



氧化锆制备技术的研究现状及发展趋势

普婧¹, 康娟雪¹, 张铭媛¹, 黄秀兰¹, 段利平¹, 彭金辉¹, 陈菓^{1,2}

(1. 云南省高校民族地区资源清洁转化重点实验室, 云南省跨境民族地区生物质资源清洁利用国际联合研究中心, 云南民族大学, 云南 昆明 650500; 2. 非常规冶金教育部重点实验室, 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要: 本文对稳定型氧化锆、部分稳定型氧化锆的性能、生产过程及其应用进行了系统的分析及总结, 重点介绍了化学法与电熔法生产稳定型氧化锆的生产工艺, 以及利用微波加热技术强化制备部分稳定型氧化锆的特点及优势。文献结果表明: 微波加热作为一种绿色新型的加热技术, 在强化部分稳定型氧化锆方面具有降低反应温度、提高反应速率、节能高效等优势。

关键词: 稳定型氧化锆; 部分稳定型氧化锆; 化学法; 电熔法; 微波加热技术

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.001

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0001-07

1 稳定型氧化锆的应用现状

由于具有独特的物理及化学性质, 氧化锆(ZrO_2)作为现代高新技术材料发展领域中重要的结构和功能材料之一, 具备优越的热稳定性、高温导电性及较好的高温强度和韧性, 其性能稳定且抗腐蚀性强^[1]。因此, 氧化锆相关制品被广泛应用于耐火材料领域^[2]。

氧化锆相关制品中, 具有抗磁性、电绝缘性、耐磨损、抗腐蚀、耐高温、耐高寒等优良特性的氧化锆陶瓷轴承被普遍用于形势恶劣的特殊环境中^[3]; 滑板砖通常以氧化锆为原料, 其表面非常致密, 可作为超高温窑炉内部的炉壁材料, 其良好的抗钢水腐蚀和冲洗的特点, 特别适合应用于炼钢车间连铸环节^[4]; 表面极其密致的高纯氧化锆熔铸砖, 由于在较高温度下具有优异的稳定性

能和耐蚀性能, 可用作抗玻璃液等腐蚀的较佳原料, 被主要应用于大型玻璃池窑中的重要部份^[5]; 氧化锆空心球的生产需历经熔融、精炼、喷吹等工艺过程, 因此, 以氧化锆空心球为原材料所生产出的氧化锆空心球砖具有优越的耐高温以及隔热特性, 可用作构筑高温窑炉的结构、隔热一体化材料^[6]。氧化锆定径水口、氧化锆滑板砖、氧化锆熔铸砖和氧化锆空心球砖等是氧化锆作为高质量耐火材料被广泛应用的典型例证。同时, 氧化锆可以和某些氧化物生成锆酸盐等一些复合氧化物, 所生成的复合氧化物具备较高的熔融温度, 所以用氧化锆作原材料, 与其他材料进行适当的比例分配可以制造出各种性能优异的耐火材料^[7-9]。

《国家“十二五”科学和技术发展规划》将“大力发展高性能结构材料和先进复合材料”列

收稿日期: 2018-03-07; 改回日期: 2019-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助(51764052)

作者简介: 普婧(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为微波加热技术冶金工业中的应用。

通讯作者: 陈菓(1982-), 男, 教授; E-mail: guochen@kmust.edu.cn。

为战略性新兴产业优先发展主题。工信部发布《产业关键共性技术发展指南（2015 年）》也将“钢铁材料及其流程的高效化、绿色化制造”和“长寿连续吹炼炉耐火材料内衬材质研究”列为优先发展节能环保与资源综合利用产业中的关键共性技术之一。

因此，开展氧化锆材料微观结构和性能的研究，对进一步将氧化锆的应用扩展到结构材料和功能材料等领域具有重要的理论价值和实践意义。

2 稳定型氧化锆的生产方法

含氧化锆的天然原料在自然环境中主要以斜锆石 (ZrO_2) 和锆英石 ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) 两种形式存在^[10]，由于在氧化锆原矿内有少量固溶的 HfO_2 ，且伴有微量 Fe、Si、Al、Ti 等元素，因此需要利用化学法进行提纯或电熔法进行还原冶炼，才能制备出可供材料领域使用的高纯氧化锆粉体^[11]。

2.1 化学法生产稳定型氧化锆

化学法生产稳定型氧化锆主要是将锆英石与苛性钠 (NaOH) 或纯碱 (Na_2CO_3)，进行混合和熔融后生成锆酸钠 (Na_2ZrO_3)，经水解反应得到水合氧化物，再利用硫酸进行纯化并调节 pH 值，即生成 $Zr_5O_8(SO_4)_2 \cdot H_2O$ 沉淀，煅烧后即可得氧化锆粉体，其工艺路线见图 1。

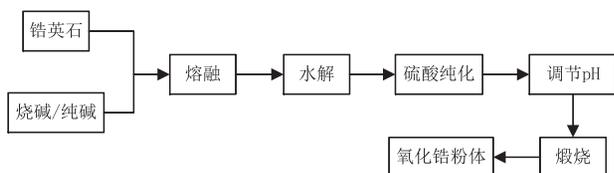


图 1 化学法生产稳定二氧化锆工艺流程^[14]

Fig. 1 Process flow of stabilized zirconia oxide production by chemical method^[14]

余鑫萌等^[12]将碱金属卤化物作为添加剂和溶液中的杂质进行反应，在一定条件下，生成气体逸出，其氧化锆的产品纯度均大 99%，该方法不仅使生产成本有所下降，更重要的改善增强了产品品质。郭贵宝、安胜利等^[13-14]以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 Y_2O_3 为主要原料，采用反向微乳液和碳吸附法

对氢氧化铵沉淀法制备的纳米 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 粉体的结构组成、形貌特征以及相关性能进行分析，并就碳黑的添加量对粉体比表面积的影响进行了讨论，研究发现该工艺可得到较小粒径和较低团聚强度的氧化钇稳定氧化锆纳米粉体，在 $700^\circ C$ 下焙烧冶炼后还能获得分散性较好四方相氧化锆粉体。韦薇等^[15]以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 为原料，采用反向化学沉淀法制备 ZrO_2 超细粉体，进行反向化学沉淀可促使该粉体具备更高的比表面性，使其普遍被用作工业催化剂的载体；表 1 为不同焙烧条件下 ZrO_2 的比表面积、总孔容、平均粒径的详细数据，由表 1 可以看出，在相同的焙烧温度条件下，利用正向法得到的 ZrO_2 样品无论是比表面积、总孔容还是平均粒径均小于利用反向化学沉淀法所得到 ZrO_2 样品，后者所制得的 ZrO_2 样品在 $400^\circ C$ 时比表面积可达到 $115.64 \text{ m}^2/\text{g}$ ，甚至温度为 $500^\circ C$ 时仍可以达到 $73.16 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

表 1 不同焙烧条件下 ZrO_2 的比表面积、总孔容、平均粒径^[15]

Table 1 Specific surface area, total pore volume and average particle size of ZrO_2 at different calcination conditions^[15]

样品	温度 / $^\circ C$	比表面 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	总孔容 / $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	平均粒径 /nm
A 相	400	74.61	0.208	5.583
A 相	500	35.48	0.153	4.262
B 相	400	115.64	0.369	6.357
B 相	500	73.16	0.281	7.671

化学法生产氧化锆优点在于产品纯度高、杂质含量少，粒度分布好，只是需要预先生产出中间产品氧氯化锆，但由于采用氯碱化工生产氧氯化锆，该制备过程中会产生很多污染废物，比如废酸液、废碱液、废水、废气以及废弃物硅渣等，如果没有得到科学的处理，将会存在破坏环境的风险^[16]。

2.2 电熔法生产稳定型氧化锆

电熔法生产稳定型氧化锆是以高品质的锆英石作为原料，以碳作为还原剂，在反应中适时的加入一定的催化剂，并按一定的比例进行充分混

合，由于氧化锆与二氧化硅具有不同的熔点，因此在电弧炉中高温反应，锆英石发生分解并还原，最终即可得到稳定的氧化锆和硅微粉，其工艺路线见图2。

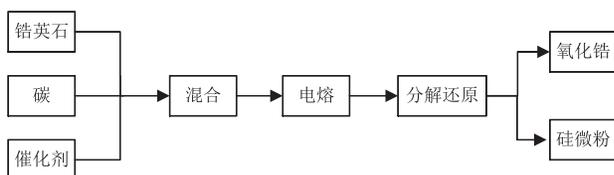


图2 电熔法生产稳定二氧化锆工艺流程^[12]

Fig.2 Process flow of stabilized zirconia oxide production by electric melting method^[12]

宋作人^[17]等采用逐步提升电极，分段熔炼的方法对混合的单斜二氧化锆和轻质碳酸钙进行处理，只需一次熔炼便可获得之前二次熔炼的效果。使用该方法生产的钙稳定二氧化锆耐火材料具有密度大、抗热震性能高、寿命长等优点。钟香崇等^[18]以高铝料、锆英石、轻烧镁砂作为主要原材料，经两次氧化电熔法，可制备得到具有优良特性的电熔锆刚玉尖晶石，不仅很大程度上降低了生产成本，更使矾土产品的附加值大大提高。Y. Matsumoto等^[19]通过电熔氧化锆获得脱硅锆，并由此制得性能优越的氧化锆耐火材料。

相比于利用化学法生产氧化锆，电熔法具有更突出的三方面优点：一、生产制备过程中不会产生有害副产物，更绿色环保；二、工艺条件简单、生产高效且生产成本低；三、电熔法制得的稳定型氧化锆制品的致密度比较高，抗热震特性也为更优异。由于具有这些突出优势，电熔法生产的稳定氧化锆已经在耐火材料领域中进行了大规模的应用。

3 部分稳定型氧化锆的研究现状

完全稳定型氧化锆(100%的立方体相氧化锆)因为具备很高的热膨胀系数和比较低的热传导率，使氧化锆基材料在加热—冷却循环过程易发生较大的体积和热应力变化，容易导致裂纹生成，使

衡量氧化锆基材料最重要的指标—抗热震性变差，并且稳定剂可能会溶解，从而造成材料抗侵蚀能力的降低。此外，在制备氧化锆制品升温、降温过程中其体积效应会发生改变，致使材料核心部位的应力累积和缺陷形成，从而严重影响材料的力学性能，从而制约了氧化锆材料的广泛应用^[20]。

而部分稳定型氧化锆由于加入了某些氧化物而引入 Zr^{4+} 半径大小差别不大的的阳离子，这些氧化物的阳离子取代了 Zr^{4+} 在立方或四方晶格中的位置形成置换固溶体，并能够在室温条件将其最初的稳定相结构进行保存，以此提升氧化锆的价值。目前普遍用作稳定剂的氧化物有CaO、MgO、 Y_2O_3 、 CeO_2 等，由于 Zr^{4+} 半径与这些稳定剂的阳离子半径相近，且晶体结构类似，因此能够与 Zr^{4+} 相互取代，形成置换型固溶体^[8-9, 19, 21]。

赵亮^[22]通过添加 $Al_2O_3-ZrO_2$ 复合粉对陶瓷型、颗粒型定径水口性能进行改良，发现改性后的定径水口热稳定性明显提高，同时提高了耐压强度、增加了体积密度。K.Matsui^[23]和G. Suárez^[24]使用恒定加热速率(CRH)技术研究了氧化铝在立方氧化锆初始或早期烧结中的作用，他们在各自的研究中添加不同量的 Al_2O_3 后，均发现部分稳定氧化锆的烧结活化能有显著降低，其活化能的降低是由 Al^{3+} 离子向晶界偏聚引起的烧结机制的变化所致。T. H. Yeh^[25]等研究了 Bi_2O_3 掺杂氧化钇稳定氧化锆(YSZ)的常规烧结和微波烧结的微观结构变化。结果表明，少量的 Bi_2O_3 的添加能显著降低YSZ的烧结温度(从 $1500^{\circ}C$ 降至 $1200^{\circ}C$)，并且促进了材料的致密化速率。徐明霞^[26]认为控制 Al_2O_3 的添加量可以提高烧结体的抗弯强度和断裂韧性等力学特性。

钟耀东等^[27]以3.5%MgO部分稳定 ZrO_2 和4%CaO部分稳定 ZrO_2 陶瓷材料为研究试样，并将CaO- Fe_2O_3 - SiO_2 体系中3种不同碱度、不同 Fe_2O_3 含量的渣作侵蚀剂，对试样分别进行静态和动态旋

转侵蚀试验,研究其对材料抗侵蚀性的影响,结果发现: MgO 部分稳定 ZrO₂ 材料比 CaO 部分稳定 ZrO₂ 材料的抗渣侵蚀性能要更好。王凤霞^[28]将不同含量的 ZnO 加入 MgO 稳定的部分稳定型氧化锆中,烧结处理后发现氧化锌能够降低烧结温度、并形成结构致密的烧结体,而且可以细化晶粒,调控析出体的形貌。表 2 为 Z2 (加入 0.8 mol ZnO)、Z4 (加入 3.0 mol ZnO) 两种试样的 (c+t)-ZrO₂ 的体积分数。

表 2 两种试样的 (c+t)-ZrO₂ 的体积分数^[28]

Table 2 Volume fraction of (c+t)-ZrO₂ of the samples^[28]

样品	温度 /C	比表面 / (m ² ·g ⁻¹)	总孔容 / (mL·g ⁻¹)	平均粒径 /nm
A 相	400	74.61	0.208	5.583
A 相	500	35.48	0.153	4.262
B 相	400	115.64	0.369	6.357
B 相	500	73.16	0.281	7.671

由表 2 可知,经 1400℃ 高温条件热处理后,两种试样的烧结态体积分数差距较大,这是因为 Z4 试样的四方相已基本转化为单斜相,ZnO 的加入量越多,四方相越容易转变为单斜相,甚至消失。

与完全稳定型氧化锆相比,部分稳定型氧化锆不仅热膨胀系数小,热导率高,更使由于温度变化产生的热应力及相变体积变化变小,一方面保持了单斜锆强烈的体积效应造成的力学性能不下降,另一方面又保留部分马氏体相变产生的韧性增强效果,同时大幅度地提高了氧化锆的强度、韧性,增强了其抗热震性能,克服了完全稳定氧化锆的不足,使之迅速成为一种在高温工业领域极有前途的新型高档优质耐火原料,特别是在抗侵蚀性和耐高温性有着特殊要求的操作条件下,如冶金炉衬、冶炼用的坩埚、定径水口、浸入式水口、长水口渣线材料、滑板镶嵌环以及连铸模等,均显示出明显优异的使用效果。

4 微波加热技术强化制备部分稳定型氧化锆

微波加热技术作为一种洁净高效、工艺先进的热处理方法,与常规加热最大的区别就是它不是由表及里的热传导,而是通过入射微波能量优先在物料中心耗散来加热物料,具有选择性加热、温度分布均匀、快速升温、节能高效等特点。在部分稳定氧化锆的生产中,如果合理利用微波加热技术的加热优势,使微波能量直接作用于部分稳定氧化锆本身,不仅能降低耗能及工艺成本、缩短反应时间,还能达到节能减排的目的^[29]。

郭胜惠等^[30]利用微波加热技术处理稳定型氧化锆制备部分稳定型氧化锆,该方法不仅可以控制氧化锆的晶形和稳定率,还可以实现生产过程的快速高效、清洁环保。从微波加热技术处理前后氧化锆试样的颜色变化情况,可以看到微波加热处理前稳定型氧化锆试样呈现灰黑色,这是因为稳定型氧化锆的生成环境缺氧,晶格中的氧容易逸出,导致晶体中产生氧空位而造成的,但在微波加热温度为 1350℃ ± 5℃,加热时间为 60 min 的条件下,试样颜色由灰黑色变为金黄色,且内外均为金黄色,这是因为稳定型氧化锆在微波加热过程中充分接触了空气,通过氧扩散等机制填补了存在的部分氧空位。

陈菓等^[31]研究了电熔氧化锆在微波场中的吸波性能与升温特点,发现电熔氧化锆具有良好的微波吸收能力,以 300℃ /min 的速率快速升温至 1500℃,微波加热显著改变了传质条件和加热效果。由微波加热处理前后电熔氧化锆的扫描电镜图像。

可以看出,未经微波加热的电熔氧化锆的表面微观形貌,出现了较大裂纹,且晶界交汇处均呈 120° 角。而经过微波加热的试样,其内部结构较为致密,并未有裂纹出现。由此可以说明微波加热是一种整体加热的方式,它可以缓解由于热应力变化而容易产生裂纹的现象。

M. Mazaheri^[32]使用常规烧结,两步烧结与微

波辅助烧结三种方法来制造接近全密度 (> 97%) 的 8 mol% 氧化钇稳定的氧化锆纳米粉末, 发现微波加热的试样其晶粒尺寸非常细小并具有宏观的力学性能, 表现出更佳的微观结构均匀性。这是因为微波加热是由内向外的热传导过程, 改变了传统加热进程中诸如温度之类的迁移势梯度方向, 由此形成了独特的微波加热机理^[33]。微波加热可实现物料整体性加热, 升温速率快, 物料各部位温度分布均匀, 容易形成颗粒尺寸精细, 且均匀相称的微观结构^[34]。

5 结 论

(1) 作为耐火材料等领域的重要原料, 氧化锆及其相关制品由于具有耐腐蚀、抗高温、化学稳定性良好等优良性质, 使其在多个领域扮演着越来越重要的角色。随着我国经济的不断发展, 氧化锆的应用市场必将不断拓展壮大。

(2) 部分稳定型氧化锆能提高材料的抗热震能力, 因此相较于稳定型氧化锆而言, 部分稳定型氧化锆将具有更加广阔的应用前景, 并将逐步成为耐火材料等领域的主要材料。

(3) 微波加热技术以其特殊的能量传递方式和转换方式, 以及在强化部分稳定氧化锆方面表现出的诸多优势, 使其成为一项节能减排、清洁高效的制备部分稳定氧化锆的新技术, 必将在氧化锆制备过程中发挥越来越重要的作用, 并将发展成为该领域的主要制备技术之一。

参考文献:

[1] 黄勇, 何锦涛, 马天. 氧化锆陶瓷的制备及其应用 [J]. 中国材料进展, 2004, 23(6):11-17.
Huang Y, He J T, Ma T. Production and Applications of Zirconia Ceramics[J]. Materials China, 2004, 23(6):11-17.
[2] 胡宝玉, 张宏达, 李丹. 氧化锆特种耐火材料在工业中的应用 [J]. 稀有金属快报, 2004, 23(6): 31-35.
Hu B Y, Zhang H D, Li D. Industrial Application of Zirconia Special Fireproof Materials[J]. Rare Metals Letters, 2004, 23(6):

31-35.

[3] 任永国, 刘自强, 杨凯, 等. 氧化锆材料种类及应用 [J]. 中国陶瓷, 2008, 44(4):44-46.
Ren Y G, Liu Z Q, Yang K, et al. Kind and Application of Zirconia Material[J]. China Ceramics, 2008, 44(4):44-46.
[4] 顾立德. 特种耐火材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
Gu L D. Special Refractories[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
[5] 李楠. 耐火材料与钢铁的反应及对钢质量的影响 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
Li N. Reaction between Refractories and Steel and its Influence on Steel Quality[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
[6] 林彬荫, 胡龙. 耐火材料原料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015.
Lin B Y, Hu L. Refractory Raw Materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
[7] 张瑞霞, 夏风, 肖建中, 等. Y_2O_3 -MgO 共稳定 ZrO_2 的相含量及形貌研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2007, 24(6): 908-911.
Zhang R X, Xia F, Xiao J Z, et al. Phase Content and Morphology of Y_2O_3 MgO co-stabilized ZrO_2 [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2007, 24(6): 908-911.
[8] A. Ghosh, A.K. Suri, B.T Rao, T.R. Ramamohan. Low-temperature Sintering and Mechanical property Evaluation of Nanocrystalline 8 mol% Yttria Fully Stabilized zirconia[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(7): 2015-2023.
[9] E.C. Grzebielucka, A.S.A. Chinelatto, S.M. Tebcherani. A.L. Chinelatto. Synthesis and Sintering of Y_2O_3 -doped ZrO_2 Powders Using two Pechini-type gel routes[J]. Ceramics International, 2010, 36(5): 1737-1742.
[10] 宋作人, 徐宝奎, 李福山. 中国电熔氧化锆的生产和市场展望 [J]. 耐火材料, 2007, 41(4): 293-297.
Song Z R, Xu B K, Li F S. Production and Market Outlook of Chinese Fused Zirconia [J]. Refractories, 2007, 41(4): 293-297.
[11] 熊炳昆, 林振汉, 杨新民, 等. 二氧化锆制备工艺与应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
Xiong B K, Lin Z H, Yang X M, et al. Preparation and Application of zirconia [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
[12] 余鑫萌, 徐宝奎, 袁发得. 二氧化锆的稳定化及其应用 [J]. 稀有金属快报, 2007, 26(1): 28-32.
Yu X M, Xu B K, Yuan F D. Stabilizing and Applications of Zirconia [J]. Rare Metals Letters, 2007, 26(1): 28-32.

- [13] 郭贵宝, 云峰, 安胜利. 反相乳液液碳吸附耦合合法制备氧化钇稳定四方氧化锆纳米粉体及表征 [J]. 稀土, 2010, 31(1): 57-60.
- Guo G B, Yun F, An S L. Preparation and Characterization of Nanometer-Sized Y_2O_3/ZrO_2 Particles by the Coupling Route of Reverse Micelles with Carbon Absorption [J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(1): 57-60.
- [14] 郭贵宝, 云峰, 安胜利. 碳吸附沉淀法制备氧化钇稳定氧化锆纳米粉末研究 [J]. 粉末冶金技术, 2009, 27(4): 247-250.
- Guo G B, Yun F, An S L. Study of Nanometer-sized ZrO_2 (Y_2O_3) Particles by the Coupling Route of Precipitation with Carbon Absorption [J]. Powder Metallurgy Technology, 2009, 27(4): 247-250.
- [15] 韦薇, 管春平, 陈亮维. 反向化学沉淀法制备纳米 ZrO_2 超细粉体 [J]. 应用化工, 2008, 37 (1): 21-23.
- Wei W, Guan C P, Chen L W. Preparation of Nano-sized ZrO_2 Ultrafine Powder by Chemical Precipitating Process [J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37 (1): 21-23.
- [16] 蒋东民, 王力军, 车小奎. 氧氯化锆制备工艺与应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- Jiang D M, Wang L J, Che X K. Preparation and Application of Zirconium Oxychloride [M]. Bei Jing: Metallurgical Industry press, 2012.
- [17] 宋作人, 余鑫萌, 袁发得, 等. 钙稳定二氧化锆及其电熔生产方法 [P]. 中国专利: 02139126.2, 2002.
- Song Z R, Yu X M, Yuan F D, et al. Calcium Stabilized Zirconia and its Electrofusion Process [P]. China: 02139126.2, 2002.
- [18] 钟香崇, 葛铁柱, 梁耀华, 等. 矾土基电熔锆刚玉尖晶石的制备方法 [P]. 中国: 200410060214.4. 2004.
- Zhong X C, Ge T Z, Liang Y H, et al. Preparation of Bauxite Based Fused zirconia Corundum Spinel [P]. China: 200410060214.4. 2004.
- [19] Y. Matsumoto, K. Hirota, O. Yamaguchi, S. Fujii, M. Tamamaki. Formation and Sintering of Corundum-rutile Composite Powders Prepared from Alkoxides [J]. Materials Research Bulletin, 1993, 28(4): 305-312.
- [20] C. Santos, M.H. Koizumi, J.K.M.F. Daguano, F.A. Santos, C.N. Elias, A.S. Ramos. Properties of Y-TZP/ Al_2O_3 Ceramic Nanocomposites Obtained by High-energy ball Milling [J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 502(1-2): 6-12.
- [21] S.H. Guo, G. Chen, J.H. Peng, J.L. Mao, D.B. Li, L.J. Liu. Preparation of Partially Stabilized Zirconia from Fused Zirconia using roasting [J]. Journal of Alloys Compounds, 2010, 506: 15-17.
- [22] 赵亮, 薛群虎. 添加 $Al_2O_3-ZrO_2$ 复合粉改性氧化锆质定径水口及其损毁机理 [J]. 工程科学学报, 2017, 39(2): 202-207.
- Zhao L, Xue Q H. Damage Mechanism of Zirconia Metering Nozzles Modified by $Al_2O_3-ZrO_2$ Composite Powder [J]. Chinese Journal of Engineering, 2017, 39(2): 202-207.
- [23] K. Matsui, N. Ohmichi, M. Ohgai, N. Enomoto, J. Hojo. Sintering kinetics at constant rates of heating: effect of Al_2O_3 on the initial sintering stage of fine zirconia powder [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(12): 3346-3352.
- [24] G. Suárez, Y. Sakka. Effect of alumina addition on initial sintering of cubic $ZrO_2(8YSZ)$ [J]. Ceramics International, 2010, 36(3): 879-885.
- [25] T.H. Yeh, G.E. Kusuma, M.B. Suresh, C.C. Chou. Effect of sintering process on the microstructures of Bi_2O_3 -doped yttria stabilized zirconia [J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(3): 318-323.
- [26] 徐明霞, 段仁官. Al_2O_3 添加量对 Y-TZP 陶瓷烧结及力学性能的影响 [J]. 硅酸盐通报, 1997, 16(4): 40-42.
- Xu M X, Duan R G. Effect of Al_2O_3 Content on Sintering and Mechanical Properties of Y-TZP Ceramics [J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 1997, 16(4): 40-42.
- [27] 钟耀东, 张亚非, 强颖怀, 等. MgO 部分稳定氧化锆陶瓷的抗渣侵蚀性研究 [J]. 耐火材料, 2008, 42(4): 246-249.
- Zhong Y D, Zhang Y F, Qiang Y H, et al. Corrosion Resistance of MgO partially-Stabilized Zirconia Ceramic [J]. Refractoryes, 2008, 42(4): 246-249.
- [28] 王凤霞, 蔡舒, 张喆. ZnO 对 $Mg-PSZ$ 陶瓷细晶化和相组成的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(A01): 509-511.
- Wang F X, Cai S, Zhang Z. Effect of ZnO on Microstructure and Phase Constitutions of the Mg PSZ Ceramics [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(A01): 509-511.
- [29] 郭胜惠, 陈菓, 彭金辉, 等. 微波加热处理电熔 ZrO_2 制备部分稳定 ZrO_2 [J]. 耐火材料, 2008, 42(5): 372-374.
- Guo S H, Chen G, Peng J H, et al. Preparation of Partially Stabilized Zirconia by Microwave Heating Fused Zirconia [J]. Refractoryes, 2008, 42(5): 372-374.
- [30] S.H. Guo, G. Chen, J.H. Peng, J.L. Mao, D.B. Li, L.J. Liu. Preparation of Partially Stabilized Zirconia from Fused Zirconia Using Roasting [J]. Journal of Alloys Compounds, 2010, 506: 15-17.
- [31] 郭胜惠, 彭金辉, 陈菓, 等. 电熔氧化锆在微波场中的吸波特性和升温行为 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2009, (4): 915-920.

Guo S H, Peng J H, Chen G, et al. Microwave-absorbing characteristics and Temperature Rising Behavior of Fused Zirconia in Microwave Field [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2009, (4): 915-920.

[32] M. Mazaheri, A.M. Zahedi, M.M. Hejazi. Processing of Nanocrystalline 8mol% Yttria-stabilized Zirconia by Conventional, Microwave-assisted and Two-step Sintering [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 492(1): 261-267.

[33] 陈菓, 陈晋, 彭金辉, 等. 基于生命周期的微波高温反

应器绿色性评价 [J]. 压电与声光, 2008, 30(S2): 78-83.

Chen G, Chen J, Peng J H, et al. Green Evaluation of Microwave High Temperature Reactor Based on Life Cycle [J]. Piezoelectric and Acoustooptic, 2008, 30(S2): 78-83.

[34] 彭金辉, 陈菓, 郭胜惠, 等. 微波高温管式反应器的研制与应用 [J]. 压电与声光, 2008, 30(S2): 20-22.

Peng J H, Chen G, Guo S H, et al. Development and Application of Microwave High Temperature tubular Reactor [J]. Piezoelectric and Acoustooptic, 2008, 30(S2): 20-22.

Research Status and Development Trend of Zirconia Preparation Technology

Pu Jing¹, Kang Juanxue¹, Zhang Mingyuan¹, Huang Xiulan¹, Duan Liping¹, Peng Jinhui¹, Chen Guo^{1,2}

(1. Key Laboratory of Resource Clean Conversion in Ethnic Regions, Education Department of Yunnan, Joint Research Centre for International Cross-border Ethnic Regions Biomass Clean Utilization in Yunnan, Yunnan Minzu University, Kunming, Yunnan, China; 2. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan, China)

Abstract: In this paper, properties, application and production of partially stabilized zirconia and stabilized zirconia were systematically analyzed and summarized, and the raw material and production process of chemical method and electric melting method to produce stabilized zirconia were mainly introduced, and the use of microwave heating technology to strengthen the characteristics of partially stabilized zirconia were also illustrated. Results of literature show that microwave heating, as a new green heating method, has the advantages of reducing the reaction temperature, increasing the reaction rate, saving energy and improving the efficiency of the partially stabilized zirconia.

Keywords: Stabilized zirconia; Partially stabilized zirconia; Chemical method; Electrofusion method; Microwave heating technology

////////////////////////////////////
(上接 88 页)

Influence of Magnetic Field Strength on Reverse Flotation Process of Magnetite

Jia Qingmei, Li Fengjiu, Shang Xinyue, Li Guofeng

(College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei China)

Abstract: In this study, an ultra-pure iron concentrate with a TFe grade of 72.21%, a recovery of 84.42% and a SiO₂ content of 0.17% was prepared by grinding-magnetic separation-re-milling-magnetic flotation process. Compared with the traditional reverse flotation process, when the quality of the concentrate products is similar, the sweeping operation can be reduced, and the concentrate recovery rate is increased by 13.8%, and the collector dosage is reduced by 20 g/t. On this basis, the influence of magnetic field intensity on the conductivity of solution, the surface properties of ore particles and the adsorption capacity of agents in the process of magnetic floatation was studied.

Keywords: Magnetite; Conductivity; Absorbance; Floatability