doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.06.011

喷雾干燥法制备纳米结构热喷涂喂料的非均匀结构形成机理

李长青,宋 巍,王晓明,李永哲

(装甲兵工程学院 装备再制造工程系,北京 100072)

摘 要:利用 α-Al₂O₃ 和金红石相 TiO₂ 两种纳米粉末,采用喷雾干燥方法制备了纳米结构 Al₂O₃-13 %TiO₂ 喂料。随着浆料中固相物含量的减少,喂料的尺寸减小。中空的球形颗粒内部呈现非均匀结构,一侧变薄甚至出现空洞。喷雾造粒过程浆料液滴表面蒸发速度不同,导致固相物同时向表面和前部迁移,是形成这种特殊结构的主要原因。
 关键词:喷雾干燥法;纳米结构喂料;非均匀结构;形成机理
 中图分类号:TG174.442 文献标识码:A 文章编号:1007-9289(2010)06-0057-04

The Formation Mechanism of Non–uniform Structure for the Thermal Spraying Nanostructured Feedstock Prepared by Spray–drying Method

LI Chang-qing, SONG Wei, WANG Xiao-ming, LI Yong-zhe

(Department of Equipment Remanufacture Engineering, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: The nanostructured Al_2O_3 -13 %TiO₂ feedstock was prepared by spray-drying method using two kinds of nano-powder of α -Al₂O₃ and rutile-TiO₂ as raw material. The feedstock dimension became smaller with the solid phase material in the slurry decreasing. Interior of the hollow spherical grains present the non-uniform structure, and the side became thinning or even empty. During the process of spray pelletization, the difference of slurry droplet surface evaporation rate made the solid phase simultaneously transfer to its surface and foreside, which was the main reason for the formation of the non-uniform structure.

Key words: spray-drying method; nanostructured feedstock; non-uniform structure; formation mechanism

0 引 言

在制备纳米结构材料的诸多方法中,热喷涂技 术正在成为一种高效可行的技术手段,受到国内外 学者的高度关注^[1]。一般说来,纳米粉体颗粒过于 细小,热喷涂过程中可能会发生严重的氧化、甚至 气化,且细微的粉体颗粒难以形成集中的束流,因 此,无法直接用于热喷涂工艺。将纳米粉体进行重 构,制备成具有一定粒度和内聚强度的纳米结构喂 料是获得优异热喷涂纳米结构涂层的前提。

喷雾干燥法是制备纳米结构喂料常用的工艺 方法之一。国内外一些学者采用这种方法,利用不 同纳米材料分别制备了可用于热喷涂的纳米结构 喂料^[2-4]。采用该方法制备的热喷涂喂料具有球形 度高、流动性好、成分与粒度易于控制等突出优点。

收稿日期:2010-07-08;修回日期:2010-09-30 作者简介:李长青(1970--),男(汉),吉林蛟河人,副研究员,博士。 结构、密度等是热喷涂喂料的重要参数,在很大程 度上影响热喷涂涂层的质量和性能。研究表明, 喷雾造粒制备的喂料在浆料固含量较低等条件下 会出现中空结构^[5-6],但是目前大多数相关研究仅 停留在发现中空结构这一现象上,对于超细粉体 制备的空心喂料壁厚及内部材料密度是否均匀, 以及这些变化的形成机理和对涂层性能的影响规 律尚未见相关报道。

文中采用喷雾干燥法,将纳米粉末构筑成适宜 热喷涂的微米级颗粒,研究了不同固含量的浆料制 备喂料的显微结构,发现了喂料结构的不对称性, 并分析了其形成机理。

1 试 验

选用 α-Al₂O₃ 和金红石相 TiO₂等两种纳米粉末 作为原材料,其主要参数见表 1。采用聚乙烯醇作 采用 QLP-5 型高速离心喷雾干燥机进行喷雾造 粒。设定的工艺参数为:离心盘转速为 18 000 r/min, 干燥气体的进口温度为 300 ℃,相应的出口温度大约 为 150 ℃左右。物料回收采用主塔旋风分离器收料。

表 1 纳米粉体的主要参数 Table 1 Main parameter of nanoscaled powder

材料 成分	物相	比表面积 /(m ² /g)	平均粒度 /nm	摇实密度 /(g/cm ³)	纯度/ %
氧化铝	α	14	80	0.2~0.4	≥99
氧化钛	金红石	10	80	1.2	≥99

取一定量 2 种纳米粉末进行均匀混合,其中纳 米 TiO₂粉末占混合后总重量的 13%。将纳米粉、分 散剂、胶粘剂与水混合,然后用球磨机处理 4 h,制 成喷雾造粒用的浆料。为考察浆料中固相物含量对 颗粒结构的影响,分别采用了 2 种配方(见表 2)。

分别采用 JSM-840 型、S-250MK3 型扫描电子显 微镜以及 S-4800 型场发射扫描电镜对造粒后粉体的 显微形貌和结构进行观察。应用 FLUENT 流体力学 软件对喷雾干燥过程中高速飞行的浆料液滴周边流 场进行分析。为便于计算,假定液滴在平行喷管中 央固定不动,而气流相对运动。喷管直径足够大, 从而对液滴周边流场的影响忽略不计。计算初始条 件为:气流速度为450 m/s,温度300℃,液滴直径 100 µm,喷嘴直径10 mm。

表 2 浆料成分 Table 2 Slurry composition

配方	胶粘剂 / %	固含量/%	分散剂/%	水/%
1#	1.5	35	0.2	其余
2#	1.5	25	0.2	其余

2 试验结果与分析

2.1 纳米结构喂料显微结构

图1和图2分别为采用两种浆料配方制备的喷 雾造粒粉体形貌。

由图 1 可见,相对较高的固含量下,喷雾造粒 制备的粉体呈球形,粒度分布比较均匀,大多在 30~50 μm之间,粉体之间未发生粘连现象,表明 制备工艺优化合理。同时,存在部分破碎的造粒粉 体,说明造粒后的喂料内聚强度较低,易受外力作 用重新破碎细化(图 1(a))。



图 1 1#浆料制备粉体的形貌 (a) 低倍 (b) 高倍 (c) 粉体剖面 Fig.1 Powder morphology made by slurry 1# (a) low magnitude (b) high magnitude (c) powder section



图 2 2#浆料制备粉体的形貌 (a) 低倍 (b) 高倍 (c) 孔洞口部 Fig.2 Powder morphology made by slurry 2# (a) low magnitude (b) high magnitude (c) near the hole

从粉体表面的微观结构观察可知,构成粉体的 颗粒之间连接比较紧密,细小颗粒之间界限清晰 (图 1(b))。将造粒粉体镶嵌在胶粘剂中进行磨削, 剖面形貌观察(图 1(c))表明,本工艺条件下制备 的造粒粉体呈现中空结构,符合一般喷雾造粒粉体 的特征。进一步仔细观察,不难发现,中空球形结 构的壁厚并非均匀,存在一侧较厚,对应的另外一 侧较薄的现象(见图 1(c))。

由图 2 可知,采用固含量为 25 %的浆料制备 的喷雾造粒粉体,其结构仍然为疏松多孔的球形。 其粒度大约为 20~40 μm,明显小于浆料固含量为 35 %时制备的粉体。此外,还发现了一个特殊的现 象,即绝大部分喷雾造粒制备的粉体一侧均出现了 一个连通中心的孔洞,其口部呈现规则的圆形 (图 2(a))。进一步放大观察,发现造粒粉体由 100~200 nm 左右的颗粒疏松排列而成,胶粘剂将 纳米颗粒裹覆并连接在一起,很大一部分相邻的细 小颗粒之间并未实际接触(图 2(b))。孔洞的边缘 呈现出更加疏松的结构(图 2(c))。

两种浆料制备的粉体中,纳米材料均出现被胶粘 剂连接裹覆的结构特征,并未出现明显团聚现象,说 明喷雾干燥过程不会明显引发纳米粉末的严重团聚。

2.2 非均匀结构的形成机理

试验中发现,在固含量相同的情况下,采用纳 米材料制备的浆料粘度要远高于采用微米级粉末。 前人的研究也证实了这一点^[7](见图 3)。

粘度对喷雾造粒工艺有着显著的影响,过高会导致造粒过程无法进行。研究采用的纳米颗粒粒度





较小,因此浆料的固含量较低。分析纳米粉末重构 大尺寸颗粒的形成过程,对于研究其内部结构具有 重要意义。自含纳米粉末的浆料加入喷雾造粒设备 并传输到离心盘后,发生了一系列物理变化,最终 形成了重构粉体。

喷雾造粒过程浆料中水分的蒸发大体可分为 恒速干燥阶段和降速干燥阶段,由于被分散后的雾 滴比较小,所以各阶段经历的时间很短^[8]:开始时 是恒速干燥阶段,蒸发过程是在颗粒的表面发生, 蒸发速率是由蒸汽通过周围的气膜的扩散速度所 控制,主要推动力是周围空气与颗粒之间的温差 △T,颗粒温度可以认为是不高于进口空气的绝热 饱和温度。在这个阶段中,水分通过颗粒的扩散速 率大于或等于蒸发速率。当水分通过颗粒的扩散速 率不能再维持颗粒表面饱和时,扩散速率就会成为 控制因素,从而进入了降速阶段。在这个阶段中, 蒸发过程是发生在表面内的某个平面上,同时,颗 粒温度开始升高到进口空气的绝热饱和温度以上, 并且接近周围的空气温度。由此可见,干燥过程是 个传热、传质的复杂过程。

试验中,浆料被离心盘甩出后,形成一定大小 的液滴,液滴大小与分离盘转速和浆料粘度等多个 参数有关。液滴形成后,理论上其飞行速度为:

$$v = \omega r$$
 (1)

其中: ν 为液滴离开离心盘瞬间的飞行速度, ω 为离心盘转速, 18 000 r/min; r 为离心盘半径, 取 25 mm。计算可知, 液滴的初始飞行速度高达 450 m/s。离开离心盘后,速度快速衰减。

浆料液滴高速飞入高温环境中,此时主要受力 为重力 G 和空气阻力 F,见图 4。忽略液滴自身的 旋转运动。





Fig.4 Schematic diagram of the droplet in drying process

液滴在高温干燥气体中飞行时,气流直接冲击 迎风面,并沿着颗粒表层向后流动。液滴表层与高 温空气之间通过对流进行换热,使表层的水分迅速 蒸发,内部的水分向表面迁移,在表面或到达表面 下某一深度后蒸发,这是一个持续的过程。水分向 表层迁移过程中,会裹带纳米粉体向表层运动,从 而造成液滴中的固相物向表层迁移,芯部固体物质 含量不断降低,而靠近外层固体物质含量不断增加。 然而,上述分析只能解释空心结构的形成,但是不 能解释颗粒结构的不对称性。造成喷雾造粒粉体结 构不均匀的原因主要有两点:首先,液滴表面蒸发 的水蒸气在气流作用下从液滴前部沿表面向后运 动。高温空气的温度约为 300 ℃左右,而水气化后 要吸收大量的热量,且刚刚气化的水蒸气温度远低

于环境中的高温空气,因此,造成液滴表面气流温 度的不均匀,从迎风面向后,气流温度降低,液滴 表面水分蒸发较迎风面要慢;其次,对液滴周围空 气流场的分析结果表明(见图 5),在液滴的背风面, 高速气流形成了紊流,且流速显著降低,从而严重 影响了表面水分的蒸发,导致后部水分向前面蒸发 较快的部位迁移。综合以上两个因素,喷雾造粒过 程液滴内部的传质过程应如图 6 所示。背风面表层 蒸发速度慢导致的水分向前迁移是喂料壁厚不均 匀甚至出现空洞的主要原因。

基于以上分析,在试验条件下,纳米结构喂料 的形成过程示意图见图 7。



图 5 液滴周围气流场分布图 Fig.5 Airflow distribution around the droplet



图 6 液滴内部传质路径示意图

Fig.6 Schematic diagram of materials transfer path in the droplet



图 7 纳米结构喂料形成过程示意图 Fig.7 Forming process schematic diagram of nanostructured feedstock

3 结 论

(1)采用喷雾干燥法制备的纳米结构热喷涂喂料呈疏松的球形结构,纳米材料未发生明显的团聚现象。浆料中固相物含量的减少导致喷雾造粒颗粒的粒度减小。

(2)显微分析结果表明,中空结构喂料呈现非均匀结构,较低固含量下甚至出现了连同外部的空洞。
(3)通过对浆料液滴在喷雾干燥过程中表面的温度、气体流速等因素进行分析,提出了液滴内部的传质路径,并解释了造粒颗粒非均匀结构的形成机理。
(下转第65页)