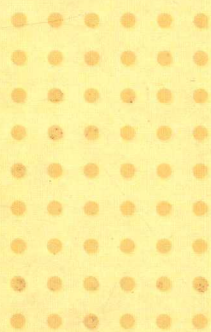




球形玻璃质材料

Spherical Vitreous Materials

[彭寿 著]



高等教育出版社

QIUXING BOLIZHI CAILIAO

球形玻璃质材料

Spherical Vitreous Materials

彭寿 著

高等教育出版社·北京



内容简介

本书以作者承担的国家“863”计划“高性能空心玻璃微珠的开发”及多年来在球形玻璃质材料开发方面的科研和设计、生产实践成果为基础，系统、全面地总结了球形玻璃质材料在开发、生产和应用中的最新成果，介绍了各种球形玻璃质材料的概念、性能、研究和开发成果、应用领域及其发展方向。 主要内容包括球形玻璃质材料的生产工艺及成形设备，道路标线用玻璃微珠、高折射率玻璃微珠、空心玻璃微珠、多孔玻璃微珠、球形熔融石英粉等的制造方法和应用，其中许多都已应用于工业生产中。

本书可供玻璃新材料行业的科研、设计、生产人员参考，同时也可作为无机非金属材料专业本科生、研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

球形玻璃质材料 / 彭寿著. -- 北京 : 高等教育出版社, 2015.5

ISBN 978 - 7 - 04 - 042435 - 8

I. ①球… II. ①彭… III. ①球形 - 玻璃 - 材料 - 高等学校 - 教材 IV. ①TQ171.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第063162号



策划编辑 王国祥 黄慧靖 责任编辑 沈晓晶
封面设计 顾 斌 责任印制 韩 刚

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400 - 810 - 0598
社 址	北京市西城区德外大街4号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷	北京汇林印务有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
开 本	787mm × 1092mm 1/16		http://www.landaco.com.cn
印 张	23.75	版 次	2015年5月第1版
字 数	520千字	印 次	2015年5月第1次印刷
购书热线	010 - 58581118	定 价	89.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 42405 - 00

前 言

球形玻璃质材料的出现,迄今已经有近百年的历史,最早大规模的生产由美国波特工业有限责任公司(Potters Industries LLC)于20世纪40年代开始。目前,球形玻璃质材料早已经成为日常生活中不可或缺的一种新材料,并广泛应用于航空航天、海洋、电子、医学、高速公路、汽车标识、化工等领域,在现代工业中起到非常重要的作用。

本书作者是国家“863”计划“高性能空心玻璃微珠的开发”的项目负责人,作者以多年来在球形玻璃质材料开发方面的科研和设计,以及生产实践成果为基础依据,全面系统地总结了球形玻璃质材料在开发、生产和应用中的最新成果,介绍了各种球形玻璃质材料的概念、性能、研究和开发成果、应用领域及其发展方向。

全书共分12章,第1至第5章详细地介绍了球形玻璃质材料的种类及制备工艺中所涉及的设备、燃料、玻璃的破碎和输送;第6至第11章详细地介绍了道路标线用玻璃微珠、高折射率玻璃微珠、空心玻璃微珠、多孔玻璃微珠、球形熔融石英粉的制造工艺及应用方法,第12章介绍了一些特种用途的玻璃微珠。

在本书的编写过程中,得到了王芸、彭程、施其祥等同志的帮助。在此,谨向所有提供参考文献的同志表示感谢。



目 录

第1章 概述	1
1.1 球形玻璃质材料的定义	1
1.2 球形玻璃质材料	1
1.2.1 实心球形玻璃质材料	1
1.2.2 空心球形玻璃质材料	2
1.2.3 多孔球形玻璃质材料	2
1.3 球形玻璃质材料的历史和发展	3
1.4 球形玻璃质材料的应用	4
1.4.1 实心球形玻璃质材料的应用	4
1.4.2 空心球形玻璃质材料的应用	5
1.4.3 多孔球形玻璃质材料的应用	6
第2章 玻璃质材料	8
2.1 玻璃质材料分类	8
2.1.1 钠钙硅玻璃质材料	8
2.1.2 硼硅酸盐玻璃质材料	8
2.1.3 铝硅酸盐玻璃质材料	9
2.1.4 高硅氧玻璃质材料	10
2.1.5 高折射率玻璃质材料	11
2.2 形成玻璃质的氧化物及原料	12
2.2.1 形成玻璃质材料的氧化物	12
2.2.2 形成玻璃质材料的原料	14
2.3 玻璃质材料的制备方法	19
2.3.1 熔融法	19
2.3.2 溶胶凝胶法	20
2.4 玻璃质材料的性能	20
2.4.1 物理性质	20
2.4.2 化学性质	25
第3章 粉料的制备	28
3.1 各种玻璃质材料的性能	28
3.1.1 玻璃的机械性能	28
3.1.2 玻璃的热学性能	31
3.1.3 玻璃的化学性能	32
3.2 球形玻璃质材料对粉体的要求	32
3.2.1 粉体形貌的要求	33

3.2.2 粉体粒径控制的要求	33
3.3 玻璃质材料的破碎方式	33
3.3.1 机械冲击式粉碎机	33
3.3.2 振动磨	39
3.3.3 气流粉碎机	41
3.3.4 搅拌磨	44
3.3.5 其他	47
3.4 分级工艺及分级设备	52
3.4.1 分级的意义	52
3.4.2 分级的分类	52
3.4.3 分级设备分类	52
3.4.4 分级设备的优缺点及性能比较	62
第4章 粉料的气力输送	65
4.1 玻璃粉体的基本性能及表征	65
4.1.1 粉体的形态特性	65
4.1.2 粉体的粒度及粒度分布	66
4.1.3 粉体的堆积特性	66
4.1.4 粉体表面的润湿性	68
4.1.5 粉体流体力学特性	68
4.2 气力输送	77
4.2.1 气力输送概况	77
4.2.2 气力输送的理论	77
4.2.3 气力输送的形式	77
4.3 气固两相流的性质及运动状态	80
4.3.1 气固两相流的基本性质	80
4.3.2 粉体颗粒在水平输送管道中的运动状态	81
4.3.3 粉体颗粒在垂直输送管道中的运动状态	82
4.3.4 粉体颗粒运动的测量方法	82
4.3.5 气流对粉体颗粒运动状态的影响	84
4.4 气力输送的设备	85
4.4.1 给料器	85
4.4.2 压缩机械	85
4.5 管道气力输送故障及防止措施	86
4.5.1 磨损	86
4.5.2 堵塞	87
第5章 燃气与燃烧	89
5.1 燃气的种类与组成	89
5.1.1 燃气的种类及热值	89
5.1.2 天然气的组成	92

5.1.3 天然气的分类	94
5.1.4 天然气的热值	95
5.1.5 计算方法	95
5.2 燃气的热工性质及选用原则	96
5.2.1 发热量	96
5.2.2 其他热工性质	97
5.2.3 燃料的选用原则	97
5.3 燃烧计算	98
5.3.1 传热原理	98
5.3.2 气体燃料的燃烧方法以及燃烧过程的强化与完善	103
5.3.3 设计计算	105
5.3.4 空气需要量、烟气生成量及成分、密度的计算	106
5.3.5 计算实例:空心玻璃微珠成珠设备工艺参数的确定	109
第6章 球形材料的成形设备	112
6.1 球形材料的成形方法	112
6.2 玻璃质材料球化原理	114
6.2.1 液体的表面张力	114
6.2.2 玻璃质材料的黏度特性	115
6.2.3 影响熔融玻璃液球化的因素	116
6.3 成形炉的种类	117
6.3.1 立式(井式)成珠炉	117
6.3.2 卧式(室式)成珠炉	118
6.4 成形炉的构成	119
6.4.1 炉体	119
6.4.2 燃烧系统	119
6.4.3 加料装置	121
6.4.4 收集器	121
6.4.5 排烟系统	123
6.4.6 炉压控制	124
6.4.7 炉内气氛控制	125
6.5 炉体的传热	125
6.5.1 火焰(高温烟气)与炉壁的传热	126
6.5.2 炉壁对冷却水的传热	127
6.6 燃烧器	127
6.6.1 燃烧器的设计要求	127
6.6.2 燃烧器的构成	128
6.6.3 燃烧器的形式	130
6.6.4 引射式燃烧器	132
6.6.5 旋流鼓风式燃烧器	134

6.6.6 半引射鼓风式燃烧器设计计算	139
6.6.7 全氧燃烧器	140
6.6.8 烧嘴砖	144
6.6.9 燃烧器的噪声及其控制	145
6.7 成形炉	145
6.7.1 炉型选择	146
6.7.2 炉体的主要结构	146
第7章 用作道路标线的玻璃微珠	154
7.1 道路标线用玻璃微珠	154
7.2 道路标线用玻璃微珠反光原理	154
7.3 用于道路标线用玻璃微珠的技术要求	155
7.3.1 道路标线用玻璃微珠的种类	156
7.3.2 玻璃微珠的常见缺陷	156
7.3.3 玻璃微珠的原料要求	157
7.4 玻璃微珠的生产方法	157
7.4.1 一次成形法	157
7.4.2 二次成形法	157
7.4.3 其他方法	158
7.5 火焰漂浮法生产玻璃微珠	158
7.5.1 火焰漂浮法生产玻璃微珠工艺流程	159
7.5.2 生产玻璃微珠主要设备	159
7.5.3 粉料的加工和分级	161
7.5.4 成珠炉	161
7.5.5 燃烧器	164
7.5.6 玻璃粉布料器	165
7.5.7 冷却回收微珠系统	165
7.5.8 配套设备的选择	166
7.6 道路标线用玻璃微珠的质量标准	168
7.6.1 技术要求	168
7.6.2 玻璃微珠的检验方法	169
7.7 玻璃珠作道路标线的实际应用	175
7.7.1 玻璃珠粒径的选择	175
7.7.2 气干性不饱和聚酯类道路标线涂料	175
7.7.3 涂料内混玻璃珠	175
7.7.4 涂料配方及其主要性能指标	176
7.7.5 国内外玻璃微珠用作道路标线的研究状况	177
7.8 环境保护和职业安全卫生	177
7.8.1 生产过程中的污染因素	177
7.8.2 控制污染因素的具体措施	178

第 8 章 高折射率玻璃微珠	181
8.1 高折射率玻璃微珠简介	181
8.2 高折射率玻璃	181
8.2.1 决定玻璃折射率的因素	182
8.2.2 提高玻璃折射率的氧化物	184
8.2.3 高折射率玻璃的种类	184
8.2.4 玻璃折射率的测量	187
8.2.5 高折射率玻璃的析晶	189
8.3 高折射率玻璃的制备	190
8.3.1 $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ 系统高折射率玻璃	190
8.3.2 玻璃组成对玻璃性能的影响	198
8.4 高折射率玻璃微珠的制备	201
8.4.1 高折射率玻璃微珠的制造工艺	201
8.4.2 高折射率玻璃粉的制备	202
8.4.3 高折射玻璃微珠的成珠方式	203
8.4.4 玻璃微珠喷吹工艺(温度)制度的确定	204
8.4.5 高折射率玻璃微珠的性能	210
8.4.6 高折射率玻璃微珠生产中的缺陷	215
8.4.7 高折射率玻璃微珠折射率的测量	216
8.5 高折射率玻璃微珠的应用	221
8.5.1 反光膜	221
8.5.2 背投显示	227
8.5.3 机场跑道	229
第 9 章 空心玻璃微珠	232
9.1 空心玻璃微珠定义及其发展现状	232
9.2 空心玻璃微珠的化学组成和性能	238
9.2.1 空心玻璃微珠的化学组成(氧化物种类及作用)	238
9.2.2 空心玻璃微珠物理特性	242
9.2.3 影响空心玻璃微珠抗压强度的因素	245
9.3 空心玻璃微珠制备方法介绍	246
9.4 玻璃粉末法制备空心玻璃微珠的生产工艺	250
9.4.1 玻璃粉末法制备空心玻璃微珠工艺中的物理化学过程	250
9.4.2 玻璃粉末法制备空心玻璃微珠原料	252
9.4.3 玻璃粉末法制备空心玻璃微珠工艺设备	255
9.5 喷雾造粒法制备空心玻璃微珠的生产工艺	267
9.6 空心玻璃微珠表面改性	269
9.6.1 表面改性剂种类及选择	269
9.6.2 表面改性工艺方法	271
9.7 空心玻璃微珠产品标准及测试方法	272

9.7.1 空心玻璃微珠企业标准	272
9.7.2 空心玻璃微珠性能测试方法	274
9.8 空心玻璃微珠的应用	282
第10章 多孔玻璃微珠	296
10.1 多孔玻璃微珠概述	296
10.1.1 多孔玻璃微珠简介	296
10.1.2 多孔玻璃微珠的化学组成	296
10.1.3 多孔玻璃微珠的特点	297
10.2 多孔玻璃微珠制造方法	298
10.2.1 热分相法	298
10.2.2 填充法	307
10.2.3 溶胶凝胶法	307
10.2.4 亚临界水侵蚀法	308
10.2.5 多孔空心玻璃微珠的制造	308
10.3 多孔玻璃微珠的孔隙性能	310
10.3.1 多孔玻璃微珠的孔隙特性检测方法	310
10.3.2 多孔玻璃微珠性能的影响因素与控制	313
10.4 多孔玻璃微珠的应用领域	314
10.4.1 医学医药领域	314
10.4.2 化学工业	314
10.4.3 玻璃深加工	315
10.4.4 放射性废弃物的处理	315
10.4.5 军事领域	315
第11章 球形熔融石英粉	319
11.1 球形熔融石英粉原料的制备	319
11.1.1 高纯石英粉的制备	319
11.1.2 正硅酸乙酯的制备	324
11.1.3 金属硅的制备	326
11.2 球形熔融石英粉的制备方法	330
11.2.1 火焰熔融法	330
11.2.2 等离子法	338
11.2.3 水解法(Stöber法)	340
11.2.4 其他制备方法	343
11.3 球形熔融石英粉的性能	346
11.3.1 石英粉的基本性质	346
11.3.2 球化率和球形度	347
11.3.3 粒度分布和比表面积	349
11.3.4 石英粉的物化性能指标	351
11.4 球形熔融石英粉的应用	354

11.4.1 在环氧塑封料中的应用	354
11.4.2 在覆铜板中的应用	356
11.4.3 在陶瓷行业中的应用	357
11.4.4 在油墨中的应用	358
11.4.5 在胶黏剂中的应用	358
11.4.6 在涂料中的应用	359
11.4.7 在化妆品中的应用	359
第12章 其他球形材料	361
12.1 光学用玻璃微珠	361
12.1.1 透镜用玻璃微珠	361
12.1.2 光通信用玻璃微珠	361
12.1.3 光学微腔用玻璃微珠	361
12.2 医学用玻璃微珠	362
12.2.1 缓释性玻璃微珠	362
12.2.2 治疗癌症用玻璃微珠	363
12.2.3 医学用玻璃微珠的制备方法	363
12.3 机电工业用玻璃微珠	363
12.3.1 喷丸抛光用玻璃微珠	363
12.3.2 作为填充剂	364
12.3.3 E玻璃微珠	364
12.4 研磨介质用玻璃微珠	365
12.4.1 研磨介质对材料性能的要求	365
12.4.2 研磨介质用玻璃微珠的制备方法	366

第 1 章 概 述

1.1 球形玻璃质材料的定义

球形玻璃质材料是一种具有一定粒度且完整光滑表面的球形材料,是一种新型无机硅酸盐材料。球形玻璃质材料的直径通常小于 5 mm。按粒径大小分,玻璃珠可分为细珠和微珠两类,细珠的直径为 0.8 ~ 5 mm;微珠的直径小于 0.8 mm。按其用途分为工业珠、光学珠和特种珠三类,工业珠主要用作研磨介质、抛光材料、增强填充材料等;光学珠主要用作反光材料,如道路反光材料等;特种珠用于某些特殊领域,如用作催化材料的载体等。按结构形式分为实心球形玻璃质材料、空心球形玻璃质材料和多孔球形玻璃质材料。球形玻璃质材料具有许多独特的性能,如良好的圆度、均匀度、透明度、硬度、光反射特性和优异的化学稳定性等,现已广泛地应用于化工、军工、航天、交通、机械、石油、轻工业以及医疗等领域。

1.2 球形玻璃质材料

1.2.1 实心球形玻璃质材料

实心球形玻璃质材料主要有实心玻璃珠和球形石英粉。

实心玻璃珠是一种用特殊工艺制成的极细小的玻璃圆珠,显微镜下观察晶莹、透亮,它的直径一般在微米级至毫米级之间,常用实心珠直径 ≤ 5 mm,其成分多与钠钙玻璃相同。实心玻璃珠按大小可分为玻璃微珠(指粒径为1 mm以下的实心球体)和玻璃珠。按用途分可以分为反光用玻璃珠、喷砂喷丸用玻璃珠、研磨用玻璃珠、填充用玻璃珠。其中反光用玻璃珠按用途又可分为安全防护类反光玻璃珠和银幕用玻璃珠;按折射率大小分,又可分为普通折射率玻璃珠和高折射率玻璃珠。一般普通折射率玻璃珠的折射率为 1.5 ~ 1.64,高折射率玻璃珠为 1.8 ~ 2.2。反光用玻璃微珠的折射率以 1.93 最合适,在这个折射率下可以完美地折射回平行光线,所以不是折射率越高反光效果越好。按颜色来分又可分为彩色玻璃珠和无色透明玻璃珠。实心玻璃珠由于它外观呈球形、表面积大,因此具有许多独特的性能;它圆度好、流动性好,不但具备玻璃原有的透光性,良好的化学稳定性、电绝缘性、耐冷热性和较高的机械强度,还有独特的定向反射发光性能。

球形石英粉也称球形硅微粉,其颗粒个体呈球状,是主要成分为 SiO_2 的无定形石英粉体材料,是通过高温将形状不规则的石英粉颗粒瞬间熔融,使其在表面张力的作用下球化。

球形石英粉作为一种多用途的粉体材料,其分类方法也有多种:按用途可分为 EMC(epoxy molding compound,环氧树脂灌封料)用球形石英粉,FLIP-CHIP 用球形石英粉,抛光用球形石英粉,医药、化妆品用球形石英粉等;按生产方法不同可分为合成法生产的球形石英粉、火焰喷射法生产的球形石英粉等;按石英粉的表面性质又可分为表面改性和不改性的球形石英粉等。作为一种具有特别形状和无定形结构的石英粉,球形石英粉除具有石英材料良好的绝缘性能、化学稳定性等一般特性外,还具有其特别的性质,如低膨胀系数、低吸水率、高填充量、低成形应力、高分散性、低摩擦和良好的介电性质。

1.2.2 空心球形玻璃质材料

空心球形玻璃质材料通常指空心玻璃微珠。空心玻璃微珠的直径为数微米到数百微米,肉眼看是一种可流动的灰白或灰色粉体,但实质上是具有一定强度的薄壁密封壳球体。由于球形具备自然界中相同体积下最小表面积,这使得空心玻璃微珠又有许多其他材料无法比拟的性能,如抗压强度高、熔点高,所以其又有“空间时代材料”之称。

空心玻璃微珠可分为普通空心玻璃微珠和高性能空心玻璃微珠。

普通空心玻璃微珠是一种经过特殊加工处理的尺寸微小的空心玻璃球体,属于无机非金属硅酸盐材料,是近年来发展起来的一种用途广泛、性能优异的新型无机材料。其成分以硼硅酸盐为主,粒度为 $10 \sim 250 \mu\text{m}$,壁厚为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,堆积密度为 $0.10 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$,主要特点是密度较实心玻璃微珠更小,隔音、强度高、高分散,良好的化学稳定性、电绝缘性和热稳定性。普通空心玻璃微珠经过特殊处理,可具备亲油、憎水性且分散性好及可均匀分散于树脂等有机材料中等特点。

高性能空心玻璃微珠是直径在数微米至数百微米范围内的中空圆球粉末状无机非金属材料,是一种新型节能、清洁轻质填料。与普通空心玻璃微珠相比,其密度小,容易均匀分散于有机体系中,且在 $0.15 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ 之间密度可调;粒径更小,在 $2 \sim 130 \mu\text{m}$ 之间可调;抗压强度更高,可在 $2 \sim 60 \text{ MPa}$ 之间进行调节。在研磨、混合过程中具有较低的破碎率;导热系数低, 20°C 时,可在 $0.0512 \sim 0.0934 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 之间进行调节;晶型稳定,化学稳定性好,一般不与除 HF 外的酸碱等起反应。高性能空心玻璃微珠因其独特的优点,成为近年发展起来的一种用途广泛、性能优异的新型轻质材料,是新时代新型复合材料的主流。

1.2.3 多孔球形玻璃质材料

多孔玻璃质材料主要有多孔玻璃粉体、多孔玻璃微珠、光纤、基片、膜等多种形

式。而多孔球形玻璃质材料一般指多孔玻璃微珠。多孔玻璃微珠又称微孔玻璃微珠,是体积内均匀分布有大量孔径为埃数量级微孔的玻璃微珠,可作为吸附缓释材料。多孔玻璃微珠的制备一般是将具有特定组成配比的 $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系统玻璃制成一定粒度粉末,采用高温熔化法在特制的成珠设备中制成玻璃微珠并进行收集,然后在适当的温度下保温一定的时间即进行分相,将分相的微珠在特定的无机酸溶液中处理,使可溶相被处理掉,留下不可溶相,即制备出具有连通的孔结构的玻璃微珠。

多孔玻璃微珠作为一种无机多孔质功能材料,具有许多特性:① 孔径小:孔径为 $2 \sim 250 \text{ nm}$, 可以通过控制制备条件来控制孔径及得到各种孔径和粒径的多孔玻璃微珠;② 机械强度高,热稳定性好;③ 耐细菌、霉菌侵蚀;④ 在一定孔径范围内,材料具有高可见光透过率。

1.3 球形玻璃质材料的历史和发展

球形玻璃质材料的历史可追溯到西周时期。西周时期,已经有玻璃珠的存在,至战国时期广为流行。战国时期玻璃珠的主要形式为蜻蜓眼玻璃珠,色泽艳丽,造型规整,是战国时期玻璃的典型代表。目前发掘的战国时期墓葬中,其随葬玻璃器几乎均有玻璃珠。1978 年湖北省随县擂鼓墩曾侯乙墓出土了举世瞩目的成套编钟,更出土了许多玻璃珠串。

随着历史的发展,玻璃珠的工业化生产得到较高的关注。在国外,玻璃珠的工业化生产最早始于美国,第二次世界大战后,欧盟各国也逐步开始工业生产。中国从 20 世纪 60 年代中后期开始玻璃珠的研制和生产,但规模小,品种远不能适应市场需求,生产技术较为落后。20 世纪 90 年代,玻璃珠的研究和生产的重点是光学用玻璃微珠,主要是高折射率玻璃珠。国际上生产、经营玻璃微珠的最著名的企业有美国的 Potters 公司和比利时的 Glaverbel 公司。其中 Potters 公司拥有 14 座工厂,主要生产微珠、细珠及高折射率反射珠,年产量高达 14 万吨,并拥有最先进的生产技术和设备。Glaverbel 公司下设 Sovitec 集团专门从事玻璃微珠的生产和开发,主要经营玻璃实心珠、空心珠、高折射率微珠,年产量近 10 万吨。中国自主研发了火焰漂浮法生产普通实心玻璃微珠生产技术,并成功地在四川省江油玻璃微珠厂得到实践使用。经认证,生产技术达到国际同类技术先进水平,技术和装备可完全取代进口,产品达到国际标准水平。

随着玻璃珠生产技术的日益发展和完善,玻璃珠的种类及规格更加多样化,应用更加广泛,市场需求量日益增长。同时,特殊领域的拓展应用如深海领域对玻璃珠的性能提出了更高的要求。因此,高性能的玻璃珠特别是空心玻璃微珠的研究成为研究热点。在国外,空心玻璃微珠的研究始于 20 世纪 50 年代,并在 70 年代得到广泛应用。我国从 20 世纪 90 年代开始开发空心玻璃微珠生产技术。目前,国际市场上

空心玻璃微珠市场及技术主要由 PQ (Philadelphia Quartz Company)、3M (Minnesota Mining and Manufacturing Company)、Emerson & Cuming 等几家公司垄断。国内生产空心微珠的厂家主要有青岛海瀚亚纳米新材料有限公司、山东德润机电设备制造有限公司、马鞍山矿山研究院玻璃微珠有限公司、蚌埠玻璃工业设计研究院等。虽然在空心玻璃微珠技术及设备研发上取得了长足的进展,但工业化生产的空心玻璃微珠品种和规格少、耐压强度低、化学稳定性差,限制了其在高端及特殊领域的应用。

在早期的研究中,玻璃珠的研究主要是利用其某一特性进行应用。随着功能化材料的提出,赋予球形玻璃质材料复合功能或特殊性能以满足功能化需求的使命。采用玻璃珠作为基质,可形成一种新型复合功能材料。例如,在空心玻璃微珠表面涂覆和镀上一层金属涂层进行改性,可获得良好的吸波效果。采用电镀或化学镀等在玻璃微珠表面镀上金、银、镍、铜等金属以获得优良的电磁屏蔽性能,成为抗电磁干扰涂料或其他特种材料。通过化学转化方法制备功能化的玻璃微珠,作为太阳能电池和光电器件。玻璃微珠表面镀入银、镍等元素以获得磁学性质。将生物酶包裹在空心球中,形成一种新型生物功能材料,作为药物载体注入生物体中。

随着技术的成熟和市场需求的增加,以球形玻璃质材料为基体的功能材料及复合材料层出不穷,如液晶显示器中用作垫衬材料的玻璃微珠、催化剂载体材料用玻璃微珠等。

1.4 球形玻璃质材料的应用

1.4.1 实心球形玻璃质材料的应用

1. 实心玻璃珠的应用

1) 喷丸和研磨抛光介质用玻璃珠

喷丸和研磨介质的制备主要是利用玻璃微珠的硬质和球形特点。

喷丸介质用玻璃微珠主要选用 0.8 mm 以下的实心玻璃微珠。利用玻璃微珠的高表面硬度及耐磨性,可有效去除铸件上的挂砂和突起物,清理机械零部件、模具,对塑料制品表面镀金属和搪瓷制品上釉进行前处理等。用玻璃微珠作喷丸能理想地净化被处理的表面,也能提高被处理制品的耐侵蚀性能。

研磨抛光介质用玻璃微珠一般是钠钙玻璃组成,是无色透明的球体,表面光滑,圆度好、表面硬度高,是汽车制造、金属模具及仪表器件、机械零件等制造行业的良好研磨抛光介质,也可应用于宇宙飞船、航天飞机等高精度领域。除用作研磨介质外,研磨抛光介质用玻璃微珠还可用作染料、油漆、油墨、化工等行业的分散剂和填充材料。

2) 光学用玻璃珠

光学用玻璃珠具有独特的光反射性能,并对射入其珠体的各种光线有很好的折

射(即光定向回归性)。光学用玻璃珠可应用于可视性和醒目程度要求比较高的斑马线、禁停线、双黄线以及交通标志牌的设计和加工过程中。光学用玻璃微珠可与树脂等制备成反射板,用于路标、航标、汽车标牌等。高折射和超高折射玻璃微珠与纺织品黏合制备成反射布和反射带,并制成盲人用衣服、鞋帽以及交警警服等,夜晚在灯光照射下有醒目的发光效果,可减少交通事故发生。微珠和透明黏合剂混合涂在白色基布上制成定向银幕,电影布景使人们在“光天化日”下也能看电影。也可用它涂刷在救生艇、救生筏、救生衣上,为寻找海上遇难者提供方便。

3) 填充用玻璃珠

实心玻璃微珠可作塑料、橡胶、尼龙制品中的增强填充料。其填充效果均匀,无死角、虚边。由于微珠无色透明,使制品呈半透明状,故不影响颜色的选择。

实心玻璃微珠作为石油开采工业中的一种特殊的固体润滑剂使用,打油井时掺入泥浆,使钻头迅速下钻,起到了减小阻力、降低钻头磨损等作用;实心玻璃微球也可作为压力支撑剂加压于地下油田层,从而提高石油开采效率。

2. 球形石英粉的应用

球形石英粉主要用作半导体封装环氧树脂的填料、精密浇注树脂的填料、精密陶瓷原料、光导纤维的原料、塑料生产中的防结块剂、电子器件和光学器件的湿法抛光剂、涂料分散剂等及用于大规模、超大规模集成电路的基板和封装料中。在环氧模塑料(EMC)中,石英粉填充率越高,其热膨胀系数就越接近硅晶片,是不可或缺的关键材料。此外,球形熔融石英粉在航空、航天、精细化工及特种陶瓷等高新技术领域也有着广泛应用。

1.4.2 空心球形玻璃质材料的应用

1. 普通空心球形玻璃质材料的应用

空心玻璃微珠广泛应用于玻璃钢制品、复合泡沫塑料、人造大理石、合成木材、隔音保温材料、保龄球、低密度黏合剂、密封材料、轻质树脂工艺品、壁画壁挂相框、墙板的夹心层结构、电子工业轻质封装材料、吸波材料、轻质混凝土等复合材料中,使制品重量明显减轻并同时使其具备良好的隔音保温、抗龟裂和再加工性能。

空心玻璃微珠是反光材料制备的主要原料,应用于道路交通标志标牌、交通运输设备。

空心玻璃微珠在航天、航空、新型高速列车、载人潜水、深海浮力材料领域得到广泛应用,并起到了独特的良好作用。

空心玻璃微珠可作为密度调节剂填充到乳化炸药中,提高乳化炸药的敏化性能,改善炸药的储存稳定性和爆轰性能。

此外,空心玻璃微珠还可以用于原子灰中增加体积,节约树脂。空心玻璃微球使原子灰容易打磨,耐酸碱性能提高。打磨效率高,产生的粉尘少,对环境污染小。

油气田开采行业利用空心玻璃微珠抗高压、低密度的性能,制备出的固井超低密

度水泥浆体具有良好流动性、黏稠性,较低的失水量,并且对凝固后的水泥石的抗压和抗折性能有显著改善,同时也提高了水泥石的热稳定性和耐久性。

2. 高性能空心球形玻璃质材料的应用

高性能空心玻璃微珠既可作为复合泡沫材料的关键原料,也可以作为特殊功能材料,在航空航天、深海探测、核聚变、储氢、药物诊断等领域具有重要的应用前景。主要的应用领域包括保温隔热涂料、原子灰、浇塑聚酯、玻璃钢、SMC(BMC)、天线罩、合成泡沫、胶黏剂、印刷线路基板、RTM、保龄球、风机叶片、堵缝材料、高尔夫球、密封胶、管道保温绝缘、人造大理石、PVC发泡材料、油田低密度钻井液、轻质固井水泥、深海浮体等。

目前高性能空心玻璃微珠已应用于油漆涂料、橡胶、塑料、玻璃钢、人造石、原子灰等行业的产品填充剂和减轻剂。油气田开采行业利用其抗高压、低密度的性能,可生产高强度、低密度水泥浆和低密度钻井液。

3. 改性空心球形玻璃质材料的应用

空心玻璃微珠可应用于电磁波雷达和声波探测系统屏蔽的吸波以及近红外反射材料领域。微珠密度较小,对其表面进行金属化处理后,可用于电磁波吸收(RAM)或电磁屏蔽(EMI)材料的制备。在空心玻璃微珠表面镀银,可以获得性能优异的PIV(partical image velocimetry)实验用示踪粒子。在空心玻璃微珠表面化学镀金属钴层可获得低密度、具有优异的软磁和硬磁性能的磁粉。空心玻璃微珠进行偶联预处理后,表面进行化学镀镍,可用于医学免疫检测技术领域。

1.4.3 多孔球形玻璃质材料的应用

多孔球形玻璃质材料的应用主要是做催化剂载体。由于这些特性,多孔玻璃微珠对气体分子、溶液离子都具有良好的吸附性能,可用于海水淡化、病毒过滤、色谱分析、贵重工业溶剂或稀有金属的分离和回收,以及制作催化剂载体和光学仪器干燥器等,也可用作生物工程用的生物玻璃和固液分离膜等。

主要参考文献

- 曹志峰,张希艳,王伟忠,等. 2002. 多孔玻璃微珠的研制及其吸附性能研究[J]. 硅酸盐学报, 30(3): 402-404.
- 曹志峰,张希艳,赵志强,等. 1997. 作为吸附载体用微孔玻璃珠的研制[J]. 离子交换与吸附, (6): 579.
- 高家诚,张延楷. 1990. 发展中的空心微珠材料[J]. 材料导报, (8): 26-30.
- 蒋学鑫,周建民,周峰. 2005. 球形石英粉及其应用[J]. 中国玻璃, (5): 3-5.
- 凌岩,李志铭. 1994. 玻璃微珠的生产与应用(三)[J]. 中国玻璃, (4): 31-35.
- 凌岩. 1994. 玻璃微珠的生产与应用(一)[J]. 中国玻璃, (2): 41.
- 刘登平,陈文定,等. 1990. 特殊玻璃微珠的研制与应用[J]. 广西建材, (2): 33-38.