第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210098

$MgO–ZrO_2$耐火骨料的制备及其抗热震行为

糜 瑶[1,2]，徐义彪[1,2]，李亚伟[1,2]，桑绍柏[1,2]，王庆虎[1,2]，朱天彬[1,2]，廖 宁[1,2]，戴亚洁[1,2]

(1. 武汉科技大学，省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室，武汉 430081；
2. 武汉科技大学，高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心，武汉 430081)

摘 要：在轻烧 MgO 粉中添加 5% (质量分数)、10%、15%及 20% m-ZrO_2粉，于 1 600 ℃条件下制备了 MgO–ZrO_2耐火骨料，研究了 ZrO_2含量对材料烧结行为、显微结构、力学性能、热学性能及抗热震性能的影响。结果表明：ZrO_2主要弥散分布于方镁石晶界处，抑制了方镁石晶粒异常长大，促进了气孔排出，部分 m-ZrO_2与 MgO 发生固溶形成 c-ZrO_2，活化了方镁石晶格，促进了试样烧结及致密化，但 ZrO_2超过 10%会导致 MgO 晶界处形成较多微裂纹，使得试样致密度略微降低。添加 ZrO_2后，方镁石晶粒间结合减弱，试样强度略降低，裂纹扩展方式以沿晶断裂为主，发生偏转及分叉效应，使得试样断裂韧性 K_{IC}显著提高。当 ZrO_2添加量为 20%时，试样中 MgO 晶粒最小，裂纹扩展路径最长，表现出最佳 K_{IC}。此外，添加 ZrO_2虽然会导致试样导热率 λ 呈下降趋势，但试样 K_{IC} 明显提高，热膨胀系数 α 不断降低，试样抗热震性能得到提高。ZrO_2添加量 5%试样的残余抗折强度及残余抗折强度保持率均最高，表现出最佳的抗热震性能。

关键词：氧化镁；氧化锆；断裂韧性；热导率；热膨胀系数；抗热震性能
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2760–07
网络出版时间：2021–11–01



Preparation and Thermal Shock Behavior of $MgO–ZrO_2$ Refractory Aggregates

MI Yao[1,2], *XU Yibiao*[1,2], *LI Yawei*[1,2], *SANG Shaobai*[1,2], *WANG Qinghu*[1,2], *ZHU Tianbin*[1,2], *LIAO Ning*[1,2], *DAI Yajie*[1,2]
(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;
2. National-provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: In order to improve the thermal shock resistance of magnesia aggregates, MgO–ZrO_2 refractory aggregates were prepared at 1 600 ℃ *via* adding 5% (in mass fraction), 10%, 15% and 20% of m-ZrO_2 powder into light burned magnesia powder. The effect of ZrO_2 content on the sintering behavior, microstructure, mechanical properties, thermal properties and thermal shock resistance was investigated. The results show that ZrO_2 is mainly distributed at the grain boundary of periclase, which can inhibit the abnormal growth of periclase grains and promote the discharge of pores. Some m-ZrO_2 interacts with MgO to form c-ZrO_2 solid solution, thus activating the periclase lattice and promoting the sintering and densification of specimens. However, more than 10% ZrO_2 addition can lead to the more micron-cracks formation at the grain boundary of MgO, which can slightly reduce the density of the specimens. For a specimen with ZrO_2, the strength of the specimen reduces slightly and the main crack propagation mode becomes intergranular fracture due to the weakened intergranular bonding of periclase. Also, crack deflection and branching effect occurs after adding ZrO_2, leading to an improvement of the fracture toughness K_{IC}, and the specimen with 20% ZrO_2 addition has the optimum K_{IC} due to its smallest MgO grain and the longest crack propagation path. In addition, although the addition of ZrO_2 results in a decreasing thermal conductivity λ, the K_{IC} of the specimen increases and the coefficient of thermal expansion α decreases, the thermal shock resistance of the specimen improves. The specimen with 5% ZrO_2 addition has an optimum thermal shock resistance due to its maximum residual flexural strength and residual flexural strength retention rate.

Keywords: magnesium oxide; zirconia; fracture toughness; thermal conductivity; coefficient of thermal expansion; thermal shock resistance

收稿日期：2021–02–01。　修订日期：2021–02–26。
基金项目：国家自然科学基金联合基金重点项目(U1908227)；湖北省重点研发计划项目(2020BHB010)。
第一作者：糜 瑶(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：徐义彪(1986—)，男，博士，副教授。

Received date: 2021–02–01.　**Revised date:** 2021–02–26.
First author: MI Yao (1996–), female, Master candidate.
E-mail: 18216069240@163.com
Correspondent author: XU Yibiao (1986–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: xuyibiao@wust.edu.cn

镁质耐火材料具有耐火度高和抗碱性炉渣性能优良的特点，被作为炉衬材料广泛应用于转炉、钢包和水泥回转窑[1–4]。采用高纯度(＞98.0%)和高体积密度(＞3.40 g·cm^{-3})的优质镁砂原料，对制备高抗侵蚀性能镁质耐火材料至关重要[5–6]。然而，致密镁砂原料热膨胀系数高(13.8×10^{-6} K^{-1})，导致镁质耐火材料抗热震性能较差；服役过程中，温度的频繁波动将导致镁质耐火材料开裂及热剥落，从而缩短了材料的使用寿命[7–11]。

为改善镁质耐火材料抗热震性能，目前研究工作主要集中于优化材料的基质组成和显微结构。研究表明，在镁质耐火材料基质中引入纳米碳、尖晶石和氧化物微/纳米粉(Al_2O_3、ZrO_2 和 TiO_2 等)可以一定程度上提高材料的抗热震性能[12–19]。然而，由于耐火材料的基质含量较小，为其总质量的30%~35%，因此仅优化基质仍难以使镁质耐火材料的抗热震性能满足使用要求。研究表明，通过提高镁质耐火材料中占比更多(65%～70%)的镁砂骨料的热震稳定性，可以显著提高材料整体的抗热震性能。Peng 等[20]用微孔镁砂骨料替代致密镁砂骨料制备了 MgO–C 耐火材料，发现微孔骨料可以吸收热应力，且造成裂纹扩展路径更复杂，大幅提高了材料的抗热震性能。Gu 等[9]在镁砂骨料合成过程中引入氧化铝，发现镁砂骨料中原位形成的 $MgAl_2O_4$ 尖晶石(7.6×10^{-6} K^{-1})与 MgO 热膨胀系数失配，导致骨料中形成微裂纹，从而显著提高了骨料及所制备镁碳耐火材料的抗热震性能。

在陶瓷材料领域，通常利用 ZrO_2 的相变增韧及微裂纹增韧等机制提高材料的断裂韧性和抗热震性能[21–23]。但截至目前，利用 ZrO_2 提高镁砂骨料抗热震性方面的研究报道还很少。最近，Gu 等[24]通过真空浸渍纳米 ZrO_2 乙醇悬浮液对镁砂骨料进行改性，发现纳米 ZrO_2 通过“钉扎”及相变增韧作用改善了镁砂骨料的韧性及抗热震性能。然而，纳米 ZrO_2 价格高且浸渍工艺复杂，导致上述镁砂骨料制备成本较高，限制了其广泛应用。此外，先前关于 MgO–ZrO_2 材料抗热震性能的研究主要集中于分析微结构演化对材料韧性和抗热震性能的影响，未对抗热震机理进行深入全面研究。

基于此，本工作将价格相对较低的单斜氧化锆微粉引入到轻烧氧化镁中，采用固相烧结法制备了 MgO–ZrO_2 耐火骨料，研究了 ZrO_2 对骨料烧结性能、显微结构、力学性能、热学性能及抗热震性能的影响规律，为其工业化应用奠定实验基础。

1　实验

1.1　试样制备

采用高纯轻烧 MgO 粉体[D_{50}=2.23 μm, MgO≥99.33% (质量分数)]和 m-ZrO_2 粉体(D_{50}=1.89 μm, ZrO_2≥99.50%)为原料。实验设计了 m-ZrO_2 为 0、5% (质量分数)、10%、15%及 20%的 5 组试样，并分别标记为 MZ0、MZ5、MZ10、MZ15 和 MZ20。首先，采用机械球磨法得到复合粉体，其中球磨介质为无水乙醇，球磨时间为 12 h。然后，将干燥后的复合粉体过 80 目筛(筛孔尺寸为 180 μm)，放入混合机内，喷入 10%经无水乙醇稀释的质量分数为10%的树脂结合剂，混合均匀后在 100 MPa 压力下成型。最后，将制得的ϕ50 mm×10 mm 的素坯在 1 600 ℃条件下保温 3 h 烧结，得到 MgO–ZrO_2 耐火骨料。

1.2　样品表征

采用 Philips X’Pert Pro 型 X 射线衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，$K_{\alpha 1}$ 射线，管电压 40 kV，扫描速率 1 (°)/min，扫描范围 2θ=10°～90°。采用 Philips Profile fit 2.0 软件测定了各物相的晶胞参数。采用 Nova Nano SEM400 型扫描电子显微镜观察试样的显微结构，并采用 IE 350 Pental FET X–3 型能谱仪对试样微区成分进行分析。采用 402 Expedis Classic 型热膨胀仪测定试样热膨胀系数，测试条件：升温速率 5 ℃/min。采用 457 Micro Flash 型激光热分析仪测试试样的导热率。采用单边切口梁法测量样品的断裂韧性 K_{IC}，加载方式为三点弯曲，样品尺寸为 2 mm×4 mm×24 mm，跨距为 16 mm，切口深度约 2 mm，切口宽度小于 0.16 mm，加载速率为 0.05 mm/min，取 6 个试样的平均值。

采用 Archimedes 排水法测量试样的显气孔率和体积密度。采用水冷法测试各样品的抗热震性能。将尺寸为 3 mm×4 mm×34 mm 的试样置于马弗炉中，在空气中加热至 800 ℃并保温 10 min，然后取出放入水中急冷。采用三点弯曲测量各试样抗热震实验前后的抗折强度，跨距为 30 mm，加载速率为 0.5 mm/min，取 6 个试样的平均值。

2　结果与讨论

2.1　物相组成

图 1 为 MgO–ZrO_2 试样经 1 600 ℃烧结后的 XRD 谱。由图 1 可知，不含 ZrO_2 的试样 MZ0 中仅有方镁石相，且特征峰明显。添加氧化锆后，试样中除方镁石主晶相及 m-ZrO_2 相外，还检测到 c-ZrO_2

相的衍射峰，说明加入的部分单斜氧化锆被 MgO 稳定形成 c-ZrO_2 相固溶体[25]，而另一部分引入的单斜氧化锆在 1 170 ℃以上转变为四方氧化锆，当冷却至 1 000 ℃以下又会从四方相转变为单斜相。随氧化锆添加量的增加，试样中 m-ZrO_2 相衍射峰强度不断增加，但 c-ZrO_2 相衍射峰的强度及积分值均表明其含量仅略有改变。

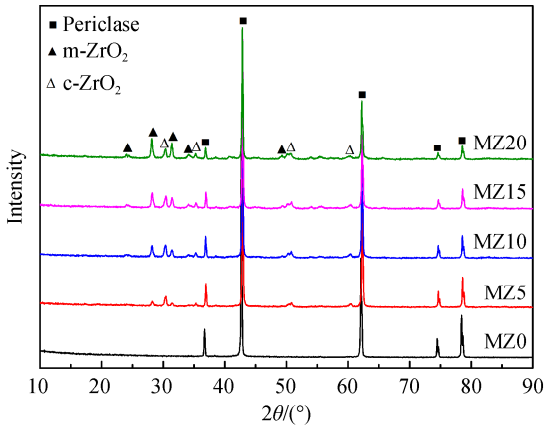


图 1 MgO–ZrO_2 耐火骨料试样经 1 600 ℃烧后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of MgO–ZrO_2 specimens fired at 1 600 ℃

表 1 为 MgO–ZrO_2 耐火骨料中各物相的晶胞参数。由表 1 可以看出，试样 MZ0 中 MgO 的晶胞参数值与标准卡片给出的相当；而添加 ZrO_2 后，试样中 MgO 的晶胞参数值相近，但明显减小，说明添加 ZrO_2 导致了 MgO 晶格畸变。此外，所有添加 ZrO_2 试样中，c-ZrO_2 及 m-ZrO_2 相的晶胞参数均与标准卡片给出的值非常接近。

表 1 MgO–ZrO_2 耐火骨料中各物相的晶胞参数

Table 1 Lattice parameter for various phases in the MgO–ZrO_2 specimens

Sample No.	Lattice parameter/nm		
	MgO(*Fm*–3*m*)	c-ZrO_2(*Fm*–3*m*)	m-ZrO_2(*P*21/*c*)
MZ0	0.422 7		
MZ5	0.421 5	0.508 1	0.514 3
MZ10	0.421 6	0.508 1	0.514 3
MZ15	0.421 5	0.508 1	0.514 3
MZ20	0.421 6	0.508 1	0.514 4
JCPDS	0.422 5	0.508 0	0.514 3
	(JCPDS 00–6794)	(JCPDS 75–0345)	(JCPDS 07–0343)

2.2 SEM 显微结构

MgO–ZrO_2 试样热震前的 SEM 照片如图 2 所示。从图 2 可以看出，MZ0 试样中方镁石晶粒尺寸较大且分布不均匀，主要介于 10～50 μm 之间，试样中还存在较多气孔。在添加 ZrO_2 的试样中，气孔数量较空白样明显减少，ZrO_2 晶粒(白色部分)主要弥散分布于灰色的方镁石晶界处；且随 ZrO_2 添加量增加，方镁石晶界处的 ZrO_2 晶粒明显增多，尺寸逐渐变大，而方镁石晶粒尺寸逐渐减小并趋于均匀，

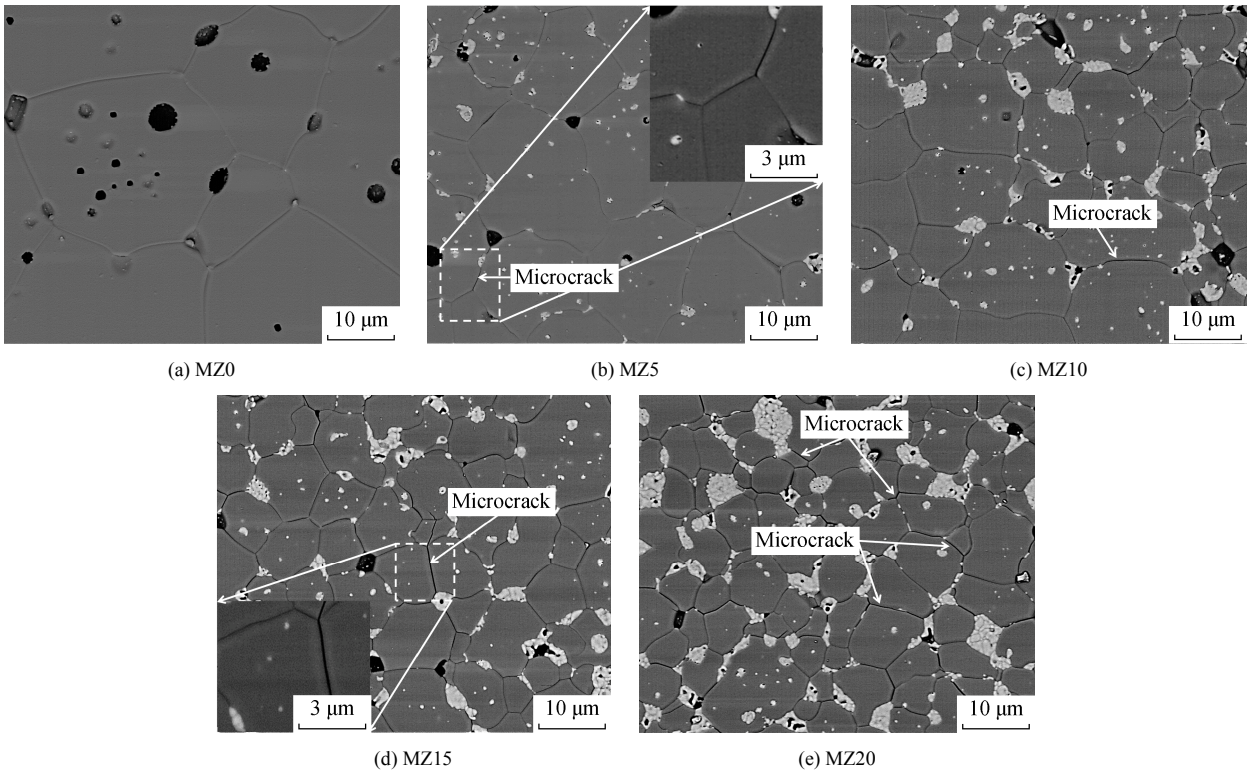


图 2 MgO–ZrO_2 耐火骨料在热震实验前的显微结构照片

Fig. 2 SEM micrographs of MgO–ZrO_2 specimens before thermal shock test

其中试样 MZ20 中方镁石晶粒尺寸仅为 3～9 μm。此外，对于添加 ZrO_2 的试样，方镁石晶界处还观察到微裂纹，且随 ZrO_2 含量增加，微裂纹数量增多，尺寸变大。结合 XRD 及 SEM 分析结果可知，方镁石晶界处的 ZrO_2 晶粒尺寸较大，MgO 仅扩散进入相邻 ZrO_2 晶格内并将其稳定为 c-ZrO_2 相，未被 MgO 稳定的 ZrO_2 在冷却过程中从四方相转化为单斜相，同时伴随 5%～7%的体积膨胀[26]，加之 MgO 与 ZrO_2 (9.2×10^{-6} K^{-1})热膨胀失配[27]，导致试样中形成微裂纹。随着 ZrO_2 添加量增加，相变导致的体积膨胀更大，同时热膨胀失配效应也变大，导致试样中的微裂纹逐渐增多变大。

2.3　烧结性能

表 2 为耐火骨料试样在烧后的线收缩率、显气孔率、体积密度、真密度及相对密度。由表 2 可以看出，与未添加 ZrO_2 的 MZ0 试样相比，加入 ZrO_2 试样的线收缩率、体积密度及相对致密度增大，显气孔率降低。添加 ZrO_2 的试样中，MgO 与 ZrO_2 形成 c-ZrO_2 相固溶体(图 1)，产生阳离子空位，活化了方镁石晶格，促进了试样烧结[28]。此外，试样中加入的 ZrO_2 弥散分布于方镁石晶界处，抑制了方镁石晶粒的异常长大，降低了方镁石晶粒的生长速率，促进了气孔排出，使得试样致密度提高。然而，ZrO_2 过多将导致试样中形成较多微裂纹(图 2)，因此，试样的致密度随 ZrO_2 含量增加先增大后略降低；尽管 MZ15 试样的显气孔率最低，但 ZrO_2 加入 10%试样的相对致密度最大，总气孔率最低，致密度最高。

表 2　MgO–ZrO_2 耐火骨料的物理性能

Table 2　Physical properties of MgO–ZrO_2 specimens

Sample No.	Bulk density/(g·cm^{-3})	Apparent porosity/%	Linear shrinkage/%	True density/(g·cm^{-3})	Relative density/%
MZ0	3.47	0.31	17.1	3.57	97.2
MZ5	3.57	0.19	19.0	3.64	98.1
MZ10	3.68	0.17	19.1	3.73	98.7
MZ15	3.72	0.14	18.2	3.80	97.9
MZ20	3.79	0.37	18.0	3.88	97.7

2.4　断裂韧性

图 3 为 MgO–ZrO_2 耐火骨料的断裂韧性。由图 3 可知，添加 ZrO_2 试样的 K_{IC} 均明显较空白样 MZ0 的高。添加 5%的 ZrO_2 后，试样的 K_{IC} 从 2.37 MPa·m$^{1/2}$(MZ0)迅速升高至 2.88 MPa·m$^{1/2}$(MZ5)；而随 ZrO_2 含量从 5%增加到 15%，试样的 K_{IC} 先略降低后略升高，但整体上变化不大；ZrO_2 添加量 20%试样的 K_{IC} 最高，达到 3.44 MPa·m$^{1/2}$。抗热震实验后，试样表面裂纹扩展行为如图 4 所示。由图 4 可以看出，未添加 ZrO_2 的 MZ0 试样表面裂纹尺寸较大且路径较直，扩展方式以穿晶断裂为主。而添加 ZrO_2 试样表面裂纹尺寸相对较小，且由于 MgO 晶粒间结合强度相对较弱，裂纹扩展方式以沿晶断裂为主，裂纹发生偏转，使得扩展路径增加；同时，裂纹扩展过程中还出现裂纹分叉效应，有效消耗了裂纹扩展所需能量，从而抑制裂纹进一步扩展，进而提高了试样的 K_{IC}。此外，与其他添加 ZrO_2 试样相比，MZ20 试样的 MgO 晶粒明显更细小，导致裂纹扩展路径更长，因此表现出最佳的 K_{IC}。

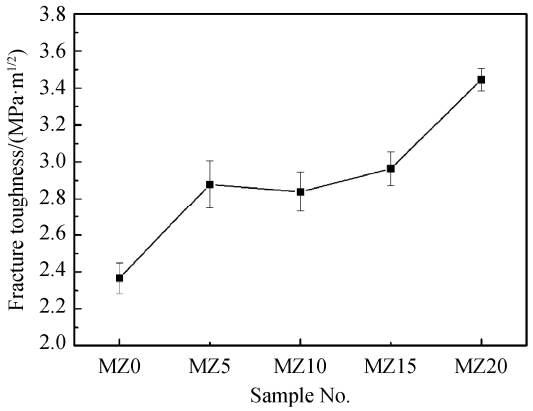


图 3　MgO–ZrO_2 耐火骨料的断裂韧性

Fig. 3　Fracture toughness of the MgO–ZrO_2 specimens

2.5　热导率

复合陶瓷材料的 λ 主要与其致密度、第二相热导率及微结构密切相关[29]。图 5 为各试样的热导率 λ。由图 5 可知，在相同测试温度下，虽然 ZrO_2 比 MgO 的 λ 低[30]，但添加 5%氧化锆的 MZ5 试样的 λ 反而较空白样 MZ0 的略高，这是由于此时第二相 ZrO_2 添加量较少，而 MZ5 比 MZ0 试样明显更致密(见表 2)，致密度对试样 λ 的影响占主导作用。随着 ZrO_2 添加量从 5%增加到 10%，试样的致密度增加，但 λ 降低，说明此时第二相 ZrO_2 含量对 λ 的影响占

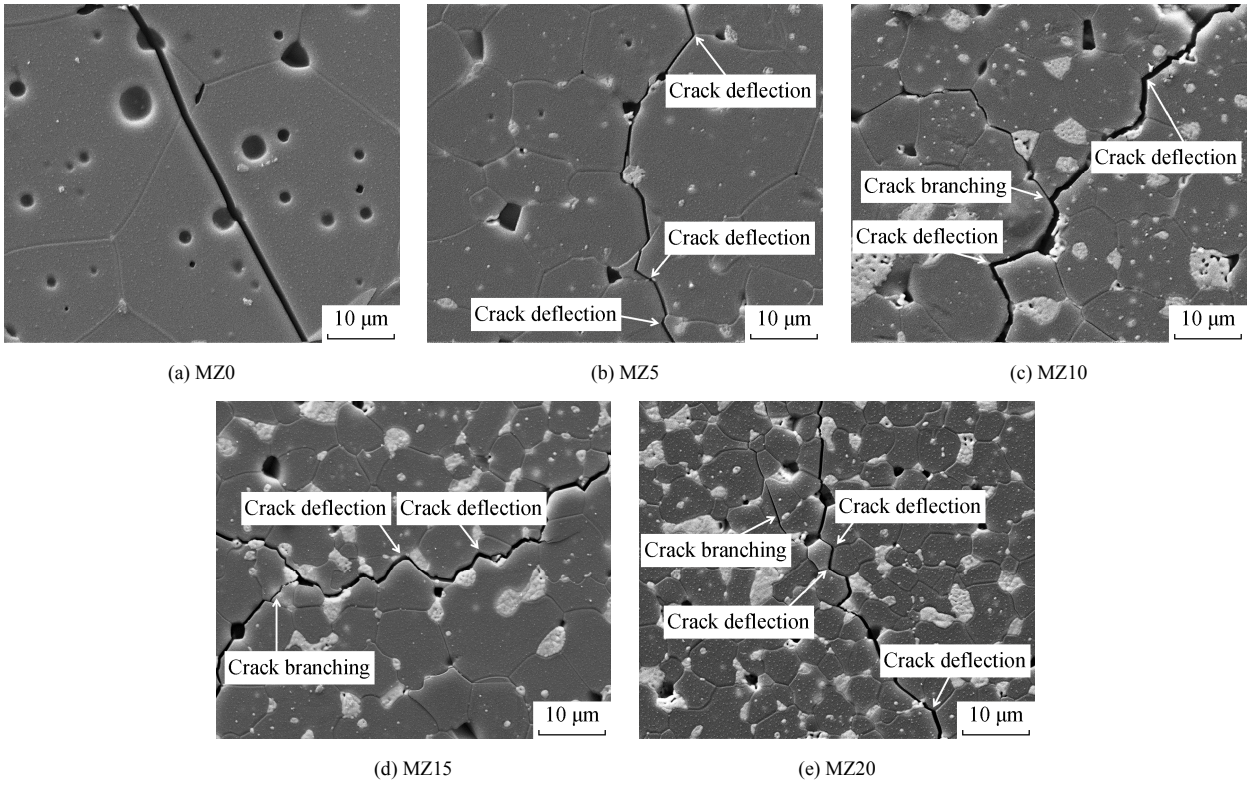


图 4 抗热震实验后 $MgO–ZrO_2$ 耐火骨料试样表面裂纹扩展行为

Fig. 4 Crack propagation behavior on the surface of $MgO–ZrO_2$ specimens after thermal shock test

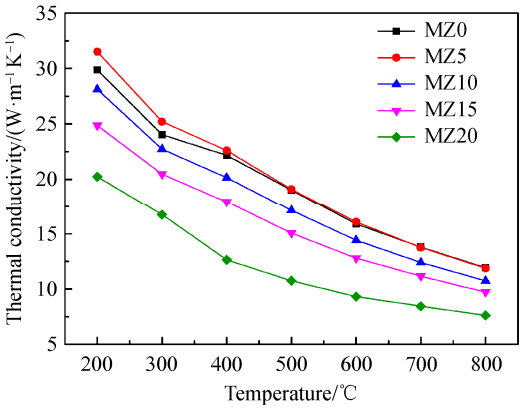


图 5 $MgO–ZrO_2$ 耐火骨料试样的热导率

Fig. 5 Thermal conductivity of the $MgO–ZrO_2$ specimens

主导作用。而随 ZrO_2 添加量进一步增加，试样的 λ 明显降低，这是由于不仅试样致密度降低，低导热相 ZrO_2 含量增多，而且 MgO 晶界处形成较多微裂纹，大幅提高了试样的热阻。

2.6 热膨胀系数

图 6 为各试样的热膨胀系数 α 测试结果。由图 6 可以看出，所有试样的 α 均随温度的升高呈上升趋势，但当温度升高至 1 200 ℃左右时，MZ15 及 MZ20 试样 α 反而略有降低，这是试样中较多 m-ZrO_2 转化为四方相伴随体积收缩引起的。在相同测试温度下，由于 ZrO_2 比 MgO 的 α 小，添加 ZrO_2 试样的 α 均较空白样的低，且随氧化锆添加量增加，试样的 α 也不断降低。但试样 MZ5 与 MZ10 的 α 相差不大，这是由于后者的致密度较高(表 2)。

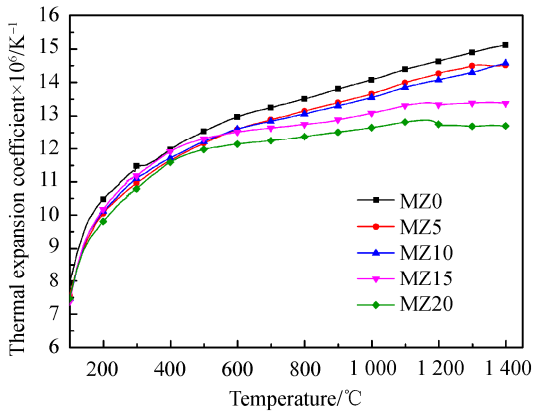


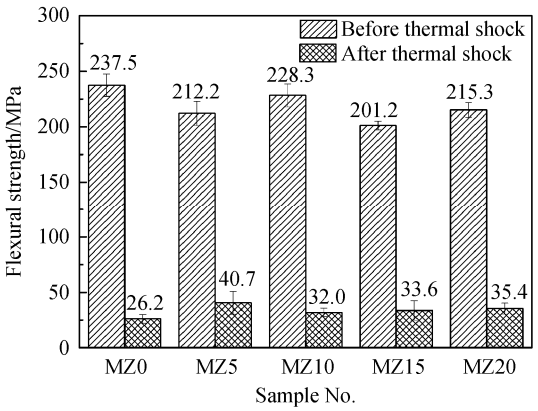
图 6 $MgO–ZrO_2$ 耐火骨料的热膨胀系数

Fig. 6 Thermal expansion coefficient of $MgO–ZrO_2$ specimens

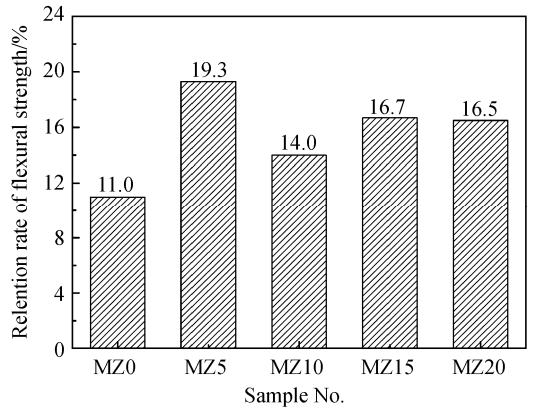
2.7 热震性能

图 7 为耐火骨料试样抗热震前后的抗折强度及残余抗折强度保持率。由图 7 可以看出，抗热震实验前，加入 ZrO_2 在一定程度上降低了试样的抗折强度，这是由于添加 ZrO_2 试样中方镁石晶界处存在裂

纹，使得方镁石晶粒间结合强度降低所致。然而，抗热震实验后，与空白样 MZ0 相比，添加 ZrO_2 试样的残余抗折强度及残余抗折强度保持率均更高；且所有试样中，ZrO_2 添加量 5%试样的残余抗折强度及残余抗折强度保持率均最高，表现出最佳的抗热震性能。



(a) Flexural strength



(b) Retention rate of flexural strength

图 7　MgO–ZrO_2 耐火骨料抗热震实验前后抗折强度和残余抗折强度保持率

Fig. 7　Flexural strength and retention rate of flexural strength of MgO–ZrO_2 specimens

依据 Hasselman 提出的断裂发生和裂纹扩展统一理论可知[31]，提高材料 K_{IC} 和 λ，降低 α，将有利于提高材料抗热震性能。基于 MgO–ZrO_2 试样 K_{IC}、λ 及 α 的测试结果，对试样抗热震性能随 ZrO_2 含量增加而变化的规律进行分析。添加 5%的 ZrO_2 后，耐火骨料 K_{IC} 及 λ 提高，α 降低，为此试样的抗热震性能显著提高(图 7b)，残余抗折强度保持率从 11.0% (MZ0)提高到 19.3% (MZ5)。而随 ZrO_2 添加量从 5%增加到 10%，试样的 K_{IC} 及 λ 均降低，同时 α 增大，导致试样抗热震性能降低，残余抗折强度保持率降为 14.0%。当 ZrO_2 增加至 15%，试样 K_{IC} 略微升高，α 和 λ 均降低，试样的抗热震性能又得到改善，残余抗折强度保持率增加为 16.7%。当 ZrO_2 进一步增加至 20%，虽然试样的 α 减小，K_{IC} 明显提高，但同时 λ 也显著降低，为此 MZ20 试样的抗热震性能与 MZ15 的相当。此外，和空白样 MZ0 相比，尽管添加 ZrO_2 试样的 λ 呈下降趋势，但试样的 K_{IC} 明显提高，α 逐渐降低，试样的残余抗折强度保持率均提高，表现出更好的抗热震性能。

3　结论

1) 添加 ZrO_2 制备的 MgO–ZrO_2 耐火骨料中 ZrO_2 主要弥散分布于方镁石晶界处，抑制了方镁石晶粒的异常长大，方镁石晶粒尺寸减小且趋于均匀，促进了气孔排出，且引入的部分 m-ZrO_2 与 MgO 发生固溶形成 c-ZrO_2 相，活化了方镁石晶格，促进了试样烧结及致密化。但 ZrO_2 超过 10%会导致方镁石晶界处形成较多微裂纹，使得试样的致密度略微降低。

2) 添加 ZrO_2 使得方镁石晶粒间结合减弱，试样强度略微降低。添加 ZrO_2 后，裂纹扩展方式以沿晶断裂为主，由于裂纹发生偏转及分叉效应，增加了裂纹扩展路径，消耗了裂纹扩展所需能量，试样的断裂韧性 K_{IC} 显著提高。并且，ZrO_2 添加量 20%试样的 MgO 晶粒最小，大幅延长了裂纹扩展路径，表现出最佳的 K_{IC}。

3) 添加 ZrO_2 后，尽管试样的导热率 λ 呈下降趋势，但试样的 K_{IC} 明显提高，同时热膨胀系数 α 不断降低，试样的抗热震性能得到提高；在所有试样中，ZrO_2 含量 5%试样抗热震实验后的残余抗折强度及残余抗折强度保持率均最高，表现出最佳的抗热震性能。

参考文献:

[1] ZHANG W X, HUANG A, ZOU Y S, et al. Corrosion modeling of magnesia aggregates in contact with CaO–MgO–SiO_2 slags[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103: 2128–2136.

[2] ZHU T B, LI Y W, JIN S L, et al. Microstructure and mechanical properties of MgO–C refractories containing graphite oxide nanosheets (GONs)[J]. Ceram Int, 2013, 39(3): 3017–3025.

[3] SAHAA A, SINGHC S K, GHOSHA A, et al. Studies on synthesis and properties of magnesia refractory aggregates prepared from Indian magnesite through plasma fusion[J]. Ceram Int, 2015, 41(2): 2876–2883.

[4] CHEN L G, SHUANG L L, JONES P T, et al. Identification of magnesia-chromite refractory degradation mechanisms of secondary copper smelter linings[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(8): 2119–2132.

[5] JIN E D, YU J K, WEN T P, et al. Fabrication of high-density

magnesia using vacuum compaction molding[J]. Ceram Int, 2018, 44(6): 6390–6394.

[6] LIU J H, FU Z Y, WANG W M, et al. Ultra-high heating rate densification of nanocrystalline magnesia at high pressure and investigation on densification mechanisms[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(12): 3095–3102.

[7] GU Q, ZHAO F, LIU X H, et al. Preparation and thermal shock behavior of nanoscale $MgAl_2O_4$ spinel-toughened MgO-based refractory aggregates[J]. Ceram Int, 2019, 45(9): 12093–12100.

[8] GRUBER D, SISTANINIA M, FASCHING C, et al. Thermal shock resistance of magnesia spinel refractories-Investigation with the concept of configurational forces[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(16): 4301–4308.

[9] GU Q, LIU G Q, LI H X, et al. Synthesis of MgO–$MgAl_2O_4$ refractory aggregates for application in MgO–C slide plate[J]. Ceram Int, 2019, 45(18): 24768–24776.

[10] 薛宗伟, 李心慰, 栾旭, 等. 纳米氧化锆对氧化镁陶瓷抗热震性的影响[J]. 材料导报, 2019, 33(10): 1630–1633.
XUE Zongwei, LI Xinwei, LUAN Xu, et al. Mater Rev (in Chinese), 2019, 33(10): 1630–1633.

[11] 张海萍, 汪厚植, 顾华志, 等. 提高镁质浇注料抗热震性的研究[J]. 耐火材料, 2002, 36(1): 53-54.
ZHANG Haiping, WANG Houzhi, GU Huazhi, et al. Refractories (in Chinese), 2002, 36(1): 53–54.

[12] MAHATO S, PRATIHAR S K, BEHERA S K. Fabrication and properties of MgO–C refractories improved with expanded graphite[J]. Ceram Int, 2014, 40(10): 16535–16542.

[13] ABOLHASSAN N. Facile and scalable synthesis of uniform MgO/carbon black nano-admixture for microstructural and mechanical property improvement of magnesia-carbon refractory bricks[J]. Ceram Int, 2016, 42(16): 18031–18036.

[14] GHOSH A, SARKAR R, MUKHERJEE B, et al. Effect of spinel content on the properties of magnesia–spinel composite refractory[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(7): 2079–2085.

[15] AKSELA C, RAND B, RILEY F L, et al. Thermal shock behaviour of magnesia spinel composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(8): 2839–2845.

[16] DAS R R, NAYAK B B, ADAK S. Influence of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel addition on the properties of MgO–C refractories[J]. Adv Manuf Processes, 2012, 27(3): 242–246.

[17] GHASEMI–KAHRIZSANGI S, DEHSHEIKH H G, BOROUJERDNIA M. Effect of micro and nano-Al_2O_3 addition on the microstructure and properties of MgO–C refractory ceramic composite[J]. Mater Chem Phys, 2016, 189: 230–236.

[18] DUDCZIG S, VERES D, ANEZIRIS C G, et al. Nano and micrometer additions of SiO_2, ZrO_2 and TiO_2 in fine grained alumina refractory ceramics for improved thermal shock performance, [J]. Ceram Int, 2012, 38(3): 2011–2019.

[19] CHEN M, LU C Y, YU J K, Improvement in performance of MgO–CaO refractories by addition of nano-sized ZrO_2[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(16): 4633–4638.

[20] PENG C H, LI N, HAN B Q. Influence of microporous magnesia-rich spinel aggregates on properties of low Carbon MgO–C refractories[J]. China′s Refract, 2010, 19(1): 12–15.

[21] CHAI J L, ZHU Y B, SHEN T L, et al. Assessing fracture toughness in sintered Al_2O_3–ZrO_2(3Y)–SiC ceramic composites through indentation technique [J]. Ceram Int, 2020, 46(17): 27143–27149.

[22] MOHAN S K, SARKAR R. Effect of ZrO_2 addition on $MgAl_2O_4$ spinel from commercial grade oxide reactants[J]. Ceram Int, 2016, 42(8): 10355–10365.

[23] LIAO N, Q B F, NATH M, et al. Effects of nano ZrO_2 content on the comprehensive properties of BN–SiC composites [J]. J Alloys Compd, 2020, 813: 152180.

[24] GU Q, MA T, ZHAO F, et al. Enhancement of the thermal shock resistance of MgO–C slide plate materials with the addition of nano-ZrO_2 modified magnesia aggregates[J]. J Alloys Compd, 2020, 847: 156339.

[25] SNIEZEK E, SZCZERBA J, STOCH P, et al. Structural properties of MgO–ZrO_2 ceramics obtained by conventional sintering, arc melting and field assisted sintering technique[J]. Mater Des, 2016, 99: 412–420.

[26] KUSIOROWSKI R. MgO–ZrO_2 refractory ceramics based on recycled magnesia–carbon bricks[J]. Constr Build Mater, 2020, 231: 117084.

[27] PATIL R N, SUBBARAO E C. Axial thermal expansion of ZrO_2 and HfO_2 in the range room temperature to 1400 ℃[J]. J Appl Crystallogr, 2010, 2(6): 281–288.

[28] 戴斌煜, 陈同彩, 商景利, 等. 氧化镁和氧化铈复合部分稳定氧化锆泡沫陶瓷的显微结构[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(2): 192–196.
DAI Binyu, CHEN Tongcai, SHANG Jingli, et al. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(2): 192–196.

[29] HE X. L, YE F, ZHANG H J, et al. Effect of Sm_2O_3 content on microstructure and thermal conductivity of spark plasma sintered AlN ceramics[J]. J Alloys Compd, 2009, 482(1–2): 345–348.

[30] MEDVEDEV P G, LAMBREGTS M J, Meyer M K. Thermal conductivity and acid dissolution behavior of MgO–ZrO_2 ceramics for use in LWR inert matrix fuel[J]. J Nucl Mater, 2006, 349(1–2): 167–177.

[31] LIN L Z, YOUNG J P, LIN G, et al. Enhancement of the thermal shock resistance of transparent Y_2O_3 ceramics by reducing the content of sintering additive[J]. Ceram Int, 2018, 44(14): 17522–17525.