

应用是同步的。美国是全球最早研究、开发、应用锆、铪并将其产业化的国家。首先是基础研究的突破，发现锆和铪有优良的核性能和化学性能，促进了锆、铪应用的研究。1945 年美国矿务局在克劳尔领导下，研究了从 ZrSiO_4 中制备 ZrCl_4 ，用镁热还原法成功制得海绵锆。但当时生产出来的是有铪的锆，在核能上还未能得到应用。此后，他们将研究重点放在锆、铪分离，扩大试验规模，建立生产锆部件上。1949 年美国橡树林 Y-12 工厂在工业上成功分离了锆、铪，并开始用于核潜艇的建造研究。1950 年美国原子能委员会阿尔巴尼研究所开始用 Y-12 工厂的 MIBK 萃取工艺建设分离工厂，用铪作为舰艇反应堆的控制棒。1952 年美国矿务局建立锆、铪产业工厂，开始生产无铪锆。1954 年建立美国锆金属公司。锆的低电子捕获、高强度、易加工和耐腐蚀性能，证实其可用于原子能工业，因此，锆受到进一步的重视。1955 年美国建立了多家私营锆生产厂，5 年内交付锆 908t。到 1956 年世界锆产量逐步上升。同时，美国原子能委员会与生产单位签订 5 年内交付锆 4536t 反应堆级锆的合同，大部分应用于海军原子能反应堆，小部分用于民用反应堆。锆在原子能上的应用和耐腐设备上的应用，促进了锆产业的迅速发展。1997 年美国奥梅特钛公司与阿勒汉尼集团公司合并成立奥梅特-华昌公司，成为世界上最大的锆、铪生产公司，其后与西屋电气公司合并成为全球最大的锆、铪制品生产企业。

法国是世界核电生产的第二大国，锆、铪工业发展得很

第二节 金属锆和金属铪的化学性质

一、锆、铪与气体的作用

金属锆、铪在空气中会形成氧化膜保护层，当温度为 $500 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 时，氧化膜失去保护作用，加热时强烈吸收氧、氮等气体。金属锆、铪对氧的亲和力很大。氧在锆中的溶解度最高达 60%（原子分数）。致密金属锆、铪在 $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 时表面生成远红外薄膜，温度超过 800°C 时氧化成高价氧化物。粉状锆、铪是极有活性的物质，在 $80 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 时氧化燃烧，有时会氧化自燃。金属锆、铪极易吸收氢，溶解氢后的锆、铪性质变脆。 400°C 时反应加快，氢在锆中生成固溶体和氢化物，但在高真空中加热至 $1000 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 时，可完全除去锆中的氢。在较高温度下锆、铪可与氮反应， 400°C 时反应极慢，超过 800°C 反应速度迅速提高，真空法不能除去氮。高温下锆、铪能与含碳气体（ CO 、 CO_2 、 CH_4 等）反应形成氧化物和碳化物，也能与硫、氟、氯、溴等发生反应。

二、锆、铪与酸、碱和水的作用

在常温下锆在水溶液中不被腐蚀，在高温下会逐步被氧化。锆对酸碱溶液有极强的稳定性，在酸碱溶液中有良好的耐蚀性。但在磷酸溶液中存在少量的氟离子时，锆会被严重腐蚀。铪的耐腐蚀性比锆稍差，但也是一种耐腐蚀性能良好

的金属。铪微溶于王水，在溴酸、碘酸、高氯酸和磷酸中相当稳定，但往溶液（除碘酸外）中添加少量氟化铵，则腐蚀速度加快。

第二章 锆、铪主要化合物的性质

锆、铪最常见的化学价为 4 价，但在还原性气氛下会还原成为低价化合物。低价化合物不稳定。在水溶液中锆、铪均呈 4 价状态，多以配合物形式存在。

第一节 氯化物

四价氯化物是最重要的氯化物。 ZrCl_4 和 HfCl_4 为白色结晶粉末，升华温度分别为 331°C 和 317°C ，熔点分别为 437°C (2208kPa) 和 432°C (4650kPa)；极易吸潮生成氯化氢雾气，与水激烈反应生成氧氯化锆（铪），反应方程式为：

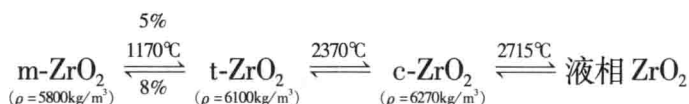


四氯化锆（铪）与五氯化磷或氧氯化磷反应生成化合物 ($2\text{ZrCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$, $2\text{HfCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$, $3\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$, $3\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$)，锆从氧氯化锆溶液中结晶析出 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，呈四方菱形体，易溶于水。 $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与氧氯化锆相似，但在盐酸溶液中溶解度较小。

$\text{Zr}(\text{Hf})\text{Cl}_4$ 是生产海绵锆和海绵铪的重要中间原料。

第二节 二氧化锆的相结构变化和特征

二氧化锆是一个多晶型的相结构，有三个晶系：单斜、四方和立方晶系，同时又是一个可逆的相转变过程。



在二氧化锆相转变过程中伴随着相当大的剪切应变（约 8%）和体积变化。单斜 ZrO_2 向四方 ZrO_2 转化时，发生各向异性膨胀，沿三个轴（ a 、 b 、 c ）的膨胀系数是不一致的。沿 b 轴方向膨胀不明显；而沿 a 、 c 轴方向膨胀显著。转化时，晶格参数变化很大，升温时 ZrO_2 由单斜向四方转化，由于吸收热量，有明显的体积收缩（5%）。而降温时（四方相向单斜相转化），产生体积膨胀（8%）。四方相（ t-ZrO_2 ）向单斜相（ m-ZrO_2 ）转变，称为马氏体相变。晶型结构转变引起体积效应变化很大，这是造成 ZrO_2 陶瓷龟裂的原因。

第三节 二氧化锆复合体的固溶性能和稳定化作用

在 ZrO_2 晶型结构中添加某些氧化物作为稳定剂（ Y_2O_3 、 CaO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 MgO 、 Sc_2O_3 等），在保持主相结构的同时，能与 ZrO_2 形成固溶体或复合体，改变晶体内部结构，

形成亚稳的四方相或立方相，由单一的单斜相变成了双晶结构的四方相和立方相。添加的阳离子半径与 Zr^{4+} 相近（相差在 12% 以内）、性质相似，它们在 ZrO_2 中的溶解度很大，可以和 ZrO_2 形成置换型固溶体或间隙固溶体。研究表明，分布在二氧化锆晶体内锆离子周围的空位降低了局部氧氧之间的排斥力，使配位层产生较大的畸变，填充 ZrO_2 中的晶格缺陷，抑制了晶格的扭变，阻止晶型的转化，起到稳定的作用。某些氧化物的离子半径列于表 2-2 中。

表 2-2 某些氧化物的离子半径

阳离子	Yb^{2+}	Ce^{3+}	Ca^{2+}	Gd^{3+}	Y^{3+}	Ti^{2+}	Zr^{4+}	Sc^{3+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
离子半径 /nm	0.113	0.107	0.103	0.102	0.096	0.090	0.082	0.081	0.066	0.050

第四节 立方 ZrO_2 的离子传导性能

在 ZrO_2 的晶体结构中，掺杂与锆离子半径相近的阳离子，占据主相结点位置或晶格间隙的一部分，将破坏原有质点排列的有序性，出现大量的氧空位等晶体缺陷。掺杂低价阳离子导致氧化物离子空缺浓度的增加，在缺陷周围的氧离子迁移所需克服的势垒高度大大降低，只需要少量激活能， O^{2-} 就能跃迁而形成离子流，因此，有助于提高离子电导率。随着掺杂阳离子含量的增加，阳离子置换 Zr^{4+} 也增加，在氧离子点阵中阴离子空穴也增多，形成阴离子（ O^{2-} ）传导固溶体。它们的电导活化能高达 0.651eV。

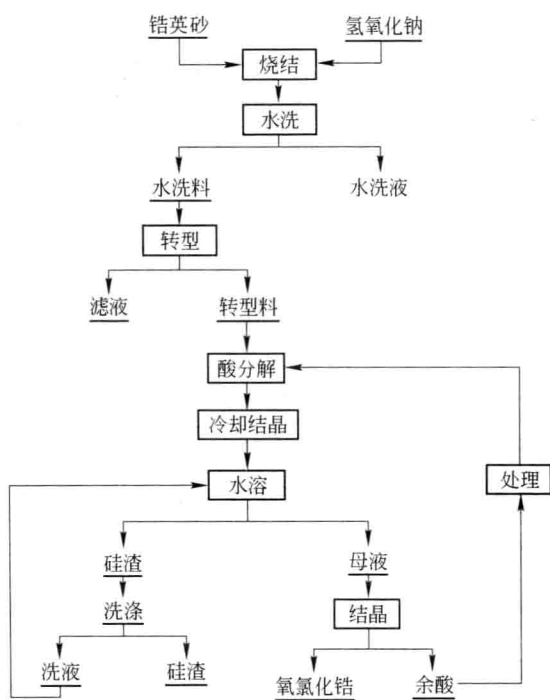
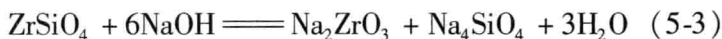
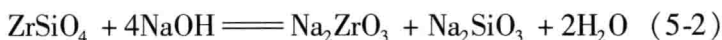
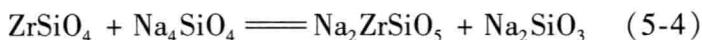


图 5-1 用氢氧化钠烧结法生产氧氯化锆的工艺流程



在固相反应初始阶段，由于过量的 NaOH 作用，首先进行式 (5-3) 的反应，生成产物是 Na_4SiO_4 ，包裹着锆英石颗粒的表面层。反应的第一高峰过去之后，反应速度减慢。在提高温度的情况下，改变反应条件，更新物料反应的接触面，导致产生下列副反应：



业出版社, 2003.

- [5] 林振汉, 蒋东民, 等. 氧氯化锆制备工艺与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [6] 王光信. 碱式碳酸锆均分散颗粒的新制法及其应用[J]. 无机盐工业, 1995, (3): 1~4.
- [7] 潘群雄, 等. 锆硅渣制备白炭黑研究[J]. 非金属矿, 2005, 28(1): 37~39.
- [8] 孙亚光, 等. 含锆废料资源综合利用工艺研究[J]. 无机盐工业, 2007, 39(7): 48~51.
- [9] 赵庆云, 等. 结晶法生产工业五水偏硅酸钠[J]. 无机盐工业, 1999, (7): 31~32.
- [10] 潘群雄, 等. 锆硅渣制备白炭黑研究[J]. 非金属矿, 2005, 28(1): 37~39.
- [11] 林振汉. 制锆的新工艺研究[J]. 上海工业大学学报, 1980, 2: 94~107.
- [12] 罗新文, 罗方承, 吴江. 氧氯化锆生产过程的污染治理[C]. 中国材料进展, 2009, 28: 58~60.

(撰稿人: 郝小勇、范盘华、张红、崔晓丽)

审稿人: 熊炳昆)

度下陈化时,乙醇和胶粒的布朗运动加快,有利于取代过程充分进行。

在漂洗脱水过程加入有机大分子这类表面活性剂,通过大分子的位阻效应可以减少团聚现象,改善粉末的性能。

四、干燥

干燥的目的是使附着在颗粒表面的吸附水、有机物和化学结合水,在不同的温度下逐步变成气相,从颗粒中间通过自扩散穿过毛细孔蒸发到表面溢出,从而除去游离水和部分结合水,减少存在于粒子之间的表面张力较高的水分子,减弱粒子之间的结合力。但在干燥的粉末中仍保持有一定的 H^+ 、 Cl^- 、 H_2O 和挥发物(主要是未洗干净的高温挥发物 NH_4Cl)。为除去挥发物,获得分散性好和多孔的粉末,工艺上是采用分段干燥:在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 下低温干燥 $8 \sim 12\text{h}$,然后在比较高的温度 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 下干燥 $15 \sim 20\text{h}$ 。

五、干燥粉末的球磨

在沉淀和干燥过程中,形成非晶的 ZrO_2 聚合物,团聚过程是颗粒表面能减小的自发过程。单颗粒越细,表面能越大,团聚越易发生。单颗粒之间由短程表面力如静电引力、范德华力或毛细管力作用而形成的团聚称为软团聚。干燥的粉末经球磨,可使软团聚的二次颗粒重新分散。

六、非晶干燥粉末的煅烧

凝胶体在干燥期间除去吸附水、部分有机物,但在低温

醇盐分解法的优点是：反应的速度很快，反应后几乎全为一次粒子，团聚很少；粒子的大小和形状均一；化学纯度和相结构的单一性好。缺点是原料制备工艺较为复杂，需要大量昂贵的有机金属化合物，耗资大，成本较高，常会产生一些有毒的物质，容易造成严重污染。

第五节 水热法制备纳米 ZrO_2 粉体

ZrOCl_2 经水解沉淀制得 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ ，然后与水或有机溶剂一同加入高压釜中，在 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ ，约 15MPa 下反应达到饱和状态。在这种特殊的物理和化学环境下，历经溶解、水解沉淀、结晶过程制得 ZrO_2 超细颗粒，粒径约为 15nm ，经干燥之后即为成品。该过程的反应为：



水热法的优点是：直接从溶液中得到 ZrO_2 粉体，不需要高温煅烧和球磨工艺，避免了过程中产生硬团聚；工艺简单，在一个反应釜中进行全过程，防止外来杂质混入，可保持产品高的纯度；通过控制一系列复杂的反应，可控制颗粒的尺寸、形状、成分，粉末中晶粒发育完整，团聚程度很低，所以，粉末的分散性好、粒径小、分布范围狭窄。但缺点是设备复杂昂贵，反应条件苛刻，生产周期长，耗能大。

第六节 共沸蒸馏法制备纳米 ZrO_2 粉体

共沸蒸馏法是已制备好的锆的胶体通过共沸物使包裹在

胶体中的水分以共沸的形式最大限度地被脱除,使相邻颗粒间表面的 OH 基团被 Zr—O—Zr 化学键所取代,从而防止在随后的干燥和煅烧过程中形成硬团聚。

操作方法:在聚乙二醇(相对分子质量为 20000)水溶液中缓慢滴加一定浓度的 ZrOCl_2 和氨水溶液,使其反应,当溶液 $\text{pH} > 9$ 时,反应达到终点,然后在冰箱中老化 24h。过滤,胶体用水洗涤后溶于 10 倍的正丁醇中,搅拌混合后进行共沸蒸馏;当温度达到水-正丁醇的共沸温度 93°C 时,胶体内的水分子以共沸物的形式被带出而脱除。随着蒸馏的进行,体系的温度逐渐升高到正丁醇的沸点 117°C ,氢氧化物凝胶内的水分被完全脱除。继续在该温度下回流 0.5h 后停止加热、蒸干,得到很疏松的粉体,避免了硬团聚的形成。

第七节 低温气相水解法制备纳米 ZrO_2 粉体

低温气相水解法是以 ZrCl_4 为原料,在 $270 \sim 300^\circ\text{C}$ 下蒸发,用 N_2 作载体,水蒸气用干燥的空气作介质,两种气体迅速地在反应器中混合、反应,在一定压力下形成纳米结晶 ZrO_2 ,生成的气溶胶在反应器出口滤出。反应是在气相中进行的,它包括水解和氧化过程:



粉末颗粒的大小主要取决于制备的温度。温度升高,颗

第四节 溶胶-凝胶法制备稳定 ZrO_2 (YSZ) 粉末

溶胶-凝胶法是指金属的有机或无机化合物经过溶解、水解、共沉淀、胶化、凝胶而固化成水合氧化锆，然后经脱水、干燥、煅烧成稳定的 ZrO_2 粉末。

工艺流程见图 6-8。

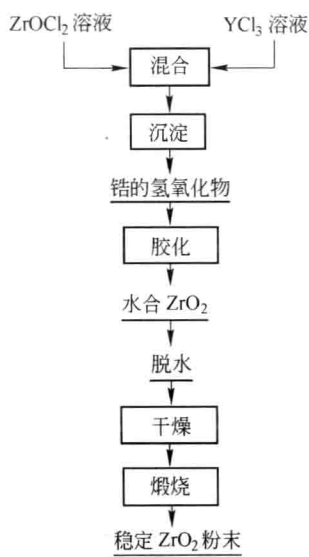


图 6-8 溶胶-凝胶法制备 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 粉末

第五节 喷雾热分解法制备稳定 ZrO_2 粉末

喷雾热分解法是将锆盐和稳定剂的混合盐溶液高速喷入高温的气氛中，分散成无数细小的液滴，液相在高温下迅速蒸发，液滴变小，进而直接热分解生成稳定二氧化锆粉末。在喷雾热分解

型电、热、化学、激光等加工技术适合加工精度要求高、形状复杂同时具有特定性能（导电性、化学特性等）的陶瓷材料，但同时具有加工效率低、要求加工形状尺寸小等缺点。近年来，各种复合加工技术在实验室及工程领域得到广泛重视和应用。各种复合加工技术包括：化学机械加工、电解磨削、超声机械磨削、电火花磨削、超声电火花复合加工、电解电火花复合加工、电解电火花机械磨削复合加工等。工程实践表明：复合加工技术可提高材料的加工效率和改善加工后材料的表面质量，是陶瓷材料加工技术发展的趋势之一。

第三章 二氧化锆及现代陶瓷的发展趋势

氧化锆制品具有优越的物理化学性能，是制作现代结构陶瓷、导电陶瓷、功能陶瓷、生物陶瓷、现代冶金用高性能耐火材料、高性能高温隔热材料等的重要材料。

目前国内生产复合氧化锆粉料及陶瓷的厂家已达近百家，产能规模不断扩大，主要产品类型为：氧化锆磨介、氧化锆陶瓷刀具、表壳表链、研磨内衬、球阀阀座、纺织瓷件及烟草机械承板等。从整体来看，中国在氧化锆陶瓷的应用开发、生产水平和产业化等方面与日、美等国仍有较大的差距。中国在粉料产品质量的稳定性、微观结构均匀性等方面仍应进行高端产品的研发。

研究新的粉料制备技术，制备高纯、超细、无团聚、粒度分布窄的粉料是氧化锆陶瓷研究的重要课题之一。针对陶

MgCl_2 、镁的蒸气压的差异性来实现锆与 MgCl_2 和镁的有效分离。真空蒸馏包括蒸发（或升华）和冷凝过程。分离效果主要取决于它们的蒸气压。蒸气压意味着物质的挥发性能。每一种物质在一定的温度下都有它特定的蒸气压。

镁的沸点为 1107°C ， MgCl_2 的沸点为 1418°C ；在常压和 900°C 时，镁的平均蒸气压为 $1.3 \times 10^4 \text{Pa}$ ， MgCl_2 为 75Pa 。锆的沸点高达 3577°C ，在 900°C 下不挥发，它与镁和 MgCl_2 的挥发性差异很大，利于分离。

三、真空蒸馏的工艺条件

（一）设备结构

一般采用下冷式的真空蒸馏炉（图 9-9）。镁坩埚倒放在支架上，在高温下大部分熔化的 MgCl_2 和镁向下流进盐罐中。熔化的 MgCl_2 和镁从坩埚内流出来后锆海绵体内的毛细孔可以暴露出来，从而增加了蒸发面积与蒸发的速度，缩短了蒸馏的周期。

（二）蒸馏物批量

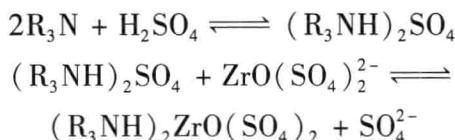
蒸馏速率与蒸馏物料量有关，随着料量的增加，只要真空系统配置适当，包括机械泵、增压泵、扩散泵，并具有足够的排气速率，蒸馏时间并非成比例增加，而是适当延长，即可获得相同的产品质量。

（三）蒸馏温度

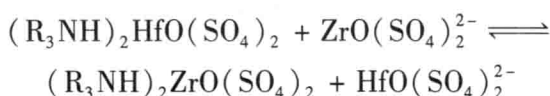
虽然温度越高， MgCl_2 的挥发速度越大，但为了防止生成 Zr-Fe 合金（共晶温度： 935°C ），蒸馏温度最高控制在

二、主要反应

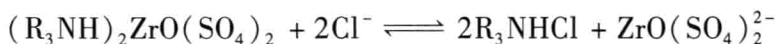
萃取:



洗涤:



反萃:



再生:



三、主要工艺条件

叔胺硫酸体系萃取分离锆、铪的主要工艺条件见表 9-11。

表 9-11 叔胺硫酸体系萃取分离锆、铪的主要工艺条件

萃取 料液	Zr(Hf)/mol · L ⁻¹	0.1	0.1 ~ 0.5	0.1	0.2	0.1
	Hf/(Zr + Hf)/%		2	2	2	2
	H ₂ SO ₄ /mol · L ⁻¹	0.6	0.5 ~ 2	0.6	1.5	0.8
萃取 剂特 性	R ₃ N/%	5 ~ 10 TOA	5 ~ 10	10 三正辛胺	10 三正辛胺	10 三正辛胺 + 三异辛胺 (1 : 1)
	煤油稀释剂 浓度/%	87 ~ 92	70 ~ 94	87	85	85
	调相剂/%	3 三癸醇	1 ~ 10 单元醇	3 十三醇	5 异戊醇	5 十三醇

为真空自耗电弧炉结构示意图。

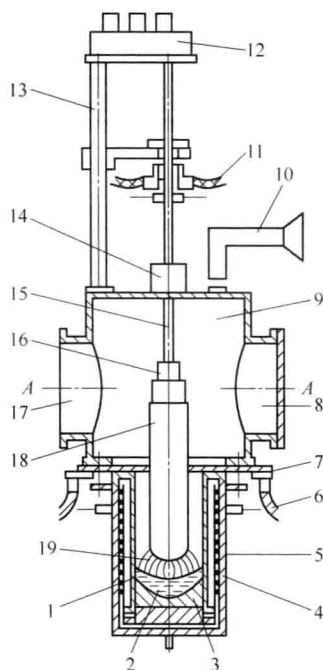


图 11-3 真空自耗电弧炉结构示意图

- 1—坩埚；2—熔池；3—铸锭；4—稳弧线圈；5—水套；6—阳极电缆；
7—进电法兰；8—人孔；9—炉体；10—光学观察装置；11—阴极电缆；
12—复式差动齿轮；13—电极升降机构；14—动密封盒；15—电极杆；
16—电极夹头；17—排气口；18—自耗电极；19—电弧

第二节 锆及锆合金铸锭生产工艺过程

典型锆及锆合金铸锭生产工艺流程如图 11-4 所示。

成。冷加工管材包括冷轧管材和拉伸管材等。热挤压是锆及锆合金管材生产中最常使用的制备空心管坯的加工方式。

一、挤压工艺流程

锆及锆合金的挤压工艺流程如图 11-6 所示。

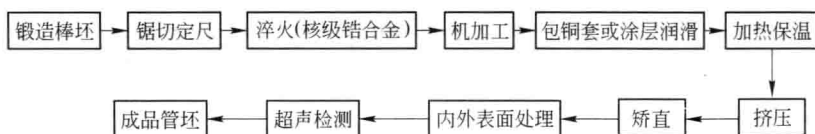


图 11-6 锆及锆合金的挤压工艺流程

二、挤压工艺参数的选择

挤压工艺参数的选择加热制度如表 11-6 所示。

表 11-6 锆及锆合金的挤压加热制度

挤压机吨位 /t	挤压筒直径 /mm	加热温度 /℃	保温时间 /min	坯锭类型	加热设备
600	65	600 ~ 650	30 ~ 40	铜包套	电炉
600	85	650 ~ 670			
600	100	650 ~ 700			
3150	220, 260	750 ~ 780	60 ~ 80		
400	66	550 ~ 650	30 ~ 35		
400	72	650 ~ 700			



图 11-10 锆及锆合金板、带、箔材轧制工艺流程

第八章 锆及锆合金残料的回收

第一节 残料的产生

锆及锆合金加工生产中产生的残料约占总投料量的