论了粉末的微观结构、相组成、形貌、粒度和纯度。该研究可为难熔高熵合金的发展和制备提供参考路线和基础数据。

1 实 验

本实验以不规则单质粉末为原料,分别为 W (粒度 74~180 μm , 纯度 99.9%)、Mo (粒度 74~180 μm , 纯度 99.9%)、Ta (粒度 74~180 μm , 纯度 99.9%)、Nb (粒度 74~180 μm , 纯度 99.9%)、V (粒度 45~180 μm , 纯度 99.9%), 粉末形貌如图 1 所示。

将单质原料粉末以等原子比称量置于球磨罐内,罐体和磨球均为硬质合金球。球磨机 (PLASMA-BM-L) 使用的是华南理工大学朱敏教授团队研发的设

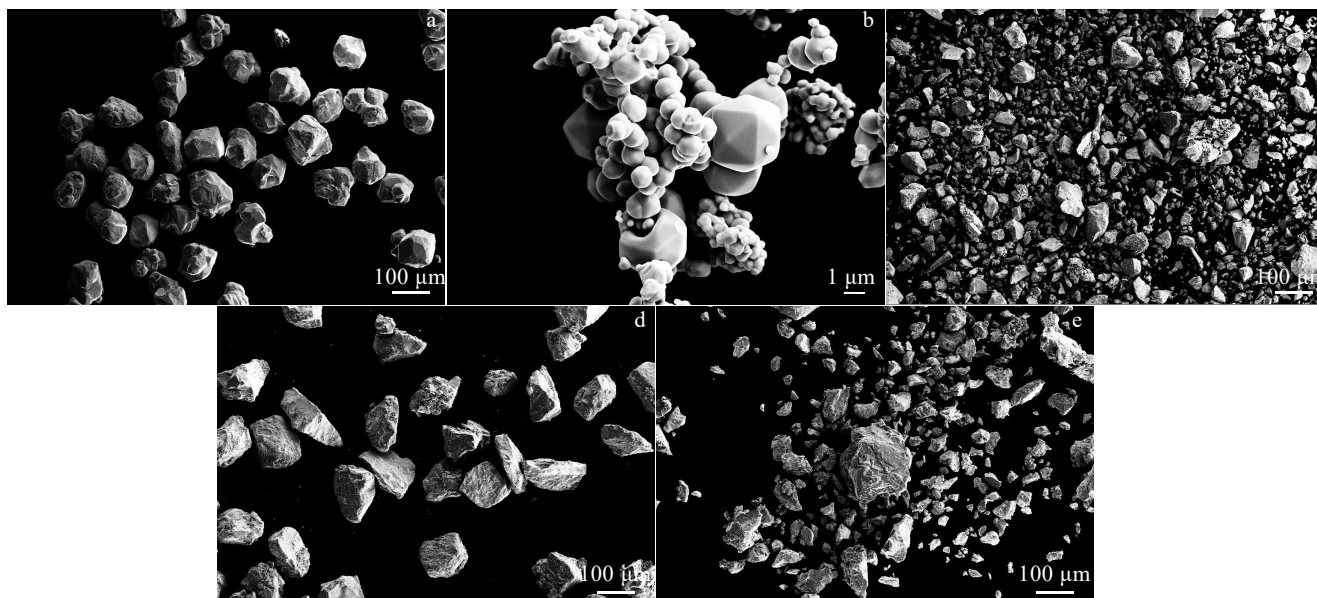


图 1 原料粉末形貌

Fig.1 Morphologies of raw material powders: (a) W, (b) Mo, (c) Ta, (d) Nb, and (e) V

备^[12], 该设备工作方式类似震动球磨机, 工作球磨参数如下: 球磨转速为 960 r/min; 球料比为 50:1; 球磨时间分别设置 2、3、6、10 和 14 h。球磨气氛为高纯氩气 (99.99%)。

将球磨后粉末送入射频等离子体球化制粉系统 (TekSphero-40)。球化过程中的等离子体为高温等离子体, 温度可达到 8000~10 000 $^{\circ}\text{C}$, 当粉末经过等离子体炬时发生熔融, 在表面张力作用下缩聚成球, 并快速冷凝形成球形颗粒。球化工艺参数如表 1 所示。

表 1 射频等离子体球化工艺参数

Table 1 Radio frequency plasma spheroidization process parameters

Parameter	Value
Plasma power/kW	40
Powder feeding rate/g $\cdot\text{min}^{-1}$	20
Reaction vessel pressure/kPa	102.7
Centre gas (Ar)/L $\cdot\text{min}^{-1}$	55
sheath gas (Ar/H ₂)/L $\cdot\text{min}^{-1}$	70/5
Carrier gas (Ar)/L $\cdot\text{min}^{-1}$	30

采用激光粒度分析仪 (HORIBA LA960S) 分析粉末粒度; 利用 X 射线衍射仪 (Philips-MPD X'Pert) 分析粉末物相; 利用 X 射线荧光光谱仪 (PANalytical Axios) 分析粉末元素含量; 通过扫描电镜 (Supra 40) 和透射电镜 (F200X) 观察粉末微观形貌; 通过电子探针 (EPMA) 分析截面氧元素的分布情况; 采用 CS844 碳硫仪和 OHN836 氧氮氢仪分析粉末中氧碳含量。

2 结果与讨论

2.1 机械合金化粉末分析

原料粉末和不同球磨时间制备的粉末 XRD 图谱如图 2 所示。由图可知, 在原料粉末中可以明显检测到各单质粉末的特征衍射峰。球磨 2 h 后, Nb 和 Mo 衍射峰逐渐难以区分, 但仍可检测到 V 元素的衍射峰。结合文献[13]报道, 这里 Nb 和 Mo 的衍射峰并未消失, 而是因为球磨过程中晶粒细化和残余应力导致的衍射峰宽化, 导致 Nb 和 Mo 的衍射峰分别与 Ta 和 W 的衍射峰重叠; 随着球磨时间延长, 单质元素衍射峰逐渐减弱。当球磨时间为 10 h 时, 只存在 Ta 和 W 的衍射峰; 球磨时间为 14 h 时, 仅保留一组衍射峰。研究表明^[14-15], 在机械合金化过程中, 元素之间合金化速率与熔点有关: 熔点越低, 原子之间结合的强度越弱, 元素的自扩散系数就越大, 所以合金化速率就越快。这说明其他元素均固溶进 W 的晶格中, 形成固溶体 bcc 相结构。由于 W 原子半径要小于 Mo、Ta、Nb 原子半径且粉末中 W 的质量比最大, 因此当发生固溶后 W 的晶格发生点阵畸变, 使得 W 晶格常数变大, 在

衍射图谱中的衍射峰相比于纯 W 的衍射峰向左偏移。通过对 XRD 图谱计算可知, bcc 固溶体的晶粒的尺寸为 3.7 nm, 晶格常数为 0.3187 nm。

图 3a~3e 是不同球磨时间制备的粉末形貌。如图所示, 球磨时间为 2 h 时, 粉末在磨球的冲击下发生严重变形, 粉末呈片状。随着球磨时间的延长, 片状粉末之间发生冷焊。球磨 6 h 后, 粉末由片状向块状转变, 厚度逐渐增加。球磨 14 h 后, 粉末的形貌基本都是块状, 颗粒尺寸明显减小。值得注意的是, 依然存在部分大颗粒粉末。这主要是由于球磨导致粉末产生加工硬化, 塑性变差, 进而导致粒径变小, 而冷焊作用导致小颗粒重新结合形成大粒径粉末。结合粒径分布图 (图 3f) 可知, 随着球磨时间延长, 粉末破碎程度加深, 球磨 14 h 粉末的粒径基本小于 20 μm 。

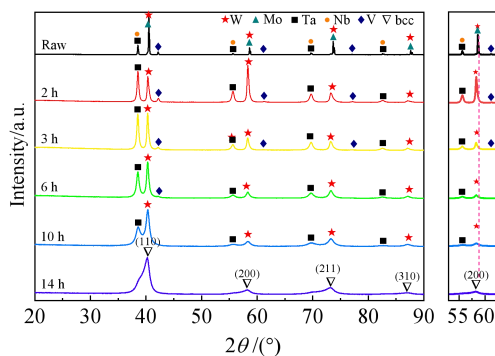


图 2 不同球磨时间下粉末的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of powders with different ball milling time

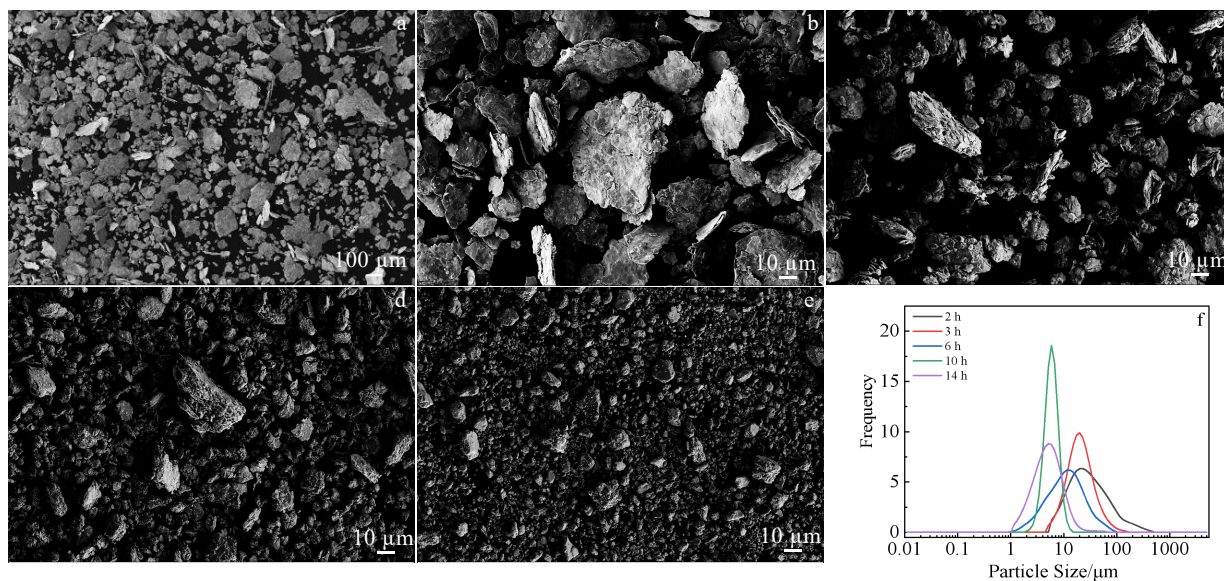


图 3 不同球磨时间下粉末的形貌及不同球磨时间下粉末粒径分布

Fig.3 Morphologies (a-e) and particle size distribution (f) of powders with different ball milling time: (a) 2 h, (b) 3 h, (c) 6 h, (d) 10 h, and (e) 14 h

图 4 是球磨 14 h 的难熔高熵合金粉末的 TEM 照片。从图 4b 可以清楚地观察到纳米级微晶, 该区域的选区电子衍射 (SAED) 花样呈现环形衍射图案, 如图 4b 插图所示, 表明制备的粉末是多晶组织, 相结构是 bcc 结构。该结构与图 2 中所示的 XRD 图谱所确定的结构一致。根据 SAED 花样上晶面间距的测量, 计算出晶格参数为 0.3203 nm, 这与根据 XRD 图谱计算晶格参数 0.3187 nm 较吻合。图 4c 是球磨粉末的暗场 TEM 照片, 可以清楚地观察到许多与纳米级微晶相对应的亮点, 通过高分辨率 TEM 观察, 如图 4d 所示, 黄色椭圆形标记的微晶晶粒尺寸约为 5 nm, 而面间距为 0.235 nm。

球磨过程可能会导致粉末氧碳含量增高, 这会严重影响难熔高熵合金制件性能^[16-17]。粉末中氧碳含量随球磨时间的变化如图 5 所示。由图 5 可知, 粉末中碳含量随球磨时间的延长而增加。这是由于罐体与球磨介质均为硬质合金, 球磨过程产生的含碳磨屑进入粉末, 导致粉末碳含量升高。而对于氧含量, 当球磨时间小于 6 h, 粉末氧含量随球磨时间延长而升高; 其后趋于稳定。这是由于球磨初期, 粉末破碎细化导致

比表面积增大, 与罐体中残余氧气反应导致氧含量增加; 而后粉末粒度逐渐稳定 (如图 3f 所示), 因此氧含量不再增加。为确保难熔高熵合金性能, 本实验选择氧碳含量最低的粉末 (球磨 2 h) 进行后续射频等离子体球化试验。

2.2 球磨粉末的球化分析

虽然球磨 2 h 的粉末没有完全合金化, 但在射频等离子体球化过程中粉末会经历重熔的过程, 这有助于促进粉末进一步合金化。粉末球化前后的 XRD 图谱如图 6 所示。由图 6 可知, 球化后粉末明显形成 bcc 固溶体相结构, 但特征峰出现宽化, 且存在少量杂峰。该现象可能原因是部分粉末在经过射频等离子体炬时未完全熔化 (如图 8a 所示), 其中未完全熔化的粉末可能是熔点较高的 Ta, 因为在短时间球磨过程中 Ta 粉末完全固溶。虽然球化的粉末中存在少量的单质元素, 但在 3D 打印过程中会实现完全固溶, 得到单一 bcc 相。

为了进一步研究球化前粉末的性质, 对粉末进行 SEM 和 EDS 分析。图 7 是球磨 2 h 后粉末形貌和 EDS 元素面分布。从图 7a 可以看出球化前的粉末以片状

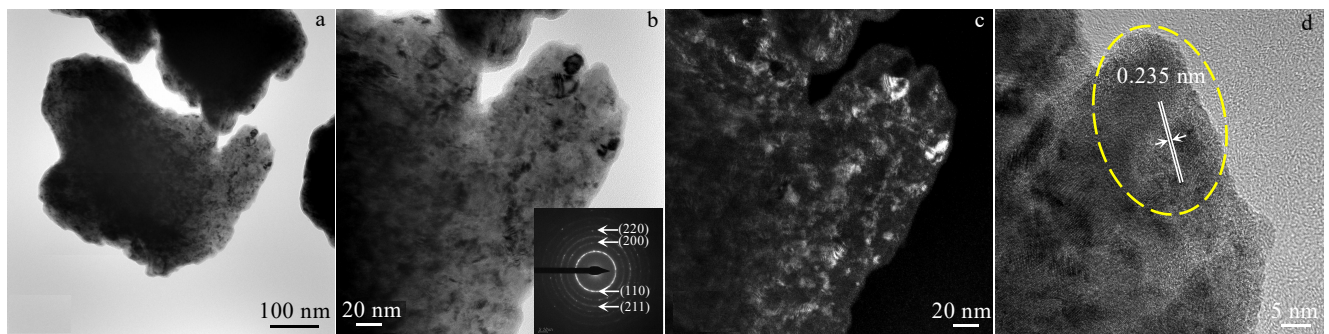


图 4 球磨 14 h 粉末的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of the powder after ball milling for 14 h: (a) TEM bright field image; (b) local TEM bright field image and SAED pattern; (c) TEM dark field image; (d) HRTEM image

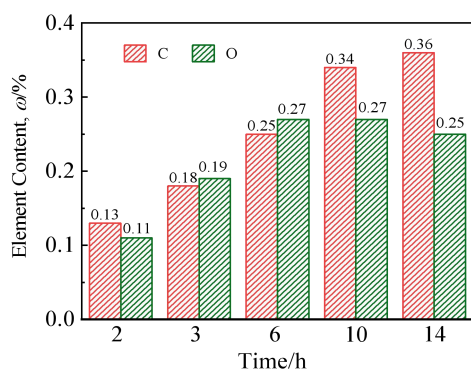


图 5 不同球磨时间下粉末氧碳含量

Fig.5 Oxygen and carbon content of powder with different ball milling time

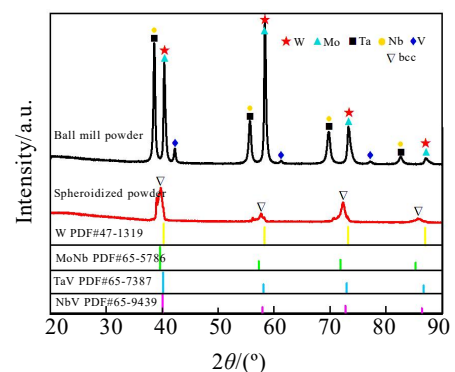


图 6 球化前后粉末的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of powder before and after spheroidization

为主,其中针对图 7b 红色虚框进行 EDS 元素面分析,可以看出元素分布不均匀,其元素含量见表中,部分元素仍以单质形式存在。

图 8 为球化后粉末形貌和 EDS 元素面分布。如图所示,绝大部分粉末为球形粉末。球化过程中粉末会经历 4 个阶段^[18]:颗粒吸热、颗粒熔化、液态金属吸热升温 and 粉末受热蒸发。一般认为粉末球化时处在第 3 个阶段是最佳的^[18]。从图 8a 可以看到少量片状粉末存在。这是由于少量粉末受到射频等离子体中载气/鞘气等因素影响,未经过等离子体中心,导致受热不足。如图 8d 所示,球化粉末中元素分布均匀,无明显偏析现象,但各元素含量与原料略有偏差。

前面分析了单颗粉末的元素分布,而粉末体的成分均匀性还需要考察总体粉末的成分波动,这对后续 3D 打印均匀性更加重要,图 9 是对多个粉末进行 EDS 元素面扫描,从检测结果看各个元素在不同粉末之间存在轻微波动,这与球化前单个粉末中元素含量有关。为了检测球化后粉末总体元素之间的含量,对粉末采用四分法取样进行 X 射线荧光光谱分析,其检测结果如表 2 所示,球化粉末总体成分与原料虽略有偏差,但比单个粉末下元素成分

含量偏差小。因此可以保证 3D 打印件的成分仍然是符合高熵合金定义的。

为了研究粉末球化后氧元素的分布情况,进一步通过 EPMA 技术检测截面的氧含量分布,如图 10 所示,颜色从蓝色到橙色的转变代表质量分数逐渐增加。从图 10b 结果可以确认粉末颗粒内部的氧含量非常低,横截面附近出现较多的绿色区域是因为镶嵌料有机树脂材料,因此被检测到含氧元素。此外,根据图 6 所示的 XRD 图谱,未检测到氧化物衍射峰,再次证明球形粉末中氧含量较低。

球化前后粉末粒径分布图如图 11 所示。由图 11 可知,球化后粉末 D_{10} 和 D_{50} 粒径略有减小,其中 $D_{50}=55.9\ \mu\text{m}$,而 D_{90} 粒径减小显著,粉末粒度分布明显变窄。这可能是由于球磨后粉末呈片状,激光粒度仪测量非球形颗粒时会将其等效于一系列大小不同的球形颗粒的组合,因此所测得非球形颗粒的粒度分布较实际有所展宽。而粉末射频等离子体球化过程中,片状粉末熔凝成球,假设颗粒质量不变,直径大幅减小。此外,粉末在球化过程中,粒径较小的粉末颗粒容易受热气化蒸发^[19],小颗粒的粉末受热熔化后也会黏附在大颗粒粉末表面。

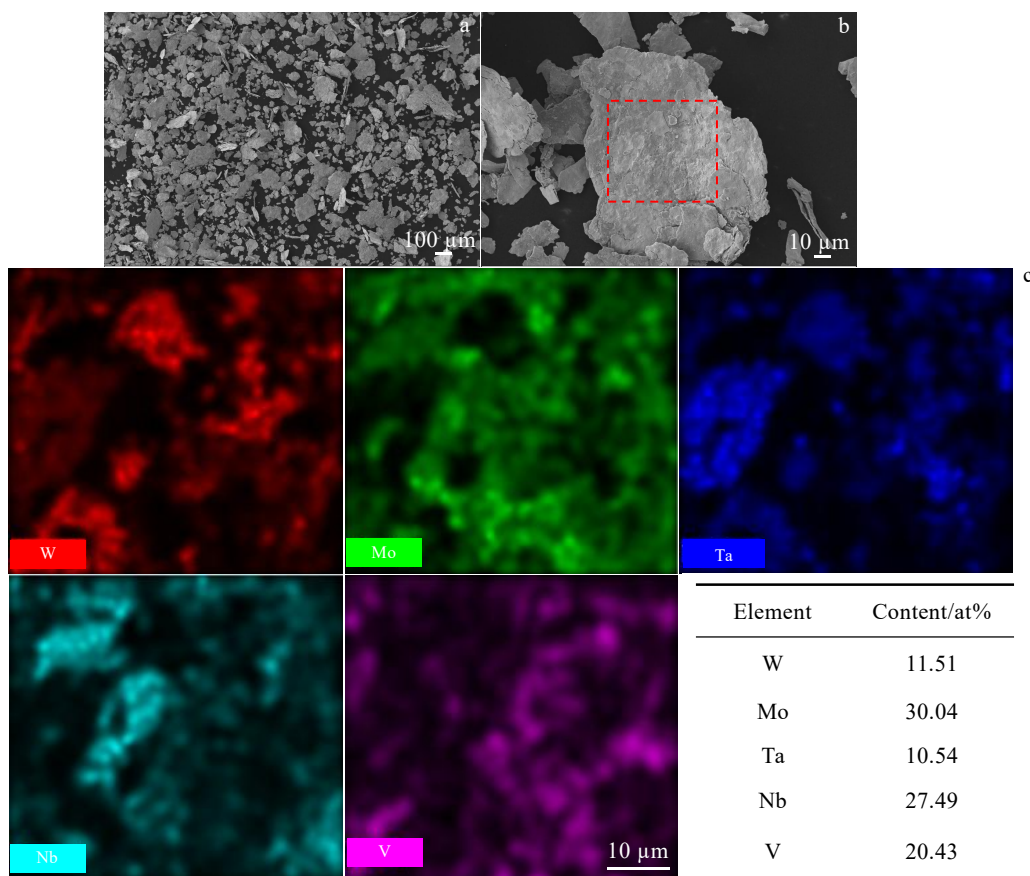


图 7 球磨 2 h 的粉末 SEM 形貌和 EDS 能谱分析

Fig.7 SEM images of powders after ball milling for 2 h (a-b) and corresponding EDS element mappings of W, Mo, Ta, Nb, and V (c)

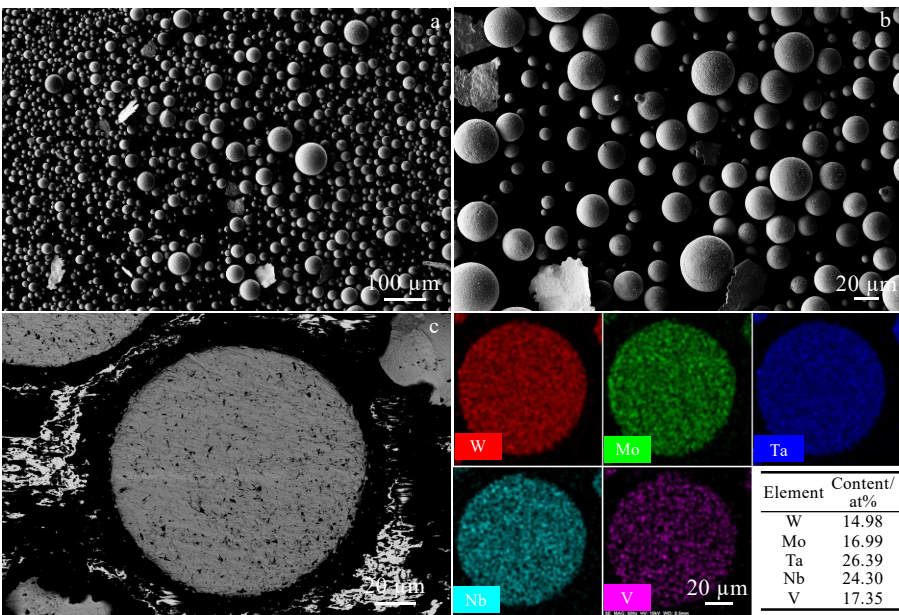


图 8 球化后的粉末形貌及 EDS 元素面成分分析

Fig.8 Morphologies (a–c) and EDS element mappings (d) of powder after spheroidization: (a) low-magnification SEM image; (b) high-magnification SEM image; (c) cross-section backscattering image of powder

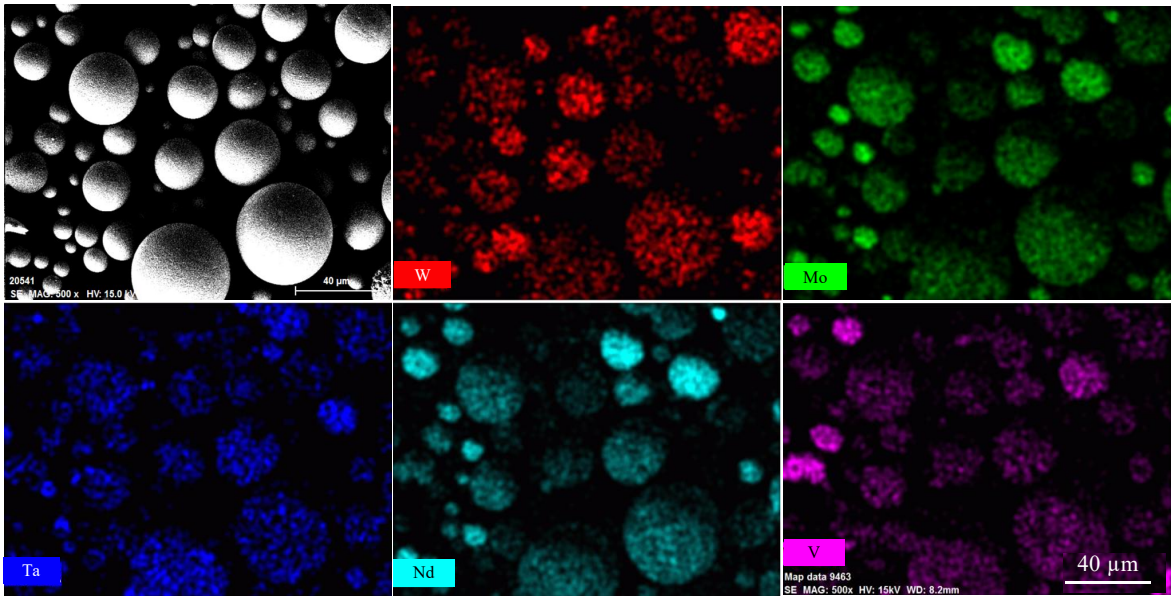


图 9 球形 WMoTaNbV 高熵合金粉末 SEM 照片及 EDS 元素面分布

Fig.9 SEM image and EDS element mappings of spherical WMoTaNbV high-entropy alloy powder

表 2 球化后粉末含量

Table 2 Chemical composition of powders after spheroidization		
Element	$\omega/\%$	at%
W	31.65	20.24
Mo	15.60	19.11
Ta	25.90	16.82
Nb	17.4	22.02
V	9.45	21.81

表 3 是 WMoTaNbV 合金粉末球化前后物性指标对比。可以看到，粉末球化前由于呈片状，基本无流动性，而球化后霍尔流速达到 $8.4\text{ s}\cdot(50\text{ g})^{-1}$ 。此外，粉末松装密度和振实密度均有大幅提升，其中松装密度为 $7.96\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，振实密度达到 $8.80\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

图 12 为球化前后粉末的氧碳含量（质量分数）。由图 12 可知，粉末球化后氧碳含量均显著降低，分别为 0.054% 和 0.021%。其原因是：（1）球磨过程中形

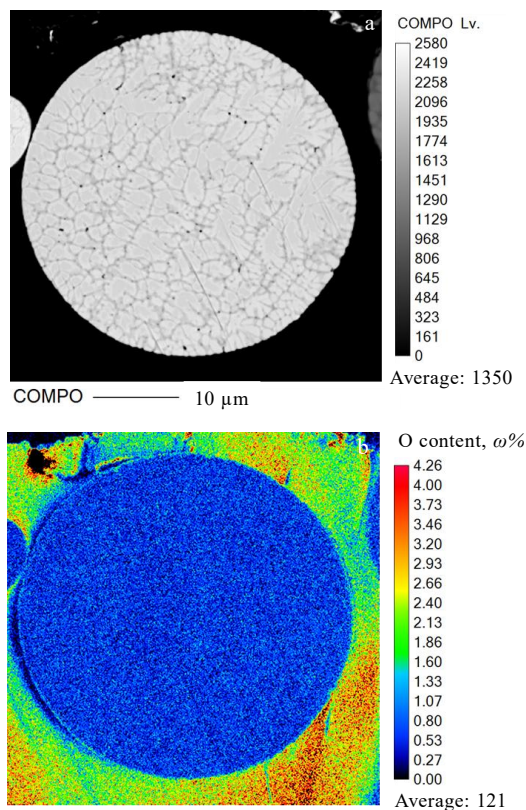


图 10 球化粉末的截面 SEM 照片及截面中氧元素 EPMA 分布
Fig.10 Cross-sectional SEM image of spheroidized powder (a) and corresponding EPMA results of oxygen distribution (b)

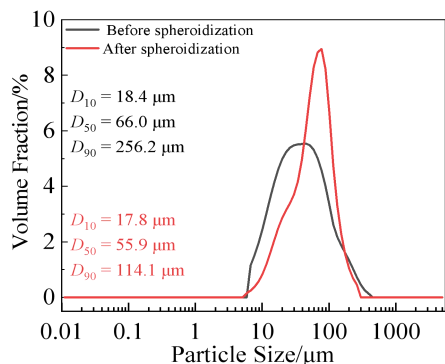


图 11 球化前后粉末的粒径分布
Fig.11 Particle size distribution of powder before and after spheroidization

成的碳化物在高温下分解形成碳，并与粉末吸附的氧发生反应后挥发；(2) 射频等离子体鞘气中 H_2 除可提高等离子体导热率外^[20]，还作为还原剂^[21]与粉末中氧化物反应；(3) 粉末表面粘附小颗粒在等离子体高温下汽化挥发。

表 3 WMoTaNbV 合金粉末球化前后的特征

Table 3 Characteristics of WMoTaNbV alloy powder before and after spheroidization

Powder	Flowability/ $\text{s} \cdot (50 \text{ g})^{-1}$	Apparent density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Tap density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Before spheroidization	—	1.96	3.85
After spheroidization	8.4	7.96	8.80

通过 Outotec HSC Chemistry 9.5 软件计算的反应 Gibbs 自由能曲线图有助于理解还原机制。图 13a 是 5 种单质金属氧化所需 Gibbs 自由能计算结果。可以看出，会形成 NbO 、 Ta_2O_5 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 WO_2 、 WO_3 、 MoO_2 和 MoO_3 等一系列氧化物，所有氧化反应在室温到 3000 °C 之间都具有负 Gibbs 自由能，也就是说，此时氧化过程是可以自发进行的，但随着温度继续提高，除生成 MoO_2 反应外其余反应的 Gibbs 自由能都变成正值，即高温会降低氧化的驱动力。一般来说，在相同工艺条件下，方程的 Gibbs 自由能越负，氧化就优先发生，产生的氧化物越稳定^[22]，所以经过等离子体处理后氧主要与 Mo 结合形成 MoO_2 。图 13b 是碳化物分解 Gibbs 自由能图，可以看到 MoC 在高温下是可以发生分解的，得到游离碳和单质 Mo，而其它碳化物表现出高温难分解的特点，尤其是 TaC ，所以最后球化的粉末中仍然存在一定含量的碳。碳和 H_2 与氧反应的 Gibbs 自由能如图 13c~13e 所示，可以发现，游离碳和 H_2 可以作为还原剂将氧化物还原生成金属单质、 H_2O 、 CO_2 和 CO ，使得粉末中氧碳含量降低，但是从图 13e 可以看出氢还原 MoO_2 的反应在高温段较难发生，因此最后球化完的粉末中氧仍然存在。

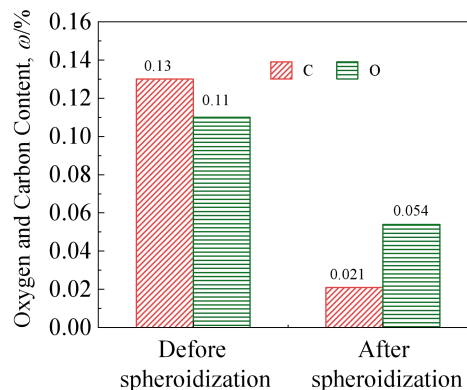


图 12 球化前后粉末的氧碳含量
Fig.12 Oxygen and carbon content of powder before and after spheroidization

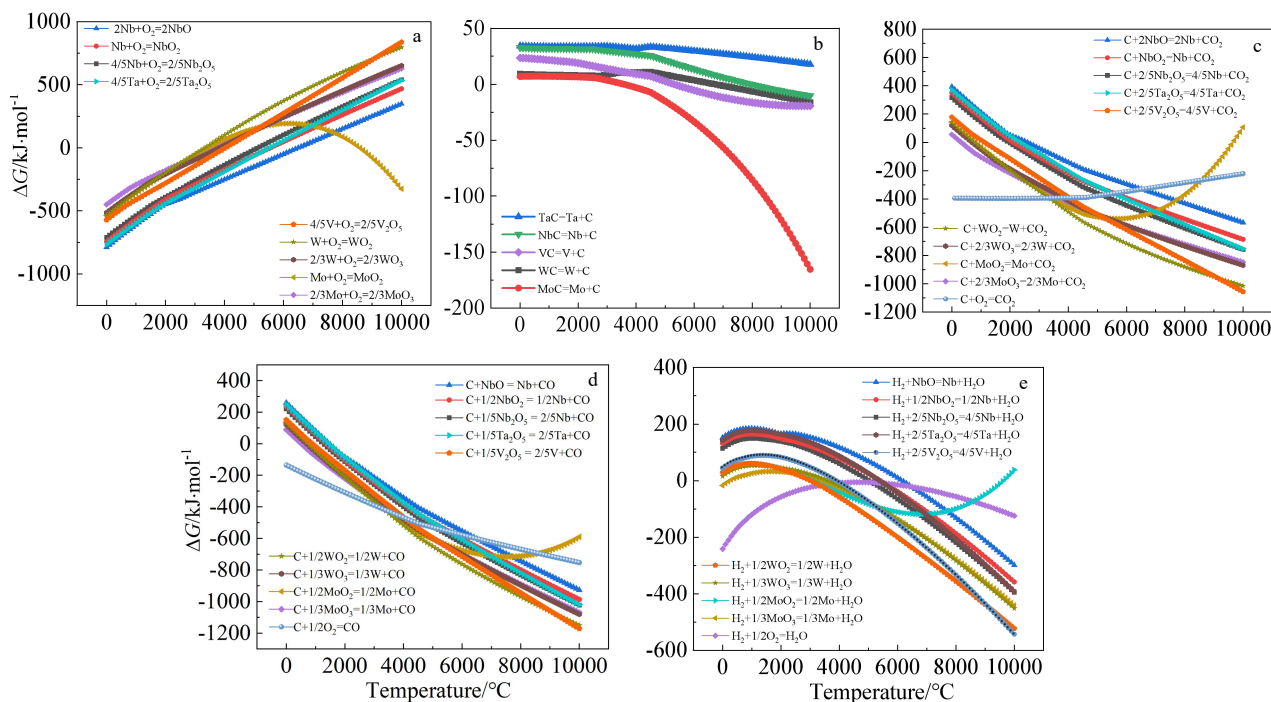


图 13 热力学计算反应过程

Fig.13 Thermodynamic calculation of reaction process: (a) Gibbs free energy required for metal oxidation; (b) Gibbs free energy required for carbide decomposition reaction; (c–d) Gibbs free energy required for reaction of oxide and C; (e) Gibbs free energy required for the reaction of oxides and H₂

3 结 论

1) 通过机械合金化方式成功制备出具有单一 bcc 相结构的 WMoTaNbV 高熵合金粉末。球磨初期, 粉末首先发生扁平化, 各元素原子开始扩散, 随球磨时间增加, 粉末不断发生冷焊破碎, 并在 14 h 下得到完全 bcc 相的固溶体。由于球磨时间延长, 导致粉末中氧碳杂质含量也相应增加, 为满足 3D 打印对杂质含量和粒度要求, 最终选择球磨转速 960 r/min; 球料比 50:1; 球磨时间 2 h 工艺作为制备预球化粉末的最佳球磨工艺。

2) 通过射频等离子体球化处理可制备出球形 WMoTaNbV 难熔高熵合金粉末。选择球化功率为 40 kW; 送粉速率为 20 g/min; 球化反应器的内部压力为 102.7 kPa; 氢气含量为 5 L/min 参数进行球化, 球化后的粉末球形度高、表面光滑、无卫星粉。球化粉末的霍尔流速达到 8.4 s/(50 g)⁻¹, 松装密度为 7.96 g·cm⁻³, 振实密度为 8.80 g·cm⁻³, 氧含量为 0.054%, 碳含量为 0.021%, 良好的流动性、高振实密度和低氧含量这些特点使得制备出的球形粉末可用于 3D 打印领域。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758
- [3] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [4] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [5] Guo W M, Liu B, Liu Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 776: 428
- [6] Xiao Bang(肖 邦), Jia Wenpeng(贾文鹏), Wang Jian(王 建) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(9): 3056
- [7] Kunc I, Polanski M, Bystrzycki J. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(18): 9904
- [8] Dobbelsstein H, Thiele M, Gurevich E L *et al. Physics Procedia*[J], 2016, 83: 624
- [9] Huber F, Bartels D, Schmidt M. *Materials*[J], 2021, 14(11): 3095
- [10] Lee W H, Park K B, Yi K W *et al. Metals*[J], 2019, 9(12): 1296
- [11] Gu P F, Qi T B, Chen L *et al. International Journal of*

- Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 105: 105834
- [12] Zhu Min(朱 敏), Lu Zhongchen(鲁忠臣), Hu Renzong(胡仁宗) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(10): 1239
- [13] Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty B S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(4–5): 1027
- [14] Chen Y L, Hu Y H, Hsieh C A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 481(1–2): 768
- [15] Porter D A, Easterling K E, Sherif M Y. *Phase Transformations in Metals and Alloys*[M]. Boca Raton: CRC Press, 1992
- [16] He J Z, Qiao Y T, Wang R X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 891: 161963
- [17] Moravcik I, Kubicek A, Moravcikova-gouvea L *et al. Metals*[J], 2020, 10(9): 1186
- [18] Hao Z H, Fu Z H, Liu J T *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 82: 15
- [19] Liu B, He G, Liu Y *et al. Materials Letters*[J], 2021, 288: 129360
- [20] Sista K S, Moon A P, Sinha G R *et al. Powder Technology*[J], 2022, 400: 117225
- [21] Dong Z W, Xia Y, Guo X Y *et al. Powder Technology*[J], 2020, 368: 160
- [22] Li S L, Hu P, Zuo Y G *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 103: 105768

Preparation of WMoTaNbV Refractory High-Entropy Alloy Spherical Powder by Mechanical Alloying-Radio Frequency Plasma Spheroidization

Wang Fanqiang^{1,2}, Shi Qi², Liu Xin², Liu Binbin³, Tan Chong², Xie Huanwen², Shen Zhengyan², Zeng Meiqin¹

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Advanced Energy Storage Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Metal Toughening Technology and Application, National Engineering Research Center of Powder Metallurgy of Titanium & Rare Metals, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

(3. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: WMoTaNbV refractory high-entropy alloy spherical powder was prepared by mechanical alloying and radio frequency plasma spheroidization using elemental powder as raw material. The influences of ball milling time and radio frequency plasma spheroidization process on powder phase, morphology, particle size and impurity content were studied. Properties of powder were analyzed and characterized by XRD, SEM, TEM, carbon sulfur meter, oxygen, nitrogen and hydrogen meter, laser particle size analyzer, etc. The results show that as the ball milling time increases, the low melting point elements gradually become solid solution to the high melting point elements. When the ball milling time is 14 h, refractory high-entropy alloy powder with a single bcc phase structure can be formed. The particle size gradually becomes refined with the prolongation of the ball milling time, and the impurity content increases with the prolongation of the ball milling time. Powder milled for 2 h is subjected to radio frequency plasma spheroidization. The median particle size of the spheroidized powder (D_{50}) is 55.9 μm , and the oxygen and carbon contents are 0.054wt% and 0.021wt%, respectively. The powder flowability is significantly improved to $8.4 \text{ s} \cdot (50 \text{ g})^{-1}$, and the tap density reaches $8.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Key words: mechanical alloying; radio frequency plasma spheroidization; refractory high-entropy alloy; spherical powder

Corresponding author: Zeng Meiqin, Associate Professor, Guangdong Provincial Key Laboratory of Advanced Energy Storage Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China, E-mail: meizengmq@scut.edu.cn