

# 注凝工艺制备二氧化锆陶瓷微球

Gel-casting Preparation of Ceramic  $\text{ZrO}_2$

Composition Microspheres

李承亮, 郝少昌, 赵兴宇, 郭文利, 梁彤祥

(清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

LI Cheng-liang, HAO Shao-chang, ZHAO Xing-yu, GUO Wen-li, LIANG Tong-xiang

(Institute of Nuclear and New Energy Technology,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**摘要:** 采用注凝工艺制备二氧化锆陶瓷微球, 测试了微球的性能, 研究了分散剂、引发剂以及真空除泡等对浆料性质的影响。结果表明: 将催化剂加入至二甲基硅油中可以避免浆料提前固化, 有效延长其稳定存放时间, 同时还可将浆料固化所需温度从  $90^\circ\text{C}$  降低到  $50^\circ\text{C}$ 。采用振动分散技术可以获得尺寸分布均匀的二氧化锆陶瓷微球。

**关键词:** 注凝工艺; 氧化锆; 陶瓷微球

中图分类号: TQ 174.75+8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)12-0063-04

**Abstract:**  $\text{ZrO}_2$  ceramic microspheres were prepared by gel-casting. The influences of dispersant, initiator and vacuum deairing on the property of  $\text{ZrO}_2$  ceramic slurry were studied. The results show that the advantages of putting catalyst into organic oil is that the slurry can be kept for much longer time and the temperature of organic oil can be decreased from  $90^\circ\text{C}$  to  $50^\circ\text{C}$ . Well-size-distributed  $\text{ZrO}_2$  microspheres can be realized by applying vibration dispersion technology.

**Key words:** gel-casting;  $\text{ZrO}_2$ ; ceramic microspheres

二氧化锆陶瓷( $\text{ZrO}_2$ )微球由于具有高强度、高韧性、高密度、高硬度、优良的耐磨性与耐腐蚀性等特点而作为研磨介质在许多工业领域得到广泛应用。同时由于其 pH 值的稳定性与对碱性物质的良好分离使它在生物化学、医药工业等领域具有广泛的应用前景。制备方法主要包括氧化锆超细粉经喷雾造粒、等静压成形和高温烧结工艺,但其核心设备如等静压成型机、树脂模或橡胶模价格昂贵,成本较高且需要后加工工艺。凝胶注模成型技术是 20 世纪 90 年代初由美国橡树岭国家实验室发明的一种新的陶瓷成型工艺<sup>[1,2]</sup>,是一种近净尺寸成型技术,适用于形状复杂、各种尺寸和精度要求零件的制备;成型坯体组分及密度均匀、缺陷较少;凝固成型周期较短且可以实现人为控制;对模具材料无特殊要求;坯体干燥前后强度均较高,并可对其进行机械深加工;坯体有机含量低,排脂简单,烧结体收缩小,可保持成型时的形状及其尺寸比例等优良性能。采用胶态注射成型工艺技术制备的氧化锆陶瓷微球用于圆珠笔笔珠,已经产业化<sup>[3]</sup>。

本工作采用凝胶注模方法制备  $\text{ZrO}_2$  陶瓷微球,研究了分散剂、引发剂、催化剂等对浆料性能的影响,并利用振动分散技术获得尺寸分布均匀的陶瓷微球。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 原料

有机单体: 丙烯酰胺 AM (北京益利精细化学品有限公司); 交联剂: N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 MBAM (天津市大茂化学试剂厂); 引发剂: 过硫酸铵( $\text{NH}_4$ ) $\text{S}_2\text{O}_8$  (北京益利精细化学品有限公司); 分散剂: 柠檬酸铵 ( $\text{NH}_4$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (北京化学试剂公司); 平均粒度  $1\mu\text{m}$  的 YSZ 二氧化锆粉 (江苏宜兴新兴锆业有限公司); 二甲基硅油 (山东大易化工有限公司); N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (TEMED) (北京益利精细化学品有限公司)。

### 1.2 工艺流程

注凝成型工艺制备  $\text{ZrO}_2$  陶瓷微球的工艺流程如图 1 所示。

取单体 5g、交联剂 0.2g、去离子水 8g 组成预混液,搅拌均匀后加入  $\text{ZrO}_2$  粉 60g、分散剂 0.1g 继续搅拌均匀。球磨 4h 后浆料黏度约为  $35\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

称取浆料总质量的 0.1% ( $\text{NH}_4$ ) $\text{S}_2\text{O}_8$ , 溶于 0.002L 去离子水配置成溶液,然后加入到浆料中,搅拌均匀,二次真空消泡 5 min。此时黏度为  $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

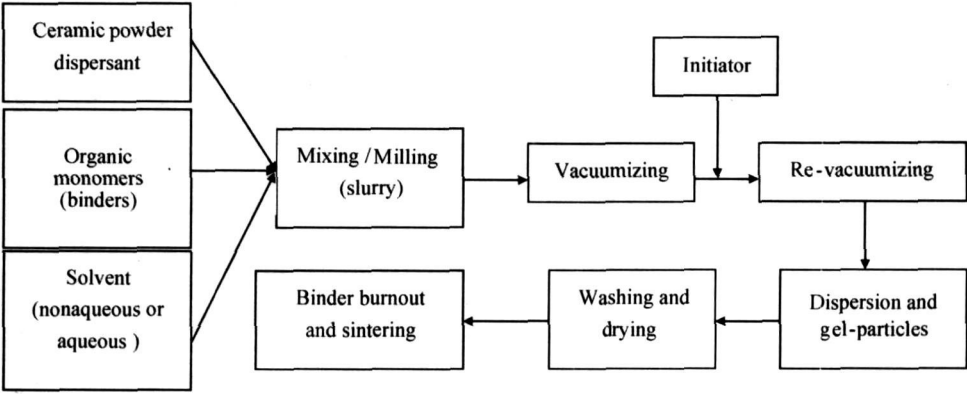


图 1 注凝工艺流程  
Fig 1 Gel-casting process flow chart

s。采用自行设计的振动分散装置(图 2)进行微球的制备。分散柱中加入二甲基硅油, 加热温度为 90℃,

喷嘴直径 0.8mm。  
分散后的陶瓷微球采用热甲苯(温度为 40~ 60℃)

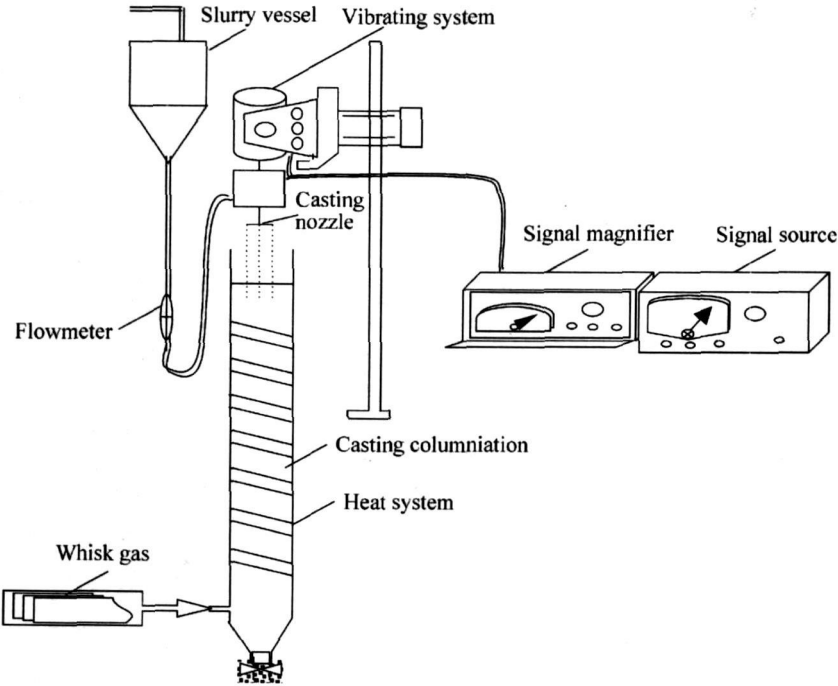


图 2 注凝成型工艺设备示意图  
Fig 2 Equipment construction of gel-casting

洗涤 3 次, 除去表面的硅油, 然后在 50℃下真空干燥 2h。干燥的微球经过 450℃, 2h 脱脂, 1600℃, 2h 烧结获得致密的 ZrO<sub>2</sub>陶瓷微球。

2 结果与讨论

在注凝成型工艺中, 一方面, 固相含量越高, 生坯密度越大, 干燥烧结收缩率越小, 构件开裂的可能性也越小; 另一方面, 浆料必须具备高流动性。为保证微球的球形度, 必须保证浆料有足够低的黏度以保证分散。

本实验中浆料的最佳黏度范围在 40~ 50 mPa·s 之间, 浆料固相含量在 45%~ 65% (体积分数) 之间。

2.1 分散剂用量

浆料分散剂作用机理: 通过分散剂的静电斥力作用和空间位阻作用, 使氧化锆粉体固相颗粒在液相水中保持均匀分散状态, 提高了颗粒在浆料中的悬浮能力, 避免了沉聚现象。

分散剂的用量对浆料黏度的影响如图 3 所示: 分散剂添加量不足时, 分散效果达不到要求, 氧化锆粉体部分团聚, 浆料黏度较大; 分散剂添加量过大时浆料黏

度亦会变大。

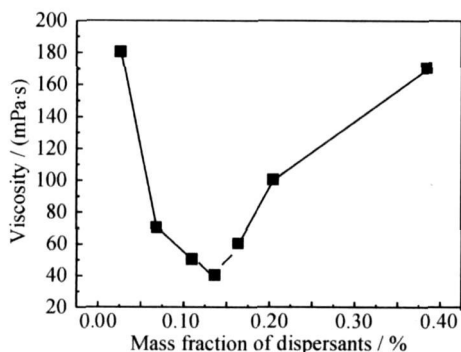


图3 分散剂用量与浆料黏度的关系

Fig 3 Effects of dispersants on the viscosity of premix slurries

分散剂柠檬酸铵分子在水中电离为柠檬酸根离子和铵根离子。在碱性条件下(pH 约为 10), 氧化锆颗粒表面带负电, 柠檬酸根离子吸附于其上, 使双电层厚度增加, 增加了电荷密度, 相邻颗粒之间由于带相同符号的电荷而相互排斥, 从而抑制了由于范德华引力而产生的凝聚趋势, 颗粒稳定悬浮能力提高。在初始阶段, 随着分散剂的加入, 氧化锆粉体的分散性能不断改善, 浆料的黏度随之降低; 当分散剂加入量达到一定值以后, 分散剂已经与氧化锆粉体颗粒充分作用, 浆料黏度不再降低, 分散剂的过量加入导致柠檬酸根有较大的相对电荷密度, 使浆料中离子强度升高, 压缩了颗粒的双电层, 因而浆料的黏度反而回升。

## 2.2 真空除泡对浆料的影响

图4为浆料黏度与抽真空时间的关系曲线。可以看出, 在真空除泡(真空度为  $10^{-2}$  Pa)过程中, 浆料黏度不断增大。一方面, 是由于浆料中的水分挥发造成的黏度增大; 另一方面, 溶解在浆料中的氧起着凝固的阻聚作用, 抽真空使得浆料中的氧溢出, 阻聚作用小时, 浆料提前固化。

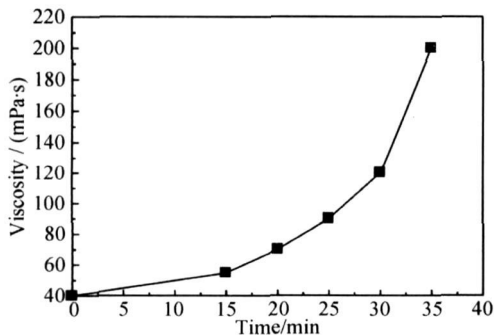


图4 浆料黏度与抽真空时间的关系

Fig 4 Effects of vacuum deairing time on the viscosity of premix slurries

## 2.3 引发剂的作用

丙烯酸酯单体的聚合反应全过程一般包括链引发、链增长和链终止三个基元反应, 加入的引发剂产生自由基, 引发单体分子的聚合反应, 增加引发剂用量促使链引发反应更为活跃。

将引发剂过硫酸铵配置成质量浓度为 2% ~ 5% 的溶液, 将溶液加入到浆料中。这样可以保证引发剂均匀分散于浆料中, 不易因局部质量浓度过大而提前固化。

引发剂加入量过少, 达不到引发效果, 微球固化需要较长时间; 引发剂加入量过大, 浆料在短时间内固化, 分散滴球过程浆料黏度不断增大, 工艺操作困难。为了保证操作的进行, 引发剂的加入量占浆料质量的 0.1%。

## 2.4 催化剂的加入方式

催化剂在聚合反应中的作用是降低反应的活化能, 提高反应速率。N, N, N', N'-四甲基乙二胺(TEMED)能够使反应的平均活化能从 149.4 kJ/mol 降低至 71.2 kJ/mol。活化能的有效降低使单体分子聚合反应的发生变得更为容易, 聚合速率更快。通常, 引发剂和催化剂是在真空消泡后加入浆料中, 然后再进行成型。但此法最大缺点就是浆料极易在短时间内迅速固化, 后期的成型困难。

为了避免浆料在分散之前的提前固化, 本工作采取新的催化剂加入方式, 即将催化剂加入分散介质二甲苯硅油中。TEMED 的沸点为 120 ~ 122 °C, 与水、醇及其他有机溶剂相混容。将催化剂加入硅油中时, 既可以均匀分散于其中, 在温度不超过 120 °C 时, 催化剂又不会沸腾而大量挥发流失。

催化剂加入量越大, 则微球固化所需要的温度越低。研究表明, 催化剂与硅油的体积比为 3% 时, 反应温度由不加催化剂时的 90 °C 降低到 50 °C。因此, 催化剂加入硅油中可以降低反应温度。

## 2.5 ZrO<sub>2</sub>陶瓷微球的性能

表1为烧结后 ZrO<sub>2</sub>陶瓷微球的性能测试结果, 图5为 ZrO<sub>2</sub>陶瓷微球的宏观形貌。图5a为采用振动分散获得的陶瓷微球, 直径为 475 ~ 525 μm。图5b为不采用振动分散, 依靠浆料重力作用获得的直径在 300 ~ 700 μm 范围内的陶瓷微球。可以看出, 不采用振动分散工艺, 获得的微球尺寸分布宽, 偏差较大。

## 3 结论

(1) 采用注凝工艺制备氧化锆陶瓷微球, 浆料的最

表 1 烧结后  $\text{ZrO}_2$  陶瓷微球的性能

Table 1 The property of sintered  $\text{ZrO}_2$  microspheres

Density/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Sphericity	Hardness(HV)	Compressive strength/kN	Elastic modulus/GPa	Fracture toughness /( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )	Thermal conductivity /( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
6.01	1.01	1177.2	0.64	250	16.5	11.0

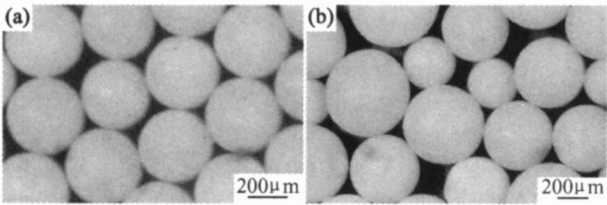


图 5  $\text{ZrO}_2$  微球的宏观形貌 (a) 振动分散; (b) 不加振动

Fig 5 The images of  $\text{ZrO}_2$  ceramic microspheres

(a) vibration dispersion; (b) unvibration dispersion

佳黏度为  $40 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  之间, 浆料固相体积分数在  $45\% \sim 65\%$  之间。

(2) 真空除泡的时间延长, 浆料黏度增大。这是由于浆料中的水分挥发和氧阻聚作用减小共同作用的结果。

(3) 引发剂的加入量影响浆料的固化时间, 为了保证分散工艺的进行, 合适的引发剂加入量为浆料质量的  $0.1\%$ 。

(4) 将催化剂加入至二甲基硅油中, 既可以有效降低浆料固化所需温度, 又可以避免浆料提前固化。利用振动分散工艺可以获得尺寸分布均匀的陶瓷微球。

参考文献

[1] OMATETE O O, JANNE M A, STEREHLOW, et al Gelcasting- a new ceramic forming process[J]. Am Ceram Soc Bull, 1991, 70 (10): 1641- 1649

[2] YONG A C, OMATETE O O, JANNE M A, et al Gelcasting of alumina[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(3): 612- 616

[3] 杨金龙, 黄勇, 蔡锴. 制备陶瓷小球的方法和装置[P]. 中国专利: CN1468826A, 2004-01- 21

基金项目: 清华大学基础研究基金资助项目(JC2007042)

收稿日期: 2006-12-19; 修订日期: 2007-04-08

作者简介: 李承亮(1982- ), 男, 硕士研究生, 主要从事注凝成型制备陶瓷微球的研究, 联系地址: 上海市长宁区法华镇路 499 弄 2 号 301 室 (200052)。

美国科学家揭示金纳米颗粒微观结构

纳米颗粒的广泛应用, 并不意味着科学家对其微观结构已经了如指掌。美国科学家的一项最新研究, 揭开了科研中经常用到的一种金纳米颗粒的神秘面纱。

由于金的活动性弱且对空气和光线都不敏感, 实验室中常用金纳米颗粒作为示踪剂, 比如探测样本中是否存在某种 DNA 或者蛋白质。为防止不同金纳米颗粒的原子之间形成化学键, 科学家经常在金纳米颗粒表面覆盖一层保护性分子层, 最常用的是含硫分子团。如果改造这些含硫分子团, 使其具有特殊的绑定位点或者荧光标记, 观察和区分金纳米颗粒将更加容易。

尽管如此, 科学家对金纳米颗粒的结构却没有清晰的认识, 有人认为金纳米颗粒是胶质的, 形状杂乱、大小不一, 还有人认为它们是具有同一尺寸和结构的离散分子。

在最新的研究中, 美国斯坦福大学 Roger Kornberg 领导的小组成功制备出有单层硫醇保护的金纳米颗粒晶体, 并利用 X 射线结晶学技术, 对它们的精确结构进行了成像。值得注意的是, 制备晶体和确定结构一样, 都是突破性的进展。

研究人员发现, 他们研究的金纳米颗粒由 102 个金原子和 44 个硫醇分子组成, 其中金原子排列成球状。三维高清图像表明, 金纳米颗粒中心的原子排列与金块中相差无几。不过, 该中心周围却环绕着两个“盖子”, 每个都由 15 个轻微扭曲的金原子组成。此外, 与一些模型中预测硫醇分子团直接与金表面绑定不同, 硫醇分子团会与最外层金原子结成一体, 它再与最中心金原子发生微弱的相互作用。

研究人员还注意到, 金纳米颗粒是手性的, 这与金原子和硫醇分子团的排列有关。

研究人员认为, 新研究有望最终打消人们对纳米颗粒及其毒性的疑虑。美国佐治亚理工学院的 Robert Whetten 表示“如果一种物质的组成和结构得到确定, 化学家可能会以截然不同的方式对其进行处理。这是一项应该被写入教科书的重要发现。”