第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200763

自蔓延高温合成 TiC–SiC 包覆鳞片石墨及其对 Al_2O_3–C 耐火材料性能的影响

陈 兴，任 耘，骆吉源，种小川，丁冬海，肖国庆

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055)

摘 要：以 Ti、Si 和天然鳞片石墨(GF)为原料，通过自蔓延高温合成法(SHS)在 GF 表面制备 TiC/SiC 复合包覆层并用作低碳 Al_2O_3–C 耐火材料的新型碳源；利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和能谱仪对产物物相组成和显微结构进行表征。结果表明：在燃烧波自维持下，GF 的最大添加量为 38.6% (质量分数)，GF 表面形成了连续、完整且厚度均匀(约为 360 nm)的 TiC–SiC 包覆层。当用 3% (质量分数)的包覆石墨代替 GF 时，Al_2O_3–C 耐火材料显气孔率最低(12.9%)，抗折强度最高(20.7 MPa)，氧化脱碳层厚度和熔渣侵蚀深度分别降低 41.8%和 57.1%，综合性能最佳。

关键词：自蔓延高温合成；碳化钛碳化硅包覆层；低碳铝碳耐火材料；鳞片石墨；显气孔率
中图分类号：TQ1745　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0799–08
网络出版时间：2021–03–17

Self-propagating High-temperature Synthesis of TiC–SiC Coated Graphite Flakes and Its Effect on Properties of Al_2O_3–C Refractories

CHEN Xing, *REN Yun*, *LUO Jiyuan*, *CHONG Xiaochuan*, *DING Donghai*, *XIAO Guoqing*
(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: TiC/SiC coated natural flake graphite was used as a new carbon source of low carbon Al_2O_3–C refractories which was prepared by self–propagating high–temperature synthesis (SHS) using Ti, Si and GF as raw materials. The phase composition of the products was characterized by X-ray diffraction and the microstructure as well as the element distribution were studied via a scanning electron microscopy coupled with an energy dispersive spectroscopy. The effects of the amount of graphite on the reaction were studied. The results show that the maximum amount of GF added is 38.6% (mass fraction) under a self-sustained combustion wave, and a continuous, complete TiC–SiC coating layer with a uniform thickness (about 360 nm) is synthesized on the GF surface. The effects of the amount of the coated graphite on the properties of low carbon Al_2O_3–C refractories were invetigated. The results revel that the Al_2O_3–C refractory shows the optimal properties when 3% (mass fraction) coated graphite is used: the lowest apparent porosity (12.9%), the highest cold modulus of rupture (20.7 MPa), and the thickness of oxide decarburization layer and the erosion depth of slag are reduced by 41.8% and 57.1%, respectively.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis; titanium carbide silicon carbide coating; low carbon aluminum carbon refractories; graphite flakes; apparent porosity

石墨具有与熔渣不润湿，热膨胀系数较低等优点，赋予了 Al_2O_3–C 耐火材料优良的抗渣侵蚀性和抗热震性能，因此 Al_2O_3–C 耐火材料被广泛应用于连铸“三大件” (长水口、浸入式水口、整体塞棒)、

收稿日期：2020–10–10。　修订日期：2020–10–23。
基金项目：国家自然科学基金(51572212，51772236)；陕西省重点研发项目(2018ZDXM-GY-128)；陕西省教育厅协同创新项目(Z20200170)。
第一作者：陈 兴(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：任 耘(1967—)，女，副教授。

Received date: 2020–10–10.　**Revised date:** 2020–10–23.
First author: CHEN Xing (1995–), male, Master candidate.
E-mail: cx18447075348@163.com
Correspondent author: REN Yun (1967–), female, Associate Professor.
E-mail: renyun67@163.com

滑板和测温保护套管等功能耐火元件[1–3]。然而，在高温下，石墨的氧化会使材料结构疏松和强度下降，进而影响耐火材料的使用性能[4–7]。目前，主要通过添加抗氧化剂(Al、Si)来改善 Al_2O_3–C 耐火材料的抗氧化性能[8]，虽然这些抗氧化剂在一定程度上提高了 Al_2O_3–C 耐火材料抗氧化性能，但是仍存在一些问题，比如，添加量多，成本过高，分散性差，由于这些原因，亟需寻找一种技术，在降低碳复合材料的成本的同时改善其抗氧化性能。

近年来，广泛的研究集中在通过对石墨改性从而改善含碳耐火的抗氧化性[9–13]。石墨改性技术可降低碳复合材料成本且可显著提高其抗氧化性能。

目前，对石墨进行改性主要通过在其表面制备氧化物或碳化物涂层实现。Zhang 等[14]使用溶胶–凝胶法在石墨表面形成了 Al_2O_3/SiO_2 涂层，以提高抗氧化性。Yilmaz 等[15]和 Saberi 等[16]也通过溶胶–凝胶法分别在鳞片石墨表面制备了勃姆石–氧化铝和镁铝尖晶石涂层。然而，现有的氧化物涂层制备技术存在成本高，难以制备足够厚的涂层以及涂层与基体结合力弱等缺点。张成林等[17]使用自蔓延高温合成法在石墨表面制备 TiC 涂层，提高了石墨的抗氧化性。One 等[18]试图通过高速冲击处理技术在石墨表面生成 SiC 涂层，但是 SiC 晶粒疏松地附着在石墨表面上，并且所得的涂层是不连续的，并且易剥落，对抗氧化性能的提高有限。如何在石墨基体上经济地制备出高质量(连续、厚度可控、结合力强)涂层，是亟待解决的关键问题。此外，关于改性石墨对含碳耐火材料性能的影响鲜有报道。

以 Ti、Si 和 GF 为原料，通过燃烧合成法在 GF 表面制备 TiC–SiC 包覆层，研究了产物的相组成以及微观结构，采用热重分析(TG)来研究包覆石墨的抗氧化性；随后将其作为新型碳源引入到 Al_2O_3–C 耐火材料中，研究了新型碳源对其力学性能、抗氧化性能和抗渣性能的影响。

1 实验

1.1 GF 表面 TiC–SiC 包覆层的制备

以天然鳞片石墨(粒径≤150 μm)、Ti 粉(粒径≤51 μm)和 Si 粉(粒径≤48 μm)为原料，固定 Ti/Si 的摩尔比，改变鳞片石墨的量，通过自蔓延高温合成法制备 TiC–SiC 包覆 GF。首先，Ti 粉、Si 粉和鳞片石墨在球磨机中均匀混合；然后装于陶瓷坩埚中，加入 Ti–C 引燃剂，将其放入自蔓延高温炉中，炉内抽真空，并充入保护性气体 Ar 气至常压；最后，钨丝通电点燃 Ti–C 引燃剂从而引发反应的进行，得到的产物为颜色偏灰黑色的层状块体，反应程度如表 1 所示。

1.2 样品表征

1.2.1 GF 表面 TiC–SiC 包覆层 用 S–4800 型扫描电子显微镜分析产物形貌。用 D8–Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 KV，管电流 30 mA。用 TGA/DSC1/1600 型热力学分析仪器分析包覆石墨和 GF 的抗氧化性。

1.2.2 低碳 Al_2O_3–C 耐火材料 用包覆石墨取代低碳 Al_2O_3–C 耐火材料中的天然鳞片石墨，研究其对耐火材料性能的影响。低碳 Al_2O_3–C 耐火材料的配方如表 2 所示。240 ℃烘 24 h 后，在 1 400 ℃埋碳烧结 3 h 用于物理和机械性能的测试。按照 GB/T2997—2015 致密定形耐火制品体积密度、显气孔率试验方法、GB/T3001—2017 耐火材料常温抗折强度试验方法测量其物理和机械性能，将圆柱样品(ϕ50 mm×50 mm)置于高温炉内升温至 1 400 ℃，并保温 2 h，在其冷却至室温后，沿径向切开，测量其脱碳层厚度。使用全自动抗热震性试验机(KRZ–S01A)进行抗热震实验，采用水急冷方法冷却，首先将实验炉加热到 1 100 ℃，放入样品，保温 10 min 后，从炉内取出样品浸入水槽中冷却 5 min，随后将样品取出，在空气中自然冷却 15 min，每个样品循环加热–冷却 3 次；

表 1 不同石墨含量样品的反应程度

Table 1 Reaction degree of samples with different graphite content

Sample No.	*w*(graphite)/%	Reaction degree
A	29.5	Complete response
B	32.8	Complete response
C	35.8	Complete response
D	38.6	Complete response
E	41.1	Unreacted

w—Mass fraction.

表 2 Al_2O_3–C 耐火材料的配方

Table 2 Composition of Al_2O_3–C refractories

Sample No.	*w*(raw material)/%					
	Alumina	GF	Coated graphite	Al powder	B_4C	Phenolic Resin
A0	91.4	5	0	3	0.6	+4
A1	91.4	4	1	3	0.6	+4
A3	91.4	2	3	3	0.6	+4
A5	91.4	0	5	3	0.6	+4

使用静态坩埚法测定样品的抗渣性，坩埚尺寸为 ϕ50 mm×50 mm，带有 ϕ20 mm×18 mm 的孔洞，坩埚内装入 10 g 侵蚀用渣(其化学成分见表 3)，1 600 ℃下保温 3 h，沿其中心面截开，观察其侵蚀情况。

表 3　钢渣的化学成分

Table 3　Chemical composition of steel slag powders

Composition	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	P_2O_5	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3
w/%	10.10	0.86	40.66	8.25	0.68	2.10	1.68	0.016	0.027	34.88

2　结果与讨论

2.1　包覆石墨

2.1.1　物相组成　　图 1 为不同石墨含量对应合成产物的 XRD 谱。由图 1 可以看出，燃烧合成产物的主要物相为 TiC、β-SiC 和 GF，没有检测到 Ti 和 Si，说明 Ti 粉和 Si 粉与 GF 完全反应。此外，还可以观察到 TiC、β-SiC 衍射峰强度没有明显变化，而 GF 的衍射峰强度随着石墨含量的增加而增加。样品 D 石墨含量最高为 38.6%，此时反应仍可以进行完全。

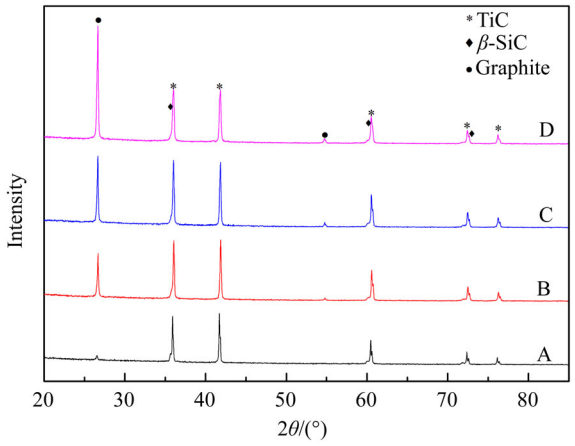


图 1　不同石墨含量对应的产物的 XRD 谱

Fig. 1　XRD spectra of the products from different batches

2.1.2　显微结构　　对样品 D 进行 SEM 分析结果如图 2a 所示。产物的表面比较粗糙，表明包覆层形成。通过 EDS 分析(图 2b~图 2e)，点 *A*、点 *C* 的主要成分为 TiC 和 SiC，点 *B*、点 *D* 的主要成分为 C，研磨过程中 TiC–SiC 包覆层脱落使鳞片石墨基体裸露出来。

图 3 为包覆石墨横截面的微观结构。从图 3 可以看出，TiC–SiC 包覆层的分布及其厚度。由图 3a 可以看出，其是由 GF 核(暗)和连续的 TiC–SiC 壳(亮)组成的，这些包覆层比较完整且厚度均匀。从图 3b 可以看出，所形成的 TiC–SiC 包覆层的实际厚度约为 360 nm。

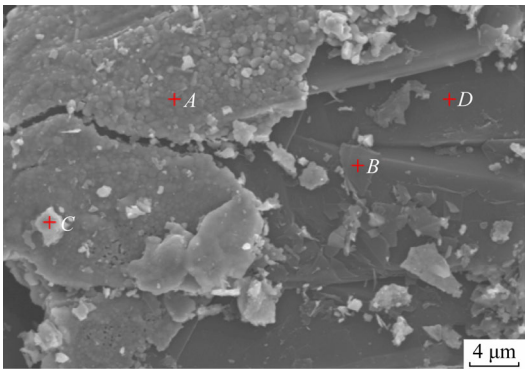
图 4 为 TiC–SiC 包覆石墨横截面的面扫描图。从图 4 可以看出，各元素在鳞片石墨表面的分布情况，SiC 分布在靠近 GF 的位置处。此时，TiC–SiC 包覆层均匀且完整地包覆在 GF 上。综上所述，通过 SHS 工艺在 GF 表面制备 TiC–SiC 包覆层是可行的。

2.1.3　氧化性　　样品 D 和 GF 的 TG 曲线如图 5 所示。在 400~500 ℃时，样品 D 的质量开始增加，这是由于 TiC 氧化生成了 TiO_2 导致整体质量增加，同时保护了石墨；随着温度升高到 1 000 ℃，质量增加了约 4%，说明此时 TiC 和 SiC 与氧气发生反应生成 TiO_2 和 SiO_2，保护了石墨；而对于 GF，在 500~1 000 ℃，由于没有包覆层的保护，GF 与氧气直接发生反应，质量损失约 3%。对样品 D 和 GF 的质量损失进行了比较，结果表明，样品 D 具有优异的抗氧化性。

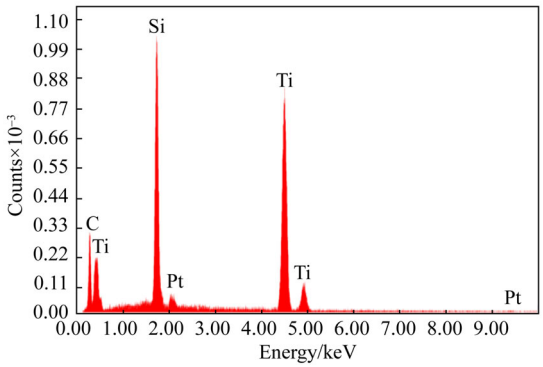
2.2　包覆石墨对低碳 Al_2O_3–C 耐火材料性能的影响

2.2.1　体积密度和气孔率　　通过以石墨含量最高的样品 D 燃烧合成产物取代耐火材料中鳞片石墨，研究包覆石墨对低碳 Al_2O_3–C 耐火材料性能的影响。图 6 为包覆石墨不同取代量的低碳 Al_2O_3–C 耐火材料的显气孔率(AP)和体积密度(BD)。由图可以看出，添加包覆石墨后，耐火材料的 AP 和 BD 都有所改善，当添加 3%时，A3 试样具有最低的 AP 和最高的 BD。这是因为包覆石墨填充了 Al_2O_3–C 试样内部的空隙，且促进了更多陶瓷相的生成，填充部分空隙使得 Al_2O_3–C 样品的显气孔率下降。

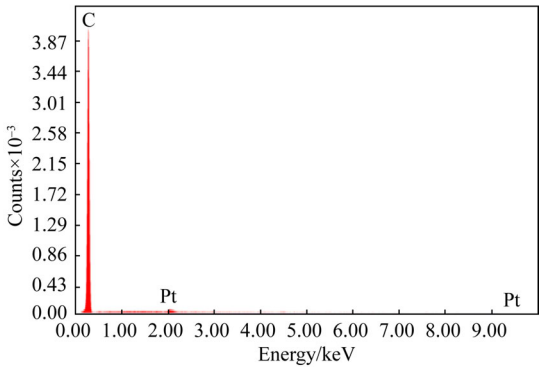
2.2.2　抗氧化性　　图 7 为包覆石墨不同取代量时低碳 Al_2O_3–C 耐火材料抗氧化试验后的横截面照片。样品中心的黑色区域为未氧化区域，白色区域为氧化区域。图 8 为各样品脱碳层厚度，从图 8 可以看到，添加包覆石墨后，样品的脱碳层厚度均降低，说明抗氧化性能有所提高，随着包覆石墨量的增加，脱碳层厚度先减少后增大，表明样品的抗氧化性能先提高后降低，当包覆石墨的量为 3%时，样品具有最好的抗氧化性。



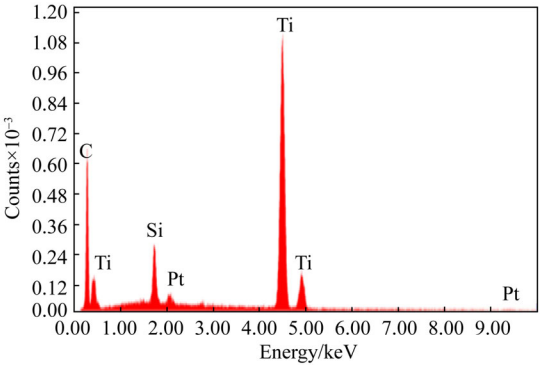
(a) SEM photograph of the combustion products of sample D



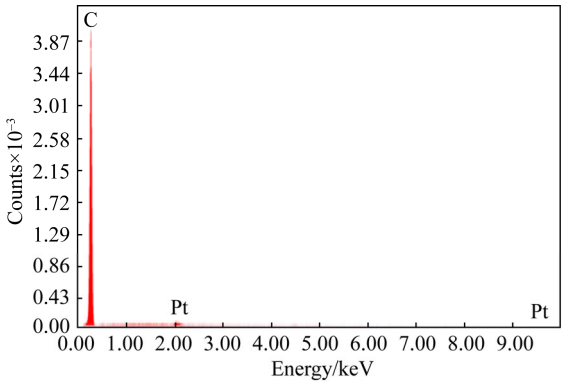
(b) EDS spectrum of point *A* in Fig. 2(a)



(c) EDS spectrum of point *B* in Fig. 2(a)



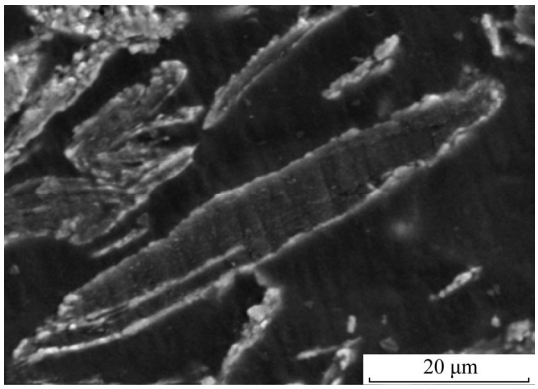
(d) EDS spectrum of point *C* in Fig. 2(a)



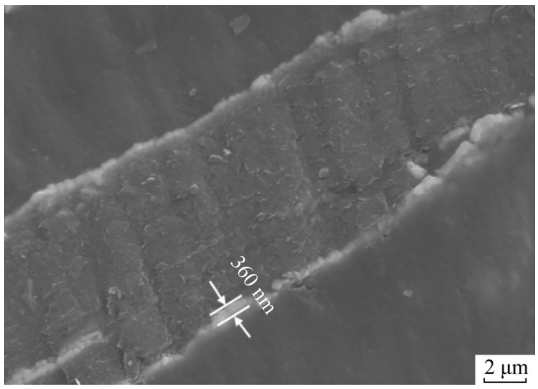
(e) EDS spectrum of point *D* in Fig. 2(a)

图 2 样品 D 燃烧产物的 SEM 照片及其 EDS 能谱分析

Fig. 2 SEM images of the combustion products of sample D and the results of EDS analysis



(a) SEM photograph of the cross section



(b) BSE photograph of high magnification

图 3 样品 D 横截面微观结构的 SEM 照片和 BSE 图像

Fig. 3 SEM photograph, BSE photographs of the cross section of the sample D

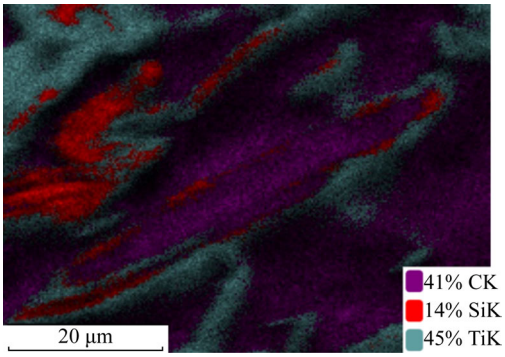
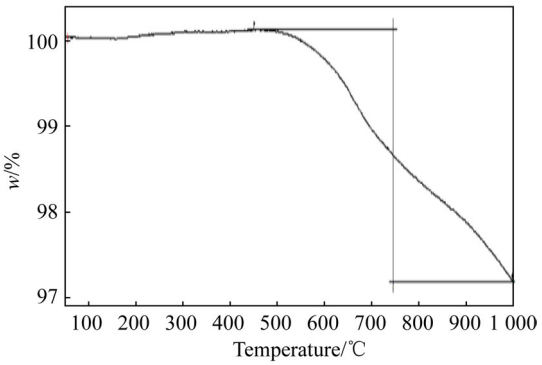
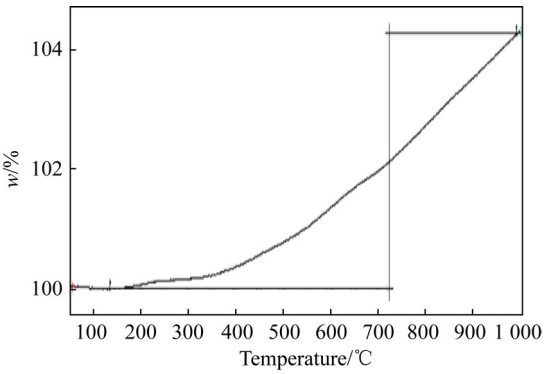


图 4　样品 D 横截面的面扫描图

Fig. 4　Mapping of the cross section of the sample D



(a) TG curve of GF



(b) TG curve of sample D

图 5　GF 和样品 D 的 TG 曲线

Fig. 5　TG curves of GF and sample D

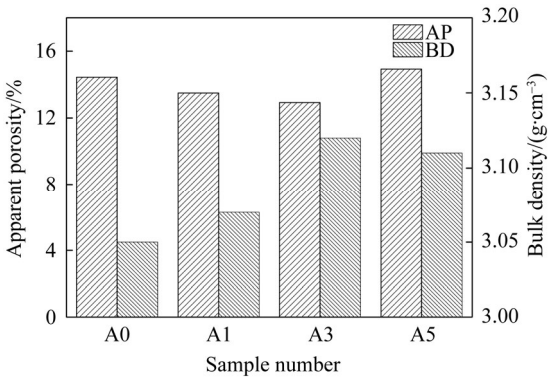


图 6　Al_2O_3–C 试样的显气孔率和体积密度

Fig. 6　Apparent porosity(AP) and bulk density (BD) of Al_2O_3–C sample

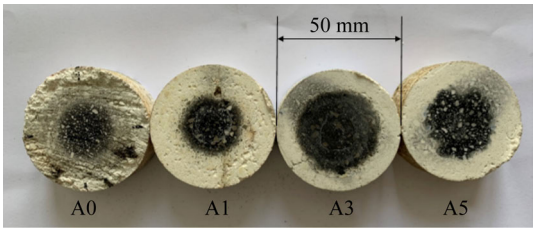


图 7　Al_2O_3–C 试样氧化后的横截面

Fig. 7　Cross section of the Al_2O_3–C samples after oxidation

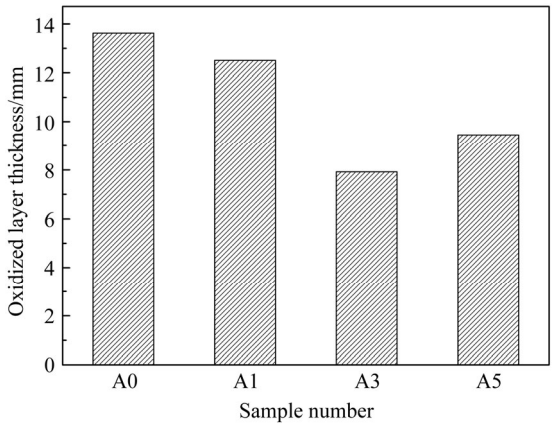


图 8　氧化后 Al_2O_3–C 试样的脱碳层厚度

Fig. 8　Decarburization thickness of the Al_2O_3–C samples after oxidation

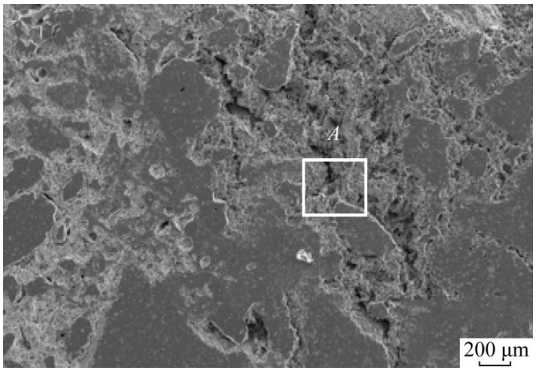
图 9 为 A3 试样氧化后过渡区的 SEM 照片及 EDS 谱。从图 9 可以看出，未氧化区比较致密，气孔较少，而氧化区比较松散，有很多气孔存在。同时结合图 9c 中点 *C* 的 EDS 分析结果和样品氧化区 XRD 分析结果(图 10)可知，在刚玉骨料表面有 Al_2TiO_5 生成，这是因为 TiC 与 O_2 反应生成 TiO_2，在高温下发生反应(1):

$$TiO_2(s) + Al_2O_3(s) = Al_2TiO_5(s) \quad (1)$$

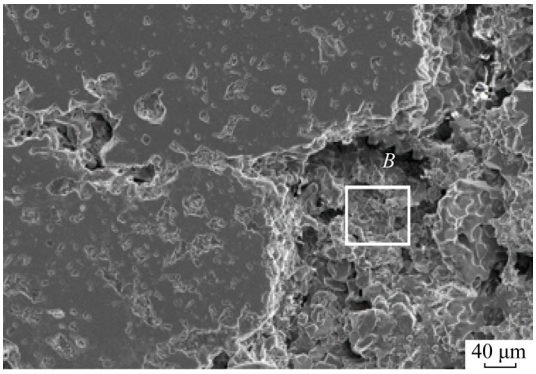
$$\Delta G^{o}_{1\,698K} = -19.82\ kJ/mol$$

该反应存在 11%的体积膨胀[19–20]，可以填充部分气孔，从而抑制 O_2 进入耐火材料内部，提高其抗氧化性能。

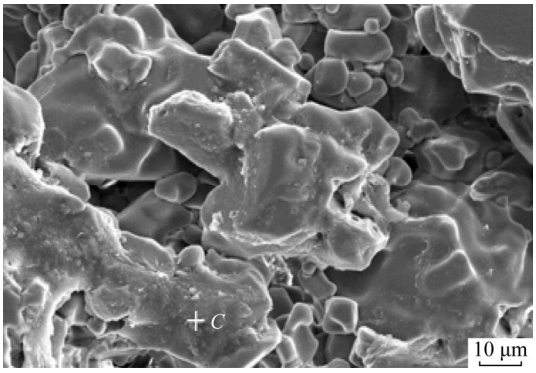
2.2.3　力学性能和抗热震性　　图 11 为 Al_2O_3–C 试样热震前、后的常温抗折强度及其残余强度保持率。从图 11 可以看出，加入包覆石墨后，样品热震前、后的强度均高于 A0 试样，原因可能是包覆石墨的加入会促进样品的烧结，使颗粒之间、颗粒与基质间以及基质内部结合更为紧密；而当包覆石墨替代量过多时，由于包覆石墨与基体的热膨胀系数存在差异，导致强度有所降低。A0 试样具有较高的残余强度保持率，这是因为其热震前、后强度均最低，而这对耐火材料的使用是不利的。



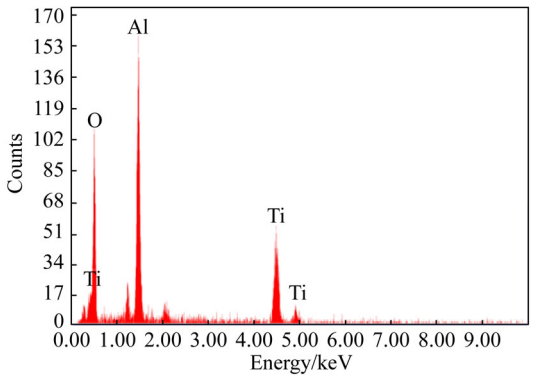
(a) SEM photograph of low magnification



(b) SEM photograph of region *A*



(c) SEM photograph of region *B*



(d) EDS spectrum of point *C* in Fig. 9(c)

图 9 氧化后 A3 试样过渡区的 SEM 照片及 EDS 谱

Fig. 9 SEM and EDS of the transition zone of sample A3 after oxidation

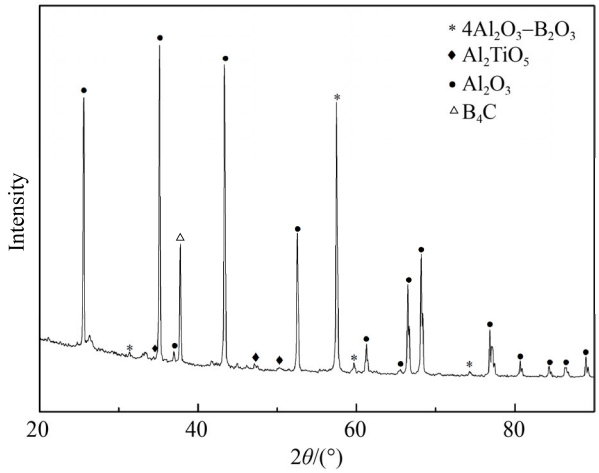


图 10 A3 试样氧化区的 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of sample A3 oxidation zone

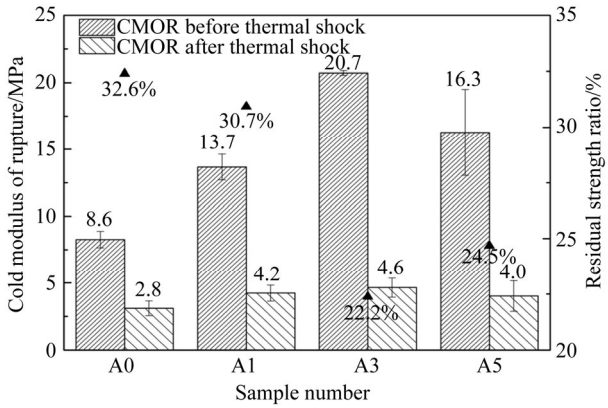


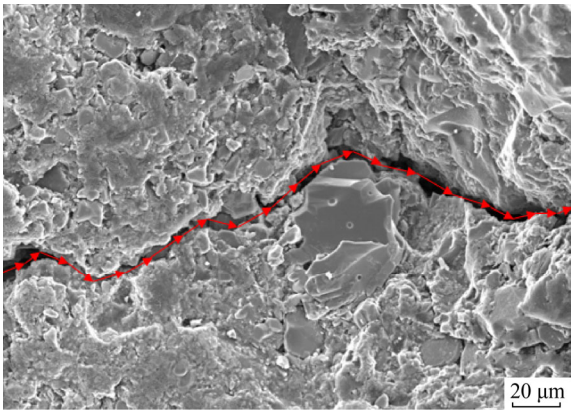
图 11 Al_2O_3–C 试样热震前、后的常温抗折强度及其残余强度保持率

Fig. 11 Cold modulus of rupture of Al_2O_3–C specimens before and after thermal shock tests and their residual strength ratios

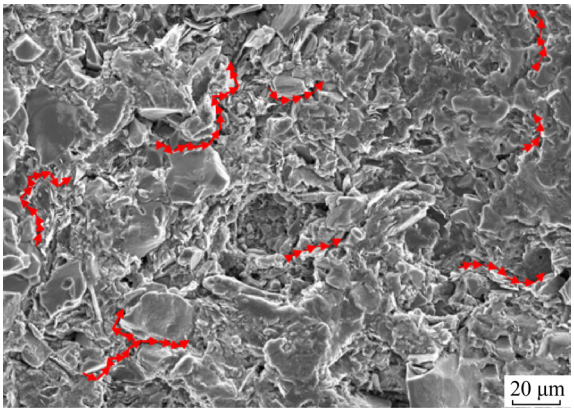
从图 12a 可以看出，未添加包覆石墨的 A0 试样内部出现了贯穿的大裂纹，且裂纹并未发生明显偏转，裂纹传播阻力较小，这对样品的抗热震性能是不利的，会大大降低样品的强度；而对于热震后强度较高的 A3 试样，从图 12b 可以看到样品中多为细小的微裂纹，且裂纹发生了明显的偏转，裂纹偏转的次数越多，裂纹扩展路径增加，裂纹传播的阻力越大，弹性应变能消耗增加，使耐火材料热震后的强度得到提高。对比 A0 和 A3 试样显微结构照片，A0 试样裂纹尺寸明显大于 A3 试样裂纹尺寸，所以 A3 试样热震后强度高。

图 13 为 Al_2O_3–C 试样热震后的形貌图。从图 13 可以看出，未添加包覆石墨的 A0 试样经过

3 次热震后，表面剥落严重，而添加包覆石墨后，样品的表面剥落减少，其中 A3 试样表面完整，无颗粒脱落。综上，添加 3%的包覆石墨时 Al_2O_3–C 耐火材料的抗热震性最好。



(a) SEM photograph of AO sample



(b) SEM photograph of A3 sample

图 12　抗热震实验后 Al_2O_3–C 试样的的 SEM 照片

Fig. 12　SEM images of Al_2O_3–C samples after thermal shock test

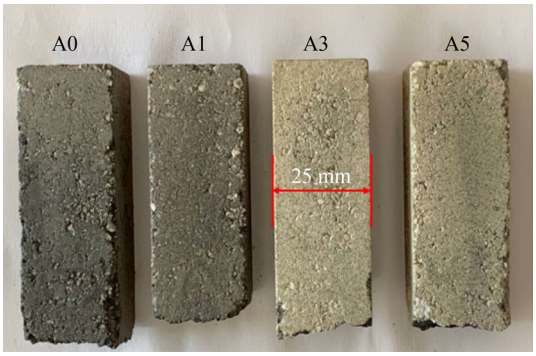


图 13　Al_2O_3–C 试样热震后的形貌图

Fig. 13　Morphology of the Al_2O_3–C samples after thermal shock test

2.2.4　抗渣侵蚀性　　图 14 为包覆石墨不同取代量时低碳 Al_2O_3–C 耐火材料渣侵蚀后截面的形貌。从图 14 可以看出：未添加包覆石墨的 A0 试样，骨料和基质受到损坏，结构疏松，侵蚀深度较厚，当加入包覆石墨后，样品仅被轻微侵蚀，骨料和基质与残渣紧密相连。

图 15 为试样的侵蚀深度图，A1、A3 和 A5 试样的侵蚀深度分别为 3.91、2.24 mm 和 4.16 mm，均小于 A0 试样的 5.22 mm。当用包覆石墨完全替代耐火材料中的天然鳞片石墨时，其侵蚀深度变大，这是因为包覆石墨和钢渣的润湿性大大超过了天然鳞片石墨和钢渣的润湿性。

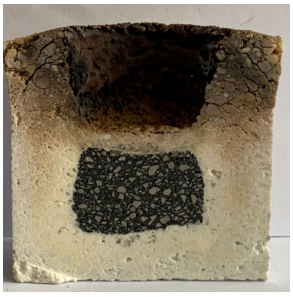
加入包覆石墨会使耐火材料的抗渣侵蚀性增强，这和前面耐火材料抗氧化性能的测试结果一致，因为抗渣侵蚀性降低的一个重要原因就是耐火材料氧化后生成的气孔导致渣更容易渗透；另一个重要原因就是 GF 对熔渣的不润湿性。加入包覆石墨后，GF 在样品中分布的更加均匀，同时其氧化程度下降，因此可以更好的阻止熔渣的侵蚀和渗透。当包覆石墨加入量为 3%时，Al_2O_3–C 试样的抗渣性能最好。



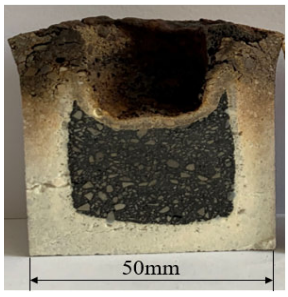
(a) Corrosion photos of sample A0



(b) Corrosion photos of sample A1



(c) Corrosion photos of sample A3



(d) Corrosion photos of sample A5

图 14 抗熔渣侵蚀后 Al_2O_3–C 试样的横截面

Fig. 14　Cross section of Al_2O_3–C sample after slag erosion test

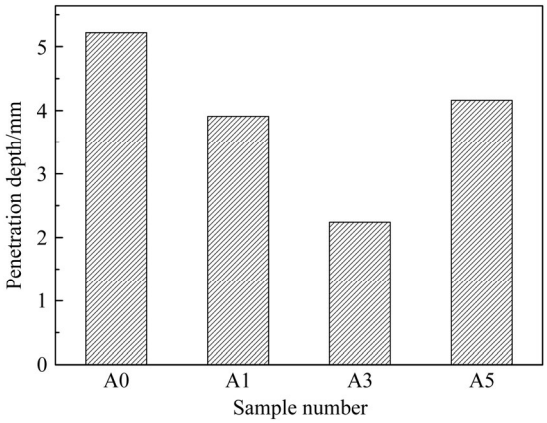


图 15 抗熔渣侵蚀后 Al_2O_3–C 试样的侵蚀深度

Fig. 15 Corrosion depth of Al_2O_3–C sample after slag corrosion test

3 结论

1) 以 Ti、Si 和 GF 为原料，通过自蔓延高温合成法在 GF 表面制备连续、完整和厚度均匀(~360 nm)的 TiC–SiC 包覆层，包覆石墨具有良好的抗氧化性。

2) 添加 3%包覆石墨的低碳 Al_2O_3–C 耐火材料具有最佳的抗氧化性和抗渣侵蚀性，试样的脱碳层厚度(7.9 mm)和渣侵蚀深度(2.2 mm)均最小。

3) 添加 3%包覆石墨的低碳 Al_2O_3–C 耐火材料具有最佳的抗热震性，该试样具有最高的常温抗折强度(20.7 MPa)和热震后强度(4.6 MPa)。

参考文献:

[1] 廖宁, 李亚伟, 桑绍柏, 等. 纳米炭黑和鳞片石墨对低碳铝碳材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2015, 49(1): 6–12.
LIAO Ning, LI Yawei, SANG Shaobo, et al. J Refractorirs (in Chinese), 2015, 49(1): 6–12.

[2] 廖宁, 李亚伟, 桑绍柏, 等. 炭黑种类对低碳铝碳材料显微结构和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(12): 1591–1599.
LIAO Ning, LI Yawei, SANG Shaobo, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(12): 1591–1599.

[3] 刘俊, 李云霞, 林正杰, 等. 复合添加炭黑对低碳铝碳材料显微结构与性能的影响[J]. 武汉科技大学学报, 2015, 38(6): 413–418.
LIU Jun, LI Yunxia, LIN Zhengjie, et al. Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2015, 38(6): 413–418.

[4] WANG Q H, LI W Y, SANG S B, JIN S L. Effect of the reactivity and porous structure of expanded graphite (EG) on microstructure and properties of Al_2O_3–C refractories[J]. J Alloys Compd, 2015, 645: 388–397.

[5] LIU Z L, YU C, WANG X, DING J, ZHU H X. Preparation of in situ grown silicon carbide whiskers onto graphite for application in Al_2O_3–C refractories[J]. Ceram Int, 2018, 44(12): 13944–13950.

[6] ZHU B Q, ZHU Y N, LI X C, ZHAO F. Effect of ceramic bonding phases on the thermo mechanical properties of Al_2O_3–C refractories[J]. Ceram Int, 2013, 39(6): 6069–6076.

[7] SRIVASTAVA A, DEBNATH N K, KUMAR V, KUMAR P H, SINGH V K. The effect of echanochemically activated MgO in Al_2O_3–MgO refractory, Part I: rmulation and properties[J] Ceram Int, 2016, 42(8): 10116–10121.

[8] 李享成, 周芬, 朱伯铨. B_4C/石墨复合粉体的合成与抗氧化性能[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(6): 1070–1073.
LI Xiangcheng, ZHOU Fen, ZHU Boquan. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(6): 1070–1073.

[9] JIANG L, ZHAN J, XU X L, ZHANG J, LIU H, GUO Z Z, KANG Y, LI Y R, XU J T. Characterization and application of expanded graphite modified with phos-phoric acid and glucose for the removal of Ni(II) from aqueous solution[J]. Appl Surf Sci, 2015, 357: 2355–2363.

[10] DING J, DENG C J, YUAN W J, ZHU H X, LI J. The synthesis of titanium nitride whiskers on the surface of graphite by molten salt media[J]. Ceram Int, 2013, 39(3): 2995–3000.

[11] SHIMOYAMA I, BABA Y J, HIRAO N. Micro-orientation control of silicon polymer thin films on graphite surfaces modified by heteroatom doping[J]. Appl Surf Sci, 2017, 405: 255–266.

[12] YILMAZ S, KUTMEN–KALPAKLI, YILMAZ E. Synthesis and characterization of boehmitic alumina coated graphite by sol-gel method[J]. Ceram Int, 2009, 35(5): 2029–2034.

[13] POURASAD J, EHSANI N. In-situ synthesis of SiC–ZrB_2 coating by a novel pack cementation technique to protect graphite against oxidation[J]. J Alloys Compd, 2017, 690: 692–698.

[14] ZHANG S, LEE W E. Improving the water wettability and oxidation resistance of graphite using Al_2O_3/SiO_2 sol–gel coatings[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23: 1215–1221.

[15] YILMAZ S, KALPAKIL Y K, YILMAZ E. Synthes is and characterization of boehmitic alumina coated graphite by sol-gel method[J]. Ceram Int, 2009, 35: 2029–2034.

[16] SABERI A, FARD F G, PORADA M W, SIMON R, GERDES T, SARPOOLAKY H. Improving the quality of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel coating on graphite by a prior oxidation treatment on the graphite surface[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28: 2011–2017.

[17] 张成林, 肖国庆, 丁冬海, 等. 自蔓延 TiC 包覆鳞片石墨及其对耐火浇注料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(9): 1–11.
ZHANG Chenglin, XIAO Guoqing, DING Donghai, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(9): 1–11.

[18] ONE Y, MATSUMOTO, AMEMIYA Y. Development of the basic monolithic refractories containing hydrophilic graphite[J]. Asahi Glass Co Ltd, 1993, 43: 35–46.

[19] 徐刚, 韩高荣. 钛酸铝材料的结构、热膨胀及热稳定性[J]. 材料导报, 2003, 17(12): 44–47.
XU Gang, HAN Gaorong. Mater Rev (in Chinese), 2003, 17(12): 44–47.

[20] SKALA R D, LI D, LOW I M. Diffraction, structure and phase stability on aluminiwm titanate[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(1): 67–75.