

建材情报资料

第7204号

内部资料

国外鑄石資料汇编

大 连 辉 绿 岩 铸 石 厂
北 京 市 建 筑 材 料 科 学 研 究 所
国 家 建 委 建 筑 材 料 科 学 研 究 院 技 术 情 报 室

一九七二年十一月

14498

712.9

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省
地建设社会主义。

备战、备荒、为人民。

对于外国文化，排外主义的方针
是错误的，应当尽量吸收进步的外国
文化，以为发展中国新文化的借镜；
盲目搬用的方针也是错误的，应当以
中国人民的实际需要为基础，批判地
吸收外国文化。

洋为中用。J028833

1017

目 录

用含钛高炉渣制备耐酸耐磨铸石·····	(1)
以高炉矿渣为主要原料铸石的制造方法·····	(4)
通过控制结晶用铜矿渣制造定型铸件·····	(7)
铁矿尾矿铸石制品的性能·····	(11)
烧结铜矿渣铸石制品·····	(15)
铸石粉料制成的玻璃陶瓷·····	(18)
矿渣铸石板材生产的有效工艺·····	(20)
大型铸石铸件的制备·····	(23)
铸石的生产方法·····	(24)
大异型铸石制品的铸造·····	(27)
铸石板快速退火的试验·····	(29)
在铸石生产中用天然气制备熔体·····	(32)
制备硅酸盐铸石熔体的转炉耐火衬里的使用·····	(34)
铸石几种物理技术性能的测定·····	(38)
关于铸石的塑性范围·····	(42)
结构与温度对铸石的机械性能及弹力性能的影响·····	(43)
化学组成对于辉石铸石性能的影响·····	(48)
铜矿渣铸石生产及其应用·····	(53)
铜矿渣铸石的水泥磨衬板·····	(59)

用含钛高炉渣制备耐酸耐磨铸石

铸石的辉石组成可以保证正常的熔制过程的进行和熔体短时间内生成结晶，并可获得微细结晶结构和高的性能。用高炉渣加上小量的附加材料来制备单一矿相辉石铸石的可能性还需要试验来证明，因为此时在辉石组成中掺有大量的硅灰石组份，它的晶格和透辉石（典型的辉石）的很不相同。

本文目的在于研究用含钛高炉渣和不稀缺的原料制备优质辉石铸石的可能性。

试 验 部 分

试验了35种配料（参阅表1）。

表 1 原料的化学组成（%）

材 料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	V ₂ O ₅	TiO ₂
高 炉 渣	29.5	15.1			32.5	10.6	0.9	1.0	0.1	7.5
石 英 砂	99.1	0.4		0.1	0.1	0.1				
铁 矿 石	7.8	7.3	0.1	44.0	2.0	4.9	26.6	0.2	0.7	4.9
铬 铁 矿	5.2	18.4	36.0			16.6	17.7			

所有配料都是按照单一矿相辉石组成计算的。为了把多余的碱性氧化物结合为辉石，根据计算，每百份重量的高炉渣加上19份石英砂就够了。在一些配料中加上更多的石英砂时，导致了酸性晶间玻璃的形成，并提高了它的耐酸度，使用铁矿石和铬铁矿是为了提高铸石的结晶程度并使它的结构微细化。铬铁矿是在辉石组成以外加上的。

配料的各组份原料预先磨碎到颗粒度不大于1毫米，然后予以搅拌。含钛矿渣的粘度不高有助于促进附加材料的迅速熔化。在1400~1450°C温度中保温三十分钟，能制得均匀熔体，熔炼时采用还原气氛可以防止熔体起泡沫并能提高铸件质量。

在浇注之前先将熔体温度降到1300°C，可以减小缩孔的大小和辉石晶体的尺寸。熔体的结晶在900°C中进行30分钟，也就是采用铸石工业中通常所用的制度。

掺加石英砂会急剧地降低熔体的结晶倾向，如果配料中不掺加铁矿石及铬铁矿，则铸石就不能结晶。

掺加上为量不大的铬铁矿可以保证制得细粒的结晶良好的结构。随着配料中铬铁矿含量的增长，辉石晶体的尺寸照例是减小的。不仅铸石的结构特性，而且在含铬铁矿的铸石中掺加的氧化物都影响它的性质（参阅表3）。

参加铁矿石（配料10及11）有时可以制得具有高性能的微细结晶的铸件，但是只有同时加上铬铁矿（配料27~31）才保证了每次试验中肯定地制得这种铸件。最细粒结晶结构是用掺加10%（重量）铁矿石的配料制得的（配料10及27）。如果铁矿石的含量再增大，晶体的尺寸就加大了，从而铸件的性能就降低了。

表 2 几种炉渣铸石配料

配料编号	附加材料，对矿渣的重量百分数		
	石英砂	铁矿石	铬铁矿
8	19	15	
10	23	10	
11	23	15	
13	19		1.5
14	19		3.0
15	19		4.5
16	19		6.0
17	23		1.5
18	23		3.0
19	23		4.5
20	23		6.0
27	19	10	1.5
28	19	15	1.5
29	19	20	1.5
30	23	15	1.5
31	23	15	4.5
35	27		6.0

表 3 几种铸石的性能

配 料 编 号	耐酸度 (%)	磨擦损失 (克/厘米 ³)
8	97.33	0.108
10	98.50	0.004
11	98.80	0.006
13	96.58	0.003
14	98.73	0.006
15	98.03	0.008
16	96.04	0.010
17	96.41	0.013
18	97.42	0.008
19	97.36	0.003
20	98.05	0.005
27	98.62	0.002
28	96.97	0.002
29	97.86	0.028
30	98.12	0.014
31	96.93	0.003
35	99.62	0.006
莫斯科铸石厂玄武岩铸石	99.83	0.007
顿聶茨厂玄武岩铸石	99.39	0.004

配料35中掺加大量的二氧化硅和6%（重量）铬铁矿决定了铸件具有很高的耐酸度。我们建议采用配料14，它的优点是具有很高的耐酸度和耐磨性能，并且在矿渣中所添加的材料为量不大。要制得耐磨性能高的铸石，建议采用组成比较复杂的配料27。而要制得耐酸度高的铸石，则建议采用配料35。

所有建议的配料中附加材料都不超过配料重量的25%。表 3 中的数据证明，建议的材料所制的铸石的最重要的性能不逊于苏联工厂的玄武岩铸石。

在第一乌拉尔矿山设备工厂铸石车间试制工段进行的熔炼中所用的配料是80%的含铁高炉渣和20%的石英砂，另加3%的（100%以外）铬铁矿。这样，这个配料差不多是配料14和35的平均数。进行的试验证实了在实验室研究中测定的工艺参数和配料组成的正确性。由于用的是40毫米以下的矿渣块，要制得均质的熔体，在1400~1450℃温度下熔制时间需要加大到2.0到2.5小时。工厂试制的这种铸石的性能比实验室的为高（参阅表4）。

表 4 在工厂条件下用矿渣制得的铸石的性能

熔 制 編 号	耐 酸 度 (%)	耐 碱 度 (%)	磨 擦 損 失 (克/厘米 ²)
1	99.43	98.41	0.003
4	99.82	99.13	
17	99.11	100.00	0.002

在实验室及工厂熔炼的铸石试样的X射线分析证实，其中只含有一种晶相，可能属于普遍辉石型的辉石（参阅表5）。

表 5 辉 石 晶 面 间 距（最强线）

配 料 13 的 輝 石		配 料 27 的 輝 石		透 輝 石		普 通 輝 石	
<i>d</i>	<i>I/I</i> ₁	<i>d</i>	<i>I/I</i> ₁	<i>d</i>	<i>I/I</i> ₁	<i>d</i>	<i>I/I</i> ₁
2.97	弱	2.97	弱	2.99	强	2.98	10
2.54	中	2.54	中	2.56	弱		
2.50	中	2.50	中	2.52	强	2.52	10

这些结果已为岩相学分析数据所证实。根据炉渣铸石中辉石的光学性能($N_p=1.690-1.714$; $N'_g=1.702-1.726$; $N_g-N_p=0.018-0.030$)也是属于普通辉石的。

鉴于炉渣铸石中辉石含量在90~95%以上〔其余的是：晶间玻璃及少量的（在1%以下）铬铁矿，氧化亚铁，硫化物，金属铁〕，因此基本上可以认为以含钛高炉渣为主制得的铸石是单矿相辉石的。建议采用组成的特征是制得的铸石具有细粒结晶结构和很高度的结晶度。在工厂熔铸的铸石试样的结构还要更细微一些。

含钛高炉渣铸石生产及应用的经济效益是没有疑问的，特别是利用从高炉里出来的高温炉渣熔体更是这样。

结 论

以含钛高炉渣为主，掺加少量的不稀缺的附加材料制得的铸石，其最重要的性能并不亚于苏联工厂生产的玄武岩铸石。

炉渣铸石生产的工艺参数和玄武岩铸石生产的参数没有差别。

（译自苏联“Химия и Химическая Технология” 1967, №10.）

以高炉矿渣为主要原料 鑄石的制造方法

(一) 附图的说明

附图是本发明法制作的铸石的弹性系数与变形的关系图表。

(二) 发明的详细说明

本发明是利用石墨、碳化物为晶核剂，以高炉矿渣为主要原料制造铸石的方法。

换句话说，就是以氧化硅为主要成分，另含有氧化铝、氧化钙、氧化镁和碱，再加入少量的石墨和碳化物，这种混合物经过加热熔融，成型后再将其再加热，使它的大部分成分呈现结晶化的铸石的制造方法。

使玻璃体结晶化，已知有用Au、Pt、Ag、Cu等的金属以及 TiO_2 、 Li_2O 、 ZrO_2 等的氧化物作为晶核剂，可是这些材料的价格都昂贵。

本发明不采用前面叙述的众所周知的晶核剂，而用少量的石墨或碳化物(如碳化硅)，使玻璃结晶颗粒微细，而具有耐酸、耐热、耐磨损、特别是具有极高的破坏强度和抗蠕变性的人工石的经济的制造方法。

本发明是以高炉矿渣为主要原料，融剂和澄清剂为附加原料，石墨或碳化物为晶核剂。按重量百分率计： SiO_2 49~63%， Al_2O_3 5~17%， CaO 25~35%， MgO 3~7%， Na_2O 2~7%，总计应不得少于85%，石墨或碳化物添加1~5%，经熔融生成均质玻璃，该玻璃成型之后，将其在650~1100°C中加热为本方法的特征。

上述规定了必须的成分为85%是由于使用高炉矿渣和天然砂时，生成玻璃网格状结构的氧化物和这种填充氧化物的数量上的原因而能得到优质玻璃的范围，以及结晶后从X射线分析所见黄长石($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)和透辉石(镁黄长石 $2\text{CaOMgO}_2\text{SiO}_2$ 和钙黄长石 $2\text{CaOAl}_2\text{SiO}_2$ 的固熔体)的共晶线或在其共晶线相近的成分比所限制的范围。

SiO_2 大于63%或 Al_2O_3 小于5%时，机械强度降低。

在 MgO 为3~7%时 CaO 超过35%，耐热性降低。

前述成分的总量如果小于85%，则在加热处理结晶化时，变形大，所以将玻璃状态制成所规定尺寸形状的人工石就困难，因此就规定不得小于85%。关于晶核剂的石墨或碳化物(例如碳化硅)的添加量为1~5%，小于1%时不结晶，大于5%也没必要，因为在玻璃成型时，温度少许变化，反而使玻璃粘度的变化增大，呈现短玻璃，强度显著降低。所以规定为1~5%。

石墨或碳化物(例如碳化硅)，与所有原料一起混合或者投入不含有石墨或碳化物的熔融玻璃体中，然后使之再熔融。

关于加入石墨或碳化物的作用，以碳化硅为例，说明如下。 SiC 的一部分在熔融中被

氧化，生成 SiO_2 和 CO ，而在玻璃熔融液中的 SiC 不接触氧化气氛而余留下一部分碳化硅，呈现微细的异相分散在玻璃中，或者是熔融玻璃中的 SiC 的 C 被氧化而变为还原剂，使其他成分中的非金属或金属颗粒析出形成异相。从这样高度微细分散的界面上，在一定温度下结晶化，从而获得具有以下所述各种性能的铸石。

(三) 本 发 明 的 实 施 例

1. 原料的配合比

高炉矿渣100份，天然砂35份，硝酸钠 5 份，石墨和碳化硅 3 份。

2. 铸石成份的分析结果

成 份	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	灼烧减量	C
重 量 (%)	2.4	45.6	13.1	31.2	4.4	0.61	1.3	1.0	0.9	1.0	0.15
克 分 子 (%)	0.922	46.5	7.87	34.15	6.7	0.527	0.997	0.99	0.586		0.767

$$F_{\text{RK}} = \frac{\text{RO}_2 \text{克分子}\% + \text{R}_2\text{O}_3 \text{克分子}\%}{\text{RO克分子}\% + \text{R}_2\text{O克分子}\%} = 1.32$$

注： F_{RK} 是构成网目结构的氧化物与填充网目结构的氧化物之比。

3. 熔融温度

1450°C~1500°C 2 小时。

4. 在结晶炉内的处理温度与时间

在800°C保持40分钟，以后以15°C/分的速度升至995°C，保持30分钟。

5. 抗压试验结果

(1) 试样大小 35.3厘米³

断 面 积 8.83厘米²

重 量 98.8克

(2) 比重 2.80

(3) 抗压强度 极 限 值 5550公斤/厘米²

比例极限 3520公斤/厘米²

(4) 弹性系数和变形

弹性系数 192000公斤/厘米²

试验结果 σ ：抗压强度

δ ：变形

l ：长度

$\bar{\epsilon}$ ： δ/l

(5) 抗蠕变性极大(请参阅附图)。

6. 抗折试验结果

(1) 试样大小：高：6.49毫米，宽：10.98毫米，长：90毫米。

σ	0	113	226	340	453	0	013	226	340	453	566
δ_1	0	0.01	0.01	0.025	0.04	0	0	0.00	0.01	0.04	0.06
δ_2	0	0.04	0.08	0.14	0.18	0	0	0.09	0.140	0.190	0.230
ε	0	0.00625	0.00113	0.00206	0.00275	0	0	0.00113	0.00188	0.00298	0.00362

σ	680	792	905	1020	1130	1250	1360	1470	1590	1700	1810
δ_1	0.08	0.10	0.125	0.145	0.162	0.180	0.200	0.220	0.235	0.250	0.270
δ_2	0.260	0.280	0.310	0.340	0.370	0.400	0.420	0.440	0.460	0.480	0.500
ε	0.00425	0.00475	0.00545	0.00607	0.00665	0.00725	0.00775	0.00825	0.00870	0.00925	0.00962

σ	1930	2040	2160	2270	2720	2840	2950	3060	3170	3290	3400
δ_1	0.290	0.300	0.320	0.340	0.420	0.430	0.440	0.480	0.510	0.540	0.570
δ_2	0.520	0.540	0.560	0.580	0.660	0.680	0.710	0.730	0.760	0.780	0.820
ε	0.0103	0.0105	0.0110	0.0115	0.0135	0.0139	0.0144	0.0151	0.0159	0.0165	0.0174

σ	3520	3630	3740	3850	3960	4080	4190	4310	4420	4540	4650
δ_1	0.600	0.635	0.685	0.720	0.780	0.840	0.920	1.010	1.110	1.220	1.390
δ_2	0.860	0.900	0.940	0.980	1.050	1.110	1.180	1.280	1.380	1.480	1.660
ε	0.0183	0.0192	0.0201	0.0213	0.0229	0.0245	0.0262	0.0288	0.03125	0.0338	0.0382

σ	4760	4870	4980	5100	5230	5320	5440	5550			
δ_1	1.570	1.780	2.010	2.266	2.570	2.860	3.210	3.570			
δ_2	1.850	2.070	2.270	2.520	2.830	3.120	3.480	4.810			
ε	0.0426	0.0482	0.0535	0.0597	0.0675	0.0747	0.0837	0.105			

(2) 试验方法: 两支点距离70毫米, 中间加荷, 在中心受张力侧装应变仪。

(3) 抗折强度 800公斤/厘米²

(4) 抗折强度和受张力侧的拉伸率的关系。

抗折强度 σ_B (公斤/平方厘米)	0	109	189	268	347	426	567	586	654	732	800
拉伸率 $\delta \cdot 10^{-6}$	0	80	155	208	280	345	405	465	525	590	710

7. 耐久性试验

(1) 试验方法: 按德国玻璃技术协会及日本工业标准规定进行。

(2) 试验结果 属于一等(级)

8. 耐酸试验结果

(1) 试验方法: 介质: 60%硫酸 10%硼酸液 温度: 液温50°C

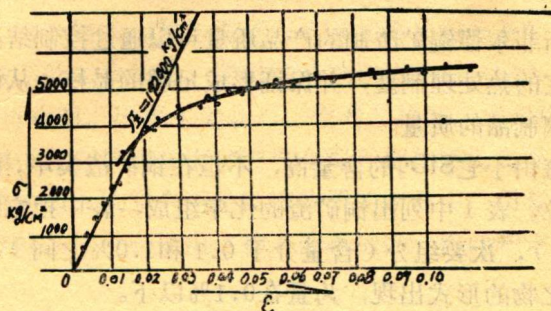
试验时间: 300小时

(2) 试验结果: 减量 0.987毫克/厘米²

依上述的发明方法, 制得的铸石, 具有优良的抗压性、抗折性、耐久性和耐酸性等性能。特别是具有良好的抗蠕变性。这种铸石, 不仅可用于建筑用各种材料, 也由于具有的耐热性、耐磨性之特点, 可在各工业部门中作为新材料广泛地使用。

(四) 本发明的特征与优点

1. 本发明的成分比例是高炉矿渣和天然砂混合用时成分的比例。
2. 可直接利用熔融矿渣本身的热量, 其经济性高。
3. 虽然高炉渣本身的成分百分率变化, 但均属于本发明成分百分率范围内, 可以如愿达到目的。
4. 晶核剂不使用如上述之高级品, 而采用易于得到之物品, 且其价格低廉。



附图 铸石的弹性系数与变形的关系

(译自日本专利 昭42-17278)

通过控制结晶用铜矿渣 制造定型铸件

引言

近百年来在德国已把冶金炉渣加工为工业产品。除炼铁高炉渣(通常简称高炉渣)和托马斯转炉炼钢炉渣之外, 首先是曼斯菲尔德铜矿渣, 已获得广泛的利用。逐渐地形成一种工艺, 根据这种工艺现在每天可加工约一千吨熔融矿渣。除了起初完全生产建筑石材和铺路石材之外, 现在已大规模地生产各种定型铸件, 由于它的出色的机械性能已作为耐磨制品在工业上获得了广泛的利用。

由于曼斯菲尔德铜矿渣在质量方面可能还远没有满足要求, 所以才进行了以下的试验。这在于, 很少用矿渣直接大量铸造耐磨元件并或多或少地依靠自然结晶, 而是要通过

矿渣的再度熔制。浇注在铁模中或砂型中，并通过控制结晶以形成特别好的结构，从而制出优质的定型铸件。这就和微晶玻璃有密切的关系，并且已有可能一方面把以前对于微晶玻璃类型的材料的人工合成方案所做的观察应用在铜矿渣上，另一方面把人工合成的微晶玻璃的知识通过铜矿渣配料的试验来予以丰富。

为了弄清概念，应该说（把这种材料理解为微晶玻璃）这是将玻璃态材料通过控制结晶以转化为微晶材料。我们可以一方面根据美国的高温陶瓷方式的人工配料。而另一方面，用适当的具有所要求的性质的岩石熔体或矿渣熔体作为原料来使用。在苏联，把玻璃态材料经过控制在一定温度条件下变为结晶的材料通称为微晶玻璃。有时为了标志材料的来源也称为矿渣微晶玻璃。

关于用人工配料合成微晶玻璃的问题在过去七年中是大量研究的主题。对于矿渣及岩石的同样的及类似的问题近来同样引起了巨大的注意。

应该看到研究的局限性，并不是所有的矿渣，也不是所有的铜矿渣都是可用的。尤其是所用矿石的地质条件的不同，在同一种矿渣中，可能有完全不同的化学组成。因此，我们只限于曼斯菲尔德铜矿渣，虽然在原则上，在相应的条件下，使用别的矿渣完全可以达到同样的结果。

业已指出，用曼斯菲尔德铜矿渣制的产品质量可以通过控制结晶大大地提高。结晶的控制在于保持一个一定的热处理制度，并保证形成足够的晶核；从而此地有两个因素以同样的程度影响微晶玻璃制品的质量。

曼斯菲尔德铜矿渣由于它SiO₂的含量高，不但在铜矿渣类中，而且也在一般的高炉渣中占有一个特殊的地位。表1中列出铜矿渣的化学组成，表中把它的组分分为三类：主要组分（含量在1%以上），次要组分（含量介于0.1和1.0%之间）及痕迹组分，可能以元素形式，硫化物或氧化物的形式出现，为量在0.1%以下。

表 1 曼斯菲尔德铜矿渣的化学组成(%)

主 要 组 份		次 要 组 份		痕 迹 组 份
SiO ₂	46……50	Cu	0.2……0.3	C 0.03……0.3
CaO	16……22	MnO	0.2……0.3	此外还有：
Al ₂ O ₃	15……19	TiO ₂	0.1……1.0	Pb, Co, Ni, Ag,
MgO	6……9	BaO≈0.35		Sn, V, Be, Cr
K ₂ O+Na ₂ O	3……5	ZnO≈0.35		
FeO	3……5	S ≈0.45		

主要组分决定矿渣的性质及其一般的状态（对于碱这并不完全符合）。通过主要组分将决定矿渣的碱度，熔融温差，铸造性状，粘度，腐蚀性，矿物组成，从而决定它的机械的、化学的以及热力的性能，并且也高度地决定它的结晶性状。因此各个主要组分对于各种性能给以不同的强烈的影响，并且不能在较大的范围内互相代替。至于次要组分包括这样的金属和氧化物，它们对于上述大部分的性质有时虽然也有明显的影响，但并不是决定性的影响。这些元素除了在合成时对矿渣性质无害的以外，可以由别的次要成分代替，或者简直可以把它去掉。氧化锰是例外，虽然它为量很小，但是它对结晶有决定性的影响。

痕迹组分的作用是完全相仿的。此处大部分的组分也是可以置换的，或者对于个别组分由于它的量小的缘故略而不计。只有碳和铬（至少二者之一）对于构成一个致密的均匀的微晶结构是重要的。

痕迹组分对晶核形成的影响

为了弄清提出的关系，我们对一系列的人工合成的配料（依其相应于铜矿渣组成中某一组分而定）进行了熔炼和加工。

此处发现，没有铬和碳的配方固然或多或少地还产生结晶的强烈倾向，但是在这种情况下只形成了最小量的晶核，因此，粗晶玻璃的结构占优势。如果在这种配方中只加上0.1%的Cr（以各种铬化合物的形式，或者也可以用硅酸盐铬矿石），就决定性地改变了材料的结构。在这种情况下，所形成的始终是微晶的均一的结构，而且没有可以看得出来的玻璃区。提高铬的含量（到0.3%），更改善了其均匀程度和微晶结构。

表1中所列矿渣组成很明显地可看出含铬比较低，此外 Cr_2O_3 或别的铬化合物的溶解度和温度有关。因此，在高含量时（ $>\approx 2\%$ ），在熔体中已经出现了相的分离。在中等含量时（ $>\approx 0.3\%$ ）在冷却中，或在铬含量低时（ $<\approx 0.3\%$ ）最迟在再加热中，出现了相的分离。由此形成的富含铬的相首先结晶，并以其极为细分散的分布激发矿渣主要物质随着形成显微结晶到微晶的二次结晶。在用铬过饱和的（ $\approx 2\%\text{Cr}$ ）并以玻璃态凝固的铜矿渣中用X-射线照相分析查明，出现了尖晶石，它对晶核的形成起作用。

在电子显微镜照相中没有看到在铜矿渣里有那种都知道的微晶玻璃中存在典型的小滴状的分离。用很高倍数的放大从完全还是玻璃物质的断面中，用复印法可以看到一定程度的粗糙性。其中的孤立的晶体没有显出这种表面粗糙性。由此断定，这关系到一个真正的分离作用。

碳对形成结晶结构的影响，在各个方面都和上述方式不同。首先，碳以哪种形态加进去，这是不一样的。有几种工业烟尘特别合适，其中含有在这过程中未燃烧的残余碳。这种形式的碳和熔体反应地很好。

在天然矿渣中及合成矿渣中碳的含量可能由0.03~0.3%，已由化验证明了；为了在合成配料中达到这个含量，由于熔炼时的强烈的燃烧，加入量需要相当于约3%的C。

碳的效用和铬的另一个不同处应按其形成的结构去判断。通过碳可以激发结晶困难的成份完全自发地和均匀地结晶，但是并没有形成显微结晶结构，象加上铬所得到的那样。一个可能的解释是，碳没有象铬那样在熔体中均匀地分布。这大概和C的分布象铂在微晶玻璃中作为核化剂的情况一样，没有达到可溶解的相有关的。还应注意，如果可能把一点碳以CO的形式溶于熔体中，则根据布多乌尔特（Boudouard）平衡理论，碳在低温时又分离出来了。与此相反， Cr_2O_3 的效用也和微晶玻璃中的 TiO_2 一样，晶核的形成过程在玻璃事先的溶解过程中已经完成。此时铬相（和钛相一样）在出现过饱和的熔体中或在事先的液体分离中以最初的相析出，并成为起主要结晶作用的晶核构成者。

显然加上铬可以激发微晶结构，但用碳代替的并结晶了的试样的结构和通常的矿渣定型铸件的结构是很相符的。由此可以结论，碳对于曼斯菲尔德铜矿渣制的通常定型铸件一定的结晶结构的形成起着决定性的作用。

通过一些试验又为这一结论打下了基础。把磨细的矿渣在空气中，在 800° 到 1100°C 温

度中（也就是，还在炉渣的熔结温度以下）加热几个小时，把这个材料用一般的方式加工，熔炼，浇铸，冷却，并再加热，于是这个矿渣就显出强烈地减小了的结晶能力，这特别是起因于形成的结晶核心数量的减少。延长在空气中熔炼的时间也得出完全一样的结果。显然，这两种情形都是由于碳的强烈地烧失的缘故，并且矿渣形成晶核的能力减小了。在赤热的矿渣中（在重新熔化之前）加上C或 Cr_2O_3 ，可以把这种矿渣的结晶能力重新激发起来。

此外，这种不同的结晶情形还可能起因于再熔炼铜渣时的气氛（是氧化的还是还原的）对C-含量的影响。在还原气氛中再熔炼矿渣时就造成高的C-含量，从而相应地加大它形成晶核的能力；而在氧化气氛中再熔炼时，一部分C被烧掉了，从而其形成晶核的能力降低了。

最后，也可能表面状况间接地和C-含量有关系。用还原气氛中再熔炼的矿渣制的结晶定型铸件具有黑色的比较平滑的表面，而用氧化气氛中再熔炼的炉渣制的，具有黄-褐色的，并且带皱纹的表面（象皮状）。显然在后一种情形中由于事前C的烧失，发生了由 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的氧化，并且可能产生了一个相应的强烈的表面结晶。

热 处 理

以上主要讨论了形成晶核的意义，而热处理对于形成一个均匀的、显微晶体至微晶体并且致密的结构在排除一切偶然性的情况下是有重大意义的。因此我们把重点放在细粒结晶上，例如，制备一个耐磨强度特别高的定型铸件，于是一个基本的热处理方案（与人工合成的微晶玻璃制品的热处理相同）证明是合适的（图1）。这样把熔融浇铸的铸件为了保持原形先稍微冷却一下，然后放在一个热处理窑中，其温度要尽可能地等于定型铸件的脱模温度。接着，为了抵消可能出现的应力，把温度提到刚高出矿渣玻璃的转化点，然后在炉中缓慢地冷却。这样处理之后，定型铸件还保持着完全玻璃的中间状态，为了进行结晶过程还必须重新加热（图1中虚线）。另一种情形是（图1中的延长实线）是把定型铸件立即投入结晶过程中。于是以每分钟约 2°C 的升温速度升到转化点以上约 200°C ，并在这个温度中保持一段时间。最后缓慢冷却。如果还要进一步地由玻璃相向结晶相转变，就必须在降温以前把温度升到稍微在液相线温度以下。

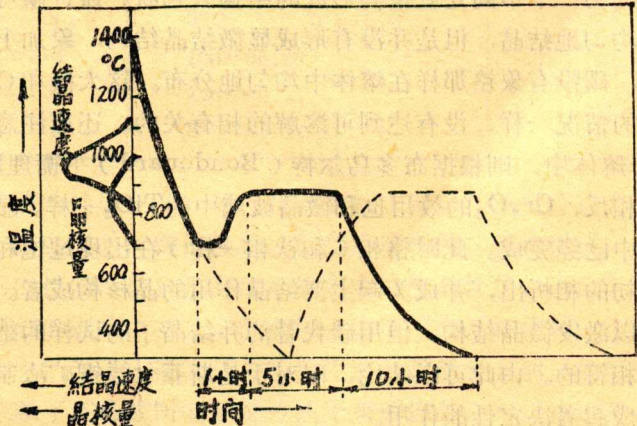


图1 铜矿渣控制结晶热处理方案

在图 1 中靠纵座标轴依照塔曼曲线还画上了结晶速度 (KG) 和温度的关系曲线和晶核数量 (KZ) 与温度的关系曲线。

根据结晶速度, 晶核数量曲线与热处理方案可以得出, 用这种方式应在材料进入明显地形成晶体 (由于较高的结晶速度) 的较高温区之前先使材料通过最好的核化温度区 (KZ)。

对于一个最好结构的要求

在控制结晶的两个必要因素合并作用之下, 可以希望实现最好的结构。也就是, 第一, 通过适当的附加材料保证产生足够数量的激发结晶的物质; 第二, 应用根据事先计划好的热处理方案。这种最好的结构特别应该满足以下的要求:

1. 必须形成一个单一矿相的结构以防止个别的较硬的晶体或晶体集团从颗粒组成中脱离出来以造成附加的损坏。具有一般组成的曼斯菲尔德铜矿渣能满足这一要求。曼斯菲尔德铜矿渣的唯一的晶相根据 X-射线分析和岩石学分析证明为单斜辉石。即使在化学组成方面有较大的波动也没有出现别的矿相。虽然其干扰区和美国材料试验协会索引中的数据是很相符的, 但是其强度则部分地相差很大。

2. 必须尽可能地形成均一的结构, 因为每种结构转变特别容易造成缺陷, 并且可能导致铸件的早期破坏。

3. 结构必须尽可能的致密, 没有残余玻璃相 (玻璃区), 并且必须是微晶的: 气泡和缩孔易造成切面的削弱和裂纹, 玻璃比结晶材料具有小的硬度和大的脆性; 结晶材料的耐磨强度随其细粒程度而加大。

定型铸件的制造

铸件是用金属模型浇铸的, 并经过脱模铸件的冷却, 然后把铸件放在热处理窑中重新加热, 以进行结晶。

关于泵的转轮的制造通常认为是复杂形状的定型铸件, 最好在铜矿渣组成中少加上点附加材料予以改变以提高其流动性以便注满模型。例如, 加3%的CaO和MgO可以达到预期的效果。当然此地还必须把 Cr_2O_3 的含量提高约1% (以铬铁矿的形式加入), 以抵消依相应的结晶控制进行热处理时由于组成的改变提高了变形的可能性。

(译自《Silikattechnik》16, 1965, № 4)

铁矿尾矿鑄石制品的性能

制造铸石可以使用各种原料, 通常对原料的选择是要求能使制品具有单一矿相结构 (辉石的, 黄长石的等) 有稳定的并足够高的使用性能。铁矿的选矿渣是一种生产铸石有前途的原料。它的价格是非常低的, 因为矿石的破碎与筛分是属于选矿工艺过程的。

现时已掌握了用角闪石岩 (是第一乌拉尔铁矿区选矿《尾矿》的主要组份) 制造铸石。计算与生产经验指出, 单一矿相辉石结构可以在炉料里加上酸性附加材料 SiO_2 (砂

子)或 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (粘土)而制得。另一种有前途的原料是卡尺勘纳尔斯基矿区的铁矿选矿渣。这种矿渣的基本组份为辉岩,具有以下的化学组成(%): SiO_2 —44~46.7; Al_2O_3 —6.3~8.4; Fe_2O_3 —4~6.3; FeO —3~6; CaO —18.7~19.7; MgO —11.8~14.9; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ —0.6; TiO_2 —1; MnO —0.12—0.23。

对于附加材料数量的计算指出,要使辉岩铸件制得单一矿相辉石结构,必须在炉料中掺加少量的酸性材料(SiO_2 或 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$),尾矿中含有大量的二氧化硅和氧化铁(15~18%)用来可以得到一种熔点为1150~1200°C配料。影响铸石性能的许多因素中,起主要作用的是熔体的性质,因此,熔体的制备方法影响很大。例如,角闪石炉料中加上20%的 SiO_2 和3%的铬铁矿(晶核剂)的熔体,用一氧化碳处理30至40分钟,以及同样熔体不用煤气处理的,在通常用的结晶制度下(900°C中30分钟),生成均匀的细粒的结晶结构,使制品能够耐磨耐酸。而同样组成的熔体,在氧气中处理30至40分钟,失掉了结晶的能力、并且在同样的热处理制度下试样保持着玻璃态。

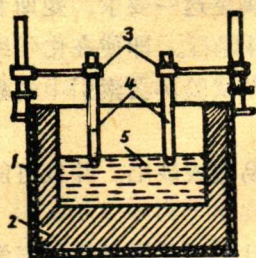


图 1

1—电炉外罩; 2—硅砖衬里; 3—电极夹子; 4—电极; 5—熔体。

从上述例子看出窑炉的气氛以及硅酸盐炉料熔制时的还原——氧化过程严重地改变了熔体的结晶能力。因此,也影响了制品的使用性能。一些铸石工厂采用带氧化气氛火焰炉内熔制含铁硅酸盐,但是这个过程的研究还不够。

电弧炉在以前只有熔制以不含铁的原料(白云石,大理岩,石英砂等)为主的配料时才用。第一乌拉尔矿山设备工厂掌握了在两个电极的电弧炉中对角闪石岩及辉岩配料(图1)的熔制。电炉在220伏的电压下工作。炉膛用硅砖衬里。电流强度为750~800安培,依电极距离及它浸在熔体中的深度而定。熔体由电弧能及熔体的有效电阻产生的热量来加

热。在电极附近的区域熔体本身温度达到1650~1700°C,而炉子周边温度较低,为1450~1500°C。

这种没有炉顶的敞式电炉加热时,在熔体表面上由凝固的熔体形成了一层导热低的浓厚的壳,根据炉料的填充程度而再熔化。池中液面只有在热的电极附近区域才是自由的。出口处熔体温度为1500~1540°C。

含铁硅酸盐可以在电弧炉中进行再熔化是由于含有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等易流动离子的迁移产生很大的导电性的原因。有几种角闪石岩配料及辉岩配料的电导率的大小是用交流电桥测定的,它随着熔体中二氧化硅含量的加多而降低(图2及3)。以铁尾矿为主的熔体的特征是含有大量的容易还原的氧化物 FeO 及 Fe_2O_3 。由于在熔制过程中化学的还原作用(电极的碳)及电化学的还原作用(阴极的)减低了熔体的氧化程度 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 并且由于 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}$ 金属过程降低了其中铁的总含量。如,在加上20%的砂子的角闪石岩配料,在熔制过程中 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ 比率由0.42~0.70降到0.06~0.1%。还原过程的强度与电极和熔体的接触时间有关。由于铁还原的结果在熔炼过程中积累的生铁由于炉池中氧及 Fe^{3+} 的存在而再度氧化。此时碳和硅都产生烧减现象。在熔制过程終了(280~300小时)检修时,从炉底取出近500公斤含有0.09~0.10%的C及0.05~0.06%的Si的合金。 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的还原对熔体的结晶能力有利地影响。在炉底形成的金属垫层保护了炉底不受熔体的侵蚀。

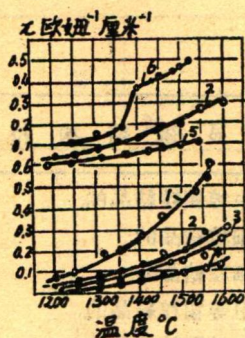


图 2 角闪石岩熔体的电导率

1—无附加材料；2—加上10%石英砂；
3—加上20%石英砂；4—加上30%石英砂；
5—加上10%石英砂（三氧化二铁含量减少到11%）；6—加上10%的砂子并含21%的 Fe_2O_3 。

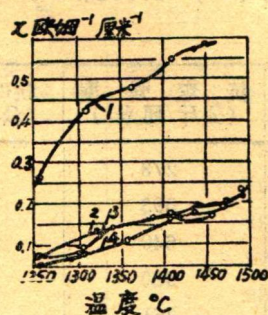


图 3 辉岩熔体的电导率

1—无附加材料；2—加上5%的粘土；
3—加上10%的粘土；4—加上15%的粘土。

对铸石衬板连续生产工艺过程的研究表明，含有80%角闪石岩和20%石英砂的配料是最适当的配料。掺加3%的铬铁矿（粒度—0.05）作晶核剂。每隔10~15分钟投料一次。在放出熔体以前二十分钟停止投料，以便在这个期间使熔体均化和脱气。熔体装入浇包里，保持1300~1340°C。制成的角闪石岩铸件的组份（%）如下： SiO_2 —49~53%； Al_2O_3 —12~16； CaO —10~15； MgO —8~11； FeO —10~15； Fe_2O_3 —2~5； $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ —1.5~2； Cr_2O_3 —1~1.5。

采用 $\phi 50$ 毫米，高50毫米的试件进行抗压强度的试验（表1）。抗弯强度及冲击韧性是采用20×20×150毫米的铸制试样测定。抗弯试验（表2）表明， $\sigma_{\text{抗弯}}$ 与试样的结构及有无内部缺陷有关。 $\sigma_{\text{抗弯}}$ 的最高值是采用带微晶结构断面试件测得的。结构较为粗大的试件的 $\sigma_{\text{抗弯}}$ 等于300至400公斤/厘米²。

抗冲击试验是用MK-30A型摆锤进行的。测验结果的分歧不大，并且不大于抗弯试验（表2）。特殊的是采用细粒结构的试件进行抗冲击试验，其结果比许多粗粒结构的试件差。

试件的岩相学分析确定了它的机械性能和结构之间的关系。磨片研究（试件118，表

表 1

试 样 编 号	极 限 荷 重 (公斤)	抗 压 强 度 (公斤/厘米 ²)
1	39200	1998
2	39600	2027
3	52500	2683
4	48300	2464
5	40700	2080
6	42000	2155

2) 表明, 它是带有大量3~5微米铬铁矿菱面体结晶中心的很致密的褐色隐晶结构。试件125是由折射率 $N_g=1.694$ 和 $N_p=1.690$ 的辉石骸晶组成。

表 2

試件編號	抗 弯 强 度 (公斤/厘米 ²)	抗 冲 击 强 度 (公斤米/厘米 ²)	試 样 显 微 结 构 特 征*
117	278	0.260	灰色的, 中等顆粒結晶的
118	593	0.200	灰色的, 細粒結晶的
119	649	0.136	灰色的, 細粒結晶的
120	320	0.286	黑色的, 中等顆粒結晶的
121	361	0.572	灰色的, 中等顆粒結晶的
122	760	0.425	灰色的, 細粒結晶的
123	205	0.496	灰色的, 中等顆粒結晶的
124	178	0.407	灰色的, 中等顆粒結晶的, 有气孔
125	195	0.452	黑色的, 中等顆粒結晶的
126	236	0.422	灰色的, 粗粒結晶的, 有气孔
127	190	0.464	灰色的, 中等顆粒結晶的, 有气孔
128	145	0.350	灰色的, 中等顆粒結晶的, 有气孔
129	245	0.216	灰色的, 中等顆粒結晶的, 有气孔

* 在抗弯試驗以后的断面上。

单独晶体的尺寸, 长度波动于25到40微米, 而直径一由1至2微米。结晶中心是长针状的辉石晶体, 由此依扇形分布着同样辉石的较短的针状晶体。在磨片的整个表面上分布着为2~25微米大小菱面体的铬铁矿晶体, 也是结晶中心。铬铁矿约占磨片整个面积的3~4%。

对其它许多试件进行岩相学分析表明, 掺加 SiO_2 的角闪石岩熔体在按照最适当的温度制度进行结晶处理后能获得单一矿相辉石结构。通常没有发现磁铁矿的析出。显然, 铁氧化物进入了辉石结构中, 这也由后者的灰色颜色所证实了。

用УЗИС ЛЭТИ超声速仪器测定了在铸制的角闪石岩试样中纵向超声波(C_L)及横向超声波(C_s)的传播速度, 从而算出了材料的弹性常数(表3)。

用砂轮研磨测得的磨损率, 由细粒结晶结构试件为0.004~0.006克/厘米², 粗粒结晶结构的试件为0.01~0.02克/厘米²。

铸件的耐酸度是用标准方法测定的(在各种酸中把尺寸为0.5~1.0毫米的颗粒煮沸)(表4)。

表 3

試样編號	C_L (米/秒)	C_s (米/秒)	密 度 (克/厘米 ³)	波 桑 比	切变系数 $G \cdot 10^{-5}$ (公斤/厘米 ²)	弹 性 模 数 $E \cdot 10^{-5}$ (公斤/厘米 ²)
1	6740	3680	2.969	0.289	4.13	10.64
2	5970	3600	2.960	0.231	4.02	9.9
3	6830	4300	2.834	0.176	5.37	12.6