

# 浸渗掺杂技术制备彩色氧化锆陶瓷

赵 露, 吴 音, 郭兴国, 高海宁, 卢逸雪, 刘若冲

(清华大学, 北京 100084)

**摘 要:** 采用液相前驱体浸渗法掺杂技术, 在  $ZrO_2$  坯体引入有色离子, 通过扩散溶入基体, 制备了颜色纯正、掺杂均匀的黑、蓝、粉、绿色氧化锆陶瓷。XRD 分析表明, 样品的主晶相为氧化锆四方相。采用 CIE  $L^*a^*b^*$  系统研究了样品的色度, 确定 4 种颜色样品具有相应的色度。SEM 分析表明晶粒粒度均匀, 无明显缺陷。力学性能表明几种彩色陶瓷具有较高的强度和韧性。

**关键词:** 液相前驱体; 浸渗; 彩色氧化锆陶瓷; 结构; 性能

中图分类号: TQ174.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-375-04

氧化锆陶瓷具有硬度高、强度高、韧性好、耐化学腐蚀性等优良性能, 被广泛应用于各个领域, 如刀具、模具、阀门、耐火材料、氧传感器、固体燃料电池等<sup>[1]</sup>。近年来, 随着市场上高档装饰品的飞速发展, 人们对高档装饰品材料如表壳、表链、手链、宝石等的需求日益增加, 氧化锆陶瓷因其高强度、高硬度、高韧性、高折射率等优良性能, 以及美丽的宝石光泽和安全环保性, 受到广泛关注<sup>[2]</sup>。但目前市场上批量生产的彩色氧化锆陶瓷只有黑色和白色 2 种, 其它颜色的氧化锆陶瓷尚未研究成熟。因此, 彩色氧化锆陶瓷的研究开发具有广阔的研究意义和市场前景。

一般的氧化锆掺杂有机械混合、溶胶-凝胶、化学共沉淀、水解、水热分解等方法<sup>[3]</sup>。众所周知, 普通彩色陶瓷的制备方法一般是将色料或者着色剂掺杂到陶瓷坯体或者釉料中, 通过高温烧结(一般在 1300 °C 以下)获得。但氧化锆陶瓷的烧结温度一般在 1450~1550 °C, 高于大多数色料或者着色剂的分解温度, 因此不适宜用这种方法进行氧化锆陶瓷的着色。

液相前驱体浸渗(liquid precursor infiltration)是一种较为新型的掺杂技术, 可实现高均匀度掺杂、表面改性、复合材料及梯度材料制备<sup>[4-6]</sup>, 浸渗掺杂原理为: 先制备含有连通孔隙结构的坯体, 再将坯体置入含有掺杂组元的液相中, 液相将在毛细作用下渗入坯体中。相较于传统的机械混合或者化学掺杂, 浸渗掺杂技术有以下优点: (1) 既可实现均匀掺杂制备梯度材料, 又可相对简便地制备出梯度材料; (2) 在坯体阶段实现掺杂, 而传统方法只能在粉体或之前阶段引入掺杂组元<sup>[6]</sup>。

本研究将采用浸渗掺杂技术制备彩色氧化锆陶瓷, 选用  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  等带颜色的离子化合物进行掺杂, 采用固定浓度的不同溶液浸泡, 用自然干燥的干燥方法处理浸渗后的坯体, 处理之后制得一系列不同颜色的坯体, 分析烧结成后材料的相组成和掺杂量。并进行物相分析与形貌分析, 并表征其力学性能、光学性能等。

## 1 实 验

采用液相前驱体浸渍制备彩色氧化锆陶瓷, 采用的化学试剂均为分析纯、国药集团产。实验过程: 称量经处理后的 3Y- $ZrO_2$  粉末 1.5 g, 在压片机上用直径为 18 mm 的模具干压(100 MPa, 保压 10 s)。将坯体放入箱式炉中, 以 5 °C/min 的速率升温至 1100 °C 并保温 2 h 下烧结获得氧化锆素坯。按照表 1 中溶液种类和用量配制着色离子溶液, 将试样放入着色离子溶液中浸泡 24 h, 将浸泡着色溶液样品取出放入箱式炉中烧结, 以 5 °C/min 的速率升温至 1450 °C 并保温 2 h。

使用 XRD 分析蓝、粉、青、黑、白 5 种颜色氧化锆陶瓷的晶型以及物质种类。使用扫描电镜观察 5 种颜色氧化锆陶瓷的形貌。通过紫外分光光度计测试各颜色样品的吸光度, 进而表征陶瓷色度。采用 AG-IC 20kn 型万能材料试验机(岛津 SHIMADZU)分析样品的抗弯强度。实验采用双轴弯曲法, 加载速度为 0.5 mm/min。采用 Tukon 2500 型全自动维氏硬度计(威尔逊 Wilson)分析样品的硬度及断裂韧性。实验采用压痕法, 以 100 N 负载在抛光表面产生压痕, 时间为 15 s。

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 清华大学教改项目(ZY01\_02); 清华大学 SRT 项目(1612T0027)

作者简介: 赵 露, 女, 1995 年生, 本科, 清华大学材料学院, 北京 100084, E-mail: 15201311920@163.com

表 1 浸渍着色离子种类及配比

Table 1 Coloring ions species and ratio			
Color	Chemical	Concentration/mol L <sup>-1</sup>	Mass/g
Blue	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	29.105
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	2	75.026
Pink	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.3	13.299
Green	NiCl <sub>2</sub>	1	12.960
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	1.22	45.766
	FeCl <sub>3</sub>	0.4	6.488
Black	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.61	17.754
	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0.54	21.608
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0.15	5.627

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

各种颜色氧化锆陶瓷的 XRD 图谱如图 1 所示。通过对各种颜色 XRD 结果分析可知, 样品均为四方相的 ZrO<sub>2</sub>, 而有颜色的 4 种陶瓷峰位与白色一致, 没有明显的显色剂的峰位。

### 2.2 形貌分析

图 2 为彩色氧化锆陶瓷的实物照片。肉眼观察到, 陶瓷片颜色纯正, 表面光亮。为研究色料在陶瓷中的分布及样品的微观形貌, 对样品进行 SEM 观察, 结果如图 3 所示。氧化锆陶瓷呈现颗粒状, 在低倍下观察, 白色氧化锆陶瓷粒径最小, 为 0.2 μm, 且分布均匀, 无明显缺陷, 而带有颜色的几种陶瓷, 颗粒稍大, 且粒径分布均匀程度较低。

### 2.3 样品成色性分析

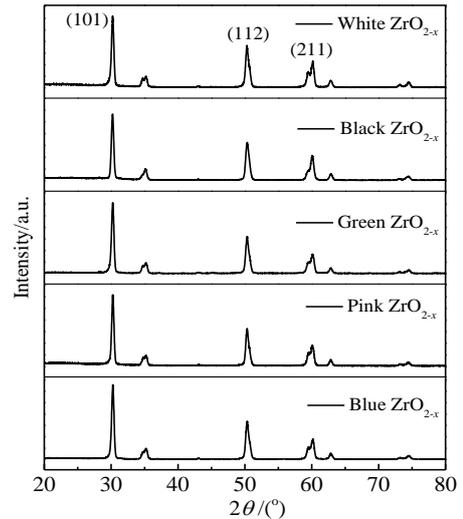


图 1 各种颜色氧化锆陶瓷 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of colored zirconia ceramics



图 2 陶瓷样品实物图

Fig.2 Physical photo of colored zirconia ceramics

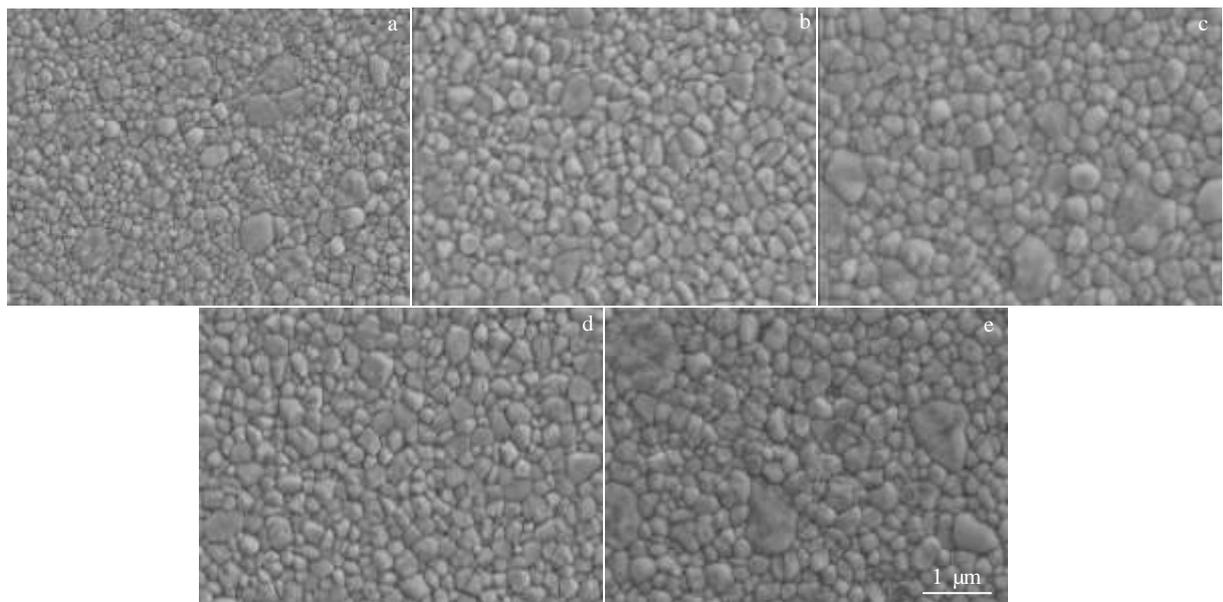


图 3 彩色氧化锆陶瓷 SEM 图片

Fig.3 SEM images of colored zirconia ceramics: (a) black, (b) white, (c) green, (d) pink, and (e) blue

各颜色样品的  $L^*a^*b^*$  值及与标准样的  $\Delta E$  值如表 2 所示。在  $L^*a^*b^*$  系统中,  $L^*$  表示明度, 明暗轴从全黑 (0) → 全白 (100);  $a^*$  表示红色 (+) → 绿色 (-), 红色量  $a^*$  从 0 到 +99.9 逐渐增大, 绿色量  $a^*$  从 0 到 -99.9 逐渐增大;  $b^*$  表示黄色 (+) → 蓝色 (-), 黄色量  $b^*$  从 0 到 99.9 逐渐增大, 蓝色量  $b^*$  从 0 到 -99.9 逐渐增大<sup>[7]</sup>。以白色为标准样, 计算色差综合评定指标  $\Delta E = (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2$ ,  $\Delta L$  为正, 说明样品偏白,  $\Delta L$  为负说明偏黑;  $\Delta a$  值为正, 说明偏红,  $\Delta a$  值为负值, 表示偏绿;  $\Delta b$  值为正值, 表示偏黄,  $\Delta b$  值为负值, 表示样品偏蓝。本研究产物为粉、黑、蓝、绿色氧化锆陶瓷, 4 种产物的亮度值 ( $L^*$ ) 都低于白色标准样, 其中粉色亮度值最高, 最接近白色, 黑色亮度值最低; 红绿值 ( $a^*$ ), 黑色、蓝色样品趋于零, 而粉色样品为正, 绿色样品为负; 黄蓝值 ( $b^*$ ), 所有样品均为负, 则样品偏蓝, 蓝色样品此值突出, 表明样品蓝度值高。通过综合色差评定指标的计算, 粉色与白色色差最小, 黑色色差最大, 各样品的  $L^*a^*b^*$  值符合其目标颜色。

#### 2.4 浸渗量测量

在样品预烧结之后取出, 用电子天平测量其质量, 浸渗着色离子溶液后, 晾干, 烧结后再次测量质量, 计算色料浸渗量, 如表 3 所示。从表中可以看出粉色和黑色浸渗量较大, 而青色和蓝色较小, 这与陶瓷坯体气孔率、溶液性质、离子迁移率、离子质量有关。

表 2 不同颜色氧化锆陶瓷样品的色度参数

Table 2 Chromaticity parameters of colored zirconia ceramics

Sample	$L$	$\Delta L$	$a^*$	$\Delta a$	$b^*$	$\Delta b$	$\Delta E$
White	81.65	-	-1.57	-	-1.91	-	-
Pink	78.11	-3.54	6.16	7.73	-5.52	-3.61	85.32
Black	42.01	-39.64	0.22	1.77	-0.73	1.18	1575.64
Blue	48.56	-33.09	1.22	2.79	-20.38	18.47	1443.87
Green	54.71	-29.94	-7.59	-6.02	-1.99	-0.08	877.25

表 3 不同颜色氧化锆陶瓷样品的色料浸渗量

Table 3 Pigment infiltration of colored zirconia ceramics

Sample	Mass before infiltration/g	Mass after infiltration/g	Infiltration amount/%
Pink	1.4577	1.4908	2.27
Black	1.4579	1.5123	3.73
Green	1.4612	1.4716	0.71
Blue	1.4451	1.4828	0.53

#### 2.5 力学性能测试

测量结果如表 4 所示。相较于未进行液相浸渗处理的氧化锆陶瓷 (白色), 浸渗处理后的陶瓷并没有明显的弯曲强度变化。其中, 蓝色、粉色氧化锆陶瓷强度略有降低, 绿色氧化锆陶瓷有一定提高。黑色氧化锆陶瓷由于烧结过程中产生较多裂纹, 故在强度、硬度测试中均低于其他颜色的氧化锆陶瓷。蓝色、粉色氧化锆陶瓷的硬度略有提高, 绿色氧化锆陶瓷的硬度略有降低, 黑色氧化锆陶瓷的硬度最低, 分析由于其裂纹较多, 对硬度测量有一定影响。蓝色、粉色氧化锆陶瓷的断裂韧性较低, 绿色氧化锆陶瓷的断裂韧性略高。黑色氧化锆陶瓷虽然断裂韧性的值略低, 但考虑到其表面裂纹较多, 在测量压痕裂纹长度时可能比实际值偏大, 造成断裂韧性计算值偏低。

表 4 不同颜色氧化锆陶瓷样品的力学性能

Table 4 Mechanical properties of colored zirconia ceramics

Sample	Average bending strength/MPa	Average hardness/GPa	Average fracture toughness/MPa m <sup>1/2</sup>
Blue	1185.42	13.08	13.32
Pink	1470.65	13.25	12.18
Green	2088.48	12.72	14.52
Black	1064.45	12.00	13.96
white	1513.83	13.04	14.29

### 3 结 论

- 1) 所有浸渗后的陶瓷都具有二氧化锆的四方型物相。
- 2) 加着色剂浸渍之后, 由于杂质降低了固相烧结合成核温度, 晶粒长大, 均匀度降低。
- 3) 各种彩色氧化锆陶瓷具有较高的强度和断裂韧性。调控各着色剂的浸渗量及降低浸渍着色离子对陶瓷性能的影响将是重要的工作。

#### 参考文献 References

- [1] Lin Yusheng(蔺玉胜), Zhang Canying(张灿英), Zhu Haitao(朱海涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(S1): 26
- [2] Zhang Peiping(张培萍), Wu Guoxue(吴国学), Chi Xiaoguo(迟效国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(S2): 650
- [3] Liu Guanwei(刘冠伟), Xie Zhipeng(谢志鹏), Wu Yin(吴音). *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 2013, 28(4): 375
- [4] Tu W C, Lange F F. *Journal of the American Ceramic*

- Society*[J], 1995, 78(12): 3277
- [5] Marple B R, Green D J. *Journal of Materials Science*[J], 1993, 28(17): 4637
- [6] Liu Guanwei(刘冠伟), Xie Zhipeng(谢志鹏), Wu Yin(吴音). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2011, 26(11): 1121
- [7] Liu Pan(刘攀). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012

## Preparation of Colorful Zirconia Ceramics by Liquid Precursor Infiltration

Zhao Lu, Wu Yin, Guo Xingguo, Gao Haining, Lu Yixue, Liu Ruochong  
(Tsinghua University, Beijing100084, China)

**Abstract:** A series of blue, pink, green and black zirconia ceramics with pure color and uniform doping were prepared by the method of liquid phase precursor impregnation. XRD analysis indicates that the main crystal phase of the sample is zirconia tetragonal phase. The CIE  $L^*a^*b^*$  system was used to study the chromaticity of the samples, and the four color samples were determined to have corresponding chromaticity. SEM analysis shows that the grain size is uniform and no obvious defects are observed. Mechanical properties analysis reveals that the colored ceramics have high strength and toughness.

**Key words:** liquid precursor; infiltration; colored zirconia ceramics; structure; performance

---

Corresponding author: Wu Yin, Senior Engineer, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62772413, E-mail: yinwu@tsinghua.edu.cn