第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200364

石墨烯纳米片对低碳 Al_2O_3–ZrO_2–C 滑板耐火材料性能的影响

孙旭东[1]，袁 林[1]，陈松林[1,2]，王俊涛[1]，闫 昕[1]，刘士范[2]，宋云阶[2]

(1. 中国建筑材料科学研究总院，瑞泰科技股份有限公司，北京 100024；2. 宜兴市耐火材料有限公司，江苏 宜兴 214200)

摘 要：通过原子力显微镜和透射电子显微镜表征石墨烯纳米片的形态，并利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和能谱分析等表征滑板的物相组成和微观形貌，研究了石墨烯纳米片对低碳 Al_2O_3–ZrO_2–C 滑板结构和性能的影响。结果表明：加入石墨烯纳米片能够填充滑板中的微细孔隙，促进颗粒间碳化硅晶须的形成，有效提升滑板的性能，当加入 1.5%的石墨烯纳米片刚玉复合粉替代碳黑后，滑板既有较好的抗氧化性，其强度和抗热震性能也显著提高。

关键词：石墨烯纳米片；铝锆碳；低碳滑板；碳化硅晶须
中图分类号：TQ175.71　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1988–09
网络出版时间：2020–10–13

Effect of Graphene Nanosheets on Properties of Low Carbon Al_2O_3–ZrO_2–C Slide Gate

SUN Xudong[1], *YUAN Lin*[1], *CHEN Songlin*[1,2], *WANG Juntao*[1], *YAN Xin*[1], *LIU Shifan*[2], *SONG Yunjie*[2]
(1. Ruitai Materials Technology Co., Ltd., China Building Materials Academy, Beijing 100024, China;
2. Yixing City Refractory Co., Ltd., Yixing 214200, Jiangsu, China)

Abstract: Low carbon alumina zirconia carbon (Al_2O_3–ZrO_2–C) slide gate was designed with graphene nanosheets. The morphology of graphene nanosheets was characterized by atomic force microscopy and transmission electron microscopy. The phase composition and microstructure of the fabricated refractories were examined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy disperse spectroscopy. The results show that the GNSs can effectively improve the properties of slide gate refractories by filling the micropores and promoting the formation of silicon carbide whisker between particles. As 1.5% GNSs/Al_2O_3 composite powders are added instead of carbon black, the slide gate shows a better oxidation resistance and ensures the strength and thermal shock stability.

Keywords: graphene nanosheets; alumina zirconia carbon; low-carbon slide gate; silicon carbide whisker

滑板是滑动水口系统中控流和钢渣拦截的重要功能元件。铝锆碳质(Al_2O_3–ZrO_2–C)耐火材料因其指标性能均衡、使用性能稳定以及抗侵蚀性能优良而被用于制备滑板[1–2]。早期生产的滑板中碳源多以石墨方式加入，虽能够有效缓解材料本身致密性与抗热震性的矛盾，提高材料的抗渣性能，但其碳含量较高，无法避免在连铸过程中对钢水增碳，影响洁净钢等特种钢的质量[3]。单纯降低滑板中碳含量，又会使碳源在滑板中形成不均匀分布，导致滑板的抗侵蚀性和抗热震性变差，影响其使用寿命。如何减少对钢水的增碳污染且不影响材料的抗侵蚀性和抗热震性成为开发低碳滑板的迫切需要。

纳米尺度的碳源粒径小，用作耐火材料基质能有效填充材料中的微细孔隙，降低气孔率、提高抗侵蚀性，并更易形成连续的三维碳网络结构，有效吸收使用过程中产生的热应力，提高含碳耐火材料的抗热震性[4–8]。石墨烯的粒径小、拉伸模量高[9]，对滑板而言不仅是碳源还是理想的增强相材料；此外，石墨烯的比表面积大、反应活性高，在烧结过程中更易与金属添加剂原位反应生成非氧化物晶须，通过晶须桥联等机制实现材料的强韧化[10]。但由于石墨烯价格高昂，直接将其用作滑板耐火材料

收稿日期：2020–05–22。　修订日期：2020–06–09。
基金项目：宜兴市重点研发计划项目(YGB2019003)；陶都英才计划项目(CX201704C)。
第一作者：孙旭东(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：袁 林(1962—)，男，教授。

Received date: 2020–05–22.　**Revised date:** 2020–06–09.
First author: SUN Xudong (1995–), male, Master candidate.
E-mail: sxd@bjruitai.com
Correspondent author: YUAN Lin (1962–), male, Professor.
E-mail: yl@bjruitai.com

碳源的研究很少。

以廉价的膨胀石墨和球形刚玉粉为原料，通过超声与球磨相结合的方式，制备均匀且分散良好的石墨烯纳米片刚玉复合粉体，以其部分替代烧成 Al_2O_3–ZrO_2–C 滑板(含 4%(质量分数)的碳黑)中的碳黑，研究石墨烯纳米片对 Al_2O_3–ZrO_2–C 滑板结构与性能的影响。

1　实验

1.1　样品制备

样品制备的原料有板状刚玉(1~2 mm、≤1 mm、和≤0.045 mm)、锆刚玉(≤1 mm)、锆莫来石(≤1 mm)、球形刚玉粉(≤2 μm，$w(Al_2O_3)$≥99%)、活性氧化铝粉(≤2 μm，$w(Al_2O_3)$≥99%)、膨胀石墨(≤0.075 mm，w(固定碳)≥99%)、硅粉(≤0.044 mm，w(Si)≥99%)、碳化硼(≤0.088 mm)、碳黑(N220 型，w(固定碳)≥99%)、结合剂酚醛树脂。

制备石墨烯纳米片刚玉复合粉步骤：将可膨胀石墨经 60 s 微波加热制得膨胀石墨(1 g 可膨胀石墨制备的膨胀石墨体积可达 200 mL)。按膨胀石墨与球形刚玉粉的质量比为 1:4 进行配料，并置于行星式球磨机中，研磨罐密封后抽真空再通入保护气体，在 700 r/min 的转速下研磨 4 h。为保证复合粉体分散均匀，将球磨好的粉体分散在 N–甲基吡咯烷酮中，超声 30 min 后继续球磨 1 h。浆料在 150 ℃恒温条件下干燥并用 180 目筛筛分。

按比例配料，分别加入 0%、1.0%、1.5%、2.0%和 2.5%的石墨烯纳米片刚玉复合粉替代滑板(含 4%的碳黑)中的部分碳黑，制备滑板的样品 GN0~样品 GN4。在混料过程中，为保证石墨烯纳米片在耐火物料中的均匀分散，先将复合粉与其他细粉原料预混均匀，然后在耐火骨料中加入液态树脂初混，最后加入预混细粉混碾至适合生产成型的物料状态。经 24 h 困料后压制成滑板。经 220 ℃的干燥固化 24 h 后，切削成 40 mm×40 mm×160 mm 和ϕ40 mm×40 mm 的样品。制备好的样品在埋炭条件下分别升温至 1 050、1 150、1 250、1 350 和 1 450 ℃，并保温 3 h。自然冷却后，对样品进行性能测试。

1.2　样品表征

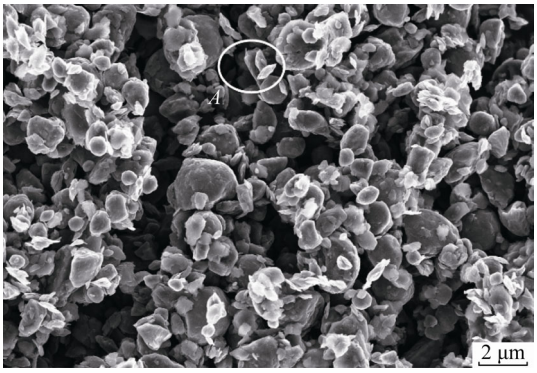
在温度 25 ℃、相对湿度 40%的超净间内，用 Zeiss Supra 55 型场发射扫描电子显微镜分析石墨烯纳米片刚玉复合粉的微观形貌，测试条件：加速电压 5 kV。用 FEI Titan Themis 200 型透射电子显微镜观察石墨烯纳米片的微观形貌，测试条件：加速电压 200 kV。将球磨后浆料离心，取样旋涂在氧化硅片上，用 Bruker ICON 3000 型原子力显微镜确定衬底表面石墨烯纳米片的精准厚度，测试条件：Tapping 模式。

按 GB/T2997—2004 检测样品的体积密度。按 GB/T3001—2000 检测样品的抗折强度。按 GB/T5072—2004 检测样品的耐压强度。按 YB/T376.1—1995 检测样品的抗热震性。将 1 450 ℃空气气氛下热处理 3 h 的ϕ40 mm×40 mm 圆柱样品垂直于轴线对称切开，测量样品的氧化面积。用 D/Max–ARX 型 X 射线衍射仪分析滑板样品的物相组成，测试条件：铜靶，管电压 40 kV，管电流 100 mA，扫描速率 8(°)/min，扫描范围 5°~80°。用 KYKY 2800B 型扫描电子显微镜观察烧成 Al_2O_3–ZrO_2–C 滑板样品断口截面的微观形貌，测试条件：加速电压 20 kV，ETD 模式，并在在能谱仪的支持下进行微区元素组成的分析。

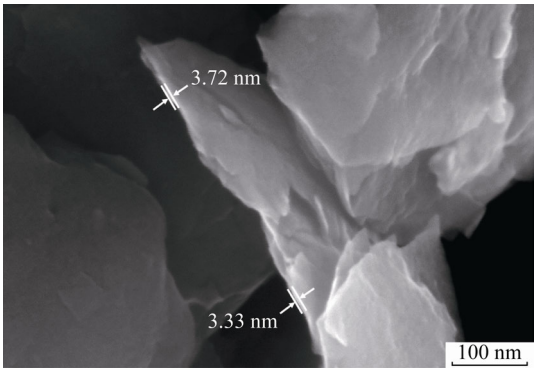
2　结果与讨论

2.1　石墨烯纳米片刚玉复合粉的微观形貌

图 1 为行星球磨所制备石墨烯纳米片刚玉复合粉的 SEM 照片。图 1a 中的颗粒间黏附有许多平均



(a) GNSs/Al_2O_3 composite powers



(b) Magnified image of zone *A* in Fig. 1(a)

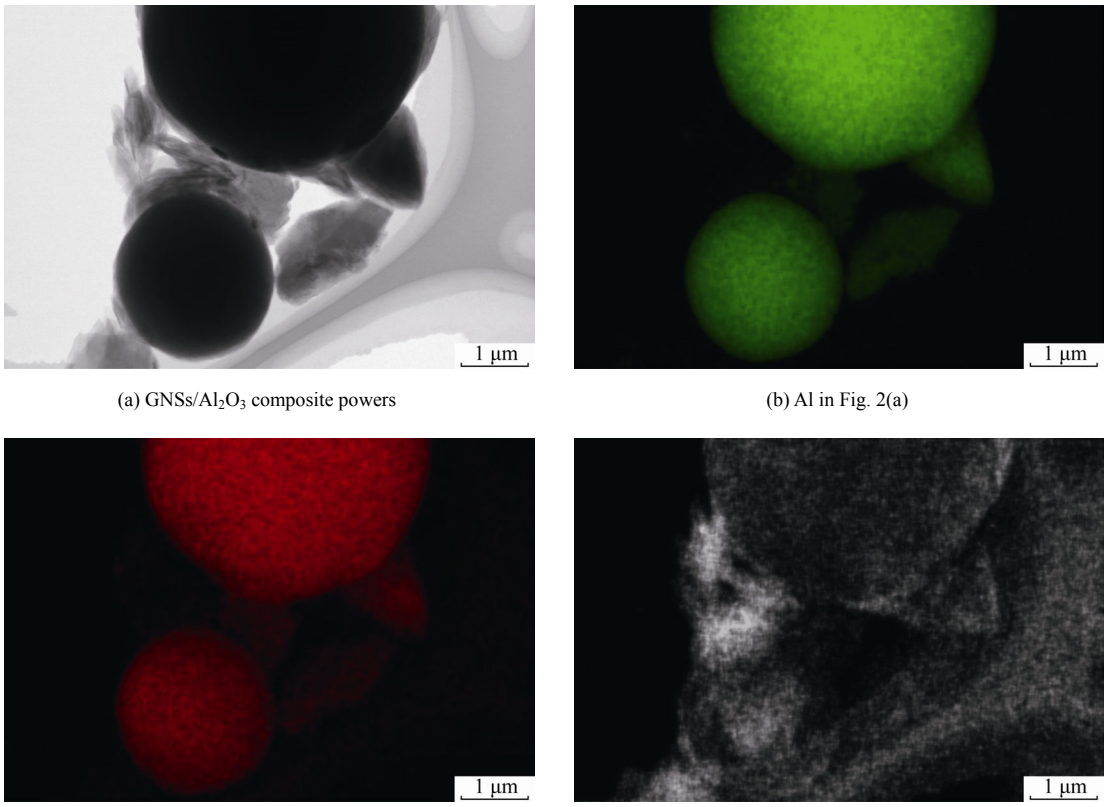
图 1　石墨烯纳米片刚玉复合粉的 SEM 照片

Fig. 1　SEM photographs of GNSs/Al_2O_3 composite powers

粒度在 1 μm 左右的片状结构物质，如圈住区域 *A*。对圈中放大，如图 1b，发现这些片状物质带有不同程度的褶皱，翘起边缘的厚度约为 3 nm，与文献[11–13]采用球磨制备石墨烯纳米片的结果相似。

图 2 为复合粉的面扫描元素分布图。由图 2 可知，颗粒的主要元素为 Al 和 O，片状物质的主要元素为 C，进一步验证了刚玉颗粒表面粘附的片状物质为石墨烯纳米片。

图 3 为球磨制得石墨烯纳米片的 TEM 照片。由图 3 可知，半透明的石墨烯纳米片呈带有卷曲的片状，石墨烯纳米片边缘翘曲的层数在 20 层左右，层间距为 0.335 nm。

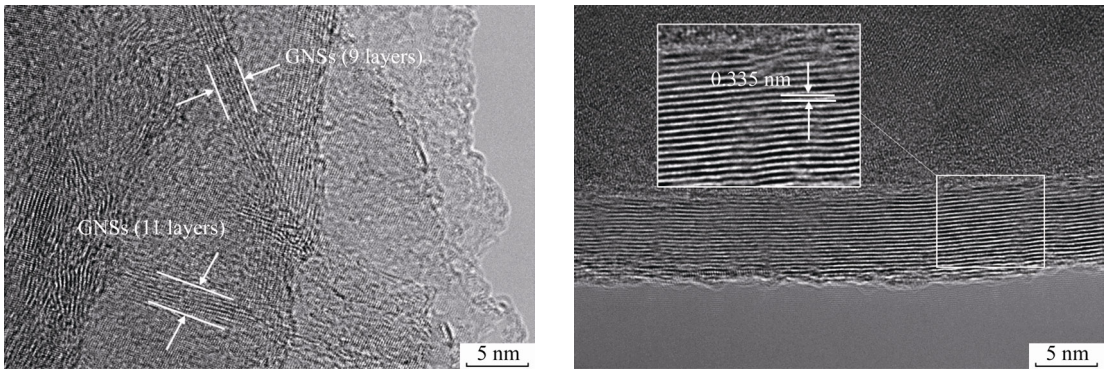


(a) GNSs/Al_2O_3 composite powers (b) Al in Fig. 2(a)

(c) O in Fig. 2(a) (d) C in Fig. 2(a)

图 2 石墨烯纳米片刚玉复合粉面扫描元素分布图

Fig. 2 STEM photographs and element distribution mappings of GNSs/Al_2O_3 composite powers

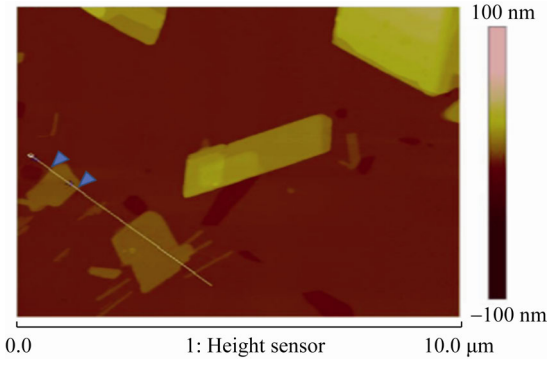


(a) GNSs surrounding Al_2O_3 (b) Edge of GNSs

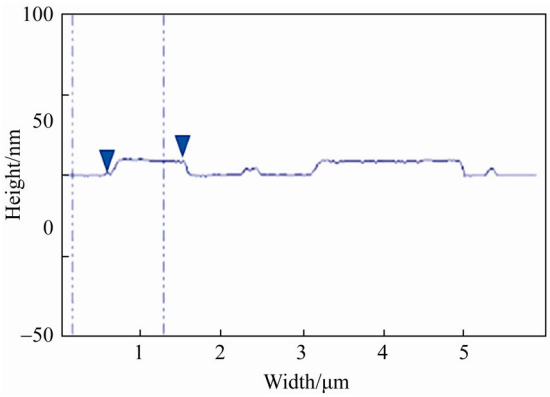
图 3 球磨制得石墨烯纳米片的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of GNSs prepared by ball milling

为了进一步确定刚玉颗粒表面粘附石墨烯纳米片的厚度，采用 AFM 进行观测。由图 4 可知，球磨制得石墨烯纳米片的横向尺寸大于 1 μm，片层厚度约为 8.7 nm。



(a) Topography



(b) Height profile

图 4　球磨制得石墨烯纳米片的 AFM 图

Fig. 4　AFM photograph of GNSs prepared by ball milling

SEM、TEM 和 AFM 分析结果表明，采用刚玉和膨胀石墨球磨得到石墨烯纳米片的实验设计可行。实验中石墨的剥离效果良好，所制石墨烯纳米片厚度小于 10 nm。球形刚玉粉既是原料，也是良好的研磨体。在球磨的过程中，球形刚玉粉不但起到对石墨减薄的效果，还使石墨烯纳米片较好的包裹在球形刚玉表面或夹杂其间，充分发挥了分散石墨烯纳米片的作用，使石墨烯纳米片能更均匀引入到 Al_2O_3–ZrO_2–C 滑板体系中，且较直接加入昂贵的石墨烯作为碳源要节约成本。

2.2　性能分析

图 5 为干燥固化后坯体的体积密度。由图 5 可知，随着坯体中石墨烯纳米片刚玉复合粉加入量的增加，其体积密度值呈现先增加后降低的趋势。且加入石墨烯纳米片刚玉复合粉的坯体体积密度均大于仅含碳黑的坯体的体积密度。坯体 GN0 的体积密度值最小，为 3.054 g/cm^3。石墨烯纳米片刚玉复合粉加入量为 1.5%时坯体体积密度最大，为 3.100 g/cm^3。而复合粉加入量为 2.0%时体积密度略微减小，到加入量达 2.5%时体积密度显著降低为 3.086 g/cm^3。可能的原因是加入复合粉中的石墨烯纳米片填充到微细孔隙中，使得坯体更加密实，但当孔隙被石墨烯纳米片完全填充后，过量的石墨烯纳米片游离在微细孔外，因为石墨烯纳米片的粒径小，导致压制成形时致密困难，使体积密度又由最高值降低。

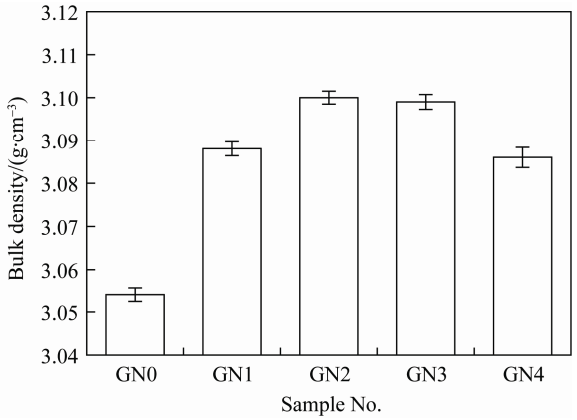


图 5　干燥后坯体的体积密度

Fig. 5　Bulk density of cured specimens

图 6 为 1 050、1 150、1 250、1 350 ℃和 1 450 ℃热处理后样品的体积密度变化曲线。由图 6 可知，加入石墨烯纳米片刚玉复合粉的样品 GN1~样品 GN4 热处理后的体积密度均大于未添加复合粉的样品 GN0 的体积密度。除样品 GN4 外，样品 GN1~样品 GN3 的体积密度值均随热处理温度的上升而增大，可能的原因是较低的温度烧结反应慢，保温 3 h 未完成烧结，而随着温度升高逐步达到烧结致密化。而样品 GN4 的体积密度随着热处理温度的升高，呈现先上升后下降的趋势，可能的原因是石墨烯纳米片反应活性高，在较低的温度下就发生反应，石墨烯纳米片刚玉复合粉过量加入导致碳化硅晶须生成过多，阻隔了刚玉烧结直接结合程度，影响材料的致密性。

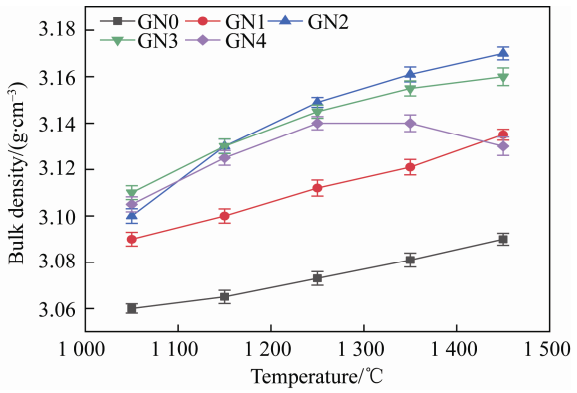


图 6　热处理温度对样品体积密度的影响

Fig. 6　Effect of sintering temperatures on bulk density of specimens

图 7 为 1 050、1 150、1 250、1 350 ℃和 1 450 ℃热处理后样品的耐压强度变化图，也显示出和体积密度相似的变化规律。由图 7 可知，加入石墨烯纳米片刚玉复合粉的样品 GN1~样品 GN4 热处理后的耐压强度均大于未添加复合粉的样品 GN0 的耐压强度。除样品 GN4 外，样品 GN1~样品 GN3 的耐压强度均随热处理温度的上升而增大，可能的原因是较低的温度烧结反应慢，保温 3 h 未完成烧结，随着温度升高逐步达到烧结致密化，耐压强度逐渐提高。而样品 GN4 的耐压强度随着热处理温度的升高，呈现先上升后下降的趋势，且在 1 450 ℃热处理后样品 GN4 的强度明显低于样品 GN1~样品 GN3，可能的原因是当石墨烯纳米片的加入量大于滑板可填充的孔隙量时，使压制后坯体难以致密，烧结时又因石墨烯纳米片刚玉复合粉过量加入而生成过多的碳化硅晶须影响烧结，导致材料体积密度降低，影响材料的强度。

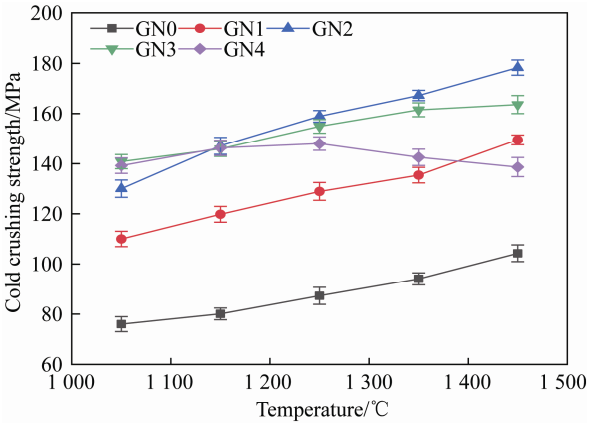


图 7 热处理温度对样品耐压强度的影响

Fig. 7 Effect of sintering temperatures on cold crushing strength of specimens

图 8 为 1 100 ℃加热再经水急冷处理前后样品的残余强度保持率。由图 8 可知，加入的石墨烯纳米片刚玉复合粉的样品 GN1~样品 GN4 的残余强度保持率均要显著大于仅含碳黑的样品 GN0 的残余强度保持率，样品 GN0 的残余强度保持率为 73%，而样品 GN1~样品 GN4 的残余强度保持率均大于 90%。由样品 GN1~样品 GN4 之间对比知，其残余强度保持率随着石墨烯纳米片加入量的增加而增大，但增加幅度不明显。这表明，在 Al_2O_3–ZrO_2–C 滑板体系中加入石墨烯纳米片有利于材料的抗热震性提高。

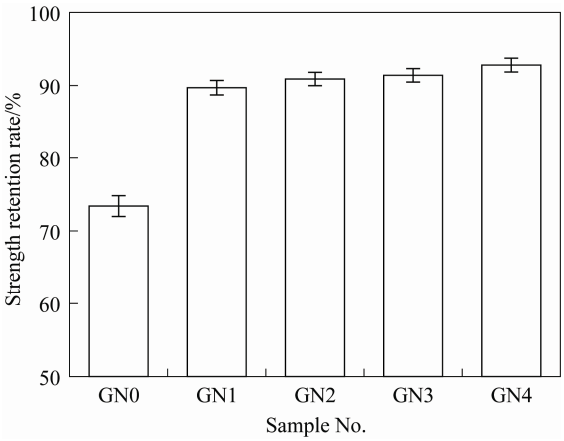


图 8 样品经水急冷处理前后的残余强度保持率

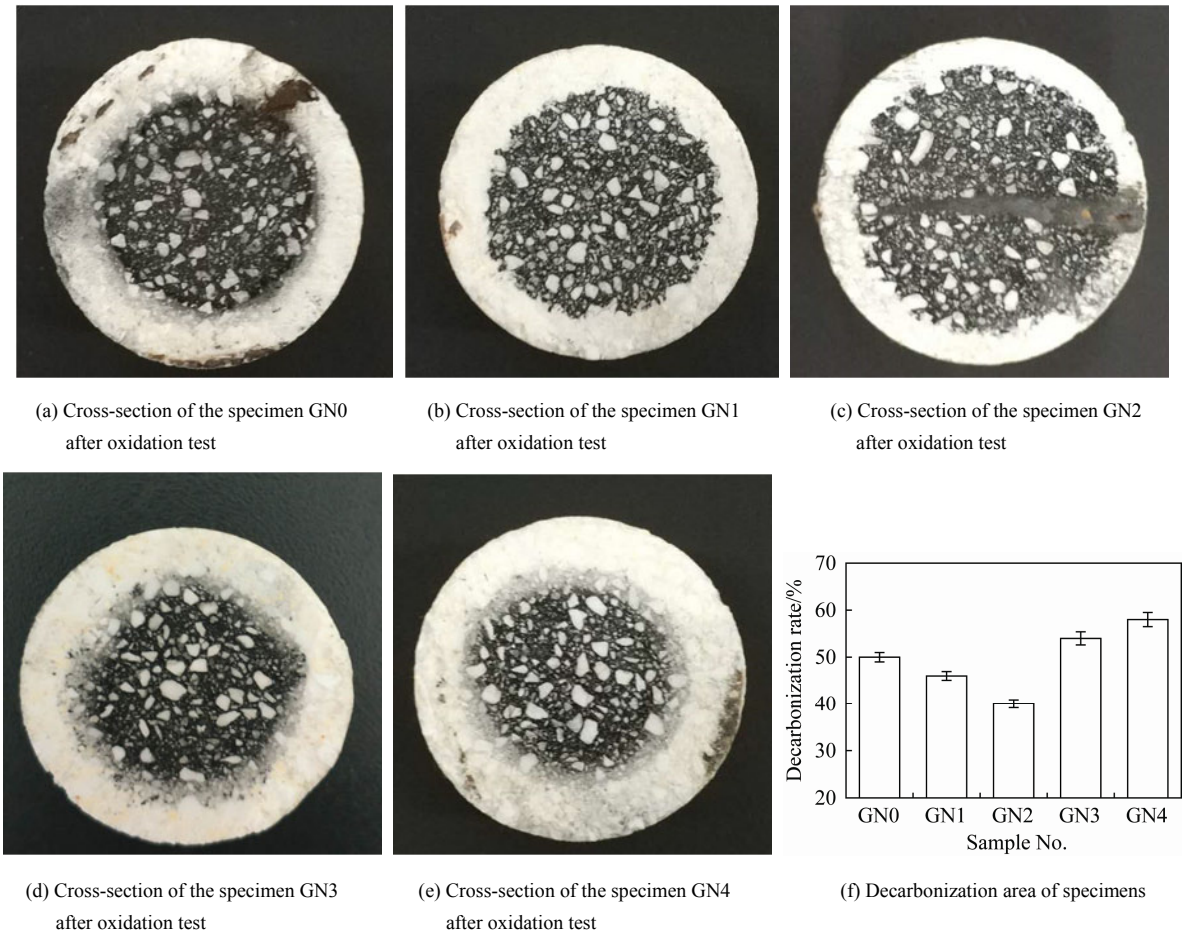
Fig. 8 Thermal shock resistance of specimens

图 9 为样品在 1 450 ℃条件下 3 h 抗氧化实验结果。由图 9 可知，样品 GN2 的脱碳区最小，比样品 GN0、样品 GN1、样品 GN3 和样品 GN4 的抗氧化性好。可能的原因是石墨烯纳米片能填充滑板的微细孔隙，提高致密度，通过反应生成非氧化物相来提高样品的抗氧化性，但由于石墨烯纳米片的比表面积大，加入过量会增大材料氧化的风险。

综上所述，随石墨烯纳米片的加入到 Al_2O_3–ZrO_2–C 滑板体系中，能有效提升材料的强度和抗热震性性，但加入量超过填充孔隙的临界量，将影响材料的致密性、强度和抗氧化性能。

2.3 物相组成

为分析石墨烯纳米片对滑板的增强机理，采用 XRD 分析 GN0 和 GN2 两组样品基质的物相组成演变差异。图 10 和图 11 分别为样品 GN0 和样品 GN2 在不同热处理温度下样品的 XRD 谱。由图 10 和图 11 可知，无论是仅含碳黑的样品 GN0，还是含 1.5%石墨烯纳米片刚玉复合粉的样品 GN2，不同热处理温度下样品物相组成的分析结果中的主要物相都是氧化铝、氧化锆和莫来石。两者显著的区别是，样品 GN2 在 1 050 ℃就有明显的 SiC 峰，到 1 350 ℃时观测到 Si 峰消失，SiC 峰进一步增强。即是在 1 050 ℃下 GN2 中的就有碳化硅生成，到 1 350 ℃时硅消耗殆尽转化成碳化硅。而样品 GN0 在 1 450 ℃前不能观测到明显的 SiC 峰，且 1 350 ℃时仍有 Si 峰存在。



(a) Cross-section of the specimen GN0 after oxidation test　(b) Cross-section of the specimen GN1 after oxidation test　(c) Cross-section of the specimen GN2 after oxidation test

(d) Cross-section of the specimen GN3 after oxidation test　(e) Cross-section of the specimen GN4 after oxidation test　(f) Decarbonization area of specimens

图 9　样品的抗氧化性能

Fig. 9　Oxidation resistance of specimens

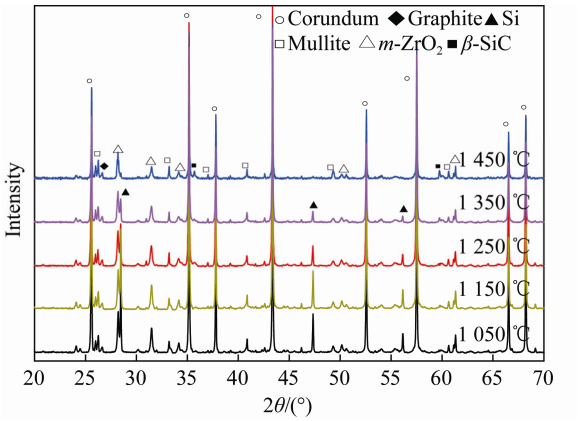


图 10　样品 GN0 的物相组成

Fig. 10　XRD patterns of specimen GN0

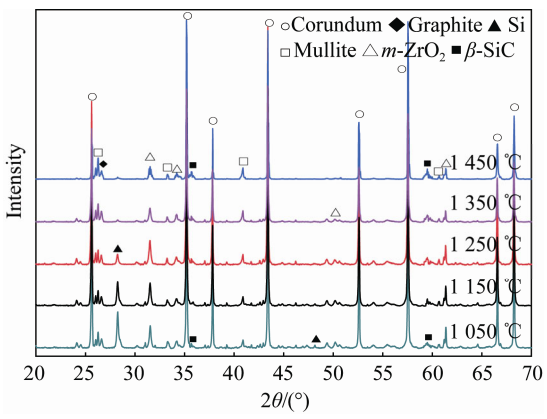


图 11　样品 GN2 的物相组成

Fig. 11　XRD patterns of specimen GN2

滑板基质中硅和碳在高温下的反应(1)会受到基质中的其他耐火物料的阻碍，所以基质中的碳化硅相多是通过 SiO 气体与碳之间的反应(2)~反应(5)进行，反应如下[14–15]：

$$Si(s)+C(s)=SiC(s) \quad (1)$$

$$2C(s)+O_2(g)=2CO(g) \quad (2)$$

$$Si(s)+CO(g)=SiO(g)+C(s) \quad (3)$$

$$SiO(g)+2C(s)=SiC(s)+CO(g) \quad (4)$$

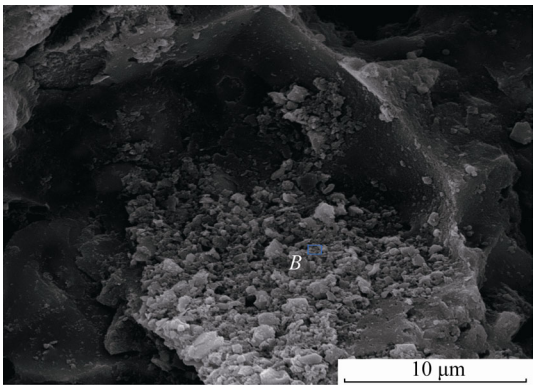
$$SiO(g)+3CO(g)=SiC(s)+2CO_2(g) \quad (5)$$

样品 GN0 和样品 GN2 的物相演变规律表明，小粒径、高比表面积的石墨烯纳米片具有比碳黑更高的反应活性，在相对较低温度下更容易进行上述

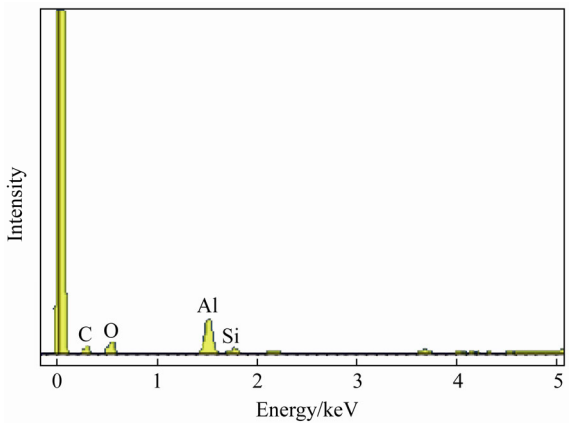
反应，促进烧成 Al_2O_3–ZrO_2–C 滑板中碳化硅相的生成。样品 GN0 和样品 GN2 中 1 350 ℃时 Si 峰的不同，就与两者反应活性的差异有关。

2.4 微观形貌

图 12 为 1 450 ℃热处理样品 GN0 的 SEM 照片和 EDS 能谱。图 12 可知，在样品 GN0 断口截面的部分区域观测到微细突起的形貌，结合 EDS 能谱中检测出的 Si 和 C、O 元素和 XRD 谱可知，这些不规则的结构是含有氧化物杂质的碳化硅颗粒。由于碳黑呈颗粒状的形貌，其碳原子活性呈各向同性，与 SiO 气体接触后由外层向内层的逐步反应，最终形成核壳结构或者完全转变为碳化硅颗粒[16]。



(a) Specimen GN0 fired at 1 450 ℃

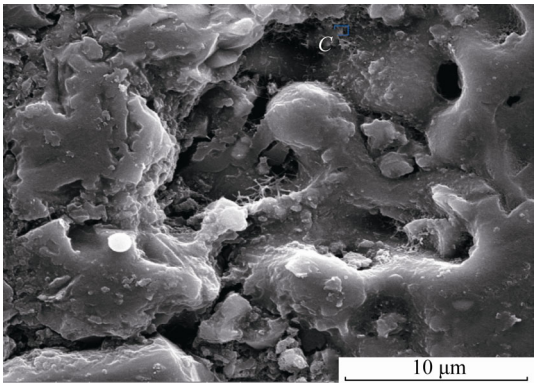


(b) EDS spectrum of zone *B* in Fig. 12(a)

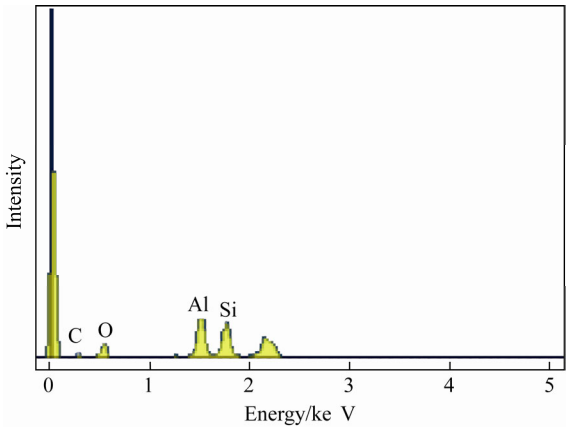
图 12 1 450 ℃热处理样品 GN0 的微观形貌与 EDS 能谱

Fig. 12 SEM photograph and EDS spectrum of the specimen GN0 fired at 1 450 ℃

图 13 为 1 450 ℃热处理样品 GN1 的 SEM 照片和 EDS 谱。由图 13 可知，在样品 GN1 断口截面的孔隙之间观测到大量相同毛毡状的物质，结合 EDS 谱和 XRD 谱可知，这些毛毡状的物质是在基质中原位反应形成的碳化硅晶须。石墨烯纳米片的反应活性高，与 SiO 气体接触后会在表面反应生成碳化硅晶核。石墨烯纳米片呈片状，在反应形成碳化硅时由于应力导致片状结构扭曲和打卷，片状蜷缩成条状的碳纳米管形貌，SiO 气体在晶核沿碳纳米管的长条方向沉积生长成为碳化硅晶须。



(a) Specimen GN1 fired at 1 450 ℃

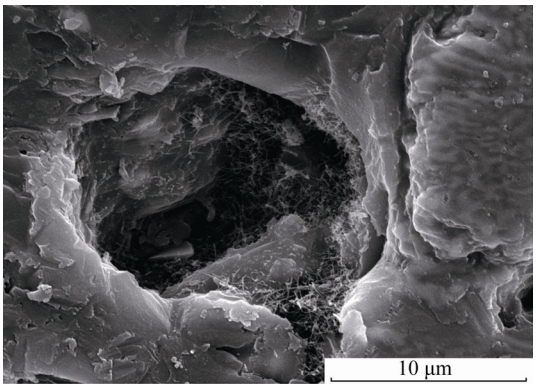


(b) EDS spectrum of zone *C* in Fig. 13(a)

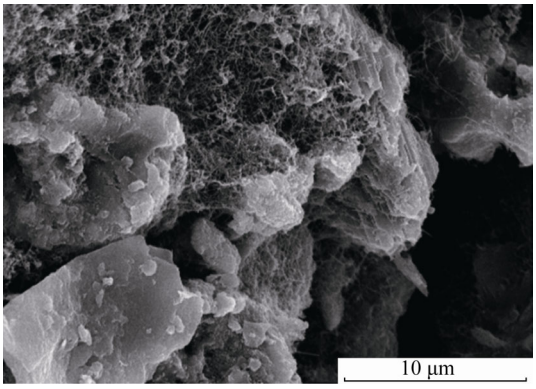
图 13 1 450 ℃热处理样品 GN1 的微观形貌与 EDS 能谱

Fig. 13 SEM photograph and EDS spectrum of the specimen GN1 fired at 1 450 ℃

由于碳化硅晶须形成于基质中，连接相邻的骨料颗粒，能有效传递载荷，通过裂纹偏转和桥联作用阻止微裂纹的扩展，对材料增强增韧[17]。因此，图 7 中样品 GN1~样品 GN4 的耐压强度要普遍高于样品 GN0 的原因之一就是碳化硅晶须对材料的增强。同时，碳化硅晶须也缓解材料热膨胀时产生应力集中，减少了对材料结构的损伤，使含石墨烯纳米片的滑板的抗热震性均得到提高。此外，生成的晶须成呈直杆状且相互交错，晶须的表面附着有哑铃状的物质。这是受碳化硅晶须生长机理影响在缺陷上沉积成核的非晶态的 SiO_x ($1<x<2$)[18]，使得在晶须上形成了连续的 SiO_x 保护层，阻止了碳的氧化。因此，图 9 中样品 GN2 的抗氧化性优于样品 GN0。



(a) Specimen GN2 fired at 1 450 ℃



(b) Specimen GN3 fired at 1 450 ℃

图 14　1 450 ℃热处理样品 GN2 和样品 GN3 的微观形貌照片

Fig. 14　SEM photographs of the specimen GN2 and the specimen GN3 fired at 1 450 ℃

图 14 为 1 450 ℃热处理样品 GN2 和样品 GN3 的 SEM 照片。由图 14 可知，随着石墨烯纳米片加入量的增加，热处理后样品中的碳化硅晶须生成的数量大幅增加。当石墨烯纳米片加入过多后，局部区域生成晶须的量超过某一临界体积，受团聚的晶须桥联作用的影响，导致材料烧结后的致密困难[19]，滑板的体积密度和耐压强度降低。此外，石墨烯纳米片比表面积大，氧化起始温度相对要低，氧化速率更快。当石墨烯纳米片刚玉复合粉的加入量超过某一临界量值，即使与硅反应生成的碳化硅晶须，也无法阻止纳米碳源继续氧化，会使材料的抗氧化性急剧降低。因此，在 Al_2O_3–ZrO_2–C 滑板体系中加入合适量(1.5%，样品 GN2)的石墨烯纳米片时，由于晶须恰好完全填充孔隙，材料结构最致密，表现出最佳的抗氧化性。

3　结论

1) 通过球形刚玉微粉与膨胀石墨球磨可制得石墨烯纳米片，其厚度小于 10 nm，是向 Al_2O_3–ZrO_2–C 滑板体系有效引入纳米碳源的方法。

2) 添加的石墨烯纳米片通过填充孔隙和促进碳化硅晶须生成，能提升滑板的体积密度、耐压强度、抗热震性。但加入量超过填充孔隙所需临界量以后，将导致滑板成型致密化困难，热处理后生成的非氧化物晶须游离孔隙之外，也影响烧结致密化。虽对材料的抗热震性影响不显著，但对材料的体积密度、耐压强度、抗抗氧化性的提高不利。

3) 当加入 1.5%石墨烯纳米片刚玉复合粉时，滑板的体积密度、耐压强度、抗热震性、抗氧化性均得到改善，其综合性能最好。

参考文献:

[1] 石凯, 夏熠. 炼钢用滑动水口材质体系的演变[J]. 耐火材料, 2018, 52(3): 230–236.
SHI Kai, XIA Yi. Refractories (in Chinese), 2018, 52(3): 230–236.

[2] 李姝欣, 段锋, 任学华, 等. 连铸用 Al_2O_3–C 滑板研究现状与展望[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(9): 2847–2854.
LI Zhuxin, DUAN Feng, REN Xuehua, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2019, 38(9): 2847–2854.

[3] EWAIS E M M. Carbon based refractories[J]. J Ceram Soc Jpn, 2004, 112(10): 517–532.

[4] 马世春, 韩俊华. 低碳 Al_2O_3–C 耐火材料研究的新进展[J]. 耐火材料, 2017, 51(3): 235–240.
MA Shichun, HAN Junhua. Refractories (in Chinese), 2017, 51(3): 235–240.

[5] VENKATESH Pilli, RITWIK Sarkar. Study on the nanocarbon containing Al_2O_3–C continuous casting refractories with reduced fixed carbon content[J]. J Alloy Compd, 2019, 781(15): 149–158.

[6] WANG H, LI Y W, ZHU T B, et al. Microstructures and mechanical properties of Al_2O_3–C refractories with addition of microcrystalline graphite[J]. Ceram Int, 2014, 40(7): 11139–11148.

[7] VENKATESH Pilli, RITWIK Sarkar. Nanocarbon containing Al_2O_3–C continuous casting refractories: Effect of graphite content[J]. J Alloy Compd, 2018, 735(25): 1730–1736.

[8] 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.

[9] 曾渊, 刘江昊, 梁峰, 等. 石墨烯增强增韧非氧化物陶瓷的研究进展[J]. 耐火材料, 2019, 53(1): 76–80.
ZENG Yuan, LIU Jianghao, LIANG Feng, et al. Refractories (in Chinese), 2019, 53(1): 76–80.

[10] WANG Q H, LI Y W, LUO M, et al. Strengthening mechanism of graphene oxide nanosheets for Al_2O_3–C refractories[J]. Ceram Int, 2014, 40(1): 163–172.

[11] FAN Y, WANG L, LI J, et al. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al_2O_3 composites[J]. Carbon, 2010, 48(6): 1743–1749.

[12] CHEN Y F, BI J Q, YIN C L, et al. Microstructure and fracture toughness of graphene nanosheets/alumina composites[J]. Ceram Int, 2014, 40(9): 13883–13889.

[13] ANTISARI M V, MONTONE A, JOVIC N, et al. Low energy pure shear milling: A method for the preparation of graphite nano–sheets[J]. Scripta Mater, 2006, 55(11): 1047–1050.

[14] BEHERA S K, MISHRA B, et al. Strengthening of Al_2O_3–C slide gate plate refractories with expanded graphite[J]. Ceram Int, 2015, 41(3): 4254–4259.

[15] CHEN X L, LI Y W, LI Y B, et al. Effect of Temperature on the Properties and Microstructures of Carbon Refractories for Blast Furnace[J]. Metall Mater Trans A, 2009, 40(7): 1675–1683.

[16] 李青翠, 陆俊宇, 张鹏. 催化剂、温度和保护气体对微硅粉合成碳化硅晶须的影响[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(7): 1365–1371.
LI Qingcui, LU junyun, ZHANG Peng. J Synth Cryst (in Chinese), 2019, 48(7): 1365–1371.

[17] LIU Z, DENG C, YU C, et al. Preparation of in situ grown silicon carbide whiskers onto graphite for application in Al_2O_3–C refractories[J]. Ceram Int, 2018, 44(15): 13944–13950.

[18] 白朔, 成会明, 苏革, 等. 哑铃形碳化硅晶须生长的机理[J]. 材料研究学报, 2002, 16(2): 136–140.
BAI Shuo, CHENG Huiming, SU Ge, et al. Chin J Mater Res (in Chinese), 2002, 16(2): 136–140.

[19] 彭晓峰. 碳化硅晶须补强氧化铝复合材料的制备及其力学性能[J]. 无机材料学报, 1998, 4(13): 369–476.
PENG Xiaofeng. J Inorg Mater (in Chinese), 1998, 13(4): 475–476.