

文章编号: 1000-324X(2003)04-0823-07

氧化铝空心球的表面修饰

王家邦, 杨 辉, 陆静娟, 丁新更

(浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027)

摘 要: 采用湿化学的方式引入铝胶对氧化铝空心球进行表面修饰改性; 采用 SEM、XRD、激光粒度仪和自制耐压装置研究铝胶分解特性、分布状态、氧化铝空心球表面改性前后显微结构及力学强度变化。结果表明: 铝胶在氧化铝空心球表面形成薄膜, 并渗入、沉积在孔洞和裂纹处, 500~900°C 热处理铝胶能原位生成高活性 γ - Al_2O_3 微粉, 在 1550°C 实现烧结, 1550°C 热处理后表面修饰氧化铝空心球耐压强度由 15.6N 提高到 30.2N。

关 键 词: 铝胶; 氧化铝空心球; 表面修饰

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

1 引言

氧化铝空心球问世已有五十多年的历史, 近 15 年实现了大规模的工业制造。氧化铝空心球是由熔融氧化铝经吹制而成, 大小为 0.2~5mm 的球体, 球内封闭着大量的气体, 外壳是由很多细小 α - Al_2O_3 晶体构成, 其中氧化铝含量高达 99% 以上。氧化铝空心球具有耐高温、高强、抗化学腐蚀、体积稳定性高、导热系数低等特点, 是一种制造耐高温隔热砖的理想材料, 由氧化铝空心球和 α - Al_2O_3 细粉为原料制备的空心球制品已在高温窑炉领域得到应用。但由于氧化铝熔点高、离子键较强、质点扩散系数低^[1], 从而导致烧结温度高达 1800°C 以上, 受高烧结温度影响, 氧化铝空心球制品的生产和应用推广受到限制。

氧化铝空心球制品由空心球作骨料, 加入一定数量氧化铝细粉作基料, 引入有机和无机结合剂采用木模加压震动成型。通常为降低烧结温度和提高制品低温强度在制造中引入铝酸钙等低熔点第二相结合剂, 但此方法会降低耐火温度和荷重软化温度, 影响氧化铝空心球的耐高温特性, 并且在生产中用机械混合法^[3]活化氧化铝表面还会破坏空心球结构。采用高活性纳米氧化铝助烧结^[4]、表面激光处理活化表面^[5]、微波烧结^[6]或者等离子体烧结^[7]等新型制备技术虽然能制备出较高质量的制品, 但会大幅度提高生产成本而限制使用。研究以铝胶等为原料, 采用湿化学的方式在氧化铝空心球覆盖一层铝胶, 改善氧化铝空心球表面烧结活性制备耐高温氧化铝空心球制品基础上, 进一步深入研究铝胶表面修饰改性氧化铝空心球的微观结构特征和力学性能变化。

收稿日期: 2002-05-24, 收到修改稿日期: 2002-08-12

基金项目: 浙江省科技计划资助项目 (011101077)

作者简介: 王家邦 (1969-), 男, 博士研究生。E-mail: wangjiabang@hzcnc.com

2 实验过程

2.1 样品制备

研究所用氧化铝空心球由郑州市豫立实业有限公司提供, 氧化铝含量为 99.36%; 铝胶由温州明矾石研究所生产, 氧化铝含量为 18.36%, 作为氧化铝空心球表面修饰改性剂. 称取一定量的铝胶, 放入 pH 值为 3.0 去离子水中 (采用硝酸调节 pH 值), 配置成氧化铝含量为 2% 和 3% 的铝胶, 在 80°C 水浴加热的条件下搅拌 4h, 然后冷却备用. 分别取 500g3~4mm 的氧化铝空心球放入各盛有 500mL 铝胶的烧杯中, 氧化铝空心球在浸泡 2h 之后取出放在 80°C 的烘箱中干燥 12h, 然后在不同的温度条件下进行热处理制备出铝胶表面修饰改性的氧化铝空心球.

2.2 结构与性能测试

采用 COULTER LS Particle Size Analyzer 对氧化铝含量为 3% 的铝溶胶进行胶体粒度分析, 采用日本理学电机株式会社生产的 D/max-RA 型转靶 X 射线衍射仪测定干凝胶和干凝胶经 500°C 煅烧处理得到的粉体的相组成; 采用 PHILIPS XL Series 扫描电镜对经氧化铝含量为 3% 的铝胶修饰之后的氧化铝空心球进行表面和壳层内部结构变化分析; 采用自制设备测试单颗氧化铝空心球的力学性能, 设备结构如图 1 所示.

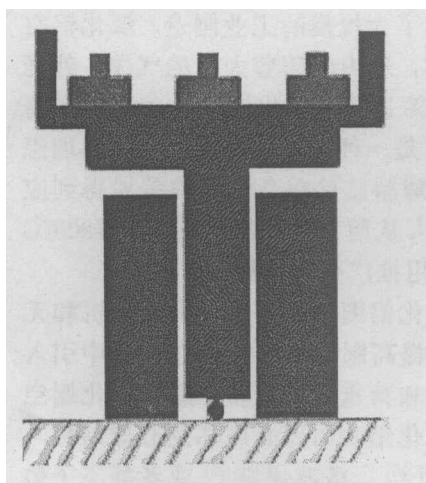


图 1 氧化铝空心球耐压强度测试装置图

Fig. 1 Experimental device for measuring compressive resistance of alumina bubble

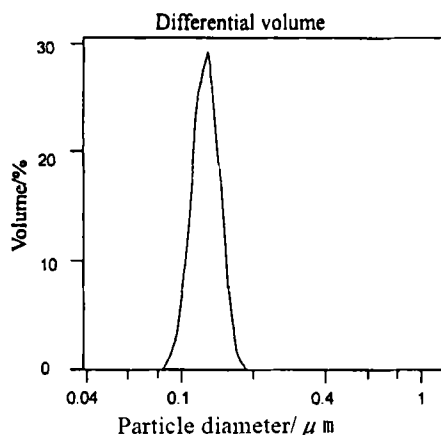


图 2 铝溶胶颗粒粒径分布图

Fig. 2 Particle size distribution of alumina sol

3 结果和讨论

3.1 表面修饰改性剂 — 铝胶性能表征

图 2 是氧化铝含量为 3% 铝胶的胶粒尺寸分布图, 从中可以看出铝胶胶粒尺寸为 80~250nm, 平均粒径为 127nm. 图 3 是氧化铝含量为 3% 的铝胶干燥后凝胶的 XRD 图谱, 铝胶中胶粒晶相为勃姆石. 图 4 是干凝胶 500°C 热处理后得到粉体的 XRD 图谱, 表明干凝胶在热处理后已生成 γ - Al_2O_3 粉体.

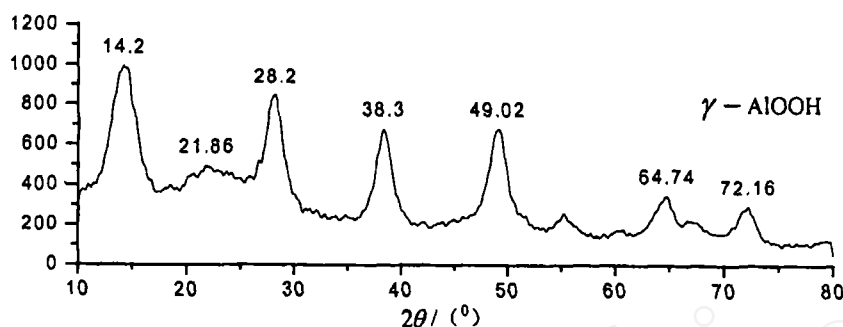


图 3 干凝胶 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern for the dried alumina gel

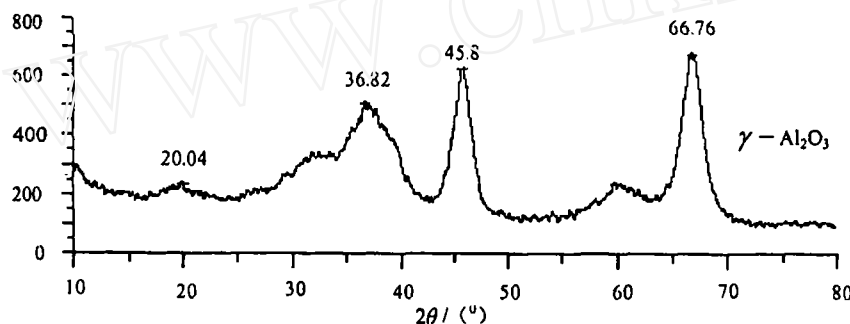


图 4 干凝胶经 500°C 煅烧之后所得粉体的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD pattern for alumina gel calcined at 500°C

3.2 氧化铝空心球结构特点

图 5 是氧化铝空心球外表面 SEM 照片, 图 6 是氧化铝空心球内表面 SEM 照片, 从图 5、6 可以看到氧化铝空心球由很多细小晶粒所构成, 平均尺寸大约为 50 μm , 图中还可看出氧化铝空心球中晶粒之间结合不紧密, 存在裂纹和空隙, 这些缺陷的存在可能会导致氧化铝空心球抗压强度的降低。图 7 是氧化铝空心球断口处 SEM 照片, 从图中可以看到氧化铝空心球壁厚为 250 μm 左右, 球壁中存在中空现象。

3.3 铝胶修饰后氧化铝空心球表面结构

图 8 是表面修饰氧化铝空心球 500°C 热处理后表面 SEM 照片, 对比图 5 可知在空心球的表面覆盖有一层修饰膜, 掩盖了部分晶粒之间的接缝和空隙, 但存在的大孔洞无法覆盖 (图 8A); 从图 8B 可以看到铝胶在氧化铝空心球表面形成较厚的表面修饰膜, 修饰膜在干燥和热处理时由于表面收缩而出现开裂现象; 图 9 则是表面修饰氧化铝空心球 900°C 热处理后表面 SEM 照片, 由于热处理温度高表面膜层出现粉化, 颗粒大小在 200~400nm 左右; 图 10 是表面修饰的氧化铝空心球在 1550°C 热处理后表面 SEM 照片, 从图 10 可以发现由铝胶

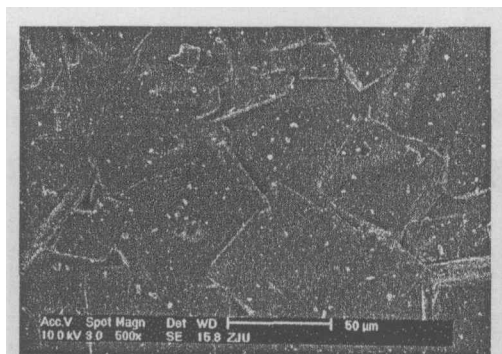


图 5 氧化铝空心球表面 SEM 照片

Fig. 5 Surface morphology of alumina bubble(SEM)

原位分解形成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体在空心球表面实现了烧结。

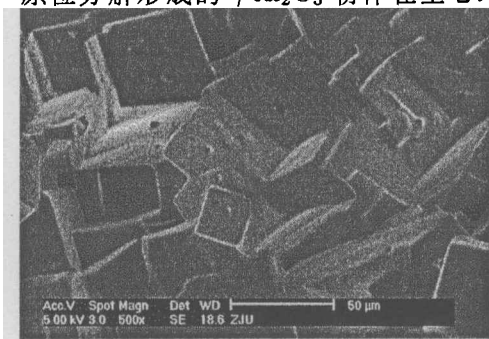


图 6 氧化铝空心球内表面 SEM 照片

Fig. 6 Internal surface morphology of alumina bubble(SEM)

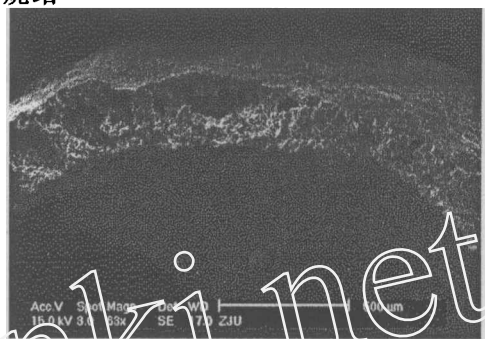
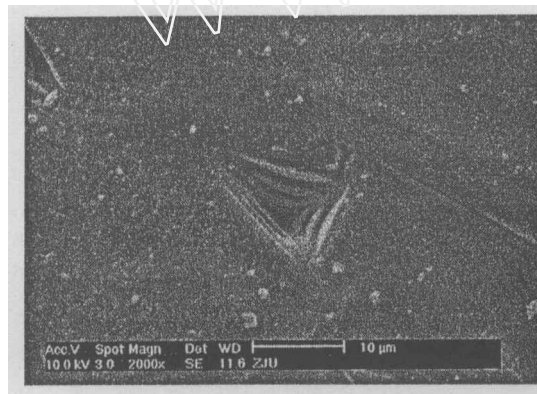
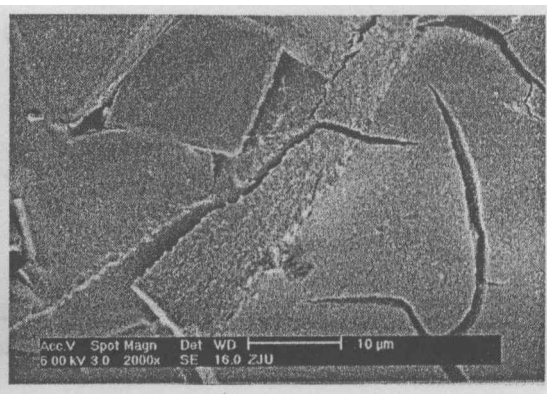


图 7 氧化铝空心球断口 SEM 照片

Fig. 7 Fracture morphology of alumina bubble(SEM)



A



B

图 8 表面修饰氧化铝空心球 500°C 热处理后表面形貌 (SEM)

Fig. 8 Surface morphology of surface-modified alumina bubble after heat-treatment at 500°C(SEM)

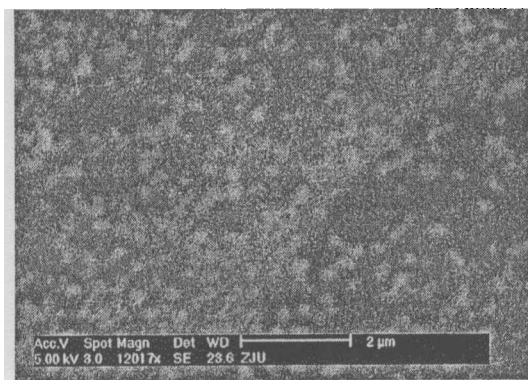


图 9 表面修饰氧化铝空心球 900°C 热处理后表面形貌 (SEM)

Fig. 9 Surface morphology of surface-modified alumina bubble after heat-treatment at 900°C(SEM)

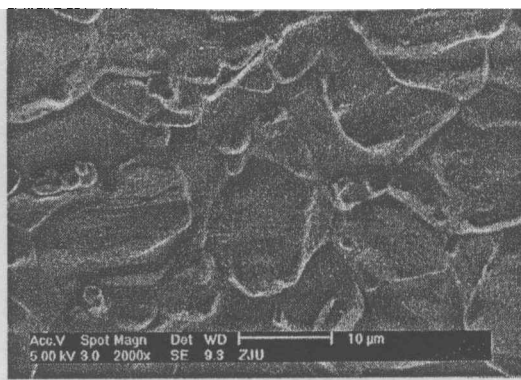


图 10 表面修饰氧化铝空心球 1550°C 热处理后表面形貌 (SEM)

Fig. 10 Surface morphology of surface-modified alumina bubble after heat-treatment at 1550°C(SEM)

3.4 铝胶修饰后氧化铝空心球断口结构

图 11 是铝胶表面修饰氧化铝空心球 80°C 干燥后断口 SEM 照片, 从图 11 可以看出铝胶已渗入到空心球壁, 沉积在间隙和裂纹处; 图 12 是铝胶表面修饰氧化铝空心球在 500°C 热处理之后的断口 SEM 照片, 从图 12 可知沉积在空隙和裂纹处的铝胶已原位分解生成 γ - Al_2O_3 粉体; 图 13A 为铝胶表面修饰氧化铝空心球 1550°C 热处理后断口 SEM 照片, 从图 13A 可知原分布在空隙和裂纹处的由铝胶分解得到的 γ - Al_2O_3 粉体已烧结, 与空心球的氧化铝晶粒成为一体, 实现了晶粒之间的烧结; 图 13B 是空心球表面凹处沉积的铝胶分解后的 γ - Al_2O_3 粉体烧结情况, 氧化铝晶体和原位分解生成的 γ - Al_2O_3 粉体结合很好, 界面存在虽比较明显, 晶粒与 γ - Al_2O_3 烧结粉体之间无间隙地结合为一体。

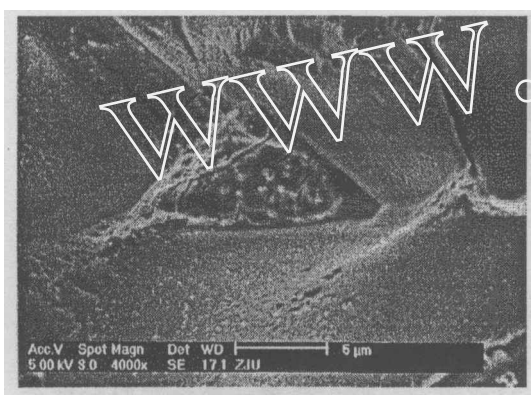


图 11 表面修饰氧化铝空心球 80°C 干燥后断口形貌 (SEM)

Fig. 11 Fracture morphology of surface-modified alumina bubble after dried at 80°C (SEM)

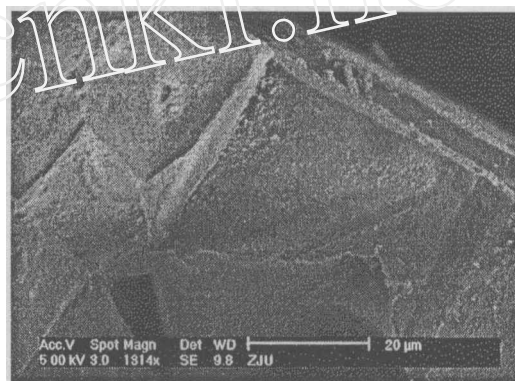


图 12 表面修饰氧化铝空心球 500°C 热处理后断口形貌 (SEM)

Fig. 12 Fracture morphology of surface-modified alumina bubble after heat-treatment at 500°C (SEM)

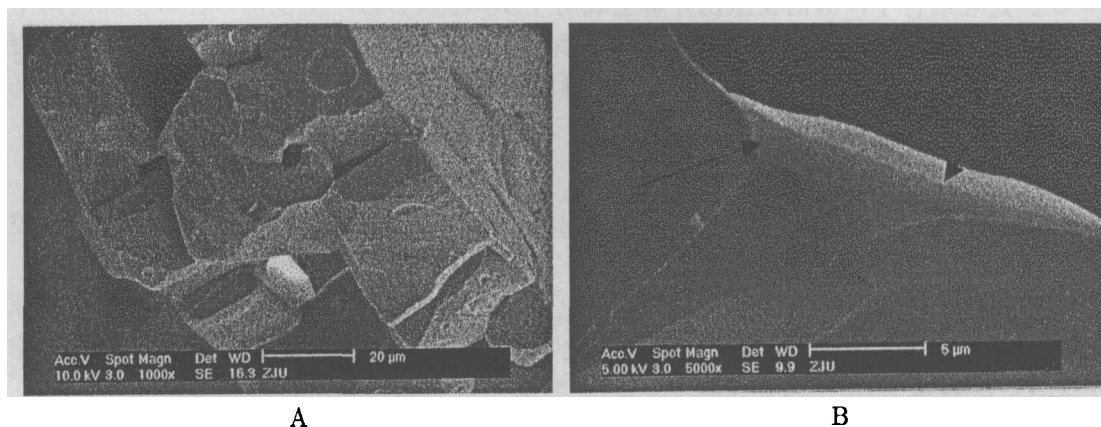


图 13 表面修饰氧化铝空心球 1550°C 热处理后断口形貌 (SEM)

Fig. 13 Fracture morphology of surface-modified alumina bubble after heat-treatment at 1550°C (SEM)

3.5 表面修饰对氧化铝空心球性能影响

表 1 是未经表面修饰氧化铝空心球和经不同浓度铝胶表面修饰的氧化铝空心球在 900 和 1550°C 煅烧处理后的力学性能, 采用氧化铝含量为 2% 的铝胶修饰的氧化铝空心球在

900°C 热处理后强度下降到 8.9N, 经 1550°C 热处理后强度提高到 25.5N; 采用氧化铝含量为 3% 的铝胶修饰的氧化铝空心球在 900°C 热处理后强度下降到 7.9N, 经 1550°C 热处理后强度提高到 30.2N; 而热处理对未经表面修饰的氧化铝空心球的强度无影响, 与原始空心球强度几乎相等, 均在 15.7N 左右. 从表 1 还可以看出, 铝胶浓度对氧化铝空心球的耐压强度也有影响, 在 1550°C 热处理后, 经氧化铝含量为 3% 铝胶表面修饰的氧化铝空心球耐压强度比经 2% 铝胶表面修饰的氧化铝空心球高 4.7N, 提高幅度达 18.4%; 在 900°C 的热处理下, 经氧化铝含量为 3% 铝溶胶表面修饰的氧化铝空心球耐压强度比经 2% 铝溶胶表面修饰的氧化铝空心球低 1.0N, 降低幅度达 6.3%.

表 1 铝溶胶浓度和热处理温度对表面修饰氧化铝空心球耐压强度的影响

Table 1 Effect of concentration of alumina sol and heat-treatment temperature on compressive resistance of surface-modified alumina bubble

Concentration of alumina sol	Surface-modified alumina bubble (heat-treatment at 900°C for 2h)	Surface-modified alumina bubble (heat-treatment at 1550°C for 2h)
0	15.6N	16.0N
2%	8.9N	25.5N
3%	7.9N	30.2N

经表面修饰氧化铝耐压能力的变化与铝胶在不同温度热处理后的结构状态有关, 在 900°C 热处理下, 铝胶分解形成 γ - Al_2O_3 粉体, 在氧化铝空心球内部那一部分铝胶分解会导致裂纹扩展而破坏原有的结构, 从而造成强度下降, 并且高浓度铝胶比低浓度铝胶的破坏性更大, 图 12 就是经表面修饰氧化铝空心球在 900°C 煅烧处理之后断面结构, 晶粒表面和晶粒缝隙处都分布有由铝胶原位分解生成的 γ - Al_2O_3 粉体. 图 10 和 13 是经表面修饰氧化铝空心球在 1550°C 煅烧处理之后的表面和断面电镜照片, 从这些电镜照片可以看出, 在 1550°C 热处理条件下, 由铝胶原位分解生成的 γ - Al_2O_3 微粉已产生烧结, 烧结表现为两个方面, 一是 γ - Al_2O_3 微粉在空心球表面实现烧结, 二是孔隙中 γ - Al_2O_3 微粉实现烧结, 从而使表面修饰氧化铝空心球的耐压强度得到大幅度提高.

4 结论

1. 采用铝胶修饰氧化铝空心球, 干燥后铝胶在氧化铝空心球表面形成一层薄膜, 铝胶同时还渗入到氧化铝空心球内部孔隙.
2. 覆盖在氧化铝空心球表面和渗入到氧化铝空心球孔隙中的铝胶在 500~900°C 之间原位分解生成高活性 γ - Al_2O_3 微粉, 微粉粒径在 200nm 左右; 在氧化铝空心球表面和孔隙中的 γ - Al_2O_3 微粉在 1550°C 热处理条件下实现烧结.
3. 用 3% 铝溶胶表面修饰的氧化铝空心球, 经 1550°C 热处理, 由于其表面和孔隙中的 γ - Al_2O_3 微粉实现烧结, 使表面修饰氧化铝空心球耐压强度比原氧化铝空心球提高了一倍.

参考文献

- [1] 郭瑞松, 杨正方 (GUO Rui-Song, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999,

27 (2): 258-263.

- [2] Erkalfa H, Misirli Z, Baykara T. *Ceramics International*, 1998, **24** (2): 81-90.
- [3] 刘新宽, 马明亮, 席生歧, 等. 材料科学与工艺, 2000, **8** (2): 41-45.
- [4] Ravi B G, Chaim R, A. *Nanostructured Materials*, 1999, **11** (7): 853-859.
- [5] Shepeleva L, Eedres B, Kaplan W D. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **125**: 40-44.
- [6] Zhipeng Xie, Jinlong Yang, Yong Huang. *Material Letters*, 1998, **37**: 215-220.
- [7] 高 廉, 洪金生, 宫本大树, 等 (GAO Lian, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (6): 904-908.

Surface-modification of Alumina Bubble

WANG Jia-Bang, YANG Hui, LU Jing-Juan, DING Xin-Geng

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A wet chemical method was adopted to introduce alumina sol to surface-modification of alumina bubble and in-situ decomposition characteristics, distribution of alumina sol, microstructure and mechanical properties of surface-modified alumina bubble were studied by SEM, XRD, Coulter LS Particle Size Analyzer and self-preparation experimental device for measurement of compressive resistance. The results showed that the alumina sol formed film on the surface, filtered into and distributed on the pore and crack of alumina bubble. After heat-treatment at 500~900°C, the alumina sol can in-situ decompose to high active γ -Al₂O₃ powder, compressive resistance of surface-modified alumina bubble was heightened from 15.6N to 30.2N after sintering at 1550°C.

Key words alumina sol; alumina bubble; surface-modification