

75

中國科學院 1954年金屬研究工作報告會會刊

第三冊
耐火材料

科學出版社



中 國 科 學 院
1954年金屬研究工作報告會會刊

第 三 冊
耐 火 材 料

科 學 出 版 社
1955

1954年金屬研究工作報告會會刊

第三冊

耐火材料

編輯者 1954年金屬研究工作報告會會刊
編 輯 委 員 會

出版者 科 學 出 版 社
北京東皇城根甲42號
北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

印刷者 上海藝文書局鑄字印刷廠

總經售 新 華 書 店

書號：0335	1955年11月第一版
(專) 096	1955年11月第一次印刷
(滬) 0001--1,315	開本：787×1092 1/16
字數：51,000	印張：3 3/8

定價：(9) 0.68元

目 錄

鎂砂與鎂磚的抗水性及其燒成條件·····	郁國城、趙仁川、 張宗泰、劉紹澤、李廣平、魏玉蘭、蔣 全、魏杏雲、吳乾章 (1)
高鋁磚試製報告·····	周 宗 (24)
用碳做高爐耐火襯料的建議·····	葉渚沛 (43)

鎂砂與鎂磚的抗水性及其燒成條件

郁國城 趙仁川 張宗泰 劉紹澤
李廣平 魏玉蘭 蔣 全 魏杏雲

(重工業部鋼鐵工業局鋼鐵工業試驗所)

吳 乾 章

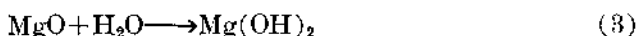
(中國科學院應用物理研究所)

一、題 旨

由菱鎂礦燒成鎂砂，是依照下列反應進行的：



第一反應很容易完畢，第二反應在程度上則有很大的差別。如果方鎂石 (MgO) 晶粒小，則它很容易吸收空氣中水分，而發生下列反應：



鎂砂比重由方鎂石的 3.5 左右降到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 2.36，於是體積由小變大，強度降低。

1951 年曾經有一批鎂磚，製成後在倉庫存儲期間，不到一個月變鬆了，以手輕輕磨擦其邊緣，有大小不等的顆粒落下，落下的顆粒，大小自 0.42 毫米以上至 0.149 毫米以下不等，顏色大部分為棕紫色，但也有棕色及白色，以及一個顆粒上，一半棕色，一半白色。如與磁石接觸，顏色深些的被吸去，顏色淡些的留下來。

這些顆粒經過初步化學分析，結果如表 1，灼減最高數值為 0.94 %。

我們又曾定過整個鎂磚的灼減，其值為 0.09 %。由此可知，鎂磚變鬆了的部分，吸取較多的水，變成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，體積漲大。

這批鎂磚，何以發生吸水現象，我們從化學成分、燒成條件及結晶結構中去

表 1 鎂磚落下顆粒的化學成分

顆 粒 大 小	灼 減, %	SiO ₂ %
>0.42 毫米	0.66	4.60
0.149~0.42 毫米	0.94	4.80
<0.149 毫米	0.80	4.28

了解。

二、化學成分問題

鎂砂¹⁾由於燒成情況不同,顏色可自純白、淡黃至棕紅及深紫,如圖 1 所示。

圖中顏色最黑之處,在原物上為深紫色,其餘較淡之處,為棕紫,棕紅以至淡黃色。圖中白色,在原物中亦為白色。有一塊表面甚至有氣泡現象,如圖 2 所示。



圖 1 一塊顏色不均的鎂砂



圖 2 表面有氣泡的鎂砂

這許多差別,可能是由於所受溫度不均,但化學成分的不勻,也應至少是原因之一。

爲了了解化學成分對水化的關係,將樣品依其外表顏色分成 13 種,它們的編號、顏色及化學分析列入表 2。

這一化學分析很明顯地指出,顏色不同的鎂砂,成分差別是何等巨大!其變化爲:

SiO ₂	2.88~12.32%
Fe ₂ O ₃	0.24~11.11% (FeO 作 Fe ₂ O ₃ 併入計算)
FeO/Fe ₂ O ₃	0.01~1.16
CaO	0.35~3.21%
Al ₂ O ₃	0.18~2.06%

1) 所有試樣均不包含鑿窯煅燒時焦炭灰及焦炭灰與鎂砂的共熔物。

表 2 13 種鐵砂的顏色及化學成分

編號	外 表	化 學 成 分								
		灼減 %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ , %	FeO %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	總鐵氧, % (以 Fe ₂ O ₃ 計)	FeO Fe ₂ O ₃
A1	棕色, 淡棕色, 灰白色	0.27	4.70	0.41	0.38	1.17	0.84	92.73	0.93	0.93
A2	紅棕色	0.22	2.88	0.73	0.18	1.03	1.05	93.22	0.93	0.48
A3	棕色, 淡棕色	0.21	3.96	0.58	0.37	1.17	0.84	93.64	0.99	0.64
A4	淡棕色, 灰白色, 純白色	0.20	7.40	0.38	0.44	0.79	0.98	90.50	0.86	1.16
A5甲	深紫色, 有顯著的劈開面	0.19	3.22	0.98	0.38	0.34	1.13	93.81	1.40	0.39
A5乙	深紫色	0.16	3.56	0.92	0.35	0.55	1.01	93.81	1.31	0.38
A6	棕紫色	0.13	3.12	1.29 (包含 FeO)	—	1.37	0.35	93.54	1.29	—
A7	棕紅, 紫色	0.24	3.90	0.72	0.26	0.96	1.14	92.98	1.01	0.36
A8	棕紅色	0.20	3.52	0.84	0.33	0.93	0.90	93.85	1.20	0.39
A9	黃色	0.11	4.59	0.43 (包含 FeO)	—	1.19	0.63	93.56	0.43	—
A10	純白色	0.10	12.32	0.24 (包含 FeO)	—	0.18	1.91	85.40	0.24	—
A11	黑色	0.56	3.80	10.96	0.14	2.06	3.21	80.05	11.11	0.01
A12	棕色, 淡黃色 有氣泡	0.16	6.23	0.51	0.15	1.00	0.60	90.88	0.68	0.29

SiO₂ 含量特別高的是 A1, A4, A9, A10, A12, FeO/Fe₂O₃ 比率特別高的是 A1, A4.

將這些樣品分別放在高壓釜內蒸養¹⁾, 結果列入表 3.

表 3 各種鐵砂最初發生裂紋的水養時間

編 號	時 間	編 號	時 間
A 1	≡ 6 小時	A 7	≡ 6 小時
A 3	≡ 6 小時	A 8	≡ 6 小時
A 4	≡ 6 小時	A 9	≡ 6 小時
A 5甲	12 小時	A 11	> 12 小時
A 5乙	12 小時	A 12	≡ 6 小時

由表 3 的結果, 可以看出以下幾件事:

(1) 如以 12 小時的蒸養而論, 除 A11 外, 一切樣品都碎裂了. 如以發生裂紋

1) 我們的試驗方法, 是將鐵砂或鐵磚碎成約 2 厘米大小的塊, 放入水中過夜, 再放入高壓釜內在 1.5 氣壓下蒸 12 小時, 每 3 小時取出一次, 觀察有無裂紋。

的先後而論,A5 甲,A5 乙好些,到 12 小時方開始發生變化,A7,A8,A9 次之,6 小時的蒸養後發生裂紋,而 A1,A4 經過 6 小時的蒸養已經養成泥漿,乾後成細粉,如圖 3 所示。

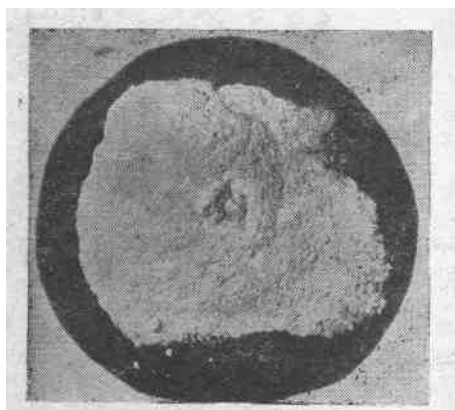


圖 3 水化後的鐵砂 A4



圖 4 水化後中心暴露出來的淡色部分

(2) 在同一試塊內,並非全部碎裂,裂的部分幾乎全是淡色部分,深色部分要難些;如果這些淡色部分是深藏在試塊中心,一旦這些部分水化,也可將試塊脹裂,而將本身暴露出來,圖 4 即說明此事:

這些淡色部分,和深色部分吸的化合水相差很大,表 4 說明此事:

表 4 鐵砂深色淡色部分吸的化合水

編 號	淡 色 部 分, %	深 色 部 分, %
A 5甲	2.43	0.78
A 7	3.28	0.57
A 9	2.29	0.37

由此引起兩個問題:

- (1) 何以 A1, A4, A12 等最易碎裂?
- (2) 在同一塊中何以淡色部分最易水化?

如果將表 2, 表 3 兩表聯系起來看,可以發現,最易碎裂的 A1, A4, A12 等在化學成分上,有以下幾個特點:

- (1) SiO_2 含量最高;
- (2) 鐵氧總量最低;

(3) $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比率最大。

相反的A3, A5 甲, A5 乙等碎裂較輕的以及 A11 無變動的, 又正是:

(1) SiO_2 含量較低;

(2) 鐵氧總量較高;

(3) $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比率最小。

爲了覆證這個結果, 將同一試塊中碎裂了的淡色部分, 和深色部分作化學分析, 結果如表 5。

表 5 水化後淡色部分和深色部分的化學成分

編 號	A7		A9	
	淡 色	深 色	淡 色	深 色
SiO_2 , %	8.51	3.88	7.51	4.12
鐵氧總量, %	0.81	1.71	0.66	0.96

表 5 的結果, 很顯著地說明, 在同一試塊中, 最先碎裂的部分, SiO_2 含量較高, 鐵氧總量較低, 與上述幾個特點完全相符。由表 1 亦可看出, 吸水較多、而紛紛落下的細粉, SiO_2 含量亦相當高, 在 4% 以上。

由這些結果, 我們很可以斷定, 鎂砂中如果鐵氧總量太低, 其中 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比率太高, 這些鎂砂最易水化。由上述結果中, 並可看出, 如 SiO_2 含量太高, 抗水性也降低。由以後的結果中, 可以了解, 這是由於其它原因, 並不是單純地由於 SiO_2 含量太高, 在本文的“結晶分佈”節內, 將詳細討論。

三、燒成條件問題

由於鎂砂試樣顏色差別那麼大, 燒成溫度很可能並不均勻, 爐內氣氛差別也不會太小。爲了解決這一問題, 將各種樣品重行煅燒, 觀察其水化的差別。

先將樣品軋碎到 0.88 毫米以下, 其顆粒組成如表 6。

表 6 顆粒組成

>0.88 毫米	1~2%
0.38~0.21 毫米	20~21%
0.21~0.18 毫米	1~2%
0.18~0.15 毫米	17~21%
0.15~0.10 毫米	12~16%
<0.10 毫米	45%

再用阿拉伯膠作為粘劑，壓成厚 1 厘米，外徑 5.6 厘米，內徑 4.6 厘米的圓圈，在 35°C 及其以下的溫度乾燥，再放在炭粒電阻爐內煅燒。

關於煅燒，分成以下幾個部分進行：

- (1) 變更煅燒溫度；
- (2) 變更冷卻速度；
- (3) 變更爐內氣氛。

(一) 煅燒溫度

將各種樣品按照一定的升溫速度，分別燒到 1570°C ， 1670°C ， 1770°C 及 1820°C 。升溫速度是在目的溫度的前 400°C 開始控制，比如燒到 1570°C 是在 1170°C 開始，到 1670°C 是在 1270°C 開始等等。由開始控制的溫度，到各個不同的目的溫度，俱用同一速度，各升溫曲線如圖 5 所示。

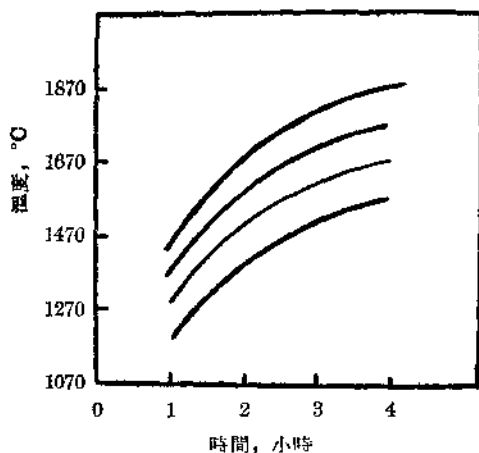


圖 5 煅燒升溫曲線

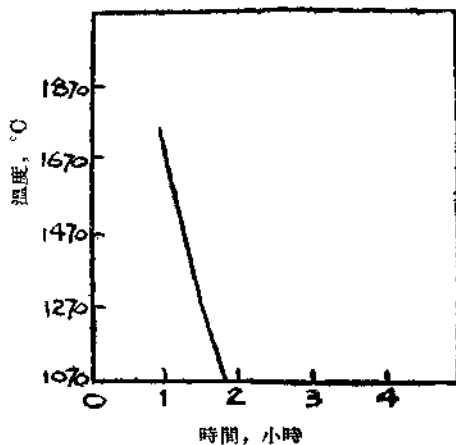


圖 6 冷卻速度

燒好後，放在爐內自然冷卻，冷卻速度相當大，如圖 6 所示，由 1770°C 降到 1270°C 只花半小時。

經過重行煅燒的樣品，顏色都變深了，由棕色到深紫不等。這些樣品比重畫成曲線如圖 7。

重行煅燒過的樣品，再依照上述辦法，作水化試驗，結果如表 7 所示。

由這些結果，可以發現以下幾種情況：

- (1) 經過重燒，在抗水性方面，一切樣品都有改進，例如水化性最強的 A4，在 1570°C 重燒過，在高壓釜下煮 12 小時，方發生裂紋，未重燒前，經 6 小時以下的蒸

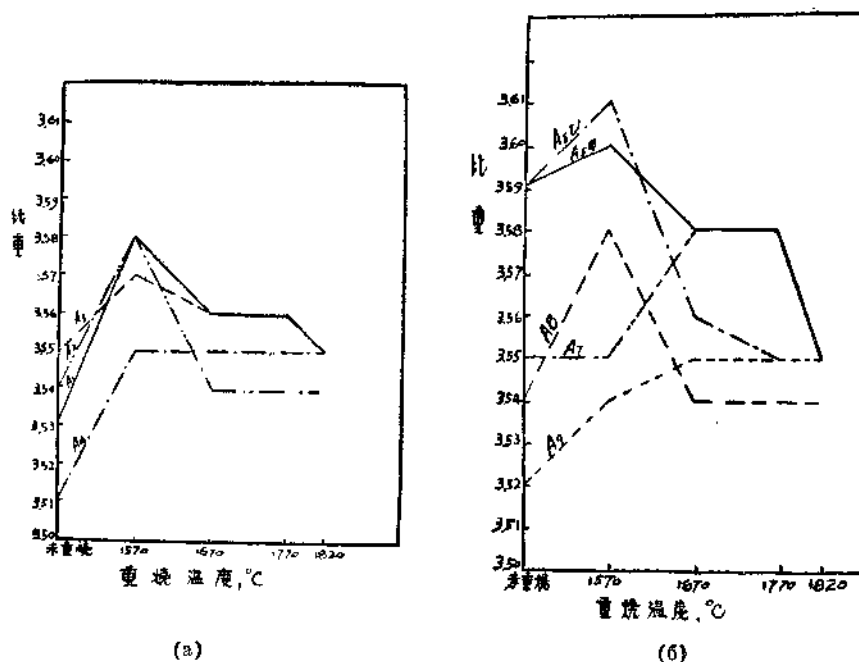


圖 7 (a), (b), 各樣品比重與重燒溫度的關係

表 7 重行煅燒後樣品最初發生裂紋的水煮時間

編 號	1570°C	1670°C	1770°C	1820°C
A 1	>12 小時	≒12 小時	≒12 小時	12 小時
A 2	>12 小時	≒12 小時	≒12 小時	>12 小時
A 3	>12 小時	≒12 小時	≒12 小時	>12 小時
A 4	12 小時	6 小時	≒12 小時	<12 小時
A 5甲	>12 小時	≒12 小時	≒12 小時	12 小時
A 5乙	>12 小時	6 小時	≒12 小時	12 小時
A 7	>12 小時	一次≒12 小時 另一次>12 小時	≒12 小時	12 小時
A 8	>12 小時	6 小時	≒12 小時	>12 小時
A 9	9 小時	6 小時	>12 小時	>12 小時
A 12	—	—	—	12 小時

煮，便已發生裂紋；又如 A7，經重燒後，12 小時的蒸煮，安然無恙，未重燒前 6 小時的蒸煮就變鬆了。這不僅是由於重行煅燒，重行混合也應該是主要原因之一。

上面已經說過，有些鎂砂在蒸煮時，只是某一小部分水化了，其他部分安然無恙；又說過，同一塊上深色部分的化學成分和水化程度不同，以後還要看到，鎂砂

在顯微鏡下觀察，礦物分佈非常不勻，以及在同一塊鎂砂中，只有某一點有游離 CaO 。由這許多事實看來，在同一塊菱鎂礦上，這一部和那一部的化學成分懸殊很大。在燒成後，一定是這一部分燒死了，那一部分並未燒死；這一部分有游離 CaO ，那一部分沒有。經過磨碎重行混合，則化學均勻度大有改進，不易燒死的部分，經此步驟，可與熔劑接觸多些，提高了燒死程度；游離 CaO 不再集中在一處，而是分散了，與其他氧化物結合，不再是游離狀態，於是降低了水化性。

(2) 最特殊的現象，是以在 1570°C 重燒者，抗水性最強，提高重燒溫度，抗水性大減。仍然以 A4 為例，A4 在 1570°C 重燒的，經 12 小時的蒸煮，方發生裂紋，在 1670°C 重燒者，6 小時蒸煮後，即已發生裂紋，在 1770°C 及 1820°C 重燒者， ≤ 12 小時蒸煮後發生裂紋。A7 在 1570°C 、 1670°C 重燒者，12 小時蒸煮後安然無恙，在 1770°C 重燒者有了裂紋，在 1820°C 重燒者，又安然無恙。

一般見解是：提高鎂砂燒成溫度，可以降低水化性，我們的結果，與這一見解，迥然不同。

爲了證實這些裂紋確是由於水化，而非由於其他原因，我們又將這些碎裂了的樣品，定其灼減。如果是由於水化，則發生碎裂時間愈短的，灼減應該愈大。表 8 證實了此事（只有在 1570°C 重燒的 A5 甲是例外）。

表 8 各樣品水化後的灼減(12 小時蒸煮後)

編 號	1570°C		1670°C	
	最初發生裂紋的 水煮時間，小時	灼 減，%	最初發生裂紋的 水煮時間，小時	灼 減，%
A 1	>12	1.12	12	1.38
A 2	>12	1.28	12	1.99
A 3	>12	1.15	12	—
A 4	12	1.42	6	2.40
A 5 甲	>12	1.50	12	1.85
A 5 乙	>12	1.31	6	1.69
A 7	>12	0.79	>12	1.04

這一非常特殊的現象，可從兩方面去求解釋，一爲升溫速度問題，二爲冷卻速度問題。

(1) 升溫速度問題

先看圖 7 比重，在 1570°C 重燒者比重最大，未重燒及在 1570°C 以上重燒者，比重都是較小。以後我們還可看到，結晶顆粒，也是以在 1570°C 重燒者最大，超過

未重燒及在 1570°C 以上溫度重燒者。結晶大了，因而比重也大了，抗水性也提高了。這個現象是很自然的。問題是：何以在 1570°C 重燒者結晶顆粒最大？再看圖 5 的升溫曲線可知：

在 1570°C 重燒者，在 $1170\sim 1570^{\circ}\text{C}$ 間有較長的停留時間，

在 1670°C 重燒者，在 $1270\sim 1670^{\circ}\text{C}$ 間有較長的停留時間，

在 1770°C 重燒者，在 $1370\sim 1770^{\circ}\text{C}$ 間有較長的停留時間，

在 1820°C 重燒者，在 $1420\sim 1820^{\circ}\text{C}$ 間有較長的停留時間。

這些停留較長時間的溫度，各有不同，決定了煅燒結果。方鎂石結晶顆粒增長，需要玻璃作為促進劑，這個玻璃主要條件為充分的流動度，也就是充分小的稠度。提高溫度，固然可以降低玻璃的稠度，可是玻璃的化學成分，必須始終不變方可；而在鎂砂中，並非如此，以後我們可以看到，鎂砂中除方鎂石以外的結晶，以鎂橄欖石 ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) 含量最多，它的熔點很高，提高鎂砂燒成溫度，是提高鎂橄欖石在玻璃中的熔解度，也就是提高了玻璃中的 SiO_2 含量，於是玻璃的稠度隨之提高了，促進方鎂石增長的作用降低了。照本結果看來，玻璃最大流動度，也就是促進鎂石增長作用最大的溫度，並不太高，是在 $1170\sim 1570^{\circ}\text{C}$ 之間。

(2) 冷卻速度問題

由圖 6 可以了解，煅燒後冷卻太快，不到半小時便由 1770°C 降到 1270°C 。在太快的冷卻中，鎂砂中玻璃不會結晶，而是作玻璃狀態存在。一切玻璃或多或少可溶於水中。冷卻太快的鎂砂，與水接觸時，玻璃溶於水中，其中之 MgO 與水化合成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 使鎂砂脹裂，並且玻璃消失後，方鎂石直接和水接觸，大大地加強了鎂砂水化。煅燒溫度愈高，所成玻璃數量愈大，因而對於水化的影響也愈大。所以在 1570°C 煅燒者，較在 1570°C 以上溫度煅燒者的抗水性較強。

鎂砂中異晶質，以鎂橄欖石含量最高。此物有很高的抗水性，Steger^[1] 證實此事，我們在以下的工作中，也證實此事。如果冷卻慢，則鎂砂中大部分玻璃結晶成鎂橄欖石，自然可以提高鎂砂的抗水性。

(二) 冷卻速度

為了證實冷卻速度對於水化的影響，又重行煅燒，改變冷卻速度，觀察水化性的變化。

選擇 A1, A4, A5 甲, A7 四種樣品作為典型試樣，在 1750°C 煅燒，以求在較高的溫度，得到較大量的玻璃，然後在不同溫度慢冷。

慢冷溫度應該在其熔點及其以下，以保障液體可以完全結晶。這個共熔點，我們沒有工具測定，乃由 1670°C 起，在不同溫度內慢冷，計：

$1670\sim 1570^{\circ}\text{C}$	化 2 小時 40 分冷卻
$1570\sim 1470^{\circ}\text{C}$	化 2 小時 40 分冷卻
$1470\sim 1370^{\circ}\text{C}$	化 2 小時 40 分冷卻
$1370\sim 1270^{\circ}\text{C}$	化 2 小時 40 分冷卻
$1470\sim 1170^{\circ}\text{C}$	化 4 小時冷卻

在這些溫度以外，儘量加速冷卻速度，如圖 6 所示，以使某一溫度的慢冷影響，可以突出地表現出來。

經過慢冷的樣品水化性，如表 9 所示。

表 9 慢冷樣品最初發生裂紋的水煮時間

編 號	$1670\sim 1570^{\circ}\text{C}$ 慢 冷	$1570\sim 1470^{\circ}\text{C}$ 慢 冷	$1470\sim 1370^{\circ}\text{C}$ 慢 冷	$1370\sim 1270^{\circ}\text{C}$ 慢 冷	$1470\sim 1170^{\circ}\text{C}$ 慢 冷
A 1	9 小時	9 小時	>12 小時	>12 小時	36 小時
A 4	9 小時	9 小時	12 小時	一次 6 小時 二次 >12 小時	12 小時
A 5乙	9 小時	>12 小時	>12 小時	>12 小時	>12 小時
A 7	9 小時	>12 小時	>12 小時	>12 小時	21 小時

表 9 非常顯著地說明，A1, A4, A5, A7 四個典型樣品，在適當的溫度，慢慢冷卻，抗水性大為增加。A4 水化性原來最強，不論在任何溫度重行煅燒，都不能很好地改變它的抗水性，而在 $1370\sim 1270^{\circ}\text{C}$ 範圍內降低冷卻速度，在高壓釜下蒸煮 12 小時後，安然無恙，絕對不裂。至於有一塊 A4 在 6 小時水煮後發生裂紋，是因為有白點之故，這一白點以後證明為游離 CaO 。

為了更進一步覆證慢冷的效用，我們又將在 1670°C 燒成的樣品，在 1370°C ， 970°C 用急風急速冷卻（顏色變成淡黃），再行觀察它們的抗水性，結果列如表 10：

表 10 急速冷卻後最初發生裂紋的水煮時間

編 號	1370°C 急冷	970°C 急冷
A 1	≈ 6 小時	≈ 6 小時
A 4	≈ 6 小時	≈ 6 小時
A 5乙	≈ 6 小時	≈ 6 小時
A 7	≈ 6 小時	≈ 6 小時

以表 10 和表 7 比較，可知試樣在高溫急速冷卻後，抗水性大為降落。在工廠操作中，要求冷卻加速，以提高窯的周轉，既然在 970°C 急冷後，抗水性降落，究竟在那一溫度急速冷卻方屬無害，對於實際操作，這是很有意義的事。為了解決這一問題，我們以試樣在 1770°C 重燒，在 $1370\sim 1270^{\circ}\text{C}$ 慢冷，以提高這些樣品的抗水性，然後分別在 800°C ， 600°C ， 400°C 急冷，觀察他們的抗水性結果。如表 11 所示。

表 11 在 800°C 等溫度急速冷卻後最初發生裂紋的水煮時間

編 號	800°C 急冷	600°C 急冷	400°C 急冷
A 1	>12 小時	>12 小時	>12 小時
A 4	6	6	6
A 5乙	>12	>12	>12
A 7	>12	>12	>12

以這一個表和表 7 比較，可知除 A4 外，其他樣品如果曾經正確慢冷，在 800°C 加速冷卻速度，對於水化性並無影響。

(三) 氣氛問題

由化學成分上看，可知抗水性最差的 A1，A4，鐵氧總量中 FeO 比例最大，又知顏色較淡之處，總是先行碎裂。因此引起我們考慮，爐內氣氛是還原抑氧化，也應有影響。

為解決這一問題，我們將 A1，A4，A5，A7 幾個典型樣品，分別放在還原及氧化氣氛下在 1670°C 重燒，照圖 6 冷卻。

重燒後的樣品，在氧化氣氛者，顏色加深，近紫紅色及深紫色。在還原氣氛者，顏色變成灰黑（放在空氣中二個月後，一部分漸變黃）。

為了要使樣品中鐵氧全成白色 FeO 化合物狀態，我們又取 A4 的純白部分（其中 FeO 為 0.53%， Fe_2O_3 為 0.02%），用高週波真空爐，在 1500°C 煅燒。另有一塊試樣 A8 在 1770°C 重燒時，一小部分還原成純白，其餘部分為紫紅色。這個白色部分，可以代表經過 1770°C 高溫的白色 FeO 化合物，我們也將它作為試樣蒸餾。

氧化和還原燒成的試樣，經過蒸餾水化情況表 12 所示。

表 12 經過氧化及還原氣氛下重燒後樣品最初發生裂紋的水煮時間

編 號	氧 化	還 原	白 色
A 1	>12 小時	>57 小時	>12 小時
A 4	12 小時	>57 小時	
A 5 乙	一塊為 9 小時 另一塊為 33 小時	>57 小時	
A 7	>12 小時	>57 小時	
A 8	>12 小時		9 小時

表 12 的結果說明：

(1) 在氧化氣氛煅燒者，所有四種樣品抗水性都有進步，A4 稍差些，最好者蒸煮到 33 小時以後，方始發生裂紋，A5 乙有一塊在 9 小時蒸煮後有裂紋，裂紋處發現黃白色小點，X 射線衍射檢查證明，其中含有游離 CaO ，這個裂紋應由游離 CaO 負責。

(2) 在還原氣氛燒成作為灰黑色者，進步尤大，所有四種樣品連續蒸煮 57 小時以後，仍無裂紋。

(3) 純白狀態者，結果最壞。最顯著的是 A8 在 1770°C 重燒者，白色部分經過 9 小時的蒸煮裂成細粉，而紫紅色部分經 12 小時後仍然無恙。

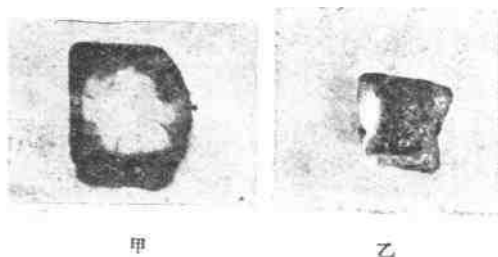


圖 8 A8 水化後情況

圖 8 是 A8 水化後的照像，甲為已裂了的白色部分，乙是未裂的紫色部分。

何以在氧化氣氛燒成者結果很好，在還原氣氛燒成灰黑色者結果最好，而以維持白色狀態者結果最壞，以後解釋。

四、結 晶 問 題

上面許多現象，有些是得不到解釋，為求得一滿意的解釋，必須了解鎂砂中結晶狀態。

(一) 結晶大小

一部分未重燒的，及在其他溫度重燒的試樣，磨片放在顯微鏡下，測定方鎂石

結晶顆粒的平均大小，結果列如圖 9。

在前段我們曾經說過在 1570°C 重燒者抗水性強，因為它們的比重最大，此處又提供了一個理由，便是在 1570°C 重燒者，方鎂石結晶顆粒也最大。

(二) 結晶種類

我們用粉末法 X 射線(CuK_{α} 線 45 千伏，12 毫安)衍射檢查(拍照時間 30 分鐘)，並以 A. S. T. M. 的 X 射線資料(1950)的數字作為標準，研究鎂砂的結晶。試樣為在 1670°C 重燒者(A11 是未重燒的照像)。為了解慢冷改善抗水性的作用，也將在 $1470\sim 1170^{\circ}\text{C}$ 慢

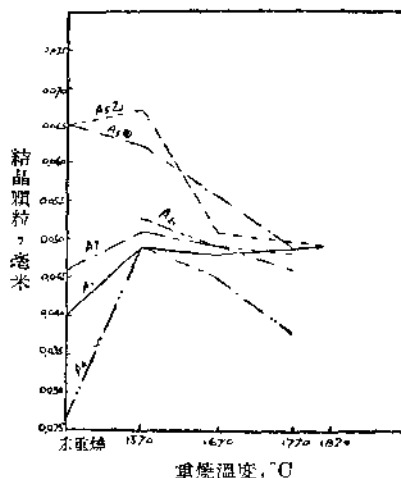


圖 9 重燒溫度與結晶大小的關係

冷的樣品照像。在還原氣氛下燒成黑灰色及白色者，抗水性最大，原擬也照像，以查究其原因，由於鎂砂中所含鐵氧總量不高，在照像中找不到它的線條，也曾以 NH_4NO_3 溶液處理(詳下)，可是原來灰白色的粉末因此氧化成黃色了，改變了原狀，因此作罷。

在 1670°C 重燒的及在 $1470\sim 1170^{\circ}\text{C}$ 慢冷的試樣照像結果列如表 13。

由表 13 可知，鎂砂中主要結晶為方鎂石，其次為鎂橄欖石、鈣橄欖石。在 A5 乙中，並發現游離 CaO ，但無 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ， $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 及 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。在照像中只有鐵氧含量很高的 A11 及少數樣品中發現 $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，在其它樣品中未能發現。所有鎂砂中一定有鐵氧化合物，只是因為其中鐵氧含量太低，不能在照像中發現線條，必須將鎂砂中 MgO 含量降低，相對地提高 $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量後，方可在照像中找到線條。根據 Koegl^[2] 的研究，鎂砂中的全部 MgO 及 CaO 一部分化合物，可以溶解於 10% NH_4NO_3 溶液，而其他結晶則完全不溶解，我們乃將鎂砂照此方法加以處理，再行照像，在每一試樣的照像中，都找到 $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的線條

在菱鎂礦中， FeCO_3 是和 MgCO_3 成混合結晶，在氧化燒成時，這些碳酸鹽分解後， FeO 氧化成 Fe_2O_3 ，並與 MgO 結合成 $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 沉積在方鎂石以內。如果在氧化不足的條件下燒成，則 FeCO_3 變成 FeO 與 MgO 成混合結晶，變為白色。白色的鎂砂灼減很低，證明它不是 MgCO_3 ，在 X 射線衍射檢查時，也找不到 MgCO_3 的線條，因而很可能是 FeO-MgO 的混合結晶。這一問題未進一步追究。