

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

陈 韬, 王 杏, 刘正龙, 邓承继, 余 超, 丁 军, 祝洪喜

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 以电熔白刚玉、鳞片石墨、活性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉、金属 Al 粉和 Si 粉为主要原料、h-BN (质量分数 0%、3%) 为添加剂, 制备低碳 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料, 研究了不同氮化温度下添加 h-BN 对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料显微结构、物理性能以及抗氧化性能的影响。结果表明: 添加 h-BN 促进了 SiC 晶须的生成, 在 1400 °C 氮化后添加 h-BN 样品的常温耐压强度和常温抗折强度较未添加 h-BN 样品分别提高了 6% 和 10%; 添加 h-BN 样品的抗氧化性能得以显著提升, 其中 1500 °C 氮化后添加 h-BN 样品的抗氧化性能较未添加 h-BN 样品提高了 21%。

关键词: 六方氮化硼; 氮化温度; 低碳铝碳耐火材料; 抗氧化性能; 物理性能

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3305-09

网络出版时间: 2022-11-14



Effect of h-BN on Microstructure and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ Refractories at Different Nitriding Temperatures

CHEN Tao, WANG Xing, LIU Zhenglong, DENG Chengji, YU Chao, DING Jun, ZHU Hongxi

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: A low-carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ composite refractory was prepared with white fused alumina, flake graphite, active $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ micron-sized powder, Al powder and Si powder as raw materials, and h-BN (in mass fraction 0%, and 3%) as additives. The effect of h-BN addition on the microstructure, physical properties and oxidation resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories at different nitriding temperatures was investigated. The results show that the addition of h-BN promotes the formation of SiC whiskers. The cold compressive strength and cold modulus of rupture of the samples with h-BN addition after nitriding at 1400 °C are 6% and 10% greater than those of the samples without h-BN addition, respectively. Also, the oxidation resistance of the samples with h-BN addition is significantly improved. Among those samples, the oxidation resistance of the samples with h-BN addition after nitriding at 1500 °C is improved by 21%, compared with the samples without h-BN addition.

Keywords: hexagonal boron nitride; nitriding temperature; low-carbon aluminum carbon refractories; oxidation resistance; physical properties

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料由于具有力学性能好、抗热震性能以及抗渣侵蚀性能优异等特点, 被制备成滑板、水口、塞棒等, 广泛应用于连铸工艺中^[1-4]。石墨在赋予 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料优异性能的同时, 也面临易氧化导致材料结构损毁等问题, 并且高碳含量会在钢铁冶炼过程中对钢水产生增碳, 不利于洁净钢生产, 因此低碳 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料在耐火材料领

域的研究中变得尤为重要^[5-8]。然而, 单纯降低碳含量又会使得材料热导率、抗渣侵蚀性能以及抗热震性能降低, 因此提升 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料低碳化后的力学性能、抗渣侵蚀性能以及抗氧化性能成为众多学者研究的焦点^[9-11]。

针对以上问题, 研究人员主要从 2 个方面进行探索: 一是从碳素材料本身出发, 引入小粒径的碳

收稿日期: 2022-05-09。 修订日期: 2022-07-05。

基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金(U20A20239); 湖北省重点研发计划(2021BAD002)。

第一作者: 陈 韬(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 丁 军(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-05-09. Revised date: 2022-07-05.

First author: CHEN Tao (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 1173917842@qq.com

Correspondent author: DING Jun (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dingjun@wust.edu.cn

素颗粒,对碳素材料进行改性从而提升低碳 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料性能^[12–15];二是调整基质组成,如引入金属添加剂、碳化物以及氮化物等,其中新型抗氧化剂的引入在提升材料抗氧化性的同时,还会与环境中气相发生反应,生成不同种类的陶瓷结合相,提升材料力学性能^[16–19]。

h-BN 由于各层中硼与相邻氮原子之间的强共价键以及相邻层之间的弱 Van der Waals 力,具有典型的层状结构,与鳞片石墨结构类似,这种特殊的晶体结构赋予了 h-BN 优异的性能,如热膨胀系数低、升华温度高、抗热震性能优异、对熔渣不润湿性等,因此受到了广泛关注,被广泛应用于冶金工业中^[20]。Zhang 等^[21]将 Al_2O_3 、AlN、MgO 和 h-BN 混合,通过热压烧结成功制备了具有优异机械加工性能的 MgAlON-BN 复合材料。Yin 等^[22]将 h-BN 引入到 Sialon 材料中,通过 SPS 烧结制成 Sialon-BN 复合材料,Sialon-BN 复合材料的摩擦磨损性能明显优于 Sialon 材料。

本工作将 h-BN 引入到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料中,经高温氮化制备陶瓷结合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 复合耐火材料,并将其与未添加 h-BN 的低碳 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料在不同氮化温度下进行对比,探究不同氮化温度下其对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料显微结构与性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

所用原料如表 1 所示。

表 1 样品设计组成

Table 1 Sample design composition

Raw materials	B0	B1
White fused alumina, 3.0–1.0 mm	25	24
White fused alumina, ≤ 1.0 mm	40	38
White fused alumina powder	15	15
Active alumina powder	10	10
Aluminium powder	1.5	1.5
Silicon powder	3.5	3.5
Flake graphite	5	5
h-BN	0	3
Liquid phenolic resin	4	4

w—Mass fraction.

按照表 1 配比,以不同粒径的电熔白刚玉 (Al_2O_3 , 粒径分别为 3.0~1.0 mm 和 不大于 1.0 mm, 含量 99.7%)为骨料,电熔白刚玉细粉(Al_2O_3 , 粒

径不大于 0.045 mm, 含量 99.7%)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al_2O_3 , 粒径为 $D_{50}=2\ \mu\text{m}$)、铝粉(Al, 粒径为 不大于 0.075 mm)、硅粉(Si, 粒径为 不大于 0.075 mm)、鳞片石墨(C, 粒径为 不大于 0.075 mm)、h-BN (粒径为 不大于 0.092 mm)为基质,并以热固性酚醛树脂(残碳率为 45.0%~48.0%,外加)为结合剂制备低碳 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料。使用 TYE-2000 型压力试验机将混合料在 170 MPa 压力下分别压制成 $\text{H}36\text{ mm}\times\phi 36\text{ mm}$ 的圆柱样品和 $140\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 的长条样品,之后将压制成型的样品分别置于 110 °C 干燥箱和 220 °C 干燥箱中固化 24 h。将样品置于箱式烧结炉中,在流动氮气气氛下以 5 °C/min 速率加热至 1 000 °C,随后以 3 °C/min 速率分别加热至 1 300、1 400 °C 和 1 500 °C,保温 3 h 后随炉冷却。

1.2 样品表征

采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical)分析不同温度氮化后各组样品的物相组成,测试条件为 Cu 靶、 K_α 射线、扫描范围为 5°~90°,扫描速率为 15(°)/min。物相相对含量基于比强度法通过 HighScore Plus 软件的半定量分析计算。采用配有能谱仪(EDS, Le350 Penta FETx-3, Oxford)的 Nova 400 Nano 型扫描电子显微镜观察不同温度氮化后各组样品的断口显微结构,并对其微区成分进行分析。

根据 Archimedes 原理并依据 GB/T 2997—2000 《致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》,以煤油为介质测试样品的显气孔率和体积密度。采用三点弯曲试验方法和 GB/T 3001—2007 《耐火材料、常温抗折强度试验方法》测试样品的常温抗折强度(CMOR)。按照 GB/T 5072—2008 《耐火材料、常温耐压强度试验方法》测试样品的常温耐压强度(CCS)。

采用数码相机获得高温氮化后于空气气氛下以 5 °C/min 加热到 1 400 °C 保温 3 h 后随炉冷却至室温样品的横截面,通过像素计数法利用 Image-Pro Plus 6.0 统计脱碳面积,以氧化指数 I ($I=A1/A0\times 100\%$, 其中: $A1$ 为脱碳区面积; $A0$ 为样品截面面积)表征样品的抗氧化性能。

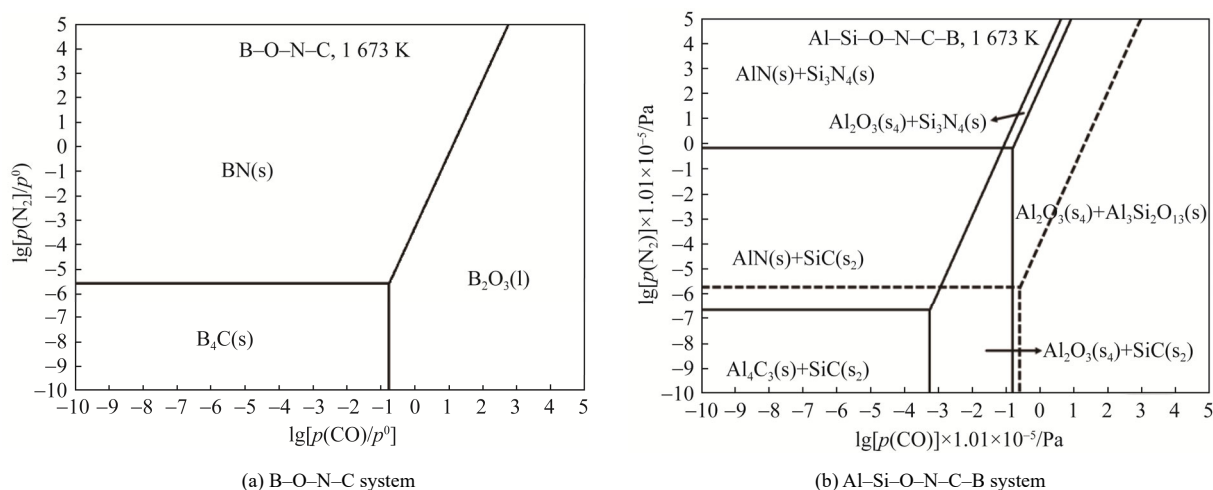
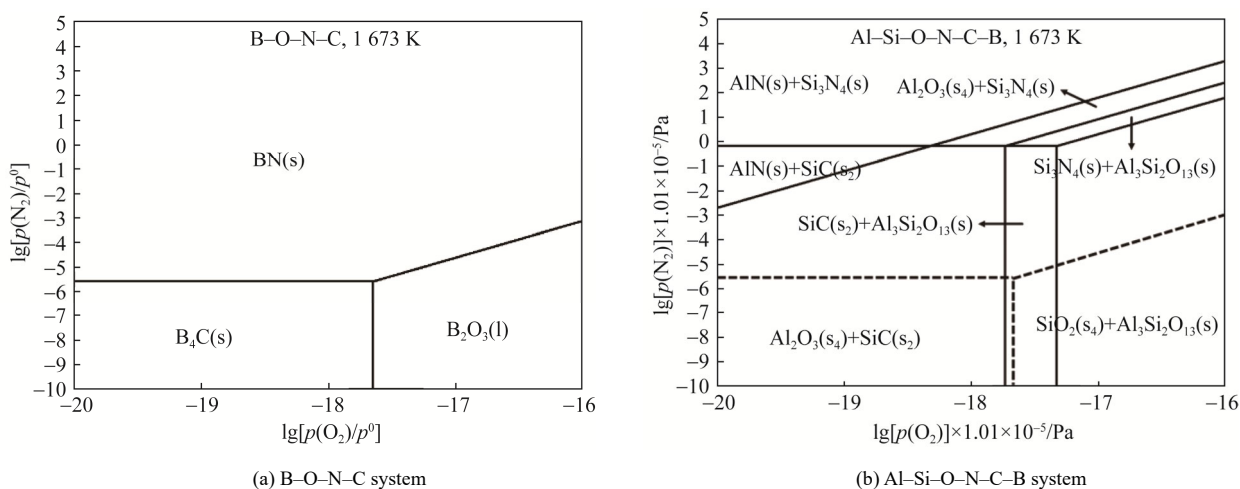
2 结果与讨论

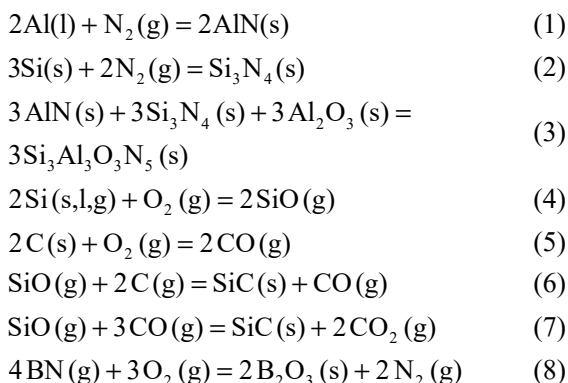
2.1 热力学分析

为了探究 h-BN 对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料物相组

成的影响,对高温下含 Al/Si 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 体系进行热力学计算,绘制各相关物相热力学稳定存在的区域图。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 体系中碳过量存在,因此在高温氮气气氛下 O_2 (O_2 主要来自于所用 N_2 与试样残留气孔中,所用 N_2 纯度为 99.999%) 在富碳环境中会形成 $\text{CO}(\text{g})$, 同时结合剂高温分解也会产生 $\text{CO}(\text{g})$, 因此所处环境的主要气相组分应为 N_2 、 CO 以及 O_2 。采用 FactSage 软件结合《实用无机物热力学数据手册》^[23] 绘制了 1 400 °C 不同 $p(\text{N}_2)$ 、 $p(\text{CO})$ 以及 $p(\text{O}_2)$ 分压下 B—O—N—C 和 Al—Si—O—N—C 体系中相关凝聚相的热力学稳定区域图(如图 1、2 所示,图 1b 中虚线对应于图 1a,图 2b 中虚线对应于图 2a)。从图 2a、图 2b 中可以看出,当氮气压力控制在 $p(\text{N}_2)=1.05\times 10^5 \text{ Pa}$ 左右时,

对应于图 1 中 $\lg[p(\text{N}_2)/p^0]=0.021$, 在该条件下 B—O—N—C 将落在 BN 区域内, 其在高温氮气气氛下可以稳定存在(2 400 °C)^[24]。同时,将 B—O—N—C 与 Al—Si—O—N—C 体系凝聚相稳定存在的区域进行叠加,结果如图 1b 所示。可以看出叠加相图中存在 AlN 、 Al_2O_3 和 Si_3N_4 [反应(1)、(2)], 在 Al_2O_3 充足的情况下结合文献中 Sialon 热力学数据^[25], 其可以通过反应(3)使得 Sialon 相稳定存在。由热力学分析结果可知, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 体系中引入 Al、Si 在氮气气氛下可以形成 Sialon 相。此外,氮气气氛下 SiC 的生成[反应(4)、反应(5)、反应(6)、反应(7)]^[26] 也会受到 O_2 分压影响。在该温度下, BN 会通过反应(8)先被氧化, 从而使得系统局部 O_2 分压降低到适合 SiC 生成的范围(图 2b)。

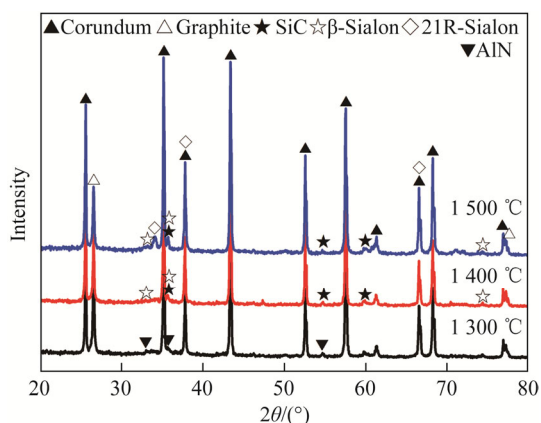
图 1 CO 、 N_2 分压下的热力学计算Fig. 1 Thermodynamic calculation under partial pressure of CO and N_2 图 2 O_2 、 N_2 分压下的热力学计算Fig. 2 Thermodynamic calculation under partial pressure of O_2 and N_2



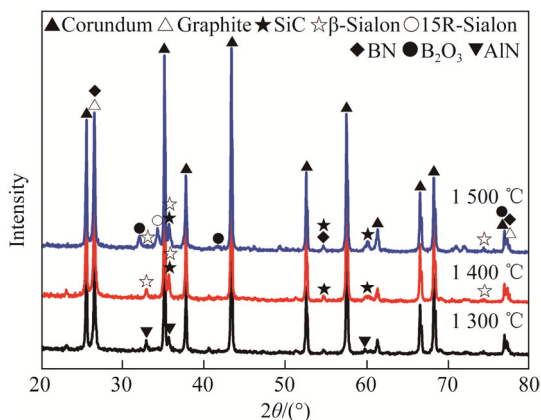
2.2 物相特征

图3为2组样品经1300、1400℃以及1500℃氮化3h后的XRD谱。由图3可见,不同温度氮化后2组样品主晶相均为刚玉相和石墨相。1300℃氮化后2组样品中均检测到AlN ($2\theta=33.28^\circ$, JCPDS 010-070-0354)的衍射峰,主要由Al(l)、AlO_x(g)与N₂反应生成,同时还检测到SiC ($2\theta=35.65^\circ$ 、 $2\theta=59.76^\circ$, JCPDS 01-089-1978)的衍射峰。随着氮

化温度升高,2组样品中SiC衍射峰逐渐增强,1500℃氮化后样品中SiC峰强显著增加,这是由于在1410℃时单质Si形成液相,与碳充分接触,促进了SiC生成,且添加h-BN样品中SiC衍射峰更强(图3b),相对含量更高(图4),这表明h-BN的加入可以促进SiC的生成,与上述热力学分析结果一致。此外,当氮化温度为1400℃时,2组样品均检测到β-Sialon (Si₃Al₃O₃N₅, $2\theta=32.88^\circ$ 、 $2\theta=35.65^\circ$, JCPDS 01-076-0597)的衍射峰。随着氮化温度升高至1500℃,未添加h-BN样品中检测到21R-Sialon (SiAl₆O₂N₆, $2\theta=34.10^\circ$, JCPDS 00-053-1012)的衍射峰,而添加h-BN样品中则存在15R-Sialon (SiAl₄O₂N₄, $2\theta=34.30^\circ$, JCPDS 00-042-0160)的衍射峰。结合Sialon多型体特征^[27],生成15R-Sialon所需要的局部O₂分压会促进h-BN通过反应(8)生成B₂O₃ ($2\theta=32.14^\circ$, JCPDS 01-072-0626)使得O₂分压降低,从而促进生成SiC反应进行。由于h-BN化学性质稳定,在高温氮气气氛下能稳定存在^[25],因此在各个温度氮化后添加h-BN样品中仍能检测到BN ($2\theta=26.59^\circ$, JCPDS 00-045-0894)的衍射峰。



(a) B0



(b) B1

图3 样品经不同温度氮化后的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of samples after nitriding at different temperatures

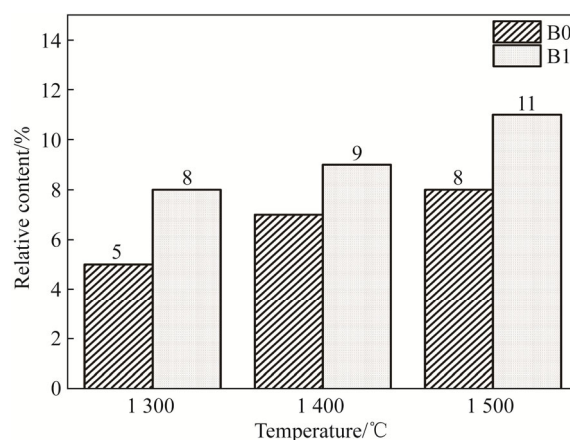
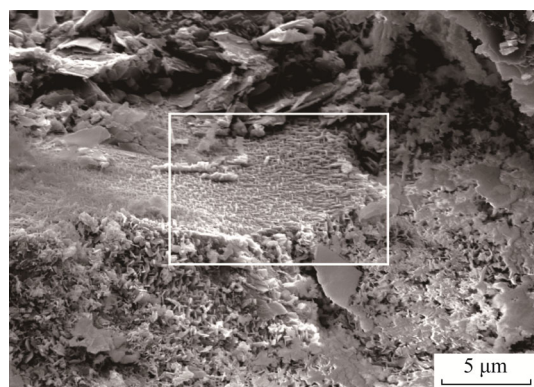


图4 样品B0和样品B1中SiC相对含量

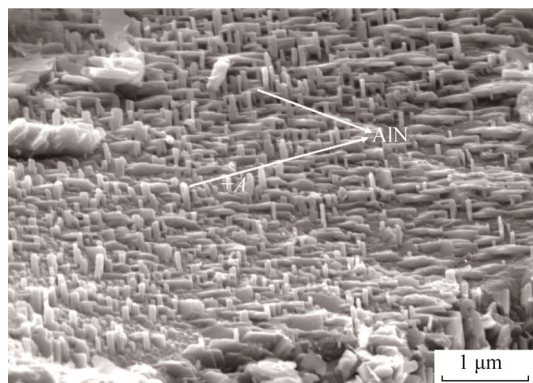
Fig. 4 Relative contents of SiC in B0 and B1 samples

2.3 显微结构

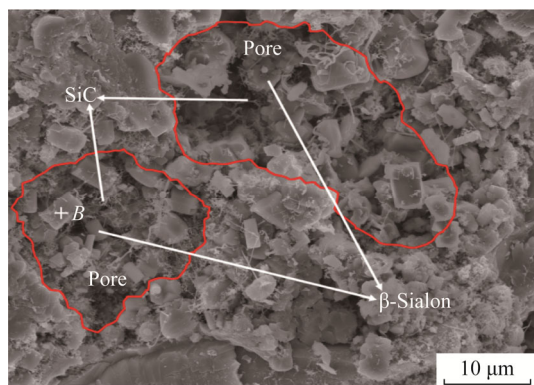
图5为未添加h-BN样品经不同温度氮化3h后的SEM照片。由图5可以看出,1300℃氮化后样品内部有大量棒状物质生成,通过EDS选区分析(表2)得出该棒状物质主要含Al、O、N3种元素,结合XRD确定该棒状物质为AlN,这些AlN交错生长,形成密集的网状结构(图5a和图5b)。氮化温度升高至1400℃,样品内部生成少量卷曲状晶须,同时生成大量柱状物质,结合EDS(表2)以及XRD分析



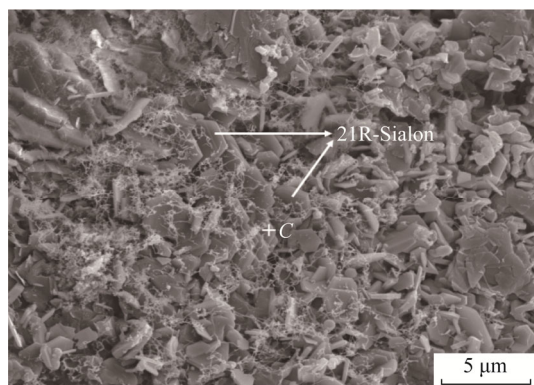
(a) 1300 °C



(b) 1300 °C



(c) 1400 °C



(d) 1500 °C

图 5 不同温度氮化后样品 B0 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of samples B0 after nitriding at different temperatures

表 2 图 5 中所选点的 EDS 结果

Table 2 EDS results of selected points in Fig. 5

Points	x/%					Possible phases
	Al	Si	O	N	C	
A	31.2	0	42.4	26.4	0	AlN
B	11.6	16.2	21.7	30.8	19.7	β-Sialon, SiC
C	39.7	15.9	16.6	15.7	12.1	21R-Sialon, SiC

x—Mole fraction.

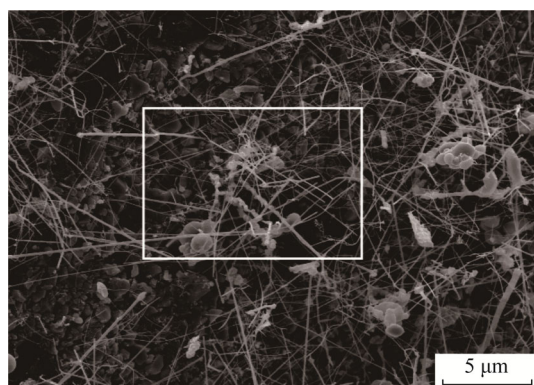
可知该晶须为 SiC, 柱状物质为 β-Sialon, 且能观察到 SiC 晶须以及柱状 β-Sialon 生长在样品内部孔隙中(图 5c)。1500 °C 氮化后样品中 SiC 晶须生成量进一步增加(图 5d), 同时, 样品中还观察到大量板状晶粒, 对其进行 EDS 选区分析(表 2), 发现 Al 含量明显高于 Si 含量, 这是 Sialon 多型体的典型特征^[28], 结合 XRD 结果确定该板状晶粒为 21R-Sialon。

图 6 为不同温度氮化后添加 h-BN 样品的 SEM 照片。由图 6a 和图 6b 可见, 1300 °C 氮化后样品内部观察到大量长而直的晶须, 结合 EDS (表 3)以及 XRD 证明该晶须为 AlN。此外, 还观察到相同温度氮化后样品中 SiC 生成量高于未添加 h-BN 样品(图 6c), 与 XRD 半定量分析结果一致。经 1500 °C 氮化后样品内部同样生成了大量板状晶粒(图 6d), 对其进行 EDS 选区分析(表 3)并结合 XRD 确定该晶粒为 15R-Sialon。

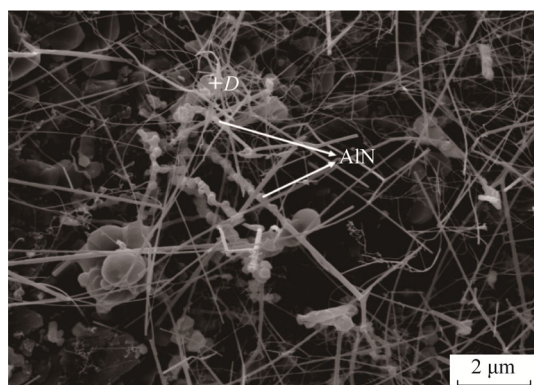
2.4 显气孔率、体积密度与力学性能

图 7 为不同温度氮化后样品的物理性能。由图 7a 和图 7b 可以看出, 随着氮化温度升高, 2 组样品的体积密度无明显差别, 且显气孔率均逐渐增大, 最大显气孔率值为 19.9%。这是由于在高温氮化过程中通过反应(2)~反应(4)产生了较多气相 [$\text{SiO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$], 进一步升温导致气相增多并随流动氮气流失, 致使材料内部残留气孔增多。同时, 异向生长的片状 Sialon 多型体会在材料内部相互支撑阻碍材料的收缩与致密, 因此随着氮化温度升高, 显气孔率逐渐增大。此外, h-BN 独特的类石墨片状结构在材料内部会形成卡片搭桥和卡片房室结构, 也会阻碍材料的收缩与致密。

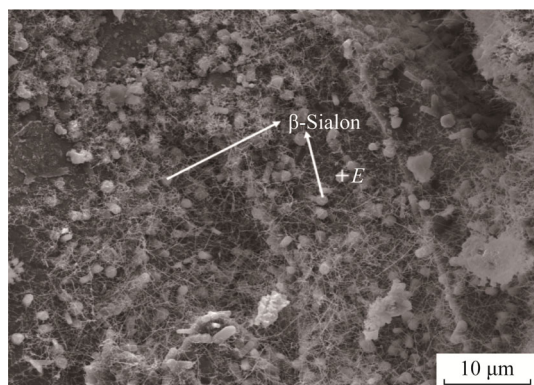
对比 2 组样品的常温耐压强度和常温抗折强度, 可以发现 2 组样品的常温耐压强度和常温抗折强度均呈现出先增大后减小的趋势(图 7c 和图 7d), 1400 °C 氮化后的样品 B1 具有最大的耐压强度(120.3 MPa)和抗折强度(33.4 MPa)。结合图 4、图 5 以及图 6 分析, 样品中 SiC 生成量随着氮化温度升高进一步增加, 且添加 h-BN 有利于 SiC 生成, 适量的 SiC 晶须在样品中起到晶须桥接、拔出以及裂纹偏转的作用^[29], 同时, 1400 °C 氮化后样品内部生



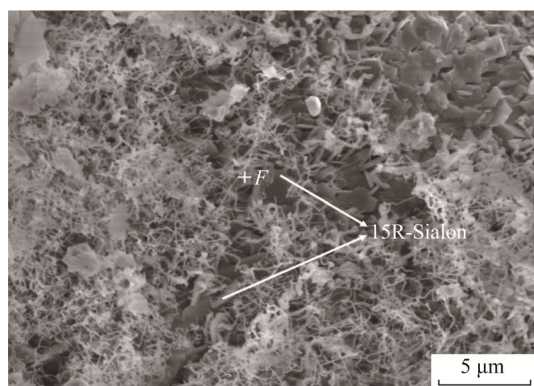
(a) 1 300 °C



(b) 1 300 °C



(c) 1 400 °C



(d) 1 500 °C

图6 不同温度氮化后 B1 样品 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of B1 samples after nitriding at different temperatures

表3 图6中所选点的EDS结果

Table 3 EDS results of selected points in Fig. 6

Points	x/%					Possible phases
	Al	Si	O	N	C	
D	28.4	0	50.6	21.0	0	AlN
E	14.6	13.2	28.0	23.4	20.8	β-Sialon, SiC
F	45.7	18.4	14.4	12.9	8.6	15R-Sialon, SiC

成了柱状 β -Sialon, Sialon 相之间多为直接结合, 这会提高样品中基质与骨料的结合能力, 从而增强样品强度; 尽管在 1 500 °C 氮化后, 样品 SiC 生成量更高, 但高温氮化所生成的气相大量增加并流出, 致使样品显气孔率显著上升, 结构疏松, 进而导致样品强度大幅下降, 因此添加 h-BN 样品在 1 400 °C 氮化后具有最优异的力学性能。

2.5 抗氧化性能

图 8 为不同温度氮化后样品经氧化实验剖面图; 图 9 为计算得到的氧化指数。由图 8b 可见, 随着氮化温度升高, 添加 h-BN 样品经氧化实验后脱碳层面积逐渐减小。对比图 8a 可以看出, 添加 h-BN 样品在相同温度氮化经氧化实验后脱碳层面积更小。结合图 9 可知, 添加 h-BN 样品相较于未添加样品表现出更强的抗氧化能力。2 组样品经氧化实验后脱碳层 XRD 谱如图 10 所示。由图 10 可以看出, 2 组样品经氧化实验后均以刚玉相和莫来石相为主晶相, 添加 h-BN 样品在不同温度氮化经氧化实验后还检测到有 Al_5BO_9 ($2\theta=37.70^\circ$, $2\theta=54.05^\circ$, JCPDS 01-077-0395) 的特征峰(图 10b)。

结合热力学分析结果以及图 3~图 6 可知, 随着氮化温度升高, 样品内部 SiC 生成量增加, 一方面生成的 SiC 会填充在样品孔隙中分割连通孔, 阻碍气体扩散, 提升抗氧化性, 另一方面 SiC 在高温氧化环境中形成的 SiO_2 层具有低氧渗透性和低黏度, 会进一步阻碍氧气渗透^[30]。同时, 经 1 400 °C 氮化后 2 组样品中均生成了 β -Sialon, 在高温氧化环境中其氧化后主要产物为莫来石[反应式(7)], 反应会产生一定的体积膨胀并填充材料内部气孔, 因此相较于 1 300 °C 氮化后样品, 1 400 °C 氮化后样品的抗氧化性能显著增强。进一步提高氮化温度, 气相的流出致使材料显气孔率增加, 导致 1 500 °C 氮化后未添加 h-BN 样品的抗氧化性能略有降低。但添加 h-BN 样品在高温氧化气氛下通过反应式(6)和反应式(8)生成的 B_2O_3 液相会促进烧结, 提高材料致密性, 进而使得材料抗氧化性增强。同时, B_2O_3 在 1 100 °C 下还会与 Al_2O_3 反应生成 Al_5BO_9 [反应

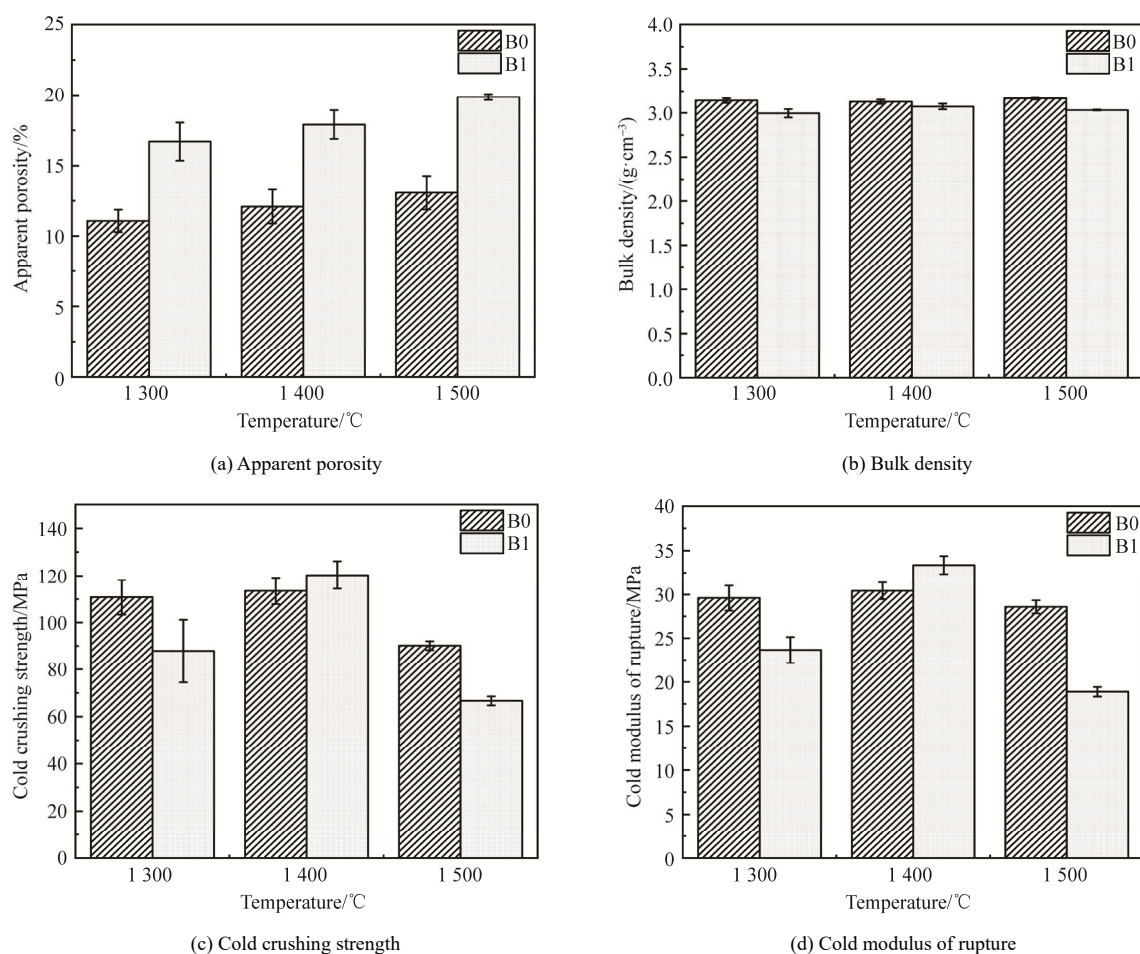


图 7 不同温度氮化后样品的物理性能
Fig. 7 Physical properties of samples after nitriding at different temperatures

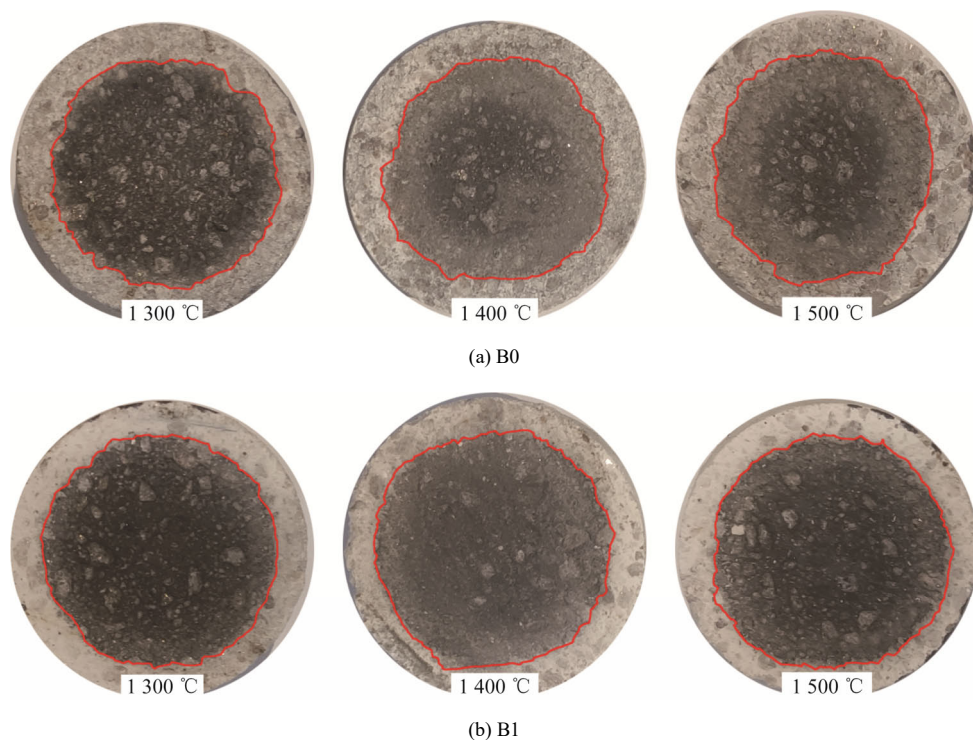


图 8 1400 °C 氧化试验后样品 B0 和样品 B1 截面图
Fig. 8 Sectional view of samples B0 and B1 after oxidation test at 1400 °C

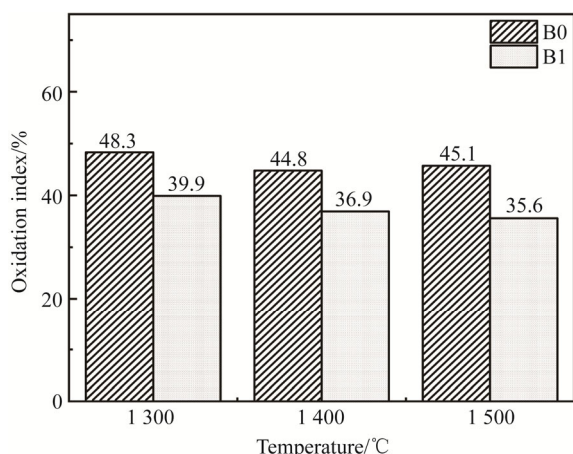
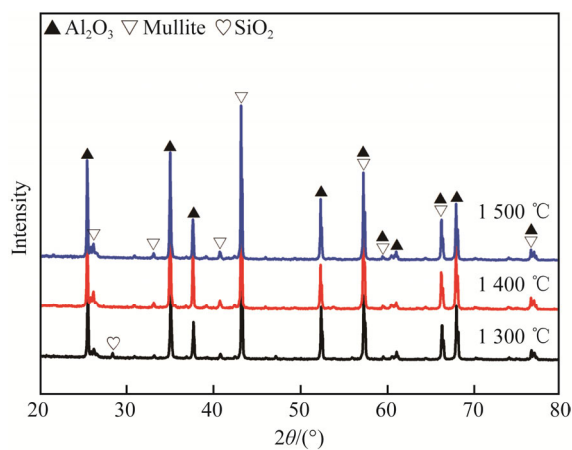
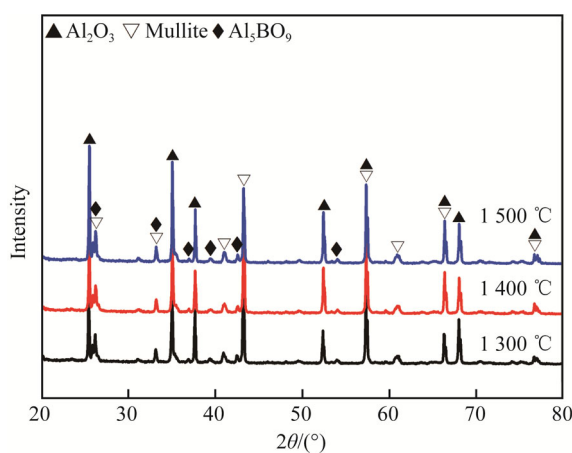


图9 样品B0和样品B1的氧化指数
Fig. 9 Oxidation index of samples B0 and B1



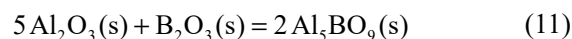
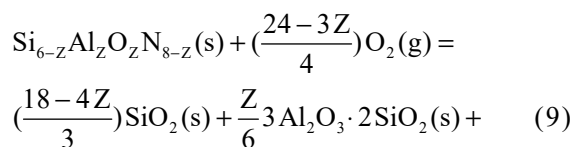
(a) B0



(b) B1

图10 1400 °C氧化试验后样品B0和样品B1脱碳层XRD谱
Fig. 10 XRD patterns of decarburized layers of samples B0 and B1 after oxidation test at 1400 °C

式(9)], 反应产生体积膨胀并形成致密层, 呈现保护性氧化^[31], 因此含 h-BN 样品表现出更优异的抗氧化能力。



3 结论

1) 在氮气气氛下, 1 300 °C氮化后 2 组样品中均生成 AlN 和 SiC; 随着氮化温度升高, 2 组样品中 SiC 相对含量均增加, 且添加 h-BN 样品中 SiC 含量更高, 同时均有 Sialon 相生成。

2) 随着氮化温度升高, 添加的 h-BN 促进 SiC 晶须生成, 样品常温耐压强度和常温抗折强度随氮化温度升高呈现先增大后减小的趋势; 氮化温度为 1 400 °C 时, 添加 h-BN 样品的常温耐压强度和常温抗折强度分别为 120.3 MPa 以及 33.4 MPa, 较未添加时分别提升了 6% 和 10%。

3) h-BN 引入到 Al₂O₃-C 耐火材料中经不同温度氮化后较不添加 h-BN 样品均显著提高了材料的抗氧化能力。同时随着氮化温度升高, 添加 h-BN 样品抗氧化能力略有增强, 氮化温度为 1 500 °C 时, 添加 h-BN 样品的氧化指数降低了 21%。

参考文献:

- [1] DING J, DENG C J, ZHU H X, et al. Effects of silicon powder content on the properties and interface bonding of nitrided Al₂O₃-C refractories[J]. Mater Chem Phys, 2018, 206: 193–203.
- [2] 王少华, 邓承继, 祝洪喜, 等. 原位反应生成 Sialon 结合 Al₂O₃-C 材料的抗渣侵蚀机理[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(9): 2501–2505. WANG Shaohua, DENG Chengji, ZHU Hongxi, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2015, 34(9): 2501–2505.
- [3] WANG X, CHEN Y, YU C, et al. Preparation and application of ZrC-coated flake graphite for Al₂O₃-C refractories[J]. J Alloys Compd, 2019, 788: 739–747.
- [4] 李楠, 顾华志, 赵惠忠. 耐火材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 214.
- [5] 李国丹, 丁冬海, 肖国庆, 等. 纳米碳/镁铝尖晶石复合粉对低碳铝碳耐火材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 2036–2044. LI Guodan, DING Donghai, XIAO Guoqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(9): 2036–2044.
- [6] PILLI V, SARKAR R. Study on the nanocarbon containing Al₂O₃-C continuous casting refractories with reduced fixed carbon content[J]. J Alloys Compd, 2019, 781: 149–158.
- [7] LIAO N, LI Y W, SANG S B, et al. Effects of nano carbon black and graphite flake on properties of low carbon Al₂O₃-C refractories[J]. China's Refract, 2016, 25(2): 17–24.
- [8] 陈洋, 邓承继, 王杏, 等. 原位催化 Si 粉制备 Si₃N₄ 复合 MgO-C 耐

- 火材料[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(12): 1834–1840.
- CHEN Yang, DENG Chengji, WANG Xing, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(12): 1834–1840.
- [9] ZUO H B, WANG C, ZHANG J L, et al. Application status and important technical indexes of BF hearth refractory[J]. Iron Steel, 2015, 50(2): 1–6.
- [10] ROUNGOS V, ANEZIRIS C G, BEREK H. Novel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories with less residual carbon due to nanosealed additives for continuous steel casting applications[J]. Adv Eng Mater, 2012, 14(4): 255–264.
- [11] ANEZIRIS C G, HUBÁLKOVÁ J, BARABAS R. Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO_2 and Al addition[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(1): 73–78.
- [12] 王建筑, 赵俊学, 张厚兴, 等. 碳源对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 材料性能、显微结构的影响[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(5): 844–846.
- WANG Jianzhu, ZHAO Junxue, ZHANG Houxing, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2013, 32(5): 844–846.
- [13] 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.
- [14] ZHU T B, LI Y W, SANG S B. Heightening mechanical properties and thermal shock resistance of low-carbon magnesia-graphite refractories through the catalytic formation of nanocarbons and ceramic bonding phases[J]. J Alloys Compd, 2019, 783: 990–1000.
- [15] WANG H, LI Y W, ZHU T B, et al. Strengthening of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ slide gate plate refractories with microcrystalline graphite[J]. Ceram Int, 2017, 43(13): 9912–9918.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] YU C, DENG C J, ZHU H X, et al. Synthesis of hexagonal plate-like $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ and the effect of $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ addition to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractory[J]. Adv Powder Technol, 2017, 28(1): 177–184.
- [19] 刘耕夫, 李亚伟, 廖宁, 等. 添加碳化硼对低碳铝碳耐火材料显微结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1340–1346.
- LIU Gengfu, LI Yawei, LIAO Ning, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1340–1346.
- [20] LIAO N, NIU B, QIU B F, et al. Enhanced thermal shock resistance of BN-based composites sintered by hot-pressing with the introduction of nano oxides[J]. Mater Sci Eng A, 2019, 767: 138443.
- [21] ZHANG Z T, TENG L D, LI W C. Mechanical properties and microstructures of hot-pressed MgAlON-BN composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(1): 319–326.
- [22] YIN L, ZHAO K, DING Y, et al. Effect of h-BN addition on the fabrication, mechanical and tribological properties of Sialon materials[J]. Ceram Int, 2022, 48(6): 7715–7722.
- [23] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 57.
- [24] LIPP A, SCHEWETZ K A, HUNOLD K. Hexagonal boron nitride: fabrication, properties and applications[J]. J Eur Ceram Soc, 1989, 5(1): 3–9.
- [25] 殷超凡. B-Sialon 结合铝碳质耐火材料的结构优化及其增强机制[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020.
- YIN Chaofan. Structure optimization and strengthening mechanism of β -Sialon bonded $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractory (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020.
- [26] 彭耐. 高温氮化制备氮化物-氧化物-碳复合材料基础研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.
- PENG Nai. Fundamental research of nitrides-oxides-carbon composite prepared by high-temperature nitriding (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2015.
- [27] JACK K H. Review of Sialons and related nitrogen ceramics[J]. J Mater Sci, 1976, 11: 1135–1158.
- [28] 栗娅敏, 张厚兴, 钟香崇. 多型体 $\text{SiAlON}(12\text{H}, 21\text{R})$ 结合刚玉耐火材料的制备及力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 1226–1231.
- LI Yamin, ZHANG Houxing, ZHONG Xiangchong. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(9): 1226–1231.
- [29] LIAO N, LI Y W, WANG Q H, et al. Synergic effects of nano carbon sources on thermal shock resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories[J]. Ceram Int, 2017, 43(16): 14380–14388.
- [30] DAI J X, SHA J J, SHAO J Q, et al. *In-situ* growth of SiC nanostructures and their influence on anti-oxidation capability of C/SiC composites[J]. Corros Sci, 2017, 124: 71–79.
- [31] REN Y, DAI F Z, XIANG H, et al. Mechanical and thermal properties of light weight boron-mullite Al_5BO_9 [J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(10): 5939–5951.