

稀有金属冶金

与材料工程 *M* 书

Zr

Hf

二氧化锆 制备工艺与应用



冶金工业出版社

熊炳昆 林振汉
杨新民 蒋东民
罗方承 张玲秀
编 著

内 容 提 要

本书力求从理论和实践两方面阐述二氧化锆的制备与应用。内容包括用碱熔法以锆砂制取二氧化锆,以及纳米二氧化锆的制备。重点介绍二氧化锆的制备方法,二氧化锆在陶瓷等行业的应用。本书可供冶金、材料、化工等行业的生产、教学、研发、应用方面的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

二氧化锆制备工艺与应用/熊炳昆、林振汉等编著.
—北京:冶金工业出版社,2008.5
(稀有金属冶金与材料工程丛书)
ISBN 978-7-5024-4474-7

I. 二… II. ①熊… ②林… III. ①氧化锆—制备
②氧化锆—应用 IV. 0614.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 033655 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4474-7

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008 年 5 月第 1 版,2008 年 5 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32;13 印张;347 千字;399 页;1-3000 册

39.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

出版者的话

稀有金属作为具有优异特性和特殊功能的新型材料,广泛用于工业、农业和第三产业,特别是在高新技术领域中的应用,如在信息技术、生物技术、新能源技术、新材料技术、空间技术、海洋工程技术和超导技术等领域,稀有金属都显示出不可替代的作用。稀有金属工业既是高科技产业形成和发展的基础,同时也是国民经济可持续发展的支撑行业。稀有金属材料的生产和应用已经成为一个国家先进性和综合国力的标志之一。

当前,高技术正处于迅速发展时期,材料是现代科技的三大支柱之一,稀有金属的提取冶金与开发利用,作为现代新材料的重要产业,越来越受到人们的关注。我国稀有金属资源丰富,综合利用价值高。有关专家指出,国家将重点发展有自主知识产权的、有明显资源优势和技术优势的、有良好市场前景的新材料,其中稀有金属材料的丰富资源和优异性能使它成为我国具有优势的战略物资,是国家今后重点发展的新材料产业之一。稀有金属材料的基础研究和开发工作,要不断进行总结和推广,以提高我国在稀有金属冶金和材料工程方面的科技水平。为此,我社计划出版《稀有金属冶金与材料工程丛书》,组织我国稀有金属冶金与材料专家、学者,有针对性、系统性地对稀有金属的提取制备与分离技术、加工技术与材料应用方面的最新科研进展以及国外相关技术成果进行归纳总结和评价,现已分别陆续出版《锆铪冶金》、《锆

铅及其化合物应用》、《钨钼冶金》、《现代钽铌冶金》等。《稀有金属冶金与材料工程丛书》力求做到技术先进,有实用性和针对性,实例具有代表性,层次结构科学合理,语言通俗易懂。

本丛书的组织出版工作,得到了北京有色金属研究总院、中南大学冶金科学与工程学院、中国有色金属学会稀有金属冶金学术委员会等单位的热情帮助,每一位参编人员及他们的同事和领导也给予了大力支持,在此表示衷心感谢。我们期望本丛书的出版发行能为广大读者提供高水平的技术和学术著作,同时也能进一步促进我国稀有金属冶金与材料科研水平的提高及其产业化进程。

前 言

《二氧化锆制备工艺与应用》一书,是冶金工业出版社约请北京有色金属研究总院等单位参与编写、编辑出版的《稀有金属冶金与材料工程丛书》中的一册,是编著者继《锆铪冶金》、《锆铪及其化合物应用》等书出版之后,又一本涉足锆铪专业的科技专著。参与本书的主要编著者,有我国锆铪行业的著名专家、上海大学林振汉教授、张玲秀教授,我国最早的化学锆产业化企业——中国锆业(江苏新兴锆业)董事长杨新民,浙江升华拜克锆谷总经理蒋东民,江西晶安高科总经理罗方承。他们在长期从事锆铪化工冶金的科研生产和管理工作中,取得了丰硕的成果,积累了丰富的实践经验,为本书的编写和出版打下了坚实的基础。

随着我国国民经济的快速发展,对锆铪产品的需求不断增加,促进了我国锆铪产业的发展。我国已成为世界锆砂的最大进口国和应用国,也是世界锆化学制品和氧化锆人造宝石的最大生产国。我国的金属锆铪冶炼产业也取得了很大进步,锆铪加工产业的技术水平跻身于世界先进行列。编著者长期从事锆铪冶金化工研发及其管理工作,是我国锆铪工业发展的亲历者和见证者,从这一意义而言,编写有关锆铪的专著,是我们一项重要的社会责任和工作。为此,我们先后编写了《锆铪冶金》、《锆铪及其化合物应用》、《二氧化锆制备工艺与应用》三本书,连同今年由中国有色金属工业协会组织的《中国有色

金属进展·锆铅》,大体上概括了锆铅产业的发展状况,并从理论和实践方面进行了较为系统的阐述,也是对国家、社会、锆铅行业和编著者所在的院校、企业的一份贡献。但由于书中涉及的专业和理论知识十分广泛,且应用领域很多,不能逐一阐述,加之编著者水平有限,书中漏误敬请读者不吝指正。

本书由北京有色金属研究总院王力军教授主审,江西晶安高科罗新文高级工程师和上海锆钛金属公司刘和平总经理参与审阅并协助编辑出版,冶金工业出版社的编辑倾注了许多心血,谨致谢忱。

熊炳昆

2008年春节于北京

目 录

1 二氧化锆的性质	1
1.1 概述	1
1.2 二氧化锆的相结构变化和特征	3
1.2.1 二氧化锆的相变	3
1.2.2 三个相系的晶型结构及锆与氧离子的配位、键距和 键角	7
1.2.3 不同 ZrO_2 相结构膨胀性能的差异性	11
1.2.4 二氧化锆在四方相和单斜相转化时出现温度的 滞后现象	13
1.2.5 $t-ZrO_2$ 和 $m-ZrO_2$ 晶型转化的特征	18
1.2.6 稳定 ZrO_2 中立方到四方相转变的机理—分子 动态模型	19
1.3 二氧化锆复合体的固溶性质和稳定化作用	26
1.3.1 二氧化锆复合体的固溶机理	26
1.3.2 二氧化锆体系($MeO-ZrO_2$)平衡相图	28
1.3.3 影响二氧化锆稳定性和相结构变化的主要因素	29
1.4 二氧化锆及组成二氧化锆体系复合体的化学 稳定性	38
1.5 四方 ZrO_2 的增韧作用	45
1.5.1 应力诱发相转变	45
1.5.2 微裂纹增韧	51
1.5.3 裂纹分支增韧	54
1.5.4 裂纹偏转和弯曲增韧	55
1.5.5 表面强化、韧化	56

1.5.6 其他 ZrO_2 陶瓷复合材料	56
1.6 立方 ZrO_2 的离子传导性能	57
1.6.1 固态中的离子传导理论	57
1.6.2 ZrO_2 中氧离子传导的理论基础	58
1.7 燃烧气氛对 ZrO_2 相转变的影响	66
参考文献	67
2 二氧化锆的制备工艺	74
2.1 概述	74
2.2 锆英石的性质	77
2.3 氢氧化钠烧结法从锆英石中制备二氧化锆	79
2.3.1 用氢氧化钠分解锆英石的理论基础	79
2.3.2 锆英石中其他组分和铈、钍在碱分解过程中的 转化行为	90
2.3.3 烧结料的主要组成	92
2.3.4 氢氧化钠分解锆英石的工艺操作条件	92
2.3.5 锆英石分解过程的主要技术指标	92
2.3.6 烧结设备的选型	93
2.3.7 烧结过程的环保及处理要点	94
2.3.8 碱分解产物的处理	94
2.3.9 水洗料的处理	100
2.3.10 盐酸分解和结晶	102
2.3.11 氧氯化锆煅烧制备二氧化锆	114
2.4 碳酸钙或氧化钙烧结法分解锆英石制备 二氧化锆	118
2.4.1 工艺流程	118
2.4.2 碳酸钙烧结主要反应	118
2.4.3 氧化钙烧结的主要反应	119
2.4.4 工艺操作	119
2.4.5 主要工艺条件	121
2.5 硅氟酸钾烧结法制备工业级二氧化锆	122

2.5.1	工艺流程	122
2.5.2	相图的分析	122
2.5.3	主要反应	124
2.5.4	主要工艺条件和操作	125
	参考文献	125
3	纳米二氧化锆粉体的制备	127
3.1	纳米二氧化锆粉体的性质	127
3.2	纳米二氧化锆粉体的制备方法	131
3.2.1	概述	131
3.2.2	纳米 ZrO_2 粉体的制备方法	133
3.3	沉淀法制备纳米 ZrO_2 粉体	133
3.3.1	沉淀	135
3.3.2	过滤、洗涤	136
3.3.3	干燥	137
3.3.4	干燥粉体的球磨	138
3.3.5	非晶干燥粉体的煅烧	140
3.3.6	沉淀法制备纳米 ZrO_2 粉体方法的评述	140
3.4	水解法制备纳米 ZrO_2 粉体	141
3.4.1	工艺流程	141
3.4.2	水解反应	143
3.4.3	水解沉淀	143
3.4.4	水解 ZrOCl_2 溶液制备水合氧化锆颗粒形成机理	143
3.4.5	过滤、洗涤、干燥和煅烧工艺和影响	146
3.5	醇盐水解法制备纳米 ZrO_2 粉体	146
3.5.1	工艺流程	147
3.5.2	基本反应	148
3.5.3	操作	148
3.5.4	水热法制备纳米 ZrO_2 粉体	148
3.6	共沸蒸馏法制备纳米 ZrO_2 粉体	149
3.7	低温气相水解法制备纳米 ZrO_2 粉体	150

3.8 微乳液法(反向胶团法)制备纳米 ZrO_2 粉体	151
参考文献	152
4 稳定氧化锆的制备方法	157
4.1 概述	157
4.2 共沉淀法制备稳定二氧化锆粉体	157
4.2.1 工艺流程	158
4.2.2 主要反应	159
4.2.3 工艺过程的主要条件控制	159
4.3 非等温合成草酸盐法制备稳定二氧化锆 (Y-PSZ)粉体	161
4.3.1 工艺流程	162
4.3.2 反应式	162
4.3.3 工艺流程简述	163
4.4 溶胶-凝胶法制备稳定二氧化锆(YSZ)粉体	166
4.4.1 工艺流程	166
4.4.2 主要反应	166
4.4.3 溶胶-凝胶法过程中物质的形成、转化机理和 影响因素	167
4.4.4 不同介质、浓度对制备 YSZ 粉体的性能影响	168
4.4.5 添加柠檬酸用溶胶-凝胶法工艺制备 8YSZ 粉体	169
4.5 喷雾热分解制备稳定二氧化锆粉体	172
4.5.1 用超频率调控两流体雾化超声喷雾热分解合成 球状颗粒的 YSZ 粉体	173
4.5.2 用超声喷雾热分解技术合成 8YSZ 粉体	177
4.5.3 用喷雾干燥-喷雾热分解制备稳定二氧化锆粉体	184
4.6 水热分解法制备稳定 ZrO_2 粉体	192
4.7 喷雾法处理稳定 ZrO_2 粉体和造粒	195
4.7.1 用不同方法制备的各种稳定 3YSZ 粉体的性能	195
4.7.2 稳定 ZrO_2 粉体的制粒	197

参考文献	204
5 核级二氧化锆的制备工艺	208
5.1 概述	208
5.2 甲基异丁基酮(MIBK)萃取分离制备核级 二氧化锆	209
5.2.1 MIBK 萃取分离锆铪的基本原理	209
5.2.2 MIBK 萃取的工艺流程	210
5.2.3 MIBK 萃取分离的工艺条件	211
5.2.4 MIBK 萃取分离的主要设备	212
5.2.5 MIBK-HSCN-HCl 体系萃取分离锆铪生产核级 二氧化锆的实例	213
5.2.6 锆砂碱熔-MIBK 分离制取核级二氧化锆的研发	215
5.2.7 MIBK 萃取分离制备核级 ZrO_2 工艺的特点	216
5.3 胺类萃取剂萃取分离锆铪制备核级二氧化锆的 工艺	216
5.3.1 工艺流程简介	217
5.3.2 主要工艺技术条件	218
5.3.3 N235 萃取分离工艺的特点	221
5.4 磷酸三丁酯(TBP)萃取分离锆、铪制备核级 ZrO_2 的工艺	221
5.4.1 TBP 萃取分离锆、铪的基本原理	222
5.4.2 TBP 萃取分离锆、铪的工艺流程	222
5.4.3 TBP 萃取系统选择的技术条件和试剂	223
5.4.4 箱式逆流萃取过程级数、相比和流量的编制	224
5.4.5 TBP 萃取分离锆、铪和影响因素	225
5.4.6 铪的富集和回收	229
5.4.7 钛的回收	230
5.4.8 萃取过程中放射性元素的处理	230
5.4.9 从废碱液中富集和回收铀钍	232
5.4.10 上清废液的处理	235

5.4.11	HNO ₃ -HCl 体系中 TBP 萃取工艺评述	238
5.4.12	用 TBP 萃取分离锆、铪和回收铀、钍、钽的工艺 流程	238
5.5	分步结晶法分离锆、铪制备核级 ZrO ₂ 的工艺	240
5.5.1	工艺流程	240
5.5.2	主要工艺条件	240
5.5.3	富铪料的制取	242
5.5.4	粗 K ₂ (Hf)ZrF ₆ 、无铪 K ₂ ZrF ₆ 和无铪氧化锆的典型 组分比较	242
5.6	核级 ZrO ₂ 和 HfO ₂ 的成分	243
	参考文献	244
6	二氧化锆的其他制备工艺	245
6.1	炭化氯化法制备 ZrO ₂	245
6.1.1	工艺流程	245
6.1.2	锆砂的炭化	245
6.1.3	炭化锆的氯化	246
6.2	锆英砂沸腾床制取 ZrCl ₄ 和 ZrO ₂	247
6.3	几种制取 ZrO ₂ 方法的技术经济比较	249
6.4	电熔法制备二氧化锆	251
6.4.1	原理	251
6.4.2	工艺流程	253
6.4.3	制备电熔 ZrO ₂ 的实践	254
6.5	等离子-碱溶法制备二氧化锆	259
6.5.1	概述	259
6.5.2	原理	260
6.5.3	工艺流程、工艺条件和设备	261
	参考文献	264
7	氧化锆陶瓷的性能和在陶瓷材料中的应用	265
7.1	概述	265
7.1.1	二氧化锆在陶瓷应用中的特性要求	265

7.1.2	陶瓷的烧结制度要求	266
7.1.3	掺杂二氧化锆的组成和相结构的影响	268
7.2	氧化锆陶瓷的力学性能	269
7.2.1	$Y_2O_3 - ZrO_2$ (Y-PSZ) 陶瓷的力学性能	269
7.2.2	$Al_2O_3 - ZrO_2$ 陶瓷 (ZTA) 的力学性能	277
7.2.3	$MgO - ZrO_2$ 陶瓷的性能	287
7.2.4	$CaO - ZrO_2$ 陶瓷的性能	288
7.2.5	$CeO_2 - ZrO_2$ 陶瓷的性能	290
7.2.6	部分稳定氧化锆的微观结构	291
7.3	氧化锆基固体电解质材料	292
7.3.1	固体氧化物电解质的作用原理	295
7.3.2	YSZ 系固体电解质材料	295
7.3.3	ScSZ 系固体电解质材料	299
7.3.4	YbSZ 系固体电解质材料	303
7.3.5	多元掺杂的 ZrO_2 基固体电解质材料	304
7.4	氧化锆材料在陶瓷中的应用	310
7.4.1	韧性陶瓷或称结构陶瓷	311
7.4.2	光纤接插件	313
7.4.3	电子陶瓷	316
7.4.4	燃料电池的固体电解质	317
7.5	氧化锆陶瓷发热体	329
	参考文献	332
8	氧化锆耐火材料、合成宝石、催化材料和膜料	341
8.1	氧化锆耐火材料	341
8.1.1	浇注成形部分稳定 ZrO_2 耐火材料	341
8.1.2	ZrO_2 制成的轻质耐火材料	345
8.1.3	ZrO_2 纤维及制品	346
8.1.4	氧化锆浇铸料和火泥	350
8.2	氧化锆合成宝石	350
8.2.1	概述	350

8.2.2	基本原理、设备和工艺	351
8.2.3	立方 ZrO_2 晶体的特征和应用	355
8.3	含氧化锆催化材料	356
8.3.1	含锆催化剂简介	356
8.3.2	含 ZrO_2 催化剂的研究与应用	360
8.3.3	ZrO_2 在汽车尾气净化催化剂中的应用	363
8.4	氧化锆镀膜材料	372
8.4.1	氧化锆薄膜的性能	372
8.4.2	ZrO_2 膜料制备工艺	373
8.4.3	应用	374
	参考文献	376
9	锆铪的资源 and 锆英砂消费	378
9.1	锆铪矿物	378
9.2	锆铪的资源	381
9.2.1	世界锆铪资源概况	381
9.2.2	澳大利亚等国的锆资源概况	382
9.2.3	中国的锆资源	383
9.3	锆砂的采选	384
9.3.1	锆铪海滨砂矿采选的特点	384
9.3.2	采选工艺流程	385
9.3.3	锆英砂精砂的化学组成 and 标准	387
9.4	锆砂的产量、贸易 and 应用	393
9.4.1	世界锆砂的产量	393
9.4.2	锆砂的消费 and 应用结构	396
	参考文献	398

1 二氧化锆的性质

1.1 概述^[1~5]

二氧化锆是高熔点金属氧化物,分子式为 ZrO_2 ,相对分子质量为 123.22,熔点为 2715°C ,软化点在 $2390\sim 2500^\circ\text{C}$ 之间,沸点约为 4300°C ,莫氏硬度为 7。纯二氧化锆是单斜晶体结构,线胀系数小,其晶型结构、线胀系数和密度之间的关系见表 1-1。热导率低,在 $20\sim 1000^\circ\text{C}$ 时为 $1.51\sim 2.2\text{W}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。 ZrO_2 的热容 $C_p = 57.8 + 16.7 \times 10^{-3} \text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。在常温下 ZrO_2 为良好的绝缘体,电阻率达 $10^{13} \Omega\cdot\text{m}$;在 1000°C 以上,将成为离子导电体。

表 1-1 二氧化锆的晶型结构、线胀系数和密度之间的关系

晶型结构	线胀系数/ $^\circ\text{C}^{-1}$	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	稳定的温度范围/ $^\circ\text{C}$
单斜晶体(m)	6.5×10^{-6}	5.68	<1170
四方晶体(t)	11×10^{-6}	6.10	$1170\sim 2370$
立方晶体(c)	10.5×10^{-6}	6.27	$2370\sim 2715$

ZrO_2 为白色粉末,化学性能稳定,不溶于水、盐酸、硝酸和硫酸,但加热时溶解于浓硫酸和氢氟酸中。 ZrO_2 具有两重性,与碱和碳酸盐共熔时生成锆酸盐,它能溶解于熔融的硼砂、玻璃和硫酸氢钾等熔体中。

ZrO_2 具有耐磨、耐高温、耐腐蚀、不导电、不导磁等特性,抗热冲击性好,折射率高,热稳定性好。

ZrO_2 在还原性气氛下(C 、 H_2 、 N_2)加热会形成低价的氧化物 Zr_2O_3 和 ZrO 。 Zr_2O_3 是绿色粉末,晶型结构为菱面体,生成热为 $1805.8 \text{kJ}/\text{mol}$ 。 ZrO 为黑色粉末,立方晶格,晶格参数为 0.436nm ,生成热为 $631.2 \text{kJ}/\text{mol}$ 。

Zr-O_2 系平衡相图见图 1-1。

1 二氧化锆的性质

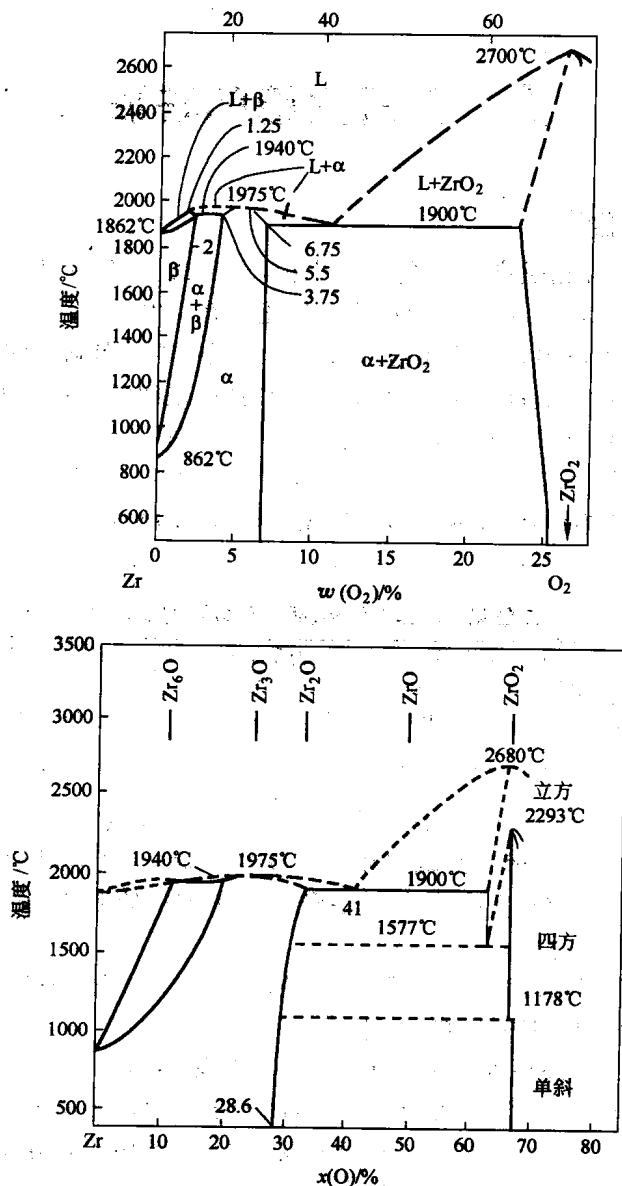


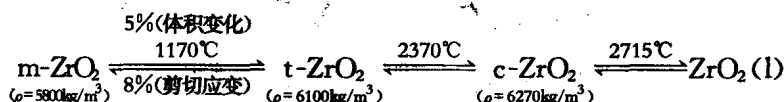
图 1-1 Zr-O₂系平衡相图^[3,6]

1.2 二氧化锆的相结构变化和特征^[1~3,7~12]

1.2.1 二氧化锆的相变

二氧化锆具有多晶型的相结构,低温为单斜晶系(monoclinic zirconia, m-ZrO₂),高温为四方晶系(tetragonal zirconia, t-ZrO₂),更高温度为立方晶系(cubic zirconia, c-ZrO₂),同时又是一个可逆的相转变过程。

二氧化锆受温度的影响产生的相结构转变关系为:



在转变过程中伴随着很大的剪切应变(约8%)和体积变化(3%~5%)。加热时,单斜晶转变为四方晶,体积收缩。冷却时,四方晶转变为单斜晶,体积膨胀。随着晶型结构转变,也有热效应产生,如图1-2所示。四方相(t-ZrO₂)向单斜相(m-ZrO₂)转变时,称为马氏体相变。

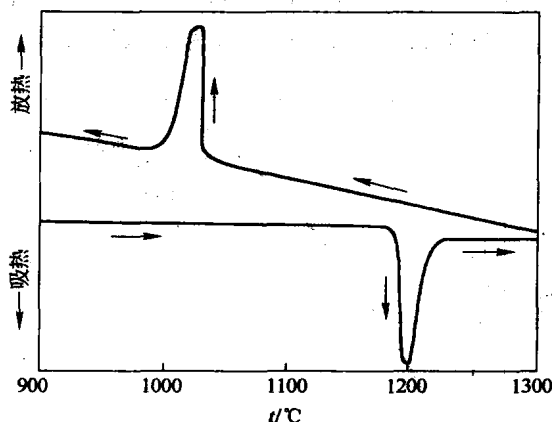


图 1-2 ZrO₂的差热分析曲线^[10]

X衍射研究表明,当煅烧水合氧化锆时,在400~600℃之间,出现含有少量单斜相的稳定四方相ZrO₂(图1-3)。继续升高温度时,四方相逐步转变为单斜相。升温至830℃时,ZrO₂又开始向四