

烧结过程铁酸钙 生成及其矿物学

郭兴敏 著

SHAOJIE GUOCHENG
TIESUANGAI
SHENGCHENG JIQI KUANGWUXUE

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书是烧结理论中高温合成矿物的一本基础性著作,着重从矿物学上描述了烧结过程铁酸钙生成的相平衡及动力学过程。内容主要包括矿物类型与晶体结构、形态,自由能、相律在铁酸钙及相关矿物生成-解离反应中的应用,铁酸钙生成机理、生成速度,以及铁酸钙矿物学和冶金性能等,着重介绍了矿物在烧结过程中热力学、动力学及晶体结构的基础,同时反映铁酸钙理论的新成就和新进展以及作者的近期研究成果。本书可供高等院校冶金和材料专业的教学用书,亦可作为科研、生产工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

烧结过程铁酸钙生成及其矿物学/郭兴敏著.-北京:
冶金工业出版社,1999.7
ISBN 7-5024-2361-3

I. 烧… II. 郭… III. 铁酸钙-烧结 IV. TF046.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 15387 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 戴 群 美术编辑 李 心 责任校对 杨 力 责任印制 李玉山
北京梨园彩印厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1999 年 7 月第 1 版, 1999 年 7 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 5.875 印张; 150 千字; 178 页; 1-1000 册

18.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64013877

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

铁酸钙是熔剂性烧结矿的主要粘结相，它的量和结晶形态决定着烧结矿的还原性和强度。高炉冶炼实践表明，使用熔剂性烧结矿时，可以不另添加熔剂，减少炉内热量消耗，又能迅速而均匀造渣，另外熔剂性烧结矿也具有还原性好和强度高的特点，与其他炉料结构相比，可以降低冶炼焦比和提高高炉利用系数。随之而来，铁酸钙的平衡关系、生成速度及生成形态对烧结矿性能的影响等也引起了人们的高度重视。

作者在教学和科研工作中深感需要一些与研究方向相关的专著，为同行和后来的研究者提供一些参考和借鉴，同时也能加速专业理论的更新和发展。于是，集多年在铁酸钙生成研究方面的资料和成果，整理成书。书中立足于从基础理论出发，根据矿物类型与结晶习性的关系解释烧结过程铁酸钙生成形状，根据热力学、相律关系分析不同体系内铁酸钙相平衡产物，根据化学反应速度和传质过程研究了铁酸钙生成机理和速度，提出一些新的观点和方法，来揭示烧结过程成矿现象的内在规律。但是，科学技术是发展的，结论是相对的、有条件的，书中肯定有局限和不足之处，仅供读者讨论。如果能起到抛砖引玉的效果，作者将会感到无限地欣慰。

本书出版之际，谨向启蒙作者进行铁酸钙方面研究的两位导师——东北大学杜鹤桂教授和日本九州大学小野阳一教授，以及在研究中予以大力帮助的前田敬之博士表示衷心感谢，谢谢他们多年的培育和指导。成书过程中，曾得到王鉴教授、张圣弼教授等人的热情鼓励和支持，王鉴教授在百忙之中审阅了书稿并提出一些宝贵意见，书中部分研究得到国家教育委员会留学回国人员资助费支持，作者也一并表示谢意。

郭兴敏

1999年3月

目 录

1 绪 论

1.1 铁酸钙定义	1
1.2 烧结过程的特点	2
1.3 矿物学的研究方法	4
1.3.1 矿相显微镜观察	4
1.3.2 X射线衍射分析	10
1.3.3 电子探针微区分析	12
参考文献	14

2 矿物的晶体结构与形态

15

2.1 矿物结晶学基础	15
2.1.1 晶体的概念	15
2.1.2 晶体对称性及分类	18
2.1.3 结晶轴与晶体符号	21
2.1.4 晶格质点与晶格结构	25
2.1.5 类质同象与同质异象	28
2.2 矿物类型与形态	31
2.3 烧结原料的矿物学特点	33
2.3.1 铁氧化物	33
2.3.2 熔剂	36
2.3.3 脉石	37
参考文献	40

3 烧结反应与相平衡

41

3.1 热力学一般规律	41
-------------------	----

3.2	生成与离解反应	42
3.3	相稳定性与自由能	45
3.4	相律	46
3.5	二元系内矿物间的相关系	48
3.5.1	相组成与相图类型	48
3.5.2	FeO-SiO ₂ 系	51
3.5.3	FeO-Fe ₃ O ₄ 系	52
3.5.4	CaO-SiO ₂ 系	54
3.5.5	CaO-Al ₂ O ₃ 系	57
3.5.6	CaO-Fe ₂ O ₃ 系与铁酸钙	59
3.6	三元系内铁酸钙	64
3.6.1	三元相图表示方法	64
3.6.2	三角形划分法及分类	66
3.6.3	液相冷却过程分析	69
3.6.4	CaO-FeO-Fe ₂ O ₃ 系	71
3.6.5	CaO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ 系	77
3.6.6	CaO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ 系	82
3.7	CaO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系铁酸钙	89
3.8	从平衡态到非平衡态的推理	94
	参考文献	95
4	化学反应速度和传质过程	98
4.1	多相反应的动力学基础	98
4.1.1	化学反应速度	98
4.1.2	扩散	99
4.1.3	固相生成过程	102
4.2	CaO-Fe ₂ O ₃ 间铁酸钙形成机理	110
4.2.1	研究方法	113
4.2.2	实验结果与讨论	114
4.3	铁酸钙层内 Ca ²⁺ 有效扩散系数	122

4.3.1	$\text{CaO (p)} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (p)}$ 扩散偶制备	123
4.3.2	有效扩散系数公式的推导	125
4.3.3	测定方法与结果	128
4.4	混合层内铁酸钙初期生成的动力学模型	133
4.4.1	反应动力学模型	135
4.4.2	参数确定与分析	139
4.5	Al_2O_3 对铁酸钙生成机理及速度的影响	143
4.5.1	引言	143
4.5.2	Al_2O_3 与 CaO 、 Fe_2O_3 及 CF 间的反应	144
4.5.3	含 Al_2O_3 三元铁酸钙固溶体生成	147
4.5.4	Al_2O_3 对铁酸钙生成量的影响	151
4.6	$\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系铁酸钙生成速度	152
4.6.1	烧结温度与铁酸钙生成的关系	155
4.6.2	化学组成对铁酸钙生成的影响	157
4.6.3	针状铁酸钙形成机理	160
	参考文献	162
5	铁酸钙矿物学及冶金性能	164
5.1	$\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系	164
5.2	$\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系	168
5.3	SiO_2 、 Al_2O_3 对铁酸钙还原和膨胀性能的影响	170
	参考文献	176
附	录	177
I	元素原子半径与共价半径	177
II	元素离子半径	178

1 绪论

1.1 铁酸钙定义

铁酸钙是一种含钙铁酸盐,主要有铁酸二钙 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 铁酸一钙 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和铁酸半钙 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。后来,人们发现不同的烧结气氛可以改变铁酸钙内部分铁离子的价态,如 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} , 以及铁酸钙与含铝、含硅氧化物或盐类接触时 Al^{3+} 可以置换 Fe^{3+} , 随继 Si^{4+} 也可以固溶铁酸钙之内形成固溶体,分别称为 $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系三元铁酸钙如 $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及其固溶体和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系四元铁酸钙如 $7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO-}9\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO}$ 固溶体、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot 3(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 的固溶体、 $2\text{CS} \cdot 3\text{C}(\text{F}, \text{A})_3$ 或 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{Fe}, \text{Al})_{18}\text{O}_{36}$ 固溶体等,也有直接称为“钙铝硅铁酸盐”(SFCA)或复合铁酸钙^{[1][6]}。

铁酸钙得到工业上的重视,可以说是始于对熔剂性烧结矿的研究,随着熔剂性烧结矿在高炉上的成功应用,逐渐形成了烧结矿粘结相的铁酸钙理论。研究熔剂性烧结矿发现,在强度和还原性等性能上都比自然碱度烧结矿好,加入高炉既能保证降低焦比和顺行,而且烧结成型温度又低,可以达到提高产量和节约能源的目的。因此,60年代中期到70年代初期,在铁矿石生产上,铁酸钙系烧结理论逐渐取代了硅酸盐系烧结理论,可以说是烧结矿

固结理论发展上的一次革命。70年代以来，人们在原料组成、烧结条件及冷却条件对铁酸钙生成量、矿物学性质的影响等方面进行了大量研究，为生产优质的烧结矿奠定了理论基础。

1.2 烧结过程的特点

烧结矿的主要原料有铁矿物（包括铁矿石和返矿）、熔剂（石灰石、白云石）和燃料（煤粉和碎焦），其中熔剂主要解决高炉冶炼渣过程中降低熔点和脱硫的需要，燃料主要是提高烧结料层温度，保证具有一定的液相量来维持必要的烧结矿强度。

把熔剂加入烧结矿与直接加入高炉相比有以下两个优点：

- (1) 熔剂是均匀分布于含铁炉料中，可以提高渣相形成的均匀性。
- (2) 石灰石分解： $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ 是一个吸热反应，移到高炉外进行，可以减少炉内贵重的冶金焦消耗，同时降低炉内还原气体中 CO_2 含量，提高了间接还原速度，又降低煤气量，减少了炉顶煤气带出的粉矿损失。

烧结混合料经加水造球，置于烧结台车之上。在顶部给混合料点火，从底部抽风，通过床层吸收空气，使热火焰前沿通过床层，如图 1-1 所示。

如果更详细地考虑床层的横断面，在热火焰前沿到达之前，混合料被空气加热，水分蒸发、石灰石分解以及发生一些固相反应。热火焰前沿到达时，燃料点火、燃烧。燃料消耗产生大量的热，导

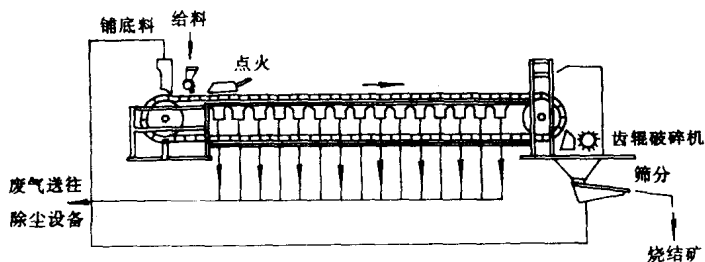


图 1-1 底部抽风烧结机的示意图

致低熔点矿物熔化，矿粉颗粒间出现液相，矿石和熔剂的颗粒部分溶入液相。热火焰前沿过后，烧结矿被从床层顶部进来的冷空气冷却，冷却过程中液相凝固、新的矿物和结晶结构形成。未完全反应的颗粒（较大的）被凝固的液相粘结在一起。图 1-2 是烧结过程中料层横断面示意图。顶部断面是由多孔烧结矿组成，中间是热火焰前沿到达处形成的液相生成层，在底部是未烧结的原料混合料。



图 1-2 烧结过程
中料层横断面示意图

烧结过程结束后，烧结矿从台车上卸下、破碎、冷却和筛分，成品进入高炉。筛下物返回原料处。也有部分筛上物作为铺底料重新放置在台车上。

图 1-3 是烧结料层内不同厚度处的温度随时间的变化曲线。由于床层内热分布不同，导致不同时刻料层内温度分布的变化，即在床层下部，最高温度变高，峰值温度停留时间增加，冷却速度稍有减小。从图上可以清楚地看到，烧结操作是一个快速过程，温

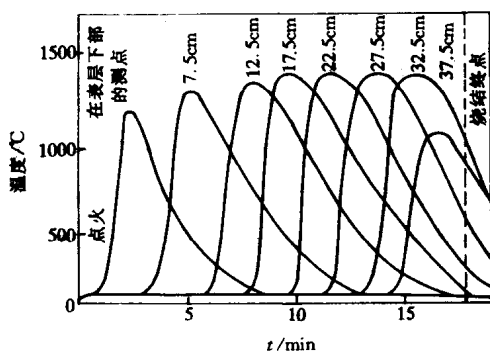


图 1-3 烧结料层内不同位置处温度随时间的变化

度从 100℃ 左右开始以大于 1000℃/min 速度迅速提高, 根据加入焦粉量不同, 达到的最高温度从 1200℃ 到 1350℃。这个峰值温度保持几分钟后, 以 100℃/min 到 300℃/min 的速度降温。实际成矿是在超出 1100℃ 的温度区域进行, 在这个区域的总停留时间一般不超过 3~4min。由于这样短的停留时间, 不是所有的反应都能达到平衡。相对固-液反应和固-固反应来说, 通常液相间的反应达到平衡的可能性很大, 而达到平衡的程度, 受液相的性质如粘度等因素的影响。

尽管采取各种办法充分混合原料, 在显微程度上仍存在局部不均匀的地方, 如燃料(煤粉)、吸热原料(石灰和水)及矿石成分等都将造成微观上成矿条件的差异, 如烧结组成、温度和气氛。同时, 烧结操作自身的波动也可能导致非均相烧结矿等等。因此, 台车顶部、中部和下部得到不同的热分布曲线、多孔床内不同的气流分布曲线, 温度水平和氧化性不同导致了烧结条件的变化。所以, 烧结床层高度和局部非均匀的双重的影响, 使烧结矿的宏观上具有大量不规则孔洞结构, 微观上呈现出多孔的复合相, 这种多孔结构也不同程度地提高了含铁相的还原性。这些宏观和微观结构的因素决定了烧结矿的性能。

1.3 矿物学的研究方法

1.3.1 矿相显微镜观察

1.3.1.1 矿物的反射率

同一强度的人射光照射到矿石光片(表面经研磨、抛光)之上, 不同矿物反射光的强度也不一样, 这是矿物的一个固有性质, 它表征矿物的反射能力, 一般用反射率 R 来表示:

$$R = (I_r/I_i) \times 100\% \quad (1-1)$$

式中 I_i ——表示入射光强度;

I_r ——表示反射光强度。

图 1-4 为比色目镜法测定反射率的仪器结构简图。把两台同

类型矿相显微镜与一个比色目镜联合而成。将被测矿物和标准矿物的光片分别置于两个载物台上,让入射光分别从两光片反射后,经物镜、偏光镜和棱镜到达比较目镜,在目镜中同时看到两种矿物的形象。然后,将载有低反射能力矿物的显微镜旋转至平行偏光的位置,再旋转载有强反射能力矿物的显微镜的偏光镜,使两矿物的光亮度在比较目镜内相同为止,分别记录载被测矿物和标准矿物显微镜两偏光镜旋转的角度为 θ 和 θ_0 。

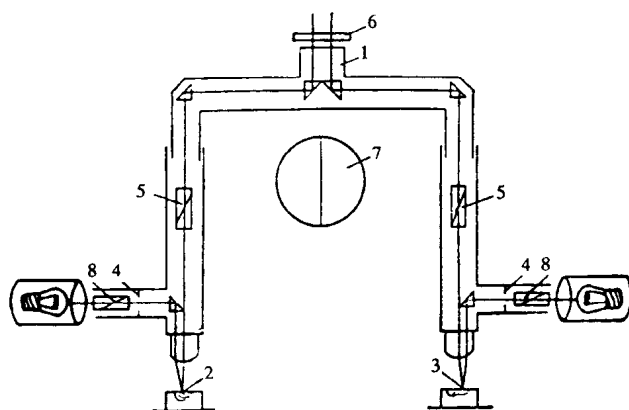


图 1-4 比色目镜法测定反射率的仪器结构简图

1—比较目镜；2—被测矿物；3—标准矿物；4—光圈；5—上偏光镜；
6—滤光片；7—目镜内视野形状（左为被测矿物，右为标准矿物）；8—前偏光镜

从物理学可知，通过两偏光镜的光强度与两偏光镜夹角正弦平方成正比关系，故可以计算出矿物的反射率 R ：

$$\frac{R}{\sin^2 \theta} = \frac{R_0}{\sin^2 \theta_0} \quad (1-2)$$

式中 R ——被测矿物的反射率；

R_0 ——标准矿物的反射率。

除此之外，测定矿物反射率还有视测光度法和光电光度法等。

1.3.1.2 解理及解理角

许多矿物具有解理，但解理的方向、组数及完善程度并非相同，研究表明解理面与晶面、晶轴有一定关系。因此，它可以作为矿物鉴定的辅助条件。但是，解理缝的宽度除了与矿物自身性质有关外，还与切片方向有关，即切片平面与解理面垂直时，解理缝最窄，代表真实的解理缝宽度。解理面与切面是否垂直可借助于升降镜筒观察解理缝是否向两边移动，如果解理缝细而清晰，升降镜筒解理缝不向左右移动，说明两者垂直。

晶体上两组解理夹角是固定的，是鉴定矿物的重要依据。但测定解理角时，只有切片同时垂直于两解理缝时才有意义。其测定方法如图 1-5 所示，首先选择一合适矿物颗粒，移动切片使解理缝交点与目镜十字线重合，接着转动载物台使一组解理缝与目镜纵线重合，记下载物台读数 a° ，再旋转载物台，使另一组解理缝与目镜纵线重合，记下载物台读数 b° ，那么二次读数差 $(a^\circ - b^\circ)$ 即为两组解理面的解理角。

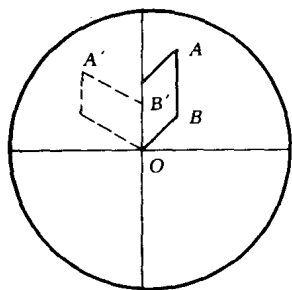


图 1-5 解理角
测定方法示意图

1.3.1.3 反射色、内反射色和矿物颜色

反射色是指不透明矿物光片在垂直光照射下看到的颜色，即光片表面对单向垂直光反射的颜色；而内反射色是指某些透明或半透明矿物，当光线照到光片上有部分光线透入矿物内部，碰到矿物内部的解理面、裂纹、晶粒界面等再反射出来时，显示出的颜色。

对于不透明矿物，光线很难透过，反射能力大，所以没有内反射，矿物颜色与反射色一致。对于透明矿物，白光中各色光都能自由透过时，矿物为无色透明，部分透过时则显有色透明，这种颜色叫做体色，因反射光极少，所以矿物颜色与体色相同。半

透明矿物介于不透明和透明之间,一部分光线透过矿物构成体色,一部分光线被矿物反射构成反射色,即包括内反射和表面反射,但这时矿物的颜色一般与体色相一致。经验表明,反射率大于40%的矿物,其颜色与反射色相同;反射率为40%~12%的矿物,其颜色与内反射色相同,与反射色互为补色,即透射光和反射光的总和,相当于白色光;反射率小于12%的矿物,绝大多数光都能透过,矿物颜色与内反射色一致,呈透明无色或灰白色或由白光分解干涉作用产生彩色,这时的反射色呈深灰色。

1.3.1.4 偏光性质——消光现象

当上、下偏光镜的振动方向相互垂直,这两个正交偏光镜间不放置任何矿物薄片时视域完全黑暗。如果放上矿物薄片,则因矿物的性质和切片方向不同,而显示出不同的光学性质。

一般把入射光通过下偏光镜和矿物薄片,被上偏光镜全部阻挡,呈现出黑暗视域的现象称为消光现象。显然,在正交偏光镜间放置均质矿物薄片或非均质但垂直于光轴的矿物薄片,由于其光率体切面为圆切面,光垂直射入时不改变入射偏光的振动方向,即便旋转载台 360° ,仍保持黑暗视域,称为全消光。可是在正交偏光镜间放置非均质矿物薄片的其他方向切片,其光率体切面均为椭圆,光垂直射入时发生双折射,分解成两种偏光,其振动方向必定存在分别平行于光率体椭圆切面的长、短半径。当透过下偏光镜的入射光振动方向与矿物薄片的光率体椭圆半径之一平行,与另一半径垂直,而振动矢量在垂直方向的分量为零,这样透过矿物薄片的光并未改变振动方向,也就不能透过上偏光镜,出现消光现象。载物台旋转 360° 这样的机会有4次,所以非均质矿物在这种情况下会出现四次消光现象。由此可知,在正交偏光镜间呈现全消光的矿物,可能是均质矿物也可能是垂直于光轴切片的非均质矿物,但出现4次消光现象的矿物一定是非均质矿物。

非均质矿物除了垂直光轴以外的任何方向切面,在正交偏光镜间消光时的位置,称为消光位。矿物薄片在消光位时,其光率体椭圆切面半径必定与上、下偏光镜振动方向平行。当偏光显微

镜中上、下偏光镜振动方向已知（一般以目镜十字线代表上、下偏光镜振动方向），就可以确定矿物薄片光率体的椭圆半径方向。

由于非均质矿物处于消光位时，其光率体椭圆半径与目镜十字线是一致的，据此可将消光现象分为下列三种类型：平行消光、斜消光和对称消光，如图 1-6 所示。表 1-1 为各晶系矿物的消光类型。

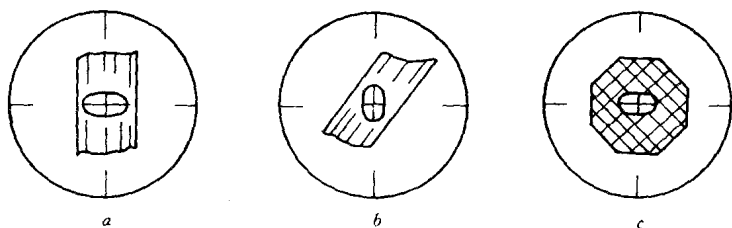


图 1-6 非均质矿物消光现象的三种类型

a—平行消光；b—斜消光；c—对称消光

表 1-1 各晶系矿物对应的消光类型

轴 性	晶 系	特 征
一轴晶	各晶系	多为平行消光或对称消光，斜消光较少
二轴晶	斜方晶系	平行消光、对称消光 and 斜消光
	单斜晶系	斜消光，仅在垂直 (010) 的切片上有平行消光或对称消光
	三斜晶系	斜消光

不透明矿物偏光性质的表现，不如透明矿物那样清楚，但对于区分均质矿物和非均质矿物却是有效的。均质不透明矿物对垂直入射的平面偏光除产生简单的反射外，并不影响偏光性质，在正交偏光镜间，任意旋转载物台，仍显示黑暗视域。而非均质矿物性质则不同，它能改变入射偏光性质，即改变了偏光振动方向，使部分光线能透过上偏光镜。当旋转载物台使矿物方位改变时，这部分透过光线也随之改变，因而出现明暗变化，表明了矿物的

非均质性。

1.3.1.5 硬度

矿物硬度为矿物对物体侵入时所显示的反抗能力，与其化学成分及晶体构造有关。应用显微硬度计测量硬度时，常用的角锥体有两种。第一种为维氏角锥，它是一个四方锥形的金刚石，两相对面间角度为 136° ，压痕为一正方形，砝码重量 $1\sim 1000\text{g}$ ，所得的硬度以 HV 表示。第二种为克氏角锥，它是一个四面扁锥形的金刚石，两相对长边面夹角 $172^\circ 30'$ ，短边面夹角为 130° ，其压痕为一扁长的平行四边形，长对角线为短对角线的 7.1 倍，所测硬度以 HK 表示。维氏和克氏硬度的计算公式为：

$$\text{HV} = 1.8544 \frac{W}{d^2} \quad (1-3)$$

$$\text{HK} = \frac{W}{0.070128d^2} \quad (1-4)$$

式中 HV——维氏硬度， kg/mm^2 ；

HK——克氏硬度， kg/mm^2 ；

W——角锥体上所加的荷重，g；

d——压痕对角线的长度（克氏硬度以长对角线计算），mm。

1.3.1.6 浸蚀辅助鉴定

浸蚀辅助鉴定是以一定浓度的化学溶液浸蚀矿物的表面，经一定时间后显微镜下观察有无溶解、沉淀和变色等现象，根据各种矿物与化学溶液间作用的不同来区别矿物和显示矿物内部结构的一种方法。有浸蚀的结果是由化学反应引起的，所以化学溶液的种类、浓度、浸蚀温度和时间，必须根据被鉴定对象中可能存在的矿物进行选择。

常用鉴别铁氧化物和铁酸钙的化学溶液及腐蚀条件列于表 1-2。浸蚀时，清除矿物光片上的任何杂物，让光面均匀浸在化学溶液中，达到时间后取出，在无水乙醇内稍加清洗后，用滤纸吸去残留溶液，在显微镜下观察浸蚀结果。

表 1-2 鉴别铁氧化物和铁酸钙化学溶液及浸蚀条件的选择^[2~4]

矿物种类	化学溶液与浸蚀条件				
	HCl : HNO ₃	HCl : H ₂ O	HCl : H ₂ O	46% HF : 乙醇	SnCl ₂ + 乙醇
	3 : 1	1 : 4, 21℃	1 : 4, 60℃	1 : 1, 20℃	SnCl ₂ 饱和
Fe ₂ O ₃	不腐蚀	—	—	不腐蚀	—
Fe ₃ O ₄	变黄	—	—	—	不腐蚀
FeO	变黑	—	—	—	2min 内腐蚀
2CaO · Fe ₂ O ₃	—	30s 内变黑	腐蚀	5min 内腐蚀	—
CaO · Fe ₂ O ₃	—	不腐蚀	不腐蚀	不腐蚀	—
CaO · 2Fe ₂ O ₃	—	不腐蚀	不腐蚀	5min 内腐蚀	—
CaO · FeO · Fe ₂ O ₃	—	不腐蚀	60s 内腐蚀	—	—
4CaO · FeO · 4Fe ₂ O ₃	—	不腐蚀	60s 内腐蚀	—	—
3CaO · FeO · 7Fe ₂ O ₃	—	不腐蚀	不腐蚀	—	—

注：表中“—”表示未知结果。

1.3.2 X 射线衍射分析

晶体衍射所用的 X 射线,通常是在真空度约为 10^{-4} Pa 的 X 射线管内,由高压加速的一束高速运动的电子,冲击阳极金属靶面产生的。当高速电子冲击阳极靶面时,靶面原子的内层电子被激发,跃迁到能量较高的外层。由于内层出现空位,同时激发态电子又不稳定,当电子又从高能态回到低能态时,会以光的形式放出多余的能量,即 X 射线,其中外层电子跃迁至 K 层(最内层),发出的 X 射线为 K 系辐射,外层电子跃迁至 L 层发出的 X 射线为 L 系辐射。X 射线的波长由原子的能级决定,如图 1-7 所示由 L 层→K 层称 K_{α} , M 层→K 层称 K_{β} ,当分

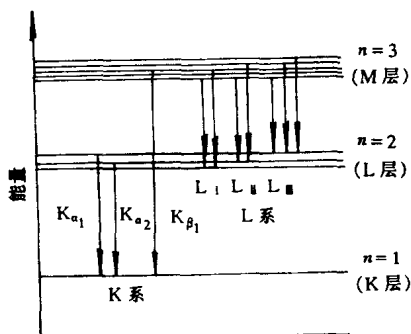


图 1-7 原子能级和电子跃迁时产生 X 射线示意图

分辨率较低时 K_{α_1} 和 K_{α_2} 分不开, 可以用 K_{α} 的平均波长。为了获得单色 X 射线, 还必须滤去非 K_{α} 射线, 通常利用晶体单色器来完成, 通过衍射方法, 只让 K_{α} 射线满足衍射条件, K_{β} 等不满足而被除去。

晶体的空间点阵可划分为一族平行而等间距的平面点阵 (hkl)。同一晶体不同指数的晶面取向, 晶面间距 $d_{\{hkl\}}$ 也不同。X 射线入射到晶体上, 对于一族 (hkl) 平面中的一个点阵面 1 来说, 如果要求面上各点的散射线同相, 互相加强, 就必须满足入射角 θ 和散射角 θ' 相等, 且入射线、散射线和平面法线三者在同一平面内, 这样才能保证光程一样, 如图 1-8a 所示。现在考虑一下图 1-8b 中一族平面 1, 2, 3, …… , 相邻两个平面的间距为 $d_{(hkl)}$, 射到平面 1 上和平面 2 上的 X 射线的光程差为 $MB+BN$, 因为 $MB=BN=d_{(hkl)}\sin\theta$, 光程差为 $2d_{(hkl)}\sin\theta$ 。根据衍射条件, 只有光程差为波长 λ 的整数倍时, 它们才能相互加强而产生衍射, 即

$$2d_{(hkl)}\sin\theta_n = n\lambda \quad (1-5)$$

称为 Bragg 方程。其中, n 称为衍射级数, 可取自然数, θ_n 为衍射

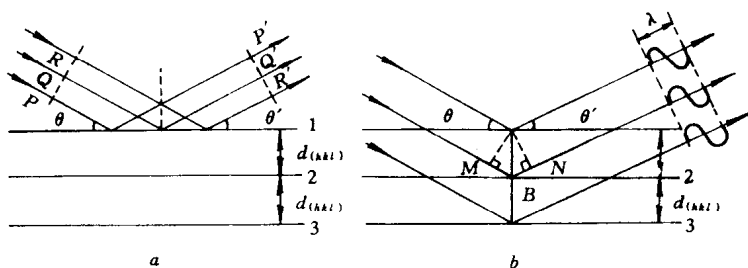


图 1-8 Bragg 公式推导示意图

角。晶面指数为 (hkl) 的一组晶面, 由于它和入射 X 射线取向不同, 光程差不同, 可产生 $hkl, 2h2k2l, 3h3k3l, \dots$, 一级, 二级, 三级, …… 衍射, 但由于 $|\sin\theta_n| \leq 1$, 所以 n 是有限的几个自然数。