

真空下碳热还原法制备碳氧化铝及其形成机制

冯月斌, 李金会, 张梦阳, 杨保民

(昆明理工大学理学院, 昆明 650500)

摘 要: 研究了真空下在 1300 ~ 1500 °C 通过氧化铝碳热还原法制备碳氧化铝。结果表明: 真空下氧化铝碳热还原法制备碳氧化铝所需的温度明显低于氩气下, 1300 °C 即开始大量生成 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 。形成的冷凝产物均以 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 为主, 与原料的反应完全程度无关。最佳制备条件为: $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$, 1400 °C、20 min 时, 原料基本反应完全, 得到的冷凝产物以 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 为主, 仅含有少量 Al_4C_3 。证实了 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 的形成分为 2 步, 先在高温下氧化铝与碳反应产生含铝气体 Al_2O 、 Al 和 CO , 该气体产物在较低温度下, 形成以 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 为主的冷凝物。

关键词: 真空; 碳热还原; 碳氧化铝; 含铝气体

中图分类号: TQ175; TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0791-07

网络出版时间: 2022-01-24



Preparation and Formation Mechanism of Aluminum Oxycarbides by Carbothermal Reduction in Vacuum

FENG Yuebin, LI Jinhui, ZHANG Mengyang, YANG Baomin

(College of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Aluminum oxycarbides were prepared *via* a carbothermal reduction of alumina in vacuum at 1300 – 1500 °C. The results indicate that the temperature required for the formation of aluminum oxycarbides from the carbothermal reduction of alumina in vacuum is lower than that in argon, a large amount of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ can be formed at 1300 °C, and the main component of the condensation products is $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, which is independent of the reaction extent of the raw materials. The condensation products consisting mainly of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ with a small amount of Al_4C_3 can be obtained under optimum conditions (*i.e.*, $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C})$ of 2:3, reaction temperature of 1400 °C and reaction time of 20 min). It is confirmed that $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ can be formed in two stages, *i.e.*, alumina reacts with carbon to generate the gases containing aluminum Al_2O , Al and CO at higher temperatures, and the condensates mainly consisting of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ form at lower temperatures.

Keywords: vacuum; carbothermal reduction; aluminum oxycarbides; gases containing aluminum

Al—O—C 系的三元化合物碳氧化铝 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 和 Al_2OC 于 1956 年被确认^[1], 因其具有良好的抗水化性、抗氧化性、高温稳定性等特性, 被认为具有用作耐火材料的潜力^[2-6]。碳氧化铝作为增强体可以提高特定耐火材料的抗水化性、抗氧化性及强度^[7-14]。碳氧化铝也被研究用作材料制备的原料, 如用于制备 AlN ^[15]、 $\text{AlN—Al}_2\text{O}_3$ 多孔陶瓷材料^[16]等。

碳氧化铝的制备普遍采用碳热还原法, 至今未能实现商业化, 在一定程度上限制了其应用研究。在

过去很长一段时间, 碳氧化铝被认为通过 Al_2O_3 和 C 之间的直接固—固相反应形成^[17], 或 Al_2O_3 和 Al_4C_3 之间的固—固相反应生成^[13-14,18], 也有研究者认为是由 CO(g) 与 Al_2O_3 之间的气—固相反应生成^[19]。因此, 碳氧化铝的制备通常在惰性气氛下进行, 以氧化铝和石墨为主要原料, 按照形成碳氧化铝的理论配比准备原料, 在高温下、长时间反应, 以期原料完全转化为碳氧化铝^[5-6,18-20], 但在 1700 °C 的高温下反应 8 h 后, 碳氧化铝产物仍含少量 Al_2O_3 ^[20]。

收稿日期: 2021-05-16。 修订日期: 2021-06-04。

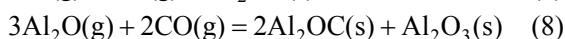
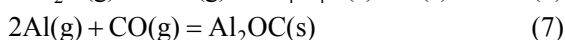
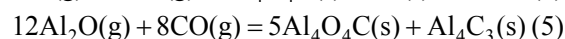
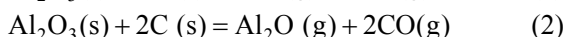
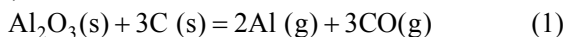
第一作者: 冯月斌(1970—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-05-16. Revised date: 2021-06-04.

First author: FENG Yuebin (1970—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: fenjys@126.com

Al—O—C 系中含铝气体的存在已经得到公认, Al_2O_3 和 Al 气体较易生成。越来越多的研究者提出碳氧化铝由含铝气体与 CO 的气相反应生成^[6,21–23]。基于这种观点, 可以推测碳氧化铝由两步生成: 首先氧化铝与碳反应生成含铝气体和 CO, 然后含铝气体与 CO 反应生成碳氧化铝, 可能的反应如式(1)~式(8)所示。



含铝气体与 CO 的生成反应(1)和反应(2)为吸热增容反应, 真空减压条件有利于降低反应温度。而含铝气体与 CO 气体形成碳氧化铝的反应(3)~反应(6)为放热减容反应, 降低温度有利于反应的进行^[24–25]。在真空条件下, 氧化铝与碳在相对较低的温度下可以生成含铝气体与 CO, 在抽真空的作用下, 该气体产物进入低温区即可反应生成碳氧化铝。因此真空条件下可以在较低的温度制备碳氧化铝。

研究了真空下氧化铝碳热还原法制备碳氧化铝, 初步获得最佳制备条件, 并证实碳氧化铝的形成机制, 为碳氧化铝的制备研究提供更多的依据。

1 实验

1.1 设备

碳管炉: 最高温度 1800 °C, 功率为 10 kW, 极限真空度为 1.33×10^{-3} Pa, 碳管炉结构及反应装置示意图如图 1 所示。

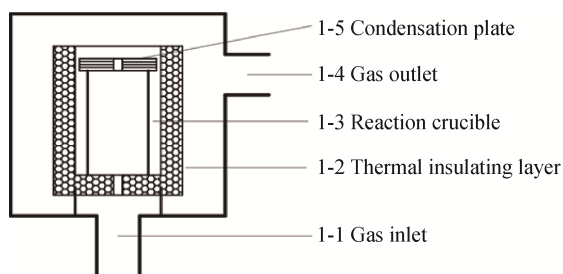


图 1 碳管炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the carbon tube furnace

1.2 实验

1.2.1 样品制备

1) 实验 I 真空下氧化铝碳热还原法制备碳氧

化铝

将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (分析纯)和石墨(化学纯)分别以 2:3 和 1:3 的摩尔配比混合, 氧化铝的质量固定为 10.2 g, 石墨的质量分别为 1.8 g 和 3.6 g。以 4 MPa 的压力压成直径为 2 cm 的圆柱体料块, 置于碳管炉内的石墨反应坩埚中(图 1 中 1-3), 从出气口(图 1 中 1-4)抽真空至压力低于 0.1 Pa 时, 升温至设定温度, 保温一定时间。炉温冷却至室温后, 分别收集坩埚内(图 1 中 1-3)的残渣和冷凝盘上(图 1 中 1-5)的冷凝物, 称量质量并进行物相分析和微观形态观察。

$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$ 和 1:3 分别为生成 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 和 Al_2OC 的理论配比, 惰性气氛下的研究通常按照该配比准备原料^[19–20]。从真空下氧化铝碳热还原的角度, $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 1:3$ 为氧化铝被碳完全还原为铝的理论配比, $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$ 时, 碳配比显著不足。

2) 实验 II 氩气下氧化铝碳热还原法制备碳氧化铝

原料的配比和制备过程与实验 I 相同, 把制备好的料块置于碳管炉内的石墨反应坩埚中(图 1 中 1-3), 从出气口(图 1 中 1-4)抽真空至压力低于 0.1 Pa 时, 从进气口(图 1 中 1-1)以 0.1 L/min 的流速持续通入氩气(纯度 $\geq 99.99\%$), 炉内维持微正压 +15 kPa, 升温至设定温度, 保温一定时间。炉温冷至室温后, 收集坩埚内(图 1 中 1-3)反应后的物料进行物相分析和微观形态观察。

1.2.2 样品表征 用 D/max 2 200 型 X-射线衍射仪分析物相组成。用 Phenom ProX 型扫描电子显微镜观察物相微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 原料的反应程度

实验 I 在真空下进行, 氧化铝与石墨反应形成含铝气体和 CO 中间产物, 该气体产物在抽真空的作用下, 到达温度较低的冷凝盘生成冷凝产物。含铝气体成分仅在高温下稳定存在, 出气口的压力由未反应的 CO 决定, 因此最高压力与气体中间产物的最大生成量正相关, 可以衡量氧化铝与石墨反应形成气体中间产物的最大速率。坩埚中物料的质量损失率可以表示反应的完全程度。

表 1 为反应过程中出气口的最大压力、反应前后物料的质量变化及质量损失率。由表 1 可见, 氧化铝与石墨在 1300 °C 已经显著反应。在相同的温度和时间条件下, 氧化铝与石墨的配比为 1:3 时,

出气口的最大压力更大、质量损失率更大。而且，氧化铝与石墨的配比为 1:3 时，原料反应完全所需的温度更低、时间更短，表明充足的碳含量是保证反应速率的主要因素。值得注意的是，氧化铝与石墨的配比为 2:3 时，碳配比显著不足，但在足够高的温度和足够长的时间条件下，氧化铝仍可以反应完全。反应坩埚为石墨材质，数次实验后的石墨坩

埚质量明显减轻，显然石墨坩埚提供了足量的碳使得氧化铝完全被还原为含铝气体成分，表明氧化铝与石墨之间的反应不需要直接接触。验证了文献[26]的研究结论，在碳的存在下，氧化铝分解为含铝气体和氧气，氧气与碳反应生成 CO。足量碳的存在保证了极低的氧分压，使氧化铝的分解反应可以在较低的温度下进行。

表 1 出气口最大压力、反应前后物料的质量及质量损失率

Table 1 Maximum pressure at the gas outlet, mass and mass loss rate of materials before and after reaction

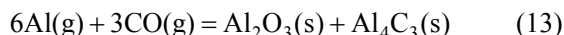
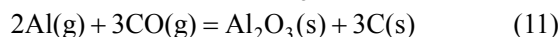
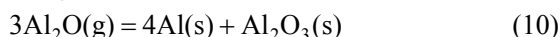
$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C})$	synthesis temperature/°C	holding time/min	Maximum pressure/Pa	Raw material/g	Residue/g	Weight loss rate/%
$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$	1 300	20	18	12.00	3.99	66.75
$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$	1 400	10	33	12.00	1.02	91.50
$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$	1 400	20	37	12.00	0.15	98.75
$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$	1 400	30	36	12.00	0.10	99.17
$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$	1 500	20	39	12.00	≈ 0.00	≈ 100.00
$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 1:3$	1 300	20	38	13.80	0.55	96.01
$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 1:3$	1 400	10	47	13.80	0.14	98.98
$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 1:3$	1 400	20	48	13.80	≈ 0.00	≈ 100.00
$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 1:3$	1 400	30	48	13.80	≈ 0.00	≈ 100.00
$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 1:3$	1 500	20	46	13.80	≈ 0.00	≈ 100.00

实验 II 在氩气下进行，氧化铝与石墨在原位反应转化为产物，难以通过质量的变化判断反应进行的程度。

2.2 冷凝产物分析

2.2.1 冷凝产物的物相分析 图 2 为不同合成温度下，保温 20 min 时冷凝产物的 XRD 谱。由图 2 可见，1 300~1 500 °C 形成的冷凝产物均以 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 为主， $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$ 时，1 300、1 400 °C 和 1 500 °C 时的质量损失率分别为 66.75%、98.75% 和 100%， $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 1:3$ 时，1 300 °C、1 400 °C 和 1 500 °C 时的质量损失率分别为 96.01%、100% 和 100% (见表 1)，因此，原料反应的完全程度与冷凝产物的物相组成之间没有明显相关性。

冷凝产物的物相除了 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ，还出现了 Al_4C_3 、C、Al 及 Al_2O_3 ，证实了 2 步形成机理的推测，首先氧化铝和石墨在高温下按式(1)和式(2)反应生成 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{Al}(\text{g})$ 和 CO，然后该气体产物进入低温区按式(3)~式(6)反应生成 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 及 Al_4C_3 和 C。冷凝产物中的 Al 和 Al_2O_3 可能由气体中间产物直接冷凝或发生副反应生成，可能的反应如式(9)~(13)所示。



$n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 1:3$ 时，冷凝产物的杂相含量明显更高。由表 1 可见， $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 1:3$ 时，真空炉的压力更高，即生成的气体产物分压更高，形成杂质相的副反应程度增大。

冷凝产物中未发现 Al_2OC 。热力学计算结果显示：形成 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 和 Al_2OC 的最高温度相差不大，在实验条件下，冷凝盘的温度均满足反应(3)~反应(8)自发进行的条件^[27]，因此温度可能不是影响 Al_2OC 形成的关键因素。由于 AlN 与 Al_2OC 结构相似，形成 AlN- Al_2OC 固溶体，可以使 Al_2OC 稳定存在^[28]。

图 3 为合成温度 1 400 °C 时不同保温时间下冷凝产物的 XRD 谱，冷凝产物均以 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 为主。由图 3a 可见， $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$ 时，反应时间为 10 min 和 20 min 时，产物中含有少量 Al_4C_3 ，反应时间延长至 30 min 后，出现了 Al_2O_3 和 C。1 400 °C 反应 20 min 后质量损失率已达 98.75% (见表 1)，原料接近反应完全，因此， Al_2O_3 和 C 应该来源于 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 的分解反应，再次验证了 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 在高温下不稳定的研究结论^[29]。

由图 3b 可见， $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 1:3$ 时，冷凝产物中含有杂相 Al_4C_3 、 Al_2O_3 和 C，反应时间为

10 min 时, 杂相含量最高, 随反应时间延长杂相含量明显降低。1 400 °C 下反应 10 min 后质量损失率已

达 98.98%(见表 1), 因此, 在保温过程中冷凝物中的杂相还在持续转化为 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 。

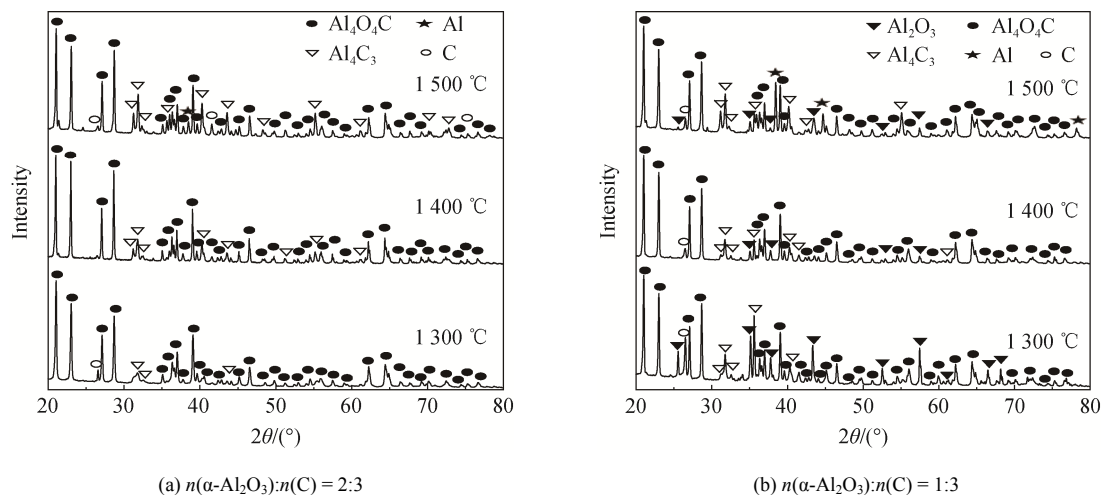


图 2 不同合成温度下冷凝产物的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of condensates at different synthesis temperatures

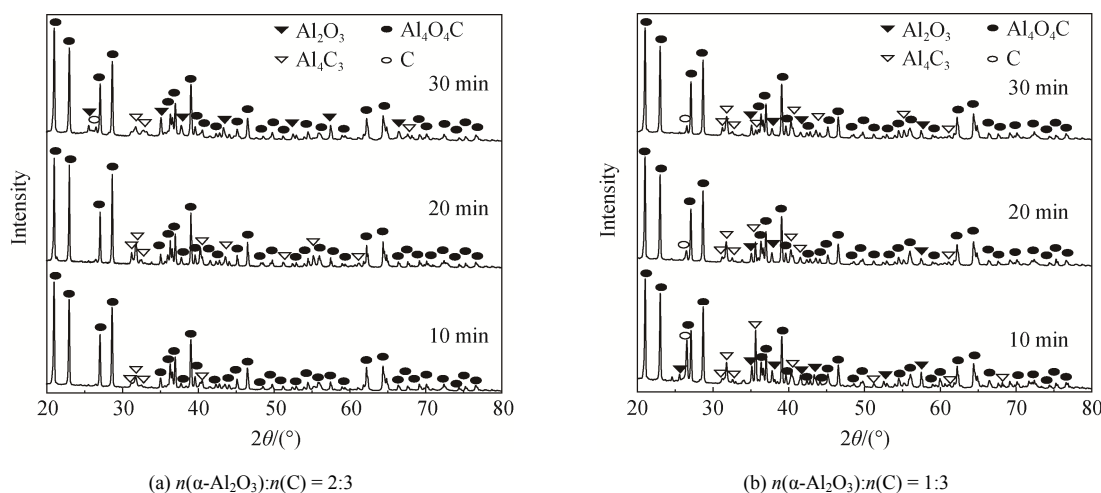


图 3 不同保温时间下冷凝产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of the condensates at different holding times

在本研究条件下, 冷凝盘温度比反应坩埚内的温度低大约 100 °C 左右, 在 1 400 °C 的反应温度下, 冷凝盘的温度约为 1 300 °C, 该温度 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 的分解反应和形成反应均可以发生, 最终产物中杂相的含量随时间的变化趋势由 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 的分解反应和形成反应共同决定。

最佳制备条件为: $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C})=2:3$, 在 1 400 °C 下反应 20 min, 原料几乎反应完全, 形成的冷凝产物以 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 为主, 仅含少量 Al_4C_3 。根据含铝气体与 CO 可能的反应推测, 在生成 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 的同时总是伴随杂质相的产生, 通过氧化铝碳热还原法直接制备单相 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 存在较多困难。

氩气下, 氧化铝与碳反应形成的产物与原料混

合在一起, 冷凝盘上无冷凝物形成, 原料的反应程度根据反应后物料的物相判断。图 4 为 $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C})=2:3$ 时, 氩气下不同合成温度下保温 20 min 后物料的 XRD 谱。由图 4 可见, 1 300 °C 反应 20 min 后, 物料的组成为 Al_2O_3 和 C, 与原料相同, 未开始反应; 1 400 °C 和 1 500 °C 反应 20 min 后, 物料中出现了 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, 但仍以 Al_2O_3 为主。

相同的原料在真空下, 1 300 °C 反应 20 min 后, 质量损失率已达到 66.75%, 1 400 °C 反应 20 min 后, 原料几乎反应完全(见表 1), 真空下形成的冷凝产物中均以 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 为主(见图 2 和图 3)。表明了真空条件有利于碳热还原法制备碳氧化铝, 证实了 2 步形成碳氧化铝的推测。

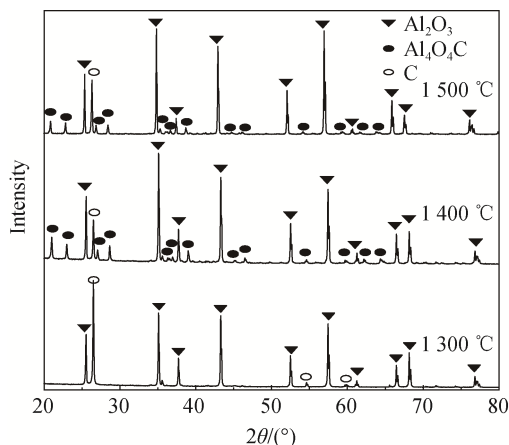


图 4 氩气下, 不同合成温度下反应后的物料的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of reacted materials at different synthesis temperatures in argon atmosphere

2.2.2 冷凝产物的微观形态 真空条件下制备的碳氧化铝产物均以针状、线状及絮状为主。图 5 为 $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$ 时, 不同合成温度下保温 20 min 后, 冷凝产物的 SEM 照片。由图 5 可见, 1300 °C 时, 冷凝物以针状、线状晶体为主, 存在大量絮状物; 1400 °C 和 1500 °C 时, 絮状和线状晶体减少, 针状晶体变粗。气体浓度高、冷凝温度低时, 形成的晶核多, 晶体细小; 气体浓度低、冷凝温度高时, 形成的晶核少, 容易形成较大的晶体。絮状

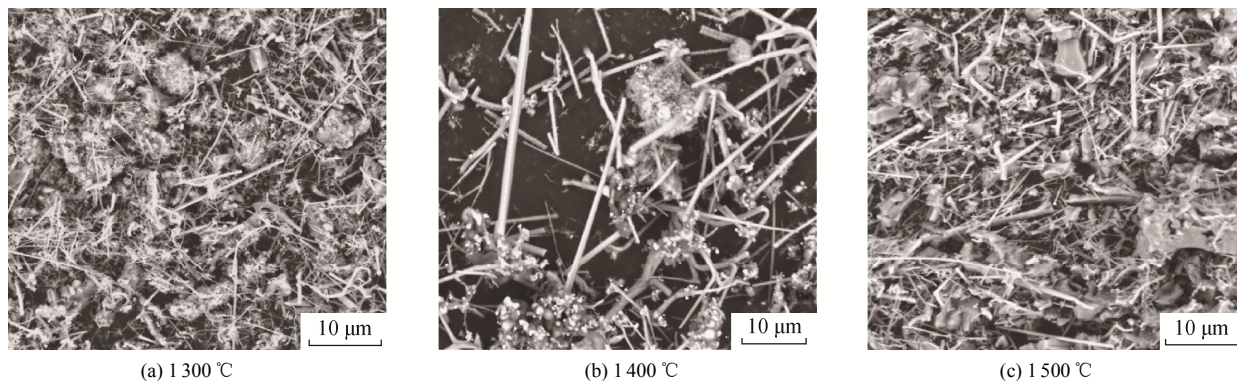


图 5 不同合成温度下冷凝产物的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of condensates at different synthesis temperatures

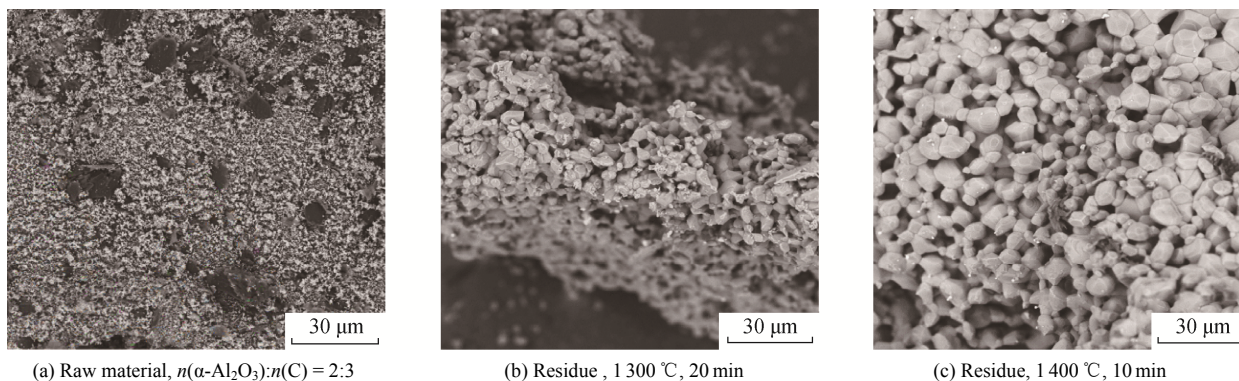


图 6 原料与残渣的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of raw materials and residues

物显然是由于冷凝温度低导致。因此, 可以通过控制冷凝温度调控 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 晶体的大小。

2.3 残渣分析

由表 1 可见, 大部分实验原料反应较完全, 没有残留或残留较少。仅在 $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$ 时, 1300 °C 反应 20 min 和 1400 °C 反应 10 min 后, 反应坩埚中的残渣较多, 对其进行 XRD 粉末衍射分析, 结果表明残渣中只有氧化铝, 证实了原料中的碳配比不足。但升高温度、延长反应时间后, 氧化铝可以反应完全, 表明氧化铝的还原反应不需要与固体还原剂接触, 石墨坩埚提供了足量的碳。

对这 2 个实验的残渣及原料进行 SEM 分析, 如图 6 所示。由图 6a 可见, 原料由白色超细氧化铝粉末和黑灰色片状石墨组成, 粒径较大的石墨片分散在超细氧化铝粉末中, 两种反应物之间的接触面积有限。由图 6b~图 6c 可见, 残渣为相互黏结的白色氧化铝颗粒, 与原料中氧化铝的形态完全不同, 颗粒粒径显著大于原料, 应该为超细氧化铝在高温下的烧结团聚现象。从原料和残渣的微观形态观察不到任何直接固固相反应的现象, 因此, 氧化铝和石墨之间的反应通过气相进行, 首先生成含铝气体和 CO, 然后该气体成分反应生成 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 为主的终产物。

3 结论

真空下氧化铝碳热还原法制备 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 所需温度低于惰性气氛下, $1\,300\,^\circ\text{C}$ 即开始形成 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, 原料反应完全所需的时间显著缩短, 且产物中碳氧化铝的含量与原料的反应完全程度无关。冷凝温度、反应时间和石墨配比会影响产物中碳氧化铝的含量, 最佳制备条件为: $n(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3):n(\text{C}) = 2:3$, $1\,400\,^\circ\text{C}$ 、 $20\,\text{min}$, 原料基本反应完, 且冷凝产物以 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 为主, 仅含有少量 Al_4C_3 。

真空下氧化铝碳热还原法制备碳氧化铝的反应过程为: 首先氧化铝和石墨通过气相反应产生含铝气体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{Al}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$, 然后低价含铝气体与 CO 气体反应形成 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 及 Al_4C_3 等。在生成 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 的同时总是伴随杂质相的产生, 通过氧化铝碳热还原法直接制备单相 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 存在较多困难。

本研究条件下得到的碳氧化铝均为 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, 未观察到 Al_2OC 生成, 选择性制备 2 种碳氧化铝的条件有待继续研究。

参考文献:

- [1] FOSTER L M, LONG G, HUNTER M S. Reactions between aluminum oxide and carbon the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_4\text{C}_3$ phase diagram[J]. J Am Ceram Soc, 1956, 39(1): 1–11.
- [2] 刘杰, 薛文东, 谢静. 微波合成碳氧化铝的研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(增刊): 62–65.
LIU Jie, XUE Wendong, XIE Jing. B Chin Ceram Soc(in Chinese), 2009, 28(s): 62–65.
- [3] 赤峰经一郎, 吉富文记. 铝氧碳化物组成物及其制造方法与耐火物[P]. JPN Patent, 201319008. 2013–5–16.
AKAMINEK, YOSHITOMIJ. Aluminum oxycarbide composition and its manufacturing method and refractory(in Japanese). JPN Patent, 201319008. 2013–5–16.
- [4] DENG C J, YU C, ZHU H X, et al. Effect of Al on $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{--Al}_4\text{O}_4\text{C}$ composite synthesized from kaolinite grog[J]. Chin Refract, 2012, 21(3): 16–19.
- [5] YU C, ZHU H X, YUAN W J, et al. Synthesis of monophase $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and the effect of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ addition to MgO--C refractory[J]. J Alloy Compd, 2013, 579: 348–354.
- [6] NAKASHIMA Y, SHIRAI T, TAKAI C, et al. Synthesis of aluminum oxycarbide (Al_2OC) by selective microwave heating[J]. J Ceram Soc Jpn, 2016, 124(1): 122–124.
- [7] JIANG P, SUN J L, XUE W D, et al. New synthetic route to $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ reinforced $\text{Al--Al}_2\text{O}_3$ composite materials[J]. Solid State Sci, 2015, 46: 33–36.
- [8] 李勇, 闫明伟, 秦海霞, 等. 非氧化物复合耐火材料的应用研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1231–1239.
LI Yong, YAN Mingwei, QIN Haixia, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1231–1239.
- [9] 石昊宁, 李勇, 秦海霞, 等. 高温氮气气氛对 $\text{Al--Al}_2\text{O}_3$ 耐火材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(3): 469–473.
SHI Haoning, LI Yong, QIN Haixia, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(3): 469–473.
- [10] 李勇, 张军杰, 李进宝, 等. 过渡相 Cr_2O_3 对 $\text{Al--Al}_2\text{O}_3$ 复合滑板微观结构及性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(6): 871–876.
LI Yong, ZHANG Junjie, LI Jinbao, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(6): 871–876.
- [11] 李勇, 洪涛, 岳丹丹, 等. 镁铝尖晶石对铝-刚玉复合材料结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(9): 1387–1392.
LI Yong, HONG Yang, YUE Dandan, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(9): 1387–1392.
- [12] 李勇, 张军杰, 李进宝, 等. 用塑性金属工艺制备 $\text{Al--Al}_2\text{O}_3$ 复合无碳滑板[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(3): 416–421.
LI Yong, ZHANG Junjie, LI Jinbao, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(3): 416–421.
- [13] YAN M W, LI Y, LI H Y, et al. Theoretical analysis and synthesis of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and Al_2OC phase in the resin bonded $\text{Al--Al}_2\text{O}_3$ refractory in N_2 -flowing[J]. Ceram Int, 2018, 44: 1493–1499.
- [14] WU X F, LI Y, MA C H, et al. Study on phase evolution of the resin bonded $\text{Al--Al}_2\text{O}_3$ composites in N_2 -flowing at high temperature[J]. J Alloy Compd, 2019, 784: 1145–1152.
- [15] CHENG K R, YU C, DING J, et al. Synthesis and characterization of AlN whiskers by nitridation of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ [J]. J Alloy Compd, 2017, 719: 308–313.
- [16] ZHENG Y X, DENG C J, DING J, et al. Fabrication and microstructures characterization of $\text{AlN--Al}_2\text{O}_3$ porous ceramic by nitridation of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ [J]. Mater Charact, 2020, 161: 1–8.
- [17] COX J H, PIDGEON L M. An investigation of the aluminum-oxygen-carbon system[J]. Can J Chem, 1963, 41: 671–683.
- [18] ZHANG S W, YAMAGUCHI A. Hydration resistances and reactions with CO of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and Al_2OC formed in carbon-containing refractories with Al[J]. J Ceram Soc Jpn, 1996, 104(5): 393–398.
- [19] ZHAO J L, LIN W, YAMAGUCHI A, et al. Influence of heating temperature, keeping time and raw materials grain size on $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ synthesis in carbothermal reduction process and oxidation of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ [J]. J Ceram Soc Jpn, 2007, 115(10): 654–660.
- [20] 赵建立, 汪长安, 山口明良, 等. $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 的碳热还原合成及其反应动力学[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(7): 1292–1296, 1302.
ZHAO Jianli, WANG Changan, YAMAGUCHI A, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(7): 1292–1296, 1302.
- [21] GAI J L, CHEN J X, ZHANG H, et al. Synthesis of Al_2OC whisker by heat treating bulk Ti_3AlC_2 in a carbon-containing environment[J].

- Mater Lett, 2016, 167: 73–76.
- [22] YU C, CHENG K R, DING J, et al. Synthesis and characterization of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ nanorod/CNT composites[J]. Ceram Int, 2017, 43: 11415–11420.
- [23] WEI X, ZHANG H, SUN D Q, et al. Studies on the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ mesophase in synthesized AlN powder and its effects on properties of AlN ceramic substrates[J]. Ceram Int, 2020, 46: 21172–21181.
- [24] 冯月斌, 杨斌, 戴永年. 真空下碳热还原氧化铝热力学[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1749–1755.
- FENG Yuebin, YANG Bin, DAI Yongnian. Chin J Nonferrous Met(in Chinese), 2011, 21(7): 1749–1755.
- [25] 冯月斌, 杨斌, 戴永年. 真空下碳热还原氧化铝的二次反应[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3155–3161.
- FENG Yuebin, YANG Bin, DAI Yongnian. Chin J Nonferrous Met(in Chinese), 2011, 21(12): 3155–3161.
- [26] FENG Y B, HOU H L, YANG B M, et al. Decomposition of solid alumina in the presence of carbon in vacuum[J]. Vacuum, 2017, 145(11): 169–173.
- [27] 张梦阳. 碳热还原法制备碳氧化铝的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021: 19–24.
- ZHANG Mengyang. Study on the fabrication of aluminium oxycarbides by the carbothermal reduction (in Chinese, dissertation). Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [28] WU X F, JIANG P, LI Y, et al. Study on the synthesis and formation mechanism of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ –AlN solid solution in Al– Al_2O_3 composite material in air at 1500 degrees C[J]. Solid State Sci, 2020, 100(2): 169–173.
- [29] FENG Y B, HOU H L, YANG B, et al. Decomposition of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ in the presence of C at high temperatures in vacuum[J]. Int J Mater Res, 2018, 109(5): 399–404.