

铝酸钡-钙矿相体系的实验研究

姜晓谦, 李金洪, 李鹏飞, 刘翔

(中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要:以碳酸钡、碳酸钙和氧化铝为原料,设计配方在不同温度下煅烧,制备了铝酸钡-钙复相水泥。运用 X 射线粉末衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等手段,对铝酸钡与铝酸钙在不同温度下的固溶过程及相转变进行了分析。结果表明:在升温过程中,首先形成大量的铝酸钡,随着温度升高,铝酸钙含量增多。同时,还出现了少量七铝酸十二钙、铝酸二钙和铝酸三钙。铝酸钡呈柱状,铝酸钡-钙固溶相主要由板状六角形或钝圆状小晶体堆积而成。

关键词:铝酸钡, 铝酸钙, 铝酸盐水泥, 固溶

中图分类号: P579; TQ172.72

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0675-05

Experimental studies of the $BaAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ system in calcium aluminate cement clinker

JIANG Xiao-qian, LI Jin-hong, LI Peng-fei and LIU Xiang

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The aluminate cement clinker was successfully synthesized from starting materials of barium carbonate, alumina and calcium carbonate by designing mineral phase composition sintered at different temperatures. The formation mechanism of cement clinker was investigated by XRD and SEM. The results show that $BaAl_2O_4$ is mainly formed at relatively low temperatures, and then $CaAl_2O_4$ obviously increases with the increase of temperature in forming solid solution of $BaAl_2O_4$ and $CaAl_2O_4$. In addition, there exists a small amount of $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, $CaAl_2O_4$ and $Ca_3Al_2O_6$ in cement clinker. $BaAl_2O_4$ is mostly present in the shape of puncheon, and solid solution of $BaAl_2O_4$ and $CaAl_2O_4$ is developed into hexagon and round crystals.

Key words: $BaAl_2O_4$; $CaAl_2O_4$; calcium aluminate cement; solid solution

铝酸盐水泥在我国特种水泥工业中占有重要地位,它具有快凝早强、耐高温以及低温下硬化快等优良特性,被广泛应用于冶金、化工、电力和建材等行业(谢国刚等,2002)。铝酸钙($CaAl_2O_4$)是铝酸盐水泥中的主要矿物,具有较高的强度、正常的凝结时间和较好的流动度等优点(郭利芳等,2003),但铝酸钙在水化过程后期强度较低。铝酸钡($BaAl_2O_4$)的水硬性 与铝酸钙水泥相似(Davies *et al.*, 1998; Citak *et al.*, 1999),但它还具有更优越的特性,比如:较高的耐火度(1850℃)和热冲击强度,高温下低的灵敏性,良好的热稳定性,以及较短的凝结和硬化时间(Budnikov and Savelyef, 1962; Takaaki *et al.*, 2000; El-Hemaly *et al.*, 2003),同时还具有高的抗 γ 射线和 X 射线幅射能力等(Zaki *et al.*, 1985; El-Hemaly *et al.*, 2003)。但铝酸钡水泥的主要缺点是在水

化过程中会发生体积膨胀,产生裂纹(Carlson *et al.*, 1950)。本文利用以上两种矿相的优良性能进行复合,以碳酸钡、碳酸钙和氧化铝为原料,设计复合配方在不同温度下煅烧,研究复相水泥熟料体系铝酸钡和铝酸钙形成及转化过程,为将来制备高性能铝酸钡-钙复相水泥提供参考。

1 实验部分

1.1 原料和配比

实验用碳酸钡、碳酸钙和氧化铝均为分析纯,购自北京化学试剂厂。实验设计配方及其化学组成见表 1。

1.2 实验方法

实验制备过程在中国地质大学(北京)材料工程实验室完

收稿日期: 2009-07-03; 修订日期: 2009-09-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40602008) 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-08-0828)

作者简介: 姜晓谦(1987-),女,本科,材料科学与工程专业,通讯作者,李金洪, E-mail: jinzhong@cugb.edu.cn。

表1 原料配方和设计熟料的矿物组成 $w_B/\%$

Table 1 Proportion of starting materials and designed phase composition

试样编号	原料配方			设计熟料组成	
	BaCO ₃	Al ₂ O ₃	CaCO ₃	BaAl ₂ O ₄	CaAl ₂ O ₄
BC-1	65.9	34.1	0.0	100	0
BC-2	38.5	41.0	20.5	60	40
BC-3	25.0	44.4	30.6	40	60
BC-4	0.0	50.5	49.5	0	100

成。按照配方(表1)配好生料,在密封式振动粉碎机(型号为JXF90-2)中进行粉磨,粉体过筛(200目筛余<8%)后,置于钢模具中,在17 MPa压力下干压成型,制成直径为60 mm,厚为15 mm的圆饼,经110℃下烘干24 h,放入型号为SX₂-8-16的箱式电阻炉中,分别在900、1 000、1 100、1 250、1 300、1 350、1 400和1 450℃下煅烧3 h。升温过程为900℃之前升温速率为10℃/min,900℃到设定温度升温速率为5℃/min。煅烧后试样经自然冷却至室温,获得熟料。熟料粉磨至0.074 mm以下,置于干燥器皿中待测试用。

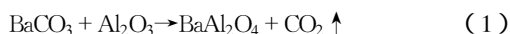
1.3 性能测试

X射线粉末衍射分析在北京大学微构分析实验室进行,仪器型号为普析通用XD-3型,Cu靶,工作电压40 kV,工作电流40 mA。熟料样品新鲜断面和磨平抛光后的平面经喷金处理后,采用FEI公司生产的Quanta 600型扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS),在低真空100 Pa条件下对其进行观察和微区成分分析。

2 结果与讨论

2.1 温度对熟料物相的影响

图1为BC-1在加热到不同温度保温3 h后的XRD图。可以看出,900℃所获得熟料的主要物相为BaCO₃、Al₂O₃和BaAl₂O₄。此条件下发生了如下固相反应:



在1 100℃时,BaCO₃和Al₂O₃的衍射峰消失,只有BaAl₂O₄的衍射峰,表明此温度下物料按式(1)反应完全。在1 100℃以上均为BaAl₂O₄。

图2为BC-2在加热到不同温度保温3 h后的XRD图。可以看出,在900℃,CaCO₃的衍射峰已经消失,表明CaCO₃已分解成CaO。其反应式为:



此时已有BaAl₂O₄出现。当温度升高至1 100℃时,BaCO₃的衍射峰基本消失,表明BaCO₃已按式(1)反应完全。温度升高到1 250℃,Al₂O₃和CaO的衍射峰消失,出现了CaAl₂O₄和七铝酸十二钙(Ca₁₂Al₁₄O₃₃,简称C₁₂A₇)的衍射峰,表明此时

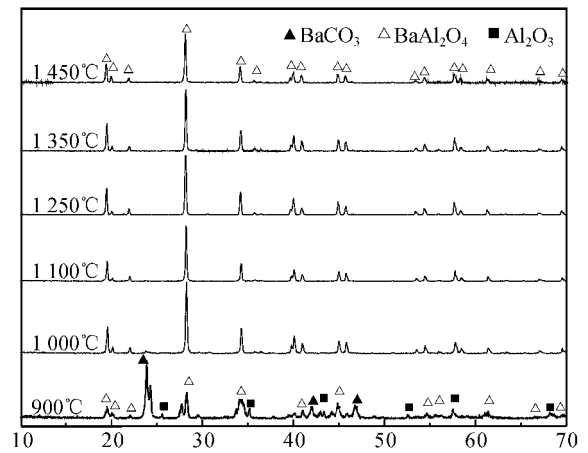


图1 BC-1经不同温度煅烧3 h后的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of BC-1 cement clinkers calcined at different temperatures for 3 h

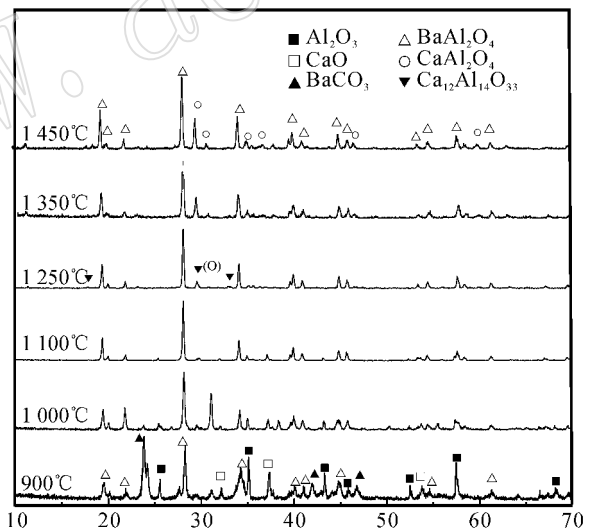
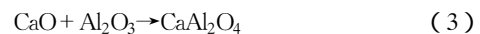


图2 BC-2经不同温度煅烧3 h后的XRD图

Fig. 2 XRD patterns of BC-2 cement clinkers calcined at different temperatures for 3 h

物料反应完全,生成了BaAl₂O₄、CaAl₂O₄和Ca₁₂Al₁₄O₃₃。其中,生成CaAl₂O₄的反应式为:



生成Ca₁₂Al₁₄O₃₃的反应式为:



继续升温至1 350℃和1 450℃,Ca₁₂Al₁₄O₃₃的衍射峰消失,而CaAl₂O₄衍射特征峰随温度升高逐渐增强,表明当温度≥1 350℃,Ca₁₂Al₁₄O₃₃转化为CaAl₂O₄。在1 250℃以上,BaAl₂O₄在各种煅烧温度的衍射峰都要比其他物相衍射峰强度高且尖锐,说明BaAl₂O₄在熟料体系中含量较多而且晶体

发育良好。

图 3 为 BC-3 在加热到不同温度保温 3 h 后的 XRD 图。由图可见,在 900℃,CaCO₃ 已经全部分解为 CaO,且有 BaAl₂O₄ 出现。在 1000℃,没有 BaCO₃ 的衍射峰,表明 1000℃ 下 BaCO₃ 已完全反应。在 1100℃ 出现很弱的 CaAl₂O₄ 和 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 的衍射峰,表明在此温度开始形成 CaAl₂O₄ 和 Ca₁₂Al₁₄O₃₃。在 1250℃,CaO 和 Al₂O₃ 衍射峰消失,表明物料已基本反应,生成 BaAl₂O₄、CaAl₂O₄ 和 Ca₁₂Al₁₄O₃₃;BaAl₂O₄ 的衍射峰强度明显高于 CaAl₂O₄,表明 BaAl₂O₄ 先大量生成;同时还含有较多的 Ca₁₂Al₁₄O₃₃。当温度高于 1250℃,CaAl₂O₄ 的特征峰均比 BaAl₂O₄ 高,并且随着温度的升高,两者的差距增大,表明生成的 CaAl₂O₄ 增多;Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 在 1250℃ 含量最多,随温度升高,其含量逐渐降低。

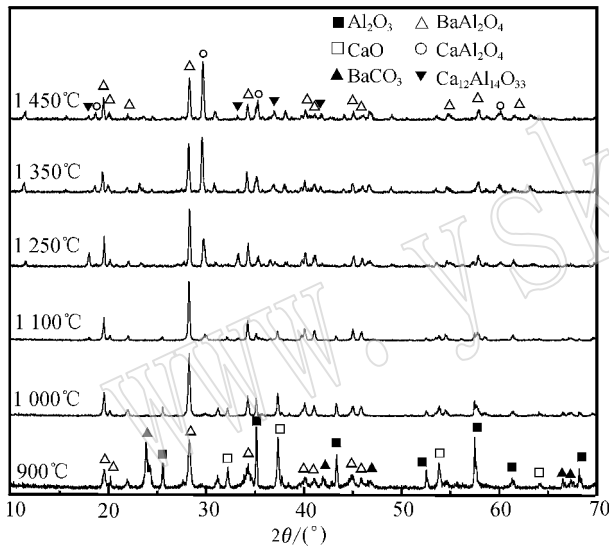
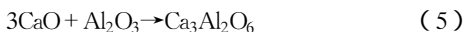


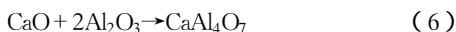
图 3 BC-3 经不同温度煅烧 3 h 后的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of BC-3 cement clinkers calcined at different temperatures for 3 h

图 4 为 BC-4 在加热到不同温度保温 3h 后的 XRD 图。由图可见,在 900℃,CaCO₃ 已全部分解为 CaO,并出现少量铝酸三钙 (Ca₃Al₂O₆) 其反应式为:



升高至 1000℃,Ca₃Al₂O₆ 的衍射峰消失,出现了较强的 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 衍射峰和较弱的 CaAl₂O₄ 衍射峰,表明此温度下 Ca₃Al₂O₆ 已基本消失,并生成大量的 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 和少量的 CaAl₂O₄。在 1250℃,CaO 和 Al₂O₃ 的衍射峰消失,出现了 CaAl₄O₇ 的衍射峰,表明在 1250℃ 物料已经反应完全,并生成 CaAl₂O₄、CaAl₄O₇ 和 Ca₁₂Al₁₄O₃₃,其中生成 CaAl₄O₇ 的反应式为:



在 1250℃ 以上, CaAl₂O₄ 的衍射峰都要比其他物相衍射峰强

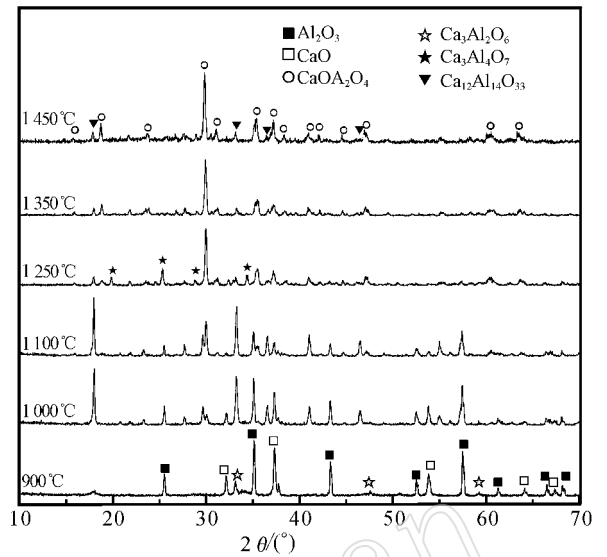


图 4 BC-4 经不同温度煅烧 3 h 后的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of BC-4 cement clinkers calcined at different temperatures for 3 h

且尖锐,说明 CaAl₂O₄ 在熟料体系中含量最多。在 1350℃ 以上, CaAl₄O₇ 的衍射峰消失。Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 在 1100℃ 含量最多,随温度升高,其含量逐渐降低。

2.2 熟料的 SEM 分析

图 5a、5b 是 BC-1 在 1400℃ 下煅烧保温 3 h 后熟料的扫描电镜 (SEM) 图像。由图 5a 可以看出, BaAl₂O₄ 基本上由 7~10 μm 的长柱状晶体组成,呈聚集态。BaAl₂O₄ 晶体上生长较多晶须,长约 1~2 μm (图 5b)。结合能谱和 XRD 分析,可以确定为 BaAl₂O₄ 晶须。

图 5c、5d 分别是 BC-3 在 1300℃ 和 1400℃ 下煅烧后熟料的背散射电子显微照片 (BSE) 和扫描电子显微 (SEM) 照片。由图 5d 可以看出,熟料主要由六角形板状或钝圆状小晶体堆积而成,粒径约 4 μm。由图 5c-I、c-II、d-i 和 d-ii 的能谱分析 (EDS) 和 XRD 分析结果 (图 3) 得知,这 4 点均含有 BaAl₂O₄ 和 CaAl₂O₄,说明 BaAl₂O₄ 和 CaAl₂O₄ 是以固溶体的形式存在。在图 5c 中 I 点颜色较白, Ba 与 Ca 原子数含量分别为 32.15% 和 6.06%, II 点颜色较深, Ba 与 Ca 原子数含量为 16.98% 和 5.25%,在图 5d 中 i 点为灰白色, Ba 与 Ca 原子数含量分别为 14.64% 和 4.77%, ii 点为深灰色, Ba 与 Ca 原子数含量分别为 8.21% 和 18.24%。由此可知,在白色区域中 BaAl₂O₄ 含量高,灰色区域 CaAl₂O₄ 含量高。通过对图 5c、5d 对比分析,图 5c 中灰色区域面积和白色区域大致相当,但在 5d 中可以看到,灰色区域明显比白色区域多,可以大致得出结论,温度由 1300℃ 升高到 1400℃ 的过程中,有大量的 CaAl₂O₄ 开始生成,这与其在相应温度下的 XRD 分析结果相一致。

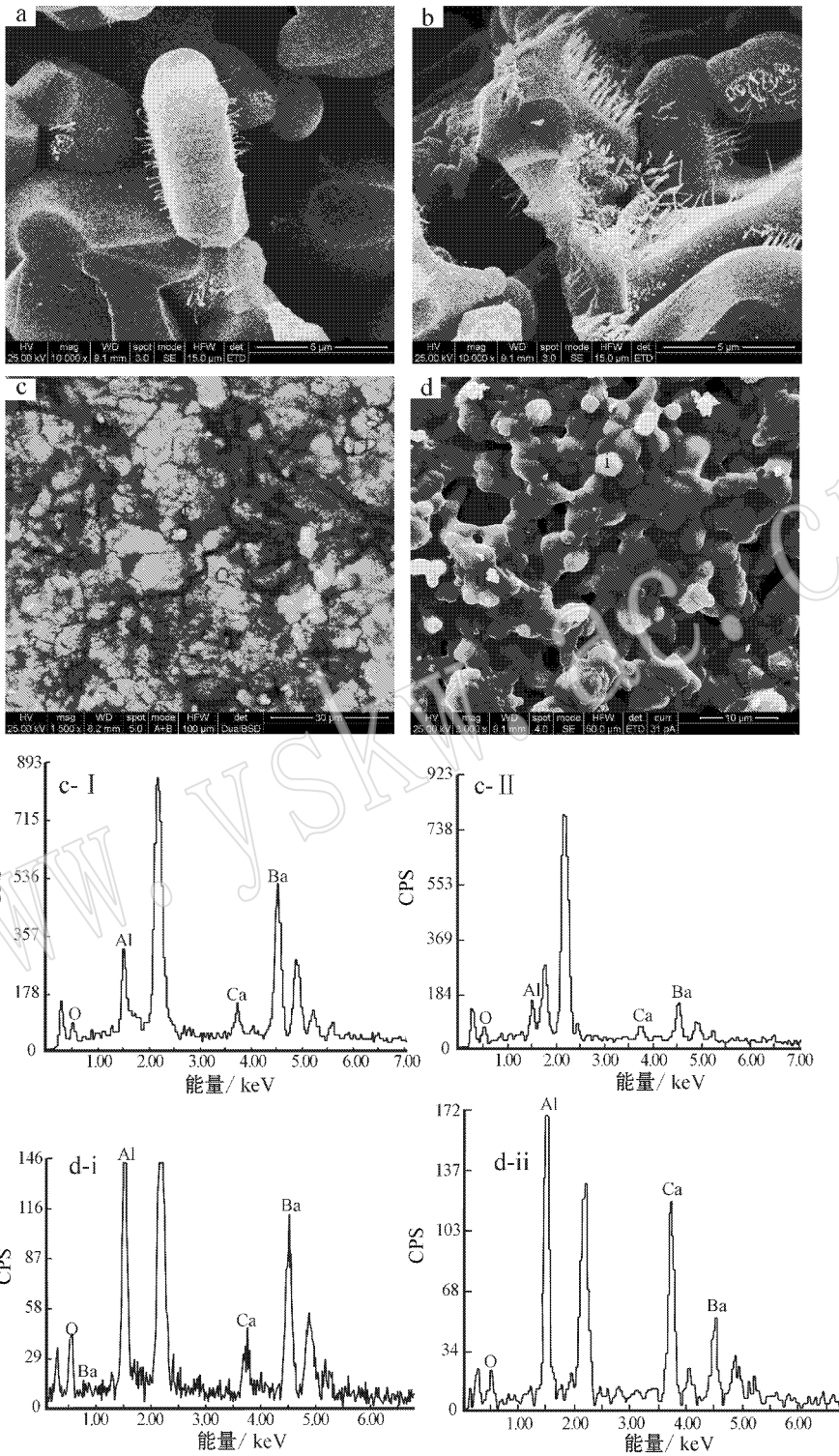


图5 BC-1和BC-3的SEM图像和EDS图谱

Fig. 5 SEM photos and EDS analyses of BC-1 and BC-3

a, b—SEM ,BC-1 ,1 400°C ; c—BSE ,BC-3 ,1 300°C ; d—SEM ,BC-3 ,1 400°C ; e- I —图 5c 标记 I 处的 EDS ; e- II —图 5c 标记 II 处的 EDS ;
 d- i —图 5d 标记 i 处的 EDS ; d- ii —图 5d 标记 ii 处的 EDS
 a ,b—SEM photo of BC-1 calcined at 1 400°C ; c—BEM photo of BC-3 calcined at 1 300°C ; d—SEM photo of BC-3 calcined at 1 400°C ;
 e- I — EDS photo of 5c (I) ; e- II — EDS photo of 5c (II) ; d- i —EDS photo of 5d (i) ; d- ii —EDS photo of 5d (ii)

3 结论

(1) 当按纯 CaAl_2O_4 设计配方时, CaCO_3 在 900°C 已全部分解为 CaO ; $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 在 900°C 开始生成, 在 1000°C 基本消失, 1000°C 生成大量的 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, 在 1100°C 含量最高, 随温度进一步升高, 其含量逐渐降低; CaAl_2O_4 在 1000°C 开始形成, 并随着温度的升高而逐渐增多; CaAl_4O_7 在 1250°C 形成, 1350°C 之上消失。

(2) 当 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 为 3:2 设计配方时, BaAl_2O_4 在 900°C 已经产生, 在 1100°C , BaCO_3 完全反应生成了 BaAl_2O_4 , BaAl_2O_4 在 1100°C 以上是熟料最主要的物相; 升高到 1250°C 生成了 CaAl_2O_4 和 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, 随着温度的升高, CaAl_2O_4 逐渐增多, 而 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 则转化为 CaAl_2O_4 。

(3) 当 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 为 2:3 设计配方时, BaAl_2O_4 在 900°C 出现, 并在 1000°C , BaCO_3 完全反应生成 BaAl_2O_4 ; CaAl_2O_4 在 1100°C 开始形成, 并随着温度的升高而逐渐增多, 在 1350°C 以上是熟料最主要的物相; $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 在 1100°C 开始形成, 并在 1250°C 含量达到最多, 随着温度的升高, 其含量逐渐减少。

(4) BaAl_2O_4 主要由 $7\sim 10\ \mu\text{m}$ 的长柱状晶体组成, 并长有较多长约 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的晶须。 BaAl_2O_4 和 CaAl_2O_4 是以固溶体的形式存在, 主要由板状六角形或钝圆状小晶体堆积而成, 粒径约 $4\ \mu\text{m}$ 。

(5) 在铝酸钡-钙复相水泥的形成及转化过程中, 首先形成大量的 BaAl_2O_4 , 随着温度升高, CaAl_2O_4 含量增多, 还出现了少量 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 。但随着配方和温度的不同, 形成物相的比例差别较大, 寻求适当的配方和温度使得 BaAl_2O_4 和 CaAl_2O_4 达到合适的比例以获得高性能的铝酸钡-钙复相水泥是后续研究的重要方向。

References

- Budnikov P P and Savelyef V G. 1962. Refractory concretes with a barium aluminate binder[J]. *Refract. Ind. Ceram.*, 3(9):314~317.
- Carlson E T, Chaconas T J and Wells L S. 1950. Study of the system barium oxide-aluminum oxide-water at 30°C [J]. *Res. Nation. Bureau Stand.*, 45(5):381~398.
- Citak R, Rogers K A and Sandhage K H. 1999. Low temperature synthesis of BaAl_2O_4 /aluminium-bearing composites by the oxidation of solid metal-bearing precursors[J]. *Am. Ceram. Soc.*, 82(1):237~240.
- Davies T J, Douri W, Biedermann M, et al. 1998. Refractory oxides containing barium and aluminium[J]. *Ceramics*, 44(289).
- El-Hemaly S A S, Khalil N M and Girgis L G. 2003. Refractory castables based on barium aluminate cements[J]. *Br. Ceram. Trans.*, 102(4):169~173.
- Guo Lifang and Guan Hongmei. 2003. Application of aluminate cement on refractory casting[J]. *Science & Technology of Baotou Steel (Group) Corporation*, 29(1):26~29 in Chinese with English abstract.
- Takaaki N, Iwamoto Y, Kikuta K, et al. 2000. Forming and sintering of in situ alumina composite with hydraulic inorganic binder[J]. *Am. Ceram. Soc.*, 83(7):273~278.
- Xie Guogang and Zhang Yuzhen. 2002. Production and improvement of calcium aluminate cement[J]. *Cement*, 11:23~26 in Chinese with English abstract.
- Zaki M I, Hussien G A M and Fahim R B. 1985. Characterization of the powder of the reaction between alumina and barium carbonate[J]. *Mater. Sci. Lett.*, 4:517~522.

附中文参考文献

- 郭利芳, 管红梅. 2003. 铝酸盐水泥在耐火浇注料中的应用[J]. *包钢科技*, 29(1):26~29.
- 谢国刚, 张宇震. 2002. 铝酸盐水泥生产现状及改进措施[J]. *水泥*, 11:23~26.