

成分设计对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{Si(Al)C}_2\text{-C}$ 耐火材料结构与性能的影响辛亚楼¹, 简云铃¹, 尹洪峰¹, 袁蝴蝶¹, 汤 云¹, 任小虎¹, 刘宇驰¹, 刘国齐^{2,3}

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 河南 洛阳 471039; 3. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘 要: 采用反应熔融浸渗法将硅铝合金渗透到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-C}$ 预制体中, 经过高温反应获得了与 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ 结合的低碳 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{Si(Al)C}_2\text{-C}$ 耐火材料。研究了石墨添加量和熔渗介质对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{Si(Al)C}_2\text{-C}$ 耐火材料相组成、显微结构以及性能的影响。结果表明, 预制体中的石墨对合金的润湿性较差, 不利于合金向预制体内部渗透, 最终影响预制体中 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ 的原位生成。当耐火材料遭受破坏时, 由于 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ 层状结构引发的扭结、分层等多种变形机制, 可以在裂纹传播过程中消耗大量能量从而赋予材料优异的力学性能。尤其是在热震过程中, 新形成的 Al_2O_3 和 TiO_2 等氧化物在耐火材料中形成致密氧化层, 有助于恢复甚至增强耐火材料的强度, 当预制体中不含石墨, 使用 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 合金在 1500°C 熔渗后, 所制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{Si(Al)C}_2\text{-C}$ 耐火材料的常温抗折强度为 75.5 MPa , 在热震后提升到 110.5 MPa 。

关键词: 成分设计; 铝-钛硅铝碳-碳质耐火材料; 反应熔融浸渗法; 力学性能; 抗热震性

中图分类号: TF0651 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2559-09

网络出版时间: 2025-08-15



耐火材料是冶金工业中不可或缺的高温结构材料, 与钢铁的质量和生产效率密切相关。20 世纪 70 年代, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 、 MgO-C 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ 等含碳耐火材料的应用对钢铁工业的生产及发展起到重要作用^[1-2]。石墨的引入显著提高了耐火材料的抗热震性和耐侵蚀性, 满足了高温和侵蚀环境下的使用需求^[3-5]。近年来, 随着绿色低碳经济以及高品质洁净钢的迅速发展, 开发具有优异性能的低碳/超低碳耐火材料一直是耐火材料领域研究的热点^[6-7]。研究者们通过多种方法对低碳耐火材料的结构与性能进行了优化, 以解决由于简单降低石墨含量而导致的材料高温性能恶化问题。首先是在含碳耐火材料中引入低维碳材料, 如碳纳米管、纳米炭黑、氧化石墨烯纳米片等, 这不仅可以显著降低材料整体的碳含量, 同时因为纳米结构吸收和缓冲大量热冲击产生的热应力, 有助于同步提升含碳耐火材料力学强度和抗热震性^[8-11]; 其次, 也可以通过引入含碳复合粉体实现低碳铝碳耐火材料的性能的提升, 如添加

SiC_f/C 、 ZrC/C 、 $\text{C/Al}_2\text{O}_3$ 等复合, 这能够有效减少碳材料的添加量并改善耐火材料的抗热震性^[12-16]。此外, 还可以通过引入碳化物(B_4C 、 SiC 和 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$)、硼化物(ZrB_2 和 MgB_2)、氮化物(Si_3N_4 和 BN)以及纳米氧化物(纳米 Al_2O_3 、纳米 ZrO_2 、纳米 TiO_2)等增强相用来改善低碳耐火材料的组织结构和性能, 以解决长期存在的碳源氧化问题^[17-22]。然而, 纳米材料在基质中的分散性不佳是一个显著的技术难题, 复合粉末的合成工艺则具备复杂性和挑战性。高昂的生产成本以及难以实现大规模应用限制了这些材料的工业化发展。此外, $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ 、 SiC 等在高温下由于结构退化而导致耐火材料强度的下降甚至综合性能劣化, 无法保证耐火材料长期服役的稳定性^[8, 23]。基于此, 为了进一步推动低碳耐火材料的发展, 借鉴并引入新的技术理念和材料体系显得尤为必要。

MAX 相材料由于具有类似石墨的层状结构, 同时还由于其高导热、高损伤容限以及良好的抗氧

收稿日期: 2024-12-24。 修订日期: 2025-01-23。

基金项目: 陕西省自然科学基金(2024JC-YBQN-0593); 先进耐火材料国家重点实验室开放课题(SKLR202301)。

第一作者: 辛亚楼(1992), 男, 讲师。

通信作者: 尹洪峰(1965), 男, 教授。

刘国齐(1975), 男, 正高级工程师。

Received date: 2024-12-24. Revised date: 2025-01-23.

First author: XIN Yalou (1992-), male, Lecturer.

E-mail: xinyalou@xauat.edu.cn

Correspondent author: YIN Hongfeng (1965-), male, Professor.

LIU Guoqi (1975-), male, Senior Engineer.

E-mail: yinhf01@163.com; liuguoqi@shu.edu.cn

化性和抗热震性等特性,在耐火材料领域引发了广大科技工作者的极大关注,有研究者期望将这类材料引入含碳耐火材料中以提高低碳耐火材料的性能达到降低碳含量的目的。Chen 等^[24]系统地研究了 Ti_3SiC_2 和 Ti_3AlC_2 在低碳耐火材料中的作用,发现这类材料可作为重要的抗氧化剂或新“碳源”。研究结果显示,在 1100 °C 时, Ti_3AlC_2 氧化形成的 TiO_2 和 Al_2O_3 致密氧化层提高了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ 耐火材料基体的结合强度和机械强度^[25]。与添加 4%(质量分数)石墨的传统 MgO--C 耐火材料相比, Ti_3SiC_2 和 Ti_3AlC_2 的引入使材料的抗氧化性能提高了约 50%^[26]。除了对低碳耐火材料力学性能和抗氧化性能进行研究外,其团队发现 Ti_3AlC_2 通过影响钢渣与耐火材料界面的侵蚀微观结构以及熔渣渗透路径来影响其耐侵蚀性^[27]。侵蚀过程中 Ti_3AlC_2 的氧化膨胀以及侵蚀界面上形成的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}y\text{TiO}_2$ 保护层,增强了耐火材料的抗熔渣侵蚀能力^[27]。Liu 等^[28–29]在低碳 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ 耐火材料中掺入的 Ti_3AlC_2 与 Si 氧化形成的 $\text{TiC--AlTi}_2\text{O}_5\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 核壳结构有效阻止了裂纹扩展,改善了耐火材料的机械性能和抗氧化性。并且,由于 Ti_3AlC_2 的高热导率以及次生陶瓷相的协同作用,该材料的抗热震性也得以增强。此外,蔡伏玲等^[30]通过在 MgO--C 耐火材料中引入四种 MAX 相(Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 、 Ti_3SiC_2 、 Ti_2AlN)材料,对比研究了 MAX 相的添加量、粒度等因素对 MgO--C 耐火材料力学性能、抗热震性和抗侵蚀性能的影响。

考虑到直接添加 MAX 相的高成本以及在原料中的分散性问题,这往往会限制其在耐火材料中的广泛应用。本工作借鉴陶瓷基复合材料的制备工艺,采用反应熔融浸渗法制备了原位 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 反应结合的低碳 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ 耐火材料,系统研究了预制体中 TiC 与石墨的添加量以及不同型号硅铝合金作为熔渗介质时对耐火材料物相组成、微观结构、物理性能、力学性能和抗热震性的影响,希望能为反应熔渗法制备低碳铝碳耐火材料提供有意义的参

考和借鉴。

1 实验

1.1 原材料及耐火材料制备

采用板状刚玉(0.5~1.0 mm, $\geq 99.2\%$ (质量分数) Al_2O_3 , 安迈铝业青岛有限公司)、煅烧氧化铝粉(74.0 μm , $\geq 99.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$, 安迈铝业青岛有限公司)、活性氧化铝微粉(0.5~5.0 μm , $\geq 99\%\text{Al}_2\text{O}_3$, 郑州登峰熔料有限公司)、碳化钛(45.0 μm , $\geq 99.9\%\text{Al}_2\text{O}_3$, 江西卓泰新材料科技有限公司)、鳞片石墨(50.0 μm , $\text{C}\geq 99.9\%$, 郑州瑞泰耐火科技有限公司)作为反应熔渗所用预制体的原材料。质量比为 1:4 的热固性酚醛树脂(常州尚科新材料有限公司)/乙二醇(分析醇,天津市富宇精细化工有限公司)溶液作为预制体的结合剂。不同配比($\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ 、 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 、 $\text{Al}_5\text{Si}_{95}$)的 Al–Si 合金粉末(45.0 μm , 北京兴融源科技有限公司)作为熔渗介质。

表 1 为 4 种不同 TiC 和石墨含量预制体的原料质量比。将粉末按比例配料后放入聚氨酯球磨罐中,并置于行星式球磨机上干混 4 h 得到预制体的基质部分。先将板状刚玉骨料与 4%的酚醛树脂结合剂混合,再加入基质细粉继续混合均匀。随后,将混合料装入密封袋中困料 24 h。利用油压机将混合料在 150 MPa 的压力下冷压成 10 mm×40 mm×10 mm 的条状坯体,并放置在 110 °C 烘箱中干燥固化 24 h。为降低后续预制体在渗透过程中的损伤风险,将干燥处理的坯体置于充满氩气的管式炉中,在 1400 °C 热处理 1 h,赋予其一定的机械强度。将热处理后的预制体放置在坩埚中,并覆盖 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 的合金粉末在管式炉中进行高温熔融浸渗,熔渗温度为 1550 °C,保温时间设置为 2 h,同时熔渗过程与降温过程全程通入氩气保护,升温与降温制度均为 5 °C/min。另外,为研究熔渗介质对 RMI 体系中 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 相的生成以及耐火材料组织结构和性能的影响,选用表 1 的配料比为 T25–Pre 的坯体作为预制体。考虑到不同硅铝比的合金熔点不同,

表 1 预制体的原料配比

Table 1 Mass ratio of investigated preforms

w/%

Raw materials	Sample T25–Pre	Sample T20–Pre	Sample TC25–Pre	Sample TC20–Pre
Corundum	65	65	65	65
Active Al_2O_3 micro-powder	5	5	5	5
Calcined corundum fine powder	5	10	5	10
Titanium carbide powder	25	20	22.73	18.18
Flake graphite			2.27	1.82
Liquid phenolic resin	+4	+4	+4	+4

w is mass fraction.

分别在 1450、1500 °C 和 1550 °C 将不同熔渗介质 ($\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ 、 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 、 $\text{Al}_5\text{Si}_{95}$) 浸渗入预制体内, 保温 2 h 得到熔渗样品 $\text{T25@Al}_{95}\text{Si}_5$ 、 $\text{T25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 和 $\text{T25@Al}_5\text{Si}_{95}$ 。熔渗后的块体经过机械切削、抛光等工艺加工, 最终获得反应结合的低碳 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{Si(Al)C}_2\text{-C}$ 耐火材料。

1.2 样品表征

X 射线衍射技术 (XRD, D/max-2000PC) 被用来测定分析样品的物相组成以及物相的演变过程, 实验条件为: $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源 ($\lambda=1.5406$), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描区间 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。利用配备能谱仪 (EDS) 的场发射扫描电子显微镜 (SEM, GeminiSEM500, ZEISS) 对样品的形貌和元素组成进行研究, 并用背散射电子成像模式 (BSE) 对抛光后试样观察, 表征试样中元素的分布以及微区内元素含量。同时, 根据 Archimedes 原理测试了试样的显气孔率 (AP) 和体积密度 (BD)。使用万能试验机 (WDW-5 型, 长春新试验仪器有限公司), 根据三点弯曲法测定了试样的常温抗折强度 (CMOR)。此外, 在高温炉中对样品进行热震试验。首先将样品置于 1100 °C 的高温炉中保持 20 min, 随后迅速在空气中淬火并冷却至室温。5 个循环后, 通过测量热震前后 CMOR 的保持率来评估耐火试样的抗热震性。

2 结果与讨论

2.1 预制体成分对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{Si(Al)C}_2\text{-C}$ 耐火材料结构和性能的影响

图 1 为在 1550 °C 条件下 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 合金浸渗不同配比预制体所得试样的 XRD 谱。由图 1 可见, 根据衍射结果分析, 熔渗所得样品中均含有刚玉、 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ 和 TiC 相。同时, 在样品中还检测到微量的 SiC、 TiAl_xSi_y 和残余 Al 的衍射峰。需要特别指出的是, 与样品 $\text{TC25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 和样品 $\text{TC20@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 相比, 不含石墨的样品 $\text{T25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 和样品 $\text{T20@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 中 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ 衍射峰强度更强。另外, 由于预制体 T25-P 中 TiC 的添加量高于

预制体 T20-P, 因此, 样品 $\text{T25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 中由 TiC 与 Al、Si 反应生成的 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ 相含量也更多。Landry 等^[31]在研究真空条件下不同碳基板(玻璃碳、热解碳和石墨)和铝合金(纯 Al、Al-Si 和 Al-Ti)之间的润湿行为时发现, 在 1273 K 以下的短时间内, 铝或铝合金均不会润湿碳材料。因此, 在将 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 熔融合金渗入含石墨的预制体内部时, 合金的渗入可能受到与石墨不润湿性的阻碍。同时, 石墨也易与硅反应形成 SiC 相, 消耗 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ 相形成所需的 Si 元素, 导致原位生成的 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ 相含量的降低。

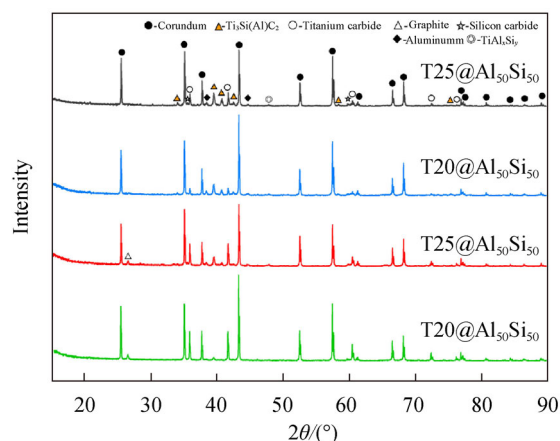


图 1 在 1550 °C 条件下 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 合金浸渗不同配比预制体所得试样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples with varied composition infiltrated by $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ alloy at 1550 °C

表 2 为不同预制体经过 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 合金熔渗后所得试样在热震前的显气孔率和体积密度。由表 2 可以看出, 样品 $\text{T25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 和样品 $\text{TC25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 的显气孔率分别为 6.0% 和 11.9%, 说明未添加石墨的样品拥有更加致密的结构。通过比较热震试验前后的性能数据, 发现含有石墨的样品 $\text{TC25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 与样品 $\text{TC20@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 热震后气孔率有所降低; 而不含石墨的样品 $\text{T25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 和样品 $\text{T20@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 在热震后依旧保持了低的气孔率和高体积密度。由表 2 并结合图 1 可知, 耐火样品中 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ 相含量越高, 所得耐火材料气孔率越低, 体积密度越高。

表 2 1550 °C 不同预制体经 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 合金熔渗后所得试样的物理性能与常温抗折强度

Table 2 Physical properties and CMOR of samples prepared with different preforms infiltrated with $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ alloy

Sample	Apparent porosity/%		Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)		Flexural strength (Before)/MPa
	Before	After	Before	After	
$\text{T25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$	6.0±0.01	5.9±0.00	3.57±0.04	3.56±0.02	82.2±11.9
$\text{T20@Al}_{50}\text{Si}_{50}$	7.1±0.01	7.9±0.01	3.46±0.02	3.44±0.05	79.4±7.4
$\text{TC25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$	11.9±0.01	10.7±0.01	3.28±0.05	3.26±0.02	23.4±6.1
$\text{TC20@Al}_{50}\text{Si}_{50}$	18.0±0.01	15.8±0.00	3.11±0.02	3.20±0.03	9.0±2.5

对于不同预制体所制备试样的常温抗折强度, 不含石墨的 2 组试样都表现出较高的抗折强度, 其中, 样品 T25@Al₅₀Si₅₀ 的抗折强度达到了 82.2 MPa, 远大于含有石墨的样品 TC25@Al₅₀Si₅₀ (23.4 MPa)。结合衍射结果可以说明, Ti₃Si(Al)C₂ 含量越高, 越有益于 Al₂O₃-Ti₃Si(Al)C₂-C 耐火材料抗折强度的提高。这与 MAX 相特有的层状结构有关, 其断裂模型如图 2 所示, 其中包含裂纹偏转等增韧机制, 可以有效改善材料的力学性能。

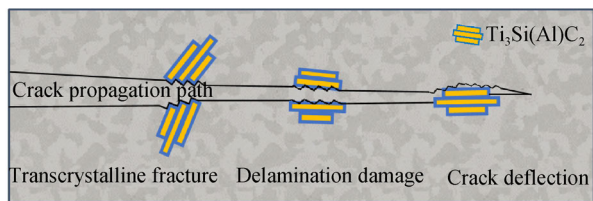


图 2 MAX 相断裂模式示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the MAX phase fracture mode

图 3 为样品 T25@Al₅₀Si₅₀ (1550 °C) 的断口形貌。由图 3a 可见, 样品 T25@Al₅₀Si₅₀ 中骨料与基质结合紧密, 在基质中还可以观察到许多发育良好的层状 Ti₃Si(Al)C₂。此外, 还发现部分 Ti₃Si(Al)C₂ 中嵌有 TiC 颗粒, 可以通过颗粒拔出(图 3b)等机制有效抑制裂纹扩展从而改善耐火材料的力学性能。但是 Al₂O₃-Ti₃Si(Al)C₂-C 耐火材料力学性能的增强很大程度源于 Ti₃Si(Al)C₂ 相的存在。当耐火材料遭受破坏后, 基质中 Ti₃Si(Al)C₂ 通过穿晶断裂(图 3c)和扭结(图 3d)等形式和机制消耗大量能量, 增加了裂纹扩展的途径, 最终提高了 Al₂O₃-Ti₃Si(Al)C₂-C 耐火材料的力学性能。

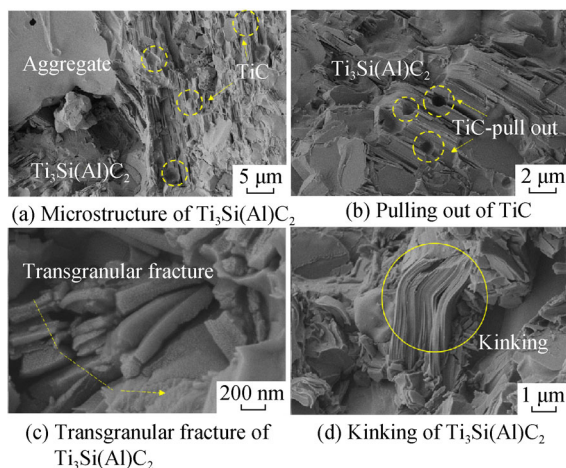


图 3 样品 T25@Al₅₀Si₅₀ (1550 °C) 的断口形貌

Fig. 3 Fracture morphology of sample T25@Al₅₀Si₅₀ (1550 °C)

图 4 为样品 TC25@Al₅₀Si₅₀(1550 °C)的 SEM 图和相应的 EDS 能谱。由图 4a 可见, 在含石墨样品 TC25@Al₅₀Si₅₀ 的断口中, 基质中存在石墨相, 同时还可以看到片状物相(图 4b)和晶须相(图 4c、图 4d)的存在。结合 EDS 结果和先前的研究, 可知片状物相为 Ti₃Si(Al)C₂ 相, 晶须相则可能是 SiC、Al₄C₃、Ti-Al-C-O 和 Al-Si-C-O 晶须^[32]。在反应熔渗过程中, Ti₃Si(Al)C₂ 晶粒一般是沿阶梯状生长且易沿密排面(0001) 生长^[33–34], 最终形成层状结晶。该样品中 Ti₃Si(Al)C₂ 晶粒没有发育成层状而只停留在薄片状, 可能是 Ti₃Si(Al)C₂ 晶粒沿 Z 轴方向发育不完全所致。这是由于石墨与合金的润湿性差, 阻碍了合金熔体向预制体内部的浸渗, 同时部分石墨与 Si 反应形成了 SiC 相消耗了 Si 元素, 影响了后续 Ti₃Si(Al)C₂ 相的生长。与样品 T25@Al₅₀Si₅₀ 中发育良好的层状 Ti₃Si(Al)C₂ 晶粒相比, 片状 Ti₃Si(Al)C₂ 阻碍裂纹扩展的效果有限, 尽管晶须的脱黏和拔出有助于消耗裂纹扩展所需的能量。但样品 TC25@Al₅₀Si₅₀ 的抗折强度仍明显低于样品 T25@Al₅₀Si₅₀, 这表明与片状 Ti₃Si(Al)C₂ 相和晶须相的增韧作用相比, 发育良好的层状 Ti₃Si(Al)C₂ 相在提高 Al₂O₃-Ti₃Si(Al)C₂-C 耐火材料力学性能方面的作用更加显著。

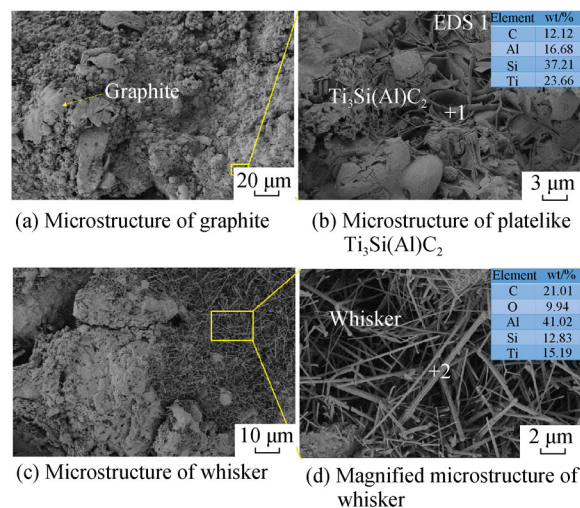


图 4 样品 TC25@Al₅₀Si₅₀(1550 °C)的 SEM 照片和相应的 EDS 能谱

Fig. 4 SEM images of sample TC25@Al₅₀Si₅₀ (1550 °C) and corresponding EDS spectra

2.2 熔渗介质对 Al₂O₃-Ti₃Si(Al)C₂-C 耐火材料结构和性能的影响

表 3 为选用不同熔渗介质制备的样品在热震前后的显气孔率和体积密度。由表 3 可以看出, 熔渗

介质为 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 和 $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ 的样品整显气孔率明显低于介质为 $\text{Al}_5\text{Si}_{95}$ 的样品, 同时其体积密度也相对较大, 这与 Al 的存在促进了合金熔体向预制体内部熔渗且有利于 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 的生成有关。有研究发现, $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 从 TiC 晶粒中成核, 其成核和生长与 TiC_x 中的碳空位有关, 碳空位增加会导致 TiC 孪晶晶界能的降低, 进而促进 Ti_3SiC_2 的成核和生长^[35]。Yu

等^[36]根据第一性原理计算发现, 与纯 TiC 晶体 (0.927 J/m^2) 和掺 Si 的 TiC 晶体 (0.325 J/m^2) 相比, 掺 Al 的 TiC (约 0.073 J/m^2) 具有更低的孪晶晶界能。因此, Al 的存在促进了 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 在 TiC_x 孪晶中成核并在液相 Ti-Si-Al 中生长。随着 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 的形成, 晶粒周围 Ti-Si-Al 液相中的 Si 被不断消耗, Ti 和 Si 的含量降低, $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 晶粒停止生长^[33]。

表 3 不同熔融浸渗介质制备试样的物理性能与常温抗折强度
Table 3 Physical properties and CMOR of samples with different infiltration medium

Samples	Apparent porosity/%		Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)		Flexural strength(Before)/MPa
	Before	After	Before	After	
T25Al ₅ Si ₉₅ (1450 °C)	24.4±0.00	21.7±0.02	2.90±0.04	3.03±0.03	6.2±2.0
T25Al ₅ Si ₉₅ (1500 °C)	25.6±0.01	21.0±0.01	2.99±0.05	3.10±0.05	4.1±0.5
T25Al ₅ Si ₉₅ (1550 °C)	26.9±0.01	19.7±0.00	2.81±0.05	2.97±0.01	2.1±1.4
T25Al ₅₀ Si ₅₀ (1450 °C)	10.0±0.01	8.9±0.02	3.50±0.01	3.53±0.02	63.7±18.7
T25Al ₅₀ Si ₅₀ (1500 °C)	7.2±0.01	8.3±0.01	3.55±0.02	3.50±0.03	75.5±18.0
T25Al ₅₀ Si ₅₀ (1550 °C)	6.0±0.60	5.9±0.01	3.57±0.04	3.56±0.01	82.2±11.9
T25Al ₉₅ Si ₅ (1450 °C)	6.1±0.02	8.1±0.00	3.51±0.04	3.51±0.06	73.7±8.1
T25Al ₉₅ Si ₅ (1500 °C)	6.3±0.01	7.8±0.01	3.49±0.01	3.50±0.05	70.1±3.2
T25Al ₉₅ Si ₅ (1550 °C)	3.6±0.00	6.0±0.01	3.48±0.01	3.40±0.02	91.8±17.2

图 5 为不同介质在 1500 °C 熔渗后所得样品的显微结构。由图 5a 可见, T25@Al₅₀Si₅₀ 样品中 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 晶粒尺寸最大, 发育良好, 即在该熔渗温度下, 样品 T25@Al₅₀Si₅₀ 具有比其它样品更高的抗折强度。在样品 T25@Al₉₅Si₅ 中, 骨料和基质之间的结合尽管较为紧密, 也观察到了层状 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 相, 如图 5b 所示, 但与样品 T25@Al₅₀Si₅₀ 相比, $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 的层状结构发育程度并不高。而在图 5c 中, 样品 T25@Al₅Si₉₅ 中基质与骨料结合松散, 且没有层状 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 相的存在, 这与 XRD 衍射的结果一致。有研究表明, 粗晶粒的 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 与细晶粒的相比, 具有更高的断裂韧性和更强的损伤容量^[37], 这与表 3 中常温抗折强度的变化一致, 即在 1500 °C 进行反应熔渗后, 样品 T25@Al₅Si₉₅ 的抗折强度远低于样品 T25@Al₅₀Si₅₀ 和样品 T25@Al₉₅Si₅, 其中, 样品 T25@Al₅₀Si₅₀ 的常温抗折强度最高, 达到了 75.5 MPa。

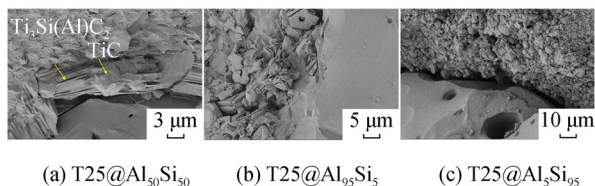


图 5 不同熔渗介质制备样品(1500 °C)的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the samples (1500 °C) prepared by different infiltration media

图 6 为在预制体 T25-pre 采用不同熔渗介质在 1500 °C 熔渗后所得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2\text{-C}$ 耐火材料热震前后的常温抗折强度。由图 6 可见, 样品在经历热震测试后, 呈现出强度增加的反常现象, 其中, 使用 Al₅₀Si₅₀ 合金作为熔渗介质的样品 T25@Al₅₀Si₅₀ 的抗折强度在热震后增加到 110.5 MPa, 相比之下, 样品 T25@Al₅Si₉₅ 的抗折强度虽然在热震后有所提升, 但仍与前者存在明显差异。

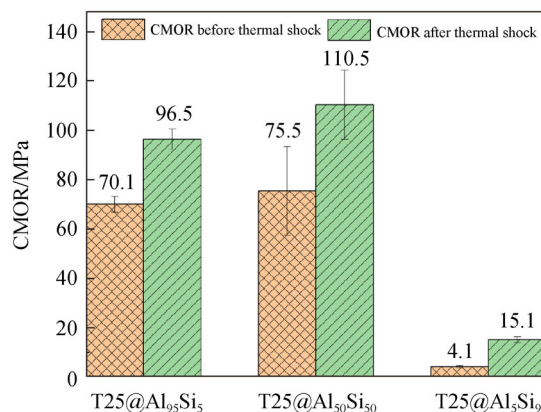


图 6 不同熔融浸渗介质制备试样(1500 °C)热震前后的抗折强度

Fig. 6 Flexural strength of samples (1500 °C) with different infiltration medium before and after thermal shock

图 7 为不同熔融浸渗介质制备试样 (1500 °C) 的 XRD 谱。由图 7 可见, 以 Al₅₀Si₅₀ 和 Al₉₅Si₅ 作为

熔渗介质制备的样品中检测到了 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 的衍射峰, 同时还有微量 SiC 、 TiSi_xAl_y 和 Al 。此外, 样品 $\text{T25@Al}_{95}\text{Si}_5$ 中还检测到 $\text{Al}_2\text{Ti}_4\text{C}_2$ 和 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 的存在。与此相对, 样品 $\text{T25@Al}_5\text{Si}_{95}$ 中并没有检测到 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 相, 只有 Ti_xSi_y 新相所对应的衍射峰, 这是因为熔渗介质中 Si 含量丰富时, TiC 容易与 Si 直接反应并形成 Ti_xSi_y 相, 这也说明样品 $\text{T25@Al}_5\text{Si}_{95}$ 力学性能表现最差的原因。

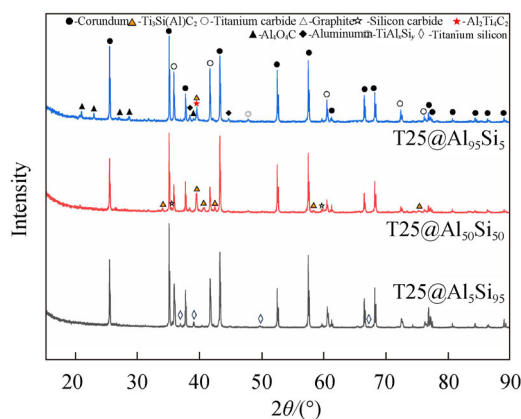


图7 不同熔融浸渗介质制备试样 (1500 °C) 的 XRD 谱
Fig. 7 XRD patterns of samples (1500 °C) prepared with different infiltration media

为了进一步探究样品热震后的抗折强度不降反升的原因, 对热震后 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2\text{--C}$ 耐火材料断口的显微结构进行了观察, 结果如图 8 所示。由图 8a 可见, 由于热震过程中热应力的损伤, 导致耐火材料结构的损伤, 刚玉骨料中出现了裂纹, 但基

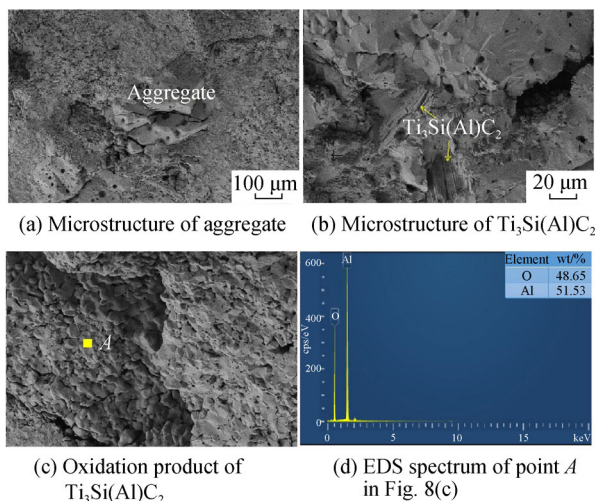


图8 样品 $\text{T25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ (1500 °C) 热震后的 SEM 照片及能谱结果
Fig. 8 SEM images of the microstructure and energy spectrum analysis of the sample $\text{T25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ (1500 °C) after thermal shock

质与骨料仍然保持较为致密的结合, 材料整体结构完整。在样品内部还观察到部分未被氧化的 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 相 (见图 8b), 这有助于热震试验后耐火材料强度的保持。此外, 由图 8c 可见 Al_2O_3 颗粒的紧密结合, 这与 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 的氧化有关, 新生成的 Al_2O_3 在热震过程中填充了裂纹和孔隙, 有利于恢复甚至提高试样的机械强度。

当在背散射模式下进一步观察 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2\text{--C}$ 耐火材料热震后的显微结构后, 发现热震后样品表面形成了一个厚度约数 10 μm 的致密反应层, 结果如图 9 所示。由图 9 并结合表 4 可知, 该反应层最外侧的灰白色区域的主要成分是 TiO_2 , TiO_2 层之下的灰色区域是 Al_2O_3 层, 而在未被氧化的 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 与灰色的 Al_2O_3 层之间, 则是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ 的混合层以及 SiC 和 Al 、 Si 。氧化层中 Si 元素含量较低, 这是由气相 SiO 逸出所致^[38], 这一致密层的出现, 不仅有效防止耐火材料内部 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 的氧化, 也确保了热震后试样具有与热震前接近的力学强度, 而且由于致密层的形成, 耐火材料的力学性能得到进一步强化, 导致热震后试样的抗折强度甚至高于热震之前的试样。

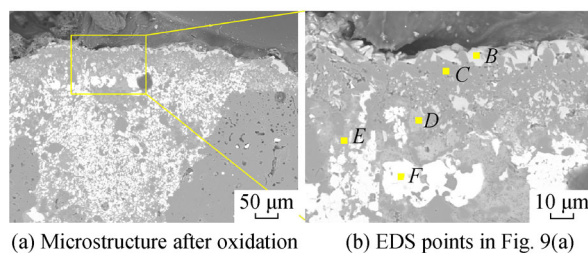


图9 试样 $\text{T25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ (1500 °C) 在热震后的显微结构照片及能谱
Fig. 9 SEM images of microstructure and energy spectrum analysis of samples after thermal shock

表4 图 9b 中各点的 EDS 能谱结果

Table 4 EDS results in Fig. 9(b)					
Points	C	O	Al	Si	Ti
B		39.47			60.53
C	14.54	40.46	44.99		
D	15.86	33.55	19.71	0.41	30.47
E	36.96	1.72	17.94	41.77	1.62
F	18.62	1.03	0.43	12.24	67.68

3 结论

1) 预制体经过 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 合金熔渗后, 可以制备出与 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 反应结合的低碳 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2\text{--C}$ 耐火材料。预制体中石墨的存在阻碍了硅铝合金

的渗透, 最终影响试样的力学性能。其中不含石墨的预制体经过 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 的熔渗反应后, 抗折强度最高可达 82.2 MPa 。

2) 熔渗介质中 Al 的含量对耐火材料中 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)}\text{C}_2$ 的生成量具有显著影响。Al 的存在有利于降低 TiC 晶粒间的孪晶晶界能, 这有效促进 TiC_x 孪晶的形成。 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)}\text{C}_2$ 相也易于从 TiC_x 孪晶中成核并在 Ti-Si-Al 液相中生长。

3) 耐火材料中层状结构的 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)}\text{C}_2$ 相会通过多种变形机制消耗能量, 从而提高耐火材料材料的常温抗折强度。同时, $\text{Ti}_3\text{Si(Al)}\text{C}_2$ 等在热震过程可以形成连续且致密的氧化层, 可以有效防止试样内部的 $\text{Ti}_3\text{Si(Al)}\text{C}_2$ 被进一步氧化, 同时致密层的形成有助于恢复甚至强化热震后耐火材料的力学性能, 在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 的熔渗温度下, 试样 $\text{T25@Al}_{50}\text{Si}_{50}$ 的常温抗折强度从热震前的 75.5 MPa 增加至 110.5 MPa 。

参考文献:

- [1] EWAIS E M M. Carbon based refractories[J]. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, 2004, 112(1310): 517–532.
- [2] 李红霞. 耐火材料手册, 第二版 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2021.
- [3] S. W. Zhang, Next generation Carbon-containing refractory composites[J]. Adv Sci Technol-Res, 2006, 45(1), 2246–2253.
- [4] LEE W E, ZHANG S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories[J]. Int Mater Rev, 1999, 44(3): 77–104.
- [5] X. Xu, Y. Li, T. Zhu, Y. Dai, Z. Xue, W. Yan, 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, 2025, 51(5): 6458–6467.
- [6] RUAN G Z, LI N. Carbon pickup of interstitial free steel from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories[J]. Ironmak Steelmak, 2004, 31(4): 342–344.
- [7] Y. Liu, L. Wang, G. Li, Z. Zhang, X. Xu, Y. Li, J. Chen. Effect of submicron-carbon containing MgO-C refractories on carbon pickup of ultra-low carbon steel[J]. J Ceram Sci Technol. 2018, 9(2) 141–148.
- [8] LIAO N, LI Y W, JIN S L, et al. Reduced brittleness of multi-walled carbon Mater Sci Eng A, 2017, 698: 80–87.
- [9] BAG M, ADAK S, SARKAR R. Nano carbon containing MgO-C refractory: Effect of graphite content[J]. Ceram Int, 2012, 38(6): 4909–4914.
- [10] ZHU T B, LI Y W, LUO M, et al. Microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories containing graphite oxide nanosheets (GONs)[J]. Ceram Int, 2013, 39(3): 3017–3025.
- [11] SONG J B, ZHANG H J, WANG J K, et al. High-yield production of large aspect ratio carbon nanotubes via catalytic pyrolysis of cheap coal tar pitch[J]. Carbon, 2018, 130: 701–713.
- [12] TIAN X Y, LIU G Q, SHANG X L, et al. Effect of carbon-coated Al_2O_3 powder on structure and properties of low-carbon MgO-C refractory composites[J]. Process Appl Ceram, 2018, 12(3): 295–302.
- [13] LI Y G, BI Y B, LIU X F, et al. Preparation and properties of alumina-carbon castables using SiC nanofiber coated graphite flake[J]. Appl Surf Sci, 2023, 615: 156275.
- [14] KUANG C L, WANG X, LIU Z L, et al. Nanocrystalline ZrC coated graphite and its effect on mechanical properties and thermal shock resistance of low-carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories[J]. Ceram Int, 2022, 48(22): 33926–33933.
- [15] CHONG X C, LUO J Y, DING D H, et al. Nanoscale toughening of low carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 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.
- [16] CHEN Y Q, LIU G Q, ZHEN W, et al. Study on structure and properties of low carbon spinel-C refractory composites[J]. J Alloys Compd, 2019, 770: 356–368.
- [17] 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.
- [18] YU C, DENG C J, ZHU H X, et al. Synthesis of hexagonal plate-like $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ and the effect of $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ addition to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractory[J]. Adv Powder Technol, 2017, 28(1): 177–184.
- [19] LIU Z Y, YU J K, WANG X N, et al. Comparative study of B_4C , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, and ZrB_2 powder additions on the mechanical properties, oxidation, and slag corrosion resistance of MgO-C refractories[J]. Ceram Int, 2022, 48(10): 14117–14126.
- [20] CAMPOS K S, LENZ E SILVA G F B, NUNES E H M, et al. The influence of B_4C and MgB_2 additions on the behavior of MgO-C bricks[J]. Ceram Int, 2012, 38(7): 5661–5667.
- [21] CHEN Y, DENG C J, WANG X, et al. Effect of Si powder-supported catalyst on the microstructure and properties of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-C}$ refractories[J]. Constr Build Mater, 2020, 240: 117964.
- [22] JI Z X, LIAO N, LI Y W, et al. Effect of h-BN on the microstructure and fracture behavior of low carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories[J]. Ceram Int, 2021, 47(21): 29900–29907.
- [23] ATZENHOFER C, GSCHIEL S, HARMUTH H. Phase formation in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories with Al addition[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(4): 1805–1810.
- [24] CHEN J F, LI N, HUBÁLKOVÁ J, et al. Elucidating the role of Ti_3AlC_2 in low carbon MgO-C refractories: Antioxidant or alternative carbon source?[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(9): 3387–3394.
- [25] CHEN J F, LI N, YAN W, et al. Influence of Ti_3AlC_2 on microstructure and thermal mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{AlC}_2\text{-C}$ refractories[J]. Ceram Int, 2016, 42(12): 14126–14134.
- [26] ZHANG T, CHEN J F, ZHANG Y, et al. Elucidating the role of Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2 in oxidation mechanisms of MgO-C refractories[J]. Ceram Int, 2023, 49(7): 11257–11265.
- [27] CHEN J F, LI N, YAN W. Influence of Ti_3AlC_2 on corrosion resistance and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{AlC}_2\text{-C}$ refractories in contact with ladle slag[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(6): 1505–1511.
- [28] LIU G F, LIAO N, NATH M, et al. Optimized mechanical properties and oxidation resistance of low carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories through Ti_3AlC_2 addition[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(4): 2948–2957.
- [29] LIU G F, LIAO N, LI Y W, et al. Influence of Ti_3AlC_2 addition on water vapor resistance of low-carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2023, 20(1): 424–435.

- [30] 蔡伏玲. 含钛 MAX 相在 MgO-C 耐火材料中的应用研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2021.
CAI Fulong. Study on application of titanium-containing MAX phase in MgO-C refractories[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2021.
- [31] LANDRY K, KALOGEROPOULOU S, EUSTATHOPOULOS N. Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1998, 254(1–2): 99–111.
- [32] XIN Y L, JIAN Y L, YIN H F, et al. Preparation of in situ $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ reaction bonded low carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories and its abnormal thermal shock behavior[J]. Ceram Int, 2023, 49(23): 39013–39020.
- [33] FAN X M, YIN X W, WANG L, et al. Synthesis of Ti_3SiC_2 -based materials by reactive melt infiltration[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2014, 45: 1–7.
- [34] TANG K, WANG C G, HUANG Y, et al. A study on the reaction mechanism and growth of Ti_3SiC_2 synthesized by hot-pressing[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 328(1/2): 206–212.
- [35] HWANG S S, HAN J, LEE D Y, et al. Synthesis of Ti_3SiC_2 by infiltration of molten Si[J]. J Alloys Compd, 2011, 509(35): L336–L339.
- [36] YU R, HE L L, YE H Q. Effects of Si and Al on twin boundary energy of TiC[J]. Acta Mater, 2003, 51(9): 2477–2484.
- [37] KISI E H, CROSSLEY J A A, MYHRA S, et al. Structure and crystal chemistry of Ti_3SiC_2 [J]. J Phys Chem Solids, 1998, 59(9): 1437–1443.
- [38] ZHOU Y C, CHEN J X, WANG J Y. Strengthening of Ti_3AlC_2 by incorporation of Si to form $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ solid solutions[J]. Acta Mater, 2006, 54(5): 1317–1322.

Effect of Composition Design on Structure and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2\text{-C}$ Refractories

XIN Yalou¹, JIAN Yunling¹, YIN Hongfeng¹, YUAN Hudie¹, TANG Yun¹, REN Xiaohu¹, LIU Yuchi¹, LIU Guoqi^{2,3}
(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China;
2. State Key Laboratory of Advanced refractory Materials, Luoyang 471039, Henan, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Extended Abstract

Introduction Recent development on low-carbon/ultra-low carbon refractories with superior properties for the rapid development of green low-carbon economy and high-quality clean steel is a research hotspot. The structure and properties of low-carbon refractories in a variety of ways are optimized to solve the problem of deterioration of high-temperature properties caused by simple reduction of graphite content. The introduction of carbon nanomaterials can significantly reduce the overall carbon content of the material. Also, the mechanical strength and thermal shock resistance of carbon-containing refractories are improved simultaneously because the nanostructures absorb and buffer the thermal stress generated by a large number of thermal shocks. In addition, reinforcement phases such as carbides, borides and nitrides are also applied to improve the organizational structure and properties of low-carbon refractories to solve the long-standing problem of carbon source oxidation. However, the poor dispersion of nanomaterials in the matrix is a significant technical problem, and the synthesis process of composite powders is complex and challenging. High production costs and the difficulty of achieving large-scale application restrict the industrial development of these materials. The structural degradation at high temperatures leads to a decline in the strength of refractories and even deterioration of comprehensive performance, which cannot guarantee the stability of long-term service of refractories

Methods The MAX phase materials were expected to achieve the balance between low carbonization and service performance of carbon-containing refractories due to their graphite-like layered structure, high thermal conductivity, high damage tolerance and good oxidation resistance and thermal shock resistance. In this work, *in-situ* $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ reaction bonded low carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractory was prepared by a reactive melt infiltration method based on the preparation process of ceramic matrix composite materials. The effects of the amount of TiC/graphite in the prefabricated material and the type of Si-Al alloy as the infiltration medium on the phase composition, microstructure, physical properties, mechanical properties and thermal shock resistance of the refractories were investigated.

Results and discussion The phase composition and performance (i.e., the apparent porosity, bulk density and flexural strength) are different at different compositions of the preforms. Corundum, $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ and TiC phases appear in all the samples, and trace amounts of SiC, TiAl_xSi_y and residual Al also occur. When the preform does not contain graphite, the content of $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ in the sample is higher, and the apparent porosity is much lower. The flexural strength of the sample increases from 9.0 MPa and 23.4 MPa to 79.4 MPa and 82.2 MPa, respectively, when the graphite removes from the raw material. Also, the bulk density of refractories is higher. This is due to the poor wettability of graphite and alloy, which prevents the infiltration of alloy melt into the preform. Graphite reacts with Si to form SiC phase and consumes Si element, which affects the growth of subsequent $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ phase. The content of titanium carbide in the raw material also affects the generation of $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$, increasing the content of titanium carbide is beneficial to generating more $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$, which causes a lower porosity and a higher bulk density of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2\text{-C}$ efractories. The overall apparent porosity of samples $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ and $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ is lower than that of sample $\text{Al}_5\text{Si}_{95}$, and the bulk density is relatively high. This is related to a fact that the presence of Al promotes the infiltration of alloy melt into the precast and is conducive to the formation of $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$. The flexural strength of the

sample T25@ $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ using $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ alloy as a penetration medium increases from 75.5 MPa to 110.5 MPa after thermal shock. The rich toughening mechanism of $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ helps to improve the thermal shock resistance of the refractory, and the oxidation products generated after the oxidation of $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ can make the structure of the refractory more dense. The presence of whiskers in the refractory is also beneficial for better thermal shock resistance.

Conclusions Low carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{Si(Al)C}_2\text{-C}$ refractory could be prepared after the preform was infiltrated with $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ alloy. The presence of graphite in the preform obstructed the penetration of Si-Al alloy and ultimately affected the mechanical properties of the sample. The flexural strength of the preform without graphite was up to 82.2 MPa after the infiltration reaction at 1550 °C. The content of Al in the infiltration medium had an effect on the production of $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ in the refractory. The presence of Al was conducive to the reduction of twinning grain boundary energy between TiC grains, effectively promoting the formation of TiC_x twins. $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ phase was also easy to nucleate from the TiC_x twin and grow in the Ti-Si-Al liquid phase. The $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ phase consumed energy through various deformation mechanisms, thus increasing the flexural strength of the refractory material at room temperature. Also, $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ could form a continuous and dense oxide layer during the thermal shock process, effectively preventing the $\text{Ti}_3\text{Si(Al)C}_2$ inside the sample from being further oxidized. The formation of the dense layer could restore or even strengthen the mechanical properties of the refractory after thermal shock. The flexural strength of sample T25@ $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ increased from 75.5 MPa to 110.5 MPa after thermal shock.

Keywords composition design; alumina-titanium silicon aluminum carbon-carbon refractory; reactive melt infiltration method; mechanical properties; thermal shock resistance