

附件 5

湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划 项目 申 报 表

项目名称:		利用纳米铜显色制备高性能红色氧化锆陶瓷		
学校名称	长沙理工大学			
学生姓名	学 号	专 业	性 别	入 学 年 份
王哲	201439110307	无机非金属材料	女	2014 年
谢呵瀚	201439110220	无机非金属材料	男	2014 年
张冬花	201639160401	无机非金属材料	女	2016 年
欧阳九福	201539110130	无机非金属材料	男	2015 年
欧阳洁	201539110105	无机非金属材料	女	2015 年
指导教师	徐协文	职称	副教授	
项目所属一级学科	材料科学与工程	项目科类(理科/文科)	理科	
<p>学生曾经参与科研的情况</p> <p>(1) 参与了指导老师的国家基金项目“结构陶瓷注射成型的水萃取脱脂粘结剂体系设计及缺陷遗传变异规律研究”。</p> <p>(2) 参与了指导老师成果转化项目“氮化硅陶瓷先进成型技术”。</p> <p>(3) 小组成员在实验室做过关于蓝色氧化锆陶瓷的项目。</p> <p>(4) 小组成员能够熟练地使用压模机、球磨机、马弗炉等仪器，并且掌握了基本的陶瓷工艺的制备方法。</p>				

指导教师承担科研课题情况

[1]参与国家自然科学基金面上项目“结构陶瓷注射成型的水萃取脱脂粘结剂体系设计及缺陷遗传变异规律研究”；排名第二。

[2]参与完成国家自然科学基金青年项目“基于表面工程的防静电陶瓷材料结构设计及其静电耗散机理研究”；排名第二。

[3]在研“氮化硅陶瓷先进成型技术”、“氮化硅陶瓷精密制造技术”“高性能结构陶瓷精密制造技术”等成果转化和技术合作项目3项。

项目研究和实验的目的、内容和要解决的主要问题

1. 项目研究：

近年来，氧化锆陶瓷因为具有强度高、硬度高、韧性好、耐腐蚀等优良的性能，被广泛应用于各个领域。例如：小米5，OPPO,R9等手机，就应用了氧化锆陶瓷材料制作指纹识别盖板。据互联网消费调研中心调查结果显示全球智能手机市场销量已经在2014年接近13亿台。不仅如此，劳力士，雷达等名牌手表在制作表圈时也应用了氧化锆材料。这充分说明了氧化锆陶瓷已经引起了人们的广泛关注。。随着时代的发展，人们必然会对手机的个性化以及性能产生更大的要求，这就迫使生产商应用性能更为优越的材料来制作产品，而相比其他材料，氧化锆陶瓷虽然起步晚，但是发展快，更是具有良好的物理化学性质，所以在未来的研究中氧化锆陶瓷将会占主导地位，具有巨大的研究前景。

就目前而言，国际上制备蓝色，黄色等颜色的氧化锆陶瓷都有相对成熟的工艺，例如蓝色，我国是用氧化钴和氧化铝形成钴铝结晶石，而钴铝结晶石显蓝色的方法制备蓝色氧化锆陶瓷的。又如黄色，以锆锆黄色料为着色剂，添加少量烧结助剂，发色离子与烧结助剂形成固溶体，高温下烧结，制备出稳定的黄色氧化锆陶瓷。但能在高温下稳定存在的红色，特别是深红色的氧化锆陶瓷在国内外几乎空白。

众所周知，普通彩色陶瓷的制备一般是将色料或着色剂加入到陶瓷坯体或釉料中，通过高温烧成(一般低于1300℃)而获得。而氧化锆陶瓷的烧结温度较高，一般在1550~1650℃。在此温度下，大多数的色料或着色剂会分解、挥发。因此，采用简单添加色料或着色剂的方法，难以制得呈色鲜艳的彩色氧化锆陶瓷。所以采用一种新的技术制备出一种能在高温下稳定存在，且能调控色度的高性能氧化

钴陶瓷材料成为当前亟待解决的主要问题。

2. 研究目的

纳米铜是红色的，高温下烧结与氧化钴形成致密的结构，能稳定存在，利用这一原理，本项目旨在制造一种能在高温下稳定存在，能自由调控色度的且具有优越的物理化学性能红色氧化钴陶瓷。

3. 研究内容：

(1) 纳米铜的引入方式对显色和机械性能的影响：研究不同的含铜氧化物或铜盐对氧化钴陶瓷显微结构以及显色能力的影响。

(2) 烧结工艺对显色和机械性能的影响：研究烧结过程中氢气浓度，烧结温度及时间对陶瓷物理化学性能的影响。

(3) 色调与色度的控制：色调即颜色的明暗程度，色度即颜色的深浅程度。研究引入不同量的纳米铜时，色调与色度的变化情况。

4. 解决的主要问题

(1) 纳米氧化铜在高温下的还原与保存：难点在于在高温下铜氧化物或铜盐中的铜没有完全还原，可能以铜离子的形式进入氧化钴中，导致有杂色。

(2) 纳米铜的引入方式：引用不同形式的铜氧化物配方，可能导致烧成的结果不同

(3) 颜色与性能平衡问题：在制备陶瓷过程中既需要使其显色又需要保证其性能。

国内外研究现状和发展动态

早在 1789 年德国化学家克拉普罗特就从宝石中提炼出了氧化钴，但直到 20 世纪 20 年代才应用于耐火材料。此后相继在燃气材料，着色及磨料中得到应用。

20 世纪 70 年代中期以来，美国和日本等发达国家相继投入巨资研究氧化钴陶瓷的生产技术。在 1973 年美国 R. Zechall, G. Baumarm, H. Fisele 制得了氧化钴电解质传感器，1980 年氧化钴在美国广泛应用于钢铁。而日本绝缘子公司更是和美国一家发动机公司合作，研究和开发了氧化钴陶瓷。而且据调查。应用了氧化钴制作多孔氧传感器是日本汽车一举打入美国市场的重要原因。

1975 年，澳大利亚 RG. Garvie 以氧化钙为稳定剂制得部分稳定氧化钴陶瓷，并首次利用氧化钴马氏体相变增韧的效应，提高了氧化钴陶瓷的韧性和强度，极

大的拓展了氧化锆陶瓷在结构陶瓷中的应用。

氧化锆陶瓷由于其良好的绝热性是美国绝热发动机必不可少的一部分。除美国外，日本，德国等其他一些技术发达的国家用韧性的氧化锆陶瓷制作发动，航空发动机的散热叶片等。

彩色氧化锆陶瓷由于其强度大，颜色比较鲜艳，耐磨损，不易氧化等优点被用作餐刀，剪刀，手术刀等的主要原料，在欧美，韩国等深受欢迎。

除此之外，彩色氧化锆陶瓷在国外一个最重要的应用领域就是生物陶瓷材料——氧化锆烤瓷牙。氧化锆材质的烤瓷牙没有金属内冠层，牙齿透明度好，光泽度好，避免了牙齿过敏和牙龈黑线等问题，具有足够好的遮色能力，能够很好的满足患者的需求。

而我国是从90年代开始进行氧化锆陶瓷的开发、生产和研究工作，进入21世纪后，我国的氧化锆陶瓷研发取得世界瞩目的进展。

目前我国彩色氧化锆陶瓷的发展不平衡，像蓝色，黑色，白色等颜色的氧化锆陶瓷制备工艺比较成熟，例如蓝色，我国是用氧化钴和氧化铝形成钴铝结晶石，而钴铝结晶石显蓝色的方法制备蓝色氧化锆陶瓷的。又如黄色，以锆黄料为着色剂，添加少量烧结助剂，发色离子与烧结助剂形成固溶体，高温下烧结，制备出稳定的黄色氧化锆陶瓷，且已应用于实际生产。。小米公司在2016年2月推出的使用氧化锆陶瓷机身的小米五，其具有优良的耐磨性，耐腐蚀性以及优越的机身强度，在中国市场上持续火爆，而且目前蓝思科技也投入了大量的研究经费用于研制高性能彩色氧化锆作为其电子产品的机身。

但是红色特别是中国红氧化锆陶瓷的研究仍然留有很大的空白。目前国内都是在陶瓷材料中加入颜料或色料如硫化镉和硒化镉来制备红色氧化锆陶瓷，但是由这种方式形成的红色在高温下极其不稳定，且显色多为浅色。以目前的生产工艺不足以制造出更深一点的红色氧化锆陶瓷。

目前生产中应用最广泛的是氧化钇稳定的氧化锆陶瓷(3Y-ZrO₂)，其拥有高韧性，高抗弯强度和高耐磨性，优异的隔热性能，热膨胀系数接近于钢，因此被广泛应用于结构陶瓷领域。

以氧化钇稳定四方多晶氧化锆粉为原料，硝酸锰/硝酸铝为着色剂，聚乙二醇为分散剂，采用非均沉淀法通过调节氧化锆悬浮液的pH值使锰铝的氢氧化物沉淀

至氧化锆基体表面，形成具有核壳结构的复合粉体，经冷等静压成型后在 1450℃ 保温 2h 烧结得到结构致密，气孔较少，晶粒细小，尖晶石相均匀分散在氧化锆基体中的黑色氧化锆陶瓷。

以添加了 Y_2O_3 的稳定 ZrO_2 为主要原料，以 Al_2O_3 ， SiO_2 等为增韧剂。以 NH_4VO_3 ， V_2O_5 ， $CO(NO_3)_2$ ， CO_2O_3 等为着色剂，球磨混合后采用干压成型法成型，二次烧结法制成陶瓷。通过陶瓷的性能测试和结构分析，优选出黄、蓝色系纳米 Al_2O_3 增韧 ZrO_2 陶瓷机制的配方和工艺条件。

就目前而言，国内制备彩色氧化锆陶瓷的方法中比较先进的是非均匀沉淀法。非均匀沉淀法是在分散好的氧化锆基体悬浮液中，通过调节 pH 值使沉淀反应在基体表面进行，从而形成具有核壳结构的复合粉体，是制备包裹粉体的一种有效方法，这种方法可实现着色离子对氧化锆颗粒的均匀包覆和混合；与机械混合法相比，能有效克服颗粒间的团聚，缩短烧结过程中着色离子反应的传质距离并有效减少挥发，因而该法更易于制备出成色均匀稳定的彩色氧化锆陶瓷。但生产出来的粉末颗粒形状不规则，大小不均匀，杂质含量高。这是我国生产的氧化锆粉体不能广泛应用的障碍。

在技术含量较高的氧化锆结构陶瓷方面，我国历史发展较短，产品技术及质量整体水平较低，在国际市场竞争不强，就是因为粉料的性能不稳定，不能生产出性能优良的氧化锆陶瓷。比较我国氧化锆陶瓷与美国等发达国家氧化锆陶瓷的发展发现，我国的氧化锆陶瓷落后太多。而随着人们生活水平的提高和生活进程的加速，人们对锆制品的要求越来越高。并且随着现代科学技术和测试技术的发展，人类对于氧化锆的认识必将更进一步深入，氧化锆定会以新的面貌出现，性能越来越高端，颜色越来越鲜艳，越稳定必然是一种趋势。所以生产出一种性能优良，颜色稳定的红色氧化锆陶瓷对我国立足于国际陶瓷的市场显得尤为重要。

参考文献

[1] 王国营，熊炳昆，许小军，赖建辉，张世平. 氧化锆陶瓷的应用与发展前景. 2008 年锆行业大会论文集. 2008, 57-61.

[2] Rado Inc. 雷达 - 精密陶瓷产品手册[EB/OL].2003.<http://www.rado.com>.

[3] Ha L B, Kwang H L. Manufacture of black zirconia ceramics used for e.g. semiconductor chip, involves granulating and molding zirconia powder, placing

obtained molded product in graphite crucible filled with graphite and sintering molded product [P]. KR Patent, 2010137299. 2010-12-30.

[4]SI Wenjie, WU Yin. Manufacturing black zirconia ceramic at low temperature comprises synthesizing nanometer colorant, synthesizing nanometer zirconia powder with coprecipitation process, and applying iron-cobalt-nickel-manganese composite as the colorant [P]. CN Patent, 101704671. 2010-05-12.

[5]千粉玲, 谢志鹏, 孙加林, 王峰, 非均匀沉淀法制备黑色氧化锆陶瓷, 硅酸盐学报 2011-8-8.39 (第8期): 1290-1293.

[6]张培萍, 吴国学, 迟效国, 王玉洁, 刘淑凤, 安立楠高韧性彩色氧化锆陶瓷的制备与性能稀有金属材料与工程. 2005-6, 34 (增刊1), 650-653.

[7]Winkler, Steiner, Vrtala, et al. Heterogeneous nucleation experiments bridging the scale from molecular clusters to nanoparticles [J]. Science. 2008, 319: 1374-1377.

[8]Zhang Juxian, Gao Longqiao. Nanocomposite powders from coating with heterogeneous nucleation processing [J]. Ceram Int. 2001, 27: 143-147.

[9]Wang Wei, Xie Zhipeng, Liu Guanwei, et al. Fabrication of blue-colored zirconia ceramics via heterogeneous nucleation methods [J]. Cryst Growth Des. 2009, 9(10): 4373-4377.

[10]ETOH S, ARAHORI T, MORI K, et al. Machinable ceramic of black-ish color used in probe guides comprises solid particles of boron nitride, zirconia and silicon nitride, sintering aid coloring additive [P]. US Patent, 2005130829. 2004-09-17.

[11]张灿英, 朱海涛, 李长江, 等. 彩色氧化锆陶瓷的制备 [J]. 稀有金属材料与工程. 2007, 36 (增刊1): 266-268.

[12]刘丽菲. 高韧性彩色氧化锆陶瓷的制备与性能 [D]. 吉林: 吉林大学, 2009.

本项目学生有关的研究积累和已取得的成绩

参与了指导老师的国家基金项目“结构陶瓷注射成型的水萃取脱脂粘结剂体系设计及缺陷遗传变异规律研究”以及成果转化项目“氮化硅陶瓷先进成型技术”，掌握了氧化锆陶瓷制备中的粉体研磨，胚体成型，陶瓷烧结等工艺，成功制备了蓝色氧化锆陶瓷，密度达到 $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。如图 1 图二



图 1

图 2

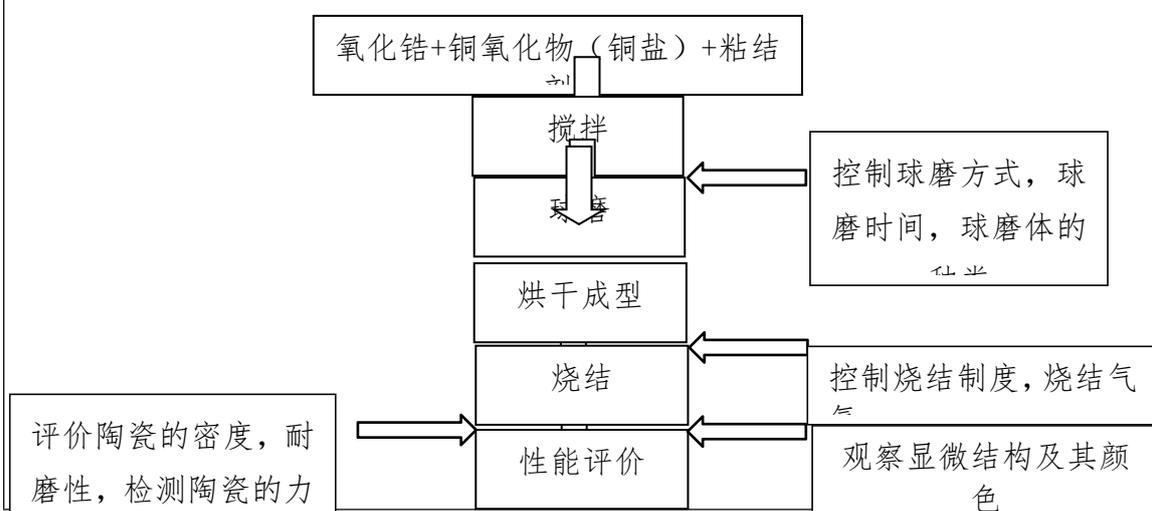
在做蓝色氧化锆陶瓷的试验中，对氧化锆陶瓷的制备工艺，颜色的表征方法，力学性能的测试以及配方的确定等都有了一定的程度的了解。

项目的创新点和特色

本实验采用纳米铜显色的原理将铜氧化物或者铜盐加入到氧化锆中，然后在还原气氛下共同烧结，铜氧化物或者铜盐被还原成纳米铜，显红色的纳米铜被致密的氧化锆包裹，制作出颜色存在稳定且色度可调的高性能红色氧化锆陶瓷。

项目的技术路线及预期成果

技术路线



(1) 得到红色氧化锆陶瓷的配方体系，色度可调且颜色稳定。密度达到 5.9g/cm^3 强度达到 950MPa

(2) 申请发明专利一项，发表学术论文 1 篇。

(3) 研究总结报告一份。

年度目标和工作内容（分年度写）

(1) 2016. 11-2017. 6: 对陶瓷配方进行设计，确定制备红色氧化锆陶瓷合理方式并制出色度可调的高性能氧化锆陶瓷。

(2) 2017. 7-2017. 10: 对陶瓷的力学性能进行分析评价。

(3) 2017. 11-2018. 1: 撰写论文并且申请专利。

(4) 2018. 2-2018. 5: 陶瓷制备工艺和条件的控制及优化，并提交项目总结。

指导教师意见

王哲，谢呵瀚等同学结合所学的新材料制备知识，根据本实验室在陶瓷新材料制备工艺方面的条件和特色，提出用纳米铜显色来制备高性能红色氧化锆陶瓷的实验方案。

在前期的实验工作中，课题小组同学体现出了扎实的专业知识基础、很强的动手能力和良好的团队作风。

先进陶瓷材料的精密制造工艺是本人的研究特色和优势，正在开展的成果转化项目也与氮化硅陶瓷相关，能够给本课题的实施和开展提供可靠及时的指导和支持。

签字:

日期:

注：本表栏空不够可另附纸