

ZrO₂

**复合耐火
材料**

王诚训
张义先 编著
于 青

冶金工业出版社

ZrO_2 复合耐火材料

王诚训 张义先 于 青 编著



北 京
冶 金 工 业 出 版 社

1997

图书在版编目 (CIP) 数据

ZrO₂ 复合耐火材料/王诚训等编著. —北京: 冶金工业出版社, 1997. 10

ISBN 7-5024-2098-3

I. Z… I. 王… II. 复合材料: 耐火材料 N. TQ175.79

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 14673 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 章秀珍

中国人民警官大学印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1997 年 10 月第 1 版, 1997 年 10 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 7.125 印张; 188 千字; 216 页; 1-1700 册

12.00 元

前 言

近十余年来, ZrO_2 复合耐火材料得到了迅速发展, 成为耐火材料领域中的重要材料。

由于 ZrO_2 的多晶性(单斜、四方、立方晶型)及其伴随的体积变化, 因此纯 ZrO_2 不能用来制造异型产品。然而, 自从发现适当的添加剂可以使 ZrO_2 的高温立方晶型在室温得到稳定之后, 就再没有什么因素能限制稳定的 ZrO_2 的应用了。 ZrO_2 在工业技术上占有重要地位是由于它具有特殊的物理性能。在高温技术中, 它被用做炉衬、冶炼用的坩埚、滑动水口、连铸模等。由于 ZrO_2 熔点高、化学性质稳定, 近年来被广泛用于连铸耐火材料。致密烧结 ZrO_2 还可用来制造像切割工具之类的产品。在稳定 ZrO_2 的同时, 还产生一种重要的离子导电性, 可用于原电池中的固体电解质作为测量和控制氧分压, 也可作为燃料电池和氧化物加热元件。

部分稳定 ZrO_2 (PSZ) 作为一种优质材料在耐磨损和高负载的条件下使用, 如挤压模具、密封垫圈、阀门和发动机部件。PSZ 也因其优良的化学稳定性而特别适合在强腐蚀条件下使用, 如化学工业、材料加工工业。PSZ 具有很低的热导率, 因而它也非常适于作为空间温度分布不均匀而又要求热损失最小的元件, 正是由于后一种原因, PSZ 作为内燃机和汽轮机部件特别有效的代替材料而大大地提高了燃料的热效率。PSZ 也广泛应用于耐火材料工业中。

由于稳定的 ZrO_2 不为钢水所浸润, 也不被钢水所溶解, 因此它很有成效地用作钢包和流钢槽等工作内衬的耐火材料。

进入 80 年代后, ZrO_2 复合耐火材料得到较快发展。钢铁工业连铸技术的出现和玻璃的高质量化, 使 ZrO_2 复合耐火材料得到较

快的推广。诸如盛钢桶渣线用锆英石砖或锆英石浇注料以及 $\text{MgO-ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 浇注料, 滑动水口的水口孔用 ZrO_2 质衬, 浸入式水口砖由铝碳质发展为铝锆碳质, 水口渣线部位材料则采用 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 质, 水平连铸用 ZrO_2 定径水口等, 钢液过滤器用 ZrO_2 或 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 等材质, 加热炉炉床用电熔 AZS 制品; 一些高纯 ZrO_2 材料还用于各种高温炉的测氧探头、磁流体发电的电极、燃烧电池等; 玻璃熔窑采用电熔锆刚玉砖的 ZrO_2 含量也从 31%~33% 提高到 40% 以上, 在碱侵蚀特别严重的部位已使用 ZrO_2 含量 90% 以上的熔铸砖; 我国水泥工业干法回转窑 ($\phi 4.75\text{m} \times 75\text{m}$) 的冷却带和过渡带内衬所用的高铝质耐火材料中加入少量 ZrO_2 , 一次性寿命高达 129 天。

80 年代末及 90 年代初, 美、英等国开发了一种称为 $\text{O}'\text{-ZrO}_2$ 的材料, 它与碳结合形成的耐火材料以及用 $\text{ZrO}_2\text{-CaO-C}$ 制成水口, 使其浇注铝镇静钢时在浸入式水口内氧化铝堵塞减少了 75%。

人们预测, ZrO_2 将代替 Al_2O_3 (在复合材料中仍保留 C 及 SiC) 用做连铸用水口砖, 并将与 MgO 、 CaO 等相结合成为多元系统的第三代材料。这种 ZrO_2 复合耐火材料应包括以下几种:

ZrO_2 复合的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系耐火材料;

ZrO_2 复合的 MgO-CaO 系耐火材料;

ZrO_2 复合的 $\text{MgO-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系耐火材料;

ZrO_2 复合的 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料;

ZrO_2 复合的非氧化物耐火材料等。

虽然 ZrO_2 复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系耐火材料在很早以前就已开发出来了, 但它们仍然是很有发展的一类材料。

本书重点介绍了与 ZrO_2 复合耐火材料有关的相平衡, ZrO_2 复合耐火材料的生产工艺和性能; ZrO_2 复合耐火材料的应用及与 ZrO_2 复合耐火材料有关的重要问题。

在本书的编写过程中, 曾得到马光华、孙宇飞、王雪梅、王博等的热情帮助, 孙菊和崔学政分别完成英文和部分日文的翻译

工作，在此，谨向他们表示最诚挚的感谢。

由于作者水平有限，书中错误难免，敬请读者批评指正。

作 者

1997 年 5 月 8 日

目 录

1 与 ZrO_2 复合耐火材料有关的相平衡	1
1.1 ZrO_2 的晶相转化和稳定	1
1.2 与 ZrO_2 复合耐火材料有关的相平衡	9
1.2.1 Zr-O 系	9
1.2.2 与 ZrO_2 复合耐火材料有关的二元系	10
1.2.3 与 ZrO_2 复合耐火材料有关的三元系	16
1.2.4 与 ZrO_2 复合耐火材料有关的四元系	27
2 ZrO_2 复合耐火材料的几个重要问题	41
2.1 ZrO_2 复合耐火材料的依据	41
2.2 ZrO_2 复合耐火材料的工艺控制重点	44
2.3 ZrO_2 复合耐火材料中 ZrO_2 的加入方式	45
2.4 ZrO_2 复合耐火材料中 ZrO_2 的作用	45
3 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 系耐火材料	47
3.1 锆英石耐火材料	48
3.1.1 普通锆英石耐火材料	48
3.1.2 特种锆英石耐火材料	53
3.1.3 锆英石耐火材料的应用	64
3.2 锆刚玉莫来石耐火材料	69
3.2.1 ZrO_2 对刚玉莫来石耐火材料性能的影响 ..	69
3.2.2 ZrO_2 复合矾土基刚玉莫来石质耐火材料 ..	71
3.3 锆莫来石耐火材料	77
3.3.1 熔铸锆莫来石耐火材料	77
3.3.2 烧结合成锆莫来石耐火材料	78
3.3.3 锆莫来石不定形耐火材料	87
3.4 锆刚玉耐火材料	88

3.4.1	烧结锆刚玉耐火材料	88
3.4.2	熔铸锆刚玉耐火材料	94
3.4.3	铬锆刚玉耐火材料	103
3.4.4	钛锆刚玉耐火材料	107
4	ZrO_2 复合 MgO-CaO 系耐火材料	118
4.1	ZrO_2 复合 MgO 质耐火材料	118
4.1.1	ZrO_2 复合 MgO 质耐火材料的矿物相和显微结构	121
4.1.2	ZrO_2 复合 MgO 质耐火材料的配方	122
4.1.3	ZrO_2 复合 MgO 质耐火材料的生产	124
4.1.4	$\text{MgO-2MgO} \cdot \text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系耐火材料	128
4.1.5	ZrO_2 复合 MgO 质耐火材料的应用	135
4.2	MgO-CaO-ZrO_2 系复合耐火材料	140
4.3	CaO-ZrO_2 系复合耐火材料	147
4.3.1	水口的堵塞及其抑制	147
4.3.2	CaO 稳定的 ZrO_2 质耐火材料	154
4.3.3	$\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 质耐火材料	156
5	ZrO_2 复合 $\text{MgO-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系耐火材料	163
5.1	生产工艺和性能	167
5.2	烧成过程中的相变化	169
5.3	显微结构	172
5.4	ZrO_2 含量对 ZrO_2 复合 $\text{MgO-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系耐火材料性能的影响	179
5.4.1	常温耐压强度	179
5.4.2	热稳定性	180
5.4.3	850°C 的耐压强度	183
5.4.4	抗侵蚀性	183
6	ZrO_2 复合 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料	189
7	MgO-C-ZrO_2 质复合耐火材料	199
7.1	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 对 MgO-C 砖性能的影响	200

7.2	$\text{MgO-C-ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 系中 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 的分解	202
7.3	热应力降低的机理	205
8	$\text{O}'\text{-ZrO}_2\text{-C}$ 质复合耐火材料	207
8.1	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的合成及其性质	210
8.2	$\text{O}'\text{-ZrO}_2\text{-C}$ 质浸入式水口砖的制造	215
	主要参考文献	215

1 与 ZrO_2 复合耐火材料有关的相平衡

相平衡图是耐火材料科学研究、制造和应用的基础，也是开发复合耐火材料的重要理论依据。因此，在本书的开头先讨论一下与 ZrO_2 复合耐火材料的生产和使用有关的相平衡是必要的。

1.1 ZrO_2 的晶相转化和稳定

基于 ZrO_2 对 ZrO_2 复合耐火材料的重要性，首先讨论 ZrO_2 的晶相转化和稳定的问题。

ZrO_2 属于多晶相转化的氧化物，在不同温度下，它至少有三种晶形，其多晶结构如图 1-1 所示。稳定的低温相为单斜晶结构 ($m\text{-ZrO}_2$)，大约从 1000°C 或高于此温度时四方晶相 ($t\text{-ZrO}_2$) 逐渐形成。从大约 $1200\sim 2370^\circ\text{C}$ ，只存在四方晶相。大于 2370°C 至熔点温度则为立方晶相 ($c\text{-ZrO}_2$)。 ZrO_2 的三种晶体的性质见表 1-1。

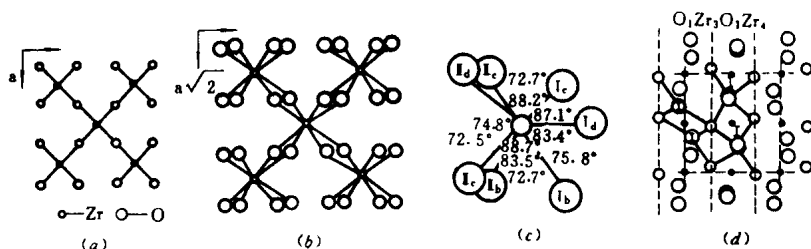
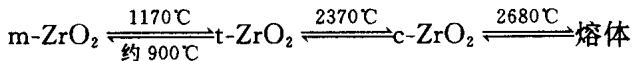


图 1-1 ZrO_2 的多晶结构

表 1-1 ZrO_2 变体的性质

晶 型	单 斜 型 (m- ZrO_2)	四 方 型 (t- ZrO_2)	等轴 (立方) 型 (c- ZrO_2)
晶 系	单 斜	四 方	等 轴
转变温度	单斜 $\text{ZrC}_2 \xrightleftharpoons[850 \sim 1000^\circ\text{C}]{1170^\circ\text{C}}$ 四方 ZrO_2 , 四方 $\text{ZrO}_2 \xrightleftharpoons{2370^\circ\text{C}}$ 等轴 ZrO_2		
膨胀系数 α	20~1080°C, 8.0×10^{-6}		
密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	5.68	6.10	6.27
光 性	$N_g = 2.243$ $N_m = 2.236$ $N_p = 2.136$ $N_v (-) = 30.5^\circ$	重折射弱	
晶格常数	$a = 0.5194\text{nm}$ $b = 0.5266\text{nm}$ $c = 0.5308\text{nm}$ $\beta = 80^\circ 48'$	$a = 0.507\text{nm}$ $c = 0.516\text{nm}$ $c/a = 1.017$	

从表 1-1 中可以看出 ZrO_2 晶相有如下转化:



其中 $\text{t-}\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{m-}\text{ZrO}_2$ 的转化就其性质来说是马氏体相变。这在氧化物中, ZrO_2 是唯一具有与钢及其他有马氏体相变的合金相似性能的材料。

从图 1-2 看出,不管是从外部施加压力,还是通过内部形成的应变施加压力,均会阻碍晶相转变。这一事实说明 ZrO_2 在晶相转化时为什么会出现温滞(即观察到的广泛可变的温度变化范围)的原因。

根据计算, $\text{m-}\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{t-}\text{ZrO}_2$ 晶相转变伴有 3.25% 的体积变化。反常的是这一变化是加热时收缩,冷却时膨胀,如图 1-3 所示。冷却时的反向转变 ($\text{t-}\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{m-}\text{ZrO}_2$) 一般在大约 1000~800°C 之间发生,这一变化对于未变形的 ZrO_2 烧结体冷却时所形成的可变拉伸应力会使其破碎。

关于 ZrO_2 的相变过程,沈仰云 (1983) 作过如下概括:

单斜氧化锆呈各向异性膨胀,沿 a , c 轴向膨胀显著,沿 b 轴向则不甚明显。转化时晶格参数变化很大。升温时 (单 $\rightarrow$ 四) 材

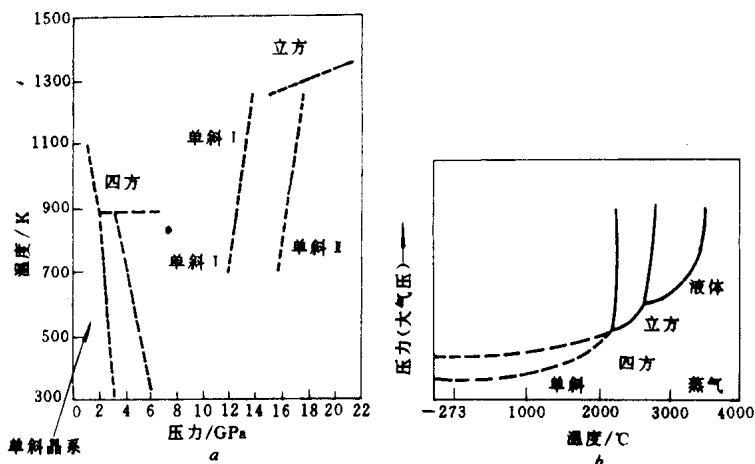


图 1-2 ZrO_2 的压力-温度状态图

料有明显收缩，反之呈明显膨胀（体积效应约 5%），与此同时产生约 14% 的晶格切变。

相变为非热过程，即过程不是在特定温度下而是在一个温度范围内进行的。相变产物量不是等温下时间的函数，而是随温度变化而异。

相变呈温度滞后性（图 1-3）。正向转化开始于 1170°C；反向转化开始于 1000~850°C。它与晶格自由能、应变能以及可与 ZrO_2 形成固溶体的加入物组成有关。

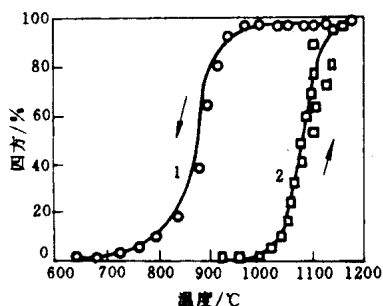


图 1-3 单斜晶向四方晶相的转变
1—表示加热；2—表示冷却

相变以近似于该固相中声波传播速度进行，它比裂纹扩展速度大 2~3 倍。这一点为吸收断裂能和材料增韧提供必要条件。

相变无需扩散过程。四方和单斜晶中原子排列顺序相同，仅

其位置略有差异。相变时各原子只需在小于原子间距的范围内移动，相变无需伴随原子扩散。

相变无需原子热激活。N. 克劳森 (Claussen, 1981) 认为，虽然四方 $\rightleftharpoons$ 单斜相变多在高温下进行，然而根据目前已制得的极微细四方 ZrO_2 说明，四方 $\rightarrow$ 单斜的转化可以在极低温度甚至接近绝对零度下进行。由此可见相变无需原子激活，即相变活化能为零。

镶嵌于材料基质中的氧化锆晶粒，由于周围基质对相变的体积膨胀和形状改变起着约束作用，因此与上述单晶或多晶的转化情况有所不同。在基质约束力下，四方晶有可能保留至室温或更低的温度。如果被约束的四方晶周围有微裂纹生成，或者由于受外加应力作用使约束力被解除，这时便可诱导相变过程，四方晶将转化为更稳定的单斜体。

当晶粒-基质系统具备有降低其总自由能的条件时，相变过程即可进行。转化前后单位体积内两种晶型之间的自由能之差为：

$$\Delta G = \Delta G' + \Delta U_T + \Delta U_s \quad (1-1)$$

式中 $\Delta G'$ 为转化前后两晶型间自由能之差， ΔU_T 为转化应变能， ΔU_s 为外加应力应变能。图 1-4 为各能量间的关系示意图。图中实

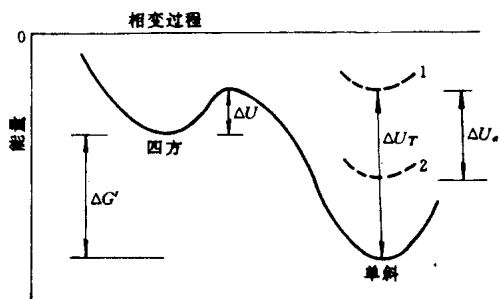


图 1-4 ZrO_2 四方 $\rightarrow$ 单斜转化时的各能量相互关系示意图

线为不受约束四方→单斜的相变过程, $\Delta U^{①}$ 为四方→单斜转化的势垒, 即转化时所需的活化能。当基质对四方→单斜的体积膨胀与形变具有很大的约束力时(虚线 1), 这时单斜反比四方具有更高能量, 使四方→单斜转化变为不可能, 四方晶将因此被保留下来。在外力作用下, 外力做功解除基质的约束力(虚线 2), 转化即可进行, 这时的转化称为应力诱导相变过程。 ΔU_a 与外应力关系为:

$$\sigma_a = -\Delta U_a / \epsilon_T \quad (1-2)$$

式中 ϵ_T 为转化的应变。由此相变过程条件即为:

$$-\Delta U_a \geq \Delta U_T + \Delta G' \quad (1-3)$$

而促以引起相变的应力(应力诱导相变)为:

$$\sigma_a = \frac{\Delta_T + \Delta G'}{\epsilon_T} \quad (1-4)$$

因此, ZrO_2 分散相可以在很低的温度下保留高温四方晶型。其条件是 ZrO_2 晶粒尺寸 d 应小于该基质的临界直径 d_c (即 $d < d_c$)。

所谓临界直径 d_c 是指在特定的 M_i 温度下相应的粒径。因为小于临界直径的 ZrO_2 晶粒可在该温度下保留其四方晶型, 而大于该值则只能以单斜体存在, M_i 乃是 ZrO_2 由四方→单斜马氏体化转变的开始温度。

ZrO_2 晶相的稳定性, 如图 1-5 所示。由于热力学因素(图 1-5a) 其晶相转化温度是在给定的成分和压力条件下进行的。因此, 这类晶相的稳定性完全可以由系统的相图表示出来。而由于动力学因素(图 1-5b), 也可以使热力学不稳定的晶相保持不变, 这些晶相被称为亚稳晶相、凝固晶相或动力学稳定晶相。

通常, 亚稳 $t\text{-ZrO}_2$ 晶相的行为受到热力学和动力学两种因素的影响(图 1-5a、b), 但主要是受低温动力学因素的影响。在这种亚稳 $t\text{-ZrO}_2$ 晶相的转化过程中, 晶相的稳定性受其热力学和热

① 克劳森认为 $\Delta U = 0$ 。

由于 ZrO_2 在加热和冷却过程中出现图 1-6a 所示的热膨胀特性以及 m- ZrO_2 与 t- ZrO_2 之间的可逆转变伴随有体积效应, 所以 ZrO_2 材料的热稳定性 (TWB) 较差, 在用 ZrO_2 作耐火材料时, 需要对 ZrO_2 进行稳定晶形的处理, 成时产生裂纹。

关于 ZrO_2 的稳定问题的研究表明, 将与 Zr^{4+} 离子半径 ($78\mu\text{m}$) 大小相近的金属离子加入到 ZrO_2 晶格中使其形成稳定的立方型固溶体, 冷却后仍保持立方型固溶体结构, 没有可逆转变, 没有体积效应, 可避免制品开裂。当然, 耐火材料用 ZrO_2 , 有时出于对制品综合性能或成本的考虑, 也并非都要求完全稳定 (这点在后文叙述)。

作为 ZrO_2 的稳定剂, 常用的有 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 和 Ce_2O_3 等, 它们的离子半径分别为 $106\mu\text{m}$ 、 $78\mu\text{m}$ 、 $106\mu\text{m}$ 、 $102\mu\text{m}$ 。 CaO 加入量通常为 $5\%\sim 8\%$, 或 $8\%\sim 12\%$ 。山口和宗宫还发现, 为了完全稳定 ZrO_2 , 所需 CaO 的最低数量随着烧成温度的提高而减少。如在 1500°C 时为 $5\%\sim 7\%$, 而在 1740°C 时为 3% 。也有人推荐用复合稳定剂: $\text{CaO}6.7\% + \text{MgO}3.7\%$; $\text{CaO}2.3\% + \text{MgO}6.4\%$ 。另外, 试验研究结果表明, 在 $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 固溶体中加入 $1\%\sim 2\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 可显著提高其稳定性, 加入 $2\%\sim 5\%$ 时可使之完全不分解而具有较高的机械强度和较低的热膨胀

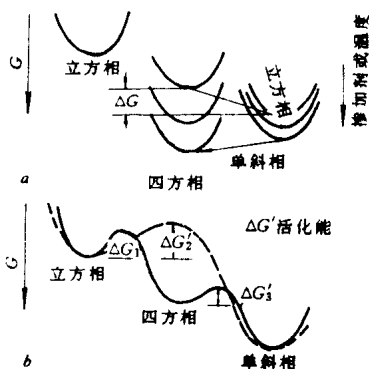


图 1-5 氧化锆相的稳定性
a—热力学 (成分、温度和压力);
b—动力学

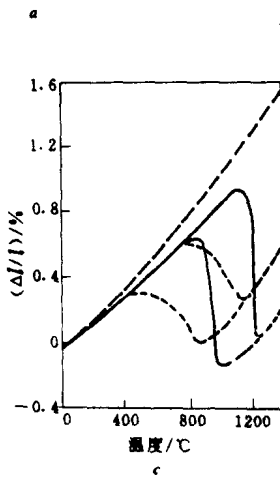
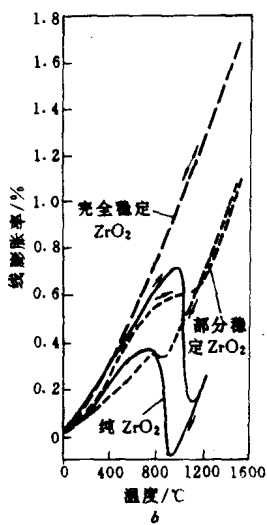
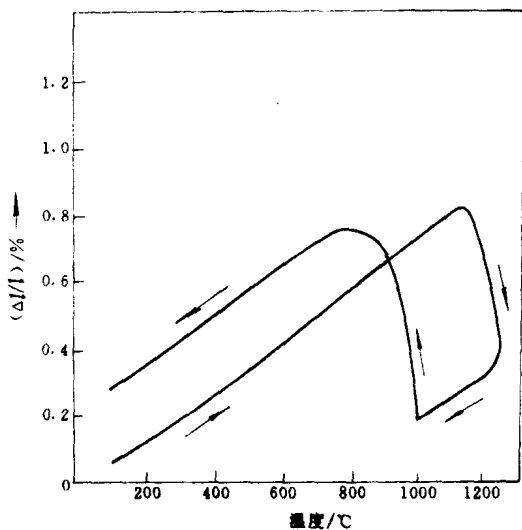


图 1-6 ZrO_2 的热膨胀曲线

a— ZrO_2 的热膨胀曲线；b—纯 ZrO_2 ，部分稳定 ZrO_2 和完全稳定 ZrO_2 的热膨胀曲线；c— ZrO_2 膨胀计曲线

系数。

从理论上讲，只有 t- ZrO_2 /c- ZrO_2 晶相成分具有完全稳定作

用，它对于加热元件或燃烧电池具有很大意义。

部分稳定的 ZrO_2 (PSZ) 的定义是具有 $c\text{-ZrO}_2$ 、 $t\text{-ZrO}_2$ 、 $m\text{-ZrO}_2$ 三相或其中任意两相的混合物。PSZ 与不稳定的 ZrO_2 ($u\text{-ZrO}_2$) 相比，其只出现较少的强烈滞后现象 (见图 1-6b 和 c)。

部分稳定的 ZrO_2 (PSZ) 与立方 ZrO_2 (CSZ) 相比，提高了断裂韧性和强度。 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $m\text{-ZrO}_2$ 之间的马氏体相变于邻近断裂端部减轻了断裂应力和增加了断裂韧性。

据资料报道，关于对马氏体相变的机理评述如下：

在增长的裂纹附近应力场中的马氏体转变则导致双相陶瓷强度明显增大。陶瓷中产生的裂纹以高速扩展，当进入高温 ZrO_2 四方晶型区时，瞬时把它变成低温晶型 (单斜晶型) 并增大体积，同时伴随发生单斜颗粒的双晶作用。在双晶作用区域 (相转变区) 发生错位变形，使压缩应力高度集中和材料中产生细裂纹，这使裂纹的发展受阻而将其停止 (衰减)。马氏体的转变是非扩散性的，是不传热的，并伴随形状的畸曲。

ZrO_2 四方-单斜之间有无转变是化学自由能之间的动力平衡的结果，它取决于有无稳定添加剂，以及基体的弹性模数和 ZrO_2 晶粒尺寸。基体弹性模数越大，气孔率和热性能差别 (基体与 ZrO_2 热膨胀系数差 $\Delta\alpha$) 越小，则基体对 ZrO_2 四方-单斜转变的反作用力就越强。因此，每一种陶瓷材料的 ZrO_2 晶粒的极限尺寸 (d_c) 是不同的，介于小于 $0.1\mu\text{m}$ 到 $1\mu\text{m}$ 之间，此时 d_c 决定于等于室温的四方 $\rightarrow$ 单斜转变温度 (M_s)。

另外，市川健治在研究“部分稳定 ZrO_2 原料中杂质的性状”时指出：关于稳定的 ZrO_2 的研究，京田等人指出， SiO_2 成分对晶型转化影响最大。另一方面，把钢水和炉渣中的部分 CaO 离解出来作为稳定剂，会由于生成微细的 $m\text{-ZrO}_2$ 而发生蚀损。

(1) PSZ 中杂质成分与作为稳定剂的 CaO 或 ZrO_2 发生反应，在晶粒边界和结晶内生成液相；

(2) 杂质成分中 SiO_2 影响最大， SiO_2 能促进失去稳定性 (或称脱稳定化)，在液相中生成含 CaO 少的微细 ZrO_2 。