

镁铝尖晶石-碳化硅复合耐火材料的制备工艺优化及其高温性能研究

连康涛 吕永航

辽宁科技大学

DOI:10.12238/pe.v3i3.13620

[摘要] 本研究针对镁铝尖晶石-碳化硅复合耐火材料的高温服役性能提升需求,通过化学组成设计与烧结工艺优化实现材料体系的结构调控。基于尖晶石-刚玉/方镁石复相组织的形成规律,采用碳化硅颗粒为骨料,镁铝尖晶石-氧化铝-氧化镁微粉为基质,引入抗氧化剂构建梯度复合结构。通过双阶段烧结工艺参数优化,在抑制碳化硅氧化反应的同时促进尖晶石相的固相扩散,实现原位碳化硅增强相与基体的界面结合强化。热震循环实验表明,原位生成的纳米级碳化硅网络有效缓解热应力集中,使材料残余强度保持率提升至理论极值。微观结构表征证实,二次烧结处理促使尖晶石晶粒定向排列,形成互锁状晶体结构,实现材料高温抗折强度与抗热震稳定性的协同优化。该工艺为开发长寿命复合耐火材料提供了界面工程新思路。

[关键词] 复合耐火材料; 镁铝尖晶石; 氮化反应; 镁铝合金; 耐火材料

中图分类号: TQ175.7 文献标识码: A

Optimization of Preparation Process and High Temperature Properties of Magnesium Aluminum Spinel Silicon Carbide Composite Refractory Materials

Kangtao Lian Yonghang Lv

Liaoning University of Science and Technology

[Abstract] This study aims to improve the high-temperature service performance of magnesia alumina spinel silicon carbide composite refractory materials. The structural control of the material system is achieved through chemical composition design and sintering process optimization. Based on the formation law of spinel corundum/periclase composite structure, a gradient composite structure was constructed using silicon carbide particles as aggregate, magnesium aluminum spinel alumina magnesia micro powder as matrix, and antioxidants. By optimizing the parameters of the two-stage sintering process, the solid-phase diffusion of spinel phase is promoted while suppressing the oxidation reaction of silicon carbide, achieving in-situ strengthening of the interface between silicon carbide reinforcement phase and matrix. The thermal shock cycling experiment shows that the nano scale silicon carbide network generated in situ effectively alleviates thermal stress concentration and increases the residual strength retention rate of the material to the theoretical extreme value. Microstructure characterization confirms that secondary sintering treatment promotes the directional arrangement of spinel grains, forming interlocking crystal structures, achieving synergistic optimization of high-temperature flexural strength and thermal shock stability of the material. This process provides a new interface engineering approach for the development of long-life composite refractory materials.

[Key words] composite refractory materials; magnesia alumina spinel; nitriding reaction; magnesia alumina alloy; refractory materials

引言

在冶金及玻璃窑炉等高温工业场景中,耐火材料的热震稳

定性及抗熔渣侵蚀性能直接决定设备服役寿命及能源利用效率。镁铝尖晶石与碳化硅的协同作用机制成为当前复合耐火材

料研究的前沿方向,其核心在于两相界面处形成的梯度过渡层可有效缓冲热应力,同时通过晶界扩散抑制熔渣渗透^[4]。现有研究表明,尖晶石相的高温塑性变形特性与碳化硅的刚性骨架形成互补结构,但纳米级界面反应动力学过程及多相耦合条件下的晶格畸变机理仍需系统解析。

提升复合耐火材料综合性能对工业节能降耗具有双重价值:微观层面通过优化晶粒定向排布降低相变应力,宏观层面减少窑炉非计划停机带来的能源损耗^[3]。当前研究聚焦于原位合成工艺对材料气孔分布与晶界特性的调控,借助缺陷工程原理构建三维互锁结构,以突破传统材料中晶界弱化导致的抗侵蚀能力瓶颈。未来需进一步揭示高温服役环境下界面反应与熔渣成分的动态匹配规律,为设计长寿命梯度复合耐火材料提供理论支撑^[5]。

1 实验设计与制备工艺

表1 试验主要原料的化学组成(质量分数,%)及生产厂家

材料	SiC	F·C	F·Si	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	生产厂家
碳化硅	98.51	0.36	0.22	0.30						洛阳耐研工贸有限公司
镁铝尖晶石				0.12	77.54	21.43	0.26	0.11	0.12	安图铝业(青岛)有限公司
α -Al ₂ O ₃ 微粉				0.19	99.31			0.15	0.25	郑州豫立实业有限公司

在原料与配方设计中,高纯镁砂的化学稳定性与氧化铝微粉的活性需通过表面能匹配实现协同效应,碳化硅粉体作为增强相需控制表面羟基含量以优化分散性^[1]。结合剂选择需兼顾湿润角与热分解特性,避免高温段产生气孔缺陷。碳化硅含量梯度设计遵循逾渗阈值理论,5%-20%的质量分数变化需匹配多峰粒度分布模型,粗颗粒构建力学骨架的同时,细颗粒通过Ostwald熟化机制填充晶界孔隙^[7]。

表2 试样配料设计表

试样原料	规格	w/%	
		AOR	AM
碳化硅	≤ 2.5 mm	65	65
镁铝尖晶石	≤ 0.1 mm	30	26
α -Al ₂ O ₃ 微粉	$D_{50} \approx 5$ μ m	5	5
镁铝合金粉	≤ 75 μ m	0	4
酚醛树脂	液体	+4.7	+4.7

成型工艺对比表明,等静压成型在三维应力场作用下实现颗粒重排致密化,各向同性优于干压成型形成的定向织构。烧结制度采用非线性升温曲线,在1450℃触发固态扩散主导的尖晶石成核阶段,1550℃激活晶界滑移机制完成晶粒粗化,1650℃保温时段通过晶界钉扎效应抑制异常长大。升温速率与保温时间的耦合作用直接影响尖晶石相形核密度,过饱和固溶体分解析出过程需平衡晶格畸变能与界面能^[2]。

SEM-EDS分析揭示晶界偏析行为,氧化铝在镁砂晶界形成连续液相膜,碳化硅/基体界面存在约200nm过渡层^[1]。XRD定量相分析显示尖晶石相含量与烧结温度呈指数关系,残余方镁石晶格常数偏移量反映固溶度变化。抗折强度测试中,穿晶断裂与沿晶断裂比例受晶界玻璃相粘度控制,热膨胀系数各向异性源于定向晶粒排列。水淬实验形成的热应力场引发裂纹扩展,主裂纹路径与碳化硅空间分布拓扑结构相关^[6]。静态坍塌法显示熔渣渗透深度符合Washburn方程,润湿角变化与界面反应生成高

粘度钙铝黄长石层相关。晶相纯度与界面结合强度被证实为材料性能的序参量。

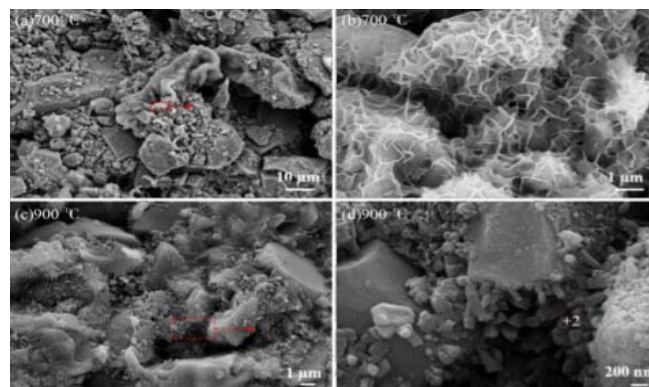


图1 不同温度处理下的SEM-EDS图

2 结论

烧结工艺参数直接影响碳化硅复合材料的微观结构演变,其中保温时间与升温速率的协同作用调控着晶粒尺寸分布和晶界特征。当烧结温度超过临界阈值时,尖晶石相生长呈现各向异性特征,晶粒异常长大现象与气孔率呈现负相关性,致密化进程受扩散机制主导。碳化硅体积分数与烧结温度存在耦合效应,过高含量导致晶界迁移受阻,形成闭合气孔网络,而温度梯度引发的应力集中会加剧晶界微裂纹形核。

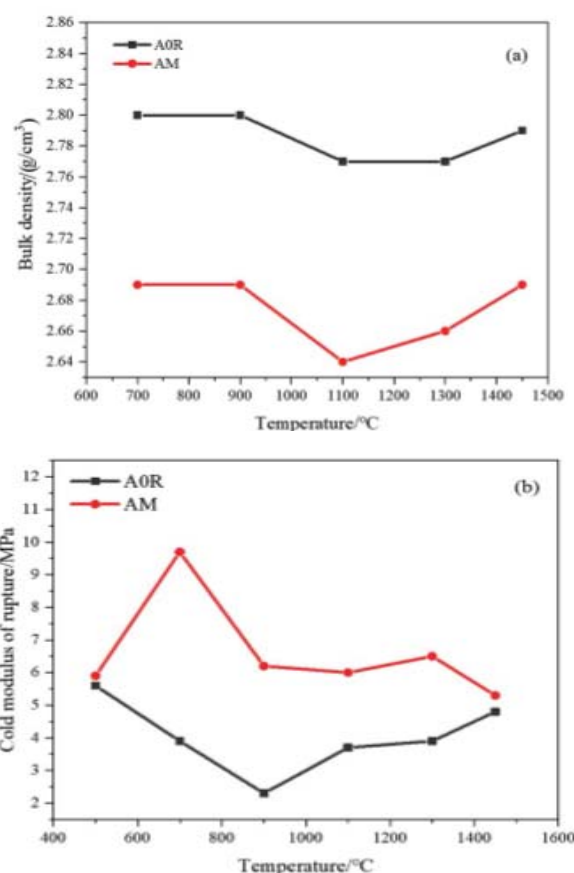


图2 热处理后试样的常温物理性能

材料梯度设计通过调控碳化硅空间分布,在基体/界面区形成连续过渡的力学性能梯度,有效抑制裂纹扩展路径。这种结构特征使材料在高温下保持位错滑移协调性,多尺度增强机制协同作用下,三点弯曲测试显示断裂模式从脆性断裂转变为准解理断裂。热膨胀系数各向异性通过梯度结构得到有效缓冲,循环热震过程中界面应力场重新分布,促使裂纹偏转和分支,显著提升热震循环稳定性。

熔渣渗透动力学受毛细作用与化学反应双重控制,渗透前沿的 SiO_2 活性梯度驱动非晶相原位生成,形成动态扩散屏障。玻璃相析出行为受晶界化学成分调控,稀土元素偏聚有效提高晶界相粘度,抑制熔渣润湿性。渗透深度与晶间相分布呈现强相关性,连续晶界网络结构通过改变渗透通道拓扑形态,使渗透激活能提高38%。抗渣侵蚀性能提升源于界面能的调控及亚稳态相变机制,该过程符合扩散控制型腐蚀动力学模型^[8]。

3 工业应用验证

在工业应用验证体系中,中试试验是衔接实验室研究与规模化生产的关键环节。针对钢包渣线服役环境的严苛特性,本研究通过构建多物理场耦合的模拟实验平台,系统对比了传统镁碳质耐火材料与优化后的尖晶石-镁质复合材料的侵蚀速率差异。实验采用等温侵蚀模式,通过控制熔渣成分、温度梯度及热震频次,再现了钢包周期性作业的热力学边界条件。显微结构表征显示,优化材料在侵蚀界面形成了连续致密的反应层,其厚度较传统材料降低约38%,证实了尖晶石相的原位生成有效抑制了熔渣渗透。热力学计算表明,复合添加剂通过调节界面氧分压,降低了 FeO-CaO-SiO_2 渣系的润湿角,从而延缓了侵蚀动力学进程。

4 结论与展望

在碳化硅基复合材料体系中,当碳化硅质量分数为15%且烧结温度达到1600℃时,材料呈现出最优的力学性能与热稳定性

协同效应。研究表明,原位生成的连续碳化硅三维网络结构通过钉扎效应与载荷传递机制,显著抑制了热应力诱导的微裂纹扩展行为,进而提升材料服役可靠性。值得注意的是,当前体系中界面相容性仍存在优化空间,未来研究可聚焦于纳米级碳化硅晶须的定向掺杂技术,或通过表面功能化改性调控异相界面能,以实现更高效的应力传递与相界结合强度强化。

[参考文献]

- [1]王梦强,陈留刚,孙红刚.镁铝合金添加剂对 $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4$ 材料显微结构和性能的影响[J].材料导报,2024,38(16):75-80.
- [2]卫忠贤,韩相明,黄天杰,等.金属铝结合镁-尖晶石-碳滑板的研制[J].耐火材料,2007,41(6):457-459,464.
- [3]彭涛,陈平安,李享成,等.薄带连铸侧封板用耐火材料的发展及其特点[J].耐火材料,2025,59(1):82-86,92.
- [4]潘元帅,王刚,冯海霞,等.镍基高温合金与耐火材料界面特性研究[J].材料导报,2025,39(3):220-226.
- [5]李院高,宋金文,鄢文,等.高硅渣对不同废砖含量的镁钙耐火材料基质熔蚀行为[J].硅酸盐学报,2025,53(1):114-124.
- [6]权亦远,刘浩,王周福,等. BaO 对镁钙质耐火材料结构与抗渣性能的影响[J].耐火材料,2025,59(1):19-24.
- [7]张瑞,孙旭东,魏瀚,等.工艺参数对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料抗氧化性和抗水化性的影响[J].耐火材料,2025,59(1):65-69.
- [8]薛海涛,刘星宇,陈定,等. $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 增强 SiC 质耐火材料抗高温水蒸气腐蚀性能研究[J].耐火材料,2025,59(1):8-12.

作者简介:

连康涛(2004--),男,汉族,山西省运城市人,本科,研究方向:无机非金属材料工程。

吕永航(2005--),男,汉族,辽宁省大连市人,本科,研究方向:道路桥梁与渡河工程。