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.0454-5648.20200419

1 600 ℃氮气气氛下 Al 对 Al_2O_3–MgO 材料中尖晶石物相演变的影响

闫明伟[1,2]，刘开琪✉[1,2]，李 勇[3]，刘东方[4]，仝尚好[3]，孙广超[1,2]，熊 瑞[1]

(1. 中国科学院过程工程研究所，北京 100190；2. 中科院过程工程研究所南京绿色制造产业创新研究院，南京 211135；
3. 北京科技大学材料科学与工程，北京 100083；4. 中建七局第四建筑有限公司，西安 710000)

摘 要：探究了在 1 600 ℃氮气气氛下金属 Al 对 Al_2O_3–MgO 耐火材料中尖晶石物相演变的影响。结果表明，金属 Al 显著改变了尖晶石物相的组成、形貌和反应路径。未添加金属 Al 时，氧化镁与氧化铝反应生成镁铝尖晶石；镁铝尖晶石与其包裹的氧化铝颗粒发生固溶体反应形成一次富氧化铝的镁铝尖晶石。C–O_2 反应使体系氧分压持续降低，氧化镁分解产生的 Mg(g)与周围的氧化铝和一次富氧化铝的镁铝尖晶石发生置换反应，形成二次富氧化铝的镁铝尖晶石和金属 Al(l/g)。在高温氮气下，金属 Al(l/g)氮化形成氮化铝后，与上述一次或二次富氧化铝的镁铝尖晶石反应形成镁阿隆尖晶石(MgAlON)尖晶石。将金属铝引入到 Al_2O_3–MgO 耐火材料后，含铝气相物质——Al(g)和 Al_2O(g)，沿耐火材料中的气孔或孔隙扩散传质。一方面，Al(g)和 Al_2O(g)氮化反应形成氮化铝，固溶强化并提升 MgAlON 尖晶石中氮元素的含量；另一方面，Al(g)、Al_2O(g)、Mg(g)、N_2 和 O_2 发生气–气化学反应，形成片状形貌的 MgAlON 尖晶石。

关键词：气相镁；富氧化铝的镁铝尖晶石；镁阿隆尖晶石；含铝气相物质
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1997–07
网络出版时间：2020–10–13



Effect of Al on Spinel Phase Evolution of Al_2O_3–MgO Refractories at 1 600 ℃ in Nitrogen

YAN Mingwei[1,2], *LIU Kaiqi*[1,2], *LI Yong*[3], *LIU Dongfang*[4], *TONG Shanghao*[3], *SUN Guangchao*[1,2], *XIONG Rui*[1]

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190; 2. Nanjing IPE Institute of Green Manufacturing Industry, Nanjing 211135; 3. School of Materials Sciences and Engineering, University of Sciences and Technology Beijing, Beijing 100083; 4. The Fourth Construction Co., Ltd.of CSCEC 7th Division, Xian 710000, China)

Abstract: Effect of Al on the spinel evolution within Al_2O_3–MgO refractories in nitrogen at 1 600 ℃ was investigated. The results show that Al can markedly change the composition, morphology and reaction path of spinel phase within Al_2O_3–MgO refractories. Without Al addition, MgO reacts with Al_2O_3 to form spinel, and then spinel reacts with Al_2O_3 encompassed by itself to form once-rich-Al_2O_3 spinel. When the oxygen partial pressure by C–O_2 consumed oxygen reaction decreases, MgO becomes unstable and decomposes into Mg(g) and O_2; Mg(g) diffuses and transfers along pores or gaps in the materials, reacting with rich-Al_2O_3 spinel to generate new rich-Al_2O_3 spinel and Al(g), Al(g) is nitrided as AlN and then AlN dissolves into rich-Al_2O_3 spinel to form MgAlON. Al(g) and Al_2O(g) diffuse and transfer along pores or gaps in the materials after introduction of Al into Al_2O_3–MgO refractory. Al(g) and Al_2O(g) change into AlN and further dissolve into rich-Al_2O_3 spinel, enhancing N content of MgAlON. Also, in the gas-gas reaction system, Al(g)/Al_2O(g), Mg(g), N_2 and O_2 react with each other to form flake MgAlON.

Keywords: magnesium gaseous magnesium; rich-aluminium oxide spinel; magnesium aluminium oxynitride spinel; gas phases containing aluming

镁铝尖晶石是 MgO–Al_2O_3 二元体系中唯一稳定的三元化合物，具有高的熔点(2 135 ℃)、低的热膨胀率(7.6×10^{-6} K^{-1})、良好的热力学性能、出色的抗熔渣侵蚀性能及抗熔渣渗透性能，广泛应用于陶瓷和耐火材料等高温领域[1–6]。镁铝尖晶石晶格具有大量的四面体和八面体空位，可容纳诸如 FeO、MnO、

收稿日期：2020–06–15。　修订日期：2020–06–25。
基金项目：中科院过程工程研究所南京绿色制造产业创新研究院关键研究项目(E0010717)。
第一作者：闫明伟(1989—)，男，博士。
通信作者：刘开琪(1969—)，男，研究员。

Received date: 2020–06–15.　**Revised date:** 2020–06–25.
First author: YAN Mingwei (1989–), male, Ph.D..
E-mail: mwyan@ipe.ac.cn
Correspondent author: LIU Kaiqi (1969–), male, Professor.
E-mail: kqliu@ipe.ac.cn

MgO、Al_2O_3 等氧化物形成尖晶石固溶体[7]。基于此制备的刚玉–尖晶石质浇注料或耐火砖是洁净钢冶炼用理想材料。刚玉–方镁石质系列制品或镁铝尖晶石原料合成通常需要高温或超高温烧成方可制备高性能镁铝尖晶石[8]。耐火材料向高性能、低污染、低能耗方向发展，添加金属或金属间化合物到氧化物耐火材料制备的新型金属–非氧化物–氧化物耐火材料是当前耐火材料中极具发展前景的领域[9]。

研究表明[10–12]：AlON 尖晶石材料和 MgAlON 尖晶石材料均具有难为熔渣润湿、膨胀系数与镁铝尖晶石相同的特点。在铁钩料中引入 AlON 尖晶石材料，铁钩料的抗侵蚀性和抗热震性得到大幅度改善；在镁铝尖晶石透气砖中引入 AlON 尖晶石材料，制备的透气砖耐火材料较铬刚玉质耐火材料具有更优异的抗侵蚀性能；在刚玉耐火材料中引入 MgAlON 尖晶石材料，制备的 MgAlON–刚玉质耐火材料较刚玉质耐火材料具有更优异的抗渣性能，且抗渣性能随着 MgAlON 尖晶石材料含量的增加而增强。由此，MgAlON 结合氧化物材料和 AlON 结合氧化物材料成为新型非氧化物–氧化物复合耐火材料的代表。

AlON 尖晶石材料稳定存在于(1 640±10) ℃及以上温度，MgAlON 尖晶石材料能稳定存在于常温下[13–14]。将金属铝引入到刚玉–方镁石系复合材料，高温氮气下原位制备了 MgAlON–刚玉质耐火材料。金属铝的加入促进了 MgAlON 尖晶石的生成，改善了复合材料的理化性能[15]。热力学计算表明，在高温氮气低氧分压下，MgO 的稳定性降低分解为 Mg(g)；金属 Al 转变 Al(g)或 Al_2O(g)。氧化镁的分解反应和含 Al 气相会致使体系气相组成分压的变化[16–17]，影响着镁铝尖晶石、AlON 尖晶石和 MgAlON 尖晶石等尖晶石物相的形成、反应路径。基于此，对 1 600 ℃低氧分压氮气条件下 Al_2O_3–MgO 耐火材料和 Al–Al_2O_3–MgO 耐火材料进行了表征和分析，探究了金属 Al 引入前后 Al_2O_3–MgO 耐火材料中尖晶石的物相演变机理。

1 实验

1.1 样品制备

以电熔白刚玉[$w(Al_2O_3)$≥99.2%，粒径为 5~3 mm、3~1 mm 和<1 mm]、高纯镁砂[w(MgO)≥97.8%，粒径为<1 mm 和<0.074 mm]、板状刚玉[$w(Al_2O_3)$≥99.1%，粒径为<0.044 mm]、α-氧化铝微粉[$w(Al_2O_3)$≥99.07%，粒径为<0.005 mm]和金属铝粉[w(Al)≥99.3%，粒径为<0.044 mm]为原料，铝溶胶为结合剂(外加 3%)，按照表 1 物料组成进行配比，混炼机中混炼 30 min 后，于 300 MPa 压力下机压成型为尺寸为 40 mm×40 mm×120 mm 的长方体试样。将长方体试样 200 ℃热处理 24 h 后，置于石墨坩埚并放入碳管炉内 1 600 ℃保温 3 h。整个实验过程在略高于标准大气压的流动氮气(氮气含量 99.999%，氧气含量 1×10^{-3}%)下进行。

1.2 样品表征

用德国布鲁克公司产 D8 Advance 型转靶 X 射线粉末衍射仪(X-ray diffraction, XRD)：Cu 靶、K_α 射线、λ=0.154 06 nm、步长 0.02°，扫描角度为 10°~90°，对试样进行物相表征和分析；用荷兰 FEI 公司产的 NOVA NANOSEM 450 场发射扫描电镜和美国 EDAX Inc 公司产的 Octane plus 能谱仪对烧后试样进行组织结构表征和分析。

表 1 试样的物料配比

Table 1 Proportion of the samples *w*/%

Raw materials	Grain diameter/mm	AM	AMA
Fused white corundum	5–3	65	65
Sintered magnesia	1–0	6	6
Sintered magnesia	<0.074	6	6
Tabular corundum	<0.044	17	7
Aluminum powders	<0.044	0	10
Activated α-Al_2O_3	<0.005	6	6

AM represents Al_2O_3–MgO refractory; AMA represents Al–Al_2O_3–MgO refractory.

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 1 为烧后试样 AM 和 AMA 基质的 XRD 谱。从图 1 可以看出，烧后试样 AM 的衍射特征峰与镁铝尖晶石、氧化铝和氮化铝相一致；烧后试样 AMA 的衍射特征峰则与金属铝、镁铝尖晶石、氧化铝和氮化铝相一致。不同于烧后试样 AM，烧后试样 AMA 中的氮化铝具有更高的衍射峰值、更高的含量。这是因为，金属铝与氮气发生反应形成氮化铝。

借助 HIGHSCOREPlUS 软件对烧后试样 AM 和烧后试样 AMA 中尖晶石物相衍射特征峰(311)剥离 Kα_2 后的数据分析发现(图 2)：1 600 ℃高温氮气热处理后，烧后试样 AM 和烧后试样 AMA 中的尖晶石物相分别呈现了双峰和三峰现象(不同于早期衍射特征峰的处理结果)。此外，与化学计量比的镁铝尖晶石(MA)相比，烧后试样 AM 和烧后试样 AMA 中的尖晶石物相衍射特征峰均向高角度偏移。根据

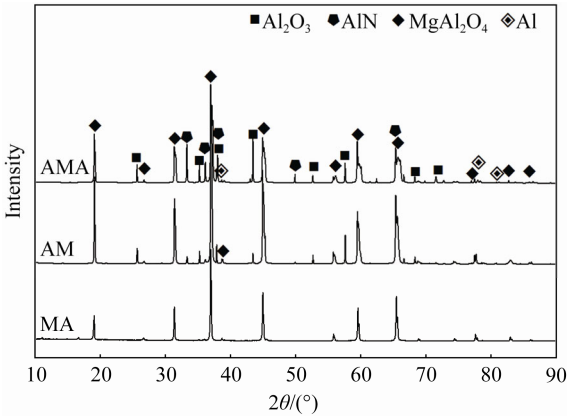


图 1　1 600 ℃烧后试样 AM 和 AMA 基质的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of matrix within the sample AM and AMA fired at 1 600 ℃

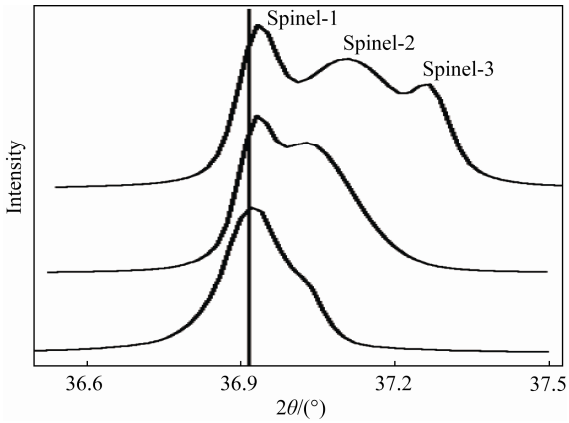


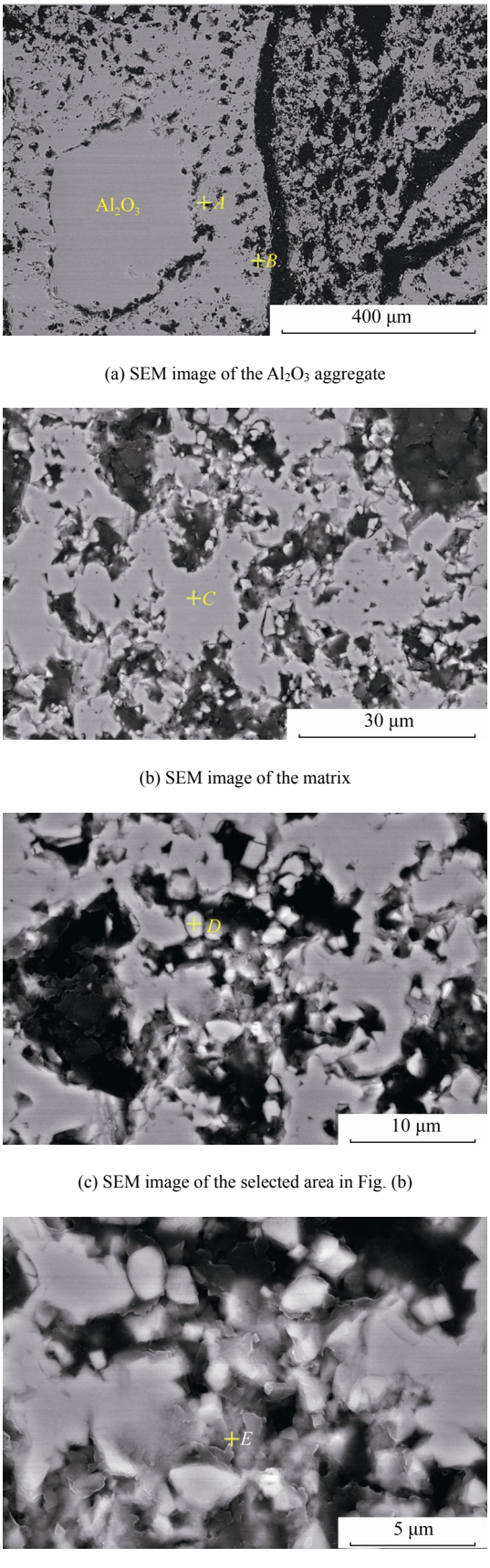
图 2　图 1 中尖晶石物相衍射特征峰(311)剥离 $K_{\alpha 2}$ 后的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of the diffraction peak (311) of spinel phases in Fig. 1

Prague 公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ (其中：d 为晶面间距；θ 为衍射半角；λ 为衍射波长；n 为衍射级数)，尖晶石–1 (Spinel–1)、尖晶石–2 (Spinel–2)和尖晶石–3 (Spinel–3)较理论镁铝尖晶石的晶格尺寸减小。在高温氮气条件下，石墨坩埚和碳管炉中的碳与氮气中的氧发生反应 $2C(s)+O_2(g)\rightarrow 2CO(g)$，使反应体系中的氧分压降低，氧化镁质点的可动性增强并分解为 Mg(g)[16]。因此，在高温氮气低氧分压下 Al_2O_3–MgO 耐火材料和 Al–Al_2O_3–MgO 耐火材料中尖晶石物相的生成机理或路径不同于空气条件下尖晶石物相，且 Al–Al_2O_3–MgO 耐火材料中尖晶石物相的生成机理或路径不同于 Al_2O_3–MgO 耐火材料。

2.2　微结构特征

图 3 为烧后试样 AM 的 SEM 照片。从图 3 可以看出，骨料和基质烧结性能差，组织结构较为疏松；电熔刚玉颗粒呈现了环带结构，基质处分布些许细小的白色颗粒。



(a) SEM image of the Al_2O_3 aggregate

(b) SEM image of the matrix

(c) SEM image of the selected area in Fig. (b)

(d) SEM image of the selected area in Fig. (c)

图 3　1 600 ℃烧后试样 AM 的 SEM 照片

Fig. 3　SEM images of the sample AM fired at 1 600℃

表 2 为图 3 中选区位置的 EDS 分析结果。结合表 2 分析结果可以得出，电熔刚玉颗粒周围的环带结构呈现了不同的元素组成，环带外围元素组成为 Mg、Al、O 和 N，环带内部为 Mg、Al 和 O；基质处的白色细小颗粒和原氧化铝位置的元素组成均为 Mg、Al、O 和 N；基质中细小颗粒周围的絮状物元素组成为 Al、N 和 O (图 3d)。结合图 1 和图 2 的 XRD 结果，白色小颗粒和基质处的尖晶石相为 MgAlON 尖晶石，近氧化铝一侧的环带尖晶石为富氧化铝的镁铝尖晶石($MgO{\cdot}xAl_2O_3$，x>1)；基质中细小颗粒周围的絮状物为 Al、N 和 O 元素组成的氮化铝(图 3d)。与 $MgO{\cdot}xAl_2O_3$ 相比，MgAlON 尖晶石的晶格常数更小[17]，XRD 谱中衍射特征峰向高角度偏移。因此，图 1 中尖晶石–1 和尖晶石–2 分别为 $MgO{\cdot}xAl_2O_3$ 和 MgAlON 尖晶石。

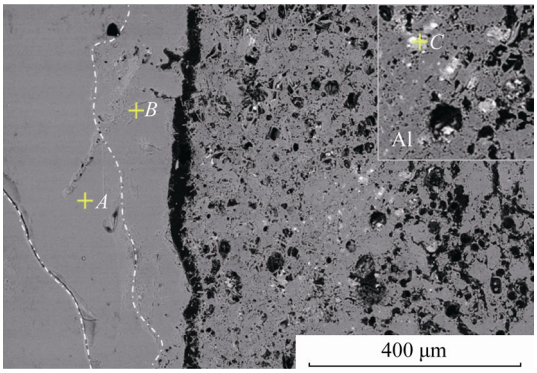
表 2　图 3 中 EDS 选区的分析结果

Table 2　EDS analysis results in Fig. 3　*x*/%

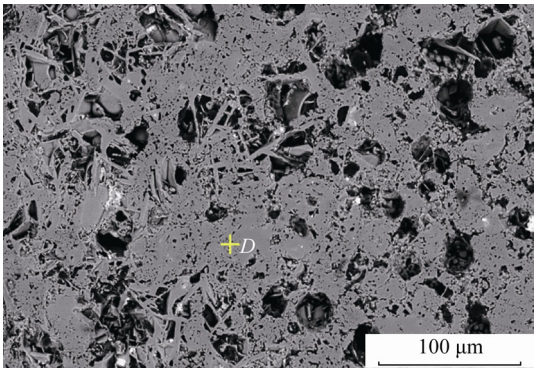
Points	Al	Mg	O	N
A	39.9	10.4	49.7	
B	47.4	10.6	40.6	1.4
C	49.6	12.2	36.9	1.3
D	50.7	11.8	35.0	1.5
E	59. 8	–	1.5	38.7

x—Mole fraction.

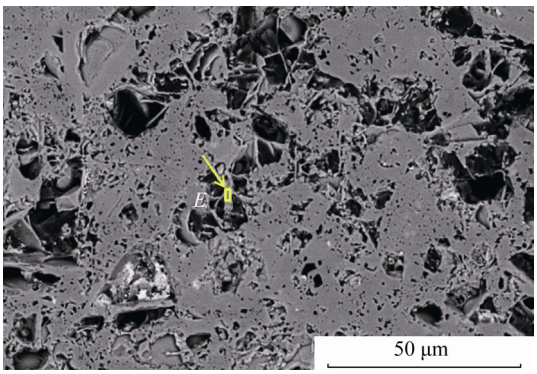
图 4 为烧后试样 AMA 的 SEM 照片。从图 4 可以看出，烧后试样 AMA 呈现了不同于烧后试样 AM 的组织结构。EDS (表 3)化学成分的分析结果和 XRD 物相分析结果(图 1 和 2)表明，烧后试样 AMA 的刚玉颗粒被由 Mg、Al、O 和 N 元素组成的 MgAlON 尖晶石包裹，基质存在未反应的金属铝。烧后试样 AMA 呈现了两种不同形貌的 MgAlON 尖晶石——片状 MgAlON 尖晶石和非片状(基质结合相和环状)的 MgAlON 尖晶石。EDS 化学成分的分析结果也揭示了片状 MgAlON 尖晶石较非片状 MgAlON 尖晶石具有更高的 N 元素含量。烧后试样 AMA 中基质部分存在的未反应金属铝则说明：在高温氮气条件下，金属铝的液相作用促使材料骨料和基质间的烧结作用，阻碍外界氮气向材料内部的扩散、迁移，使得材料中金属铝残存。以上结果说明，高温氮气下金属铝的液相传质和气相传质，赋予了 MgAlON 尖晶石不同的形貌和形成机理。对于 MgAlON 尖晶石，尖晶石晶格中 N 元素含量越高，形成的 MgAlON 尖晶石晶格尺寸越小，衍射特征峰向高角度偏移趋势越大(图 1)。因此，尖晶石–1、尖



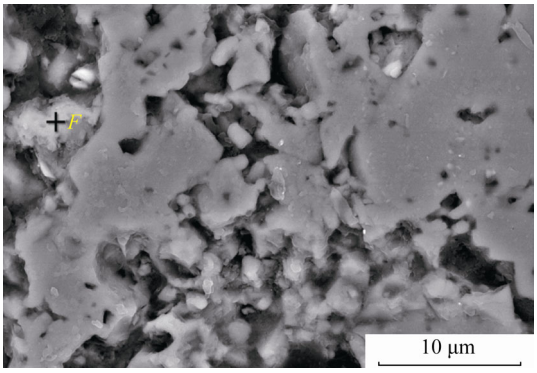
(a) Aggregate and matri



(b) Matrix



(c) Flake crystal the matrix



(d) Matrix with high magnification

图 4　1 600 ℃烧后试样 AMA 的 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of the sample AMA fired at 1 600 ℃

表 3　图 4 中 EDS 选区的分析结果

Table 3　EDS analysis results in Fig. 4　　*x*/%

Points	Al	Mg	O	N
A	50.4	11.0	38.8	0.8
B	49.4	12.1	35.1	3.4
C	91.3	3.2	4.2	1.3
D	44.8	10.5	39.4	5.3
E	56.0	8.6	26.0	9.4
F	60. 2		2.0	37.8

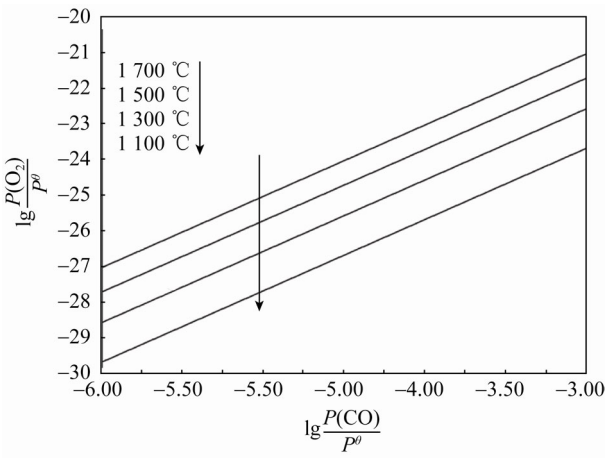
晶石–2 和尖晶石–3 分别为 $MgO{\cdot}xAl_2O_3$ 或氮元素含量低的 MgAlON 尖晶石、基质结合相或环带的 MgAlON 尖晶石和片状 MgAlON 尖晶石。

2.3　结果与讨论

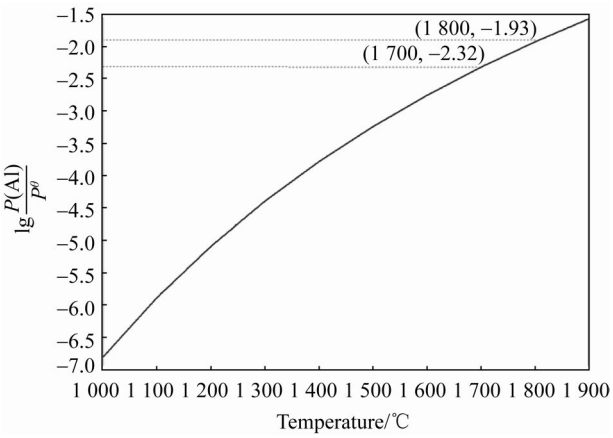
在略高于大气压的稳态流动氮气下，C–O_2 平衡反应造就的氧分压远低于初始氮气中的氧分压(1 Pa)。在低氧分压下，Mg(g)、Al(g)和 Al_2O(g)等气相分压随温度和氧分压呈现着不同的变化(图 5)。在试验条件下，随着温度的升高和 C–O_2 耗氧反应的建立，Al_2O_3–MgO 耐火材料和 Al–Al_2O_3–MgO 耐火材料中氧化镁质点的可动性增强。当 C–O_2 反应造就氧分压过低时，材料体系中的氧化镁发生分解生成 Mg(g)和 O_2，生成的 Mg(g)则沿耐火材料中的气孔或孔隙扩散传质；液相金属 Al 在温度和氧分压作用下，气相产物为 Al(g)和 Al_2O(g)。因此，Al_2O_3–MgO 耐火材料和 Al–Al_2O_3–MgO 耐火材料中尖晶石物相的演变不同于空气条件下尖晶石的演变。在高温低氧分压氮气下尖晶石物相的演变机理描述如下：

1) Al_2O_3–MgO 耐火物相材料中尖晶石的演变分析

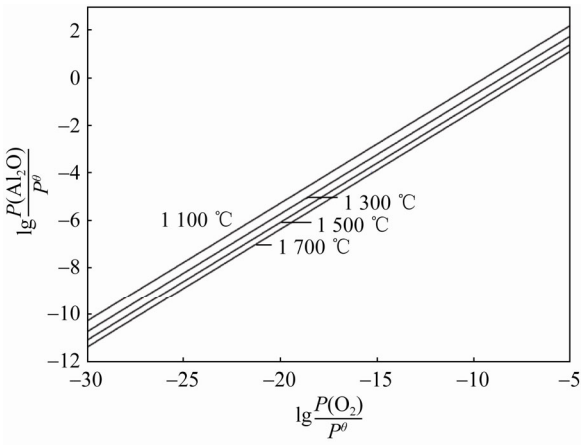
在高温氮气条件下，随着温度升高和 C–O_2 耗氧反应的持续进行，氧化镁的质点的可动性逐步加强。当氧化镁发生未分解时[19]，氧化镁与氧化铝发生固–固反应生成镁铝尖晶石，生成镁铝尖晶石的反



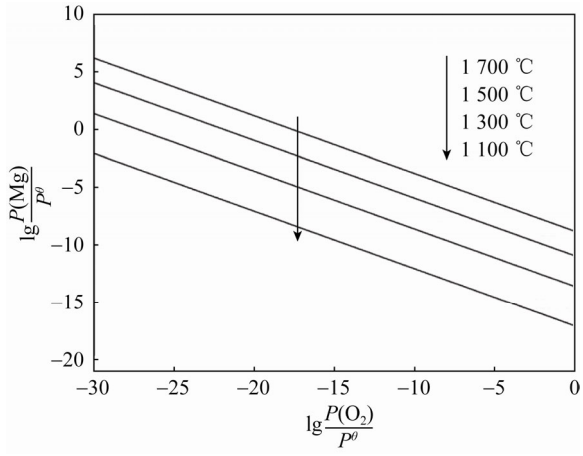
(a) Relationship between $\lg\frac{P(CO)}{P^\theta}$ and $\lg\frac{P(O_2)}{P^\theta}$



(b) Relationship between $\lg\frac{P(Al)}{P^\theta}$ and temperature



(c) Relationship between $\lg\frac{P(Al_2O)}{P^\theta}$ and $\lg\frac{P(O_2)}{P^\theta}$



(d) Relationship between $\lg\frac{P(Mg)}{P^\theta}$ and $\lg\frac{P(O_2)}{P^\theta}$

图 5　金属铝、氧化镁和一氧化碳气相产物的热力学关系曲线[18]

Fig. 5　Thermodynamic diagrams for gaseous Al products, gaseous Mg and carbon monoxide[18]

应方程式为 $MgO(s)+Al_2O_3(s)\rightarrow MgO\cdot Al_2O_3(s)$，$\Delta G_r$=–23604–5.91T；而后，镁铝尖晶石中的镁离子向其包裹的氧化铝颗粒发生扩散传质反应 $Al_2O_3 \xrightarrow{MgO\cdot AlO} 2Al^{\bullet}_{Al}+V''_{Mg}+3O_O$，自身演变为富氧化铝的镁尖晶石($MgO\cdot xAl_2O_3$，$1<x<2.07$)。

当 C–O_2 反应造就氧分压过低并引起氧化镁分解时，氧化镁分解形成的 Mg(g)沿耐火材料中的气孔或孔隙扩散传质，与氧化铝和 $MgO\cdot xAl_2O_3$ 发生置换反应，生成二次富氧化铝的镁铝尖晶石及气态金属铝，反应式如下：

$$y\mathrm{Mg(g)}+\mathrm{MgO}\cdot x\mathrm{Al_2O_3(s)}\rightarrow (y+1)\mathrm{MgO}\cdot\left(x-\frac{1}{3}\right)\mathrm{Al_2O_3(s)}+\frac{2y}{3}\mathrm{Al(g)} \quad (1)$$

$$3\mathrm{Mg(g)}+4\mathrm{Al_2O_3(s)}\rightarrow 3\mathrm{MgO}\cdot\mathrm{Al_2O_3(s)}+2\mathrm{Al(g)} \quad (2)$$

反应(2)生成的镁铝尖晶石则进一步生成富氧化铝的镁铝尖晶石($MgO\cdot yAl_2O_3$，$y>1$)。借由反应(1)和(2)形成的富氧化铝的镁铝尖晶石及金属 Al(l/g)氮化形成的氮化铝，发生反应 $MgO\cdot x/yAl_2O_3(s)+AlN(s)\rightarrow MgAlON(s)$，形成 MgAlON 尖晶石。图 2 中 Al_2O_3–MgO 耐火材料体系中环带和基质处 MgAlON 尖晶石的生成则表明了上述分析的正确性。

2) Al–Al_2O_3–MgO 耐火材料中尖晶石物相的演变分析

Al–Al_2O_3–MgO 耐火材料中 $MgO\cdot xAl_2O_3$ 的形成过程与 Al_2O_3–MgO 耐火材料一致。高温下金属铝转化为气相产物 Al(g)和 $Al_2O(g)$，使得 Al–Al_2O_3–MgO 耐火材料中尖晶石物相的演变不同于 Al_2O_3–MgO 耐火材料。当 C-O_2 耗氧反应造就的氧分压过低时，氧化镁分解生成 Mg(g)和 O_2，金属铝转化为气相产物 Al(g)和 $Al_2O(g)$。生成的 Al(g)和 $Al_2O(g)$则沿着材料体系的气孔或孔隙扩散传质，与氮气反应生成 AlN。AlN 与 $MgO\cdot xAl_2O_3$ 反应生成 MgAlON 尖晶石。在气相反应体系中，Al(g)、$Al_2O(g)$、$N_2(g)$、Mg(g)和 O_2 发生反应：$Al_2O(g)+O_2(g)+N_2(g)+Mg(g)\rightarrow MgAlON(s)$ 或 $Al(g)+O_2(g)+N_2(g)+Mg(g)\rightarrow MgAlON(s)$，生成片状 MgAlON 尖晶石。因此，Al–$Al_2O_3$–MgO 耐火材料中金属铝转化为氮化铝赋予了片状 MgAlON 尖晶石的生成及环带和基质中 MgAlON 尖晶石更高的 N 含量。图 2 则证实了 Al–Al_2O_3–MgO 复合材料含有 3 种尖晶石，且 MgAlON 尖晶石的衍射峰较富铝尖晶石向高角度偏移。

3 结论

1) 与化学计量的镁铝尖晶石相比，Al_2O_3–MgO 耐火材料和 Al–Al_2O_3–MgO 耐火材料中的富氧化铝的镁铝尖晶石和 MgAlON 尖晶石的衍射特征峰均向高角度偏移，晶格常数减小；

2) Al–Al_2O_3–MgO 耐火材料中 MgAlON 的 N 含量较 Al_2O_3–MgO 复合材料更高，MgAlON 呈现了两种形貌：片状和非片状；片状 MgAlON 中氮元素的含量更高。

3) 未添加金属 Al 时，氧化镁与氧化铝反应生成镁铝尖晶石；镁铝尖晶石与其包裹的氧化铝颗粒发生固溶体反应形成一次富氧化铝的镁铝尖晶石。C–O_2 反应使体系氧分压持续降低，氧化镁分解产生的 Mg(g)与周围的氧化铝和一次富氧化铝的镁铝尖晶石发生置换反应，形成二次富氧化铝的镁铝尖晶石和金属 Al(l/g)。在高温氮气下，金属 Al(l/g)氮化形成氮化铝后，与上述富氧化铝的镁铝尖晶石反应形成 MgAlON 尖晶石。

4) 将金属铝引入到 Al_2O_3–MgO 耐火材料后，Al(g)和 $Al_2O(g)$沿耐火材料中的气孔或孔隙扩散传质。一方面，Al(g)和 $Al_2O(g)$氮化反应形成氮化铝，固溶强化并提升 MgAlON 尖晶石中氮元素的含量；另一方面，Al(g)、$Al_2O(g)$、Mg(g)、N_2 和 O_2 发生气–气反应，形成片状形貌的 MgAlON 尖晶石。

参考文献:

[1] KRELLl A, WAAETZIG K, KLIMKE J. Influence of the structure of $MgO\cdot nAl_2O_3$ spinel lattices on transparent ceramics processing and properties[J]. J Euro Ceram Soc, 2012, 32(11): 2887–2898.

[2] 李利平, 严云, 胡志华, 等. 二步法低温制备六铝酸钙/镁铝尖晶石复相陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(3): 304–310.
LI L P, YAN Y, HU Z H, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(3): 304–310.

[3] MASCHIO R D, FABBRI B, FIORI C. Industrial applications of refractories containing magnesium aluminate spinel[J]. Ind Ceram, 1998, 8(2): 121–125.

[4] GANESH I, BHATTCHJEE S, SAHA B P, et al. An efficient $MgAl_2O_4$ spinel additive for improved salg erosion and penetration resistance of high–Al_2O_3 and MgO-C refractories[J]. Ceram Int, 2002, 28: 245–253.

[5] BAUDIN G, MARTINEAR, PANA P. High-temperature mechanical behaviour of stoichiometric magnesium spinel[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 8(7): 1857–1 863.

[6] NAGHIZADEH R, REZAIE H R, GOLESTANI-FARD F. Effect of TiO_2 on phase evolution and microstructure of $MgAl_2O_4$, spinel in different atmospheres[J]. Ceram Int, 2011, 37(1): 349–354.

[7] DIAZ L A, TORRECILLAS R, DE AZA A H, et al. Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables[J].

J Euro Ceram Soc, 2007, 27: 4623–4631.

[8] ESPOSITO L, PIANCASTELLI A, MARTELLI S. Production and characterization $MgAl_2O_4$ prepared by hot pressing[J]. J Euro Ceram Soc, 2013, 33(4): 737–747.

[9] 洪彦若, 孙加林. 非氧化物复合耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 1–58.

[10] CHEN Z Y. Chemical Thermodynamics of Refractories[M]: Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 557.

[11] PICHLBAUER S, HARMUTH H, LENCES Z. Preliminary investigation of the production of MgAlON bonded refractories[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(9): 2013–2018.

[12] 邓承继, 顾华志, 孙加林, 等. MgAlON–Al_2O_3 复合材料的抗渣侵蚀性能[J]. 武汉科技大学学报, 2005, 28(2): 141–143.
DENG C J, GU Z H, SUN J L, et al. J Wuhan Univ Sci Tech (in Chinese), 2005, 28(2): 141–143.

[13] WILEMS H X, HENDRIX M M R M, METSELAAR R, et al. Thermodynamics of Alon I: Stability at lower temperatures[J]. J Eur Ceram Soc, 1992, 10(4): 327–337.

[14] WILLEMS H X, DE W G, METSELAAR R. Thermodynamics of Alon III: Stabilization of Alon with MgO[J]. J Eur Ceram Soc, 1993, 12(1): 43–49.

[15] 马佳佳, 李勇, 岳丹丹, 等. 氮化烧成铝–方镁石–刚玉复合材料的显微结构和反应机理[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(9): 1342–1346.
MA J J, LI Y, YUE D D, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(9): 1342–1346.

[16] TONG S H, ZHAO J Z, YU L Y, et al. Formation mechanism of whiskers in Al–$MgAl_2O_4$–MgO refractories at 1 400 ℃ under N_2 atmosphere[J]. Ceram Int, 2020(5): 1–8.

[17] 仝尚好, 李勇, 焦智宇, 等. MgO 与 Al_2O_3 对 Al–MgO–Al_2O_3 体系中 MgAlON 形成机理的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(12): 1746–1751.
TONG S H, LI Y, JIAO Z Y, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(12): 1746–1751.

[18] YAN M W, LI Y, LI H Y, et al. Evolution mechanism of MgAlON in the Al–Al_2O_3–MgO composite at 1 800 ℃ in flowing nitrogen[J]. Ceram Int, 2018, 44(4): 3856–3861.

[19] DIAZ L A, TORRECILLAS R, SIMONIN F, et al. Room temperature mechanical properties of high alumina refractory castables with spinel, periclase and dolomite additions[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28: 2853–2858.