

铝碳耐火材料热-力性能及其时间/温度依赖效应

王泽贤, 戴亚洁, 廖 宁, 朱天彬, 李亚伟

(武汉科技大学, 钢铁工业耐火材料新技术教育部国际合作联合实验室, 先进耐火材料全国重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 铝碳耐火材料作为重要部件长水口的主体材料, 在钢水反复侵蚀以及热冲击的极端环境中极易失效。本工作借助单边切口梁试验结合数字图像相关方法, 观察不同温度与使用周期下长水口的微观结构演变, 并探究了其对于力学性能产生的影响。通过和三点弯曲法以及楔形劈裂法展开对比, 对单边切口梁法在耐火材料中的应用予以验证。结果表明, 热行为演化对材料的性能具有显著作用。在使用过程中, 未浸入钢液与浸入钢液区分别呈现出碳化硅晶须的形成以及熔融石英结晶的现象。但由于成分以及温度存在差异, 未浸入钢液的试样里形成了大量的碳化硅, 且随使用周期的增加而增多; 而在浸入钢液的试样中, 熔融石英结晶和低/高斜方晶石转变更为突出。除了不同的热处理效果之外, 相较于未浸入钢液的试样, 浸入钢液中的试样力学性能随着服役期间热处理周期次数的增多而提升。

关键词: 铝碳耐火材料; 碳化硅; 单边切口梁法; 温度梯度; 性能演变

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-2102-11

网络出版时间: 2026-05-12



铝碳质长水口作为连铸系统的关键部件之一, 在钢铁冶炼连铸工艺中起着至关重要的作用^[1], 它引导钢水从钢包进入中间包, 并防止钢水 2 次氧化。铝碳耐火材料因其优异的抗侵蚀性、抗蠕变性和抗热震性能, 被广泛应用于长水口中。在服役过程中, 长水口不仅要承受高温环境, 更需应对周期性浇铸作业带来的循环热震冲击, 这些因素共同作用可能导致材料发生热机械失效。由于材料的热物理性能和力学性能并不是一成不变的, 而是随着服役时间产生性能退化, 因此会导致铝碳耐火材料的热机械失效和损伤。此外, 材料氧化现象及钢水/熔渣对耐火材料的侵蚀-熔损作用, 同样是影响长水口使用寿命的关键劣化因素^[2-4]。

为了提升铝碳耐火材料的可持续性, 研究者们通过多种技术手段优化其性能, 主要包括引入添加剂^[5-6]、调整碳源^[7-8]、骨料改性^[9]等方法。例如, 通常向铝碳耐火材料中添加 Al 粉、Si 粉^[10-11]等抗氧化剂抑制或减缓材料氧化。Al 和 Si 粉末不仅通过优先于碳发生氧化反应提升抗氧化能力, 还能原位形成 AlN、SiC、Sialon 等陶瓷相, 从而提高材料

的韧性^[12]。在抗侵蚀-熔损性能优化方面, h-BN 的加入可形成腐蚀隔离区, 而采用纳米炭黑取代鳞片石墨以降低碳含量的方法也被证实有效^[13-15]。针对抗热震性能的提升, 复合粉体技术展现出显著优势^[16], 如 Tamura 等^[17]和 Rongos 等^[18]提出了纳米结构基体理论, 通过堵塞孔隙和构建原位陶瓷结合网络来调控微观结构, 从而增强材料的韧性。Liao 等^[19]通过在低碳耐火材料中催化酚醛树脂热解碳生成多壁碳纳米管, 其与碳化硅晶须形成的复合结构显著提升了热震稳定性。

显然, 铝碳耐火材料的微观结构与成分会随着温度及热持续时间发生动态演变, 并显著影响热机械行为。研究表明, 随着温度升高, 原料中树脂的刚度和强度因热解而下降^[20], 同时石墨逐渐氧化并伴随陶瓷相的生成。Liu 等^[21]研究了不同温度下铝碳耐火材料中尖晶石的原位生成过程, 发现随着烧成温度的升高, Al₂O₃ 相会逐渐溶解为富铝尖晶石相, 从而改善其抗裂纹扩展能力和材料力学性能。石凯等^[22]研究发现, 金属铝在 600~800 °C 熔融导致材料致密化, 而 800~1200 °C 内 Al₄C₃ 和 AlN 陶瓷

收稿日期: 2025-06-16。 修订日期: 2025-07-04。

基金项目: 国家自然科学基金(52472303, U21A2058, U22A20127)。

第一作者: 王泽贤(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 戴亚洁(1987—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2025-06-16. Revised date: 2025-07-04.

First author: WANG Zexian (2000—), female, Master candidate.

E-mail: zexian.1028@qq.com

Correspondent author: DAI Yajie (1987—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: yajie.dai@wust.edu.cn

相的形成进一步提高了材料高温强度。在实际工况中,长水口存在浸入钢液区和未浸入区的服役差异,导致不同部位承受不同的工作温度和温度梯度。迄今为止,铝碳质长水口在实际服役条件下的热-力性能变化(如温度场分布、浇铸周期、持续时间和位置影响等)仍缺乏系统研究。同时,现有研究多聚焦于材料机械强度指标,而对其断裂韧性的表征与优化关注不足。

为深入解析铝碳耐火材料在真实服役条件下的热-力性能演变行为,通过收集不同服役阶段的长水口,系统表征了浸入和未浸入钢液区材料的热物理性能和力学性能随服役周期的演变规律。通过单边切口梁试验,结合显微结构与物相演变特征,研究了不同服役区域材料断裂行为的差异,旨在为铝碳耐火材料的性能优化与工程应用提供理论依据与技术支撑。

1 实验

1.1 材料

长水口取自实际工况下服役后的材料,图 1 为长水口的服役条件(a)和其随服役时间增加(b)的工况图。由图 1a 可见,钢包位于水口上方,浇铸时高温钢水迅速流过长水口内部。1 次浇铸加热持续约 40 min。在此过程中长水口内壁始终承受钢液冲刷。其中,长水口下部浸入在钢水中(标记为样品 B),其温度可达 1500~1600 °C。非浸入(样品 N)部分因内壁接触流动钢水、外壁暴露于环境空气而形成非对称温

度场。长水口内壁因直接接触钢液温度骤升至 1500 °C,而外壁温度相对较低,由此在径向与轴向(黄色箭头标注)形成温度梯度,产生严重的热应力和局部微观结构分化。由图 1b 可见,随着服役周期次数的增加,浸入钢液中的水口外壁受到侵蚀,未浸入钢液区外形结构变化不明显,但表面釉层明显衰减。

表 1 为钢包长水口试样的主要化学成分及服役参数。样品 N 因暴露在空气中容易被氧化,通过添加硅粉以提高抗氧化性,而样品 B 含有微量的硅微粉。样品 B 因承受更高服役温度(1500~1600 °C)易发生热震损伤,而二氧化硅的热膨胀系数低且稳定性良好,故将其引入提高样品抗热震性。

表 1 不同区域长水口材料的基体组成
Table 1 Matrix composition of shroud materials in different regions

Sample No.	BFA	WFA	Silica	Si	Carbon	Service life
N	√		√	√	√	1, 5 T and 10 T
B		√	√	Trace	√	1, 5 T and 10 T

According to the differences in service environment, materials that are non-submerged in molten steel are labeled as Sample N, while those submerged in molten steel are labeled as Sample B. The number of thermal cycles, denoted by T, corresponds to the actual number of castings. In the table, BFA stands for brown fused alumina and WFA stands for white fused alumina, with “√” indicating the presence of the corresponding component.

1.2 样品表征

用 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪检测样品 N 和样品 B 的物相组成,测试条件:管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 10°~90°。通过配有 IE 350 PentaFET X-3 型能谱仪的 Nova Nano 400 型射电子显微镜以及 EVO18 型扫描电子显微镜分析和观察试样的显微结构。采用 ETM 10 501 型万能测试机进行三点弯曲试验,其跨距为 80 mm,加载速率 0.3 mm/min,电子控制系统为 EDC 120 (DOLI Company, Germany)。测试试样的常温抗折强度,测试结果取 3 条试样的平均值,同时记录材料的载荷-位移曲线。用 ETM 10501 型万能测试机进行楔形劈裂试验,加载速率为 0.5 mm/min。为了保证设备安全,加载载荷达到 15% $F_{V,max}$ (最大垂直载荷)时停止试验,记录相应的载荷-位移曲线。

1.3 单边切口梁试验的验证与适用性

三点弯曲试验是测试材料力学强度的一种简单的试验方法^[23-24]。但该方法在加载过程中难以实现裂纹稳定扩展,在研究断裂能和韧性方面具有局限

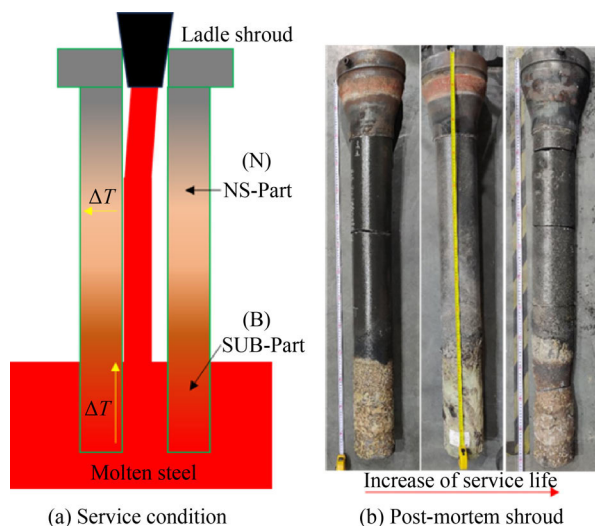


图 1 长水口的服役条件及其随服役时间增加的工况图
Fig. 1 Schematic illustration of service condition of a shroud and images of post-mortem shroud with increased service cycles

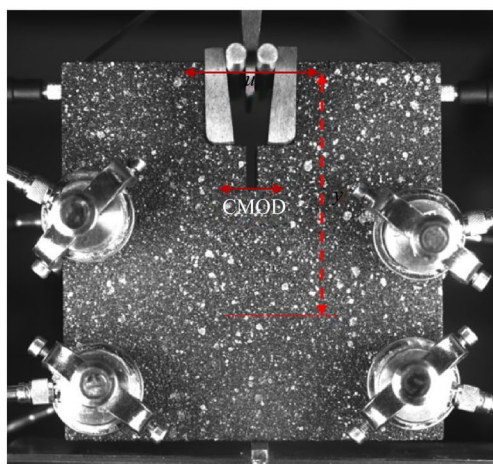
性。而楔形劈裂试验(wedge splitting test, WST)通过高断裂面积的试样体积比和专用载荷传递设备,可实现脆性材料的稳定裂纹扩展,为研究断裂机制提供关键参数,目前常用于确定断裂参数和研究断裂行为^[25–26]。

图2为楔形劈裂试验。由图2a可见,通过位于试件槽内的载荷传递装置^[27–28]将施加的垂直力转化为水平力,该装置包括2个载荷传递片、2个滚轮和1个楔块。根据记录的载荷–位移曲线,可以确定断裂能 G 和标称缺口抗拉强度 σ_t 。 G 等于载荷–

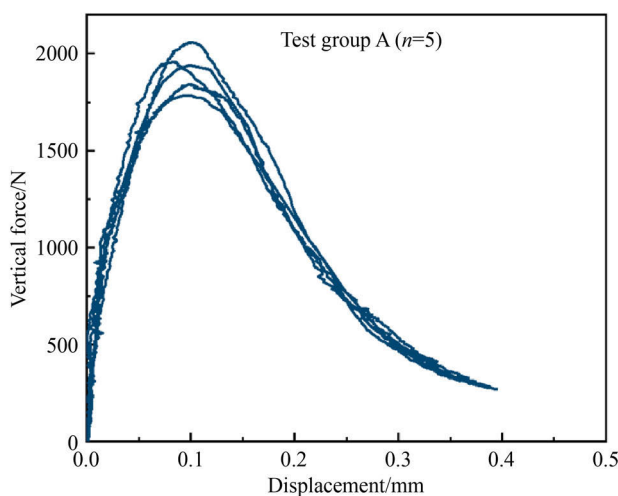
位移曲线下的面积与裂纹稳定扩展时的韧带面积 A 的比值; σ_t 由最大水平载荷 $F_{\max}$ 计算,公式如下:

$$\sigma_t = \frac{F_{\max}}{bh} \left(1 + \frac{6y}{h} \right) \quad (1)$$

式中: b 和 h 分别为韧带的宽度和高度; y 为加载点到韧带中心的垂直距离。 G/σ_t 为表征材料脆性的参数,数值越大表示材料的脆性越低。本工作中试样的平均最大载荷 $F_{\max}$ 为 (1916.0 ± 106.9) N, σ_t 为 (3.73 ± 0.21) MPa, G 为 (118.0 ± 1.8) N/m, G/σ_t 为 (0.032 ± 0.002) N/mm。



(a) Wedge splitting test set-up



(b) Load-displacement curves

图2 楔形劈裂试验装置和载荷–位移曲线

Fig. 2 Wedge splitting test set-up and load-displacement curves

尽管楔形劈裂试验具有显著优势,但其标准试样需满足 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 75\text{ mm}$ 的几何尺寸要求,这远远大于用后长水口的实际壁厚;而单边切口梁试验通过预制缺口降低试样的刚度,可在破坏阶段实现稳定裂纹扩展,适用于断裂韧性测试。当结构受到外载荷作用时,应力集中在裂纹尖端,导致裂纹扩展,一旦达到临界应力水平,就会导致结构破坏,该方法已在陶瓷和混凝土领域得到应用^[29–30]。如García-Prieto等^[31]通过单边切口梁的方法测试脆性陶瓷的稳定断裂行为。Hino等^[32]采用单边切口梁方法评价了镁碳砖的断裂韧性以及应力系数与裂纹扩展速率的关系。本工作选用单边切口梁试验的核心优势在于其试样尺寸与用后长水口取样高度匹配。

为了验证单边切口梁试验在铝碳耐火材料中的适用性,采用同批次材料分别进行了楔形劈裂、三点弯曲和不同缺口深度的单边切口梁对比测试。三点弯曲和单边切口梁试样尺寸统一为 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 150\text{ mm}$,跨度为 120 mm 。稳定曲线^[33]如图3所示,

单边切口梁试验中可准确获取断裂变形过程中的峰值载荷 $F_{\max}$ 和最大位移 δ_{peak} 。其中:断裂能 G_f 由载荷–位移曲线下面积与断裂截面的比值确定。抗拉强度 σ_t 的计算公式见式(2)和式(3):

$$\sigma_t = \frac{3F_{\max}l}{2bh^2} v_2 \left(\frac{c}{h} \right) \quad (2)$$

$$v_2 \left(\frac{c}{h} \right) = \left[\frac{\frac{c}{h}}{1 - \frac{c}{n}} \right] \left\{ 5.58 - 19.57 \left(\frac{c}{h} \right) + 36.82 \left(\frac{c}{h} \right)^2 - 34.94 \left(\frac{c}{h} \right)^3 + 12.77 \left(\frac{c}{h} \right)^4 \right\} \quad (3)$$

式中: l 为跨度; b 为试样宽度; h 为高度; c 为预制裂缝长度; $v_2 \left(\frac{c}{h} \right)$ 可视为校正参数^[34]。力学参数结果见表2。

在楔形劈裂和单边切口梁2种测试方法下,裂纹在峰后区域的扩展表现出稳定的特征。在三点弯

曲试验中,随着加载位移的进一步增大,载荷急剧下降。与此同时,随着预制裂纹长度增加,材料的强度与脆性行为均表现出下降趋势,且楔形劈裂与

单边切口梁试验测得的断裂能具有良好一致性。因此,本研究采用调整后的单边切口梁测试用后长水口的断裂韧性。

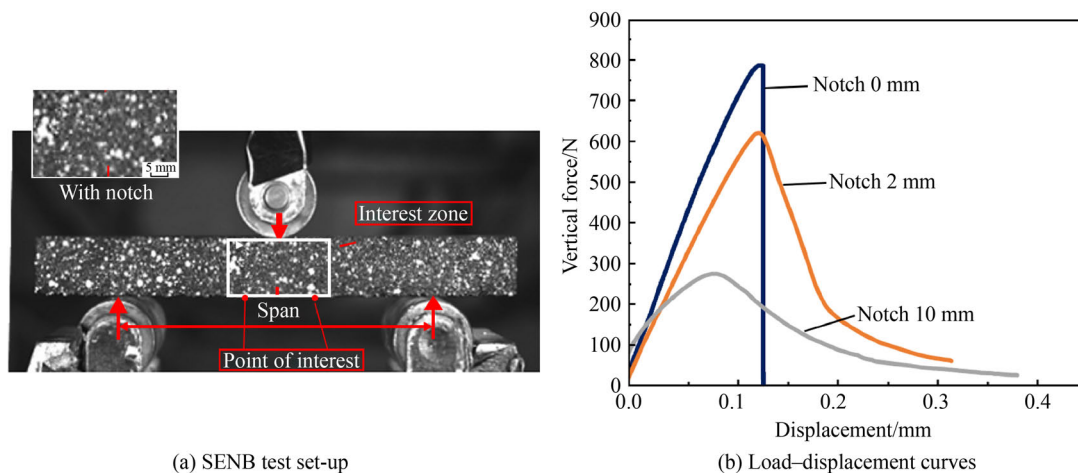


图 3 铝碳耐火材料单边切口梁试验:实验装置和结果

Fig. 3 Single-edge notched bending test for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories: experimental set-up and result

表 2 不同开槽深度的力学参数

Table 2 Mechanical parameters corresponding to different notch depths

Notch depth/mm	$F_{\max}/\text{N}$	σ_f/MPa	$\delta_{\text{peak}}/\text{mm}$	$G_f/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$
0	787	0.58	0.133	114
2	621	0.17	0.132	136
10	276	0.23	0.087	116

从用后长水口取出几何尺寸为 $125\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 的样品,预制 3.5 mm 标准切口。鉴于材料最大晶粒尺寸 $\leq 2\text{ mm}$,所用样本的韧带长度是满足条件的^[35]。采用 0.3 mm/min 位移控制加载速率,并配置了一台 $2452\text{ pixels}\times 2056\text{ pixels}$ 像素高分辨率 CMOS 相机,对断裂过程进行全场图像采集。为提升数字图像相关分析精度,试样表面预先制备高对比度散斑场:一层亚光黑色涂料作为基底,喷上白点作为散斑图案,以增加对比度。

使用基于子集的数字图像相关(DIC)技术和 Match ID 2D 软件进行后期分析,关键参数设定为子区尺寸 $31\times 31\text{ pixels}^2$ 和步长 8 像素。

2 结果与讨论

2.1 物相组成和显微结构的演变

图 4 为未浸入钢液区(样品 N)和浸入钢液区(样品 B)材料随服役周期的物相演变规律。由图 4a 可见,样品 N 的物相主要由刚玉、方石英、单质硅、碳化硅和石墨组成。其中,随着使用周期的增加,单质

硅含量因生成碳化硅而显著降低,10T 后碳化硅相明显富集。服役过程中熔融石英在 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生晶化反应,在 10T 下观察到方石英结晶相析出,而 Si 和 C 在 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上才能有效生成 SiC^[36-37]。

具体反应方程式如下:



经热力学计算可知,反应(4)在 $1400\sim 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $\Delta H_4\approx -72\text{ kJ/mol}$, $\Delta S_4\approx -7.8\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, 根据吉布斯自由能 $\Delta G_4(T)=\Delta H_4-T\Delta S_4$, $\Delta G_4=-60\sim -57\text{ kJ/mol}<0$, 反应能够自发进行。

由图 4b 可以看出,原始样品中存在方石英,这与图 5 所示的 SEM 观察结果一致。尽管样品 B 承受更高服役温度,但由于原始硅含量较低,即使 10T 后仍未检测到显著的 SiC 相生成。样品 B 中也没有检测到非常明显的碳化硅相。此外,2 种样品中碳的峰值均有所下降,并且整个过程都伴随着碳的溶解/氧化。

图 5 为 2 种原始样品的微观结构,其中,刚玉、单质硅和熔融石英集料嵌入基体中。由图 5 可见,原始(TP)样品中,熔融石英的结晶和低/高方石英转变会引发集料内部微裂纹的形成,这就是典型的“屋顶瓦结构”^[38]。显微结构表明:样品 N 主要以熔融石英为主相,而样品 B 中熔融石英集料内部可见多尺度裂纹,证明熔融石英发生部分晶化转变。

图 6 为不同服役周期下未浸入区(N)和浸入钢液区(B)的显微结构演变。由图 6 可见,随着服役周期

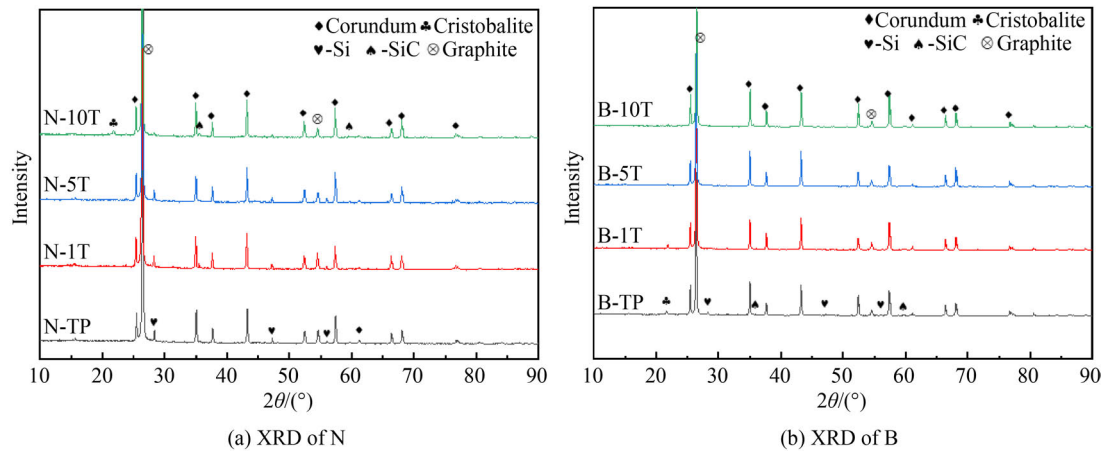


图4 不同样品随服役周期的物相演变

Fig. 4 Phase evolution of different samples with service cycles

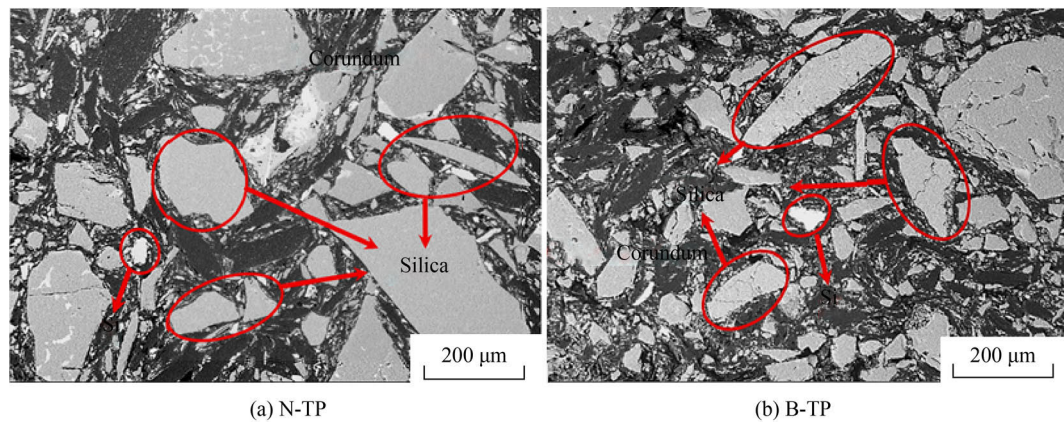


图5 原始样品的微观结构

Fig. 5 Microstructure of original materials

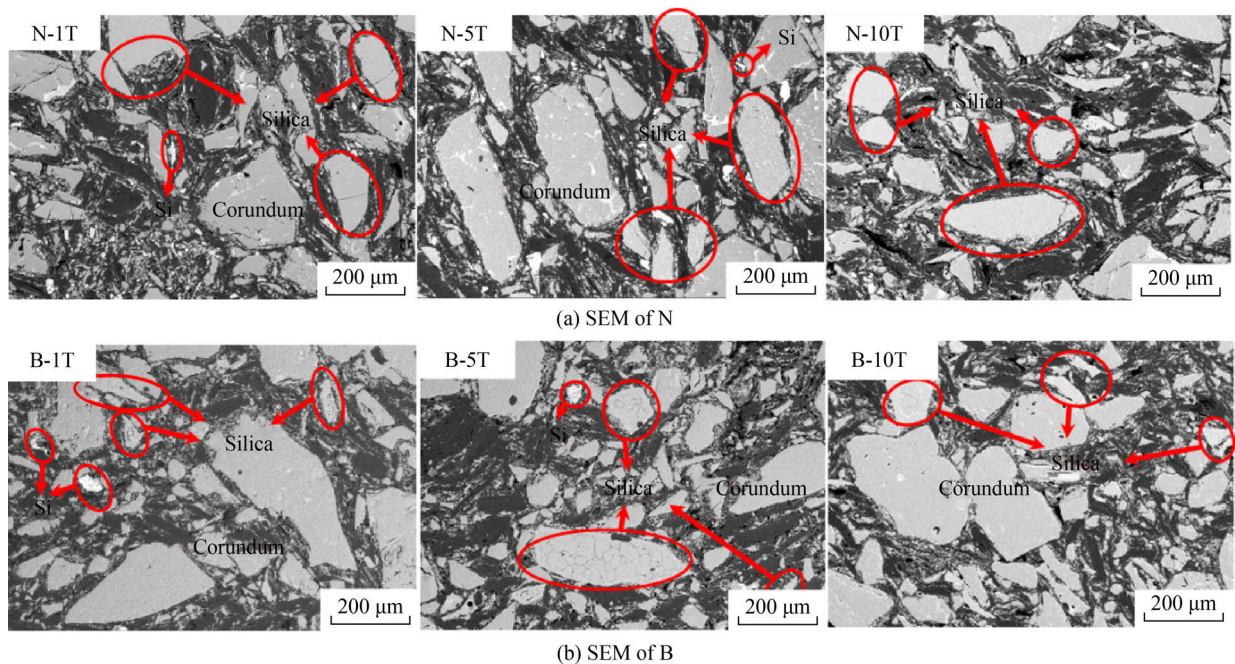


图6 微观结构随热循环的演变

Fig. 6 Evolution of microstructure with thermal cycles

的增加,基体中单质硅颗粒数量减少,至 N-10T 时已完全消失。样品 B 中初始硅含量较低,也出现了类似的现象。特别是,熔融石英结晶化及其后续石英的高低温转变导致熔融石英中形成典型的“屋顶瓦”结构,并伴随约 5.7% 的体积变化^[38]。在温度不足的情况下,熔融石英表面保持光滑形貌,集料中未观察到裂纹扩展的现象;而在图 6b 中发现经过 1 个使用周期后,在样品 B 中可以观察到石英表面的微裂纹,并且随着服役周期的增加及石英结晶度提升,裂纹网格密度显著增大。

图 7 为样品 N 和样品 B 中单质硅与石墨反应生成碳化硅的 2 种经典模式——部分转化与完全转化。由图 7 可见,通过能谱分析与元素面分析证实了物相组成差异。由于单质硅和石墨之间的扩散和

反应,形成了带有中心孔洞的碳化硅边缘,样品 B 因高温长时服役更易形成这种典型的 SiC 完全相变结构,特别是在 10T 中。虽然检测到碳化硅相,但在 SEM 光片中找到上述形貌仍然具有挑战性,这种形貌差异源于扩散反应动力学机制,高温促进扩散主导反应,中温则以晶界扩散为主。其中,图 7b 所标注的区域 Si 的质量分数为 50.43%,C 的质量分数为 21.3%。

为进一步表征碳化硅相的三维形貌,对断裂面进行 SEM 分析,结果如图 8 所示。由图 8 可见,样品 N-TP 中就存在少量 SiC 晶须,经过 10T 后形成致密的晶须团簇,样品 B 因初始 Si 含量低,在 1T 和 5T 时形成的 SiC 晶须较少,直至 10T 时孔洞中形成了更多的晶须。综上所述,样品 N 由于 Si 含量

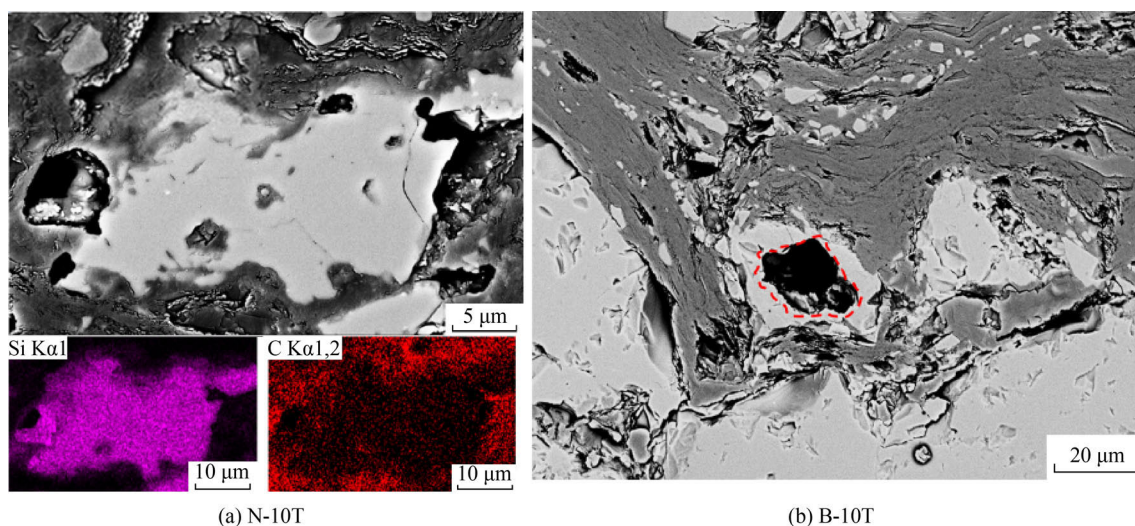


图 7 碳化硅的部分(a)和完全(b)形成

Fig. 7 Indication of partial (a) and complete (b) formation of SiC

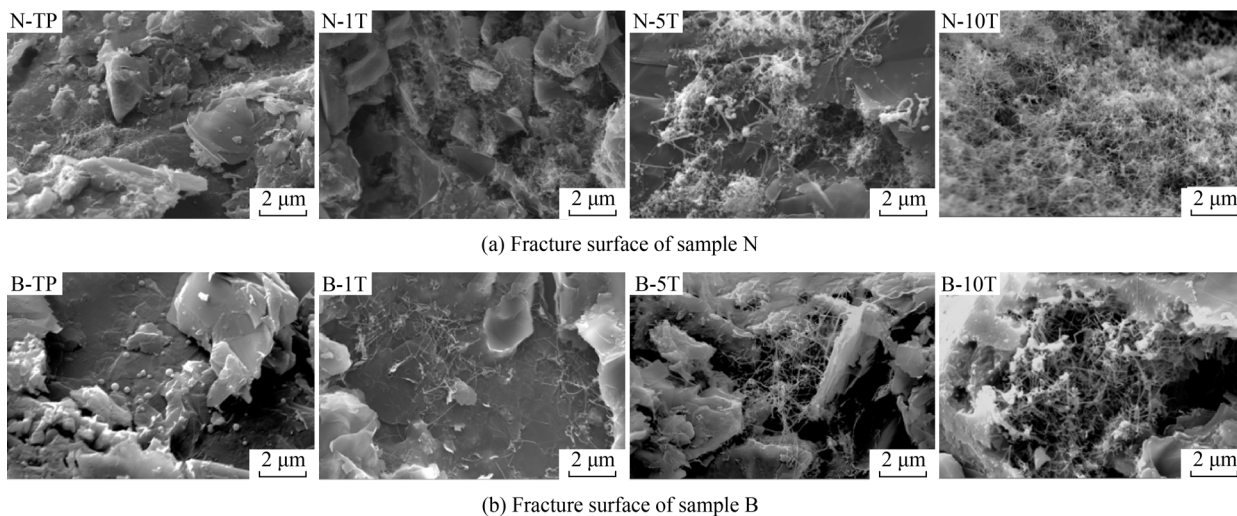


图 8 铝碳耐火材料断裂表面的显微结构 SEM 照片

Fig. 8 SEM image of the microstructure of the fracture surface of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractory

较高,形成了更多的 SiC,而在样品 B 中因高温长时服役促进 SiC 完全转化。在样品 B-10T 下,XRD(X 射线衍射)中并不能很清楚地检测到较低含量的 SiC。

2.2 力学行为演变

图 9 为三点弯曲的力-位移曲线和弯曲强度随服役时间变化曲线。由图 9 可见,在三点弯曲试验加载过程中,载荷随加载位移近似线性增加,达到峰值载荷后发生脆性断裂。随着热服役循环次数的增加,样品 N 的峰值负荷呈上升趋势,至 10T 后,其弯曲强度约为原始试样的 2 倍。相比之下,样品 B 在热循环过程中峰值载荷先略有下降,随后出现一定程度的回升。初始状态下,样品 N 和样品 B 的弯曲强度相似,但在实际服役后,样品 N 的强度始终高于样品 B。其主要原因在于样品 B 在生产过程中经历了高温钢液的浸没,导致内部形成热应力,从而引发裂纹和断裂,并使表面膨胀造成局部应力集中,最终降低了材料的整体力学性能。

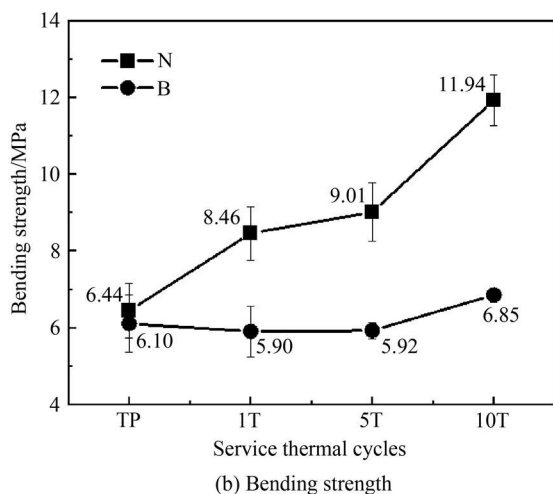
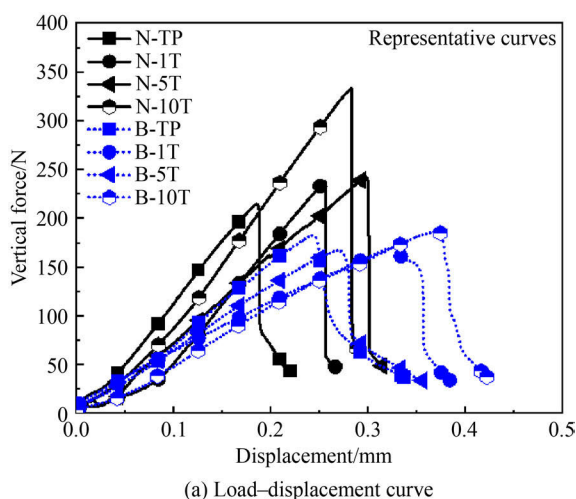


图 9 三点弯曲的力-位移曲线和弯曲强度随服役时间的变化
Fig. 9 Force-displacement curves for 3PBT and evolution of bending strength with service thermal cycles

对于样品 N,服役期间碳化硅的原位生成有效提升了材料的强度;而样品 B 在高温环境下经历多次剧烈热冲击,服役条件更为恶劣。热循环过程中,熔融石英的结晶导致材料内部存在微裂纹,且样品 B 中碳化硅晶须生成较少,因此,整体强度低于样品 N。然而,当热循环次数增加到 10T 时,样品 B 由于进一步烧结致密化及一定量的碳化硅生成,机械强度出现了小幅度回升。

在单边切口梁(SENB)加载条件下(见图 10 和表 3),试样呈现出更宽广的峰后区域,并且在接近峰值载荷时,载荷-位移曲线在峰前区域出现了偏离线弹性断裂机制(与图 9a 相比)。从曲线趋势可以看出,样品 N 的强度随热服役循环次数(从 1T 到 10T)单调增加,弯曲强度从 3.93 MPa 上升至 6.96 MPa。与此同时,峰值位移及极限位移均随热循环次数增加而降低,而断裂能则表现为上升趋势。 G/σ_f 随热循环次数的增加而减小,表明材料脆性逐渐增加。根据线性弹性断裂力学理论,作为断裂韧性参数的临界应力强度因子 K_{IC} 可计算为:

$$K_{IC} = Y\sigma_f\sqrt{a} \quad (5)$$

式中: Y 为裂纹形状因子,在本工作取为 1.5; a 为预制裂纹长度; σ_f 如式(2)所示。

测试结果显示,临界应力强度因子(K_{IC})随着服役周期的增加而增加。其原因与强度提升机制相似,主要归因于服役过程中碳化硅的生成以及热处理效应的叠加作用。总之,铝碳耐火材料在使用过程中,未浸入钢液区的强度和抗裂能力随着热时效的增加而提升,而抗裂纹扩展能力和断裂变形能力则下降。由表 3 可知,后 2 项性能由 G/σ_f 和 δ_{peak} 进行判断。样品 N 的整体力学性能优于样品 B,且样品 B 因在

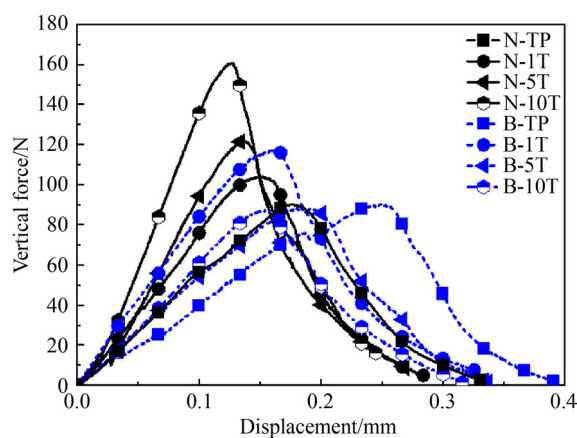


图 10 不同热循环次数下的力-位移曲线
Fig. 10 Force-displacement curves under different number of thermal cycles

表 3 材料的力学参数
Table 3 Mechanical parameters of studied specimens

Sample No.	$F_{\max}/\text{N}$	σ_f/MPa	$\delta_{\text{peak}}/\text{mm}$	$G_f/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$(G_f/\sigma_f)/\text{mm}$	$K_{\text{IC}}/(\text{MPa}\cdot\text{mm}^{1/2})$
N-TP	90.6	3.93	0.18	280.9	0.072	8.48
N-1T	104.1	4.51	0.15	277.3	0.061	9.74
N-5T	122.3	5.30	0.14	284.4	0.054	11.45
N-10T	160.7	6.96	0.13	360.9	0.052	15.04
B-TP	90.0	3.90	0.25	344.0	0.088	8.42
B-1T	117.2	5.08	0.16	358.7	0.071	10.90
B-5T	87.8	3.80	0.19	294.2	0.077	8.22
B-10T	87.4	3.79	0.15	249.3	0.066	8.18

更高温度及更剧烈热冲击环境下服役,性能衰减更为明显。在熔融石英结晶、少量碳化硅生成、烧结致密化以及高温与热冲击交变作用的共同影响下,样品 B-1T 达到最大弯曲强度、断裂能和断裂韧性。同时,与原始样品 B-TP 相比,服役后样品 B 的脆性明显增加。

图 11 为试样在不同加载阶段的水平应变分布图,包括峰值载荷 90%之前的时刻、最大峰值载荷时刻,以及峰后区域中最大载荷的 90%、60%、30%、20%对应的状态。由图 11 可以看出,随着载荷的增加,单一主裂纹稳定扩展,且在达到峰值载荷之前就已经有损伤产生。这一现象解释了在载荷-位移曲线(见图 10)中峰后区域载荷逐渐下降以及出现偏离线弹性断裂力学特征的原因。对比图 11a 和图 11b,2 种样品的整体断裂过程无明显差异,但仍有区别:样品 N 的裂纹路径更直且裂纹宽度小,表明其断裂脆性较高,而样品 B 的变形程度(由应变值反映)相对较大。随着服役周期的增加,材料的强度和脆性增加,导致裂纹萌生前在试样中储存的弹性能量增加,裂纹扩展过程变得更为直线化且弯曲度减小。

图 12 分别为三点弯曲和单边切口梁测试条件下材料裂纹口张开位移(CMOD)随时间的演变过程,通过在特征点之间施加压力来测量裂纹口张开位移。由图 12 可见,在三点弯曲测试条件下,试件的裂纹口张开位移随时间呈线性增长,在峰后区因脆性断裂行为迅速增加,特别是对于脆性更高的样品 N 而言更为明显。2 种材料在峰值载荷时的裂纹口张开位移差异较小。随着材料抗力的增加,达到峰值载荷所需的时间延长。相反,对于服役条件更为苛刻的样品 B,随着热服役循环次数的增加,达到峰值载荷的时间反而缩短。样品 N 在峰值载荷时的裂纹口张开位移小于样品 B,表明样品 B 的抗应变能力较强,但强度较低。

在单边切口梁的测试条件下(图 12b),裂纹口随加载持续张开,过程中未见突发性的脆性断裂行为。由于试样存在预制裂纹,试样在较小的加载位移下便可达到峰值载荷。随着热服役循环次数的增加,样品 N 表现出裂纹扩展速率减缓的特征,这与服役过程中材料内部生成更多碳化硅晶须、通过桥接效应提高材料韧性,从而抑制裂纹扩展并增加能量耗散密切相关。

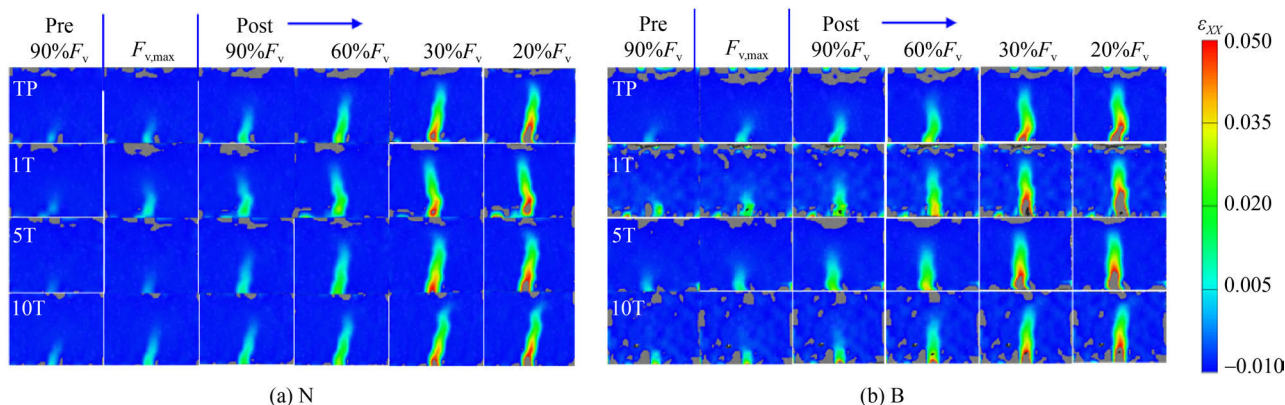
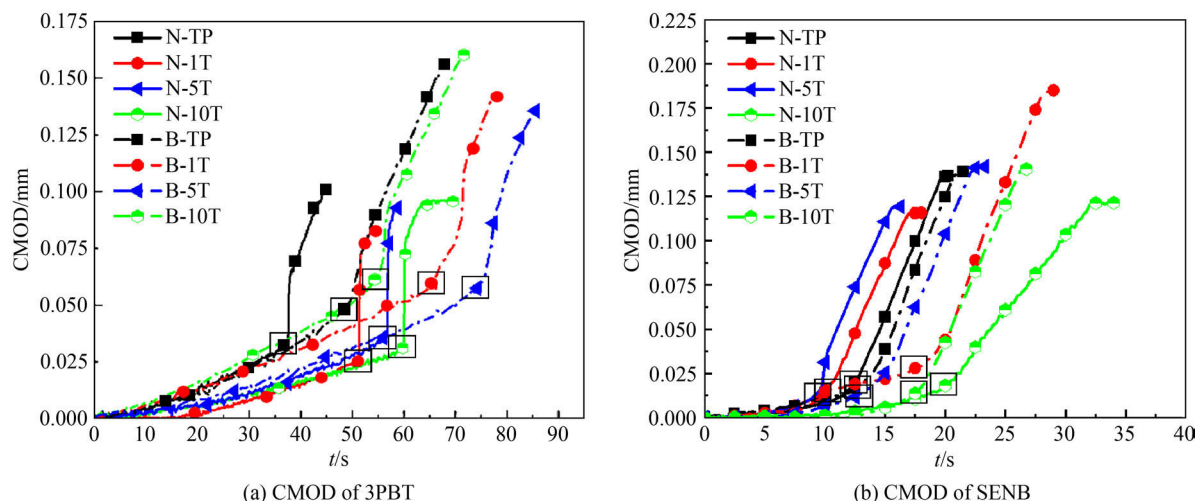


图 11 样品 N 和样品 B 的水平应变分布图
Fig. 11 Variation of horizontal strain map of N and B



Black box marked in the figure corresponds to the moment of the peak load.

图 12 不同测试条件下的裂纹口张开位移

Fig. 12 CMOD under different test conditions

3 结论

1) 考虑到服役后试样的尺寸受限, 单边切口梁可作为目前广泛使用的楔形劈裂的可行替代方法, 满足断裂性能评价的需求。

2) 热衰减对材料的服役性能具有显著影响, 其影响表现出对服役部位、时间及温度的依赖性。其性能演变与抗氧化剂消耗驱动的碳化硅形成以及熔融石英的结晶行为密切相关。

3) 对于所分析的材料, 未浸入钢液区的材料随着服役时间延长, 其弯曲强度与断裂韧性均呈上升趋势。但同时, 材料脆性有所增加, 若继续使用超过强度极限, 发生突变断裂的风险将显著提升。相比之下, 浸入钢液区材料其性能表现出非线性热老化规律: 部分力学性能在初期服役阶段达到峰值, 随后逐渐下降。

参考文献:

- [1] 潘磊, 高陟, 王作创, 等. 长水口渣线部位用镁碳质耐火材料的性能研究及应用[J]. 钢铁研究学报, 2023, 35(1): 105–113.
PAN Lei, GAO Zhi, WANG Zuochuang, et al. J Iron Steel Res, 2023, 35(1): 105–113.
- [2] 牛茂胜, 王朝阳, 刘建中, 等. 钢包下水口使用时的问题分析[J]. 耐火与石灰, 2020, 45(6): 19–20.
NIU Maosheng, WANG Zhaoyang, LIU Jianzhong, et al. Refract Lime, 2020, 45(6): 19–20.
- [3] 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.
- [4] CHEN J F, WU Z H, LI B, et al. Influence of Cr_2AlC on the thermal shock and corrosion resistance of low carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractory[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(13): 7943–7952.
- [5] 马北越, 于景坤, 孙勇. $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ 复合材料的合成及其添加对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 质耐火材料抗氧化性能的影响[J]. 金属学报, 2007, 43(10): 1059–1064.
MA Beiyue, YU Jingkun, SUN Yong. Acta Metall Sin, 2007, 43(10): 1059–1064.
- [6] 马北越, 孙勇, 于景坤, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料抗氧化性研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(6): 560–562.
MA Beiyue, SUN Yong, YU Jingkun, et al. Corros Sci Prot Technol, 2009, 21(6): 560–562.
- [7] CHEN Z, YAN W, SCHAFFÖNER S, et al. Microstructure and mechanical properties of lightweight $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories using different carbon sources[J]. J Alloys Compd, 2021, 862: 158036.
- [8] 高陟, 潘磊, 马北越, 等. 铝碳耐火材料力学性能优化研究进展[J]. 钢铁研究学报, 2022, 34(1): 27–34.
GAO Zhi, PAN Lei, MA Beiyue, et al. J Iron Steel Res, 2022, 34(1): 27–34.
- [9] DING J, YU C, LIU J P, et al. Effects of silicon powder content on the properties and interface bonding of nitrided $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories[J]. Mater Chem Phys, 2018, 206: 193–203.
- [10] FAN H B, LI Y W, SANG S B. Microstructures and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories with silicon additive using different carbon sources[J]. Mater Sci Eng A, 2011, 528(7/8): 3177–3185.
- [11] 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.
- [12] LIU Z L, DENG C J, YU C, et al. Preparation of *in situ* grown silicon carbide whiskers onto graphite for application in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories[J]. Ceram Int, 2018, 44(12): 13944–13950.
- [13] 陈韬, 王杏, 刘正龙, 等. 不同氮化温度下 h-BN 对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料显微结构与性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(12): 3305–3313.
CHEN Tao, WANG Xing, LIU Zhenglong, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(12): 3305–3313.
- [14] JI Z X, LIU W J, LIAO N, et al. Influence of h-BN particle size on fracture behavior and thermal shock resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories[J]. J Iron Steel Res Int, 2022, 29(7): 1129–1137.
- [15] LUO Y X, WANG X, LIU Z L, et al. Strengthening mechanism and slag corrosion-resistance of low-carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories: Role of

- h-BN[J]. *J Mater Res Technol*, 2023, 27: 3632–3643.
- [16] 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.
- [17] TAMURA S, OCHIAI T, TAKANAGA S, et al. Nano-tech Refractories-I: The development of the nanostructural matrix[C]//Proc. UNITECR '03, Osaka, Japan, 2003: 517–520.
- [18] ROUNGOS V, ANEZIRIS C G. Improved thermal shock performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories due to nanoscaled additives[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(2): 919–927.
- [19] LIAO N, LI Y W, JIN S L, et al. Enhanced mechanical performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories with nano carbon black and *in situ* formed multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(3): 867–874.
- [20] BAN J J, ZHOU C J, FENG L, et al. Preparation and application of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}_w$ composite powder for corrosion resistance improvement in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ slide plate materials[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(7): 9817–9825.
- [21] LIU G Q, LI H X, ZHENG H, et al. Mechanism of *in situ* formation of spinel and its effect on the mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(6): 9231–9238.
- [22] 石凯, 卫忠贤, 钟香崇. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al-C}$ 材料加热过程的变化[J]. *耐火材料*, 2007, 41(1): 22–25.
SHI Kai, WEI Zhongxian, ZHONG Xiangchong. Refractories, 2007, 41(1): 22–25.
- [23] LÖFGREN I, STANG H, OLESEN J F. Fracture properties of FRC determined through inverse analysis of wedge splitting and three-point bending tests[J]. *J Adv Concr Technol*, 2005, 3(3): 423–434.
- [24] WANG Y S, HU X Z. Determination of tensile strength and fracture toughness of granite using notched three-point-bend samples[J]. *Rock Mech Rock Eng*, 2017, 50(1): 17–28.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] SANKARANARAYANANE K, BALAMURUGAN K, RIGAUD M. Mechanical properties up to 1100°C of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -extruded graphite pellets castables reinforced with steel fibres[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(1): 359–362.
- [29] WAGONER M P, BUTTLAR W G, PAULINO G H. Development of a single-edge notched beam test for asphalt concrete mixtures[J]. *J Test Eval*, 2005, 33(6): 452–460.
- [30] TORABI A R, BAHRAMI B, AYATOLLAHI M R. Experimental determination of the Notch stress intensity factor for sharp V-notched specimens by using the digital image correlation method[J]. *Theor Appl Fract Mech*, 2019, 103: 102244.
- [31] GARCÍA-PRIETO A, BAUDÍN C. Influence of experimental variables on fracture toughness determined on SEVNB in three points bending. Mullite a case study[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(16): 4241–4248.
- [32] HINO Y, YOSHIDA K, KIYOTA Y, et al. Fracture mechanics investigation of MgO-C bricks for steelmaking by bending and fatigue failure tests along with X-ray CT scan observation[J]. *ISIJ Int*, 2013, 53(8): 1392–1400.
- [33] NAKAYAMA J. Direct measurement of fracture energies of brittle heterogeneous materials[J]. *J Am Ceram Soc*, 1965, 48(11): 583–587.
- [34] 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.
- [35] SAKAI M, BRADT R C. Graphical methods for determining the nonlinear fracture parameters of silica and graphite refractory composites[M]//Fracture Mechanics of Ceramics. Boston, MA: Springer US, 1986: 127–142.
- [36] CHEN Y F, WANG M C, HON M H. Phase transformation and growth of mullite in Kaolin ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(8): 2389–2397.
- [37] 吴芸紫, 简科, 谢征芳. 烧结温度对 SiC 纤维结构及性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(3): 397–402.
WU Yunzi, JIAN Ke, XIE Zhengfang. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(3): 397–402.
- [38] 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.

作者贡献声明:

王泽贤: 调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论、撰写初稿

戴亚洁: 论文构思、设计研究方法和实验方案、验证、提供资源、获取资助、监督指导、审阅与修订、项目管理

廖宁: 监督指导、审阅与修订、项目管理

朱天彬: 监督指导、审阅与修订

李亚伟: 监督指导、审阅与修订

Thermo-Mechanical Properties and Time/Temperature Dependent Behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ Refractories

WANG Zexian, DAI Yajie, LIAO Ning, ZHU Tianbin, LI Yawei

(Joint International Research Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, China. State Key Laboratory of Advanced Refractories, Wuhan 430081, China)

Extended Abstract

Introduction $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories are used as essential structural materials in continuous casting processes, particularly in ladle shrouds that guide molten steel from the ladle to the tundish. These components are subjected to extreme thermo-mechanical environments, including cyclic thermal shocks, severe oxidation, and aggressive slag/steel corrosion, inevitably leading to premature

failure. Conventional studies mainly emphasized optimizing composition to improve oxidation resistance or thermal shock stability. The dynamic evolution of thermo–mechanical properties under realistic service conditions remains insufficiently understood. In specific, the time- and temperature-dependent performance degradation or strengthening, as well as fracture behaviours under repeated casting cycles, are rarely addressed systematically. Such a understanding is critical for extending shroud service life and improving casting stability and product quality. In this context, this study investigated the phase evolution, microstructural transformation, and fracture behaviours of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ refractories extracted from post-mortem ladle shrouds that experienced different service cycles in both submerged and non-submerged regions. The work further validated the feasibility of using the single-edge notched bending (SENB) method for evaluating fracture toughness in refractories with limited sample sizes, in comparison with the wedge splitting test (WST) and conventional three-point bending test (3PBT).

Methods Representative specimens were cut from both submerged (B) and non-submerged (N) regions of post-mortem ladle shrouds after 1, 5, and 10 service cycles. The compositions differed slightly, with Si powder incorporated into N regions to counter oxidation, while B regions contained trace silica additions to improve thermal shock resistance. The phase compositions of samples N and B were analyzed by X-ray diffraction (XRD). The microstructural features were determined by scanning electron microscopy equipped with an energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The mechanical performance was assessed through three complementary approaches, *i.e.*, 1) three-point bending tests to evaluate flexural strength evolution; 2) wedge splitting tests for reference fracture parameters, and 3) single-edge notched bending tests with digital image correlation (DIC, a software named Match ID 2D) to monitor stable crack propagation and determine fracture energy, nominal tensile strength, and the critical stress intensity factor K_{IC} . The SENB geometry (125 mm $\times$ 15 mm $\times$ 15 mm, 3.5 mm notch, 80 mm span) was tailored for shroud walls with thickness limitations. The DIC provided full-field strain maps, enabling the visualization of crack initiation and propagation.

Results and discussion The results reveal a distinct dependence of phase evolution and fracture behaviours on service position and thermal cycles. In non-submerged specimens, the oxidation of metallic Si progressively generates dense SiC whiskers during thermal service, strengthening the microstructure through crack-bridging and densification. This process is accompanied *via* quartz crystallization at $-1050\text{ }^\circ\text{C}$, with further SiC formation at $>1400\text{ }^\circ\text{C}$. Consequently, the flexural strength nearly doubles, and SENB-derived fracture toughness (K_{IC}) increases from 8.48 to 15.04 $\text{MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ with increasing service cycles (1T $\rightarrow$ 10T). However, the ratio G/σ_t , representing brittleness, declines, indicating a trade-off between strength enhancement and increasing brittleness. In contrast, submerged specimens experience more severe thermal gradients (at $1500\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$) and cyclic shock from molten steel contact. A low silica content limits SiC formation, while the crystallization and phase transformation of fused silica (low- to high-cristobalite) induce microcracking and volume mismatch. This “roof-tile structure” generates stress concentrations and progressive damage. As a result, the flexural strength of submerged samples shows a non-linear trend. It initially increases after one thermal cycle due to sintering and slight densification, then declines during extended service. At the 10th cycle, the strength decreases below that of non-submerged specimens, while K_{IC} also decreases, highlighting a performance degradation under harsher conditions. The comparisons of fracture test methods indicate consistent fracture energy values between SENB and WST, confirming SENB as a reliable alternative when limiting the sample dimensions. Unlike 3PBT, which causes an abrupt brittle failure, SENB and WST both enable a stable post-peak crack propagation. The full-field DIC strain maps further confirm a gradual crack evolution, with non-submerged samples showing straighter, sharper cracks due to the higher brittleness, while submerged specimens display broader strain fields and more tortuous crack paths. This highlights the ability of SENB coupled with DIC to capture subtle fracture mechanisms in quasi-brittle refractories.

Overall, the findings indicate that thermo–mechanical property evolution is governed by a competition between strengthening mechanisms (*i.e.*, SiC whisker formation, sintering densification) and damage mechanisms (*i.e.*, silica crystallization, microcracking, oxidation). The relative dominance of these processes depends strongly on service position and thermal cycles. While non-submerged materials gain the strength over time, their rising brittleness concerns a catastrophic failure if used beyond safe limits. Submerged materials, despite initial improvements, exhibit a progressive weakening, underlining the necessity of microstructural design strategies tailored to each service environment.

Conclusions The single-edge notched bending test, validated against wedge splitting and three-point bending methods, could be an effective approach for characterizing fracture toughness of post-mortem shrouds with a limited sample size, thus enabling stable crack growth monitoring. The thermo–mechanical performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ refractories showed a pronounced dependence on service time, temperature, and position, with property evolution closely linked to oxidation-driven SiC formation and fused silica crystallization. In non-submerged regions, the flexural strength and fracture toughness increased with service cycles, and the brittleness increased as well, significantly elevating a risk of sudden fracture if service continued beyond the strength limit. In contrast, submerged regions exhibited a non-linear evolution of properties, *i.e.*, the mechanical performance peaked during early service cycles due to densification, but then declined with increasing cycles, thus leading to silica crystallization and microcracking. These insights could provide a scientific basis for tailoring composition and microstructure to enhance the service life of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ refractories in continuous casting operations.

Keywords carbon bonded alumina; silicon carbide; single-edge notched bending method; thermal gradient; properties evolution