

气雾化工艺对高熵合金粉体粒径的影响

崔小杰 苏新磊 刘岩 李月 赵定国 王书桓 张鹏杰

(华北理工大学冶金与能源学院)

摘要 利用气雾化法制备出 FeCrMnCoNi 高熵合金粉体,研究了雾化压力与试管孔径对于粉体粒径的影响。结果表明,随雾化压力的增加,粒径在 100 μm 以下的粉体占比由 57% 增加到 72%,平均粒径由 82.6 μm 减小到 44.2 μm ;随试管孔径的减小,直径在 100 μm 以下的粉体占比由 79% 减少 49%,平均粒径由 40.3 μm 增加到 103.9 μm 。液滴冷却速率计算表明,直径为 10~200 μm 的液滴冷却速率在 $3.8\times 10^4\sim 4.3\times 10^6$ K/s 之间,快速冷却的小液滴易粘连到未完全冷却的大液滴表面,因此粉体粒径越大,表面粘连的卫星球越多。雾化得到的液滴越大,过冷度越小,粉体晶粒越大,树枝晶组织越清晰。冷却速率的降低,也导致粉体内部组织从胞状晶转变为胞状柱状混合晶,最后形成树枝晶。

关键词 高熵合金;粉体;冷却速率中图分类号 TF764⁺1;TG139

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.04.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Gas Atomization Process on Particle Dimension of High-entropy Alloy Powders

Cui Xiaojie, Su Xinlei, Liu Yan, Li Yue, Zhao Dingguo, Wang Shuhuan, Zhang Pengjie

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology)

Abstract: The FeCrMnCoNi high-entropy alloy powders were fabricated by gas atomization method, and the influences of atomization pressure and test tube diameter on powder particle dimension were investigated. The results indicate that with the increase of the atomization pressure, the proportion of powders with particle dimension below 100 μm is increased from 57% to 72%, and the mean particle dimension is decreased from 82.6 μm to 44.2 μm . As the pore diameter of the test tube decreases, the proportion of powders with a diameter less than 100 μm is decreased from 79% to 49%, and the mean particle dimension is increased from 40.3 μm to 103.9 μm . The calculation for the cooling rate of droplets reveal that the cooling rate of droplets with a diameter of 10~200 μm is between 3.8×10^4 K/s and 4.3×10^6 K/s, and the rapidly cooled droplets are prone to adhere to the surface of incompletely cooled large droplet. Therefore, the larger the particle dimension of the powder is, the more satellite spheres adhered on the surface is. The larger the droplets obtained by atomization is, the smaller the degree of subcooling is, the greater the powder crystal grains is, and the clearer the dendritic structure is. The decrease in cooling rate also leads to the transformation of internal structure of powder from cellular crystals to mixture of cellular and columnar crystals and then to form dendrites.

Key Words: High-entropy Alloy, Powder, Cooling Rate

高熵合金因具有良好的力学性能,优异的抗氧化性、耐腐蚀和耐摩擦性^[1~3],有望应用到许多复杂环境中,如航空航天、深海探测和高速交通等领域。制备高熵合金粉体常用的方法有机械合金化法、化学还原法和气/水雾化法。JOO S H 等^[4]利用机械合金化法制备出 CoCrFeMnNi 粉体,其中 Cr 与 Mn 未溶于粉体,同

时随着球磨时间延长,氧化物杂质的比例逐渐增加,粉体呈片状,且球形度差。化学还原法因其原理较复杂,难以制出四元及四元以上的合金粉体。水雾化法在制备过程中会接触大量的水,从而使得合金粉体含氧量较高,气雾化法在制备过程中可以采用惰性气体为保护气,利用氮气、氩气进行雾化,其制备的粉体具有纯度

收稿日期:2021-10-25;修改稿收到日期:2021-11-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52074128);河北省自然科学基金资助项目(E2020209014)

第一作者简介:崔小杰,女,1984 年出生,博士研究生,河北唐山(063000),E-mail:cuixiaojie99@163.com

通信作者:赵定国,男,1981 年出生,教授,河北唐山(063000),E-mail:gyyzhao@163.com

引用格式:崔小杰,苏新磊,刘岩,等.气雾化工艺对高熵合金粉体粒径的影响[J].特种铸造及有色合金,2022,42(4):441-445.

CUI X J, SU X L, LIU Y, et al. Effects of gas atomization process on particle dimension of high-entropy alloy powders[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(4):441-445.

高、氧含量低、合金成分均匀、球形度好、杂质含量低等特点^[5,6]。董阳阳^[7]利用雾化法制备了 CoCrAlTaY 高温合金粉末,合金熔炼温度为 1 650 ℃时,制备的粉体球形度较好且卫星球较少,随着雾化压力增加,粉体粒径先减小后增加,最佳雾化压力为 3.5 MPa。ZHOU S C 等^[8]利用高熵合金液滴冷却模型,计算了不同直径的 Al_{0.6}CoCrFeNi 液滴的冷却速率,发现直径为 20~200 μm 的液滴冷却速率为 3.19×10⁴~1.11×10⁶ K/s,且液滴直径越小,冷却速率越大。

目前,未见利用雾化制备 FeCrMnCoNi 高熵合金粉体的相关报道^[9]。因此,本课题利用雾化方法制备 FeCrMnCoNi 高熵合金粉体,重点研究了雾化条件对于粉体粒径表面形貌以及高熵合金液滴冷却速率的影响,为含氮高熵合金粉体的制备及其在增材制造、粉末冶金的应用提供参考。

1 试验材料与方法

试验用预熔原料为 FeCrMnCoNi 高熵合金块体,其化学成分见表 1。

表 1 FeCrMnCoNi 块体高熵合金的化学成分
Tab.1 Chemical composition of FeCrMnCoNi

high-entropy alloy					%
w _B					
Fe	Cr	Mn	Co	Ni	
20.75	18.31	19.06	21.01	20.87	

利用自行设计的高压雾化炉制备了 FeCrMnCoNi 高熵合金雾化制粉,其结构及原理见图 1。

首先利用机械泵和分子泵将腔室空气抽出,达到一定真空度,充入 N₂ 保护,防止雾化过程中金属液滴氧化,调节雾化压力阀至对应雾化压力,打开电磁加热电源升温,高熵合金加热至熔融状态时,迅速打开雾化阀和喷铸阀进行雾化制粉。

试验过程中,高熵合金液从试管小孔中喷出的金属液柱,被周边高速运动的冷却气体切割,气体的部分动

能转化成液体的表面能,液柱碎裂成液滴。

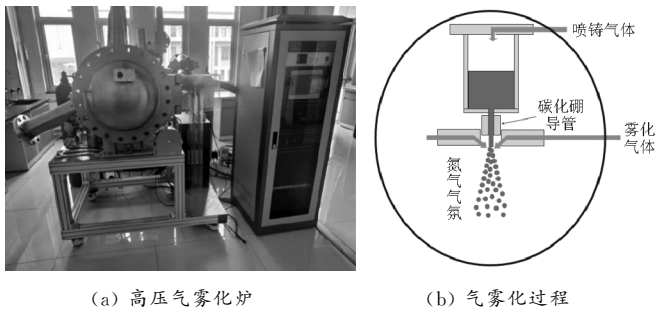


图 1 高熵合金制粉设备及气雾化过程示意图
Fig.1 Schematic diagram of manufacture apparatus of high-entropy alloy powder and gas atomization process

DOMBROWSKI N 等^[10]通过试验与数值分析,对液柱破碎到制备成粉体进行了研究,发现金属液柱在雾化气体作用下先变成一层薄膜,并在极短时间内破碎成形状不规则的液滴,粉体粒度 d_L 与波长 λ 、薄膜厚度 S 关系为 $d_L=3(S\lambda)^{1/2}$ 。雾化液滴随气体运动,并与雾化气体对流传热而快速冷却,最后形状变成球形或近似球形。雾化试验中,雾化压力分别选取 2.0、2.2、2.4、2.6、2.8、3.0 MPa,试管孔径分别选取 1.0、1.1、1.2、1.3 mm。

2 气雾化高熵合金粉体粒径分析

2.1 不同粒径粉体的形貌分析

图 2 为 FeCrMnCoNi 高熵合金雾化粉体的 SEM 形貌。由图 2a 可见,粉体球形度高,微量粉体呈现类球形和不规则粉体。由图 2b~图 2f 可以看出,粉体粒径在 90 μm 以下时,粉体表面比较光滑;粉体粒径在 90~120 μm 时,表面出现轻微凹陷和粘连,卫星球增多;直径达到 170 μm 时,卫星球粘连情况严重,粘连数量较多,直径增大。

卫星球的存在与液滴的冷却速度有关。气雾化过程中,雾化气流速度较大,一般认为对流传热为主要方式,高熵合金液滴的冷却速率表述如下:

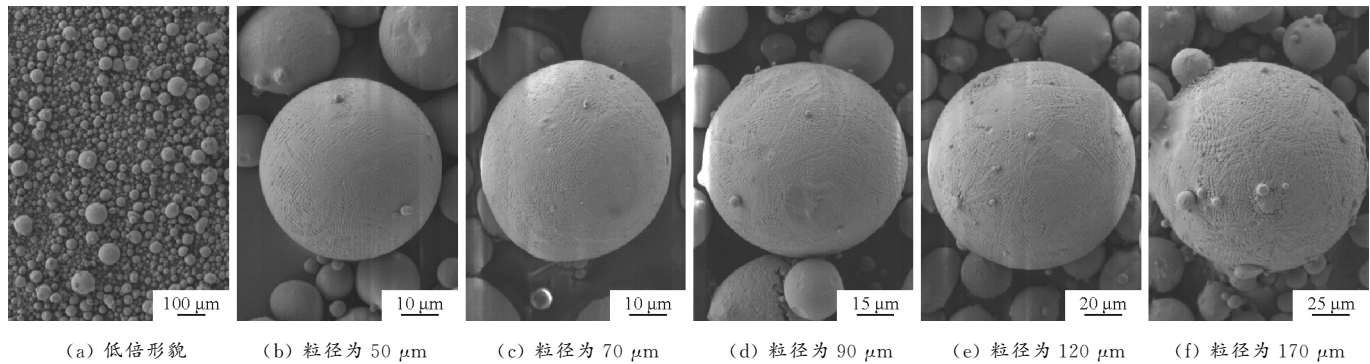


图 2 不同粒径的 FeCrMnCoNi 高熵合金粉体的 SEM 微观形貌

Fig.2 SEM morphology of high-entropy alloy powders with different diameters

$$c_{pl} \frac{dT_p}{dt} = \frac{6h}{\rho_p d_p} (T_p - T_g) \quad (1)$$

式中, c_{pl} 为液滴的比热容, $J/(kg \cdot K)$; T_p 为液滴温度, K ; h 为传热系数, $W/(m^2 \cdot K)$; ρ_p 为液滴密度, kg/m^3 ; d_p 为液滴直径, μm ; T_g 为气体温度, K ; t 为时间, s 。

对流传热系数 h 采用经验模型计算^[11]:

$$h = \frac{K_g}{d_p} (2 + 0.6 \sqrt{Re} \sqrt{Pr}) \quad (2)$$

式中, K_g 为气体的热导率, $W/(K \cdot m)$; Re 为雷诺数; Pr 为普朗特常数。 Re 和 Pr 分别为:

$$Re = \frac{\rho_g d_p \Delta v}{\mu_g}, Pr = \frac{c_{pg} \mu_g}{k_g} \quad (3)$$

式中, c_{pg} 为气体比热容, $J/(kg \cdot K)$; μ_g 为气体运动粘度, $Pa \cdot s$; $\Delta v = v_g - v_p$, 为颗粒与气体的速度差, m/s 。

N_2 及 FeCrMnCoNi 高熵合金热物性参数见表 2。

表 2 氮气和 FeCrMnCoNi 高熵合金的热物性参数

Tab.2 Thermophysical parameters of nitrogen gas and

FeCrMnCoNi high-entropy alloy

物质	比热容/ $(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$	密度/ $(kg \cdot m^{-3})$	运动粘度 $\mu/(Pa \cdot s)$	热导率 $K_g/(W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1})$
N_2	1 038	1.25	$1.781 2 \times 10^{-6}$	0.022 8
高熵合金	457.6	8 000	—	—

雾化前合金熔体温度为 1 803 K, Δv 为 66.7 m/s, T_g 为 298 K。将相关参数代入式(1)~式(3)中, 得到不同直径高熵合金液的冷却速率, 见图 3。

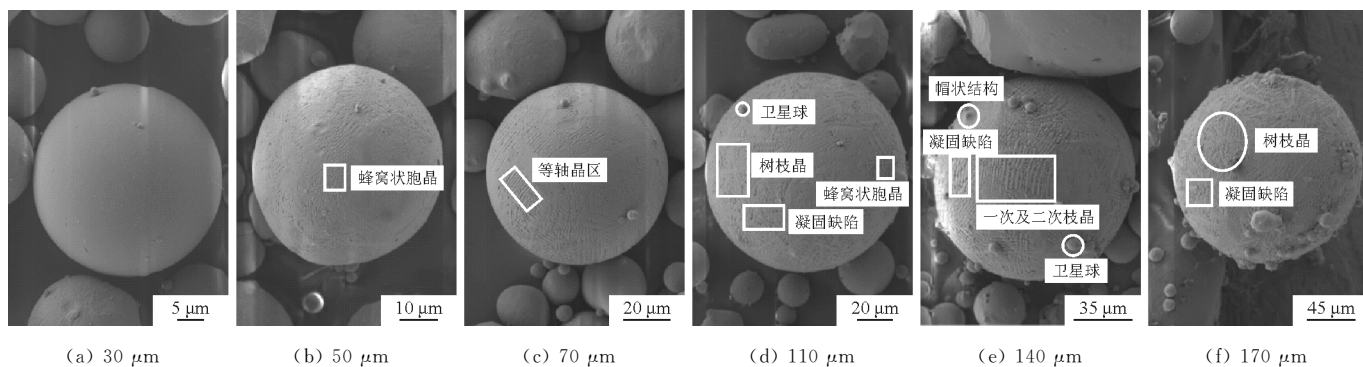


图 3 高熵合金液滴直径与冷却速率关系

Fig.3 Relationship between droplet diameter of high-entropy alloy and cooling rate

通过曲线变化可知, 随着液滴直径增加, 冷却速率逐渐减小, 由 10 μm 的 $4.3 \times 10^6 K/s$ 减小到 200 μm 的 $3.8 \times 10^4 K/s$ 。液滴直径小于 30 μm 时, 液滴的冷却速率急速减小, 直径大于 80 μm 时, 冷却速率下降趋于平缓。通过计算液滴的冷却速率可知, 液滴直径越小, 液滴冷却速率越快。小的液滴快速冷却成粉体, 而大直径液滴在相同时间内, 还没有完全冷却。在飞行过程中, 冷却完全的小直径粉体会与大直径粉体发生碰撞, 因为未完全冷却的大直径液滴粘度高, 两者易发生粘连。直径越大, 粉体表面的卫星球越多。

2.2 不同粒径粉体微观形貌

不同直径粉体表面微观形貌见图 4。可以看出, 不同直径下粉体表面的组织不同, 小直径的液滴有着较大的过冷度^[12], 过冷度越大, 冷却速度越快, 这与不同直

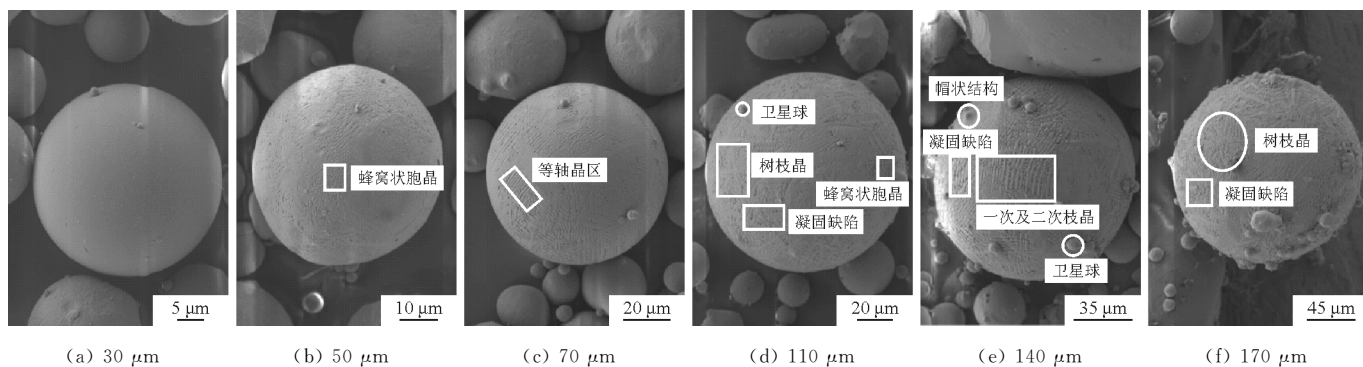


图 4 不同直径 FeCrMnCoNi 高熵合金粉末表面微观形貌

Fig.4 Surface morphologies of FeCrMnCoNi high-entropy alloy powders with different diameters

径液滴的冷却速率计算结果相符合。随冷却速度增加, 液滴快速冷却, 液滴表面的组织生长时间变短, 较大的冷却速度抑制树枝晶的生长, 只有较小的蜂窝状胞晶存在。当冷却速度进一步增加时, 蜂窝状胞晶进一步细化, 甚至消失, 粉体表面光滑, 没有晶界出现, 见图 4a 和图 4b。

由图 4c 和图 4d 可以看出, 当粉体直径变大后, 冷却速度也随之减慢, 较小的蜂窝状胞晶开始长大, 变成等轴晶, 甚至出现树枝晶, 晶粒也变得粗大, 晶界与晶界

间距离变大, 因冷却速度减慢而出现凝固缺陷。此时, 蜂窝状的胞晶占比明显减少, 粉体表面不再光滑。当液滴直径增加到 140~170 μm 后, 冷却速率再次减小, 形成了图 4e 和图 4f 中的帽状结构和较多卫星球。冷却速度降低, 使液滴充分地冷却, 树枝晶得以生长, 此时出现了一次枝晶、二次枝晶, 形成较明显的树枝状结构, 甚至有少量的三次枝晶出现。一次枝晶变的粗大, 枝晶臂间的距离也随之变大, 粉体表面粗糙度增加。

图 5 为雾化 FeCrMnCoNi 高熵合金单个粉体截

面的显微形貌。从图 5a 可以看出,直径为 15 μm 左右的粉体,内部组织全部为胞状晶结构,其胞状晶的平均长度为 1.48 μm 。随着粉体直径增加到 25 μm ,见图 5b,开始出现一定量的柱状晶,其平均长度为 2.83 μm ,胞状晶直径也增加到 2 μm 。这是因为不同直径液滴的冷却速度不同,直径大的液滴冷却较慢,导致柱状晶出

现,胞状晶生长时间增加,直径变大。随着液滴直径的增加,见图 5c,冷却速度再次减小,粉体中柱状晶长度增加到 10 μm ,比直径为 25 μm 的粉体中增大几倍,同时胞状晶长度为 2.13 μm ,没有明显的变化。在直径为 25 μm 和 40 μm 两种粉体中,柱状晶和胞状晶两者生长的相对面积发生了变化,柱状晶增多,胞状晶变少。

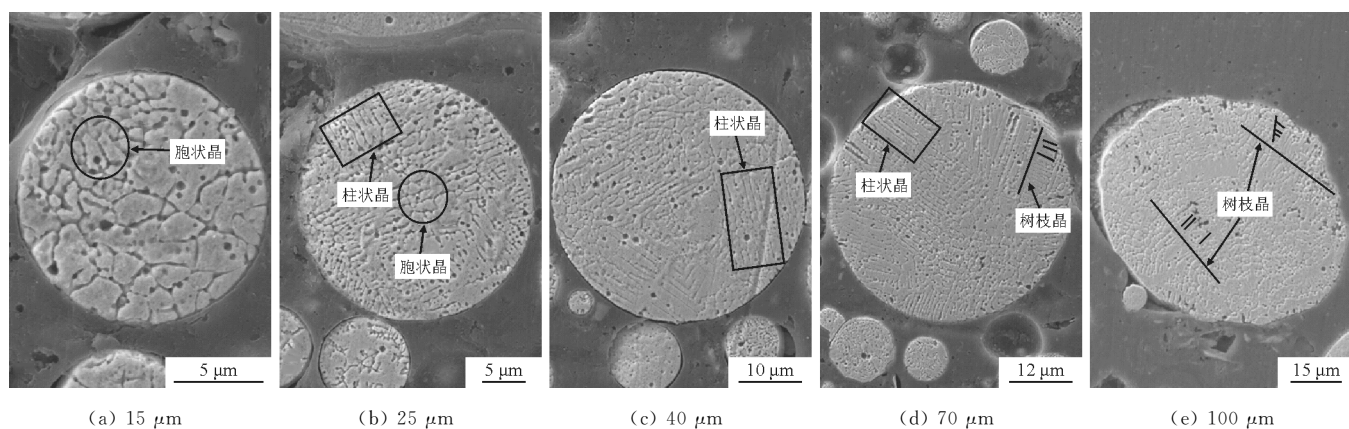


图 5 不同直径雾化 FeCrMnCoNi 高熵合金粉体截面显微形貌

Fig.5 Cross-section morphologies of atomized FeCrMnCoNi high-entropy alloy powder with different diameters

直径为 70 μm 的粉体中树枝晶开始出现,并伴有一次枝晶和少量二次枝晶,一次枝晶平均长度为 12.3 μm ,柱状晶减少,在一次枝晶间隙有少量胞状晶,见图 5d。当粉体直径增加到 100 μm 后,一次枝晶所占面积显著增加,平均长度增加到 27.3 μm ,同时二次枝晶的数量也增多,平均长度为 4.3 μm 。此时液滴直径较大,液滴冷却成粉体的速度比小直径的粉体慢很多,树枝晶得以充分生长,同时一次枝晶、二次枝晶也长大、变粗,见图 5e。

2.3 雾化压力对粉体粒径的影响

图 6 为雾化压力对 FeCrMnCoNi 高熵合金粉体粒径的影响。可以看出,随雾化压力增加,曲线整体向左移动,粒径在 100 μm 以下的粉体占比由 57% 逐渐增加到 72%,粉体的平均粒径也由 82.6 μm 减小到 44.2 μm ,结果见图 7。这表明在气雾化制取高熵合金粉体的过程中,当试管孔径不变时,随雾化压力增加,粉体粒径逐渐减小,细粉收得率增加。

高熵合金熔体气雾化是一个液柱变成薄膜,薄膜破碎成小液滴,进而冷却凝固成粉体的过程。忽略液滴冷却过程中因温度降低导致表面积缩小带来的影响,则液滴的表面能与比表面积呈正比例关系^[13,14],因此液滴的表面能 Q_w 与直径 D_m 的关系如下:

$$Q_w = L \frac{6}{\rho_m D_m} \quad (4)$$

式中, ρ_m 为金属材料密度, g/cm^3 ; D_m 为金属液滴直径, μm ; L 为常数。由式(4)可知,高熵合金液滴的表面能

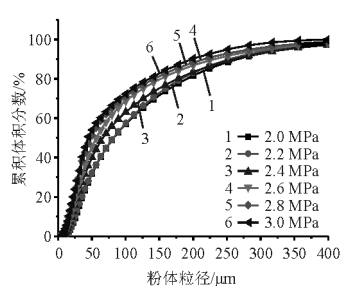


图 6 不同雾化压力粉体粒径累积分布图

Fig.6 Cumulative distribution of powder particle dimension at different atomization pressures

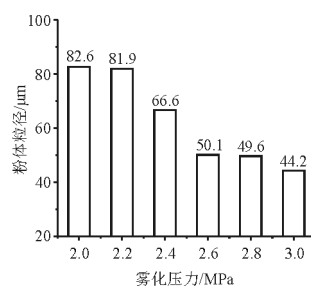


图 7 雾化压力与平均粒径关系图

Fig.7 Relationship between atomization pressure and mean particle dimension

与直径成反比,液滴直径小于 30 μm ,表面能急速下降,当直径大于 30 μm 时,降低趋势逐渐平缓。由此可知,表面能越大,对于雾化过程中液滴的破碎具有积极作用。结合图 6、图 7 可知,雾化压力的增加能够提高液滴的表面能,促进液滴破碎。因此,利用气雾化制备高熵合金粉体,在合理区间增加雾化压力,提高液滴的比表面能,可显著提高细粉收得率。

2.4 试管孔径对粉体粒径的影响

气雾化制取高熵合金粉体的过程中,通过试管上方给予高熵合金熔体一定的喷铸压力,熔体即可在试管底部的小孔流出形成液柱,液柱直径大小与试管孔径相同。不同试管孔径下粉体粒径分布见图 8,试管孔径与粉体平均粒径关系见图 9。可以看出,当雾化压力保持

3 MPa 不变时,随试管孔径增大,粉体粒径曲线整体向右移动,粉体的粒径随着试管孔径的增加而增加,直径为 100 μm 以下的粉体占比由试管孔径为 1.0 mm 下的 79% 减少到 1.3 mm 下的 49%,粉体平均粒径由 40.3 μm 增加到 103.9 μm 。

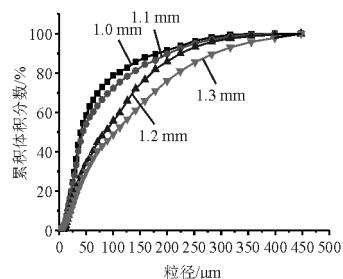


图 8 不同试管孔径下粉体粒径分布图

Fig.8 Powder particle dimension under different test tube pore diameters

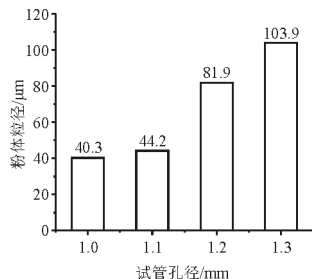


图 9 试管孔径与平均粒径关系

Fig.9 The relationship between test tube pore diameter and mean particle dimension

试管孔径增加后,喷出的液柱直径也随之增加,在同样的喷铸压力下,流出的熔体增多^[15]。相同压力的雾化气体提供的破碎能相同,液柱直径越大,单位面积上的液体受到的冲击压力就会变小,导致粉体整体的粒径变大,平均粒径也随之增大。通过对比不同试管孔径下的平均粒径可知,调节试管孔径可以提高粉体的细粉率,但雾化效率降低。因此综合考虑,试管孔径为 1.0 mm 时制备高熵合金粉体较适宜。

3 结 论

(1) 雾化法制备 FeCrMnCoNi 高熵合金粉体过程中,雾化下的液滴冷却速度较快,不同直径粉体表面组织不同。液滴越大过冷度越小,小的冷却速度使得晶粒粗大,树枝晶清晰。小液滴过冷度大,树枝晶所占比例减小,胞状结构增多,表面更光滑。液滴冷却速率的不同,也导致粉体内部组织发生了从胞状晶转变为胞状晶加柱状晶,再到树枝晶的转变。

(2) FeCrMnCoNi 高熵合金粉体直径在 10~200 μm 之间的液滴冷却速率在 $3.8 \times 10^4 \sim 4.3 \times 10^6$ K/s 之间,直径越小,冷却速率越大。粉体粒径越小,粉体周围的卫星球越少。粒径小的液滴先凝固,不易发生粘连,表面光洁,大粒径液滴冷却比小液滴慢,小粉体撞击到大液滴,发生粘连形成卫星球。

(3) 制备 FeCrMnCoNi 高熵合金粉体的过程中,增加雾化压力,减小试管孔径,提高了单位面积上液体受到的冲击力,改变了液滴表面能,粉体粒径整体呈现变小的趋势,平均粒径也随之减小,有利于提高细粉所占比例。

参 考 文 献

- [1] TSAI M, YEH J. High-entropy alloys: A critical review[J]. Materials Research Letters, 2014(2): 107-123.
- [2] CAI Z H, GUO Y, LIU J, et al. Progress in light-weight high entropy alloys[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science), 2021,36(5): 737-753.
- [3] 张舒研,高洋洋,张志彬,等.高熵非晶合金耐腐蚀性能研究进展[J].材料工程, 2021, 49(1): 44-54.
- [4] JOO S H, KATO H, JANG M J, et al. Structure and properties of ultrafine-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys produced by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 698: 591-604.
- [5] 高胜东,郭思琪,王洪森.超声雾化制备高性能球形金属微粉的研究进展[J].材料导报, 2020, 34(23): 23 131-23 137.
- [6] 刘建秀,潘胜利,吴深,等. Cu 粉类型对铜基摩擦材料性能的影响[J].特种铸造及有色合金, 2019, 39(6): 661-665.
- [7] 董阳阳.真空雾化制备 CoCrAlTaY 高温合金粉末及其涂层抗氧化性能[D].昆明:昆明理工大学, 2015.
- [8] ZHOU S C, ZHANG P, XUE Y F, et al. Microstructure evolution of $\text{Al}_{0.6}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy powder prepared by high pressure gas atomization[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(5): 939-945.
- [9] 曹阳,姜周华,李花兵,等.高氮不锈钢粉末冶金制备技术的研究进展[J].中国冶金, 2007(10): 4-7.
- [10] DOMBROWSKI N, JOHNS W R. The aerodynamic instability and disintegration of viscous liquid sheets[J]. Chemical Engineering Science, 1963, 18(3): 203-214.
- [11] SHUKLA P, MANDAL R K, OJHA S N. Non-equilibrium solidification of undercooled droplets during atomization process[J]. Bulletin of Materials Science, 2001, 24: 547-554.
- [12] CHEN S Q, LU Z, WANG G G. Undercooling and microstructure of gas atomized ni-based superalloy powders[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(12): 3 604-3 609.
- [13] 沈英俊,季道馨,徐永利,等.若干雾化参数的理论简析[J].粉末冶金技术,1995,13(1):21-25.
- [14] 朱晓飞,周舸,李正元,等.雾化参数对 304 不锈钢 3D 打印专用粉末粒度的影响[J].沈阳工业大学学报, 2021(6): 646-651.
- [15] 余勇,曾归余,肖明清,等.不同工艺对真空气雾化 Ni 粉粒度的影响研究[J].粉末冶金工业, 2015, 25(1): 38-41.

(编辑:刘晨辉)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com