

球磨时间对机械合金化制备 NbMoTaW 高熵合金粉末的影响

漆陪部¹, 梁秀兵², 仝永刚³, 陈永雄², 张志彬²

(1. 陆军装甲兵学院, 北京 100072)

(2. 中国军事科学研究院, 北京 100010)

(3. 长沙理工大学, 湖南 长沙 410000)

摘要: 采用机械合金化技术制备了 NbMoTaW 高熵合金粉末, 研究了球磨时间对粉末相结构、微观形貌、杂质含量、颗粒粒径的影响。利用 X 射线衍射仪、扫描电镜和透射电镜对高熵合金粉末进行了物相和形貌分析, 利用能谱仪定量分析粉末中元素分布和杂质含量, 利用激光粒度仪测试了粉末颗粒尺寸分布。结果表明: 随球磨时间增加, 混合粉末经历了扁平化、冷焊断裂、球形化 3 个阶段, 球磨 45 h 后, 形成了具有单一 bcc 结构的高熵合金粉末。粉末形貌从初始的不规则状转变成片状, 而后转变成椭球状, 且球形度不断优化。杂质主要来源于球磨罐和磨球, 不同球磨时间段, 杂质含量增速不同。颗粒粒径随球磨时间变化, 呈现出先增大后减小的趋势, 且颗粒粒径分布更为均匀。

关键词: 耐高温高熵合金; 机械合金化; 球磨时间

中图分类号: TG146.4⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2623-07

耐高温高熵合金一般由 5 种或 5 种以上元素 (大多为熔点在 1650 °C 以上的难熔元素) 按等摩尔比或近似等摩尔比配比而成, 具有十分优异的性能^[1,2]。研究发现, 受高熵效应和迟滞扩散效应作用, 耐高温高熵合金在凝固时更倾向于生成简单固溶体, 而非金属间化合物, 这大大改善了合金的力学性能, 因而耐高温高熵合金具有高强度、高硬度、耐磨损等特性; 另外, 根据高熵合金的鸡尾酒效应, 由难熔元素组成的耐高温高熵合金还兼具高熔点、高温热稳定性等优点, 在核工业、航空航天等耐高温领域具有广阔的应用前景, 现已成为高熵合金家族中最受关注的一类合金材料^[3,4]。2011 年, Senkov 等^[5]首次公开报道了耐高温高熵合金研究成果, 该团队采用电弧熔炼法成功制备了由难熔金属元素组成的 NbMoTaW 高熵合金。研究发现, 合金为体心立方结构, 室温最大抗压缩强度为 1211 MPa, 其在 1600 °C 高温下抗压缩强度仍保持在 400 MPa 左右, 表现出十分优异的耐高温性能。目前, 耐高温高熵合金主要采用电弧熔炼法制备, 该法多为实验室所采用。为了使高熔点合金元素分布均匀, 合金熔炼需重复多次, 导致工序复杂。另外, 由于模具限制, 该法较难制备大尺寸复杂形状的样件^[6,7]。因

此, 一些研究人员正尝试通过增材制造技术来实现耐高温高熵合金涂层的应用^[8,9]。

激光熔覆技术作为一种增材成形技术, 具有快熔快凝、能量集中等优点, 适合制备高熔点合金涂层, 且制备的涂层晶粒细小, 结合强度高。Zhang 等^[10]在低碳钢基体上熔覆了具有简单 bcc 固溶体的 6FeNiCoSiCrAlTi 高熵合金涂层, 涂层显微组织主要由等轴的多边形晶粒和不连续的纳米晶组成, 涂层显微硬度 (HV_{0.5}) 达到 9000 MPa。另外, 涂层快速凝固后获得的无序固溶体经高温热处理后仅有少量 Al、Si 从 bcc 相中析出, 表现出良好的耐热性。Zhang 等^[8]人将粒径为 50~120 μm 的各元素粉末机械混合后, 采用激光熔覆技术在 45# 钢上制备了 TiZrNbWMo 耐高温高熵合金涂层, 涂层由 bcc 固溶体和少量 β-Ti_xW_{1-x} 析出相组成。经 1200 °C 退火后, bcc 固溶体没有分解, 涂层结构保持稳定, 显示出十分优异的高温热稳定性。在凝固过程中, 熔点较高的 W、Mo、Nb 元素先结晶, 产生了成分偏析, 而 Ti、Zr 元素熔点相对较低, 在高功率激光熔覆下发生了严重烧蚀, 因而, 涂层中组织成分与设计成分相差较大。另外, 由于熔池中的原子扩散速率远低于冷凝速率, 初始粉末的均匀性对涂层

收稿日期: 2018-08-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51375492, 51575527)

作者简介: 漆陪部, 男, 1994 年生, 硕士, 陆军装甲兵学院机械产品再制造国家工程研究中心, 北京 100072, E-mail: qipeibu5200603@163.com

的组织成分也会产生较大影响,对于多主元高熵合金来说,初始粉末成分的均匀性还决定着能否形成高熵合金,因而,初始粉末的均匀性对激光熔覆制备高熵合金具有十分重要的影响。

机械合金化是一种较为成熟的粉末制备技术,具有组织细小、成分均匀、易形成亚稳相等优点。另外,原料能够在固态下实现合金化,元素固溶度高于快速凝固,在制备高熔点合金粉末方面,有极大的优势^[11]。采用机械合金化制备高熔点高熵合金粉末,并用于激光熔覆,从理论上讲,能够有效地降低涂层中成分的不均匀度,优化组织结构;粉末在熔覆过程中已完成合金化,可以避免低熔点粉末的烧蚀,也有利于获得成分均匀,结构稳定的涂层。然而,激光熔覆对粉末形状和粒度有严格要求,球形度好、粒度均匀的粉末易于制备出质量高的熔覆层^[12],因此本工作采用机械合金化制备耐高温 NbMoTaW 高熵合金粉末,并研究球磨时间对粉末合金化过程以及形貌、粒度、杂质含量的影响。

1 实验

机械合金化所用粉末为 Nb、Mo、Ta、W 的高纯度粉末(质量分数为 99.9%),各元素粉末初始粒径约为 37 μm 。在电子天平上(精度为 0.01 g)按等摩尔比称取各元素粉末,同时称取 1% (质量分数)硬脂酸(stearic acid)作过程控制剂。将称量好的粉末和硬脂酸置于干燥的塑料试管内,而后将其装入混粉器上混合,混合时间为 3 h。

实验采用全方位行星式球磨机对混合均匀的 NbMoTaW 粉末进行球磨,球磨罐和磨球材质均为 304 不锈钢(牌号 06Cr18Ni9),球磨转速为 400 r/min,球料比为 20:1。为防止球磨过程中粉末发生氧化,利用真空泵将球磨罐抽真空,并充入纯度为 99.99% 的氩气。球磨至 6、15、30、45、60 h 时取出少量粉末用于检测。在检测之前,将取出的样品放入真空管式炉,加热至 400 $^{\circ}\text{C}$,保温 1 h,以去除硬脂酸。

采用 DX2700B 型 X 射线衍射仪对不同球磨时间粉末的物相组成进行分析,粉末晶体结构计算借助于 Jade6.0 分析软件完成。取少量不同球磨时间的粉末样品超声分散后,放入 Navo Nano SEM450 高分辨率扫描电镜下内观察粉末形貌;用扫描电镜自带的 EDS 能谱仪定量分析粉末中各主元含量以及杂质污染情况;采用透射电子显微镜验证高熵合金粉末的结构,并用 nano-zs90 激光粒度仪测量不同球磨时间下粉末颗粒尺寸。

2 结果和分析

2.1 不同球磨时间粉末物相和晶体结构分析

图 1 为 NbMoTaW 高熵合金粉末不同球磨时间的 XRD 图谱。如图所示,粉末未球磨时, Nb 和 Ta、Mo 和 W 元素低角度衍射峰几乎重叠在一起,无法分辨,但可以分辨出各元素的高角度衍射峰。球磨 6 h 时, Ta、W 2 种衍射峰有轻微宽化, Nb、Mo 衍射峰消失。Nb、Mo 衍射峰消失的原因可能有 2 种:一是 Nb、Mo 原子充分扩散到其他晶格中,二是衍射峰发生宽化,导致 Nb、Mo 无法与 Ta、W 衍射峰分辨开^[13]。观察图 3b 粉末的表面形貌并分析表 1 中 6 h 时粉末 EDS 结果,不难发现,片状颗粒表面十分平整,且颗粒的 EDS 结果显示,颗粒成分主要由单元素组成。上述现象说明颗粒还未开始冷焊,原子没有扩散,因而可以推断衍射峰的宽化导致了 Nb、Mo 衍射峰的消失;球磨 15 h 后, Ta 的高角度衍射峰消失,仅在 $2\theta=39.5^{\circ}$ 处有微弱的峰,参考相关文献[14], $2\theta=40.4^{\circ}/58.5^{\circ}/73.5^{\circ}$ 处的衍射峰为新的固溶体衍射峰,各峰对应的晶面指数为(110)、(200)、(211),属于 bcc 结构;球磨 30 h 时, Ta 衍射峰完全消失,且无 Ta 的新相出现,这说明 Ta 已完全固溶于 bcc 晶格中,单一 bcc 固溶体形成。延长球磨时间,45 和 60 h 的衍射图谱基本一致,表明 45 h 时,粉末完成了机械合金化过程,形成了稳定的单相 bcc 高熵合金粉末。

在 0~60 h 的球磨过程中,衍射峰强度和峰宽在逐渐地降低和宽化,这主要是由晶粒细化和晶粒内部晶格产生畸变引起的^[15]。采用 Jade6.0 软件对 XRD 图谱进行计算得出粉末不同球磨时间下晶粒尺寸和晶格畸

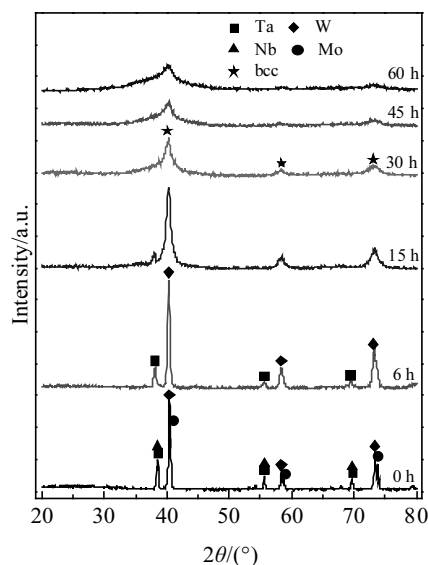


图 1 不同球磨时间 NbMoTaW 合金粉末 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of NbMoTaW powder at different milling time

变率, 结果如图 2 所示。从图中可以发现, 随球磨时间增加, 晶粒尺寸显著减小。球磨 6 h 时, 粉末形成纳米晶, 晶粒尺寸为 25.4 nm; 继续球磨, 晶粒尺寸逐渐稳定在 7.7 nm 左右, 属于超细纳米晶粉末。超细纳米晶的形成与位错的形成密不可分: 原始粉末在球磨过程中产生了大量的塑性变形, 导致晶粒内部的位错不断运动, 产生位错纠缠。纠缠位错持续移动形成位错胞, 位错胞周围聚集着大量位错, 形成胞壁。当胞壁处的位错密度和位错胞间取向差增大到一定值时, 胞壁就会转变成晶界^[16], 随着胞壁的不断增多, 晶界逐渐增多, 晶粒不断细化, 纳米晶形成。随晶界增加, 晶界阻滞效应和取向差效应明显增强, 位错移动所需克服的能量增大; 随球磨时间延长, 粉末产生加工硬化, 粉末塑性变形量减少, 抑制了位错的运动, 因而随球磨时间延长, 晶粒细化速度逐渐放缓。在封闭的球磨罐中, 能量的持续输入导致罐内温度升高, 在热效应的作用下, 位错回复速率增大, 粉末最终晶粒大小归结于位错纠缠速率与回复速率的动态平衡, 混合粉末熔点越高, 位错的回复速率就越低, 晶粒最终尺寸就越小^[17], 因而二者速率达到平衡时, 理论熔点为 3177 °C 的 NbMoTaW 高熵合金粉末晶粒尺寸仅为 7.7 nm, 小于理论熔点为 2946 °C 的 NbMoTaWV 高熵合金^[18] (晶粒尺寸为 10.8 nm)。另外, XRD 图谱中 bcc 固溶体衍射峰具有“馒头峰”的特征, 可能存在非晶化趋势。

晶格畸变率与球磨时间的关系与晶粒尺寸相反, 在球磨初期, 晶格畸变率急剧增大, 随后趋势减缓, 直至稳定。从整体上看, 粉末晶格畸变率随时间的变化规律主要与机械合金化特性和高熵合金的晶格畸变效应有关, 在球磨初期, 粉末塑性较好, 在磨球的高速撞击下粉末发生剧烈形变, 产生大量缺陷 (如空位、位错、晶界等), 晶格发生严重畸变。球磨 6 h 后, 形

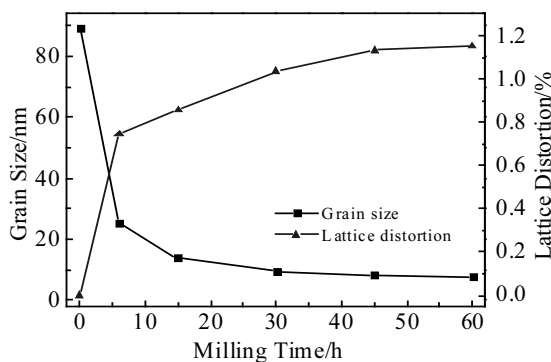


图 2 晶粒尺寸和晶格畸变率随球磨时间的变化关系

Fig.2 Relationship of grain size and lattice distortion rate with ball milling time

变减小, 原子开始不断扩散, 此后晶格畸变主要与固溶体形成有关。原子半径较大的 Nb、Ta 原子固溶到半径较小的 W 晶格中形成 bcc 固溶体时, 晶格发生膨胀, 晶格畸变率增大。晶格常数从 6 h 的 $a=0.31589$ nm 增大至 45 h 的 $a=0.31736$ nm, 介于 Nb、Ta 和 Mo、W 晶格常数之间。随着原子扩散放缓和固溶体逐渐稳定, 晶格逐渐趋于稳定。

2.2 不同球磨时间粉末形貌和成分分析

NbMoTaW 高熵合金粉末机械合金化前后粉末形貌和颗粒粒径变化如图 3 所示。从图 3a 中可以看出, 原始粉末呈不规则状, 颗粒大小差异显著, 但都小于 30 μm 。球磨 6 h 后, 粉末颗粒发生了明显的塑性变形, 粒径大于 20 μm 的颗粒变为片状 (如图 3b 所示)。在球磨初期, 粉末易于变形, 经磨球剧烈撞击后, 被挤压成片状。继续球磨, 片状颗粒逐渐焊合在一起, 变成块状颗粒。块状颗粒凸出部分被磨球碾碎磨平, 凹坑则被塑性较好的硬脂酸填充, 因而颗粒逐渐趋于球形化^[19], 如图 3c 所示, 球磨 15 h 时, 颗粒形貌介于块状颗粒和椭球状颗粒之间, 并且粉末中仍有少量片状颗粒, 表明还有少量颗粒未发生冷焊。球磨 30 h (图 3d) 时粉末形貌与 15 h 相似, 由椭球状颗粒组成。不同的是, 球磨 30 h 后的颗粒表面焊合了大量细小颗粒, 粒径有所增大。球磨至 45 h 时, 颗粒球形度进一步优化, 颗粒大小更为均匀; 如图 3f 所示, 球磨 60 h 的粉末形貌与 45 h 基本一致。

图 4 为 NbMoTaW 高熵合金粉末高倍 SEM 照片。不难发现, MA 粉末与其他工艺制备的粉末有显著区别, MA 颗粒表面有明显的冷焊断裂迹象, 纹路十分明显, 没有晶粒自然长大时表现出的规则性, 因而可以通过观察颗粒表面形貌定性分析粉末合金化的程度。仔细观察图 3b 颗粒表面形貌, 可以发现, 球磨 6 h 时, 片状颗粒表面十分光亮平整, 此时颗粒之间没有发生冷焊, 元素未开始扩散, 上文分析 XRD 结果时已有讨论。如图 4a 所示, 球磨 15 h 时表面产生了层片状纹路, 层片表面平整, 表明粉末此时处于冷焊过程。球磨 45 h 后, 粉末颗粒表面坑坑洼洼, 可以推断粉末在长时间磨球撞击过程中, 经历了反复的冷焊和断裂。

为研究不同球磨时间下元素的扩散程度以及粉末污染情况, 对不同球磨时间的单个颗粒进行 EDS 成分检测, 部分结果列于表 1。球磨 6 h 时, 粉末大多仍为单质颗粒; 球磨 15 h 后, 微区内 Nb、Mo、Ta、W 四主元摩尔含量相差在 15% 以内, 并且随着球磨时间增加, 四主元摩尔含量接近于等摩尔比。但由于杂质元素 Fe、Cr、Ni 的含量逐渐增大, 粉末成分与名义成分 (摩尔含量 25%) 差异变大。球磨 45 h 时, 粉末最接

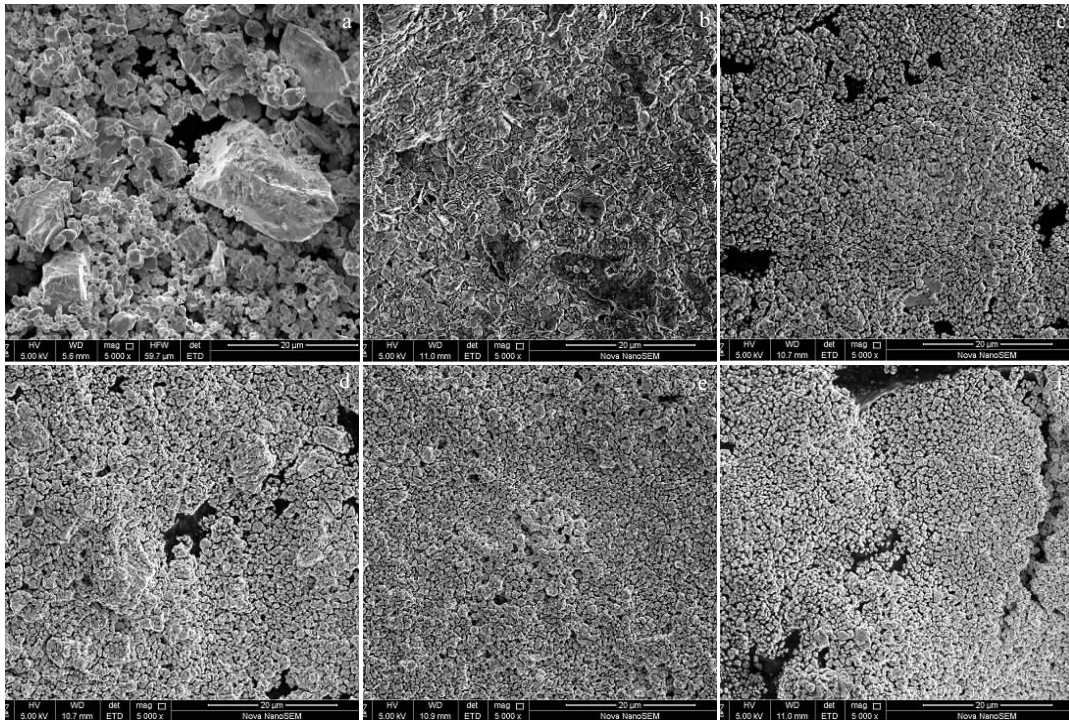


图 3 不同球磨时间的 NbMoTaW 高熵合金粉末的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of NbMoTaW HEA powder at different milling time: (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 15 h, (d) 30 h, (e) 45 h, and (f) 60 h

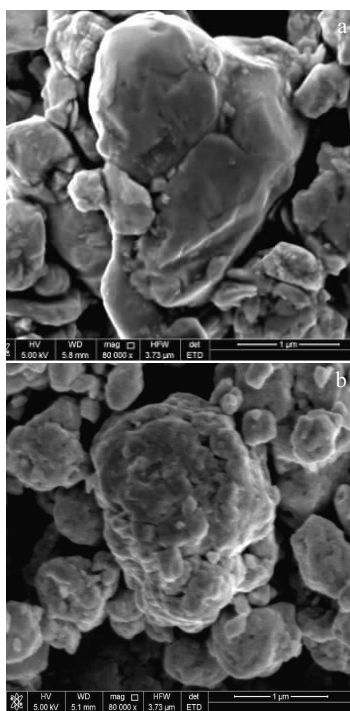


图 4 NbMoTaW 高熵合金粉末球磨 15、45 h 的高倍 SEM 形貌

Fig.4 High magnification SEM morphologies of NbMoTaW HEA powder at milling time of 15 h (a) and 45 h (b)

表 1 不同球磨时间 NbMoTaW 合金粉末各元素摩尔含量
Table 1 Mole contents of elements of NbMoTaW HEA powder at different milling time (mol%)

Sample	Area	Nb	Mo	Ta	W	Fe	Cr	Ni
Nominal	-	25	25	25	25	0	0	0
6 h	1	0	90.52	4.89	4.42	0.17	0	0
	2	0	79.99	10.85	8.90	0.26	0	0
15 h	3	29.82	31.66	17.22	19.9	1.17	0.23	0
	4	22.71	21.46	30.11	23.74	1.51	0.37	0.1
30 h	5	24.47	27.88	22.03	22.27	1.83	1.03	0.49
	6	23.08	26.32	23.44	24.19	1.98	0.65	0.34
45 h	7	24.23	25.72	24.13	22.56	2.05	0.82	0.49
	8	23.21	26.49	24.41	22.48	2.32	0.73	0.36
60 h	9	26.14	25.29	22.15	22.5	3.12	0.44	0.36
	10	23.85	23.55	24.18	23.59	3.32	0.96	0.55

近于名义成分。观察发现，Fe、Cr、Ni 3 种元素的摩尔比约为 7:2:1，与 304 不锈钢的成分相近，表明杂质元素主要来源于磨球和球磨罐。不同球磨时间段下杂质含量增速不同。6 h 时粉末中只检测到微量的 Fe，而 6~15 h 时，杂质含量激增。这是因为，在球磨初期，粉末和硬脂酸粘附在磨球和罐壁上，形成了一层保护膜，粉末和硬脂酸的塑性变形减缓了磨球、罐壁之间的碰撞，避免了过度磨损。随着球磨时间增加，粉末颗粒不断硬化，部分粉末甚至焊接在磨球和罐壁表面，

这种脆性撞击不仅会碾碎粉末颗粒, 也会破坏磨球表面, 因而杂质含量从 6 h 的 0.21% 增加到 15 h 的 1.7%。球磨 45 h 时, 粉末中杂质含量增加到 3.38%。

进一步分析 Nb、Mo、Ta、W 四主元及杂质元素的分布情况, 对球磨 45 h 后的粉末进行 EDS 面扫描, 结果如图 5 所示。经高能球磨 45 h 后, 在 $100 \mu\text{m}^2$ 的微区内, Nb、Mo、Ta、W 四主元分布十分均匀, 由此可见, 粉末已完成合金化, 与球磨 45 h 的 XRD 结果相吻合。杂质元素 Fe、Cr、Ni 散点随机分布, 没有明显的聚集, 说明杂质元素不是以铁屑形式存在于粉末中, 而是以原子形式固溶于 bcc 晶格中。

图 6 为球磨 45 h 后 NbMoTaW 高熵合金粉末的 TEM 照片以及选区电子衍射花样, 观察大量 TEM 照片发现, 前面 SEM 照片里所提到的类球状颗粒, 实际上分为球状和椭球状 2 种(图 6a), 颗粒粒径在 400 nm 以上。图 6b 为固溶体相沿 $[11\bar{3}]$ 轴的衍射花样, 对图中的衍射斑点进行标定, 进一步证实粉末为 bcc 结构, 计算得 $[1\bar{1}0]$ 、 $[211]$ 方向的晶面间距分别为 $d_{1\bar{1}0} = 0.224\ 23\ \text{nm}$, $d_{211} = 0.129\ 44\ \text{nm}$, 晶格常数 $a = 0.317\ 06\ \text{nm}$, 通过 XRD 结果计算得到的 bcc 相的晶面间距与晶格常数分别为 $d_{1\bar{1}0} = 0.224\ 34\ \text{nm}$, $d_{211} = 0.129\ 61\ \text{nm}$, 晶格常数 $a = 0.317\ 36\ \text{nm}$, 两者结果基本吻合。

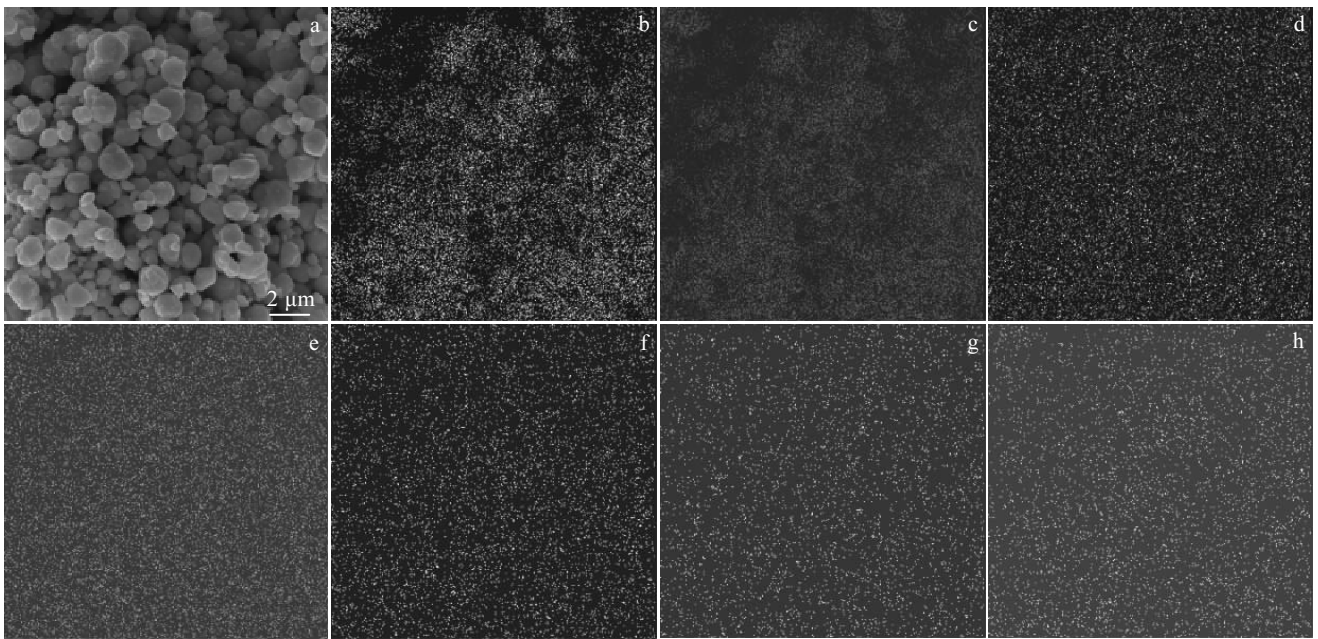


图 5 球磨 45 h 的 NbMoTaW 粉末的形貌及 EDS 面扫描

Fig.5 Morphology (a) and EDS maps of NbMoTaW powder milled for 45 h: (b) Nb, (c) Mo, (d) Ta, (e) W, (f) Fe, (g) Cr, and (h) Ni

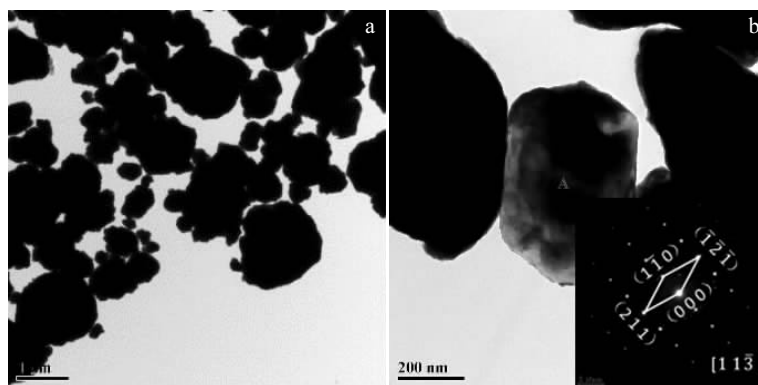


图 6 球磨 45 h 的 NbMoTaW 粉末的 TEM 明场像和 A 区电子衍射花样

Fig.6 TEM bright field image of NbMoTaW powder milled for 45 h (a, b) and SAED pattern of the area A (b)

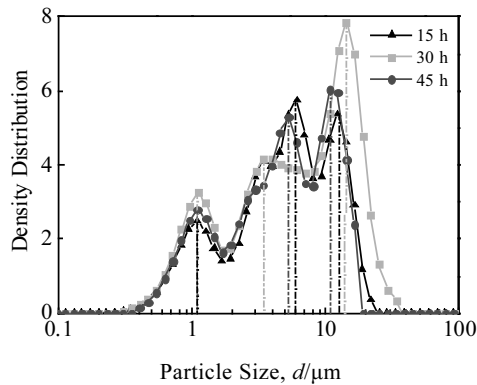


图 7 不同球磨时间下 NbMoTaW 粉末颗粒尺寸分布

Fig.7 Particle size distribution of NbMoTaW powder at different milling time

2.3 粉末颗粒尺寸分析

在球磨初期,粉末发生扁平化,其片状粒径没有实际测量价值,故采用激光粒度仪测量了球磨 15、30、45 h 粉末颗粒尺寸,结果如图 7 所示。不难看出,不同球磨时间下粉末颗粒尺寸大致分布在 0.4~22 μm 之间,颗粒最小尺寸与 TEM 观察的结果相一致。图 3 的 SEM 结果显示,颗粒粒径大多在 5 μm 以下,而粒度仪测试结果显示粉末颗粒大多集中在 4~15 μm 之间,二者的差异主要与粉末所处状态有关,观察 SEM 结果时,粉末经过了超声分散,而在激光粒度仪测试过程中,为保证粉末的原始状态,没有进行分散。由于粉末颗粒粒径小,表面能高,颗粒会自发地发生团聚,因而未分散时,大颗粒较多。球磨 15、30、45 h 的粉末颗粒尺寸分别集中分布在 6.1~12.2、5.3~11、3.9~14.2 μm 范围内,不难发现,球磨 45 h 的粉末颗粒粒径分布区间最窄,粉末平均粒径最小,为 5.610 μm。

3 结论

1) 采用机械合金化技术可以制备出单一 bcc 结构的高熔点 NbMoTaW 高熵合金粉末。随球磨时间增加,粉末不断发生冷焊断裂,晶粒尺寸减小,晶格畸变增大,最终分别稳定在 7.7 nm、1.132% 附近。粉末完成扁平化,不断发生冷焊断裂,主元原子扩散固溶,形成固溶体。

2) 少量杂质元素 Fe、Cr、Ni 也固溶于 bcc 固溶体中,且随球磨时间增加,杂质含量增加。

3) 粉末合金化程度与颗粒表面形貌有一定关系,表面形变越剧烈,合金化程度越高。球磨 45 h 粉末即完成合金化,为最佳球磨时间。球磨出的粉末相结构简单,成分均匀,球形度较好,颗粒粒径差异小,杂质元素含量在 5% 以下。

参考文献 References

- [1] Couzinié J P, Lilensten L, Champion Y *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 645: 255
- [2] Yao H W, Qiao J W, Gao M C *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 674: 203
- [3] Senkov O N, Senkova S V, Miracle D B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 565: 51
- [4] Liu Xuefeng(刘学峰). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015
- [5] Senkov O N, Semiatin S L. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 649: 1110
- [6] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Panina E S *et al. Materials Letters*[J], 2017, 188: 162
- [7] Chen Zhe(陈哲), Lu Wei(陆伟), Yan Biao(严彪). *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2012, 19(3): 51
- [8] Zhang Mina, Zhou Xianglin, Yu Xiangnan *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 311: 321
- [9] Dobbstein H, Thiele M, Gurevich E L *et al. Physics Procedia* [J], 2016, 83: 624
- [10] Zhang Hui, Pan Ye, He Yizhu *et al. Applied Surface Science* [J], 2011, 257(6): 2259
- [11] Fang Sicong(方思聪). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014
- [12] Zhang Yongkang(张永康), Cui Chengyun(崔承云), Xiao Rongshi(肖荣诗) *et al. Advanced Laser Manufacturing Technology*(先进激光制造技术)[M]. Zhenjiang: Jiangsu University Press, 2011: 31
- [13] Joo S H, Kato H, Jang M J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 698: 591
- [14] Feng Xiaobin, Zhang Jinyu, Xia Ziren *et al. Materials Letters* [J], 2018, 210: 84
- [15] Babu C S, Sivaprasad K, Muthupandi V *et al. Procedia Materials Science*[J], 2014, 5: 1020
- [16] Geng Gangqiang(耿刚强), Li Ling(李宁), Lin Jie(林杰) *et al. Journal of Chang'an University*(长安大学学报)[J], 2005, 25(3): 84
- [17] Rahmanifard R, Farhangi H, Novinrooz A J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(26): 6853
- [18] Guo Wenjing(郭文晶). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016
- [19] Wang Chengguo(王成国), Wu Jun(吴军), Liu Yuxian(刘玉先) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 1997, 15(4): 258

Effect of Milling Time on Preparation of NbMoTaW High Entropy Alloy Powder by Mechanical Alloying

Qi Peibu¹, Liang Xiubing², Tong Yonggang³, Chen Yongxiong², Zhang Zhibin²

(1. Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072)

(2. Academy of Military Sciences China, Beijing 100010)

(3. Changsha University of Science & Technology, Changsha 410000)

Abstract: NbMoTaW high entropy alloy powders were prepared by mechanical alloying. The effects of milling time on the powder phase structure, microstructure, impurity content and particle size were studied. The phase and morphology of the high-entropy alloy powder were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The element distribution and impurity content in the powder were quantitatively analyzed by the energy spectrum analyzer. The particle size distribution of the powder was measured by the laser particle size distribution tester. The results show that the mixed powder undergoes three stages with milling time increasing: flattening, cold welding breakage, and sphericity. After 45 h ball milling, the powder forms a single bcc solid solution. The powder morphology changes from an initial irregular shape to a sheet shape, and then it changes into an ellipsoidal shape. Meanwhile, the sphericity is gradually optimized. The impurities mainly originate from the agate jar and the grinding ball. The powders after different ball milling time show different impurity content growth rates. The particle size changes with milling time, showing a trend of increasing first and then decreasing, and the particle size distribution is more uniform.

Key words: refractory high-entropy alloy; mechanical alloying; milling time

Corresponding author: Liang Xiubing, Ph. D., Professor, National Institute of Defense Technology Innovation, Academy of Military Sciences China, Beijing 100010, P. R. China, E-mail: liangxb_d@163.com