

## MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> 复合粉对氧化锆质定径水口改性的作用

薛群虎<sup>1,2</sup>, 赵亮<sup>1</sup>, 丁冬海<sup>1</sup>, 周咏华<sup>1</sup>, 王晓<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学材料与矿业学院, 西安 710055; 2. 陕西循环经济工程技术院, 西安 710055)

**摘要:** 用溶胶-凝胶法制备的化学组成不同的 MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> 复合粉作为添加剂, 制备改性氧化锆质定径水口, 对其体积密度、显气孔率、热震稳定性、耐压强度、物相组成和显微结构进行表征。结果表明: 加入 MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> 复合粉后, 随着 MgO 引入量的增加, 改性定径水口的体积密度降低, 气孔率上升, 耐压强度呈先上升后略微下降趋势, 热震之后的残余强度保持率显著升高; 复合粉中 MgO 成分的引入, 降低了镁铝尖晶石对原料中 MgO 稳定剂的消耗, 减少了固溶于 ZrO<sub>2</sub> 中 MgO 稳定剂的脱溶, 保证了改性定径水口的稳定性; 改性定径水口在烧结过程中生成了大小和分布都较均匀的镁铝尖晶石和收缩微孔, 同时, 形成的氧化锆晶粒尺寸均匀, 结合强度较好, 在保证抗侵蚀性和抗冲刷性的同时, 可进一步提高样品的抗热震稳定性。MgO 引入量为 0.65% 时, 相变量较为合适, 定径水口的综合性能最优; 当没有引入 MgO 时, 相变量过大, 水口性能下降。

**关键词:** 连铸; 氧化镁-氧化铝-氧化锆复合粉; 改性定径水口; 镁铝尖晶石

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0474-07

网络出版时间: 网络出版地址:

## Modification Effect of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> Composite Powders on Zirconia Metering Nozzle

XUE Qunhu<sup>1,2</sup>, ZHAO Liang<sup>1</sup>, DING Donghai<sup>1</sup>, ZHOU Yonghua<sup>1</sup>, WANG Xiao<sup>1</sup>

(1. College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Techno-institute of Recycling Economy, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** The modified zirconia metering nozzles were fabricated with MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> composite powders with different compositions prepared by a sol-gel method as additives. The bulk density, apparent porosity, thermal shock, compression strength, mineral phase and microstructure of zirconia metering nozzle were characterized. The results show that the bulk density decreases and the open porosity increases with increasing the mass fraction of MgO addition. The compressive strength firstly increases, and then decreases, and the residual strength ratio after thermal shock becomes greater. The addition of MgO composition in composite powders can reduce the consumption of stabilizer MgO in raw material, which produces magnesium aluminate spinel, thus leading to the decrease of the precipitation of stabilizer MgO that favors the stability degree of the modified metering nozzle. The magnesium aluminate spinel and miniature pore structure in the sintering process with uniform size and dispersed distribution and the formation of strong-bonding zirconia grains with uniform size can improve the thermal shock stability of samples and ensure the erosion resistance and scouring resistance. When the addition of MgO is 0.65% (in mass fraction), the amount of phase transition is proper and the amount of micro cracks in the sample favor the toughening of the samples, thus obtaining the optimal strength and thermal shock stability. However, the excessive phase transition causes the deterioration of performance of the samples in the absence of MgO addition.

**Keywords:** continuous casting; magnesium oxide–alumina–zirconia composite powder; modified metering nozzle; magnesium aluminate spinel

作为连铸过程中控制钢液流量、调节拉坯速率的关键功能器件, 定径水口的服役寿命远低于中间包内衬, 当前只能通过和快换机构的配合使用, 来

达到中间包整体寿命的要求<sup>[1-2]</sup>。但快换机构会使连铸工艺过程复杂化, 生产成本增加。研发新型长寿命改性定径水口来替代快换机构, 不但可以节约生

收稿日期: 2015-10-28。 修订日期: 2015-12-02。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51372193); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2014JM6224)资助。

第一作者: 薛群虎(1953-), 男, 教授。

Received date: 2015-10-28. Revised date: 2015-12-02.

First author: XUE Qunhu(1953-), male, Professor.

E-mail: xuequnhu@xauat.edu.cn

产成本, 同时还能大幅度改善工作环境, 降低劳动强度, 简化工艺过程。在连铸过程中, 由于高温钢液连续冲刷和稳定剂脱溶等原因, 定径水口会出现炸裂、扩径、堵塞<sup>[3]</sup>, 致使水口中钢液流动速率和形状改变, 在很大程度上影响连铸的效率和稳定性。选用耐侵蚀、耐冲刷以及热震稳定性好的材质, 优化定径水口的微观结构, 对改进定径水口的性能和服役寿命, 起到重要作用。

纯氧化锆具有耐高温、耐化学腐蚀、强度高等优点, 但由于四方相和单斜相之间存在 martensite 相变, 在烧成过程中会因为体积变化而开裂。经过稳定化处理的部分稳定氧化锆 (partially stabilized zirconia) 具有韧性好、体积稳定性好等优良性能, 广泛应用于高性能结构陶瓷领域, 是当前制备定径水口的主要原料<sup>[4-6]</sup>。常用的氧化锆稳定剂有 MgO、CaO、CeO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等, 由于其阳离子半径与 Zr<sup>4+</sup> 半径较接近, 能在高温下溶解于 ZrO<sub>2</sub> 中与之生成固溶体, 并能避免在冷却过程中析出, 使氧化锆在相变温度以下仍能保持高温相而不发生相变<sup>[7-10]</sup>。

将采用溶胶-凝胶法制备的成分均匀、反应活性高的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉作为定径水口添加剂, 经烧

成后, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与氧化锆原料中脱溶的 MgO 稳定剂反应形成镁铝尖晶石, 复合粉中部分 ZrO<sub>2</sub> 形成柱状结构, 提高了锆质定径水口的烧结性能和力学强度<sup>[11-12]</sup>。但 MgO 稳定剂的脱溶会造成 ZrO<sub>2</sub> 的失稳, 如能在复合粉中引入 MgO 成分, 减小颗粒内部与基质部分 MgO 稳定剂的浓度差, 阻止 MgO 稳定剂的脱溶, 避免或减少镁铝尖晶石生成对原料中 MgO 稳定剂的消耗, 保持 ZrO<sub>2</sub> 的稳定度, 有望进一步提高定径水口的抗侵蚀性和热震稳定性。

在氧化锆原料中加入 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉, 制备氧化锆质改性定径水口, 研究了不同 MgO 引入量 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉对定径水口矿物组成、物理性能、显微结构的影响, 并讨论了改性机理。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

原料包括部分稳定氧化锆 (PSZ) 颗粒、单斜氧化锆细粉和添加剂 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉<sup>[13]</sup>。其化学组成见表 1, 粒度分布见表 2 和图 1, 矿物组成见图 2。

表 1 氧化锆定径水口原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of ZrO<sub>2</sub> raw material

w/%

Composition	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	MgO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Loss
Zirconia particle	95.12	1.62	2.61		0.01			0.36	0.11		0.17
Zirconia powder	95.36	2.00	0.14		0.16	0.09	0.35	0.38	0.34	0.08	1.10
Composite powder 1	49.97		9.42	2.92					37.69		
Composite powder 2	45.46		14.83	2.52					36.09		
Composite powder 3	43.04		19.97	2.51					34.48		

w—Mass fraction.

表 2 部分稳定氧化锆 (PSZ) 颗粒的粒度组成

Table 2 Size distribution of the partially stabilized zirconia particle

Particle distribution range/mm	<0.074	0.074-0.500	0.500-1.000	>1.000
w/%	12.9	68.2	15.2	3.7

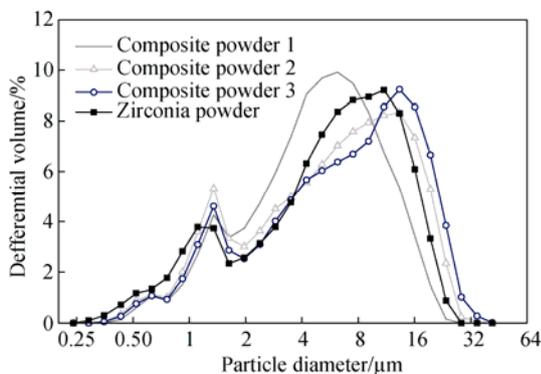


图 1 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉和单斜锆细粉的粒度分布  
Fig. 1 Size distribution of composite powders and zirconia powder

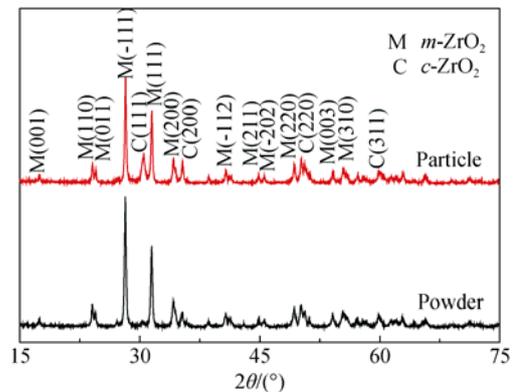


图 2 氧化锆颗粒和细粉的 XRD 谱  
Fig. 2 XRD patterns of zirconia particle and powder

各组样品的配方见表 3<sup>[11-12,14]</sup>。样品 K 为未添加复合粉的空白样品，样品 A0 为添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉的样品，样品 A10、样品 A15、样品 A20 分别添加了复合粉末 1、2、3 的 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉的样品。在用复合粉末 1、2、3 的 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉中，MgO 的引入量分别为原料总质量的 0.41%、0.65%和 0.91%，引入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 的质量分数保持 1.68%和 1.97%不变。

表 3 不同样品的配方

Sample No.	Zirconia particle	Zirconia powder	Composite powder			Polyving akohol
			MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
K	35	65				8
A0	35	61.35	0	1.68	1.97	8
A10	35	60.94	0.41	1.68	1.97	8
A15	35	60.70	0.65	1.68	1.97	8
A20	35	60.44	0.91	1.68	1.97	8

用模压成型法，样品经 300 MPa 压制成  $\phi$ 16 mm 的下水口，烧成温度为 1 710 °C，保温 2 h。

### 1.2 样品表征

用 XLMY-360107 型显气孔率体积密度测定仪测定改性定径水口的显气孔率和体积密度。用 TYE-300B 型压力试验机测定改性定径水口的耐压强度。用 KRZ-S01A 型全自动抗热震性试验机测定改性定径水口在 1 100 °C 时热震稳定性。用 D/MAX 220 型 X 射线衍射仪测定改性水口的矿物相组成。用 Quanta 200 型扫描电子显微镜对改性定径水口的显微结构进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相组成分析

各样品的 X 射线衍射(XRD)谱见图 3。

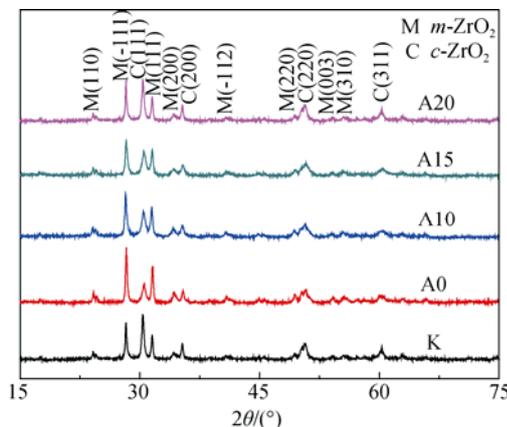


图 3 不同配方样品的 XRD 谱  
Fig. 3 XRD patterns of different samples

单斜相的体积分数可以由式(1)获得<sup>[15-16]</sup>：

$$V_m = \frac{1.603 I_m(111)}{1.603 I_m(111) + I_c(111)} \quad (1)$$

式中： $I_m$  和  $I_c$  分别为单斜相和立方相的强度。

计算结果如表 4 所示。

表 4 样品中单斜相的体积分数  
Table 4 Volumetric fraction of monoclinic phase

Sample No.	$\varphi$ (monoclinic phase)/%	$\varphi$ (cubic phase)/%
K	52	48
A0	71	29
A10	64	36
A15	59	41
A20	53	47

$\varphi$ —Volume fraction.

由图 3 和表 4 可以看出，加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉后的样品 A0 中，部分高温相 *c*-ZrO<sub>2</sub> 向低温相 *m*-ZrO<sub>2</sub> 发生了晶型转变。复合粉中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 稳定剂发生化学反应，生成镁铝尖晶石(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)，虽然提高了锆质定径水口的烧结性能和力学强度<sup>[11-12]</sup>，但也造成了 MgO 稳定剂的脱溶，导致氧化锆部分失稳。而样品 A10、样品 A15 和样品 A20 随着复合粉中 MgO 的引入，降低了镁铝尖晶石生成对原料中 MgO 稳定剂的消耗，减少了固溶于氧化锆中 MgO 稳定剂的脱溶，*c*-ZrO<sub>2</sub> 相含量上升，*m*-ZrO<sub>2</sub> 相含量减少，保证了改性定径水口的稳定度。

### 2.2 物理性能分析

对烧成后的样品进行显气孔率、体积密度、耐压强度以及热震后残余强度的测定，结果见表 5 和图 4。

由表 5 和图 4 可见，加入 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉后，随着 MgO 引入量的增加，体积密度降低，气孔率上升。耐压强度呈先上升后略微降低趋势。热震后的残余强度保持率随着 MgO 引入量的增加而升高，样品 K 在热震 43 次后已经开裂，而样品 A15 热震 60 次后，残余强度保持率依然高达 56.7%。定径水口中产生的热应力大小可由式(2)进行评价：

$$\sigma = E\alpha\Delta T / (1-\mu) \quad (2)$$

式中： $E$  为弹性模量； $\alpha$  为热膨胀系数； $\Delta T$  为温度梯度； $\mu$  为修正系数。

由式(2)可知，在弹性模量  $E$  和热膨胀系数  $\alpha$  一定的情况下，温度梯度  $\Delta T$  越大，材料的热应力  $\sigma$

表 5 烧后成样品的物理性能  
Table 5 Physical performance of samples after sintering

Sample	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Porosity/%	Compressive strength/MPa	Residual strength (20 times)/MPa	Residual strength (40 times)/MPa	Residual strength (60 times)/MPa
K	5.40	6.4	604	370	184	0
A0	5.35	5.5	800	490	350	237
A10	5.34	5.8	821	603	464	398
A15	5.28	6.0	863	641	550	489
A20	5.14	7.0	761	592	509	463

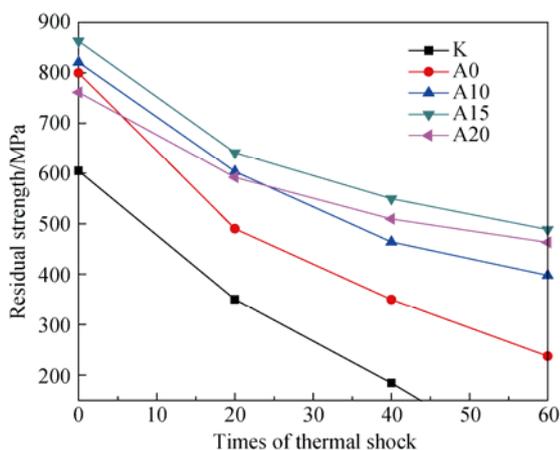


图 4 样品残余强度

Fig. 4 Residual strength of samples

就越大, 越容易产生裂纹。在连铸过程中, 水口内壁接触钢液, 外壁接触镁碳砖。由于氧化锆质材料的导热率极低, 使用过程中材料内部的温差较大, 温差产生的热应力亦较大。又由于温度梯度的存在, 外壁不能随着内壁的膨胀同步膨胀, 这样就会在内壁产生压应力的同时外壁受到拉伸应力。对于陶瓷材料, 抗拉强度远低于抗压强度。当定径水口外壁受到的拉伸应力超过抗拉强度时, 外壁就会产生裂纹, 从而加速损毁。而从表 6 可以看出, 尖晶石的热导率为氧化锆的 3 倍多, 热膨胀系数低于氧化锆, 且在使用过程中不发生化学反应和晶型转化, 可以有效减少热应力的产生, 提高热震稳定性。

表 6 镁铝尖晶石和部分稳定氧化锆的基本性能  
Table 6 Basal performance of MA spinel and PSZ

Material	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Mohs' scale of hardness	Melting point/°C	Thermal expansion coefficient/ (×10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	Thermal conductivity/ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.58	8	2 135	7.6	6.63
ZrO <sub>2</sub>	5.89	7	2 680	10.0	2.09

在烧结过程中 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 稳定相的生成会伴有 5%~8% 的体积膨胀, 会对周围的氧化锆晶粒产生压应力, 起到增韧作用。同时 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的生成, 消耗了 Mg-PSZ 原料中一定量的 MgO 稳定剂, 使得原料中的氧化锆发生 martensite 相变, 伴随有 3%~5% 的体积膨胀和一定量的剪切形变<sup>[17-18]</sup>。结合矿物相组成分析结果可以看出, 在相变量合适的情况下(即 MgO 的引入量为 0.65% 的样品 A15)会产生一定量的微裂纹, 起到微裂纹增韧的效果, 提高定径水口的强度和热震稳定性, 但当相变量过大时(即 MgO 的引入量为 0% 的样品 A0), 会导致样品性能下降。

综合体积密度、显气孔率、耐压强度和热震稳定性, 氧化锆定径水口原料中添加 2 号复合粉且 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉为 4.30% 时性能最好, 即 MgO 的引入量为总质量的 0.65%。

### 2.3 显微结构分析

样品 K, A0, A10, A15 和 A20 的扫描电子显微镜(SEM)照片见图 5, 样品 A15 的微区能谱(EDS)分析结果见图 6。

图 6 微区 EDS 分析结果表明: 黑色颗粒为镁铝尖晶石, 通过图 5 比较可以看出: 随着复合粉中 MgO 引入量的增加, 样品中稳定相镁铝尖晶石(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)的分布逐渐均匀, 分布范围变广, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的团聚现象逐渐减少, 颗粒尺寸减小。由于溶胶-凝胶法制备的 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉为纳米颗粒团聚体, 其粒度小、分散性好、活性高, 复合粉中的 MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优先发生反应, 可获得粒度小、分布均匀的尖晶石分散结构, 减少了颗粒中 MgO 稳定剂的脱溶反应。

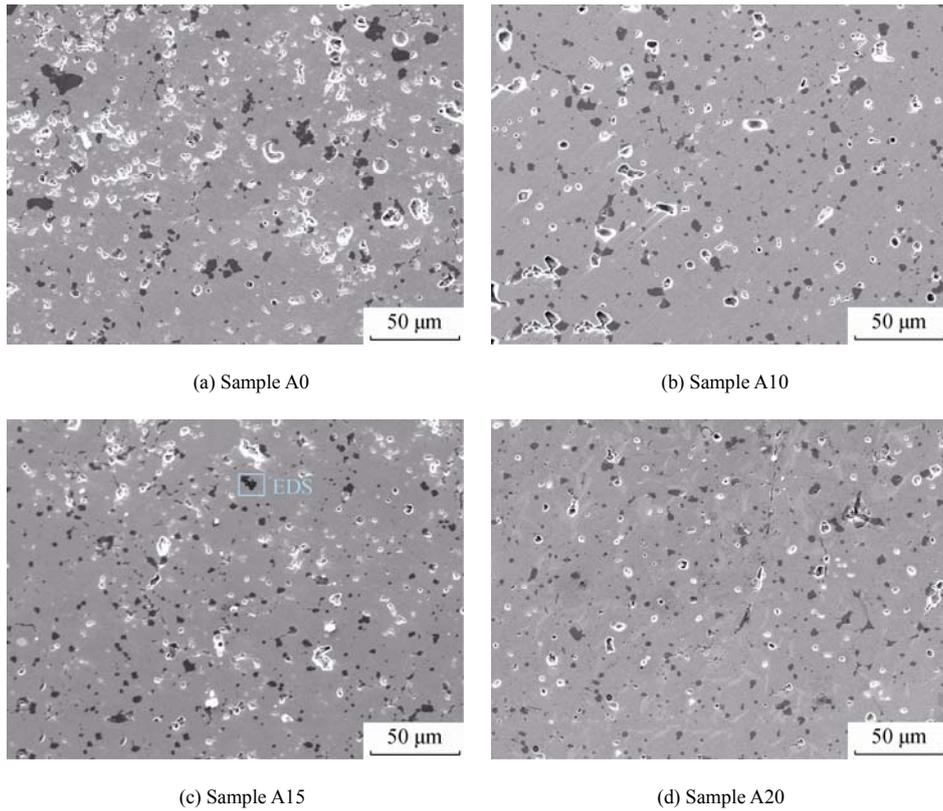


图 5 样品的低倍 SEM 照片  
Fig. 5 Lower power SEM photographs of different samples

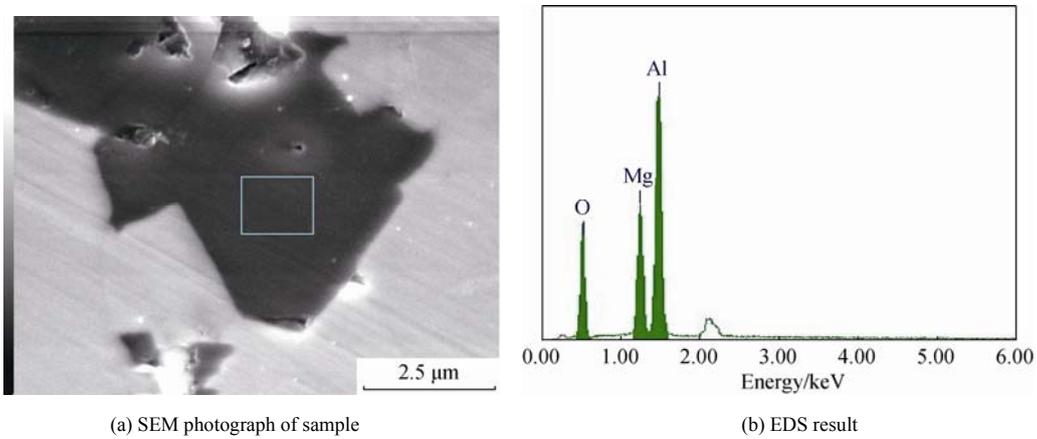


图 6 样品 A15 中尖晶石的能谱  
Fig. 6 EDS result of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in A15

为了缓冲热应力，提高水口的热震稳定性，可以适当增加气孔率。但定径水口使用寿命的长短，同时要兼顾热震稳定性、抗侵蚀性和抗冲刷性，气孔率不宜过高。熔融钢渣渗入定径水口内的深度  $X$  可由式(3)来评价<sup>[19]</sup>：

$$X = \sqrt{\frac{r\sigma \cos\theta}{2\eta}} t \tag{3}$$

式中： $r$  为定径水口毛细通道的半径； $\sigma$  为熔融钢渣的表面张力； $\theta$  为熔融钢渣在定将水口上的润湿角；

$\eta$  为熔融钢渣的粘度； $t$  为侵蚀时间。

从式(3)可知，氧化锆质定径水口的气孔半径越小，熔融钢渣渗入深度越浅，侵蚀所造成的危害越小。所以，使水口中的气孔细微化比单纯的减少气孔数量更能有效阻止熔渣的渗入，提高抗侵蚀性。由于添加的 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合粉平均粒径小、分散性好、堆积密度较低，在烧成过程中会由于复合粉的适量收缩产生一定量大小和分布都较均匀的收缩微孔，可在提高样品抗热震稳定性的同时，保

证抗侵蚀性。

由图 7 可以看出, 未改性的样品 K 中颗粒异常长大, 改性后的样品 A0 和样品 A10 颗粒尺寸均匀, 棱角分明。随着引入 MgO 含量的增加, 样品 A15

和样品 A20 中部分氧化锆颗粒逐渐棱角消失, 变为椭圆形。改性定径水口整体上颗粒尺寸均匀, 结合良好, 结构较为致密, 抵抗热应力和抗冲刷性能较强。

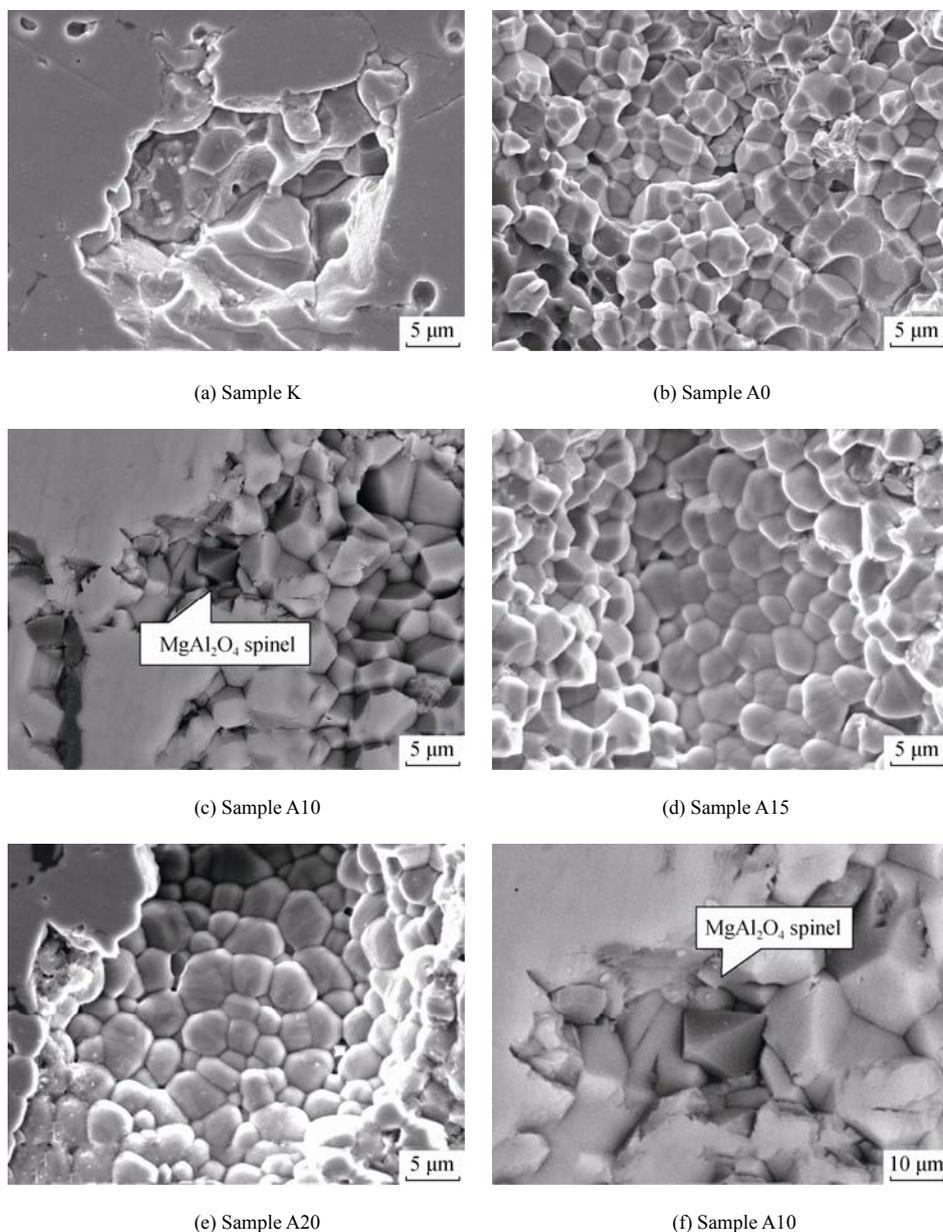


图 7 各组样品的高倍 SEM 照片

Fig. 7 High power SEM photographs of different samples

提高定径水口的使用寿命, 要在兼顾抗冲刷性和抗侵蚀性的同时提高热震稳定性。改性定径水口中生成的镁铝尖晶石具有较高强度, 其热导率高于氧化锆, 热膨胀系数低于氧化锆, 在使用过程中不发生化学反应和晶型转化, 可以有效减少热应力的产生, 缓冲和抵抗热应力, 从而提高氧化锆定径水口的热震稳定性和抗冲刷性。烧结过程中会由于复合粉的适量收缩, 产生一定量大小和分布较均匀的

收缩微孔, 可以在保证抗侵蚀性的同时, 一定程度上提高样品的抗热震稳定性。镁铝尖晶石的生成会产生 5%~8% 的体积膨胀, 同时, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的生成消耗了 Mg-PSZ 原料中少量的 MgO 稳定剂, 使氧化锆发生 martensite 相变, 伴随有 3%~5% 的体积膨胀和一定量的剪切应变, 均对定径水口产生增韧作用, 使其热震稳定性显著提高。

### 3 结论

1) 加入  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合粉后, 复合粉中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  稳定剂反应生成镁铝尖晶石 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), 致使部分高温相  $c\text{-ZrO}_2$  向低温相  $m\text{-ZrO}_2$  发生晶型转变。而随着复合粉中  $\text{MgO}$  成分的引入, 降低了镁铝尖晶石生成对原料中  $\text{MgO}$  稳定剂的消耗, 减少了固溶于氧化锆中  $\text{MgO}$  稳定剂的脱溶,  $c\text{-ZrO}_2$  相含量上升,  $m\text{-ZrO}_2$  相含量减少, 保证了改性定径水口的稳定度。

2) 加入  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合粉后, 随着  $\text{MgO}$  引入量的增加, 体积密度缓慢降低, 气孔率缓慢上升, 耐压强度呈先上升, 后略微降低的趋势, 热震之后的残余强度保持率随着  $\text{MgO}$  引入量的升高而显著升高。

3) 改性定径水口中生成的镁铝尖晶石可有效减少热应力的产生, 并缓冲和抵抗热应力, 从而提高氧化锆定径水口的热震稳定性和抗冲刷性。烧结过程中产生的大小和分布较均匀的收缩微孔, 可在保证抗侵蚀性的同时, 进一步提高样品的抗热震稳定性, 样品 K 在热震 43 次后已经开裂, 而样品 A15 热震 60 次后残余强度保持率依然高达 56.7%。

4) 当  $\text{MgO}$  引入量为 0.65% 时, 氧化锆发生相变所引起的体积膨胀和剪切形变量较为合适, 产生的微裂纹可提高定径水口的强度和热震稳定性, 综合性能最为优秀, 当未引入  $\text{MgO}$  时, 相变量过大, 导致水口性能下降。

#### 参考文献:

- BRIMACOMBE J K. The challenge of quality in continuous casting processes[J]. *Met Mater Trans B*, 1999, 30: 1899–1912.
- 王新福, 李红霞, 杨彬. 小方坯连铸用定径水口的发展趋势[J]. *连铸*, 2003(3): 37–39.  
WANG Xinfu, LI Hongxia, YANG Bin. *Continuous Casting*(in Chinese), 2003(3): 37–39.
- LI X, XUE Q H, REN X H, et al. Study on wearing mechanism of zirconia non-swirl nozzle[J]. *Bull Chin Ceram Soc*, 2012, 31(6): 1523–1528.
- DUH J G, DAI H T. Sintering, microstructure, hardness and fracture toughness behavior of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [J]. *J Am Ceram Soc*, 1988, 71(10): 813–819.
- 余鑫萌, 徐宝奎, 袁发得. 氧化锆的稳定化及其应用[J]. *稀有金属快报*, 2007, 26(1): 28–32.  
YU Ximmeng, XU Baokui, YUAN Fade. *Rare Met Lett*(in Chinese), 2007, 26(1): 28–32.
- 尹衍生, 李嘉. 氧化锆陶瓷及其复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1–15.
- 林振汉, 林钢, 吴亮, 等. 氧化锆系的相结构和转变[J]. *稀有金属*, 2003, 27(1): 49–52.  
LIN Zhenhan, LIN Gang, WU Liang, et al. *Chin J Rare Met*(in Chinese), 2003, 27(1): 49–52.
- CHEVALIER J, GREMILLARD L, VIRKAR A V et al. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends [J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(9): 1901–1920.
- EMAD M, MATTHIAS W, WERNER W. Phase stability and microstructural characteristics of 12 mol% (Mg, Ca)-PSZ prepared via polymeric route [J]. *Ceram Int*, 2003, 29(2): 189–194.
- YANNICK H, CHRISTOPH B, KLAUS G N. Wetting and corrosion of yttria stabilized zirconia by molten slags [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(11): 2859–2866.
- 李翔, 薛群虎, 任学华, 等. 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合粉对氧化锆质定径水口性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(9): 1751–1755.  
LI Xiang, XUE Qunhu, REN Xuehua, et al. *Bull Chin Ceram Soc*(in Chinese), 2012, 32(9): 1751–1755.
- 张会, 薛群虎, 刘微. 添加不同  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  比值的复合粉对氧化锆质定径水口性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(7): 1762–1768.  
ZHANG Hui, XUE Qunhu, LIU Wei. *Bull Chin Ceram Soc*(in Chinese), 2014, 33(7): 1762–1768.
- 薛群虎, 赵亮, 丁冬海.  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合粉的制备与表征[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(3): 705–710.  
XUE Qunhu, ZHAO Liang, DING Donghai. *J Synth Cryst*(in Chinese), 2015, 44(3): 705–710.
- 田晓利, 薛群虎, 薛崇勃. 溶胶-凝胶法制备氧化铝-氧化锆复合粉体[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(6): 866–871.  
TIAN Xiaoli, XUE Qunhu, XUE Congbo. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(6): 866–871.
- PORTER D L, HEUER A H. Microstructural development in  $\text{MgO}$ -partially stabilized zirconia ( $\text{Mg-PSZ}$ )[J]. *J Am Ceram Soc*, 1979, 62: 298–305.
- ZHAO J X, ZHANG Y J, GONG H Y, et al. Fabrication of high-performance  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilized hafnium dioxide refractories [J]. *Ceram Int*, 2015, 41: 5232–5238.
- 闫洪, 窦明民, 李和平. 氧化锆陶瓷的相变增韧机理和应用[J]. *陶瓷学报*, 2000, 21(1): 46–50.  
YAN Hong, DOU Mingmin, LI Heping. *J Ceram*(in Chinese), 2000, 21(1): 46–50.
- HANNINK R H J, KELLY, P M, MUDDLE B C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics [J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(3): 461–487.
- 蒋明学, 陈肇友. 炉渣在耐火材料中的等温渗透[J]. *硅酸盐学报*, 1990, 18(3): 256–261.  
JIANG Mingxue, CHEN Zhaoyou. *J Chin Ceram Soc*, 1990, 18(3): 256–261.