第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210193

Al_4O_4C 材料的高温氮化机理

邢广超，邓承继，程可任，丁 军，祝洪喜，邸敬慧，余 超

(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：研究了 Al_4O_4C 材料在高温氮气条件下的物相转化、结构演变与反应机理。结果表明：Al_4O_4C 在高于 700 ℃氮气气氛条件下开始发生反应，其氮化反应是由表面反应和内部扩散传质反应的若干个循环过程组成的。在反应初始阶段，Al_4O_4C 材料表面发生氮化反应并形成 AlN、Al_2O_3、C 复合反应层，阻碍氮气的扩散。随着热处理温度的升高，氮化反应速率加快，大量 AlN 形成伴随的体积膨胀效应造成 Al_4O_4C 表面反应层破裂，AlN 和 Al_2O_3 交错生长的疏松多孔表面结构作为气相扩散通道，促进氮气扩散与反应。当氮化温度为 1 600 ℃时，中间产物 Al_2O_3、C 和 N_2 进一步发生碳热还原氮化反应，并伴随大量气相生成，AlN 颗粒发育更为完全，晶粒形貌更完整。

关键词：碳氧化铝；物相转化；显微形貌；氮化；反应机理
中图分类号：TQ175.7 **文献标志码**：A **文章编号**：0454–5648(2021)12–2767–09
网络出版时间：2021–10–29



High-temperature Nitriding Mechanism of Al_4O_4C

XING Guangchao, *DENG Chengji*, *CHENG Keren*, *DING Jun*, *ZHU Hongxi*, *DI Jinghui*, *YU Chao*
(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, 430081, PR China)

Abstract: The phase transformation, structure evolution and reaction mechanism of Al_4O_4C in high-temperature nitrogen were investigated. The experimental results indicate that Al_4O_4C reacts with nitrogen at > 700 ℃, and the nitridation reaction is composed of several cyclic processes, *i.e*., surface reaction, internal diffusion and mass transfer reaction. In the initial stage, nitridation reaction occurs on the surface to form a composite reaction layer of AlN, Al_2O_3, and C, which inhibits the diffusion of nitrogen. The nitridation reaction rate increases and the volume expansion effect associated with the formation of a large amount of AlN causes Al_4O_4C reaction layer to crack when the temperature increases. The loose and porous surface structure from the staggered growth of Al_2O_3 and AlN as gas diffusion channels can accelerate nitrogen diffusion and reaction. When the nitridation temperature is 1 600 ℃, the intermediate products of Al_2O_3, C, and N_2 undergo a carbon-thermal reduction and nitridation reaction, accompanied with massive gas phase generation. The more sufficient the AlN particles develop, the more complete the crystal grain morphology will be.

Keywords: aluminum oxycarbide; phase transformation; microstructure; nitridation; reaction mechanism

Al_4O_4C 是碳氧化铝体系中最稳定的化合物之一，其具有密度低(2.684 g/cm^3)、熔点高(1 890 ℃)、抗氧化性好、抗水化和抗化学侵蚀性能优异等特点，有望成为具有耐蚀性和抗热冲击性好的高性能结构陶瓷和耐火材料[1–4]。Al_4O_4C 是一种优良的碳复合耐火材料抗氧化剂，能够在高温下对材料起到自修复作用[5–7]。作为非氧化物耐火材料高温增强相，Al_4O_4C 能够提升材料结构均匀性和致密度，增强力学性能，具有无铬、低碳环保等特点，用于连铸功能耐火材料具有很好的使用效果[8–10]。

耐火材料在高温服役过程中系统内气相组成十分复杂，Al_4O_4C 将与 O_2、N_2、CO 等主要气相发生

收稿日期：2021–03–24。 修订日期：2021–04–20。
基金项目：湖北省自然科学基金面上项目(2020CFB692)；国家自然科学基金联合基金(U20A20239)；武汉科技大学国防预研基金(GF201913)资助。
第一作者：邢广超(1994—)，男，博士研究生。
通信作者：余 超(1986—)，男，博士，副教授。

Received date: 2021–03–24. **Revised date:** 2021–04–20.
First author: XING Guangchao(1994–), male, Doctorial candidate.
E-mail: guangchaoxing@hotmail.com
Correspondent author: YU Chao(1986–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: chaoyu@wust.edu.cn

复杂的化学反应而产生结构蚀变。研究表明：Al_4O_4C 在不同气氛条件下表现出截然不同的化学稳定性[2, 5, 7, 11–14]。其中，在氮气气氛条件下：Al_4O_4C–Si 体系中，Al_4O_4C 经高温氮化热处理后形成一维 AlN 晶须，Si 单质的引入促进高温下 Al 原子溶解与扩散，而 AlN 晶须数量和尺寸受热处理制度调控[14]；Al–Al_2O_3 体系中，Wu 等[15]通过高温氮化制备碳氧化铝增强 Al–Al_2O_3 复合材料，其中 AlN 降低了 Al_4O_4C 的稳定性，部分原位 Al_4O_4C 转变为 Al_2O_3 颗粒和 Al_2OC–AlN 固溶体；Al–Al_2O_3–MgO–ZrO_2 体系中，当 MgO 组分高于 12% (质量分数)时，高温氮气环境下 Al_4O_4C 无法稳定存在[16]。由此可知，仅在氮气条件下，Al_4O_4C 在不同体系中高温稳定性并不一致，反应产物和显微结构也有明显区别。同时，相关研究主要集中于 Al_4O_4C 在复合耐火材料体系中的应用，尚未见 Al_4O_4C 单相在高温氮气环境下的研究，其氮化机理尚不清楚。因此，对 Al_4O_4C 单相在高温氮气条件下化学稳定性的解析将有助于其在高温下的应用。

本研究以 Al_4O_4C 单相为原料，借助研究了碳氧化铝在高温氮气条件下的物相转化、结构演变与反应机理，相关研究成果为 Al_4O_4C 材料在高温氮气条件下的应用提供理论依据。

1 实验

1.1 样品制备

以 Al_4O_4C 粉体(实验室制备[5]、小于 74 μm、纯度大于 99%)为原料，将 Al_4O_4C 粉料在 20 MPa 压力下干压制成ϕ10 mm×H2 mm 素坯，经 110 ℃干燥 24 h。随后将装有上述素坯的石墨坩埚置于高温刚玉管式气氛烧结炉，在氮气气氛下[纯度>99.999% (体积分数)]以 5 ℃/min 分别升温至 1 300、1 400、1 450、1 500 ℃和 1 600 ℃并保温 1~5 h，待自然冷却至室温后获得烧成材料，见图 1。图 2 为 Al_4O_4C 粉体原料的 XRD 谱和显微形貌，由图 2b 可知，Al_4O_4C 晶粒表面较为光滑，边缘没有尖锐的棱角，且部分晶粒呈现等轴状形貌。

1.2 样品表征

用 STA449F3 型综合热分析仪对 Al_4O_4C 粉体进行热重分析，测试条件：氮气气氛(纯度>99.999%)，升温速率 10 ℃/min。用 X′Pert–Pro–MPD 型 X 射线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 Nova–400–Nano 型扫描电子显微镜和 JEM–2000F 型透射电子显微镜分析试样显微形貌以及进行晶体取向研究。用 8.0 版本 Materials Studio 构建 Al_4O_4C 晶体结构，并计算原子之间的键长。

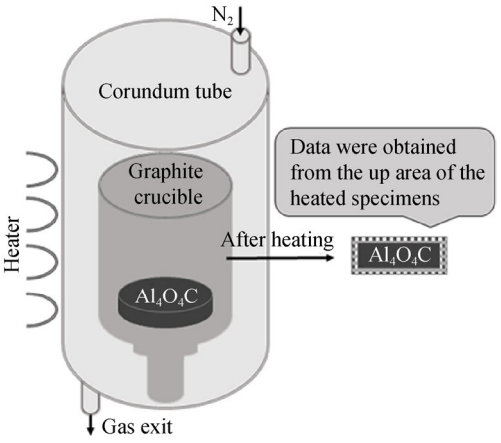
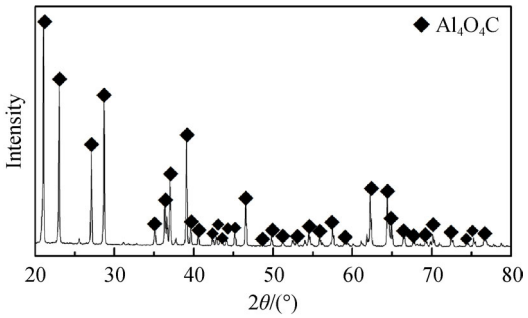
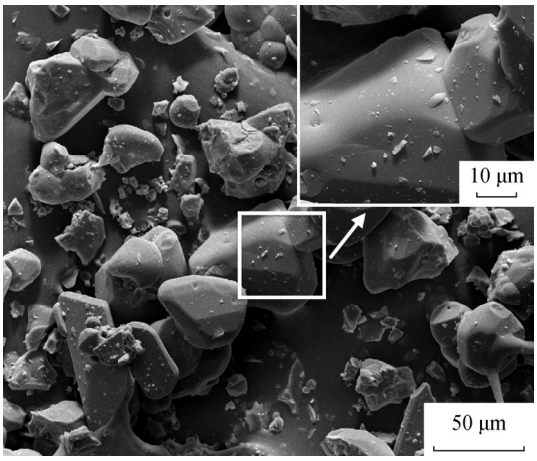


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment



(a) XRD pattern of sample



(b) SEM image of sample

图 2 热处理前试样 XRD 谱及表面 SEM 照片

Fig. 2 XRD pattern and surface SEM image of samples before treatment

2 结果与讨论

图 3 为 Al_4O_4C 粉体在氮气气氛下以 10 ℃/min

升温至 1 500 ℃的 TG–DTG 曲线。由图 3 可知，Al_4O_4C 的氮化反应从 700 ℃左右开始，质量增加是由于测试材料与载体气氛之间的相互作用。在反应初期(700～1 350 ℃)，测试材料 DTG 曲线平缓，TG 曲线增加缓慢，反应速率较低，说明 Al_4O_4C 在该阶段具有良好的热稳定性；随着测试温度的升高(1 350～1 500 ℃)，材料质量增加速率明显加快，直至终点温度测试材料质量仍不断增加；测试终点温度(1 500 ℃)的 DTG 数值比初始氮化温度(700 ℃)高 2 个数量级，且仍有提高趋势，表明反应温度比反应时间对 Al_4O_4C 的氮化反应动力学具有更重要的作用。

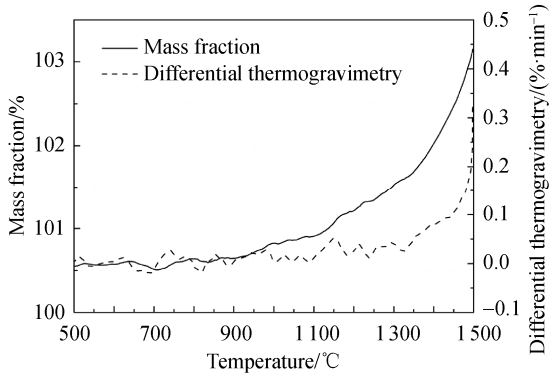


图 3　Al_4O_4C 高温氮气条件下的 TG–DTG 曲线

Fig. 3　TG–DTG curves of Al_4O_4C powders upon the heating process in a nitrogen atmosphere

图 4 为 Al_4O_4C 材料升温至不同氮化温度并保温 1 h 后的 XRD 谱。由图 4 可知，当氮化温度为 1 300 ℃时，Al_4O_4C 仍为主要物相，但开始出现 Al_2O_3 和 AlN 对应衍射峰，且衍射峰相对强度较低。当氮化温度为 1 400 ℃时，试样中 AlN 衍射峰强度没有明显变化，而 Al_2O_3 对应的衍射峰相对强度增加。当反应温度相对较低时，氮化反应速率慢，且材料表面新生成的氮化产物将阻碍氮气向材料内部扩散[17]。由热重分析可知，热处理温度是影响 Al_4O_4C 氮化的重要因素。当氮化温度升高至 1 450 ℃时，Al_2O_3 和 AlN 对应的衍射峰相对强度提高，且试样中检测到碳对应的衍射峰。当氮化温度为 1 500℃时，Al_4O_4C 对应的衍射峰相对强度明显降低。进一步升温至 1 600 ℃，Al_4O_4C、Al_2O_3 和碳对应的衍射峰基本消失，主要物相为 AlN。

图 5 为 Al_4O_4C 材料升温至不同氮化温度并保温 1 h 后的 SEM 照片。由图 5a 和图 5b 可知，经 1 300 ℃热处理后试样表面变的粗糙，且有纳米尺度颗粒生成。当热处理温度为 1 400 ℃时，Al_4O_4C 晶粒表面

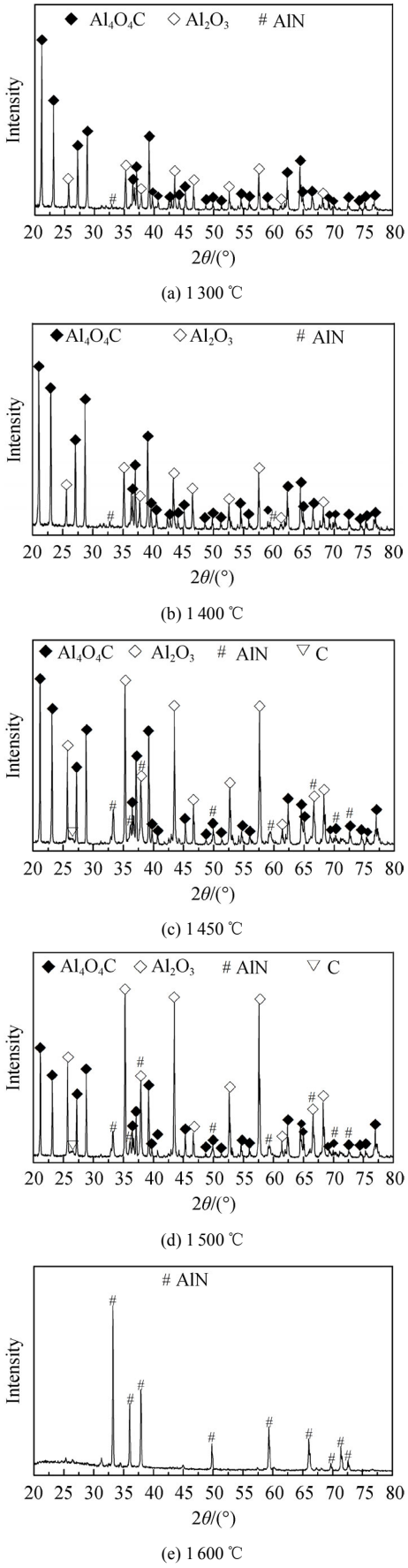
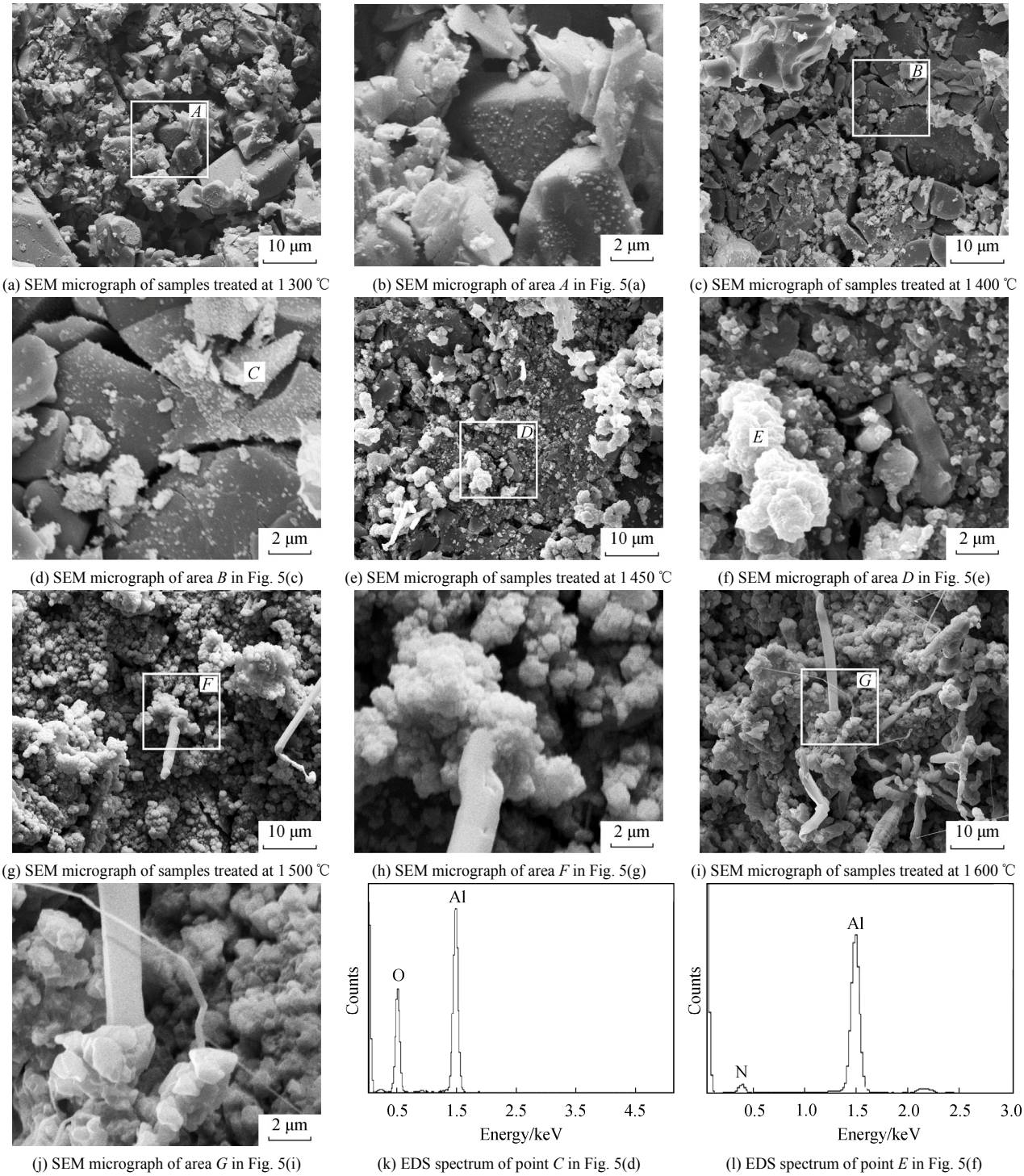


图 4　热处理后试样表面的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of samples surfaces after heat treatment



(a) SEM micrograph of samples treated at 1 300 ℃ (b) SEM micrograph of area *A* in Fig. 5(a) (c) SEM micrograph of samples treated at 1 400 ℃

(d) SEM micrograph of area *B* in Fig. 5(c) (e) SEM micrograph of samples treated at 1 450 ℃ (f) SEM micrograph of area *D* in Fig. 5(e)

(g) SEM micrograph of samples treated at 1 500 ℃ (h) SEM micrograph of area *F* in Fig. 5(g) (i) SEM micrograph of samples treated at 1 600 ℃

(j) SEM micrograph of area *G* in Fig. 5(i) (k) EDS spectrum of point *C* in Fig. 5(d) (l) EDS spectrum of point *E* in Fig. 5(f)

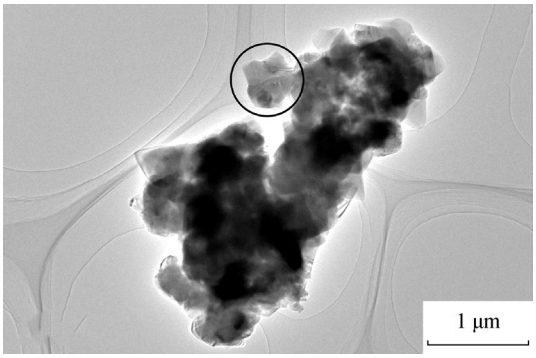
图 5 热处理后试样表面 SEM 照片和能谱

Fig. 5 SEM micrographs and EDS spectrums of samples surfaces after treatment

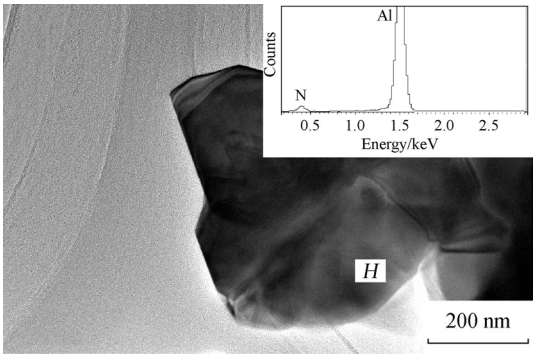
的小颗粒数量增加，部分生长在一起形成较大颗粒(图 5c 和图 5d)。EDS 能谱显示，图 5d 中区域 *C* 含有 Al 和 O 2 种元素，结合 XRD 分析表明此温度下 Al_4O_4C 晶粒表面新生成的小颗粒主要为 Al_2O_3，其包裹在 Al_4O_4C 表面。在反应初期阶段，材料会与氮气反应并在表面形成致密反应层，阻碍氮气向材料内部扩散(图 5d 和图 5k)。随着热处理温度升高至 1 450 ℃，Al_4O_4C 晶粒表面小颗粒尺寸明显增加且生长更为致密(图 5e 和图 5f)。EDS 能谱显示图 5f 中区域 *E* 含有 Al 和 N 2 种元素(图 5f 和图 5l)，说明新生成的颗粒中包含 AlN。经 1 500 ℃热处理后，大量 Al_2O_3 和 AlN 颗粒交错生长在 Al_4O_4C 晶粒表面，表面结构疏松，并有少量棒状 AlN 开始出现(图 5g 和图 5h)。这种疏松多孔的结构能够促进氮气向

材料内部扩散，加速氮化反应[17–18]。这与 TG–DTG 和 XRD 分析中 Al_4O_4C 在 1 500 ℃氮化程度明显提高的结果相符合。相较于 1 500 ℃，经 1 600 ℃热处理后 AlN 颗粒尺寸进一步提高，AlN 棒的数量增多，晶粒形貌更为完整。

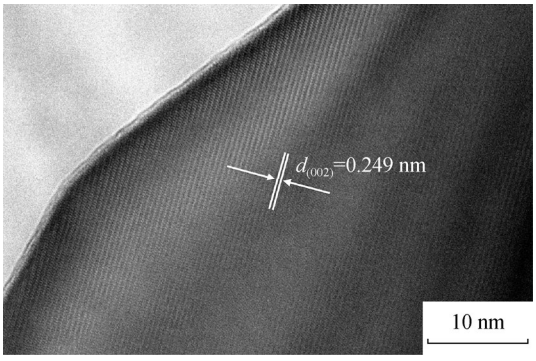
图 6 为试样经 1 600 ℃保温 1 h 热处理后的 TEM 照片。由图 6a 可见，试样呈现不规则颗粒状且相互结合在一起，结合图 6b 区域 *H* 的 EDS 分析，该颗粒主要由 Al 和 N 2 种元素组成。由图 6c 的 HR–TEM 照片可知，测量的晶面间距为 0.249 nm，其与 h–AlN 的(002)晶面间距相对应，进一步证明该颗粒为 AlN。



(a) Typical low-magnification TEM images



(b) TEM images and EDS spectrum of point *H*



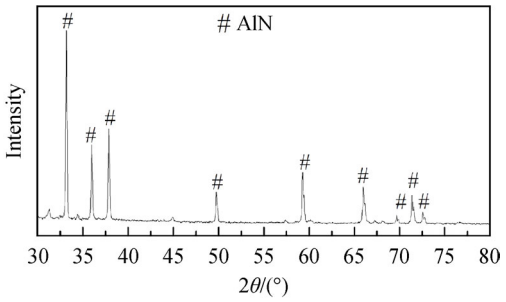
(c) HR–TEM image

图 6　1 600 ℃热处理后试样中 AlN 颗粒 TEM 照片和 HR–TEM 照片

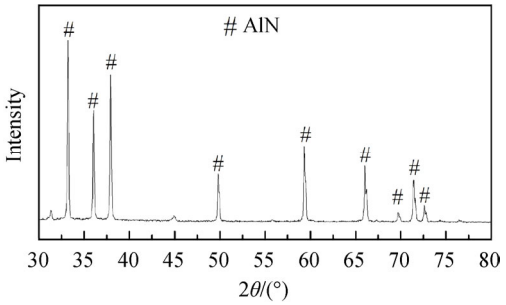
Fig. 6　TEM and HR-TEM images of AlN particles in the samples after treatment at 1 600 ℃

Al_4O_4C 材料经 1 600 ℃保温 1 h 高温氮化热处理后，生成物中除 AlN 外，还有少部分原料与其它中间产物对应的衍射峰。因此，进一步研究不同保温时间对 Al_4O_4C 材料物相组成与显微结构的影响。

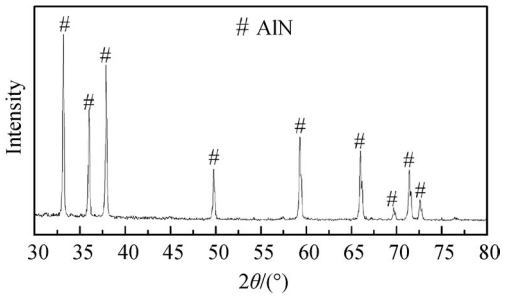
图 7 为试样在 N_2 气氛下经 1 600 ℃保温不同时间后的 XRD 谱。相较于保温时间 1 h，当延长保温时间为 3 h 后试样中 AlN 所对应的衍射峰相对强度提高。当保温时间为 5 h 时，试样中原料与其它中间产物衍射峰消失，仅剩 AlN 对应的衍射峰。说明随着保温时间的延长，有助于 Al_4O_4C、Al_2O_3 与其它中间产物进一步与氮气反应。



(a) 1 h



(b) 3 h



(c) 5 h

图 7　1 600 ℃热处理温度下经不同保温时间后试样表面 XRD 谱

Fig. 7　XRD pattern of samples surfaces after treatment at 1 600 ℃ with different keeping time

根据所得 AlN 的晶体结构，最为匹配的 PDF 卡片为 03–065–3409，该 PDF 卡片中的 AlN 最强和

次强衍射峰分别对应(100)和(101)晶面[19]，其$I_{(101)}/I_{(100)}$衍射峰强度比值为 0.89。表 1 为不同保温时间下 AlN 的$I_{(101)}/I_{(100)}$相对衍射峰强度比值。由表 1 可知，随保温时间的延长$I_{(101)}/I_{(100)}$衍射峰强度比值逐渐提高，当保温时间为 5 h 时，$I_{(101)}/I_{(100)}$比值与标准 PDF 卡片相当。

表 1　1 600 ℃热处理温度下经不同保温时间后 $I_{(101)}/I_{(100)}$ 比值

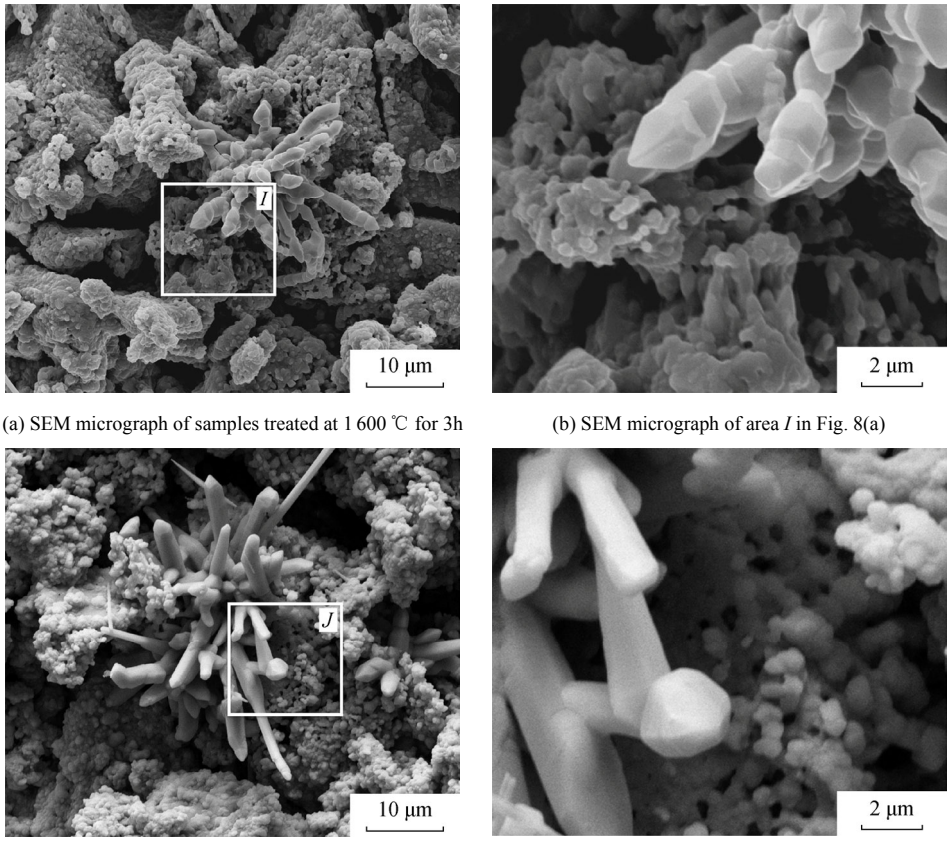
Table 1　Ratios of $I_{(101)}/I_{(100)}$ for samples after treatment at 1 600 ℃ with different keeping time

Keeping time/h	1	3	5
$I_{(101)}/I_{(100)}$	0.50	0.79	0.85

图 8 为试样在 1 600 ℃氮化温度下保温不同时间后的 SEM 照片。由图 8a 和图 8b 可知，当保温时间为 3 h 时，试样表面大部分 AlN 呈颗粒状，少部分为棒状，AlN 颗粒之间结合更加紧密，而棒状 AlN 形貌更为规则。延长保温时间为 5 h(图 8c 和图 8d)，颗粒状和棒状 AlN 形貌更完整且表面光滑，发育更为完全，这与相对衍射峰强度比值结果相符合。

Al_4O_4C 属于斜方晶系(a=0.576 00 nm，b=0.853 70 nm，c=2.167 60 nm)，是 Al_4C_3–Al_2O_3 二元系统中最为稳定的化合物之一，空间群为 $Cmc21$[20–21]。为了研究 Al_4O_4C 晶体结构对其高温氮化机理的影响，使用 Materials Studio 软件 Visualizer 模块构建了 Al_4O_4C 晶格模型，并基于密度泛函理论，使用 CASTEP 平面波进行了计算，以相对较高的质量精度完全优化了所构建结构的晶格参数和原子坐标。

图 9 为优化后的 Al_4O_4C 晶体结构图，其晶格中存在 Al—C 键和 Al—O 键，键长分别为 0.195 2 nm 和 0.183 2 nm。根据第一性原理计算、实验验证并结合键长/键强度的相关性[22–23]，较短的键与较大的离解能有关，Al_4O_4C 材料中 Al—C 键能比 Al—O 键能弱，高温下 Al 原子更易从 Al_4O_4C 晶格中脱离。Li 等[7]证实高温下 Al_4O_4C 材料会遵循反应(1)发生分解，在基体中留下 Al_2O_3 和碳。作为碳氧化铝高温下优先分解模式，游离 Al 首先从基体逸出到表面，在真空体系中 P_{Al} 会不断降低直至分解完成[24]。与高温真空相比，当碳氧化铝所处环境为高温氮气气氛时，其热分解形成的游离 Al 会立即与氮气反



(a) SEM micrograph of samples treated at 1 600 ℃ for 3h　(b) SEM micrograph of area *I* in Fig. 8(a)

(c) SEM micrograph of samples treated at 1 600 ℃ for 5h　(d) SEM micrograph of area *J* in Fig. 8(c)

图 8　1 600 ℃热处理温度下经不同保温时间后试样表面 SEM 照片

Fig. 8　SEM micrographs of samples surfaces after treatment at 1 600 ℃with different keeping time

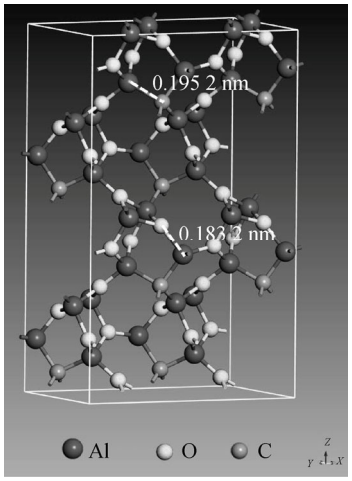


图 9　Al_4O_4C 晶体结构
Fig. 9　Crystal structure of Al_4O_4C

应生成 AlN，P_{Al} 随氮化反应(2)降低，从而推动反应(1)向右进行，加速 Al_4O_4C 的热分解。结合反应(1)与反应(2)，该阶段 Al_4O_4C 氮化反应总方程式为反应(3)。

$$3Al_4O_4C_{(s)} = 4Al_2O_{3(s)} + 4Al_{(g)} + 3C_{(s)} \quad (1)$$

$$2Al_{(g)} + N_{2(g)} = 2AlN_{(s)} \quad (2)$$

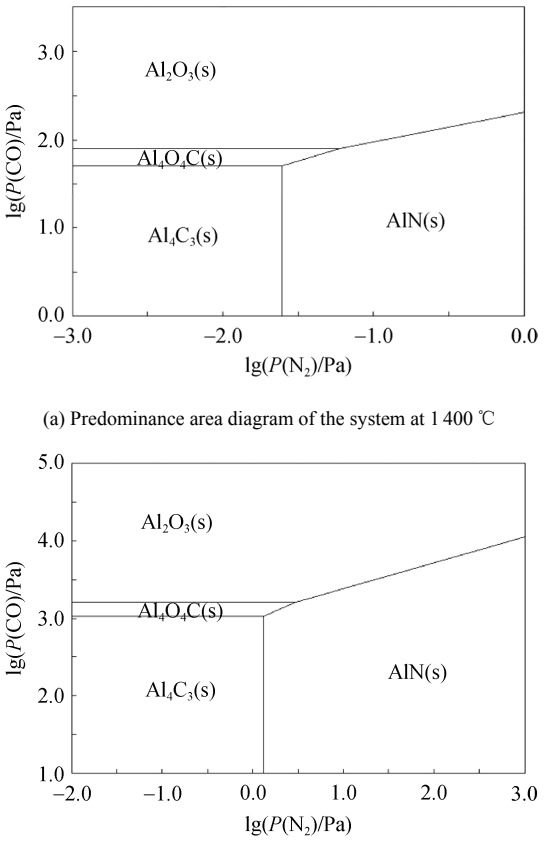
$$3Al_4O_4C_{(s)} + 2N_{2(g)} = 4AlN_{(s)} + 4Al_2O_{3(s)} + 3C_{(s)} \quad (3)$$

$$(\Delta G = -1025530 + 373.62T)$$

随着 Al_4O_4C 氮化反应的持续进行，主要产物为 AlN：一方面疏松多孔的结构作为气相扩散通道，降低氮气扩散阻力并增加氮化程度；另一方面当反应温度升高时，Al_2O_3 的碳热还原氮化反应开始进行[反应(4)]，使得 AlN 生成速率提高。氮化温度影响系统内部气相过饱和蒸气压，根据 Burtone–Carbrerae–Frank 理论[25–26]，晶体成核和生长主要取决于过饱和度，其决定了晶体主要的生长形貌(晶须、块状晶体和粉末)。晶须生长需要较低的过饱和度，而高过饱和度有利于粉末和块状晶体的生长[26–27]。在碳热还原氮化过程中，氧化物和碳之间的剧烈反应导致系统内部高的过饱和度[28]，因此生成的 AlN 主要为颗粒状。

$$Al_2O_{3(s)} + N_{2(s)} + 3C_{(s)} = 2AlN_{(s)} + 3CO_{(g)} \quad (4)$$

采用 Factsage 软件对 Al—O—C—N 体系进行热力学计算，图 10 为 1 400 ℃和 1 600 ℃时对应的优势区域图。由图 10 可知，N_2 和 CO 气相分压对反应产物有显著影响：Al_4C_3 的稳定相需要较低的 CO 和 N_2 分压，而在流动的氮气气氛下，较高的氮气分压不利于 Al_4C_3 的生成；同时随着温度的升高，AlN 的稳定相区域向更高的 N_2 和 CO 分压移动；由于在 1 600 ℃时发生碳热还原氮化反应，Al_2O_3 和碳之间的剧烈反应导致系统内部 N_2 和 CO 分压较高[14, 28]。因此，随着温度的升高和保温时间的延长，较高的气相分压有利于 AlN 的生成，这和物相组成测试结果一致。



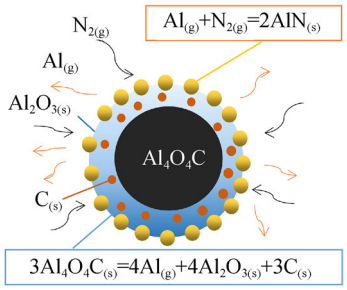
(a) Predominance area diagram of the system at 1 400 ℃

(b) Predominance area diagram of the system at 1 600 ℃

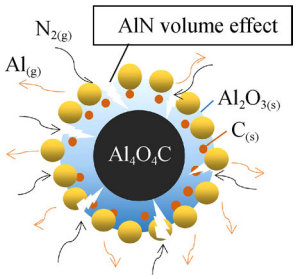
图 10　Al—O—C—N 体系优势区域图
Fig. 10　Predominance area diagram of the system Al—O—C—N

结合 TG–DTG、XRD 与显微结构分析，在实验温度范围内 N_2 与 Al_4O_4C 的整个反应过程，是由表面反应和内部扩散传质反应的若干个循环过程组成的，其反应机理示意图见图 11。反应初期(图 11a)，由于热处理温度较低，反应速率慢，N_2 与 Al_4O_4C 分解产生的游离 Al 首先在材料表面发生反应，并在 Al_4O_4C 表面形成一定厚度的 AlN–Al_2O_3–C 复合反应层，反应层的形成阻碍 N_2 与 Al_4O_4C 直接接触，这一阶段 N_2 与 Al_4O_4C 的后续反应只能通过扩散传质实现；反应中期(图 11b)，当扩散反应层积累到一定厚度时，由于游离 Al 反应生成 AlN 产生 25.8% 的体积膨胀效应[29]，造成反应层破裂，N_2 与 Al_4O_4C 再次直接接触，由此开始第 2 个氮化反应过程，同时随热处理温度的升高和氮化反应的进行，疏松多

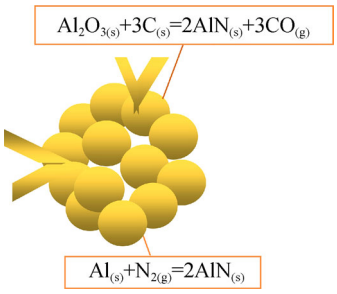
孔的表面结构作为气相扩散通道，降低氮气扩散阻力，促进氮气扩散进材料内部，加快反应速率；反应末期(图 11c)，当温度进一步升高至 1 600 ℃时，反应层中 Al_2O_3、C 和 N_2 发生碳热还原氮化反应，并伴随大量气相生成，AlN 颗粒发育更为完全，晶粒形貌更完整。



(a) Initial stage of the nitridation reaction of Al_4O_4C



(b) Intermediate stage of the nitridation reaction of Al_4O_4C



(c) Final stage of the nitridation reaction of Al_4O_4C

图 11 Al_4O_4C 氮化反应机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of the nitridation mechanism of Al_4O_4C

3 结论

Al_4O_4C 与氮气的反应过程是由表面反应和内部扩散传质反应的若干个循环过程组成的，热处理温度对 Al_4O_4C 氮化反应动力学具有重要作用。Al_4O_4C 的氮化反应从 700 ℃左右开始，材料中较弱的 Al—C 键使 Al 原子更易从 Al_4O_4C 晶格中脱离，并与氮气反应生成 AlN，加速 Al_4O_4C 的热分解。反应初期，N_2 与 Al_4O_4C 分解产生的游离 Al 首先在材料表面发生反应，形成一定厚度的 AlN–Al_2O_3–C 复合反应层，后续反应将通过扩散传质实现。当扩散反应层积累到一定厚度时，大量 AlN 产生伴随的体积膨胀效应造成反应层破裂。Al_2O_3 和 AlN 颗粒交错生长在 Al_4O_4C 晶粒表面，疏松多孔的表面结构作为气相扩散通道，促进氮气向材料内部扩散，加速氮化反应。当温度进一步升高至 1 600 ℃时，反应层中 Al_2O_3、C 和 N_2 发生碳热还原氮化反应，并伴随大量气相生成，AlN 颗粒发育更为完全，晶粒形貌更完整。

参考文献:

[1] 赵建立, 汪长安, 山口明良, 等. Al_4O_4C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, SHANKOU Mingliang, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(7): 1292–1296, 1302.

[2] ZHAO J L, LIN W, YAMAGUCHI A, et al. Influence of heating temperature, keeping time and raw materials grain size on Al_4O_4C synthesis in carbothermal reduction process and oxidation of Al_4O_4C[J]. J Ceram Soc Jpn, 2007, 115(1346): 654–660.

[3] ZHANG S, YAMAGUCHI A. Hydration resistances and reactions with CO of Al_4O_4C and Al_2OC formed in carbon-containing refractories with Al[J]. J Ceram Soc Jpn, 1996, 104(3): 393–398.

[4] YU C, CHENG K R, DING J, et al. Synthesis and some properties of Al_4SiC_4–Al_4O_4C composites[J]. Ceram Int, 2018, 44(14): 17154–17159.

[5] YU C, ZHU H X, YUAN W J, et al. Synthesis of monophase Al_4O_4C and the effect of Al_4O_4C addition to MgO–C refractory[J]. J Alloys Compd, 2013, 579: 348–354.

[6] CHENG Y, ZHU T B, LI Y W, et al. Microstructure and properties of MgO–C refractory with different carbon contents[J]. Ceram Int, 2020, 47(2): 2538–2546.

[7] LI Y B, BANDO Y, GOLBERG D. Single-Crystalline α-Al_2O_3 Nanotubes Converted from Al_4O_4C Nanowires[J]. Adv Mater, 2005, 17(11): 1401–1405.

[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] JIANG P, SUN J L, XUE W D, et al. New synthetic route to Al_4O_4C reinforced Al–Al_2O_3 composite materials[J]. Solid State Sci, 2015, 46: 33–36.

[10] YU C, DONG B, DENG C J, et al. *In-situ* formation of plate-like Al_4O_4C and MWCNTs in Al_2O_3–C refractories with Al_4SiC_4 additives[J]. Mater Chem Phys, 2021, 263: 124363.

[11] FENG Y B, YANG B, YU Q C, et al. Chlorination-disproportionation of Al_4O_4C and Al_4C_3 in vacuum[J]. Vacuum, 2014, 109: 206–211.

[12] CHENG K R, DENG C J, DING J, et al. Synthesis of Al_2O_3 nanowires by heat-treating Al_4O_4C in a carbon-containing environment[J]. Ceram Int, 2018, 44(5): 4996–5001.

[13] FENG Y B, HOU H L, YANG B, et al. Decomposition of Al_4O_4C in the presence of C at high temperatures in vacuum[J]. Int J Mater Res, 2018, 109(5): 399–404.

[14] CHENG K R, YU C, DING J, et al. Synthesis and characterization of AlN whiskers by nitridation of Al_4O_4C[J]. J Alloys Compd, 2017, 719:

308–313.

[15] WU X F, LI Y, MA C H, et al. Study on phase evolution of the resin bonded Al-Al_2O_3 composites in N_2-flowing at high temperature[J]. J Alloy Compd, 2019, 784: 1145–1152.

[16] YAN M W, LI Y, WANG J J, et al. Phase evolution mechanism of non-oxide bonded Al–Al_2O_3–MgO–ZrO_2 composites at 1873 K in flowing nitrogen[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(5): 2162–2169.

[17] ZHANG G J, YANG J F, ANDO M, et al. Reaction synthesis of aluminum nitride-boron nitride composites based on the nitridation of aluminum boride[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 85(12): 2938–2944.

[18] ZHANG H B, ZHOU Y C, BAO Y W, et al. Titanium silicon carbide pest induced by nitridation[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(2): 494–499.

[19] JEFFREY G A, PARRY G S. Crystal structure of aluminum nitride[J]. J Chem Phys, 1955, 23(2): 406–406.

[20] LIHRMANN J M. Thermodynamics of the Al_2O_3–Al_4C_3 system: I. Thermochemical functions of Al oxide, carbide and oxycarbides between 298 and 2100 K[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(3): 633–642.

[21] JEFFREY G A, SLAUGHTER M. The structure of aluminum tetroxycarbide[J]. Acta Crystallogr, 1963, 16(3): 177–184.

[22] YANG J, TIAN Y, JIANG W L, et al. Study on effect of Al—O—C compound in alumina carbothermal reduction[J]. JOM, 2016: 409–415.

[23] KAUPP M, DANOVICH D, SHAIK S. Chemistry is about energy and its changes: A critique of bond-length/bond-strength correlations[J]. Coord Chem Rev, 2017, 344: 355–362.

[24] LEE S H, HIDEHIKO T. Thermal stability of Al_3BC_3[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(9): 2172–2174.

[25] BURTON W K, CABRERA N, FRANK F C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces[J]. Philos T R Soc A, 1951, 243(866): 299–358.

[26] LEWIS B. The growth of crystals of low supersaturation: i. Theory[J]. J Cryst Growth, 1974, 21(1): 29–39.

[27] GAI J L, CHEN J X, ZHANG H, et al. Synthesis of Al_2OC whiskers by heat treating bulk Ti_3AlC_2 in a carbon-containing environment[J]. Mater Lett, 2016, 167: 73–76.

[28] LEE J S, LEE S H, NISHIMURA T, et al. Hexagonal plate-like ternary carbide particulates synthesized by a carbothermal reduction process: processing parameters and synthesis mechanism[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(5): 1030–1035.

[29] 王榕林, 卜景龙, 王志发, 等. 粒径与加热速度对金属Al氮化过程的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(z2): 59–62.
WANG Ronglin, BU Jinglong, WANG Zhifa, et al. Rare Met Mat Eng (in Chinese), 2009, 38(z2): 59–62.