文章编号: 1004-0609(2012)11-3241-08

## WC-Co复合粉的喷雾造粒及松装密度的影响因素

王海滨<sup>1,2</sup>, 宋晓艳<sup>1,2</sup>, 刘雪梅<sup>1,2</sup>, 付 军<sup>1,2</sup>, 魏崇斌<sup>1,2</sup>, 高 杨<sup>1,2</sup>

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院,北京 100124;2. 北京工业大学 教育部新型功能材料重点实验室,北京 100124)

摘 要:利用短流程原位反应合成技术制备超细 WC-Co 复合粉,其平均粒径为 300 nm,对此复合粉进行喷雾造 粒以制备具有超细结构的热喷涂粉末。采用标准漏斗法测量造粒粉末的松装密度,并利用 SEM 观察其形貌与结 构,结合实验测定结果与理论计算结果研究料浆成分、喷雾干燥温度及初始粉末粒径对造粒粉末松装密度的影响 规律。结果表明:料浆固含量最高可达 70%(质量分数),此时造粒粉末松装密度达到 2.31 g/cm<sup>3</sup>;随粘结剂含量的 增高,造粒粉末松装密度先增高后降低,最佳含量为 2.5%(质量分数);分散剂最佳含量为 1%~2%(质量分数);干 燥温度显著影响造粒粉末形貌结构及松装密度,最佳温度为 150 ℃;喷雾造粒粉末的最高密度实质上取决于初始 粉末粒径。

关键词: 超细 WC-Co 复合粉; 原位合成; 喷雾造粒; 松装密度 中图分类号: TF123 文献标志码: A

# Spray granulation of WC-Co composite powders and influencing factors of apparent density

WANG Hai-bin<sup>1,2</sup>, SONG Xiao-yan<sup>1,2</sup>, LIU Xue-mei<sup>1,2</sup>, FU Jun<sup>1,2</sup>, WEI Chong-bin<sup>1,2</sup>, GAO Yang<sup>1,2</sup>

 College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
 Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Spray granulation was carried out using the ultrafine WC-Co composite powders with an average particle size of 300 nm as the raw material which was rapidly synthesized by the technique of in situ reactions. The standard funnel method and scanning electron microscope (SEM) were employed to measure the apparent density and characterize the morphologies and structures of the granulated powders, respectively. Moreover, the influences of the slurry composition, the drying temperature and the particle size of raw powders on the apparent density of the granulated powders were studied by combining the experimental and theoretical calculation results. The results indicate that the apparent density of the granulated powders reaches 2.31 g/cm<sup>3</sup> as the solid content of the slurry increases up to 70% (mass fraction). But with the increase of the organic binder content, the apparent density of the granulated powders firstly increases, and then drops down. The optimum binder content and dispersant content is 2.5% (mass fraction) and 1%–2% (mass fraction), respectively. The spray drying temperature greatly influences the morphology and the apparent density of the granulated powders and the optimum value is 150 °C. The highest density of granulated powders essentially depends on the particle size of the raw powders.

Key words: ultrafine WC-Co composite powders; in-situ synthesis; spray granulation; apparent density

与目前国内外工业领域广泛应用的粗粉 WC-Co 类热喷涂涂层相比,超细(100~500 nm)及纳米结构

(<100 nm)的硬质合金涂层具有更高的硬度、强度和 更优的耐磨性<sup>[1-3]</sup>。然而,制备超细及纳米结构硬质合

基金项目: 国家重点基础研究发展计划前期专项课题(2011CB612207); 中南大学粉末冶金国家重点实验室开放课题 收稿日期: 2011-10-11; 修订日期: 2012-03-12

通信作者: 宋晓艳, 教授, 博士; 电话: 010-67392311; E-mail: xysong@bjut.edu.cn

金涂层的首要环节是制备出超细及纳米级别的硬质合 金粉末原料。原位反应合成法<sup>[4-7]</sup>是近年来开发的一种 低成本、短流程制备超细及纳米尺度 WC-Co 复合粉 的创新方法,此方法制备的复合粉物相纯净、粒径可 控,尤其是该原位合成技术可实现工业化规模生产。 然而,由于超细及纳米粉体尺寸太小,流动性差,难 以均匀输送到热喷涂焰流中,且较高的表面活性使得 颗粒过分熔化,易导致 WC 大量分解,为了改善超细 及纳米 WC-Co 粉体的热喷涂工艺性能,需要对其进 行团聚造粒。

团聚烧结法是目前制备热喷涂粉末较常用的造粒 方法,主要包含两个过程:1) 将原料粉末与有机粘结 剂溶液混合配成料浆,然后喷雾干燥形成含有机粘接 剂的固态团聚体颗粒;2) 对所得喷雾干燥粉末进行热 处理,去除有机物成分,同时实现初始微颗粒间的固 相烧结,即获得可用于热喷涂的粉末。在表征团聚造 粒粉末特性的参数中,粉体的松装密度是综合评价热 喷涂粉末质量的关键参数。团聚颗粒的形貌结构、尺 寸分布及致密性等均会影响粉体的松装密度, 进而对 热喷涂涂层的性能(如致密性、脱碳程度等)产生显著 影响<sup>[8-10]</sup>。目前, 商业化的普通 WC-Co 热喷涂粉末(初 始 WC 颗粒尺寸为 1~2 um)的松装密度达到 4.0~5.5 g/cm<sup>3</sup>,颗粒尺寸分布在15~45 um 范围,非常适合超 音速火焰(HVOF)喷涂的工艺要求。而超细及纳米结构 WC-Co热喷涂粉末由于初始粉末比表面积大,团聚造 粒后致密性不如普通热喷涂粉的,导致其松装密度有 所下降,因此,为了更好地满足 HVOF 喷涂工艺要 求、提高涂层性能,超细及纳米结构 WC-Co 热喷涂 粉末的松装密度应尽可能提高。实际上,团聚颗粒的 松装密度越高, 流动性越好, 相同喷涂工艺下与基体 碰撞时的粒子动能越高,获得的涂层就越致密,同时 由于粒子在高温焰流中的停留时间更短,碳化物的分 解脱碳会明显降低。

由此可见,基于低成本、短流程的原位反应合成 法制备的超细及纳米 WC-Co 复合粉,考虑其在高性 能超细及纳米结构硬质合金涂层领域的重要应用前 景,须首要解决的关键问题即是复合粉的造粒,尤其 是制备具有较高松装密度的团聚造粒粉末。国内外研 究报道了利用喷雾干燥技术制备 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[11]</sup>、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub><sup>[12-13]</sup>、Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub><sup>[14]</sup>和 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[15]</sup>等热喷涂用 陶瓷粉体。研究结果表明,稳定、均匀分散的料浆及 合适的干燥温度对于获得良好性能的喷雾干燥粉末至 关重要,而不同材料体系由于固有特点(如原始粉末 理论密度、颗粒尺寸、亲水性等)的不同,其喷雾干燥 工艺参数有较大差别。目前,关于超细及纳米 WC-Co 粉末的喷雾造粒技术鲜有报道。WC-Co粉末由于具有 较高的理论密度和较差的亲水性,喷雾干燥前制备稳 定且均匀分散的料浆是一个技术难题。此外,WC-Co 粉末的初始粒径通常有多种尺寸级别,初始粉末粒径 可对团聚造粒粉末的松装密度产生影响,这方面的研 究可为各尺寸级别粉末的最优喷雾干燥工艺的确定提 供重要依据。为此,本文作者采用原位反应合成法制 备超细 WC-Co 复合粉,然后以此为原料配制料浆进 行喷雾干燥造粒,并结合实验测定结果与理论计算结 果系统研究料浆成分、干燥温度及初始粉末粒径对造 粒粉末松装密度的影响规律,以获得具有优良性能的 热喷涂 WC-Co 粉末。

## 1 实验

## 1.1 原位反应法合成超细 WC-12Co 复合粉

采用原位反应合成法制备 WC-12Co 复合粉末,首 先将钨氧化物、钴氧化物以及碳黑粉末按一定比例混 合,在行星式球磨机上进行湿磨,然后在 100 ℃干燥箱 中干燥 10 h,得到钨氧化物、钴氧化物和碳黑的混合粉 末。球磨罐和磨球的材质均为硬质合金,球料质量比为 2:1,以无水乙醇为介质,球磨机转速为 180 r/min,球 磨时间为 20 h。将混合粉末在高真空热处理炉中于 1 000 ℃保温 3 h 进行原位还原和碳化反应,一步合成 物相纯净的 WC-12Co 复合粉,其平均粒径为 300 nm<sup>[7]</sup>。

#### 1.2 复合粉末的团聚造粒

采用高速离心雾化干燥设备进行团聚造粒,将制备的超细 WC-12Co 复合粉与有机粘结剂、有机分散剂及去离子水按一定比例混合配制料浆,其中复合粉质量与料浆总质量之比为料浆固含量,粘结剂质量与料浆中复合粉质量之比为料浆的为散剂含量。配制好料浆中复合粉质量之比为料浆的分散剂含量。配制好料浆后,机械搅拌1h。为满足 HVOF 喷涂工艺对团聚粉末粒径的要求,根据前期试验结果,喷雾干燥时,控制料浆进料速度为20 mL/min,雾化盘转速为15 000 r/min,干燥温度为喷雾干燥机的进口空气温度。将喷雾干燥所得造粒粉末在真空管式炉中进行 60 ℃保温1h的热处理。

#### 1.3 粉末物理性能的测试与表征

利用标准(GB 1479—84)漏斗法测量喷雾造粒粉 末的松装密度,每个样品测量3次,取平均值。利用 扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌与结构。

## 2 结果与讨论

## 2.1 料浆成分

料浆配制是喷雾干燥前最关键的一步,图1所示





Fig. 1 Effect of slurry composition on apparent density of agglomerated and sintered powders: (a) Solid content; (b) Binder content; (c) Dispersant content

为实验所得料浆成分参数对造粒粉末松装密度的影响曲线。

图 1(a)所示为造粒粉末松装密度随料浆固含量的 变化。由图 1(a)知,固含量越高,造粒粉末松装密度 越高,此趋势在固含量达到60%后逐渐减缓。这是因 为,当固含量较低时,雾滴中的含水量较高,一方面, 大量水蒸发会导致颗粒内部形成更多的孔隙;另一方 面,粘结剂在雾滴干燥时倾向于随着水分迁移,在雾 滴外围形成低渗透性的弹性薄膜<sup>[16]</sup>,当雾滴中水分的 蒸发速率大于通过雾滴外表面的扩散速率时,雾滴内 气压升高,随着蒸发的进行,雾滴内气压升高到一定 程度,使雾滴膨胀变大得到"中空型"颗粒或在某一 个方向上产生隆起, 当雾滴内气压超过雾滴表面所能 承受的张力极限时,会在某个方向上产生缺口得到"破 碎型"颗粒,破坏颗粒的球形(见图 2(a))。而提高固含 量能降低喷雾时雾滴的含水量,使干燥完成后团聚颗 粒的孔隙数减少、球化程度增高(见图 2(b)),从而具 有更高的松装密度。



图 2 不同固含量下造粒粉末的 SEM 像 Fig. 2 SEM images of agglomerated powders with solid contents of 40% (a) and 70% (b)

图 1(b)所示为造粒粉末松装密度随粘结剂含量的 变化曲线。由图 1(b)可知,松装密度随粘结剂含量的 提高呈现先增加后减小的趋势。这是因为当粘结剂含 量过低时(如 0.5%),料浆黏度相对较低,即料浆的表 面张力很小,导致料浆在喷雾干燥时不易形成团聚颗 粒,呈松散状,如图 3(a)所示;而当粘结剂含量过高 时(如 4.5%),料浆中存在较多游离的粘结剂分子,干 燥时在雾滴外围形成的粘结剂分子层较厚,使雾滴过 度膨胀而形成大量"中空型"或"破碎型"颗粒,如 图 3(b)所示,从而使造粒粉末松装密度降低。由此可 见,合适的粘结剂含量有利于获得较高松装密度的造 粒粉末。



图 3 不同粘结剂含量下造粒粉末的 SEM 像 Fig. 3 SEM images of agglomerated powders with binder contents of 0.5% (a) and 4.5% (b)

图 1(c)显示造粒粉末松装密度随分散剂含量的增加没有发生显著的变化,表明在此范围内,分散剂含量不是影响粉末松装密度的主要因素。然而,由料浆黏度随分散剂含量在较大范围内的变化曲线(见图 4)可知,随着分散剂含量的逐渐增加,料浆黏度呈现先降低,然后略有增高,最后急剧降低的趋势。提高分散剂含量,分散剂分子在微颗粒表面的吸附渐趋饱和,粒子间斥力也相应增加,浆料逐渐达到完全解凝,因此料浆的黏度逐渐减小;当分散剂的加入量继续增加(如 4%,大于饱和吸附所需加入量)时,伸向溶液中的高分子长链会相互缠绕在一起,极大地限制了粒子间的运动,使介质的黏度增大;分散剂用量进一步增大后(如 5%),料浆产生了絮凝,导致黏度急剧下降,破坏了料浆的稳定性。对于均匀分散的料浆,初始微

颗粒被适量分散剂分子包裹,在特殊的稳定机制作用 下可以自由运动,喷雾干燥时易于实现重排而获得较 为均匀、致密的结构<sup>[17]</sup>。此外,料浆具有良好的分散 性,有利于雾化过程的稳定进行,从而获得均匀分布 的液滴尺寸;反之,不稳定的料浆将导致雾滴尺寸分 布较宽,甚至无法顺利进料。



图4 分散剂含量对料浆黏度的影响



## 2.2 干燥温度

干燥温度对造粒粉末松装密度的影响较为显著, 结果如图 5 所示。当温度低于 180 ℃时,造粒粉末松 装密度没有明显变化,而高于此温度时,粉末松装密 度显著降低。图 6 所示为不同温度下得到的造粒粉末 的 SEM 像。显然,温度较高时,造粒粉末中出现了 较多"中空型"及"破碎型"颗粒,这是雾滴中水









图 6 不同温度下造粒粉末的 SEM 像 Fig. 6 SEM images of agglomerated powders at temperatures of 150 ℃ (a) and 250 ℃ (b)

分快速蒸发的结果。雾滴的干燥可分为恒速干燥阶段 和降速干燥阶段。在恒速干燥阶段,水分蒸发速率保 持不变,雾滴中大部分水分在此阶段蒸发,而进入降 速干燥阶段后,雾滴表面不再保持润湿,干燥速率不 断下降,颗粒的形貌和尺寸基本不再发生变化。因此, 恒速干燥阶段直接影响造粒粉末的形貌结构及松装密 度。根据文 献[18]中公式计算得到雾滴恒速干燥阶 段干燥时间与颗粒尺寸及干燥温度的关系,结果如图 7 所示。

由图 7 知,雾滴在恒速阶段的干燥时间都小于 1 s,几乎是在瞬间完成的。随着干燥温度的升高,相 同尺寸雾滴(对应于相同尺寸干燥颗粒)在恒速阶段的 干燥时间明显缩短,如 250 ℃对应的干燥时间仅为 150 ℃的 1/2,因此,250 ℃下获得的喷雾干燥粉末的 形貌结构发生了较大变化(见图 6(b))。而在相同温度 下,随雾滴尺寸的增大(对应于干燥颗粒尺寸的增大), 干燥时间明显延长,这种时间延长趋势在较高温度下 有所减缓。

基于图 7 计算结果,图 8 所示为不同大小颗粒的 干燥速率与干燥温度的关系。由图 8 可知,随着干燥 温度的升高,相同尺寸雾滴在恒速阶段的干燥速率呈 线性增加,小尺寸雾滴增加趋势更显著。然而,当雾



图 7 干燥温度对不同尺寸颗粒恒速干燥时间的影响 Fig. 7 Effect of drying temperature on constant drying velocity time of granules with different particle sizes



图 8 干燥温度对不同尺寸颗粒恒速干燥速率的影响

**Fig. 8** Effect of drying temperature on constant drying rate of granules with different particle sizes (Dashed line expresses change of diffusion rate of water molecules through outside surface of droplets with temperature)

滴中水分的蒸发速率(即雾滴干燥速率)大于水分子从 外表面扩散的速率时,雾滴易发生膨胀变形,得到"中 空型"或"破碎型"颗粒。水分子通过雾滴外表面的 扩散速率主要受干燥温度和雾滴外围低渗透性薄膜厚 度的影响,因此,其扩散速率(D)可以表示为干燥温度 (T)和薄膜厚度(h)的函数,即D(T,h)=f(T)+g(h)。显然, f(T)随干燥温度的升高而增大,而g(h)随干燥温度的 升高会减小,这是因为温度升高使得雾滴外围低渗透 性薄膜的形成速率增加,即相同时间内形成的薄膜厚 度增大,从而导致薄膜的渗透系数减小。 基于上述分析可知,函数 D(T,h)在某一温度处存 在一个极大值,由于相关参量较难测定,因此,仅在 图 8 中以虚线示意表示。由此证实,较低的干燥温度 (此时,水分蒸发速率小于或等于水分子扩散速率)有 利于获得密实、球形度较好的干燥颗粒,但温度过低 时由于雾滴干燥过慢会导致喷雾干燥体系粘壁严重, 因此不可取。此外,由图 8 还可推断,相同温度下, 尺寸较小的雾滴(见图 6(b)中小尺寸颗粒)由于干燥速 率较大,更易发生膨胀变形。

## 2.3 初始粉末粒径

基于 2.1 与 2.2 节的分析可知,料浆成分及干燥温 度对造粒粉末松装密度有较大影响。然而,实验中发 现在相同造粒工艺条件下,采用不同初始粒径粉末获 得的造粒粉末的松装密度也有较大差别。图 9 所示为 实验测定的不同初始粒径粉末造粒后的松装密度。显 然,喷雾干燥粉末松装密度随初始粉末粒径的增加而 增高,表明初始粉末粒径也是影响造粒粉末松装密度 的重要因素之一。







设初始粉末为均匀刚性球体,并以机械叠加的方式团 聚成尺寸与喷雾干燥所得颗粒相当的大颗粒(见图 10),不考虑超细及纳米粉末自发团聚因素的影响,将 此颗粒划分成若干层,每层又划分为若干环,则第 *j* 层的第 *i* 环上单个初始粉末颗粒所对圆心角 2α<sub>ij</sub> 与该 层半径 *R*<sub>ii</sub> 的关系为

$$\cos\alpha_{ij} = 1 - \frac{r^2}{2R_{ij}^2} \tag{1}$$



图 10 初始粉末在单个团聚颗粒中叠加示意图

Fig. 10 Diagram of single agglomerated particle formed of raw powders

$$R_{ij} = \sqrt{R^2 - 4(j-1)^2 r^2} - 2(i-1)r$$
<sup>(2)</sup>

式中: *r* 为初始粉末颗粒半径; *R* 为团聚颗粒半径。由此可得,团聚颗粒内初始粉末颗粒个数为

$$N = \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} \left[ \frac{\pi}{\alpha_{ij}} \right]$$
(3)

则单个团聚颗粒密度为

$$\rho = \left(\frac{r}{R}\right)^3 \rho_0 N \tag{4}$$

式中:  $m = \left[\frac{R}{2r}\right]$ ,  $n = \left[\sqrt{\frac{R^2}{4r^2} - 1} + 1\right]$ ,  $\rho_0$  为初始粉末

的理论密度。图 11 所示为计算得到的不同尺寸的单个团聚颗粒密度与初始粉末粒径的关系。

图 11 计算结果所反映的趋势与实验结果(见图 9) 十分吻合。由于实验测定的是众多团聚颗粒在一定体 积容器内的松装密度,颗粒彼此之间存在一定间隙, 而计算针对的是单个团聚颗粒,因此,计算值应大于 实验测定数值。而例外的是,当粒径小于 1 μm 时, 计算值偏离实际情况,表明对于超细及纳米粉末,不 能忽略粉末自发团聚因素的影响。

初始粉末粒径对喷雾造粒粉末密度的影响本质上 是由于喷雾干燥时水分的蒸发留下了大量孔隙,这些 孔隙来自于初始粉末颗粒的机械堆积,而初始粉末粒 径越小,颗粒机械堆积的孔隙越多,喷雾干燥所得团



**图 11** 不同初始粒径粉末机械叠加后得到的单个团聚颗粒 密度的理论计算值

Fig. 11 Calculated density of single agglomerated particle mechanically stacked with powders of various initial particle sizes

聚颗粒密度就越低,因此,喷雾造粒粉末的最高密度 从本质上决定于初始粉末粒径。为了降低此因素的影 响,应该选择合适的热处理工艺,使得初始颗粒间发 生充分的固相烧结,从而去除部分孔隙,提高超细及 纳米粉末造粒后的松装密度。

## 3 结论

1) 采用低成本、短流程的原位反应合成技术制备 出物相纯净的 WC-Co 复合粉,其平均粒径为 300 nm, 该技术可实现工业化规模生产。

2) 料浆固含量越高,造粒粉末松装密度越高;当 粘结剂含量为 2.5%时,造粒粉末松装密度达到最大 值;分散剂含量在一定范围内对造粒粉末松装密度影 响较小,但影响料浆黏度及稳定性,合适的分散剂含 量有利于雾化过程的稳定进行。

3) 干燥温度对造粒粉末形貌结构及松装密度有显著影响,当干燥温度高于180 ℃时,水分蒸发速率大于水分子通过雾滴外表面的扩散速率,易得到较多"中空型"及"破碎型"颗粒,尤其是尺寸较小雾滴更易发生膨胀变形。

4) 喷雾造粒粉末的最高密度从本质上决定于初 始粉末粒径。通过合适的热处理工艺可以降低此因素 的影响。

#### REFERENCES

- YIN B, ZHOU H D, YI D L, CHEN J M, YAN F Y. Microsliding wear behavior of HVOF sprayed conventional and nanostructured WC-12Co coatings at elevated temperatures[J]. Surface Engineering, 2010, 26(6): 469–477.
- [2] 赵 辉,张云乾,丁彰雄. HVOF 喷涂纳米结构 WC-12Co 涂 层的抗汽蚀性能[J]. 武汉理工大学学报:交通科学与工程版, 2007, 31(3): 468-471.

ZHAO Hui, ZHANG Yun-qian, DING Zhang-xiong. Resistance of HVOF nanostructured WC-12Co coatings to cavitation erosion[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Transportation Science and Engineering, 2007, 31(3): 468–471.

- [3] YANG Q Q, SENDA T, OHMORI A. Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12%Co coatings[J]. Wear, 2003, 254(1/2): 23–34.
- [4] 刘文彬, 宋晓艳, 张久兴, 周美玲. 氧化物混合粉原位反应制
   备超细 WC-Co 复合粉的研究 [J]. 中国粉体工业, 2008(1):
   19-23.

LIU Wen-bin, SONG Xiao-yan, ZHANG Jiu-xing, ZHOU Mei-ling. Preparation of ultrafine WC-Co composite powder by in situ reactions of mixed oxide powders[J]. China Powder Industry, 2008(1): 19–23.

- [5] LIU Wei-bin, SONG Xiao-yan, ZHANG Jiu-xing, ZHANG Guo-zhen, LIU Xue-mei. Thermodynamic analysis for in situ synthesis of WC-Co composite powder from metal oxides[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 109(2/3): 235–240.
- [6] LIU Wei-bin, SONG Xiao-yan, ZHANG Jiu-xing, ZHANG Guo-zhen, LIU Xue-mei. Preparation of ultrafine WC-Co composite powder by in situ reduction and carbonization reactions[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(1): 115–120.
- [7] 宋晓艳. 超细及纳米 WC-Co 复合粉的低成本短流程制备及应用[J]. 中国钨业, 2010, 25(3): 19-23.
   SONG Xiao-yan. Low-cost and short-term preparation and applications of ultrafine and nano-scaled WC-Co composite powders[J]. China Tungsten Industry, 2010, 25(3): 19-23.
- [8] LI C J, OHMORI A, HARADA Y. Effect of powder structure on the structure of thermally sprayed WC-Co coatings[J]. Journal of Materials science, 1996, 31(3): 785–794.
- [9] FAUCHAIS P, MONTAVON G, BERTRAND G. From powders to thermally sprayed coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1/2): 56–80.
- [10] PRUDENZIATI M, GAZZADI G C, MEDICI M, DALBAGNI G, CALIARI M. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr HVOF-sprayed coatings: Microstructure and properties versus powder characteristics and process parameters[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(3): 541–550.

- [11] CAO X Q, VASSEN R, SCHWARTZ S, JUNGEN W, TIETZ F, STÕEVER D. Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(14/15): 2433–2439.
- [12] SÁNCHEZ E, MORENO A, VICENT M, SALVADOR M D, BONACHE V, KLYATSKINA E, SANTACRUZ I, MORENO R. Preparation and spray drying of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticle suspensions to obtain nanostructured coatings by APS[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(4): 987–992.
- [13] 翟长生,王 俊,李 飞,陈海燕,孙宝德. 影响喷雾造粒 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-TiO<sub>2</sub> 复合陶瓷粉体流动特性的流变学因素研究
  [J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(3): 318-322.
  ZHAI Chang-sheng, WANG Jun, LI Fei, CHEN Hai-yan, SUN Bao-de. Influence of rheological factors of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-TiO<sub>2</sub> slurry on flow power of powders prepared by spray prilling[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004, 22(3): 318-322.
- [14] QIAN Y B, DU L Z, ZHANG W G. Preparation of spherical

Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> powders for thermal-spray coating[J]. Particuology, 2009, 7(5): 368–372.

- [15] WANG L, WANG Y, SUN X G, HE J Q, PAN Z Y, YU L L. Preparation and characterization of nanostructured La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> feedstock used for plasma spraying[J]. Powder Technology, 2011, 212(1): 267–277.
- [16] LIANG H, SHINOHARA K, MINOSHIMA H, MATSUSHIMA K. Analysis of constant rate period of spray drying of slurry[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(6): 2205–2213.
- [17] ZAINUDDIN M, TANAKA S, FURUSHIMA R, UEMATSU K. Correlation between slurry properties and structures and properties of granules[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(16): 3291–3296.
- [18] ZHANG Y, TANG X X, UCHID N, UEMATSU K. Binder surface segregation during spray drying of ceramic slurry [J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(7): 1881–1887.

(编辑 陈卫萍)