

加入添加剂对 MgO-MgAl₂O₄ 质耐火材料力学性能的改善

摘要: 研究了 ZrSiO₄-3mol%Y₂O₃ 添加剂对 MgO-MgAl₂O₄ 耐火材料的力学性能和抗热应力参数的影响。研究表明, 加入添加剂后力学性能显著改善, $R-R_s$ 参数提高到原材料的 2~3 倍。改善耐火材料的力学性能和热性能的参数取决于: (1) ZrSiO₄ 分解后生成的 Mg₂SiO₄ 阻止了裂纹的产生和传播; (2) 微裂纹在短距离内相互交叉传播; (3) 微裂纹遇到气孔或由 ZrSiO₄ 分解产生的 ZrO₂ 晶粒 (Y₂O₃ 与 ZrO₂ 晶粒在同一位置分布) 会被吸收或扩展; (4) 引入 ZrSiO₄-Y₂O₃ 后穿晶裂纹和沿晶裂纹同时存在; (5) 致密度增加; (6) MgO 晶粒粒径明显变小。

关键词: MgO; 尖晶石; 锆石; Y₂O₃; 耐火材料; 机械性能

中图分类号: TQ175.733

文献标识码: A

文章编号: 1673-7792 (2012) 02-0044-07

1 引言

镁铝尖晶石 (MgAl₂O₄) 是由 MgO 和 Al₂O₃ 反应而制得的, 其理论化学组成为: Al₂O₃ 71.68%, MgO 28.32%。MgO 的熔点高, 是耐火材料工业中最重要的成分之一。虽然 MgO-Cr₂O₃、MgO 和镁白云石质耐火材料的性能在很多领域中的应用可令人满意, 但是其抗热震性不好。研究发现, 在 MgO 质材料中引入尖晶石 (MgAl₂O₄) 而制备的 MgO-尖晶石材料能够克服这一缺陷。MgO-Cr₂O₃ 耐火材料中的 Cr₂O₃ 在使用时会产生有毒的 Cr⁶⁺, 会对皮肤产生变态反应, 引起溃疡和致癌, 这已经引起社会的广泛关注, 因此, 提出了使用不含 Cr₂O₃ 的 MgO-尖晶石材料的需求。另外铬矿与碱金属反应生成铬酸钾或重铬酸钾, 会导致 MgO-Cr₂O₃ 耐火材料的毁坏。六价铬从耐火材料中扩散到水泥窑中去, 增加了毒性反应的风险性。在镁质和镁白云石质材料中, MgO-尖晶石材料由于其具备更优的抗热震性和抗碱金属盐的性能而广泛应用。MgO-尖晶石材料的使用寿命是 MgO-Cr₂O₃ 类砖的 1.5~2 倍。

MgO-尖晶石砖在水泥窑上使用的主要优势为: (1) 热膨胀系数低; (2) 抗热应力强; (3) 抗燃料和燃灰的化学侵蚀强; (4) 抗水泥侵蚀和抗水泥窑内气氛变化的性能强; (5) 杂质氧化物的含量小, 其在使用时工作面结构的变化最小; (6) 不采用氧化铬, 抗碱金属盐侵蚀的性能更强; (7) 在废弃物中不存在有毒的 Cr⁶⁺; (8) 可以制备白色的水

泥, 避免了过渡金属阳离子使其变色的问题。

与 MgO 质材料相比, MgO-尖晶石材料具有更好的抗热震性。据报道: (1) 尖晶石加入到 MgO 中, 能够显著提高其热震后的残余强度、断裂模量、荷重软化点; (2) Y₂O₃ 添加到 MgO-尖晶石材料中能显著促进其致密化和提高高温强度。在 MgO 质材料中加入尖晶石后, 使其断裂功增加, 从而使得 MgO-尖晶石材料的使用寿命提高, 但是, 加入尖晶石后其力学性能有所下降。本文通过在含有不同量尖晶石 (MgAl₂O₄) 的 MgO-尖晶石材料中引入不同含量的 ZrSiO₄-3mol%Y₂O₃ 添加剂来改善其力学性能, 增强其抗断裂的性能, 通过热应力参数 R 和 R_s 数据的分析来获得高的热力学性能, 从而最终提高其使用寿命。本文通过研究详细地解释了力学性能的改善和微观结构变化之间的关系及影响这些变化的参数, 以便该工作能应用到工业实践中去。

2 实验

如表 1 所示, 试样由质量百分比分别为 5%、10%、20%、30% 的 ZrSiO₄ 和相当于 ZrSiO₄ 中的 ZrO₂ 的 3mol%Y₂O₃ 添加到质量百分比分别为 5%、10%、20%、30% (S) 的 MgO-MgAl₂O₄ 复合材料中而制得。在每一种复合材料中, 3mol%Y₂O₃ 的量折算为 ZrSiO₄ 中 ZrO₂ 的量, 并随之转化为质量百分比, 见表 1。以 MgO (0~1mm)、尖晶石 (0~1mm)、锆英石 (~13 μ m) 和 Y₂O₃ (~4 μ m) 为原料在 100MPa 的成型压力下制备出 8mm×8mm×

60mm 的试样, 试样在炉子 (Nabertherm HT16/18) 内于 1 600℃下煅烧 2h, 升温 and 降温速度皆为 5℃·min⁻¹。用标准浸水法检测体积密度和显气孔率, 每个试样检测 3 个, 取其平均值。试样表面用 800 目和 1 200 目的 SiC 纸进行打磨, 直到表面光滑平整为止, 接着将其在 110℃的烘箱中进行干燥, 最后进行力学性能测试。力学性能检测在单位负载为 2kN、速率为 0.5mm·min⁻¹ 的条件下进行, 跨距(L)为 40mm, 一次最少能检测 5~6 个试样, 取其平均值为结果。在标准测试条件下, 在拉升强度试验机 5581 下用三点弯曲法检测其强度(σ)、弹性模量 ($E=L^3m/(4WD^3)$)、断裂韧性 [$K_{IC}=(3/2)(PLc^{1/2}Y)/(WD^2)$]、断裂表面能 γ_s [$K_{IC}=(2E\gamma_s)^{1/2}$]、断裂功 [$\gamma_{wof}=U/2W(D-c)$]。K_{IC}、γ_s、γ_{wof} 用单边切口梁法 (SENB) 进行检测。上面的这些公式中所用的参数为: L—跨距; m—负荷-挠度曲线直线部分正切线的斜率; W—试样的宽度; D—试样的厚度; P—试样断裂时的载荷; c—切口深度; Y—无量纲常数, Y 取决于载荷装置的对称性和裂纹的形状。Y 的计算公式为: $Y=A_0+A_1(c/D)+A_2(c/D)^2+A_3(c/D)^3+A_4(c/D)^4$, 因为 $L/D \approx 8$, $A_0=1.96$, $A_1=-2.75$, $A_2=13.66$, $A_3=-23.98$, $A_4=25.22$ 。临界裂纹尺寸 c 用 Griffith 公式 $\sigma=(2E\gamma_s/\pi c)^{1/2}$ 进行计算。E 值通过应力-应变曲线在较低与较高部分的初始直线的斜率来测定, 测定时对机器的生硬度也进行了修正; 当机器不带任何试样以负载单元运动时速度很慢, 在带试样测试时将不带试样的影响去除。断裂表面能通常是指裂纹传播时将切口处的试样撕裂成两个新表面所做的功。断裂功是指裂纹完全穿透试样所做的功, 一般通过测量在负荷-挠度曲线 (U) 下的面积进行计算。K_{IC}、γ_s、γ_{wof} 值先用 700μm 厚的金刚石压头在试样上产生 25%试样厚 (2mm) 深度的切口, 再将载荷作用在该切口上进行检测, 切口的深度用 Olympus BX60M 光学显微镜进行测量。用 Rigaku RINT2000 设备进行 XRD 检测, 用 Zeiss EVO 50 设备对试样的光面和断面进行 SEM 分析。将试样的表面进行抛光并在 1 450℃下刻蚀 10min, 最后将试样在扫描电子显微镜下拍照。MgO 晶粒的平均尺寸用标准线平均截距法进行计算 ($D=1.56L$, D: 平均粒径, L: 平均截距长度), 抵抗由于热应力产生断裂的性能和抗最大热应力的评价用 Hassel-

man 参数来衡量, 其计算公式为: $R=[\sigma(1-\nu)]/(E \cdot \alpha)$ 和 $R_{th}=[\gamma_s/(\alpha^2 \cdot E)]^{1/2}$, 其中 α 为复合耐火材料的平均热膨胀系数, ν 为泊松比。在本项研究中, 测定了力学性能和高温性能的抗热震参数 R 和 R_{th}, 并对测定的数据与微观结构的变化关系, 以及影响测定数据的参数进行了详细的研究。

表 1 检测力学性能所用材料的组成/%

组成	MgO/%	尖晶石/%	ZrSiO ₄ /%	Y ₂ O ₃ */%
M	100.00	-	-	-
M-5%S	95.00	5	-	-
M-10%S	90.00	10	-	-
M-20%S	80.00	20	-	-
M-30%S	70.00	30	-	-
M-30%S-20%锆石	50.00	30	20	-
M-5%S-5% (锆石+Y)	89.83	5	5	0.17
M-5%S-10% (锆石+Y)	84.66	5	10	0.34
M-5%S-20% (锆石+Y)	74.31	5	20	0.69
M-5%S-30% (锆石+Y)	63.97	5	30	1.03
M-10%S-5% (锆石+Y)	84.83	10	5	0.17
M-10%S-10% (锆石+Y)	79.66	10	10	0.34
M-10%S-20% (锆石+Y)	69.31	10	20	0.69
M-10%S-30% (锆石+Y)	58.97	10	30	1.03
M-20%S-5% (锆石+Y)	74.83	20	5	0.17
M-20%S-10% (锆石+Y)	69.66	20	10	0.34
M-20%S-20% (锆石+Y)	59.31	20	20	0.69
M-20%S-30% (锆石+Y)	48.97	20	30	1.03
M-30%S-5% (锆石+Y)	64.83	30	5	0.17
M-30%S-10% (锆石+Y)	59.66	30	10	0.34
M-30%S-20% (锆石+Y)	49.31	30	20	0.69
M-30%S-30% (锆石+Y)	38.97	30	30	1.03

* 3mol%Y₂O₃ 的量折算为 ZrSiO₄ 中 ZrO₂ 的量, 并随之转化为质量百分比

3 结果和讨论

向 MgO-尖晶石 (M-S) 材料中添加不同含量的 ZrSiO₄+3mol%Y₂O₃ (即锆石+Y), 且其中含有不同比例的尖晶石 (MgAl₂O₄), 这种复合耐火材料的力学测试结果在下文示出, 图表中示出的添加物有: (1)M-S 中的 MgAl₂O₄; (2)M-S-(锆石+Y)中的 ZrSiO₄+Y₂O₃。

试样的力学性能检测如表 2 所示, 检测的试样示于表 1: (1)MgO (M); (2)M-30%尖晶石; (3)M-30%S-20%ZrSiO₄ (锆石); (4)M-30%S-20%(ZrSiO₄+3mol%Y₂O₃) (锆石+Y)。将这 4 种材料的力学性能进行了对比。

总体上来看, M-S-(锆石+Y)的力学性能较 M-S 有明显的提高。由表 2 可见, 将 20%ZrSiO₄ 添加到 M-30%S 后, 其强度 (σ)、弹性模量

(E)、断裂韧性 (K_{IC})、断裂表面能 (γ_s) 分别提高到原来的 1.8 倍、1.8 倍、1.6 倍、1.5 倍。将 20% (锆石+Y) 添加到 M-30%S 后, 其 γ 、E、 K_{IC} 、 γ_s 分别提高到原来的 1.9 倍、1.9 倍、2.1 倍、2.4 倍。由表 2 中 γ_{wof} 的数据来看, 在 MgO 中加入添加剂后, γ_{wof} 值显著提高, 加入添加剂的试样的 γ_{wof} 值差别不是很大。锆石和锆石+Y 加入到 M-S 中后能明显提高其体积密度。对比 M-30%S-20% 锆石与 M-30%S-20% (锆石+Y) 可以发现, 后者的 K_{IC} 和 γ_s 较前者分别提高 34.6% 和 61.2%。

表 2 M、M-30%S、M-30%S-20% 锆石、M-30%S-20% (锆石+Y) 复合耐火材料的力学性能及体积密度

参数	MgO	M-30%S	M-30%S-20% 锆石	M-30%S-20% (锆石+Y)
σ/MPa	48.51±5.50	11.32±0.54	20.69±2.05	21.25±3.96
E/GPa	35.07±2.37	7.88±0.87	13.82±1.36	15.20±2.87
$K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$	1.52±0.08	0.51±0.04	0.81±0.01	1.09±0.11
$\gamma_s/J \cdot m^{-2}$	32.81±3.65	16.40±2.60	24.20±5.09	39.02±7.65
$\gamma_{wof}/J \cdot m^{-2}$	27.43±3.09	67.62±6.16	61.29±11.81	59.76±1.53
$\rho/g \cdot cm^{-3}$	2.80±0.03	2.79±0.01	3.04±0.04	3.20±0.05

总体上来看, M-30%S-20% (锆石+Y) 明显地提高了 M-30%S-20% 锆石的力学性能。因此, 对 M-S 中加入不同量的锆石+Y 而组成的复合材料 (其组成见表 1) 的性能进行了检测。本实验对改善力学性能的最佳组成进行了测定, 并对影响力学性能的基本参数进行了研究, 以便能提高其抗热震性, 进而通过计算抗热震参数来提高复合耐火材料在高温下的使用寿命。

试样的体积密度 (ρ) 和显气孔率分别见表 2 和图 1。由表 2 可见, 在 M-S 中加入添加剂后 ($\rho_{\text{锆石}} = 4.56g \cdot cm^{-3}$, $\rho_{Y_2O_3} = 5.046g \cdot cm^{-3}$), 其体积密度较 M-S ($\rho_{M-S} = 3.58g \cdot cm^{-3}$) 增加很大。相反, M-S-(锆石+Y) 的显气孔率较 M-S 小, 且随着添加剂量的增加, 显气孔率逐渐减小 (见图 1)。随着添加剂量的增加, M-S-(锆石+Y) 材料的体积密度不断增加。可以发现, (锆石+Y) 较尖晶石 (S) 对显气孔率和体积密度的影响更大。M-30%S-30% (锆石+Y) 复合材料能够获得最小的显气孔率和最大的体积密度。M 和 M-S 材料的平均体积密度为 $2.8g \cdot cm^{-3}$, 随着 M-S 材料中 (锆石+Y) 添加剂量的增加, 平均体积密度值达到 $3.3g \cdot cm^{-3}$ 。M 和 M-S 材料的显气孔率大约为 21%, 随着加入

到 M-S 中的 (锆石+Y) 量的增加, 其显气孔率呈下降趋势, 其值能达到 12%。

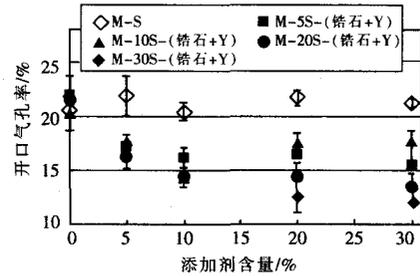


图 1 开口气孔率与添加剂量的关系

添加剂: $MgAl_2O_4$ -M-S; $ZrSiO_4+Y_2O_3$ -M-S-(锆石+Y)

试样的强度 (σ) 如图 2 所示。由图 2 可见, 当 M-S-(锆石+Y) 材料中的 (锆石+Y) 含量大于 5% 时, 其强度要高于 M-S 材料的。当添加 30% 的 (锆石+Y) 时, M-30%S-(锆石+Y) 材料的强度最大, 其值是 M-30%S 的 2.9 倍。总体上来看, 随着 (锆石+Y) 添加量的增加, M-S-(锆石+Y) 复合耐火材料的弹性模量增加。当添加剂含量 $\geq 10\%$ 时, M-S-(锆石+Y) 材料的弹性模量相比 M-S 材料的显著增加 (见图 3)。当 30% (锆石+Y) 加入到 M-30%S 中后, 其弹性模量提高到原来的 2.7 倍。

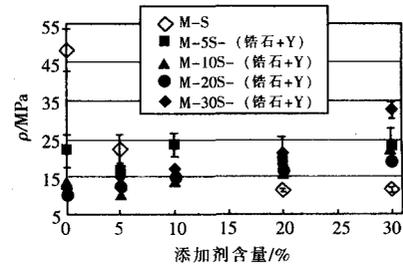


图 2 强度 (σ) 与添加剂含量的关系

添加剂: $MgAl_2O_4$ -M-S; $ZrSiO_4+Y_2O_3$ -M-S-(锆石+Y)

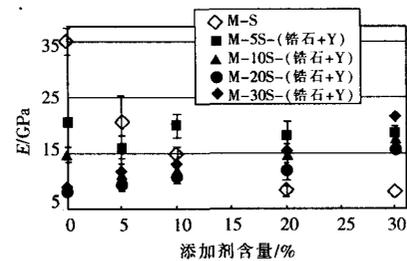


图 3 弹性模量 E 与添加剂含量的关系

添加剂: $MgAl_2O_4$ -M-S; $ZrSiO_4+Y_2O_3$ -M-S-(锆石+Y)

总体上来看, 当 (锆石+Y) 添加剂的量 $\geq 10\%$

时, M-S-(锆石+Y)材料的断裂韧性 (K_{IC})要大于 M-S 材料的 (见图 4)。例如, 当分别将 20%和 30%的 (锆石+Y) 加入到 M-30%S 后, 其强度分别提高到原来的 2.1 倍和 2.4 倍。当 (锆石+Y) 加入到 M-S 材料中的量 $\geq 10\%$ 时, M-S-(锆石+Y) 材料的断裂表面能 (γ_s) 要高于 M-S 材料的, 同样地, 分别将 20%和 30%的 (锆石+Y) 加入到 M-30%S 后, 其断裂表面能分别提高到原来的 2.4 倍和 2.0 倍 (见图 5)。

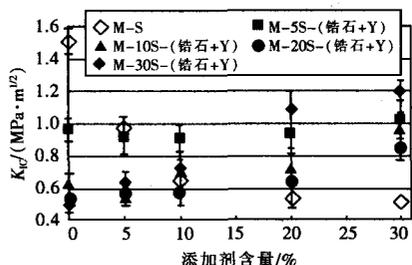


图 4 断裂韧性 (K_{IC}) 与添加剂含量的关系
添加剂: $MgAl_2O_4$ -M-S; $ZrSiO_4+Y_2O_3$ -M-S-(锆石+Y)

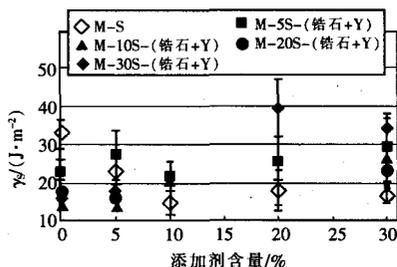


图 5 断裂表面能 (γ_s) 与添加剂含量的关系
添加剂: $MgAl_2O_4$ -M-S; $ZrSiO_4+Y_2O_3$ -M-S-(锆石+Y)

几种 MgO 晶粒的平均粒径计算如下: (1) 纯 $MgO=67.2\mu m$; (2) $M-30\%S=31.2\mu m$, (3) $M-30\%S-20\%$ (锆石+Y) $=25.3\mu m$ 。可以发现, 随着添加剂量的增加, MgO 晶粒粒径明显减小。临界裂纹尺寸 (C) 随添加剂量的变化情况如图 6 所示。分析所有添加剂量为 5% 的试样的 C 值可以发现, M-S-(锆石+Y) 材料的 C 值相当或高于 M-S 材料的。例如, 当 5% 的 (锆石+Y) 添加到 M-5%S 中后, C 值提高到原来的 1.8 倍。对于 (锆石+Y) 含量 $\geq 10\%$ 的复合材料来说, 虽然大部分 M-S-(锆石+Y) 材料的 C 值小于 M-S 材料的, 但存在部分 M-S-(锆石+Y) 材料的 C 值相当或高于 M-S 材料的。总体上来看, 引入添加剂的所有 M-S 材料和 M-S-(锆石+Y) 材料的 C 值较不加任何添加

剂的 MgO 材料有大幅的增加。当 MgO 中加入添加剂后其 C 值增加, 这与随着添加剂量的增加, 复合材料的 MgO 晶粒的粒径显著减小的规律是一致的。可将临界裂纹尺寸 C 值和 MgO 晶粒粒径的变化关系与通过钝化处理来提高力学性能的关系联系在一起。

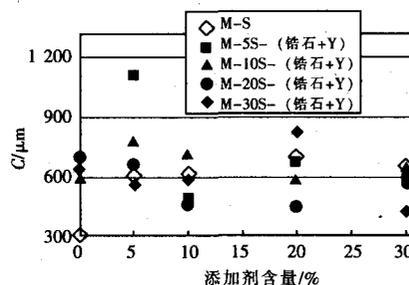


图 6 临界裂纹尺寸 (C) 与添加剂含量的关系
添加剂: $MgAl_2O_4$ -M-S; $ZrSiO_4+Y_2O_3$ -M-S-(锆石+Y)

断裂功 (γ_{wof}) 随添加剂量的变化见图 7。将 M-S-(锆石+Y) 材料与 M-S 材料的 γ_{wof} 值进行比较可以发现, 当添加剂量为 5% 时, 两者的 γ_{wof} 值很接近; 然而, 当添加剂量为其它值时, 前者的 γ_{wof} 值要小于后者的。总体上来看, M-S-(锆石+Y) 材料与 M-S 材料的 γ_{wof} 值要大于 MgO 材料的。在所有 M-S-(锆石+Y) 材料中, M-30S-(锆石+Y) 的 γ_{wof} 值是最大的, 相比其它 M-S-(锆石+Y) 材料来说, M-30S+(锆石+Y) 的 γ_{wof} 值与 M-S 材料的是最接近的。

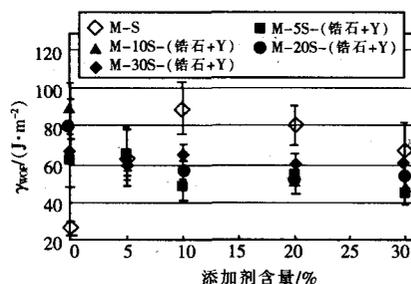


图 7 断裂功 (γ_{wof}) 与添加剂含量的关系
添加剂: $MgAl_2O_4$ -M-S; $ZrSiO_4+Y_2O_3$ -M-S-(锆石+Y)

M-30%S-20% (锆石+Y) 材料的断裂表面的形貌见图 8。分析 MgO (M) 和 M-S 材料的断裂表面可以发现: (1) 在 MgO 材料中, 主要是穿晶裂纹; (2) 在 M-S 材料中主要是沿晶裂纹。当 (锆石+Y) 加入到 M-S 中后, M-S-(锆石+Y) 材料的断裂表面同时存在穿晶裂纹和沿晶裂纹。

MgO材料和 M-S-(锆石+Y)材料的载荷-挠度曲线示于图 9。对于不含任何添加剂的 MgO 材料来说,在断裂的过程中产生的裂纹大都是穿晶裂纹,因此发生突发式的损坏。M-S-(锆石+Y)材料的裂纹方式要么部分稳定,要么全稳定,但几乎没有突发式的损坏。这是因为裂纹环绕着更小的晶粒传播,其传播同时以穿晶和晶间的形式进行(见图 8)。因此可以看出,力学性能(尤其是 K_{IC} 、 γ_s 、 γ_{wof})的提高同样也与随着在 M-S 材料中加入(锆石+Y)量的增加,穿晶裂纹和沿晶裂纹的同时存在紧密关联。M-S-(锆石+Y)材料断裂路径的变化导致其在负荷-挠度曲线下的区域面积增加,这表明微裂纹扩展和交联时有着更高的 K_{IC} 、 γ_s 、

γ_{wof} 值,从而在断裂的过程中需要更多的能量,因此, M-S-(锆石+Y)材料的裂纹稳定地生长(不是突发式的生长)。



图 8 M-30%S-20%(锆石+Y)断裂表面的形貌

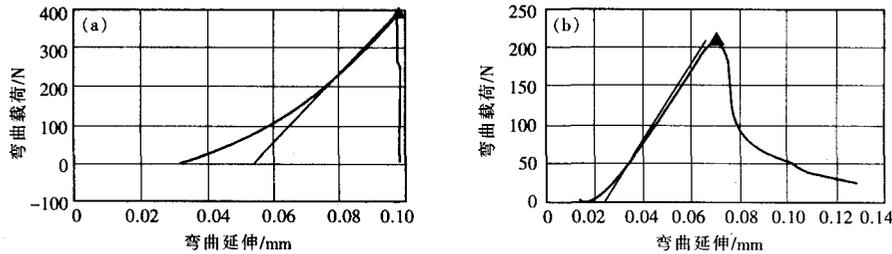


图 9 三点弯曲法(切口在中间)检测的载荷-挠度曲线

(a) MgO (突发性的); (b) M-30%S-20% (锆石+Y) (稳定的)

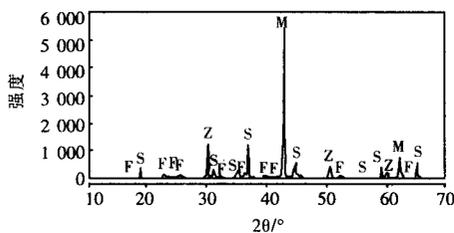


图 10 M-30%S-20%(锆石+Y)复合材料的 XRD 图

M—MgO; Z—ZrO₂; F—Mg₂SiO₄; S—MgAl₂O₄

M-30%S-20%(锆石+Y)复合材料作为改善力学性能的一个典例,其 XRD 图谱见图 10。由矿相分析的结果可见, M-30%S-20%(锆石+Y)材料的矿相除了含有方镁石(MgO)和尖晶石外,还含有镁橄榄石(2MgO·SiO₂)和 C-ZrO₂。而且,在分析 M-30%S-20%(锆石+Y)复合材料的显微结构和元素的分布时发现, MgO 和 SiO₂ 在相同的区域分布,借助显微结构分析(见图 11)可知,两者生成了镁橄榄石。在烧结的过程中, ZrSiO₄ 分解出 ZrO₂ 和 SiO₂, SiO₂ 与 MgO 主晶相反应生成

镁橄榄石,镁橄榄石的生成使添加剂与主要组成物质的晶界结合得更紧密,因此,新相的生成促进了烧结,这与随着加入到 M-S 材料中的(锆石+Y)的量的增加,试样的体积密度增加和显气孔率下降的现象是一致的。

如图 11 和图 12 所示,白色的 ZrO₂ 晶粒(由 ZrSiO₄ 分解而得)与白色的 Y₂O₃ 晶粒在相同的区域分布,该分布主要在黑灰色的 MgO 晶粒附近,而很少在 MgO 的晶界。灰白色的镁橄榄石主要在 MgO 晶粒和(锆石+Y)颗粒之间的区域分布,在该区域 MgO 和 SiO₂ 的分布相当稠密。总体上来看,灰白色的尖晶石相 MgAl₂O₄ (MgO 和 Al₂O₃ 重叠的区域)在 MgO 晶粒和(锆石+Y)颗粒区间之外更广阔的区域分布。

M-S-(锆石+Y)材料在烧结后的冷却过程中,由于 MgO、尖晶石、ZrSiO₄ 和 Y₂O₃ 之间热膨胀系数的差异($\alpha_{MgO}=13.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{尖晶石}}=8.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{ZrSiO_4}=4.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{Y_2O_3}=60.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)很大,导致晶粒之间产生张应力,从而导致交叉微裂纹的

抵抗裂纹的萌生。在另一方面，抗裂纹萌生的性能表征了抗热应力的能力，即经历一个快速的温度变化而没有产生裂纹的能力。在本研究中， R 和 R_{th} 参数是基于力学性能计算而得，材料的热行为的表征和评估都是建立在这一基础上的。可以看出， R 和 R_{th} 参数是一致的。M-S 复合材料中引入 $\text{ZrSiO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ 后，同时改善了抗裂纹萌生的性能和裂纹稳定的性能，即阻止复合耐火材料在热应力大的条件下进一步损坏的性能。由参数 R 和 R_{th} 的值可以推断，M-30%S-30% (锆石+Y) 材料和 M-30%S-20% (锆石+Y) 材料相比 M-S 材料有着更高的抗热应力性能和抗热震损伤性能，因此，其在高温工业应用中有着更长的使用寿命，这与所测定的力学性能的规律是一致的。

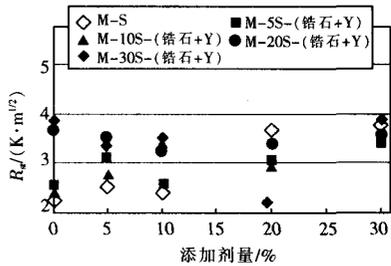


图 14 R_{th} 与添加剂量的关系

添加剂: $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-M-S}$; $\text{ZrSiO}_4\text{+Y}_2\text{O}_3\text{-M-S-(锆石+Y)}$

稳定性的改善的基本参数有：(1) Mg_2SiO_4 相的生成使 MgO 晶粒之间的结合程度增加，从而抗裂纹萌生和扩展的性能增强；(2) 在结构中形成的微裂纹在短距离内相互交叉传播；(3) 遇到气孔或由 ZrSiO_4 分解产生的 ZrO_2 晶粒 (Y_2O_3 与 ZrO_2 晶粒在同一位置分布) 时，微裂纹被吸收或分叉；(4) 在断裂表面，穿晶断裂和沿晶断裂的方式同时存在；(5) 随着 (锆石+Y) 量的增加，体积密度增加；(6) MgO 晶粒粒径显著减小。

M-30%S 材料中加入 30% (锆石+Y) 后，其强度、弹性模量、断裂韧性、断裂表面能改善明显，分别提高到原来的 2.9 倍、2.7 倍、2.4 倍和 2.0 倍。M-30%S 加入 30% (锆石+Y) 和 20% (锆石+Y) 后：(1) 具备更高的抵抗裂纹开始形成的性能，其 R 值分别是 M-30%S 材料和 M-10%S 材料的 1.2 倍和 1.9 倍；(2) 具备更高的抗热震和抗裂纹扩展的性能，其 R_{th} 值分别是 M-30%S 材料和 M-10%S 材料的 1.2 倍和 2.0 倍。这与更低的强度损失对应更高的抗断裂性，以及高的抗热应力性对应高的抗热震损伤性是一致的，因此，M-S-(锆石+Y) 复合耐火材料在高温工业应用中的使用寿命更长。

杨九玲 编译

杨 杨 校

收稿日期：2011-12-05

4 结论

M-S 材料加入 (锆石+Y) 后的力学性能和热震

(上接第 43 页)

异常和想确认局部部位时，拉大焦距后可以详细确认。通过这一功能就可以很好地了解内部损伤状态，用户也可以制定喷补工程以外的冷却壁更换和压入等计划方案。

(3) 记录、保存观察图像

上述的观察状况用动画及静止图像记录，可以记录炉内状况的喷补过程和喷补后状况。

4 结语

观察用照相装置的成功开发，可以详细掌握高炉炉身内部整个炉衬损伤状态以及喷补后的状

态，有助于评价修补后的可行性，以及记录和用户制定修补计划。

但是，在观察待定部位的修补状态和经过时，希望最好采用同一拍摄角度。在同一位置设定照相机需要很高的技术。因此，今后为了方便比较随时间经过的变化，将提高能够在同一角度拍摄的定位技术。

全 荣 编译

王守权 校

收稿日期：2012-02-02

加入添加剂对MgO-MgAl₂O₄质耐火材料力学性能的改善

刊名: [耐火与石灰](#)
英文刊名: [Foreign Refractories](#)
年, 卷(期): 2012, 37(2)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhc1201202012.aspx