

热喷涂用纳米结构  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  大颗粒粉末的研究

徐 炫, 蒋显亮

(中南大学 表面与涂层技术研究所, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:** 纳米晶  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末经过球磨、制浆、喷雾干燥和热处理团聚成适用于热喷涂的大颗粒球形粉末, 采用不同的粘结剂浓度和固含量配制浆料, 并在不同喷雾干燥条件和热处理温度下对原始  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  纳米粉末进行了再处理, 测量了团聚体粉末的松装密度、振实密度及流动性, 并用扫描电镜对粉末的形貌进行了观察分析, 讨论了粉末制备工艺条件对粉末性能的影响。结果表明: 喷雾干燥后粉末基本上为球形, 颗粒平均尺寸在  $45 \sim 75 \mu\text{m}$  范围内, 粉末的流动性和表现密度良好, 满足热喷涂的要求。

**关键词:** 纳米材料; 等离子喷涂; 喷雾干燥; 热处理

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-5548(2004)04-0028-05

Study on Nano-structured  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Powder with Large Particles for Thermal Spray

XU Xuan, JIANG Xian-liang

(Institute of Surface and Coatings Technology, Central South University, Changsha, 410083, China)

**Abstract:** By using the steps of ball milling, slurry forming, spray drying and heat treatment, the nano-crystalline particles of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  are reprocessed into agglomerated particles for plasma spraying. The different binder concentrations and solid loading are used to prepare slurry. The spray drying and heat treatment under different conditions are used to make agglomerate particles. Free holding density, tap density and flow ability of the particles are measured. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction are applied to characterize the particles. The experimental results show that the particles of the agglomerated particles are almost spheric and have the size in the range of  $45 \sim 75 \mu\text{m}$ . The particles has good flowability and apparent density, which are suitable for thermal spray.

**Key words:** nano-structured materials; plasma spraying; spray-drying; heat treatment

磨损是造成机械零件失效的主要原因。据统计, 在失效的机械零件中, 大约有 80% 是由于各种形式的磨损造成的<sup>[1]</sup>。由于磨损发生在材料的表面, 表面强化技术能有效地提高材料的耐磨性。热喷涂是一种常用的表面强化技术。热喷涂耐磨涂层广泛

应用于各种易受磨损的部件中, 如轴承、阀座、密封圈、挤压杆、挤压模、切削刀具、人造关节等<sup>[2,3]</sup>。由于陶瓷熔点高、硬度大、化学稳定性好, 是制备耐磨涂层的理想材料。但是陶瓷韧性差, 抗裂纹扩展能力弱, 而热喷涂涂层中存在较多的微裂纹, 微裂纹在摩擦应力的作用下扩展较快, 最终导致涂层剥落而失效<sup>[4-6]</sup>。从而影响了陶瓷耐磨涂层的耐磨性能和使用寿命。

纳米陶瓷材料具有比一般陶瓷材料更好的韧性。这是由于当陶瓷材料的晶粒细化到纳米范围, 晶界的滑移和晶粒转动成为可能, 因此使得纳米陶瓷材料能够承受一定程度的变形<sup>[7]</sup>。然而, 常规陶瓷纳米粉末由于流动性差等原因很难直接压制成高密度坯体。为提高烧结制品的密度, 需要长时间的高温烧结, 这样会导致晶粒长大, 从而使材料失去纳米结构组织。同样, 常规陶瓷纳米粉末不能直接用来进行热喷涂, 一方面是由于这些粉末难以均匀地送入到粘性大的等离子体中, 另一方面是由于粉末大的颗粒表面积和单个颗粒小的质量在热喷涂时物理、化学性能会发生改变。

为了制备具有纳米结构的高密度陶瓷烧结制品和高性能陶瓷涂层, 常规陶瓷纳米粉末必须进行再处理, 以形成流动性好、振实密度高的大颗粒聚集体, 并且仍然具有纳米结构。有人已通过适当的工艺制备出了高性能的大颗粒的纳米结构  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WC}/\text{Co}$  等粉末, 并以这些粉末喷涂出性能优于常规涂层的纳米结构涂层<sup>[8-11]</sup>。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  也是最常用的热喷涂陶瓷粉末之一, 粉末的制备工艺对涂层的性能有很大的影响<sup>[12]</sup>。本研究中探讨了可供热喷涂用  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  纳米陶瓷粉末的制备工艺。

## 1 实验过程

本实验采用喷雾干燥及热处理等步骤对原始纳米  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末进行再处理, 工艺过程如图 1。先将原始纳米粉末与水以 1:1~1:2(质量比)混合, 加入  $\text{ZrO}_2$  作为介质球磨 2~8 h, 然后在高速混料缸中以

收稿日期: 2003-11-03, 修回日期: 2004-02-05

基金项目: 国家人事部回国留学人员择优发展项目。

第一作者简介: 徐炫(1978-), 男, 硕士研究生。

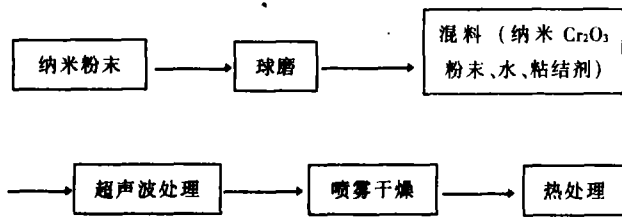


图1 制备大颗粒球形纳米结构 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末团聚体的实验步骤

固含量 10% ~ 40%、有机粘结剂含量 1% ~ 8% 配制浆料,并搅拌 5 ~ 30 min,为了使浆料进一步分散,应对浆料进行超声波处理大约 30 min。制备好的浆料采用离心式喷雾干燥器进行干燥,离心机的转速在 3000 ~ 15000 r/min。喂料速率 10 ~ 30 L/h 之间,粉末从旋风塔中收集。最后对干燥好的粉末进行热处理,粉末的热处理温度范围在 900 ~ 1200 °C 之间。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 粉末形貌

原始纳米粉末的形貌如图 2 所示。粉末存在团聚,但这种团聚体形状大小不规则,进一步观察发现,团聚体由 100 ~ 300 nm 颗粒组成,粒子之间结合松散。这样的颗粒在热喷涂过程中,在气流的作用下容易破碎成细小的颗粒而使喷涂无法正常进行。

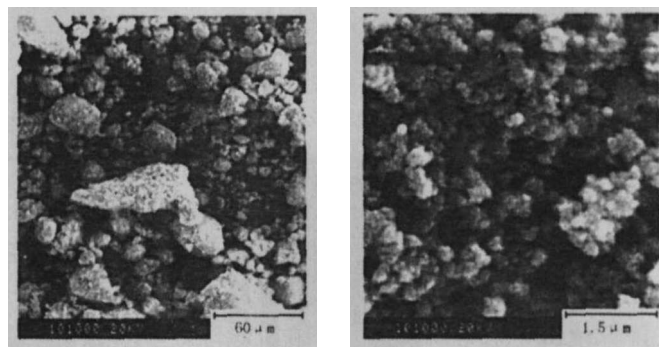


图2 原始纳米 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末的形貌

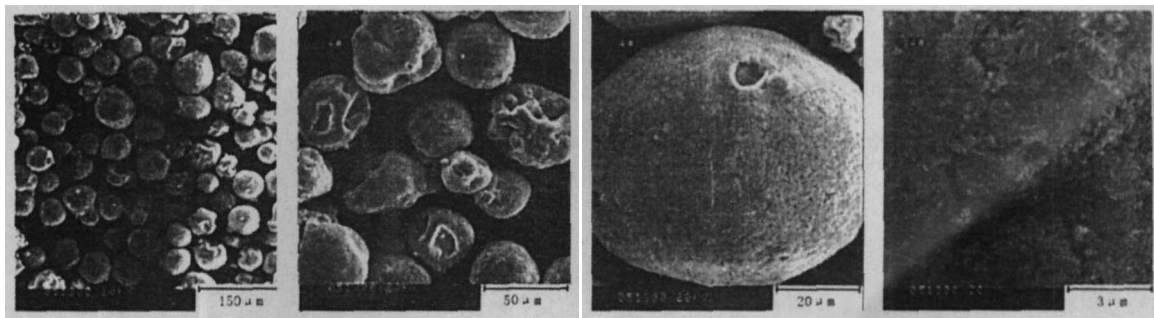


图3 喷雾干燥后粉末的形貌

图 3 为喷雾干燥后团聚体粉末的形貌,团聚体颗粒多为球形,少数颗粒由于干燥过程中各个方向蒸发速度不一致而成为各种不规则形状。粒径分布均匀,约为 45 ~ 75 μm。高倍下观察粉末发现表面呈片层状紧密结合在一起,由于有粘结剂的作用,基本分辨不出纳米颗粒。这种结构是表面光滑,有利于提高粉末的流动性。

热处理后粉末的形貌如图 4 所示,大颗粒的形貌基本不改变,少数颗粒之间产生连接。由于去除了粘结剂,颗粒表面较热处理前粗糙,团聚体颗粒由 100 ~ 300 nm 的微小粒子构成。表面小颗粒之间有一定的连接,从而可以说明经过喷雾干燥和热处理,纳米粒子的结合方式发生了变化,结合紧密,不容易破碎,适合用来热喷涂。

#### 2.2 粉末的性能及其影响因素

对原始纳米粉末和热处理后的团聚体大颗粒粉末进行 X 射线衍射分析,结果如图 5 所示。原始粉末与再处理粉末为单相 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,再处理后,衍射峰未发生明显锐化,说明纳米颗粒没有明显长大。

粉末的流动性、松装密度、振实密度表如表 1 所示。经喷雾干燥和热处理后,粉末的流动性大大提高,且仍然保持了较高的松装密度和振实密度。

实验中发现,浆料固含量越高,喷雾干燥后的粉

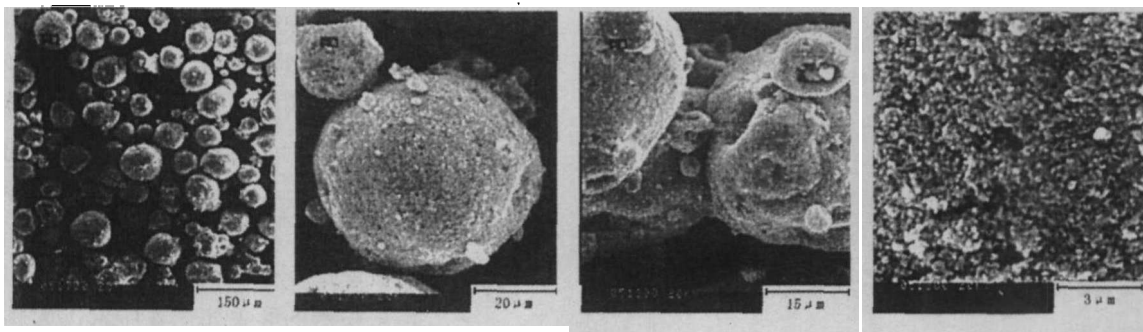


图4 热处理后粉末的形貌

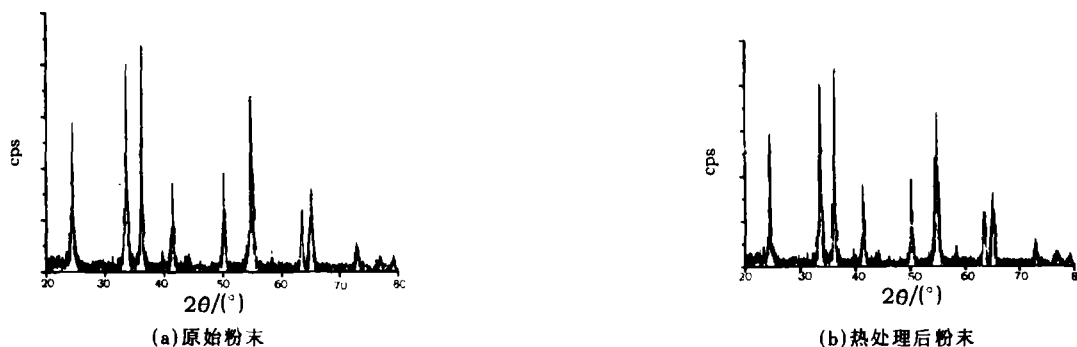


图5 粉末的X射线衍射分析

末的松装密度越高,流动性越好,这是由于固含量高、水分少、蒸发快、粉末球形度好,因此流动性好,也更容易紧密堆积表现出较高的松装密度。

热处理后粉末的流动性和表观密度随热处理温度的变化规律如图6~7所示。

从图中看出,随着热处理温度的升高,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末的流动性缓慢下降。而粉末的松装密度及振实密度则出现先逐渐降低,然后略有上升的变化规律。这可能是由于粉末的密度既受大颗粒粉末本身密度的影响,又与粉末的形状及堆积情况有关。当在较低的温度下热处理时,大颗粒收缩很少,因此本身的密度变化不大,而流动性的降低使得粉末难以紧密堆积,从而影响松装密度。而当热处理温度较高时,大颗粒产生收缩,粉末整体的表观密度随着单个大

颗粒密度的提高而略有上升。

### 3.3 粉末颗粒热处理过程时的变化过程

热处理过程中,随着温度的上升,粉末大致经历4个阶段:(1)残余水分的蒸发;(2)有机物的分解和排除;(3)小颗粒之间产生连结;(4)当温度过高时,纳米晶粒长大,大颗粒之间产生连结。有机物的分解和排除类似与粉末压型烧结过程中的排胶过程,为了不使残余的有机物和二氧化碳影响随后的烧结,热处理在低温阶段应采用较小的升温速度。

粉末在热处理时的变化可以用图8表示。在浆料制备过程中,大部分纳米颗粒得到很好的分散,粘结剂均匀的包覆在纳米颗粒之上。少部分纳米颗粒没有分散开,热处理过程中,这部分未分散好的纳米颗粒在较低的温度时就优先长大,而此时大部分分

表1 粉末的基本物理性能

粉末	松装密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	振实密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	流动性/ $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$
原始纳米粉末	1.18	1.75	差,不可测
喷雾干燥后粉末	1.06	1.27	31.2
热处理后粉末	1.06	1.35	23.0

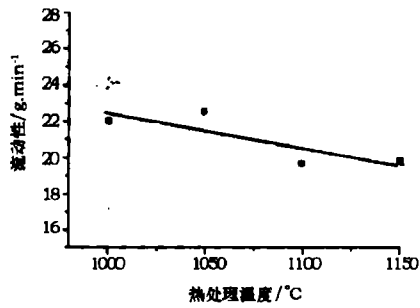


图6 热处理温度与流动性的关系

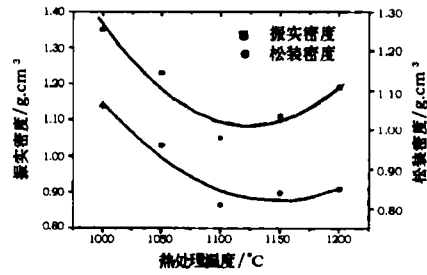


图7 热处理温度与松装密度、振实密度的关系

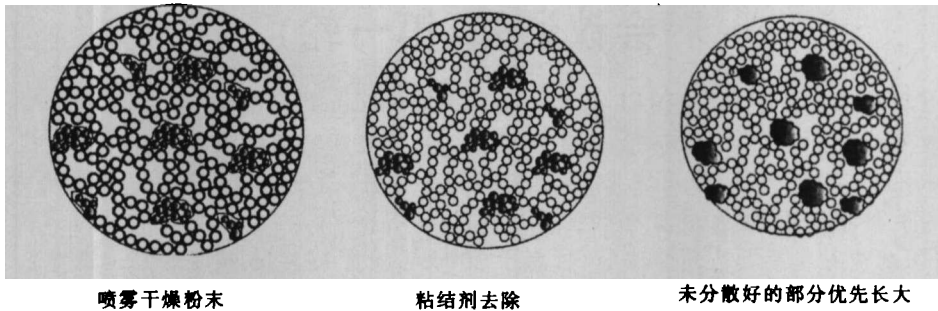


图8 团聚体粉末热处理时的变化过程示意图

散好的颗粒之间只产生微弱的连接。当温度进一步升高时,所有的纳米颗粒都开始长大,伴随着小孔洞的消失,大颗粒发生塌陷。根据上述颗粒变化过程示意图,为了获得既保持纳米结构,又具有一定强度以适应热喷涂需要的大颗粒粉末,热处理温度应适宜,温度太低,粉末强度不够,容易散开,温度太高,纳米粒子将长大。观察图4发现有极少部分的纳米颗粒长大,说明大颗粒具有了一定强度,而其它大部分仍保持了原始的纳米尺寸,这样的粉末可以用来进行热喷涂。

### 3 结论

通过球磨、配料、制浆、喷雾干燥这些粉末再处理过程,可以把原始  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  纳米粉末制备成大颗粒球形团聚体粉末。采用固含量较大的浆料所产生的团聚体粉末松装密度和振实密度较大,流动性较好。随着热处理温度的升高, $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末的流动性逐渐下降。而粉末的松装密度及振实密度则出现先逐渐降低,然后略有上升的变化规律。喷雾干燥后的纳米团聚体粉末只有在适当的温度下热处理,才能使最终得到的粉末不因温度过低,结合力不够而散开,也不会因为温度过高而使纳米粒子全面长大。

### 参考文献:

- [1]张剑峰,周志芳. 摩擦磨损与抗磨技术[M]. 天津:天津科技翻译出版社, 1993.
- [2]陈学定,韩文政. 表面涂层技术[M]. 北京:机械工业出版社, 1994.
- [3]Zum Gahr K - H, Bundschuh W, Zimmerlin B. Effect of grain size on friction and sliding wear of oxide ceramics [J]. *Wear*, 1993, 162 - 164: 269 - 279.
- [4]Wang Yinglong, Jin Yuansheng, Wen Shizhu. The analysis of the friction and wear mechanisms of plasma - sprayed ceramic coatings at 450°C [J]. *Wear*, 1988, 28: 265 - 276.
- [5]Kitsumai H, Hokkirigawa K, Tsumaki N, et al. Transitions of microscopic wear mechanism for  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ceramic coatings during repeated sliding observed in a scanning electron microscope tribosystem [J]. *Wear*, 1991, 151: 279 - 289.
- [6]Ding Chuanxian, Huang Bingtang, Lin Huling. Plasma-sprayed wear-resistant ceramic and cermet coating materials [J]. *Thin Solid Film*, 1984, 118: 485 - 493.
- [7]蒋显亮. 纳米材料的回顾与展望[A]. 第四届中国功能材料及应用学术会议论文集[C], 2001. 1238 - 1240.
- [8]Leon L Shaw, Daniel Goberman, Stephen Jiang, et al. The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray condition [J]. *Surface and Coating Technology*, 2000, 130: 1 - 8.
- [9]Kear B H, Kalman Z. Plasma-sprayed nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  powders and Coatings [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*,

2000, 9(4): 483 - 486.

[10] Lima R S, Kucuk A, Berndt C C. Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 313: 75 - 82.

[11] Stewart D A, Shipway P H, McCartney D G. Microstructural evolution in thermally sprayed WC - Co coatings: comparison between

nanocomposite and conventional starting powders [J]. Acta Mater, 2000, 481: 593 - 1604.

[12] Kim B K, Lee D W, Ha G H. Plasma spray coating of spray-dried  $Cr_2O_3$  / wt%  $TiO_2$  powder [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10(1): 133 - 136.

## 信息之窗

# 第五届中国功能材料及其应用学术会议(CN NCFMA'04)

## 会议通知(第一轮)

中国功能材料及其应用学术会议(China National Conference on Functional Materials and Applications), 是我国功能材料科技领域每3年召开一届的大型学术盛会。会议旨在交流我国功能材料科技领域近3年来的具有创新性的学术论文、科技成果、应用成果,以促进我国新材料、新技术和新产品的研究开发与推广应用,推动我国功能材料的科学繁荣、技术进步与产业发展。

《第五届中国功能材料及其应用学术会议》定于2004年9月12~16日在北京·秦皇岛召开。会议由国内功能材料领域五十家知名高等院校、科研院所、全国性学会联合主办,由北京工业大学(负责)、燕山大学、云南大学具体承办。会议得到了国家自然科学基金委员会、中国工程院、中国科协等单位的支持。两院院士我国材料科学与技术界顶尖科学家师昌绪老先生出任大会名誉主席,中国工程院院士、中国科协副主席、北京工业大学校长左铁镞教授担任大会主席。

本届会议共征集论文近1300篇,其中,录用800余篇编入《论文集》(《功能材料》200年增刊)。大会邀请了我国功能材料各个领域的著名科学家作特邀报告。预计参加本届大会的将有包括二十多位院士、近十位国际著名科学家及国家科技部、教育部、经贸委、中国科协和北京市等的重要领域在内的科学家、专家、学者、企业家和科技工作者约600人。

欢迎我国功能材料领域的科学家、专家、学者、企业家和科技工作者参会;同时,欢迎各有关单位踊跃参加在会议期间举行的《中国功能材料及其研发用仪表设备展示会》。

### 会议内容

本届会议将功能材料科技领域划分为12大分支(详情见《征文通知》):

1. 光功能材料及其应用;2. 磁功能材料及其应用;3. 电功能材料及其应用;4. 热功能材料及其应用;5. 能源和化学功能材料及其应用;6. 力和声功能材料及其应用;7. 生物功能材料及其应用;8. 环境功能材料及其应用;9. 纳米功能材料及其应用;10. 功能材料制备加工技术;11. 功能材料分析、检测、评价技术;12. 功能材料产业的科技兴业与可持续发展。

### 联系方式

#### 1. 大会秘书处

联系单位:中国仪器仪表学会仪表材料学会 电话:023-68264719 传真:023-68863927  
地址:重庆北碚重庆仪表材料研究所学会秘书处 邮编:400700 联系人:赵安中、卢利平  
电子信箱:ybc1xh@vip.sina.com 网站:中国功能材料网(<http://www.chinafm.org.cn>)

#### 2. 会议承办单位

北京联系单位:北京工业大学材料学院 地址:北京市朝阳区平乐园100号 邮编:100022  
电话:010-67392169 传真:010-67392840

电子信箱:zjiuxing@bjut.edu.cn, Liuyq@bjut.edu.cn 联系人:张久兴、刘燕琴

秦皇岛联系单位:燕山大学材料学院 地址:秦皇岛河北大街西段438号 邮编:066004

电话:0335-8074611 传真:0335-8074545

电子信箱:fhcl@ysu.edu.cn 联系人:田永君、张世良