

普通烧结镁砂骨料中杂质相对镁碳耐火材料抗热震性和高温断裂行为的影响

汪 超, 李亚伟, 徐小峰, 陈启龙, 王官正

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 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: 镁碳砖是炼钢过程中重要的耐火材料之一。为进一步提高其抗热震性, 本文利用普通烧结镁砂存在少量低熔点相特性, 在镁碳材料制备过程中部分替代电熔镁砂骨料, 使之在服役条件下(1 000~1 700 °C)材料基体内产生局部液相, 缓解材料中应力集中的问题。结果表明: 经 1 000 °C 热处理后镁碳材料内普通镁砂骨料保持完整; 温度升至 1 400 °C, 部分普通镁砂骨料中的杂质溶出并向周围基质中扩散, 骨料瓦解呈多孔结构。此外, 基质内因单质硅的引入, 除形成大量的晶须状和颗粒状 Mg_2SiO_4 相外, 还出现了 SiC 晶须; 1 600 °C 热处理时, 杂质溶出扩散加剧, 基质中存在颗粒状 Mg_2SiO_4 相和 SiC 晶须。上述材料在高温下的结构变化, 提高了材料的强度, 甚至高温抗折强度, 改善了材料的抗热震性能。高温劈裂实验表明, 烧结镁砂的孔隙结构缓解了应力集中, 而 1 400 °C 条件下液相的形成促进了烧结和基质中晶须的形成, 增加裂纹沿骨料-基质界面扩展的比例, 最终导致材料的断裂能和抗热震因子增加。

关键词: 镁碳耐火材料; 普通烧结镁砂; 显微结构演变; 抗热震性; 断裂行为

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-2094-13

网络出版时间: 2024-05-22



镁碳耐火材料因其优异的抗渣侵蚀性和抗热震性被广泛用作转炉、钢包、电弧炉等冶炼装备炉衬材料^[1-2]。然而, 在大废钢比冶炼条件下, 镁碳耐火材料遭受引入废钢所产生的机械应力和服役温度频繁波动所引起热应力的影响, 导致其服役寿命大幅下降^[3]。为此, 进一步提高镁碳耐火材料抗热震性至关重要。通常情况下, 因鳞片石墨具有高导热系数[1 000 °C, 229 W/(m·K)]和低热膨胀系数的特性(c 轴方向: $28 \times 10^{-6}/K$; a 轴方向: $1.5 \times 10^{-6}/K$, 200~1 000 °C)^[4-5], 人们通过在镁碳材料中增加石墨含量, 改善材料断裂韧性, 提高抗热震性^[6]。然而, 过高的鳞片石墨含量会导致钢包温降加快和钢水增碳等问题^[7-8]。有研究人员利用纳米炭黑、碳纳米管、石墨烯纳米片和膨胀石墨等具有大的比表面积和特殊的结构, 采用微纳米碳源与鳞片石墨复合方式, 在材料内构建更加完整均匀的碳网络结构, 吸收和

缓解热冲击产生的应力集中^[9-11]。此外, 与镁砂相比, 镁铝尖晶石具有较低的热膨胀系数($8.4 \times 10^{-6}/K$, 200~1 000 °C), 研究人员在镁碳材料中引入碳/镁铝尖晶石复合粉体或 $MgO-MgAl_2O_4$ 复合骨料, 或引入纳米氧化铝原位形成镁铝尖晶石, 并利用镁铝尖晶石与氧化镁之间的热失配, 形成微裂纹阻止裂纹扩展, 降低材料脆性, 显著提高镁碳试样的残余强度, 也改善了材料的抗热震性^[12-15]。

近年来, 一种多孔的铝酸钙镁(CMA)骨料已成功应用于镁碳材料^[16-17]; 究其原因, 引入 CMA 骨料能够显著改善材料的抗氧化性和抗渣侵蚀性, 前者得益于 CMA 骨料在高温下形成液相填充孔隙, 有效抑制氧气的渗透, 促进脱碳层致密化^[18]; 后者归因于 CMA 骨料中的尖晶石与液态渣形成高黏度固液混合物, 阻碍了渣的渗透^[19]; Chen 等的研究进一步证实, CMA 骨料在高温下材料基体内形成液

收稿日期: 2023-09-15。 修订日期: 2023-10-15。

基金项目: 国家自然科学基金联合基金重点项目(U1908227); 青海省科技成果转化专项(2023-GX-102)。

第一作者: 汪 超(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李亚伟(1966—), 男, 博士, 教授。

徐小峰(1992—), 男, 博士。

Received date: 2023-09-15. Revised date: 2023-10-15.

First author: WANG Chao (1998—), male, Master candidate.

E-mail: wangchao0935@foxmail.com

Correspondent author: LI Yawei (1966—), male, Ph.D., Professor;

XU Xiaofeng (1992—), male, Ph.D.

E-mail: liyawei@wust.edu.cn; xuxiaofeng@wust.edu.cn

相，有效缓解材料内部的热应力，能够修复热冲击造成的微裂纹，并促进镁铝尖晶石晶须的形成和生长，显著改善了材料的韧性和抗热震性^[20]。该项研究表明，高温下镁碳材料内适量局部液相的产生，有利于缓解材料内热应力，促进陶瓷相生成，进而促进材料强韧化。事实上，普通烧结镁砂中含有一些杂质相，如镁蔷薇辉石(熔点 1 550 ℃)和钙铁榴石(熔点 1 170 ℃)等，倘若在镁碳耐火材料制备过程中部分替代电熔镁砂，高温下基质内会产生局部液相，起到类似 CMA 的作用；相较于 CMA 骨料，普通烧结镁砂价格便宜，能够显著降低生产成本，也能高效利用低品位镁砂。

选用普通烧结镁砂骨料部分代替电熔镁砂骨料制备镁碳材料，研究含普通烧结镁砂镁碳材料经 1 000~1 600 ℃埋碳处理后显微结构演变及其力学性

能；采用油淬法^[21]在室温~900 ℃循环热震材料，后升至 1 600 ℃埋碳热处理，评价其抗热震性；最后采用高温楔形劈裂法^[22]研究 1 000 ℃和 1 400 ℃材料的断裂行为，探明高温下液相形成对材料断裂过程的影响。

1 实验

1.1 原料

以电熔镁砂(3~1 mm、1~0 mm、88 μm，显气孔率为 3.3%，体积密度为 3.51 g·cm⁻³)、普通烧结镁砂(3~1 mm、1~0 mm，显气孔率为 9.4%，体积密度为 3.21 g·cm⁻³)、鳞片石墨(150 μm，质量分数为 97.5%)、金属 Si 粉(13 μm)、B₄C 粉(45 μm，质量分数为 99%)为原料，以热固型液态酚醛树脂(固定碳质量分数为 36%)为结合剂制备镁碳耐火材料。所用镁砂原料的化学组成与物相组成如表 1 所示。

表 1 镁砂原料的化学组成及物相组成
Table 1 Chemical and phase compositions of magnesia species

Index species	w/%						w(CaO)/w(SiO ₂)	Phase composition	Grain size of MgO/μm
	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Other			
Fused MgO	97.35	0.50	1.12	0.08	0.76	0.19	2.24	Periclase	>300
Sintered MgO	93.33	1.72	3.12	0.16	1.08	0.59	1.81	Periclase, Merwinite, Andradite	150

w—Mass fraction.

1.2 样品制备

镁碳耐火材料配比如表 2 所示(以电熔镁砂为主要原料的试样记为样品 F，含 10%普通烧结镁砂的试样记为样品 FS)。首先将 88 μm 电熔镁砂、金属硅粉、碳化硼粉在 EIRICH 搅拌机中以 2 500 r/min 转速预混 15 min 使其分散均匀；然后按照镁砂骨料、酚醛树脂、石墨和预混合细粉的顺序混合 30 min。经 12 h 困料后，上述混合料于 150 MPa 压力下分别成

型为 140 mm×25 mm×25 mm 的长条样品、230 mm×110 mm×70 mm 标准砖和 φ36 mm×50 mm 的圆柱样品，并于 200 ℃固化 24 h。最后，上述长条试样分别经过 1 000、1 400 ℃和 1 600 ℃埋碳热处理 3 h。此外，将标准砖按照标准切削加工为 100 mm×100 mm×70 mm 楔形劈裂试样，经过 1 000 ℃埋碳预处理 3 h 后进行高温劈裂实验。

1.3 样品表征

用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪检测所有样品的物相组成，测试条件：Cu 靶，K_{α1} 射线，管电流为 40 mA，管电压为 40 kV，扫描速率 5 (°)/min，扫描范围为 10°~90°。用 Nova Nano 400 型场发射扫描电子显微镜观察处理后样品的显微结构，并结合能谱仪 IE 350 PentaFET X-3 分析元素组成。其次，按照 GB/T 3001—2007《耐火材料常温抗折强度试验方法》，用 XD-117A 型三点弯曲抗折仪测试样品的常温抗折强度(跨距 100 mm，加载速率 0.15 MPa/s)、用 HMOR-03AG 型高温抗折仪测量 200 ℃固化后的镁碳样品高温抗折强度(1 400 ℃×0.5 h，埋碳)。用共振频率和阻尼分析仪(RFDA, IMCE in Belgium)测量其弹性模量；用 HYR-02/1 型荷软测试仪测定样品

表 2 实验配方
Table 2 Experimental formula

Raw materials	Diameter	w/%	
		Sample F	Sample FS
Sintered magnesia (SM)	3~1 mm		5.0
	1~0 mm		5.0
Fused magnesia (FM)	3~1 mm	20.0	15.0
	1~0 mm	45.0	40.0
	88 μm	19.5	19.5
Flake graphite	150 μm	12.0	12.0
Si powder	13 μm	3.0	3.0
B ₄ C powder	75 μm	0.5	0.5
Phenolic novolac resin (liquid)	—	+4.0	+4.0

荷重软化温度, 升温速率为 5 °C/min, 最高测试温度 1 700 °C。根据国家标准 GB/T 2997—2000《致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》, 以煤油为介质(0.78 g·cm⁻³), 用 Archimedes 排水法测量样品的体积密度和显气孔率。此外, 选取 1 400 °C 热处理后的长条样品, 采用油淬法进行热震实验: 900 °C 埋碳条件下保温 30 min 后, 立即取出并放入恒温油浴(25 °C)中淬冷 5 min, 重复以上步骤 3 次后, 计算残余抗折强度保持率(热震后样品抗折强度/热震前样品抗折强度×100%), 随后, 将经过热震后的样品再进行 1 600 °C 埋碳热处理, 计算强度变化指数(再次 1 600 °C 热处理后样品抗折强度/热震后样品抗折强度×100%)。

采用高温楔形劈裂实验评估了样品分别在 1 000 °C 和 1 400 °C 保温 30 min 后的断裂行为, 高温炉内样品周边放置盛满焦炭的刚玉坩埚, 营造还原气氛, 减少镁碳样品的氧化。其参数计算及楔形劈裂示意图和高温劈裂测试设备示意图见文献[22–23]。相应的断裂参数, 如: 名义拉伸强度(σ_{NT})、比断裂能(G_f)、特征长度(l_{ch})和抗热震因子(R_{st}), 可通过以下公式计算:

$$\sigma_{NT} = \frac{F_{H,max}}{bh} \left(1 + \frac{6y}{h} \right) \quad (1)$$

$$G_f = \frac{1}{A} \int_0^{\delta_{ult}} F_H d\delta \quad (2)$$

$$l_{ch} = \frac{G_f \cdot E}{\sigma_{NT}^2} \approx 2R_{ST} \quad (3)$$

$$R_{st} = \sqrt{\frac{G_f}{2 \cdot \alpha^2 \cdot E}} \quad (4)$$

式中: $F_{H,max}$ 为纵向载荷峰值; A 为断裂面投影面积; b 和 h 分别为断裂表面的宽度和高度; y 为断裂面重心到横向力传输杆的垂直距离; δ_{ult} 为断裂面的极限位移值; A 为断裂表面的投影面积; α 为利用热膨胀仪(AnterCorp, USA)在 Ar 气氛中测量经 1 400 °C 热处理后垂直于成型方向的镁碳样品热膨胀系数; E 为高温弹性模量, 根据高温抗折实验测得的力-位移曲线进行估算, 方法见文献[24]。

2 结果与讨论

2.1 物相组成和显微结构

图 1 为样品 FS 的 X 射线衍射谱。由图 1 可见, 经 200 °C 固化处理后, 样品中仅检测到来自原料中的方镁石相、石墨相和单质硅相, 而普通烧结镁砂中引入的杂质相如镁蔷薇辉石、钙铁榴石因含量低,

没有出现在产物的衍射峰中。经 1 000 °C 埋碳热处理后, 基质中无新相形成。当处理温度升至 1 400 °C 时, 试样中单质硅相消失, 出现镁橄榄石相(Mg_2SiO_4)。在 1 600 °C 热处理后, 镁橄榄石相的衍射峰进一步增强^[25–26]。

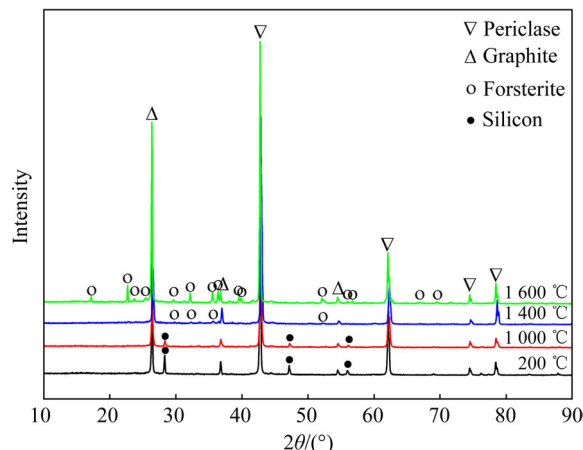


图 1 样品 FS 经不同温度处理后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of FS treated at different temperatures

图 2 为样品 FS 经 1 000、1 400 °C 和 1 600 °C 埋碳热处理后的光片显微结构。可以发现经 1 000 °C 热处理后, 样品 FS 中普通烧结镁砂骨料无明显变化(图 2a); 经 1 400 °C 热处理后, 大部分普通烧结镁砂骨料结构基本完整(图 2b); 而部分普通烧结镁砂颗粒呈松散孔隙结构(图 2c), 疑是该温度下镁砂中的杂质相从颗粒中溶出扩散至其周围基质中而形成。当热处理温度升至 1 600 °C 后, 普通烧结镁砂中杂质相的溶出扩散加剧, 其周边观察到明显的液相区域(图 2e~图 2f), 经能谱分析可以证实(图 2g), 该液相主要由 Ca、Fe 等元素构成。

图 3 为样品 F、FS 断口形貌。观察发现, 在 1 400 °C 热处理样品 F 内存在蝌蚪状 $Mg_2SiO_4(s)$ 晶须^[25], 平均长度约为 5 μm (图 3a), 还存在少量 SiC 晶须(图 3b)^[27–28]; 加热温度升至 1 600 °C, 试样内出现 SiC 晶须和粒状的 Mg_2SiO_4 相(图 3c)^[25]; 与此对比, 在 1 400 °C 热处理样品 FS 内烧结镁砂附近发现更多的蝌蚪状 $Mg_2SiO_4(s)$ 晶须, 其平均长度约为 7 μm (图 3d), 以及一些 SiC 晶须和粒状 Mg_2SiO_4 相(图 3e~图 3f), 热处理 1 600 °C 样品内发现除 SiC 晶须和粒状的 Mg_2SiO_4 相外(图 3g), 在烧结镁砂附近发现大量的蝌蚪状 Mg_2SiO_4 晶须(图 3h), EDS 分析表明晶须头部含一定量 Ca 等元素。可以认为上述橄榄石、碳化硅晶须和粒状橄榄石相的形成, 与高温下镁碳基质内单质硅氧化和局部氧分压、杂质

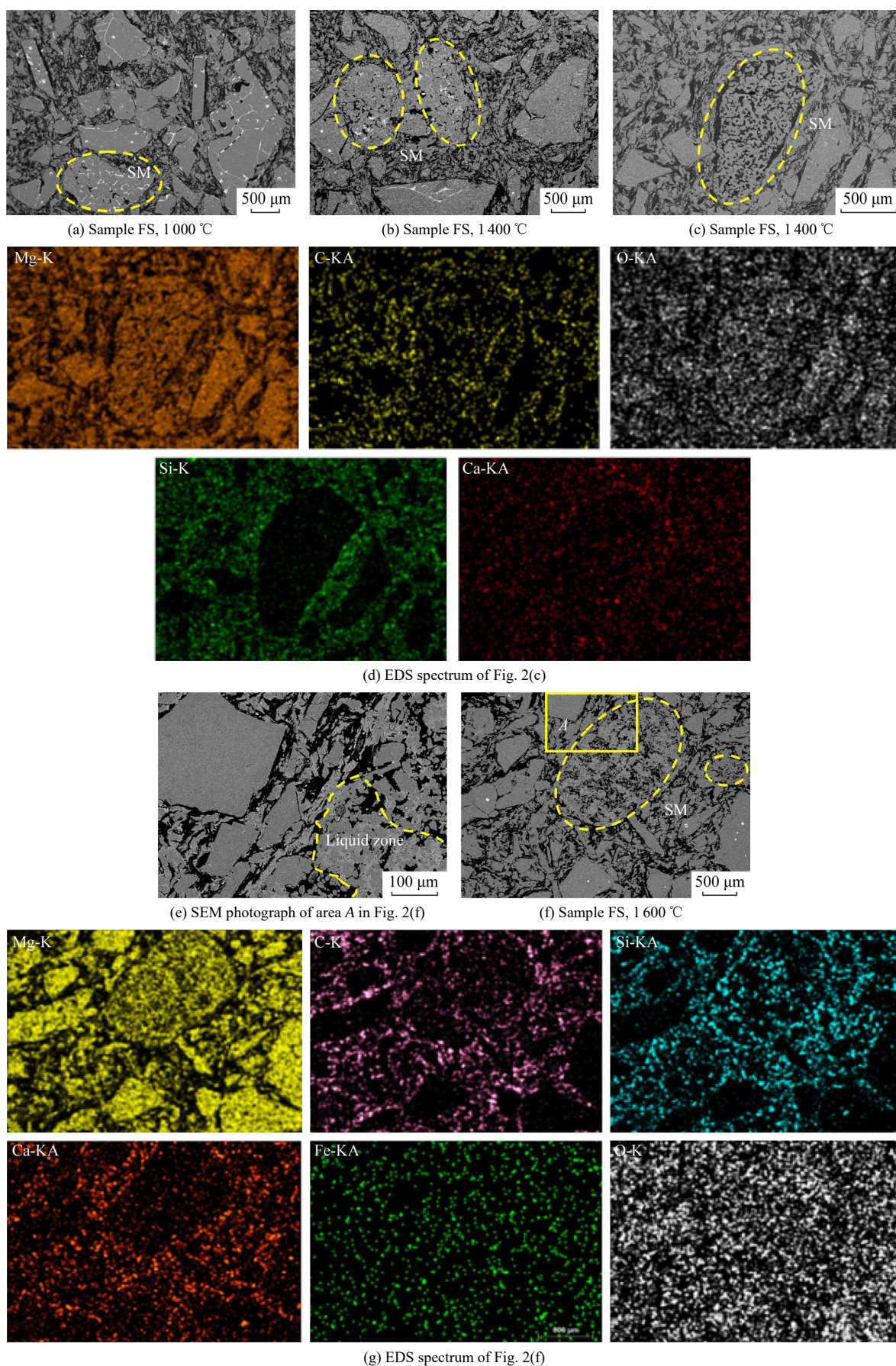


图 2 经过 1 000、1 400 °C 和 1 600 °C 埋碳热处理后抛光 FS 样品 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of polished FS sample coked at 1 000, 1 400 °C and 1 600 °C

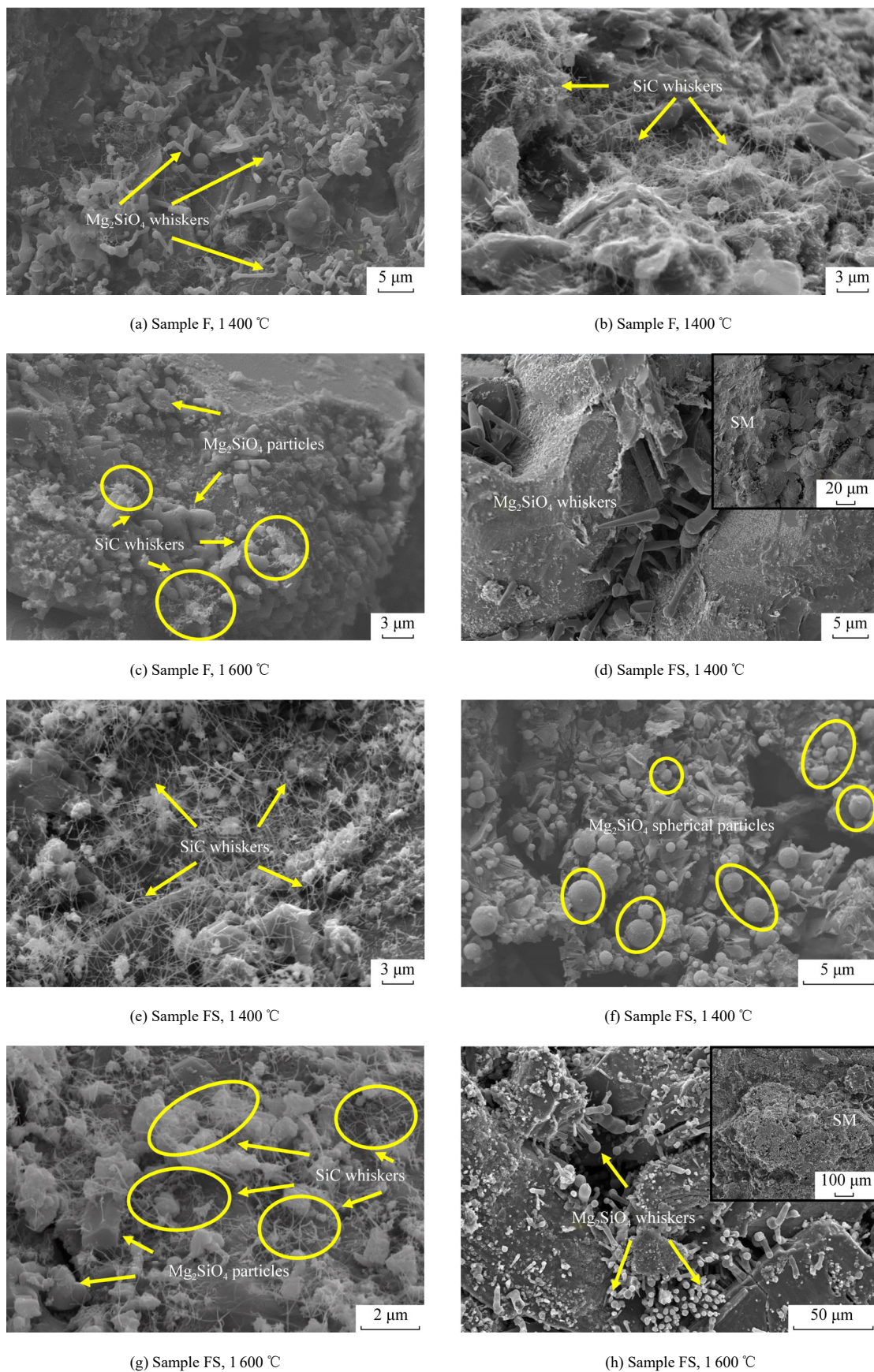


图3 经不同温度热处理后样品F、FS断口形貌

Fig. 3 Fracture micrographology of ruptured samples F, FS coked at different temperatures

和镁蒸汽有关，尤其是烧结镁砂的引入，通过气-液-固(VLS)传输机制，促进了周边大量晶须的形成^[20, 29]。

2.2 物理性能

表 3 为镁碳样品从 200 ℃ 至 1 600 ℃ 热处理后的物理性能。由表 3 可知，随着热处理温度的升高，样品的显气孔率总体呈先增后降的趋势。即热处理温度由 200 ℃ 升至 1 000 ℃，因样品中结合剂酚醛树脂发生裂解，样品显气孔率显著增加，温度升高至 1 400 ℃ 和 1 600 ℃，基质中形成 Mg_2SiO_4 和 SiC 相，堵塞气孔从而降低显气孔率。而样品的体积密度因上

述气固反应和伴随体积膨胀，则呈降低趋势^[30-31]。此外，由于烧结镁砂骨料本身相对较低的体积密度，样品 FS 一直保持着比样品 F 更高的显气孔率和更低的体积密度。

表 4 为镁碳材料力学性能。由表 4 可见，相较于样品 F，经 200 ℃ 固化处理后，样品 FS 力学性能略有降低，然而经高温热处理后，其力学性能高于样品 F。此外，样品 FS 具有相对较高的高温抗折强度，表明引入普通烧结镁砂后，镁碳耐火材料的高温力学性能并没有被弱化。

表 3 经 200~1 600 ℃ 热处理后镁碳样品的物理性能

Table 3 Physical properties of MgO-C samples after heat treatment at 200~1 600 ℃

Sample No.	Apparent porosity/%				Bulk density/(g·cm ⁻³)			
	200 ℃	1 000 ℃	1 400 ℃	1 600 ℃	200 ℃	1 000 ℃	1 400 ℃	1 600 ℃
F	6.9±0.2	11.5±0.2	10.7±0.1	10.9±0.3	2.93±0.01	2.89±0.01	2.87±0.02	2.83±0.05
FS	7.7±0.1	12.2±0.2	11.2±0.5	11.4±0.6	2.90±0.01	2.87±0.01	2.85±0.02	2.78±0.02

表 4 经 200~1 600 ℃ 热处理后镁碳样品的力学性能

Table 4 Mechanical properties of MgO-C samples after heat treatment at 200~1 600 ℃

Sample No.	Cold modulus of rupture/MPa				Elastic modulus/GPa				Hot modulus of rupture/MPa
	200 ℃	1 000 ℃	1 400 ℃	1 600 ℃	200 ℃	1 000 ℃	1 400 ℃	1 600 ℃	
F	20.8±0.8	6.9±0.1	12.5±0.6	9.4±0.8	49.1±1.3	14.1±0.1	28.2±0.1	26.4±1.3	11.2±0.1
FS	20.0±2.3	7.0±0.3	13.3±0.3	11.7±0.4	48.3±0.7	15.3±0.5	28.5±0.5	27.9±0.8	12.5±0.4

2.3 抗热震性

对 1 400 ℃ 热处理后的镁碳样品在 900 ℃ 热震，然后将热冲击后的镁碳样品再次 1 600 ℃ 埋碳热处理，测量其抗折强度，如图 4 所示。从图 4 可以看出，热震后的 F 和 FS 样品的强度均明显降低，其残余强度保持率分别为 66.4% 和 69.2%。再次 1 600 ℃

埋碳热处理后，样品强度均有所提升，样品 F 由 8.3 MPa 提升至 8.5 MPa，样品 FS 由 8.9 MPa 提升至 9.6 MPa，其中样品 FS 显示出更高的强度变化指数，这可能是普通烧结镁砂因低熔点杂质相存在，促进了基质中晶须生成，改善了材料的烧结性能，也部分修复了基质中因热震产生的裂纹。

2.4 高温楔形劈裂

采用高温楔形劈裂实验，测量镁碳样品分别在 1 000 ℃ 和 1 400 ℃ 时的断裂行为，如图 5 所示。劈裂后样品 FS 横截面形貌如图 6 所示，图 6 中黑色部分表示未氧化部分，红色虚线部分为宏观裂纹；1 000 ℃ 劈裂后的试样质量损失低于 0.5%，氧化率少于 6%；1 400 ℃ 劈裂后的质量损失低于 1.3% (总质量 1 850 g 左右)，氧化率少于 10%，故认为在劈裂过程中，氧化作用可忽略不计。

在 1 000 ℃ 高温劈裂时，相比于样品 F，样品 FS 表现出较大的断裂位移，且具有与样品 F 相当的峰值载荷。当温度升高至 1 400 ℃ 时，镁碳样品的峰值载荷和断裂位移显著增加，力-位移曲线的变化趋势与 1 000 ℃ 时相似。根据力-位移曲线，计算各样品断裂参数(见表 5)。当劈裂温度从 1 000 ℃ 升高

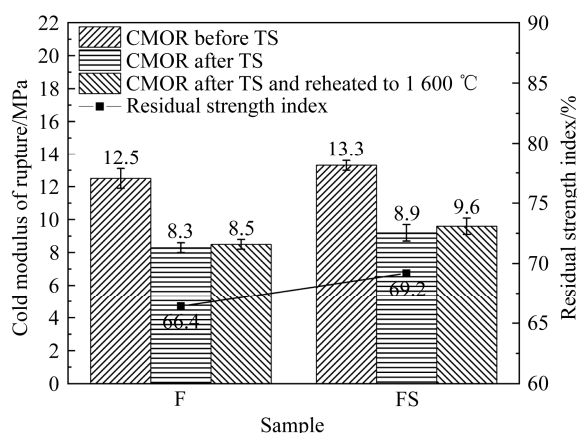


图 4 热震前和热震后及热震后烧至 1 600 ℃ 后样品的常温抗折强度和残余强度指数

Fig. 4 Cold modulus of rupture (CMOR) and the residual strength index of samples before and after thermal shock (TS), after thermal shock and reheated to 1 600 ℃

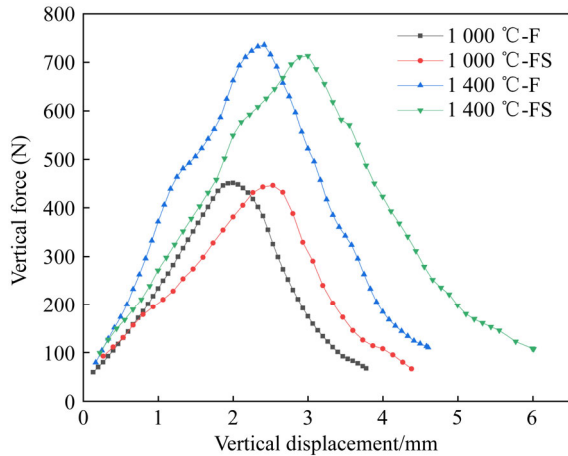


图5 镁碳样品垂直方向上载荷-位移曲线

Fig. 5 Load-displacement curves in the vertical direction of MgO-C samples

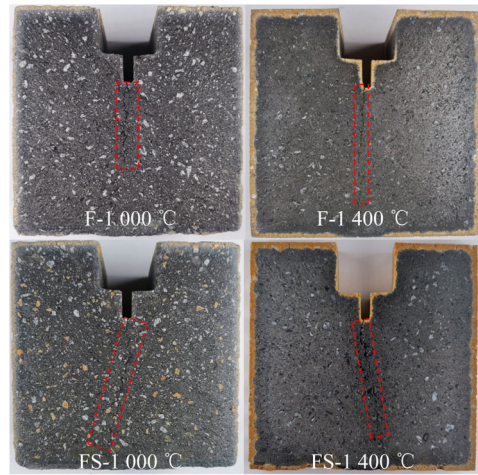


图6 劈裂后镁碳样品截面图

Fig. 6 Cross section of MgO-C samples after splitting

表5 镁碳试样高温断裂参数、热膨胀系数及弹性模量

Table 5 High temperature fracture parameters, coefficient of thermal expansion and modulus of elasticity of MgO-C samples

Sample No.	Temperature/°C	E/GPa	$\alpha/(10^{-6} \cdot \text{K}^{-1})$	$\sigma_{\text{NT}}/\text{MPa}$	$G_f/(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	$G_f/\sigma_{\text{NT}}/\mu\text{m}$	l_{ch}/mm	$R_{\text{st}}/(\text{K} \cdot \text{m}^{1/2})$
F	1 000	11.7	9.82	4.5	201.1	44.7	116.2	9.4
FS	1 000	10.9	9.31	4.4	230.8	52.5	129.9	11.1
F	1 400	26.6	10.9	7.4	400.7	54.1	194.6	8.0
FS	1 400	24.3	9.7	7.2	493.6	68.6	231.3	10.4

E is elastic modulus; α is thermal expansion coefficient; σ_{NT} is nominal notch tensile strength; G_f is specific fracture energy; l_{ch} is characteristic length; R_{st} is thermal shock resistance.

至 1 400 °C 时, 各样品的 σ_{NT} 和 G_f 均呈增长趋势, 其中, σ_{NT} 的变化趋势与相应峰值载荷的变化趋势一致; 样品 FS 的 G_f 高于 F 试样。在 1 000 °C 和 1 400 °C 时, 样品 FS 的 G_f/σ_{NT} 值均高于样品 F, 这说明镁碳材料中引入普通烧结镁砂有助于提高材料的断裂韧性。为了定量表征镁碳样品的抗热震性, 还计算了 l_{ch} 值和 R_{st} 值, 在 1 000 °C 和 1 400 °C 时, 样品 FS 的 l_{ch} 值和 R_{st} 值都高于样品 F; 表明引入普通烧结镁砂能够改善材料的抗热震性, 1 400 °C 时的 R_{st} 值与上述热震实验结果一致。

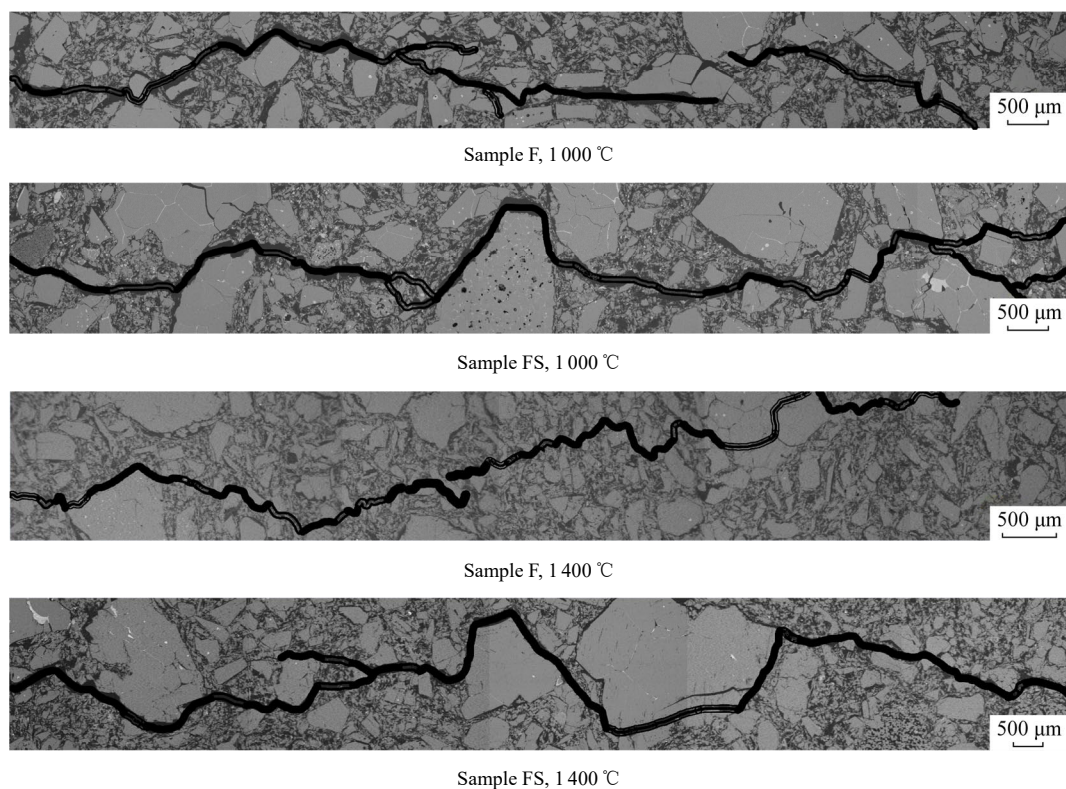
为了深入研究镁碳样品显微结构与断裂行为之间的关系, 采用扫描电子显微镜对镁碳样品裂纹扩展路径进行观察, 如图 7 所示, 并统计了各断裂方式(即穿骨料断裂 $L_{\text{C,GG}}$ 、沿骨料-基质界面断裂 $L_{\text{C,GM}}$ 和穿基质断裂 $L_{\text{C,MM}}$)在裂纹扩展路径中所占比例^[6, 23], 见表 6。1 000 °C 时, 镁碳样品的 $L_{\text{C,GM}}$ 较高, $L_{\text{C,GG}}$ 较低; 随温度升高, 样品的 $L_{\text{C,GG}}$ 呈增长趋势, $L_{\text{C,GM}}$ 值降低, 整个过程中 $L_{\text{C,MM}}$ 无明显变化。其中, l_{ch} 值和 R_{st} 值较高的样品 FS 始终具有较高的 $L_{\text{C,GM}}$ 和 $l_{\text{C,GM}}/l_{\text{C,GG}}$ 。此外, 样品 F 在 1 000 °C 和 1 400 °C 的裂纹扩展路径中均有不连续现象; 这是由于样品内的裂

纹是在三维空间连续扩展的, 而所观察到的裂纹扩展路径具有二维表征的局限性, 无法观察该平面外的裂纹扩展情况^[32]; 其次, 材料的不均匀性可能使样品 F 存在局部应力集中, 进而导致局部裂纹的产生^[33]。

2.5 讨论

综上所述, 在 MgO-C 材料中引入普通烧结镁砂可以改善材料的抗热震性, 其原因是普通烧结镁砂晶界处杂质溶出后形成的多孔结构能够吸收和释放热冲击产生的热应力; 其次, 普通烧结镁砂骨料在高温下形成液相(如图 8)并扩散至基质, 与周围电熔镁砂和硅粉发生反应, 再次形成 CaMgSiO_4 、 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 等低熔相, 随温度升高, 液相量增加(如图 9); 这种条件下, 液相加速了样品的烧结致密化, 促进 Mg_2SiO_4 和 SiC 陶瓷相的形成^[20], 多孔结构和液相共同作用, 降低了材料的脆性。

高温下, 液相的存在可以部分抵消由 MgO 产生的膨胀^[34], 因此, 含普通烧结镁砂的样品具有较低的热膨胀率, 如图 10 所示。此外, 图 11 为荷重软化试验结果, 由图可见, 引入普通烧结镁砂不会对样品 FS 的高温稳定性产生不利影响, 这与基质中高熔点相的形成有关(Mg_2SiO_4 、 SiC 等)。



— Cracks propagation along interface between aggregate and matrix; --- Cracks propagation in aggregate; ... Cracks propagation in matrix.

图 7 裂纹扩展路径

Fig. 7 Crack propagation path

表 6 楔形劈裂实验后 MgO—C 耐火材料的显微断口研究
Table 6 Microscopic fractographic investigations for MgO—C refractories after the wedge splitting test

Sample No.	Temperature/°C	Crack			
		$I_{C,GG}/\%$	$I_{C,GM}/\%$	$I_{C,MM}/\%$	$I_{C,GM}/I_{C,GG}$
F	1 000	9.3	51.2	39.5	5.5
FS	1 000	6.9	62.5	30.6	9.1
F	1 400	12.1	46.8	41.1	3.9
FS	1 400	9.8	59.3	30.9	6.1

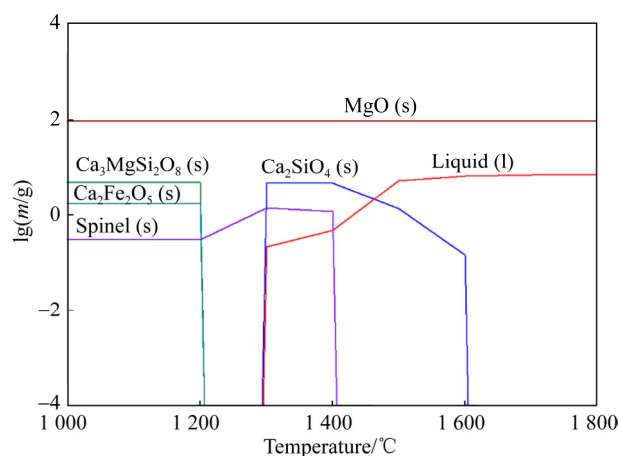


图 8 普通烧结镁砂在 1 000 °C 至 1 800 °C 的相变化

Fig. 8 Phase changes of ordinary sintered magnesium from 1 000 °C to 1 800 °C

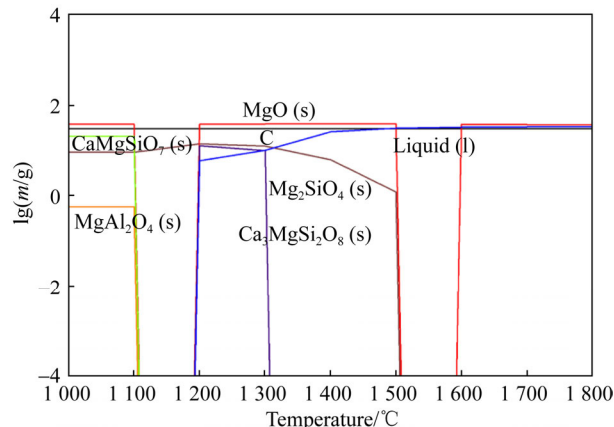


图 9 液相进入基质后的相变化

Fig. 9 Phase change of the liquid phase into the matrix

为了阐明埋碳条件下，镁碳样品在 1 400 °C 和 1 600 °C 时， $Mg_2SiO_4(s)$ 和 $SiC(s)$ 相是否稳定存在，使用 FactSage 6.2 软件 Predom 模块，计算 Mg—Si—C—O—N 体系在 1 400 °C 和 1 600 °C 时的平衡相组成^[35]，如图 12 所示。埋碳气氛下，体系中的理论气氛组成主要为 3.5×10^{-2} MPa $CO(g)$ 和 6.5×10^{-2} MPa $N_2(g)$ ，即图中虚线交点。由图 12a 可知，1 400 °C 时，虚线交点位于 $MgO(s) + Mg_2SiO_4(s)$ 区域，表明在该温度下，平衡相主要由 $MgO(s)$ 和 $Mg_2SiO_4(s)$

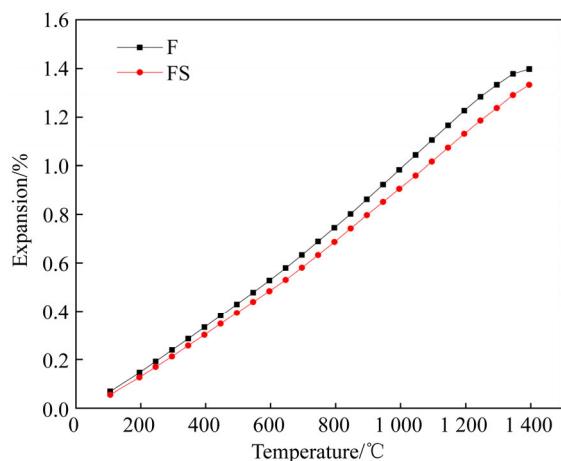


图 10 镁碳样品热膨胀率

Fig. 10 Thermal expansion of MgO–C samples

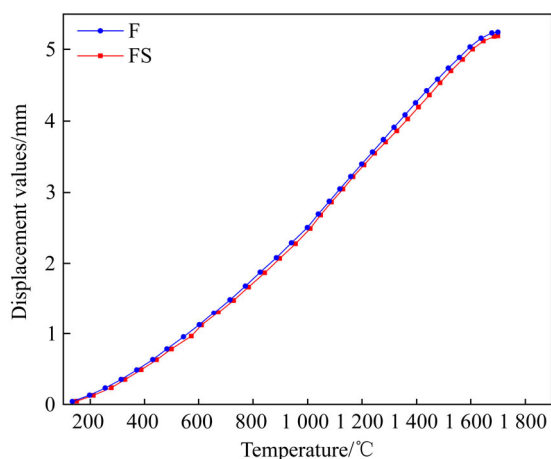


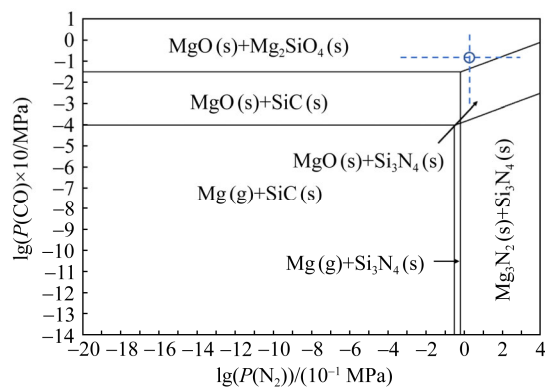
图 11 镁碳样品温度-位移曲线(0.4 MPa)

Fig. 11 Displacement values of MgO–C samples versus temperature (0.4 MPa)

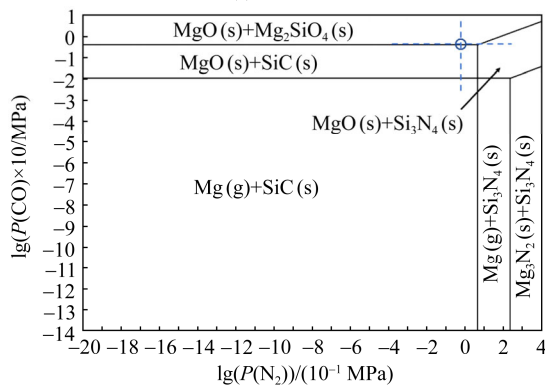
组成, 并保持稳定。随温度升高, 虚线交点接近 $\text{MgO}(\text{s})+\text{SiC}(\text{s})$ 区域, 如图 12b 所示。

为进一步说明气氛对 SiC 和 Mg_2SiO_4 陶瓷相形成的影响, 使用 Equilib 模块对 1 400 °C 和 1 600 °C 埋碳气氛下样品中可能产生的物相进行热力学计算, 所用数据库为 Fact53、FToxid, 气氛组成设定为 3.5×10^{-2} MPa $\text{CO}(\text{g})$ 和 6.5×10^{-2} MPa $\text{N}_2(\text{g})$, 定义 $\text{Alpha} = M_{\text{gas}}/M_{\text{ref}}$, 其中, M_{gas} 为气体的质量, M_{ref} 为耐火材料的质量(当 $\text{Alpha}=1$ 时, $M_{\text{gas}}/M_{\text{ref}}=1$)^[36], 计算结果如图 13 所示。

由图 13a 可知, 1 400 °C 时, 当 Alpha 接近于 0 时, 样品内开始形成 SiC , 其主要通过 $\text{SiO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 进一步反应形成[式(5)~式(10)]^[27-28]。然而, 随着 Alpha 增加, SiC 的含量逐渐减少, Mg_2SiO_4 开始形成且含量逐渐增加。当 Alpha 增加至 0.3 时, SiC 含量突然减少, 但 Mg_2SiO_4 含量仍在增加。此后, 随 Alpha



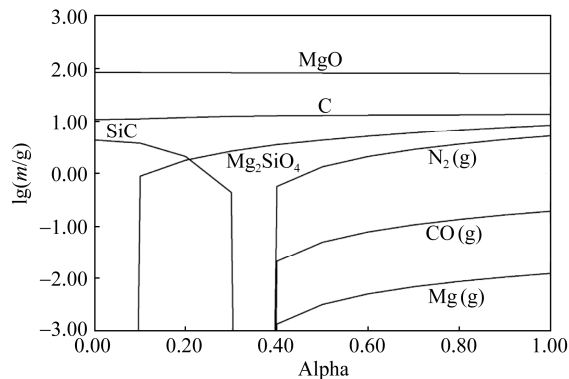
(a) 1 400 °C



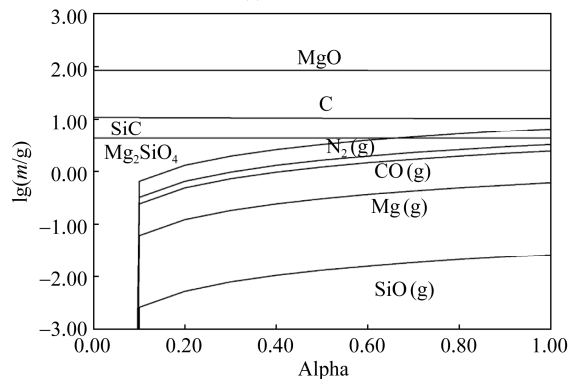
(b) 1 600 °C

图 12 Mg—Si—O—C—N 系统优势区域图

Fig. 12 Predominance area diagrams of the system Mg—Si—O—C—N



(a) 1 400 °C

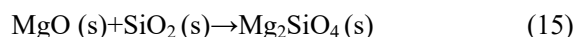
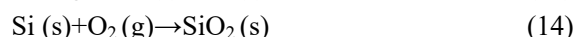
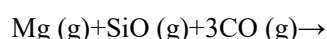
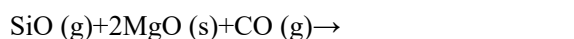
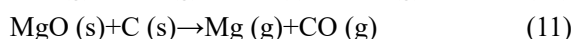
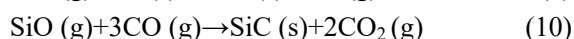
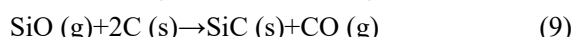
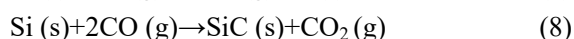
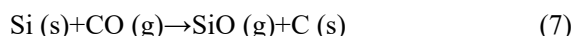
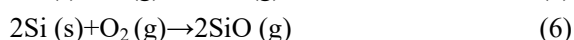
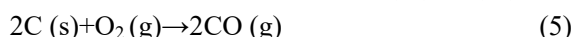


(b) 1 600 °C

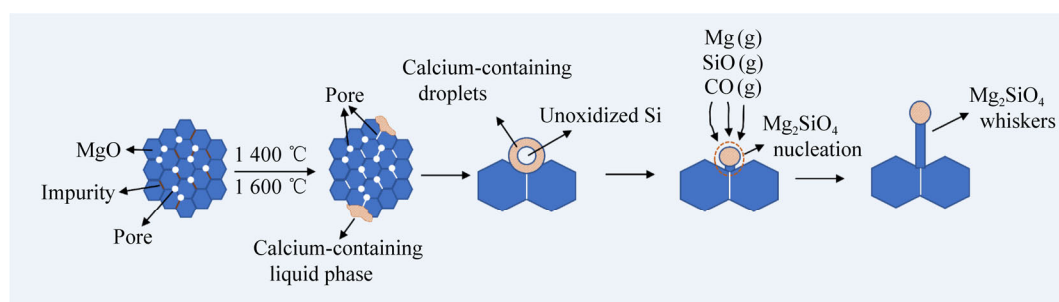
图 13 镁碳样品热力学计算

Fig. 13 Thermodynamic calculations of MgO–C samples

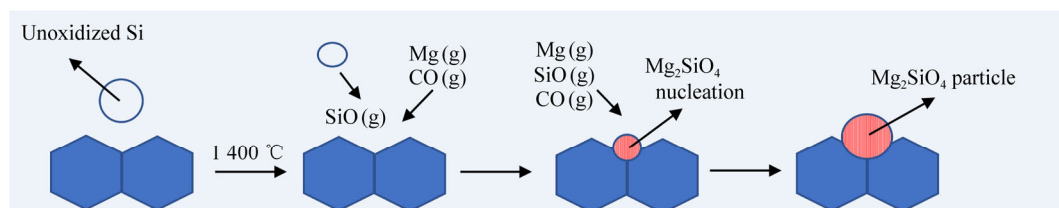
增加, 通过反应式[式(5)~式(11)]形成的 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{Mg}(\text{g})$ 和 $\text{SiO}(\text{g})$ 扩散至试样的孔隙中, 为 Mg_2SiO_4 的生长提供了有利条件[式(12)~式(13)], 导致 Mg_2SiO_4 含量进一步增加^[25-26]。另外, 由图 13b 所示, 当温度升高至 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, α 接近于 0 时, 即有 SiC 形成; 这与高温下反应的剧烈程度有关, 样品内形成更多的 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{SiO}(\text{g})$ 和 $\text{Mg}(\text{g})$, 扩散至孔隙, 形成较高的内压, 提高了 $\text{SiO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 的反应活性, 促进 SiC 的形成^[28], 这是 SiC 能够在 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 稳定存在的主要原因。在 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, $p_{\text{SiO}(\text{g})}$ 、 $p_{\text{Mg}(\text{g})}$ 和 $p_{\text{CO}(\text{g})}$ 显著增加, 促进了 Mg_2SiO_4 的形成。此外, Mg_2SiO_4 还可以通过固固反应形成[式(14)~式(15)]^[37]。



热力学计算结果和显微结构分析表明, 热处理温度和杂质相对含普通烧结镁砂样品中 Mg_2SiO_4 陶瓷相形貌有显著影响。在样品 FS 内存在 2 种形貌 Mg_2SiO_4 陶瓷相, 分别为晶须状和颗粒状, 由此提出 2 种生长机理, 如图 14 所示。图 14a 为 Mg_2SiO_4 晶须的生长机理: 高温下, 普通烧结镁砂晶界处的杂质熔解并扩散至 MgO-C 试样基质中, 部分未氧化的金属 Si 被包裹在含钙液滴中, 为 Mg_2SiO_4 晶须提供形核位点。在一定条件下, $\text{Si}(\text{s})$ 转变为 $\text{SiO}(\text{g})$, 周围环境中的 $\text{Mg}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 通过表面扩散富集在含钙液滴表面并发生反应, 形成 Mg_2SiO_4 核。随着周围气体不断反应并沉积在 Mg_2SiO_4 核上, Mg_2SiO_4 晶须逐渐长大^[25]。图 14b 为 Mg_2SiO_4 颗粒的生长机理: 基质中 $\text{Si}(\text{s})$ 在一定条件下转化为 $\text{SiO}(\text{g})$, 与周围环境中的 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{Mg}(\text{g})$ 发生反应, 形成 Mg_2SiO_4 核, 各晶面方向生长速率均相对较高, 最终导致 Mg_2SiO_4 颗粒的形成。



(a) Schematic illustration for the growth of Mg_2SiO_4 whiskers



(b) Schematic illustration for the growth of Mg_2SiO_4 particles

图 14 Mg_2SiO_4 陶瓷相生长机理

Fig. 14 Schematic illustration of growth mechanism of Mg_2SiO_4

3 结论

1) 含普通烧结镁砂的样品表现出更高的抗热震性, 这归因于普通烧结镁砂骨料的多孔结构以及

高温下生成液相的特性, 降低了样品整体的热膨胀率。对热震后的样品进行 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 埋碳热处理, 因杂质进一步溶出促进了样品的烧结和普通镁砂表面 Mg_2SiO_4 晶须的生成, 使含普通烧结镁砂的样品具

有较高的强度变化指数。

2) 含普通烧结镁砂的样品在 1 000 °C 和 1 400 °C 条件下表现出更高的断裂能、特征长度和抗热震因子。这是由于普通烧结镁砂骨料较高的孔隙率, 有效缓解应力集中, 而 1 400 °C 时, 普通烧结镁砂骨料中杂质溶出, 扩散至基质形成液相网络, 有利于吸收裂纹尖端应力, 且液相的形成有利于促进晶须的形成, 减缓了裂纹的扩展。

参考文献:

- [1] REN X M, MA B Y, LI S M, et al. Comparison study of slag corrosion resistance of MgO–MgAl₂O₄, MgO–CaO and MgO–C refractories under electromagnetic field[J]. J Iron Steel Res Int, 2021, 28(1): 38–45.
- [2] ZHU L, LIU C Y, DU C M, et al. Dissolution behavior of spent MgO–C refractory in the CaO–SiO₂–FeO slag system as a steelmaking flux[J]. Ceram Int, 2023, 49(15): 24931–24940.
- [3] 聂波华. 提高废钢比对转炉炉衬的影响[J]. 耐火与石灰, 2019, 44(3): 4–6.
NIE Bohua. Refract Lime, 2019, 44(3): 4–6.
- [4] LUZ A P, SALOMÃO R, BITENCOURT C S, et al. Thermosetting resins for carbon-containing refractories: Theoretical basis and novel insights[J]. Open Ceram, 2020, 3: 100025.
- [5] CHENG Y, ZHU T B, LI Y W, et al. Microstructure and properties of MgO–C refractory with different carbon contents[J]. Ceram Int, 2021, 47(2): 2538–2546.
- [6] XU X F, LI Y W, DAI Y J, et al. Influence of graphite content on fracture behavior of MgO–C refractories based on wedge splitting test with digital image correlation method and acoustic emission[J]. Ceram Int, 2021, 47(9): 12742–12752.
- [7] YANG P, XIAO G Q, DING D H, et al. Antioxidant properties of low-carbon magnesia–carbon refractories containing AlB₂–Al–Al₂O₃ composites[J]. Ceram Int, 2022, 48(1): 1375–1381.
- [8] LI Y G, WANG J K, DUAN H J, et al. Catalytic preparation of carbon nanotube/SiC whisker bonded low carbon MgO–C refractories and their high-temperature mechanical properties[J]. Ceram Int, 2022, 48(4): 5546–5556.
- [9] KIM J, JEONG S, LEE M, et al. Effects of expanded graphite content on the performance of MgO–C refractories[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2023, 20(6): 3803–3813.
- [10] 高陟, 马北越. 低碳 MgO–C 耐火材料性能优化研究进展[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(5): 353–362.
GAO Zhi, MA Beiyue. J Iron Steel Res, 2021, 33(5): 353–362.
- [11] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, et al. Effect of nanocarbon sources on microstructure and mechanical properties of MgO–C refractories[J]. Ceram Int, 2014, 40(3): 4333–4340.
- [12] YANG M Y, XIAO G Q, DING D H, et al. Enhanced performance of ultra-low carbon MgO–C bricks by the addition of special C/MgAl₂O₄ composite powders[J]. Ceram Int, 2022, 48(17): 24411–24420.
- [13] REN X M, MA B Y, LIU H, et al. Designing low-carbon MgO–Al₂O₃–La₂O₃–C refractories with balanced performance for ladle furnaces[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(9): 3986–3995.
- [14] SU K, ZHANG Q, TIAN X K, et al. Role of nano-Al₂O₃ particles in improving the properties of MgO–C slide plate materials[J]. Ceram Int, 2023, 49(14): 23696–23703.
- [15] GU Q, LIU G Q, LI H X, et al. Synthesis of MgO–MgAl₂O₄ refractory aggregates for application in MgO–C slide plate[J]. Ceram Int, 2019, 45(18): 24768–24776.
- [16] WÖHRMEYER C, GAO S, PING Z F, et al. Corrosion mechanism of MgO–CMA–C ladle brick with high service life[J]. Steel Res Int, 2020, 91(2): 1900436.
- [17] 赵瑞. CMA 添加剂在 MgO–C 钢包砖中的保护机理[J]. 耐火与石灰, 2019, 44(5): 43–48.
ZHAO Rui. Refract Lime, 2019, 44(5): 43–48.
- [18] 邵剑英. 改善含碳耐火材料高温抗氧化性能的新途径[C]//第十七届全国耐火材料青年学术报告会, 洛阳, 2020.
GAO Jianying. New ways to improve the high-temperature oxidation resistance of carbon-containing refractories[C]//The 17th National Youth Conference of Refractory, Luoyang, 2020
- [19] GUO W J, ZHU T B, ZHAO X, et al. Improved slag corrosion resistance of MgO–C refractories with calcium magnesium aluminate aggregate and silicon carbide: Corrosion behavior and thermodynamic simulation[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 44(1): 496–509.
- [20] CHEN Q L, LI Y W, ZHU T B, et al. Improved thermal shock resistance of MgO–C refractories with addition of calcium magnesium aluminate (CMA) aggregates[J]. Ceram Int, 2022, 48(2): 2500–2509.
- [21] XU X F, ZHU T B, LI Y W, et al. Effect of particle grading on fracture behavior and thermal shock resistance of MgO–C refractories[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(2): 672–681.
- [22] STÜCKELSCHWEIGER, GRUBER, JIN, et al. Wedge-splitting test on carbon-containing refractories at high temperatures[J]. Appl Sci, 2019, 9(16): 3249.
- [23] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, et al. Fracture behavior of low carbon MgO–C refractories using the wedge splitting test[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(4): 1789–1797.
- [24] 孙训方, 方孝淑, 陆耀洪. 材料力学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2012: 19–20.
- [25] ZHANG Y, CHEN J F, LI N, et al. The microstructure evolution and mechanical properties of MgO–C refractories with recycling Si/SiC solid waste from photovoltaic industry[J]. Ceram Int, 2018, 44(14): 16435–16442.
- [26] GOKCE A S, GURCAN C, OZGEN S, et al. The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia–carbon refractory bricks[J]. Ceram Int, 2008, 34(2): 323–330.
- [27] LIU H T, MENG F R, LI Q, et al. Phase behavior analysis of MgO–C refractory at high temperature: Influence of Si powder additives[J]. Ceram Int, 2015, 41(3): 5186–5190.
- [28] ZHONG H T, HAN B Q, WEI J W, et al. The microstructure evolution and performance enhancement of MgO–C refractories by the addition of MA90 spinel micro-powder[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(1): 532–543.
- [29] ZHU T B, LI Y W, SANG S B, et al. Formation of hollow MgO-rich spinel whiskers in low carbon MgO–C refractories with Al additives[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(16): 4425–4432.
- [30] YU C, DING J, DENG C J, et al. The effects of sintering temperature on the morphology and physical properties of *in situ* Si₃N₄ bonded MgO–C refractory[J]. Ceram Int, 2018, 44(1): 1104–1109.
- [31] CHEN Y, WANG X, DENG C J, et al. Growth mechanism of *in situ* MgSiN₂ and its synergistic effect on the properties of MgO–C refractories[J]. Constr Build Mater, 2021, 289: 123032.
- [32] DAI Y J, LI Y W, JIN S L, et al. Mechanical and fracture investigation

- of magnesia refractories with acoustic emission-based method[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(1): 181–191.
- [33] DAI Y J, YIN Y C, XU X F, et al. Effect of the phase transformation on fracture behaviour of fused silica refractories[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(16): 5601–5609.
- [34] CHEN A B, FU Y H, MU Y D, et al. Oxidation resistance of andalusite-bearing Al_2O_3 -SiC-C castables containing reduced anti-oxidant[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(10): 14579–14586.
- [35] ATZENHOFER C, HARMUTH H. Phase formation in MgO-C refractories with different antioxidants[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(14): 7330–7338.
- [36] ZHANG S, MARRIOTT N J, LEE W E. Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21(8): 1037–1047.
- [37] 汪贤, 朱伯铨, 李享成, 等. Fe 粉对 MgO-C 材料显微结构和性能的影响[J]. *耐火材料*, 2015, 49(6): 412–415.
- WANG Xian, ZHU Boquan, LI Xiangcheng, et al. Refractories, 2015, 49(6): 412–415.

Influence of Impurities in Ordinary Sintered Magnesia Aggregates on Thermal Shock Resistance and High Temperature Fracture Behavior of MgO-C Refractory

WANG Chao, LI Yawei, XU Xiaofeng, CHEN Qilong, WANG Guanzheng

(Wuhan University of Science and Technology, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, National-provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan 430081, China)

Extended Abstract

Introduction MgO-C refractories are extensively utilized as lining materials for smelting equipment (*i.e.*, converters, ladles, and electric arc furnaces) due to their excellent resistance to slag erosion and thermal shock. Nevertheless, under high scrap ratio smelting conditions, MgO-C refractories are subjected to mechanical stress due to the introduction of scrap steel and thermal stress caused by frequent fluctuations in service temperatures, resulting in a substantial reduction in their operational lifespan. It is thus crucial to further enhance the mechanical properties and thermal shock resistance of MgO-C refractories. In recent years, effective approaches on the composition and structural design of materials are explored, which include the construction of nanostructure matrices, light-weighting and strengthening of magnesia-based aggregates, the introduction of novel additives, and the optimization of secondary carbon in binders. Among them, calcium magnesium aluminate (CMA) aggregates as a novel porous aggregate have attracted much attention. At elevated temperatures, it induces a partial liquid phase within the material matrix, effectively mitigating internal thermal stresses, repairing micro-cracks resulting from thermal shock, and facilitating the formation and growth of spinel whiskers. Consequently, a substantial enhancement in both toughness and thermal shock resistance of the material is achieved. In fact, ordinary sintered magnesia aggregates contain certain impurity phases, such as merwinite (with a melting point of 1 550 °C) and andradite (with a melting point of 1 170 °C). When conventional fused magnesia aggregates partially are substituted with ordinary sintered magnesia aggregates in the preparation of MgO-C refractories, localized liquid phases can be generated within the matrix at high temperatures, which may serve a similar function to CMA aggregates. Compared to CMA aggregates, ordinary sintered magnesia aggregates are more affordable, resulting in a substantial reduction in production expenses and facilitating the efficient utilization of low-grade magnesia. In this paper, ordinary sintered magnesia aggregates were selected to partially substitute conventional fused magnesia aggregates in the preparation of MgO-C materials. The microstructure evolution, mechanical properties, thermal shock resistance, and high-temperature fracture behavior of MgO-C refractories containing ordinary sintered magnesia aggregates were investigated.

Methods MgO-C refractories were prepared via substituting 10% of ordinary sintered magnesia aggregates ($w(\text{MgO})=93.33\%$, $w(\text{SiO}_2)=1.72\%$, $w(\text{CaO})=3.12\%$, and $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)=1.81$, w is mass fraction) for conventional fused magnesia aggregates ($w(\text{MgO})=97.35\%$, $w(\text{SiO}_2)=0.5\%$, $w(\text{CaO})=1.12\%$, and $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)=2.24$) with a flake graphite as carbon source, metallic silicon powder and boron carbide as antioxidants, and thermosetting phenolic resin as a binder. After thoroughly blending the aforementioned materials, bar-shaped specimens with the sizes of 140 mm×25 mm×25 mm and standard brick specimens with the sizes of 230 mm×110 mm×70 mm were shaped at 150 MPa and then cured at 200 °C for 24 h. The cold modulus of rupture (CMOR) of the bar-shaped specimens, treated at different temperatures (*i.e.*, 200, 1 000, 1 400 °C and 1 600 °C) in a coke bed was measured by a model XD-117A three-point bending test machine. The microstructure and elemental composition of the specimens were determined by a model Nova Nano 400 field emission scanning electron microscope, combined with a model IE 350 PentaFET X-3 energy dispersive spectrometer. The bar-shaped specimens (140 mm×25 mm×25 mm) coked at 1 400 °C were selected for thermal shock test by an oil quenching method. Namely, these specimens were initially heated in a coke bed at 900 °C for 30 min, followed by quenching in an oil bath. After undergoing three thermal shock cycles, the residual strength index (CMOR after thermal shocks/CMOR before thermal shocks) of specimens was calculated. Subsequently, the bar-shaped specimens after thermal shock test were further heated in the coke bed at 1 600 °C for 3 h, and then the recovery strength index (the change of CMOR after reheating to 1 600 °C/CMOR after

thermal shocks) of MgO–C specimens was calculated. In addition, the standard brick specimens were processed into the wedge splitting specimens (100 mm×100 mm×70 mm), and heated in the coke bed at 1 000 °C. Subsequently, high-temperature wedge splitting tests were conducted at 1 000 °C and 1 400 °C for 30 min, respectively. The specimens were surrounded in alumina crucibles filled with coke in a high-temperature furnace to establish a reducing atmosphere. Fracture parameters such as the nominal notch tensile strength (σ_{NT}), specific fracture energy (G_f), characteristic length (l_{ch}) and thermal shock resistance (R_{st}), were calculated to further quantitatively characterize the thermal shock resistance of specimens.

Results and discussion Ordinary sintered magnesia aggregates remain intact in MgO–C refractories coked at 1 000 °C. However, the impurities within some ordinary sintered magnesia aggregates dissolve and diffuse into the surrounding matrix as the temperature increases to 1 400 °C, disintegrating the aggregates into a porous structure. In addition, Mg_2SiO_4 particles and whiskers, as well as SiC whiskers also appear in the matrix due to the introduction of silica powder. The dissolution and diffusion of impurities increase as the temperature further increases to 1 600 °C, generating Mg_2SiO_4 particles and SiC whiskers in the matrix. These structural changes in MgO–C refractories at high temperatures enhance the strength, even the high-temperature flexural strength, and improve the thermal shock resistance of MgO–C refractories.

The results of high-temperature wedge splitting test show that MgO–C specimens containing ordinary sintered magnesia aggregates exhibit an equivalent peak load to those of the control specimens, while their fracture displacements significantly enlarge. As evident from various fracture parameters, MgO–C specimens containing ordinary sintered magnesia aggregates exhibit higher G_f , l_{ch} , and R_{st} at 1 000 °C and 1 400 °C, indicating that the introduction of ordinary sintered magnesia aggregates effectively reduces the material brittleness due to improving the thermal shock resistance of specimen. Also, the specimens containing ordinary sintered magnesia aggregates exhibit a higher proportion of cracks along the aggregate-matrix interface in the crack propagation path. The enhancement of fracture toughness and thermal shock resistance of MgO–C refractories with ordinary sintered magnesia aggregates addition can be attributed to the stress relief provided by the porous structure of ordinary sintered magnesia, the promotion of sintering at 1 400 °C by the formation of liquid phases, and the formation of whiskers in the matrix.

Conclusions The addition of ordinary sintered magnesia effectively enhanced the thermal shock resistance of MgO–C refractories due to the porous structure of ordinary sintered magnesia aggregate and its ability to form a liquid phase at high temperatures, thereby reducing the overall thermal expansion rate of the specimens. MgO–C specimens containing ordinary sintered magnesia aggregates exhibited higher G_f , l_{ch} , and R_{st} at 1 000 °C and 1 400 °C due to the higher porosity of the ordinary sintered magnesia aggregates, effectively mitigating the stress concentration. At 1 400 °C, the impurities in the ordinary sintered magnesia aggregates dissolved and diffused into the matrix to form a liquid phase network that was conducive to absorbing stress at crack tips. The formation of this liquid phase promoted the whiskers formation and slowed down the crack propagation.

Keywords magnesia–carbon refractories; ordinary sintered magnesia aggregates; microstructure; thermal shock resistance; fracture behavior