

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2018.05.003

彩色氧化锆陶瓷的制备工艺进展

程磊

(景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333403)

摘要: 彩色氧化锆陶瓷的制备方法主要有: 固相混合法、化学共沉淀法、液相浸渗法、高温渗碳法等。本文详细介绍了固相混合法, 化学共沉淀法和液相浸渗法的工艺原理, 分析比较了各种制备工艺的优缺点, 并且对这几种制备工艺的研究进展进行了综述。

关键词: 彩色氧化锆陶瓷; 固相混合法; 化学共沉淀法; 液相浸渗法

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-2278(2018)05-0539-06

Progress in Preparation Technology of Colored Zirconia Ceramics

CHENG Lei

(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: The preparation methods of colored zirconia ceramics include solid phase mixing, chemical co-precipitation, liquid phase infiltration, high temperature carbonization and so on. This paper introduced in detail the principles of these methods, compared their advantages and disadvantages, and reviewed their research progress.

Key words: color zirconia ceramics; solid phase mixing method; chemical co-precipitation method; liquid infiltration method

0 引言

氧化钇稳定的四方多晶氧化锆陶瓷(Y-TZP)具有高强度、高韧性以及耐磨损耐腐蚀等优良性能, 广泛应用于模具、刀具、陶瓷轴承、电子元器件、生物医学材料等领域^[1, 2]。近年来, 随着大量的结构陶瓷在外表面的使用, 单一的颜色已经制约了氧化锆陶瓷的应用, 不能满足大多数人们对于结构器件外观上的要求, 所以开拓丰富多彩的颜色能极大地拓宽氧化锆陶瓷材料的应用领域, 具有广阔的发展前景。

要使陶瓷显示出彩色, 往往需要往里面加入含过渡金属或者稀土金属的氧化物或其他化合物, 如 CoO、Cr₂O₃、Fe₂O₃ 等。研究合成的彩色氧化锆陶瓷必须达到晶体结构稳定, 色彩艳丽均匀, 高温及化学稳定性好, 且不破坏其固有的性能。

随着科学的不断进步, 彩色氧化锆陶瓷的合成方法越来越多元化。其制备技术的关键在于着色相能够均匀分布在陶瓷基体中。对于复相陶瓷特别是

纳米复相陶瓷来说, 由于构成基体与着色相的颗粒粒径小、表面积大、表面能高, 颗粒间的毛细作用力、静电引力、范德华力突出, 在此环境下, 纳米粉颗粒极易团聚成一个尺寸较大的颗粒体, 从而导致纳米复相陶瓷其相对较好的物理化学性能大幅降低。因此, 要想制备出性能良好, 颜色多样的氧化锆陶瓷, 必须克服团聚现象, 使着色相在陶瓷基体材料中均匀分散。

1 固相混合法

1.1 原理

该方法采用混合球磨技术制备彩色氧化锆粉末。它将着色剂、矿化剂等氧化物颗粒按照一定化学配比, 与稳定氧化锆纳米粉体进行混合、球磨, 固体颗粒晶粒在此过程中被细化, 发生了利于实现低温化学反应的微裂纹、晶格扭曲、表面能升高等现象。其工艺流程如图1所示。

固相混合法制备彩色氧化锆陶瓷具有工艺简

收稿日期: 2017-11-15。

修订日期: 2018-03-12。

通信联系人: 程磊(1984-), 女, 硕士, 工程师。

Received date: 2017-11-15.

Revised date: 2018-03-12.

Correspondent author: CHENG Lei(1984-), female, Master, Engineer.

E-mail: chenglei69@163.com

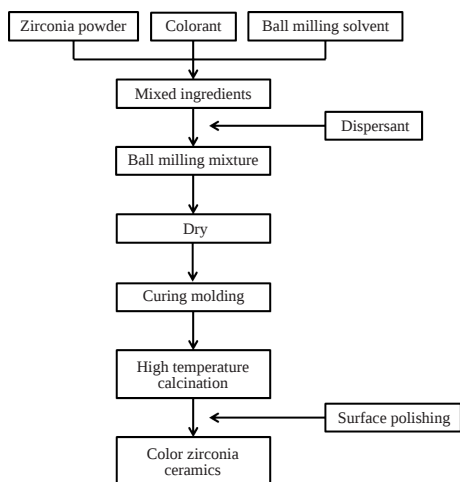


图1 固相混合法的工艺流程图

Fig.1 Flow chart of solid state mixing

单、成本低廉、操作方便、易工业化等优点。目前,彩色氧化锆的合成基本上采用此法。但同时,固相混合法的最大缺点是无法克服纳米颗粒团聚,着色相和基体纳米颗粒混合不均匀,且球磨时间长,球磨介质或大气对粉体有可能造成严重的污染。比如使用钢制容器易出现铁离子污染;若直接在空气中进行球磨,易出现氧污染,某些时候也会出现氮污染。另外,固相反应速度受粒子扩散的影响,由于呈色反应物之间的传质距离较大,所以很难使着色剂在氧化锆基体中的呈色反应充分进行。从而导致着色的稳定性难以控制,造成同一批次之间颜色不均匀,不同批次之间色调不完全一致,存在色差的现象。该法的最大不足是高温保温时间长,能耗高,昂贵的着色剂挥发浪费严重。而且球磨之后的干燥过程中,分散颗粒产生的团聚、沉降现象,将引起更多的不均匀性。所以在固相混合法基础上,通常采用电解质分散剂或超声波分散技术预制粉体颗粒的团聚、沉降,改善粉体颗粒的分散性。

固相反应制备复相陶瓷性能主要受三个方面的影响:

(1)反应活性。固体晶体颗粒在整个球磨过程中随着颗粒细化,颗粒产生微裂纹,比表面能增加,活性增强;

(2)温度。提高温度能够增加固相的反应速度,促进反应正向进行;

(3)反应物的粒度分布。通常来讲,反应颗粒越细,着色相合成速度常数越大,在相同时间着色相合成越多,反应进行得越完全。

1.2 固相混合法的应用

Sumitomo Electric公司^[3]已成功利用此方法制备出黑色氧化锆陶瓷,它是利用钇稳定氧化锆粉末和黑色着色相粉末一起球磨得到的粉末,经成型烧结后制得。但仍然存在烧结温度不能过高、着色剂挥发严重、颜色稳定性差等问题。另外,由于Cr容易造成严重的环境污染问题,所以虽然Cr作为一种重要的着色离子有着广泛的应用,但从环境友好的角度考虑应尽可能少使用Cr离子。Rnaud^[4]等直接添加 CoFe_2O_4 得到了黑色,这样就避免了重金属Cr的使用。但是在该配方中着色离子在高温阶段容易挥发,从而对烧结设备内部造成污染,而且由于制品表面着色离子的挥发,使得表面色调变差、产生大量空穴影响制品性能,只有通过深度打磨才能得到理想的颜色。

刘丽菲^[5]用ATZ粉末(其中氧化铝含量25%)与不同颜色的着色剂固相混合成不同颜色的复合陶瓷粉末,从而制得颜色多样的氧化锆陶瓷。其研究结果表明,所有制备出的彩色氧化锆陶瓷颜色亮丽,显色均匀,其颜色的深浅可以根据着色剂的添加量来决定,同时加入一定量的 SiO_2 能提高Co和Cr这两种着色相离子所制备出的彩色氧化锆陶瓷光泽度。

张灿英等^[6]用氧化锆粉末,镨钕黄色料和少许燃烧助剂混合球磨制得复合粉末,再经成型烧结得到淡黄色氧化锆陶瓷。实验结果表明,该彩色陶瓷颜色亮丽、结构致密、具有较高的抗弯强度和硬度。

2 化学共沉淀法

2.1 原理

化学共沉淀法是利用锆盐、稳定剂盐和着色离子盐溶液混合后,通过与碱或者碳酸盐等的反应,共同生成氢氧化物或者碳酸盐沉淀,然后加热分解而获得氧化锆复合粉体。化学共沉淀法制备彩色氧化锆粉体的工艺流程如图2所示。

一般的共沉淀法中,溶液中的金属阳离子由于过剩的沉淀剂使之同时沉淀下来成为混合物,而在特殊的情况下,要求沉淀下来的复合氧化物或其先驱体必须符合一定的化学计量比,阳离子以一定的比例生成沉淀。化学共沉淀法工艺比较复杂,但获得的粉末纯度高、性能优良。但该法的缺点是由于彩色氧化锆共沉淀离子复杂,导致后期烧结过程中反应复杂,氧化锆稳定剂有可能与着色离子发生不可预期的反应,从而大量消耗。这一方面影响最终彩色氧化锆制品的性能,另一方面也影响着色离子的显色光学性能。

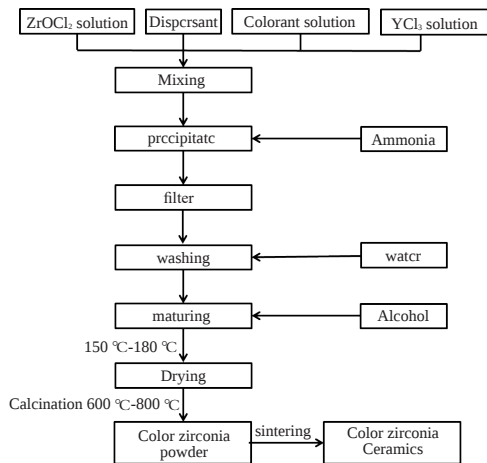


图2 化学共沉淀法的工艺流程图

Fig.2 Flow chart of chemical co-precipitation method

2.2 化学沉淀法的粉体制备

用化学沉淀法制备陶瓷粉料必须注意避免硬团聚的形成, 主要须注意以下几方面:

(1) 减少杂质离子的引入, 尽可能在固液混合状态下去除残留在液相中的诸如 NH_4^+ 、 OH^- 、 Cl^- 等的各种盐类杂质离子。因为随着粉末里液相的逐渐减少, 直至消失, 由液相生长成的固相微粒会相互靠近, 到最后紧密地团聚在一起。若液相为水且里面含有微量氯化物、氢氧化物等杂质, 颗粒之间不仅会被残留在其间的微量水通过氢键紧密粘连在一起, 而且颗粒之间会形成“盐桥”, 更能将其紧紧的连在一起。且此过程中生成的团聚体是很难彻底分开的, 因为该过程是不可逆的。“盐桥”及形成的硬团聚如图3所示^[8-9]。

(2) 采用醇、丙酮等这些有机溶剂洗涤沉淀产物, 抑制粉料的团聚。这是由于这些有机溶剂的表面张力比水要低的多。所以颗粒之间的相互吸引力要小得多。此外, 利用有机大分子的位阻效应, 在沉淀及沉淀物洗净脱水过程中, 加入诸如聚乙二醇等表面活性剂, 亦可消除“液桥”作用带来的影响, 减少团聚程度。如图3所示。

(3) 在粉料的干燥阶段一般采用超零界干燥和冷冻干燥的方法, 此两种方法能够很大程度上消除颗粒的表面张力, 使得颗粒之间不能相互吸引、靠近。最终避免造成颗粒之间的团聚现象。

2.3 化学沉淀法的发展

Tosoh公司^[10]在2006年研制成功含有2wt.%~6wt.%着色剂的黑色氧化锆陶瓷, 着色剂为尖晶石结构的 $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Al}_y)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), Co、Zn、Fe、Al着色氧化锆采用共沉淀

的方法获得。这种黑色氧化锆具有呈珠宝光泽的深黑颜色, 而且颜色对烧结温度的变化不敏感, 可以在1300 °C~1500 °C烧结制品, 颜色不变化。另外力学性能也达到了实用化要求, 它与其他黑色氧化锆制品的弯曲强度的比较见图4。千粉玲^[11]以Y-TZP为原料、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为着色剂, 采用化学沉淀法制备黑色氧化锆复合粉体, 经成型、烧结后得到黑色氧化锆陶瓷。实验结果表明: 制备出的黑色氧化锆陶瓷颜色纯正且亮丽带有光泽, 在显微镜下观察发现晶粒细小、均匀致密, 而且可以明显的看到在氧化锆基体中均匀分布棱角分明的 MnAl_2O_4 相。但是同时, 我们也必须看到, 该工艺过程复杂, 影响因素多, 很难重复制备。所以共沉淀法制备彩色氧化锆粉体复杂的工艺参数是制约其发展的主要因素。

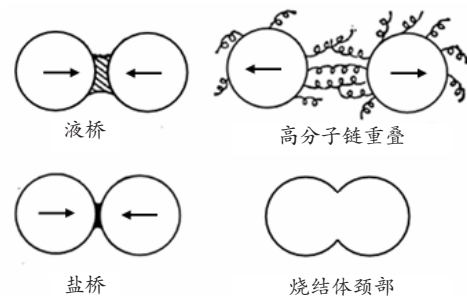
图3 “液桥” “盐桥” 及颗粒相互作用示意图^[8-9]

Fig.3 "Liquid bridge" and "salt bridge" particle interaction diagram

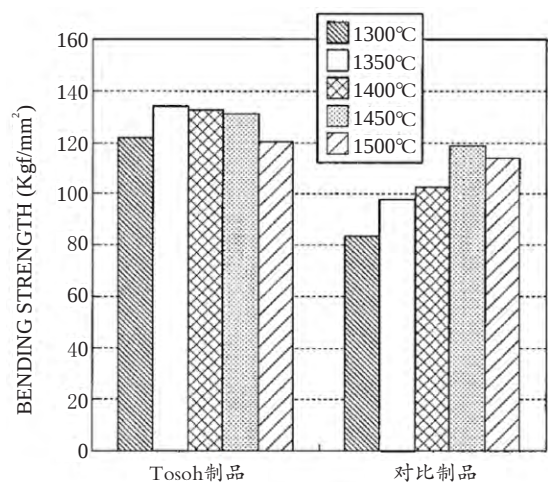
图4 Tosoh制品与固混法制品的力学性能比较^[10]

Fig.4 Comparison of mechanical properties of Tosoh products and solid concrete products

3 液相浸渗法

3.1 原理

液相浸渗法是制备复合材料、梯度材料的先进

工艺,可以很好的实现高均匀度掺杂、在保持材料原性能的前提下,赋予其表面新的性能。该工艺流程如图5所示,首先把注射成型后的坯体经过水萃取脱脂得到具有连通孔隙结构的坯体^[15],然后将其置于含有着色相离子的溶液中进行浸渗。着色相离子随着溶液经由孔隙从坯体的表面渗入其内部;浸渗的深度由浸渗时间的长短来控制,最后制得各种性能优异的彩色氧化锆陶瓷。此外,直接使用经过水萃取脱脂得到的坯体来进行浸渗,是因为此坯体经过水萃取脱脂后内部会形成均匀连通的空隙结构,方便着色相离子均匀分布在坯体中。只要能够浸渗完全(保证足够的浸渗时间)就能制备出颜色均匀的彩色氧化锆陶瓷。与传统制备工艺相比,液相浸渗法在工艺上更加简便,且制备出的彩色氧化锆陶瓷在颜色均一性和物理性能上都具有明显的优势。此外,液相浸渗法能充分利用注射成型能制得各种形状复杂的氧化锆坯体,从而制得各种复杂形状的彩色氧化锆陶瓷。

3.2 浸渗基体的选择

液相浸渗法所需要的浸渗基体必须含有内部连通表面开口的孔隙结构,这样才能保证溶液中的着色相离子可以从表面慢慢的渗入到里面,进而均匀分布在基体内部。也有研究表明:随着浸渗次数的

增加,许多的开口孔隙会慢慢缩小,直至最后变为闭口孔隙使得溶液无法再次渗入基体内部(如图6所示),降低可利用的孔隙体积。

目前发现了许多基体都能满足浸渗工艺的要求。注射脱脂后的坯体、多孔陶瓷坯体、经过预烧处理后的坯体或通过各种成型工艺制备出的坯体都具有一定数量的开口孔隙,且内部有连通孔隙。通常,一般陶瓷成型工艺制备出的坯体基本都具有合适的孔隙率,都可以用来浸渗。由于液相进入坯体时会产生毛细作用力,坯体内部颗粒间的结合力应大于此作用力,否则坯体会因为受到的力过大而导致颗粒堆砌情况发生变化,甚至会导致出现坯体开裂现象。除了干压成型坯体相对强度较低,其它成型工艺制备出来的坯体都具备较好的强度,这些坯体都能够满足液相浸渗法的要求。而且在之前的浸渗工艺研究中,常常会使用预烧坯体。

3.3 液相浸渗法的应用

液相浸渗法最早还能通过其填充作用实现促进致密化,以及对有缺陷的坯体进行修复的作用。Fischer等人^[16]把打过维氏硬度的样品放入熔融玻璃中,熔融玻璃通过浸渗会慢慢修复样品表面的缺陷,最后发现经浸渗修复后的样品其强度甚至能略高于未经处理的样品(如图7所示),证明了液相浸

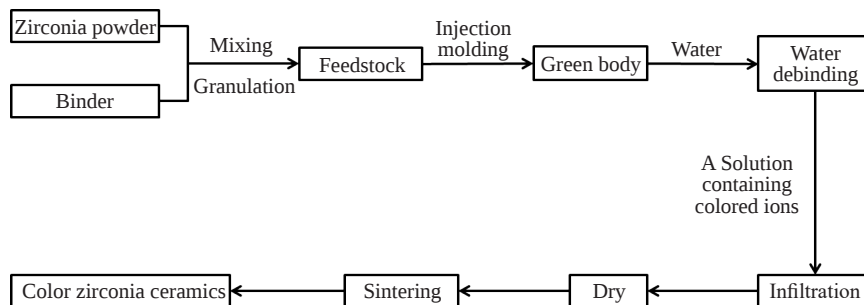


图5 液相浸渗法的工艺流程图

Fig.5 Flow chart of liquid infiltration method

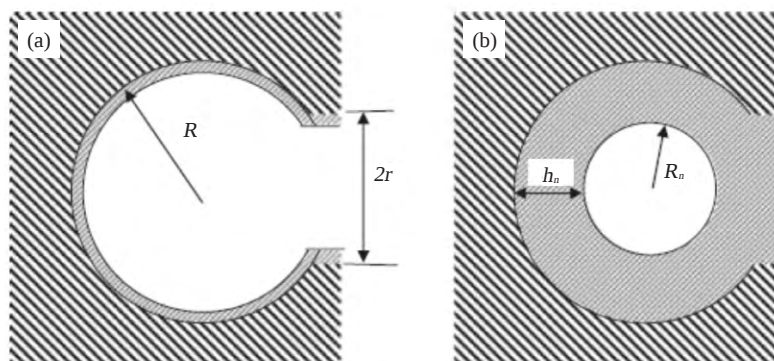


图6 (a)在浸渗初期的气孔 (b)随着浸渗填充过程的进行被封死成为闭口气孔

Fig.6 (a) Stomatal infiltration (b) Pore closure with early infiltration

渗法确有修复缺陷的作用。该工艺还能够通过调控溶液中掺杂离子的种类与含量,来控制浸渗后样品中添加剂的种类与含量,再经过烧结得到各种性能优异的氧化锆陶瓷。Darby 等人^[17]把氧化锆坯体放入含有氧化钙的溶液中,经浸渗后发现当氧化钙的引入量超过3mol%后,其在氧化锆坯体中的均匀度

能达到会有所降低(如图8所示)。并且经过液相浸渗后的材料其密度比不作处理的材料更高。另外清华大学的刘冠伟等^[18]通过液相浸渗法向氧化锆块体材料中引入了不同颜色的着色离子,烧结后制备了不同颜色的氧化锆陶瓷(如图9所示),从而提供了一种制备彩色氧化锆陶瓷部件的有效途径。

4 其他方法

现在的黑色氧化锆陶瓷一般是采用在氧化锆陶瓷粉体中添加金属氧化物着色剂制成坯体烧结而成,其缺点主要有:工序较长,需要一道添加着色剂的工序;品质控制比较复杂,着色剂的添加和烧结温度的波动对烧结后制品的颜色反应灵敏,且颜色不均匀。钟伟等^[19]开发了一种新工艺,将氧化锆陶瓷加工成坯后,进行正常的脱脂、脱蜡,在低温不保护气氛素烧处理,然后再将处理后的氧化锆生坯在真空保护条件下进行高温烧结。在烧结时摆放工件采用石墨坩埚,并且在工件表面放置石墨纸。利用石墨在高温下对氧化锆表面的渗入来实现对氧化锆陶瓷的黑色着色。这种方法的缺点是:对设备要求高,需要真空环境;着色只是停留在氧化锆制品的表面,不利于后期的深加工;黑色不够亮丽,在使用的过程中有渐渐淡化的可能。阿苏拉布公司^[20]采用高温等离子体渗氮的方法制备出金色氧化锆陶瓷材料。B·米歇尔等^[21]采用含有稳定剂的氧化锆+0.1wt.%~5wt.%玻璃相($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$)+0.01wt.%~10wt.%CuO的配方,在1350℃~1550℃烧结,再在1000℃惰性或氧分压 10^{-6} ~ 10^{-10} 大气压的气氛中退火,使得CuO还原为 Cu_2O 或单质Cu,从而呈现具有金属光泽的由桔红到红或枣红的色调。该制品不仅力学性能令人满

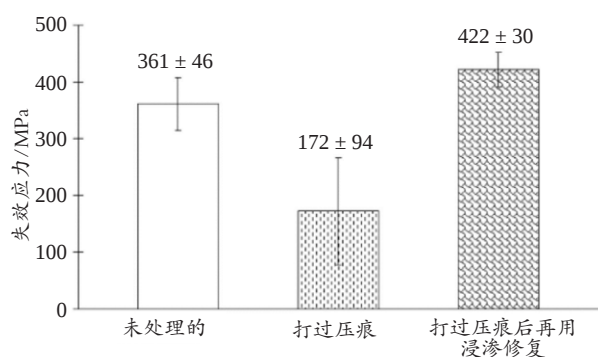


图7 经过不同处理得到样品的强度情况^[16]

Fig.7 The strength of the samples treated in different ways

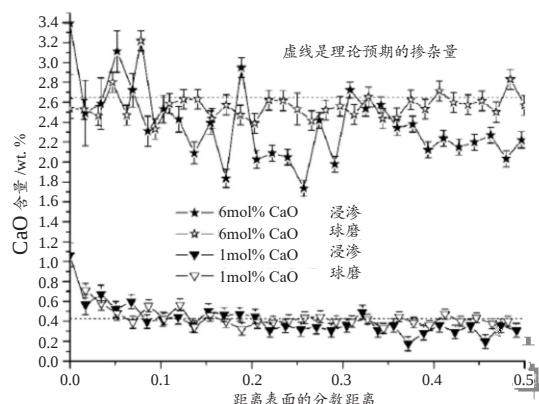


图8 使用浸渗/球磨制备的掺Ca的钇稳定氧化锆中Ca的分布情况^[17]

Fig.8 The distribution of Ca in Ca-doped yttrium-stabilized zirconia prepared by infiltration and ball milling

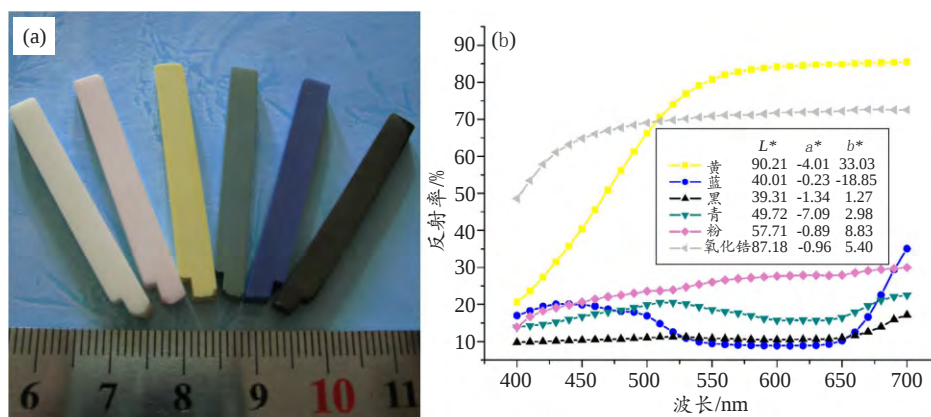


图9 (a) 浸渗法制备的彩色氧化锆陶瓷样品以及(b)相关色度特性^[18]

Fig.9 (a) Colored zirconia ceramic samples prepared by infiltration method and (b) their chromatic characteristics

意,还具有深度至少为5 mm的桔/红色着色层。

5 结束语

本文对彩色氧化锆陶瓷的制备工艺进行了全面介绍。包括固相混合法、化学共沉淀法、液相浸渗法以及高温渗氮等方法。固相混合法是目前制备彩色氧化锆陶瓷使用最广泛的方法但是其缺点使其在应用上有很大的局限性。所以不断寻找研究,陆续发现了化学共沉淀法以及液相浸渗法等制备彩色氧化锆陶瓷的新方法。随着彩色氧化锆的制备技术的发展,从而使彩色氧化锆陶瓷在日常生活中能得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1]谢志鹏. 结构陶瓷[M]. 北京: 清华大学出版社, 2010.
- [2]张永胜, 胡丽天, 陈建敏. 氧化锆纳米陶瓷素坯成型研究[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(6): 5-8.
ZHANG Y S, HU L T, CHEN J M. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2005, 26(6): 5-8.
- [3]JETO H, ARAHORI T, MORI K, et al. Machinable ceramic of blackish color used in probe guides comprises solid particles of boron nitride, zirconia and silicon nitride, sintering aid and coloring additive: US, 2005130829-A1[P]. 2004-09-17.
- [4]BRIOD R. Method of manufacturing a black zirconia-based article and black zirconia-based decorative article notably obtained by this method: US, 5711906-A[P]. 1995-04-17.
- [5]刘丽菲. 高韧性彩色氧化锆陶瓷的制备及性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2009: 29-60.
- [6]张灿英, 朱海涛, 李长江. 彩色氧化锆陶瓷的制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 266-268.
ZHANG C Y, ZHU H T, LI C J. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36: 266-268.
- [7]FENG R, NOBUYUKI T. Color and vanadium valency in V-doped zirconia[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76: 1825-1832.
- [8]李懋强. 湿化学法合成陶瓷粉料的原理和方法[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(1): 85-91.
LI M Q. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1994, 22(1): 85-91.
- [9]徐跃萍, 郭景坤, 黄校先, 等. 无团聚氧化锆-Y₂O₃陶瓷超细粉的制备及微观结构表征[J]. 硅酸盐学报, 1991, 19(6): 269-273.
XU Y P, GUO J K, HUANG X X, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1991, 19(6): 269-273.
- [10]FUJISAKI H, HIROYUKI F. Zirconia-containing powder for black zirconia sintered body, e.g. for ornamental articles such as watch bands, contains specified amount of cobalt-zinc-iron-aluminum or aluminum oxide containing pigment, aluminum oxide, and yttrium oxide: JP, 2007308338-A[P]. 2006-05-18.
- [11]千粉玲, 谢志鹏, 孙家林, 等. 非均匀沉淀法制备黑色氧化锆陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(9): 1290-1294.
QIAN F L, XIE Z P, SUN J L, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(9): 1290-1294.
- [12]TU W C, LANGE F F. Liquid precursor infiltration processing of powder compacts. 1. Kinetic studies and microstructure development[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78: 3277-3282.
- [13]MARPLE B R, GREEN D J. Mullite alumina particulate composites by infiltration processing[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 2043-2048.
- [14]MARPLE B R, GREEN D J. Graded compositions and microstructures by infiltration processing[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 4637-4643.
- [15]张丽莉, 谢志鹏, 刘伟, 等. 氧化锆陶瓷注射成型溶剂脱脂行为的研究[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(04): 501-505.
ZHANG L L, XIE Z P, LIU W, et al. Solvent debinding behavior of zirconia powder injection molding[J]. Journal of Ceramics, 2011, 32(04): 501-505.
- [16]FISCHER H, WEISS R, TELLE R. Crack healing in alumina bioceramics[J]. Dental Materials, 2008, 24: 328-332.
- [17]DARBY R J, FARNAN I, KUMAR R V. Method for making minor dopant additions to porous ceramics[J]. Advances in Applied Ceramics, 2009, 108: 506-508.
- [18]LIU G W, XIE Z P, WANG W, et al. Fabrication of coloured zirconia ceramics by infiltrating water debound injection moulded green body[J]. Advances in Applied Ceramics, 2011, 110: 58-62.
- [19]ZHONG W, YU L, LI H. A synthesis method of black zirconia: CN, 1566021A[P]. 2005-04-13.
- [20]B·米歇尔. 获得有金色金属外观的氧化锆基制品的方法. 中国. 1179921C[P]. 2004-12-15.
- [21]B·米歇尔. 着色氧化锆制品的生产方法和获得的着色氧化锆装饰制品. 中国. 1241551A[P]. 2000-01-19.