

修订《稳定二氧化锆 第1部分：钇稳定二氧化锆》

化工行业标准编制说明（征求意见稿）

一、工作简况

（一）任务来源

1、基本信息

根据工业和信息化部办公厅《关于印发2022年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2022〕158号）的要求，于2023年底完成HG/T 4201.1—2011《稳定二氧化锆 第1部分：钇稳定二氧化锆》化工行业标准的修订工作，计划编号为2022-0794T-HG。本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（以下简称全国化标委无机分会）归口。

该标准由 共同起草。

2、简要情况

1) 产品概况

钇稳定二氧化锆分子式： $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{Y}_2\text{O}_3$

产品性质：

钇稳定二氧化锆是通过湿法生产的一种稳定氧化物粉体，外观为白色粉末，颗粒较细，比表面积大，无毒无味，化学性质稳定，热导率低，耐热冲击性好；常温下用酸或碱不能完全溶解，而必需经高温煅烧后，才能完全溶解于酸或碱。

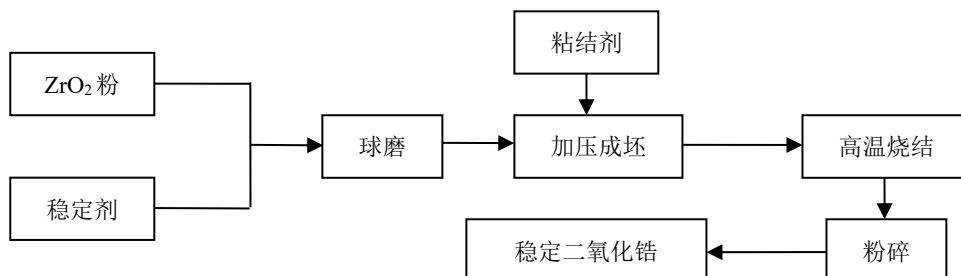
产品用途：主要用作特种陶瓷的原料。

2) 生产方法

稳定二氧化锆制备工艺有很多种，最常用的方法如下所述。

2.1 固相法

又称为烧结法，通常是将二氧化锆原料和稳定剂按一定的配比在具有橡胶衬里和锆球的球磨机中共同湿粉碎到粒径小于 $2\mu\text{m}$ ，然后经分离、干燥、打粉制成团块，并在 1700°C 下进行高温固相反应，将高温烧结块粉碎至所需粒度即得到稳定二氧化锆。此方法制得的产品粒度分布广，易混入不纯的杂质。工艺流程如下：

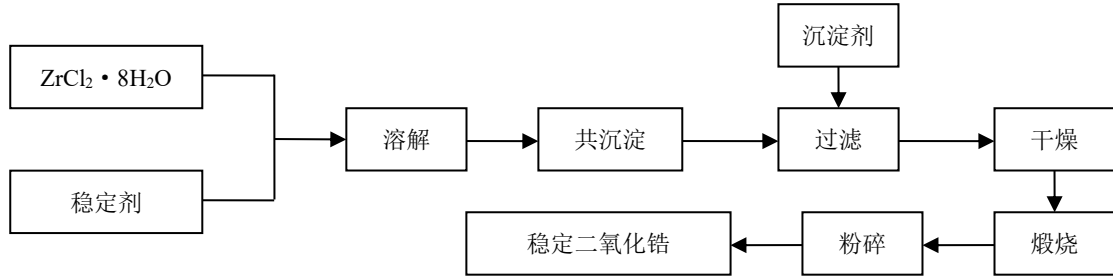


2.

2.2 中和共沉淀法

中和共沉淀法（又称为湿法）是将碱溶液加入到可溶性盐（稳定剂）与锆盐的混合溶液中，形成共沉淀。通过过滤、干燥、煅烧得到稳定二氧化锆粉体。此方法由于加入了稳

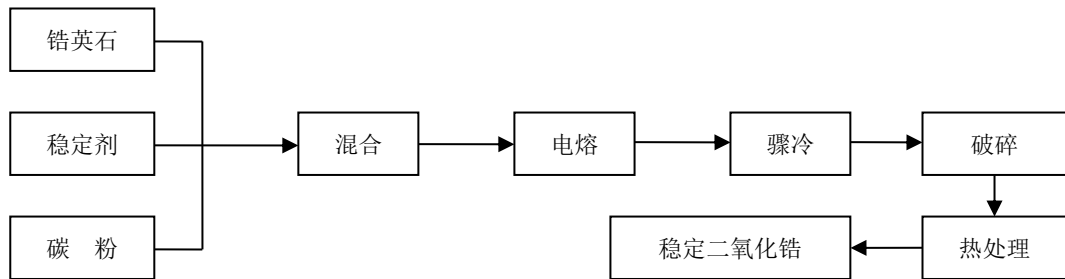
定剂，得到的产品粉末不宜结团。工艺流程如下：



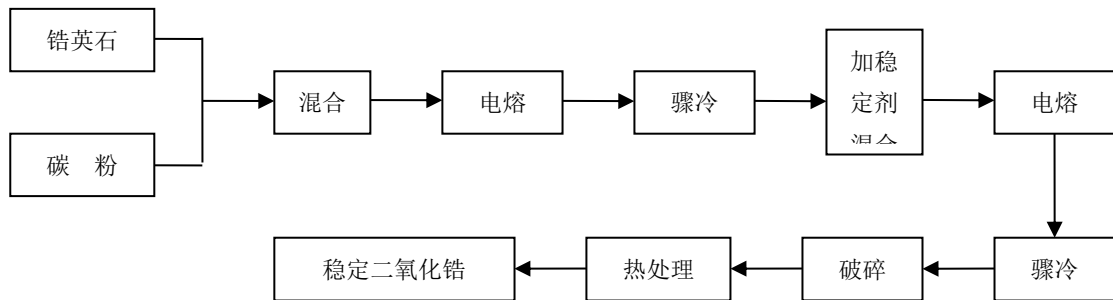
2.3 电熔法

电熔法分为一次电熔法和二次电熔法。

①一次电熔法是将锆英石、碳粉和稳定剂按一定的配比，放入混料机中充分混合，混合料经电弧炉电熔脱硅处理，骤冷，再经破碎、热处理后便可制成稳定的二氧化锆。此方法制得的稳定二氧化锆杂质含量高，致密度低。工艺路线如下：



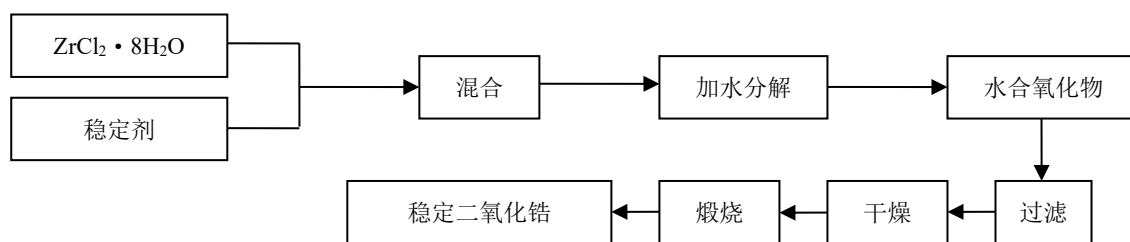
②二次电熔法将锆英石与碳粉按比例混匀后，经电弧炉电熔脱硅处理，骤冷，再经破碎制成单斜二氧化锆。再将单斜二氧化锆根据需要按比例配入稳定剂，混合均匀后进行第二次电熔，然后骤冷，再经破碎、热处理后便可制成稳定型二氧化锆。此方法制得的稳定二氧化锆杂质含量较低，致密度高。工艺路线如下：



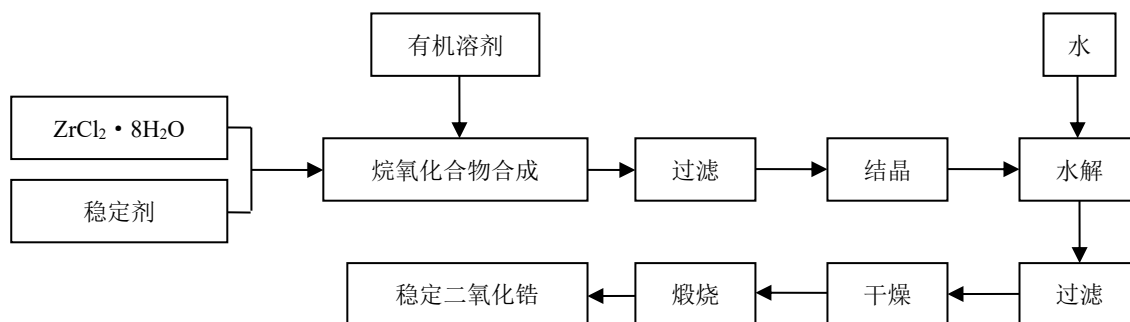
2.4 加水分解法

此类方法的优点是不需添加碱就可使锆盐和可溶性盐（稳定剂）的混合溶液水解，产品中不存在有害阴离子和碱金属离子，可分为以下几种：

① 盐溶液加水分解法：将锆盐与可溶性盐（稳定剂）的混合溶液，通过加热进行加水分解反应，干燥煅烧生成的胶体即得稳定二氧化锆。这种方法操作简便，但能耗高，生成的粉体易团聚。工艺流程如下：



② 烷氧化合物加水分解法：是在锆和苯、异丙醇等有机溶剂（稳定剂）的溶液中加入水，烷氧化合物分解，经干燥、煅烧制得稳定二氧化锆。此法能耗较低，粉体不易团聚，但工艺过程较复杂，成本较高。工艺流程如下：



本次制定的标准适用于湿法（中和共沉淀法）制备的钇稳定二氧化锆。

3) 修订标准的意义

二氧化锆由于具有优良的耐高温、耐磨损、耐腐蚀等特性，使其迅速成为一种结构和功能材料的重要原料。但由于二氧化锆的多晶性及其在加热和冷却过程中伴随的体积变化，加之导热系数小，热膨胀系数大，使纯 ZrO_2 的力学、电学以及抗热震等性能都很差，导致纯二氧化锆不能直接用来制造大型、异形产品，极大地限制了二氧化锆的应用，因此要对 ZrO_2 进行稳定化处理。

钇稳定二氧化锆是通过湿法生产的一种稳定氧化物纳米粉体，颗粒较细，比表面积大，无毒无味，对碱溶液及许多酸性溶液都具有足够的稳定性。因此是生产精密陶瓷、电子陶瓷、工程陶瓷、电溶锆砖、传感器、人造宝石，耐火材料等的重要原料。近几年来，稳定二氧化锆作为一种重要的氧化物陶瓷材料，在国内外受到高度重视，其应用十分广泛，是现代工业技术领域中的一种重要原料和材料。总之，随着耐火材料及陶瓷行业的发展，作为冶金用耐火材料和高端陶瓷的主要原料，二氧化锆愈来愈受到人们的重视，现已成为冶金、热工、特种陶瓷及其高温技术领域极具发展前途的重要材料。

目前 HG/T 4201.1-2011《稳定二氧化锆 第1部分：钇稳定二氧化锆》行业标准已发布实施有 10 年，随着国内行业不断发展以及下游应用领域要求的提升，市场对钇稳定二氧化锆有了更高的要求，同时科技不断创新，部分企业生产工艺及产品质量有了很大的提高，原标准中的指标参数及试验方法的要求，不能完全反映产品的真实水平。

修订 HG/T 4201.1-2011《稳定二氧化锆 第1部分：钇稳定二氧化锆》化工行业标准，按照产品的生产和使用的实际情况，对产品中关键性指标进行修订和补充，使标准的技术指标需要及时跟进这一发展趋势，真正起到引领和促进行业进步的作用，达到统一和规范市场的目的。标准的修订，并发布实施，对国内生产企业的生产管理和销售市场有着十分重要的指导性意义。

4) 行业概况

澳大利亚是世界上最大锆英石出产国，年产量为 50 万吨左右；其次为南非，年产量在 10 万吨左右；第三为前苏联和美国，均为 8 万吨左右；第四为印度和我国，年产量约 1.5 万吨~1.7 万吨；巴西、斯里兰卡和尼日利亚，每年出产数千吨。

国内锆英石主要分布在山东、广东、广西、海南和台湾等沿海地区，因此如何合理利用我国珍贵的锆资源，缩小与发达国家之间的差距，具有非常重要的意义。

目前我国的二氧化锆生产厂已有几十家，如广东东方锆业科技股份有限公司、江西晶安高科技有限公司、宣城晶瑞新材料有限公司等。

(二) 主要工作过程

1、起草阶段 (2022. 11~2023. 3)

①起草工作组

广东东方锆业科技股份有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、等。

②分工情况

天津院主要负责标准制修订工作总体协调，及资料收集、编写文献小结、组织召开标准工作会议、汇总试验方案、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。

起草工作组其他单位主要负责提供试验方案、征集试验样品、开展试验方法验证和试验数据汇总、参加工作会议讨论、对标准过程稿件提出修改意见等。

③调查研究过程

天津院接到上级部门下达的修订计划后，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向生产、使用单位发函，进行调查并广泛征求对标准修订工作的意见，在此基础上提出了文献小结。2023 年 3 月 12 日在昆明召开了该项行业标准工作方案会，会上生产单位就各自的产能、生产工艺、产品质量和用户使用情况进行了介绍。与会代表就此标准的名称、用途、指标项目和指标参数、分析方法及检验规则、包装、贮存、运输等内容进行了深入、细致的讨论，提出了工作方案，并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。

④工作组讨论稿

根据前期调查情况，天津院于 2023 年 3 月提出工作组讨论稿。

2、标准征求意见阶段 (2023. 6~2023. 7)

1) 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，由负责起草单位对工作组讨论稿进行了进一步的讨论和修改，其后提出标准草案征求意见稿及编制说明。于 2023 年 6 月开始向无机化工分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送电子文件征求意见稿及编制说明，并在网上 (www.trici.com.cn) 公开征求意见。

二、标准编制原则、标准体系位置及编制依据

(一) 标准编制原则

- 1) 贯彻国家的有关方针、政策、法律、法规；
- 2) 有利于合理开发和利用国家资源，推广科学技术成果；

- 3) 积极采用国际标准和国外先进标准，促进对外经济技术合作与对外贸易的发展；
- 4) 保障安全和人民的身体健康，保护环境；
- 5) 充分考虑使用要求，维护消费者的利益；
- 6) 技术先进、经济合理、安全可靠、协调配套。

（二）标准体系位置

稳定二氧化锆 第 1 部分：钇稳定二氧化锆产品在无机化工标准体系中的位置：

其他基础化学原料制造一氧化物、过氧化物及超氧化物，体系编号：01-063-01-02-01-04-01。

（三）标准修订依据

- 1) 现有标准 HG/T 4201.1-2011；
- 2) 用户要求；
- 3) 生产厂家的质量月报（见附表 1）；
- 4) 生产厂家试验累积数据。

三、标准修订主要内容的确定

（一）范围：

原标准的标准范围是“本标准适用于主要作为结构陶瓷和功能陶瓷原料的钇稳定二氧化锆”；本次修标修改为：“本产品主要用作特种陶瓷的原料。”

（二）要求：

1、分子式

原标准分子式 ZrO_2 ，本次修订修改为： $ZrO_2 \cdot nY_2O_3$

2、分型

原标准按用途分型。由于目前钇稳定二氧化锆应用领域不断增多，根据用途来分型不能全部涵盖产品型号，因此本次修标根据氧化钇的摩尔数不同分为两个型号：

I 型部分稳定二氧化锆：氧化钇含量小于 8 摩尔；

II 型全稳定二氧化锆：氧化钇含量大于等于 8 摩尔。

3、指标项目的设立

本标准共设置 8 项指标，其中氧化钇的含量直接影响二氧化锆的稳定性及应用，不同产品中稳定剂氧化钇的加入量不同；氧化铁杂质是由原料引入的，在生产过程中也会带入一些。氧化铁含量过高不但使产品的颜色呈黄色，还会降低电容器击穿强度，因此应严格控制氧化铁的含量；二氧化硅杂质也是由原料引入的，二氧化硅含量过高会降低压电陶瓷机电耦合系数；氧化钠含量过高会降低陶瓷强度；二氧化钛含量对产品颜色有影响。新旧标准指标参数对比表详见表 1，各生产单位近一年的质量月报详见附表 1。本次修订指标参数变化情况如下：

（1）由于产品中添加的钇含量数值不固定，种类繁多，因此本次修标将锆钪含量修改为锆钪钇含量；

（2）根据产品实际情况修改了氧化钇含量指标，设为范围值；

（3）由于氧化铝指标是根据客户要求设定，不同客户要求都不同，无法规定具体值，因此本次修标删除了氧化铝指标。

表 1 新、旧标准指标要求

项 目	HG/T 4201.1-2011				本次修订	
	I 型	II 型	III型	IV型	I 型	II 型
锆铅钼含量 w/% (原标准锆铅含量) \geq	94.6	91.0	85.5	94.2	99.9	99.9
氧化钇 (Y ₂ O ₃) w/%	≥ 5.15	≥ 8.8	≥ 14.2	≥ 5.15	4~11	12~20
氧化铁 (Fe ₂ O ₃) w/% \leq	0.01	0.01	0.003	0.01	0.005	0.005
二氧化硅 (SiO ₂) w/% \leq	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
氧化钠 (Na ₂ O) w/% \leq	0.01	0.01	0.005	0.005	0.01	0.01
二氧化钛 (TiO ₂) w/% \leq	0.01	0.01	0.005	0.01	0.005	0.005
氧化铝 (Al ₂ O ₃) w/% \leq	—	—	—	0.15~0.35	—	—
比表面积 m ² /g	根据用户要求进行协商				根据用户要求进行协商	
粒径 (D ₅₀) μm					根据用户要求进行协商	

(三) 试验方法

原标准中各指标的试验方法目前生产厂家普遍采用,数据准确、可靠,原标准中氧化铁的含量测定采用硫氰酸铵分光光度法,由于所用试剂硫氰酸铵毒性较大,企业平时检测时采用实际毒性更小的磺基水杨酸法,因此本次修订标准增加了磺基水杨酸法,硫氰酸铵分光光度法设为仲裁法。其他指标的试验方法没有变化。此外由于删除了氧化铝指标,相应的试验方法也删除。新旧标准试验方法对比表详见表 2。

表 2 2011 版行标、本次修标试验方法对比表

项目	HG/T 4201.1-2011	本次修订
锆铅钼含量 w/%	苦杏仁酸重量法(仲裁法)、EDTA 络合滴定法并列测锆铅含量	苦杏仁酸重量法(仲裁法)、EDTA 络合滴定法并列测锆铅含量,EDTA 络合滴定法测氧化钼含量,两者相加得锆铅钼含量
氧化钇 (Y ₂ O ₃) w/%	EDTA 络合滴定法	EDTA 络合滴定法
氧化铁 (Fe ₂ O ₃) w/%	硫氰酸铵分光光度法	硫氰酸铵分光光度法(仲裁法)和磺基水杨酸法
二氧化硅 (SiO ₂) w/%	钼蓝分光光度法	钼蓝分光光度法
氧化钠 (Na ₂ O) w/%	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度法
二氧化钛 (TiO ₂) w/%	二安替吡啶甲烷分光光度法	二安替吡啶甲烷分光光度法
比表面积 m ² /g	气体吸附 BET 法——重量法	气体吸附 BET 法——重量法
粒径 (D ₅₀) μm	激光粒度法	激光粒度法

表 3 两种方法测定铁含量对比试验

序号		方法一:硫氰酸铵分光光度法		方法二:磺基水杨酸法	
		测定值	平均值	测定值	平均值
0586	平行一	0.0011	0.0012	0.0010	0.0010

	平行二	0.0013		0.0010	
0284	平行一	0.0012	0.0013	0.0010	0.0010
	平行二	0.0014		0.0010	
0581	平行一	0.0011	0.0012	0.0012	0.0012
	平行二	0.0013		0.0012	
DR23C165	平行一	0.0013	0.0014	0.0012	0.0012
	平行二	0.0015		0.0012	
DR23C178	平行一	0.0012	0.0012	0.0010	0.0010
	平行二	0.0012		0.0010	
DR23C179	平行一	0.0013	0.0012	0.0010	0.0011
	平行二	0.0011		0.0011	

从对比试验结论看，磺基水杨酸法和 2011 版行标规定的硫氰酸铵分光光度法不存在显著性差异，因此本次修订标准氯化钡含量增加硫酸钡重量法，以 2011 版行标规定的硫氰酸铵分光光度法为仲裁法。

四、标准水平分析

目前未查阅到国外相关标准。此次修订主要是以现行 HG/T 4201.1 行业标准、国内实际生产产品质量情况及用户意见为基础进行。

本次修订增强了标准的适用性和可操作性，因此本标准达到了国内先进水平。

五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

七、标准属性

本标准为推荐性行业标准。

八、贯彻国家标准的要求和措施建议

本标准反映了目前国内实际生产技术水平，可积极向国内生产单位、用户、质检机构等相关单位推荐使用本标准。建议尽快发布本标准，实施过渡期为 6 个月。

九、废止现行有关标准的建议

本标准实施后，HG/T 4201.1—2011 自行废止。

十、其他应予说明的事项

无。

《稳定二氧化锆 第 1 部分：钇稳定二氧化锆》化工行业标准起草工作组
2023.6.9

附件 1 各生产厂质量月报

企业 1 质量月报

日期	锆 铪 钼 合 量 w/%	氧 化 钇 (Y ₂ O ₃) w/%	氧化铁 (Fe ₂ O ₃) w/%	二氧化硅 (SiO ₂) w/%	氧 化 钠 (Na ₂ O) w/%	二氧化钛 (TiO ₂) w/%	比表面 积 m ² /g	粒径 (D ₅₀) μm
2021.3	99.9	7.66	0.0013	0.0065	<0.0040	0.0015	8-15	<0.50
2021.4	99.9	7.57	0.0015	0.0070	<0.0040	0.0012	8-15	<0.50
2021.5	99.9	7.68	0.0016	0.0080	<0.0040	0.0013	8-15	<0.50
2021.6	99.9	7.80	0.0015	0.0065	<0.0040	0.0015	8-15	<0.50
2021.7	99.9	7.65	0.0015	0.0090	<0.0040	0.0012	8-15	<0.50
2021.8	99.9	7.60	0.0016	0.0090	<0.0040	0.0013	8-15	<0.50
2021.9	99.9	7.75	0.0014	0.0095	<0.0040	0.0016	8-15	<0.50
2021.10	99.9	5.33	0.0012	0.0070	<0.0050	0.0015	6-10	<0.80
2021.11	99.9	5.33	0.0012	0.0070	<0.0050	0.0015	6-10	<0.80
2021.12	99.9	5.33	0.0012	0.0070	<0.0050	0.0015	6-10	<0.80
2021.12	99.9	13.50	0.0012	0.0070	<0.0050	0.0013	8-15	<0.60
2021.12	99.9	13.70	0.0014	0.0070	<0.0050	0.0015	8-15	<0.60
2022.1	99.9	7.69	0.0016	0.007	<0.0040	0.0013	8-15	<0.50
2022.2	99.9	5.33	0.0012	0.0070	<0.0050	0.0015	6-10	<0.80
2022.3	99.9	5.33	0.0012	0.0070	<0.0050	0.0015	6-10	<0.80
2022.4	99.9	7.56	0.0015	0.006	<0.0040	0.0014	6-10	<0.50
2022.5	99.9	7.59	0.0016	0.008	<0.0040	0.0013	8-15	<0.50
2022.6	99.9	5.40	0.0014	0.0070	<0.0050	0.0015	6-10	<0.80
2022.7	99.9	5.33	0.0012	0.0070	<0.0050	0.0013	6-10	<0.80
2022.8	99.9	5.13	0.0013	0.0070	<0.0050	0.0012	6-10	<0.80
2022.9	99.9	5.28	0.0010	0.0080	<0.0050	0.0013	6-10	<0.80
2022.10	99.9	5.47	0.0012	0.0060	<0.0050	0.0014	6-10	<0.80
2022.11	99.9	5.23	0.0010	0.0080	<0.0050	0.0012	6-10	<0.80
2022.12	99.9	5.35	0.0012	0.0060	<0.0050	0.0012	6-10	<0.80
2022.12	99.9	20.05	0.0015	0.0065	<0.0040	0.0013	6-10	<1.00
2023.1	99.9	5.36	0.0012	0.0070	<0.0050	0.0015	6-10	<0.80
2023.2	99.9	5.30	0.0011	0.0070	<0.0050	0.0015	6-10	<0.80