

К. г.-м. н. Т. И. Щекина¹ (✉), к. т. н. А. М. Батанова¹, Т. Н. Курбыко¹,
д. т. н. А. Н. Пыриков², Б. Н. Григорьев²

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени
М. В. Ломоносова», Москва, Россия

² ООО «ОгнеупорТрэйдГрупп», Москва, Россия

УДК 666.762.32+666.762.81]:669.243.32

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ И ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСПЛАВАМИ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ). 2. Поведение периклазоуглеродистых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплавов*

Приведены результаты минералого-петрографических исследований фазообразования и структурных изменений в периклазоуглеродистых огнеупорах после экспериментов по их взаимодействию с расплавом шлака и с расплавами шлака и никеля. В сравнении рассмотрены механизм и интенсивность химической коррозии огнеупора при воздействии на него металлошлакового и шлакового расплавов. Показано, что периклазоуглеродистый огнеупор значительно слабее, чем хромитопериклазовый, взаимодействует с обоими типами расплавов. Присутствие углерода препятствует взаимной диффузии компонентов и химической коррозии периклазоуглеродистых огнеупоров, что существенно повышает их устойчивость по сравнению с хромитопериклазовыми.

Ключевые слова: химический и фазовый составы, шлаковый и металлошлаковый расплавы, коррозия и разрушение огнеупоров, шлакоустойчивость, шлакометаллоустойчивость, хромитопериклазовые и периклазоуглеродистые огнеупоры, взаимодействие огнеупора с расплавами.

Цель проведенной работы — сравнение устойчивости периклазоуглеродистых (MgO–C) огнеупоров при воздействии металлошлакового и шлакового расплавов никелевого производства в лабораторных условиях при 1600 °С и атмосферном давлении. В части 1 статьи рассмотрены результаты изучения хромитопериклазовых огнеупоров, дано описание лабораторного эксперимента и приведена методика исследования образцов.

Дальнейшая работа заключалась в изучении возникших изменений в периклазоуглеродистом огнеупоре методами оптической и электронной микроскопии, определении фазового и химического составов материала до и после эксперимента. Первоначально были исследованы структура, фазовый и химический составы (табл. 1 и 2) исходного периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2). Затем исследовались 2 опытных образца, один из которых был по-

лучен при взаимодействии расплавов металла и шлака со стенками тигля, изготовленного из MgO–C-огнеупора (опыт 6, образец № 6), другой — расплава шлака с тем же огнеупором (опыт 5, образец № 5).

Изучение образцов проводили с применением оптического микроскопа «Orton» и электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» с использованием изображений в обратно-рассеянных электронах (BSE). Химический состав фаз изучали с помощью электронно-зондового энергодисперсионного микроанализатора на базе растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» на спектрометре «INCA-Energy 350» и «X-Max N-50» кафедры петрологии МГУ. Петрохимические пересчеты валовых составов огнеупоров и шлака, полученных путем химического анализа на микрозонде огнеупоров по площадкам от 0,01 до 4 мм², проводили с использованием нормативно-молекулярного метода Ниггли.

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 1 за 2015 г.



Т. И. Щекина
E-mail: t-shchekina@mail.ru

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходный периклазоуглеродистый огнеупор марки ПУ-9 (образец № 2) по данным стандартов имеет следующий состав, мас. %: MgO не менее 93,0, CaO не более 1,5, SiO₂ не более 1,5, Fe₂O₃ не более 1,0, углерод 10–15. Согласно данным микрозондового анализа по площади образца (см. табл. 2), помимо

Таблица 1. Кристаллохимические формулы фаз исходного периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2) и зон взаимодействия его с расплавами шлака и металла (образец № 6)

Номер анализа	Зона	$l^{\#1}$, мм	Фаза ^{#2}	$P^{\#3}$ ($n^{\#4}$)	Состав фазы
1	00	>35	Per		$(Mg_{1,03}Fe_{0,01}Na_{0,01})_{1,05}O$
2	00	>35	Per	Связ., пор.	$(Mg_{0,98}Fe_{0,05}Na_{0,01})_{1,04}O$
3	00	>35	Mw		$Ca_{2,86}Mg_{0,96}(Si_{1,86}Al_{0,02})_{1,86}O_8$
4	I	35	Per	Ц (2)	$(Mg_{1,04}Na_{0,01})_{1,05}O$
5	I	35	Per	S с вкл.	$(Mg_{1,06}Fe_{0,04})_{1,10}O$
6	I	35	Mw		$Ca_{2,82}(Mg_{0,96}Fe_{0,01})_{0,97}Si_{1,92}O_8$
7	I	34	Mtc		$(Ca_{0,92}Mg_{0,84})_{1,76}(Si_{0,94}Al_{0,02})_{0,96}O_4$
8	I	33	Mw		$Ca_{2,78}Mg_{0,98}(Si_{1,88}Al_{0,02})_{1,90}O_8$
9	I	30	Mtc		$(Ca_{0,97}Mg_{0,67})_{1,64}(Si_{0,99}Al_{0,03})_{1,02}O_4$
10	I	30	Per	Ц, Кр (2)	$(Mg_{1,03}Na_{0,01})_{1,04}O$
11	I	15	Mw		$Ca_{2,76}Mg_{0,96}(Si_{1,86}Al_{0,02})_{1,88}O_8$
12	I	15	Mtc		$(Ca_{0,90}Mg_{1,00})_{1,90}(Si_{0,95}Al_{0,01})O_4$
13	II	13	Per	Ц, Кр (2)	$(Mg_{1,04}Na_{0,01})_{1,05}O$
14	II	10	Mtc		$(Ca_{0,92}Mg_{0,95})_{1,87}(Si_{0,94}Al_{0,01})_{0,95}O_4$
15	II	10	Mw		$Ca_{2,78}Mg_{0,94}Si_{1,88}O_8$
16	III	0,7–1,0	Mtc	(5)	$(Ca_{0,84}Mg_{1,08})_{1,92}(Si_{0,97}Al_{0,01})_{0,98}O_4$
17	III	1	Ol		$(Mg_{1,92}Ca_{0,07})_{1,99}(Si_{0,98}Al_{0,02})_{1,00}O_4$
18	III	0,7–0,24	Ol	(2)	$(Mg_{1,89}Ca_{0,07})_{1,96}(Si_{0,97}Al_{0,02})_{0,99}O_4$
19	III	0,5	Per		$(Mg_{1,00}Al_{0,02}Ca_{0,01})_{1,03}O$
20	III	0,1	Ol		$(Mg_{1,89}Ca_{0,07})_{1,96}(Si_{0,97}Al_{0,01})_{0,98}O_4$
21	III	0,1	Mtc		$(Ca_{0,96}Mg_{1,11})_{2,07}(Si_{0,96}Al_{0,01})_{0,97}O_4$
22	III	0,08–0,02	Spl	(2)	$(Mg_{1,02}Na_{0,01})_{1,03}(Al_{2,01}Si_{0,01})_{2,02}O_4$
23	01	0	Per	Шлак	$Mg_{1,04}O$
24	01	0	Mtc	Шлак (2)	$(Ca_{0,86}Mg_{1,07})_{1,93}(Si_{0,96}Al_{0,01})_{0,97}O_4$
25	01	0	Ml	»	$Ca_{1,76}(Al_{0,93}Mg_{0,40}Ti_{0,03}Si_{1,42})_{2,78}O_7$
26	01	0	Ol	Шлак	$(Mg_{1,87}Ca_{0,11})_{1,98}(Si_{0,98}Al_{0,01})_{0,99}O_4$
27	01	0	Ol	Шлак, пор. (2)	$(Mg_{1,88}Ca_{0,13})_{2,01}Si_{0,99}O_4$

^{#1} Расстояние анализируемой точки от границы огнеупора с расплавами шлака и металла.
^{#2} Обозначения фаз: Per — MgO (периклаз); Mw — мервинит; Mtc — монтичеллит; Spl — шпинель; Ml — миллерит; Ol — оливин.
^{#3} Зона проведения анализа: связ. — фаза в связующей массе; пор. — пористое зерно; Ц — центр зерна; S с вкл. — анализ зерна фазы по всей площади с включениями; Кр — край зерна.
^{#4} Число анализов, из результатов которых выведено среднее значение.

вышеуказанных компонентов, в огнеупоре содержится 4,5 % Al_2O_3 , а концентрация SiO_2 составляет около 3 %. Микроскопические исследования и петрохимические пересчеты химических ана-

лизом показали, что образец № 2 периклазоуглеродистого огнеупора, использованный в опытах, состоит примерно на 80 % из периклаза, 10 % из углерода, 10 % из монтичеллита, мервинита и шпинели (см. табл. 2). Визуально исходный образец периклазоуглеродистого огнеупора, из которого был изготовлен тигель, имеет светло-серый цвет, плотную брекчиевидную текстуру с хаотично расположенными агрегатами зерен периклаза серого, темно-серого, коричневого цвета размерами 2–7 мм. Они имеют обломочную форму, часто со сглаженными краями. Под микроскопом видно, что образец сложен крупными агрегатными образованиями периклаза размерами $(5 \div 8) \times (3 \div 4)$ мм, в промежутках между которыми присутствуют в небольшом количестве более мелкие обломки этого минерала, погруженные в черную непрозрачную углеродистую массу. Образец имеет порфиробластовую структуру. Периклаз в агрегатах по данным электронной микроскопии представлен зернами размерами от 0,02 до 0,4 мм (рис. 1, а, б) серого цвета (в BSE), округлой или овальной, часто причудливой формы с плавными очер-

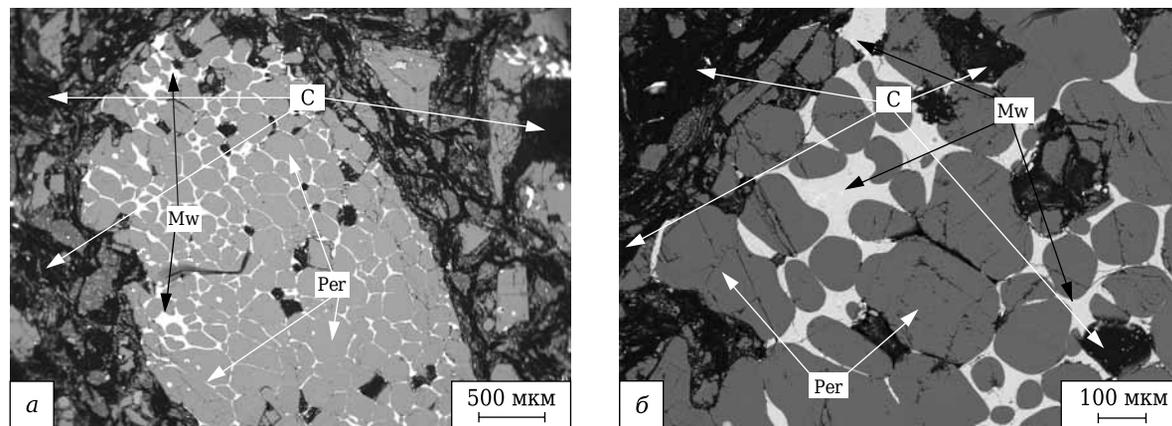


Рис. 1. Типичная структура исходного периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2): а — агрегатный обломок, состоящий из зерен периклаза, окружен связующей углеродистой массой; б — овальные зерна периклаза, цементированные мервинитом внутри того же агрегата

Таблица 2. Валовый химический и нормативный фазовый составы исходного периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2) и зон взаимодействия его с расплавами шлака и никеля (образец № 6)

Показатели	Зона																
	00*1	I	I	I	I	I	II	II	II	III	III	III*2	01*3	01*4	01*5	01*6	01*7
l, мм	36	35	30	25	22	20	10	6	3	0,7	0,1	1-0	-	-	-	-	-
Мощность зоны, мм	-	20	20	20	20	20	14	14	14	1,0	1,0	1,0	5-7	-	3-5	-	-
Валовый химический состав, мас. %:																	
SiO ₂	3,16	3,41	4,67	2,12	1,88	3,77	2,66	2,65	2,60	21,52	21,82	18,71	20,70	42,04	15,80	6,21	7,73
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,14	0,51	0,20	0,00	0,00	0,05	0,10
Al ₂ O ₃	4,58	3,64	2,36	3,80	2,53	3,79	3,32	3,12	3,16	28,86	30,81	35,82	21,63	11,92	0,16	0,00	0,24
FeO	0,32	0,56	0,54	0,67	0,60	0,82	0,82	0,63	0,65	-	-	0,52	0,10	-	1,03	9,10	9,27
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,18	0,16
MgO	89,53	90,75	90,43	91,43	93,07	89,39	90,75	91,54	92,11	35,84	40,61	32,29	46,78	13,03	0,00	0,00	0,11
CaO	1,95	1,64	1,32	1,61	1,52	1,73	1,90	1,72	1,48	13,66	6,40	10,03	9,39	-	-	0,00	0,00
Na ₂ O	0,43	-	0,67	0,38	0,25	0,50	0,37	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,74	0,05	-	0,09	0,80	0,65
NiO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,11	-	80,22	73,42	75,21
CoO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	-	0,94	2,13	2,16
CuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,03	-	1,77	7,63	4,74
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3	1,02	1,84	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,28	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23	-	-	-
Нормативный фазовый состав, мол. %:																	
Per	87,6	87,9	86,9	90,5	92,3	86,9	89,6	90,3	90,4	6,4	4,6	1,1	20,4	-	-	-	-
Spl	5,8	5,0	3,4	5,2	3,6	5,3	4,7	4,2	4,3	41,2	43,2	51,5	30,5	27,0	-	-	-
Mtc	6,6	3,6	5,5	4,3	4,1	5,7	5,7	5,1	3,3	35,6	17,3	26,7	24,0	-	-	-	-
Ol	-	3,5	4,2	-	-	2,1	-	0,4	2,0	16,8	34,9	19,9	25,0	-	-	-	-
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	0,1	-	-	-	-
En*8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32,0	-	-	-
Qz*9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37,6	-	-	-
BaSO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	-	-	-

*1 Исходный огнеупор (ПУ), образец № 2, зона 00.
 *2 Состав зоны III по всей ширине.
 *3 Средний состав шлака (зона 01) из 6 анализов.
 *4 Средний состав стекла из шлака из 2 анализов.
 *5-7 Анализы металлической фазы, мас. % элементов: *5 — основная фаза металла (зона 01); *6 — выделения железистой фазы (зона 01); *7 — металл в шлаке (зона 01); *8 En — энстатит; *9 Qz — кварц.

также образуют отдельные сростки мелких зерен в связующей их массе. Углерод в виде темных масс, струй, среди которых наблюдаются мелкие обломки периклаза и силикатов, заполняет промежутки между их крупными агрегатными скоплениями. Состав периклаза как крупных, так и мелких зерен близок к чистому оксиду магния, но в нем обнаружены небольшие примеси FeO (см. табл. 1). Мервинит практически отвечает идеальному составу с небольшой примесью алюминия.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА С ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫМ ОГНЕУПОРОМ

Периклазоуглеродистый огнеупор (образец № 6) после опыта по взаимодействию с расплавами шлака и никеля при 1600 °С изменил внешний вид, но не так сильно, как это происходило с хромитопериклазовым огнеупором. Цвет материала тигля стал темно-серым, сами агрегатные облом-

ки периклаза значительно потемнели. Структура огнеупора внешне не изменилась, в нем, как и в исходном, видны обломки периклаза разного размера, погруженные в связующую массу. Периклаз под микроскопом бесцветный или слабо окрашен в коричневый цвет.

После опыта металл присутствовал в лунке тигля в виде трех округлых кусков, разделенных пористым шлаком. Шлак темно-серого цвета образовывал слой, имеющий сильно вогнутый мениск. На поверхности шлака выделились гранулы черного цвета размерами 1-2 мм. Между шлаком и металлом образовалась трещина отдельности шириной около 1 мм. Реакционной зоны визуально не отмечено. Однако при электронномикроскопическом изучении в образце обнаруживается зональное строение. В структуре нижней части образца, наиболее удаленной от расплавов и обозначенной нами как **зона I**, нет сильных отличий от образца исходного огнеупора. Мощность

этой зоны около 20 мм. В пределах зоны по мере продвижения к верхней части образца (к металлошлаковому расплаву) можно лишь отметить дезинтеграцию агрегатных обломков периклаза по их краям и увеличение количества силикатов, среди которых начинает преобладать монтичеллит. Как и мервинит, он заполняет промежутки между зернами периклаза. Состав периклаза остается без изменений, в мервините появляется примесь Fe, в монтичеллите — Al (см. табл. 1). Среди зерен периклаза, сцементированных мервинитом, иногда видны округлые микронные выделения металлического железа. Углерод содержится примерно в том же количестве, как в исходном образце. Он цементирует крупные агрегаты зерен периклаза в виде струй, прослоев, в которых находятся многочисленные обломки периклаза и силикатов.

Зона II в образце № 6 составляет 9–10 мм. Она не имеет четкой границы с зоной I и выделена, скорее, по изменению морфологии фаз. В этой зоне по мере приближения к контакту с расплавами наблюдаются признаки частичного растворения (рис. 2, а) и перекристаллизации периклаза или совместной кристаллизации периклаза и углерода. При этом образуются сростки углерода и зерен периклаза с четко выраженными кристаллографическими границами фаз (рис. 2, б). Из силикатов в зоне II по-прежнему присутствуют мервинит и монтичеллит, количество последнего преобладает. Составы периклаза и силикатов близки к таковым в предыдущих зонах (см. табл. 1). Углерод заполняет также поры в агрегатах зерен периклаза.

Переход к зоне III, которую можно назвать зоной активного взаимодействия огнеупора с расплавами (или рабочей зоной), сопровождается резкой сменой фазового состава и структуры (рис. 3, а). Ее мощность мала — от 0,5 до 1 мм. По четкой границе крупные агрегаты зерен периклаза зоны II заменяются парагенезисом оливина, шпинели и монтичеллита. Под микроскопом хорошо видны кристаллы оливина с высоким двупреломлени-

ем и изотропные кристаллы шпинели, имеющие идиоморфную форму. Иногда мелкие изотропные выделения шпинели встречаются в кристаллах оливина. На контакте зон II и III наблюдаются повышенные трещиноватость и порообразование. На границе зон II и III происходит замещение периклаза оливином (рис. 3, б), монтичеллитом и оливином по краям и тонким трещинам зерен. В пределах зоны III встречаются крупные фрагменты реликтового периклаза (100–300 мкм), а также присутствуют мелкие овальные зерна (5–10 мкм) новообразованного периклаза, заключенные в агрегаты оливина, шпинели и монтичеллита. Мервинит в зоне III не встречается. Шпинель представлена магнезиальноглиноземистой разновидностью с идеальной формулой. Она образует зерна размером до 50 мкм, часто с ромбовидными или треугольными сечениями. На электронных фотографиях в обратно-рассеянных электронах она имеет темно-серый цвет, чуть темнее оливина, но светлее периклаза. Оливин представлен выделениями таблитчатой, часто вытянутой формы длиной до 100 мкм. Его состав отвечает форстериту с небольшой примесью 0,07 формульной единицы (ф. е.) кальция. Монтичеллит является преобладающей фазой зоны III. Он занимает промежутки между оливином и шпинелью, образуя кристаллы светло-серого цвета (BSE). Углеродистая фаза присутствует в зоне III лишь в виде реликтов. Такая резкая смена парагенезиса от ассоциации Per + Mw + C в зоне II к ассоциации Ol + Spl + Mtc + Per в зоне III свидетельствует о привносе в огнеупор из расплава шлака алюмосиликатного материала. Этот процесс, очевидно, сопровождался выносом углерода, выполнявшего «защитную» функцию в огнеупоре, способствующую сохранению его первичного устойчивого к химической коррозии материала. Количественно-минеральный состав зоны III, рассчитанный по валовым анализам состава зоны (см. табл. 2), мол. %: 4,6–6,4 Per, 41–43 Spl, 35–17 Mtc, 17–35 Ol. Разбор анализов валовых составов объясняется

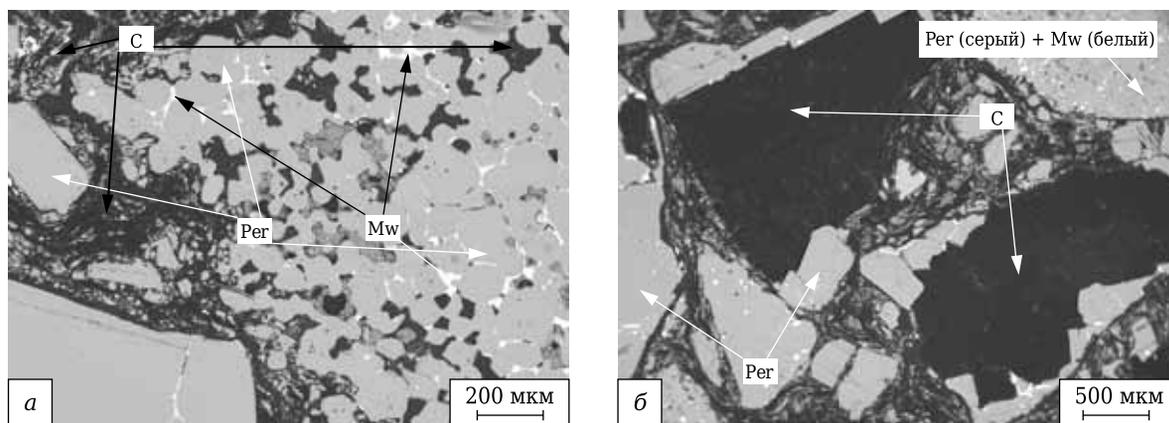


Рис. 2. Структура периклазоуглеродистого огнеупора в пределах зоны II (образец № 2): а — частичное растворение и перекристаллизация периклаза; б — образование сростков углеродного материала и зерен периклаза с четко выраженными кристаллографическими границами фаз

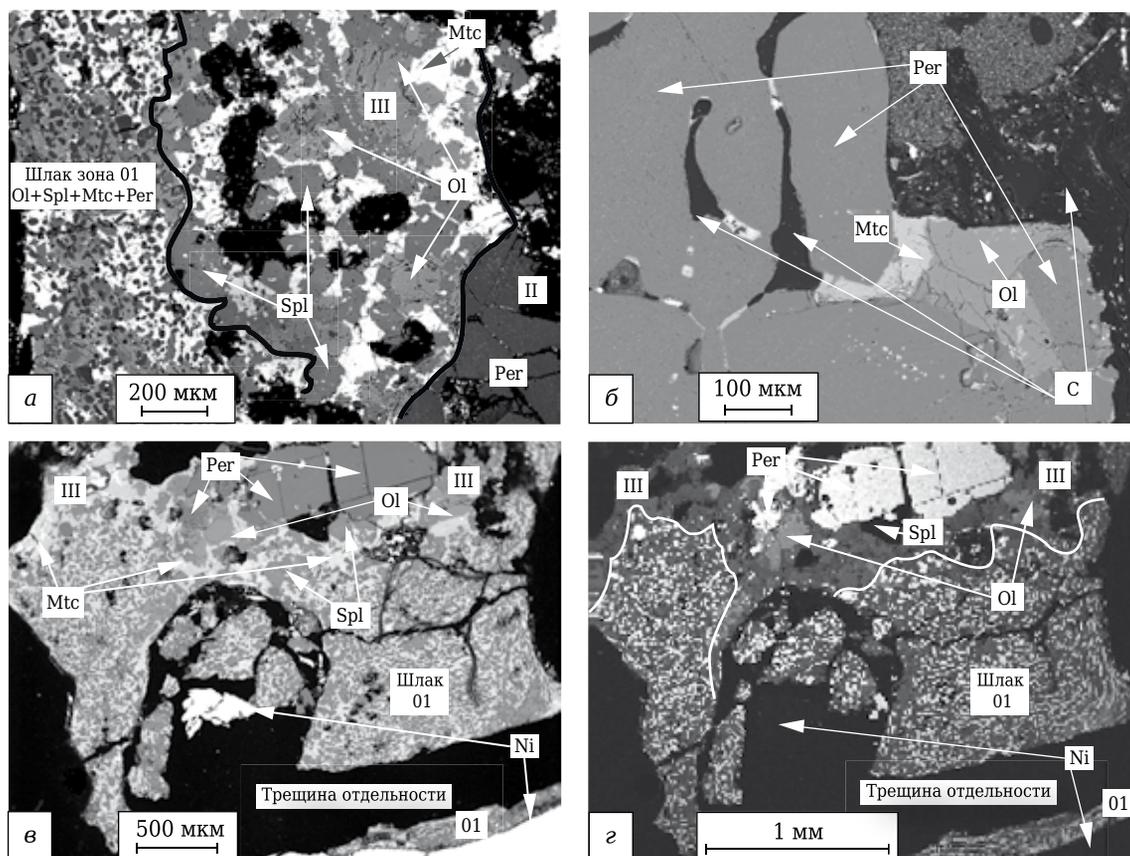


Рис. 3. Зона контакта периклазоуглеродистого огнеупора и металлошлакового расплава (образец № 6): *а* — фазовый состав и структура огнеупора зоны III и шлака; *б* — замещение периклаза оливином и монтичеллитом на границе зон II и III; *в* — контакт огнеупора с расплавами шлака и никеля (в BSE); *з* — та же граница огнеупора и шлака, четко проявленная в характеристическом излучении Mg

неравномерностью распределения и крупным размером минералов в зоне III. Ближе к зоне II преобладают оливин и шпинель, ближе к контакту с расплавами шлака и никеля становится больше монтичеллита.

Контакт между огнеупором и закаленным расплавом шлака фиксируется по изменению структуры образца. Трудность определения границы между ними связана с тем, что шлак в опыте почти полностью раскристаллизован, причем минеральный состав его близок к составу зоны III огнеупора. Контакт удалось различить прежде всего по структурным признакам: в огнеупоре кристаллические фазы имеют крупный размер и распределены неравномерно, в шлаке фазы значительно меньшего размера и распределены более равномерно (рис. 3, б, в). В нижней части фотографии видна фаза никелевого (закаленного) расплава (белого цвета в BSE), к которому «приварен» участок шлака. Трещина отдельности мощностью около 0,5 мм, появившаяся при закалке тигля с образцом огнеупора и расплавами шлака и никеля, разделяет шлак, соединенный с одной стороны с огнеупором, с другой — с никелем. Более точно определяется граница огнеупора и шлакового расплава на электронных снимках, полученных в характеристическом излучении Mg, по резкому

различию его концентрации и равномерности распределения в шлаке по сравнению с зоной III (рис. 3, з). Усредненный анализ шлака, полученный по 6 площадкам образца (см. табл. 2), показывает его резкое отличие от валового состава зоны III, особенно выраженное более высоким содержанием MgO (47 мас. % в шлаке против 32 % в зоне III) и более низким содержанием Al₂O₃ (22 мас. % в шлаке против 36 % в зоне III). Эти данные свидетельствуют о значительном выносе Mg из огнеупора в шлак и привносе Al из шлака в огнеупор, поскольку в нем изначально содержалось лишь 4,6 % Al₂O₃. Минералы шлака, закристаллизовавшиеся при его охлаждении, близки по составам к фазам зоны III (см. табл. 1). Однако четко видно (рис. 4, а), что периклаз в шлаке, представленный мелкими округлыми и овальными зернами (10–15 мкм в сечении), является новообразованным, выделившимся из расплава шлака при его кристаллизации наряду с оливином, шпинелью и монтичеллитом. Менее характерен для шлака мелилит (см. табл. 1, анализ № 24), встречающийся в ассоциации с монтичеллитом. В шлаке было обнаружено небольшое количество (5–10 %) имеющей пористую структуру фазы (см. рис. 4, а), по составу отвечающей Ca-содержащему оливином (см. табл. 1, анализ № 27). В промежутках

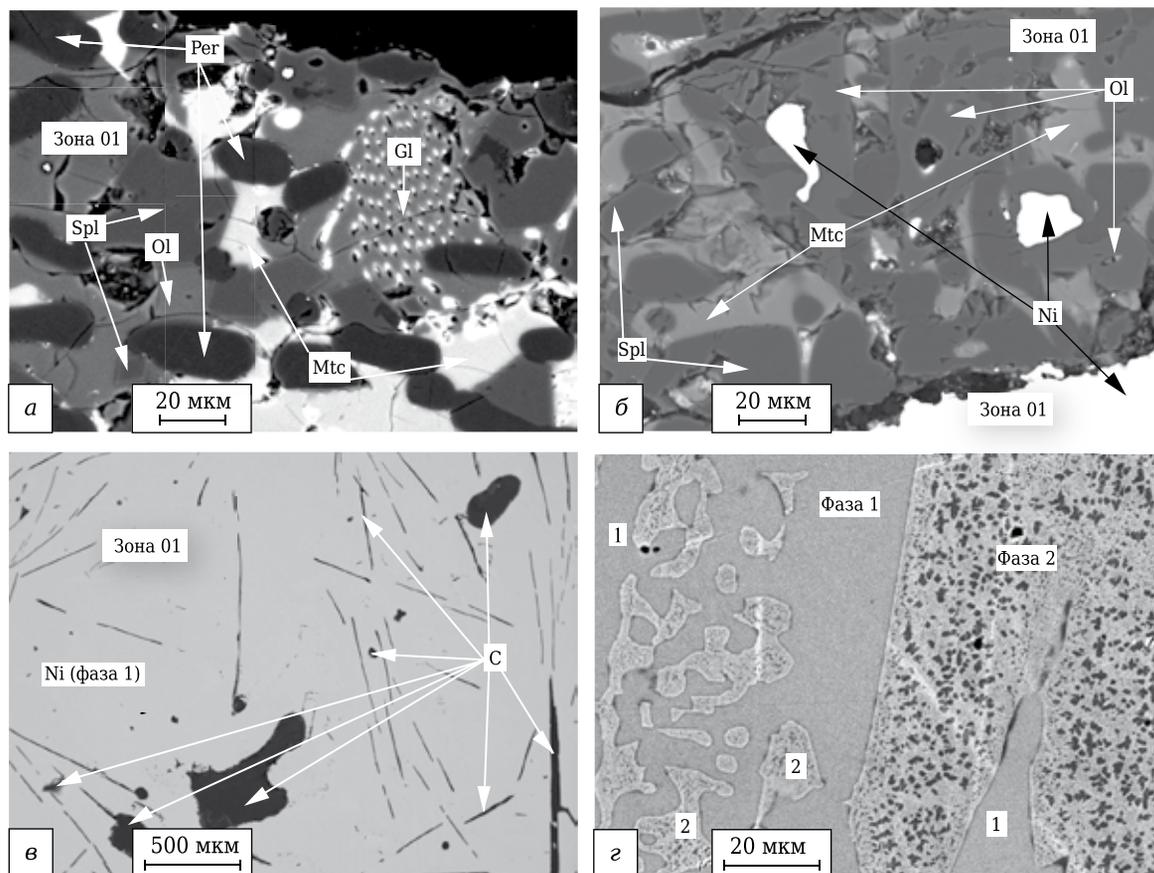


Рис. 4. Структура закаленных расплавов шлака (а, б) и металла (в, з) в опыте по взаимодействию с периклазоуглеродистым огнеупором (образец № 6): а — фазы закаленного расплава шлака; б — граница расплавов шлака и никеля; в — главная металлическая фаза 1 с выделениями углерода овальной и нитевидной формы; з — две никелевые фазы в расплаве с различным содержанием кремния — 16 % (фаза 1) и 6 % (фаза 2)

между минералами имеется стекло, которое диагностируется благодаря присутствию в его составе небольших количеств бария, серы и фосфора. Стекло характеризуется значительно более высокими содержаниями SiO_2 по сравнению с валовым составом шлака (см. табл. 2).

Расплав металла (металлическая фаза), контактирующий с огнеупором, неоднороден. Основную его часть составляет фаза 1, содержащая (см. табл. 2) 80 мас. % никеля и около 16 мас. % кремния (рис. 4, в). В этой фазе содержатся выделения углерода и металлической фазы 2 причудливой формы (рис. 4, з) с мельчайшими включениями, состав которых не удалось определить. Эти выделения представляют также фазу, богатую никелем (табл. 2), но содержащую меньше кремния (около 6 мас. %) и больше других элементов — до 9,5 % Fe, около 7 % Cu и 2 % Co. Примерно такой же состав имеют включения металлической фазы (см. табл. 2), обнаруженные в шлаке, контактирующем с расплавом никеля (рис. 4, б).

Образец периклазоуглеродистого огнеупора № 5 после эксперимента по взаимодействию с расплавом шлака при 1600 °C похож на образец № 6, описание которого приведено выше. Визуально и под микроскопом в материале тигля

темно-серого цвета видны включения обломков периклаза разной формы размером 1–5 мм. Силикаты в виде тонких прожилков заполняют промежутки между зернами, слагающими крупные агрегаты периклаза. Непрозрачная углеродистая масса черного цвета с включениями периклаза и небольшого количества силикатов цементирует агрегаты периклаза. Текстура огнеупора пористая, структура порфиробластовая.

Шлак в лунке с вогнутым мениском имеет серый цвет. Под микроскопом видно, что он обладает неоднородной структурой, состоит из стекла и погруженных в него идиоморфных призматических кристаллов размером до 0,5 мм, в промежутках между которыми наблюдаются мотельчатые дендритные образования.

Граница между огнеупором и шлаком как в углублении тигля, так и вдоль его стенок четкая, реакционной каймы макроскопически не наблюдается. При наблюдении под микроскопом огнеупора в зоне контакта со шлаком становится очевидно, что взаимодействие все же происходило. На границе со шлаком видна зона шириной 1,0–1,5 мм с повышенным содержанием шпинели в виде изотропной фазы угловатой формы, светло-желтого цвета, размером в десятые доли

миллиметра. Отмечены также выделения углеродистой массы среди минералов этой зоны.

Использование электронной микроскопии позволило выделить в образце огнеупора по длине тигля три зоны. Первые две зоны по составу и структуре аналогичны выделенным в образце № 6 (табл. 3). Мощности зон I и II около 19 и 5 мм соответственно. Материал зон I и II, как и в исходном огнеупоре, состоит из практически чистого периклаза и небольшого (3–5 мол. %) количества силикатов — монтичеллита и мервинита (рис. 5, а) и углерода. Во всех этих минералах отмечаются небольшие примеси Al, иногда Fe. По петрохимическим расчетам получается, что глинозем входит в состав шпинели, которой в первых двух зонах под микроскопом не обнаружено. Избыточный кремнезем по отношению к монтичеллиту и мервиниту,

наблюдавшимся в огнеупоре, включался в петрохимическом расчете в состав оливина, хотя в действительности он не был найден в первых двух зонах. Граница между зонами I и II выделена условно по структурным признакам в связи с заметной перекристаллизацией и перегруппировкой фаз при приближении к шлаковому расплаву. На расстоянии от 5 до 1 мм агрегаты и отдельные зерна периклаза дефрагментировались, все промежутки и трещины заполнялись главным образом монтичеллитом, а углерод образовал более плотные массы, которые, в свою очередь, заполняли участки между кристаллами периклаза и трещины внутри них (рис. 5, б).

Зона III, непосредственно контактирующая с расплавом шлака, имеет мощность всего лишь 0,5–1 мм, но она резко отличается по минеральному составу и структуре от предыдущих зон. Смена

Таблица 3. Валовый химический и нормативный фазовый составы периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2) и зон его взаимодействия с расплавом шлака (образец № 5)*1

Показатели	Зоны									
	00	I	I	I	I	II	II	III	01	01*2
<i>l</i> , мм	>30	25	23	15	10	7,5	5	1,5	0	0
Мощность зоны, мм	–	17,5	17,5	17,5	17,5	7,0	7,0	1,5	–	–
Валовый химический состав, мас. %:										
SiO ₂	3,16	2,00	2,79	2,94	2,98	3,53	8,33	38,58	23,18	46,27
Al ₂ O ₃	4,58	1,94	3,50	3,53	3,54	4,07	3,28	20,18	37,29	23,23
FeO	0,32	0,60	0,58	0,89	0,86	1,05	0,54	–	0,13	–
MnO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,15
MgO	89,53	93,93	91,24	90,88	90,67	88,70	86,37	12,93	34,62	10,05
CaO	1,95	1,53	1,88	1,76	1,94	2,30	1,48	28,31	4,29	19,50
Na ₂ O	0,43	–	–	–	–	–	–	–	0,17	0,04
K ₂ O	0,03	–	–	–	–	–	–	0,06	–	–
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	0,15	–	–	0,10	–
CoO	–	–	–	–	–	0,19	–	–	–	–
BaO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,71
P ₂ O ₅	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,05
S	–	–	–	–	–	–	–	0,93	0,22	–
Нормативный фазовый состав, мол. %:										
Per	87,6	94,3	85,8	89,6	89,5	87,50	79,0	–	–	–
Spl	5,8	2,1	6,1	4,3	4,3	5,00	3,2	15,6	47,63	–
Ol	–	–	4,6	3,2	2,9	3,6	14,9	–	38,49	–
Mtc	6,6	1,2	1,2	1,0	1,0	1,4	–	–	–	–
Mw	–	2,4	2,3	1,9	2,3	2,5	–	–	–	–
Gel*3	–	–	–	–	–	–	1,4	27,1	9,34	13,5
Oserm*4	–	–	–	–	–	–	1,5	27,0	–	–
Di*5	–	–	–	–	–	–	–	21,7	–	55,5
En	–	–	–	–	–	–	–	2,3	–	–
CaS	–	–	–	–	–	–	–	–	5,8	–
Mul*6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	28,9
Crn*7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,1
Qz	–	–	–	–	–	–	–	6,3	3,96	–

*1 Условные обозначения те же, что в табл. 2.
 *2 Стекло в шлаке.
 *3 Gel — геленит Ca₂Al₂Si₂O₇.
 *4 Oserm — окерманит Ca₂MgSi₂O₇.
 *5 Di — диопсид CaMgSi₂O₆.
 *6 Mul — муллит 3Al₂O₃ · 2SiO₂.
 *7 Crn — корунд Al₂O₃.

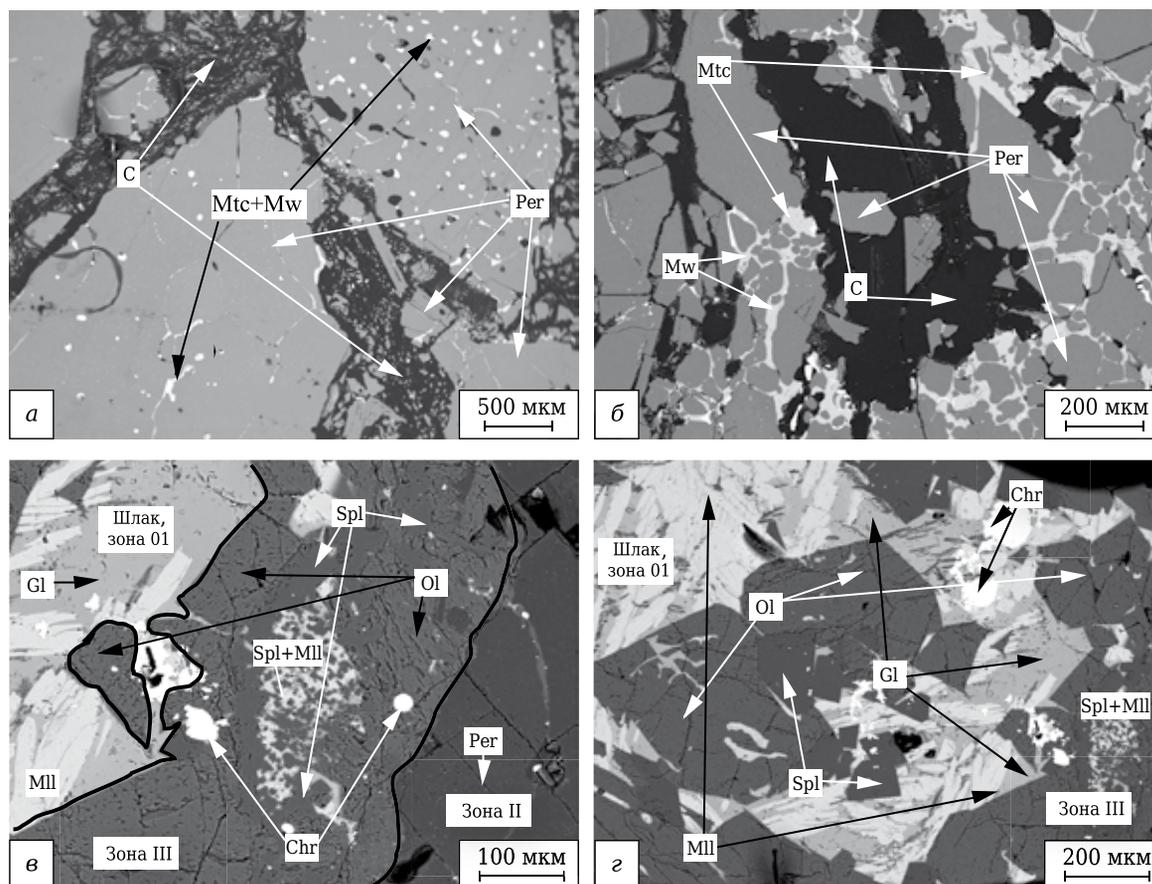


Рис. 5. Структура и фазовый состав периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 5) после взаимодействия со шлаковым расплавом: а — агрегат зерен периклаза с прожилками монтичеллита и мервинита, окруженный углеродистой массой с обломками зерен периклаза и силикатов; б — заполнение монтичеллитом и плотными массами углерода трещин между зернами периклаза в зоне II; в — резкая граница между зонами II и III вблизи контакта с закаленным расплавом шлака; г — заливывы шлака в огнеупор и отторжение больших фрагментов шпинельфорстеритового материала зоны III в шлаковый расплав

минерального парагенезиса в зоне III происходит по четкой выраженной границе (рис. 5, в). Главными минералами этой зоны являются шпинель и оливин. Углерод в зоне III не наблюдается. Периклаз почти полностью исчезает и встречается в зоне III лишь в виде немногочисленных реликтов. Шпинель составляет около 50 мол. % и представлена зернами с ромбовидными сечениями размером от нескольких до 100 мкм, которые находятся в сростаниях с крупными (до 400 мкм) кристаллами оливина. По морфологии выделений этих фаз можно считать, что они кристаллизовались одновременно. Состав оливина отвечает почти чистому форстериту с небольшой примесью Ca и Al, состав шпинели соответствует магнезиальной шпинели с небольшими примесями Ca и Si (табл. 3, 4). В отличие от образца № 6 в составе зоны III нет монтичеллита. Вместо него в зоне III была обнаружена другая высококальциевая фаза из группы мелилита (см. табл. 4), состав которой занимает промежуточное положение между геленитом и окерманитом — $\text{Ca}_{1,87}(\text{Mg}_{0,36}\text{Al}_{0,73}\text{Si}_{1,84})_{2,93}\text{O}_7$. Совместно со шпинелью она образует в пределах зоны III обособленные светлые (в BSE) участки среди главных минералов

или вблизи границы между огнеупором и шлаком. Вероятно, на этих участках наиболее далеко зашла реакция между расплавом шлака и фазами огнеупора.

Интересной особенностью зоны III является то, что она как будто «приварена» к периклазовой основе зоны II по очень четкой границе, вдоль которой видны мелкие выступы кристаллов оливина зоны III в периклаз зоны II. Кроме того, оливин заполняет тонкие трещины в крупных зернах периклаза. Эти структурные взаимоотношения иллюстрируют происходившую на границе зон твердофазную реакцию $2\text{Per} + \text{SiO}_2 = \text{Ol}$ и свидетельствуют о привносе SiO_2 из расплава шлака. На контакте со шлаком видны его заливывы на 200–300 мкм в огнеупор и отторжение больших фрагментов шпинельфорстеритового материала зоны III в виде ксенолитов в шлаковый расплав (рис. 5, г). Они погружены в расплав, и на рис. 5, г видно его проникновение по мелким трещинам в эти фрагменты. Размер отделившихся от огнеупора фрагментов, составляющих в сечении до 500 мкм, свидетельствует о том, что мощность зоны III была первоначально больше по крайней мере на 500 мкм, чем наблюдаемая в

Таблица 4. Кристаллохимические формулы фаз по реакционным зонам колонки взаимодействия периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2) со шлаком в образце № 5*1

Номер анализа	Зона	l, мм	Фаза	P (n)	Состав фазы
1	00*2	>25,5	Per	Ц (2)	(Mg _{1,03} Fe _{0,01}) _{1,05} O
2	00	>25,5	Per	Дробл.	(Mg _{0,98} Fe _{0,05}) _{1,04} O
3	00	>25,5	Mw	(2)	Ca _{2,86} Mg _{0,96} (Si _{1,86} Al _{0,02}) _{1,88} O ₈
4	I	25,5–20,0	Per	Кр (2)	(Mg _{1,02} Al _{0,01}) _{1,03} O
5	I	25,5–20,0	Per	Ц (2)	MgO
6	I	24,0	Per		(Mg _{1,04} Fe _{0,01}) _{1,05} O
7	I	25,5–20,0	Mw	(3)	Ca _{2,87} Mg _{0,99} (Si _{1,93} Al _{0,02}) _{1,95} O ₈
8	I	25,5–20,0	Mtc	(2)	(Ca _{0,91} Mg _{1,02}) _{1,93} (Si _{0,96} Al _{0,01}) _{0,97} O ₄
9	I	15,0–8,4	Per	(3)	(Mg _{1,04} Fe _{0,01}) _{1,05} O
10	I	9,0	Per	Кр	(Mg _{1,04} Al _{0,01}) _{1,05} O
11	I	9,5	Per	Ц	(Mg _{1,03}) _{1,03} O
12	I	15,0–8,4	Mw	(2)	Ca _{2,90} Mg _{0,96} (Si _{1,92} Al _{0,01}) _{1,93} O ₈
13	I	15,0–8,4	Mtc	(2)	(Ca _{0,93} Mg _{1,00}) _{1,93} (Si _{0,96} Al _{0,01}) _{0,97} O ₄
14	II	6,0	Mtc		(Ca _{0,94} Mg _{0,98}) _{1,92} Si _{0,95} O ₄
15	II	6,2	Per		(Mg _{1,05}) _{1,05} O
16	II	1,0	Mtc		(Ca _{0,83} Mg _{1,11}) _{1,94} Si _{0,98} O ₄
17	II	0,3	Per	Кр	(Mg _{1,04} Fe _{0,01}) _{1,044} O
18	II	0,4	Per	Ц	(Mg _{1,04} Al _{0,01}) _{1,05} O
19	II	1,0–0,7	Per	(2)	(Mg _{1,05} Al _{0,01}) _{1,06} O
20	III	0,5–0,01	Ol	(2)	(Mg _{1,98} Ca _{0,02}) _{2,00} (Si _{0,99} Al _{0,02}) _{2,01} O ₄
21	III	0,3–0,01	Mll	(2)	Ca _{2,09} (Al _{0,80} Mg _{0,38} Si) _{3,23} O ₇
22	III	0,3–0,01	Spl		Mg _{1,02} (Al _{2,01} Si _{0,01}) _{2,02} O ₄
23	III	0,1–0,02	Spl	(3)	(Mg _{1,02} Ca _{0,01}) _{1,03} (Al _{2,02} Si _{0,01}) _{2,03} O ₄
24	01	0,15	Gl	Залив шлака	(Si _{16,50} Al _{7,91} Mn _{0,03} Mg _{5,59} Ca _{6,22} So _{5,77} Ti _{0,05})O ₅₀
25	III		Ol	Ксенолит*3	(Mg _{1,98} Ca _{0,02}) _{2,00} (Si _{0,98} Al _{0,02}) _{2,00} O ₄
26	01	0	Mll	Шлак (2)	Ca _{2,02} (Al _{0,83} Mg _{0,42} Si) _{3,15} O ₇
27	01	0	Gl	Шлак	(Si _{5,72} Al _{7,69} Mn _{0,06} Mg _{5,97} Ca _{6,74} Ba _{0,15} So _{5,44})O ₅₀
28	01	0	Gl	Шлак	(Si _{14,97} Al _{9,69} Mn _{0,04} Mg _{3,94} Ca _{7,30} Ba _{0,22} Na _{0,03} So _{5,50})O ₅₀
29	01	0	Gl	Шлак	(Si _{14,85} Al _{9,36} Mn _{0,04} Mg _{4,60} Ca _{6,55} Ba _{0,27} Po _{0,04} So _{5,64})O ₅₀
30	III		L _{мет} *4	Огнеупор	Cr _{38,4} Si _{8,3} Fe _{48,4} Mn _{3,3} Ni _{0,1} Co _{0,2} Al _{0,1} Mg _{0,2} Ca _{0,1} So _{0,3} O _{0,6}
31	01	0	L _{мет}	Шлак	Cr _{51,4} Si _{20,5} Fe _{24,1} Mn _{1,56} Ni _{1,1} Ti _{0,6} Co _{0,4} Al _{0,1} O _{0,2}
32	01	0	L _{мет}	Шлак	Fe _{73,9} Si _{15,4} Mn _{2,9} Ni _{2,4} Co _{0,7} Al _{0,1} Ti _{0,5} Cr _{4,2} O _{0,0}
33	01	0	L _{мет}	Шлак	Ti _{92,6} Cr _{6,2} Ca _{0,6} Fe _{0,3} Si _{0,2} Al _{0,1} O _{0,0}

*1 Условные обозначения те же, что в табл. 1 и 2.

*2 Состав фазы в исходном периклазоуглеродистом огнеупоре (образец № 2).

*3 Ксенолит огнеупора в шлаке.

*4 L_{мет} — фазы капель расплава металла в зоне III и шлаке, ат. % элементов.

итого под микроскопом. Пористость слабо проявлена в приконтактной зоне.

Шлак в образце № 5 отличается по структуре, фазовому и химическому составу от шлака в образце № 6. Под электронным микроскопом видно (см. рис. 5, з), что он сложен главным образом призматическими кристаллами светло-серого цвета, их размер в длину достигает 500 мкм, в ширину колеблется от 20 до 100 мкм. Анализ показал (см. табл. 4, анализ № 26), что это минералы группы мелилита, представляющие твердый раствор состава геленит – окерманит, без каких-либо примесей железа. Они окружены стеклом, имеющим чуть более темный оттенок серого цвета (в BSE). Из стекла выделяются скелетные кристаллы оливина в виде дендритов темно-серого цвета. Составы оливина и мелилита в зоне III и шлаке близки. В составе стекла помимо главных элемен-

тов содержатся примеси бария, марганца, фосфора, серы. От валового состава шлака стекло отличается повышенным содержанием кремнезема и пониженным — оксида кальция. По сравнению с химическим составом шлака образца № 5 шлак образца № 6 обогащен Al₂O₃, обеднен MgO, а содержания SiO₂ в них близки. Минералогически это отличие выражается в отсутствии периклаза и меньшем количестве оливина в шлаке образца №5 и большем количестве шпинели и мелилита. Причины различий в анализах шлака не совсем ясны. Можно лишь утверждать, что точное определение состава шлака по площади образцов затруднено из-за неоднородности его фазового состава и большой величины кристаллов, выделившихся из шлака при закалке расплава. В шлаке и в зоне III огнеупора обнаружены немногочисленные каплевидные выделения металлических фаз (см. табл.

4, анализы № 31–33) различного состава, богатых Cr, Fe, Si и Ti.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВАЛОВЫХ СОСТАВОВ ОГНЕУПОРОВ ПО КОЛОНКАМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В периклазоуглеродистом огнеупоре в отличие от хромитопериклазового [1] зона активного взаимодействия с расплавами шлака и металла очень незначительная и составляет 0,5–1,0 мм. На протяжении всей колонки (от дна тигля до расплава) валовый химический состав огнеупора остается практически неизменным. Лишь в зоне III (см. табл. 3, рис. 6, а) наблюдается резкое уменьшение содержания MgO, что свидетельствует о его выносе из огнеупора в расплав. При этом возрастает содержание SiO₂, Al₂O₃ и CaO, что позволяет говорить о привносе этих компонентов из шлакового расплава. Поскольку ни в одном из валовых

анализов зон и ни в одной из фаз колонки взаимодействия не был обнаружен никель, следует считать, что его диффузия в огнеупор не происходила (видимо, была «заблокирована» углеродом), в отличие от хромитопериклазового огнеупора, в котором никель вошел в состав большинства исходных и новообразованных фаз.

Валовый состав периклазоуглеродистого огнеупора (см. табл. 3, рис. 6, б), контактировавшего в опыте только с шлаковым расплавом, тоже слабо изменяется по сравнению с исходным составом на протяжении всей колонки взаимодействия. Лишь в непосредственной близости к шлаку (на расстоянии 0,5–1 мм) в зоне III произошло резкое уменьшение содержания MgO и увеличение содержания SiO₂, Al₂O₃ и CaO. В составе зоны III нет периклаза, но образовались такие фазы, как шпинель, оливин и минералы группы мелилита. Очевидно, что при взаимодействии сред из огнеупора выносился

MgO и привносились SiO₂, Al₂O₃ и CaO из шлака. Причем при участии во взаимодействии только шлакового расплава вынос MgO из огнеупора и привнос SiO₂, Al₂O₃ и CaO из шлака был более интенсивным по сравнению с реакцией того же огнеупора с металлошлаковым расплавом.

ОБСУЖДЕНИЕ. ПРИЧИНЫ И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ

При обсуждении результатов изучения хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров учтены данные, приведенные в работе [1]. Представленные результаты эксперимента позволяют сравнить изменения двух типов огнеупорных материалов при взаимодействии с двумя составами металлургических расплавов — металлошлаковым и шлаковым — в определенных, упрощенных и полностью контролируемых условиях. В отличие от реальных металлургических процессов в лабораторных опытах происходили лишь однократный нагрев и охлаждение, отсутствовали тепловые удары и заметные конвективные процессы перемешивания. Принято считать [2, 3], что основными факторами, влияющими на стойкость огнеупорной футеровки печей цветной металлургии, являются воздействие агрессивных многокомпонентных шлаков, колебаний температуры,

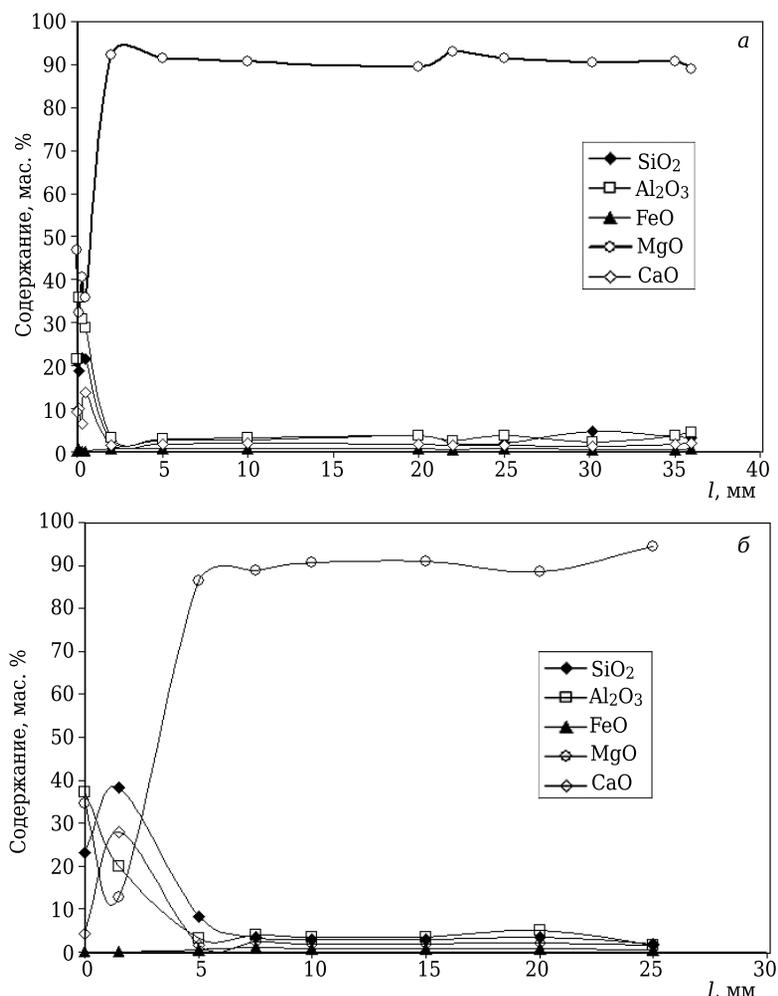


Рис. 6. Изменение валового состава по колонкам взаимодействия и периклазоуглеродистого (а, б) огнеупора в зависимости от расстояния *l* с металлошлаковым (а) и шлаковым (б) расплавами для образцов № 6 (а), № 5 (б). Крайние точки справа на рис. 6, а соответствуют составу исходного периклазоуглеродистого (образец № 2) огнеупора. Крайние точки на оси ординат (на рис. 6, а, б) отвечают содержаниям элементов в шлаке в образцах № 6 и 5 соответственно

пропитка и химическое взаимодействие с металлами и их оксидами. В более ранних работах авторов статьи [4–6] доказывается, что важнейшим фактором неустойчивости огнеупоров в процессе службы в никелевом производстве является химическая коррозия. Непосредственной пропитки огнеупора шлаковым расплавом не приходилось наблюдать. Расплав, как правило наблюдавшийся в реакционных зонах огнеупора, появлялся внутри твердого материала в результате химического процесса замещения вследствие взаимной диффузии компонентов двух сред — огнеупора и расплава.

Те же явления наблюдались в данной работе при лабораторном эксперименте. Предположение о распылении или испарении шлака из тигля не имеет оснований, поскольку тигли были перед опытом плотно накрыты крышкой из того же огнеупора и после проведения опыта не произошло существенной потери массы тигля. Пропиткой в буквальном смысле процесс проникновения шлака в огнеупор нельзя назвать, так как в огнеупоре нет следов проникновения в него расплава шлака в виде прожилков или капель. Кроме того, состав обнаруженного в огнеупоре стекла не соответствует составу шлака по содержанию всех компонентов. Таким образом, наша точка зрения такова, что при взаимодействии двух сред главную роль играло диффузионное замещение, а не механическое внедрение расплавов шлака или металла в огнеупор (пропитка расплавом). Согласно приведенным выше данным, самым большим различием поведения двух типов огнеупоров является значительно меньшая устойчивость хромитопериклазовых огнеупоров по сравнению с периклазоуглеродистыми независимо от типа воздействующего расплава. Если рассматривать взаимодействие с хромитопериклазовым огнеупором, то металлошлаковый расплав по отношению к нему оказывается более агрессивным, чем шлаковый. Это видно по наибольшей мощности реакционных зон, изменению их фазового состава, изоморфному замещению никелем и кобальтом магния во всех главных фазах колонки взаимодействия, перераспределению в ней элементов (Si, Al, Fe, Ca, Na, K) и глубине проникновения Ni и Co внутрь огнеупора. Сходные, но менее интенсивные изменения наблюдали и при взаимодействии хромитопериклазового огнеупора со шлаком.

Периклазоуглеродистый огнеупор значительно слабее, чем периклазохромитовый, взаимодействует с обоими типами расплавов. Мощность приконтактных реакционных зон с обоими расплавами не превышает 1 мм. В этих зонах нет выделений углерода, но есть отличия в фазовом составе в зависимости от типа расплава. В случае взаимодействия с металлошлаковым расплавом главными фазами реакционной зоны являются магнезиальная шпинель, оливин и монтчеллит; в случае воздействия шлакового расплава — шпинель, оливин и мелилит. Приконтактная зона металлошлаковым расплавом не содержит никеля и кобальта в отличие от колонок с хромитопериклазовым огнеупором.

Из вышеизложенного очевидно, что индифферентность периклазоуглеродистого огнеупора к агрессивным металлургическим расплавам, несомненно, связана с присутствием углерода в его составе. Углерод препятствует взаимной диффузии компонентов между огнеупором и расплавами. Физически это объясняется тем, что мелкие частицы углерода, распределенные между фазами огнеупора, и углеродистая пленка, обволакивающая зерна периклаза, препятствуют их смачиванию и, как следствие, взаимодействию с расплавами шлака и металла [2]. Известно, что износ углеродсодержащих огнеупорных изделий (периклазоуглеродистых, периклазоизвестковоуглеродистых и других) происходит главным образом вследствие образования обезуглероженных слоев в результате окисления углерода с последующим их отслаиванием из-за структурного растрескивания [3]. Действительно, именно в маломощной приконтактной обезуглероженной зоне периклазоуглеродистого огнеупора с шлаком наблюдалось химическое взаимодействие с образованием новых фаз, отслаивание участков огнеупора и погружение их в расплав шлака. Необъяснимым фактом пока является некоторое различие минерального состава приконтактных зон периклазоуглеродистого огнеупора и контактирующего с ними шлака в случае взаимодействия только со шлаковым или металлошлаковым расплавом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Периклазоуглеродистые огнеупоры в условиях эксперимента (1600 °С, 0,1 МПа) характеризуются существенно более высокой устойчивостью по сравнению с хромитопериклазовыми при взаимодействии как с металлошлаковыми, так и со шлаковыми расплавами.

Главным показателем устойчивости является значительно меньшая (в 4,5 раза) мощность приконтактной (рабочей) зоны преобразований в периклазоуглеродистых огнеупорах по сравнению с аналогичной зоной в хромитопериклазовых огнеупорах, особенно при воздействии металлошлакового расплава. Шлаковый расплав оказывает подобное влияние на огнеупоры, но менее агрессивен.

Причина меньшей устойчивости хромитопериклазовых огнеупоров в коренном изменении фазового состава реакционных зон, смене ассоциации периклаз + хромит на менее высокотемпературный парагенезис оливин + никельсодержащая шпинель + щелочное стекло. Интенсивная взаимодиффузия компонентов приводит к некомпенсированному выносу Mg и Cr из огнеупора и

привносу в него Si, Al, Ca, Ni и Co из шлака, что способствует коррозии, возникновению повышенной пористости в огнеупоре и его разрушению.

Никель и кобальт проявляют высокую подвижность при взаимодействии сред, активно замещая магний во всех фазах огнеупора, входя в состав периклаза, шпинели, оливина, монтichelита, стекла и образуя свой собственный минерал магнийсодержащий бунзенит в крайних, наиболее измененных зонах колонки.

В периклазоуглеродистых огнеупорах фазовый состав в приконтактных зонах также суще-

ственно изменяется, но масштаб изменений не столь велик. В незначительных по мощности зонах активного взаимодействия как с металлошлаковым, так и со шлаковым расплавами имел место вынос магния из огнеупора и привнос кремния, алюминия и кальция. Никель не входил в состав никаких новообразованных фаз.

Большая устойчивость периклазоуглеродистых огнеупоров объясняется присутствием в их составе углерода, препятствующего взаимной диффузии компонентов между огнеупором и расплавами.

Библиографический список

1. **Щекина, Т. И.** Сравнительное исследование устойчивости хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров при их взаимодействии с расплавами никелевого производства (экспериментальные данные). Часть 1. Поведение хромитопериклазовых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплава / *Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Т. Н. Курбыко, А. Н. Пыриков, Б. Н. Григорьев* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 31–43.

2. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справочное изд. / *Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов*. — М. : Интернет Инжиниринг, 2001. — 576 с.

3. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров : справочное изд. / *И. Д. Кащеев*. — М. : Теплотехника, 2004. — 352 с.

4. **Граменицкий, Е. Н.** Исследование жидкофазного химического взаимодействия хромитопериклазовых огнеупоров с агрессивными средами при получении в конвертере никелевого фаянштейна / *Е. Н. Граменицкий, Т. И. Щекина, А. М. Батанова* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 8. — С. 25–32.

5. **Щекина, Т. И.** Фазообразовательные процессы и структурные изменения в хромитопериклазовых огнеупорах, используемых при получении никеля / *Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 10. — С. 22–37.

Shchekina, T. I. Phase formation processes and structural changes in chromite-periclase refractories used during nickel production / *T. I. Shchekina, E. N. Gramenitskiy, A. M. Batanova* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 5. — P. 363–376.

6. **Щекина, Т. И.** Особенности минералообразования при реакционном взаимодействии магнезиальных огнеупоров и шлака никелевого производства / *Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Е. Н. Граменицкий, Б. Н. Григорьев, Т. А. Курбыко* // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСМППГ-2012 : тезисы докладов. — М. : ГЕОХИ РАН. — 2013. — С. 148. ■

Получено 09.12.2014

© Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Т. Н. Курбыко, А. Н. Пыриков, Б. Н. Григорьев, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

10th EUROPEAN CONFERENCE

ON INDUSTRIAL FURNACES & BOILERS

GAIA (PORTO) – HOTEL HOLIDAY INN PORTO GAIA – PORTUGAL – 7-10 APRIL 2015






10-я Европейская конференция по промышленным печам и бойлерам

7–10 апреля 2015 г. г. Вила-Нова-ди-Гая, Португалия