第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200921

纳米碳/镁铝尖晶石复合粉对低碳铝碳耐火材料性能的影响

李国丹[1]，丁冬海[1]，肖国庆[1]，吕李华[2]，雷长坤[1]，陈建军[1]

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055；2. 山西工程技术学院，山西 阳泉 045000)

摘 要：以柠檬酸镁和氧化铝为原料，采用埋碳烧结法合成纳米碳/镁铝尖晶石复合粉，并代替铝碳耐火材料中的部分石墨，通过 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜以及能谱分析仪表征纳米碳/镁铝尖晶石复合粉，研究了加入不同量的复合粉对铝碳耐火材料物理性能、抗氧化性、抗渣侵蚀性以及抗热震性的影响。结果表明：纳米碳/镁铝尖晶石复合粉中碳分布均匀，分散在尖晶石晶粒表面或者夹杂在晶粒之间，使得复合粉在铝碳耐火材料抗侵蚀性和抗热震性等方面有显著作用。与空白样品相比，加入 4.5% (质量分数)纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的样品抗渣侵蚀性能提高 71.3%；且抗热震性能有所改善，残余强度保持率提高 43.2%。表明纳米碳/镁铝尖晶石复合粉能提高低碳铝碳耐火材料的性能。

关键词：铝碳耐火材料；纳米碳/镁铝尖晶石复合粉；抗热震性能
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–2036–09
网络出版时间：2021–07–25



Effect of Nano-Carbon/$MgAl_2O_4$ Spinel Composite Powder on Properties of Low-carbon Al_2O_3–C Refractories

LI Guodan[1], *DING Donghai*[1], *XIAO Guoqing*[1], *LV Lihua*[2], *LEI Changkun*[1], *CHEN Jianjun*[1]
(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi′an 710055, China;
2. Shanxi Institute of Technology, Yangquan 045000, Shanxi, China)

Abstract: A nano-carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder was prepared with magnesia citrate and alumina *via* buried carbon-bed sintering. The nano-carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder was investigated by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The effect of composite powder amount on the physical properties, oxidation resistance, slag corrosion resistance and thermal shock resistance for low-carbon Al_2O_3–C refractories was investigated. The results show that carbon in the nano-carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder is equally distributed, and attached onto the spinel grain surface or mixed between the grains, leading to the composite powder having the corrosion resistance and thermal shock resistance for the low-carbon Al_2O_3–C refractories. Compared to the blank sample, the corrosion resistance of the sample with nano-carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder of 4.5% (in mass fraction) is increased by 71.3%, the thermal shock resistance is improved, and the residual strength retention rate is increased by 43.2%, thus indicating that the nano- carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder can improve the properties of low-carbon Al_2O_3–C refractories.

Keywords: low-carbon aluminum carbon refractories; nano carbon/magnesium aluminum spinel composite powder; thermal shock resistance

铝碳耐火材料因具有较高的强度、高耐侵蚀性能及高的抗热震稳定性，广泛应用于耐火材料中的连铸中间包，滑动水口、滑板、上下长水口砖、连铸三大件等[1–4]。铝碳耐火材料具有良好的性能主要

收稿日期：2020–12–16。　修订日期：2021–03–05。
基金项目：陕西省重点研发项目(2018ZDXM-GY-128)；国家自然科学基金(NO.51572212，51772236)；陕西省教育厅协同创新项目(Z20200170)。
第一作者：李国丹(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：肖国庆(1967—)，男，教授。

Received date: 2020–12–16.　**Revised date:** 2021–03–05.
First author: LI Guodan (1995–), female, Master candidate.
E-mail: 765107622@qq.com
Correspondent author: XIAO Guoqing (1967–), male, Professor.
E-mail: xiaoguoqing@xauat.edu.cn

得益于石墨的高热导率、低热膨胀系数及与熔渣不润湿等优点[5–7]，但是石墨高温下易氧化，在使用过程中增加气孔率，降低耐火材料的服役性能，同时在冶炼过程中，含碳耐火材料表面的炭素原料会在钢液中不断溶解，导致钢水中的碳含量不断升高，不利于洁净钢的生产[8–10]。随着人们生活水平以及对工业需求的提高，对铝碳耐火材料要求愈加严格，为了减少 CO_2 等温室气体的排放，解决高碳含量对生产过程的不利影响，低碳材料成为工业发展趋势。

碳含量的降低会导致铝碳耐火材料的抗热震性能和抗渣侵蚀性能降低。研究发现：在耐火材料中引入纳米碳能够有效解决上述问题。纳米碳具有较高的比表面积，在耐火材料中能够填充细孔，降低气孔率，提高耐火材料强度，可以在保持其抗热震性能和抗侵蚀性能的前提下降低碳含量[11–14]。孙等[15]用纳米碳源部分代替石墨制备铝碳耐火材料，能够有效的降低铝碳耐火材料的气孔率，促进碳化物的生成，从而提高材料的强度。Roungos 等[16]将纳米尺寸的 $MgAl_2O_4$、Al_2O_3 粉和 CNTs 分别组合，加入铝碳耐火材料中，其中 Al_2O_3 和 CNTs 组合后加入铝碳耐火材料后，其抗热震性有所提高，与商业产品相比，残余强度保持率提高 30%。但是由于纳米碳的比表面积大和表面能高，导致其易氧化和团聚，因此纳米碳在含碳耐火材料的应用受到限制。为解决这一问题，大量学者研究合成碳/氧化物复合粉体，并将其加入低碳耐火材料中，发现对低碳耐火材料的抗热震性能以及抗渣侵蚀性能都有大幅提升[17–19]。Liang 等[20]制备了氧化铝/多壁碳纳米管复合粉末，并将其应用于铝碳耐火材料中，发现复合粉体在 Al_2O_3–C 耐火材料基体中分布均匀，进一步增强了材料的致密性，断裂性能，抗热震性能和抗渣侵蚀性能。

本研究中利用课题组制备的纳米碳/镁铝尖晶石复合粉[21]作为新型碳源代替部分石墨制备低碳铝碳耐火材料，研究其物相组成，形貌以及分布情况，并考察其对低碳铝碳耐火材料性能的影响，对其微观形貌进行分析，为生产性能良好的低碳铝碳耐火材料提供理论基础。

1　实验

1.1　样品制备

利用柠檬酸镁和氧化铝制备纳米碳/镁铝尖晶石复合粉，详细制备过程见参考文献[22–23]。在低碳铝碳耐火材料中以不同量复合粉代替相同碳含量的石墨，探究纳米碳/镁铝尖晶石复合粉对低碳铝碳耐火材料性能的影响。为探究不同碳源对低碳铝碳耐火材料性能的影响，选择上一方案中最优配比，以相同碳含量的炭黑加入低碳铝碳耐火材料中，研究耐火材料性能的变化。

原料包括不同粒径的板状刚玉，鳞片石墨含量(质量分数)≥95%，(粒径) 74 μm)，B_4C 粉含量≥95%，44 μm)，Al 粉含量≥99.7%，149 μm)，活性 Al_2O_3 含量≥99%，44 μm)，以及酚醛树脂(液态)，纳米碳/镁铝尖晶石复合粉，44 μm)和炭黑，30～50 nm)。按照表 1 的配方制备样品。首先将细粉单独混料 40 min，粗骨料在轮碾机内混 10 min，加入酚醛树脂和石墨继续混料，待骨料被石墨和酚醛树脂包覆，加入混均匀的细粉，使其全部混合均匀。在 100 MPa 下制备 ϕ50 mm×50 mm 圆柱状样品用于抗氧化实验和耐压实验，坩埚状尺寸为 ϕ50 mm×50 mm，并带有 ϕ20 mm×18 mm 孔洞的样品用于抗渣侵蚀性实验；在 150 MPa 压力下制备 25 mm×25 mm×140 mm 的条状样品用于抗折强度的实验以及抗热震实验。将制备的样品在烘箱进行 240 ℃热胶联处理 24 h，烧结后测其不同性能。

表 1　加入不同量纳米碳/镁铝尖晶石复合粉和炭黑的 Al_2O_3–C 样品配方

Table 1　Formula of Al_2O_3–C samples with different content of nano carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder or carbon black

w/%

Sample No.	Plate corundu	Metallic Al	Flaky graphite	Nano carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder	Activated Al_2O_3	B_4C	Liquid phenolic resin (Plus)	Carbon black
CMA0	85.4	6	2		6	0.6	4	
CMA1.5	84	6	1.9	1.5	6	0.6	4	
CMA3	82.6	6	1.8	3	6	0.6	4	
CMA4.5	81.3	6	1.6	4.5	6	0.6	4	
CMA6	79.9	6	1.5	6	6	0.6	4	
CB0.36	85.4	6	1.6		6	0.6	4	0.36

w—Mass fraction.

1.2　样品表征

用 D8–Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 KV，管电流 30 mA。用 HCS–140 型碳硫分析仪测定纳米碳/尖晶石复合粉中碳含量。用 XQK–01 型显气孔体密测定仪测定样品的体积密度和显气孔率。用 WDW–100J 型电子万能试验机测试样品的抗折强度和耐压强度，其中抗折强度采用三点弯曲法测定，跨距为 125 mm。通过水淬冷法，用 KRZ–S03 型自动抗热震试验机测试样品的抗热震性，将条状样品在 1 100 ℃下保温 10 min，然后取出迅速浸入水中冷却 5 min，放置空气中 15 min，每个样品重复 3 次，热震结束后将样品残余水分烘干，最后用万能试验机测其热震后抗折强度。材料的抗热震性通过 3 次热震后的残余强度保持率来表征。用 XTL–25 型连续变倍体显微镜观察热震后样品的宏观形貌。用 SU6600 型场发射扫描电子显微镜对产物进行微观形貌表征，对热震后的样品进行 SEM 观察，结合能谱(EDS)对样品进行表征。

2　结果与讨论

2.1　纳米碳/镁铝尖晶石复合粉

图 1 为纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的 XRD 谱。由图 1 可见，产物中物相均为镁铝尖晶石相，无杂质相，由于碳的有序化程度较低，无法观察到。结合 Raman 光谱分析如图 2 所示，发现 Raman 光谱中出现明显的自由碳的 *D* 峰和 *G* 峰，表明复合粉中有自由碳的生成。

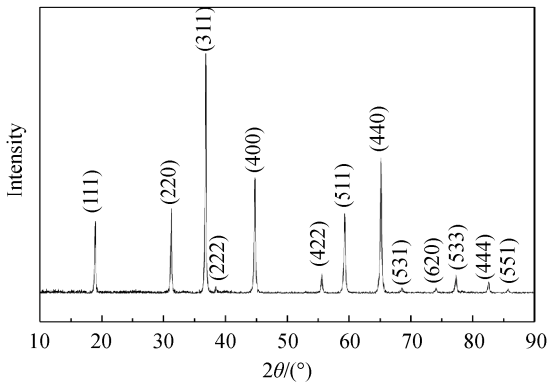


图 1　纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的 XRD 谱

Fig. 1　XRD spectrum of nano carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder

图 3 为纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的微观形貌与能谱分析。由图 3a 可见，纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的微观形貌，复合粉分散比较均匀，颗粒形状不

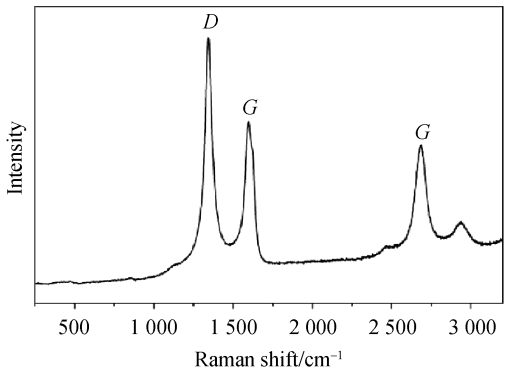
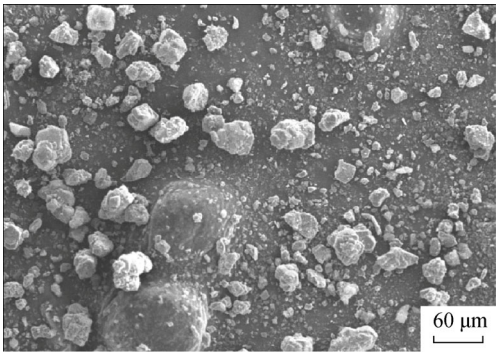
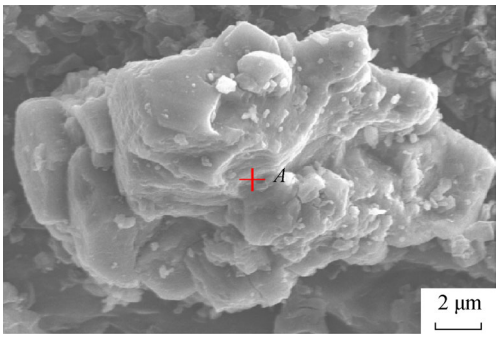


图 2　纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的 Raman 光谱

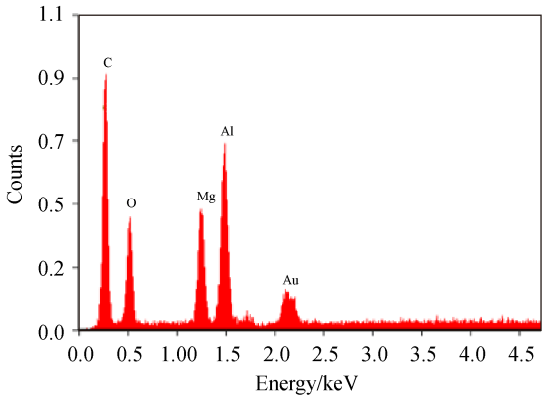
Fig. 2　Raman spectrum of nano carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder



(a) SEM photograph of nano carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder



(b) SEM photograph of nano carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder



(c) EDS spectrum of point *A* in Fig.3 (b)

图 3　纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的微观形貌与能谱分析

Fig. 3　SEM and EDS of nano carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder

规则，呈团簇状。由图 3b 并结合图 3c 可见，复合粉中除 O、Mg、Al 等元素外，还含有较多的 C 元素，证明复合粉中含有碳。通过碳硫分析仪，测得纳米碳/镁铝尖晶石复合粉中碳含量为 6.97%。

图 4 为纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的 TEM 照片。由图 4 可见，纳米碳存在于镁铝尖晶石表面以及晶粒之间，因此裂纹扩展至复合粉内部时会发生多次偏转，能有效抑制裂纹的扩展，并且固溶钢渣中的部分阳离子，改变熔渣的粘度，降低渣的渗透速度[24]。将纳米碳/镁铝尖晶石复合粉代替低碳铝碳耐火材料中的部分石墨，有望能够改善铝碳耐火材料的抗热震性能和抗渣侵蚀性能。

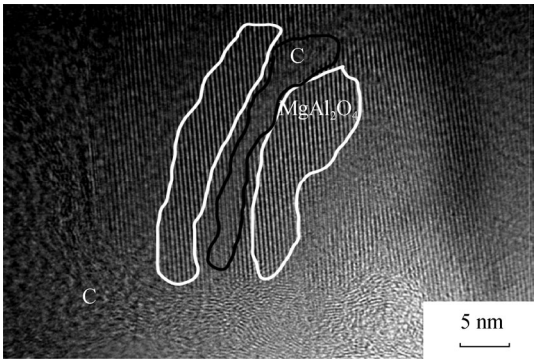


图 4　纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的 TEM 照片

Fig. 4　HRTEM of nano carbon/$MgAl_2O_4$ spinel composite powder

2.2　铝碳耐火材料物理性能测试结果分析

测定样品的物理性能包括体积密度、显气孔率、常温抗折强度和耐压强度。图 5 为不同配方的铝碳耐火材料样品的体积密度以及显气孔率的测试结果。由图 5 可见，随着纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的增加，其体积密度变化幅度不大，在 2.95～3.05 g/cm^3 之间。显气孔率随着纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的增多，呈先降低后升高的趋势，这是由于纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的粒径小，能够填充于刚玉骨料间隙，烧结后，样品更加致密，显气孔率减小。而添加过多的复合粉时，由于其表面存在凹槽和缺陷，会吸收更多的结合剂，在制样过程会降低原料之间的结合，使其无法达到最紧密结构，从而使样品的显气孔率增大。

图 6 为样品的常温抗折强度和耐压强度实验测试结果。加入纳米碳/镁铝尖晶石复合粉后，样品的常温抗折强度最高可达 27.1 MPa，耐压强度最高达 106 MPa，随着复合粉加入量的增多，常温抗折强度以及耐压强度逐渐降低，由于样品在 1 400 ℃保温 3 h 埋碳烧结后，复合粉与基体的热膨胀系数存在差异，会产生较多微裂纹，微裂纹会导致样品中基质与骨料之间的结合不佳，导致样品的强度随复合粉添加量的增加呈下降的趋势。

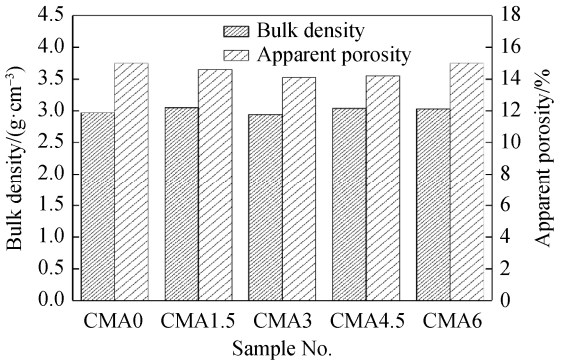


图 5　Al_2O_3–C 样品体积密度和显气孔率

Fig. 5　Bulk density and apparent porosity of Al_2O_3–C samples

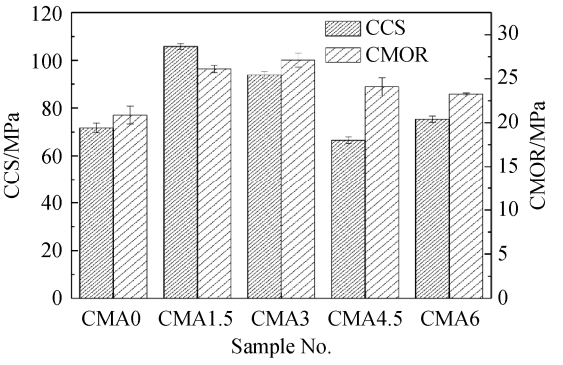


图 6　Al_2O_3–C 样品常温抗折强度(CMOR)和耐压强度(CCS)

Fig. 6　Cold crushing strength(CCS) and Cold cold modulus of rupture (CMOR) of Al_2O_3–C samples

2.3　铝碳耐火材料使用性能测试结果分析

图 7 为样品在经过 1 400 ℃保温 2 h 后残炭面积比的柱状图，残炭面积比率越大说明样品的抗氧化性能越好。由图 7 可见，随着纳米碳/镁铝尖晶石复合粉加入量的增多，其抗氧化性是逐渐降低的。与空白样品相比，加入少量复合粉时，小粒径的复合粉能够填充样品内部的部分孔隙，从而使样品抗氧化性有所提高。但是纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的加入量过多，会导致更多的碳存在于样品基质中，碳氧化后，样品存在过多孔隙，这样在高温下会给氧气提供更多的输送路径[25]，因此其抗氧化性能会有所降低。

图 8 为样品经过 1 600 ℃保温 3 h，被渣侵蚀后计算出样品的侵蚀指数，侵蚀指数越小说明样品抗渣侵蚀性能越好。由图 8 可以看出，随着纳米碳/镁铝尖晶石复合粉加入量的增多，样品侵蚀指数先

增大后减小，空白样品侵蚀指数为 0.93，而复合粉的加入量为 4.5%时，侵蚀指数为 0.86，样品的抗渣侵蚀性能最佳。

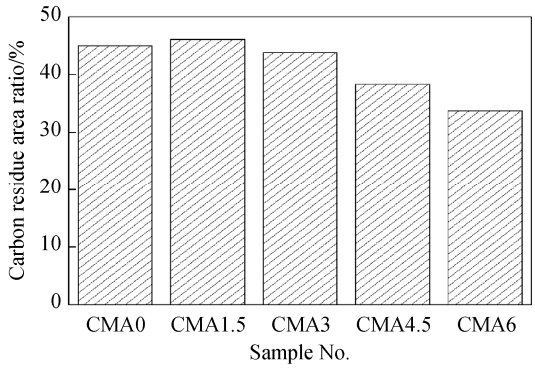


图 7 氧化后 Al_2O_3–C 样品残炭面积比

Fig. 7 Decarburization thickness of the Al_2O_3–C samples after oxidation

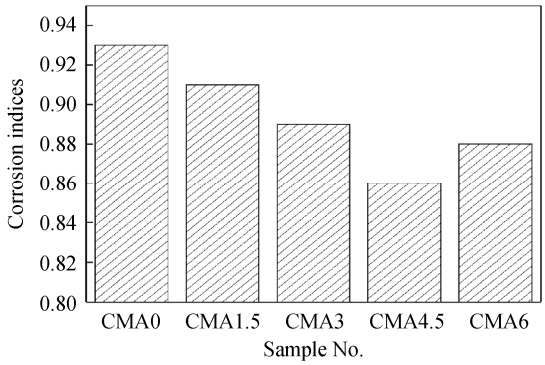


图 8 渣侵蚀后 Al_2O_3–C 样品侵蚀指数

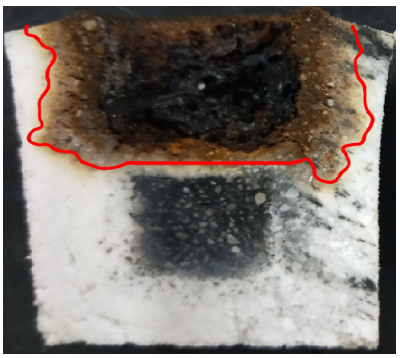
Fig. 8 Corrosion indices of Al_2O_3–C samples after slag erosion

对样品 CMA0 和样品 CMA4.5 进行抗渣侵蚀性实验后，样品沿中心面切开的剖面图如图 9 所示。由图 9 可以看出，样品 CMA0 被渣侵蚀更为严重，侵蚀深度以及面积都明显大于样品 CMA4.5，由于基质结合较疏松，渣侵蚀区域杂乱无章，与基质之间有明显粘接。而加入 4.5%的纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的样品 CMA4.5 表面平整，渣侵蚀区域较为整齐，抗渣侵蚀性能较空白样品更为优异。添加纳米碳/镁铝尖晶石复合粉对样品的抗侵蚀性起到积极作用，复合粉中碳的分布更均匀，阻止熔渣润湿样品，且复合粉中的镁铝尖晶石对抗渣性也发挥重要作用，尖晶石具有斜方晶体结构，能够吸收诸多渗透液相熔渣中的阳离子后，改变了熔渣的组成、黏度[26]，限制了渣的进一步渗入，从而提高了材料的抗渣侵蚀性能。

图 10 为铝碳样品抗热震实验结果，包括热震前后样品的抗折强度以及残余强度保持率。由图 10 可见，与空白样品 CMA0 相比，随着复合粉加入量的增多，热震后样品抗折强度呈先增大后减小趋势，纳米碳/镁铝尖晶石复合粉加入量为 4.5%时，其热震后抗折强度为 9.5 MPa，残余强度保持率为 51.4%。由于复合粉粒径小且分散均匀，能够充分填充样品孔隙，起到使样品增韧的效果，使得样品热震后强度提高。复合粉加入量达 6%时，样品热震后强度以及残余强度保持率均有所降低，由于复合粉加入量过多，较多的尖晶石会与基质之间存在较大的热膨胀失配，导致热应力增大，使其抗折强度降低。



(a) Corrosion photo of sample CMA0



(b) Corrosion photo of sample CMA4.5

图 9 抗渣侵蚀后 Al_2O_3–C 样品剖面图

Fig. 9 Profile of Al_2O_3–C samples after slag erosion

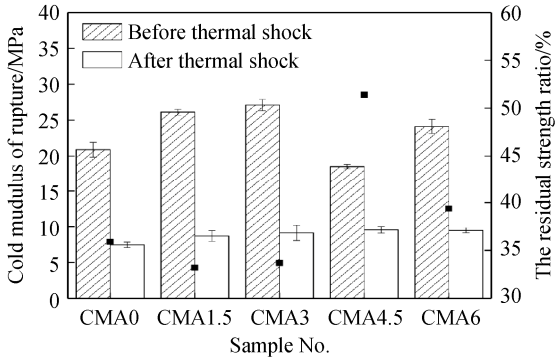
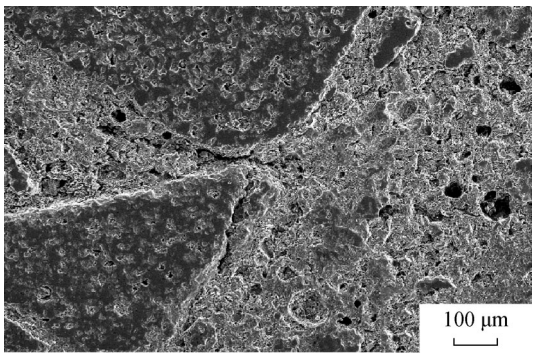


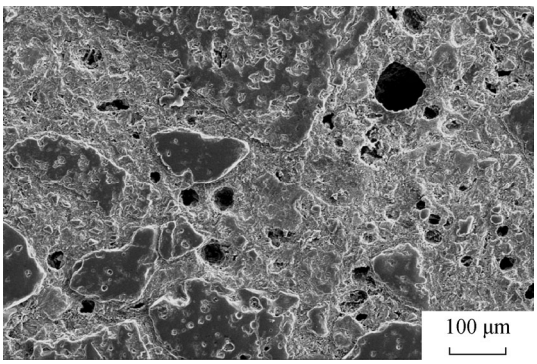
图 10 Al_2O_3–C 样品热震前、后抗折强度及残余强度保持率

Fig. 10 Residual strength rate of Al_2O_3–C samples and the rupture strength of Al_2O_3–C samples before and after thermal shock

图 11 为样品 CMA0 和 CMA4.5 热震后 SEM 照片。由图 11a 可见，CMA0 样品中裂纹沿骨料扩展尤为明显。而图 11b 中 CMA4.5 样品中骨料与基质的界面无明显大裂纹，存在部分小孔隙，能够消耗部分断裂能以及热应力。从图 11b 还可以看出，样品 CMA4.5 中的部分孔隙中有的新的陶瓷相生成，填充于孔隙中，这样的结构可以显著提高耐火材料的韧性，从而使抗热震性能提高。图 12a 为样品 CMA0 热震后宏观照片，结合图 12b 可以看出，热震实验后样品 CMA0 中骨料与基质之间有大裂纹，骨料和基质的结构较疏松；图 12c 为 CMA4.5 热震后宏观照片，结合图 12d 可以看出样品结构紧密，骨料与基质之间的裂纹较小。



(a) SEM photograph of sample CMA0

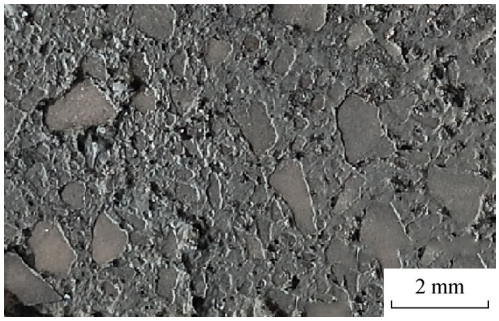


(b) SEM photograph of sample CMA4.5

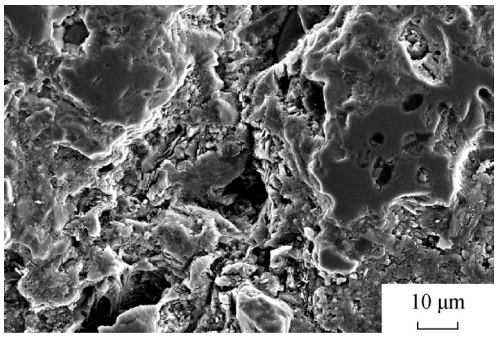
图 11　样品 CMA0 和 CMA4.5 热震后 SEM 照片

Fig. 11　SEM photographs of CMA0 and CMA4.5 after thermal shock.

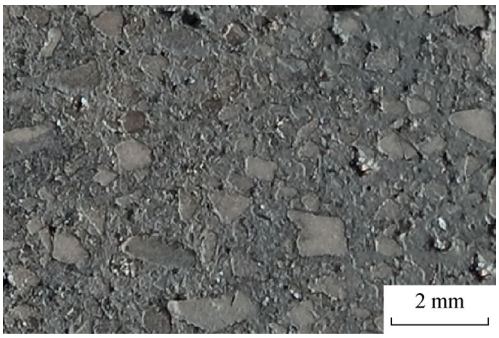
图 13 为热震后样品 CMA4.5 的显微照片。由图 13 可见，随着纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的加入，铝碳样品在骨料与基体界面的结合处，沿界面的裂纹扩展受到抑制。图 13b 中复合粉被石墨包覆，裂纹碰到鳞片石墨以及复合粉时，裂纹有所偏转，增加裂纹扩展路径，能消耗更多的应变能。图 14 为样品 CMA4.5 热震后的 XRD 谱。图 14 中仅有刚玉、镁铝尖晶石 2 种物相，说明热震后样品没有新的物相生成。



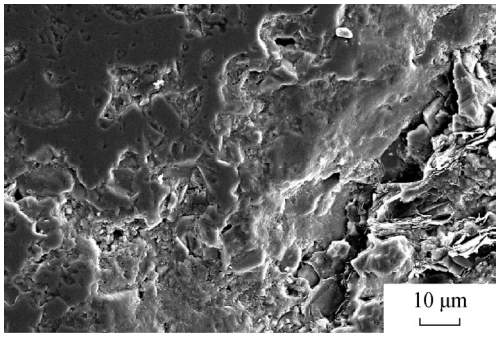
(a) Optical photograph of sample CMA0



(b) SEM photograph of sample CMA0



(c) Optical photograph of sample CMA4.5

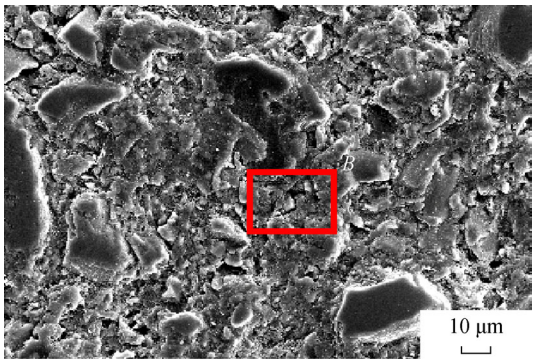


(d) SEM photograph of sample CMA4.5

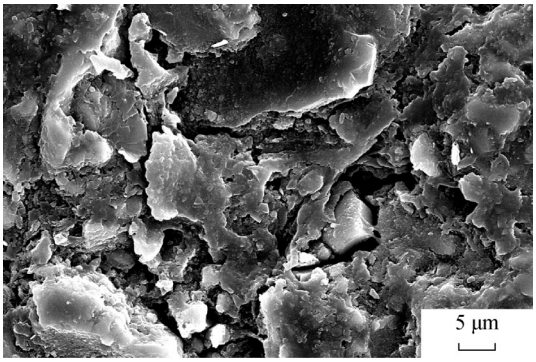
图 12　样品 CMA0 和 CMA4.5 热震实验后照片

Fig. 12　CMA0 and CMA4.5 after thermal shock

图 15 为热震后样品 CMA4.5 显微照片结合能谱分析结果。由图 15 可见，样品 CMA4.5 热震后存在



(a) SEM photograph of CMA4.5 sample



(b) SEM photograph of region *B* in Fig.13(a)

图 13 热震后样品 CMA4.5 的 SEM 照片

Fig. 13 SEM photographs of sample CMA4.5 after thermal shock

微裂纹，微裂纹的延伸能释放主裂纹的部分应变能，增加主裂纹扩展所需能量从而有效抑制裂纹扩展，提高材料的断裂韧性，材料的抗热震性能明显改善。并且由于形成裂纹时会产生体积膨胀，当裂纹尖端进入微裂纹作用区时，将受到膨胀所产生的对主裂纹的压应力，阻碍裂纹扩展，提高材料的断裂韧性。由图 15c 并结合能谱结果可以看出，在裂纹偏转处有碳和镁铝尖晶石存在，说明纳米碳/镁铝尖晶石复合粉对提高铝碳耐火材料抗热震性能确有良好作用。结合面扫描照片图 16 可以看出，在镁元素分布的区域，C 元素也存在，并且其分散均匀，由此也进一步证明碳在复合粉中的分布均匀，同样在加入铝碳耐火材料后，也起到优异作用。热震后，裂纹在样品中扩展的示意图如图 17 所示。

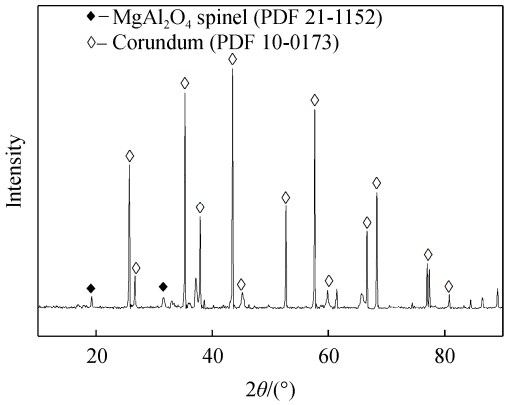
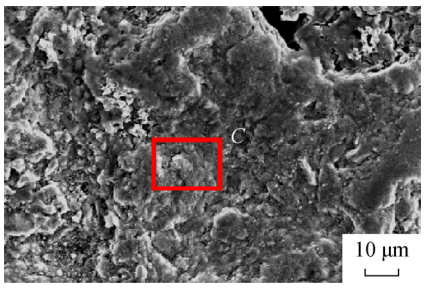
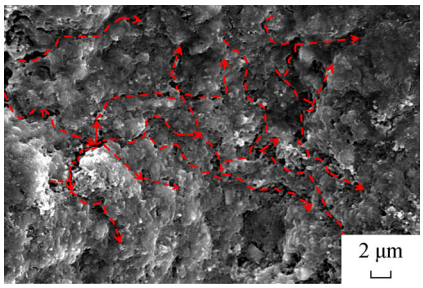


图 14 热震后样品 CMA4.5 的 XRD 谱

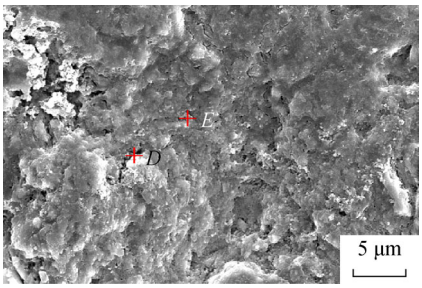
Fig. 14 XRD spectrum of sample CMA4.5 after thermal shock



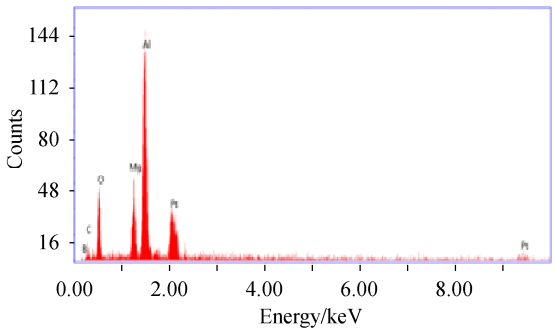
(a) SEM photograph of sample CMA4.5 about crack deflection



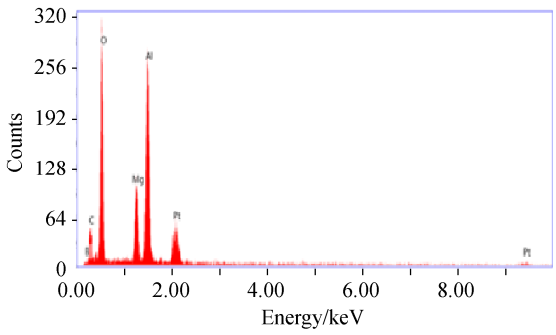
(b) SEM photograph of region *C* in Fig.15 (a)



(c) SEM photograph of CMA4.5 sample



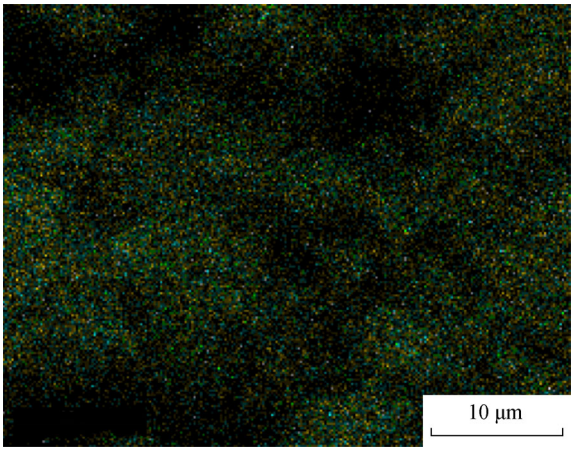
(d) EDS spectrum of points *D* and *E* in Fig.15 (c)



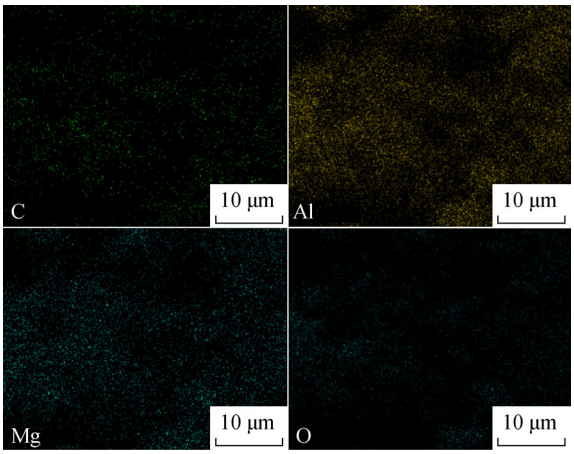
(e) EDS spectrum of points *D* and *E* in Fig.15 (c)

图 15 热震后样品 CMA4.5 显微照片结合能谱分析结果

Fig. 15 Analysis results of SEM and EDS of sample CMA4.5 after thermal shock



(a) EDX mapping image of CMA4.5 sample in Fig.15(c)



(b) Distribution of element in Fig.16(a)

图 16　图 15c 的元素分布图

Fig. 16　EDX mapping images of Fig.15(c)

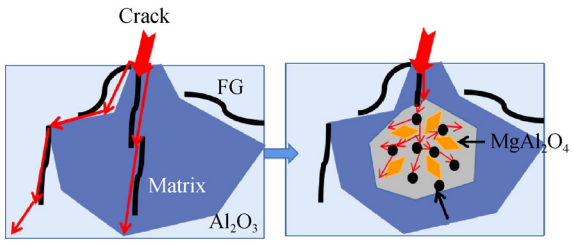


图 17　热震后样品中裂纹扩展示意图

Fig. 17　Schematic diagram of crack propagation in samples after the thermal shock

为比较不同碳源对低碳铝碳耐火材料抗热震性的影响，用相同碳含量的炭黑代替 4.5%的纳米碳/镁铝尖晶石复合粉加入低碳铝碳耐火材料中。实验结果如图 18 所示，加入 0.36%炭黑的铝碳耐火材料残余强度保持率远低于加入 4.5%的纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的样品。从而证明加入纳米碳/镁铝尖晶石复合粉对低碳铝碳耐火材料的抗热震性的确有积极影响。

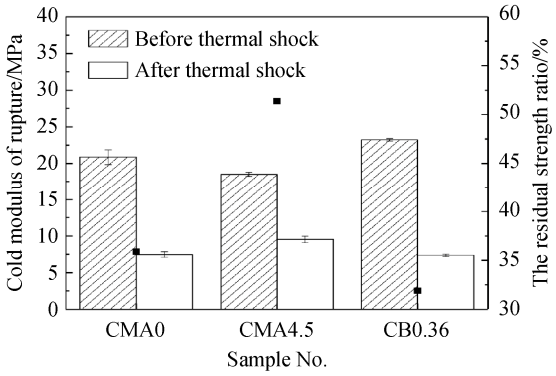


图 18　铝碳样品热震前、后常温抗折强度及残余强度保持率

Fig. 18　Residual strength rate of Al_2O_3–C samples and the rupture strength of Al_2O_3–C samples before and after thermal shock

3　结论

1) 纳米碳/镁铝尖晶石复合粉中碳夹杂在尖晶石晶粒表面或者晶界之间，能够均匀分散。当纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的添加量为 4.5%时，低碳铝碳耐火样品的抗热震性能提高，与空白样品相比，残余强度保持率提高 43.2%；与加入 0.36%炭黑的铝碳样品相比，残余强度保持率提高 61.1%。

2) Al_2O_3–C 样品抗热震性能提高的主要原因是复合粉中纳米碳均匀分布，裂纹扩展至复合粉内部时，能够有效增加扩展路径，消耗更多的应变能，且裂纹尖端进入微裂纹作用区时，会受到由于体积膨胀产生的对主裂纹的压应力，阻碍裂纹扩展，提高材料的断裂韧性，从而提高材料的抗热震性能。

3) 与空白样品相比，纳米碳/镁铝尖晶石复合粉的添加量为 4.5%时，低碳铝碳耐火样品的抗渣侵蚀性能提高 71.3%。

参考文献:

[1] LIU Z L, YU C, WANG X, et al. Preparation of in situ grown silicon carbide whiskers onto graphite for application in Al_2O_3–C refractories[J]. Ceram Int, 2018, 44(12): 13944–13950.

[2] WANG Q, QI FS, HE Z, et al. Effect of graphite content and heating temperature on carbon pick-up of ultra-low-carbon steel from magnesia–carbon refractory using CFD modelling[J]. Int. J. Heat Mass Transf, 2018, 120: 86–94.

[3] HUANG G, LIU HB, YANG L, et al. Pyrolysis behavior of graphene/phenolic resin composites[J]. New Carbon Mater, 2015, 30(5): 412–418.

[4] 武志红, 丁冬海. 耐火材料工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2017: 201–202.
WU Zhihong, DING Donghai. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2017: 201–202.

[5] 孙旭东, 袁林, 陈松林,等. 石墨烯纳米片对低碳Al_2O_3–ZrO_2–C滑板耐火材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1988–1996.

SUN Xudong, YUAN Lin, CHEN Songlin, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(12): 1988–1996.

[6] LIU ZY, YUAN L, JIN EG, et al. Wetting, spreading and corrosion behavior of molten slag on dense MgO and MgO–C refractory[J]. Ceram Int, 2019, 45(1): 718–724.

[7] 杨文过, 刘国齐, 李红霞, 等. 一种连铸用低碳铝碳耐火材料制备方法. 中国. CN 103880449A. 2014.03.27.
YANG Wenguo, LIU Guoqi, LI Hongxia, et al. CN 103880449A. 2014.03.27.

[8] 尚心莲, 田响宇, 李红霞,等. 原位尖晶石化反应对低碳MgO–Al_2O_3–C材料结构与性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(3): 412–418.
SHANG Xinlian, TIAN Xiangyu, LI Hongxia, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(3): 412–418.

[9] 洪学琴, 李具中, 易卫东, 等. 洁净钢炉外精炼与连铸用耐火材料及其发展[J]. 耐火材料, 2012, 46(2): 81–86.
HONG Xueqin, LI Juzhong, YI Weidong, et al. J REFRACTOEY(in Chinese), 2012, 46(2): 81–86.

[10] 赵瑞. 石墨含量对含有纳米碳的铝碳连铸耐火材料性能的影响[J]. 耐火与石灰, 2019, 44(1): 31–34.
ZHAO Rui. Refract Lime(in Chinese), 2019, 44(1): 31–34

[11] PILLI V, SARKAR R. Nanocarbon containing Al_2O_3–C continuous casting refractories: Effect of graphite content[J]. J Alloys Compd, 2018(735): 1730–1736.

[12] 廖宁, 李亚伟, 桑绍柏, 等. 纳米炭黑和鳞片石墨对低碳铝碳材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2015, 49(1): 6–12.
LIAO Ning, LI Yawei, SANG Shaobo, et al. J Refract(in Chinese), 2015, 49(1): 6–12.

[13] 王庆虎. 含膨胀石墨的铝碳耐火材料的组成、结构与力学性能研究[D]. 武汉:武汉科技大学, 2015.
WANG Qinghu. Composition, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3–C refractories containing expanded graphite(in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2015.

[14] 刘耕夫, 李亚伟, 廖宁, 等. 添加碳化硼对低碳铝碳耐火材料显微结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1340–1346.
LIU Gengfu, LI Yawei, LIAO Ning, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1340–1346.

[15] 孙旭东. 连铸用含纳米碳源低碳铝碳耐火材料的研究[J]. 耐火与石灰, 2019, 44(5): 49–55.
SUN Xudong. Refract Lime(in Chinese), 2019, 44(5): 49–55.

[16] ROUNGOS V, ANEZIRIS CG. Improved thermal shock performance of Al_2O_3–C refractories due to nanoscaled additives[J]. Ceram Int, 2012(38): 919–927.

[17] 马世春, 韩俊华. 低碳Al_2O_3–C耐火材料研究的新进展[J]. 耐火材料, 2017, 51(3): 235–240.
MA Shichun, HAN Junhua. J REFRACTOEY(in Chinese), 2017, 51(3): 235–240.

[18] ZHU Tianbin, LI Yawei, SANG Shaobai. Heightening mechanical properties and thermal shock resistance of low carbon magnesiae graphite refractories through the catalytic formation of nanocarbons and ceramic bonding phases[J]. J Alloys Compd, 2019, 783: 990–1000.

[19] MERTKE A, ANEZIRIS CG. The influence of nanoparticles and functional metallic additions on the thermal shock resistance of carbon bonded alumina refractories[J]. Ceram Int, 2015, 41(1): 1541–1552.

[20] LIANGg F, LI N, LIU BK, et al. Processing and characterization of multi-walled carbon nanotubes containing alumina-carbon refractories prepared by nanocomposite powder technology[J]. Metall Mater Trans B, 2016, 47(3): 1661–1668.

[21] 肖国庆, 吕李华, 丁冬海等. 一种C/$MgAl_2O_4$复合粉. 中国. CN 107324796 A. 2017.11.07.
XIAO Guoqing, LV Lihua, DING Donghai, et al. CN 107324796 A. 2017.11.07.

[22] LV Lihua, XIAO Guoqing , DING Donghai, et al. Combustion synthesis of C/$MgAl_2O_4$ composite powders using magnesium oxalate as carbon source[J]. Int J Appl Ceram Tec. 2019, 16(3):1253–1263.

[23] DING Donghai, LV Lihua, XIAO Guoqing, et al. One-step synthesis of in situ multilayer graphene containing $MgAl_2O_4$ spinel composite powders[J]. Ceram Int, 2019, 45(5):6209–6215.

[24] DAS P, SINHAMAHAPATRA S, DANA K, et al. Improvement of thermal conductivity of carbonaceous matrix in monolithic Al_2O_3–C refractory composite by surface-modified graphites[J]. Ceram Int, 2020, 46(18): 29173–29181.

[25] LIU Zhaoyang, YUN Jingkun, YUE Shuaijun, et al. Effect of carbon content on the oxidation resistance and kinetics of MgO–C refractory with the addition of Al powder[J]. Ceram Int, 2020(46): 3091–3098.

[26] DING Donghai, CHONG Xiaochuan, XIAO Guoqing, et al. Combustion synthesis of B_4C/Al_2O_3/C composite powders and their effects on properties of low carbon MgO–C refractories[J]. Ceram Int, 2019, 45(13): 16433–16441.