

# 喷雾干燥结合等离子球化法制备 NbMoTaWZr-HfC 粉末的特性与组织演变研究

顾涛<sup>1,2</sup>, 汪礼敏<sup>1</sup>, 胡强<sup>1</sup>, 梁秀兵<sup>3</sup>, 付东兴<sup>2</sup>, 陈永雄<sup>3</sup>, 赵新明<sup>4</sup>, 盛艳伟<sup>4</sup>

(1. 有研粉末新材料股份有限公司, 北京 100088)

(2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(3. 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071)

(4. 有研增材技术有限公司, 北京 101407)

**摘要:** 采用喷雾干燥+射频等离子体球化法制备 NbMoTaWZr-HfC 球形粉末, 并对粉末的宏观特性、物相组成和微观组织形貌进行研究和分析。结果表明, 制备的复合粉末形状为球形, 粒度范围为 13.31~32.11  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}=19.62 \mu\text{m}$ 。粉末球形度、流速和松装密度分别为 0.98、0.198 s/g, 7.20 g/cm<sup>3</sup>。球化后粉末由体心立方 (bcc) 固溶体+ZrO<sub>2</sub>+HfC 物相组成, 其内部组织为枝晶和胞状晶混合组织。球化后粉末颗粒整体成分均匀, 但在枝晶微区存在元素偏析, 其中 W、Mo、Ta 等高熔点元素在枝晶臂富集, Nb、Zr 等低熔点元素在枝晶间富集, 而 Hf 元素分布均匀。

**关键词:** 喷雾干燥; 等离子球化; 球形粉末; NbMoTaWZr-HfC 复合材料

中图分类号: TF123.7<sup>4</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)06-2161-08

难熔高熵合金复合材料是由高温强化颗粒与难熔高熵合金组成的一类新型复合材料。由于高温强化颗粒 (包括 HfC<sup>[1]</sup>, TiC<sup>[2]</sup>, TaC<sup>[3]</sup>等) 复合强化作用, 使得难熔高熵合金复合材料的室温性能/高温性能较难熔高熵合金有了进一步的提升。例如 Guo 等<sup>[4]</sup>制备了 MC 碳化物颗粒强 Mo<sub>0.5</sub>NbHf<sub>0.5</sub>ZrTi 高熵合金复合材料, 其室温断裂强度和断裂应变分别为 2139 MPa 和 38.39%, 较合金 Mo<sub>0.5</sub>NbHf<sub>0.5</sub>ZrTi 的 1538 MPa 和 24.61% 有显著的提高。Wei<sup>[5]</sup>制备的 Re<sub>0.5</sub>MoNbW(TaC)<sub>0.5</sub> 高熵合金复合材料 1200 °C 高温屈服强度达到 901 MPa, 较铸态 NbMoTaW<sup>[6]</sup> 合金 (1200 °C, 552 MPa) 高温力学性能有了大幅提升。

尽管难熔高熵复合材料表现出作为高温结构材料的良好应用前景, 然而由于含有大量难熔金属和高温强化颗粒使其具有室温脆性和高熔点特性, 难以通过铸造等方式制造复杂结构件, 这大大限制了其应用范围。选区激光熔化 (SLM) 利用高能束熔化金属粉末以逐层堆积方式成形, 可用于制备复杂形状零件, 为制备含有难熔主元材料复杂结构件提供了良好的加工途径<sup>[7-8]</sup>。球形粉末是 SLM 成型的一种重要原料, 粉末的形貌和宏观性能对最终产品有显著影响<sup>[9]</sup>。因此, 制备高品质的可用

于增材制造的难熔高熵合金复合粉末十分关键必要。

现阶段制备球形粉技术主要有: 电极感应熔化气体雾化法 (EIGA)、等离子旋转电极雾化法 (PREP)、射频等离子球化法 (RFPS) 等。其中, EIGA 常用于制备 2000 °C 以下的金属粉末, 不适用于高熔点粉末<sup>[10]</sup>。PREP 法可用于高熔点粉末<sup>[11]</sup>, 但由于现阶段制造适用于 PREP 高速旋转的大尺寸电极棒困难, 导致该方法不适用难熔高熵合金复合材料球形粉末制备。相比较而言, RFPS 法采用射频等离子体 (约 10<sup>5</sup> °C) 为热源, 使初始粉末熔化并快速凝成球形, 在高熔点球形粉末制备方面有显著优势<sup>[12]</sup>。国内外学者已利用 RFPS 制备出球形 W、Mo、Ta 等难熔金属粉末<sup>[13-15]</sup>。近年来部分研究者开展了球化法制备难熔高熵合金粉体的探索与尝试。如 Park 等<sup>[16]</sup>通过球磨+等离子球化法制备了球形度良好且粒径分布均匀 (粉末粒径范围 31.1~63.8  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}=45.1 \mu\text{m}$ ) 的 WMoTaNbV 球形粉。Lee 等<sup>[17]</sup>通过氢化破碎+等离子球化法制备出粒度均匀 (粒度范围 15.0~43.8  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}=28.0 \mu\text{m}$ ) 的球形 VNbMoTaW 高熵合金粉末。Liu 等<sup>[18]</sup>提出喷雾干燥和等射频等离子球化法相结合工艺方法批量制备了粒径分布均匀 ( $D_{50}=35.0 \mu\text{m}$ ) 的球形

收稿日期: 2022-06-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51975582); 国家重点研发项目 (2018YFC1902400); 北京市博士后基金; 山西省基础研究计划 (202103021224215)

作者简介: 顾涛, 男, 1986 年生, 博士, 副教授, 有研粉末新材料股份有限公司, 北京 100088, 电话: 010-61667394, E-mail: gutao005@126.com

NbMoTaW 高熵合金粉末。这些研究结果为难熔高熵合金球形粉末产业化提供了良好的借鉴。

基于此，为了推动难熔高熵复合材料粉末工业化应用进程，本研究拟采用喷雾干燥和射频等离子体球化相结合的方法制备 NbMoTaWZr-2.0%HfC（原子分数）难熔高熵复合材料球形粉末，对所制备的粉末的流动性、粒径分布等进行分析表征，重点研究制备过程中粉末的微观结构、相组成和表面状态。本研究将为难熔高熵合金复合材料球形粉末制备提供良好的借鉴。

## 1 实验

本试验采用喷雾干燥和射频等离子体球化相结合的方法制备 NbMoTaWZr-2.0%HfC（原子分数，下同）难熔高熵复合材料球形粉末，具体工艺流程如图 1 所示。将 HfC 粉末（粒度范围 1~5 μm）和 Nb、Mo、Ta、W、ZrH<sub>2</sub> 等熔金属粉末（纯度 ≥99.5%，粒径范围 1~10 μm）按照 NbMoTaWZr-2.0%HfC 配比称重。将称量好的混合粉末放入 QM-3MP4 行星球磨机中，以硬质合金作为球磨介质，乙醇作为混合介质，在球料比为 4:1，250 r/min 的转速下混粉 20 h。然后向混合后的粉末中添加聚乙烯醇（PVA）水溶液配置成浆料（其中 PVA 含量为 1.5%，质量分数），固相率为 50%。采用 YC-015 型喷雾干燥器对浆料进行喷雾干燥，喷雾干燥工艺为：进口温度 280 °C，出口温度 150 °C，雾化压力 0.1 MPa。采用 TEKSPHERO-40 型球化设备对喷雾干燥后的粉末进行球化处理，球化过程工艺参为：给料速率为 40 g/min，氩载气流量为 4 L/min。等离子体输出功率为 40 kW，等离子体室压力为 15 kPa，氩气作为中气和边气流速分别为 20 和 50 L/min，采用 He 鞘层气体，流速为 3.5 L/min。

采用霍尔流速计对粉末的流动性（按照 GB/T 1482-2010）和松装密度（按照 GB/T 1479.1-2011）进行测量；粉末球形度按照（JY/T 010-1996）。采用 Mastersizer

3000 型激光衍射粒度分析仪检测粉末粒度分布；采用 ON-3000 型氧氮分析仪和 CS-2800 型碳硫分析仪对球形粉末的 O、C 含量进行测定；采用 SmartLab X 射线衍射仪对粉末物相进行分析表征，扫描速度为 2 °/min。扫描范围为 20°~100°。采用 JSM-7900F 扫描电子显微镜（SEM）附带（EDS）能谱仪对粉末形貌、粉末微观组织、微区成分等进行观察分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 喷雾干燥粉末微观组织特性

#### 2.1.1 喷雾干燥粉末形貌与粒径分布

图 2 为经过球磨混合处理和喷雾干燥处理的 NbMoTaWZr-2.0%HfC 粉体形貌和相应的粒度分布。如图 2a 和图 2b 所示，球磨混合 20 h 后可以获得形状不规则的混合粉末。相关研究表明，初始颗粒会影响喷雾干燥颗粒特性<sup>[19]</sup>，初始粉末颗粒越细小越有利于获得光滑、致密的喷雾干燥颗粒<sup>[20]</sup>。球磨粉 20 h 后可以获得粒径小且分布范围较大的初始颗粒（粒径范围 1~12 μm，平均粒径  $D_{50}=5 \mu\text{m}$ ），这有利于获得致密的喷雾干燥颗粒。图 2c 为喷雾干燥颗粒形貌，可以看出喷雾干燥获得的大多数颗粒为近似的球形，仅有少量破碎粉末。喷雾干燥粉末粒度分布如图 2d 所示，其粒径分布在 10~100 μm 之间，其中  $D_{10}=10.71 \mu\text{m}$ ， $D_{50}=42.51 \mu\text{m}$ ， $D_{90}=83.92 \mu\text{m}$ 。喷雾干燥后粉末呈近球形，具有一定的流动性，经过测量其流速为 0.92 s/g，其松装密度为 1.32 g/cm<sup>3</sup>。

#### 2.1.2 喷雾干燥后粉末截面形貌与物相组成

对喷雾干燥后的 NbMoTaWZr-2.0%HfC 粉末进行形貌和物相分析。如图 3a 所示，经过喷雾干燥后的粉末为由大量微细球磨粉末团聚而成近球形颗粒。图 3b 所示喷雾干燥的粉末内部不致密，为多孔结构。喷雾干燥过程中浆料经过雾化器被分散成细小的液滴，而后液滴与热介质接触发生干燥获得团聚的颗粒<sup>[21]</sup>。干燥过程中，表

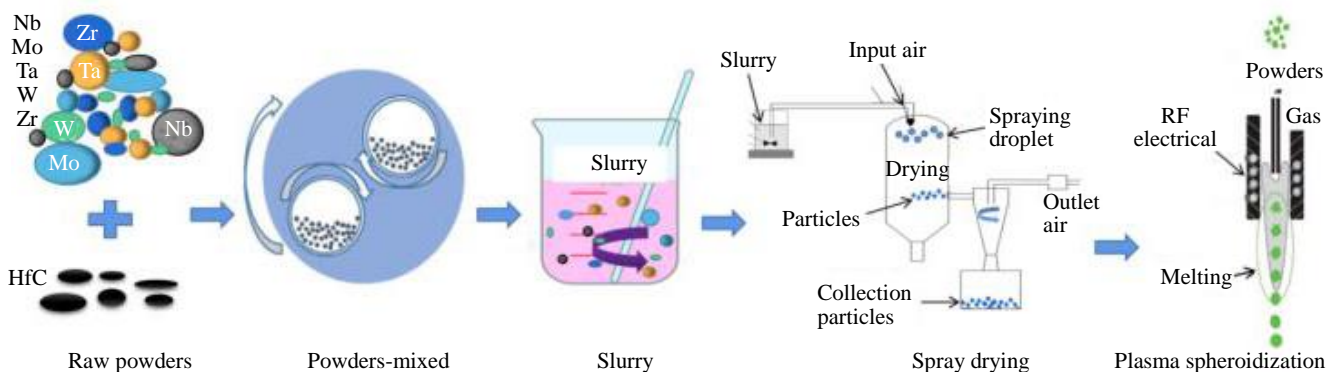


图 1 实验流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental process

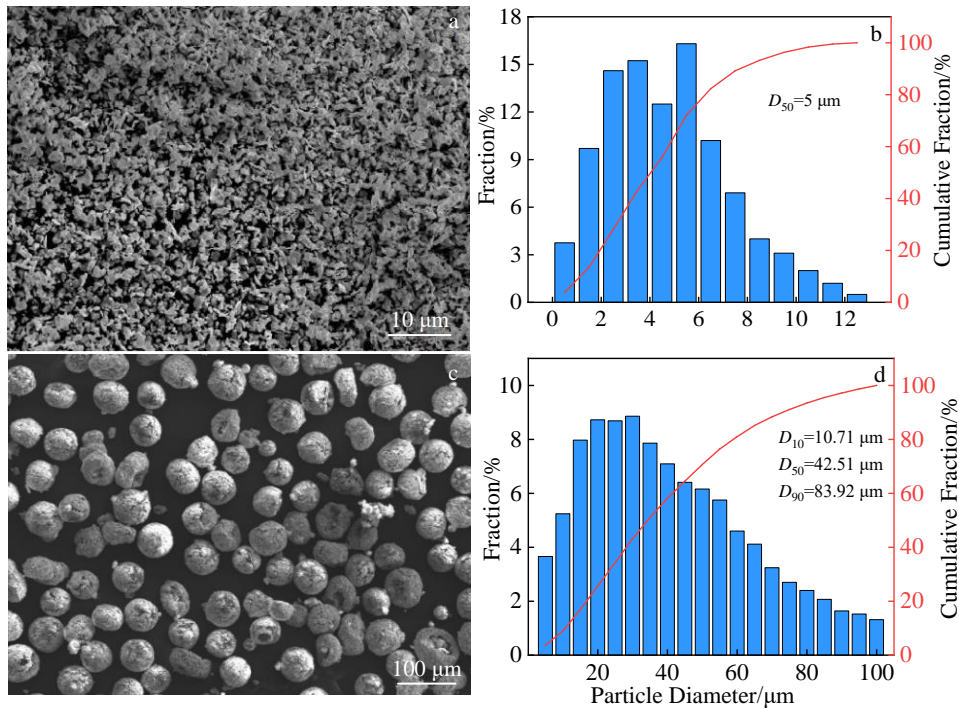


图 2 球磨和喷雾干燥后 NbMoTaWZr-HfC 粉末形貌和粒径分布

Fig.2 SEM morphologies (a, c) and particle size distributions (b, d) of NbMoTaWZr-HfC powder after ball milling (a, b) and spray granulation (c, d)

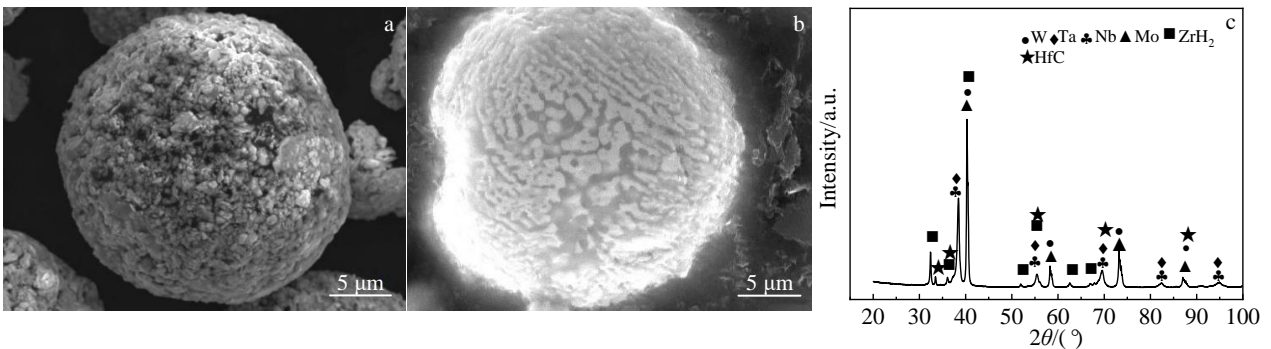


图 3 喷雾干燥 NbMoTaWZr-HfC 粉末的表面和截面形貌及 XRD 图谱

Fig.3 Surface (a) and cross-sectional (b) morphologies of NbMoTaWZr-HfC granulated powder and its XRD pattern (c)

面液体不断蒸发，形成凝固壳。随着干燥过程的进行，液滴内部液体也逐步向表面，因此在喷雾干燥颗粒内部留下孔隙<sup>[22-25]</sup>。由图 3c XRD 结果表明，喷雾干燥粉末仅存在原料元素 (Nb、Mo、Ta、W、ZrH<sub>2</sub>、HfC) 的衍射峰，没有新相产生，说明喷雾干燥过程中粉末只是将各原料粉末团聚在一起，并没有发生合金化或相变反应。

## 2.2 球化后粉末微观组织特性

### 2.2.1 球化后粉末形貌与粒径分布

图 4 为等离子处理后粉末的形貌和粒径分布。如图 4a 所示，喷雾干燥颗粒经过等离子体球化处理，具有了更好的球形度，粉末更致密，表面更光滑。经过测量球化后粉末球形度达到 0.98。粉末的流速和松装密度分

别达到 0.198 s/g, 7.20 g/cm<sup>3</sup>，这相较于较喷雾干燥粉末（流速 0.92 s/g, 松装密度 1.32 g/cm<sup>3</sup>）有了明显提高。射频等离子体温度约 10<sup>5</sup> °C 远高于喷雾干燥颗粒组成的各个组元的熔点（如 Nb 熔点 2477 °C, Mo 熔点 2623 °C, Ta 熔点 3017 °C, W 熔点 3422 °C, ZrH<sub>2</sub> 在高温下会发生脱氢反应，形成单质 Zr, Zr 熔点约为 1855 °C, HfC 熔点为 3890 °C）。当喷雾干燥颗粒通过等离子炬时，将被快速加热熔化并经历固液相变，液态颗粒在表面张力的驱动下球化，并在下落过程中快速冷却成球形粉末。如图 4b 所示，球化后粉体粒径分布为  $D_{10}=13.31 \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=32.11 \mu\text{m}$ ，与喷雾干燥粉末（ $D_{10}=10.71 \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=83.92 \mu\text{m}$ ）相比，球化后粉末粒径变窄，具有良好

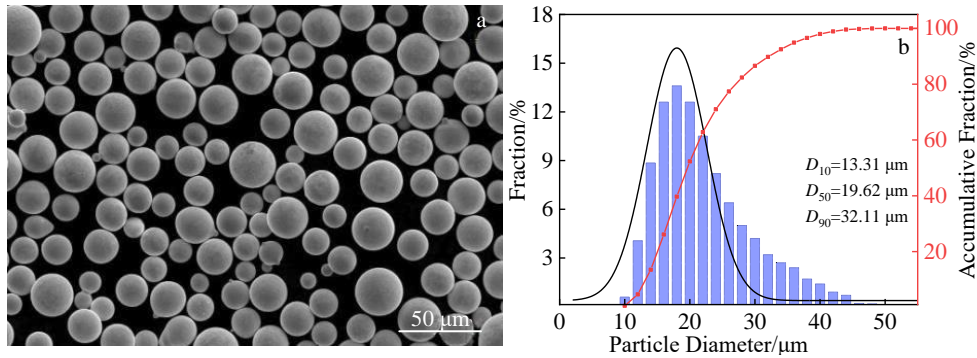


图 4 球化后 NbMoTaWZr-HfC 粉末形貌的和粒径分布

Fig.4 Morphology (a) and particle size distribution (b) of NbMoTaWZr-HfC powder after spheroidization

的粒度均匀性。同时,球化后粉末平均粒径  $D_{50}=19.62 \mu\text{m}$  与喷雾干燥的颗粒平均粒径  $D_{50}=42.51 \mu\text{m}$  相比要小的多。这是由于喷雾干燥的颗粒内部存在许多间隙,在球化过程中熔融金属会填充间隙,导致粉末平均粒径减小,松装密度提高。对粉末中 O 和 C 含量进行分析检测,球化后粉末的 O 和 C 含量分别为 0.049% 和 0.35842%,其中 O 可能来源于等离子设备中残存的微量 O 或喷雾干燥粉中带来的 O; 碳主要源于添加的 HfC 颗粒以及喷雾干燥颗粒 PVA 分解产生的 C 原子。

### 2.2.2 球化后粉末物相组成与截面形貌

采用 XRD 对球化后 NbMoTaWZr-2.0% HfC 复合粉末进行物相分析,其结果如图 5 所示。可以看出球化后复合粉末由体心立方 (bcc) 固溶体、HfC 相以及  $\text{ZrO}_2$  相组成。其中 bcc 相衍射峰 (110)、(200) 和 (211) 的衍射峰,其  $2\theta$  分别为  $40.26^\circ$ 、 $58.27^\circ$  和  $73.2^\circ$ ,符合 bcc 晶格结构特征(空间群  $\text{Im-3m}$  (229)),计算获得 bcc 相晶格常数为  $0.32249 \text{ nm}$ 。类似的可以获得 HfC 相为 fcc 结构(空间群  $\text{Fm-3m}$  (225)),晶格常数为  $0.46376 \text{ nm}$ ; 生成的  $\text{ZrO}_2$  晶格常数为  $0.52981 \text{ nm}$ 。将球化后 XRD 结果与喷雾干燥 XRD 结果(图 3c)对比,说明喷雾干燥的颗粒各组分 (Nb、Mo、Ta、W、 $\text{ZrH}_2$ ) 在球化过程中被等离子体高温熔化然后又快速凝固,发生了相变反应形成了 bcc 结构固溶体。此外,在球化过程中形成了  $\text{ZrO}_2$ ,这是由于  $\text{ZrH}_2$  在高温下会发生脱氢反应,形成单质 Zr,相比较其他难熔高熵合金组分 (Nb、Mo、Ta、W) 而言,Zr 在高温条件下时具有更强的亲氧能力<sup>[26]</sup>,部分 Zr 与等离子室内存在微量氧在高温下反应形成了  $\text{ZrO}_2$ ,如反应式 (1) 反应式 (2) 和反应式 (3) 所示<sup>[27]</sup>。推测氧化反应发生在感应等离子体尾部,由于等离子体的尾部保护气体 (Ar) 和还原气体 ( $\text{H}_2$ ) 浓度降低,含氧气体的湍流很强,易于发生氧化<sup>[28]</sup>。

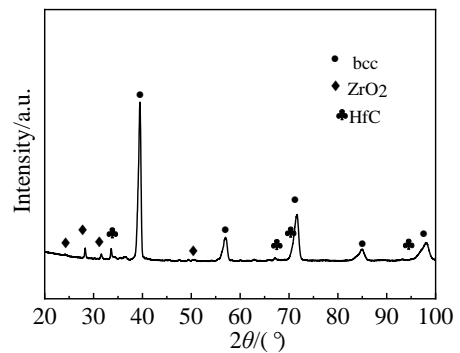
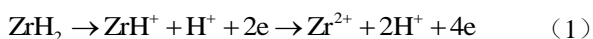


图 5 制备的球形粉末的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of prepared spherical powder



图 6 为不同粒度的 NbMoTaWZr-HfC 球化粉末表面凝固组织。图 6a 所示,粒径约为  $65 \mu\text{m}$  的粉末表面为发达的枝晶结构。对图 6a 枝晶组织放大,发现其主要是多点形核诱导的粗大一次枝晶和径向枝晶结构,经测量其枝晶臂的长度在  $12\sim 23 \mu\text{m}$  之间(如图 6b)。大颗粒粉末表面存在发达枝晶是由于粉末颗粒大,冷却速度慢、凝固时间长所致。如图 6c 和图 6d 所示,随着粒径减小至  $40 \mu\text{m}$ ,粉末表面形貌转变为欠发达的枝晶和胞状晶混合组织。随着粒径减小至  $24 \mu\text{m}$ ,其表面形貌转变为完全胞晶结构。随着粉末颗粒尺寸的减小,冷却速率增大,凝固组织形貌由枝晶向胞状晶结构转变<sup>[29]</sup>。图 6e 和 6f 显示,粒径约为  $20 \mu\text{m}$  的颗粒具有光滑的表面,这主要是小尺寸颗粒直接从轴向上快速通过等离子炬的热区被熔化,而后在不改变轨迹的情况下,进入冷凝室的冷空气中,快速冷却,抑制表面结晶形成光滑表面<sup>[30-31]</sup>。

图 7 为了球化处理不同粒度 NbMoTaWZr-HfC 粉末截面形貌。可以看出球化后粉末为致密的组织,不存在空隙等缺陷,其组织特征为细小树枝状结构。如图 7a、

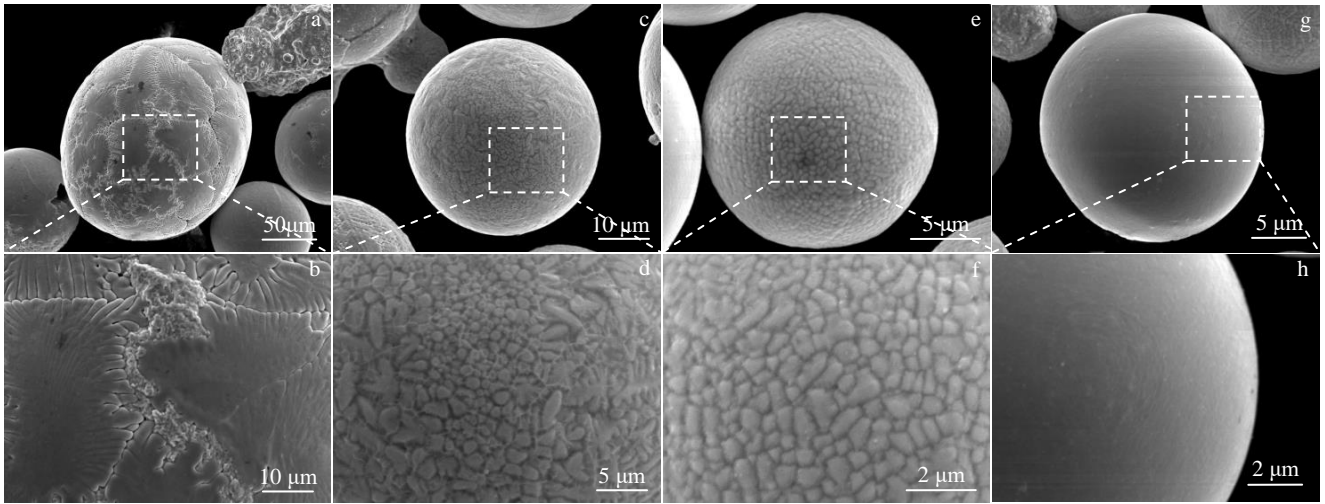


图 6 制备不同粒径的 NbMoTaWZr-HfC 球形粉末表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of the prepared NbMoTaWZr-HfC spherical powder with different particle sizes: (a, b) 65 μm, (c, d) 40 μm, (e, f) 24 μm, and (g, h) 20 μm

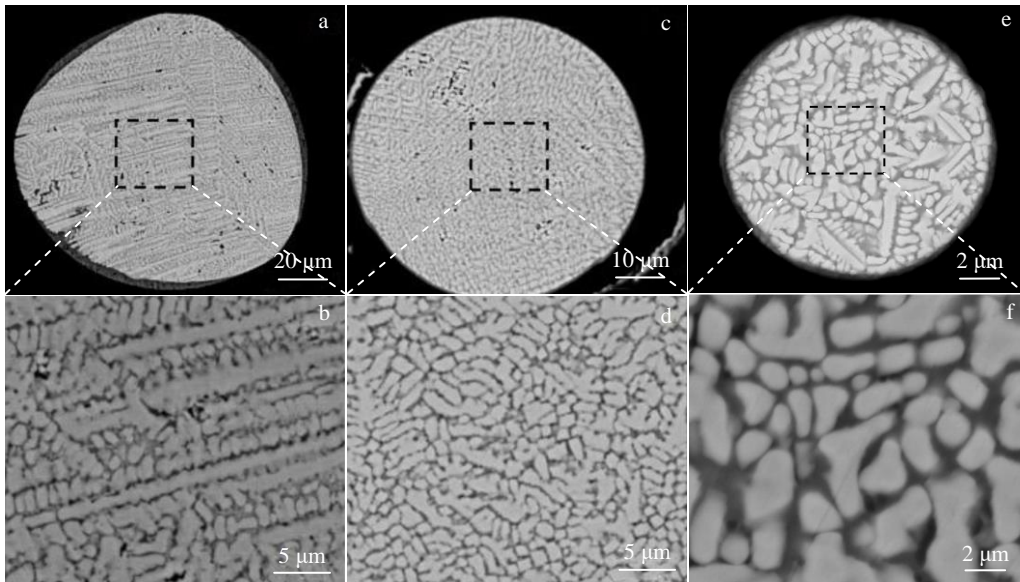


图 7 制备的不同粒径 NbMoTaWZr-HfC 球形粉末截面形貌

Fig.7 Cross-sectional morphologies of the prepared NbMoTaWZr-HfC spherical powder with different particle sizes: (a, b) 85 μm, (c, d) 45 μm, and (e, f) 15 μm

7b 所示，粒径为 85 μm 的粉末中枝晶束方向明显，径向上从粉体表面伸入到粉体内部，并且这些枝晶束由发达的一次枝晶组成，经测量一次枝晶臂长度范围为 20~40 μm。随着粒径减小至 45 μm，粉末截面组织转变为细小的枝晶和胞晶混合组织（如图 7c、7d 所示），经测量其一次枝晶臂长度范围 5~10 μm，与粒径为 85 μm 的粉末枝晶相比，粒径为 45 μm 粉末一次枝晶臂长度明显减小，组织得到明显细化。如图 7e、7f 随着粉末粒径进一步减少至 15 μm，对于小粒径粉末由于快淬速度，获得更为细小的枝晶和胞晶混合组织，其枝晶臂尺寸范围

为 1~3 μm。

对不同粒径粉末枝晶尺寸差异原因进行分析，认为熔滴冷却速度随液滴尺寸变化，并可能对凝固组织产生影响<sup>[29]</sup>。熔滴冷却速度可以通过对流换热原理估算，即认为熔融液滴释放的热量等于液滴表面到周围环境的热流，如公式（4）所示<sup>[32]</sup>：

$$\left| \frac{dT^d}{dt} \right| = \frac{12}{\rho \cdot C_p} (T_d - T_t) \cdot \frac{K_g}{d^2} \quad (4)$$

其中， $\rho$  为熔滴的密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )， $C_p$  为材料比热 ( $\text{J}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$ )， $T_d$  为熔滴温度 ( $^\circ\text{C}$ )， $T_t$  为熔滴周围气体传热系数

( $W/m \cdot ^\circ C$ )， $d$  为熔滴直径 (m)。由此可以明显看出，粉末粒径越细小，冷却速率越快。相关研究表明，枝晶臂的长度随着冷却速率的增大而减小<sup>[33]</sup>，在 NbMoTaWZr-HfC 粉末等离子球化处理快速凝固中，粉末粒径减小凝固速度增加，因而枝晶得到明显细化。

不同粒径粉末截面凝固组织形貌差异可以根据凝固理论进行分析<sup>[34]</sup>。本试验中球化处理 NbMoTaWZr-HfC 中大粒径尺寸球化粉末 (如 85  $\mu m$ )，其枝晶凝固首选结晶方向与热流方向相反的方向平行，由于大颗粒粉末的径向温度梯度，导致柱状枝晶向球形熔体表面向中心生长，此时发达枝晶的形成主要是与大尺寸粉末较低的冷却速率密切相关。而对于小尺寸粉末中存在的胞晶组织主要与高冷却速率和定向吸热有关<sup>[29]</sup>。

采用 EDS 对球化处理后 NbMoTaWZr-HfC 复合粉末横截面进行 EDS 元素面扫描分析。如图 8 所示，各个难熔组元在粉末整体上分布均匀。然而对粉末各难熔组元在枝晶微区中分布不均匀，其中 W、Mo、Ta 等高熔点元素在枝晶臂富集，而 Nb、Zr 等低熔点元素在枝晶间富集，而 Hf 元素均匀分布枝晶臂和枝晶间 (如图 9 所示)。表 1 为单个粉末截面和枝晶臂和枝晶间 EDS 成分分析结果。对于单个粉末而言，各难熔组元 Nb、Mo、Ta、W、Zr 基本成等原子比，Hf 含量也与添加 HfC 比例基本一致，可以说球化后粉末个元素含量基本与目标成分一致。而对于微观区域，各元素分布存在差异，Zr、Nb、Mo、Ta、W、Hf 元素在枝晶臂中原子分数分别为 8.68%，10.61%，24.23%，26.41%，28.61%，1.91%。而

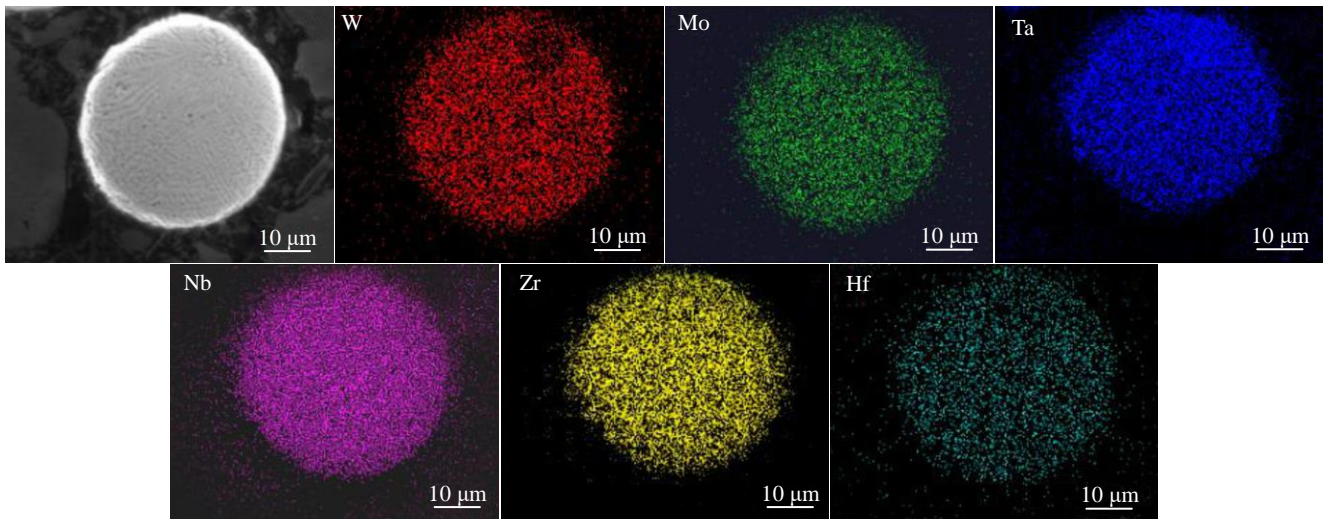


图 8 NbMoTaWZr-HfC 球形粉末的 SEM 形貌及 EDS 元素面分布

Fig.8 SEM morphology and EDS element mappings of individual NbMoTaWZr-HfC spherical powder

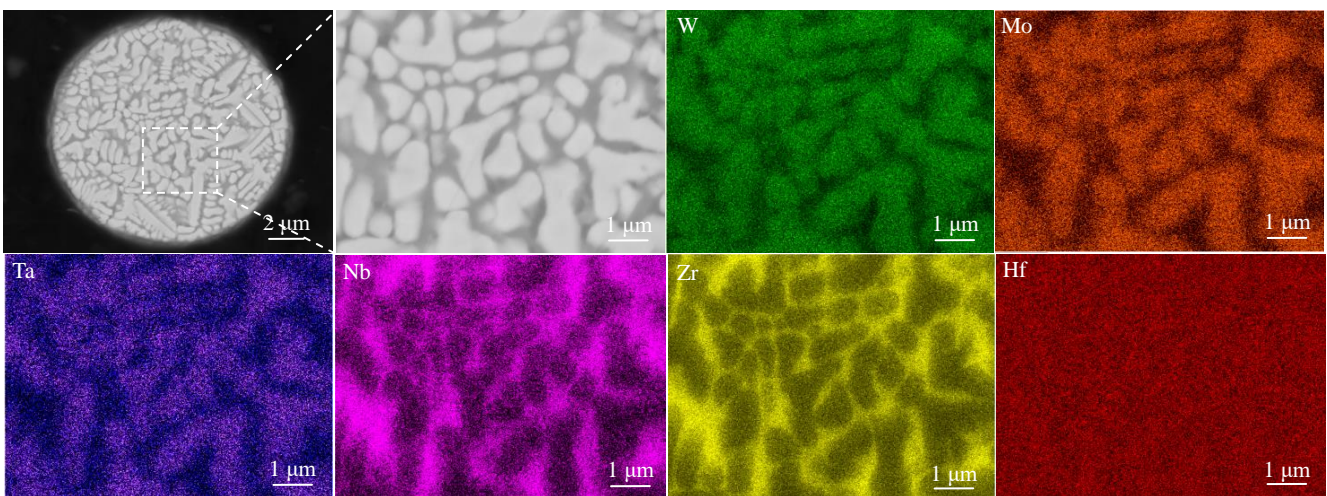


图 9 NbMoTaWZr-HfC 球化粉末中枝晶和枝晶间区域的 SEM-BSE 形貌及 EDS 元素面分布

Fig.9 SEM-BSE morphologies and EDS element mappings of the dendrite arm and the interdendritic regions in the spheroidized NbMoTaWZr-HfC powder

表1 球化粉末化学成分以及粉末中枝晶臂和枝晶间区域的 EDS 分析结果

Table 1 Chemical composition of the spheroidized powder and EDS analysis results of the dendrite arm and the interdendritic regions in the spheroidized powder (at%)

Element	Nb	Mo	Ta	W	Zr	Hf
Nominal	19.60	19.60	19.60	19.60	19.60	2.00
Spheroidized powder	19.75	19.37	20.22	20.38	18.33	1.95
Dendrite arm	10.61	24.23	26.41	28.61	8.68	1.91
Interdendritic region	26.71	12.36	10.57	13.60	34.51	2.25

枝晶间元素的原子分数分别为 34.51%, 26.71%, 12.36%, 10.57%, 13.60%, 2.25%。各难熔组元在枝晶组织中分布不均主要与球化熔化以及凝固过程密切相关。球化凝固过程中, 熔点高的元素如 W、Mo、Ta 具有相似的结构, 并都具有高熔点, 在凝固过程中先达到凝固过冷条件率先形成枝晶核凝固, 因此这些元素在枝晶中富集。而熔化温度相对较低的 Zr、Nb 等在液相中富集, 导致凝固后期在枝晶间富集 Zr、Nb 元素, 这一现象与难熔高熵合金铸态组织中低熔点组元在枝晶间偏聚现象一致<sup>[35]</sup>, 只是粉末具有更快的冷却速度, 组织更加均匀细小, 元素偏析尺度范围仅为几个微米范围内。此外, Zr 元素为密排六方结构 (hcp) 与其他合金组元 bcc 结构不同, 并且 Zr 元素具有最大的原子半径 (Zr 原子半径约为 160 pm, 而 Nb、Mo、Ta、W 原子半径分别为 142、136、143、136 pm)<sup>[36]</sup>, 由于 Zr 原与其他元素之间错配度较大也是导致 Zr 元素容易在该合金体系中容易偏析的一个原因。

### 3 结论

1) 通过喷雾干燥结合等离子体球化法成功制备了球形 NbMoTaWZr-HfC 粉末。球化后 NbMoTaWZr-HfC 粉末的平均粒径为  $D_{50}=19.62 \mu\text{m}$ , 粉末的球形度、流动性和松装密度分别为 0.98、0.198 s/g,  $7.20 \text{ g/cm}^3$ 。

2) 粉末经过喷雾干燥处理, 没有发生相变, 只是各原料粉末团聚在一起形成内部不致密的近球形粉末颗粒。而经过球化处理, 团聚颗粒被加热熔化和快速凝固, 形成了球形度好且致密的球形粉末, 球化后粉末由 bcc 固溶体+ZrO<sub>2</sub>+HfC 组成。

3) 球化后粉末表面组织形貌为枝晶和胞状, 并且随着粉末粒径的减小, 枝晶逐渐向胞状结构转变。球化后粉末截面组织为枝晶和胞状混合组织, 随着粉末粒径的减小, 枝晶向胞晶转变, 并且组织得到细化。

4) 球化后粉末颗粒整体成分均匀, 但在枝晶微区存在元素偏析, 其中 W、Mo、Ta 等高熔点元素在枝晶臂富集, Nb、Zr 等低熔点元素在枝晶间富集, 而 Hf 元素分布均匀。

### 参考文献 References

- [1] Yang L L, Zhang Q F, He Z Y et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2017, 67: 56
- [2] Ding R G, Jones I P, Jiao H S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 516: 65
- [3] Luo G Q, Jiang S J, Wei Q Q et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2021, 99: 105 574
- [4] Guo N N, Wang L, Luo L S et al. *Intermetallics*[J], 2016, 69: 74
- [5] Wei Q Q, Luo G Q, Tu R et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 84: 1
- [6] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M et al. *Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [7] Du Wenhao(杜文豪), Shi Qi(施麒), Wu Anru(吴安如) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(12): 4457
- [8] Zhang H, Zhao Y Z, Huang S et al. *Materials*[J], 2019, 12(5): 720
- [9] Huang Chuanshou(黄传收), Liu Zhongqiang(柳中强), Wu Yuanbiao(吴苑标) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(10): 3302
- [10] Z X F, Chen S Q, Liu Y et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(5): 1461
- [11] Yin J O, Chen G, Zhao S Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 713: 222
- [12] Zhang Qinglei(张庆磊), Hao Zhenhua(郝振华), Li Jing(李静) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2895
- [13] Hao Z H, Chen Y H, Fu Z H et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 100: 105 624
- [14] Hao Z H, Fu Z H, Liu J T et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 82: 15
- [15] Yu C F, Zhou X, Wang D Z et al. *Plasma Science and Technology*[J], 2018, 20: 014 019
- [16] Park J M, Kang J W, Lee W H et al. *Materials Letters*[J], 2019, 255: 126 513
- [17] Lee W H, Park K B, Yi K W et al. *Metals*[J], 2019, 9(12): 1296

- [18] Liu B, Duan H, Li L S *et al. Powder Technology*[J], 2021, 382: 550
- [19] Stunda-Zujeva A, Irbe Z, Berzina-Cimdina L. *Ceramics International*[J], 2017, 43(15): 11 543
- [20] Ramavath P, Papitha R, Ramesh M *et al. Process Application of Ceramics*[J], 2014, 8(2): 93
- [21] Okada S, Ohsaki S, Nakamura H *et al. Chemical Engineering Science*[J], 2020, 227: 115 938
- [22] Cao X Q, Vassen R, Schwartz S *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2000, 20(14-15): 2433
- [23] Handscomb C S, Kraft M. *Chemical Engineering Science*[J], 2010, 65(2): 713
- [24] Li Y, Khor K A. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2002, 11(2): 186
- [25] Nandiyanto A B D, Okuyama, K. *Advanced Powder Technology*[J], 2011, 22(1): 1
- [26] Wang X, Wan Y X, Zhang P *et al. Journal of Materials Engineering*[J], 2021, 49(12): 100
- [27] Zhang Heng(张 恒), Shen Huasen(沈华森), Che Xiaokui(车小奎) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2011, 35(3): 417
- [28] Jiang X L, Boulos M. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(1): 13
- [29] Fang P J, Xu Y, Li X G *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(2): 423
- [30] Nagulin K, Nazarov R, Efimochkin I *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 382: 125 196
- [31] Zhao Shaoyang(赵少阳), Tang Huiping(汤慧萍), Chen Gang(陈刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(12): 3853
- [32] Zhang L, Liu H S, He X B *et al. Materials Characterization*[J], 2012, 67: 52
- [33] Grant N J. *Journal of Metals*[J], 1983, 35: 20
- [34] Fu J W, Yang Y S. *Journal of Crystal Growth*[J], 2011, 322(1): 84
- [35] Song H, Lee S, Lee K. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2021, 99: 105 595
- [36] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materiala*[J], 2017, 122: 448

## Characteristics and Microstructure Evolution of Spherical NbMoTaWZr-HfC Powders Fabricated by Spray Granulation Combined with Plasma Spheroidization

Gu Tao<sup>1,2</sup>, Wang Limin<sup>1</sup>, Hu Qiang<sup>1</sup>, Liang Xiubing<sup>3</sup>, Fu Dongxing<sup>2</sup>, Chen Yongxiong<sup>3</sup>, Zhao Xinming<sup>4</sup>, Sheng Yanwei<sup>4</sup>

(1. GRIPM Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 100088, China)

(2. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(3. National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Science PLA China, Beijing 100071, China)

(4. GRINM Additive Manufacturing Technology Co., Ltd, Beijing 101407, China)

**Abstract:** NbMoTaWZr-HfC spherical powder was fabricated by spray granulation combined with radio frequency plasma spheroidization. The macroscopic characteristics, phase composition and microstructure of the powder are studied. The results reveal that the composite powder is spherical and the particle size ranges from 13.31  $\mu\text{m}$  to 32.11  $\mu\text{m}$  with  $D_{50}=19.62 \mu\text{m}$ . The sphericity, flow rate and bulk density of the spheroidized powder are 0.98, 0.198 s/g, 7.20 g/cm<sup>3</sup>. Moreover, the main phases of NbMoTaWZr-HfC spherical powder are body-centered-cubic (bcc) solid solution+ZrO<sub>2</sub>+HfC phase and it has dendritic and cellular structure. The element distribution in the spherical NbMoTaWZr-HfC powder is uniform. However elemental segregation occurs in the dendritic scale region; high melting point elements such as W, Mo, and Ta are enriched in the dendrite arm, low melting point elements such as Nb and Zr are enriched at the interdendritic region, and the Hf are uniformly distributed.

**Key words:** spray granulation; plasma spheroidization; spherical powder; NbMoTaWZr-HfC composite

Corresponding author: Wang Limin, Ph. D., Professor, GRIPM Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 100088, P. R. China. Tel: 0086-10-61667394, E-mail: gutao005@126.com