复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第2期 4月 2011年
Vol. 28 No. 2 April 2011

文章编号：1000-3851(2011)02-0174-05

基于Al-SiO_2-蔗糖体系制备空心陶瓷微珠

娄鸿飞*，王建江，胡文斌，程 勇
（军械工程学院 先进材料研究所，石家庄 050003）

摘 要： 以Al-SiO_2-蔗糖为反应体系，利用自反应淬熄法合成了Al_2O_3-Si复相空心陶瓷微珠，研究了其形成机制。结果表明，熔射产物由球形、类球形和不规则粉状物三类颗粒组成，球形颗粒和类球形颗粒为内部空心结构，由Al_2O_3-Si复相以及可能含有的少量未反应SiO_2组成，粉状物由SiC、C与可能含有的SiO_2和发生反应但未成球的颗粒组成。高的反应放热量与快的反应速率有利于陶瓷熔滴的形成，C氧化产生的大量气体是形成内部空心结构的关键，3个因素共同决定着空心陶瓷微珠的形成。

关键词： 团聚粉；Al_2O_3-Si；空心陶瓷微珠；自反应淬熄法；陶瓷熔滴
中图分类号： TB339；TB332 **文献标志码：** A

Preparation of hollow ceramic microspheres based on Al-SiO_2- sucrose system

LOU Hongfei*, WANG Jianjiang, HU Wenbin, CHENG Yong
(Institute of Advanced Materials, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: With Al-SiO_2- sucrose as reactive system, Al_2O_3-Si hollow ceramic microspheres were synthesized using SHS flame quenched technology. Reaction mechanism of hollow ceramic microspheres was studied. The results show that sphere, similar sphere and irregular powders constitute the spraying products. The sphere and similar sphere powders are hollow structure and constitutive of Al_2O_3-Si diphase and maybe a few unreactive SiO_2. The irregular powders are constitutive of SiC、C and maybe some SiO_2 and reactive but not spherical particles. High reactive heat quantity and fast reaction rate make for the formation of ceramic droplets and the gas produced by carbon is the key factor to form hollow structure. All above three factors determine the formation of hollow ceramic microspheres.

Keywords: agglomerate powders; Al_2O_3 - Si; hollow ceramic microspheres; self - reaction flame quenched technology; ceramic droplets

空心微珠是20世纪70年代发展起来的一种新型功能材料，具有颗粒微细、中空、质轻、耐高温、耐腐蚀、防辐射、化学性能稳定等一系列优点。其作为填充料可使形成的复合材料的综合性能比基体材料提高几倍甚至数十倍，因而广泛应用于复合材料领域。此外，空心微珠也是一种很有潜力的吸波材料，其本征特性（显微组织、结构尺寸、化学组成）直接影响着本身介电常数与磁导率的波动，进而控制着其吸波性能的好坏，因而也广泛应用于新型功能材料领域。

空心微珠按其形成的方式可分为人造空心微珠与粉煤灰空心微珠。其主要制备方法有干选或湿选法[1]、液滴法[2]、溶胶-凝胶法[3]、溶剂热法[4]、化学气相沉积(CVD)法[5]、模板法[6]、冲击压缩法[7]等。这些制备方法虽然都具备一定的技术特点与优势，但总体上讲其工艺比较复杂，不易控制，产量也不高，不易满足实际应用。因此，开发新颖简便、有效组织结构可控可调的空心微珠制备技术是人们努力的方向，自反应淬熄法就是在这种背景下产生的。

自反应淬熄法是自蔓延高温合成技术(SHS)的新拓展，原理是熔射自反应型团聚粉体，经过受热引燃、熔滴形成、凝固结晶3个阶段生成空心陶瓷微珠。由于反应在高温下进行，具有高的温度梯度和较快的冷却速度，能促进低沸点杂质的挥发，从而提高了空心陶瓷微珠的纯度。因此具有重要的理论与应用价值。

本文中以Al-SiO_2-蔗糖为反应体系论述了基于自反应淬熄法制备空心陶瓷微珠的新方法，并探讨

收到初稿日期： 2010-03-20；**收到修改稿日期：** 2010-09-06
基金项目： 国家自然科学基金资助项目(50672130)
通讯作者： 娄鸿飞，在读硕士，主要从事自蔓延高温合成技术及应用的研究 E-mail：behond@sohu.com

了其合成机制。

1 试验原理与方法

1.1 试验原料与方法

Al 粉为沈阳试剂五厂生产，SiO_2 为北京兴源公司生产，蔗糖为天津红岩公司生产。试验原料的粒度、化学成分具体信息如表 1 所示。

表 1 实验原料及其化学成分

Table 1 Raw materials and chemical composition used in the experiments

Material	Particle size/μm	Chemical composition/wt%			
Al powder	≤40	Al≥99	Si<0.5	Cu<0.5	H_2O<0.1
SiO_2	≤38	SiO_2≥99	Fe<0.3	Al<0.5	Ti<0.3
Sucrose	≤5	$C_{12}H_{22}O_{11}$≥99.9	H_2O<0.1		

以 SiO_2 粉、Al 粉与蔗糖(相对过量)为原始配料，加入一定量的有机溶剂球磨与造粒，制成粒径为 38～61 μm 的团聚粉用于熔射，熔射距离为 220 mm，熔射产物在水中快速冷却得到空心陶瓷微珠。试验采用氧-乙炔焰，以 Ar_2 作为送粉气和保护气。具体流程如图 1 所示。

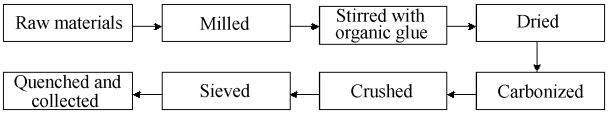

图 1 空心陶瓷微珠制备流程图

Fig. 1 Flow diagram of preparation of hollow ceramic microspheres

1.2 试验原理

图 2 为自反应淬熄法制备空心陶瓷微珠原理图。将制备的团聚粉经自蔓延火焰喷涂设备熔射，在熔射过程中发生自蔓延高温合成反应，在反应放热与火焰高温的双重作用下，团聚粉由表及里受热熔化生成陶瓷熔滴，同时产生大量气体，随后进入温度可调的冷却介质中快速凝固(试验采用蒸馏水为冷却介质)，使气体来不及逸出保留在熔滴内部，最终得到原位合成、中空结构的空心陶瓷微珠。

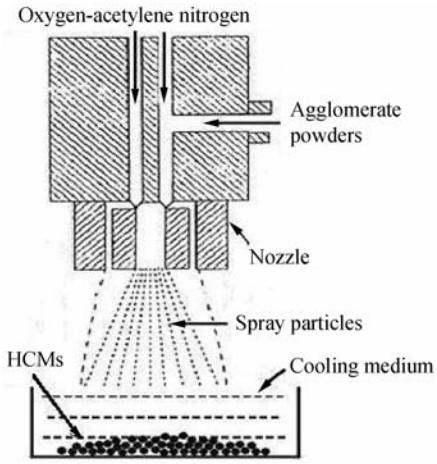

图 2 自反应淬熄法制备空心陶瓷微珠原理图

Fig. 2 Principle diagram of preparation of hollow ceramic microspheres using SHS quenched technology

采用 Philips X′ Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪对熔射产物进行 X 射线衍射分析，Cu$K_{\alpha1}$ 射线波长 λ=0.154056 nm，扫描步长 0.05°。用西安交大理学院JSM-7000F型扫描电子显微镜(SEM)进行形貌分析，采用牛津 INCAPentaFET 型高性能能谱系统(EDS)对微区元素组成进行分析，探头为 Li(Si)，可检测由 Be 开始的元素。

2 结果与讨论

2.1 空心陶瓷微珠的类型及结构

图 3 为熔射产物的 SEM 形貌图。图 3 中可清

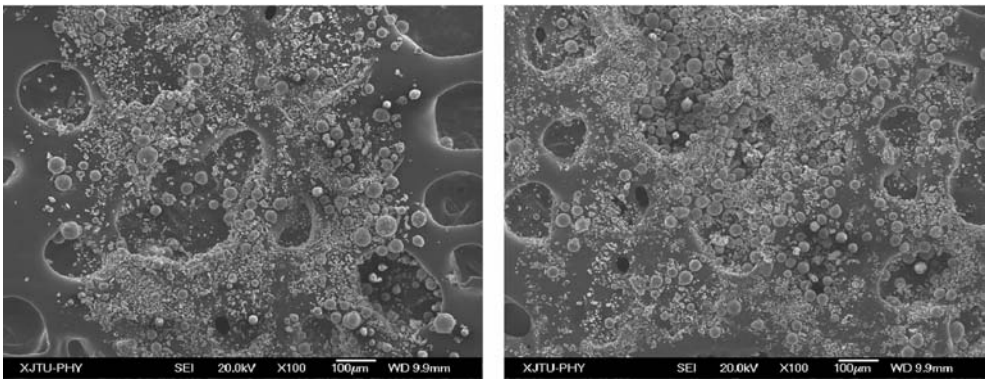

图 3 熔射产物 SEM 图(基底为导电胶)

Fig. 3 SEM graphs of spraying quenched products (Basis is conductive adhesive)

楚地看到熔射产物形貌大部分为规则的球形或类球形，其粒径尺寸相对均匀；其余部分为不规则的粉末状颗粒。

图 4(a)、4(b)为将单个球形颗粒放大后的 SEM 图，可见其尺寸略小于团聚粉。图 4(c)为球形陶瓷颗粒研磨后的 SEM 图，可知其内部为空心结构。

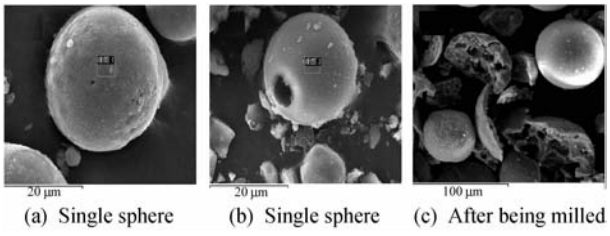

图 4　单个球形颗粒及其微观结构 SEM 图

Fig. 4　SEM graphs of single microsphere and micro-structure of microspheres

图 5 为熔射产物 XRD 图。图 5 中显示熔射产物主要由Al_2O_3-Si复相组成，并含有少量未反应的SiO_2、C 以及生成的少量 SiC。

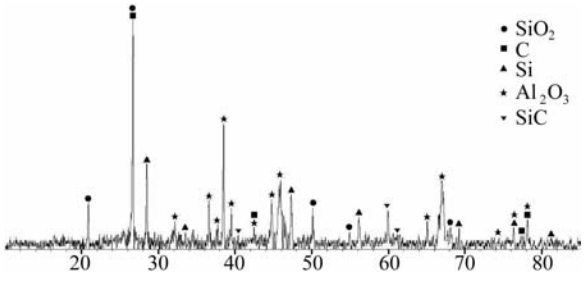

图 5　熔射产物 XRD 分析图

Fig. 5　XRD pattern of spraying quenched product

图 6(a)、6(b)为对应于图 4(a)、4(b)的 EDS 图。可看出球形颗粒主要由 Al、Si、O 3 种元素组成。

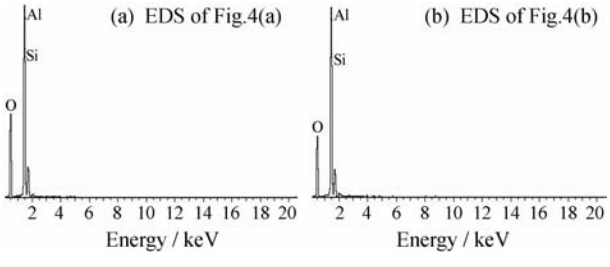

图 6　球形颗粒 EDS 图

Fig. 6　EDS patterns of single microsphere particle

2.2　空心陶瓷微珠的反应形成机制分析

一般分析认为：进入火焰场中的团聚粉颗粒，受到辐射与热传导作用，颗粒由表及里受热，表面温度逐渐升高；开始时团聚粉颗粒保持原来的形貌大小飞行，随着时间的延长，当温度升高到超过 Al 熔点，即在 715～720 ℃[8]时，将会点燃 Al 与 SiO_2 的反应，并放出大量热量，同时形成陶瓷熔滴，最后进入冷却介质中快速冷却凝固使 C 氧化生成的 CO 或 CO_2 来不及逸出保留在球形熔滴内部，生成空心陶瓷微珠。具体反应如下：

$$3SiO_2+3C+4Al \longrightarrow 3SiC+2Al_2O_3 \quad (1)$$

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2 \quad (2)$$

但通过对得到的空心陶瓷微珠进行综合分析发现，团聚粉颗粒在火焰场中的反应过程并非按式(1)、(2)进行，而是表现为另一种反应模式。

2.2.1　熔射产物中球形颗粒的形成

由于团聚粉颗粒在火焰场中的飞行时间很短，便要求团聚粉在火焰场中具有较快的反应速率。试验证明，团聚粉制备过程中的碳化对此影响巨大。在碳化过程中，SiO_2(石英)颗粒由于具有特殊的内部结构与表面不饱和键特征，接触角 $\theta=0°$，表现出强亲水性，因而蔗糖碳化后的液态碳可良好地铺展在 SiO_2 颗粒表面。将 Al、C、SiO_2 3 种物质相互粘结在一起，最后形成具有结构紧密、热传导率大等综合性能优良的团聚粉(如图 7 所示)。

团聚粉颗粒进入火焰场中后受热传递作用由表及里受热，在初始时间内自身表面温升不高，反应处于孕育阶段；随时间延长团聚粉表面温度迅速升高，Al 熔点较低(660 ℃)，首先熔化，图 8(a)为淬熄距离 60 mm 时熔射产物 SEM 图，可看出除出现一些亮白色球形小液滴外，其形态基本保持熔射团聚粉的状态，这些小液滴是 Al 熔化的表现。熔化后的 Al 由毛细管作用通过团聚粉空隙铺展在 SiO_2 与 C 表面，在表面张力的作用下相互联结在一起，当温度达到 715～720 ℃时，Al 热反应被点燃，反应式如下：

$$3SiO_2+4Al \longrightarrow 3Si+2Al_2O_3 \quad (3)$$

此反应绝热燃烧温度达 2550 K，在火焰场热量(3000 K)辅助下热量总和超过了 Al 与 SiO_2 及产物 Si 与 Al_2O_3(2327 K)的熔点，促使表面快速熔融，熔融液相的出现有利于点燃和提高反应速率，也有益于产物的析出与再熔化，可使陶瓷熔滴快速形成。图 8(b)为淬熄距离 120 mm 时熔射产物 SEM 图，图中黑色箭头指示的为表面褶皱现象，证明了团聚粉颗粒在火焰场中表现出表面先熔融、进而发生反应生成陶瓷熔滴的过程，微珠内部未完全反应

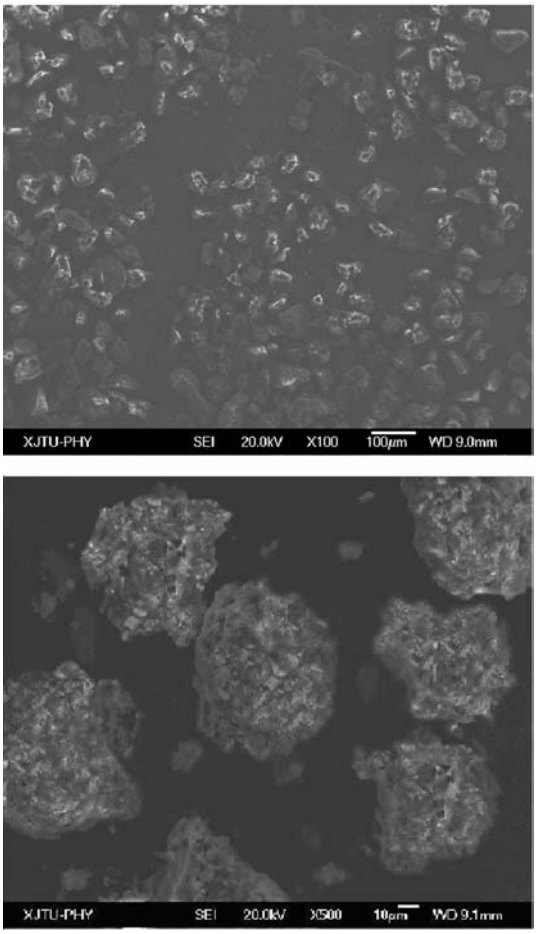

图 7　Al-SiO_2-蔗糖体系熔射团聚粉 SEM 形貌图

Fig. 7　SEM graphs of agglomerate powders of Al-SiO_2-sucrose system

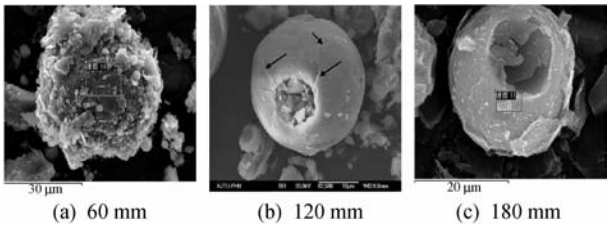

图 8　Al＋SiO_2＋蔗糖体系不同淬熄距离所得球形熔滴 SEM 图

Fig. 8　SEM graphs of water-quenched microspheres in different distance of Al＋SiO_2＋sucrose

则说明反应方式为由表及里进行而非爆燃。团聚粉表面在高温下熔融后快速流动实现物质交换，由表及里由溶解-析出机制控制析出结晶产物，但由于在此距离下反应未完全便进入冷却介质中快速淬熄，由此产生表面褶皱与内部反应未完全的现象。图 8(c)为淬熄距离 180 mm 时熔射产物 SEM 图，从图中可看出内部空心结构趋于形成，这是由于随着时间的延长，团聚粉表面的 C 与空气中的 O_2 发生反应被损耗，反应式如下：

$$3C+2O_2 \longrightarrow 2CO+CO_2 \tag{4}$$

而内部的 C 则首先消耗掉内部的空气，造成内部气压降低，外部空气不断渗入到团聚粉内部进一步与之反应，最终产生大量气体，形成空心结构。

从以上分析可知，陶瓷熔滴与气体的产生是形成空心陶瓷微珠的前提，而液相的出现与 C 的氧化则是陶瓷熔滴及空心结构形成的关键。

此外，从图 4 中还可看出生成的球形颗粒粒径略小于原始团聚粉(38～61 μm)，直径大约在30 μm左右，这可能是由于从团聚粉进入火焰场到形成陶瓷熔滴再到急冷过程中，C 发生氧化不断损耗以及陶瓷熔滴受到急冷作用导致收缩造成的。

2.2.2　不规则粉末颗粒的形成

图 9(a)、9(b)为分别对应于图 8(a)、8(c)的 EDS 图。从图中可以看出，C 元素随着距离的增加逐渐减少，这可能是由于 C 不断氧化与参与反应所致。进一步结合图 6 可知，熔射产物的球形颗粒中已无 C 元素存在，但由 XRD 可知，熔射产物中还出现了 C 与 SiC(41°、60°)峰，这说明 C 与 SiC 只存在于不规则粉末颗粒中。C 的出现可能归结于以下原因：由于蔗糖相对过量，碳化时区域中可能会出现 C 的聚集，一方面可能会导致制粉时单质 C 粉的出现；另一方面也造成部分团聚粉中过量 C 的聚集，反应时出现 C 的剥落。

图 9　不同距离淬熄产物 EDS 图

Fig. 9　EDS graphs of water-quenched microspheres in different distance

实际上 SiC 是不存在熔点的，因其在熔点之前便发生强烈的分解。SiC 的产生可能是由于自反应淬熄法是在极短时间内完成反应的，在 Al 热反应与火焰场所形成的高热量条件下瞬间形成了少量 SiC，如下式：

$$Si+C \longrightarrow SiC \tag{5}$$

因此，SiC 与 C 最后将进入水中淬熄成为各种不规则形状的粉状物质。此外，在粉状物中也可能

含有发生反应但未成球的颗粒。

2.2.3　体系反应热力学分析

图 10 为用 Metlab 7.0 计算出的SiO_2-Al-蔗糖体系下反应吉布斯自由能与温度关系图。由图 10 可知，在计算温度范围内，反应式(3)、(4)的 ΔG 均为负值，说明在热力学上反应都能发生。比较可知式(4)反应最易发生，式(4)说明 C 在火焰场中极易发生氧化而烧损，温度越高越易发生，并且将伴随反应的全过程存在，这同时为空心结构的形成奠定了基础，团聚粉的良好性质与 Ar_2 的存在也可在一定程度上避免由于 C 大量烧损而导致的化学计量比失配甚至分离现象的发生。Al 热反应(式(3))的活性次于式(4)，但总体活性较高，可保证反应的完全进行与陶瓷熔滴的形成。反应式(5)ΔG 接近正值，因此最不易发生，这也对应了 SiC 生成率极少的现象。

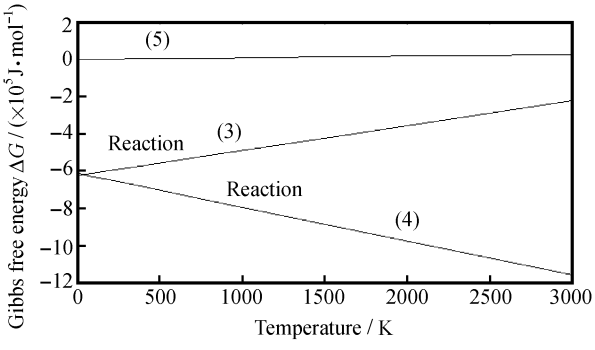

图 10　SiO_2-Al-蔗糖体系反应吉布斯自由能(ΔG)与温度关系图

Fig. 10　Relationship of Gibbs free energy and temperature of system of SiO_2-Al-sucrose

形成的球形熔滴进入水中发生快速凝固，由 C 氧化生成的 CO 或 CO_2 来不及逸出保留在球形颗粒内部，形成了空心结构。具体反应流程图见图 11。

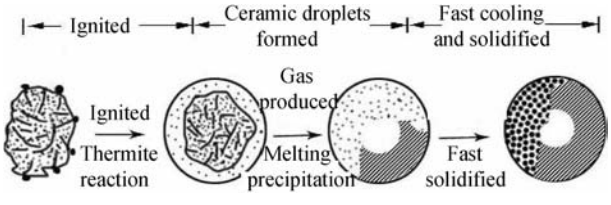

图 11　SiO_2-Al-蔗糖体系单个团聚粉反应过程示意图

Fig. 11　Reactive process diagram of single agglomerate powder of SiO_2-Al-sucrose system

3　结　论

(1) 以Al-SiO_2-蔗糖为原料，采用自蔓延火焰淬熄法制备出的空心陶瓷微珠主要成分为 Al_2O_3-Si，并含有少量的 SiO_2，粒径略小于原团聚粉。生成的粉状物由 SiC、C 与可能含有的 SiO_2 和发生反应但未成球的颗粒组成。

(2) 团聚粉颗粒经历受热引燃、陶瓷熔滴形成、凝固结晶 3 个反应阶段，Al 热反应的发生是空心陶瓷微珠形成的决定性因素。

(3) 充足的热量、高反应速率与大量气体的产生是决定空心微珠形成的 3 个关键参数。

参考文献：

[1]　陈松涛，李松田，闫永胜，等. 空心微珠的开发及应用研究进展 [J]. 环境科学与管理，2007，32(3)：103-107.
Chen Songtao，Li Songtian，Yan Yongsheng，et al. The progress of research on the development and application of hollow flyash beads [J]. Environmental Science and Management，2007，32(3)：103-107.

[2]　Geleil A S，Hall M M，Shelby J E. Hollow glass microspheres for use in radiation shielding [J]. Non-Crystalline Solids，2006，35(2)：620-625.

[3]　Schmitt M L，Shelby J E，Hall M M. Preparation of hollow glass microspheres from sol-gel derived glass for application in hydrogen gas storage [J]. Journal of Non-Crystalline Solids，2006，35(2)：626-631.

[4]　Xu Liqiang，Zhang Wanqun，Yang Qing，et al. A novel route to hollow and solid carbon spheres [J]. Carbon，2005，43(5)：1090-1092.

[5]　Wang Z L，Yin J S. Graphitic hollow carbon calabashes [J]. Chem Phys Lett，1998，289(1/2)：189-192.

[6]　Oda Y，Fukuyama K，Nishikawa K，et al. Mesocellular foam carbons：Aggregates of hollow carbon spheres with open and closed wall structures [J]. Chemistry of Materials，2004，16(20)：3860-3866.

[7]　Niwase K，Homae T，Nakamura K G. Generation of giant carbon hollow spheres from C60 fullerene by shock-compression [J]. Chem Phys Lett，2002，362(1/2)：47-50.

[8]　殷　声. 燃烧合成 [M]. 北京：冶金工业出版社，2004：172-173.
Yin Sheng. Combustion synthesis [M]. Beijing：Metallurgy Industry Press，2004：172-173.