

王诚训 张义先 于 青 编著

# $ZrO_2$ 复合 耐火材料

(第 2 版)

5.79

冶金工业出版社

# $\text{ZrO}_2$ 复合耐火材料

(第 2 版)

王诚训 张义先 于 青 编著

北 京

冶金工业出版社

2003 年

### 图书在版编目 (CIP) 数据

ZrO<sub>2</sub> 复合耐火材料/王诚训等编著. —2 版. —北京:  
冶金工业出版社, 2003. 6  
ISBN 7-5024-3235-3

I. Z… I. 王… Ⅰ. 氧化锆-复合材料: 耐火材  
料 N. TQ175.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 017000 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 章秀珍 美术编辑 王耀忠 责任校对 杨 力 责任印制 李玉山

北京市兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1997 年 10 月第 1 版; 2003 年 6 月第 2 版, 2003 年 6 月第 2 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 9.25 印张; 244 千字; 282 页; 1701-3700 册

26.00 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

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

## 前 言

近 10 余年来,  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  的多晶性(单斜、四方、立方晶型)及其伴随的体积变化, 因此纯  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  的高温立方晶型在室温得到稳定之后, 除了价格外, 就再没有什么因素能限制  $\text{ZrO}_2$  的应用了。 $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  还可用来制造像切割工具之类的产品。在稳定  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  (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  $\text{ZrO}_2$  不为钢水所浸润, 也不被钢水所熔解, 因此它很有效地用作钢包和流钢槽等工作内衬的耐火材料。

进入 20 世纪 80 年代后,  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  质衬, 浸入式水口砖由铝炭质发展为铝锆炭质, 水口渣线部位材料则采用  $\text{ZrO}_2\text{-C}$  质, 水平连铸用  $\text{ZrO}_2$  定径水口等, 钢液过滤器用  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$ , 一次性寿命高达 129 天。

20 世纪 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锆堵塞减少了 75%。

人们预测,  $\text{ZrO}_2$  将代替  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (在复合材料中仍保留 C 及 SiC) 用做连铸用水口砖, 并将与  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  等相结合成为多元系统的第三代材料。这种  $\text{ZrO}_2$  复合耐火材料应包括以下几种:

- $\text{ZrO}_2$  复合的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系耐火材料;
- $\text{ZrO}_2$  复合的  $\text{MgO-CaO}$  系耐火材料;
- $\text{ZrO}_2$  复合的  $\text{MgO-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  系耐火材料;
- $\text{ZrO}_2$  复合的  $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$  系耐火材料;
- $\text{ZrO}_2$  复合的非氧化物耐火材料等。

虽然  $\text{ZrO}_2$  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。

为此, 作者总结了多年来从事  $\text{ZrO}_2$  复合耐火材料的工作经验, 汇集了近几年  $\text{ZrO}_2$  复合耐火材料的最新技术, 参考了国内外的新资料, 对 1997 年出版的《 $\text{ZrO}_2$  复合耐火材料》进行了修订。

本书重点介绍了与  $\text{ZrO}_2$  复合耐火材料有关的相平衡、生产工艺、性能和应用。

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，书中的错误及疏漏，敬请读者批评指正。

作 者

2003 年 2 月 8 日

# 目 录

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 1 与 $\text{ZrO}_2$ 复合耐火材料有关的相平衡 .....                   | 1  |
| 1.1 $\text{ZrO}_2$ 的晶相转化和稳定 .....                       | 1  |
| 1.2 与 $\text{ZrO}_2$ 复合耐火材料有关的相平衡 .....                 | 9  |
| 1.2.1 Zr-O 系 .....                                      | 9  |
| 1.2.2 与 $\text{ZrO}_2$ 复合耐火材料有关的二元系 .....               | 10 |
| 1.2.3 与 $\text{ZrO}_2$ 复合耐火材料有关的三元系 .....               | 20 |
| 1.2.4 与 $\text{ZrO}_2$ 复合耐火材料有关的四元系 .....               | 30 |
| 1.3 $\text{ZrO}_2$ 复合耐火材料的几个重要问题 .....                  | 42 |
| 1.3.1 $\text{ZrO}_2$ 复合耐火材料的依据 .....                    | 42 |
| 1.3.2 $\text{ZrO}_2$ 复合耐火材料的工艺控制重点 .....                | 46 |
| 1.3.3 $\text{ZrO}_2$ 复合耐火材料中 $\text{ZrO}_2$ 的加入方式 ..... | 46 |
| 1.3.4 $\text{ZrO}_2$ 复合耐火材料中 $\text{ZrO}_2$ 的作用 .....   | 46 |
| 2 锆英石和氧化锆 .....                                         | 48 |
| 2.1 锆英石 .....                                           | 48 |
| 2.1.1 产地 .....                                          | 48 |
| 2.1.2 化学组成和分类 .....                                     | 49 |
| 2.1.3 晶体结构和晶形 .....                                     | 50 |
| 2.1.4 晶体的性质 .....                                       | 51 |
| 2.1.5 放射性 .....                                         | 52 |
| 2.1.6 精矿的分类和技术条件 .....                                  | 53 |
| 2.1.7 锆英石砂 .....                                        | 53 |
| 2.2 氧化锆 .....                                           | 54 |
| 2.2.1 等离子体法 .....                                       | 56 |
| 2.2.2 用碳酸钠制取氧化锆 .....                                   | 62 |
| 2.2.3 电熔法制取 $\text{CaO}$ 稳定氧化锆 .....                    | 64 |

|       |                                     |     |
|-------|-------------------------------------|-----|
| 2.2.4 | 共沉淀-烧结法制取 $Y_2O_3$ 稳定氧化锆            | 69  |
| 2.2.5 | 共沉淀-烧结法制取 $MgO$ 稳定氧化锆               | 76  |
| 3     | $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$ 系耐火材料 | 80  |
| 3.1   | 锆英石耐火材料                             | 81  |
| 3.1.1 | 盛钢桶用锆英石耐火材料                         | 81  |
| 3.1.2 | 玻璃窑用锆英石耐火材料                         | 98  |
| 3.2   | 氧化锆耐火材料                             | 102 |
| 3.2.1 | 熔铸氧化锆砖                              | 102 |
| 3.2.2 | 烧结氧化锆耐火材料                           | 105 |
| 3.2.3 | 氧化锆不定形耐火材料                          | 107 |
| 3.2.4 | 氧化锆纤维                               | 110 |
| 3.2.5 | 氧化锆涂料                               | 120 |
| 3.2.6 | 氧化锆空心球                              | 121 |
| 3.2.7 | 氧化锆分离环                              | 125 |
| 3.3   | $ZrO_2$ 复合刚玉莫来石耐火材料                 | 130 |
| 3.3.1 | $ZrO_2$ 对刚玉莫来石耐火材料性能的影响             | 130 |
| 3.3.2 | $ZrO_2$ 复合矾土基刚玉莫来石耐火材料              | 132 |
| 3.4   | $ZrO_2$ 复合莫来石耐火材料                   | 138 |
| 3.4.1 | 熔铸锆莫来石耐火材料                          | 138 |
| 3.4.2 | 烧结合成锆莫来石耐火材料                        | 139 |
| 3.4.3 | 锆莫来石不定形耐火材料                         | 148 |
| 3.5   | $ZrO_2$ 复合刚玉耐火材料                    | 149 |
| 3.5.1 | 烧结锆刚玉耐火材料                           | 149 |
| 3.5.2 | 熔铸锆刚玉耐火材料                           | 155 |
| 3.5.3 | 锆刚玉不定形耐火材料                          | 164 |
| 3.6   | 铬锆刚玉耐火材料                            | 165 |
| 3.7   | 钛锆刚玉耐火材料                            | 171 |
| 4     | $ZrO_2$ 复合 $MgO$ - $CaO$ 系耐火材料      | 180 |
| 4.1   | $ZrO_2$ 复合 $MgO$ 质耐火材料              | 180 |
| 4.1.1 | $ZrO_2$ 复合 $MgO$ 质耐火材料的矿物相          |     |



|                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 和显微结构 .....                                                                                                       | 183 |
| 4.1.2 $\text{ZrO}_2$ 复合 $\text{MgO}$ 质耐火材料的配方 .....                                                               | 185 |
| 4.1.3 $\text{ZrO}_2$ 复合 $\text{MgO}$ 质耐火材料的生产 .....                                                               | 187 |
| 4.1.4 $\text{MgO}-2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系耐火材料 .....                                        | 191 |
| 4.1.5 $\text{ZrO}_2$ 复合 $\text{MgO}$ 质耐火材料的应用 .....                                                               | 198 |
| 4.2 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 系复合耐火材料 .....                                                            | 208 |
| 4.3 $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 系复合耐火材料 .....                                                                       | 214 |
| 4.3.1 水口的堵塞及其抑制 .....                                                                                             | 215 |
| 4.3.2 $\text{CaO}$ 稳定的 $\text{ZrO}_2$ 质耐火材料 .....                                                                 | 221 |
| 4.3.3 $\text{ZrO}_2-\text{CaO}$ 质耐火材料 .....                                                                       | 224 |
| <b>5 <math>\text{ZrO}_2</math> 复合 <math>\text{MgO}-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3</math> 系耐火材料</b> .....  | 230 |
| 5.1 生产工艺和性能 .....                                                                                                 | 233 |
| 5.2 烧成过程中的相变化 .....                                                                                               | 236 |
| 5.3 显微结构 .....                                                                                                    | 239 |
| 5.4 $\text{ZrO}_2$ 含量对 $\text{ZrO}_2$ 复合 $\text{MgO}-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系<br>耐火材料性能的影响 ..... | 245 |
| 5.4.1 常温耐压强度 .....                                                                                                | 245 |
| 5.4.2 抗热震性 .....                                                                                                  | 246 |
| 5.4.3 850℃的耐压强度 .....                                                                                             | 249 |
| 5.4.4 抗侵蚀性 .....                                                                                                  | 250 |
| <b>6 <math>\text{ZrO}_2</math> 复合 <math>\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3</math> 系耐火材料</b> .....                   | 255 |
| <b>7 <math>\text{MgO}-\text{C}-\text{ZrO}_2</math> 质复合耐火材料</b> .....                                              | 264 |
| 7.1 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 对 $\text{MgO}-\text{C}$ 砖性能的影响 .....                                        | 265 |
| 7.2 $\text{MgO}-\text{C}-\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 系中 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 的分解 .....          | 267 |
| 7.3 热应力降低的机理 .....                                                                                                | 269 |
| <b>8 <math>\text{O}'-\text{ZrO}_2-\text{C}</math> 质复合耐火材料</b> .....                                               | 272 |
| 8.1 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的合成及其性质 .....                                                                 | 275 |
| 8.2 $\text{O}'-\text{ZrO}_2-\text{C}$ 质浸入式水口砖的制造 .....                                                            | 279 |
| <b>参考文献</b> .....                                                                                                 | 281 |

# 1 与 $\text{ZrO}_2$ 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，首先讨论与  $\text{ZrO}_2$  复合耐火材料的生产和使用有关的相平衡。

## 1.1 $\text{ZrO}_2$ 的晶相转化和稳定

基于  $\text{ZrO}_2$  对  $\text{ZrO}_2$  复合耐火材料的重要性，首先讨论  $\text{ZrO}_2$  的晶相转化和稳定的问题。

$\text{ZrO}_2$  属于多晶转化的氧化物，在不同温度下，它至少有 3 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  $1000^\circ\text{C}$  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  $2370^\circ\text{C}$  至熔点温度则为立方晶相 ( $c\text{-ZrO}_2$ )。  $\text{ZrO}_2$  的 3 种晶体的性质见表 1-1。

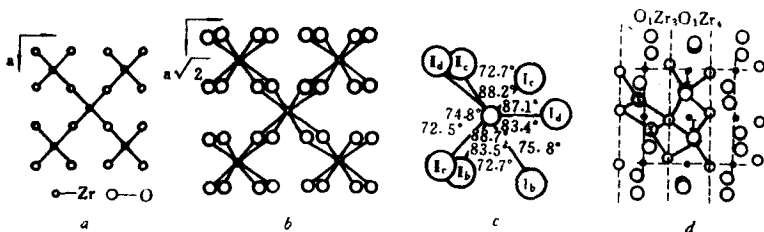


图 1-1  $\text{ZrO}_2$  的多晶结构

从表 1-1 中可以看出  $\text{ZrO}_2$  晶相有如下转化：

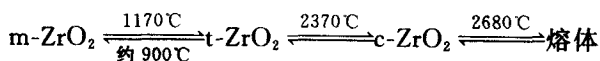


表 1-1  $\text{ZrO}_2$  变体的性质

| 晶 型                                  | 单斜型<br>(m- $\text{ZrO}_2$ )                                                                                                                                          | 四方型<br>(t- $\text{ZrO}_2$ )                                   | 等轴 (立方) 型<br>(c- $\text{ZrO}_2$ ) |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 晶 系                                  | 单 斜                                                                                                                                                                  | 四 方                                                           | 等 轴                               |
| 转变温度                                 | 单斜 $\text{ZrO}_2 \xrightleftharpoons[850 \sim 1000^\circ\text{C}]{1170^\circ\text{C}}$ 四方 $\text{ZrO}_2 \xrightleftharpoons[2370^\circ\text{C}]{}$ 等轴 $\text{ZrO}_2$ |                                                               |                                   |
| 膨胀系数 $\alpha$                        | $20 \sim 1080^\circ\text{C}$ , $8.0 \times 10^{-6}$                                                                                                                  |                                                               |                                   |
| 密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 5.68                                                                                                                                                                 | 6.10                                                          | 6.27                              |
| 光 性                                  | $n_x = 2.243$<br>$n_m = 2.236$<br>$n_p = 2.136$<br>$n_v (-) = 30.5^\circ$                                                                                            | 重折射弱                                                          |                                   |
| 晶格常数                                 | $a = 0.5194\text{nm}$<br>$b = 0.5266\text{nm}$<br>$c = 0.5308\text{nm}$<br>$\beta = 80^\circ 48'$                                                                    | $a = 0.507\text{nm}$<br>$c = 0.516\text{nm}$<br>$c/a = 1.017$ |                                   |

其中,  $\text{t-ZrO}_2 \rightarrow \text{m-ZrO}_2$  的转化就其性质来说是马氏体相变。这在氧化物中,  $\text{ZrO}_2$  是惟一具有与钢及其他有马氏体相变的合金相似性能的材料。

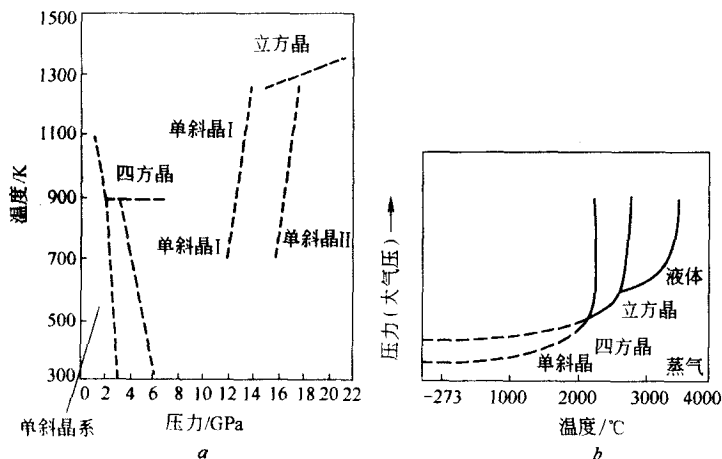


图 1-2  $\text{ZrO}_2$  的压力-温度状态图

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  $\text{ZrO}_2$  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,  $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$  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 ( $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ ) 一般在大约  $1000 \sim 800^\circ\text{C}$  之间发生,这一变化对于未变形的

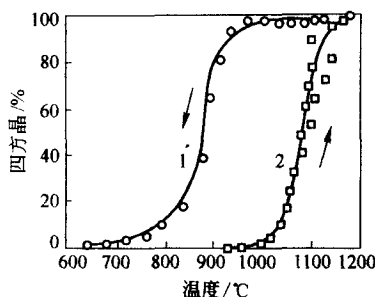


图 1-3 单斜晶向四方晶相的转变

1—加热; 2—冷却

$\text{ZrO}_2$  烧结体冷却时所形成的可变拉伸应力会使其破碎。

关于  $\text{ZrO}_2$  的相变过程,沈仰云(1983)做过如下概括:

单斜  $\text{ZrO}_2$  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(单斜晶 $\rightarrow$ 四方晶)材料有明显收缩,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  $1170^\circ\text{C}$ ;反向转化开始于  $1000 \sim 850^\circ\text{C}$ 。它与晶格自由能、应变能以及可与  $\text{ZrO}_2$  形成固熔体的加入物组成有关。

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。四方晶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, 虽然四方晶 $\rightleftharpoons$ 单斜晶相变多在高温下进行, 然而根据目前已制得的极微细四方  $\text{ZrO}_2$  说明, 四方晶向单斜晶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晶。

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;  $\Delta U_T$  为转化应变能;  $\Delta U_s$  为外加应力应变能。图 1-4 为各能量间的关系示意图。图 1-4 实

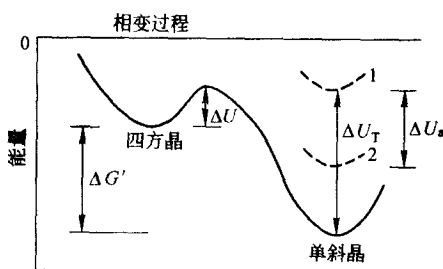


图 1-4  $\text{ZrO}_2$  由四方晶向单斜晶转化时的  
各能量相互关系示意图

线为不受约束由四方晶向单斜晶的相变过程,  $\Delta U^{\text{①}}$  为由四方晶向单斜晶转化的势垒, 即转化时所需的活化能。当基质对由四方晶

① 克劳森认为  $\Delta U = 0$ 。

向单斜晶的体积膨胀与形变具有很大的约束力时（虚线 1），这时单斜晶反比四方晶具有更高能量，使由四方晶向单斜晶转化变为不可能，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。 $\Delta U_s$  与外应力关系为：

$$\sigma_s = -\Delta U_s / \epsilon_T \quad (1-2)$$

式中， $\epsilon_T$  为转化的应变。由此相变过程条件即为：

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

而足以引起相变的应力（应力诱导相变）为：

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

因此， $\text{ZrO}_2$  分散相可以在很低的温度下保留高温四方晶型。其条件是  $\text{ZrO}_2$  晶粒尺寸  $d$  应小于该基质的临界直径  $d_c$ 。（即  $d$  小于  $d_c$ ）。

所谓临界直径  $d_c$  是指在特定的  $M_s$  温度下相应的粒径。因为小于临界直径的  $\text{ZrO}_2$  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晶存在， $M_s$  乃是  $\text{ZrO}_2$  由四方晶向单斜晶马氏体化转变的开始温度。

$\text{ZrO}_2$  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-

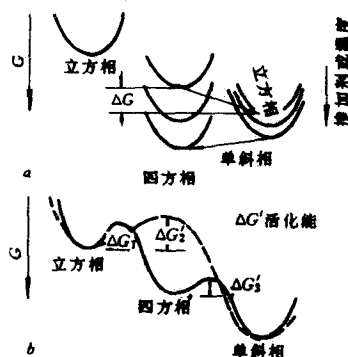


图 1-5  $\text{ZrO}_2$  晶相的稳定性  
a—热力学（成分、温度和压力）；  
b—动力学

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。

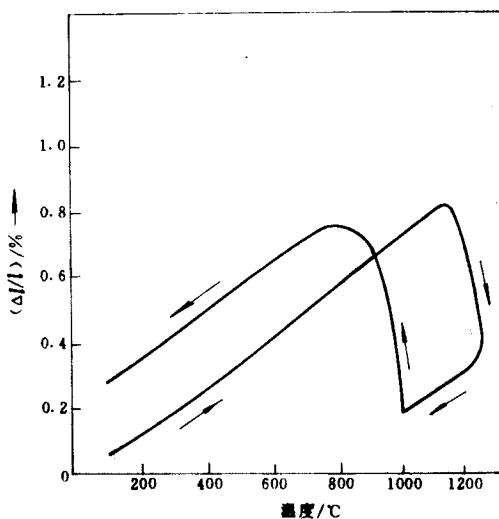
通常,亚稳  $t\text{-ZrO}_2$  晶相的行为受到热力学和动力学两种因素的影响(图 1-5a、b),但主要是受低温动力学因素的影响。在这种亚稳  $t\text{-ZrO}_2$  晶相的转化过程中,晶相的稳定性受其热力学和热化学作用的控制,该过程是相互依赖的。在应力引起的晶相变化中,亚稳  $t\text{-ZrO}_2$  晶相可以吸收断裂应力,自发地转变为  $m\text{-ZrO}_2$ 。这就是促使人们对  $\text{ZrO}_2$  在各种条件下晶相的形成和转化进行广泛研究的重要原因。

由于  $\text{ZrO}_2$  在加热和冷却过程中出现图 1-6a 所示的热膨胀特性以及  $m\text{-ZrO}_2$  与  $t\text{-ZrO}_2$  之间的可逆转变伴随有体积效应,所以  $\text{ZrO}_2$  材料的抗热震性(TWB)较差,在用  $\text{ZrO}_2$  做耐火材料时,需要对  $\text{ZrO}_2$  进行稳定晶形的处理,以避免  $\text{ZrO}_2$  质耐火材料在烧成时产生裂纹。

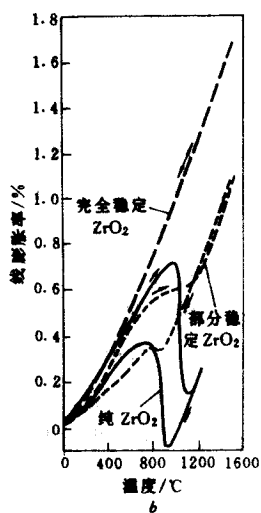
关于  $\text{ZrO}_2$  的稳定问题的研究表明,将与  $\text{Zr}^{4+}$  离子半径( $7.8 \times 10^{-3}\mu\text{m}$ )大小相近的金属离子加入到  $\text{ZrO}_2$  晶格中使其形成稳定的立方型固熔体,冷却后仍保持立方型固熔体结构,没有可逆转变,没有体积效应,可避免制品开裂。当然,耐火材料用  $\text{ZrO}_2$ ,有时出于对制品综合性能或成本的考虑,也并非都要求完全稳定(这将在后文叙述)。

作为  $\text{ZrO}_2$  的稳定剂,常用的有  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  等,它们的离子半径分别为  $1.06 \times 10^{-2}\mu\text{m}$ 、 $7.8 \times 10^{-3}\mu\text{m}$ 、 $1.06 \times 10^{-2}\mu\text{m}$ 、 $1.02 \times 10^{-2}\mu\text{m}$ 。 $\text{CaO}$  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  $\text{ZrO}_2$ ,所需  $\text{CaO}$  的最低数量随着烧成温度的提高而减少。如在  $1500^\circ\text{C}$  时为  $5\% \sim 7\%$ ,而在  $1740^\circ\text{C}$  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  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  固熔体中加入  $1\% \sim 2\% \text{Y}_2\text{O}_3$  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系数。

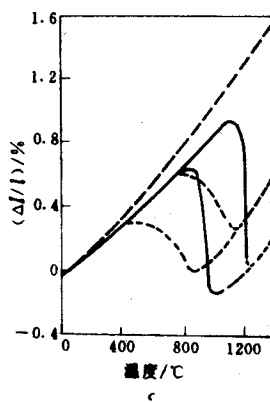
从理论上讲,只有  $t\text{-ZrO}_2/c\text{-ZrO}_2$  晶相成分具有完全稳定作用,它对于加热元件或燃烧电池具有很大意义。



a



b



c

图 1-6  $\text{ZrO}_2$  的热膨胀曲线

a— $\text{ZrO}_2$  的热膨胀曲线；b—纯  $\text{ZrO}_2$ ，部分稳定  $\text{ZrO}_2$  和完全稳定  $\text{ZrO}_2$  的热膨胀曲线；c— $\text{ZrO}_2$  膨胀曲线



部分稳定的  $\text{ZrO}_2$  (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  $\text{ZrO}_2$  ( $u\text{-ZrO}_2$ ) 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  $\text{ZrO}_2$  (PSZ) 与立方  $\text{ZrO}_2$  (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, 当进入高温四方  $\text{ZrO}_2$  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。

$\text{ZrO}_2$  四方晶和单斜晶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  $\text{ZrO}_2$  晶粒尺寸。基体弹性模数越大, 气孔率和热性能差别 (基体与  $\text{ZrO}_2$  线膨胀系数差  $\Delta\alpha$ ) 越小, 则基体对  $\text{ZrO}_2$  四方晶和单斜晶转变的反作用力就越强。因此, 每一种陶瓷材料的  $\text{ZrO}_2$  晶粒的极限尺寸 ( $d_c$ ) 是不同的, 介于小于  $0.1 \sim 1\mu\text{m}$  之间, 此时  $d_c$  决定于四方晶向单斜晶转变的开始温度 ( $M_s$ )。

另外, 市川健治在研究 “部分稳定  $\text{ZrO}_2$  原料中杂质的性状” 时指出: 关于稳定的  $\text{ZrO}_2$  的研究, 京田等人指出,  $\text{SiO}_2$  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  $\text{CaO}$  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  $\text{CaO}$  或  $\text{ZrO}_2$  发生反应, 在晶粒边界和结晶内生成液相;

(2) 杂质成分中  $\text{SiO}_2$  影响最大,  $\text{SiO}_2$  能促进失去稳定性 (或称脱稳定化), 在液相中生成含  $\text{CaO}$  少的微细  $\text{ZrO}_2$ 。

D. V. 玛丽诺克罗德 (Mallinekrodr, 1982) 等也指出:  $\text{SiO}_2$