

CaF₂ 与硅酸铝耐火材料的化学反应及化学侵蚀

郭祝崑 严东生*

(中国科学院硅酸盐化学与工学研究所)

摘 要

根据 $\text{AlF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统的热力学计算及已有资料讨论了 SiF_4 、 AlF_3 、 CaF_2 高温水解作用的可能性。

采用化学反应法和玻璃熔体法实验研究了 CaF_2 -硅酸铝耐火材料的化学、侵蚀反应。结果表明,在高温下 CaF_2 具有极强的破坏铝硅酸盐玻璃或晶体的骨架结构的能力,首先与耐火材料中玻璃、 SiO_2 矿物发生化学作用,进而促使莫来石熔融、分解,其次是对刚玉组份的溶解作用。生成氟铝硅酸钙熔体和挥发态氟化物;挥发物中主要是 SiF_4 、 AlF_3 ,部分地包含 SiF_2O_2 、 AlF_2O_2 等氟化物。氟化钙对于硅酸铝耐火材料的侵蚀作用十分剧烈,虽然刚玉矿物的稳定性较高,但是由于 CaF_2 首先与熔中玻璃质、莫来石起作用,出现低粘度熔体,造成熔融孔道,因此加剧了对高铝氧磷的渗透作用。

文中列出了化学反应生成物中的六方钙长石及合成六方钙长石的结晶光学常数及 X-射线粉末衍射数据,并且对于自熔体中生成这种介稳物相的原因进行了分析、讨论。

有人认为 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 将形成固熔体,在实验条件下未被证实。

一 引 言

我国包头铁矿石含有相当数量的氟化物,在炼铁过程中导致了对耐火材料的新的侵蚀因素。我们实验室结合该项矿石冶炼试验进行了一系列的研究工作,提出选择高炉炉衬耐火材料的建议⁽¹⁻⁵⁾。在研究冶炼高氟矿石的高炉炉衬侵蚀问题时发现,炉衬表面积累的氟可达到 20% 以上,氟化钙是重要的积累形式之一,而炉渣亦相当于含氟化钙甚高之熔体。因此,了解氟化钙对于硅酸铝耐火材料的化学、侵蚀反应,就是进一步解冶炼含氟矿石高炉炉衬的损毁原因,及探讨合理采用高炉耐火材料的一项重要资料。

再者,冶金、硅酸盐等化学工业也时常引用萤石作为熔剂,在高温下或形成含氟熔体而与耐火盛器相作用,本工作结果对于有关窑炉、盛器耐火材料的选择也是有好处的。

关于研究氟化钙对硅酸铝耐火材料侵蚀作用的文献尚不多见。早年, Müller⁽⁶⁾ 曾注意到氟化钙加速水泥转窑衬里破坏的问题, Cross⁽⁷⁾ 发现在硅砖中加入萤石,其耐火度将显著地降低。近来 Глебов 和 Тихонова⁽⁸⁾ 与 Smalley⁽⁹⁾ 等的研究结果也都指出了 CaF_2 熔体对于硅酸铝耐火材料的侵蚀是十分严重的。对高铝氧制品的抗蚀性能则了解得较少。但是,总括以上的研究工作,实验数据尚嫌不够完全,据以解释氟化钙-硅酸铝耐火材料的侵蚀机理是有困难的。同时,我们在实验过程中,也特别注意避免了水蒸汽可能对化学反应的影响。

二 SiF_4 、 AlF_3 、 CaF_2 水解作用的探讨

CaF_2 ⁽¹⁰⁻¹³⁾、 SiF_4 ⁽¹⁴⁻¹⁶⁾、 AlF_3 ^(3,17) 在高温下与水蒸汽相接触都会发生水解,因之影响着氟化钙的侵蚀作用。按照 Lenfesty 等⁽¹⁶⁾ 研究 $\text{SiF}_4\text{-H}_2\text{O}$ 平衡的结果,以及我们根据热化学常数**计算得到的 $\text{AlF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡常数 (K_p) 与温度的关系一并列于方程式 (1)、(2)、(3) 及图 1 中。图

* 参加工作尚有威海君同志。

** 热化学常数取自 O. Kubaschewski and F. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry (1956) 一书,下同。

2、3、4 分别绘出上述系统在平衡水蒸汽分压力为 2.3×10^{-3} 大气压 (25°C 饱和水蒸汽)、 10^{-3} 大气压、 10^{-4} 大气压时, 当平衡时氟在气相中的分配情况。

$$\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{HF}, \quad Kp = \frac{p_{\text{HF}}^4}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{SiF}_4}}$$

$$\log Kp(\text{大气压}) = 5.547 - \frac{6383}{T} \quad (1)$$

$$2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}, \quad Kp = \frac{p_{\text{HF}}^6}{p_{\text{H}_2\text{O}}^3}$$

$$\log Kp(\text{大气压}) = 21.85 - \frac{10817}{T} \quad (2)$$

$$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{HF}$$

$$\log Kp(\text{大气压}) = 6.3 - \frac{14318}{T} \quad (3)$$

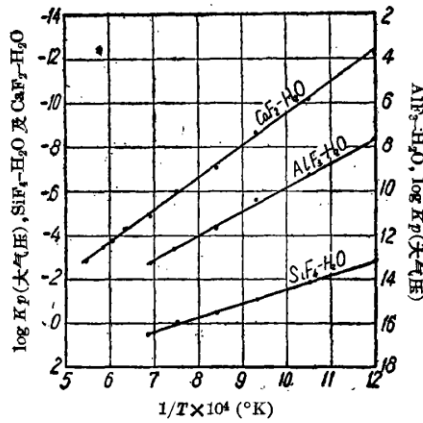


图 1 SiF₄-H₂O, AlF₃-H₂O, CaF₂-H₂O 系统平衡常数与温度的关系

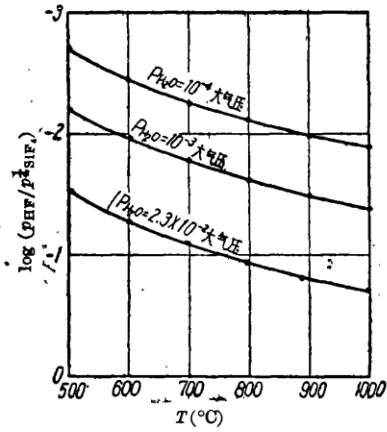


图 2 SiF₄-H₂O 系统的水解作用, log p_{HF}/p_{SiF₄}—温度的关系

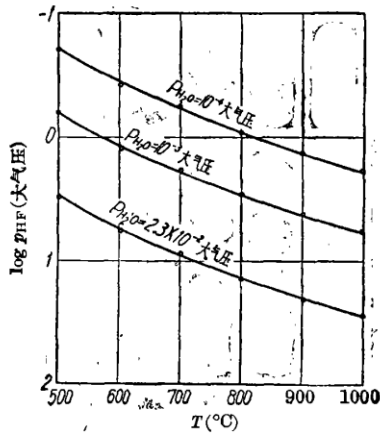


图 3 AlF₃-H₂O 系统的水解作用, log p_{HF}—温度的关系

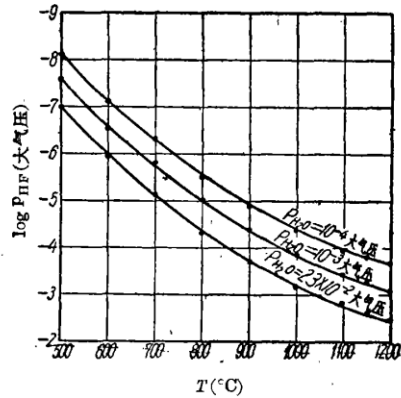


图 4 CaF₂-H₂O 系统的水解作用, log p_{HF}—温度的关系

从上述计算结果不难看出,在 1000°C 以上即使平衡水蒸汽分压力小至 10^{-4} 大气压时, $\text{SiF}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlF}_3-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系统中的 $p_{\text{HF}}/p_{\text{SiF}_4}$ 及 p_{HF} 仍将分别为 10^{-2} 及1大气压、 10^{-5} 大气压以上,挥发态的氟将大部分呈HF状态,随着 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 增大, p_{HF} 也将相应地增加。在实际条件下,如果包括了上述几个反应,可能是某个反应控制着平衡。但是 $\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}$ 具有最低的 p_{HF} , SiF_4 以及 AlF_3 的水解速度十分迅速,而且可以在气相中进行,因此 AlF_3 、 SiF_4 将首先发生水解,氟呈HF形态逸去。同时,生成相应的氧化物,改变反应物质的化学成分,及至影响 CaF_2 -硅酸铝耐火材料的反应过程。

三 实验方法及样品的选择

如上节的讨论, SiF_4 、 AlF_3 、 CaF_2 都可能发生高温水解作用。为了避免上述的副反应及更有助于解释氟化钙对高炉炉衬的侵蚀行为,以下实验在隔离水汽及还原气氛下进行。实验包括(1)化学反应法;(2)砖面熔法两种方法,冀以分别了解 CaF_2 -硅酸铝耐火材料间的化学和侵蚀过程。经 CaF_2 空白实验及化学反应法试验实验的结果表明,在实验条件下,无氟化物水解作用的迹象。

按硅酸铝耐火材料不同的 SiO_2 、 Al_2O_3 含量,选取了六种砖样 A_2 、 A_{45} 、 A_{55} 、 A_{65} 、 A_{72} 、 A_{79} 进行实验。其主要化学成分及物理性质列于表1。

以 A_2 、 A_{45} 、 A_{65} 、 A_{79} 四种砖样进行化学反应法实验。以 A_{45} 、 A_{55} 、 A_{72} 、 A_{79} 四种显气孔率比较接近的样品,进行砖面熔法侵蚀实验,样品中含有不同百分率的 Al_2O_3 。 CaF_2 系国产化学试剂,其中 CaF_2 96.17%, CaO 1.61% (隔绝水汽灼烧除去挥发组分以后的 CaF_2 试剂的分析数据)。

表1 硅酸铝耐火材料的主要化学成分及物理性质

名 称	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	显气孔率(%)	实验方法
A_2	95.86	1.50	—	0.09	2.12	—	C
A_{45}	51.78	45.25	2.08	1.15	0.70	16.86	CF
A_{55}	39.70	55.30	2.40	1.60	—	18.30	F
A_{65}	29.03	64.81	3.20	1.25	0.52	25.01	C
A_{72}	22.97	72.23	2.92	1.34	—	16.05	F
A_{79}	15.11	78.82	3.85	0.97	0.30	16.29	CF

注:1. 表中所列 A_{55} 、 A_{72} 两种砖的化学成分及显气孔率系唐滦耐火材料厂测定数据。文中所有其他化学分析工作,均由我所化学分析室所作。

2. 实验方法一项中的C代表化学反应法及F代表砖面熔法。

四 CaF_2 -硅酸铝耐火材料化学反应法实验结果及讨论

(1) 实验程序及结果

将 <0.1 毫米的试样砖粉与等重氟化钙混合、干燥,盛于有盖的石墨坩埚内,在炭粒电阻炉内加热, 1000°C 以上的加热速度为每小时 250°C ,到达实验温度后($1100\sim 1500^{\circ}\text{C}$)保温1小时,自然冷却。试样为20克,实验后测定重量变化(图5),并采用X-射线粉末法衍射分析、显微镜分析、化学方法检定反应产物的矿物、化学组成。矿物组成的检定结果列于表2。

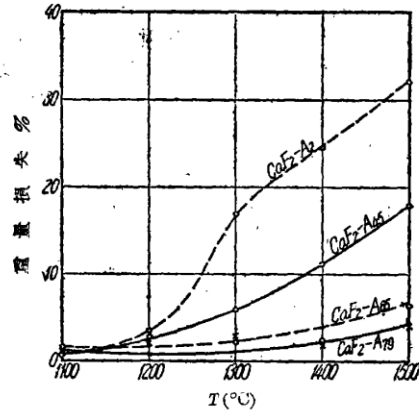


图5 CaF₂-硅酸铝耐火材料化学反应的重量损失
(按碱粉重量为100计算)

表2 化学反应法试样的矿物组成

试样	实验温度 °C	熔融程度	矿物组成
CaF ₂ -A ₂	1100	开始烧结	CaF ₂ ⁺⁺⁺ ; SiO ₂ ⁺⁺⁺ ; G ⁺
	1200	烧结、半熔融	CaF ₂ ⁺⁺⁺ ; SiO ₂ ⁺⁺ ; CS ⁺ ; G ⁺
	1300	半熔融、多孔状	CaF ₂ ⁺ ; SiO ₂ ⁺ ; CS ⁺⁺ ; G ⁺⁺
	1400	熔融	CaF ₂ ⁺ ; CS ⁺⁺⁺ ; Un ⁺⁺
	1500	熔融	CaF ₂ ⁺ ; CS ⁺⁺⁺ ; Un ⁺⁺ ; G ⁺
CaF ₂ -A ₄₅	1100	开始烧结	CaF ₂ ⁺⁺⁺ ; A ₃ S ₂ ⁺⁺ ; CS ⁺ ; G ⁺
	1200	熔融	CaF ₂ ⁺⁺ ; CAS ₂ (H) ⁺ ; G ⁺⁺⁺
	1300	熔融	CaF ₂ ⁺⁺ ; CAS ₂ (H) ⁺⁺ ; CAS ₂ (T) ⁺ ; G ⁺
	1400	熔融	CaF ₂ ⁺⁺ ; CAS ₂ (H) ⁺⁺⁺ ; G ⁺
	1500	熔融	CaF ₂ ⁺⁺ ; CAS ₂ (H) ⁺⁺⁺
CaF ₂ -A ₆₅	1100	未作用	CaF ₂ ⁺⁺⁺ ; A ₃ S ₂ ⁺⁺ ; A ⁺⁺
	1200	轻微烧结	CaF ₂ ⁺⁺⁺ ; A ₃ S ₂ ⁺ ; A ⁺⁺⁺ ; G ⁺
	1300	熔融	CaF ₂ ⁺⁺ ; A ₃ S ₂ ⁺ ; A ⁺⁺⁺ ; CAS ₂ (T) ⁺⁺ ; G ⁺
	1400	熔融	CaF ₂ ⁺⁺ ; A ⁺⁺⁺ ; CAS ₂ (H) ⁺⁺ ; G ⁺
	1500	熔融	CaF ₂ ⁺⁺ ; A ⁺⁺⁺ ; CAS ₂ (T) ⁺⁺
CaF ₂ -A ₇₀	1100	未作用	CaF ₂ ⁺⁺⁺ ; A ₃ S ₂ ⁺ ; A ⁺⁺⁺
	1200	轻微烧结	CaF ₂ ⁺⁺⁺ ; A ₃ S ₂ ⁺ ; A ⁺⁺⁺ ; G ⁺
	1300	烧结、半熔融	CaF ₂ ⁺⁺⁺ ; A ⁺⁺⁺ ; CAS ₂ (T) ⁺
	1400	熔融	CaF ₂ ⁺⁺⁺ ; A ⁺⁺⁺ ; CAS ₂ (T) ⁺
	1500	熔融	CaF ₂ ⁺⁺⁺ ; A ⁺⁺⁺ ; CAS ₂ (T) ⁺ ; G ⁺

注: 1. CS—CaO·SiO₂; G—玻璃态物质; Un—未知矿物, 平均折光指数 1.565; A₃S₂—3Al₂O₃·2SiO₂; A—Al₂O₃; CAS₂(H)—六方钙长石 CAS₂(T)—斜钙长石。

2. “+”“++”“+++”分别表示少量、中量、多量, 系根据 X-射线粉末衍射照相; 及显微镜分析的估计数值。

(2) 氟在 CaF_2 -硅酸铝耐火材料系统化学反应过程中的挥发问题

从图 5 所示, 当 CaF_2 与硅酸铝耐火材料相互作用时, 氟将部分地挥发逸去; 于 1500°C 实验条件下, $\text{CaF}_2\text{-A}_2$ 、 $\text{CaF}_2\text{-A}_{45}$ 的重量损失分别达到 82.3% 及 17.9% (以砖粉为 100); 随砖内 Al_2O_3 含量增加, 则重量损失大为减少。为了探讨氟的挥发形态问题, 我们选取了 1500°C 实验的几个样品进行化学分析, 结果列于表 3。并且将分析结果换算成相应离子的克离子重量损失(表 4)。

表 3 1500°C 化学反应法试样的化学分析

试 样	SiO_2	Al_2O_3	CaO	F
$\text{CaF}_2\text{-A}_2$	44.48	1.59	42.35	11.96
$\text{CaF}_2\text{-A}_{45}$	24.23	22.23	37.80	14.98
$\text{CaF}_2\text{-A}_{65}$	14.81	29.65	35.64	20.04
$\text{CaF}_2\text{-A}_{79}$	7.58	39.46	35.37	20.80

表 4 1500°C 化学反应法试样组分的克离子重量损失*

试 样	实 验 前				实 验 后				实验前—实验后			
	Si^{4+}	Al^{3+}	Ca^{++}	F^-	Si^{4+}	Al^{3+}	Ca^{++}	F^-	Si^{4+}	Al^{3+}	Ca^{++}	F^-
$\text{CaF}_2\text{-A}_2$	0.159	0.003	0.128	0.232	0.120	0.005	0.122	0.102	0.039	0.002	0.001	0.130
$\text{CaF}_2\text{-A}_{45}$	0.086	0.089	0.120	0.232	0.071	0.077	0.119	0.139	0.015	0.012	0.001	0.093
$\text{CaF}_2\text{-A}_{65}$	0.060	0.127	0.120	0.232	0.046	0.109	0.120	0.198	0.004	0.018	0	0.034
$\text{CaF}_2\text{-A}_{79}$	0.025	0.154	0.120	0.232	0.024	0.147	0.120	0.208	0.001	0.007	0	0.024

* 计算重量损失时引用了 CaF_2 空白实验的校正值

根据表 4 所列举的实验前后 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{++} 、 F^- 克离子数量的变化数值可知, 在 1500°C , CaF_2 -硅酸铝耐火材料系统化学反应过程中的重量损失, 是由于氟硅化物及氟铝化物的挥发所引起的。如果将 $\text{CaF}_2\text{-A}_{45}$ 、 $\text{CaF}_2\text{-A}_{79}$ 试样的克离子数量的变化换算作 SiF_4 、 AlF_3 , 则甚相吻合。而 $\text{CaF}_2\text{-A}_2$ 、 $\text{CaF}_2\text{-A}_{65}$ 的克离子数量变化按 SiF_4 、 AlF_3 计算时, 则 F^- 尚不足以与 Si^{4+} 、 Al^{3+} 相配合, 可以设想挥发的氟化物中还部分地包含氟硅氧 (SiF_2O_2)、氟铝氧 (AlF_2O_2) 或其他形态的氟硅、氟铝等化合物。

再者, 当 CaF_2 与 A_2 、 A_{45} 、 A_{65} 、 A_{79} 砖作用时, 在 1200°C 以下, 重量损失颇小且较为接近; 但是至高温时 ($1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 以上), 随着耐火材料内 Al_2O_3 含量增高而重量变化远较 SiO_2 含量高的砖为小。关于这点可以从 CaF_2 与 SiO_2 开始作用的温度较低⁽¹⁸⁾, 及氟硅化物较氟铝化物具有更大的挥发能力来得到解释 (SiF_4 的升华温度 -95.1°C 、 AlF_3 的升华温度 1260°C)。在 1200°C 以下时, CaF_2 主要与砖中的高 SiO_2 玻璃或 SiO_2 起作用, 重量损失是由于氟硅化物的挥发所引起的。但是, 随着温度升高, 熔融物质逐渐溶解莫来石、刚玉, 引入了较多的 Al_2O_3 组份, Al_2O_3 活度增大, SiO_2 活度减小 (F^- 与 Si^{4+} 结合的机率降低), 氟铝化物在挥发相中的相对比例就逐渐提高了 (1500°C 时挥发相中 $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ 克离子比为 $\text{A}_2-19.50$, $\text{A}_{45}-1.25$, $\text{A}_{65}-0.22$, $\text{A}_{79}-0.14$)。因此 Al_2O_3 含量较高的砖的重量损失百分率应较高 SiO_2 砖为低, 而且差别也随熔体内 (砖样内) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比例增加而愈趋显著。上述讨论也是与从化学反应生成物质所预期的结果相一致 (参看(5)节)。

(3) 六方钙长石的结晶性质及生成条件的讨论

六方钙长石是近年来发现的钙长石的两种新变体之一。Wyckoff、Davis 和 Tuttle⁽¹⁹⁻²¹⁾、Goldsmith 和 Ehlers^(22,23)、Welch⁽²⁴⁾ 等人分别在高温熔体、玻璃物质及水热结晶条件下得到了这种六方钙长石晶体, 对于其结晶性质、稳定情况作了一些研究。在 300°C 以上没有发现其为稳定相的征象, 至于何以会有这种介稳定变体出现则尚属一个疑问。

上述 CaF₂-A₄₅ (1200~1500°C)、CaF₂-A₆₅ (1400°C) 等两个系统的化学反应生成物中都含有大量的六方钙长石(表 2)(图 6, 本文图 6、7、8、9、11、12、13、14 均见本期封三照相)。我们在实验室内也按下述方法合成了六方钙长石晶体: 以 CaCO₃ (E. Merck, G. R.)、Al₂O₃ (99.80%)、SiO₂ (99.75%) 配合成 CaO:Al₂O₃:2SiO₂ 混合物, 于 900°C 保持 24 小时驱逐 CO₂, 再在 1450°C 预烧 2 小时, 经过粉碎混匀, 在石墨坩埚内加热到 1560±20°C, 保温半小时, 控制降温速度在 3°C/分以内, 至 1000°C 后令其自然冷却。化学反应生成物及合成的六方钙长石具有一致的结晶光学性质、X-射线粉末衍射图型, 和 Davis 和 Tuttle⁽¹⁹⁾ 的数据一并列于表 5、表 6 中以资比较。

表 5、6 中所列数据, 与 Davis 和 Tuttle 所获得的六方钙长石的结晶光学性质及 X-射线衍射图型甚相符合。我们也曾经将六方钙长石(化学反应实验产物及合成的六方钙长石)放置于石墨坩埚内, 在 1000°C 保温一昼夜, 即转变为钙长石三斜变体。因此就引导到何以会有钙长石介稳定相(六方变体)生成的问题。Davis 和 Tuttle 认为石墨坩埚内少量 SiO₂ 被还原可能是结晶六方钙长石的一个条件。但是, 无疑这样的解释并不能说明在水热作用下出现介稳定六方钙长石的原因。同时, 应该注意的是, 虽然我们也是在石墨坩埚内得到了六方钙长石, 但是熔融温度远较 Wyckoff 及 Davis 和 Tuttle 所援用者为低(2000°C 熔融), 而且我们试验中的另外一个特点是熔体的组份亦较为复杂。从上述结果来看(表 2), 熔体中的组份, 特别是 SiO₂/Al₂O₃ 比例, 似乎对生成这种介稳定变体亦有关系, 较高的 SiO₂/Al₂O₃ 比值有利于出现六方钙长石 (CaF₂-A₄₅), 当 SiO₂/Al₂O₃ 比值逐渐减低则结晶产物主要是三斜钙长石。

表 5 不同来源六方钙长石的结晶光学性质

六方钙长石	颜色	解理	2v	光性符号	折射指数	双折射(计算)
化学反应实验产物	无色	底面解理清晰	0	+	$n_o=1.582\pm 0.002$ $n_e=1.587\pm 0.002$	0.005
合成	无色	—	0	+	$n_o=1.582\pm 0.002$ $n_e=1.587\pm 0.002$	0.005
Davis 和 Tuttle	—	底面解理完全	0	+	$n_o=1.585$ $n_e=1.590$	0.005

在显微镜下观察可以推知六方钙长石是自熔体中析出的(图 7、8、9), 可以设想, 在高温熔融状态下, 离子应具有较大的活潑能力, 并易采取自由, 比较对称的分布状态。根据结晶化学观点, 析出晶相应与接近于结晶温度时熔体的结构相似, 因之开始就可能出现对称性较高, 即使是介稳定的晶核。Ostwald 曾经指出, 最后出现的稳定晶体常常是经过介稳定相过渡形成的(硅酸盐熔体的阶段结晶规则)。如果六方钙长石的自由能与三斜钙长石接近, 而熔体又具有高的粘度, 介稳定晶核一经形成, 继续发育、生长, 而不及引起六方钙长石→三斜钙长石的转变, 最后就形成了这种六方钙长石晶体。如果注意到玻璃态物质与六方钙长石伴生的现象, 以及 SiO₂/Al₂O₃ 比值较高的熔体中有利生成六方钙长石等事实, 无疑这些熔体的粘度要高一些, 则不难援引为上述推论的一个佐证。可惜, 迄至目前还缺乏不同钙长石变体的热化学数据, 难以据已有资料作进一步的计算和推测。

表 6 不同来源六方钙长石 X-射线衍射数据

化学反应实验产物		CaF ₂		合成六方钙长石		Davis 和 Tuttle	
c(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
4.45	w			4.43	ms	7.37	85
3.79	m			3.79	vs	4.43	7
3.65	s			3.65	vs	3.80	30
3.28	w			3.27	w	3.68	100 ⁺⁺
3.15	s	3.15	70				
2.96	vw						
2.83	vs			2.84	vs	2.84	40
2.55	m			2.55	vs	2.555	9
2.48	m			2.48	m	2.466	14
2.42	vw			2.41	vw	2.414	3
2.24	m			2.24	m	2.417	11
2.13	w			2.13	m	2.119	4
1.93	vs	1.93	100				
1.84	ms			1.84	vs	1.842	100
1.77	wm			1.77	w	1.770	9
1.72	vw			1.72	vw	1.701	1
1.64	ms	1.64	70	1.65	vw	1.658	1
1.52	vw			1.52	vw	1.501	2
1.49	wm			1.50	vw	1.495	14
1.48	vm			1.48	vw	1.475	3
1.40	vw			1.40	w	1.399	12
1.37	w	1.36	40				
1.28	vw			1.28	w	1.277	3
1.25	w	1.25	50				
1.23	vw			1.23	vw	1.227	6
1.17	vw			1.16	w	1.183	5
1.15	vw			1.15	vw	1.152	1
1.11	m	1.11	70				
1.05	m	1.05	50				
0.973	w			0.976	w		
0.965	m	0.964	50				
0.923	wm	0.922	60				

注: 1. 化学反应实验产物系经过重液分离浓缩的六方钙长石样品。

2. 化学反应实验产物及合成六方钙长石的 X-射线粉末照相是用 9 厘米直径照相机, CoK α 照射摄取。

(4) 关于 CaF₂-Al₂O₃ 固溶体的问题

Pascal⁽⁸⁵⁾ 研究 CaF₂-Al₂O₃ 相图时, 曾谓这个系统内有不连续固溶体存在, 但是 Pascal 的固溶体是采用热分析方法探得的, 未能提供固溶体的结晶性质。为此, 我们比较详细地研究了化学反应实验产物中的 CaF₂ 及 Al₂O₃ 物相, 按照测定的折射指数 ($n_{\text{CaF}_2} = 1.434 \pm 0.003$, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.761 \pm 0.005$), 以及 X-射线衍射谱线与纯粹物质相一致的位置, 均未发现有固溶体的征象。我们也用淡 HCl 溶解 CaF₂, 而将 Al₂O₃ 分离进行光谱分析, 其中 Ca⁺⁺ 含量小于 0.05%。

(5) CaF₂-硅酸铝耐火材料化学反应机理的讨论

CaF₂ 与硅酸铝耐火材料的化学作用是十分剧烈的, 到 1200~1300°C 即有大量熔体生成或已

完全熔融了(1:1 重量比例混合物)其化学变化可以归结为:

反应物	生成物*
CaF ₂ + A ₂	CaO·SiO ₂ ; SiF ₄ ; 未知矿物
CaF ₂ + A ₄₅	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ; SiF ₄ ; AlF ₃
CaF ₂ + A ₆₅	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; SiF ₄ ; AlF ₃
CaF ₂ + A ₇₉	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; AlF ₃

如所周知, CaF₂ 与 SiO₂ 作用时将生成钙硅酸盐或钙氟硅酸盐。亦如(3)节中所讨论者, CaF₂-SiO₂ 或 CaF₂-高 SiO₂ 质玻璃可能是 1100~1200°C 以下在 CaF₂-硅酸铝耐火材料系统中的主导反应。我们曾引用热化学常数按 2CaF₂+3SiO₂=2(CaO·SiO₂)+SiF₄ 变化进行计算, 于 1000~1100°C 时的平衡 p_{SiF₄} 是 7×10⁻⁴~4×10⁻³ 大气压(无液相或极少量液相出现), 因此在 CaF₂-A₂、CaF₂-A₄₅(1100°C) 试样内发现 CaO·SiO₂ 是可以预期的。CaF₂-A₂ 在 1400~1500°C 反应产物中还发现一种未知矿物。其化学、结晶性质尚需作进一步研究。莫来石对于 CaF₂ 在高温下也是不稳定的, 超过 1200°C 就大量地分解了, 出现刚玉矿物。这一过程可以从 CaF₂-A₆₅、A₇₉ 试样中看到, CaF₂+3Al₂O₃·2SiO₂=CaO·Al₂O₃·2SiO₂+Al₂O₃+挥发态氟化物。刚玉对于 CaF₂ 则具有较高的稳定性, 高温时逐渐溶解于含氟熔体中, 它与 CaF₂ 的作用较之 SiO₂、硅酸铝矿物要缓慢得多。

因此, 氟化钙与硅酸铝耐火材料之间的相互作用和导致熔融现象的过程应该是, 首先出现氟硅氧复合阴离子, 或 Al³⁺ 部分地代替其中之硅而存在于复合阴离子中。当 Al₂O₃ 矿物溶解, Al₂O₃/SiO₂ 比值迅速增大时, 则熔体内将会出现氟铝氧原子团。由于 F⁻ 与 O²⁻ 的置换, 减短了复合离子的链长, 铝-氧、硅-氧离子的骨架结构遭到破坏, 因而促进了硅酸铝耐火材料的溶解。与此同时, 部分地形成分子容积极小的孤立 SiF₄、AlF₃、SiO₂F₂、AlO₂F₂ 等氟化物, 呈挥发态逸去。部分存留于熔体中的 F⁻, 当熔体冷却时, 与 Ca²⁺ 相结合生成 CaF₂, 硅铝氧离子则与 Ca²⁺ 结合生成硅(铝)酸盐(钙长石、CaO·SiO₂ 等), 或凝固为玻璃体。

五 CaF₂-硅酸铝耐火材料砖面熔化法实验结果及讨论

(1) 实验程序及结果

每次称取 4 克 CaF₂ 压制成直径 1.5 厘米、高 0.6 厘米圆柱体, 放置于 4.0 厘米×4.0 厘米×5.5 厘米砖块试样的成型面上, 然后将样品放在有益之石墨坩埚内(石墨坩埚可装四块试样, 盖上

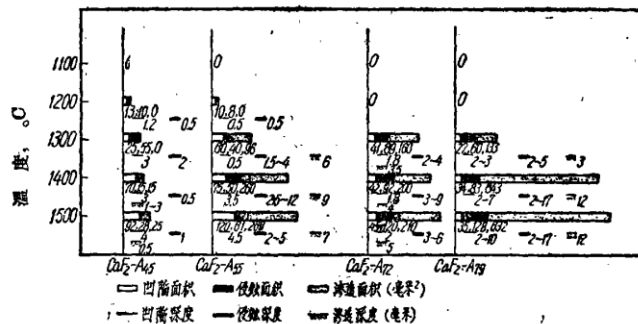


图 10 CaF₂-硅酸铝耐火材料的砖面熔化法试样的侵蚀和渗透情况

* 生成物中还包括玻璃态物质, 或他种形态的氟硅氧、氟铝氧化物。

穿凿有测温孔),在炭粒电阻炉中加热至实验温度(1100~1500°C)*,保温1小时,自然冷却,加热速度为10°C/分。实验后的样品从中线锯开,以观测侵蚀及渗透情况;并制成显微镜矿物薄片,鉴定物相组成及砖样显微结构的变化等。砖样的侵蚀、渗透数量列于图10,外貌及显微镜观察结果分述如下。

(a) $\text{CaF}_2\text{-A}_{45}$ 砖——砖面形成侵蚀凹陷部分及熔渣层,熔渣与未作用的砖之间仅有一条白色狭窄的过渡带(约1毫米)。无渗透现象,熔渣易于自砖面流失。1200~1300°C 试样的熔渣带内主要是钙长石(或包括少量 CaF_2) (图11), 砖的接触面上的莫来石发育成细针状。至1400°C 以上的砖样表面的熔渣带内则是玻璃态物质,其中包含着沿砖面向外伸长的甚大的莫来石晶体(0.13~0.38毫米)(图12、13)。接触面下砖坯无显著变化,白色边缘过渡带是毡状交错的细针状莫来石,可能由于呈色物质,如钛、铁等组份溶解于熔渣内而导致了色调的变化。

(b) $\text{CaF}_2\text{-A}_{55}$ 砖——这是试样中被侵蚀得极为严重的一种,特别在较高温度时(1300°C以上)具有不规则的侵蚀凹陷部分,熔渣深深地穿透至砖坯内部,出现了相当大的熔融空洞。接触面上无明显的熔渣层,其中是钙长石和交错重叠生长的莫来石、刚玉(1200~1300°C),或刚玉、钙长石、玻璃体等(1400~1500°C),形成多孔状侵蚀带,显然砖的组织已被破坏。渗透带极为宽广,呈淡红色及青灰色,莫来石有发育迹象,并包含颇多的玻璃态物质,有的区域的玻璃呈黄棕色,其中应浓集有较多的铁、钛等离子。1400°C 试样内发现有六方钙长石。此外在有的试样中还有一种黑色针状矿物,似为 anosovite($\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$)。

(c) $\text{CaF}_2\text{-A}_{72}$ 砖——从1200°C 以上开始发生作用,熔渣不规则地渗透入砖内部而形成青灰色的侵蚀层,有很多小的熔洞,砖的组织已遭到破坏,其中主要是刚玉、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、淡黄棕色玻璃体(1300°C 试样中尚有钙长石),渗透带与侵蚀带不能分别开来,还包含有少量的莫来石。

(d) $\text{CaF}_2\text{-A}_{70}$ 砖——1200°C 试样的侵蚀极轻微,接触面上除刚玉晶体重结晶生长外,没有其他的变化(图14)。至1300°C 以上的砖样,虽然砖面熔融程度较低,但是渗透作用却十分严重,熔渣透入接触面以下的极深处而形成树枝状熔融孔道。从显微镜下可以看出尚存留着刚玉晶粒所组成的骨架,侵蚀带内的物相还有次生片状 Al_2O_3 矿物、 CaF_2 、少量 anosovite,及玻璃态物质(折射指数约1.70)。渗透带呈青灰色及暗灰色,除去刚玉重结晶长大及出现少量黄棕色玻璃以外,无明显的变化。

(2) CaF_2 -硅酸铝耐火材料的侵蚀作用

就上述砖面熔化法实验结果看来,虽然四种砖的破坏机理应有相当差异(四种砖的显气孔率接近),但是氟化钙的侵蚀却都是十分严重的,可以归结为熔蚀及渗透两种过程。氟化钙与不同 Al_2O_3 含量的硅酸铝砖相作用时,大约从1100~1200°C 开始在砖面上出现熔体,随温度升高或时间延长,继续溶解砖坯中的高 SiO_2 玻璃质及 SiO_2 矿物,随后莫来石熔融和分解,破坏砖坯组织,出现侵蚀凹陷部分、形成侵蚀层内的熔渣,以及引起渗透作用。

因为 A_{45} 砖(粘土质高炉耐火材料)的显微组织是均一分布于高粘度玻璃体中的莫来石细晶体(及 SiO_2 矿物),故其熔解作用亦较均匀,极少引起局部破坏和渗透现象,熔渣易于自砖面流失。同时,在高温时氟离子容易挥发逸去,砖内的 SiO_2 、 Al_2O_3 组份继续溶解,形成粘度较高的熔体,由此也避免了渗透作用。1400~1500°C $\text{CaF}_2\text{-A}_{45}$ 试样的接触面上生成很大的莫来石晶体及冷却形成的玻璃物质。但是对高 Al_2O_3 砖而论(A_{55} 、 A_{72} 、 A_{70}),刚玉晶体虽然耐侵蚀,但由于 CaF_2 首先与其中的玻璃和莫来石发生作用,熔体深深穿透入砖坯内,仅仅残留刚玉网络骨架,呈现树枝状的侵蚀痕迹(沿纵方向视去即是显微镜下观察到的熔融孔洞),因之使得高铝砖亦遭到相当大的侵蚀作用,其中尤以 A_{55} 砖为最。应该注意的是,在高温时 Al_2O_3 在 CaF_2 熔体中也具有一定的溶解

* 1100°C 试样均无变化,故未列入外貌及显微镜观察的叙述中。

度,同时氟铝化物较氟硅化物的挥发能力为低,形成的熔体中就可能包含了较多的氟、铝组份,出现较小的AlF₂O₂原子团或复合离子,增进了熔体的流动性。无论氟离子浓度的提高,以及在高铝土金属氧化物、低氧化硅熔体中增加Al₂O₃时,都是增高熔体流动性、加速侵蚀、促进渗透作用的因素。

CaF₂-硅酸铝耐火材料侵蚀砖样的矿物组成与含氟高炉渣的侵蚀砖样接近^(1,2,5),因为氟离子部分地与Si⁴⁺、Al³⁺相结合而挥发逸去,故可以预期到后期熔渣的作用应与含氟高炉渣相类似。但CaF₂具有较大的化学活性,高氟熔体有极低的粘度,故侵蚀和渗透作用应该更甚一筹。

六 结 论

(1) 根据已有的SiF₄-H₂O系统的平衡数据及AlF₃-H₂O、CaF₂-H₂O系统的热力学计算,探讨了SiF₄、AlF₃、CaF₂等氟化物的高温水解作用。

(2) CaF₂-硅酸铝耐火材料高温化学反应实验的结果表明:CaF₂具有极大的活性,破坏硅酸铝耐火材料的骨架结构组织。它首先与高SiO₂质玻璃、SiO₂矿物发生化学反应,进而促使莫来石熔融、分解,其次是对刚玉的溶解作用。同时形成挥发态氟化物及氟铝硅酸钙熔体。从化学分析及挥发过程的重量变化推知:挥发态物质中主要是SiF₄、AlF₃、及部分地包括SiF₂O₂、AlF₂O₂等氟化物。氟硅化物具有较大的挥发性,也是温度低于1200~1300°C时的主要挥发组份。

(3) CaF₂-硅酸铝耐火材料的砖面熔化法侵蚀实验结果可以与上述化学反应实验相印证,侵蚀作用是十分剧烈的。因为粘土质耐火材料的均一显微组织及氟硅化物易于挥发逸去,高温时形成高粘性熔体,故阻止了渗透作用。高铝氧砖中的刚玉矿物虽然耐侵蚀,但是CaF₂首先与其中的玻璃体、莫来石发生作用,出现流动性较好的熔融物质,因而加剧了侵蚀和渗透作用。

(4) 对于CaF₂-硅酸铝耐火材料化学反应实验中所获得的六方钙长石及合成的六方钙长石的结晶性质进行了研究,并讨论了自熔体中出现这种介稳物相的因素及可能性。

(5) 化学反应实验的生成物的结晶光学性质、X-射线粉末衍射图型分析的结果证明,在实验条件下,CaF₂和Al₂O₃间没有形成固溶体的征象,分离后的Al₂O₃的光谱分析也没有证实CaF₂-Al₂O₃固溶体。

参 考 文 献

- (1) 郭祝岷、严东生, 砂酸盐, 1 [1] 51~60 (1957).
- (2) 严东生、张星三、常靖, 砂酸盐, 2 [1] 20~30 (1958).
- (3) 严东生、张世经、唐永康, 砂酸盐 2 [3] 119~134 (1958).
- (4) 严东生、唐永康, 氟在高炉炉衬累积问题的研究, 未发表资料.
- (5) 郭祝岷、严东生, 砂酸盐, 2 (4) 161~170 (1958).
- (6) A. Müller, *Zement*, 18, 1274-1277 (1929).
- (7) A. H. B. Cross, *Trans. International Ceram. Congress, Paris*, 223-232 (1952).
- (8) С. В. Гребов и Л. А. Тихонова, *Огнеупоры*, 15, 112-126 (1950).
- (9) A. K. Smalley et al., *Battelle memorial Inst., Columbus, Ohio*, 1956~1957; *nuclear sci. Abstr.*, 9 [15] 1068 (1957).
- (10) L. Domange, *Compt. Rend.*, 200, 2180 (1935); 202, 1276~1277 (1936); *Chem. abstr.*, 29, 5371 (1935); 30, 3735 (1936).
- (11) L. Domange, *Ann. Chim.*, 7, 225-297 (1935); *Chem. Abstr.*, 31, 4569 (1937).
- (12) М. М. Сычев и З. Д. Алексеева, *Сборник научных работ по технологии и химии силикатов*, м., 38-44 (1956).

- (13) J. C. Warf, W. D. Cline and R. D. Tevebaugh, *Anal. Chem.*, 26 [2] 342—346 (1954).
- (14) E. Baur, *Z. Phys. Chem.*, 48, 483—503 (1904).
- (15) И. Г. Рысс, *Ж. Физ. химии*, 14, 571—581 (1940).
- (16) F. A. Lenfesty, T. O. Farr and J. F. Brosheer, *Ind. Eng. Chem.*, (anal., ed.) 44, 1448—1450, (1952).
- (17) R. Schober and E. Thilo, *Ber. deut. Chem. Gesell.*, 73, 1219—1240 (1940).
- (18) C. Brisi, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 40 [5] 174—178 (1957).
- (19) G. L. Davis and O. F. Tuttle, *Jour. Amer. Sci., Bowen Volume., Part I*, 107—114 (1952).
- (20) G. Donnay, *Acta Cryst.*, 5, 153 (1952).
- (21) Y. Takéuchi and G. Donnay, *Acta Cryst.*, 12 [6] 465—470 (1959).
- (22) J. R. Goldsmith and E. G. Ehlers, *Jour. Geol.*, 60 [4] 386—397 (1952).
- (23) E. G. Ehlers, *Jour. Geol.*, 61 [3] 231—251 (1953).
- (24) J. H. Welch, *Jour. Iron and Steel Inst.*, 183, 275—283 (1956).
- (25) P. Pascal, *Z. Elektrochem.*, 19 [16] 610—613 (1913).

ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ И КОРРОЗИЯ МЕЖДУ ФТОРИДОМ КАЛЬЦИЯ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ ОГНЕУПОРАМИ

Го Чжу-кун Ли Дун-сын

(Институт химии и технологии силикатов АН Китая)

Резюме

По результатам термодинамического анализа была показана возможность пиролиза SiF_4 , AlF_3 и CaF_2 .

Химические воздействия фторида кальция на алюмосиликатные огнеупоры изучены двумя методами: (1) методом химической реакции и (2) методом плавления фторида кальция на поверхности кирпича. На основании опытов было установлено, что фторид кальция обладает большой разрушительной способностью на связях кремния—кислорода и алюминия—кислорода при высоких температурах. Сначала фторид кальция воздействует на стекло и окись кремния в черепке огнеупора и потом ускоряет плавление муллита, наконец корунд растворяется в образовавшем расплаве. Вместе с указанными реакциями, фтор испаряется с образованием SiF_4 , AlF_3 и частично SiF_2O , AlF_2O .

Разъедание фторидом кальция алюмосиликатных огнеупоров отмечалось сильное. Хотя корунд имеет большую устойчивость против коррозии фторида кальция, однако разрушение стекла и муллита в черепке высокоглиноземистого кирпича легко происходит за счет их химического воздействия с фторидом, поэтому образовались разъеданные каналы в черепке кирпича и отмечались более серьезное проникновение и износ.

Были изучены кристаллографические свойства гексагонального анортита, полученного и синтезически и в продуктах опытов по химической реакции и обсуждена возможная причина появления этой метастабильной модификации анортита из расплава.

Образование твердого раствора между фторидом кальция и окисью алюминия не подтвердилось в данной работе.

“CaF₂ 与硅酸铝耐火材料的化学反应及化学侵蚀”一文的照相插图



图6 CaF₂-Al₂O₃ 化学反应(1400°C)产物中的六方钙长石, 圆粒者是 CaF₂。×100, 普通光

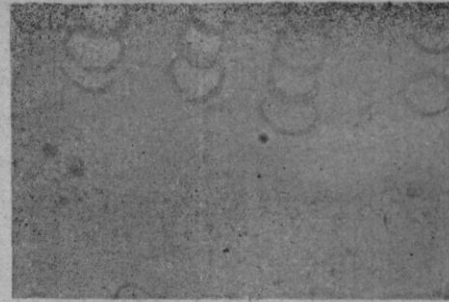


图7 自熔体中开始结晶的六方钙长石, 圆粒者是 CaF₂ (CaF₂-Al₂O₃, 1200°C)。×500, 普通光

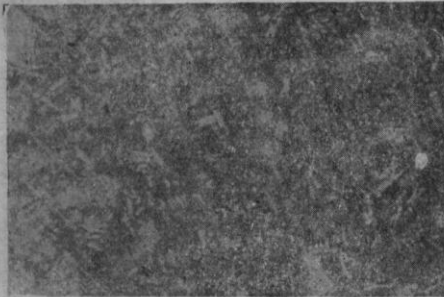


图8 自熔体中结晶的六方钙长石(CaF₂-Al₂O₃, 1200°C)。×100, 普通光

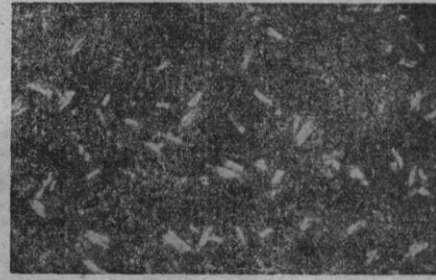


图9 自熔体中结晶的六方钙长石(CaF₂-Al₂O₃, 1200°C)。×100, 正交偏光

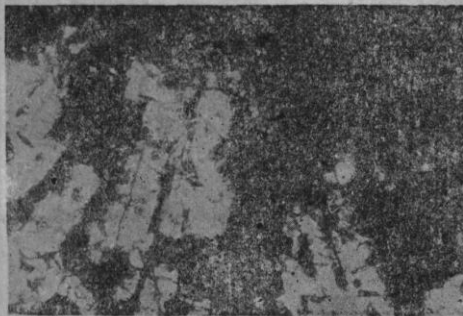


图11 CaF₂-Al₂O₃(1200°C) 试样接触面上的三斜钙长石 ×100, 正交偏光



图12 CaF₂-Al₂O₃(1500°C) 试样接触面上生长于玻璃态物质中的莫来石。×100, 普通光

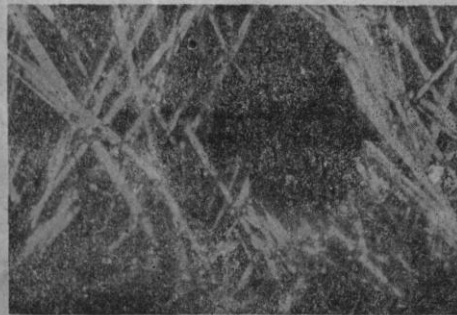


图13 图12的正交偏光照相



图14 CaF₂-Al₂O₃(1200°C) 试样接触面