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.0454-5648.20210053

玻璃陶瓷涂层对轻量莫来石–碳化硅材料抗碱侵蚀性能的影响

刘 燕，桑绍柏，武 奇，马宇洲，李亚伟，朱天彬

(武汉科技大学，省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室，高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心，武汉 430081)

摘 要：分别以均化矾土、多孔莫来石和涂覆玻璃陶瓷涂层的多孔莫来石作为骨料制备 3 种不同的莫来石–碳化硅材料，研究了莫来石–碳化硅材料 1 500 ℃热处理后常温物理性能及 1 000 ℃模拟钾蒸气侵蚀条件下的结构与性能变化，并借助热力学分析了玻璃陶瓷涂层影响材料抗碱侵蚀性能的机制。结果表明：相比于以均化矾土为骨料制备的传统莫来石–碳化硅材料，通过直接引入多孔莫来石骨料方式得到的轻量莫来石–碳化硅材料耐压强度变化不大，但其抗碱侵蚀性能明显下降；当多孔莫来石骨料表面涂覆玻璃陶瓷涂层后，玻璃陶瓷涂层在高温下形成的液相促进材料烧结，使骨料与基质结合更为紧密，所制得的具有玻璃陶瓷涂层的轻量莫来石–碳化硅材料强度明显增加；并且玻璃陶瓷涂层可以吸收部分钾蒸气并产生液相，进一步保护多孔莫来石骨料免受碱侵蚀，从而使具有玻璃陶瓷涂层的轻量莫来石–碳化硅材料的抗碱侵蚀性能优于传统莫来石–碳化硅材料。

关键词：玻璃陶瓷涂层；多孔莫来石骨料；碱侵蚀；莫来石碳化硅
中图分类号：TQ175.71　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2751–09
网络出版时间：2021–11–01



Influence of Glass Ceramic Coating on Alkali Resistance of Lightweight Mullite–SiC Composites

LIU Yan, *SANG Shaobai*, *WU Qi*, *MA Yuzhou*, *LI Yawei*, *ZHU Tianbin*
(Wuhan University of Science and Technology, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, National-provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Three kinds of mullite–SiC materials were prepared with homogenized bauxite aggregate, porous mullite aggregate and glass ceramic coated porous mullite aggregate, respectively. The physical properties of the mullite–SiC materials sintered at 1 500 ℃ were investigated. The structure and properties of the materials after alkali vapor attack at 1 000 ℃ were analyzed. The influence of glass ceramic coating on the alkali vapor attack resistance of material was revealed by thermodynamics analysis. The results show that the strength of the lightweight mullite–SiC material is similar to that of the conventional mullite–SiC materials. However, the lightweight mullite–SiC material has a poor alkali vapor attack resistance. A liquid phase formed in glass ceramic coating at a high temperature promotes sintering, leading to a stronger bonding between aggregates and matrix and an increase in the strength for coated lightweight mullite–SiC materials. Moreover, the glass ceramic coating can absorb a part of K vapor and generate a liquid phase, thus protecting the porous aggregate from alkali vapor. The alkali vapor attack resistance of the lightweight mullite–SiC material is better than that of the conventional mullite–silicon carbide material.

Keywords: glass ceramic coating; porous mullite aggregate; alkali resistance; mullite–silicon carbide matrial

我国是水泥生产与消费大国，水泥行业作为能源消耗的密集型产业，其煤炭消耗量占工业部门煤炭消耗总量的 6.2%[1]。水泥回转窑是新型干法水泥生产的中心环节，也是水泥工业节能的重点。耐火

收稿日期：2021–01–18。　修订日期：2021–04–13。
基金项目：国家重点研发计划项目(2019YFC1904900)；湖北省自然科学基金杰出青年人才项目(2019CFA050)资助。
第一作者：刘 燕(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：桑绍柏(1979—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–01–18.　**Revised date:** 2021–04–13.
First author: LIU Yan (1995–), female, Master candidate.
E-mail: 12420694692@qq.com
Correspondent author: SANG Shaobai (1979–), male, Ph.D., Porfessor.
E-mail: sangshaobai@126.com

材料作为水泥回转窑基本组成部分，降低耐火材料导热系数以降低水泥回转窑筒体散热是水泥工业节能的关键措施之一。研究表明，借助发泡法、原位分解法、造孔剂烧失法等方法将一定数量和尺寸的气孔引入到传统耐火材料中，可以将传统耐火材料体积密度下降 10%～20%，在实现耐火材料轻量化的同时大幅降低耐火材料的导热系数[2–6]。鄢文等[7]开发的镁铝尖晶石轻量耐火材料抗渣性能优异，1 000 ℃条件下导热系数低至 0.97 8 W/(m·K)。Ren 等[8]通过引入多孔莫来石骨料等体积替代 50%～100%均化矾土骨料，所制备的轻量莫来石–碳化硅材料在 1 000 ℃导热系数为传统莫来石–碳化硅材料(以均化矾土为骨料制备的莫来石–碳化硅材料)的 77.0%～87.5%，该工作表明轻量莫来石–碳化硅材料在水泥回转窑上的使用有望大幅降低水泥回转窑过渡带的散热。除节能要求外，水泥窑过渡带耐火材料经常遭受碱、氯、硫等气态组分的侵蚀，侵蚀后导致的材料组织脆化与损毁极大地影响过渡带耐火材料的使用寿命。师素环等[9]研究表明，高温下碱、氯、硫等组分主要通过开口气孔侵入耐火材料内部；多孔骨料的引入将会加剧轻量耐火材料的气相侵蚀。另外，利用水泥回转窑处理固体废弃物和生活垃圾可实现废弃资源的资源化和减量化[10–11]，已成为水泥工业的发展方向；与此同时，废弃资源带来了更多气态侵蚀组分，势必将加剧耐火材料损毁情况。因此，如何改善轻量耐火材料的气相侵蚀问题值得重点关注。

气相侵蚀广泛存在于水煤浆气化炉[12–13]、高炉[14–15]、玻璃窑[16–17]等高温窑炉中。Xu 等[18]研究表明：铝碳材料在 K 蒸气的作用下会产生巨大的体积膨胀并导致开裂，而降低材料的平均孔径可显著改善材料碱侵蚀情况；任博等[19]在莫来石–碳化硅材料基质中引入红柱石细粉，不仅降低了材料的平均孔径，而且 K 蒸气侵蚀后生成的一部分液相封闭了材料部分气孔，进一步减缓了材料的碱侵蚀。本课题组前期工作中还发现[20]，在水泥窑窑口用刚玉浇注料表面涂覆的 Li_2O–Al_2O_3–SiO_2 系玻璃陶瓷涂层可封闭浇注料表面气孔，阻断了 K 蒸气沿材料气孔进入材料内部的途径，延缓了 K 蒸气对材料的侵蚀。如在多孔骨料表面涂覆类似的玻璃陶瓷涂层，轻量耐火材料将在节能的同时获得良好的抗碱侵蚀性。

本工作分别以均化矾土骨料、多孔莫来石骨料和和涂覆玻璃陶瓷涂层的多孔莫来石骨料为主要原料，制备 3 种莫来石–碳化硅材料，系统研究材料在模拟 K 蒸气侵蚀条件下的结构与性能变化，分析玻璃陶瓷涂层影响材料抗碱侵蚀性能的机制，旨在进一步优化轻量莫来石–碳化硅材料的综合性能，满足水泥工业新技术发展需要。

1 实验

1.1 样品制备

主要原料为：均化矾土骨料(标记为 BA, 5～3 mm、3～1 mm、1～0 mm 和≤0.088 mm，体积密度 3.25 g/cm^3)、多孔莫来石骨料(标记为 LA, 5～3 mm、3～1 mm，体积密度 1.52 g/cm^3)、单质硅粉(≤0.045 mm)、广西白泥(≤0.074 mm)、α-Al_2O_3 微粉(2 μm)。玻璃陶瓷涂层原料(<65 μm，由市售锂辉石粉、钾长石粉、广西白泥、膨润土、α-Al_2O_3 微粉和 SiO_2 微粉共磨得到，标记为 Z15)，上述原料的主要化学成分见表 1。将玻璃陶瓷涂层原料压制成 ϕ3 mm×3 mm 样品(以下简称玻璃陶瓷样品)，利用 TA–Z16B 型光学真空接触角测试仪记录玻璃陶瓷样品形状随温度的变化，测试气氛为空气气氛，测试最高温度为 1 500 ℃，升温速率为 10 ℃/min，玻璃陶瓷样品在 1 123 ℃左右发生了软化，在 1 500 ℃时玻璃陶瓷样品的高度降低了 16.7% (图 1)。玻璃陶瓷涂层原料加入去离子水后在行星球磨机上球磨 30 min (300 r/min)制备出固含量为 30%的浆料，将制

表 1 原料的主要化学组成

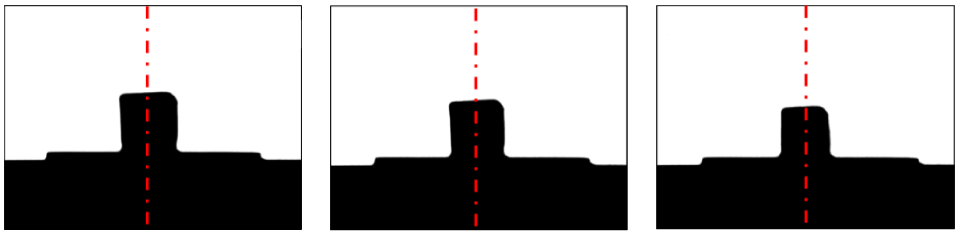
Table 1 Chemical compositions of raw materials *w*/%

Raw material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	ZrO_2	Si	SiC
Homogenized bauxite aggregate	20.5	73.1	1.2	0.4	0.1	2.8			
Porous mullite aggregate	26.0	70.1	1.0			2.8			
High grade bauxite	3.0	86.0	1.7			1.9			
SiC									98.0
Guangxi clay	62.4	32.6	2.2	0.4	0.1	3.0			
Silicon powder								98.0	
α-Al_2O_3 powder		99.0			0.3				
Glass ceramic coating (Z15)	56.6	19.8	0.8	0.5	0.3		19.2		

w—Mass fraction.

备好的浆料均匀喷涂在 LA 上，于 110 ℃烘干，得到涂覆玻璃陶瓷涂层的多孔莫来石骨料(CA)。

莫来石–碳化硅材料按照表 2 原料配比进行配料，轻量莫来石–碳化硅材料和含有玻璃陶瓷涂层的轻量莫来石–碳化硅材料中 LA 和 CA 等体积替代 BA，其体积替代量为50%，样品分别标记为R、M–50和 M15–50。将称量好的组分混合均匀后困料 12 h，在 150 MPa 压力下压制成 ϕ50 mm×50 mm 和 ϕ50 mm×20 mm 的圆柱样品，其中 ϕ50 mm×20 mm 样品用于模拟钾(K)蒸气侵蚀(碱侵蚀)实验。成型样品放入 110 ℃恒温干燥箱中干燥 24 h，后在 1 500 ℃热处理 3 h，温度制度为：5 ℃/min 由室温升至 1 000 ℃；3 ℃/min 升至 1 200 ℃；2 ℃/min 升至 1 500 ℃并保温 3 h。



(a) Initial state,50 ℃　(b) Intermediate state,1 123 ℃　(c) Final state,1 500 ℃

图 1　玻璃陶瓷样品形状随温度变化图

Fig. 1　Shape change of glass ceramic sample with temperature

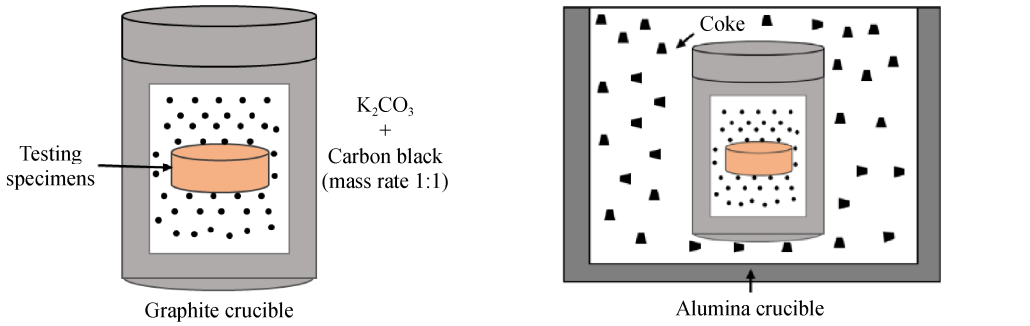
表 2　不同样品的实验方案

Table 2　Experimental formulations of different specimens

Raw materials	Homogenized bauxite aggregate			Porous mullite aggregate		Coated porous mullite aggregate		High grade bauxite	SiC	Guangxi clay	Silicon powders	α-Al_2O_3 powders	$Al(H_2PO_4)_3$
Practical size/mm	5–3	3–1	1–0	5–3	3–1	5–3	3–1	<0.088	1–0	<0.045	<0.045	2	Liquid
R	20	30	8					17	10	8	3	4	3
M-50	10	15	8	4	7			17	10	8	3	4	3
M15-50	10	15	8			4	7	17	10	8	3	4	3

1.2　样品表征

根据 GB 2997—2000 测试样品的显气孔率及体积密度。按照 GB/T 5072.2—2004 测试样品烧后常温耐压强度以及测试样品烧后线变化率；用 X'pert pro 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)，分析样品烧后的物相组成，工作电压 40 kV，工作电流 30 mA，采用连续扫描模式，2θ 扫描范围为 5°～90°，扫描速率为 15.24 (°)/min。使用 JSM–6610 型扫描电子显微镜 (Scan electronic microscope，SEM)观察样品的显微结构，工作电压 20 kV。对各样品进行碱侵蚀实验：以质量比为 1:1 的 K_2CO_3(化学纯)和炭黑(N220)的混合物作为侵蚀介质，并将侵蚀介质和样品按质量比为 1:1 放置于石墨坩埚中，最后将石墨坩埚放入刚玉匣钵中用焦炭掩埋(图 2)，分别在 1 000 ℃条件下热处理 3 h 和 10 h，升温速率为 5 ℃/min。测试样品侵蚀前后高度变化、质量变化以及强度保持率，采用扫描电子显微镜观察样品的侵蚀状况，并结合 QUANTAX 200–30 型电制冷能谱仪(Electronic data switching，EDS)分析样品中元素相对含量的变化，工作电压为 20 kV。



(a) Graphite crucible　(b) Graphite crucible was put in alumina crucible embedded by coke

图 2　碱侵蚀示意图

Fig. 2　Schematic diagram of the alkali exposure test

2　结果与讨论

2.1　热处理后样品物相组成、微观特征及物理性能分析

图 3 为莫来石–碳化硅样品 1 500 ℃热处理后的 XRD 谱。由图 3 可见，3 组样品的物相接近，其主晶相均为刚玉相(Corundum)、莫来石相(Mullite)与碳化硅相(β-SiC)；样品 R 中莫来石相含量低于其它 2 组样品，与样品 M–50 和样品 M15–50 中 LA 和 CA 替代 50% BA 有关。

图 4 为 1 500 ℃热处理后样品的显微结构 SEM 照片。由图 4 可以看出，样品 R 中 BA 与基质界面结合不太紧密，样品 M–50 中 LA 与基质结合紧密，样品 M15–50 中 CA 与基质间结合紧密，未发现明显的玻璃陶瓷涂层。

表 3 为莫来石–碳化硅样品 1 500 ℃热处理前后的线变化率及烧后样品的体积密度 (BD)、显气孔率 (AP)与常温耐压强度 (CCS)。由表 3 可知，3 组样品线变化率相差不大，添加 LA 的样品 M–50 和样品 M15–50 线变化率比直接以 BA 作为骨料的样品 R 线变化率小，引起烧后样品线变化率差异的主要原因是 LA 和 BA 孔结构不同。以 LA 替代 50%体积 BA 时，样品 M–50 的体积密度下降约 8%，显气孔率则增加至 16.9%；LA 表面涂覆玻璃陶瓷涂层后，样品 M15–50 的体积密度有所升高，而其显气孔率则降至 13.5%。尽管 LA 的强度小于 BA，但样品 M–50 与样品 R 常温耐压强度相当，主要是 LA 表面粗糙且表面积大，有利于与基质间的结合。LA 表面引入玻璃陶瓷涂层后，玻璃陶瓷涂层中的液相起到促进烧结的作用，CA 与基质的结合更为紧密，样品 M15–50 的常温耐压强度高达 127 MPa；与样品 M–50 相比，其强度增加了近 34%。

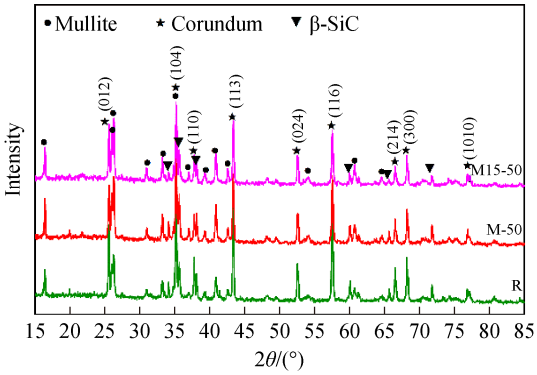
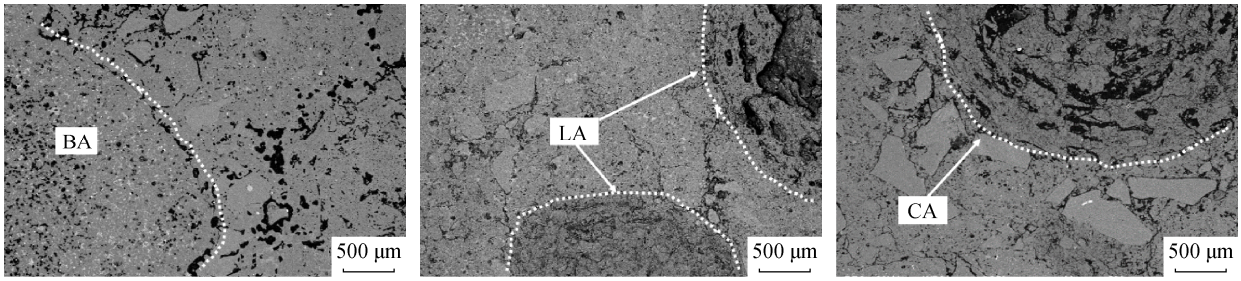


图 3　1 500 ℃热处理后的样品中心区域的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of the center of specimens fired at 1 500 ℃



(a) R　(b) M-50　(c) M15-50

图 4　样品 1 500 ℃热处理后的 SEM 照片

Fig. 4　Microstructure of the specimens fired at 1 500 ℃

表 3　样品的线变化率、体积密度、显气孔率以及常温耐压强度

Table 3　Linear change, bulk density, apparent porosity and cold crushing strength of the specimens

Sample No.	Linear change ratio/%	Bulk density /(g·cm^{-3})	Apparent porosity/%	Cold crushing strength /MPa
R	1.2±0.1	2.89±0.00	11.8±0.0	98±4
M–50	0.6±0.1	2.67±0.02	16.9±0.4	95±3
M15–50	0.8±0.4	2.77±0.01	13.8±0.0	127±3

2.2　碱侵蚀样品的物相组成、微观特征及物理性能

图 5 为碱侵蚀 3、10 h 后样品的宏观照片。1 000 ℃碱侵蚀 3 h 后(图 5a)，样品 R 表面出现明显的裂纹，样品 M–50 与样品 M15–50 表面裂纹不明显；随着侵蚀时间延长至 10 h(图 5b)，样品 R 表面出现大量裂纹，边缘区域破损缺角，样品 M–50 边缘有破损变白现象，而样品 M15–50 表面未产生明显变化。

图 6 为碱侵蚀 3、10 h 后样品中心区域的物相。由图 6 可见，碱处理 3 h 后，样品 M–50 中心区域有明显的 $KAlSiO_4$ 相出现，而样品 R 与样品 M15–50 并无明显的 $KAlSiO_4$ 相出现(图 6a 和图

6b)；侵蚀 10 h 后，样品 R 与样品 M–50 都出现了 $KAlSiO_4$ 相且样品 R 中 $KAlSiO_4$ 相含量更高，同时在样品 M15–50 中仍无明显 $KAlSiO_4$ 相(图 6c 和图 6d)。

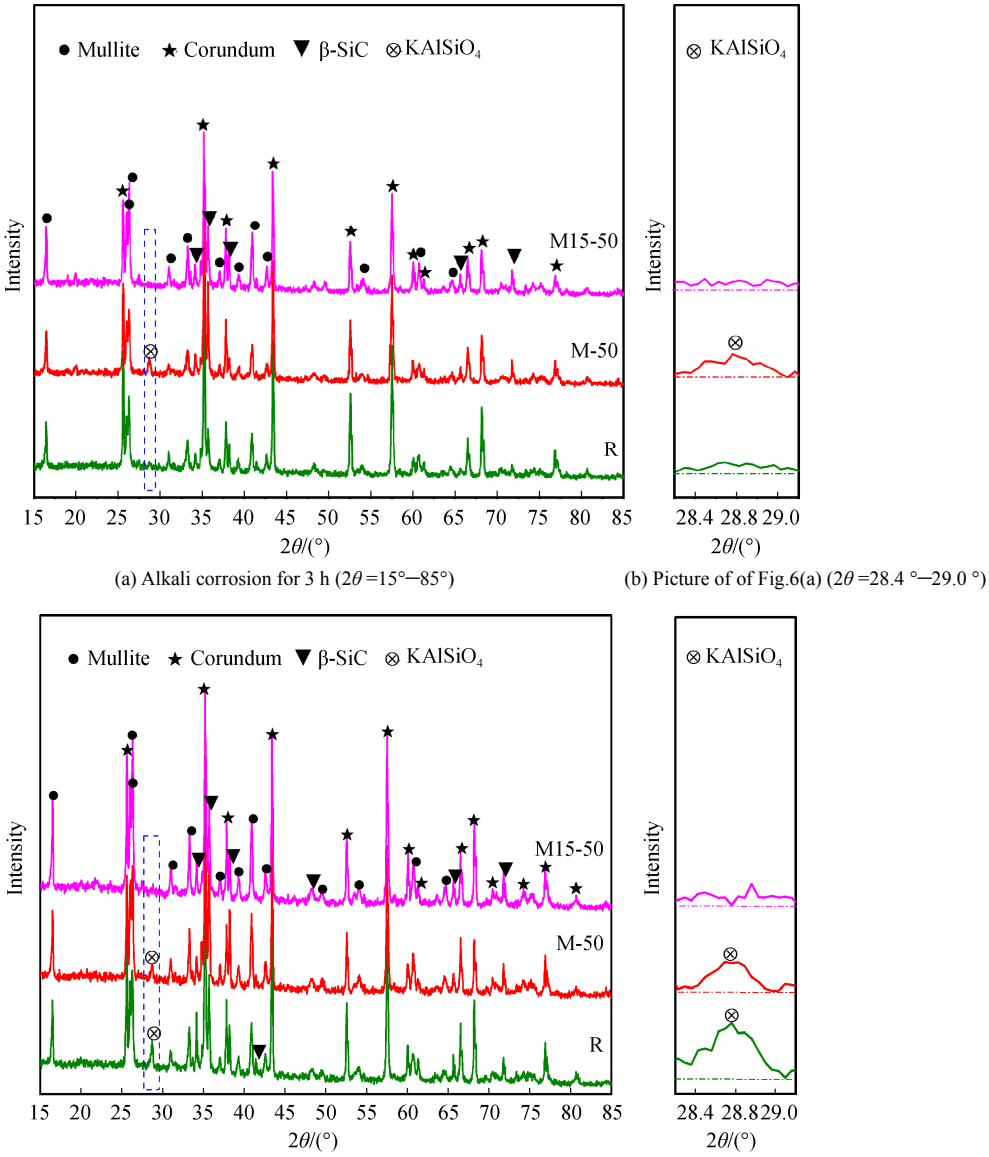
图 7 为碱侵蚀 3 h 后样品 R 边缘区域的显微结构照片。由图 7 可见，该样品内部能观察到大量裂隙存在于骨料与基质之间(图 7a)，进一步放大观察矾土骨料发现，BA 中也存在大量微小裂纹(图 7b)，借助 EDS 分析(图 7c)并结合 XRD 结果证实其为 $KAlSiO_4$ 相。基质中也能观察到新形成的物相与明显的裂纹(图 7d)，放大基质中裂纹扩展区域，发现大量的微裂纹错综产生(图 7e)。



(a) Picture of specimens after alkali corrosion for 3 h　　(b) Picture of specimens after alkali corrosion for 10 h

图 5　碱侵蚀后样品的宏观照片

Fig. 5　Pictures of specimens after alkali corrosion

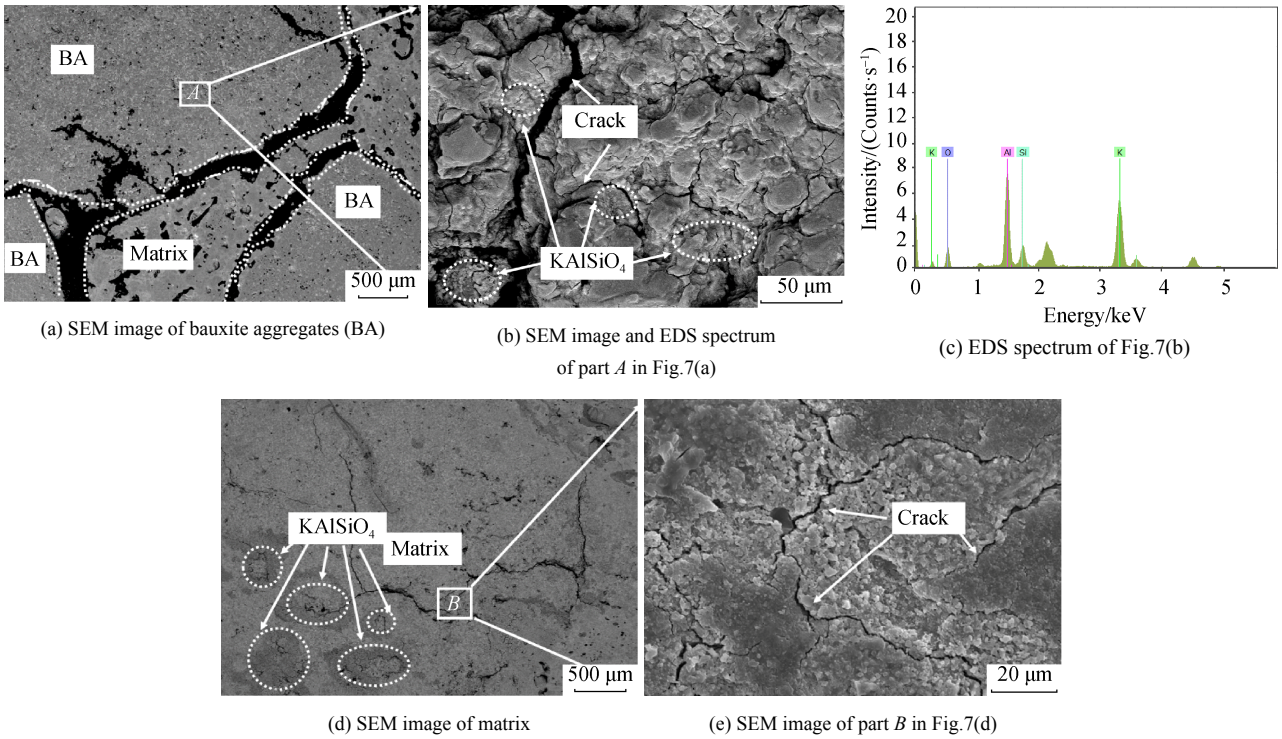


(a) Alkali corrosion for 3 h (2θ =15°—85°)　　(b) Picture of of Fig.6(a) (2θ =28.4 °—29.0 °)

(c) Alkali corrosion for 10 h (2θ =15°—85°)　　(d) Picture of Fig.6(c) (2θ =28.4 °—29.0 °)

图 6　碱侵蚀后样品中心区域的 XRD 谱

Fig. 6　XRD patterns of the center area in the specimens after alkali corrosion



(a) SEM image of bauxite aggregates (BA)

(b) SEM image and EDS spectrum of part *A* in Fig.7(a)

(c) EDS spectrum of Fig.7(b)

(d) SEM image of matrix

(e) SEM image of part *B* in Fig.7(d)

图 7 碱处理 3 h 后 R 样品的显微结构

Fig. 7 Microstructure of specimen R after alkali corrosion for 3 h

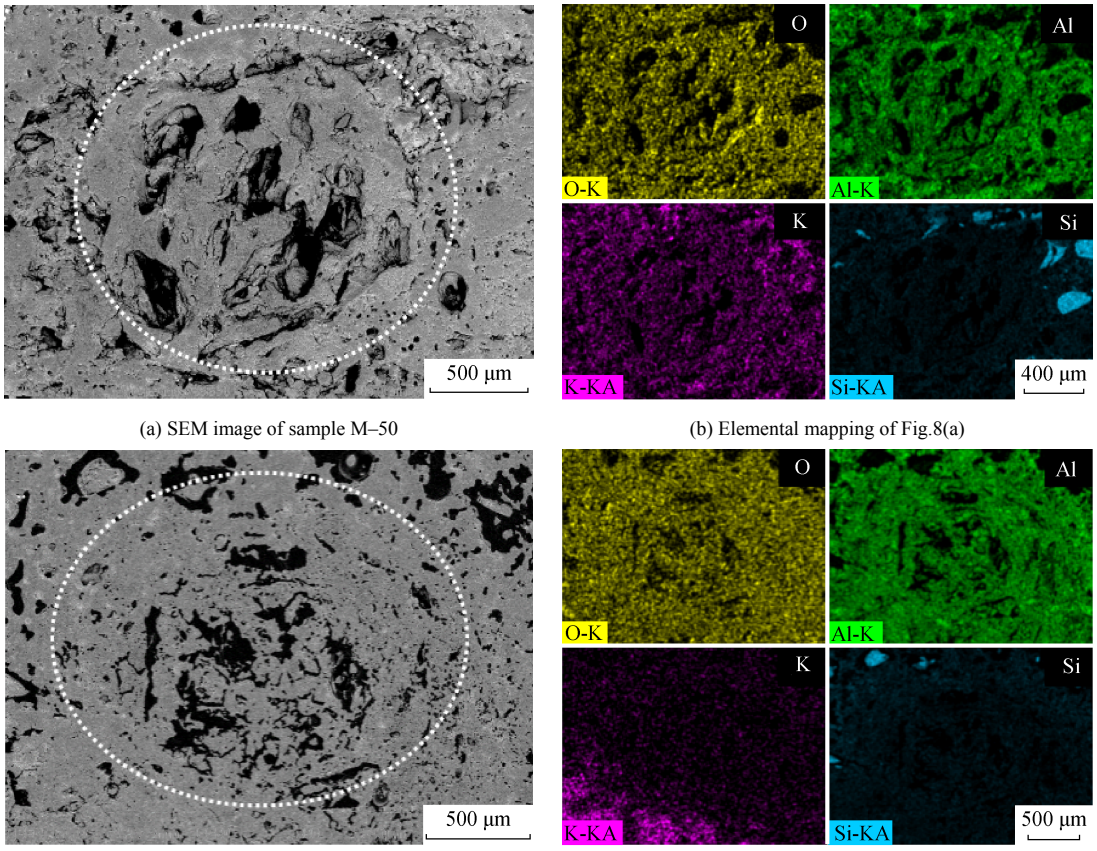
图 8 为样品 M–50 与样品 M15–50 侵蚀 10 h 后边缘区域的 SEM 照片与 EDS 能谱分析结果。由图 8 可见，相比样品 R，样品 M–50 与样品 M15–50 即使侵蚀 10 h 后，其边缘区域的 SEM 照片与 EDS 结果反映 $KAlSiO_4$ 相和微裂纹更少，其最显著的特征是侵蚀后骨料和基质间结合仍完好，没有明显裂纹出现。同时，M–50 样品 LA 与基质中均出现大量的 K 元素(图 8a 和 8b)；而样品 M15–50 中 CA 内部 K 元素含量较骨料外部低，与周边基质中 K 元素分布形成明显差别(图 8c 和图 8d)。

表 4 为样品分别经碱侵蚀 3 h 和 10 h 前后的线变化率、质量变化率及强度保持率。由表 4 可见，随着侵蚀时间的延长，更多的 K 蒸气进入材料内部，3 组材料的质量均呈增加趋势；K 蒸气进入后与材料中的组分反应生成 $KAlSiO_4$ 相，并带来一定的膨胀效应，在材料内部产生裂纹，进而导致材料强度的降低；总体上，材料质量增加越多，其强度下降越多。相比之下，采用 50% LA 等体积替代致密 BA 时，样品 M–50 侵蚀 3 h 后质量增加略小于样品 R，而 10 h 侵蚀后质量增加反而有所增加；但其膨胀均比样品 R 小。样品 M–50 碱侵蚀 3 h 后强度下降不明显可能与部分 K 蒸气进入多孔骨料内部、未对材料整体结构产生破坏有关；碱侵蚀 10 h 后，该样品质量增加最大，相应强度保持率降为 54.0%。当 LA 表面涂覆玻璃陶瓷涂层后，样品 M15–50 的质量增加和膨胀均比样品 M–50 小；样品 M15–50 碱侵蚀 3 h 后，强度较侵蚀前有所提高，侵蚀 10 h 后样品强度保持率为最高；这种现象产生的原因除了玻璃陶瓷涂层阻挡部分 K 蒸气进入 CA 外，也可能与玻璃陶瓷涂层与 K 蒸气之间的反应有关。

2.3 讨论

LA 和玻璃陶瓷涂层的引入对莫来石–碳化硅材料的抗碱侵蚀性能产生重要影响。直接引入 LA 后，样品 M–50 在模拟 K 蒸气侵蚀 3 h 条件下在材料的中心区域明显观察 $KAlSiO_4$ 相，但是其膨胀明显低于传统莫来石–碳化硅材料，材料强度保持率仍处于较高水平。研究表明：气相侵蚀主要通过开口气孔开始侵入[8]；样品 M–50 显气孔率高于传统莫来石–碳化硅材料，为气相侵蚀提供了更大的便利。样品 M–50 碱侵蚀早期力学性能衰减弱于传统莫来石–碳化硅材料，主要原因为：一是该材料中 LA 与基质结合更好，使材料中贯通气孔变得更加曲折，碱渗透材料中的速率略有降低，其质量增加也略小于传统莫来石–碳化硅材料；二是 LA 在侵蚀早期能够吸收部分 K 蒸气，即使生成 $KAlSiO_4$ 相，还不足以对材料性能产生明显的负面影响。但是，随着反应时间的延长，更多的 K 蒸气进入到样品 M–50 中，其质量增加高于传统莫来石–碳化硅材料，$KAlSiO_4$ 带

来的膨胀效应也使得材料的强度保持率低于传统材料。通过直接引入 LA 方式制得的轻量莫来石–碳化硅材料不具备良好的抗碱侵蚀性能。相比之下，含 CA 的样品 M15–50，即使在模拟 K 蒸气侵蚀 10 h 后，其质量增加和线变化均为最小，强度保持率最高，表现出较优越的抗碱侵蚀性能。



(a) SEM image of sample M–50　(b) Elemental mapping of Fig.8(a)

(c) SEM image of sample M15–50　(d) Elemental mapping of Fig.8(c)

图 8　样品碱侵蚀 10 h 后的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 8　SEM and EDS results of specimens after alkali corrosion for 10 h

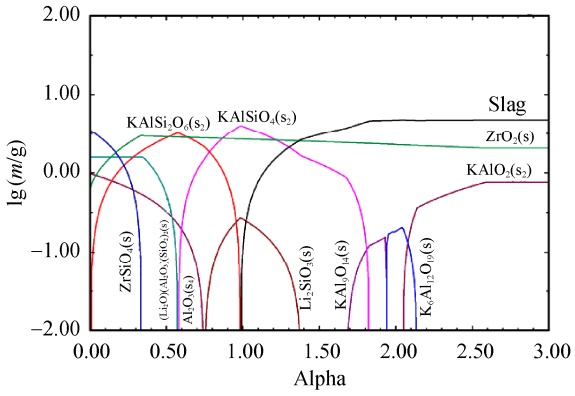
表 4　样品碱侵蚀前后线变化率、质量变化率及强度保持率

Table 4　Linear change ratio、mass change ratio and strength retention ratio of specimens after alkali corrosion

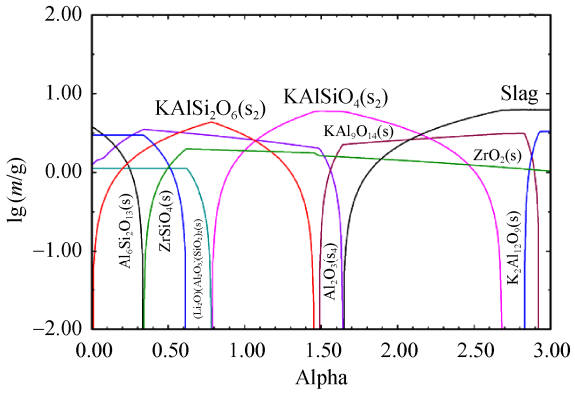
Sample No.	Linear change ratio/%		Mass change ratio/%		Strength retention ratio/%	
	3 h	10 h	3 h	10 h	3 h	10 h
R	1.9±0.8	6.5±0.3	3.1±0.2	7.2±0.7	70.7±6.3	60.5±7.2
M–50	0.8±0.4	4.6±0.1	2.7±0.1	7.8±0.3	91.2±9.5	54.0±6.2
M15–50	0.4±0.2	2.9±0.6	1.5±0.4	5.9±0.7	104.1±5.2	64.3±4.4

为进一步探明玻璃陶瓷涂层引入对材料抗碱侵蚀的影响机制，采用 Factsage 软件 6.2 中 Equilib 模块模拟计算了 1 000 ℃条件下 K 蒸气(以下简称 K)与玻璃陶瓷涂层的反应。玻璃陶瓷涂层经过 1 500 ℃保温 3 h，除涂层自身组分间的反应外，还可能与周围的基质组分发生反应；因而，计算中假设了 2 种玻璃陶瓷组成情形：一种是假设涂层总量为 15 g，1 500 ℃仅是涂层自身组分间的反应，反应后得到生成物记为 T(2.32 g $(Li_2O)(Al_2O_3)(SiO_2)_4$、1.36 g $Al_6Si_2O_{13}$、3.00 g ZrO_2 以及 8.13 g 液相)；另一种假设为 10 g 涂层和 5 g 基质按 2:1 在 1500 ℃发生反应，得到新生成物 TM(1.66 g $(Li_2O)(Al_2O_3)(SiO_2)_4$、5.37 g $Al_6Si_2O_{13}$、2.00 g ZrO_2 以及 4.76 g 液相)。在此基础上，分别计算生成物 T 和 TM 与 K 的反应，横坐标定义 Alpha 定义为 K 蒸气与这 2 种生成物的质量比；当 Alpha 为 1 时，表示 K 与生成物按照质量比 1:1 发生反应，计算结果见图 9。由图 9 a 可知，随着 Alpha 量的增加，晶相 $(Li_2O)(Al_2O_3)(SiO_2)_4$ 被消耗并生成 $KAlSi_2O_6$，Alpha 增加至 0.58 左右时开始出现 $KAlSiO_4$ 相，此时的 $KAlSiO_4$ 为晶相，当

Alpha 增加至 1.00 左右，晶相 $KAlSiO_4$ 减少并出现液相，最终 $KAlSiO_4$ 全部消耗并以液相形式以及少量 $KAlO_2$ 存在。对于 K 与生成物 TM 反应来说，随着 Alpha 量的增加，晶相 $(Li_2O)(Al_2O_3)(SiO_2)_4$ 和 $Al_6Si_2O_{13}$ 同样被消耗生成 $KAlSi_2O_6$，只是 $KAlSi_2O_6$ 的反应生成量增加并且转化为更多的 $KAlSiO_4$，当 Alpha 为 1.65 左右时才开始出现含钾液相，随后出现 KAl_9O_{14} 和 $K_2Al_{12}O_{19}$ (图 9b)。上述热力学计算表明：随着生成物与 K 蒸气反应量增加到一定程度时，玻璃陶瓷涂层或玻璃陶瓷涂层与部分基质反应产物均会转变成液相，产生的液相形成了阻挡层，从而延缓了钾的进一步侵蚀。上述现象可能是本实验中只检测到 $KAlSiO_4$ 相的原因，同时不排除少量的 $KAlO_2$、KAl_9O_{14} 等物相未被检测出来。由此认为，玻璃陶瓷涂层吸收了部分 K 蒸气，减缓了具有玻璃陶瓷涂层的轻量莫来石–碳化硅材料强度下降的速率，同时还保护多孔莫来石骨料免受 K 蒸气的侵蚀。



(a) K and T(T, 2.32 g $(Li_2O)(Al_2O_3)(SiO_2)_4$、1.36 g $Al_6Si_2O_{13}$、3.00 g ZrO_2 and 8.13 g Slag)



(b) K and TM(TM, 1.66 g $(Li_2O)(Al_2O_3)(SiO_2)_4$、5.37 g $Al_6Si_2O_{13}$、2.00 g ZrO_2 and 4.76 g Slag)

图 9 K 与生成物在 1 000 ℃条件下反应过程中物相变化的热力学计算

Fig. 9 Thermodynamic calculation of phase evolution at 1 000 ℃ for the reaction

因此，玻璃陶瓷涂层的引入有利于改善轻量莫来石–碳化硅材料的抗碱侵蚀性能。

3 结论

1) 相比于以均化矾土为骨料制备的传统莫来石–碳化硅材料，通过直接引入多孔莫来石骨料方式得到的轻量莫来石–碳化硅材料体积密度下降，显气孔率明显增加，常温耐压强度变化不大；由于 K 蒸气更容易沿多孔莫来石骨料开口气孔进入材料内部与材料中反应生成膨胀性 $KAlSiO_4$，碱侵蚀时间较短时，$KAlSiO_4$ 在多孔莫来石骨料气孔中沉积，增加多孔莫来石骨料的致密性，轻量莫来石–碳化硅材料强度保持率维持较高水平，碱侵蚀时间延长至 10 h 时 $KAlSiO_4$ 体积效应作用明显，多孔莫来石骨料结构被破坏，轻量莫来石–碳化硅材料强度衰减明显，样品表现出较差的抗碱侵蚀性能。

2) 当多孔莫来石骨料表面涂覆玻璃陶瓷涂层后，玻璃陶瓷涂层在高温形成的液相促进材料烧结，使多孔莫来石骨料与基质结合紧密，具有玻璃陶瓷涂层的轻量莫来石–碳化硅材料比轻量莫来石–碳化硅材料表现出更高的常温耐压强度；同时玻璃相的存在封闭了多孔莫来石表面部分开口气孔，阻碍了 K 蒸气向材料内部渗入，玻璃陶瓷涂层还可以吸收部分 K 蒸气并产生液相，进一步保护多孔莫来石骨料免受碱侵蚀，从而使具有玻璃陶瓷涂层的轻量莫来石–碳化硅材料的抗碱侵蚀性能明显优于传统莫来石–碳化硅材料和轻量莫来石–碳化硅材料。

参考文献:

[1] 董剑, 王迪, 陈施华, 等. 我国水泥工业产能及能耗现状浅析[J]. 新世纪水泥导报, 2016, 22(2): 1–6.
DONG Jian, WANG Di, CHEN Shihua, et al. Cem Guide New Epoch(in Chinese), 2016, 22(2): 1–6.

[2] LIU G P, JIN X J, QIU W D, et al. The impact of bonite aggregate on the properties of lightweight cement-bonded bonite–alumina–spinel refractory castables[J]. Ceram Int, 2016, 42(4): 4941–4951.

[3] ZOU Y S, GU H Z, HUANG A, et al. Fabrication and analysis of lightweight magnesia based aggregates containing nano-sized intracrystalline pores[J]. Mater Des, 2020, 186: 108326.

[4] ZOU Y S, GU H Z, HUANG A, et al. Effects of aggregate microstructure on slag resistance of lightweight Al_2O_3–MgO castable[J]. Ceram Int, 2017, 43(18): 16495–16501.

[5] FU L P, GU H Z, HUANG A, et al. Correlations among processing parameters and porosity of a lightweight alumina[J]. Ceram Int, 2018, 44: 14076–14081.

[6] 王志强, 朱伯铨, 李享成,等. 轻量化钢包工作衬浇注料的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 2004–2010.

WANG zhiqiang, ZHU boquan, LI xiangcheng, et al. J Chin Cream Soc, 2020, 48(12): 2004–2010.

[7] CHEN Z, YAN W, SCHAFFONER S, et al. Effect of SiC powder content on lightweight corundum–magnesium aluminate spinel castables[J]. J. Alloys Compd, 2018, 764: 210–215.

[8] REN B, LI Y W, SANG S B, et al. Lightweight design of bauxite-SiC composite refractories as the lining of rotary cement kiln using alternative fuels[J]. Ceram Int, 2017, 43(14): 11048–11057.

[9] 师素环, 王宝玉, 蒋明学, 等. 大型干法水泥回转窑过渡带用镁铝尖晶石砖的损毁机理[J]. 耐火材料，2006, 40(6): 419–422.
SHI Suhuan, WANG Baoyu, JIANG Mingxue, et al. Refractories(in Chinese), 2006, 40(6): 419–422.

[10] ALI M B, SAIDUR R, HOSSAIN M S. A review on emission analysis in cement industries[J]. Rennew Sust Eerg Rev, 2011, 15(5): 2252–2261.

[11] KARELLAS S, LEONTARITIS A D, PANOUSIS G, et al. Energetic and exergetic analysis of waste heat recovery systems in the cement industry[J]. Energy, 2013, 58: 147–156.

[12] SCHAAFHAUSEN S, YAZHENSKIKH E, WALCH A, et al. Corrosion of alumina and mullite hot gas filter candles in gasification environment[J]. Eur Ceram Soc, 2013, 33(15–16): 3301–3312.

[13] BLASING M, SSCHAAFHAUSEN S, MULLER M. Communication Investigation of alkali induced corrosion of SiC filter candles at high temperature, in gasification environment[J]. Eur Ceram Soc, 2014, 34(4):1041–1044.

[14] 孟庆民, 龙世刚, 曹枫, 等. 高炉喷补料在不同气相条件下的抗CO侵蚀性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(4): 93–97.
MENG Qingmin, LONG Shigang, CAO Feng, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2006, 25(4): 93–97.

[15] 孟庆民, 龙世刚, 曹枫, 等. 不同气相组成下高炉喷补料的抗侵蚀能力[J]. 耐火材料, 2006, 40(3): 190–192, 196.
MENG Qingmin, LONG Shigang, CAO Feng, et al. Refractories(in Chinese), 2006, 40(3): 190–192, 196.

[16] BASPINAR M, KARA F. Optimization of the corrosion behavior of mullite refractories against alkali vapor *via* $ZrSiO_4$ addition to the binder phase[J]. Ceramics–Silikaty, 2009, 53(4): 242–249.

[17] 彭寿, 陈淑勇, 马立云, 等. 卡脖宽度对玻璃熔窑能耗及运行质量影响的模拟[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(2): 279–287.
PENG shou, CHEN shuyong, MA liyun, et al. J Chin Cream Soc, 2019, 47(2): 279–287.

[18] XU Y B, SANG S B, LI Y W, et al. Pore structure, permeability, and alkali attack resistance of Al_2O_3–C refractories[J]. Metall Mater Trans A, 2014, 45(6): 2885–2893.

[19] REN B, LI Y W, NATH M, et al. Enhanced alkali vapor attack resistance of bauxite–SiC refractories for the working lining of cement rotary kilns via incorporation of andalusite[J]. Ceram Int, 2018, 44(18): 22113–22120.

[20] 徐晓阳, 桑绍柏, 李亚伟, 等. 刚玉浇注料表面高温釉层的形成及其抗碱侵蚀性能研究[J].耐火材料, 2016, 50(5): 329–334.
XU Xiaoyang, SANG Shaobai, LI Yawei, et al. Refractories(in Chinese), 2016, 50(5): 329–334.