

热喷涂 Cr/Al₂O₃ 复合粉末的制备及性能研究

崔珊, 周亮, 昌花婷, 高希贤, 田小伟

(长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710061)

摘要: **目的** 获得热喷涂用包覆型 Cr/Al₂O₃ 复合粉末的制备工艺, 探究工艺参数对热喷涂粉末结构及性能的影响规律。 **方法** 将纳米 Al₂O₃ 水分散液与粘结剂混合润湿形成胶状液体, 然后使其在核心粒子 Cr 表面团聚直接得到陶瓷相包覆金属相的复合颗粒, 确定最佳制备工艺参数, 并通过扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 和霍尔流速与松装密度计研究工艺参数对复合粉末结构和性能的影响。 **结果** 在核-壳结构复合粉末制备过程中, 加入一定量的粘结剂和减少包覆次数可以改善包覆效果, 最终制得的包覆型颗粒壳层厚度可以达到 25 μm。随着 Cr 含量的增大, 包覆效果有所下降, 但粉末流动性变好, 松装密度值提高。初始 Cr 粒度增大, 包覆效果增强, 颗粒球形度改善, 但流动性和松装密度变化不大。 **结论** 机械包覆 Cr/Al₂O₃ 复合粉末的最佳制备工艺参数为加入质量分数为 5% 的粘结剂进行一次包覆, 该方法制得的复合粉末粒度分布均匀, 流动性和松装密度值良好, 适合热喷涂。

关键词: 机械包覆; 热喷涂粉末; 工艺参数; 微观结构; 流动性; 松装密度

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)07-0039-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.07.007

Preparation and Properties of Thermal Sprayed Cr/Al₂O₃ Composite Powder

CUI Shan, ZHOU Liang, CHANG Hua-ting, GAO Xi-xian, TIAN Xiao-wei

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain preparation technology of coated Cr/Al₂O₃ composite powder for thermal spraying use, and investigate the rule of influence of process parameters on structure and properties of composite powder. Nano-alumina aqueous dispersion was mixed with the binder to form colloidal liquid, composite particles of which metallic phase was covered by ceramic phase from nano-alumina agglomerated around the core particles Cr. Optimal preparation process parameters were determined. Effects of process parameters on structure and properties of composite powder were studied with SEM, EDS, XRD and Hall flow meter. Adding some binder and reducing coating times could improve coating effect in the preparation process of core-shell structure. Thickness of the shell of final coated particle was up to 25 μm. With the increase of Cr content, the coating effect decreased while powder fluidity and apparent density improved. With the increase of initial Cr particle size, the coating effect and sphericity increased while liquidity and apparent density change slightly. Adding 5wt% binder for coating one time is the best preparation process parameters of coating Cr/Al₂O₃ composite powder, the powder prepared in this manner features in

收稿日期: 2017-01-11; 修订日期: 2017-03-05

Received: 2017-01-11; **Revised:** 2017-03-05

基金项目: 长安大学中央高校基本科研业务费 (310831171005)

Fund: Supported by the Basal Research Fund of Central University (310831171005)

作者简介: 崔珊 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: CUI Shan (1992—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 周亮 (1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面工程。

Corresponding author: ZHOU Liang (1983—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering.

uniform particle size, good flow ability and apparent density, hence it is suitable for thermal spraying.

KEY WORDS: mechanical coating; thermal spraying powder; process parameters; microstructure; liquidity; apparent density

近几十年来,热喷涂技术迅速发展,目前已经在航空航天、化工、机械电子等众多领域受到广泛应用^[1-2]。喂料颗粒的制备是热喷涂过程中一个极其重要的环节,而热喷涂粉末的制备方法多种多样,不同制备方法得到的粉末形貌、性质不同,从而质量和性能也不同^[3-5]。包覆法制备的核-壳结构复合粉末,是近年发展起来的一种新型复合材料。制备包覆型复合粉体的方法主要有机械融合法、化学镀法、非均相沉淀法、溶胶-凝胶法、气相沉积法、非均相凝固法等,上述制备方法大多是制备金属包覆型复合粉体,而溶胶-凝胶法^[6]则是一种少有的将陶瓷相作为壳层,制备核壳结构复合粉体的方法。其原理是将含有壳层材料的前驱体溶于水或有机溶剂中形成溶胶,使其在核心粒子表面凝胶,再经过干燥烧结,从而在核心粒子表面形成一层新的陶瓷致密壳层。

目前关于溶胶-凝胶法制备陶瓷包覆金属型复合粉体的研究较多。何飞等^[7]采用仲丁醇铝为铝源制备氧化铝溶胶,对表面改性过的含铝合金粉末进行包覆,成功制备出氧化铝包覆含铝合金复合粉末。陈鹏等^[8]采用 $(C_4H_9O)_4Ti$ 在无水乙醇-冰乙酸体系中制备 TiO_2 溶胶,进而制备 TiO_2 包覆空心微珠材料,发现将溶胶静置一段时间有利于提高包覆效果。此外,刘嘉霖等^[9]研究多种材料同时包覆某一粒子复合颗粒的制备,他们以正硅酸乙酯为硅源,异丙醇铝和硝酸铝为铝源,制备出 $Al_2O_3-SiO_2$ 溶胶,并将该溶胶包覆在金刚石颗粒表面,检测发现包覆层的结构完整,金刚石的热性能、抗氧化性能以及机械性能都得到了明显提高。但溶胶-凝胶法工艺复杂且制备条件难以控制,比如溶胶制备过程不稳定,湿凝胶内包含大量溶剂和水,干燥过程常引起较大的体积收缩而导致壳层开裂,高温烧结时核心金属粒子的氧化过程难以避免等。

本实验采用溶胶-凝胶法的基本思路,但与常规方法不同的是将超细 Al_2O_3 粉体与粘结剂混合润湿形成胶状液体,探索一种工艺简单、易于操作的物理方法,制备用于热喷涂的包覆型 Cr/Al_2O_3 复合粉末。

1 试验

实验使用纳米氧化铝水分散液,主要晶相为 $\alpha-Al_2O_3$,由宣城晶瑞新材料有限公司提供,纳米氧化铝质量分数为20%,平均粒度30 nm;金属Cr粉由上海攀田粉体有限公司生产,粒径范围为15~75 μm ,纯度为99.9%。在纳米氧化铝水分散液中加入一定量的聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)作粘结剂,在80 $^{\circ}C$ 水浴中进行机械搅拌,待PVA完全溶解形成

均匀的胶状液体后,缓慢加入一定量金属Cr粉,继续机械搅拌直至物料呈粘稠状态,于60~70 $^{\circ}C$ 烘干。将烘干后的物料研磨、过筛后,得到可用于热喷涂的包覆型 Cr/Al_2O_3 复合粉末。

本实验采用Tescan Vega 3 SBH型扫描电子显微镜,以背散射电子成像观察复合粉末形貌及包覆效果,并采用自带的能谱仪对颗粒进行成分分析。用日本理学生产的D\max2200型X射线衍射仪对样品进行物相分析,测试条件为:铜靶,扫描速度 $2(^{\circ})/min$,扫描范围 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。采用JHY-1002型霍尔流速与松装密度计,分别依据GB/T 1482—2010、GB/T 1479—2010规定完成复合粉末流动性及松装密度的测定。

2 结果与讨论

2.1 制备工艺参数对 Cr/Al_2O_3 复合颗粒包覆效果的影响

2.1.1 PVA 加入量对包覆效果的影响

PVA作为粘结剂将金属相与非金属相、非金属相与非金属相粘接起来,不仅使纳米 Al_2O_3 与Cr粒子之间更好粘接,而且使纳米 Al_2O_3 粉体间更易团聚,是纳米 Al_2O_3 团聚在金属Cr粒子表面形成壳层的重要条件。实验通过加入不同含量(全文含量均为质量分数)PVA来制备包覆型 Cr/Al_2O_3 复合颗粒,其表面形貌如图1所示。由图1a可知,当未加入PVA时,Cr粒子难以被完整包覆,且有些许细碎的 Al_2O_3 粉末自身团聚,原因可能是在粉末制备或制样过程中,因结合强度不够而脱落,导致包覆不完整。由图1b可知,当加入5%的PVA时,复合粉体包覆效率得到明显提高,大部分Cr粒子能够被完整包覆,壳层相对光滑、致密,没有较大缺陷,且脱落的细小 Al_2O_3 明显减少,复合颗粒分散均匀,不粘连。这是由于加入了一定量PVA,提高了粉末间的结合力,细小的 Al_2O_3 粉末紧密团聚在Cr粒子表面,且不易脱落。由图1c可知,当加入10%的PVA时,包覆效果并未得到改善,且复合颗粒形状各异,大小不均匀,粒子间相互粘连。这主要是因为PVA含量提高,导致复合粉末黏性增大,在研磨过程中粉末受挤压变形且易重新粘连,研磨分离困难。这说明加入一定量PVA可以改善包覆效果,但加入量过大时,复合粉体黏性增加,研磨时不易分离,最终粉体存在较大缺陷。当PVA加入量为5%时,包覆效果最好。

2.1.2 包覆次数对包覆效果的影响

在核-壳结构复合颗粒制备过程中,会出现个别

粒子未被完整包覆的现象。为了改善这种现象，在包覆一次后的复合颗粒表面进行第二次、第三次包覆，以达到更加完整的包覆效果。不同包覆次数制得的 Cr/Al₂O₃ 复合颗粒表面形貌如图 2 所示。由图可知，通过一次包覆制得的复合颗粒表面相对平滑、致密，无缺陷，包覆完整且极少存在 Al₂O₃ 脱落现象；两次包覆后的颗粒包覆层相对完整，但表面粘连有较多细小 Al₂O₃ 粒子，且存在少许脱落的 Al₂O₃ 粉末；三次包覆后的颗粒中裸露出来的 Cr 增多，包

覆层不完整且结构疏松，未紧密团聚和脱落的 Al₂O₃ 粉末较多。脱落的细小 Al₂O₃ 粉末，不仅影响了复合颗粒的包覆效果，也会对粉末的流动性造成一定影响^[10]。当 PVA 含量一定时，随着包覆次数的增加，包覆层越来越疏松，细小 Al₂O₃ 逐渐增多，这说明增加包覆次数并不能改善包覆效果。每进行一次包覆，就需要将粉体进行一次分离研磨。包覆次数增加，相应的研磨次数也增加，对包覆效果存在一定消极作用。

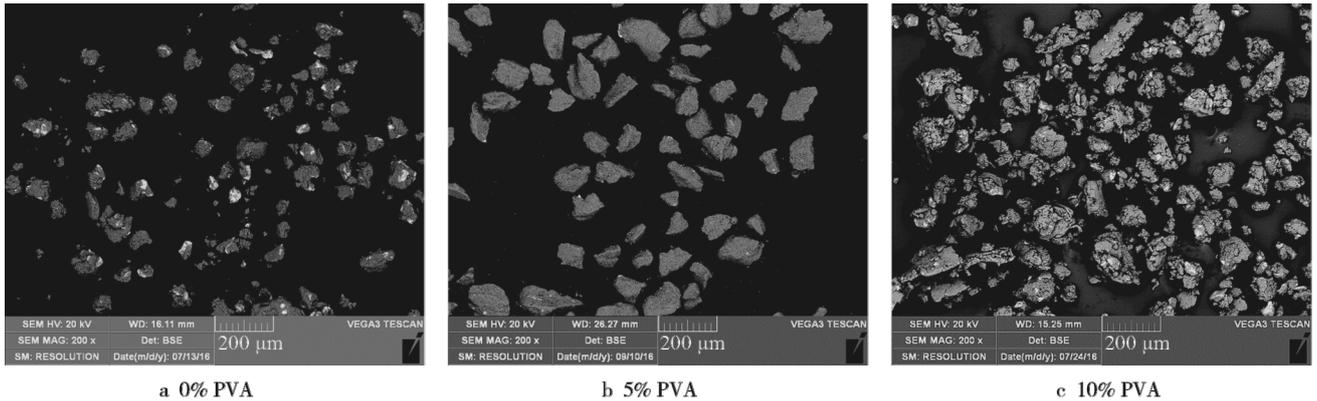


图 1 不同 PVA 加入量的 Cr/Al₂O₃ 复合颗粒表面形貌
Fig. 1 SEM images of Cr/Al₂O₃ composite powders with different PVA content

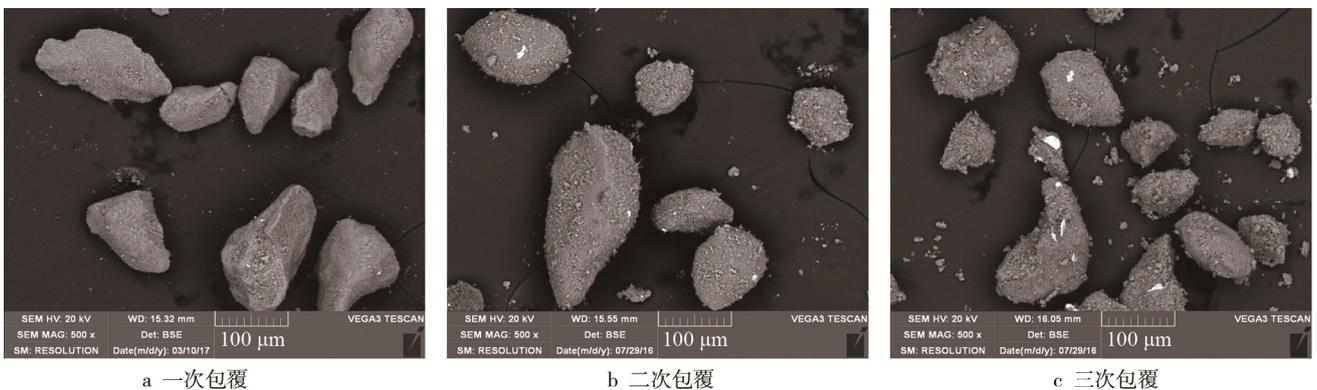


图 2 不同包覆次数的 Cr/Al₂O₃ 复合颗粒表面形貌
Fig.2 SEM images of Cr/Al₂O₃ composite powders with different coated times: a) coated one time, b) Coated two times, c) coated three times

2.2 复合粉末微观结构及成分分析

2.2.1 复合粉末相组成分析

经过研究机械包覆 Cr/Al₂O₃ 复合颗粒的制备工艺参数，确定最佳工艺为加入 5% 的 PVA 进行一次包覆。图 3 为该工艺参数制得的 Cr/Al₂O₃ 复合颗粒 (Cr 粒子初始粒径为 25 ~ 50 μm、含量为 15%) 的 XRD 衍射图谱。与粉末衍射标准卡片库中的标准衍射峰对比，该试样的主相为 α-Al₂O₃，次主相为 Cr，且峰值均较为明显。此外，图中未发现其他较为明显的衍射峰，这说明复合粉体主要为 α-Al₂O₃ 与金属 Cr 两相，在复合粉体制备过程中无新相生成，复合粉体成分准确、无杂质。

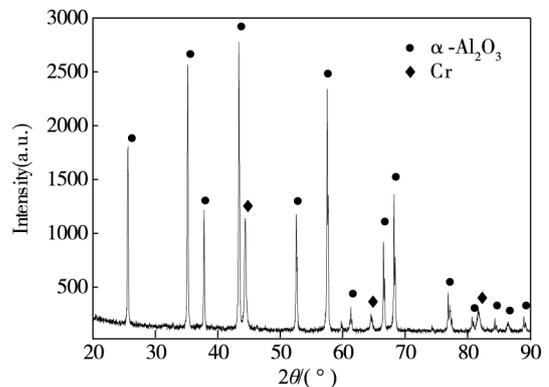


图 3 机械包覆 Cr/Al₂O₃ 复合颗粒 XRD 衍射图谱
Fig.3 XRD of Cr/Al₂O₃ composite powders

2.2.2 复合粉末能谱分析

为了表征复合颗粒的包覆效果，对其进行了EDS分析。图4为复合颗粒截面的线扫描分析，由图可知，核心材料的主要成分为Cr和少量的O，壳层的主要成分为Al和O，这表明实现了对核心颗粒

Cr的完整包覆。且从截面照片可见，核-壳结构明显，壳层厚度可以达到25 μm左右。此外，Al₂O₃层和金属Cr间有细小缝隙，这可能是由于粉末间因物理粘连得不够紧密，在镶样过程中受到挤压而发生开裂所致。

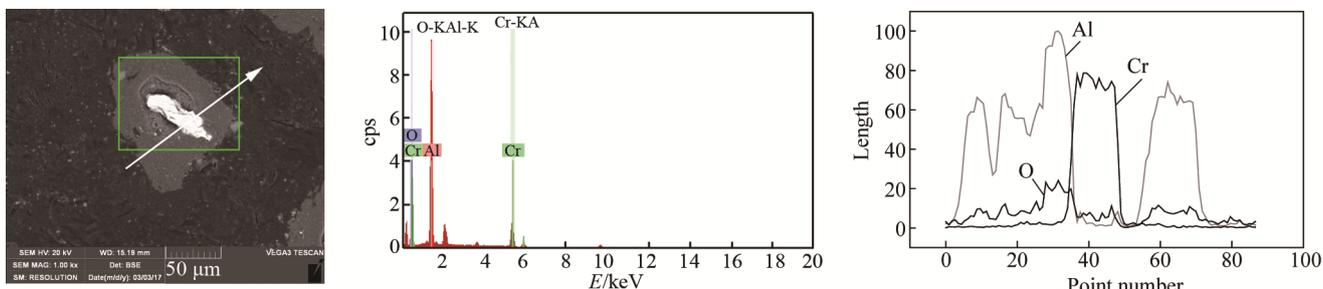


图4 机械包覆 Cr/Al₂O₃ 复合颗粒截面 EDS 分析图
Fig.4 EDS of Cr/Al₂O₃ composite powders

2.2.3 复合粉末形貌分析

粉末颗粒形貌与粒度分布是热喷涂粉末的重要特性，均可以通过 SEM 进行分析。研究 Cr 含量和初始 Cr 粒度对 Cr/Al₂O₃ 复合粉末微观结构的影响，图5为其 SEM 图。由图可以看出，复合颗粒分散良好、大小较均匀，粒径在 50~150 μm，且脱落的 Al₂O₃ 细粉较少。但粉末球形度不高，主要是受原料 Cr 粒子本身片状形貌的影响。图 5a、5b、5c、5d 显示，随着 Cr 含量的增大，裸露出来的金属 Cr 增多，包覆

效果有所下降，但颗粒表面包覆层光滑致密，已实现对金属 Cr 颗粒的大面积包覆。图 5e、5c、5f 显示，随着初始 Cr 粒子粒径的减小，裸露出来的金属 Cr 愈多，颗粒形状愈不规则，散落的细碎 Al₂O₃ 粉末越多。Cr 粒径越小，越难完成包覆过程，这主要是由于研磨筛分过程用-300~100 目的网筛，核心颗粒尺寸过小的复合颗粒经研磨筛分后包覆效果不如大尺寸核心颗粒，单个复合颗粒中不止一个核心金属颗粒，且 Al₂O₃ 粉末易脱落。

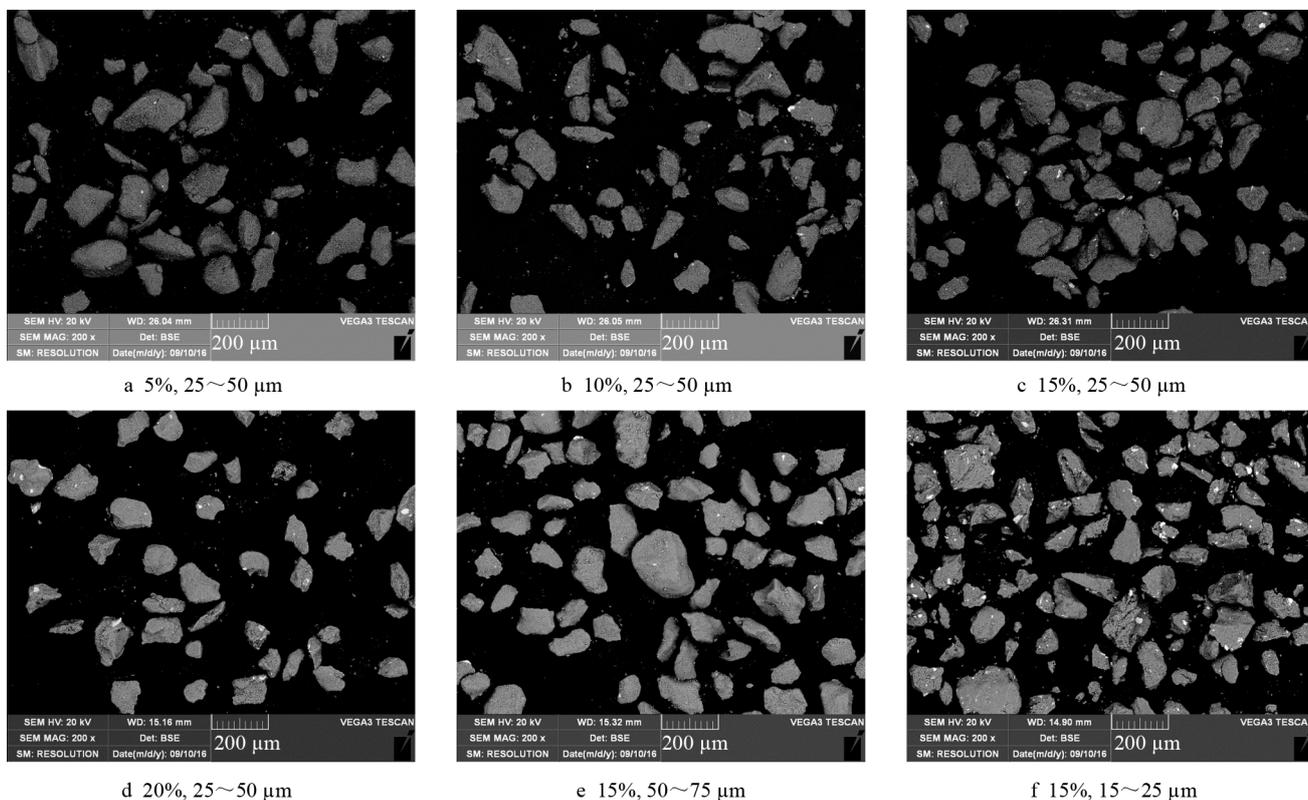


图5 不同 Cr 含量、初始 Cr 粒度机械包覆 Cr/Al₂O₃ 复合颗粒 SEM 图
Fig.5 SEM images of Cr/Al₂O₃ composite powders with different Cr content and Cr granularity

2.3 复合粉末流动性与松装密度分析

粉末的流动性与松装密度是衡量粉末热喷涂工艺性的重要指标, 粉末的流动性会直接影响粉末的输送、粉末的受热性以及涂层的致密度, 而粉末的松装密度则会对喷涂过程粉末的沉积速率产生影响^[11]。粉末流动性的单位为 s/50 g, 指 50 g 粉末流经标准漏斗所需的时间; 松装密度的单位是 g/cm³, 指粉末在松散填充时单位体积的质量。图 6 是复合粉末的流动性和松装密度与复合粉末中 Cr 含量的关系图。由图可知, 随着 Cr 含量的增加, 50 g 粉末流经标准漏斗所需的时间减少, 复合粉末流动性提高。这是由于金属粉末的流动性一般较好, 约为 20~50 s/50 g, 而陶瓷粉末流动性一般较差, 约为 50~120 s/50 g^[12]。此外, 随着 Cr 含量的增加, 粉末的松装密度值呈现增加的趋势, 其值分布在 1.02~1.15 g/cm³。这主要是因为粉末的松装密度与原料粉末本身密度有关, 由于金属 Cr 的密度大于 Al₂O₃ 粉末, 所以金属 Cr 含量大的复合粉末松装密度值大。

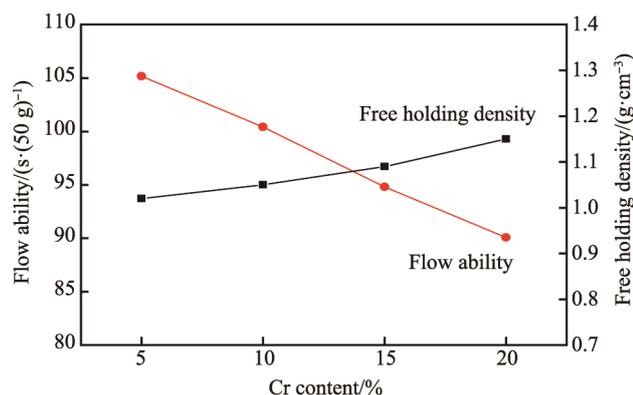


图 6 不同 Cr 含量的复合粉末流动性与松装密度

Fig.6 Flow ability and free holding density with different Cr content

图 7 是复合粉末的流动性和松装密度与复合粉末中初始 Cr 粒度的关系图。从图中可以看出, 随着初始 Cr 粒子粒度的增大, 粉末流动性为 91.69~95.32 s/50 g, 略微有所提高。这是由于一方面, 随着初始 Cr 粒子粒径的增大, 复合粉末分散均匀性增大, 且球形度提高 (图 5)。另一方面, 初始 Cr 粒子粒径越大, 包覆效果越好, 脱落的细小 Al₂O₃ 粉末越少, 越有利于提高其流动性。此外, 复合粉末松装密度受初始 Cr 粒子粒度的影响也较小, 范围在 1.09~1.18 g/cm³ 之间。初始 Cr 粒子粒度为 25~50 μm 的复合粉末松装密度值较低, 这是由于该粒度的复合粉末形状不规则, 颗粒较大, 在堆积时容易留下较多空隙 (图 5)。徐炫等^[13]在热喷涂大颗粒 Cr₂O₃ 的研究中, 也发现粉末松装密度与其堆积情况有极大关系。

由上可知, 包覆型 Cr/Al₂O₃ 复合粉末的流动性和松装密度值与复合粉末中 Cr 含量和初始 Cr 粒度均有关。

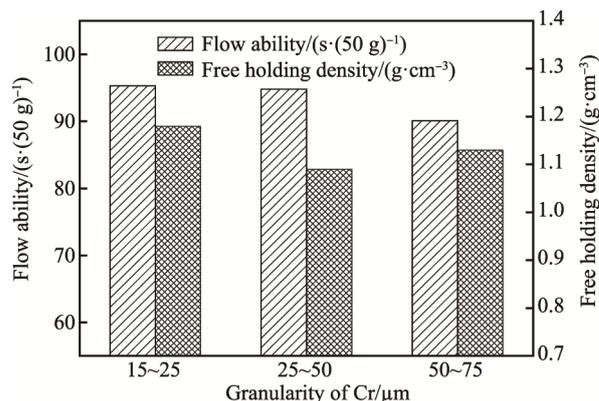


图 7 不同 Cr 粒度的复合粉末流动性与松装密度

Fig.7 Flow ability and free holding density with different Cr granularity

受造粒方式的影响, 该复合粉末流动性和松装密度值不及球形粉末, 但流动性良好, 适合热喷涂^[14-15]。

3 结论

- 1) 机械包覆 Cr/Al₂O₃ 复合粉末的最佳制备工艺为加入 5% 的 PVA 进行一次包覆。
- 2) 受原料 Cr 粒子自身不规则形貌的影响, 复合粉末球形度不高, 但颗粒表面光滑且分散均匀。随着初始 Cr 粒度的增大和 Cr 含量的减少, 包覆效果增强。
- 3) 复合粉末流动性和松装密度值随着 Cr 含量的增大而提高, 受 Cr 粒子粒度的影响较小, 总体的流动性和松装密度值均符合热喷涂要求。

参考文献:

- [1] 蔡宏图, 江涛, 周勇. 热喷涂技术的研究现状与发展趋势[J]. 装备制造技术, 2014(6): 28—32.
CAI Hong-tu, JIANG Tao, ZHOU Yong. Research Status and Development Trend of Thermal Spraying Technology [J]. Equipment Manufacturing Technology, 2014(6): 28—32.
- [2] FAUCHAIS P, MONTAVON G, BERTRAND G. From Powders to Thermally Sprayed Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1): 56—80.
- [3] GARCIA E, MESQUITA-GUIMARÃES J, MIRANZO P, et al. Porous Mullite and Mullite-ZrO₂ Granules for Thermal Spraying Applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(17—18): 4304—4311.
- [4] 郭双全, 冯云彪, 葛昌纯, 等. 热喷涂粉末的制备技术[J]. 材料导报, 2010, 24(s2): 196—200.
GUO Shuang-quan, FENG Yun-biao, GE Chang-chun, et al. Preparation Technology of Powders Used for Thermal Spraying[J]. Materials Review, 2010, 24(s2): 196—200.
- [5] CHAVDA V P, SONIWALA M M, CHAVDA J R. Particle Coating: from Conventional to Advanced[J]. International Journal of Pharmaceutical and Medicinal Research,

- 2013(1): 1—17
- [6] 王娟, 李晨, 徐博. 溶胶-凝胶法的基本原理、发展及应用现状[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(3): 273—277.
WANG Juan, LI Chen, XU Bo. Basic Principle, Advance and Current Application Situation of Sol-Gel Method[J]. Chemical Industry and Engineering, 2009, 26(3): 273—277.
- [7] 何飞, 李明伟, 赫晓东, 等. 一种偶联剂改性含铝合金制备核壳结构复合相变材料的方法: 中国, 102746831A[P]. 2014-05-07.
HE Fei, LI Ming-wei, HE Xiao-dong, et al. Preparation of Core-Shell Composite Phase Change Material by Coupling Agent Modified Aluminum Alloy: China, 102746831A[P]. 2014-05-07.
- [8] 陈鹏, 卿宁. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 包覆空心微珠材料的研究[J]. 化学工程与装备, 2011(9): 20—23.
CHEN Peng, QING Ning. The Study of Cenosphere Material Coated by TiO₂ Film Using Sol-Gel Method[J]. Chemical Engineering&Equipment, 2011(9): 20—23.
- [9] 刘嘉霖, 张旺玺, 梁宝岩, 等. 溶胶凝胶法制备 Al₂O₃-SiO₂ 包覆金刚石的性能研究[J]. 超硬材料工程, 2013, 25(4): 6—9.
LIU Jia-lin, ZHANG Wang-xi, LIANG Bao-yan, et al. The Properties of Diamond Coated by Al₂O₃-SiO₂ Film Using Sol-Gel Method[J]. Superhard Material Engineering, 2013, 25(4): 6—9.
- [10] GU D, MEINERS W, HAGEDORN Y, et al. Structural Evolution and Formation Mechanisms of TiC/Ti Nano Composites Prepared by High-energy Mechanical Alloying[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(43): 880—886.
- [11] JI G, GROSDIDIER T, LIAO H L, et al. Spray Forming Thick Nanostructured and Microstructured FeAl Deposits [J]. Intermetallics, 2005, 13(6): 596—607.
- [12] 刘春红, 李学伟, 郑书航, 等. 氧化锆喷雾造粒粉末的制备[J]. 中国粉体技术, 2013, 19(3): 55—57.
LIU Chun-hong, LI Xue-wei, ZHENG Shu-hang, et al. Preparation of Zirconia Spherical Particles Based on Spray Method[J]. China Powder Science and Technology, 2013, 19(3): 55—57.
- [13] 徐炫, 蒋显亮. 热喷涂用纳米结构 Cr₂O₃ 大颗粒粉末的研究[J]. 中国粉体技术, 2004, 10(4): 28—32.
XU Xuan, JIANG Xian-liang. Study on Nano-structured Cr₂O₃ Powder with Large Particle for Thermal Spray[J]. China Powder Technology, 2004, 10(4): 28—32.
- [14] JIA Y, LI H, FENG L, et al. Ablation Behavior of Rare Earth La-modified ZrC Coating for SiC-coated Carbon/Carbon Composites under an Oxyacetylene Torch[J]. Corrosion Science, 2015, 104(7—8): 61—70.
- [15] 廖星文, 王韶毅, 刘福明, 等. 多尺度原料 WC 热喷涂粉末特性分析[J]. 热喷涂技术, 2013, 5(3): 34—38.
LIAO Xing-wen, WANG Shao-yi, LIU Fu-ming, et al. Characteristic Analysis on Multi-scale of the Raw WC Powder[J]. Thermal Spray Technology, 2013, 5(3): 34—38.