

含碳耐火材料抗热震性研究进展——理论、表征及性能提升

骆吉源¹, 丁冬海¹, 肖国庆^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学, 西部绿色建筑全国重点实验室, 西安 710055)

摘要: 洁净钢的冶炼及绿色冶金均要求减少含碳耐火材料中的石墨使用量, 对其抗热震性能提出了更高的要求。含碳耐火材料抗热震性能研究需协同耐火材料抗热震理论的拓展与优化、表征方法的改良与完善以及抗热震性能提升方法的发掘与创新。本文首先综述了耐火材料抗热震理论的发展, 对比了目前常用的抗热震性能表征方法的优缺点, 在此基础上从基质强韧化、骨料复合化以及骨料/基质界面设计 3 个方面论述了近年来含碳耐火材料抗热震性能的研究进展, 以期对含碳耐火材料抗热震性能研究提供参考, 并对未来的研究方向进行了展望。

关键词: 含碳耐火材料; 抗热震性; 理论拓展; 表征方法; 性能提升

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2597-16

网络出版时间: 2025-08-12



石墨的引入赋予了耐火材料更为优异的抗热震性和抗熔渣侵蚀性能, 含碳耐火材料目前已成为钢铁冶金行业不可或缺的支撑材料。定型耐火制品中, 目前广泛应用的含碳耐火制品主要成分包含镁碳质(MgO-C)、铝碳质($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$)以及铝镁碳质($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$)、铝锆碳质($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$)等, 其中, 镁碳耐火材料主要用于转炉、电弧炉以及钢包等渣线部位; 铝碳耐火材料大多用于制备连铸系统的功能耐火元件, 如中间包内的长水口、浸入式水口、塞棒等; 铝镁碳质耐火材料主要用于钢包包壁和包底等部位; 铝锆碳质耐火材料主要用于制备滑板等功能元件。相比于定型含碳耐火制品, 含碳耐火浇注料的发展相对较晚, 但近年来也受到越来越多的关注。

含碳耐火材料的优异性能主要得益于石墨的低热膨胀系数、高热导率以及对钢水、钢渣的低浸润性。然而, 传统含碳耐火材料中的碳含量普遍较高(10%~30%, 质量分数), 容易造成钢水增碳, 不利于洁净钢/低碳钢的冶炼。另外, 碳在高温下被氧化后在耐火材料中生成大量气孔等加速钢水、钢渣对耐火材料的侵蚀, 同时释放大量的 CO_x

气体, 加剧温室效应。在目前大力发展洁净钢、超低碳钢以及冶金工业低碳化、绿色化的发展趋势下, 同时基于节约石墨等战略资源的考量, 发展低碳(低于8%)乃至超低碳(低于3%)耐火材料具有重要的社会、经济与环境意义。然而, 直接降低耐火材料中的碳含量往往导致其抗热震性能的衰退。

针对含碳耐火材料抗热震性能的研究受到越来越多的重视。耐火材料热震理论的拓展与优化、抗热震性表征技术的改良与完善以及抗热震性能提升方法的发掘与创新是目前含碳耐火材料抗热震性研究不可忽视的方向。

1 耐火材料抗热震理论发展

1.1 基于强度-应力判据的抗热震断裂评价因子

耐火材料断裂力学以及抗热震理论的研究是支撑含碳耐火材料抗热震性能研究的基础。对于致密均质陶瓷材料, 热震损毁形式以热震断裂为主, Kingery 等^[1-2]基于热弹性力学, 以强度-应力为判据, 认为当材料内部应力集中超过其强度时, 裂纹迅速萌生且发生失稳扩展, 材料表现为瞬态断裂,

收稿日期: 2024-12-10。 修订日期: 2024-01-03。

基金项目: 国家自然科学基金(52272027, 52372034); 陕西省重点研发计划(2022GY-421)。

第一作者: 骆吉源(1995—), 男, 博士。

通信作者: 丁冬海(1983—), 男, 教授。

Received date: 2024-12-10. Revised date: 2024-01-03.

First author: LUO Jiyuan (1995—), male, PhD.

E-mail: luojiyuan@xauat.edu.cn

Correspondent author: DING Donghai (1983—), male, Professor.

E-mail: dingdongxauat@163.com

强度急速下降, 提出了抗热震性评价的第一、第二和第三断裂因子, 分别如式(1)~式(3)所示^[1, 3]:

$$R = \frac{\sigma_f(1-\nu)}{E \cdot \alpha} = \Delta T \quad (1)$$

$$R' = \frac{\lambda \sigma_f(1-\nu)}{E \cdot \alpha} = \lambda R \quad (2)$$

$$R'' = \frac{\lambda}{\rho C_p} \times \frac{\sigma_f(1-\nu)}{E \cdot \alpha} = aR \quad (3)$$

式中: ΔT 为材料可以承受的最大临界温差; σ_f 为材料的强度; ν 为 Poisson's 比; E 为弹性模量; α 为热膨胀系数; λ 为热导率; ρ 为密度; C_p 为恒压比热容; a 为热扩散率。

上述 3 个抗热震性评价因子分别适用于材料在急冷急热、缓慢受热或冷却以及恒定速度温度变化的情况。数值越大, 代表材料所能承受的临界温差就越大, 对热应力的抵抗能力也就越强, 要求材料具有较高的强度、热导率以及较低的弹性模量和热膨胀系数, 然而该理论多适用于脆性致密均质材料及一些致密度较高的耐火制品, 含碳耐火材料内部含有较多的裂纹和气孔, 结构较为复杂, 该理论适用性有限。

1.2 基于应变能-断裂表面能判据的抗热震损伤评价因子

对于非均质特性明显的耐火材料来说, 其热震损毁以热震损伤为主^[4-5], 即应力作用下材料内部已有裂纹并不一定发生失稳扩展导致材料出现瞬态的完全破坏, 而是裂纹的逐步扩展使材料的强度逐步下降以至于完全失效。基于 Griffith 断裂力学理论^[6-7], 热冲击下材料内部储存的弹性应变能是裂纹扩展的动力, 裂纹萌生、扩展生成新表面过程中的断裂表面能则为裂纹扩展的阻力, 以应变能-断裂能表面能为判据评价材料的抗热震性相比于强度-应力判据更符合耐火材料实际。Hasselman^[8-10]结合了 Kingery 的工作, 把强度的因素改由断裂能来考虑, 提出了抗热震因子 R''' 和 R'''' , 如式(4)和式(5)所示:

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2(1-\nu)} \quad (4)$$

$$R'''' = \frac{GE}{\sigma_f^2(1-\nu)} \quad (5)$$

式中: G 为材料的断裂表面能。通过 R''' 和 R'''' 各参数之间的关系, 发现提高抗热震性能要求材料具有较低的强度以及较高的弹性模量和断裂比表面能, 这与 Kingery 的结论似乎相悖, 但其实二者并不矛盾。Kingery 的理论主要考虑无缺陷材料对裂纹萌生

的抵抗能力, 其提出的第一、第二和第三抗热震断裂因子中的强度 σ_f 衡量的材料是对裂纹萌生的抵抗能力, 而 Hasselman 提出的抗热震因子主要代表材料对裂纹扩展的抵抗能力。

上述 2 种理论分别只考虑了材料对裂纹萌生和裂纹扩展的抵抗能力, 但在耐火材料中, 热应力作用下裂纹的萌生与扩展同时发生, 其热震损伤机制十分复杂, 在此基础上, Hasselman 综合考虑上述 2 种理论, 提出了裂纹安定性因子 R_{st} , 如式(6)所示。 R_{st} 的值越大, 即提高材料的断裂表面能并降低其弹性模量, 材料则表现出更为优异的抗热震性能。

$$R_{st} = \sqrt{\frac{G}{\alpha^2 E}} \quad (6)$$

上述理论均是基于弹性断裂力学所得出的结论, 对于大多数耐火材料, 其具有一定的非线性弹塑性行为。因此, 上述理论的应用具有一定的局限性。Salvini 等^[11]基于耐火材料显微结构特点与应力作用下裂纹萌生和扩展的能量关系, 提出用裂纹萌生需要的能量 γ_{NBT} 和裂纹扩展需要的能量 γ_{WOF} 的比值 $\gamma_{NBT}/\gamma_{WOF}$ 作为耐火材料抗热震性能的衡量指标。该比值越低, 表明材料的抗热震性能越好, 即增加断裂表面能有助于提高耐火材料的抗热震性能。然而, 如何准确获取这 2 个能量值是该方法的关键。

1.3 基于楔形劈裂测试的耐火材料脆性评价理论

Harmuth 等和 Rieder 等^[12-15]同样基于 Hasselmann 的抗热震理论, 结合试验研究与数值模拟开发了适用于耐火材料断裂能测试的楔形劈裂试验, 并基于此提出了耐火材料的脆性评价参数。Harmuth 等^[12]认为, 对于大多数耐火材料, 在服役过程中同时受到机械应力和热应力冲击, 复杂应力作用下耐火材料内部裂纹大量萌生, 但其完全扩展却相对较少。因此, 材料仍表现出可观的力学强度, 即表现为逐渐降低的脆性, 如何降低耐火材料的脆性是耐火材料研究的主要目标, 而通过弹性应变能和断裂表面能之间的关系可以较好地评价材料的脆性。基于此, 提出了特征裂纹长度 l_{ch} 的概念, 在此基础上进一步考虑材料的尺寸推导出了用于表征材料脆性的无量纲参数 B , 称为脆性参数。通过楔形劈裂测试获取相应的参数进而计算特征裂纹长度以及脆性参数, 可以量化评价耐火材料的脆性, 即对裂纹扩展的抵抗能力。特征裂纹长度和脆性参数的计算过程如公式(7)和(8)所示。

$$l_{ch} = \frac{G_f \cdot E}{f_t^2} \quad (7)$$

$$B = \frac{f_t^2 \cdot L}{G_f \cdot E} = \frac{L}{l_{ch}} \quad (8)$$

式中: G_f 为试样的比断裂能, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$; f_t 为试样的抗拉强度, MPa ; L 为试样沿裂纹扩展方向的长度, mm , (此处为劈裂试验后试样断裂面的高度)。

由于无法直接对耐火材料进行抗拉强度测试, 很难直接获得其抗拉强度, 通常用劈裂测试计算得到的表观拉伸强度 σ_{NT} 表示代替上式中的 f_t , 表观拉伸强度的计算方法如式(9)所示:

$$\sigma_{NT} = \frac{F_{H,max}}{b \cdot h} \left(1 + \frac{6y}{h} \right) \quad (9)$$

式中: b 、 h 分别为劈裂试样断裂区域的宽度和高度, mm ; y 为水平载荷到试样断裂面的几何重心的距离, mm ; $F_{H,max}$ 为测试过程中的峰值水平载荷, N 。

由于劈裂测试使材料内部储存的弹性应变能全部转化为断裂表面能, 实现了应力作用下裂纹的稳态扩展, 这与耐火材料实际应用过程中的裂纹扩展行为相似, 对劈裂测试后试样内裂纹扩展行为进行研究, 可进一步联系耐火材料显微结构特性与宏观抗热震性能^[16]。楔形劈裂测试后的试样往往还保持较好的连接性, 这是劈裂法的不足之一, 但同时也方便了对测试后裂纹扩展路径的观察, 以方便将耐火材料内部裂纹的扩展行为与其显微结构优化联系起来, 进一步深化对耐火材料热震行为的理解。Harmuth 等^[17]通过对比不同的商用镁质耐火材料热震后裂纹的扩展路径, 并量化裂纹在基质内扩展、贯穿骨料扩展以及沿骨料/基质界面扩展的比例, 发现裂纹沿骨料/基质界面扩展而不是贯穿骨料扩展有利于降低耐火材料的脆性, 提高其抗热震性能, Dai 等^[18]基于劈裂测试结合声发射法对镁质耐火材料的测试以及 Chen 等^[19]基于三点弯曲法对轻质铝碳耐火材料的测试都得出了一致的结论。这些结果一方面进一步证实了耐火材料骨料/基质界面对耐火材料抗热震性能的重要影响, 也为耐火材料的显微结构设计提供了指导。

1.4 耐火材料在循环应力作用下的疲劳失效

耐火材料组成复杂、非均质性明显, 导致其热震损毁行为更加复杂。在本质上, 耐火材料在热震作用下的损毁表现为应力作用下的疲劳行为。研究者认识到通过循环疲劳试验可以更好地对耐火材料在循环应力作用下的失效行为进行研究, 进一步深化对耐火材料的抗热震性能的理解。Andreev 等^[20]

以硅质耐火材料为例, 通过循环疲劳加载方法研究了其热震过程中裂纹的形成和扩展情况, 通过结合有限元模拟表征周期性加载过程中试样内部的应力应变分布及超声波速法对耐火材料的损伤进行判定, 可以更加准确地判断耐火材料在循环应力作用下的失效行为, 耐火材料的过载失效和疲劳之间的相互作用比较复杂, 而材料在应力作用下损伤的累积受到施加载荷的影响表现为不同的模式, 高载荷下表现为渐进式损伤; 中间载荷则导致损伤呈正弦曲线发展, 低载荷则会产生较为稳定的初始损伤。相比于低载荷, 前 2 种情况下材料内部更倾向于生成较大的贯穿裂纹, 而基于应变可以预测宏观裂纹的出现, 而弹性能标准比应变标准更能解释耐火材料内部贯穿裂纹的形成。Dai 等^[21]通过循环劈裂实验方法对经受循环热震后的镁质耐火材料的断裂行为进行了研究, 通过数字图像和声发射技术对试样断裂的全过程进行实时检测, 发现耐火材料在热应力和机械应力作用下的疲劳抗性随着材料脆性的降低而升高, 循环热应力更多地导致了材料强度的明显下降, 而热震作用下微裂纹的扩展诱发了断裂过程区, 使材料的比断裂能升高, 耐火材料在循环应力作用下的疲劳行为更有利于裂纹尖端的扩展而不是断裂过程区的发展, 导致材料对应变的承载能力下降, 这与 Andreev 等^[20]的研究结论一致。

2 耐火材料抗热震性表征方法研究进展

2.1 淬冷法

淬冷法是较为简单、直接的定性评价耐火材料抗热震性能的办法, 目前在工业生产和实验研究中仍被广泛使用。关于该方法的测试标准, 不同国家和地区存在一定的差异, 但测试流程和评判标准基本类似。通过预先将试验炉加热到一定的温度(通常为 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), 然后将试样直接置于试验炉中并保温一段时间, 待试样内部的温度分布达到均匀后, 再将其迅速转移到淬冷介质中, 通常需要重复进行该过程达到循环热震的效果, 根据试样性质以及服役环境的特点, 所用的淬冷介质也不同, 对于大多数高铝质、尖晶石质耐火浇注料, 常采用压缩冷空气或流动水作为淬冷介质^[22-23]; 而对于易水化的耐火制品如镁质耐火材料、镁碳耐火材料, 更适合使用油或压缩冷空气作为冷却介质^[24-26]; 对于铝碳质、铝锆碳耐火材料, 常用流动水作为淬冷法的冷却介质^[27]。淬冷法中耐火材料抗热震性能的评价标准主要有以下几种: 一是固定热震循环次数, 通过对比

热震测试前后试样的物理性能、力学性能如弹性模量、常温抗折强度以及抗压强度等的保持率来评价材料的抗热震性能^[28–29]；另外，也可以热震后试样能够承受的热震循环次数或相同热震循环次数后试样表面的损毁程度作为标准^[30]。然而，该方法也存在一定的不足。一方面，试验测试环境和耐火材料的实际服役条件存在较大的差别，导致测试误差较大，且测试结果虽直观反映耐火材料在循环热震作用下服役失效行为，但无法进一步将抗热震性能与其显微结构特性以及裂纹扩展行为相联系^[31]；另一方面，该方法仅能测试耐火材料在热应力作用下的性能变化，而耐火材料在服役过程中往往同时经受热应力和机械应力的冲击，仅仅通过淬冷法无法准确评价耐火材料的脆性。

2.2 劈裂测试

相比于淬冷法采用的评价标准，通过计算抗热震因子或脆性参数来衡量耐火材料的抗热震性能更为准确，基于上述抗热震理论，在诸多抗热震性能评价参数中，断裂表面能均是一个关键的参数，也是耐火材料关键的物理性能之一，其物理含义是微裂纹形成或扩展时生成单位新表面所需的能量，在一定程度上代表了材料抵抗裂纹扩展的能力。断裂能的测试方式通常是对试样加压使样品发生断裂，然后对加载装置记录的载荷–位移曲线进行积分计算获得材料的断裂能，该过程的关键为保证通过加载装置传递给试样的能量全部转化为断裂表面能，即实现裂纹的稳态扩展，同时要保证裂纹尽量在同一平面内扩展以方便对断裂面积的准确计算，对于非均质性突出的耐火材料，实现这一过程难度较大。因此，耐火材料的断裂表面能测试曾一度困扰耐火材料工作者。楔形劈裂测试的开拓与改良有效解决了这一问题，目前，通过楔形劈裂测试获取耐火材料断裂能已被广泛认可^[32–35]。通过断裂表面能结合其他性能参数便可计算抗热震评价因子或脆性参数，实现对抗热震性能的量化评价。

在测试过程中，结合数字相机原位观察裂纹扩展行为或观察测试后试样的扩展，可进一步联系耐火材料的显微结构设计优化对裂纹扩展行为的影响，深化理解抗热震强化机理。由于耐火材料的微观结构复杂，其断裂过程相当复杂。在断裂过程中，无牵引宏观裂纹尖端前方可能会形成断裂过程区。断裂过程区内发生的行为比较复杂，包括裂纹面之间的摩擦、微裂纹生成、骨料的桥连和表面的脱粘等，这些都会消耗材料内部储存的弹性应变能，因

此，耐火材料表现为逐渐降低的脆性，且其断裂行为明显不同于线弹性断裂。Dai 等^[36]在氧化镁尖晶石质耐火材料内观察到了较为明显的断裂过程区，断裂过程区的形成和扩展均有利增加材料内部储存的弹性应变能消耗，有利于降低耐火材料的脆性，提升其抗热震性能。

除了楔形劈裂测试，近年来巴西劈裂测试也被研究应用于耐火材料抗断裂力学性能参数的测试。巴西劈裂测试被广泛应用于岩石、混凝土等领域，其试样制备简单且能够测试具有取向差异的非均质材料在不同方向上的断裂力学性能^[37–38]。巴西劈裂测试目前被较多地应用于研究耐火材料的拉伸断裂行为^[39–41]。Dai 等^[42]利用巴西测试研究了镁质、镁铬质和含铬镁尖晶石耐火材料的拉伸破坏。为确保巴西试验的有效性和研究断裂过程，同时应用了数字图像相关技术和声发射技术。由于试验中裂纹扩展不稳定，脆性较大的耐火材料在达峰值载荷时会突然断裂。准静态的裂纹扩展有利于中心裂纹的形成，并确保试样发生较为稳定的拉伸破坏。

巴西劈裂测试由于测试过程中受到耐火材料各向异性的影响以及断裂过程的不确定性，所计算得到的断裂力学性能参数往往波动较大，在大多数情况下不适用于直接测试获得耐火材料的断裂能等参数，但是这并不代表该测试无法贡献于耐火材料的抗热震性能研究，由于该测试可以反映耐火材料的性能取向特性，在很多情况下是研究耐火材料抗热震性能改善的有利工具。Xu 等^[43]同样通过结合巴西劈裂测试、数字图像相关法和声发射技术，研究了造粒后的石墨对镁碳耐火材料断裂行为的影响，通过设定试样加载方向与成型方向的夹角，研究了镁碳耐火材料试样的断裂力学性能参数与该角度之间的关系，并进一步得出了造粒后的石墨可以有效减弱石墨本身的层状结构给耐火材料带来的力学性能的取向差异，即其力学性能的各相异性，有利于更多的剪切断裂或混合断裂发生，有利于提高镁碳耐火材料的抗热震性能。Dai 等^[44]基于单轴耐压试验和巴西劈裂测试对铝镁质浇注料不同温度冲击下的性能衰减行为进行了研究，发现快速加热条件下，浇注料内部的残余应力无法完全释放，其脆性升高、强度降低，但残余应力过高会导致材料的直接损毁。此外，研究结果也表明浇注料在经过不同的热处理后，对冷却速率的力学性能衰减响应也不同，低冷却速率下材料内部生成大量的微裂纹，有利于通过形成断裂过程区缓解应力集中，而急速冷却条件下

主要生成大裂纹, 尽管也有利于降低材料的脆性, 但受到主裂纹走向和试样承受载荷方向之间的关系

影响。图 1 为测试装置示意图及浇注料在不同热处理条件下内部的应变变化情况。

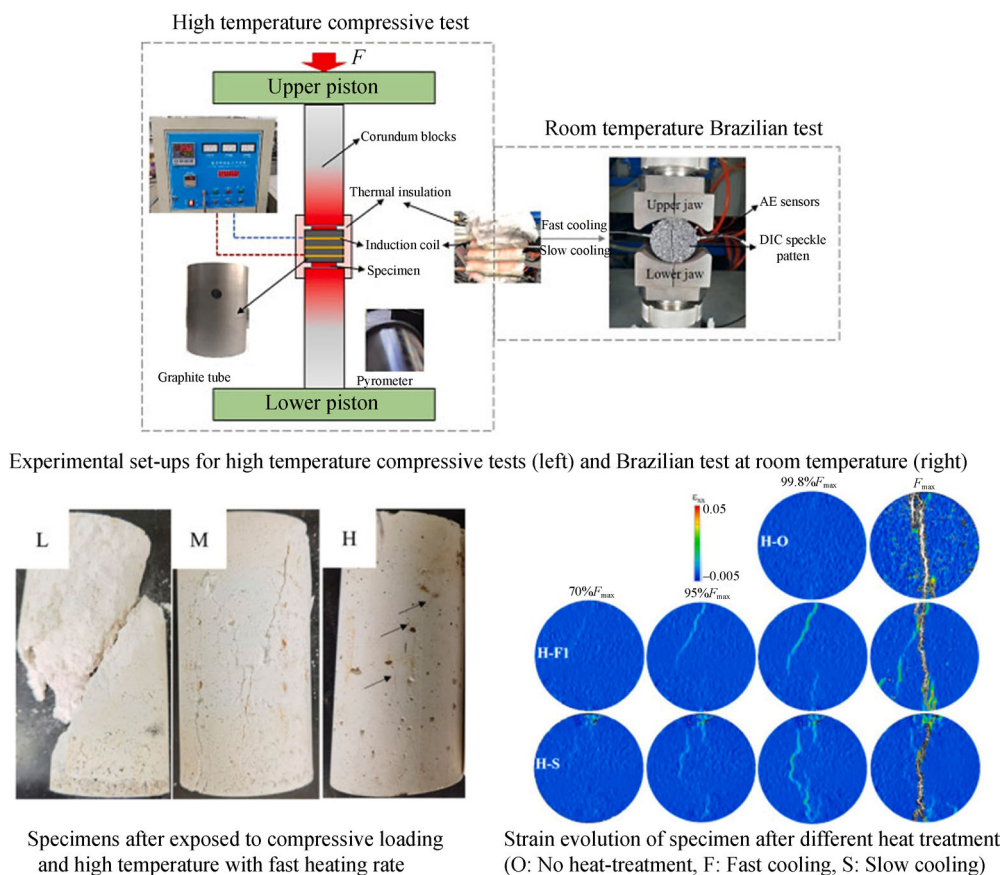


图 1 耐压测试和巴西劈裂测试示意图及铝镁质浇注料经不同热处理后的应变变化^[44]
Fig. 1 Schematic of compressive test and Brazilian test and strain evolution of alumina-magnesia castables after different heat-treatments^[44]

2.3 循环应力疲劳测试

耐火材料的循环热震作用下的损毁实质上属于应力疲劳行为, 因此通过循环应力疲劳法对耐火材料进行测试, 相比于循环次数较少的淬冷法或单次力学性能测试, 能够更加准确地表征耐火材料的抗热震性能(见 1.4 节)。Andreev 等^[45]结合单次断裂力学实验与循环热震测试和应力疲劳测试, 对硅质耐火材料的热震损毁行为进行了表征, 由于所选试样脆性较小, 几种测试结果具有良好的一致性。通过比对发现, 应变控制的疲劳试验可评估循环加载条件下的试样的应变承载极限, 综合了热震测试和断裂性能测试的优点, 但是该方法目前仍未形成较为统一的测试标准, 对其他材质耐火材料的试验验证开展较少, 仍有较大的发展空间。

2.4 纳米压痕测试

淬冷法基于急冷急热环境下材料性能的降低或表面的损伤来评价耐火材料的抗热震性能, 楔形劈

裂测试则是通过结合宏观抗热震评价参数与裂纹扩展行为观察建立起材料显微结构特征与耐火材料抗热震性能之间的关系, 这种宏观力学性能试验与显微结构分析相结合的研究方式难以进一步深化理解耐火材料显微结构设计/优化与其力学性能之间的关系。材料宏观力学性能的优化根本上是显微结构的设计/优化所引起的微观尺度或微观区域力学性能的强化, 即耐火材料的微观力学参数, 这直接关系到材料对微裂纹的萌生与扩展的抵抗能力。因此, 获取耐火材料的微观力学性能对于进一步深化耐火材料抗热震性研究、建立显微结构与宏观性能之间的直接联系意义重大。

纳米压痕作为一种前沿的、尖端的测试技术, 是获得材料微观力学参数的一种重要手段^[46-47], 通过对其结果进行分析计算, 可以获得材料微观弹性模量、硬度、比断裂能等力学参数^[48]。目前, 使用纳米压痕获取耐火材料基质的微观力学性能的研究

已经逐步开展并且取得了一定的成果^[49–50]然而,在整个耐火材料中系统性地使用纳米压痕测试具有更重要的意义。耐火材料的骨料、基质以及骨料/基质界面的组成、结构、性能各异,但都对耐火材料的抗热震性能具有重要影响,而纳米压痕的测试尺度在微纳米级别,对材料的显微结构特性十分敏感,

因此通过该方法在同一耐火材料中同时获取上述 3 个区域的微观力学性能具有一定的挑战性,需要针对各区域的结构、组成特性以及纳米压痕测试的特点制定适合的测试方法,目前相关研究仍鲜有报道。图 2 为楔形劈裂测试^[51]和纳米压痕测试装置^[52]及试样尺寸相关参数的示意图。

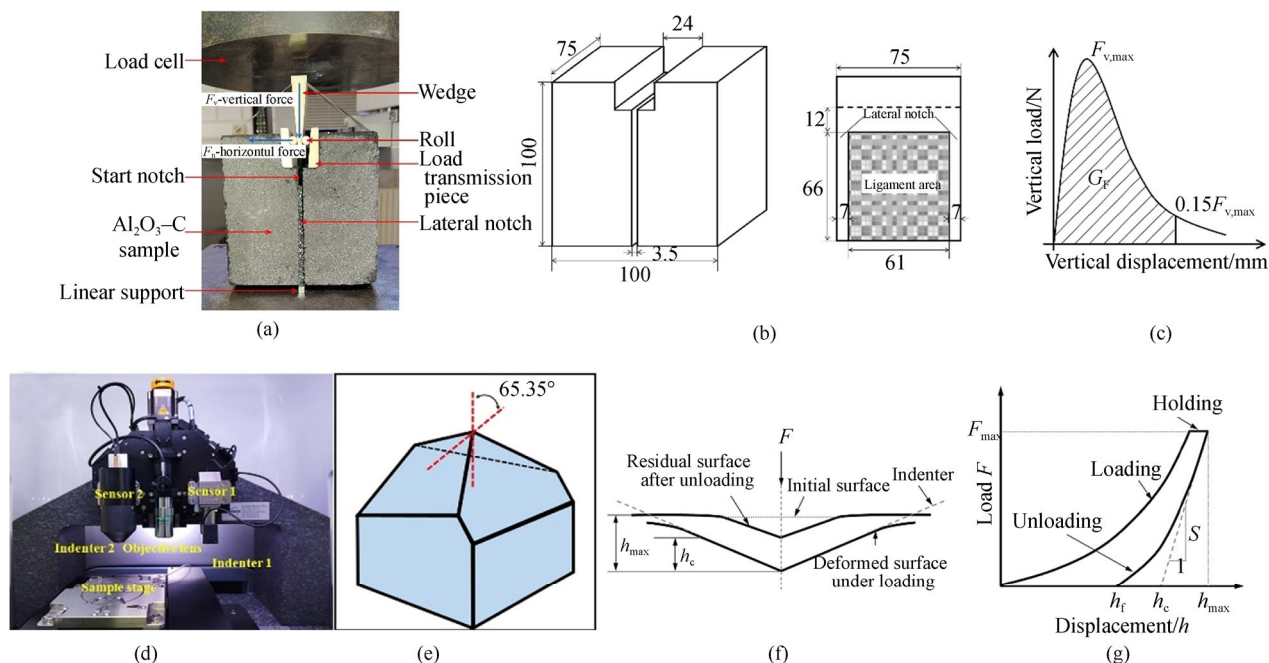


图 2 楔形劈裂测试和纳米压痕测试示意图: (a)楔形劈裂测试装置; (b)楔形劈裂测试试样尺寸; (c)楔形劈裂测试位移-荷载曲线; (d)纳米压痕装置; (e)Berkovich 压头形状参数; (f)纳米压痕过程; (g)纳米压痕深度-荷载曲线

Fig. 2 Schematic diagram of wedge splitting test and nanoindentation: (a) Set-up of wedge splitting test; (b) Dimensions of samples for wedge splitting test; (c) Displacement-load curve from wedge splitting test; (d) Nanoindentation testing system; (e) Shape information of Berkovich indenter; (f) Nanoindentation process; (g) Depth-load curves from nanoindentation

2.5 结合数值模拟的热震行为表征与预测

数值模拟方法是验证、预测材料性能的新方法,可以大大提高材料性能测试效率,减少工作量,同时加深对材料行为的理解,是目前材料研究领域的共同热点。在耐火材料抗热震研究领域,通过将楔形劈裂测试、循环应力测试等与数值模拟方法相结合,可以更好地研究材料在复杂应力作用下的失效行为,目前使用较多的模拟方法为有限元法(FEM),2.2 节所述楔形劈裂测试的开发也离不开有限元模拟的贡献。Jin 等^[53]基于自适应非线性最小二乘法建立了楔形劈裂测试的有限元模型,并反向预测了 I 型断裂模式下材料的弹性模量和比断裂能等参数,与试验结果表现出良好的一致性。Samadi 等^[54]开发了损伤弹性模型应用于耐火材料楔形劈裂测试的结果预测,并与 Abaqus 内置的混凝土损伤塑性模型进行了对比,结果表明,所开发的损伤弹性模型可以更

精确地模拟劈裂测试过程中试样的断裂。除了有限元模拟方法,离散元模拟方法也被用于耐火材料性能的逆向验证与预测,但相比于前者,后者发展较晚,Grigoriev 等^[55]通过介观尺度的离散元方法对硅质耐火材料进行建模,分别探究了耐火材料在准静态和动态加载速率单轴压缩和拉伸测试下的破坏行为,阐明了耐火材料发生破坏时的强度、断裂能和脆性与加载速率之间的关系。数值模拟方法无疑是表征、分析耐火材料热震行为的有利工具,但其也存在一定的缺点。首先是需要根据材料特定的组成、结构建立相应的模型,并且需要经过反复验证以确保模型的可靠性,另外需要结合试验过程中的关键参数对模型进行调整与优化,难度较大。

上述抗热震性能表征方法侧重点各有不同,淬冷法的优势在于操作比较简单,且能衡量耐火材料

在热震冲击后性能的衰减程度;劈裂测试可以量化评价耐火材料的脆性,反映耐火材料在应力冲击下的失效行为,相比于淬冷法,劈裂测试也可反映耐火材料对机械应力冲击的抵抗能力,这是淬冷法无法实现的;循环应力疲劳测试则可体现耐火材料在多次热震作用后的损伤表现以及其损伤过程,更加贴合耐火材料应用实际;纳米压痕则凭借其尺度上的优越性,可以反映耐火材料微区的微观力学性能的演变,对于深理解其抗热震强化机理十分重要。耐火材料的热震损毁过程涵盖不同尺度的结构演变和性能变化,热震作用下耐火材料内部应力集中储存大量的弹性应变能,可诱导耐火材料内微裂纹的生成和扩展,进而生成大裂纹,也使耐火材料内部已有裂纹进一步扩展,进而生成宏观大裂纹,导致宏观性能的下降以至于耐火制品完全失效,最终表现为热震作用下的损毁。因此,阐明耐火材料宏观抗热震性能与显微结构优化以及微观力学参数演变之间的关系十分重要,而这是单一表征方法难以实现的,综合不同测试方法的优势与不足,对耐火材料的抗热震性能进行综合表征与分析是耐火材料抗热震性能研究的关键。

3 含碳耐火材料抗热震性提升研究进展

组成及显微结构复杂是影响耐火材料抗热震性能的主要原因,目前,含碳耐火材料抗热震性能的研究也主要集中在组成及显微结构的设计与优化,具体聚焦差异较大的基质、骨料以及骨料/基质界面 3 个区域,通过向基质中引入增强相,制备复合骨料以及对骨料/基质界面进行设计与优化均可以提高含碳耐火材料的抗热震性能。

3.1 基质强韧化

基质组成复杂,其显微结构相比于骨料和骨料/基质界面也更为复杂,性能稳定性较差,是影响耐火材料抗热震性能的主要因素。通过对耐火材料基质部分进行强韧化,可有效提升含碳耐火材料的抗热震性能。目前,主要是通过向基质中外部引入或原位生成低维碳、陶瓷相粉体以及具有特殊形貌、组成的复合粉体来提升含碳耐火材料的抗热震性能。

3.1.1 低维碳增韧 向低碳耐火材料中引入低维纳米碳可有效填充基质中的大气孔,细化缺陷尺寸^[56],小尺寸缺陷能够对大裂纹进行偏转与分支,从而抑制裂纹的扩展,此外,纳米碳自身的优异性能同样有利于改善耐火材料的抗热震性能。

纳米碳黑^[57]、膨胀石墨^[58]等可有效吸收热震作用下耐火材料内部生成的热应力,缓解应力集中;碳纳米管^[59]、碳纤维^[60]、石墨烯纳米片^[61]等纳米碳可以通过“拔出”“裂纹桥连”“裂纹偏转”等机制有效抑制热震过程中微裂纹的扩展。因此,以纳米碳替代传统石墨可以在降低耐火材料碳含量的基础上有效提高其抗热震性能。Pilli 等^[62]以 1% 的纳米碳 N220 完全替代 25% 的石墨制备铝碳耐火材料,发现纳米碳可有效填充气孔,增大材料的致密度,同时其高活性促进了基质中陶瓷相的生成,使试样的力学性能提高,另外,纳米碳吸收了热震过程中因热膨胀产生的热应力,减缓了材料内部的应力集中,耐火材料试样的抗热震性能也高于含 25% 石墨的试样。Wu 等^[63]通过向铝碳耐火材料中引入碳纤维来提升耐火材料的韧性,碳纤维的桥连、拔出和互锁行为均有利于提升耐火材料的抗热震性能,热震后试样的残余强度保持率最高可达 92.18%。

虽然低维碳可有效提高低碳耐火材料的抗热震性等性能,但微纳米粉体表面活性高,难以分散,且成本较高,限制了其在耐火材料中的广泛应用^[64-65]。通过原位催化法在耐火材料基质中原位生成纳米碳可有效降低其应用成本并提高其分散性,通过过渡金属催化剂催化酚醛树脂裂解碳或 CH_4 、 CO 裂解碳等,可有效催化生成具有低维结构的纳米碳,如 CNTs、纳米洋葱碳,耐火材料的抗热震性能同样得到明显提升^[66-70],但纳米碳在高温下稳定性较差,因此,该方法工业推广目前存在一定的挑战性。

3.1.2 低维陶瓷相增韧 低维陶瓷相的引入同样可以填充耐火材料中的气孔,提升其致密度,同时可以促进材料的烧结,有利于提升材料的力学强度;另外,利用四方氧化锆(t-ZrO_2)的相变对耐火材料进行增韧也是常用的方法,室温下 t-ZrO_2 不稳定,在外部作用下易转化为单斜氧化锆(m-ZrO_2),该过程伴随约 5%~7% 的体积膨胀:一方面,膨胀效应有利于闭合裂纹,抑制裂纹的扩展;另一方面,也可使耐火材料内部产生微裂纹从而消耗储存的应变能,减小应力集中。在部分情况下, ZrO_2 颗粒的“钉扎”效应也有利于对裂纹进行偏转,从而提升耐火材料的抗热震性能^[71-72]。

此外,具有特殊形貌的低维陶瓷结合相,如碳化硅(SiC)、氮化硅(Si_3N_4)晶须以及柱状的塞隆(Sialon)等也有助于提高耐火材料的力学强度和抗

热震性能^[73–74]。Chen 等^[75–76]以稻壳为原料, 制备了 SiC 晶须, 并将其加入到低碳镁碳耐火材料中, 有效促进了耐火材料内部柱状 β -氮化硅(β -Si₃N₄)和片状镁橄榄石(Mg₂SiO₄)生成, 有效改善了耐火材料的抗热震性能。Li 等^[77]则通过原位催化方式在 MgO–Al₂O₃–C 耐火材料内部原位制备了 SiC 晶须, SiC 晶须的裂纹偏转和桥连作用有效提高了试样的抗热震性。Zandi 等^[78]则同时将 SiC 与锆石(ZrSiO₄)粉体加入到镁碳耐火材料中, 这 2 种粉体在耐火材料中可有效偏转裂纹, 使试样的抗热震循环次数由 11 次增加到 18 次。Xing 等^[79]通过向镁碳耐火材料中加入含三元复合物碳硅化铝的复合粉(Si–Al₄SiC₄)以促进片状 Mg–Sialon 陶瓷结合相的生成, 促进镁碳耐火材料基质致密化, 强化颗粒之间的结合, 进而提升其抗热震性能, 热震后耐压强度保持率相比于对照式样的 70.54%提升至 93.73%。

3.1.3 复合粉体增韧 除了原位生成纳米增强相, 制备复合粉末也是一种有效的方法, 复合粉往往集成了各单一组分的优点, 在达到相同增强、增韧效果的基础上大大降低了成本^[80]。综合已有研究, 目前应用于含碳耐火材料的复合粉体依据其组成可大致分为石墨修饰粉体、含纳米碳复合粉、氧化物/非氧化物复合粉以及非氧化物复合粉。

石墨在高温下易氧化是导致含碳耐火材料性能恶化的主要原因之一, 通过陶瓷相对鳞片石墨进行包覆、改性等, 提高石墨的高温稳定性, 是改善含碳耐火材料抗热震性能的有效方法之一^[81]。李莹等^[82]以熔盐隔离法制备了 SiC 包覆的鳞片石墨, 并以其制备了 Al₂O₃–MgO–C 浇注料, 尽管试样的常温抗折强度略有降低, 但抗热震性能优良的 SiC 有效改善了浇注料的抗热震性能, 热震强度保持率相比于对照试样 Al₂O₃–MgO 浇注料明显提升。Lin 等^[83]将 TiC 包覆的鳞片石墨加入到 Al₂O₃–SiC–C 浇注料中, 高温下 TiC 氧化后生成 TiO₂。一方面, 抑制了石墨的氧化; 另一方面, TiO₂ 可填充基质中的气孔并促进富铝红柱石 Al₆Si₂O₁₃ 的生成, 强化了基质内的结合, 浇注料的抗热震性能也因此得到提升。Fan 等^[84]通过熔盐法制备了纳米层状 BN 包覆的鳞片石墨, 替代传统石墨制备了 MgO–C 耐火材料, 发现石墨的氧化降低了 34%, 热震后残余强度则提升了 224%, 抗热震性能的提升可归因于包覆石墨的引入促进了大量陶瓷增强相的生成。Li 等^[85–86]以鳞片石墨和单质铬粉为原料, 以氯化钠/氟化钠为熔盐, 通过熔盐法制备了碳化铬(Cr₃C₂)包覆的鳞片石墨粉

体, 将其加入到低碳镁碳耐火材料中, 显著提高了耐火材料的抗氧化性能和抗渣性, 同时包覆石墨的添加促进了耐火材料内部柱状镁橄榄石的生成, 耐火材料的热力学性能得到提升。

含纳米碳复合粉体可显著改善纳米碳的易团聚、难分散等问题, 且成本大大降低。Ding 等^[87–89]以柠檬酸镁与氧化铝为原料, 通过埋碳烧结法制备了碳/镁铝尖晶石复合粉, 复合粉具有多层石墨烯分布在氧化镁晶粒间的特殊结构, 复合粉可改善纳米碳的团聚, 明显提高低碳耐火材料的抗热震性能。Li 等^[90]以草酸镁、镁粉为原料, 六水合硝酸镍为催化剂, 通过燃烧合成法制备了 CNTs/MgO 复合粉体, 添加该复合粉的低碳铝碳耐火材料其抗热震性能相比于对照试样提升 63.9%。对于氧化物/非氧化物粉体, 其中氧化物组分主要为 Al₂O₃、ZrO₂ 和 MgO, 具有优良的高温化学稳定性、不易和钢水、钢渣反应, 而其中的非氧化物组分主要为 AlB₂、ZrB₂ 和 SiC 等, 其作用主要为提高耐火材料的热力学性能, 综合 2 种组分的优势可以实现对耐火材料性能的综合提升。Ma 等^[91–92]分别以电磁废料和黏土制备了 Al₂O₃–SiC 复合粉, 添加到低碳镁碳耐火材料中, 有效提高了耐火材料的抗氧化性能、抗渣性能以及力学性能。非氧化物复合粉的主要组分为 ZrB₂、SiC、ZrN 以及 Sialon 等, 相比于单一陶瓷增强相, 复合粉体对耐火材料抗热震性能的提升幅度往往更大^[93–94]。图 3 为不同增强相在耐火材料基质内的 SEM 照片。

3.2 骨料复合化

骨料是耐火材料中最为重要的结构组成, 是耐火材料的“骨骼”, 其损毁往往导致耐火材料强度的急剧下降, 以至于迅速损毁, 尤其对于含有镁砂的镁碳质、铝镁碳质等耐火材料来说, 由于镁砂的热膨胀系数(约为 $13.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)高于刚玉骨料($6.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)和尖晶石骨料($7.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), 在热震过程中极易导致耐火材料内部生成大裂纹, 导致耐火制品强度的急剧下降, 抗热震性能迅速衰减。对于镁碳质、铝镁碳质耐火材料, 通过优化、设计骨料来提高抗热震性能十分重要。Gu 等^[97–98]以轻烧氧化镁与氧化铝微粉或纳米粉混合, 在 1650 $^\circ\text{C}$ 烧成, 成功制备了方镁石/镁铝尖晶石复相骨料, 微纳米尺度的镁铝尖晶石晶粒钉扎在方镁石晶界处, 使裂纹偏转, 产生增韧作用, 方镁石与镁铝尖晶石热膨胀系数的差异使热震时产生微裂纹, 能够消耗裂纹尖端能量, 使骨料抗热震性增强, 添加了新型高

抗热震性复合骨料的镁碳质滑板表现出优越的抗热震性。Gu 等^[99]利用真空浸渍法在方镁石骨料表面浸渍了一层纳米氧化锆, 纳米氧化锆颗粒的钉扎作用以及高温下发生的相变增韧作用均有利于提高镁碳滑板的抗热震性能。朱方迪等^[100]以纸浆废液作为结合剂将尖晶石细粉包裹于镁砂骨料表面, 烘干后制备了镁铝尖晶石包覆方镁石复合骨料, 相比于预合成尖晶石骨料耐火材料, 材料热震稳定性得到提高。赵浩浩等^[101]通过成球造粒法制备了球形镁碳

复合骨料, 将其加入到镁碳耐火材料中可生成微裂纹, 缓解材料内部的应力集中, 热震后残余强度保持率和残余强度分别提高 9.15% 和 0.8 MPa, 但是这也促进了骨料和基质间的同相烧结, 穿骨料断裂增加。Chen 等^[102]以多孔的轻质刚玉骨料代替传统板状刚玉骨料制备铝镁碳质耐火材料, 轻质骨料减小了耐火材料的热膨胀系数, 同时微孔有效吸收了热应力, 因此耐火材料表现出更为优异的抗热震性能。图 4 为一些改性骨料的 SEM 照片。

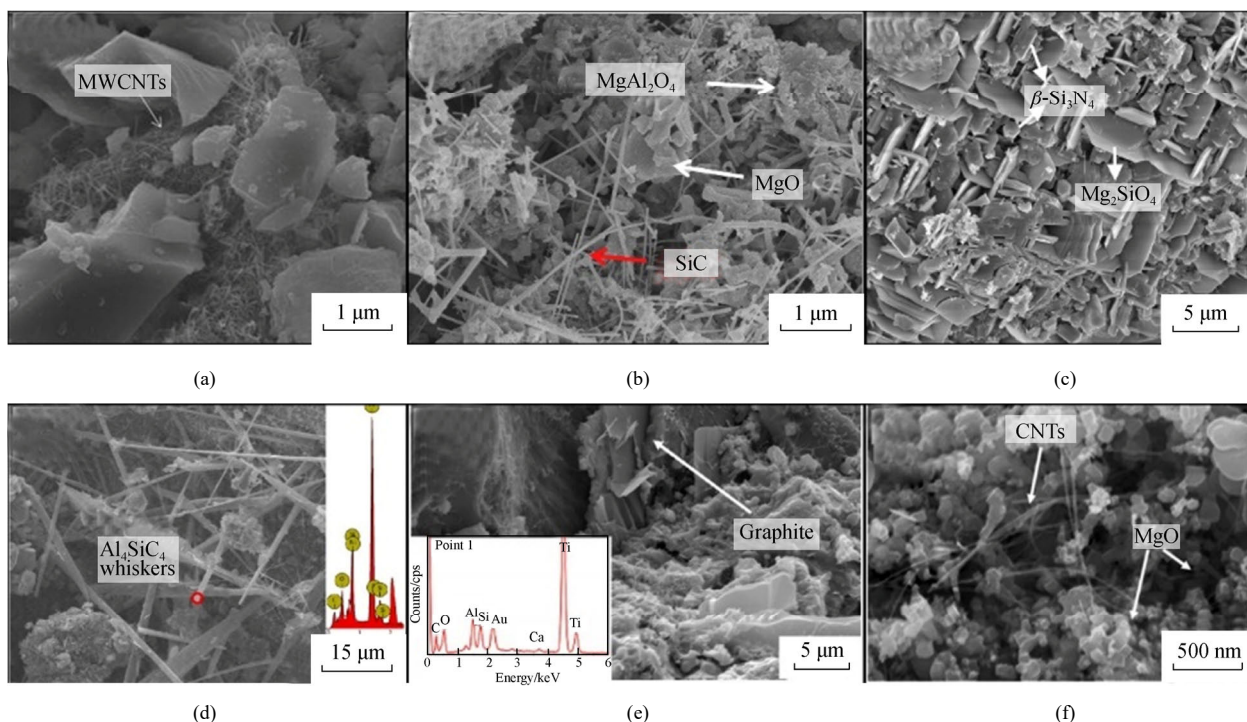
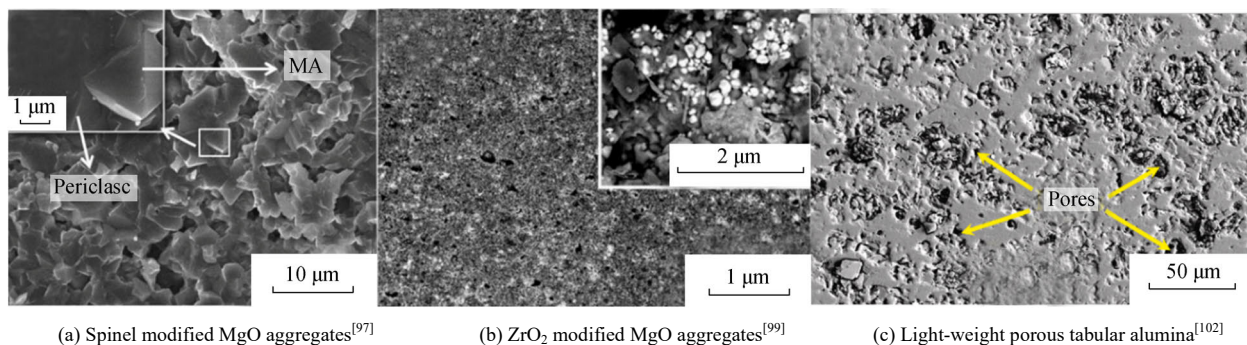


图 3 耐火材料基质含不同增强相的 SEM 照片: (a) 铝碳耐火材料基质内添加 MWCNTs^[95]; (b) 镁铝碳耐火材料内原位生成 SiC 晶须^[77]; (c) SiC 晶须催化镁碳耐火材料内部生成柱状 β - Si_3N_4 和片状 Mg_2SiO_4 ^[75]; (d) Al_2O_3 -SiC-C 耐火材料原位催化 Al_4SiC_4 晶须^[96]; (e) Al_2O_3 -SiC-C 浇注料加入 TiC 包覆鳞片石墨^[83]; (f) 铝碳耐火材料加入 CNTs/MgO 复合粉^[90]

Fig. 3 SEM images of refractory matrices containing different reinforcing phases: (a) MWCNTs in Al_2O_3 -C refractory matrix^[95]; (b) *In-situ* SiC whiskers in Al_2O_3 -MgO-C refractory matrix^[77]; (c) Columnar β - Si_3N_4 and plate-like Mg_2SiO_4 in MgO-C refractories catalyzed by SiC whiskers^[75]; (d) *In-situ* catalyzed Al_4SiC_4 whiskers in Al_2O_3 -SiC-C refractories^[96]; (e) TiC coated flaky graphite in Al_2O_3 -SiC-C castables^[83]; (f) Al_2O_3 -C refractories with CNTs/MgO composite powders^[90]



(a) Spinel modified MgO aggregates^[97]

(b) ZrO_2 modified MgO aggregates^[99]

(c) Light-weight porous tabular alumina^[102]

图 4 改性骨料 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the modified aggregates

3.3 骨料/基质界面优化

骨料/基质界面也是影响耐火材料抗热震性的关键因素。骨料与基质的弹性模量与热膨胀系数存在较大差异,在温度变化过程中,骨料与基质之间极易因热膨胀/收缩失配产生间隙与裂纹,引起热震损伤。通常耐火材料中骨料的热膨胀系数要大于基质,在耐火材料冷却过程中,骨料的收缩明显大于基质,热震损伤更为明显,该现象在镁碳耐火材料中尤为突出^[103–105];另外,基质内产生的裂纹扩展至骨料/基质界面处是沿界面继续扩展还是偏转进入骨料,对耐火材料的抗热震性能影响也不同。对于铝碳质耐火材料,其烧成与使用温度未达到氧化铝烧结温度及氧化铝与碳反应温度,骨料与基质间属于机械互锁型物理结合,结合强度较弱^[106]。一方面,应力作用下弱界面易产生微裂纹,使主裂纹终止,使耐火材料表现出较好的抗热震断裂性^[107];另一方面,根据复合材料模量匹配原理,过弱界面不利于基质承担的载荷向骨料传递,且在热应力作用下弱界面易脱粘,强度下降,热震损伤明显^[108]。目前,研究者认为裂纹更多地沿骨料/基质界面扩展有利于降低耐火材料的脆性,提高其抗热震性能^[17]。通过优化骨料/基质界面显微结构及强度可提升耐火材料的抗热震性能。

Ma 等^[109]通过在刚玉骨料表面涂覆金属铝提高了铝碳质滑板热震后强度保持率,其原因是骨料基质间碳化铝与氮化铝纤维的原位生成加强了骨料与基质间的结合强度。Yu 等^[110]通过向铝碳耐火材料中添加 Al_4SiC_4 ,在无额外引入纳米添加剂以及催化剂的条件下,通过 Al_4SiC_4 在高温下的热分解,在耐火材料内部原位生成了片状 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 和多壁碳纳

米管(MWCNTs),这 2 种物质填充了刚玉骨料表面的气孔并与骨料结合良好,同时连接骨料与周围颗粒形成机械互锁结构,提高了界面结合强度、载荷传递能力以及对裂纹的抵抗能力,耐火材料的力学性能显著提升。Liu 等^[111]将酚醛树脂稀释后浸渍刚玉骨料,制备了树脂包裹的核壳结构骨料,将其添加到氧化铝-尖晶石质耐火浇注料中,高温下酚醛树脂壳层分解生成大量的微孔,缓解了热应力的同时也对偏转了扩展至骨料/基质界面处的裂纹,显著改善了浇注料的抗热震性能。Chen 等^[112]通过喷涂工艺制备了聚乙烯醇(PVA)包覆的尖晶石骨料,并以此制备了尖晶石-碳耐火材料,在耐火材料烧结过程中 PVA 分解在骨料周围生成气孔,从而抵消了骨料的膨胀,进而减小了耐火材料的热膨胀系数,抗热震性能也得到显著提升,热震后残余强度保持率由 60.32%提高至 77.87%。Luo 等^[113]利用柠檬酸镁浸渍刚玉骨料,经热处理后制备了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{C}$ 包覆的核壳结构骨料,将其替代传统板状刚玉加入到低碳铝碳耐火材料中,在耐火材料内原位催化生成了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ 复合界面层,界面层有效偏转了扩展至骨料基质界面处的裂纹,减少了裂纹贯穿骨料发生断裂,从而提升了耐火材料的抗热震性能。

尽管通过对骨料/基质界面进行设计与优化可以提升含碳耐火材料的抗热震性能,但界面非均质性、不规则性突出,对其显微结构进行优化仍然缺乏理论指导;且目前仍未有相关方法和标准可直接测量其性能参数,使耐火材料抗热震性与界面结构建立定量关系的难度增大,是耐火材料研究的薄弱环节。

表 1 总结了含碳耐火材料抗热震性能提升的不同方法。

表 1 含碳耐火材料抗热震性能提升方法

Table 1 Methods for improving the thermal shock resistance (TSR) of carbon containing refractories

Method	Reinforcement	Refractory	Test method	Improvement in TSR
Matrix toughening	Nanocarbon(N220) ^[62]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	Water quenching (5 cycles)	Residual strength ratio increases from 85.7% to 90.4%
	Carbon fibers ^[63]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	Water quenching (3 cycles)	Residual strength ratio increases from 66.02% to 74.69%
	In-situ SiC whiskers ^[77]	$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	Quenching	Decreased cracks
	SiC whiskers ^[75]	MgO-C	Air quenching (2 cycles)	Residual strength ratio increases from 83% to 92%
	In-situ Al_4SiC_4 whiskers ^[96]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$	Water quenching	Residual strength ratio increases from 14.8% to 62.0%
	TiC coated graphite ^[83]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castables	Air quenching (2 cycles)	Residual strength ratio increases from 51.5% to 57.1%
	CNTs/MgO composite powders ^[90]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	Water quenching (3 cycles)	Residual strength ratio increases from 20% to 50%

(to be continued)

(Continued Table 1)

Methods	Reinforcement	Refractory	Test method	Improvement in TSR
Aggregate modification	MgAl ₂ O ₄ -MgO aggregate ^[97]	MgO-C	Air quenching	Residual strength ratio increases from 83.2% to 92.5%
	ZrO ₂ -MgO aggregate ^[99]	MgO-C	Air quenching (3 cycles)	Residual strength ratio increases from 74.3% to 82.1%
	Spherical MgO-C aggregate ^[101]	MgO-C	Air quenching (3 cycles)	Residual strength ratio increases from 78.97% to 88.12%
	Lightweight alumina aggregate ^[102]	Al ₂ O ₃ -MgO-C	Air quenching (3 cycles)	Residual strength ratio increases from 86.0% to 87.9%
	Al modified alumina aggregate ^[109]	Al ₂ O ₃ -Al-C	Air quenching (3 cycles)	Residual strength ratio increases from 54.6% to 64.4%
	Resin coated aggregate ^[111]	Al ₂ O ₃ -MgAl ₂ O ₄ castables	Air quenching (3 cycles)	Residual strength ratio increases from 38.03% to 58.57%
	PVA coated MgAl ₂ O ₄ aggregate ^[112]	MgAl ₂ O ₄ -C refractories	Water quenching	Residual strength ratio increases from 60.32% to 77.87%
	MgAl ₂ O ₄ /CNTs interfacial layer ^[113]	Al ₂ O ₃ -C	Water quenching (3 cycles)	Residual strength ratio increases from 23.8% to 37.7%
Aggregate/matrix interface design	MgAl ₂ O ₄ interfacial layer ^[114]	Al ₂ O ₃ -MgO castables	Water quenching (5 cycles)	Residual strength ratio increases from 11.7% to 19.4%

4 结论与展望

耐火材料抗热震性能的研究与发展需要以科学、可靠的抗热震理论为基础，结合科学、准确的表征手段并不断开创、完善抗热震性能的提升方法来实现。基于上述内容总结及展望如下：

1) 含碳耐火材料抗热震性能的提升趋向于耐火材料组成、结构纳米化及显微结构的设计，耐火材料的热震失效行为十分复杂，单一优化途径往往不能兼顾，强韧化基质、优化骨料以及骨料/基质界面设计三者协同强化耐火材料抗热震性能有望获得更好的效果。

2) 宏观力学测试对耐火材料显微结构的优化并不敏感，纳米压痕法可表征材料在微观尺度的力学特性，联系材料的显微结构特性，宏观、微观力学性能测试相互结合可更全面揭示耐火材料性能的改善机理。纳米压痕法由于其尺度特性，在非均质性明显的耐火材料中应用仍任重道远，亟需开创、完善耐火材料纳米压痕测试方法和标准。

3) 数值模拟以及机器学习不仅能够实现对试验测试结果的验证，也可实现对耐火材料性能的预测，将其与试验相结合能够为耐火材料显微结构设计提供进一步的指导。另外，结合数值模拟与纳米压痕或疲劳测试试验，可以加速开发、完善耐火材料的纳米压痕测试标准和疲劳测试标准。

参考文献:

[1] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. Introduction to

Ceramics, 2nd Edition[M]. Montreal: Wiley-Interscience, 1976.

- [2] KINGERY W D. Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials[J]. J Am Ceram Soc, 1955, 38(1): 3-15.
- [3] AKSEL C, WARREN P D. Thermal shock parameters [R , R'' and R'''] of magnesia-spinel composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(2): 301-308.
- [4] LARSON D R, COPPOLA J A, HASSELMAN D P H, et al. Fracture toughness and spalling behavior of high-Al₂O₃ refractories[J]. J Am Ceram Soc, 1974, 57(10): 417-421.
- [5] NAKAYAMA J, ABE H, BRADT R C. Crack stability in the work-of-fracture test: refractory applications[J]. J Am Ceram Soc, 1981, 64(11): 671-675.
- [6] SHAH S P, MCGARRY F J. Griffith fracture criterion and concrete[J]. J Engng Mech Div, 1971, 97(6): 1663-1676.
- [7] 刘泉声, 魏莱, 刘学伟, 等. 基于 Griffith 强度理论的岩石裂纹起裂经验预测方法研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2017, 36(7): 1561-1569.
- [8] LIU Quansheng, WEI Lai, LIU Xuewei, et al. Chin J Rock Mech Eng, 2017, 36(7): 1561-1569.
- [9] HASSELMAN D P H. Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock[J]. J Am Ceram Soc, 1963, 46(11): 535-540.
- [10] HASSELMAN D P H, FULRATH R M. Proposed fracture theory of a dispersion-strengthened glass matrix[J]. J Am Ceram Soc, 1966, 49(2): 68-72.
- [11] HASSELMAN D P H. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1969, 52(11): 600-604.
- [12] SALVINI V R, PANDOLFELLI V C, BRADT R C. Extension of Hasselman's thermal shock theory for crack/microstructure interactions in refractories[J]. Ceram Int, 2012, 38(7): 5369-5375.
- [13] HARMUTH H. Stability of crack propagation associated with fracture energy determined by wedge splitting specimen[J]. Theor Appl Fract Mech, 1995, 23(1): 103-108.
- [14] HARMUTH H, TSCHIEGG E K. A fracture mechanics approach for the development of refractory materials with reduced brittleness[J]. Fatigue

- Fract Eng Mater Struct, 1997, 20(11): 1585–1603.
- [14] HARMUTH H, RIEDER K, KROBATH M, et al. Investigation of the nonlinear fracture behaviour of ordinary ceramic refractory materials[J]. Mater Sci Eng A, 1996, 214(1/2): 53–61.
- [15] RIEDER K A, TSCHEGG E K, HARMUTH H. Notch sensitivity of ordinary ceramic refractory materials[J]. J Mater Sci Lett, 1998, 17(8): 675–678.
- [16] HARMUTH H. Characterisation of the fracture path in ‘flexible’ refractories [J]. AST, 2011, 70: 30–36.
- [17] HARMUTH H, BRADT R C. Investigation of refractory brittleness by fracture mechanical and fractographic methods[J]. InterCeram Int Ceram Rev, 2010: 6–10.
- [18] 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.
- [19] CHEN Z, YAN W, SCHAFFÖNER S, et al. A novel approach to lightweight alumina–carbon refractories for flow control of molten steel[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(8): 4713–4724.
- [20] ANDREEV K, LUCHINI B, RODRIGUES M J, et al. Role of fatigue in damage development of refractories under thermal shock loads of different intensity[J]. Ceram Int, 2020, 46(13): 20707–20716.
- [21] DAI Y J, LI Y W, JIN S L, et al. Fracture behavior of magnesia refractory materials under combined cyclic thermal shock and mechanical loading conditions[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(3): 1956–1969.
- [22] LIU Y, CHEN M, YANG X L, et al. Thermal shock resistance of silica-free alumina–spinel castables[C]// TMS 2021 150th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings. Cham: Springer International Publishing, 2021: 398–408.
- [23] CHEN Y C, PAN L P, LI Y W, et al. Microstructural evolution and thermal shock resistance mechanism of calcium magnesium aluminate (CMA) aggregate in alumina castables[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2024, 21(5): 3538–3553.
- [24] 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.
- [25] 韩艺辉. 环保型络合镁铝胶结剂结合镁碳耐火材料的性能研究[D]. 洛阳: 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 2024: 22.
- HAN Yihui. Study on properties of environment-friendly complex magnesium-aluminum cementing agent combined with magnesium–carbon refractories[D]. Luoyang: Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research Co., Ltd., 2024: 22.
- [26] JIN E D, ZOU C, DING D H, et al. Enhanced mechanical properties and thermal shock resistance of magnesia refractories *via in situ* formation of tetragonal zirconia[J]. Ceram Int, 2024, 50(9): 14968–14979.
- [27] 李国丹, 丁冬海, 肖国庆, 等. 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[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 2036–2044.
- LI Guodan, DING Donghai, XIAO Guoqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(9): 2036–2044.
- [28] 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.
- [29] CHANDRA K S, SARKAR D. Strong and tough Al₂O₃–MgO–C refractories with dispersed aluminosilicate reinforcement[J]. Mater Chem Phys, 2022, 277: 125493.
- [30] NANDA S, CHOUDHURY A, CHANDRA K S, et al. Raw materials, microstructure, and properties of MgO–C refractories: Directions for refractory recipe development[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(1): 14–36.
- [31] 孟庆新, 周宁生, 张冰, 等. 刚玉–尖晶石浇注料抗热震性不同检测方法的比较与评估[J]. 耐火材料, 2019, 53(3): 231–235.
- MENG Qingxin, ZHOU Ningsheng, ZHANG Bing, et al. Refractories, 2019, 53(3): 231–235.
- [32] LIU W J, LIAO N, NATH M, et al. Assessment of fracture behavior of mono-carbonate (C₄AcH₁₁) bonded alumina–spinel castables by wedge splitting test[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(4): 2600–2608.
- [33] ZHANG L Y, YU R H, LI J W, et al. Fracture mechanism of alumina–spinel castables containing ZrO₂ by wedge splitting test and digital image correlation technique[J]. Ceram Int, 2022, 48(11): 15430–15438.
- [34] 刘国齐, 杨金松, 李红霞, 等. 耐火材料断裂能的测试[J]. 耐火材料, 2011, 45(3): 223–224.
- LIU Guoqi, YANG Jinsong, LI Hongxia, et al. Refractories, 2011, 45(3): 223–224.
- [35] DAI Y J, JIN S L, ZHOU R, et al. Mixed-mode fracture behaviour of refractories with asymmetric wedge splitting test. Part II: Experimental case study[J]. Ceram Int, 2022, 48(14): 19757–19766.
- [36] DAI Y J, GRUBER D, HARMUTH H. Determination of the fracture behaviour of MgO–refractories using multi-cycle wedge splitting test and digital image correlation[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 5035–5043.
- [37] PADILLA A, NAJVANI M A, KNIGHT E, et al. Correlating damage and cracking with air (gas) permeability in concrete using the Brazilian tension test[J]. Constr Build Mater, 2022, 348: 128616.
- [38] WANG P T, CAI M F, REN F H. Anisotropy and directionality of tensile behaviours of a jointed rock mass subjected to numerical Brazilian tests[J]. Tunn Undergr Space Technol, 2018, 73: 139–153.
- [39] DAI Y J, LI Y W, XU X F, et al. Characterization of tensile failure behaviour of magnesia refractory materials by a modified dog-bone shape direct tensile method and splitting tests[J]. Ceram Int, 2020, 46(5): 6517–6525.
- [40] BELRHITI Y, DUPRE J C, POP O, et al. Combination of Brazilian test and digital image correlation for mechanical characterization of refractory materials[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(5): 2285–2293.
- [41] XU X F, LI Y W, ZHU T B, et al. Influence of flake graphite coated MgO particles on thermal shock resistance and fracture behaviour of MgO–C refractories based on Brazilian splitting test with digital image correlation method and acoustic emission technique[J]. Ceram Int, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.090>.
- [42] DAI Y J, LI Y W, XU X F, et al. Fracture behaviour of magnesia refractory materials in tension with the Brazilian test[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(16): 5433–5441.
- [43] XU X F, LI Y W, DAI Y J, et al. Influence of granulated graphite on fracture behavior of MgO–C refractories based on Brazilian splitting test with digital image correlation method and acoustic emission technique[J]. Constr Build Mater, 2024, 412: 134735.
- [44] DAI Y J, ZHU H X, ZHU Q Y, et al. Impact of fast heating and cooling on the mechanical behaviour of alumina–magnesia refractory castables[J]. Ceram Int, 2023, 49(22): 36507–36515.
- [45] ANDREEV K, TADAION V, ZHU Q, et al. Thermal and mechanical cyclic tests and fracture mechanics parameters as indicators of thermal shock resistance-case study on silica refractories[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1650–1659.
- [46] 盖海东, 冯春花, 董一娇, 等. 纳米压痕技术应用于水泥基材料的

- 研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(7): 7107–7114.
- GAI Haidon, FENG Chunhua, DONG Yijiao, et al. Mater Rep, 2020, 34(7): 7107–7114.
- [47] 张泰华. 微/纳力学测试技术及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [48] GAUTHAM S, SASMAL S. Determination of fracture toughness of nano-scale cement composites using simulated nanoindentation technique[J]. Theor Appl Fract Mech, 2019, 103: 102275.
- [49] CHONG X C, LUO J Y, DING D H, et al. Nanoscale toughening of low carbon Al_2O_3 -C refractories by means of $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite reinforcement[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(11): 6891–6910.
- [50] FENG C Z, XIAO G Q, DING D H, et al. Enhanced thermal shock resistance of low-carbon Al_2O_3 -C refractories via CNTs/ MgAl_2O_4 whiskers composite reinforcement[J]. J Am Ceram Soc, 2024, 107(6): 3881–3894.
- [51] LUO J Y, JIN S L, CHONG X C, et al. Brittleness reduction of low-carbon Al_2O_3 -C refractories with *in situ* formation MgAl_2O_4 /CNTs layer between aggregate and matrix[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(4): 2620–2629.
- [52] LUO J Y, DING D H, XIAO G Q. Micromechanical properties of Al_2O_3 -C refractories with aggregate/matrix interfacial layer by nanoindentation[J]. J Am Ceram Soc, 2024, 107(12): 8474–8489.
- [53] JIN S L, GRUBER D, HARMUTH H. Determination of Young's modulus, fracture energy and tensile strength of refractories by inverse estimation of a wedge splitting procedure[J]. Eng Fract Mech, 2014, 116: 228–236.
- [54] SAMADI S, JIN S L, GRUBER D, et al. A comparison of two damage models for inverse identification of mode I fracture parameters: Case study of a refractory ceramic[J]. Int J Mech Sci, 2021, 197: 106345.
- [55] GRIGORIEV A S, ZABOLOTSKIY A V, SHILKO E V, et al. Analysis of the quasi-static and dynamic fracture of the silica refractory using the mesoscale discrete element modelling[J]. Materials, 2021, 14(23): 7376.
- [56] CHONG X C, LI K D, XIAO G Q, et al. Effect of C/MgO nanocomposite powders on the properties of low-carbon MgO-C refractories[J]. Ceram Int, 2023, 49(21): 34316–34326.
- [57] 于凌月, 魏军从, 杨春, 等. 不同碳源对低碳镁碳砖性能的影响[J]. 耐火材料, 2020, 54(4): 338–342.
- YU Lingyue, WEI Juncong, YANG Chun, et al. Refractories, 2020, 54(4): 338–342.
- [58] 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.
- [59] ZHU T B, LI Y W, SANG S B. Heightening mechanical properties and thermal shock resistance of low-carbon magnesia-graphite refractories through the catalytic formation of nanocarbons and ceramic bonding phases[J]. J Alloys Compd, 2019, 783: 990–1000.
- [60] WANG Y L, WANG Z F, WANG X T, et al. Effect of short carbon fiber content on strength and toughness of Al_2O_3 -C refractories[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2024, 21(1): 427–437.
- [61] HUSSAIN M A, FAISAL M, RAZA K, et al. Development and characterization of nano-magnesia-based refractories filled with graphite nanosheets[J]. Ceram Int, 2024, 50(8): 12724–12731.
- [62] PILLI V, SARKAR R. Low carbon containing Al_2O_3 -C refractories with nanocarbon as the sole carbon source[J]. Ceram Int, 2020, 46(8): 12812–12821.
- [63] WU Z H, CHEN J F, MIAO Z, et al. Brittleness reduction of Al_2O_3 -C refractories: Microstructure evolution and role of carbon fibers[J]. Ceram Int, 2024, 50(18): 32163–32170.
- [64] GÓMEZ-RODRÍGUEZ C, CASTILLO-RODRÍGUEZ G A, RODRÍGUEZ-CASTELLANOS E A, et al. Development of an ultra-low carbon MgO refractory doped with α - Al_2O_3 nanoparticles for the steelmaking industry: A microstructural and thermo-mechanical study[J]. Materials, 2020, 13(3): 715.
- [65] PILLI V, SARKAR R. Effect of mixing on the properties of nanocarbon containing Al_2O_3 -C continuous casting refractories[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2020, 17(2): 637–644.
- [66] 廖宁. 纳米碳源制备低碳铝碳耐火材料微结构和力学性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016: 31–35.
- LIAO Ning. Study on microstructure and mechanical properties of low-carbon Al-C refractories prepared by nano-carbon source[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016: 31–35.
- [67] RASTEGAR H, BAVAND-VANDCHALI M, NEMATI A, et al. Phase and microstructural evolution of low carbon MgO-C refractories with addition of Fe-catalyzed phenolic resin[J]. Ceram Int, 2019, 45(3): 3390–3406.
- [68] LI Y W, SHAN J B, LIAO N, et al. Enhanced thermal shock resistance of low-carbon Al_2O_3 -C refractories with direct CVD synthesis of nano carbon decorated oxides[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(9): 3379–3386.
- [69] LIAO N, LI Y W, WANG Q H, et al. Synergic effects of nano carbon sources on thermal shock resistance of Al_2O_3 -C refractories[J]. Ceram Int, 2017, 43(16): 14380–14388.
- [70] 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.
- [71] 张元元. 刚玉-尖晶石浇注料非线性断裂行为与机理研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2022: 6–7.
- ZHANG Liyuan. Study on nonlinear fracture behavior and mechanism of corundum-spinel castable[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2022: 6–7.
- [72] CHEN Q L, ZHU T B, LI Y W, et al. Enhanced performance of low-carbon MgO-C refractories with nano-sized ZrO_2 - Al_2O_3 composite powder[J]. Ceram Int, 2021, 47(14): 20178–20186.
- [73] LIU X G, HUANG Y L, SUN J J, et al. Formation and growth of *in situ* SiC nanowires in Al_2O_3 -C materials under various atmospheres[J]. Ceram Int, 2020, 46(17): 27750–27757.
- [74] ANEZIRIS C G, HUBÁLKOVÁ J, BARABÁS R. Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO_2 - and Al-additions[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(1): 73–78.
- [75] CHEN Y, DING J, YU C, et al. Application of SiC whiskers synthesized from waste rice husk in low-carbon MgO-C refractories[J]. J Phys Chem Solids, 2023, 177: 111304.
- [76] CHEN Y, DING J, DENG C J, et al. Improved thermal shock stability and oxidation resistance of low-carbon MgO-C refractories with introduction of SiC whiskers[J]. Ceram Int, 2023, 49(16): 26871–26878.
- [77] LI W H, ZHEN Q, LI R, et al. Impact of *in situ* SiC whisker growth on MgO- Al_2O_3 -C unfired refractories[J]. Ceram Int, 2024, 50(5): 7682–7690.
- [78] ZANDI M, MANAFI S, LIMOOEI M B. Influence of ZrSiO_4 -SiC reinforcement on the decarburization and thermal shock behavior of MgO-C refractories[J]. Ceram Int, 2024, 50(24): 53761–53770.
- [79] XING G C, DENG C J, DING J, et al. Enhanced mechanical performance of *in-situ* Mg-sialon in low-carbon MgO-C refractories

- through Si–Al₄SiC₄ additions[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(8): 5262–5274.
- [80] LUO J Y, REN X M, CHONG X C, et al. Recent progress in synthesis of composite powders and their applications in low-carbon refractories[J]. J Iron Steel Res Int, 2022, 29(7): 1041–1051.
- [81] RAJU M, SARATH CHANDRA K, MAHATA T, et al. Improvement in the properties of low carbon MgO–C refractories through the addition of graphite–SiC micro-composite[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(4): 1804–1814.
- [82] 李莹, 汪涤, 赵莉, 等. 石墨类型对 Al₂O₃–MgO 浇注料性能的影响[J/OL]. 耐火材料, 2024, 58(4): 1–7.
LI Ying, WANG Di, ZHAO Li, et al. China Ind Econ, 2024: 1–7.
- [83] LIU S X, LIU Z L, WANG X, et al. Rheological properties and excellent thermal shock stability of Al₂O₃–SiC–C castables containing continuous TiC coated graphite[J]. Ceram Int, 2025, 51(2): 1878–1887.
- [84] FAN S T, DENG C J, YU C, et al. Nano-laminated BN modified graphite reinforced unfired MgO–C refractories: Preparation, properties and strengthening mechanism[J]. J Mater Res Technol, 2024, 29: 4833–4844.
- [85] LI W, WANG X, DENG C J, et al. Molten salt synthesis of Cr₃C₂-coated flake graphite and its effect on the physical properties of low-carbon MgO–C refractories[J]. Adv Powder Technol, 2021, 32(7): 2566–2576.
- [86] LI W, DENG C J, CHEN Y, et al. Application of Cr₃C₂/C composite powders synthesized via molten-salt method in low-carbon MgO–C refractories[J]. Ceram Int, 2022, 48(11): 15227–15235.
- [87] DING D H, LV L H, XIAO G Q, et al. One-step synthesis of *in situ* multilayer graphene containing MgAl₂O₄ spinel composite powders[J]. Ceram Int, 2019, 45(5): 6209–6215.
- [88] LV L H, XIAO G Q, DING D H. Improved thermal shock resistance of low-carbon Al₂O₃–C refractories fabricated with C/MgAl₂O₄ composite powders[J]. Ceram Int, 2021, 47(14): 20169–20177.
- [89] DING D H, LV L H, XIAO G Q, et al. Improved properties of low-carbon MgO–C refractories with the addition of multilayer graphene/MgAl₂O₄ composite powders[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2020, 17(2): 645–656.
- [90] LI G D, DING D H, XIAO G Q, et al. Catalytic combustion synthesis of CNTs/MgO composite powders and the influences on the thermal shock resistance of low-carbon Al₂O₃–C refractories[J]. Ceram Int, 2022, 48(8): 10601–10612.
- [91] MA B Y, REN X M, GAO Z, et al. Synthesis of Al₂O₃–SiC powder from electroceramics waste and its application in low-carbon MgO–C refractories[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2022, 19(3): 1265–1273.
- [92] MA B Y, REN X M, GAO Z, et al. Influence of pre-synthesized Al₂O₃–SiC composite powder from clay on properties of low-carbon MgO–C refractories[J]. J Iron Steel Res Int, 2022, 29(7): 1080–1088.
- [93] 刘贺, 马鸿文, 李小超, 等. ZrN–Sialon 复相粉体对低碳铝碳耐火材料性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(2): 280–285.
LIU He, MA Hongwen, LI Xiaochao, et al. J Synth Cryst, 2018, 47(2): 280–285.
- [94] DENG X G, DU S, ZHANG H J, et al. Preparation and characterization of ZrB₂–SiC composite powders from zircon via microwave-assisted boro/carbothermal reduction[J]. Ceram Int, 2015, 41(10): 14419–14426.
- [95] LIANG F, LI N, LIU B K, 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.
- [96] LI W H, XU Z Y, ABUDUREXITI P, et al. Synthesis, growth mechanism, and performance of *in situ* catalytic growth Al₄SiC₄ whiskers in Al₂O₃–SiC–C refractories[J]. Ceram Int, 2024, 50(17): 29494–29502.
- [97] 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.
- [98] GU Q, ZHAO F, LIU X H, et al. Preparation and thermal shock behavior of nanoscale MgAl₂O₄ spinel-toughened MgO-based refractory aggregates[J]. Ceram Int, 2019, 45(9): 12093–12100.
- [99] 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-ZrO₂ modified magnesia aggregates[J]. J Alloys Compd, 2020, 847: 156339.
- [100] 朱方迪, 戴亚洁, 鄢文, 等. 尖晶石包覆骨料对镁铝质耐火材料抗热震性和抗水泥熟料侵蚀的影响[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(3): 658–668.
ZHU Fangdi, DAI Yajie, YAN Wen, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(3): 658–668.
- [101] 赵浩浩, 韩兵强, 魏佳伟, 等. 球形镁碳复合骨料对 MgO–C 耐火材料热震性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2024, 36(10): 1361–1368.
ZHAO Haohao, HAN Bingqiang, WEI Jiawei, et al. J Iron Steel Res, 2024, 36(10): 1361–1368.
- [102] CHEN Q L, LI T Q, GAO J, et al. Improved comprehensive properties of Al₂O₃–MgO–C refractories containing lightweight tabular alumina aggregates[J]. Ceram Int, 2023, 49(11): 17818–17826.
- [103] 胡昭. 基于高钙菱镁矿的复合镁砂原料制备、结构及性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2022.
HU Zhao. Study on preparation, structure and properties of composite magnesia based on high calcium magnesite[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2022.
- [104] 何见林, 顾华志, 汪厚植, 等. 添加电熔 MgO–ZrO₂ 共晶砂对低 MgO–C 砖性能的影响[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2008, 31(2): 176–179.
HE Jianlin, GU Huazhi, WANG Houzhi, et al. J Wuhan Univ Sci Technol, 2008, 31(2): 176–179.
- [105] 彭从华, 李楠, 韩兵强. 微孔富镁尖晶石对低碳 MgO–C 材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2009, 43(5): 335–338.
PENG Conghua, LI Nan, HAN Bingqiang. Refractories, 2009, 43(5): 335–338.
- [106] SOLAREK J, HIMCINSCHI C, KLEMM Y, et al. Ductile behavior of fine-grained, carbon-bonded materials at elevated temperatures[J]. Carbon, 2017, 122: 141–149.
- [107] EWAIS E M M. Carbon based refractories[J]. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, 2004, 112(1310): 517–532.
- [108] 肖国庆, 张军战. 材料物理性能[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2005.
- [109] MA S H, SHI K, XIA Y. Effect of modified tabular alumina aggregates on mechanical properties and microstructure of Al₂O₃–Al–C material[J]. Ceram Int, 2020, 46(7): 9773–9779.
- [110] YU C, DONG B, DENG C J, et al. *In-situ* formation of plate-like Al₄O₄C and MWCNTs in Al₂O₃–C refractories with Al₄SiC₄ additives[J]. Mater Chem Phys, 2021, 263: 124363.
- [111] LIU J T, ZHAO L, JIA G Y, et al. Preparation of resin coated alumina aggregate and its effect on the properties of alumina-spinel castables for purging plugs[J]. Ceram Int, 2022, 48(23): 35398–35405.

- [112] CHEN W, LIU G Q, LI X Z, et al. Preparation and thermal shock behavior of MgAl_2O_4 -C refractories by designing buffering gap around aggregates[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(17): 29169–29177.
- [113] LUO J Y, DING D H, XIAO G Q. Enhanced thermal shock resistance of low-carbon Al_2O_3 -C refractories by aggregate/matrix interface design with MgAl_2O_4 /CNTs layer[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(8): 13550–13561.
- [114] JIA X, XIAO G Q, DING D H, et al. Enhanced thermal shock resistance of Al_2O_3 -MgO castables with MgAl_2O_4 interfacial layer between aggregate and matrix[J]. *Ceram Int*, 2024, 51(3): 3264–3275.

Recent Progress on Thermal Shock Resistance of Carbon-Containing Refractories

LUO Jiyuan¹, DING Donghai¹, XIAO Guoqing^{1,2}

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

2. State Key Laboratory of Green Building in Western China, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

The introduction of graphite endows refractories the superior thermal shock resistance and slag corrosion resistance, which makes carbon-containing refractories an indispensable support for metallurgy. The existing widely used shaped carbon-containing refractories include MgO -C, Al_2O_3 -C, as well as Al_2O_3 - MgO -C, and Al_2O_3 - ZrO_2 -C. The development on carbon-containing castables has attracted recent attention. The excellent properties of carbon-containing refractories mainly contribute to the low thermal expansion, high thermal conductivity and low permeability to molten steel and slags of graphite. However, a high carbon content (about 10%–30%) in conventional carbon-containing refractories is prone to increase the carbon pick-up in steel, affecting the production of clean steel and low-carbon steel. In addition, the sensitivity of carbon to oxidation leaves numerous pores in refractories and releases CO_x gases, which accelerate the corrosion of the refractories and greenhouse effect. It is thus of great importance to develop low-carbon (i.e., <8%) and ultralow-carbon containing refractories. However, directly decreasing the use of graphite usually leads to the deterioration of the thermal shock resistance of the refractories. Therefore, more and more attention is paid to the study of thermal shock resistance of carbon-containing refractories. Expansion and optimization of thermal shock theory of refractories, improvement and modification of thermal shock resistance testing methods, and exploration and innovation of thermal shock resistance improvement methods are the inseparable directions of the research on the thermal shock resistance of carbon-containing refractories.

This review represents recent development on thermal shock theory of refractories. The theory derived from linear elastic fracture mechanics suits dense ceramics and specific refractories and strength while it cannot be used in assessing the thermal shock resistance of carbon-containing refractories with high porosities and numerous defects. The unified theory derived by Hasselman clarifies the resistance of materials to both fracture initiation and crack propagation, and the parameter R_{st} can determine the thermal shock resistance of refractories. Compared to the theories above, those derived from elastic-plastic fracture mechanics with a strain energy-fracture energy as the parameters determine the resistance of refractories to thermal shock more precisely for that the fracture of refractories under strain is prone to have elastic-plastic characteristics. The development of wedge splitting test achieves the specific fracture energy of refractories. The brittleness determining parameters like the characteristic crack length and the Brittleness number can be calculated.

The existing methods used in testing the thermal shock resistance of refractories mainly contain quenching test, splitting test, cyclic test and nanoindentation. Compared to the qualitative quenching method, splitting test can assess the thermal shock resistance of refractories quantitatively. Furthermore, the ability of refractories resisting thermal strain and mechanical strain can be also revealed. Nanoindentation has some dispensable advantages in exhibiting the evolution of mechanical properties in micro-/nano-scales, while it still needs numerous explorations to standardise the testing schedule on refractories.

Researches on improving the thermal shock resistance of refractories mainly concentrate on matrix toughening, aggregates modification and aggregate/matrix interface designing. Nanocarbons and ceramic whiskers are commonly used as additives to strengthen and toughen the refractory matrix. Researches on modifying magnesia aggregates to improve the thermal shock resistance of MgO -C refractories are conducted, while seldomly reported in other refractories. The design of the aggregate/matrix interface can also effectively improve the thermal shock resistance of refractories, and preparing interfacial layer with a tailored structure for load transmission and crack deflection is a potential method.

Summary and prospects The development of improving the thermal shock resistance of refractories materials is based on scientific and reliable thermal shock resistance theories combined with scientific and accurate testing methods, and thermal shock resistance enhancement methods. The research on the thermal shock resistance of carbon-containing refractories focuses on the composition/structure nano-scaling and microstructure design. However, single modification approach cannot fulfil the requirement imposed by the low-carbon containing refractories ascribe to their complex thermal shock behavior. Integration of matrix toughening, aggregates modification and aggregate/matrix interface design is assumed to exhibit some effects on improving the thermal shock resistance of refractories.

Macro-mechanical testing methods are not sensitive to the optimization of the microstructure of refractories. Nanoindentation method can test the mechanical properties of materials in micro-scales. The combination of macro-mechanical property test and micro-mechanical property test can deeply reveal the improving mechanism of the properties of refractories. There is still a long way for nanoindentation to be widely used in refractories with a high heterogeneity because of its nano-scale characteristics. It is of great importance to standardise nanoindentation test in refractories.

Numerical simulation and machine learning can verify the experimental results and predict the properties of refractories. Combining them with experiments can provide a further guidance for the microstructure design of refractories. Besides, the combination of numerical simulation and nanoindentation or fatigue test can accelerate the development of nanoindentation test standards and fatigue test standards for refractories.

Keywords carbon-containing refractories; thermal shock resistance; theory development; testing methods; property improvement