

高等学校教材

电渣重熔用渣的物理 化学及其应用译文集

梁连科 杨 怀 译

东北工学院出版社

译者序

电渣冶金学已成为电冶金科学的一个新的分支。对于电渣冶金工艺过程来说，其用渣起着很重要的作用，它将直接影响电渣冶金（ESR）过程的冶金质量、工艺稳定性、生产率、能耗及对环境的影响等。因此，对目前应用最广的含 CaF_2 渣系的物理性质（熔点、粘度、导电性、导热系数、辐射性质、机械强度、摩擦系数、表面及相间张力等）和化学性质（组元的活度、氧化性、挥发性等）的研究是电渣冶金学的重要研究课题。为了克服含 CaF_2 渣系对环境污染严重及能耗高的缺点，目前国内外均开展了无氟或少氟新渣系及其物理化学性质的研究。新渣系的推广应用无疑是对电渣冶金的新贡献。

本译文集是根据最近几年来在电渣冶金用渣的研究工作中所参阅的文献，选择其中内容较新且较有价值的文献整理编译的。因目前国内尚没有这方面的书籍和系统资料，所以本文集是从事冶金和物理化学专业的高校师生及冶金科技工作者的较有价值的参考书，并对电渣冶金生产也有一定的指导意义。

原文中所用单位制不统一，翻译时对凡没使用法定单位制的第一处均加注说明其与法定单位的关系。

由于译者的水平有限，难免存在缺点和错误，望读者批评指正。

梁连科

1989年11月25日

目 录

以 CaF_2 为基熔渣的物理化学性质	(1)
电渣重熔用渣的标准全辐射系数	(55)
从冶金物理化学的观点看电渣重熔操作上的问题	(60)
电渣重熔用渣的选择资料 (1)	(81)
电渣重熔用渣的选择资料 (2)	(99)
关于电渣重熔用渣	(107)
炉渣组成对电渣重熔过程传热行为的影响	(120)
关于超合金的电渣重熔法的研究	(132)
电渣重熔用氧化物渣系冶金问题的探讨	(138)
国外典型重熔渣系的化学组成	(149)

以 CaF_2 为基熔渣的物理化学性质

K. C. Mills B. J. Keene

以 CaF_2 为基熔渣广泛地应用于电渣重熔(ESR)和某些电焊过程中。而熔渣的物理化学性质将影响着这些应用的效率。下面将讨论这些渣系对电渣重熔有影响的物理化学性质,和由于化学反应产生的氟化物和氧化物的挥发而引起的熔渣组成变化的现象,并对现有的关于其物理化学的资料进行对比和评价,包括相图、活度、电导率、粘度、密度和表面张力。

一、符号目录

- a —— 活度
- L —— 液体
- p —— 分压力
- r —— 离子半径, m
- s —— 固体
- t —— 摄氏温度, $^{\circ}\text{C}$
- T —— 热力学温度, K
- x —— 摩尔分数
- γ —— 表面张力
- κ —— 电导率, $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
- η —— 粘度, 10^{-1}Nsm^{-2}
- ρ —— 密度, gcm^{-3}
- ESR —— 电渣重熔
- HW —— 称重法
- liq —— 液相
- MBP —— 最大气泡压力法
- mp —— 熔点
- A —— Al_2O_3
- C —— CaO
- Fl —— CaF_2
- S —— SiO_2
- T —— TiO_2

例如, $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2 = \text{C}_{11}\text{A}_7\text{F}_1$ 。

电渣重熔是实现二次精炼的过程,通过电渣重熔可减少钢中的杂质,提高钢的性能。在电

渣重熔过程中,为了精炼(或提纯)铁和钢,常采用以 CaF_2 为基的渣,其中添加一些氧化物,如 Al_2O_3 , CaO , MgO 和 SiO_2 。这样的渣起如下作用:

- (1) 作为电阻媒介物,通过电流时向体系中供给热量。
- (2) 排除液态金属中一定量的杂质。其作用是依靠:
 - (a) 金属中杂质通过熔融金属/熔渣界面传递到熔渣中。
 - (b) 内部析出。
 - (c) 从熔融金属中以颗粒状态上浮。
- (3) 使精炼的金属与周围的大气和冷模壁隔离开。

精炼操作的全部效率,在一定范围内受着熔渣的物理化学性质影响。所以,将影响任一 ESR 系统最佳操作条件的建立。

两个早期的评论^(1,2)曾介绍了渣的某些物理性质,但是,此后又发表了许多有价值的资料,为此,对包括以 CaF_2 为基而添加 Al_2O_3 , BaO , CaO , Cr_2O_3 , FeO , MgO , MnO , SiO_2 和 TiO_2 渣(这些氧化物组元可单个加入或多个组元同时加入)的现有资料的相图、电导、化学活度、粘度和表面张力进行对比,并加以评述是有益的。

二、渣的物理性质对 ESR 工艺的影响

炉渣的各种物理性质对电渣重熔过程效率的影响讨论如下:

1. 相 图

任何渣系的选择都必须利用相应的相图。任一种渣的熔点应比精炼的金属熔点低约 $100 \sim 200^\circ\text{C}$,也就是说,对钢和铁而言,其渣的熔点应在 $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$ 之间。另外,在操作温度下渣的化学稳定性也是重要的。因为渣组成的改变将导致其物理化学性质的变化,当这种变化能促进某些有意义的过程进行时,将使产品质量提高。而实际上,在高温下氟化钙与氧化物间反应将产生钙的氧化物和氟化物,例如, HF , AlF_3 , MgF_2 , TiF_4 , 由于挥发性强的氟化物从以 CaF_2 为基的渣中挥发时,往往伴随着融渣中 CaO 含量的增加,于是,使 ESR 全部操作过程中合成渣的组成将不断改变。幸运的是,这种合成渣在使用的过程中其组成的相对变化量很少。

相图还将揭示出体系的液相中两个液相共存区,尽管这种区域对电渣重熔过程中的影响尚不清楚,但是,这些区域将影响着渣的各种物理性质,并在电渣重熔中表现出来。

2. 电导率

熔渣的性质与电解质一样,能把电能转变成热能。因此,可通过控制通入熔渣的电流和电压(一般在 $20 \sim 50\text{V}$),控制渣相的温度,熔化和精炼金属。在 ESR 设备中,在不同的电压 U 下通入渣中的电流为 I 时,其功率 P 近似地表示为:

$$P = UI = \frac{U^2 A \kappa}{d}$$

式中 A ——渣池横截面积

d ——通路电阻的长度,也就是渣池的最小深度

κ ——电导率

虽然,熔化速度大能提高生产率,但在金属熔池的横向将产生一个大的温度梯度,这将导致径向结晶优于所希望的轴向结晶。当熔化速度低时,又将导致生产出的钢锭具有粗大的结晶

结构,而且钢锭表面质量低劣。

以 CaF_2 为基的渣的熔融状态普遍认为是离子性的。在一定的温度下,离子熔体的电导率取决于阳离子的活动性和它的浓度,阳离子的活动性又取决于溶液中阴阳离子间相互束缚的程度和离子的尺寸,以及熔体的粘度。纯 CaF_2 熔体导电是靠 Ca^{2+} 和 F^- ,如向 CaF_2 熔体中添加氧化物,将可能使熔体的电导率值减少,这是由于 F^- 和 O^{2-} 相比, O^{2-} 有小的离子半径,则 O^{2-} 与阳离子间有着很强的束缚作用,这就使阳离子活动性变小。另外还有部分极性束缚作用的氧化物 Al_2O_3 和 TiO_2 ,它们将使 κ 值降低的影响较单纯离子束缚作用的氧化物 CaO , MgO 的影响大得多,又由于它们趋向形成复杂的离子复合体,即 $\text{Al}_3\text{O}_5^{3-}$, AlO_4^- , $\text{AlO}_2\text{F}^{2-}$ 和 AlOF^{2-} ,这些复合体尺寸大,则其活动性小。

在 T_{eq} 下其电导率下降,这应归结于固体质点的存在。

3. 粘 度

液态金属从 ESR 系统的电极上分离下来,要有一个不可忽视的适当的力的作用。如对一理想和简单体系的情况下,那么 Stokes 公式便能应用,对单一金属熔滴从电极上分离下来可用下式来描述:

$$\eta_{\text{vis}} = \frac{Kb^2\Delta\rho}{v}$$

式中 b ——金属熔滴的半径

K ——常数

v ——熔滴的末速度

$\Delta\rho$ ——金属和熔渣的密度差

一种高粘度的熔渣,将使金属熔滴在渣池中停留时间增长,于是有利于渣-金两相间的化学反应。另外,可利用温度对熔渣粘度的影响控制渣-金属表面上的化学反应。而一低粘度的熔渣,可使由于金属凝固析出的气体易于逸出,并且还有利于在精炼后的钢锭表面上形成薄的渣皮。

影响熔渣粘度的因素主要是温度和组成。在熔体体系中存在控制 η 值的束缚力,当温度升高时,其束缚力将减少,这将导致其 η 值下降,而这种束缚力明显地反映了熔体中各种性质的总和,当由化合物构成混合物时,其粘度可得到最小值,这是由于形成混合物时,其内离子场将趋于中和状态。

在一般情况下,当向 CaF_2 为基的熔渣中添加氧化物时,将导致熔体粘度增大。在无 CaF_2 情况下,由酸性和高铝氧化物形成熔渣时,表现出高粘度值,这是由于在这些熔体中将形成尺寸较大和活动性小的复合离子,然而,当向熔体中加入 F^- 时,将使复合离子结构分裂,尺寸变小,表现出熔体流动性增大。

在 T_{eq} 温度下,其粘度增大,这是由于存在固体质点所致。而在低共晶组成时具有很低的粘度,这是由于流动性增大所致。

4. 密 度

电极端头上的金属液滴能被分离下来,这是由于其重力克服了界面张力的结果。球形金属熔滴的末速度与金属熔体和熔渣间密度差 $\Delta\rho$ 的关系可用 Stokes 公式来描述。当给定一个 $\Delta\rho$ 值小的渣时,将导致金属熔滴有一个小的末速度和在渣中长的停留时间。由于化学反应导致金

属滴和渣组成的变化, $\Delta\rho$ 值很小时, 则有利于形成半径大的熔滴(即表面/体积之比相对变小), 将使熔滴末速度变小。理想的状态是大的 $\Delta\rho$ 值(易形成半径小的熔滴)和高的 η_{slag} 值(易得到低末速度的金属熔滴)。Campbell⁽³⁾研究了典型的 ESR 系统, 以 $\text{LiCl} + \text{KCl}$ (低共熔体)为渣, 它具有透明的光学性质, 可便于观察 ESR 过程的情况, 研究结果表明, ESR 过程是十分复杂的, 这种低熔点的渣, 可用做某些电极材料。那么在不同的 $\Delta\rho$ 值时, 可以描述金属熔滴的半径 r 和金属与渣间相面张力 γ_{ms} 间的关系。但当增加金属的熔化速度时, 金属熔滴趋于形成群状, 而当熔化速度达最高值时, 液体金属自电极的表面下方起形成一些一定距离而又连串的金属细熔滴。

了解渣的密度与温度的关系是很重要的, 用这个关系可决定 ESR 过程开始时所需要的固体渣量, 以实现在操作温度下产生所要求的渣池深度, 因为熔渣池深度可决定一定电流下最佳的通路电阻。

5. 表面张力

当金属熔滴通过两个液相界面而实现排除非金属夹杂物时, 熔渣的表面特性是个重要的因素。特别是, 当金属与熔渣间具有很大的界面张力时, 将显著地影响传质过程。界面张力 γ_{ms} 是金属的表面张力 γ_{m} 与熔渣的表面张力 γ_{s} 的总和。 γ_{ms} 值大时, 有利于降低在液相间的传质速率, 并有利于在两个液相中形成小的熔滴。而良好的乳化结果, 将有较好的精炼能力, 这是由于增大了熔融金属与熔渣间的接触面积, 从而强化了金属与渣间的交换作用。在不适当的情况下, 即当有一个很低的 γ_{ms} 值, 或附着功 $W_{\text{ms}} = \gamma_{\text{m}} + \gamma_{\text{s}} - \gamma_{\text{ms}}$ 特别高时, 将导致下列情况发生: (a) 促使渣滴停留在金属熔体中, (b) 导致渣与金属间湿润得很好, 于是产生熔融金属和熔渣两种不同液相间的物理分离困难。熔渣从金属内部析出的趋势是随渣-金间的 W_{ms} 增大而增大。而渣的内聚功(work of cohesion)为 $W_{\text{s}} (=2\gamma_{\text{s}})$, 在其它的实验中也指出, 分离趋向的增加使铺展系数(spreading coefficient) $S (=W_{\text{ms}} - W_{\text{s}})$ 变得更正。精炼用渣的选择是依据它的表面特性, 即要求金属与渣间要有良好的精炼能力(应具有低的 γ_{ms}), 和在锭中应有极少的熔渣质点的非金属夹杂物(应有高的 γ_{ms})。在 ESR 过程中, 与界面性质有关的还有通过金属-渣界面间所加的电压的存在, 此时, 由于电毛细作用, 而对 γ_{ms} 值的大小产生一定的影响。

杂质的排除是依靠离子穿过相界面的传递运动。运动着的熔渣表面的一个重要作用是, 吸收到自金属中析出的非金属杂质(即依靠溶解或物理分解作用)。Kozakevitch 和 dette⁽⁴⁾ 根据自由表面能理论, 分析薄板状的质点在金属表面上移动时, 证明有下列关系。

$$\gamma_{\text{ml}} > \gamma_{\text{sl}} + \gamma_{\text{ms}}$$

这里 γ_{ml} ——夹杂物与液态金属间的界面张力

γ_{sl} ——夹杂物与液态渣间的界面张力

Povolotskii 等人分析了细小球形质点的情况, 并设立了一个表达式, 这个表达式是较复杂的, 为

$$(\gamma_{\text{m}} + W_{\text{sl}}) - (\gamma_{\text{s}} + \gamma_{\text{ms}} + W_{\text{ml}}) > 0$$

式中 W_{ml} ——金属与夹杂物间的附着功

W_{sl} ——渣与夹杂物间的附着功

三、在实验测定中产生的困难

在此详述的是各作者对 CaF_2 为基渣的物理性质的研究结果。另外还将评述一些作者对化

学活度的测定结果。由于篇幅的限制,其它一些有用的物理化学性质没有包括在这个评述中。

读者将会看到,在所引用的某些性质的数据中存在着很大的矛盾,这些矛盾主要是所引用的结果本身不可靠。产生这些矛盾的原因归纳于下列四点:

- (1) 各研究者所使用的实验方法和计算方法不同。
- (2) 熔渣的化学反应特性,如渣与容器材料间的腐蚀反应。
- (3) 由于 CaF_2 与氧化物间的化学反应,在实验过程中将引起渣中各组元量的变化。
- (4) 由于两相区的存在使测量结果不准。

1. 实验方法

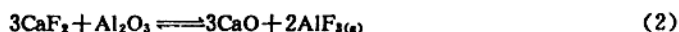
在有限的篇幅中不可能全面评论和估价各物理性质测定所用的各种测试方法。而读者所感兴趣的是各研究者测定的 CaF_2 -氧化物渣系诸物理性质的结果,以及所用的方法。这些物理性质包括状态图^[10,11]、电导^[12,13]、粘度^[14~16]、密度^[15~17]和表面张力^[15~17]。

2. 渣与容器材料间的反应

以 CaF_2 为基氧化物渣将能与许多材料发生反应,仅有 Pt 及其合金,以及 W, Mo, 可能还有 Ir 对其是惰性的,当有 FeO 存在时这些材料也是惰性的。石墨容器曾被个别作者用来测量某些物理性质,如 Yakovlev 等人^[18]在工作中指出,对于 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 熔体,以石墨做坩埚时,在熔渣中将生成 CaC , Al_4C_3 和浮离石墨,那么这些碳化物和浮离的石墨,将影响着各个物理性质的测量。Ogino 等人^[19],在用石墨作容器来测定 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 体系电导时指出,其电导值很小,这是由于生成碳化物的影响所致。所以,在一般情况下,不推荐使用石墨坩埚。

3. 组成的变化

熔融的 CaF_2 将与水和某些金属氧化物反应,生成 CaO 和氟化物气体。这些反应用(1)和(2)式表示,例如 Al_2O_3 就是能与 CaF_2 熔体反应的金属氧化物,除此之外 SiO_2 , TiO_2 和 V_2O_5 等金属氧化物也能发生这种反应。



这样一来,由于这些反应的存在将导致渣成分的连续变化。当然,也可以将其成分的变化减小到最小值,如使用密封容器,可以抑制氟化物的挥发,即使 p_{AlF_3} 分压达到平衡值,使反应(2)达到平衡。而在开口的容器中进行实验时,将能观察到熔渣组分的连续变化,所以使用开口容器的实验方法,导致熔渣组分的变化是由于反应(1)和(2)综合作用的结果,用箭头 l 和 m 分别表示在图 46 中,实际上这些组成的变化不象预想的那样大。另外,由反应(1)和(2)形成的 CaO ,在熔体中又通过反应(3)而形成铝酸钙(或硅酸钙)



可见,反应(2)和(3)将影响 Al_2O_3 的活度。这些问题在作者 Shinmei 和 Machida^[20]工作中已观察到了:当降低 p_{AlF_3} 时, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 的形成量将增加。可见熔渣中组成的变化将导致生成 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 。当容器局部或全部与大气相通时,那么组成的变化将取决于每个实验状况,如,周围大气的湿度情况,熔渣的总表面积,温度和容器的密封情况。所以,组分的变化在不同的研究中表现亦不同,在实验过程中应尽力把组分的改变降到最小值。由于采用封闭容器会给某些物理性质的测量带来困难,所以采取彻底干燥措施以去除渣料的初始水分,减少熔渣与周围大气的接触面积,将会使组分的改变降至最小值。为了了解含 CaF_2 渣中由于湿气而生成的 CaO 的量,所

以在实验前后都要分析确定氟的损失量。

渣组分变化的问题,在工业生产中也是非常重要的,在 ESR 过程中尤以反应(1)更为重要,即渣中吸水而生成 CaO 。另外渣中吸水还会导致钢锭中氢含量的增加。

4. 两相区对熔渣物理性质测定的影响

在比较组成对每个物理性质值的影响时,对熔体而言,处于同一相结构状态是十分重要的。而两相区,如不互溶区和(固体+液体)混合区,很明显,两相区所得的结果不能与单一相区熔体的结果相比较。同样在两个共存的液相区内所测定的物理性质的数据也是无意义的,只有测得的活度结果除外。例如,在进行电导测量时,两相中的电导值与电极插入深度有关,这是因为在液体中有两个液相存在所致,故所测得的结果无意义。同样,当用最大气泡压力法(MBP)测定表面张力和密度时也会遇到类似的问题。另外,在(固+液)相中测得溶渣的物理性质值,是受固相的数量、尺寸和分布状态所支配着的,故(固+液)相所得的结果将是非常不可靠的。

四、资料介绍

关于含 CaF_2 熔渣体系的研究结果曾有大量的报导,如相图、活度图、电导率、粘度、密度和表面张力。除纯 CaF_2 外,其它渣系,不同作者的研究结果均表示在图中,此图的表达形式是:在某一温度下,某物理性质值与氧化物(s)的重量百分数建立变量关系。因此,在一般情况下,对于一个体系有三个变量(物理化学性质、温度、化学组成)。这种图中还将清楚地表示出某些合理而可利用的结果。

与此同时,图中的点或曲线上所标出的数字是表示资料的来源。而点和线括号内的数字是表示实验的摄氏温度。因为某些物理性质,如电导率、粘度等受相组成的影响很大,所以在图中用箭头表示熔点 t_m ,用(L)和(s+L)标号表示液相和(固+液)两相区。文中许多数据,摘抄于一些文献的很细小的图中,所以,必然引起一定的偏差。

(一) 纯组分 CaF_2

近期测得纯 CaF_2 的熔点为 $1422^\circ\text{C}^{(21)}$,而以往的结果均比此值低,这是由于,在以往的工作中,原材料中混有某些夹杂物(主要是 CaO 和 SiO_2)所致。

固态 CaF_2 的结构是, Ca^{2+} 排列在面心立方的点阵上,而 F^- 则排列在与此相联结的八个小立方体中心中,这样一来,每个 Ca^{2+} 以八个 F^- 为近邻,而每一个 F^- 则以四个 Ca^{2+} 为近邻。在 CaF_2 熔体中,以 Ca^{2+} 和 F^- 结构占优势。

(1) 电导率

对于纯 CaF_2 的电导率已有许多测定的结果^(19,22-27),如图1所示。其中 Ogino 等人⁽¹⁹⁾建立了电导率的测试方法,这种方法采用铂和石墨为坩埚,其中石墨坩埚结果偏低,而铂坩埚数较为正确。这样就否定了 Baak⁽²⁴⁾,Lopaev 等人⁽²⁵⁾,和 Nikitin 与 Chuiko⁽²⁶⁾测定的结果。而 Ogino 等人与 Mitchell 等人^(27,28)测得的数据却符合得很好,他们并给出了很宽的电压频率范围。此外,Sveshkov 等人⁽²⁹⁾所测得的电导数据,亦与这些工作结果相符合。综上所述,对纯 CaF_2 而言,Ogino⁽¹⁹⁾,Mitchell^(27,28)和 Sveshkov⁽²⁹⁾等人的结果是可用的。

(2) 粘 度

纯 CaF_2 粘度,已有大量的研究报告⁽³⁷⁻⁴⁵⁾,其中,Stepanov 和 Lopaev⁽³⁸⁾,Zhmoidin⁽³⁹⁾和 Vyatkin 等人⁽⁴⁰⁾的研究结果符合得很好,并用短虚线表示在图2中。而 Davies 和 Wright⁽⁴¹⁾的实验

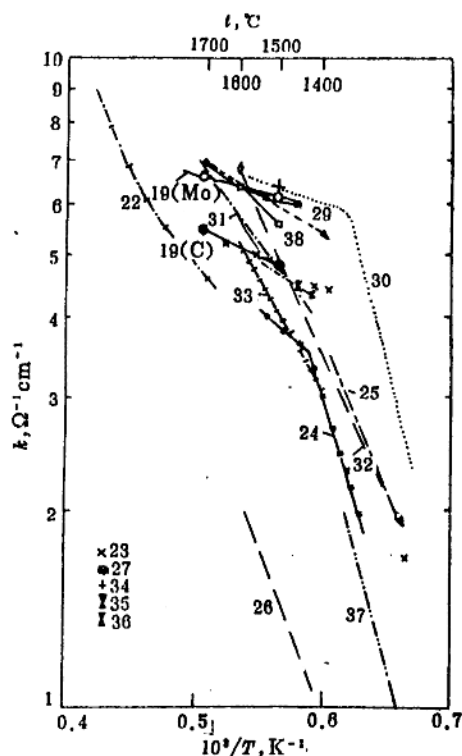


图1 CaF_2 的电导率

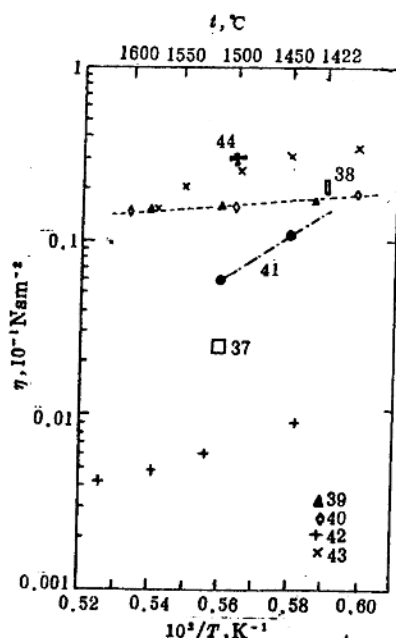


图2 CaF_2 的粘度

线则位于虚线的下面。后者的测试研究工作选用很纯的原材料,并且对 CaF_2 粘度测量采用了比较合适的测试方法和技术。相比而言,在 Stepanov 和 Lopaev 的研究工作中,使用了不纯的材料(CaF_2 98.6%),并采用了 Zhmoldin⁽³⁸⁾ 的测试技术和方法(旋转柱体粘度计),这种方法不适于测量这种低粘度熔体。还选用了 Davies 和 Wright⁽⁴¹⁾ 的包括了系统的误差数据,而且他们的工作还能表示出温度和粘度的关系。

(3) 密度

CaF_2 密度的测定结果表示在图 3 中^(5,24,30,35,36,42,45-57),除三个研究者^(24,30,45)的结果外,其余全部结果均落在相相差 6% 的宽带中。其中 Zhmoldin⁽⁴⁷⁾ 报导的数值可认为是最可靠的(波动在 0.45%),并给予推荐。在 1600°C 时,在 $\rho(t)$ 曲线上可看到一些分散点,这可归结于在这个温度下熔体结构变化所致。另外,还有五个工作者报告的结果^(5,48,49,50,56),与 Zhmoldin 结果相差在 1% 以内。同时还可以看出,杂质对密度的影响是很小的,如在 CaF_2 中可能杂质是 CaO 和 SiO_2 。在分析 CaF_2 - CaO 和 CaF_2 - SiO_2 体系的密度-组成关系曲线时可以指出,这两个杂质对密度的影响作用是可互相抵消的。

(4) 表面张力

对于纯 CaF_2 的表面张力的测定结果表示在图 4 中^(5,30,35,36,47,50-61),在这些结果中,除作

者^[5,50]的数据外,均分布在相对波动 13% 的宽带中。而作者^[55,56~59,61]的结果也与推荐值(实线表示)符合得很好。

(二) 二元系

1. $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

(1) 相图的研究

(a) 化合物: 在 Gunther 等人^[62]和 Gunther 与 Ferlitz^[63]的报告中已指出, 在 1100°C 下的湿空气中, 将 Al_2O_3 和 CaF_2 进行热混合时, 将生成 $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2(\text{A}_5\text{F})$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2(\text{A}_1\text{F})$ 化合物。其它一些研究工作者也观察了这些化合物, 而且发现, 在实验中若有 CaO 存在时, 将形成 $\text{C}_3\text{A}_5\text{F}$ 或 $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{F}$ 。

(b) 熔体中的化合物: 氟化钙与 Al_2O_3 相比, 前者主要是离子键结合的(约占 90%), 而其余部分为共价结合。氧化铝的晶体结构是三维空间的网络结构, 在对称的四面体中每一个氧离子被四个铝离子包围着, 这种结构状态在熔体中也能保持着。Podgornov^[64]等人用超声波技术, 分别测定了三个不同的区域的结构发现: (i) CaF_2 0%~30% 区域中 Al-O 复合结构占优势(而当添加 CaF_2 , 将引起这些复合结构的逐渐分解)。 (ii) 在 CaF_2 30%~70% 区中, 若再增加 CaF_2 时将引起复合结构的进一步分解, 而且产生萤石结构——层状结构。 (iii) CaF_2 70%~100% 区, 此时萤石结构占优势。Mitchell 和 Cowarkevs^[37,38]则认为, 在最后这个区域中添加 Al_2O_3 时, 将逐渐形成以 AlOF_2^- , AlO_2F^- 和 AlOF_2 为基的网状结构。

(c) CaF_2 的化学反应引起组分的变化, 由于反应(1),(2)和(3)的进行以及生成的铝酸钙, 将引起组分的变化, 这在上边已叙述过了。根据 Tovmachenko^[65]等人, 用质谱仪研究的结果表明, 在 CaF_2 70%~ Al_2O_3 30% 熔体上方的气相中有 $\text{AlF}_3(\text{g})$, $\text{CaF}_2(\text{g})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{g})$, $\text{Ca}(\text{g})$ 和 $\text{Al}(\text{g})$ 的存在。Serebryakova^[66]等人则观察到, 以 AlF_3 的升华占优势。而在 Allibert 和 Chatillon^[67]用质谱法研究发现在气相中有 $\text{AlOF}(\text{g})$ 的存在, 并指出, 尚有除(1)和(2)反应外其它反应的存在。

(d) 相图: $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的相图实验研究工作只能在双层密封的容器中进行。详细评述这个体系相图是在早些时候的工作^[10]中。推荐的相图在图 5 中用实线表示, 这是基于 Zh-

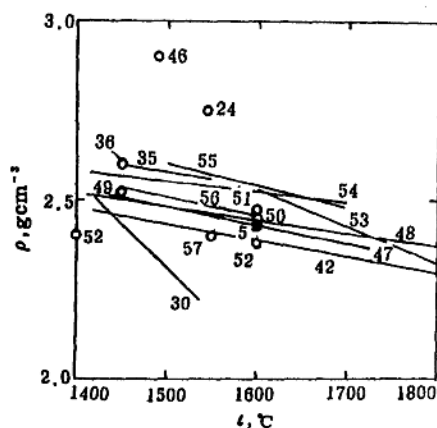


图 3 CaF_2 的密度

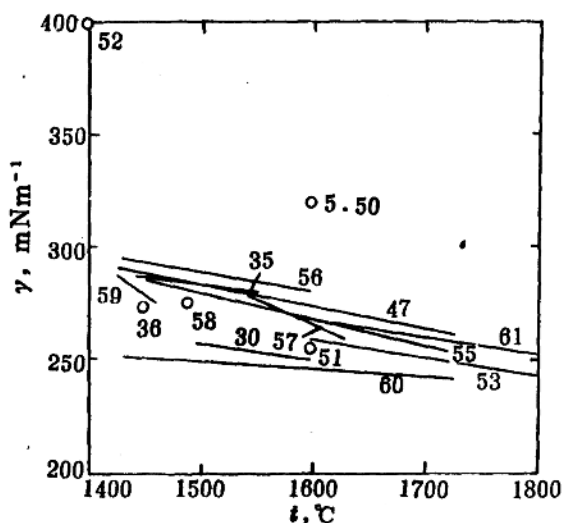


图 4 CaF_2 的表面张力

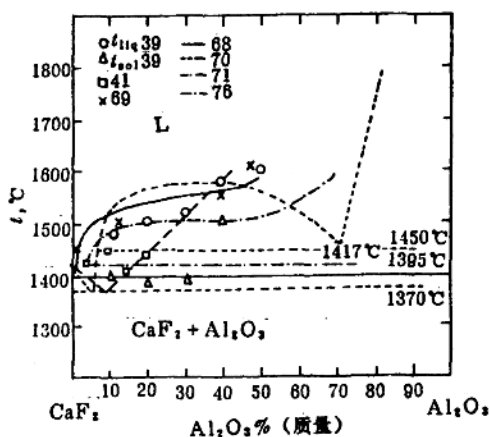


图5 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系相图

的存在,先生成 CaO ,随后又生成铝酸钙。这样一来,由于实验条件的差异,所报导的低共熔点的温度和组成存在这样和那样的矛盾是不奇怪的。这些矛盾归结于形成了不同数量的铝酸钙,以及在个别实验^(71,72)中所使用的样品中存在杂质。当熔体中含有 Ca_2 时,温度大约在 1515°C 时产生不互溶区,当熔体中含有 Ca_3 时,约在 1540°C 下形成不互溶区⁽⁷⁷⁾。根据 Mitchell 和 Burrel⁽⁷⁴⁾,以及 Korusic 和 Presern⁽⁷⁵⁾的工作指出,在 ESR 过程中使用的 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的渣,实际

moidin 和 Chatterjee⁽⁶⁸⁾ 工作的结果,即在 Al_2O_3 2% 时为低共熔点,其温度为 1385°C。Ries 和 Schwerdtfeger⁽⁶⁹⁾ 的工作也证实了 Zhonoidin 和 Chatterjee 工作的可靠性。另外,在 Hillert⁽⁷⁰⁾ 工作中报导的 l_{40} 值与图中虚线符合得很好,应该指出,大约在 1450°C 下存在一很宽的不互溶区。Ries 和 Schwerdtfeger⁽⁶⁹⁾ 最近报导的工作是在小心翼翼地控制实验条件下进行的,并指出,不互溶区不能延伸到 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 相图的 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 边上,并且在 CaO 含量小于 2% 时其不互溶区是稳定的。

当在开口的容器中进行 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系研究工作时^(69,71,72,78),事实上将是一个 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 三元系,这是由于反应(1),(2),(3)

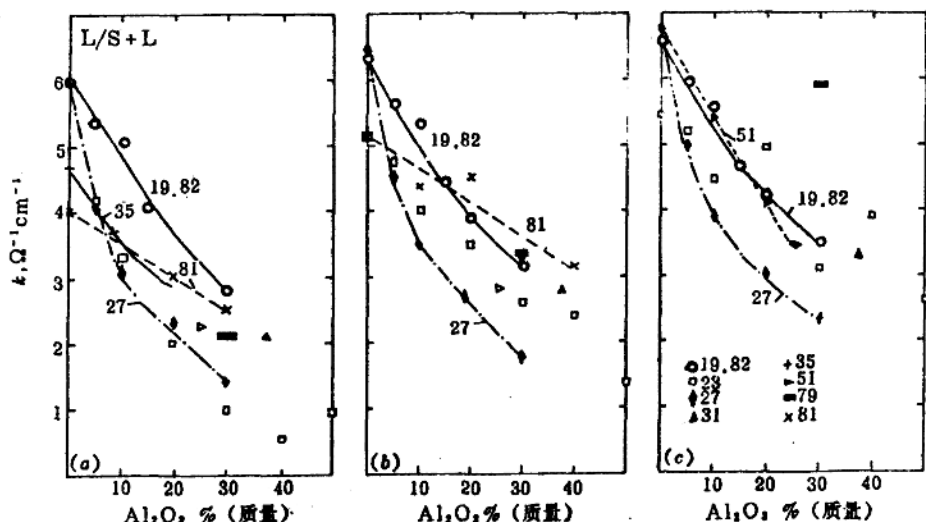


图6 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的电导率,对于 1500°C 下,表示的(固+液)和液相区

(a) 1500°C; (b) 1600°C; (c) 1700°C

上是与推荐的含 CaO 2% 的 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系相图(图 46)相一致。

(2) 活 度

Zhdanovskii 等人^[78]在工作中报导了以 η_{liq} 曲线计算出的 a_{CaF_2} 和 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 值。而用 η_{liq} 线与用封闭坩埚测得的液相线有很大不同,所以这个值是不能推荐的。在处于熔点以上温度下,即约 1600°C 时,其活度值与理想状态产生负偏差,这是由于在液相中存在许多离子作用所致。

(3) 电导率

对 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的电导率测定的结果表示在图 6 中^[19, 23, 25, 27, 31, 35, 35, 51, 79~82],这些结果曾被 Mills 和 Powell^[12]整理过。从已测得的数据中能看到,存在很大的分歧,尽管 Ogino 等人^[19, 82]与 Mitchell 和 Cameron^[27]测得的 CaF_2 和 $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ 体系的电导率的结果符合得很好,但其数据偏差在 20%~40% 之间。这些偏差产生的原因在于反应(1)和反应(2)不可避免地生成一定量的 CaO ,在此期间还将伴随着 Al_2F_6 和 HF 组分的挥发损失。另外,从相图中可以发现,在 1515°C 下, Al_2O_3 浓度很高时,存在(固-液)两相区,并在约 1515°C 下存在液相的不溶区,这样,在此区域中测得的电导率是没有意义的,所以,所引用的这些结果中有一些是不可靠的。两个液相区中测定的结果均偏高,这也支持了 Ogino 等人的工作^[19, 82],所以 Ogino 等人的结果是可用的。另外,当忽略现有资料中某些不可靠值时,便可以看出,随着 Al_2O_3 含量的增加其电导率是下降的,这在图 6 中明显地表现出来。

(4) 粘 度

对于这个体系的粘度数据,就已发表的资料而言,显而易见存在不可忽视的矛盾,如图 7 所示。从这些矛盾中,可以想象出,在实验过程中,由于反应(1)和(2)将生成一些 CaO ,并且将导致形成两个不互溶的液相区,见图 7。因为在

不互溶液相中进行粘度测量是很困难的,其结果也是无意义的,这也是结果发生分歧的一个原因。在这方面,象在(固-液)两相区域中进行电导率测量一样。在进行熔渣的粘度测量时熔体中存在着浓度尚不清楚的固体 CaO 颗粒,从而构成(固-液)两相区。为了说明上述问题,特将推荐的 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的 η_{liq} 线值插入到图 7 中。在图 7 上所列的数据中,在(固-液)两相中测得数据的作者有 Davies 和 Wright^[41], Yakobashvili^[45], Isotomin 等人^[45], Stepanov 和 Lopaev^[38], Joshi 和 Mitchell, 以及 Kammel 和 Winterhager^[38],而 Zhmoldin^[39]和 Vyatkin 等人^[40]的数据主要是在两液相区中测得的。当形成两个液相区时,其组成中含有 CA_3 和 CA_2 ,所存在的最低温度分别为

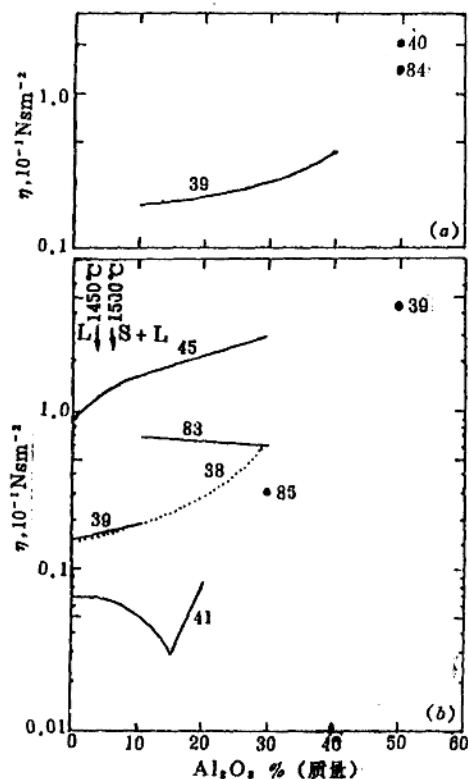


图 7 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的粘度
(a) 1600°C; (b) 1450~1500°C

1532°C和1515°C⁽⁷⁷⁾。所以,在实验中要细心观测,对其结果谨慎对待。在一般情况下,当向CaF₂熔体中添加Al₂O₃时,将使其粘度值增高,这可理解为,当添加Al₂O₃时,促进了AlO₄F₂⁻, AlO₂F₂⁻和AlO₂F₂⁻为基的网络结构的形成,于是就妨碍了简单离子的自由运动。

(5) 密度

对于这个体系的密度测试结果已报导了^(35,38,46,49,51~54,56,82,86~88),而早期工作⁽¹⁷⁾早已详细论述过了。这个体系实际上是CaF₂-Al₂O₃-CaO体系,其原因在上面已讨论过了。所测得的数据均是在1515°C下测得的,这与上面所讨论的一样,在这个温度下涉及到(固-液)两相区的问题,并且在高于这一温度范围内还将存在两个液相的不互溶区的问题。另外在不互溶区中测得的数据之间的差别还与采用的实验方法有关。例如,Evseev⁽⁵³⁾和Voronov与Nikitin⁽⁵⁰⁾是用最大气泡压力法(MBP)测定此体系的密度,其结果与毛细管在熔体中插入深度有关,而Mitchell和

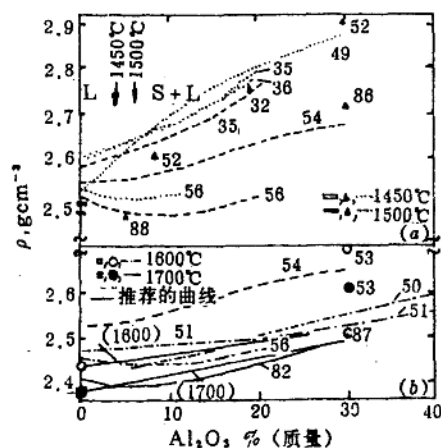


图8 CaF₂-Al₂O₃体系的密度
(a)1450~1500°C, (b)1600~1700°C

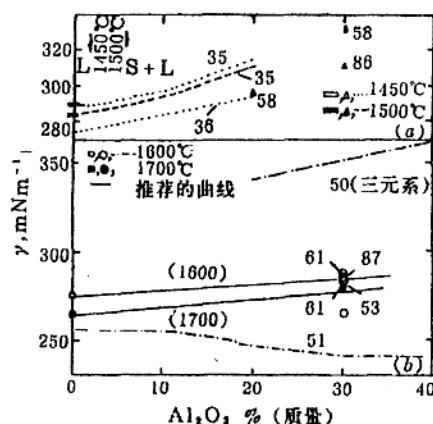


图9 CaF₂-Al₂O₃体系的表面张力
(a)1450~1500°C, (b)1600~1700°C

Joshi⁽⁵⁴⁾则用流体静力学重量法(HW),测定了液体表面层的密度。图8所表示的结果是在1600°C下的一些密度数据,尽管它明显地表现出随Al₂O₃含量的增加其密度值也增大,但对其一些数据的可靠性应表示怀疑。Ogino和Hara⁽⁵⁶⁾曾报导在Al₂O₃5%~10%范围中,其ρ组成的曲线上出现最小值。这个区域恰是在三元系中出现的第一不互溶区,所以所出现的最小值也许与形成这个不互溶区有关。在图8中用实线表示ρ组成关系。而在1450°C和1500°C下推荐出密度值是困难的,这是因为在这些温度下,在这个范围内不大可能存在均匀的液相。

(6) 表面张力

在文献^(35,38,51~53,56,58,61,86,87)中报导了CaF₂-Al₂O₃体系的表面张力值,其详细的实验方法介绍于文献⁽¹⁷⁾中。在图9中给出了一些结果,其中一些结果是值得怀疑的,而Yakobashvili和Frumin⁽⁵²⁾的结果则例外,他们的结果与报导的多数结果相符合。从图9中还可以看出,只在Evseev⁽⁵¹⁾的结果中表现出其表面张力随Al₂O₃浓度的增加而下降的现象。在1600°C和1700°C下所选用的表面张力值用实线表示在图9中,它是由实验的平均值算出的,象这样的结果,仅

限于在 1450℃ 和 1500℃ 下及均匀的液相中是可靠的,而在其它温度下给出推荐值是困难的。

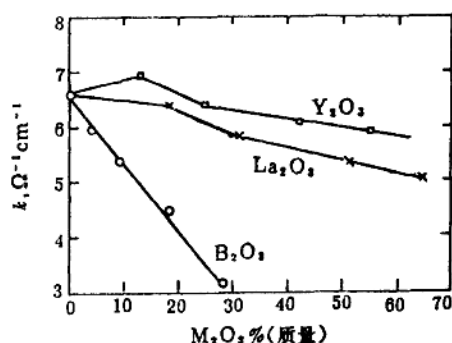


图 10 在 1600℃ 下 $\text{CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaF}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 体系的电导率。取自 Sveshkov 等人的结果⁽⁸⁹⁾

2. $\text{CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

Sveshkov 等人⁽⁸⁹⁾曾报导了在 1300~1700℃ 温度范围内电导率的数据。并且发现随着 B_2O_3 量的增加其电导率值减小,如图 10 所示。

(1) 相 图

其液相线的温度曾被 Kojima 与 Masson⁽⁹⁰⁾ 和 Lobzhandize 等人⁽⁹⁰⁾测定过。从图 11 的结果可以看出,当 B_2O_3 的浓度小于 21% 时,随着 B_2O_3 添加量的增加, t_{liq} 值降低得更快。

(2) 电导率

Ogino 等人⁽⁸²⁾和 Evseev⁽⁵¹⁾曾报导了其电导率的研究结果,其结果示于图 12 中。从图中可看出其数据间有矛盾:在 Ogino 等人⁽⁸²⁾的报导中指出,其电导率将随 B_2O_3 含量的增加而缓慢地降低,而在 Evseev⁽⁵¹⁾等人的报导中则认为是增高的,Ogino 等人⁽⁸²⁾则认为,随着氧化物的添加,其摩尔电导率的减少反比于阳离子与阴离子间的引力,如对 B_2O_3 而言,其阳离子与阴离子间的引力,比起 MgO 和 CaO 来说是较小的,所以因加入 B_2O_3 所引起电导率的降低是很小的。

(3) 粘 度

Lobzhandize 等人⁽⁹⁰⁾以图的形式表示了在 1280~1700℃ 温度范围内, CaF_2 80% - B_2O_3 20%

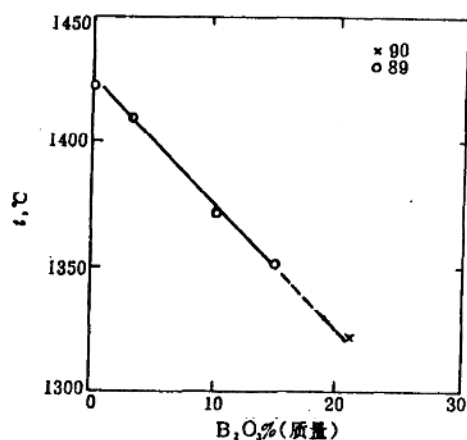


图 11 对于 $\text{CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系的液相线

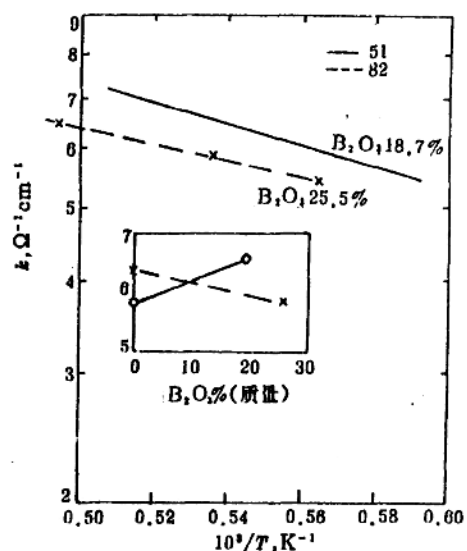


图 12 $\text{CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系的电导率。插图表示在 1600℃ 下电导率与 B_2O_3 的浓度关系

这一体系粘度的研究结果,其粘度值约为 10^{-2}Nsm^{-2} ($0.1 \text{Pa} \cdot \text{s}$),该值是用内插法求得,所以精度很差。

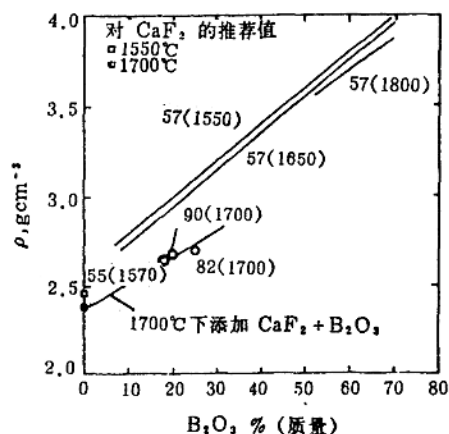


图 13 在 1550°C 和 1800°C 间 $\text{CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系的密度

(4) 密度

密度的数据被 Yakobashvili⁽⁵⁷⁾, Evseev 与 Filippov⁽⁵⁵⁾, Lobzhandize 等人⁽⁹⁰⁾ 和 Ogino 等人⁽⁸²⁾ 所报导。结果表示在图 13 中,其结果相当一致,并表现出随着 B_2O_3 的增加而密度值亦增加。

(5) 表面张力

Yakobashvili 等人⁽⁵⁷⁾, Evseev 与 Filippov⁽⁵⁵⁾ 和 Lobzhandize 等人⁽⁹⁰⁾ 报导了其表面张力的数据,结果如图 14 所示。Lobzhandize 等人⁽⁹⁰⁾ 的报导中指出,在 1700°C 下,当添加 B_2O_3 到 20% 范围内对表面张力值影响不大。相比之下,最详细的研究是在 Yakobashvili 等人的工作中,并指出,当添加 B_2O_3 时,将使表面张力增大,这个结果是可信的,并给予推荐。

3. $\text{CaF}_2\text{-CaO}$

(1) 组分的挥发

从这个体系的熔体中挥发出的气体组成是用质谱仪分析的, Munstermann⁽⁹¹⁾ 观察到在气相中有 $\text{CaF}_2(\text{g})$,

$\text{CaF}(\text{g})$ 和 $\text{F}(\text{g})$, 而最后两个气体组元是靠坩埚的催化作用使 CaF_2 分解而生成的。Tovmachenko 等人⁽⁸⁵⁾ 报导的挥发组分主要是 $\text{CaF}_2(\text{g})$, 而 $\text{CaO}(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}(\text{g})$ 则很小。

(2) 相 图

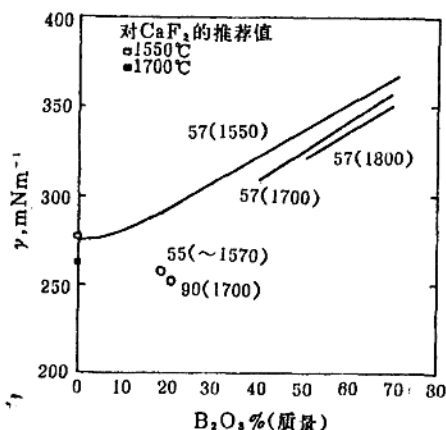


图 14 $\text{CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系的表面张力

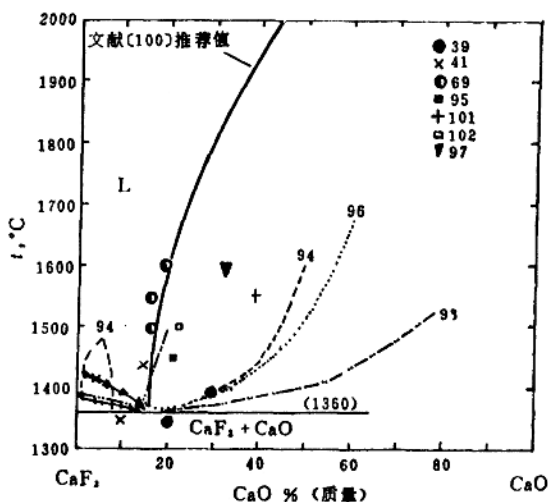


图 15 $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ 体系的相图

虽然 CaF_2 - CaO 体系被认为是真正的二元系,但必须注意去除其渣料中的水分,不然由反应(1)将引起组分的变化。对于这个体系的相图已进行了大量的研究工作^(39,41,49,89,92~102),其结果表示在图 15 中,而且这些研究结果还比较一致。该二元系的低熔点大约出现在 CaO 15% 处,其温度为 1360°C 。然而在该体系中尚存在两个有争议的区域。

Baak⁽⁹⁴⁾ 基于电导的测定结果,确认其不互溶区在 CaO 1%~8% 处,这个发现由 Hsu 等人给出的活度数据所支持。然而,另外一些研究者则认为,在这个区域中存在不互溶区的证据是不充分的。Yakovlev 等人⁽¹⁴⁾ 则注意到,在使用石墨坩埚时,这个渣系中将生成 CaC_2 ,如在 Baak⁽⁹⁴⁾ 工作中使用石墨坩埚,由于生成了 CaC_2 ,所以将影响电导值。另外,在 Baak 和 Hsu 等人的研究结果中表明,由反应(1)所生成的 CaO 对结果没有影响。

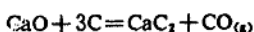
另外一个有争议的问题是, CaO 饱和区域的液相线。所选用的液相以实线表示在图 15 中,这条线是基于 Zhmoldin 和 Chatterjee⁽¹⁰⁰⁾ 的研究结果,并且由 Kor 和 Richardson⁽⁹⁸⁾, Ries 和 Schwerdfeger⁽⁹⁹⁾, Hsu 等人⁽⁹⁵⁾ 和 Davies 和 Wright⁽¹¹⁾ 给出的结果所支持。在文献[100]中指出,其低熔点出现在 CaO (16±2)% 和 1360°C 处。

(3) 熔体结构

在此熔体中存在 O^{2-} 时,它将取代熔体中的两个 F^- 空位,而形成 CaO ,于是使 CaO 浓度增加。这样,一个 O^{2-} 的迁移将引起两倍 F^- 的改变。因此要保持 $2r_{\text{F}^-} \approx r_{\text{O}^{2-}}$ 条件,则当 O^{2-} 浓度增加时,将导致溶体组成之间键合呈紧密和牢固的结构。

(4) 活度

Hsu 等人⁽⁹⁵⁾, Kor 与 Richardson⁽⁹⁸⁾, Edmunds 与 Taylor⁽¹⁰²⁾ 和 Hawkins 等人已报导了该体系的活度数据。其研究结果表示在图 16 中。Hsu 等人做了渣与混合气体 H_2O - HF 间的平衡实验,其结果表明,活度对理想状态呈正偏差,而且存在一个不互溶区,这与 Baak 的结果相符合。当然,正象上面所说的那样,不互溶区不一定存在。Kor 和 Richardson 用在 1500°C 下测定被 CaO 饱和的熔体的浓度数据,借助于规则溶液模型计算了 a_{CaO} 和 a_{CaF_2} 值。Hawkins 用类似的方法计算了 a_{CaO} 和 a_{FeO} 值。Hawkins 等人⁽¹⁰³⁾ 曾讨论了 p_{O_2} 对 a_{CaO} 的影响,这是因为有



反应的存在,加之 CaC_2 在 CaF_2 中有很大的溶解度,特别是当 CaO 处于低浓度时,所以, p_{O_2} 对得到的 a_{CaO} 值是会有影响的。

Muratov⁽¹⁰⁴⁾ 和 Korpachev 等人⁽⁹⁷⁾ 曾计算了 a_{CaO} 和 a_{CaF_2} 值,但这些结果是不能采用的,因为作者选用了不正确的 u_{Ca} 值,而且 Korpachev 等人还使用了 Baak⁽⁹⁴⁾ 不互溶区的资料。

这样一来,在 1500°C 下试探性地推荐了 a_{CaO} 值,并以实线表示在图 16 中,这条线是根据

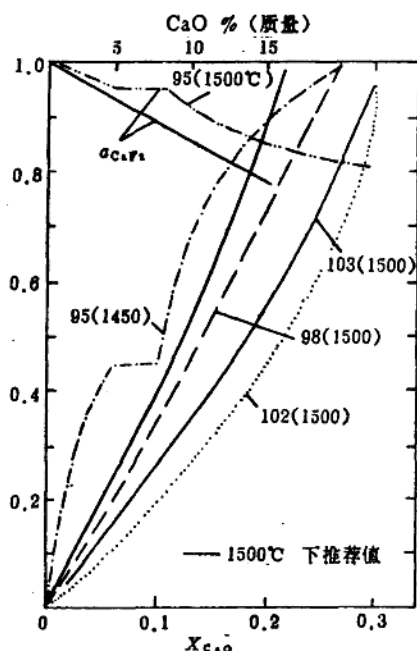


图 16 CaF_2 - CaO 熔体系元元的活度曲线
以 $\text{CaF}_2(\text{l})$ 和 $\text{CaF}_2(\text{s})$ 为参照态的 a_{CaF_2} 值,其余均是 a_{CaO} 曲线