

CaO-Al-Al₂O₃-CaCO₃-O₂ 体系燃烧合成铝酸钙热力学

杨守磊, 肖国庆, 丁冬海, 刘科燕

(西安建筑科技大学材料与矿资学院, 西安 710055)

摘要: 计算了 CaO-Al-Al₂O₃-CaCO₃-O₂ 体系燃烧合成铝酸钙的绝热温度, 运用物质自由能函数理论, 对主要反应进行了热力学计算, 分析了燃烧合成铝酸钙的物相生成过程。结果表明: 体系绝热温度随产物中 CA₂ 含量的增加而降低, 但均大于 1 800 K, 说明反应可自持; 在反应初期, C₁₂A₇ 的生成驱动力最大, 其次是 CA、CA₂ 的生成驱动力, C₁₂A₇ 为主要生成物相; 随着反应的进行, 铝酸钙不同物相间会发生转化, C₁₂A₇ 转化 CA₂ 的驱动力最大, 其次是 C₁₂A₇ 转化为 CA; C₁₂A₇ 和 CA₂ 共同转化成 CA 的驱动力最小, 因此形成以 CA、CA₂ 为主要物相的产物, 且 CA 的含量大于 CA₂ 的含量。燃烧前端 C₁₂A₇ 特征峰强度最大; 反应区 C₁₂A₇ 的特征峰强度减小, 而 CA、CA₂ 的特征峰强度增加; 产物区 C₁₂A₇ 特征峰强度消失, 且 CA 的特征峰强度大于 CA₂ 的特征峰强度, 表明产物中 CA 的含量大于 CA₂ 的, 与热力学分析结果一致。在反应区有片状 CA 和颗粒状 CA₂ 生成; 在产物区 CA₂ 弥散在 CA 中。

关键词: 燃烧合成; 铝酸钙; Gibbs 自由函数; 热力学

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)06-0910-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Thermodynamic Analysis of Combustion Synthesis of Calcium Aluminate in CaO-Al-Al₂O₃-CaCO₃-O₂ System

YANG Shoulei, XIAO Guoqing, DING Donghai, LIU Keyan

(College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The phase formation of combustion synthesis of calcium aluminate was analyzed via calculation of the adiabatic temperature of CaO-Al-Al₂O₃-CaCO₃-O₂ system, and the thermodynamic calculation of the main reactions was based on the theory of Gibbs free energy function. The results show that the adiabatic temperatures of the system are higher than 1 800 K and decrease with the increase of CA₂ content in the product, indicating that the reaction can be self-sustaining; In the initial stage of reaction, C₁₂A₇ is the main generating phase due to the maximum generating driving force of C₁₂A₇ and the subsequent generating force of CA and CA₂. The conversation between different phases occurs as the reaction progresses. The driving force of transformation of C₁₂A₇ into CA₂ is the maximum, and then the transformation of C₁₂A₇ into CA occurs, and the driving force of CA₂ and C₁₂A₇ transformed to CA is the minimum. Therefore, it can be deduced that CA and CA₂ are the main products, and the content of CA is greater than that of CA₂. According to the results of the quenched sample by X-ray diffraction, the peak of C₁₂A₇ is the most intense in the product of the combustion wave front. In the reaction zone, the characteristic peak intensity of C₁₂A₇ decreases, but the characteristic peak intensity of CA₂ and CA increases. In the product zone, the characteristic peak intensity of C₁₂A₇ disappears and the characteristic peak intensity of CA is greater than that of CA₂, which is in agreement with the thermodynamic analysis. The images by scanning electron microscopy indicate that the flake CA and granular CA₂ are formed in the reaction zone. CA₂ dispersed in CA appears in the product zone.

Keywords: combustion synthesis; calcium aluminate; Gibbs free energy function; thermodynamic

收稿日期: 2015-12-25。 修订日期: 2016-01-18。

基金项目: 国家自然科学基金(51272203、51572212); 陕西省国际合作项目 2014KW10-05 资助。

第一作者: 杨守磊(1984—), 男, 博士研究生。

通信作者: 肖国庆(1967—), 男, 教授。

Received date: 2015-12-25. Revised date: 2016-01-18.

First author: YANG Shoulei(1984—), male, Doctorial candidate.

E-mail: yanglei20080807@163.com

Correspondent author: XIAO Guoqing(1967—), male, Professor.

E-mail: xiaoguoqing@xauat.edu.cn

根据铝酸钙矿物中 CaO/Al₂O₃ 比例不同, 可以把铝酸钙分为一铝酸钙(CaAl₂O₄, CA)、二铝酸钙(CaAl₄O₇, CA₂)、七铝酸十二钙(Ca₁₂Al₁₄O₃₃, C₁₂A₇)、铝酸三钙(Ca₃Al₂O₄, C₃A)、六铝酸一钙(CaAl₁₂O₁₉, CA₆)^[1]。以 CA、CA₂ 为主要矿物成份的铝酸盐水泥广泛用作特种混凝土、陶瓷材料^[2]、发光材料^[3]以及冶金、水泥生产等高温过程中的耐火浇注料结合剂^[4]。目前制备铝酸钙的方法是按不同铝酸钙中氧化钙和氧化铝的摩尔比配料, 经粉磨、煅烧。该方法能耗高、时间长, 并且所制得铝酸钙纯度不高, 往往会含有没有反应的游离氧化钙和游离氧化铝。近年来, 制备铝酸钙方法出现了溶胶-凝胶法^[5]、有机溶液聚合方法^[6]等方法, 与传统固相烧结方法相比, 这些方法均能降低反应温度, 合成出纯度较高的铝酸钙。

自蔓延高温合成(self-propagating high-temperature synthesis, SHS)也叫燃烧合成法(combustion synthesis, CS), 是近年发展起来制备无机材料的新技术^[7]。YI 等^[8]采用 Ti、B₂O₃、Al、CaO 为原料, 燃烧合成制备出了铝酸钙和硼化钛复合粉体。Sathaporn 等^[3]采用过氧化钙(CaO₂)、Al₂O₃ 和 Al 为原料, 采用燃烧合成制备出了 CA 粉体。Iano 等^[1]、Fumo 等^[9]及 Tas^[10]均以水溶性硝酸钙、硝酸铝和有机燃料为原料, 燃烧合成制备了铝酸钙粉体, 这种方法能制备出纯度较高的铝酸钙, 但是需要首先制备不同铝酸钙前驱体和有机燃料的混合物, 所用原料昂贵, 且工艺复杂, 难以实现低成本工业化制备。此外, 燃烧合成铝酸钙热力学及铝酸钙物相生成过程是燃烧工艺参数选择及产物物相组成优化的重要基础, 目前相关研究报道较少。

以 CaO、Al 粉、Al₂O₃、CaCO₃、O₂ 为原料, 通过计算绝热温度分析方案可行性, 运用热力学中物质自由能函数理论^[11]分析燃烧合成过程, 并通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分析热力学结果。

1 实验

1.1 样品制备

按表 1 中的原料及配比进行称料, 在研钵中机械混合 30 min 后, 将混合物在一个钢模具中干压成型, 压制直径为 20 mm、高为 16 mm、相对密度约为 50% 的圆柱形压坯, 而后放入自加工的燃烧合成设备。

表 1 原料及其配比

Table 1 Original powder and ratio

Raw material	Reagent grade	Distribution of particle size/ μm	Mass fraction/%
CaO powder	Analytical pure	< 48	17.95
CaCO ₃ powder	Analytical pure	< 48	32.05
Al powder	Analytical pure	< 48	17.31
Al ₂ O ₃ powder	Analytical pure	< 74	32.69

1.2 样品表征

在试样上表面放置 Ti 和 C 混合粉末, 并通过钨丝引燃 Ti-C, 反应放出热量, 引燃反应体系。燃烧波自上而下蔓延, 当其蔓延至模具下底附近时, 模具的冷却作用使燃烧波自行熄灭。淬熄试样保留了预热区、燃烧波前段、反应区和产物区。用 D/MAX 2400 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, Ni 片)和 SU6600 型场发射扫描电子显微镜对淬熄试样不同区域进行表征。

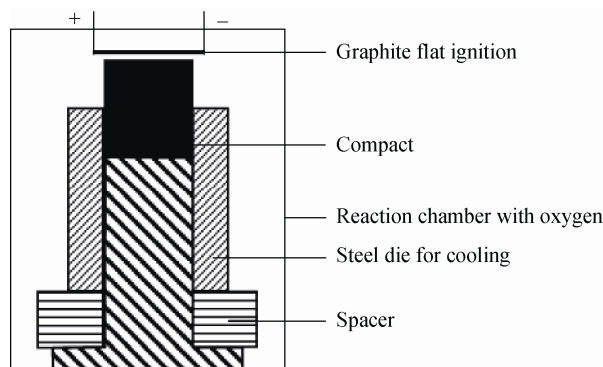


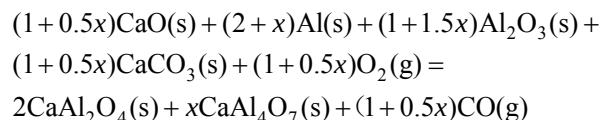
图 1 燃烧波淬熄实验示意图

Fig. 1 Diagram of combustion wave quenching experiment

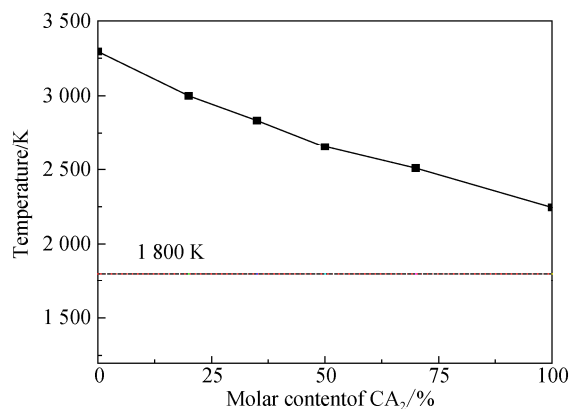
2 结果与讨论

2.1 CaO-Al-Al₂O₃-CaCO₃-O₂ 体系的绝热温度

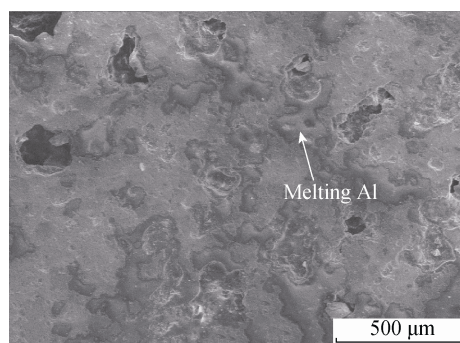
绝热温度是燃烧合成反应的一个重要参数, 是燃烧合成体系能达到的最高理论温度。假设反应放出的热量全部用来加热生成物, 没有热量损失, 根据热平衡关系计算出体系绝热温度^[12]。燃烧合成的主要反应为:



利用文献[11]提供的热力学数据, 根据上述反应式, 采用试算法计算了产物中 CA₂ 生成量不同时体系的绝热温度, 结果如图 2 所示。

图2 产物中 CA_2 含量对体系绝热温度的影响Fig. 2 Effect of content of CA_2 on adiabatic temperature of system

由图2可知,当产物固相中仅有CA时,体系绝热温度可达到3295 K,随着 CA_2 生成量的增加,体系绝热温度降低,当产物固相仅为 CA_2 时,体系绝热温度为2245 K;实验测量最高燃烧温度为2755 K。



(a) Al melting

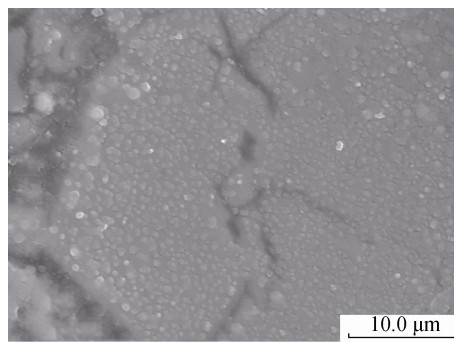
(b) $CaCO_3$ decomposing

图3 淬熄试样预热区 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of preheating zone

表2 体系可能发生的反应及其 Gibbs 自由能

Table 2 Possible reaction of system and its Gibbs free energy

Number	Reaction	$\Delta G_T = A + BT$
1	$3CaO(s) + 4Al(s) + Al_2O_3(s) + 3O_2(g) = 3CaAl_2O_4(s)$	$-3434212 + 609T$
2	$2CaO(s) + 4Al(s) + 2Al_2O_3(s) + 3O_2(g) = 3CaAl_4O_7(s)$	$-3413636 + 608T$
3	$6CaO(s) + 2Al(s) + Al_2O_3(s) + 3O_2(g) = 2Ca_3Al_2O_6(s)$	$-892641 + 336T$
4	$12CaO(s) + 4Al(s) + 5Al_2O_3(s) + 3O_2(g) = 3Ca_{12}Al_{12}O_{33}(s)$	$-3415587 + 545T$
5	$5CaAl_4O_7(s) + Ca_{12}Al_{14}O_{33}(s) = 17CaAl_2O_4(s)$	$-194475 + 54T$
6	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}(s) + 5Al_2O_3(s) = 12CaAl_2O_4(s)$	$-192674 + 15T$
7	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}(s) + 17Al_2O_3(s) = 12CaAl_4O_7(s)$	$-188475 - 79T$

由图4可以看出,在相应温度区间,各反应的 ΔG 均小于零,各反应均可以发生。图4a为铝酸钙

根据 Merzhanov 经验判据,绝热温度均大于1800 K时,燃烧波能自持^[12],采用 $CaO-Al-Al_2O_3-CaCO_3-O_2$ 体系燃烧合成铝酸钙是可行的。

2.2 燃烧产物形成过程及相形成原因

Ti-C 反应产生的高温使Al熔化和 $CaCO_3$ 分解,这为图3预热区SEM照片所证实。熔化的Al会和 O_2 、 CO_2 发生反应,生成 Al_2O_3 和CO,并释放热量,促使 CaO 、 Al_2O_3 反应生成铝酸钙物相,同时释放热量。在 $CaO-Al_2O_3$ 二元系统化合物中, C_3A 是硅酸盐水泥的重要矿物; CA 、 CA_2 、 $C_{12}A_7$ 是铝酸盐水泥的重要矿物; CA_6 具有较好的高温性能,但是不能进行水化反应,所以在制备铝酸盐水泥过程中应避免 CA_6 的生成。燃烧合成过程中,根据生成铝酸钙物相的不同,体系生成 CA 、 CA_2 、 $C_{12}A_7$ 、 C_3A 的反应见表2。根据物质Gibbs自由能函数理论^[11],可以计算得到 $\Delta G-T$ 关系二项式(见表2)及其关系曲线(见图4)。

不同物相生成反应的 ΔG 随温度变化关系曲线。由图4a可以看出: C_3A 、 CA 、 CA_2 、 $C_{12}A_7$ 生成反应的 ΔG 随温度升高均会向正值方向变化;在相同温度下, $\Delta G_{(4)} < \Delta G_{(1)} \leq \Delta G_{(2)} < \Delta G_{(3)}$,因此 $C_{12}A_7$ 的生成驱动力最大,其次是 CA 生成驱动力和 CA_2 的生成驱动力,而 C_3A 的生成驱动力最小。在燃烧合成铝酸钙过程中反应初时期,产物中应以 $C_{12}A_7$ 为主要生成物相。

图4b为铝酸钙相间相互转化反应的 ΔG 随温度变化关系曲线。从图4b可以看出,反应(5)的 ΔG 随温度升高而向正值方向变化,反应(6)随温度升高其值基本不变。反应(7)的 ΔG 均随温度升高而向负值方面变化。在相同温度下,存在 $\Delta G_{(7)} < \Delta G_{(6)} < \Delta G_{(5)}$,因此 $C_{12}A_7$ 和 Al_2O_3 反应转化为 CA_2 的驱动力最大,其次是 $C_{12}A_7$ 和 Al_2O_3 反应转化为 CA 的驱动力,而 CA_2 和 $C_{12}A_7$ 反应共同转化为 CA 的驱动力最小。

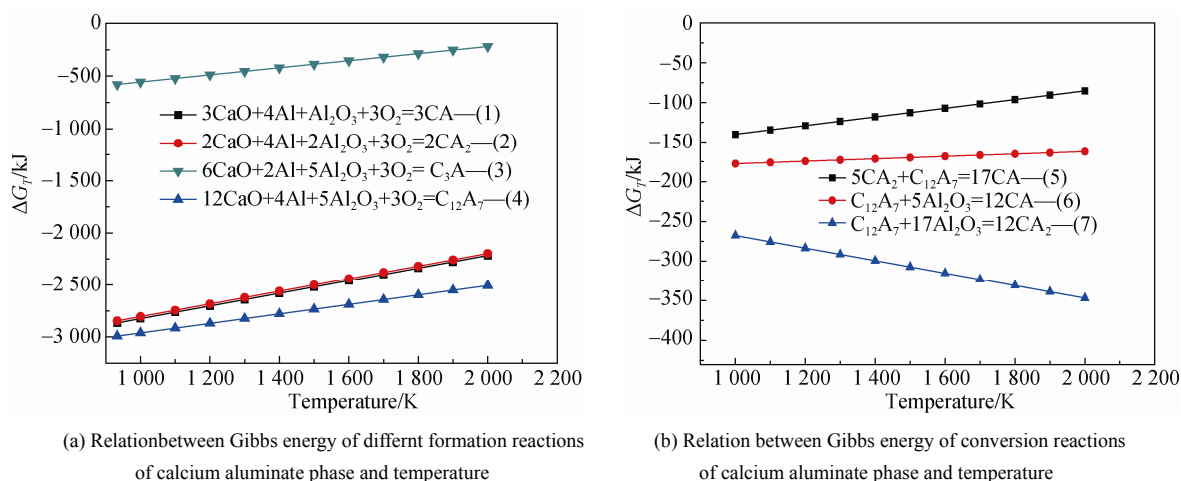


图 4 CaO-Al-Al₂O₃-O₂ 体系 Gibbs 自由能与温度关系曲线
Fig. 4 Relation between Gibbs energy and temperature of CaO-Al-Al₂O₃-CaCO₃-O₂ system

综合图 4 可以看出, 在燃烧合成铝酸钙的过程中, 反应初期, 铝酸钙不同物相的生成驱动力大小顺序是: $C_{12}A_7 > CA \geq CA_2 > C_3A$, 产物中应以 $C_{12}A_7$ 为主要生成物相。随着反应的进行, 生成的 $C_{12}A_7$ 最易和 Al_2O_3 反应转化为 CA_2 , 其次是 $C_{12}A_7$ 和 Al_2O_3 反应转化为 CA , 而生成的 CA_2 也会和 $C_{12}A_7$ 反应转化成 CA 。因此, $C_{12}A_7$ 是作为中间相优先生成, 最终产物中应以 CA 、 CA_2 为主要物相, 且 CA 的生成量应大于 CA_2 的生成量。

2.3 物相组成与微观结构

为了验证上述燃烧合成铝酸钙过程的热力学分析结果, 利用 XRD 谱和 SEM 照片对淬熄试样的不同区域进行分析, 结果见图 5 和图 6。

由图 5a 可以看出, 预热区试样的 XRD 谱中除原料的特征峰外, 还含有 $C_{12}A_7$, 这主要是因为所取预热区试样包含了部分燃烧波前端所致。在燃烧波前端(反应初期)试样的 XRD 全谱中, CaO 、 $CaCO_3$ 的特征峰均已消失, 出现了 $C_{12}A_7$ 、 CA_2 、 CA 的特

征峰, 且 $C_{12}A_7$ 的特征峰较明显, 这表明此时 $CaCO_3$ 已分解成相应气体和 CaO , 并和 Al_2O_3 反应生成 $C_{12}A_7$ 、 CA_2 和 CA , 且以 $C_{12}A_7$ 为主要形成物相。从图 5b 可以明显看出, 与燃烧波前端的 XRD 谱相比, 反应区试样、产物区试样的 XRD 谱中, CA 、 CA_2 特征峰均明显增加, 且 CA 的特征峰强度高于 CA_2 特征峰强度; 而 $C_{12}A_7$ 特征峰的变化是减小而后消失。这表明随反应进行, 首先生成的 $C_{12}A_7$ 会向 CA 、 CA_2 发生转化, 且形成的 CA_2 和 $C_{12}A_7$ 会共同反应向 CA 转化, 产物区试样中以 CA 、 CA_2 为主要生成物相, 且 CA 的生成量大于 CA_2 的生成量。在反应区和产物区试样中, XRD 谱均有 Al 相存在, 这主要是因为淬熄试样各区域很难分离, 反应区和产物区试样均包含了部分燃烧波前端所致。在淬熄试样各区 XRD 谱中, 均没有出现 CA_6 相, 这主要是因为 CaO - Al_2O_3 二元系统化合物中 CA_6 的生成温度较高, 且其生成速率最小^[8], 因此采用反应进行较快的燃烧合成法制备铝酸钙过程中很难出现 CA_6 物相。

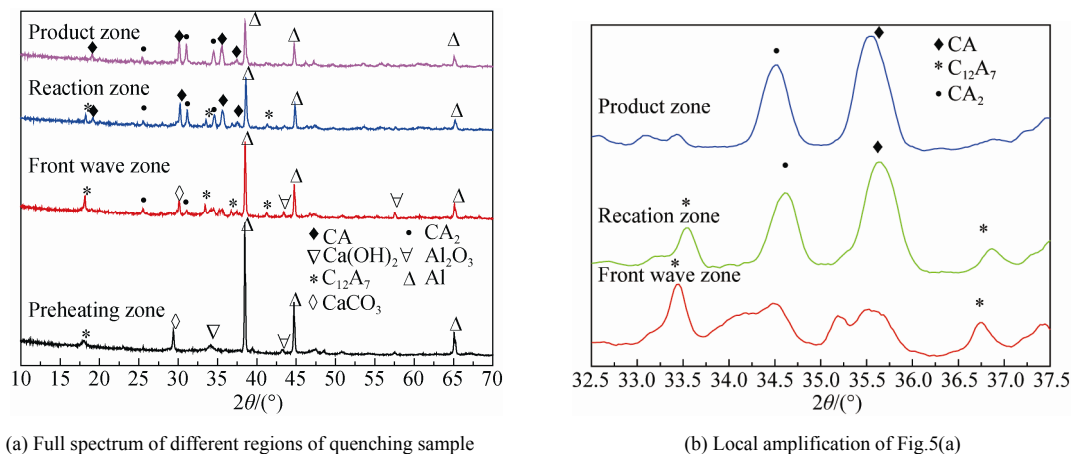


图 5 淬熄试样不同区域的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of different regions of the quenched sample

图 6 为淬熄试样不同区的 SEM 照片及 EDS 谱。图 6a 是燃烧波前端的 SEM 照片,从图 6a 可以看出,有颗粒状物相从熔融态 Al 中析出,而相应 EDS 谱中 Ca、Al 的原子个数比接近 1:1.16,根据 XRD 结果,可以确定燃烧波前端 SEM 照片中颗粒状物相是

$C_{12}A_7$ 。从图 6d 反应区 SEM 照片中可以看出,有较多片状和颗粒状物相生成,根据 EDS 谱中 Ca、Al 的原子个数比和 XRD 结果可以确定,片状物相为 CA,颗粒状物相为 CA_2 。从产物区 SEM 照片(见图 6g)中可以观察到, CA_2 相弥散在 CA 相之中。

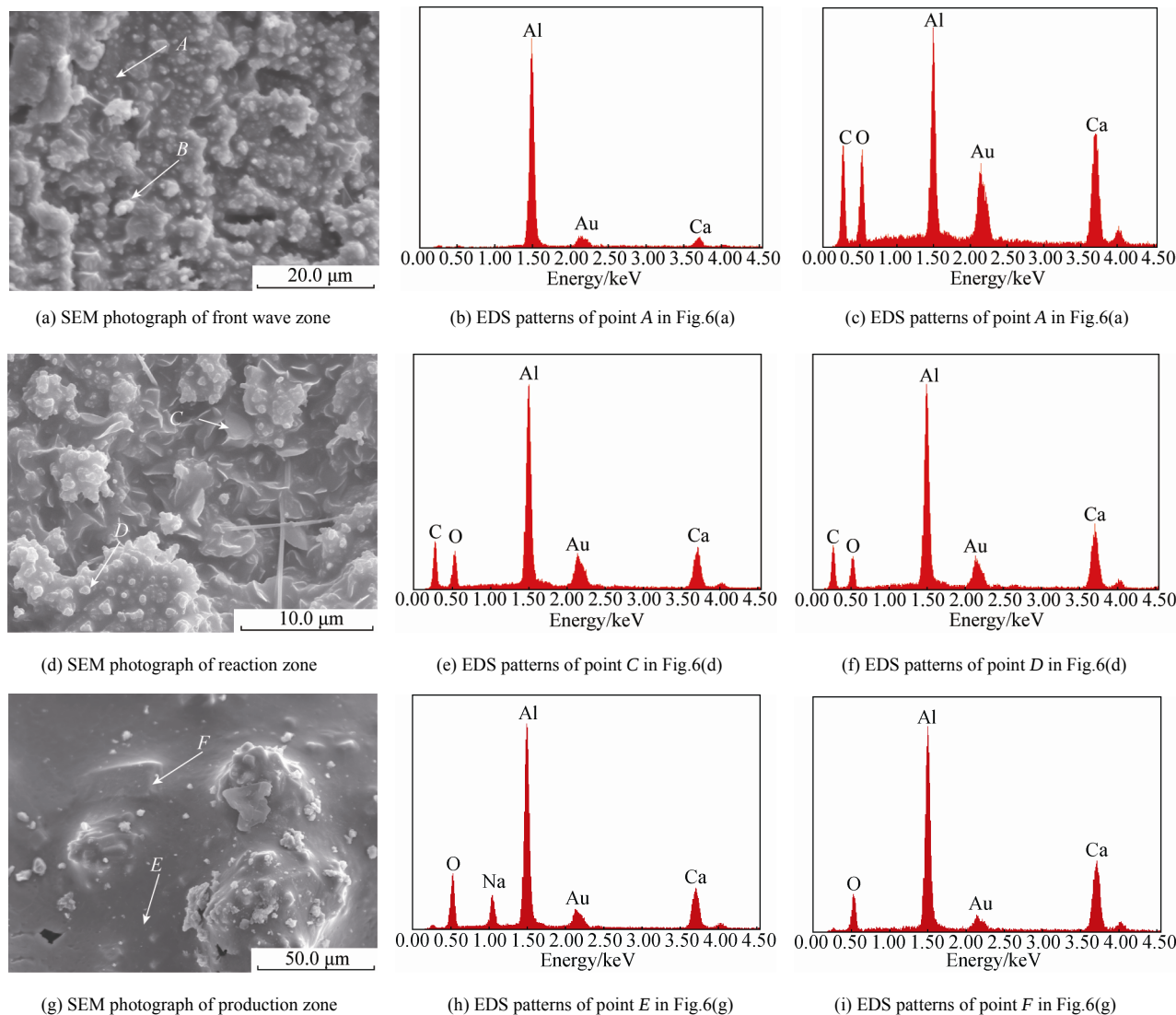


图 6 淬熄试样不同区域的 SEM 照片及相应的 EDS 谱
Fig. 6 SEM photographs and EDS patterns of quenched samples

$CaO-Al-Al_2O_3-CaCO_3-O_2$ 体系燃烧合铝酸钙过程中, $C_{12}A_7$ 是作为中间相优先生成,随后会向 CA 和 CA_2 进行转化,且 CA_2 也会和 $C_{12}A_7$ 反应,共同向 CA 转化,与热力学分析结果相吻合,用物质自由能函数理论分析 $CaO-Al-Al_2O_3-CaCO_3-O_2$ 体系燃烧合铝酸钙过程是可信的。

3 结论

采用 $CaO-Al-Al_2O_3-CaCO_3-O_2$ 体系燃烧合铝酸钙,体系绝热温度可以高达到 3 295 K,表明燃烧

波可以自持。在反应初期, $C_{12}A_7$ 的生成驱动力大于 CA、 CA_2 的生成驱动力,会优先生成;随着反应进行, $C_{12}A_7$ 会向 CA、 CA_2 进行转化, $C_{12}A_7$ 也会和 CA_2 共同反应向 CA 转化,反应完成后,产物中以 CA、 CA_2 为主要物相,且 CA 生成量会大于 CA_2 的生成量,这和淬熄试样 XRD 测试结果是一致的。淬熄试样 SEM 测试结果表明,在燃烧波前端有颗粒状的 $C_{12}A_7$ 从熔融态 Al 中析出;在反应区有较多的片状 CA 和颗粒状 CA_2 生成;在产生物区 CA_2 被 CA 包裹,弥散在 CA 之中。

参考文献:

- [1] ROBERT Iano, IOAN Lazău, CORNELIA Păcurariu, et al. Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ powders[J]. *Cem Concr Res*, 2009, 39: 566–572.
- [2] MOHAMED B M, SHARP J H. Kinetics and mechanism of formation of monocalcium Aluminate, CaAl_2O_4 [J]. *J Mater Chem*, 1997, 7: 1595–1599.
- [3] TASCHAPORN S, NIYOMWAS S. Synthesis and characterization of MAl_2O_4 (M=Ba,Ca,Sr) phosphor by self-propagating high temperature synthesis[J]. *Energy Procedia*, 2011, 9: 410–417.
- [4] 朱伯铨, 王玉龙, 李享成. 含镁铝尖晶石的铝酸钙水泥中物相分布状态对其流变特性的影响[J]. *硅酸盐学报*. 2014, 42(11): 1383–1388. ZHU Boquan, WANG Yulong, LI Xiangcheng. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(11): 1383–1399.
- [5] GÜLGÜN M A, POPOOLA O O, KRIVEN W M. Chemical synthesis and characterization of calcium aluminate powders[J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(2): 531–539.
- [6] MOORE J, SANG R E. Chemical synthesis of monocalcium aluminate powders[J]. *Bol Soc Esp Ceram Vidr*, 1993, 32(6): 369–376.
- [7] 傅正义. SHS 技术研究进展—纪念 SHS 技术诞生三十周年[J]. *复合材料学报*, 2000, 17(1): 5–10. FU Zhengyi. *Acta Mater Compos Sin*, 2000, 17(1): 5–10.
- [8] YI HC, GUIGNE J Y, MOORE J, SCHOWENGERDT F D, et al. Preparation of calcium aluminate matrix composites by combustion synthesis[J]. *J Mater Sci*, 2002, 37: 4537–4543.
- [9] FUMO D A, MORELLI M R, SEGADAES A M. Combustion synthesis of calcium aluminates[J]. *Mater Res Bull*, 1996, 31(10): 1243–1255.
- [10] Cüneyt TAS A. Chemical Preparation of the binary compounds in the calcia–alumina system by self propagating combustion synthesis[J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(11): 2853–2863.
- [11] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 2 版, 冶金工业出版社, 2002: 1–13.
- [12] ALEXANDER S, Rogachev, ALEXANDER S. Mukasyan. Combustion for material synthesis[M]. Boca Raton, CRC Press, 2014: 59–65.