

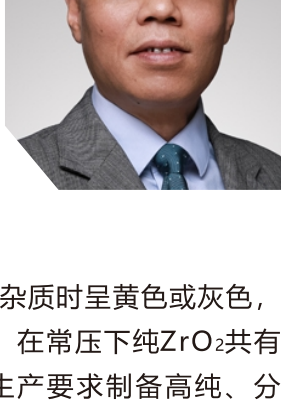
主办单位：深圳市陶瓷行业协会 技术支持：深圳市现代陶瓷研究院

本期主题：氧化锆陶瓷

本期推荐专家：

饶平根

华南理工大学
无机材料科学与工程系教授
博士生导师
研究方向为高性能陶瓷



导读：

氧化锆陶瓷呈白色，含杂质时呈黄色或灰色，一般含有 HfO_2 ，不易分离。在常压下纯 ZrO_2 共有三种晶态。氧化锆陶瓷的生产要求制备高纯、分散性能好、粒子超细、粒度分布窄的粉体，氧化锆超细粉末的制备方法很多，氧化锆的提纯主要有氯化法和热分解法、碱金属氧化分解法、石灰熔融法、等离子弧法、沉淀法、胶体法、水解法、喷雾热解法等。

氧化锆陶瓷制备工艺

成型工艺

氧化锆陶瓷的成型有干压成型、等静压成型、注浆成型、热压铸成型、流延成型、注射成型、塑性挤压成型、胶态凝固成型等。其中使用最广泛的是注塑与干压成型。



等静压设备

(1)注浆成型

注浆成型的成型过程包括物理脱水过程和化学凝聚过程，物理脱水通过多孔的石膏模的毛细作用排除浆料中的水分，化学凝聚过程是因为在石膏模表面 CaSO_4 的溶解生成的 Ca^{2+} 提高了浆料中的离子强度，造成浆料的絮凝。在物理脱水和化学凝聚的作用下，陶瓷粉体颗粒在石膏模壁上沉积成型。注浆成型适合制备形状复杂的大型陶瓷部件，但坯体质量，包括外形、密度、强度等都较差，工人劳动强度大且不适合自动化作业。

(2)热压注成型

热压注成型是在较高温度下($60\sim 100^\circ\text{C}$)使陶瓷粉体与粘结剂(石蜡)混合，获得热压铸用的料浆，浆料在压缩空气的作用下注入金属模具，保压冷却，脱模得到蜡坯，蜡坯在惰性粉料保护下脱蜡后得到素坯，素坯再经高温烧结成瓷。热压注成型的生坯尺寸精确，内部结构均匀，模具磨损较小，生产效率高，适合各种原料。蜡浆和模具的温度需严格控制，否则会引起欠注或变形，因此不适合用来制造大型部件，同时两步烧成工艺较为复杂，能耗较高。

(3)流延成型

流延成型是把陶瓷粉料与大量的有机粘结剂、增塑剂、分散剂等充分混合，得到可以流动的粘稠浆料，把浆料加入流延机的料斗，用刮刀控制厚度，经加料嘴向传送带流出，烘干后得到膜坯。此工艺适合制备薄膜材料，为了获得较好的柔韧性而加入大量的有机物，要求严格控制工艺参数，否则易造成起皮、条纹、薄膜强度低或不易剥离等缺陷。所用的有机物有毒性，会产生环境污染，应尽可能采用无毒或少毒体系，减少环境污染。



氧化锆陶瓷具有耐腐蚀、耐磨损、高韧性以及高强度等优良性能

脱脂排胶

除了以干压为基础的成型技术外，其它工艺成型的产品都要进行脱脂排胶处理后方可入炉烧结，因为除干压成型外的其它工艺会在成型时在锆粉里加入一定比例的塑化剂，这些塑化剂在产品成型后就必须去除，不然会对烧结出的产品造成严重的品质影响。塑化剂主要为石蜡及其它高分子材料所构成，要求这些材料在一定温度下表现出具有很好的塑性与流动性，常温下则要有一定的韧性及强度。



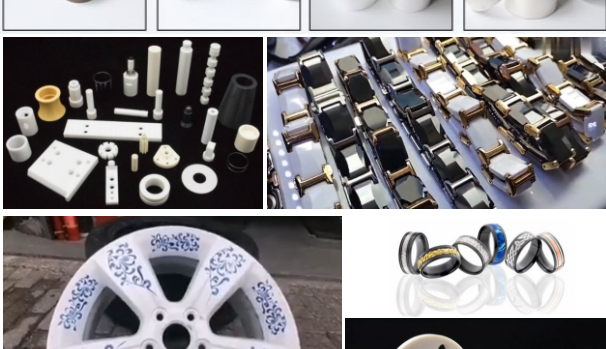
烧结

氧化锆陶瓷可采用的烧结方法通常有：(1)无压烧结，(2)热压烧结和反应热压烧结，(3)热等静压烧结(HIP)，(4)微波烧结，(5)超高压烧结，(6)放电等离子体烧结(SPS)，(7)原位加压成型烧结等。常以无压烧结为主。

应用领域

在结构陶瓷方面，由于氧化锆陶瓷具有高韧性、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等优点，因此被广泛应用于结构陶瓷领域。主要有：Y-TZP磨球、分散和研磨介质、喷嘴、球阀球座、氧化锆模具、微型风扇轴心、光纤插针、光纤套筒、拉丝模和切割工具、耐磨刀具、服装纽扣、表壳及表带、手链及吊坠、滚珠轴承、高尔夫球的轻型击球棒及其它室温耐磨零部件等。

在功能陶瓷方面，其优异的耐高温性能作为感应加热管、耐火材料、发热元件使用。氧化锆陶瓷具有敏感的电性能参数，主要应用于氧传感器、固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)和高温发热体等领域。 ZrO_2 具有较高的折射率($N=2.1\sim 2.2$)，在超细的氧化锆粉末中添加一定的着色元素(V_2O_5 , MoO_3 , Fe_2O_3 等)，可将它制成多彩的半透明多晶 ZrO_2 材料，像天然宝石一样闪烁着绚丽多彩的光芒，可制成各种装饰品。另外，氧化锆在热障涂层、催化剂载体、医疗、保健、耐火材料、纺织等领域正得到广泛应用。



氧化锆陶瓷应用

Zirconia ceramic applications



氧化锆耐火材料

氧化锆从20世纪20年代初就被应用于耐火材料领域，直至今天在耐火材料领域仍然占有一席之地。

氧化锆坩埚

如前所述氧化锆的熔点高达2700℃，即使加热到1900多摄氏度也不会与熔融的铝、铁、镍、铂等金属，硅酸盐和酸性炉渣等发生反应，所以用氧化锆材料制作的坩埚能成功地熔炼铂、钨、钨、钨、钨等铂族贵金属及其合金，亦可用来熔炼钾、钠、石英玻璃以及氧化物和盐类等。

氧化锆耐火纤维

氧化锆纤维是唯一一种能够在1600℃以上超高温环境下长期使用的陶瓷纤维耐火材料，具有比氧化铝纤维、莫来石纤维、硅酸铝纤维等更高的使用温度和更好的隔热性能，并且高温化学性质稳定、耐腐蚀、抗氧化、不易挥发、无污染。这些优异特性决定了氧化锆纤维是一种顶尖的高档耐火纤维材由南京理工大学攻关的氧化锆纤维技术目前已经取得比较成熟的制备工艺。

氧化锆窑炉材料

氧化锆作为耐火材料主要用在大型玻璃池窑的关键部位，早期使用的锆质耐火材料，其氧化锆含量仅为33%~35%，日本旭硝子公司研制成功含氧化锆94%~95%的锆质耐火材料，将其使用在玻璃窑顶部和关键部位，大大提高了玻璃窑的寿命。

将氧化锆熔融、吹制后得到大小不同的氧化锆空心球，制备各种高级隔热砖，避免了陶瓷纤维老化后的粉尘污染问题，主要生产研发厂家有中国钢研科技集团有限公司（原钢铁研究总院）等。

氧化锆结构陶瓷

ZrO₂增韧陶瓷实际上是由添加不同稳定剂组成的部分稳定ZrO₂，其确定的晶体结构是以四方相（亚稳相）为主体的含有立方相和单斜相组成的多晶结构，它具有高的韧性、高的抗弯强度、高的硬度和耐磨性等特点，更显示出应用的广泛性。它在机械、电子、石油、化工、航天、纺织、精密测量仪器、精密机床、生物工程和医疗器械等行业有着广泛的应用前景。

由于部分稳定氧化锆具有低热导率、强度韧性好，低弹性模量，高抗热冲击性，高工作温度（1100℃），所以用于制造狄索尔发动机零件，内燃机零件。它具有小体积，重量轻，热效高，是一种有效的节能发动机。ZrO₂增韧陶瓷在内燃机中的应用是成功的。美国绝热发动机计划的目标是取消水冷系统，对燃烧室绝热，利用排出的热能，提高热效率，减少发动机重量。在绝热内燃机中，韧性氧化锆还可用于做汽缸内衬、活塞顶、气门导管、进气和排气阀座、轴承、挺杆、凸轮、凸轮随动件和活塞环等零件。陶瓷绝热内燃机的热效率已达到48%（普通内燃机为30%）。陶瓷绝热内燃机省去了散热器、水泵、冷却管等360个零件，质量减少191 kg，增韧陶瓷在转缸式发动机中用做转子。日本、美国、德国等一些技术发达国家用韧性氧化锆制作发动机。同时还用制造计算机驱动组件，密封件，航空发动机的散热叶片等。

部分稳定氧化锆具有高的硬度和耐磨性，所以氧化锆在磨介和磨具领域中有广泛的应用：如球磨球和球磨机内部衬里和耐磨部件，拉丝模等。我国关于韧性陶瓷在磨介领域占一半以上，而其中氧化锆球占绝对优势。

由于氧化锆没有磁性、不导电、不生锈、耐磨，所以在生物医学器械领域和刀具工具领域中应用很广：如用于医学手术刀和剪磁带等有磁性物质的制品，制作人造骨骼、人造关节、人工牙齿等。近来部分稳定ZrO₂通过粉末冶金方法，制备避磁的手表表壳、耐腐的表件和其它仪表零件。用来制作切菜刀、剪刀、螺丝刀、榔头、锯、斧头等，既更适宜于切生吃食物和熟食。日本近来开发出高锆氧化锆增韧陶瓷刀具，复合物用Ce₂O₃作稳定剂，以取代金属陶瓷，断裂韧性是金属的3倍，切削能力提高1.5倍。CeO₂-ZrO₂可以形成很宽范围的四方氧化锆固溶体相区。添加摩尔分数为15~20%CeO₂可使四方相氧化锆的相变温度降低到25℃以下。在军事上用作制造防弹盔甲等。在钢铁生产工业用的陶瓷轧辊和导辊，表面磨损很小。

光纤接插件和光纤跳接线

用陶瓷制作的光纤连接器与光纤跳接线是光纤网路中应用面最广并且需求量最大的光无源器件。单模多模活动光纤连接器中核心零件，其中主要部件—二氧化锆陶瓷套管（即连接器精密针），它所用的材料就是氧化钇Y₂O₃稳定的四方氧化锆粉末。其主要用途有：

氧化锆陶瓷轴承

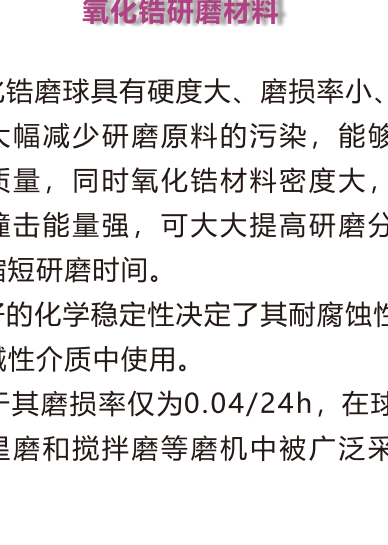
氧化锆全陶瓷轴承具抗磁电绝缘、耐磨、耐腐蚀、无油自润滑、耐高温、耐高寒等特点，可用于极度恶劣环境及特殊工况。

目前氧化锆陶瓷轴承已被微型冷却风扇所采用，其产品寿命及噪音稳定性均优于传统的滚珠及滑动轴承系统，富士康公司率先在电脑散热风扇上采用了氧化锆陶瓷轴承。

氧化锆陶瓷阀门

目前，我国各个行业中普遍使用的阀门是金属阀门，金属阀门的使用也有100多年的历史，期间虽然也经历过材料及结构的改变，但由于受金属材料自身的限制，金属的腐蚀破坏对阀门耐磨性的作用期限、可靠性、使用寿命具有相当大的影响，机械和腐蚀的作用因素对金属的作用大大地增加了接触表面总的磨损量，阀门操作过程中，摩擦的表面由于同时的机械作用和金属与环境进行化学的或电化学的相互作用的结果产生磨损和破坏，对于阀门而言，其管道工作气候条件的复杂；石油、天然气和油层水等介质中硫化氢、二氧化碳和某些有机酸的出现，使其表面的破坏力增大，从而迅速失去工作能力。

氧化锆陶瓷阀门优良的耐磨性、防腐性、抗高温热震性，能够胜任这一领域。



氧化锆研磨材料

氧化锆磨球具有硬度大、磨损率小、使用寿命长、可大幅减少研磨原料的污染，能够很好地保证产品质量，同时氧化锆材料密度大，用做研磨介质时撞击能量强，可大大提高研磨分散效率，可有效缩短研磨时间。

良好的化学稳定性决定了其耐腐蚀性，可以在酸性和碱性介质中使用。

由于其磨损率仅为0.04/24h，在球磨、振动磨、行星磨和搅拌磨等磨机中被广泛采用当作研磨介质。

氧化锆陶瓷应用

Zirconia ceramic applications

圆珠笔用氧化锆陶瓷球珠

我国是制笔大国，国际上每5支笔中有4支来自中国，已形成近800亿元/年的市场，一般情况下，圆珠笔用球珠主要是不锈钢和炭化钨材料，但这类球珠在书写过程中经常出现断线、掉珠、死珠、蘸头等现象，目前由河北省勇龙邦大新材料有限公司与清华大学新型陶瓷与工艺国家重点实验室共同研制的“圆珠笔用氧化锆陶瓷球珠”克服了以上缺陷，填补了国内空白，该科技成果已被列为国家制笔行业“十一五”国家重点推广新产品。

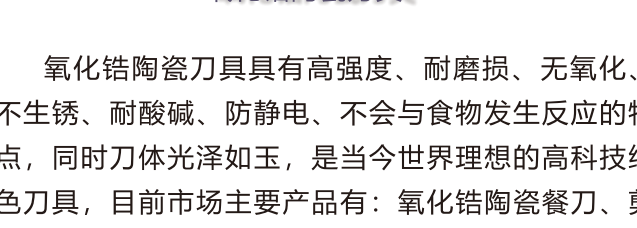


图7 圆珠笔头生产流程

氧化锆陶瓷刀具

氧化锆陶瓷刀具具有高强度、耐磨损、无氧化、不生锈、耐酸碱、防静电、不会与食物发生反应的特点，同时刀体光泽如玉，是当今世界理想的高科技绿色刀具，目前市场主要产品有：氧化锆陶瓷餐刀、剪刀、剃须刀、手术刀等，近几年在欧、美、日、韩等地已开始流行。



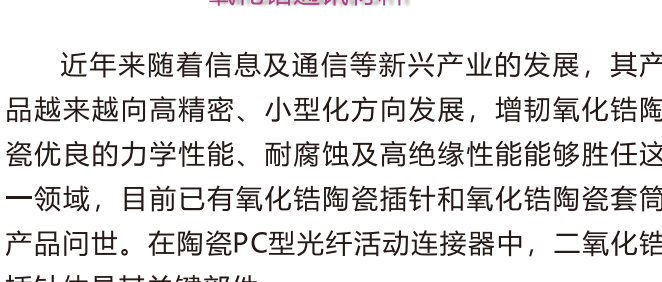
氧化锆功能陶瓷

氧化锆高温发热材料

氧化锆在常温下为绝缘材料，比电阻高达 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ，温度升高至 600°C 可以导电，而在 1000°C 以上时是良导体，可作 1800°C 高温发热元件，最高工作温度可以达到 2400°C ，目前已经被成功地用于 2000°C 以上氧化气氛下的发热元件及其设备中，磁流体发电的电极材料也在积极的研究之中。

氧化锆生物陶瓷材料

烤瓷牙家族中的贵族—氧化锆烤瓷牙，烤瓷牙材料的好坏直接影响它的质量和患者身体健康，因烤瓷牙的内冠是由不同金属材料制作而成，金属内冠易与口腔唾液发生氧化反应，氧化锆材质的烤瓷牙由于没有金属内冠层，牙齿透明度好，光泽度极佳，更有效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，能够完美解决重度四环素牙患者的牙齿美容需求，而且氧化锆材质的强韧性弥补了普通烤瓷牙易崩缺的缺点，生物相容性好，不刺激口腔粘膜组织，易于清洁，是目前国内外最优质的烤瓷牙。



氧化锆通讯材料

近年来随着信息及通信等新兴产业的发展，其产品越来越向高精密、小型化方向发展，增韧氧化锆陶瓷优良的力学性能、耐腐蚀及高绝缘性能能够胜任这一领域，目前已有氧化锆陶瓷插针和氧化锆陶瓷套筒产品问世。在陶瓷PC型光纤活动连接器中，二氧化锆插针体是其关键部件。

氧化锆氧传感器

汽车工业中在使用三效催化转化器降低排放污染的发动机上，氧传感器是必不可少的，目前使用的氧传感器有氧化钛式和氧化锆式两种，其中应用最多的就是氧化锆式氧传感器。

早在20世纪70年代中期，日本汽车生产技术完备却难以进入美国市场，但美国制定新政策限制汽车尾气污染给日本带来了机会，日本科学家把氧化锆制成多孔氧传感器，装在发动机里自动检测发动机里氧气与燃烧气体的比例，并自动控制输入气体和排出气体的比例，从而大大减少汽车排放的有害气体，使日本汽车一举打入美国市场。

氧化锆装饰材料

传统意义上的装饰陶瓷由普通硅酸盐系统材料制作而成，例如：陈设瓷中的花瓶、陶瓷画板、室内外装潢用陶瓷墙地砖等。氧化锆装饰材料开创了人类美化自身的新领域，目前主要应用于单纯的佩饰品及兼有应用功能的佩饰品。

氧化锆宝石材料

氧化锆宝石材料分为天然立方氧化锆和人工合成立方氧化锆两种。

自然状态下天然的立方氧化锆极难寻找到，决定了其具有了宝石材料稀有性的特点，自然形成的立方氧化锆颜色非常丰富，大颗优质的天然锆石价格决不在同等的钻石之下，是非常稀少的贵重天然宝石。

人工合成立方氧化锆光学性能良好，是廉价而有美丽的钻石替代品。

氧化锆陶瓷首饰

氧化锆陶瓷首饰目前主要有以下几种类型：

(1) 镶嵌了氧化锆的银首饰，在这里氧化锆的范围就比较宽广，包括二氧化锆石、工业二氧化锆、高纯二氧化锆、稳定二氧化锆、超细二氧化锆、锆英砂、锆英粉等，镶有立方氧化锆的银镀铑的首饰特别受欧洲客户的青睐。

(2) 单纯氧化锆材料佩饰品，是目前装饰陶瓷市场正悄然兴起的一类产品，国内已有陶瓷生产公司在研究、开发、销售这类产品过程中走在了同行业的前列，对这一产业政府也给予了高度重视，2006年北京科技型中小企业技术创新基金无偿资助项目中就有彩色氧化锆结构陶瓷的研制，市面上有近300多种新的陶瓷佩饰产品，既包括各种新型的款式也包括各种色泽明快的颜色，而且该类产品在欧、美、日和香港等地区均有很好的市场，特别受到欧洲市场的青睐。

(3) 兼有应用功能的佩饰品，典型的产品是陶瓷手表表壳、表圈、表带等产品，国际知名品牌Chanel/香奈尔、RADO/雷达等手表均有全陶瓷款式，而且价格不菲。

类别	检测内容
压电陶瓷 检测范围	锆钛酸铅系铅基压电陶瓷、钛酸钡基、铌酸钾钠基、钛酸钡钠基等无铅压电陶瓷的片状、环状、块体元件。
压电陶瓷 测试项目	微观组织结构分析，阻抗谱测试，介电常数测试，压电常数测试，温度稳定性测试，铁电性能测试，漏导测试等。
压电陶瓷 测试流程	1、咨询工程师，提交检测需求； 2、给检测中心寄样。（工程师免费初检小样，确定实验方案，根据实验类型和客户需求报价）； 3、双方确定； 4、签订保密协议，严格保护客户隐私； 5、工程师安排实验； 6、2-3周完成实验，整理数据出具检测报告；（特殊实验，时间较长，可与客户提前协商） 7、邮寄报告； 8、后期服务，解决售后疑难问题。

