

料浆喷干法制 复合粉末工艺的研究

邓世均 金德辰 程旭东 王孝思

(机械工业部武汉材料保护研究所)

〔摘要〕 本文叙述了用料浆喷雾干燥法制取复合粉末材料工艺的研究,包括实验用小型喷雾干燥装置及流程设计、料浆制备、喷雾干燥工艺等。测定了所获得复合粉末的性能,进行了等离子喷涂试验,检查了涂层的性能。认为,用料浆干燥法可以制备出喷涂需要的不同功能的复合粉末,因而具有广阔的发展前景和应用领域。

前言

复合粉末材料是近二十年发展起来的一类新型表面强化材料,它的问世,有力地促进了以表面防护和表面强化为主要目的的热喷涂技术的发展。

复合粉末材料的最大特点,在于能够把工程材料,包括各种金属、合金及非金属材料,根据需要进行各种组合。用热喷涂工艺和其他技术,制备出具有各种功能涂层和材料,如耐磨、减摩、自润滑、可磨耗密封、耐蚀、抗高温氧化、耐热、绝热、导电、绝缘、防磁、抗干扰、幅射及防幅射等涂层和弥散强化、多孔材料等。

随着等离子喷涂技术的发展,陶瓷型、非金属型复合粉末的研究正成为复合粉末发展的重要趋势。我国制造复合粉末的工艺,以液相沉积加压氢还原法生产包复型复合粉末为主,这种方法,一般只能制备单一纯金属包复的复合粉末,而且包复的金属种类有限,无法制备多元合金金属型、陶瓷型、非金属型等复合粉末材料,所以复合粉末的品种或涂层的功能,都受到一定限制。因此,开展非包复型复合粉末制造工艺,特别是料浆喷雾干燥先进工艺的研究,对于增加复合粉末新品种,促进我国热喷涂技术的发展,具有重要的技术经济意义。

一、实验用小型喷雾干燥塔简介

图1为本装置示意图。生产能力为5—10kg/h,喷射方式为下喷式,采用远红外电阻加热,以氮气为喷射用气体,采用气流式喷咀,抽风装置为离心抽风机,塔体外面用耐热纤维和石棉绳包覆保温。

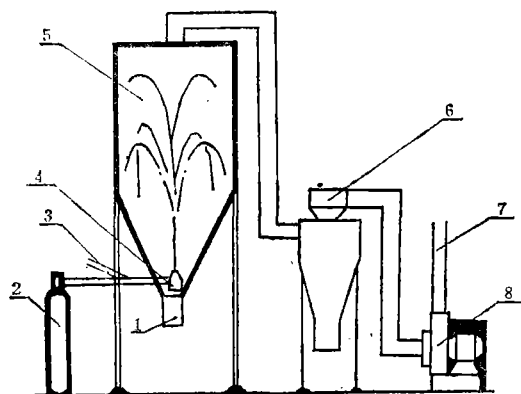


图1 喷雾干燥系统示意图

- 1—集粉桶; 2—氮气瓶; 3—进料管;
4—喷咀; 5—干燥塔; 9—旋风分离器;
7—排风管; 8—风机

二、料浆的制备

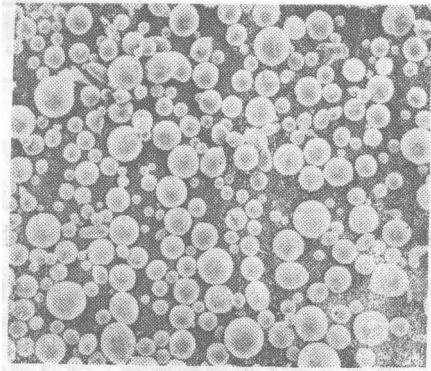
制备料浆,是把需要复合的两种或多种原

料的微细粉末,与适当的溶剂、粘结剂和其他辅助添加剂混合,充分搅拌均匀制成悬浮良好、粘度适合於喷射雾化的浆液。

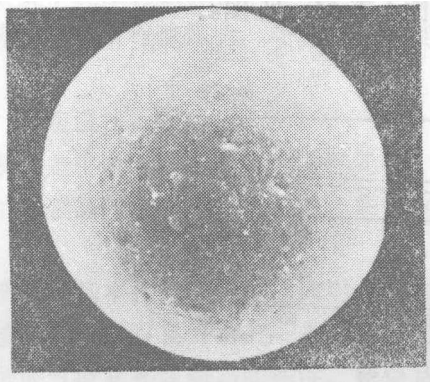
1. 原料粉末

只要在热喷涂火焰温度下不发生分解、升华和与基体发生有害反应的任何固态工程材料,不论其生产方法和粉末形状如何,均可用作原料粉末。制备适合喷涂用复合粉末(-100~+400目)的原料粉末一般在-325目以下,最好是5—15 μm 。

本实验用原料粉末的形状,镍基自熔性合金为球形,如图2。-325目镍基自熔性合金粉末的霍尔流速为17—19s/50g,松装密度为4.30g/cm³。其余几种粉末均为不规则形状,为非流动性粉末。



× 156



× 2220

图2 镍基自熔性合金粉末(-325目)的形状(SEM)

2. 溶剂

溶剂的主要作用是混合、承载并悬浮原料粉末的颗粒。本实验用水作溶剂。实验发现,

料浆中配入溶剂的量,即料浆的固液比,因原料粉末的种类、粒度和形状不同而变化。合适的溶剂含量应在能顺利进行喷雾干燥作业的料浆粘度下取最低含量,本实验用于制备 Al_2O_3 - TiO_2 和镍基自熔性合金加铝粉料浆的溶剂含量分别为30%和20%(重量比)。

3. 粘结剂

粘结剂是料浆喷干法和粘结剂法制备团聚型复合粉末的关键组分之一,其主要作用是把原料粉末粘结成具有足够抗压碎能力的复合粉末,且其本身能在热喷涂焰流中挥发殆尽,不污染涂层。粘结剂应易溶于溶剂,不与料浆组分之间发生任何无益的化学反应,应使料浆成为悬浮良好、原料粉末完全弥散的浆液,不会由于其他添加剂或原料粉末的加入而出现块状固体沉淀。此外,根据需要,还可以使粘结剂在喷涂过程中形成还原性气氛、氧化性气氛,或起喷涂层熔剂的作用等。各种有机树脂、无机粘结剂等,均可作粘结材料。经试验,选出了易溶于水、操作简单、适应性强、粘结性能好、不污染涂层,符合喷雾干燥制复合粉末要求的水溶性粘结剂。

粘结剂的含量,对复合粉末颗粒之间的粘结强度、料浆粘度、悬浮能力均有显著的影响。含量过低,会使喷雾干燥后的粉末粘结团聚而影响粉末的产量;含量过高,则使料浆的粘度显著增高而不能顺利进行喷雾干燥。如,制备 Al_2O_3 料浆,随着粘结剂含量增加,料浆的粘度几乎呈线性增大。

4. 其他辅助添加剂

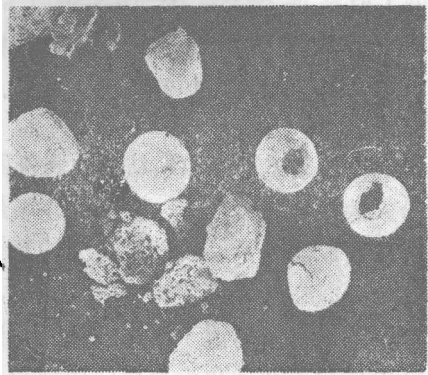
在制备料浆时,除了原料粉末、溶剂和粘结剂之外,尚需加入少量的辅助添加剂。如,为了防止料浆中固体粉末过早下沉造成料浆浓度不均匀,需要加入悬浮剂。特别是当原料粉末的比重差别大时,悬浮剂的作用就显得更加重要。另外,为了使微细的原料粉末均匀地混合在料浆中,不致形成团块,需要加入散凝剂;为了使微细的原料粉末能与溶剂充分接触润湿而良好地悬浮在料浆中,还需加入少量的润湿

剂。

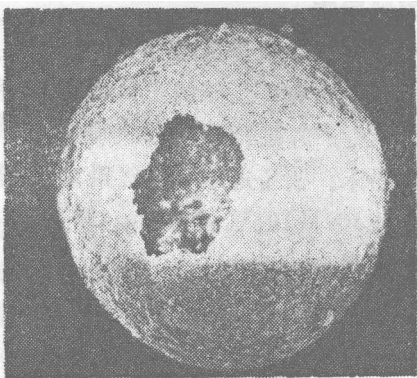
实验发现，当料浆中不含悬浮剂、散凝剂和润湿剂等辅助添加剂时，喷雾干燥后的粉末颗粒不致密，有相当多的空心粉末和气孔，如

图3所示。而且料浆容易分层，导致喷雾干燥后粉末的成分偏析增加。

表1是 Al_2O_3 - TiO_2 和镍基自熔性合金加铝粉的料浆配方。



a × 21



b × 102

图3 有气孔的粉末颗粒

表1 料浆配方

原 料	配比 wt%	溶剂(水) %	粘结剂和添加剂 %	固-液比 %	料浆粘度 *s	料浆密度 g/cm ³
Al_2O_3 - TiO_2	87-13	33	2.26	64.74-35.26	95	1.70
镍基自熔合金+Al	94-6	20	2.21	77.79-22.21	49.5	2.44

*料浆粘度系采用选矿用泥浆粘度计测定。将制成的料浆200ml倒入锥形漏斗内，测定其流尽所需的时间。

5. 料浆的制备

采用沉降天平进行料浆组分对悬浮能力影响的正交试验。实验发现，当粘结剂和悬浮剂的含量高时，料浆的悬浮能力增大。散凝剂的用量以较高含量为好。

微量的湿润剂（约万分之几）对料浆的悬浮能力有好的影响。含量增加时，这种作用反而减弱；采用自来水作溶剂溶液，其悬浮能力比用蒸馏水更好，见图4。

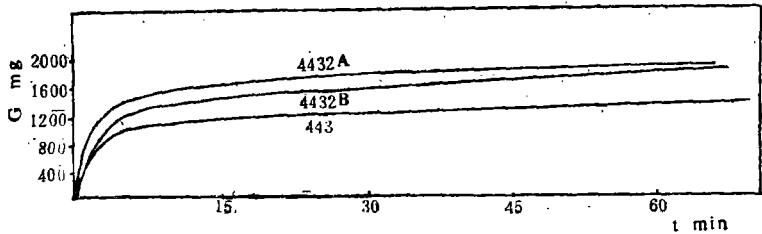


图4 不同溶液的沉降曲线

- 4432A—自来水作溶剂；
- 4432B—蒸馏水作溶剂；
- 443—自来水作溶剂（未加润湿剂）

料浆的搅拌时间和搅拌速度对料浆的粘度均有影响。随着搅拌时间的增加，料浆的粘度逐渐下降，渐趋稳定。提高搅拌速度，降低料浆粘度的效果更显著，如图5所示。

应该指出，料浆的悬浮能力和料浆粘度均随粘结剂含量增加而增大。而合适的料浆粘度和增大料浆悬浮能力之间存在着矛盾，为了顺利地进行喷射雾化，二者应适当兼顾。

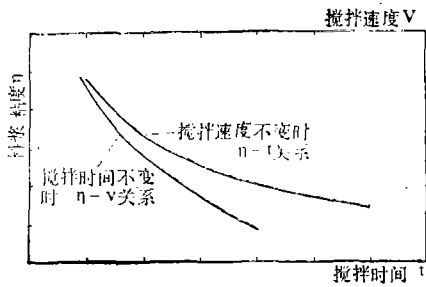


图5 搅拌速度和搅拌时间对料浆粘度的影响

三、喷雾干燥工艺

喷雾干燥，是将配制好的料浆，利用压缩空气或氮气喷射的高速气流的动能，使料浆碎裂成细散的液滴，这些液滴喷射至加热区，由于液滴具有极大的表面积，液滴中的溶剂(水)迅速蒸发，而粘结剂和其他添加剂则迅速固化，从而得到干燥的复合粉末。

喷雾干燥工艺试验包括喷嘴设计、喷射方式的选择、喷射气流压力、喷雾干燥温度选择等。

1. 喷嘴设计

喷嘴是将料浆喷射雾化的关键元件。本实验采用瓶装高压氮气作喷射气源，采用气流式喷嘴。

喷嘴的基本作用，一是使喷射气流与料浆充分接触混合，有良好的气—料混合能力；二是要保证气流获得足够高的速度，特别是碎裂料浆的径向分速度，以保证气流有足够高的动能以碎裂料浆，同时保证与喷射气流相匹配的料浆供料速率。前者与喷嘴的结构，特别是气—料混合方式有关。实验中发现，喷射气流与料浆在喷嘴内有好的内混合时，喷射雾化的

效果良好；反之，当喷射气流与料浆完全在喷嘴口外混合时，往往出现操作不顺利、干燥后粗颗粒和不规则粉末增多的现象。后者与喷嘴口的截面积、浆液管路的直径、喷嘴环缝间隙、喷射角(或雾化焦点长度)等有关。

喷嘴的喷射角，直接影响到喷射料浆的雾化角。雾化角的大小，则影响粉末的粒度分布和粘壁情况。喷射角大，喷射气流的径向分速度大，对料浆的雾化效果好，粉末粒度变细；反之，则变粗。同时，喷射角增大，容易造成粘壁现象。总之，喷嘴结构的各个参数，往往互相影响、互相制约，应综合考虑。

为了保证料浆的雾化射流能均匀地在干燥塔的加热区内进行热交换并干燥，喷嘴应安装在干燥塔的中心轴线上，不得偏斜。

2. 喷射方式

料浆由于干燥塔的顶部向下喷射，称为“上喷”；由底部向上喷射，称为“下喷”，如图6。上喷主要优点是，对于气流式喷嘴来说，可以借料浆的自重而自流供料。但是，干燥塔的上部有相当一部分空间形成热交换“死角区”(如图6所示)。由于雾化的液滴只有一次进行热交换的飞行行程，为了使液滴充分干燥，不产生粘壁现象，干燥塔的高度必须大大增高。采用上喷法，料浆碎裂雾化不充分，粉末粒度差别大，有相当多的粗颗粒。由于液滴在加热区停留时间短，粘结剂形成膜来不及均匀并充分地收缩固化，因而所获得的复合粉末

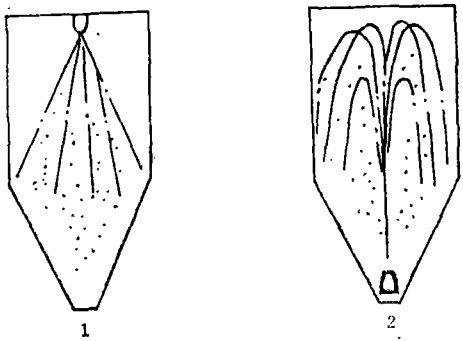


图6 喷雾干燥方式

1—上喷式； 2—下喷式

的成球性差。而下喷，物料液滴的重力指向与喷射方向相反，雾化液滴在向上喷射和下降过程中，两次穿过加热区，延长了液滴在加热区的停留时间，使液滴得到充分干燥，而且由于粘结剂膜能充分均匀地收缩和固化，因而得到的粉末成球性好。同时，操作人员可以在地面上进行操作，十分方便。下喷法的主要问题是

3. 加热温度

料浆的喷雾干燥，是在加热的高温气体与雾化液滴之间进行热交换、热传导而使溶剂蒸发的过程。

提高加热温度，即增大加热气体与液滴的温度差，是提高喷雾干燥速率的有效途径。但温度过高，喷咀口的料浆稍有不畅就易结壳堵塞。而且，加热温度绝对不能超过料浆中粘结剂和其他辅助添加剂的热解温度。

选取加热温度时，还应考虑原料粉末的导热性能。金属粉末导热性能好，加热温度可适当降低；陶瓷粉末导热性差，加热温度应适当提高。实验结果表明，采用250—320℃的加热温度，可以满足不同料浆喷雾干燥的要求，制成合格粉末。

料浆雾化液滴的水分汽化所产生的蒸汽，会在液滴束流周围形成一层蒸汽膜，这层膜形成一层“冷”汽壁，既阻滞液滴表面水分的继续汽化，又不利于加热气体向料浆液滴进一步传递热量。因此，应采用抽风方法及时将蒸汽排走，

4. 喷射压力

喷射气流的压力高低，关系到料浆雾

化碎裂成微细液滴的动能大小，直接影响雾化效果。喷射压力过低，雾化动能不足，常出现雾化不好的大颗粒料；喷射压力升高，有利于雾化。但喷射压力过高，喷射高度增加，容易造成雾化液滴粘到干燥塔顶部的现象，而且使气流速度增大，气流的脉动亦增大，喷射气流离开喷咀口时所形成的负压增大，容易造成反喷。本实验气流喷射压力采用3—9kgf/cm²，获得令人满意的雾化效果。

四、复合粉末的性能

按上述工艺配制的料浆喷雾干燥后所获得的复合粉末，基本上呈球形。这种球形颗粒带有粘结剂膜收缩固化的凹皱，流动性好，喷涂工艺性能好。每个复合粉末颗粒均由原料粉末颗粒相互混合镶嵌粘结在一起，颗粒间的结合紧密，具有足够的抗碎裂强度，耐贮藏，完全满足喷涂工艺的要求。

1. 流动性和松装密度

用Hall粉末流动测定仪，测定了这种团聚型复合粉末的流动性和松装密度，结果列于表2。由表2可知，这种复合粉末的流动性随粉末粒度范围的变化及原料粉末的密度不同而异。粉末的松装密度主要取决于原料粉末的密度及配比，粒度对松装密度的影响不大。粉末的紧密程度对粉末的松装密度有显著影响，但目前还无法测定。

2. 粉末的粒度分布

粉末的粒度分布，决定着适合喷涂用粒度范围的粉末收得率，影响粉末的成本与价格。

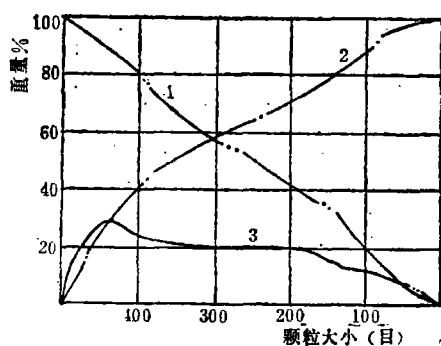
表 2 复合粉末的流动性和松装密度

类 别	流动性 s/50g				松装密度 g/cm ³			
	-60~ +100目	-100~ +140目	-140~ +320目	-320~ +400目	-60~ +100目	-100~ +140目	-140~ +320目	-320~ +400目
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	109	91.6	81.6	92	0.96	0.97	0.99	1.0
镍基自熔合金+Al	55	44.6	37	23	1.84	1.96	2.02	2.84

表 3

复合粉末的筛分分析

种 类	重量百分比 wt%					
	+60	-60~ +100目	-100~ +140目	-140~ +320目	-320~ +400目	-400目
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$	6.72	21.76	22.04	25.55	4.12	19.81
镍基自熔合金+Al	3.15	12.41	12.85	21.37	20.54	29.69

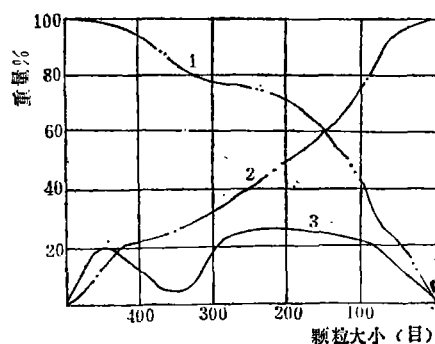


a

图7 复合粉末的粒度分布曲线

a. $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 复合粉末累积曲线及分布曲线

- 1—正累积曲线；
2—负累积曲线；
3—分布曲线



b

b. 镍基自熔性合金—铝复合粉末累积曲线及分布曲线

- 1—正累积曲线；
2—负累积曲线；
3—分布曲线

用振动筛对料浆喷干后制成的复合粉末进行了筛分分析，结果列于表3。图7是复合粉末的粒度分布曲线。

由表3和图7可知，本喷雾干燥实验装置及采用的喷雾干燥工艺所制的复合粉末，粒度范围为-100~+400目的粉末收得率约为50-60%。

3. 粉末的形貌

采用体视显微镜对喷雾干燥后不同粒度的复合粉末进行了形貌观察。发现，除-400目的微细粉末之外，其它粒度范围的粉末成球性都好，偶尔有少量小颗粒球粘附在大颗粒上的子母球状粉。图8是这种团聚型复合粉末形貌的扫描电子显微镜照片。低倍照片为粉末群体照片，高倍为单颗复合粉末形貌。更高倍数为单颗粉粒的局部放大照片。可以清楚看出复合粉末中原料粉末的微细颗粒紧密粘结在一起的形

貌。

4. 粉末的反应活性

复合粉末的重要性能之一，就是可以选择在喷涂焰流中能发生放热反应的组元偶。喷涂时反应所放出的热量，对工件表面和喷射粒子进行补充加热，使喷射粒子能与工件表面形成牢固的结合，大大提高涂层的结合强度。这就是所谓的“自粘结”效应。镍包铝复合粉末就是一个典型的例子。

采用热差分析仪对料浆喷干法制取的复合粉末进行热差分析。结果表明，镍基自熔性合金加铝粉制成的复合粉末，在铝的熔化温度附近（约为640℃），同样出现由于镍和铝发生铝热反应生成镍铝金属间化合物的放热反应，表现在差热曲线上是出现放热峰，见图9。这种由多种合金元素组成的镍基自熔性合金加铝

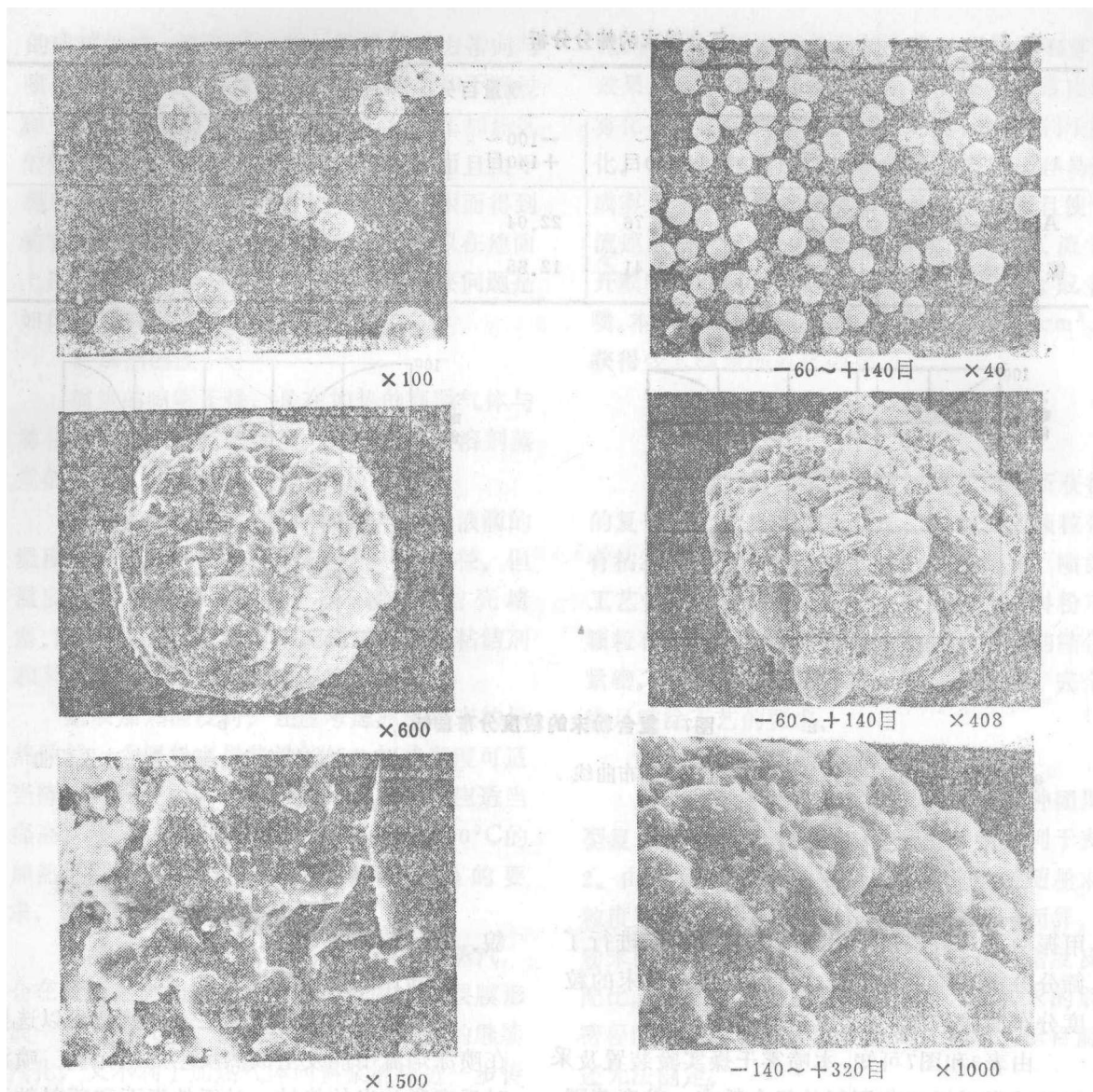


图8 团聚型复合粉末的扫描电镜照片

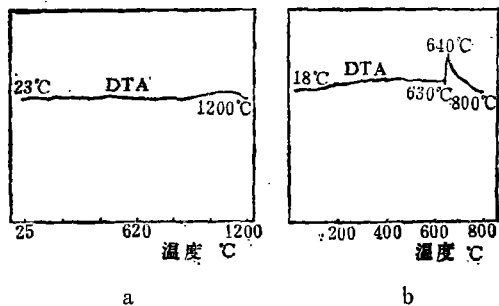


图9 复合粉末的热差分析曲线

a— Al_2O_3 - TiO_2 复合粉末

b—铅基自熔性合金+Al复合粉末

粉制成的放热型复合粉末，是用液相沉积等方法所无法制得的。

5. 复合粉末的抗压碎强度及贮藏性能

称取一定重量的经过筛分后的复合粉末(粒度可任意选取,我们用 $-40\sim+140$ 目),在振动筛上用140目筛连续振动筛分10分钟,再将筛上粉称重。筛下粉视为振动后复合粉末碎裂而形成的细粉。结果,筛下粉仅占1.3%,在筛分的误差范围之内。

将喷雾干燥后的团聚型复合粉末，分别放置在空气和水中进行贮存性能试验。在空气中放置5天、20天、33天和138天后，未发现碎裂现象，对空气中存放138天后的粉末颗粒进行电镜扫描未发现任何变化。因采用的是水溶性粘结剂，所以这种粉末应存放在干燥的场所。

在用这种粉末进行等离子喷涂实验时，采用了振动式送粉器和刮板式送粉器，粉末的输送性能良好。

五、复合粉末的喷涂工艺性能及涂层性能

采用等离子喷涂工艺对料浆喷干法制得的团聚型复合粉末进行了喷涂工艺实验，检测了涂层的一些性能。

1. 涂层性能

对喷涂试样进行了涂层的抗拉强度实验、杯突试验和显微硬度实验。结果列于表4。

表 4 涂层性能试验结果

涂层	杯突深度* mm	抗拉强度 kgf/mm ²	显微硬度 Hv
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	1.40	1.50	813 742 869
镍基自熔合金 +Al	4.55	6.10	基体 541 566 524

* 杯突深度是用目视观测刚开始出现微裂纹时的深度。为了与涂层进行比较，用20号低碳钢板进行了空白实验，其杯突深度为8.75mm。

2. 涂层的光洁度及加工性能

测定了喷涂后涂层的粗糙度，用白刚玉砂轮进行磨削加工，每次进刀量5μm，然后测定涂层磨削后的光洁度，测定结果列于表5。

表 5 涂层的粗糙度及磨削加工性能

涂 层	喷涂后涂层的 粗糙度	磨削后涂层的 光洁度
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	▽4	▽6
镍基自熔合金+Al	▽4	▽6

喷涂涂层表面比较致密、光洁。磨削加工时，因涂层硬度高，进刀量小，砂轮仍很快要重磨修整。

3. 粘结剂对涂层的污染

在粘结剂给涂层带入有害成分而降低涂层性能时，可称之为对涂层产生污染。图10是两种复合粉末材料的热重分析曲线。由图可知，随着加热温度升高，粉末的重量从350℃左右开始急剧下降，到650℃左右不再下降，到800℃左右又开始上升。而且，粉末重量减轻的数值，恰与粉末所含粘结剂及其它辅助添加剂的量相吻合。证明在热喷涂过程中，粉末中的粘结剂等完全发生了分解。

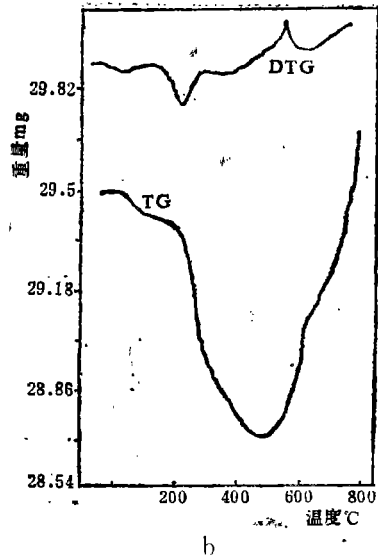
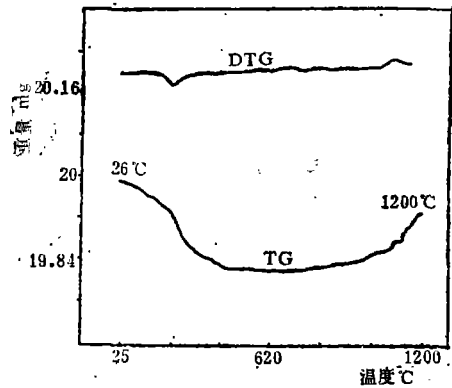


图10 复合粉末的热重分析曲线

a—Al₂O₃-TiO₂复合粉末

b—镍基自熔合金+Al复合粉末

六、结语

1.料浆喷干法是制取复合粉末材料的一种先进技术。其设备比较简单,适应的材料范围广,工艺流程容易实现机械化、自动化,批量投产成本低;

2.主要采用微细粉末做原料,这为无法喷涂的各种陶瓷、矿物细散物料的利用和制备新的功能涂层,开辟了广阔的前景;

3.容易制取多组份的复合粉末,特别适合制备陶瓷型、金属陶瓷型、非金属型、多合金

元素的金属型等复合粉末;

4.粉末基本呈球形,流动性好,具有符合喷涂要求的足够的抗压碎强度和良好的储运性能;

5.喷涂工艺性能良好,喷涂时没有烟雾或很少烟雾,涂层性能良好;

6.所选用的粘结剂,能够在喷涂焰流的温度下完全分解、挥发,不会给涂层带入有害杂质污染;

7.设备操作简单、安全。

参考文献

- [1] 上海科技情报所编,干燥技术进展一第四分册,喷雾干燥,上海科技出版社,1978
- [2] 株洲硬质合金厂编,国外硬质合金,冶金工业出版社,1976
- [3] American Ceramic Society Bulletin, 58(9), Sept. 849—852, 1979,
- [4] Ю.И.Полов, Лакокрас. Матер. и их примен., (3)45—47, 1979
- [5] U.S.P. 4171243, Spray drying method

A STUDY OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING COMPOSITE POWDERS BY SPRAY-DRYING OF SLURRY

Deng Shijun, Jin Dechen, Cheng Xudong and Wang Xiaosi

(Wuhan Research Institute of Materials Protection)

ABSTRACT A study of technology for producing composite powders by spray-drying of slurry, including the design of experimental equipment and process, preparation of slurry and spray-drying technology, etc. is described in detail in this paper. The properties of the composite powders obtained were determined and the plasma spraying experiments were carried out to examine the properties of coating layers. The slurry spray-drying method is considered to be of good prospects and wide applications in producing various composite powders being suitable for coating.