

铸石学的研究

叶大年 郭竞雄 李达周

(中国科学院地质研究所)

一

铸石是一种耐磨和耐腐蚀的结晶硅酸盐材料,它能代替部分钢材、有色金属及橡胶,在国民经济中起着越来越大的作用。几年来,我们坚持理论联系实际,深入工厂,取得了大量第一手资料,获得了规律性认识,也就促进了我们对铸石的理论研究工作的开展,使我们对铸石生产的主要工艺流程:原料配比、熔化、浇铸、结晶、退火,有了感性的知识,对铸石的主要成分, SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, CaO , MgO , R_2O ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 的变化范围,铸石的矿相结构及物理化学性能的测试方法,都有了一些经验。在此基础上,我们帮助工厂解决了一些技术问题,如选择良好的原料,选择合理的原料配比,废品产生的原因和消除的方法及提高成品率等,以至于协同某些工厂试制成功一些新品种的废渣铸石(铬渣铸石、钼铁合金渣铸石和硅锰合金渣铸石)。我们的工作受到工人同志们的欢迎,受到上级的表扬。这时在一部分同志的思想上产生了自满情绪,没有认识到,在认识的运动中,获得一些经验只是个起点,而不是终结。这种情绪使一些同志产生只埋头干活,不进行总结的倾向。也就在这个时候,又从侧面吹来一股风,说什么“铸石组的工作是生产性的,没有理论”,“铸石科研是原料一配,炉子一熔,就妥了”。从这些问题暴露了我们的科研工作是有很大缺点的,这缺点就在于不懂得“**理性认识依赖于感性认识,感性认识有待于发展到理性认识**”,在党组织的关怀下,我们全组同志通过学习,认识到把铸石工艺提高到理论上来进行总结的重要性,大家把能不能做好理论总结提到是否能正确执行毛主席的革命科研路线的高度上来认识。经过两年来边工作边总结,全组同志先后共写了近二十篇密切联系生产实际的有关铸石学的总结,建立了我们自己的“余硅-过冷却”理论。

二

和一切硅酸盐工业一样,在铸石生产中,关键问题可以概括为四个字,“成分、温度”。即以适当的成分为前提,为依据,以适当的温度进行热处理为条件。抓关键很自然首先从抓原料的配比入手。以往生产中的配比是长期实践中摸索出来的,每更换一次原料,配比又要摸索相当长的时间。因此,生产上要求有一种理论上的计算方法。虽然我们刚参加铸石科研工作的时候,就了解到这个问题的重要性和迫切性。然而当时我们还没有足够多的感性知识,也不知道从哪里下手解决这个问题。我们通过几年来的下厂实践,获得大量的感性知识,积累了数以百计的化学分析数据,薄片观察资料,铸石制品理化性能测验数据以及近千个X射线分析数据。如何从这么多的资料中总结出理论来呢?毛主席教导我们:“**认识的过程,第一步,是开始接触外界事情,属于感觉的阶段。第二步,是综合感觉的材料加以整理和改造,属于概念、判断和推理的阶段。只有感觉的材料十分丰富(不是零碎不全)和合于实际(不是错觉),才能根据这**

样的材料造出正确的概念和论理来。”毛主席是这样详尽地给我们指出了总结理论的方法和步骤。于是我们综合分析这些感性材料加以整理,去粗取精,去伪存真,由此及彼,由表及里地改造感性材料。

我们的那些感性材料成百上千,但综合一下主要有四点:

- 1. 铸石的化学成分是在一定的范围内变化的,即“亦变亦不变”;
- 2. X 射线分析表明几乎所有的铸石都是由一种叫辉石的矿物组成;
- 3. 铸石的比重几乎都在 2.95—3.05 之间;
- 4. 生产铸石所采用的晶化温度(即工厂习惯称的结晶温度)都低于液相线的温度,即在过冷却条件下结晶的。

原料配比理论的计算方法必然与化学组分之间的关系有关,而化学成分的关系又是由铸石的矿物组成反映出来。而矿物组成已由 X 射线分析结果证明是辉石,因而掌握铸石中辉石化学成分的规律是解决这个问题的关键。

辉石是一类链状硅酸盐矿物,它有很多种属或变种,这些属种在一定的条件下又彼此形成固溶体,因而辉石的化学成分是变化的,它的晶格中能容纳各种各样的化学成分,但是它们必须满足 XYZ_2O_6 的化学通式, $X = Ca, Na, Mg, Fe^{+2}$; $Y = Mg, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al, Ti$; $Z = Si, Al, Fe^{+3}$ 。辉石的比重 $D \geq 3.25$ 。这就是矿物学中辉石的概念。我们就凭借辉石的这个概念去整理感性材料,去判断,去推理。

现代矿物学的资料表明,辉石可以看成是一系列端元组分(又称为“矿子”)的固溶体,这些端元组分主要有以下几种:

名 称	晶 体 化 学 式	即	氧 化 物 表 达 式
硬玉	$NaAlSi_3O_6$		$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$
钠辉石	$NaFeSi_3O_6$	”	$Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$
钾钠辉石	$KFe^{+3}Si_3O_6$	”	$K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$
钙铁辉石	$CaAlSi_2AlO_6$	”	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$
钙铁辉石	$CaFe^{+3}Si_2AlO_6$	”	$CaO \cdot (Fe^{+3}, Al)_2O_3 \cdot SiO_2$
铁铁辉石	$CaFe^{+3}Si_2Fe^{+3}O_6$	”	$CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$
钛辉石*	$CaTiAl_2O_6$	”	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot TiO_2$
透辉石	$CaMgSi_2O_6$	”	$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$
钙铁辉石	$CaFeSi_2O_6$	”	$CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$
斜顽辉石	$Mg_2Si_2O_6$	”	$2MgO \cdot 2SiO_2$
斜铁辉石	$Fe_2Si_2O_6$	”	$2FeO \cdot 2SiO_2$

从辉石矿子的氧化物表达式中,很清楚地看出,辉石总的化学成分必然要符合下面的公式

$$SiO_2 + TiO_2 = [(CaO + MgO + FeO) + 4(Na_2O + K_2O)]. \tag{1}$$

(1) 式说明辉石化学成分可以分为两部分,一部分是酸性氧化物(SiO_2 以及数学上起酸性氧化物作用的 TiO_2),另一部分碱性氧化物($CaO, MgO, FeO, Na_2O, K_2O$)。辉石要求酸性氧化物和碱性氧化物取得平衡。而 Al_2O_3, Fe_2O_3 在这种意义上是两重性的,不影响上述平衡关系,即不影响(1)式的建立。铸石既然是由辉石组成,那么它的化学组分也应该分为酸性氧化物,碱性氧化物以及两重性氧化物三种。而酸性氧化物和碱性氧化物的分子数也应该满足(1)式的要求。我们用国内外各铸石厂产品的化学分析数据进行核对,发现几乎所有的数据都不

* 钛在晶体化学上是 6 次配位的,起着透辉石中镁的作用,但在数学上起 SiO_2 的作用。

符合酸碱氧化物平衡的要求,总是酸性氧化物分子数大大超过碱性氧化物分子数。即

$$(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2) - [(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO}) + 4(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})] \gg 0. \quad (2)$$

铸石生产的实践经验证明,熔体对粘土质的耐火砖腐蚀是很弱的(只是冲刷作用),炉衬对岩浆成分的影响只有在开炉的最初一两天,正常的生产中,基本上是没有多大影响的(无论是冲天炉,还是池窑),所以造成(2)式的原因不是炉衬的腐蚀,而是铸石生产的内在需要。由(2)式说明,铸石不可能仅仅由辉石所组成,一定还含有别的东西,它的成分比辉石更富含 SiO_2 , 这东西是什么呢?为什么X射线分析不出来呢?可以肯定这东西要么是一种玻璃体,要么是一种结晶体,但含量一定小于5%*。铸石的比重只有2.95—3.05,较3.25少了许多,说明除了辉石余下的未知物相的比重一定比辉石小得多。而且可以肯定未知物相的含量要大大超过5%,于是推测它是一种玻璃体的可能性最大。由于对辉石这个概念的新认识,改变了我们关于铸石由辉石组成这样一个由X射线分析得来的感觉(X射线分析仅是感觉器官的延长而已),纠正了它的片面性。但是得到铸石由辉石和残余玻璃所组成的概念,对不对呢?考虑到铸石晶体都非常微小(0.05—0.01毫米),交织在一起,晶体间隙的残余玻璃即使在透射光显微镜下也难以发现。可是上面的推理十分严谨,以致使我们确信铸石制品中定有相当量的残余玻璃存在,即便是结晶程度最完善的铸石制品也免不了有残余玻璃。后来经过我们改用反射光显微镜观察,终于证实一切铸石制品皆有残余玻璃存在。由此使我们体会到:**“感觉到了的东西,我们不能立刻理解它,只有理解了的东西才更深刻地感觉它。”**我们通过实验,又使残余玻璃在1050℃重新结晶,用X射线分析,证明残余玻璃的成分大体上相当于 An_{30} 的斜长石。从概念判断、推理到这阶段,认识逐渐深化,使我们认识到铸石是由辉石和一定量的化学成分大体相当于 An_{30} 的斜长石的残余玻璃组成的。这样我们对铸石的认识已由感性认识进入理性认识阶段。

对铸石中残余玻璃的作用过去是有不同看法的,在苏联的文献**中往往过份强调残余玻璃的消极因素,要消除它。于是提出“单矿相辉石的铸石最为理想”,从而提出配料的计算方法。这种理论的提出者和支持者认为,消除残余玻璃的单矿相辉石的铸石是可以得到的。如果是这样,铸石的化学成分要满足(1)式要求,实际上,正如上面说过的那样几乎所有的数据都不满足(1)式,而只满足(2)式。就我们所得到的铸石样品中仅仅发现捷克斯洛伐克的一个铸石管的数据***符合(1)式要求,遗憾的是它并非苏联一些人所想象的那样是单矿物相辉石,却是三个物相组成的(辉石 + 橄榄石 + 残余玻璃)。我们在新近的铬渣铸石管的试验中,再次证明符合单矿相辉石的化学成分要求(即(1)式)的情况下,得到的铸石也是三个物相(辉石 + 橄榄石 + 残余玻璃)组成。为什么苏联柯特洛娃这种理论不对呢?原来,它是以两个假设为基础的,一个假设是,二元的辉石固溶体用人工可以合成,因而多元的成分极为复杂的固溶体也可以形成;另一个假设,成分复杂的辉石固溶体可以从自身成分的岩浆中直接结晶,并直至岩浆耗毕为止。然而,硅酸盐的物理化学实验资料可以证明,他们的这两个假设是不成立的,因而就导致理论的错误。恩格斯在《反杜林论》中多次批判过杜林这种用未经证明的假设为前提

* 含量5%以下,X射线分析不出来。

** 见柯特洛娃、茨维特柯夫,论单一矿相辉石的铸石,刊于论文集《铸石问题》中,1963年,基辅出版;

李波夫斯基、多诺菲也夫合著,《铸石的生产》,1965年,基辅出版;

李波夫斯基、多诺菲也夫合著,《铸石学原理》,1972年,基辅出版;

瓦金、皮罗果夫,《铸石》,1962年。

*** 中国科学院地质研究所化验室分析。

而推引出来的谬论。实验资料表明,每个二元的辉石固溶体有一定的温度和压力的条件,并有一定的溶解度范围。各组二元固溶体的条件各不一样。因而不能设想在某一条件下,多元固溶体能无限地包罗各种成分。从 Osborn 的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元体系相图上,非常明显地表明(在 15% Al_2O_3 截面上)正好是辉石成分的岩浆,首先结晶的应该是橄榄石,而不是辉石,随后,橄榄石与残浆反应才形成辉石固溶体。然而铸石生产的工艺条件是过冷却的迅速结晶,根本不允许橄榄石与残浆反应,也不允许结晶作用无限地发展下去。结果是橄榄石保留下来,由残浆中结晶出来辉石,并最后残留玻璃。也就是说这种理论的提出者在第二个假设里竟违背了基本的规律,一是,贫钙或无钙的单斜辉石是分解熔融的,二是,过冷条件下的硅酸盐熔体不可能完全结晶化。就在 Osborn 的同一张相图上可以看出,如果要避免橄榄石(它不耐酸)的生长,岩浆的化学成分必须比辉石的化学成分更富含 SiO_2 ,而且可以读出大约需富 4.5—6.5% (重量)的 SiO_2 。由此可见,绝大部分铸石满足(2)式是硅酸盐物理化学内部的必然联系结果。而柯特洛娃这一理论,希望单矿相实得三矿相,它也是化学成分内部联系的必然结果。

铸石化学成分和矿物成分完全反映了自然界的辩证法则,它是在不平衡的条件(过冷却)下结晶的,岩浆总存在着结晶化和玻璃化两种矛盾,在一定的条件下,玻璃可以转化为晶体,因而铸石中存在着结晶相和残余玻璃相的区别。铸石中辉石要求其酸性氧化物与碱性氧化物在数量上相平衡[(1)式],然而这平衡却是以总成分中酸性碱性氧化物数量上的不平衡为条件的[(2)式]。矛盾是始终存在的,矛盾是可以转化的,相对平衡存在于绝对的不平衡之中。这正是恩格斯所说的“自然界的一切归根到底是辩证地而不是形而上学地发生的。”我们再来看柯特洛娃的理论,她认为铸石是在不平衡条件下结晶,铸石唯一的只有结晶化趋势,玻璃可以最终消灭,辉石的酸性碱性氧化物数量的平衡是靠铸石总成分的酸性碱性氧化物数量的平衡来“保证”的。即是,铸石中不存在矛盾,或不是始终存在着矛盾,小的平衡是存在于大的平衡之中。很显然这是反辩证法的,形而上学的,是机械均衡论。“世界上没有绝对地平衡发展的东西,我们必须反对平衡论,或均衡论。”

“不破不立。破,就是批判,就是革命。破,就要讲道理,讲道理就是立,破字当头,立也就在其中了。”我们批判了苏联柯特洛娃的单矿相论,很自然就立了我们自己的“余硅-过冷却”理论。

上面说过根据相图,要确保辉石首先结晶,硅必须富余 4.5—6.5%,也就是说铸石的化学成分理论上应服从下面的关系*:

$$(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2) - [(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3) + 4(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})] = 75-110 \quad (3)$$

大量的铸石化学分析数据完全证明了这一点。75—110 这数字称为余硅指数(k),如果我们取平均值为 90。即

$$(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2) - [(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3) + 4(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})] \doteq 90. \quad (4)$$

我们用(4)式作为原料配比计算的理论公式,将全国各个铸石厂的原料配比加以计算,结果与生产实际用的配比相符。但是满足(4)式要求的岩浆并不一定符合生产的要求。用数学语言来说,即(4)式是铸石生产的必要条件,但不是充分条件。也就是说光是一个余硅指数还不能完全解决铸石生产的问题。从表面上看(4)式,就可以发现,它没有说明 Al_2O_3 的作用,也

* 原料中的 Fe_2O_3 在熔炉中绝大部分还原为 FeO ,故考虑氧化还原近似地将 $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 归入碱性氧化物中。

没有说明 CaO , MgO , FeO 之间的差别。它只是反映了主要矛盾——酸碱氧化物的对立统一,可以保证辉石的结晶,其它次要矛盾不能反映。然而这些矛盾在一定条件下可以转化为主要矛盾,引起废品率增加。例如,在某些铸石试制中,当辉石析出后,辉石晶体的线性生长速度过大和我们希望获得细粒结构铸件的矛盾突出了,并且铸件很难退火,易裂。在铸石中什么成分能有效地抑制辉石的生长速度呢?什么成分能够调整辉石的膨胀系数以适应残余玻璃的要求而易于退火呢?通过反复实验证明: Al_2O_3 能起到这两种作用。在硅酸盐的晶体化学上,铝离子因其半径小而具有鲜明的两重性,可以代替四次配位的硅而参加到络阴离子团中,此时, Al_2O_3 呈酸性氧化物,亦可以代替六次配位的镁,铁呈简单阳离子,起碱性氧化物的作用。和世界上一切具有两重性的事物一样, Al_2O_3 的这两种矛盾的特征是不均衡的,在一定条件下,其中一个方面向另外一个方面转化,此时,条件就成主要的东西了。 Al_2O_3 参加辉石晶格后,抑制其生长速度。然而,它是(主要是)以钙契尔马克分子 $\text{CaAl}^{\text{VI}}(\text{Si}, \text{Al})_2^{\text{IV}}\text{O}_6$ 的形式加入辉石晶格的。这个分子中,铝有一半是四次配位的(Al^{IV}),代替硅,另一半是六次配位的(Al^{VI}),代替镁和铁。这种两重性可达到平衡,但这种平衡是相对的、暂时的。前面说过铸石是由辉石和斜长石成分的残余玻璃组成。正如大家都知道的那样,斜长石玻璃中铝都是四次配位的,显然,就总体而言,铸石里,四次配位的 Al 比六次配位的 Al 多。于是又一次说明相对的平衡存在于绝对的不平衡之间这一自然辩证法规律。

“矛盾的同—性要在一定的必要的条件之下。缺乏一定的必要的条件,就没有任何的同一性。”四次配位和六次配位的铝同存于辉石当中构成矛盾的双方,这也是以一定的条件为前提的,没有这个前提,就不具备这一同一性。这个条件是铸石生产工艺中的过冷却结晶,过冷却条件下的结晶作用,有利于辉石析出,制止了斜长石析出,铝主要以钙契尔马克分子形式参加辉石晶格中,即岩浆中四次配位的铝向六次配位转化。相反,缓慢的冷却过程的结晶作用,不利于上述转化,使 Al_2O_3 不能大量进入辉石晶格,从而使斜长石大量形成。这种矛盾的同—性不单是在一定的条件下存在,而且只能在一定范围内存在,当然范围就本意来说,也是一种条件。前人的实验多次证明,在常压下单斜辉石中 Al_2O_3 的“溶解度”不得超过 19% (即 40% 的钙契尔马克分子)。铸石的生产经验表明, Al_2O_3 的变化范围是 14—20%。既然,辉石中铝主要是以 $\text{CaAl}(\text{SiAl})_2\text{O}_6$ 形式存在,即 CaO 的分子数必须小于 Al_2O_3 的分子数,既然 Al_2O_3 的下限是 14% 左右,那么 CaO 的下限自然是 7% 左右。由于钙的离子半径比镁、铁(二价或三价)、铝、钛都大得多,它只能呆在晶体化学式 XYZ_2O_6 中 X 的位置,而不能在 Y 的位置。于是氧化钙的上限大体应符合下面不等式的要求, $\text{CaO} \leq \text{MgO} + \text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$ 。于是在富铁、富铝的一般玄武岩辉绿岩铸石中,可以求出 CaO 的上限是 11% 左右。在贫铁的铸石中 CaO 的含量,可以高到 22%。至于氧化镁和氧化铁的作用,我们曾一度从结晶化学的角度出发(由于 Mg 和 Fe^{+2} 的离子半径相近,几乎在一切硅酸盐矿物中, Mg 、 Fe^{+2} 皆可相互代替),过分地强调相似性及可相互替代性,而忽视了物质的相似性是相对的,这样就使我们吃了亏。例如,在一次贫铁富镁的铸石试验中,岩浆流动性差,熔化时均化差,引起废品率增加。当我们注意到铁和镁对岩浆粘度的影响不同时(富镁的岩浆在降温过程中粘度增加快,富铁的岩浆在降温过程中粘度增加缓慢),问题又迎刃而解了。因此,铸石中铁镁既有相似性及可替代性,而同时又具有差异性,即铁镁可以在一定范围内变化。碱金属的作用也一样,具有矛盾的两方面,一方面降低熔料的熔点,增大浇铸的温度间隔,这是有利的一面,另一方面,碱金属的离子进入辉石的晶格常带苛刻的条件,于是不易进入,故碱金属有增加岩浆的玻璃化趋势。总而言之,

铸石岩浆是个成分复杂的硅酸盐系统,其中存在着复杂的矛盾关系,首先要把握,酸性碱性氧化物的矛盾,这是纲,而后注意到铝的四、六配位的两重性,钙与铝铁镁的特殊关系(即结晶化学上的八次配位与六次配位的关系),铁镁之间的“亦似亦异”,碱金属的“亦利亦弊”,一句话,在把握住主要矛盾双方的同时,还要把握次要矛盾对立的矛盾双方的关系.于是我们在总体上把握住铸石生产的前提——成分合适的岩浆,在生产工艺上关键是适度的过冷却.于是一个“余硅-过冷却”理论就较为完整地提出来了.伟大领袖毛主席教导我们:“马克思主义的哲学认为十分重要的问题,不在于懂得了客观世界的规律性,因而能够解释世界,而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界.”四年多来,我们坚持走与工农相结合的道路,下厂参加生产劳动和工人一起搞科学试验,并在其中考验和不断完善这种“余硅-过冷却”理论,实践证明它是经得住考验同时又能指导生产实践的理论.例如,我们在一个工厂里,利用这个理论,很快就选到合适的原料配比,完全避免了盲目性.然而,“人们对于在各个一定发展阶段上的具体过程的认识只具有相对的真理性.”实践验证了“余硅-过冷却”理论对于静力法浇铸的铸石制品的生产过程是适用的,然而对于某些离心法铸石管的生产过程却不尽然相符.即是有一种离心法的铸石管并不要求余硅.原来,铸管生产过程中,晶化作用并不是唯一地在结晶-退火炉进行.在离心过程中有部分晶体已析出,因此要求岩浆有更高的结晶能力,也不要求完全避免橄榄石的生长,这样硅就不要求有余(即 $k \approx 90$),在铸管时,余硅指数 $k \approx -30 \sim 70$.更确切地说,离心铸管时,有两种情况:一种情况,硅有余即余硅指数 $k \approx -30 \sim 0$;另一种情况,与静力浇铸相似,要求硅有余 $k \approx 70$.对静力法和离心法的浇铸要区别对待.坂田昌一说得对:“一条高深的规律不管预见力有多大,它的应用范围总是有限制的.它在应用的范围以内表现了巨大的力量,但是超出这个范围,就会立刻丧失一切能力.”(《现代科学的哲学和方法论》)铸石学的规律也是这样,它是有一定适用范围的.例如,硅锰合金炉渣铸石就不完全符合这个规律.但是我们绝不会因此感到“理论的危机”,这些例外的出现,必将导致新的更深刻的规律的发现,这又有什么不好呢?

几年来,我们除了总结出铸石化学成分的理论以外,对铸石的显微结构,矿物的X射线分析方法,过冷却条件下硅酸盐晶体形态的发育过程等等理论或方法问题也进行了一些研究,取得了一些成绩.认识是无穷尽的,自觉地运用唯物辩证法去指导科学研究,这在我们来说还刚刚开始.由于形而上学世界观的幽灵常常出没在我们的头脑中,使得唯物辩证法的运用还很不自然.因此,我们还必须认真学习马、列主义和毛主席的哲学著作,努力改造世界观,自觉地辩证思维,做好科研工作,为实现我国的四个现代化而贡献更多的力量.