

《化工生产的腐蚀和防护》丛书

第 15 册

耐热耐腐蚀水玻璃混凝土

〔苏联〕K·Д·涅克拉索夫 A·П·达拉索娃 著

中国工业出版社

86.158

421

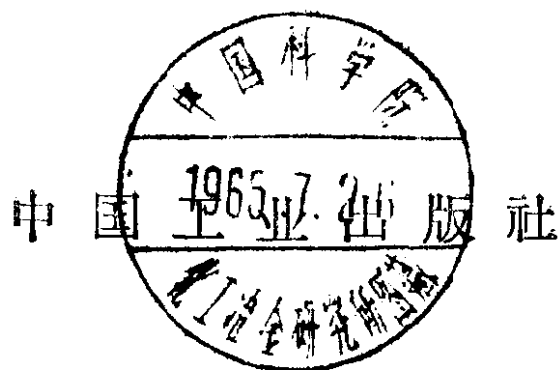
《化工生产的腐蚀和防护》丛书

第 15 册

耐热耐腐蚀水玻璃混凝土

[苏联] K. Д. 涅克拉索夫 A. П. 达拉索娃 著

王养毅译 邢传久校



本册介绍一种新型建筑材料——耐热耐腐蚀水玻璃混凝土。书中叙述这种混凝土的耐腐蚀性、机械强度、热性能、渗透性等主要性能，其调制方法和在工业炉上的应用。本书介绍了用耐热混凝土灌筑硫铁矿机械焙烧炉的施工组织、施工技术、检修技术和经验教训。

本书供化学工业、冶金工业、石油工业、轻工业部门工业炉设计、施工、使用人员参考。

苏联“化工生产的腐蚀和防护”丛书编辑委员会：Н. А. 巴克拉诺夫，В. Е. 沃罗津，В. С. 基谢辽夫（主编），И. Я. 克利诺夫，Г. В. 萨加拉耶夫（副主编）和 П. Г. 乌迪玛。

«Коррозия в химических производствах и способы»

Выпуск 15

К. Д. Некрасов, А. П. Тарасова

ЖАРОУПОРНЫЙ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИЙ

БЕТОН НА ЖИДКОМ СТЕКЛЕ

ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА 1959

* * *

《化工生产的腐蚀和防护》丛书

第15册

耐热耐腐蚀水玻璃混凝土

王养毅 译 邢传久 校

*

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平里七区八号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路10号）

北京市书刊出版业营业许可出字第110号

五三五工厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $4^{3/4}$ ·字数125,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数0001—2,350·定价（科四）0.60元

*

统一书号：15165·3903（化工-380）

編 者 的 話

金屬的腐蝕會給國民經濟帶來巨大的損失。試驗研究和概略的統計表明，在採用有效的防腐蝕方法之前，每年所生產的金屬幾乎有三分之一由於受到液態和氣態侵蝕性介質的化學性破壞作用而無可挽回地損失掉。

在化工生產中，由於所用的反應物料和制成品具有侵蝕性，所以金屬的使用期限最為短促。腐蝕尤其會縮短在高溫下操作的設備和管道的使用期限；有時，甚至某一個次要的設備的器壁被腐蝕，也會使全部管綫或整套設備被迫停工。

近年來，出版了一系列關於腐蝕理論和耐腐蝕材料生產的著作，但是在選擇適當的耐腐蝕材料和延長受侵蝕性介質作用的設備的使用期限方面，實用的指導文獻尚感不足。

為了彌補這方面的不足，蘇聯化學科技文獻出版社於1955年開始出版一套總稱為“化工生產的腐蝕和防護”的叢書。

這套叢書共分三部分。第一部分討論以下各化工生產部門的設備和管道的腐蝕問題：硫酸，磷肥，氨和銨鹽，硝酸，鹽酸，中間體和染料，有機酸，合成橡膠和酒精，氯，燒鹼，漂白粉以及含氯的有機產品。這一部分各冊分別研究了每種生產中最常見的幾種腐蝕，指出了預防的措施和採用的防腐蝕方法，並且對它們作了評比。

第二部分的內容是敘述廠房和建築結構腐蝕的種類及防止各種侵蝕性介質腐蝕的方法。

第三部分各冊介紹的是最常用的幾種耐腐蝕材料的性能，其中有：不銹鋼及其他金屬和合金，耐酸硅酸鹽水泥和混凝土，法奧利特，硬聚氯乙烯塑料，在通常條件下硬化的調合物，聚異丁烯，橡膠和硬質橡膠，瀝青和柏油，石棉二乙烯乙炔塑料，木材，非金屬導熱材料，油漆塗料，墊料和填料，過濾材料。

VI

除此以外，有几册还分别介绍了各种防护方法（阴极保护、复合衬里等）。

整套丛书全部出版后，将成为化工生产工作者的一部相当完备的、关于各种生产中的防腐蚀问题以及某些材料的性能和应用技术问题的实用参考书。

编者请读者阅读后提出意见和建议，以供编纂出版丛书的以后各册时参考。

目 录

編者的話

緒論	1
第一章 耐热混凝土的主要性能	4
在高温作用下混凝土中产生的物理化学过程	4
耐腐蝕性	27
抗压强度	36
荷重变形温度范围	42
热稳定性	45
热膨胀和收縮	47
彈性塑性	50
透气性	55
抗击强度和磨損量	56
負温对混凝土性能的影响	59
潮湿介质对混凝土的影响	69
結論	80
第二章 耐热混凝土的調制	82
耐热混凝土的性能及成分	82
对原材料的基本要求	85
混凝土的調制及养护	91
混凝土质量檢驗	92
第三章 耐热混凝土在热工設備上的应用	94
建造耐热混凝土热工設備时的施工組織	94
热工設備的烘干、准备和開車	115
热工設備的检修	125
在热工設備上采用耐热混凝土时常发生的錯誤	135
全技术規程	140
技术經濟指标	141
参考文献	145

緒 論

兼受高溫（恒溫和變溫）和各种侵蝕性介质作用的各种热工設備以及承重結構，其建筑正日益发展，这要求扩大耐热和耐腐蝕材料的生产；发明新的耐热材料；設計出既能延长热工設備的寿命又能采用工业化方法进行施工的建筑結構。

要达到这个目的，可以利用采用耐热的混凝土和鋼筋混凝土方面的經驗。

本书敘述的是苏联建筑科学院混凝土和鋼筋混凝土科学研究所的研究成果，以及在工业中采用耐热混凝土的經驗。

耐热混凝土根据对其要求的不同，可用不同的胶結料制成。耐热混凝土有下面几种：1）矾土水泥混凝土；2）加細磨集料（微粒填充料）的硅酸盐水泥混凝土；3）加氟硅酸鈉的水玻璃混凝土。

掺加氟硅酸鈉的水玻璃耐热混凝土的特点不仅是热力性能良好，而且在某几种侵蝕性介质的作用下还具有相当强的耐腐蝕能力，是一种耐腐蝕的混凝土^①。因此，这种混凝土遂应用于建筑化学工业、有色冶金、紙浆造紙、石油炼制以及其他工业部門的热工設備，并首先是用在建筑硫鉄矿焙烧炉、有色金属矿石焙烧炉和硫鉄矿沸騰焙烧炉以及电除尘器等設備上。

第一台用水玻璃耐热混凝土和鋼筋混凝土建筑的新型的硫鉄矿焙烧炉^②是在沃斯克烈先斯克化学公司建成的，于1951年1月投入生产。

这台炉子八年多以来的運轉証明，这种混凝土的质量极其良好，其結構非常牢靠。

① 为了簡便起見，以后均将这种混凝土称做“耐热混凝土”。

② 炉子結構的設計者是：В.И.莫拉晓夫，К.Д.涅克拉索夫，П.А.烏奇捷列，Н.М.巴霍莫夫，Ю.В.杰列什凱維奇和 М.А.沙尔高罗特斯基。

奧德薩过磷酸鈣工厂的新型硫鉄矿焙烧炉已經使用了七年以上。在这个工厂里，焚硫炉也是用水玻璃耐热混凝土建造的。

曉尔科沃化工厂也在使用耐热鋼筋混凝土的硫鉄矿焙烧炉，其中有一台已經運轉了七年左右。除此以外，在各个工厂已建成并在使用中的硫鉄矿和有色金属矿石的新型焙烧炉就达40台以上。这些炉子分布在里加、維尼察和江布尔等过磷酸鈣工厂，維堡、加里宁格勒和康德罗沃等紙浆造紙厂，波多尔斯克錫厂以及其他一些企业中。

經過对第一批耐热鋼筋混凝土炉子的研究，大大地改进了工艺过程和更加降低了施工造价。創造的新結構不仅适用于不用鋼壳的新炉，而且也适用于改建金属壳已經損坏的旧炉。在用异形耐火材料作內衬时，这种金属壳就必须更換，而在上述改建时，則可作为保温筒来加以利用。

在建筑帶鋼壳的新炉时，鋼壳用作主要的鋼筋构件，这就使鋼筋的用量縮减到最少的程度。

保温筒或新鋼壳絕热层給操作人員創造了良好的条件，因为炉子外表的溫度不会超过 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

通过对曉尔科沃化工厂在相同条件下工作的炉子所进行的比較証明，在用耐火砖作內衬的拱层上，赤热的硫鉄矿的燒結現象极为严重，而在耐热混凝土的拱层上却没有这种現象。采用后一种材料不仅能大大减少齿的磨損和耙的損坏，而且也不必在炉子工作期間进行定期性的清理。这样一来，第一，大大地減輕了炉工的劳动力，因为在耐火砖拱层的炉中，須要在 950°C 溫度下从炉孔中用刮刀清除燒結的硫鉄矿；第二，不必打开炉孔来清理拱层和調換齿和耙，这样就使得整个工艺过程稳定了，也保證了硫鉄矿能很好地燃烧。

近来，在各工业部門已开始采用沸騰层焙烧有色金属矿石和硫鉄矿的方法。

例如，以国立有色金属科学研究設計院为主，由中央工业建筑科学研究所协助进行設計，后由“化工防腐安装”公司施工，在“电鋅”工厂建成了一台用耐热鋼筋混凝土制的、鋅精矿沸騰焙烧炉。这台炉子的操作經驗証明耐热混凝土具有良好的使用性能。

1955 年，在沃斯克烈先斯克化学公司有一台沸騰焙燒硫鐵礦的試驗性工業爐投入運轉。

爐膛的壁和拱層都是用耐熱混凝土建築的。保證爐子工作可靠而且穩定的主要構件是沸騰層下面的鼓風孔板。這台爐子的孔板結構選擇的是 80 毫米厚的耐熱混凝土板，其結構簡單并在實際中證明足敷應用。

1956 年，在烏斯特-卡美諾哥爾斯克有一台用耐熱鋼筋混凝土做成的鋅精礦沸騰焙燒爐也投入了生產。

全蘇石油企業建築科學研究所 B.C. 羅賓什金研究了適用於石油工業熱工設備運轉條件的耐熱混凝土，并在許多石油煉制廠推廣應用耐熱混凝土。

例如，在某個石油煉制工廠用混凝土砌塊砌築了雙坡式和單坡式懸拱管式加熱爐，並成功地進行着運轉。另一個石油煉制廠用耐熱水玻璃噴漿混凝土做成了反應器的內襯。

某個石油煉制廠的管式爐也採用耐熱混凝土作襯里材料。

熱工設備的操作經驗證明，耐熱混凝土在高溫以及諸如酸類和硫酸鹽等幾種侵蝕性介質的作用下，具有相當好的耐腐蝕能力。就其技術經濟指標來說，這種混凝土在很多情況下都比普通塊狀耐火材料更為優越。所有這些都表明耐熱混凝土是有着廣闊的應用前途的。

由於耐熱耐腐蝕混凝土的生產不斷增長和在國民經濟各個部門中，首先是在化學工業中的應用日益廣泛，促使作者系統地蒐集了有關這類混凝土的文獻資料和各個化工企業在生產中應用這種混凝土的經驗，以及一些研究和觀察資料，以便有助於這方面的人員更成功地將耐熱混凝土應用到工業中去。

第一章 耐热混凝土的主要性能

掺氟硅酸钠的水玻璃混凝土的耐热性和耐腐蚀性，取决于碱金属硅酸盐（胶结料）的性质和混凝土硬化时析出的反应产物的性质，取决于集料的种类和数量以及其他一系列因素。混凝土在加热时产生的物理化学过程，以及在高温作用下混凝土的物理机械性能的变化，对于混凝土的耐热性均有很大影响。

为了研究这些过程，作者研究了高温对于水玻璃水泥石和混凝土性能变化的影响。

这里所说的水泥石是指用掺入氟硅酸钠的水玻璃调制的、并掺入各种磨细矿物集料的硬化后的灰浆。

在高温作用下混凝土中 产生的物理化学过程

耐热混凝土的主要组份是钠的硅酸盐，其中有：

原硅酸钠	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 或 Na_4SiO_4
正硅酸钠	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 或 Na_2SiO_3
二硅酸钠	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 或 Na_2SiO_5

某些研究人员所提出的其他钠硅酸盐是否存在尚无确实根据。这类硅酸盐应当看作上述化学成分的硅酸钠盐的混合物，或看作二氧化硅在这些硅酸盐中的固溶体。

碱金属硅酸盐的水溶液具有良好的胶结性能。二氧化硅在碱金属硅酸盐的水溶液中呈胶体分散和分子分散两种形态。这两种形态的比例取决于溶液的浓度和 SiO_2 的含量。

业已证实，在碱金属硅酸盐的溶液中存在着固定的化合物——正硅酸钠和二硅酸钠，对于它们的性能目前已研究得相当清楚。

$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} > 2$ 的碱金属硅酸盐在溶液中并不存在，这种硅酸盐乃

是典型的胶体物系，它除了 Na_2SiO_3 和 Na_2SiO_5 以外，还含有胶体二氧化硅。

工业规模制得的碱金属硅酸盐是一种工业用的产品，称为“水玻璃”。

$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 为 1:2 的水玻璃没有实用价值，一般都不生产它。

$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 为 1:1 的水玻璃是按照专门订货进行生产的，如用来熔制普通玻璃，这时 Na_2O 即作为纯碱或钾碱的代用品。氧化硅含量 4 倍于碱金属氧化物的水玻璃，是一种难溶于水的熔合物，用起来不便。

性能最好的水玻璃，其 SiO_2 与 Na_2O 之比为 3:1。

SiO_2 分子数与 Na_2O 分子数之比称为氧化硅模数，或简称模数。欲表明水玻璃的性质，往往必须指出它的模数，即用数字表示的物料的分子组成。

固态的水玻璃也叫做水玻璃块。根据显微研究证明，任何一种组成的水玻璃块都是带有少量圆形孔隙（平均直径为 0.5 毫米）的玻璃。水玻璃的折光率随模数的减小而增大。例如，模数为 2.2 的水玻璃块的折光率为 1.501；模数为 2.6 和 2.8 的水玻璃块的折光率相同，都是 1.498。

水玻璃块的水溶液叫做液体水玻璃（水玻璃溶液）。

各种品级的水玻璃的模数均在 1.5 到 3.5 范围以内。最常用的是模数为 2.6~2.8 的水玻璃。

根据 H.C. 道姆勃洛夫斯基和 M.P. 米捷利曼所作的试验研究查明，在水玻璃中含有成分为 $\text{Na}_2\text{SiO}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的碱金属硅酸盐，其余的氧化硅均呈胶体溶液状态。

水玻璃溶液的密度或比重是溶液的重要特性，它既取决于溶液的化学组成，又取决于溶液中所溶解的固体物质的总量。

因此，仅根据比重来确定水玻璃溶液中溶解了的固体物质的含量是不可能的，因为，由于水玻璃中氧化钠和氧化硅的结合形式繁复多样，不同的 Na_2O 和 SiO_2 配合比所构成的两种或若干种组合，可能具有同一比重，而固体物质含量却不相同。所以，要想测定溶解物质的

数量，还必须知道水玻璃的模数。

用水玻璃調制的硅酸盐調合物，其硬化首先是由于胶体氧化硅的凝結作用而引起的。在高模数的硅酸盐調合物中，这种現象尤为显著，因为这种調合物含有大量聚集状态不稳定的胶团，在各种因素的影响下极容易凝結。

从溶液中析出的 SiO_2 胶体将集料的顆粒胶結起来，因而促成了硬結过程。 SiO_2 胶体的这种作用仅发生在它从溶液中析出的瞬間。

为了确保 SiO_2 胶体能从水玻璃中析出来，可在水泥中加进氟硅酸鈉。

关于耐酸水泥的硬化过程，很多研究工作者都作过研究，目前所提出的假說大部分都認為氟硅酸鈉在水泥石硬化过程中起着特別重要的作用。

将 Na_2SiF_6 与水玻璃拌和，就会生成多孔的固体物质，它是 NaF 与 SiO_2 的混合物以及一部分沒有反应完全的碱金属硅酸盐和氟硅酸鈉。物料的强度是由于析出的 SiO_2 胶体具有胶結作用而产生的。二氧化硅的顆粒互相連結起来，形成坚固的氧化硅骨架，在骨架的空隙中就存在着 NaF 和 Na_2SiF_6 的顆粒。

图 1 所示系掺有氟硅酸鈉的水玻璃硬化后的試件（透明切片）的显微結構^①。

試件的基质是折光率为 1.44 的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。試件上有許多寬 0.005 到 0.10 毫米的裂紋。裂紋长短不一，方向各异。沿着裂紋和在另外一些不大的地方，凝胶似乎干燥而变成了玻璃。在浸油中，不用检偏鏡也能发现少量折光率为 1.477 的玻璃。

在試件的孔隙和裂紋中，发现有大量細小的晶体。在显微照片上，可以看到晶体聚集在孔隙中的情形。大部分晶体都是立方体形的，呈明显的負突起，折光率比較低（1.325）。晶体的粒径約为 0.015 毫米，这是 NaF ；其余的晶体是氟硅酸鈉（ Na_2SiF_6 ）。这些晶体呈柱状，无色，折光率为 1.310。在上述的細晶体中間往往也能見到个别較大的晶体。

① 系中央工业建筑科学研究所 3. M. 拉里奧諾娃做的显微研究的材料。

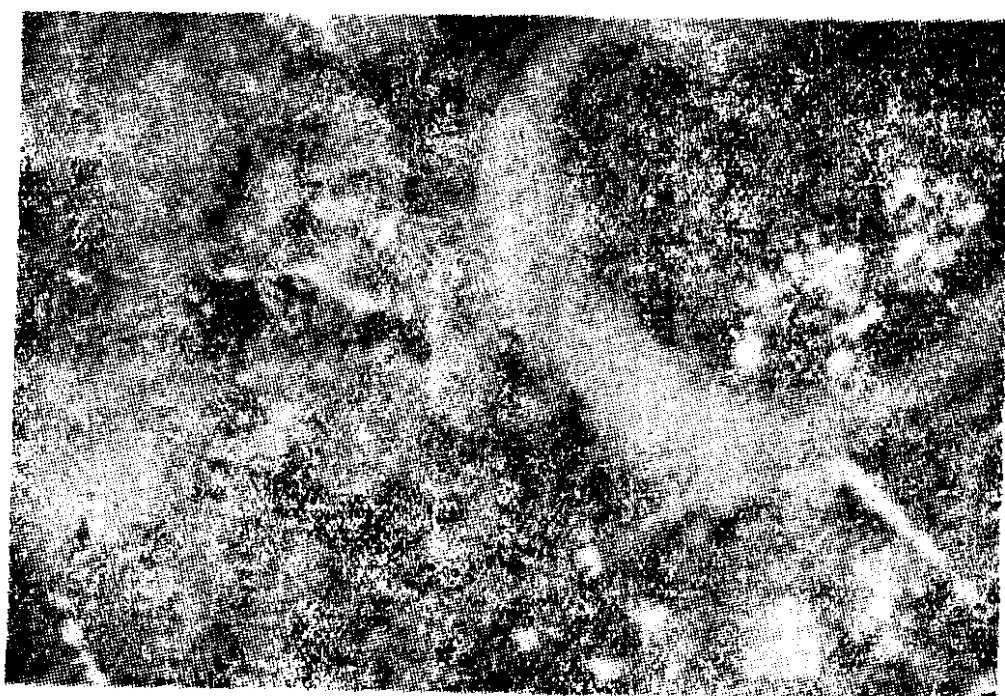
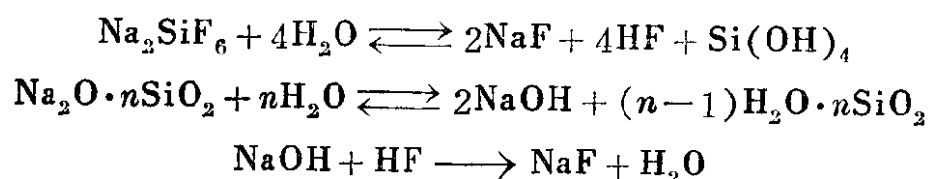


图 1 掺有氟硅酸钠的水玻璃在硬化后的显微结构

这些晶体的突起很高，平行消光，在正交偏光下呈一级黄色和粉红色，平均折光率为 1.514。根据光学特性判断，粗粒晶体可能是二硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)。最后，试件中还可能显微分析发现不到的复杂的氟盐存在。

掺入 Na_2SiF_6 的水玻璃的硬结是一个复杂的过程。氟硅酸钠与碱金属硅酸盐相互作用的反应式如下：



氟硅酸钠由于在水中的溶解度小，因此与水玻璃的反应很慢。如果在混合物中不加 Na_2SiF_6 ，而加入易溶于水的 MgSiF_6 ，则在适当的浓度下，混合物瞬即发生凝结。

混合物硬结的速度在很大程度上取决于 Na_2SiF_6 的加入量。混合物中氟硅酸钠含量愈多，硬化的速度愈快。这种关系可以用质量作用定律给以解释。当混合物中氟硅酸钠的含量高时，它在溶液中水解的分子数也增多，因此和碱金属硅酸盐的反应也比较强烈。

当掺有 Na_2SiF_6 的硬化的水玻璃试件加热到 200°C 时，水份即被

排除。試件变成孔隙度极大的半透明体。孔隙的直径为 0.05 至 1.0 毫米。孔隙的间距为 0.07 至 0.24 毫米。用放大鏡观察时，发现在大孔隙的壁上有凝固的凝胶状物质液滴。

图 2 所示即試件在 200°C 下加热后的显微結構（透明切片；用检偏鏡观察；放大至 160 倍）。

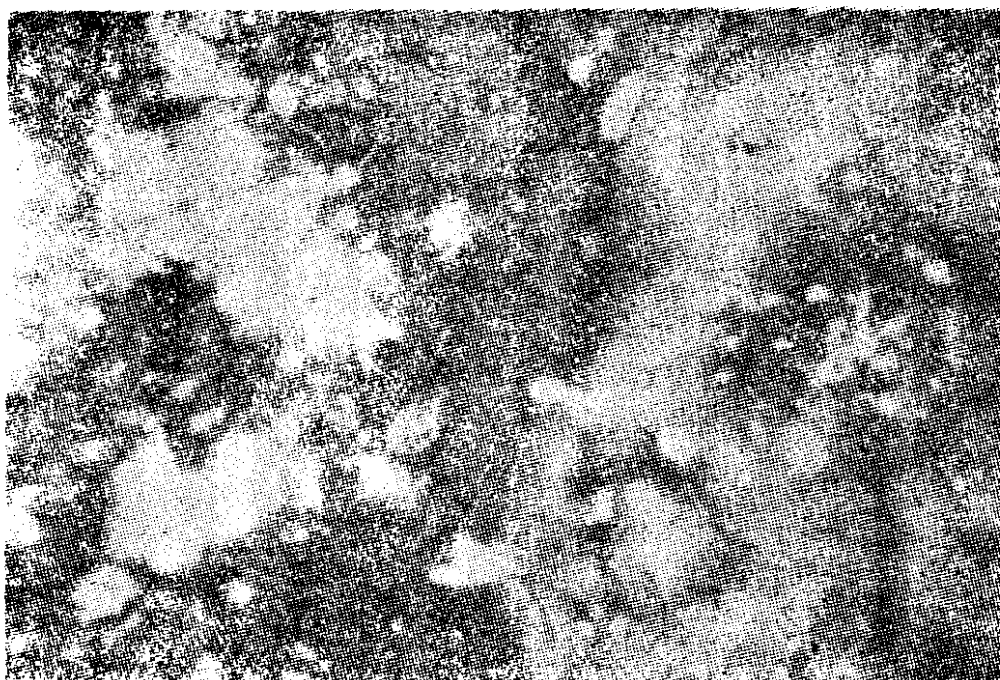


图 2 掺有氟硅酸钠的水玻璃在 200°C 温度作用后的显微結構
(用检偏鏡观察得到)

从图 2 看出，加热后的試件中凝胶数量比未加热的試件要少得多，而玻璃体的量增加了。凝胶的折光率为 1.44，玻璃体为 1.477。在玻璃体中发现有大堆大堆的 NaF 晶体和零星微小的 Na_2SiF_6 晶体。 NaF 的数量較前一种切片为多。但是 NaF 的存在并不单是玻璃体的特征。在未經加热的試件中，由于凝胶的妨碍，看不清切片中的 NaF 晶粒。

这个試件与前一試件的不同点是具有大量二硅酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) 晶体。二硅酸盐晶粒的粒径为 0.02 至 0.10 毫米。

对于掺入氟硅酸钠的硬化后的水玻璃所进行热分析研究，証实了显微研究的数据。从图 3 看出，在 $90 \sim 125^{\circ}\text{C}$ 温度区内，吸热效应极为明显，这是由于湿存水份被剧烈排除和 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的脫水的結果。

曾經定量地测定了掺入氟硅酸钠的硬化的水玻璃試件在加热时所

失去的水份，結果查明大部分水份是在 100°C 时，即試件干燥的过程中排除的。

从 100 到 400°C 之間排除的是硅酸凝胶脫水所析出的残余水份。

图 4 所示系掺入氟硅酸鈉的水玻璃在加热时的脫水曲綫。

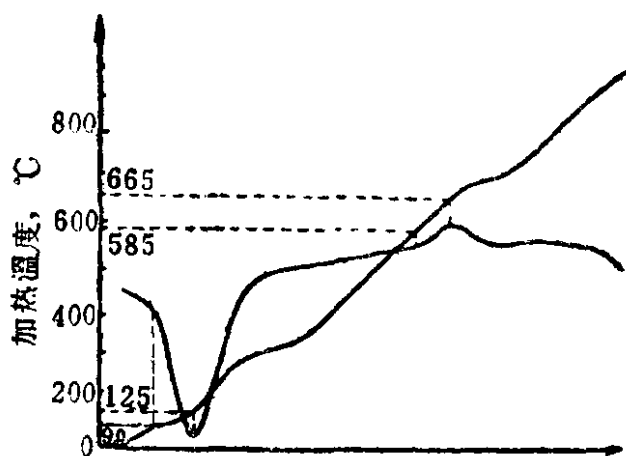


图 3 掺入氟硅酸鈉的水玻璃硬化后的热分析曲綫

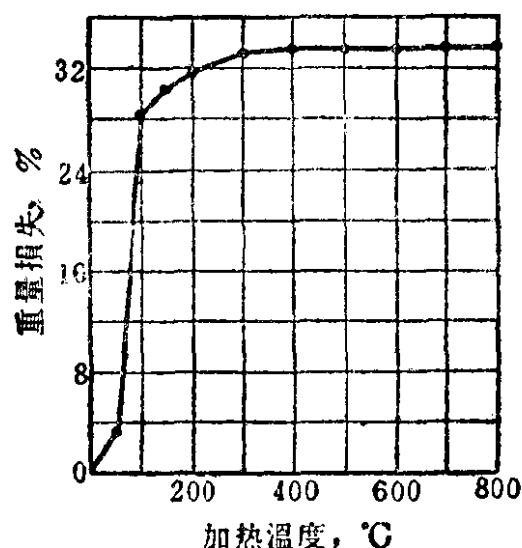


图 4 掺入氟硅酸鈉的硬化的水玻璃在加热时的脫水

由于水份的排除，通常都发现有收縮的現象。但是掺氟硅酸鈉的硬化的水玻璃試件初次加热时却相反地膨胀起来。在加入集料的情况下，則水泥石初次加热时发生收縮。

将掺入氟硅酸鈉的硬化的水玻璃 試件由 200°C 加热到 500°C ，并未发现其显微結構有任何改变（与加热到 200°C 的試件的显微結構相比）。

这一点亦为試件从 300°C 加热到 600°C 时所绘制的热分析曲綫所証实。

加热到 600°C 时，凝胶量逐渐减少，而玻璃体含量逐渐增加。在大堆細小的氟化鈉晶体中，可以看到有二硅酸鈉的晶粒。

此外，还能看到硬化的水泥石的結構有某些疏松的現象，这种現象的产生大概是因为： SiO_2 凝胶在加热时（由于脫水）轉化为 β 石英的亚微晶系，当温度为 573°C 时，又发生晶态轉化，引起水泥石結構的疏松。

根据文献的资料得知，氧化硅的这种结晶现象是完全可能的。

例如，B.И.維尔納特斯基^[2]指出，石英是存在于自然的和人造的氧化硅唯一安定的形态，所有结晶的和非结晶的氧化硅都有向石英转化的倾向。

Г.В.庫科列夫^[3]認為，当硅酸凝胶在 1000°C 左右或更高的温度下煅烧时，会生成极细小的方石英和鳞石英晶粒；如果将硅酸凝胶在潮湿条件下以 250°C 加热 6 个月，则生成的是石英和鳞石英。如采用 NH_4F 作矿化剂，便能加速氧化硅的结晶，在 300°C 下加热到 10 小时以后就能看到结晶的现象。

根据勒夏忒列^[4]的资料，由“冻状氧化硅”获得的晶体的粒度，决不会达到 1 毫米，甚至常小于 0.01 毫米。作者还指出，在碱性介质中，在 300°C 时，石英的结晶极为迅速。

在勃朗等的著作^[5]中所收集的资料证明，在蒸压器内于 $360\sim 400^{\circ}\text{C}$ 下以及在有 Na_2CO_3 溶液存在的情况下（即在碱性介质中），粗石英晶粒的形成进行得最为迅速。

因此，掺入氟硅酸钠的硬化的碱金属硅酸盐在加热时，对于石英的结晶造成许多有利的条件：碱性介质，有矿化剂氟化钠，存在高温，以及由于水份蒸发而提高了试件内部压力等。

试件继续加热到 700°C 时，将导致很大程度的玻璃化，并且由于尚未化合的氧化钠与由硅酸凝胶脱水生成的氧化硅相互作用，生成大量的二硅酸钠。

存在于水泥石中的氟化钠很可能起着加速二硅酸盐结晶的作用。

加热到较低温度（低于 600°C ）的试件在显微分析中发现的少数二硅酸钠晶体，是未离解的硅酸钠的结晶产物，它在水玻璃中的存在形式是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

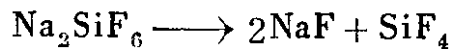
在热分析曲线上，在 $585\sim 665^{\circ}\text{C}$ 温度区内有一个放热效应，这大概是因为开始迅速地生成二硅酸钠的晶体所致。

试件加热到 800°C 时，其表面将出现局部熔化现象。在玻璃体中发现有细的氟化钠晶体以及粗的二硅酸钠晶体聚积的情况，后者在数量上比加热到较低温度的试件要多得多。

加热到 900°C 的試件，其显微结构与原来的試件比較，所不同的是所含的玻璃体較多，而二硅酸鈉較少。这是由于一部分二硅酸鈉的晶体在 874°C 时就变成了熔融体的緣故。

为了判定硬化的水泥石中的 Na_2SiF_6 在加热时的状况，特绘制了工业氟硅酸鈉的热分析曲綫（图 5）。

在热分析曲綫上可以看到三个吸热效应。第一个吸热效应在 100°C 左右，是由于湿存水份的排除而产生的。在 $530\sim 560^{\circ}\text{C}$ 之間，由于氟硅酸鈉的分解，便产生了第二个吸热效应，其反应式为：



在将硬化的水玻璃和工业氟硅酸鈉的两个热分析曲綫（图 3 和图 5）进行比較时，应当指出，氟硅酸鈉在加入到水玻璃內以后，大部分都发生了分解，因为在硬化的水玻璃的热分析曲綫上，沒有氟硅酸鈉所固有的 $530\sim 550^{\circ}\text{C}$ 的吸热效应。

对于純氟硅酸鈉粉末的热分解也进行过研究。发现在煅烧氟硅酸鈉粉末时，有一部分氟被排出。为了检查氟气的挥发情况，将煅烧氟硅化物时析出的气体通入水中，并测定了水中氟化物的含量。結果发现在 100°C 温度的作用下，氟实际上并不挥发。在 100°C 时一部分氟呈 HF 逸出是可能的，因为氟化氢的沸点是 39°C 。

在 300°C 温度的作用下，才有一部分氟挥发出来。

加热到 500°C 时，氟将猛烈地从氟硅酸鈉粉末中排出。这一过程是由于氟硅酸鈉按上述的反应发生分解而造成的。如上所述，根据热分析曲綫的数据，分解反应应当在 $530\sim 550^{\circ}\text{C}$ 之間开始发生。但是，长時間保持在 500°C 也会引起氟硅酸鈉的分解。加热的温度越高，上述的过程越猛烈。

在对煅烧过的氟硅酸鈉試件进行显微研究时发现，在 550°C 温度

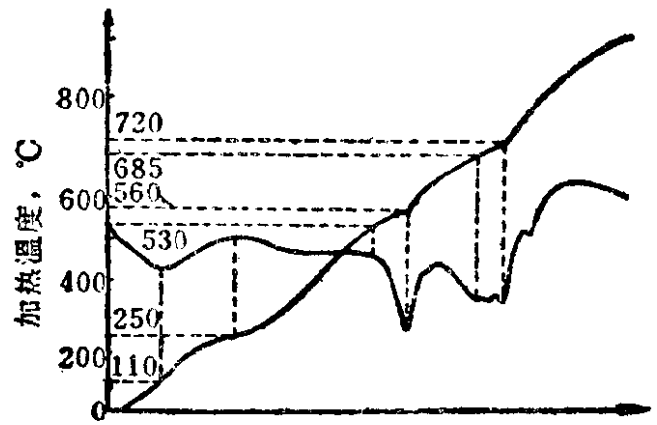


图 5 工业氟硅酸鈉的热分析曲綫