



第 I 部分

实心陶瓷微珠制备及应用

第 1 章 绪论

1.1 陶瓷微珠的概念及分类

陶瓷微珠,亦称陶瓷微球,是指以无机硅酸盐矿物为主要原料,通过各种成型工艺制备而成的直径在微米及毫米级的陶瓷球体或近似球体。陶瓷微珠不仅具有陶瓷材料的优良性能,如具有强度高、热稳定性好、阻燃和绝缘性好、吸水率低、耐腐蚀性强等优点(葛圣松,2008),同时还具有微珠颗粒的特点,如各向同性、点接触等。陶瓷微珠因其独特的形状和优异的性能,被广泛应用于航空、航天、国防军工、医药、化工、建材、环保、核技术等行业。自 20 世纪 60 年代至今,随着人们对陶瓷微珠的研究越来越深入,其应用领域越来越广,制备方法也越来越丰富。

根据不同的划分标准,陶瓷微珠有不同的分类。根据制备原料的不同,陶瓷微珠可分为氧化物陶瓷微珠和非氧化物陶瓷微珠;根据产品直径的大小,陶瓷微珠可分为毫米级陶瓷微珠和微米级陶瓷微珠;根据气孔结构不同,陶瓷微珠可分为实心陶瓷微珠和空心陶瓷微珠等。

1.2 陶瓷微珠的应用概况

根据材质、尺寸、性能的不同,陶瓷微珠有不同的用途。

对于实心陶瓷微珠来说,作为最早使用的球磨介质——天然的燧石质卵石(海卵石),最初是陶瓷生产中一种不可缺少的加工材料(吴汉阳,1994)。随着工业的发展,球磨机械广泛应用于冶金、矿产、电力、建材、化工等领域,是最为普遍使用的粉碎设备。随着天然燧石质磨介资源的日益减少,现有的研磨介质已扩展到金属球和陶瓷球,如高铝瓷、刚玉和锆英石质

球等。与金属球相比,陶瓷研磨介质的污染小、硬度大、强度高、耐高温、耐磨性好,被更广泛使用。

以往,陶瓷研磨介质主要用于日用瓷和建筑卫生瓷等领域,球径比较大, $\phi 30\sim\phi 60\text{mm}$ 瓷球最为常用,生产量比较大。而陶瓷微珠在建材生产中的用量小,主要是科研院所和企业的实验室用,市场需求小,生产难度较大。因此,对陶瓷微珠的研制和开发也较少。

随着材料科学的高速发展,要求高纯超细粉体的部门日益增多,对超细粉体生产中不可缺少的研磨介质——陶瓷微珠的需求越来越大。国内外很多超细材料,如油漆、油墨、染料、色基、磁性材料、电子材料、涂料、光学材料、化妆品、食品、制药等都需要用陶瓷微珠进行超细粉碎,打开团聚,并进行均化。超细粉体的生产和均化对研磨介质的球径和耐磨性提出了更高的要求。一般研磨介质的球径大小视原料粒度和要求的产品粒度而定,为了提高粉碎效率,研磨介质的粒径必须大于10倍的给料平均粒径,而为最终产品粒度的200倍,例如当产品的粒径 D_{50} 为 $0.4\mu\text{m}$ 时,所需微珠粒径应为 $200\mu\text{m}$ (J. R. 麦克劳克林,2000)。介质的莫氏硬度必须比被磨物料大3倍以上,且不产生污染,并易分离。陶瓷微珠不仅广泛用于多种粉体材料的超细研磨及球磨,以达到理想的细度要求;还可用于一些特殊材料(如特种陶瓷、功能陶瓷、高硬度合金等)的精细抛光,以达到所需的表面粗糙度和光亮度。

高精度、大尺寸陶瓷球,可广泛用于各类陶瓷球轴承、滚珠丝杠、计量泵、抽油泵、磨头轴、计量标准球及仪器仪表等各个方面,具有广泛的应用前景和极大的开发价值。尺寸相对较小的陶瓷微珠也具有极其广泛的用途,适用于各种介质(如金属或聚合物基复合材料)的加强材料及填充材料,并可提高基体材料的某些性能,如增强、耐磨、耐蚀、提高硬度、抗化学腐蚀性、耐气候性等,应用前景非常广阔(程小苏,2004)。在矿物、粉体材料的深加工过程中,已越来越多地使用大尺寸陶瓷球作为磨介来粉碎、细磨原料(曹南萍,2007)。随着科技的进步,原有的粒径大于 1mm 的陶瓷磨介已不能满足众多行业的超细研磨的需求,因此,耐磨性好的毫米级及亚毫米级研磨球便引起了人们的关注。随着涂料、油墨等行业的发展,以及超细研磨的进一步精进,小于 0.3mm 的研磨微珠的使用量有了大幅度的增长,更多研究人员的目光开始聚焦到 $0.1\sim 0.3\text{mm}$ 微珠的制备方面(陆颖,2014)。

微米级的陶瓷球较早的应用实例见于核工业方面,采用 UO_2 陶瓷微珠作为高温气冷核反应堆(HTGR)的燃料组件(HTGR的燃料区是由 UO_2 包

覆颗粒弥散在石墨基体中研制而成的,其包覆颗粒的芯核是平均直径为 $500\mu\text{m}$ 的 UO_2 陶瓷微珠)。实心、球状的陶瓷微珠用作复合材料的加强材料,克服了纤维状或多角形、不规则形状片晶加强物各向异性,尖角部位应力集中,降低基体强度和塑性的缺点。由于陶瓷微珠的几何形态为各向同性的球形,在外应力的作用下,不会对基体产生应力集中,使得基体铸造性能和塑性流动性得到较大改善,方便复合材料的二次成型。陶瓷微珠还可用作各种传导介质的功能性填料,可改善基体的强度、硬度、耐磨性、耐腐蚀性、化学稳定性、耐风化性能等(程小苏,2004)。

对于空心陶瓷微珠来说,主要利用其质轻、低导热、电绝缘性及热稳定性好等特点,可应用在轻质材料、耐火材料、吸声材料、填料、沙漠治理、土壤改良、药物缓释、化肥缓释等领域,是一种应用广泛的轻质空心材料。尤其是单分散性陶瓷微珠,由于具有独特的应用优势,在众多领域都得到了足够重视并且应用广泛。如多孔陶瓷球由于强度高,化学性质稳定,又具有规则、均匀的空隙结构,多被用作分离提纯的介质。同时表面积大,粗糙,被载物质比较容易和持久地固定住,故被用作催化剂或药物的载体。

如:在水体污染净化治理方面,武汉大学化学系方右龄等利用陶瓷空心微珠密度低、稳定性好等特点,用硅偶联剂将纳米 TiO_2 偶联在两种硅铝陶瓷空心微珠上,制成了能漂浮在水面上的 TiO_2 光催化剂,解决了由于 TiO_2 密度大于水,将沉入海底,而不能利用太阳光能(波长 400nm 以下的紫外光)进行光催化分解漂浮在海洋上的石油这一缺陷。该实验以辛烷为石油中烷烃的代表,研究了水面油膜污染物的光催化分解,得到了满意的效果(方右龄,1997)。在医学应用方面,由氧化钷、氧化铝、氧化锆、氧化硅等组成的直径为 $5\sim 200\mu\text{m}$ 的空心或茶杯状陶瓷微珠,其包含有放射 β 或 γ 辐射的放射性核元素,可以用在各种形式的癌症和肿瘤的选择性内放射疗法(SIRT)中(M. Kawashita, 2003)。如:Masakazu Kawashita采用高频诱导热等离子熔融法制备了 Y_2O_3 和 YPO_4 微珠,用于原位放射治疗癌症,该微珠具有良好的化学稳定性(Masakazu Kawashita, 2002)。

按照高性能实心陶瓷微珠的直径区分其应用,可辐射到表 1.1 所列的各个领域。作为高附加值、高技术产品,对陶瓷微珠的研制和开发,不仅能够填补国内市场需求,还可直接带动相关高技术材料领域的发展。因此,开发一种先进的陶瓷微珠成型工艺,在保证质量的前提下,提高效率,降低成本,是陶瓷微珠研制和产业化面临的重要问题,具有巨大的经济和社会效益。

表 1.1 高性能实心陶瓷微珠应用领域

序号	规格/mm	用途
1	$\phi 0.4 \sim \phi 0.8$	喷砂、除锈、表面处理
2	$\phi 0.4 \sim \phi 3.0$	非金属矿超细研磨 油漆、涂料、油墨、食品、制药、微型轴承
3	$\phi 0.38, \phi 0.5, \phi 0.7, \phi 1.0$	圆珠笔笔珠
4	$\phi 3.0$ 以上	轴承(混合及全陶瓷)、饰品 滚珠丝杠、自行车用滚珠
5	$\phi 10$ 以上	球磨机用研磨介质 工业用耐温、耐酸、耐碱球阀

1.3 实心陶瓷微珠的成型方法

陶瓷微珠(也称陶瓷球)的性能与其成型方法有很大的关系。传统的建筑陶瓷行业中使用的陶瓷球,球径比较大,达到 $\phi 30 \sim \phi 70\text{mm}$ 。对于这种尺寸的陶瓷球来说,成型方法有等静压成型、滚动成型等。这些工艺克服了传统的成型工艺造成的缺陷如空心、夹层、致密度偏低等问题,很大程度上提高了工作效率和产品的致密性。还有为数不少的企业采用真空练泥、切坯等其他成球方法。这些方法工艺简单、成本低,但是产品致密度低、耐磨性不佳。不过由于其成型和加工成本较低,仍占有一定的市场份额。对于毫米级陶瓷微珠,由于球径小,很难采用上述方法大批量生产。毫米级陶瓷微珠的成型工艺比较复杂,产品附加值高,其制备工艺研究甚少。鉴于陶瓷微珠在高科技陶瓷、催化、医药、核反应堆、分离、提纯等方面的广泛应用,有必要对其制备工艺进行研究。制备亚毫米级陶瓷微珠的方法主要有超细粉喷雾造粒法(李承亮,2008)、雾化法(傅宪辉,2005a)、外凝胶法、反向悬浮聚合法(朱洪龙,2008)等。然而这些成型工艺都无法制备出高相对体积密度、高强度的微珠生坯;此外,价格昂贵的模具以及烧成后加工的能耗也使得微珠生产的成本增加,这就迫使人们要急切寻求新的陶瓷微珠的成型工艺。

下面介绍一下文献报道的陶瓷微珠的几种常见成型方法。

1.3.1 滚动成型法

滚动成型法是借鉴中成药丸或成型汤圆的生产工艺,属于一种半干湿

成型方法,它是通过喷洒液体润湿球核、润湿的球核外部粘上加入的干粉、滚动致密三步骤的循环而成型,借助于球坯间或球坯与成球机内壁之间的相互碰撞、挤压作用以及滚动作用,得到致密、均匀、球形度较好的球坯(刘光海,2001)。这种成型工艺成型设备简单,可实现自动化操作,生产小粒径微珠的效率高。目前,这种成型工艺已成功地应用于 Al_2O_3 微珠的生产。这种小粒径微珠不仅可以做耐磨球、高温承载载体滚动球、填充料、支撑球,还可以做热流载体球。

Nedez 等将螯合剂(例如乙酰丙酮、2-乙基-1,3-己二醇、双 2-乙基己基磷酸盐等)、氧化铝粉、金属有机物放入特定的旋转盘和旋转鼓中,转动得到粒径在 1mm 以上 4mm 以下的微珠,其比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ (Nedez, 1998)。中国工程物理研究院核物理与化学研究所王和义采用“行星式”滚动法,用 PVA 作为黏合剂,在 80°C 下造粒,“行星式”滚动 4h,然后在 1250°C 下烧结 5h,制得直径为 1~5mm、密度达材料真密度的 80%、压碎载荷达 70N、比表面积为 $0.2\sim 0.3\text{m}^2/\text{g}$ 的 LiAlO_2 陶瓷微珠(王和义,1999)。该微珠具有“双模型”微孔结构,且具有光滑的表面,球形度大于 90%,可用作氩固体增殖剂。

该种成型方法简单易行,目前,国内氧化铝系列陶瓷微珠多采用“行星式”滚动法成型,但该工艺在工业化生产中制备的陶瓷微珠致密性和球形度都较差,微珠的尺寸分布也较大,较为适宜制备粒径较大的微珠,而对于粒径小于 0.3mm 的微珠不但球形度较差,而且由于喷洒水量以及时间不易掌握,制备的微珠有层裂或脱皮的现象,耐磨性也较差,其所成型的材料体系也具有很大的局限性。

1.3.2 等静压成型

等静压成型技术是目前最先进的陶瓷微珠成型方法,它克服了传统的成型缺陷如空心、夹层、欠致密等,很大程度上提高了产品的性能。用于生产大粒径($\phi \geq 15\text{mm}$)的陶瓷微珠,具有较高的生产效率,是首选的成型技术;而用于小粒径($\phi \leq 15\text{mm}$)的陶瓷微珠生产时,其生产效率非常低,这是目前制约使用等静压成型技术生产小粒径陶瓷微珠的主要原因。等静压成型分为湿法等静压成型和干法等静压成型。湿法等静压成型是先将粉料填充在内腔为球形的软模中,软模须密封好,放入冷等静压机的工作缸内,通入超高压液体介质,液体介质以各向均等的压力将软模连同粉料均匀压缩,待卸压后将软模连同其内部的坯体从冷等静压机的工作缸中取出,在工作

缸外脱模即可得到球形坯体。此成型方法的优点是:对粉体性能要求不高,坯体密度高且均匀;其缺点是:设备投资大,生产周期相对较长,需要人工装模和脱模,自动化程度低。干法等静压成型是较先进的成型方法,容易实现自动化,受人为因素影响小,坯体的形状及外观的一致性均优于湿法等静压成型。一般从开始加压到卸压结束的一个压制周期在 1min 以内,卸压时坯体内部的气体要在短时间内排出,如果粉料的水分不均匀或者造粒的粒度不合适,坯体都容易开裂甚至粉碎性炸开,对粉体的成型性能要求较高(吕宝伟,2008)。

鲁燕萍对于陶瓷球的模压-等静压成型和直接等静压成型工艺进行了介绍并给出其工艺示意图(鲁燕萍,2011)。指出模压-等静压成型工艺中塑性模的主要作用是包裹并密封模压成型好的毛坯,并传递液体介质的压力到毛坯上;而直接等静压成型工艺的塑性模直接决定成型毛坯的形状和尺寸,它不但传递压力还有定型作用。因此陶瓷球直接等静压成型的塑性模具设计更复杂,而模压-等静压成型工艺的塑性模实际上只是一个塑性包套,只要其表面积大于毛坯体的表面积,能完全包裹密封毛坯即可,当然要求包套有足够的强度,在压力作用下不易破损而使液体介质渗透到成型坯体中。

1.3.3 喷雾造粒法

喷雾造粒是将溶液或悬浮液等原料喷雾固化后制成一定形状和强度的细小颗粒,是一种重要的造粒方法。喷雾造粒通常产生实心的球形颗粒,有时会在颗粒的表面出现多孔、酒窝等形貌(傅宪辉,2005b)。

徐华蕊等用喷雾反应法制备实心球形氧化铈超细粉末。其形成的机理是雾滴在表面张力的作用下收缩成球形。由于整个水解反应、沉淀反应不仅发生在液滴表面,也发生在液滴的中心,在整个液滴内生成了无数的草酸铈晶核,使液滴内部满足体相成核准则,同时前驱体浓度较高,满足含固率准则,最后形成实心颗粒(徐华蕊,1999)。

YUN CHAN KANG 等用两种不同的液体喷雾热解制得 γ -LiAlO₂ 颗粒,一种是氧化铝溶胶和锂盐的胶体混合物,另一种是硝酸铝和锂盐的水溶液(YUN CHAN KANG, 1996)。由氧化铝溶胶和锂盐的胶体混合物制得的球形颗粒表面较粗糙,而由硝酸铝和锂盐的水溶液制得的球形颗粒有光滑的表面。这种表面形貌差异形成的原因是沉淀机理不同。在氧化铝溶胶和锂盐的胶体混合物这一情况下,锂盐不均匀沉淀在几十纳米的氢氧化铝

短纤维上,由于液滴内短纤维流动性差,以致多孔和不光滑的表面形成。而在硝酸铝和锂盐的水溶液中,均匀沉淀会导致密实和光滑的表面形成。

I. Taniguchi 等采用超声喷雾热解法制得 $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Al}, \text{Ni}$) 颗粒 (Taniguchi I, 2002)。由于雾化后的液滴进入热解反应管中,在发生热解反应的同时,水分蒸发,以致 $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 结晶析出形成初级颗粒,在范德华力、静电力和液桥力的作用下发生团聚形成 $\text{LiAl}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 球形颗粒,而初级颗粒与初级颗粒之间的堆积空隙形成微孔。

傅希贤等用喷雾热分解技术制备了中空球形 CaTiO_3 ,这是因为雾化的液滴进入干燥室后,溶剂蒸发,液滴直径变小,液滴表面溶质浓度不断增加,并在某一时刻达到其临界过饱和浓度,成核,生长,互相接触形成外壳,随后,壳内的溶液迅速蒸发,同时生成气体并膨胀,从而形成空心微珠 (傅希贤,1997)。

相对于“行星式”滚动法,喷雾造粒法可以制备出颗粒小且球形度较好的陶瓷微珠,但其对设备要求较高,且雾化过程中可能在小液滴内部形成孔洞等缺陷,使得微珠的耐磨性变差。

1.3.4 直接热解法

该法适合以金属的碳酸盐为原料制备陶瓷小球。它不仅能充分利用原料,而且环保,方法简单,适合大规模工业生产。

Kunihiko Tsuchiya 用该法以 $10\mu\text{m}$ 的 Li_2CO_3 粉末为原料,与聚乙烯醇(PVA)混合后,通过振荡装置滴球,小球在 -20°C 的丙酮中固化 1h;再经干燥、煅烧、烧结制得 Li_2O 陶瓷微珠。该微珠直径为 1.06mm ,球形好,密度为 $80\% \sim 85\%$ (Kunihiko Tsuchiya, 2006)。关键步骤是煅烧,热分解反应产生大量气体,必须缓慢升温。

1.3.5 反相悬浮聚合法

悬浮聚合是指借机械搅拌和分散剂使单体呈液滴状分散于悬浮介质中,进行聚合反应的方法。其体系一般由单体、油性引发剂、水、分散剂四部分组成。反相悬浮聚合是将水溶性单体在有机溶剂中分散成细液滴而进行的聚合。

石可瑜等采用钛酸四丁酯经酸性水解得到 TiO_2 溶胶,将溶胶与苯酚混合后加入到正庚烷分散介质中,再滴加甲醛水溶液,通过反相悬浮聚合和溶胶-凝胶过程制备了聚合物与 TiO_2 的复合微珠 (石可瑜,2002)。对复合微

珠进行焙烧处理,使聚合物分解,从而得到由纳米 TiO_2 晶粒组成的多孔微珠, TiO_2 多孔微珠的直径为 $200\sim 500\mu\text{m}$,比表面积为 $87.40\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 8.65nm ,孔径的分布具有单分散特征。

反相悬浮聚合的优点:体系黏度低,聚合热易排除,操作方便;小球比较稳定,质量均匀。缺点:小球尺寸分布较宽,需作进一步分级处理;适合小尺寸球的制备。

1.3.6 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是 20 世纪 60 年代发展起来的,根据凝胶时诱发胶凝因素来源的不同,可分为外凝胶法和内凝胶法。这两种制备方法各有所长,外凝胶在湿法作业方面操作简单,具有优势,而内凝胶则在干法操作方面具有优势。

外凝胶法的主要特点是由浆料滴出的小球,在常温下,先经 NH_3 预固化,再在 NH_4OH 中固化。专利 US5420086 (Brandau Egbert, 1995) 报道了 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 陶瓷球的制备工艺:含钇的锆盐溶液与 PVA 混合后经振荡装置滴球,自由落体的小球经 NH_3 预固化,再落入 NH_4OH 中固化。最终烧结得到 Y_2O_3 - ZrO_2 陶瓷球。德国 Brace 公司用该法制备了 ZrO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 等陶瓷球,并都投入到了工业化生产中。核反应堆小球如 UO_2 和 ThO_2 - UO_3 等微珠的制备也多采用该法。外凝胶法的优点:小球尺寸可通过振动喷嘴调节,尺寸分布窄;原料便宜。缺点:液体小球要在凝胶柱中经 NH_3 和 NH_4OH 固化,凝胶时间长且繁琐,不好控制。

顾树川等用内凝胶法制备了高密度 UO_2 陶瓷微珠(顾树川,1980)。推荐了制备直径为 $100\sim 800\mu\text{m}$ 、密度为 $96\sim 98.5\%$ T. D. (理论密度)的 UO_2 陶瓷微珠的最佳工艺参数。德国《同位素实践》1990 年第 11 期第 524 页报道了设在开罗的埃及原子能管理局核研究中心等单位,用内凝胶法制备了铀的氧化物微珠粒,并研究了它们的物理-化学性质。内凝胶法优点是 小球直径可调,尺寸分布窄;凝胶速率快,质量均匀;设备要求低。缺点是杂质离子和水分较多,体积收缩率较大。

在 20 世纪 90 年代,随着 10MW 高温气冷核反应堆的发展,清华大学核能技术设计研究院在这方面做了大量的研究,其制备 UO_2 陶瓷微珠的方法已由前期的内凝胶、外凝胶法发展至近期的全凝胶法,并对微珠的质量指标如:尺寸、球形度、铀与氧的原子比、密度等做了详细的考察(徐志昌,1990;徐志昌,2001;徐志昌,1999)。该研究院采用全凝胶工艺,通过质量控制,使 UO_2 陶瓷微珠的产率可以稳定在 90% 以上。报道显示, UO_2 陶瓷微珠不只