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 Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

² ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

УДК 666.762.452:669.243.32

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ И ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСПЛАВАМИ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ). 1. Поведение хромитопериклазовых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплавов

Приведены результаты минералого-петрографических исследований фазообразования и структурных изменений в хромитопериклазовых огнеупорах после экспериментов по их взаимодействию с расплавом шлака и с расплавами шлака и никеля. Установлен механизм взаимодействия огнеупоров с расплавами и показано, что металлошлаковый расплав обладает значительно большей агрессивностью по отношению к огнеупору, чем шлаковый.

Ключевые слова: хромитопериклазовый огнеупор, химический и фазовый составы, шлаковый и никелевый расплавы, коррозия, шлакоустойчивость, шлакометаллоустойчивость.

ель работы — сравнение устойчивости хромитопериклазовых (Cr-Per) и периклазоуглеродистых (MgO-C) огнеупоров при воздействии на них расплавов одновременно шлака и никеля и только шлака в лабораторных условиях при параметрах экспериментов, подобных существующим в никелевом производстве. В части 1 статьи рассмотрены результаты эксперимента с хромитопериклазовыми огнеупорами, в части 2 представлены данные по периклазоуглеродистым огнеупорам, а также проведен сравнительный анализ устойчивости двух типов огнеупоров с двумя типами расплавов. В настоящее время в литературе [1-5] имеется материал, свидетельствующий о том, что периклазоуглеродистые огнеупоры обладают более высокой термостойкостью и химической устойчивостью к воздействию шлакометаллических расплавов, чем хромитопериклазовые. Однако причины и сущность этого явления изучены недостаточно.

Для решения этой задачи в лабораторных печах центра научно-технического развития ПАО «Запорожогнеупор» были проведены эксперименты [6]. В тигли из хромитопериклазовых огнеупоров марки ХПТУ (применяемых в печах



РНБ 5500 Никелевого завода 3Ф ОАО «Норильский никель») и периклазоуглеродистых огнеупоров марки ПУ-9 засыпали измельченный шлак или шлак вместе с никелем, нагревали до 1600 °С при атмосферном давлении и выдерживали в этих условиях в течение 12 ч. Из полученных образцов были изготовлены шлифы на основе эпоксидной смолы и аншлифы, которые включали область огнеупора в тигле, подвергшуюся наиболее интенсивному преобразованию.

Изучали изменения в огнеупорах методами оптической и электронной микроскопии, определяли фазовый и химический составы материала до и после эксперимента, сравнивали полученные данные по двум типам огнеупоров. В табл. 1 представлены данные по исследованию структуры, фазового и химического составов исходного хромитопериклазового (образец № 1) и двух опытных образцов, один их которых был получен при взаимодействии шлакового расплава (образец № 3), а второй — металлошлакового (образец № 4).

Сравнительный анализ образцов проводили с применением бинокуляра, оптического микроскопа «Opton» и электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV», детальный анализ текстур и структур — с использованием изображений в обратно рассеянных электронах (BSE). Для более четкой диагностики фаз, их распределения в образцах и выявления их количественных соотношений использовали характеристическое излучение отдельных элементов. Химический состав фаз

Таблица 1. Кристаллохимические формулы фаз по реакционным зонам хромитопериклазового огнеупора (образец № 1) при его взаимодействии с шлаком и никелем (образец № 4)

Номер анализа	Зона	<i>l</i> *1, мм	Фаза ^{*2}	$P^{*3}(n^{*4})$	Состав фазы			
1	0	> 30	Per	Ц(4)	$(Ma_0 \otimes Fe_0 \otimes Al_0 \otimes 2)_1 \otimes O$			
2	0	> 30	Per	Kn(3)	(Mga 83Fea 66Ala 63Cra 63)a 95O			
- 3	0	> 30	Spl	II (4)	(Maa 22Mn a 1) a 23(Ala 27Fe a 17Cr 1 55) 2O4			
4	0	> 30	Spl	$\Pi_{op}(3)$	$(M_{1,04}M_{1,0,01})_{1,05}(Al_{0,55}Fe_{0,40}Cr_{1,05})_{2,05}O_{4}$			
5	0	> 30	Spl	Пор (8) Вкл (4)	$(M_{1,12}M_{1,0,01})_{1,0,01}$			
6	I	30	Per	II	$(Mg_{0.05}Fe_{0.05}A]_{0.05}Cr_{0.01}(1.05)_{1.05}(1.05)_{1.05}(0.022)_{2,15}O_{4}$			
7	T	30	Per	ц Кn	$(Mg_{0,96} c_{0,05} A_{0,02} c_{0,01})_{1,05} c_{0,01} c_{0,02} c_{0,01} $			
, 8	T	28	Spl	II	$(M_{0,050}^{-1} M_{0,04}^{-1}) = 0.0401,0401,0201,0201,0201,0201,0201,0201,$			
0	T	20	Spl	ц Кр	$(Mg_{0,9}/M_{10,01})_{0,98}(Al_{0,73})_{0,33} = 0,33 \subseteq 1,04 \subseteq 10,012,11 \subseteq 4$			
10	T	20	Ol	кр тт	$(Mg_{1,04}, Mg_{0,03}, Ga_{0,01})_{1,09}(Mg_{0,00}, Ga_{0,05})_{1,03}, Ga_{0,05})_{1,03}, Ga_{0,05}$			
10	T	27,5	Mtc	ц	$(G_{20} = M_{1,341} = 0,01 = 0,01) + 0.05 = 0.00,02 = 0,01 = 0,01 = 0,00 = 0,$			
11	T	27,5	Por	ц	$(Ma_{0,0}, Fo_{0,0}, f_{0,0})_{1,88}(S_{0,0}, S_{A10,0}) = 0,01,00,0,00,00,00,00,00,00,00,00,00,00,$			
12	I T	21,5	Fel	ц Кр	$(Mg_{0.981}, e_{0.05}, A_{10.02})_{1.06}$			
14	I T	10.5	Don	Kp	$(Mg_{1,06}M_{10,02})_{1,08}(A_{10,43}Pe_{0,71}C_{10,87})_{2,01}O_4$			
14	I	19,5	Per	кр	$(Mg_{0,91}Fe_{0,07}AI_{0,04}CI_{0,03}SI_{0,01})_{1,07}O$			
15	I	19 17 E	Per	СВЯЗ	$(Mg_{0,80}Fe_{0,07}AI_{0,07}CI_{0,08})_{1,03}O$			
10	I T	17,5	MIC	Ц	$(Ca_{0,77}Mg_{1,09}Fe_{0,01})_{1,87}(Sl_{0,94}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{0,96}O_4$			
17	I T	16,5	01	Ц	$(Mg_{1,88}Fe_{0,03}Ca_{0,08}Co_{0,002})_{2,00}(S1_{0,99}A1_{0,01})_{1,00}O_4$			
18	1	16,5	Spi	Ц, НОВ	(Mg _{1,01} Mn _{0,01} Ca _{0,01}) _{1,03} (Al _{0,65} Fe _{0,12} Cr _{1,19}) _{1,96} O ₄			
19	I	16,5	Spl	Кр, нов	$(Mg_{1,06}Mn_{0,02}Ca_{0,01})_{1,09}(Al_{0,43}Fe_{0,74}Cr_{0,82})_{2,00}O_4$			
20	I	15	Per	Ц	$(Mg_{0,96}Fe_{0,05}AI_{0,01}S_{10,01})_{1,04}O$			
21	1	15	Per	Кр	$(Mg_{0,90}Fe_{0,07}AI_{0,02}Cr_{0,04})_{1,04}O$			
22	II	12,5	Spl	Ц, рел	$(Mg_{0,86}Mn_{0,01}Ni_{0,004})_{0,91}(Al_{0,82}Fe_{0,25}Cr_{1,11})_{2,18}O_4$			
23	II	12,5	Spl	Кр	$(Mg_{1,04}Mn_{0,02}Co_{0,005})_{1,07}(Al_{0,47}Fe_{0,58}Cr_{0,87})_{1,92}O_{4}$			
24	II	12	Per	Связ	$(Mg_{0,78}Fe_{0,03}Al_{0,06}Cr_{0,07})_{1,01}O$			
25	II	11,45	Ol	Ц	$(Mg_{1,91}Fe_{0,01}Ca_{0,08})_{2,00}(Si_{0,99}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{1,01}O_4$			
26	II	11,4	Mtc	Ц	$(Ca_{0,78}Mg_{1,13}Fe_{0,01})_{1,92}(Si_{0,96}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{0,98}O_4$			
27	II	9	Per	S	$(Mg_{0,79}Fe_{0,11}Ni_{0,06}Co_{0,01}Al_{0,02}Cr_{0,01})_{1,01}O$			
28	II	9	Spl	Вкл	$(Mg_{0,88}Mn_{0,01}Ca_{0,01}Ni_{0,19}Co_{0,04})_{1,13}(Al_{0,39}Fe_{1,20}Cr_{0,46})_{2,06}O_{4}$			
29	II	9	Spl	Kp	$(Mg_{0,96}Ni_{0,08}Co_{0,02})_{1,07}(Al_{1,27}Fe_{0,25}Cr_{0,52})_{2,04}O)_4$			
30	II	8,7	Per	Ц	$(Mg_{0,84}Fe_{0,02}Ni_{0,16}Co_{0,02}Cr_{0,01})_{1,06}O$			
31	II	8,7	Spl	Кр	$(Mg_{0,96}Ni_{0,08}Co_{0,02})_{1,07}(Al_{1,27}Fe_{0,25}Cr_{0,52})_{2,04}O_4$			
32	II	8,5	Per	S	$(Mg_{0,73}Fe_{0,03}Ni_{0,23}Co_{0,03}Cr_{0,01})_{1,04}O$			
33	II	8,5	Spl	Ц, рел	$(Mg_{0,95}Mn_{0,01})_{0,96}(Al_{0,35}Fe_{0,15}Cr_{1,50})_{2,00}O_4$			
34	II	8	Spl	Кр	$(Mg_{1,04}Mn_{0,01}Zn_{0,01})_{1,06}(Al_{0,96}Fe_{0,14}Cr_{0,89})_{1,99}O_4$			
35	II	7	Sp	Ц	$(Mg_{1,03}Mn_{0,02}Ni_{0,22}Co_{0,01})_{1,08}(Al_{0,65}Fe_{0,95}Cr_{0,36}Ti_{0,02})_{1,98}O_4$			
36	II	6	Per	S	$(Mg_{0,70}Fe_{0,05}Ni_{0,28}Co_{0,03}Cr_{0,01})_{1,08}O$			
37	II	5	Mtc	Ц	$(Ca_{0,83}Mg_{1,06}Fe_{0,01}Co_{0,003}Ni_{0,005})_{1,91}(Si_{0,96}Al_{0,01})_{0,97}O_{4}$			
38	III	1	Ol	Ц	$(Mg_{1,88}Fe_{0,05}Ca_{0,02}Co_{0,005}Ni_{0,012})_{1,97}Si_{0,97}O_{4}$			
39	III	0,8	Ol	Ц	$(Mg_{1,84}Fe_{0,06}Ca_{0,05}Co_{0,01}Ni_{0,06})_{2,02}Si_{0,98}O_{4}$			
40	III	0,75	Spl	Ц	$(Mg_{0,95}Ni_{0,09}Co_{0,22})_{1,07}(Al_{1,20}Fe_{0,18}Cr_{0,63})_{2,01}O_4$			
41	III	0,75	Spl	Кр	$(Mg_{0,83}Ni_{0,19}Co_{0,043})_{1,07}(Al_{0,50}Fe_{0,97}Cr_{0,37})_{1,84}O_4$			
42	III	0,7	Gl	_	$K_{4,42}Na_{2,68}Ca_{0,56}Fe_{0,72}Ni_{0,25}Co_{0,08}Al_{6,78}Cr_{0,06}P_{0,05}Si_{16,5}O_{50}$			
43	III	0,7	Mg-Buns	Ц	$(Ni_{0,81}Mg_{0,16}Fe_{0,05}Cr_{0,02}Co_{0,03})_{1,07}O$			
44	IV	0,6	Spl	Ц	$(Mg_{0,78}Ni_{0,18}Co_{0,03})_{0,99}(Al_{1,30}Fe_{0,27}Cr_{0,48})_{2,03}O_4$			
45	IV	0,55	Ni-Spl	Кр	$(Mg_{0,36}Ni_{0,62}Co_{0,06})_{1,04}(Al_{1,00}Fe_{0,54}Cr_{0,46})_{2,00}O_4$			
46	IV	0,5	Spl	Ц	$(Mg_{0,72}Ni_{0,21}Co_{0,02})_{0,96}(Al_{0,68}Fe_{0,28}Cr_{1,13}Ti_{0,01})_{2,10}O_4$			
47	IV	0,4	Spl	Кр	$(Mg_{0,86}Ni_{0,13}Co_{0,025})_{1,03}(Al_{1.33}Fe_{0.23}Cr_{0.53})_{2.09}O_4$			
48	IV	0,35	Mg-Buns	Ц	$(Ni_{0.81}Mq_{0.22}Fe_{0.04}Cr_{0.01}Co_{0.06})_{1.14}O$			
49	IV	0,34	Ni-Spl	Ц	$(Mg_{0,20}Ni_{0,95}Co_{0,10})_{1,25}(Al_{0,20}Fe_{1,45}Cr_{0,18})_{1,84}O_{4}$			
50	IV	0,32	Ol	Ц	$(Mq_{1.83}Fe_{0.07}Ca_{0.02}Co_{0.012}Ni_{0.064})_{2.00}(Si_{0.08}Al_{0.01})_{0.064})_{4}$			
51	IV	0.31	Ol	Ц	$(Mq_{1.81}Fe_{0.06}Ca_{0.02}Co_{0.016}Nin_{0.9})_{1.99}(Sin_{9.8}Aln_{0.9}Cr_{0.01})_{1.01}O_{A}$			
52	IV	0,30	Ol	ц	$(Mg_{1,63}Fe_{0,06}Ca_{0,02}Co_{0,033}Ni_{0,22})_{1,97}(Si_{0,97}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{0,99}O_4$			

Окончание табл. 1

Номер анализа	Зона	<i>l</i> *1, мм	Фаза ^{*2}	$P^{*3}(n^{*4})$	Состав фазы
54	IV	0,28	Ol	Ц	$(Mg_{1,52}Fe_{0,04}Ca_{0,03}Co_{0,051}Ni_{0,37})_{2,01}(Si_{1,00}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{1,02}O_{4}$
55	IV	0,27	Ol	Ц	$(Mg_{1,30}Fe_{0,12}Ca_{0,01}Co_{0,06}Ni_{0,51})_{2,00}(Si_{0,98}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{1,00}O_4$
57	IV	0,22	Ol	Ц	$(Mg_{1,05}Fe_{0,12}Ca_{0,01}Co_{0,07}Ni_{0,60})_{1,85}(Si_{0,93}Al_{0,02}Cr_{0,02})_{0,97}O_{4}$
58	V	0,2	Ol	Ц	$(Mg_{1,44}Fe_{0,08}Ca_{0,02}Co_{0,06}Ni_{0,41})_{2,01}(Si_{0,98}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{1,00}O_4$
59	V	0,2	Mg-Buns	Ц(3)	$(Ni_{0,85}Mg_{0,10}Fe_{0,03}Cr_{0,02}Al_{0,01})_{1,01}O$
60	01	0	L_{met}	_	$Ni_{89,23}Cu_{9,45}Co_{0,63}Fe_{0,25}Al_{0,45}$

^{*1} Расстояние анализируемой точки от границы огнеупора с расплавами шлака и металла.

*2 Per — MgO (периклаз); Spl — шпинель; Ni-Spl — богатая никелем шпинель (> 0,5 ф. е. Ni, ф. е. — формульная единица — реально существующая или условная группа атомов или ионов, состав которой соответствует эмпирической формуле данного вещества); Mtc — монтичеллит; Ol — оливин; Gl — стекло; Mg-Bunz — магний-содержащий бунзенит; составы фаз даны в виде формульных единиц — ф. е.); L_{мет} — расплав металла (состав дан в ат. % элементов).

^{*3} Зона проведения анализа: ц — центральная часть зерна; кр — край зерна; пор — пористое зерн; вкл — включение Spl в Per; рел — реликтовые части зерен; нов — новообразованная фаза; связ — фаза в связующей массе; S — анализ зерна фазы по всей площади с включениями.
^{*4} Число анализов, из которых выведено среднее значение.

изучали с помощью электронно-зондового энер- со

годисперсионного 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 из химического анализа на микрозонде огнеупоров по площадкам от 0,01 до 4 мм², проводили с использованием нормативно-молекулярного метода Ниггли.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

После опытов в обоих образцах в области контакта тигля с расплавами наблюдались изменения цвета и структуры материала тиглей. Их макроскопическое описание приведено в статье [6]. Результаты исследования образцов под микроскопом показали, что в образцах хромитопериклазовых огнеупоров после взаимодействия как одновременно с никелевым и шлаковым расплавами, так и с одним шлаковым расплавом образуются зоны. Зоны различаются по цвету, структуре, фазовому и химическому составам. Зоны огнеупоров, располагающиеся за пределами макроскопически видимых изменений, обозначены как зоны 0, последующие, измененные зоны — цифрами I, II и т. д., расплавы (шлака и никеля) — как зоны 01.

Опытный хромитопериклазовый огнеупор по стандарту содержит не менее 55 % MgO и 15-22 % Cr₂O₃ (на прокаленное вещество). Реальный состав исходного образца № 1 по данным энергодисперсионного анализа (табл. 1 и 2) отличается от стандартного. Огнеупор содержит, мас. %: около 64 MgO, 12 Cr₂O₃, 4,8 SiO₂, по 8 Al₂O₃ и FeO, 2 CaO. Он представляет

собой плотный массивный материал темно-бурого цвета, сложенный округлыми изометричными агрегатными обломками размерами 1-5 мм, состоящими из зерен периклаза, составляющих около 64 мол. % материала, а также угловатыми, реже окатанными зернами хромистой шпинели в количестве примерно 25%. Кроме того, в составе огнеупора имеются силикаты монтичеллит и оливин, составляющие соответственно 7 и 4 %. Количественные оценки представлены по совокупности данных изучения в шлифах под микроскопом и петрохимических пересчетов валового состава (см. табл. 1). Крупные агрегатные обломки периклаза и шпинели сцементированы мелкозернистой основной массой тех же минералов и силикатов (рис. 1, а). Структуру образца можно назвать порфиробластовой. Размеры отдельных зерен периклаза составляют 0,1-0,2 мм, хромистой шпинели — от 0,1 до 1,5 мм, силикатов — 0,01-0,05 мм. Периклаз в центральной части и по краям агрегатов зерен представлен почти чистым MqO с низким коэффициентом железистости F = Fe/(Fe + Mg) = 0.06, но по краям он содержит больше Al₂O₃ и Cr₂O₃ (см. табл. 1, анализы 1, 2). Это объясняется увеличением количества микроскопических вростков шпинели в периклазе (рис. 1, б, в). Шпинель также нередко окружает зерна периклаза тонкими каймами шириной до 20 мкм. При этом образуется характерная структура агрегатов, состоящих из полигональных зерен периклаза (см. рис. 1, б). По краям этих агрегатов среди зерен периклаза появляются ксеноморфные выделения монтичеллита. Крупные, угловатые или окатанные зерна шпинели размерами до 0,5-0,7 мм обычно однородны по составу и представлены маг-



Рис. 1. Главные фазы и типичная структура исходного хромитопериклазового огнеупора (образец № 1): *а* крупные агрегатные обломки периклаза и шпинели, сцементированные мелкозернистой основной массой тех же минералов; *б* — край агрегатного обломка периклаза с прослоями шпинели и выделениями монтичеллита между полигональными зернами периклаза; *в* — крупные вростки шпинели в периклазе, наиболее богатые железом; *г* — пористые зерна шпинели с включениями монтичеллита и оливина

незиальной разновидностью, наиболее богатой Сг и бедной Fe (см. табл. 1, анализ 3 и рис. 1, *a*), которую следует отнести к магнезиальным хромитам. Они имеют цвет от светло-серого до белого, что видно на снимках в обратно рассеянных электронах (BSE). Шпинель образует также пористые зерна (см. рис. 1, *г*) с включениями силикатов и имеет цвет от светло-серого до белого (BSE). По составу эта шпинель характеризуется



Рис. 2. Зона контакта хромитопериклазового огнеупора и расплава никеля (образец № 4), разделенных трещиной (черное поле): *а* — зона 01 расплава Ni (в левом верхнем углу) отделена от огнеупора трещиной отдельности; *б* — зональное строение реакционной каймы образца, образовавшейся при его взаимодействии с расплавами шлака и никеля. Черные линии — границы зон в колонке взаимодействия

большими железистостью и глиноземистостью (см. табл. 1, анализ 4), но меньшей хромистостью, чем крупные однородные зерна. Их пористая структура и состав свидетельствуют об изменении свойств исходной шпинели уже на стадии обжига огнеупоров. Еще одна разновидность шпинели, образующая многочисленные удлиненные или изометричные вростки в периклазе размерами в поперечнике от 1 до 20 мкм (см. рис. 1, в), наиболее богата Fe и бедна Cr (см. табл. 1, анализ 5). Она ближе по составу к магнезиоферриту, чем к хромиту. Оливин и монтичеллит присутствуют в промежутках между зернами периклаза в виде включений в хромите (рис. 2, 3), а также в виде отдельных сростков зерен размерами 0,1-0,3 мм (см. рис. 1, б, в).

Описание образцов после проведения экспериментов с хромитопериклазовым огнеупором

Образец № 4 после взаимодействия с *расплавами шлака и никеля* (**зона 0**) при 1600 °С сохранил в основном свою текстуру и первоначальный темно-бурый цвет с красноватым оттенком. Лишь на контакте с металлом и шлаком в огнеупоре тигля образовалась плотная реакционная кайма темнокоричневого цвета (рабочая зона). Ее мощность варьирует от 2,3 до 3,7 мм в нижней части тигля и до 6 мм в боковых стенках. Под электронным микроскопом хорошо видна зональная структура каймы. Всего в образце выделены 5 зон (см. рис. 2 *a*, *б*) — от нижней части тигля до границы огнеупора (нижнего края лунки тигля) с расплавами шлака и металла общей мощностью 30 мм, включая кайму. В лунке тигля имеется слой металла с выпуклым мениском, выше которого и вдоль стенки тигля видны блестящие шарики темнокоричневого цвета, представляющие собой, повидимому, остатки шлака. Шлака как такового в тигле после опыта не было.

При наблюдении под оптическим микроскопом видно, что в зоне I, наиболее удаленной от контакта с расплавами, мощностью около 16 мм в разных участках тигля сохраняется порфиробластовая пористая структура исходного материала, в которой отмечаются крупные агрегаты периклаза размерами 1-5 мм темно-коричневого цвета. Фазовый состав зоны I аналогичен составу исходного огнеупора: Per + Spl + Mtc + Ol. От центральной части к краю агрегатов зерен периклаза при исследовании под электронным микроскопом видно увеличение количества и размера включений шпинели, выделений монтичеллита и оливина (см. рис. 3, а). Состав зерен периклаза от центральной части к краю, определявшийся по небольшим площадкам (30×20 мкм²), меняется в сторону небольшого увеличения содержания Cr, Fe и Al (см. табл. 1, анализы 6, 7). Состав периклаза такой же, как у огнеупора до опыта. В огнеупоре присутствует хромистая шпинель с размерами зерен от 0,01-0,40 до 1 мм в виде обломков разной формы. Шпинель в пределах зоны I по мере приближения к расплавам преобразуется, подвергаясь частичному растворению и перекристаллизации, о чем свидетельствует появление как извилистых, корродированных (см. рис. 3, в), так и новообразованных (см. рис. 3, б) ограненных участков зерен. Зерна шпинели часто содержат включения монтичеллита и окружены им и оливином. Состав шпинели изменяется по сравнению с ее составом в исходном огнеупоре в сторону существенного повышения содержания Fe и Al и снижения содержания Cr; та же тенденция прослеживается в изменении от центральной части зерен к их краю (см. табл. 1, анализы 8, 9). В интерстициях между зернами периклаза и шпинели увеличивается количество силикатов — оливина и монтичеллита (см. табл. 1, анализы 10, 11).

Граница между зонами II и III относительно условна и выделяется по появлению в шпинели и периклазе небольшого количества (см.



Рис. 3. Фазовый состав и структура зоны I колонки взаимодействия хромитопериклазового огнеупора и металлошлакового расплава (образец № 4): *а* — увеличение количества и размера включений шпинели, выделений монтичеллита и оливина по краю агрегатов зерен периклаза; *б* — коррозия и перекристаллизация зерен исходной хромистой шпинели; *в* — появление ограненных новообразованных зерен шпинели, окаймленных монтичеллитом и оливином

табл. 1) Ni (1,2–3,5 мас. %) и Co (0,8–1,3 мас. %). Мощность зоны II составляет около 13 мм, ее минеральный состав остается таким же, как в исходном огнеупоре и в зоне I (см. табл. 2). Отмечаются уменьшение количества периклаза (от 61,2 до 49,5%), значительное увеличение содержания оливина (от 7 до 22 мол. %) при уменьшении количества монтичеллита (от 8,3 до 3,6%). Внутри зерен периклаза повышается содержание вростков (длиной до 10 мкм) богатой железом хромистой шпинели с примесями Ni и Co (см. табл. 1, анализы 28, 31, 35). По мере приближения к контакту с зоной III периклаз корродируется, его зерна приобретают плавные очертания, исчезает их характерная огранка. В нем сильно увеличивается содержание включений Ni-содержащей шпинели. Состав зерен периклаза, определенный по их площади (см. табл. 1, анализ 36), имеет

												. ,
Показатели	00*1	Ι	Ι	Ι	II	II	II	II	III	IV	V	III*2
<i>l,</i> мм	> 30	27,5–25	25–22,5	22,5–17	17–14	14–12,5	12,5–9	9-1,1	1,1–0,7	0,7–0,2	0,2–0	1,1–0,7
Мощность зоны, мм	-	16	16	16	16	13	13	13	0,4	0,5	0,2	_
Валовой химический												
состав, мас. %:												
SiO ₂	4,79	4,78	4,41	6,41	5,80	5,87	11,04	7,19	10,92	4,63	0,25	56,20
TiO ₂	0,06	0,16	0,13	0,13	0,19	-	-	0,17	0,35	0,16	-	0,20
Al_2O_3	8,49	8,72	10,21	9,89	4,58	6,88	6,19	4,56	22,65	16,54	1,15	19,50
FeO	8,10	7,94	8,71	7,96	9,05	10,57	11,79	15,65	17,31	10,82	3,78	3,00
MnO	0,37	0,39	0,45	0,32	0,42	0,23	0,35	0,29	0,16	-	-	0,00
MgO	63,66	64,33	60,13	61,52	63,14	57,94	54,26	46,91	14,42	12,19	8,58	1,00
CaO	1,98	2,00	2,03	2,13	2,07	1,32	1,16	0,61	1,13	0,12	-	1,80
Na ₂ O	0,48	0,80	0,45	0,63	0,45	0,52	0,42	0,40	1,06	0,48	-	4,7
K ₂ O	0,03	-	-	0,07	-	-	-	-	1,05	0,21	-	11,8
Cr_2O_3	12,04	10,88	13,47	10,94	14,13	16,41	13,51	6,40	16,23	11,75	1,71	0,3
CoO	-	-	-	-	-	-	0,42	2,11	2,24	2,57	2,72	0,3
NiO	-	-	-	-	0,18	0,25	0,86	15,71	12,47	40,54	81,81	1,0
P_2O_5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2
Нормативный фазовый состав, мол. %:												
Per	63,5	66,9	62,8	61,2	66,8	60,6	49,5	53,7	_	-	-	-
твердый раствор MgO–NiO	-	-	-	-	-	-	-	-	10,5	46,4	90,5	-
Spl ^{*3}	25,2	21,7	26,7	23,6	19,4	25,3	23,1	13,4	64,1	47,2	9,5	-
Состав шпинели, мол. %:												
Chr ^{*4}	11,0	9,9	12,4	10,0	13,1	15,5	13,0	6,5	18,6	14,3	2,3	-
MgAl ₂ O ₄	14,2	11,8	14,1	13,6	6,4	9,8	8,9	7,0	45,4	32,9	7,3	-
Mf ^{*5}	-	-	_	-	-	-	1,7	13,9	_	-	-	-
Ol	4,0	2,9	3,1	7,0	6,3	7,9	22,0	15,4	11,5	7,4	-	-
Mtc	7,2	8,6	7,4	8,3	7,5	6,2	4,8	3,6	_	-	-	-
Glass	-	-	_	-	-	-	-	-	14,0	5,0	-	-
Состав стекла, мол. %:												
лейцит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	54,23
жадеит	_	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,64
авгит	_	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,88
оксид (Ni, Co, Mg, Fe)O	_	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,25
Состав твердого раство- ра на основе бунзенита (NiO–MgO), мол. %:												
NiO	_	-	-	-	-	-	-	_	5,8	33,6	75,7	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	_	4,7	6,8	14,7	-
*1 Исходный огнеупор (X *2 Состав стекла в зоне I *3 Твердый раствор шпин *4 Срг. – хромит БеСгоо	ПТУ), об II. челидов	бразец № Spl.	1, зона 0	0.								

Таблица 2. Валовой химический и нормативный фазовый составы исходного хромитопериклазового огнеупора и зон его взаимодействия с расплавами шлака и никеля (образец № 4)

 *5 Mf — магнезиоферрит MgFe₂O₄.

очень высокое содержание Ni — до 0,28 ф.е. (29,5 мас. %) и Co — до 0,03 ф.е. (3,4 мас. %). Крупные реликтовые зерна шпинели также претерпевают изменения: в них уменьшается содержание Cr (см. табл. 1, анализ 22), вокруг них появляется кайма более железистого, глиноземистого, но менее хромистого состава (см. табл. 1, анализ 23) с примесями Ni и Co. Мелкие зерна подвергаются коррозии и перекристаллизации. В конце зоны II на расстоянии 2–3 мм от контакта с расплавами увеличивается количество оливина, но периклаз еще

преобладает в огнеупоре (см. рис. 2, б). В этой зоне существенно изменяются текстура и цвет материала, что фиксируется появлением видимой реакционной каймы.

Зона III характеризуется резким изменением фазового состава материала огнеупора, а именно исчезновением периклаза и появлением силикатного стекла: ассоциация Per + Spl + + Mtc + Ol сменяется на Spl + Ol + Gl + Buns (см. рис. 2, б). Меняется и химический состав фаз. Количественный фазовый состав зоны III: около 64 % шпинели, около 12 % оливина, около 11 % Мд-содержащего бунзенита и около 14% силикатного стекла. Мощность зоны примерно 0,4 мм. Периклаз и монтичеллит полностью исчезают, замещаясь оливином, а шпинель изменяет свой состав в сторону еше большего обогащения Fe и Ni. В зоне III еще встречаются крупные реликтовые зерна шпинели, края которых обеднены Cr и обогащены Al, Fe и Ni. Среди новообразованных шпинелидов зоны III преобладают кристаллы с высоким содержанием Al. Многочисленные новообразованные зерна шпинели (рис. 4) зоны III имеют зональность: в центральной части зерна шпинель имеет темно-серый цвет (BSE), и в ее составе достаточно много Al и Cr (см. табл. 1, анализ 40). Состав шпинели выражается формулой (Mq_{0.95}Ni_{0.09}Co_{0.02})_{1.06}(Al_{1.20}Fe_{0.18}Cr_{0.63})_{2.01}O₄. Края зерен шпинели имеют светло-серый цвет и содержат значительно больше Fe и Ni и меньше Al и Cr. Их состав выражается формулой (Мg₀ .83Ni_{0.19}Co_{0.04})_{1.06}(Al_{0.50}Fe_{0.97}Cr_{0.37})_{1.84}O₄ (см. табл. 1, анализ 41). Кристаллы обоих типов шпинели обрастают фазой, отвечающей бунзениту с небольшим содержанием Мд (до 0,1 ф.е.) и примесями Al, Fe, Cr и Co. В оливине также появляется Ni, и на протяжении зоны III увеличивается отношение Ni/(Mg+Ni) от 0,03 до 0,22. По мере приближения к контакту с расплавом в зоне III появляется все больше небольших (40×100 мкм²) участков стекла (см. рис. 4), в котором имеются выделения очень мелких кристаллов пироксена. Состав образующегося в огнеупоре алюмосиликатного стекла по петрохимической классификации отвечает фонолиту (SiO₂ 56,2%, Al₂O₃ 19,5%, FeO 3%, MgO 1,0%, CaO 1,8%, Na₂O 4,7%, K₂O 11,8%, Cr₂O₃ 0,3%, NiO 1,0%, CoO 0,3%). Стекло имеет высокощелочной состав: в нем содержится 15,5 мас. % (Na₂O + K₂O), причем K₂O вдвое больше, чем Na₂O (см. табл. 1, анализ 42). Кроме того, в стекле определено достаточно высокое содержание NiO (1 мас. %) и по 0,3 % СоО и Cr₂O₃ (см. табл. 1, 3). Из стекла кристаллизуются орто- и клинопироксены, состав которых невозможно было определить из-за малого размера кристаллов. На контакте со следующей зоной вблизи стекла кристаллизуется очень светлая фаза, в составе которой Ni преобладает над Mg (см. табл. 1, анализ 43). Эта фаза названа магнийсодержащим бунзенитом (Mg-Buns).

Зона IV сложена шпинелью и бунзенитом, представленными примерно в равных количествах — по 46 и 47 % соответственно, а также содержит около 8 % оливина и 5–7 % стекла. Мощность зоны около 0,5 мм. Шпинель представлена угловатыми, часто изометричными зернами с ромбовидным сечением, размеры



Рис. 4. Структура зоны III колонки взаимодействия хромитопериклазового огнеупора и металлошлакового расплава (образец № 4). Зерна шпинели имеют зональное строение. Появляются шпинель, богатая никелем, и участки стекла с кристаллами клинопироксена Срх

грани от 5 до 50 мкм. Зерна шпинели обладают зональностью, обусловленной образованием каймы различного состава толщиной 2-10 мкм. Парагенезис фаз в зоне IV тот же, что и в зоне III, а их различие состоит в уменьшении количества оливина (до 7%) и стекла (до 5%), в еще большем преобладании шпинели и изменении состава всех фаз. В оливине отношение Ni/(Mq+Ni) повышается до 0,36. Шпинелиды образуют зональные кристаллы двух типов: в первом типе центральная часть зерен сложена более глиноземистой шпинелью, край менее глиноземистой, но более никелистой шпинелью. При этом содержание Cr в обеих зонах почти одинаково (см. табл. 1, анализы 44, 45). Особенностью второго типа шпинели (см. табл. 1, анализы 46, 47) является высокая хромистость в центральной части зерен и вдвое возрастающая глиноземистость на их краю. Содержание Ni и Fe в центральной части зерен этой шпинели примерно такое же, как в шпинели первого типа. Кристаллы обоих типов шпинели обрастают фазой, богатой NiO. Однако по краю зерен шпинели первого типа отмечается повышение концентрации Ni (от 0,18 до 0,62 ф. е.), в то время как по краю зерен шпинели второго типа она немного понижается — от 0,21 до 0,13 ф. е. Наряду с вышеописанным составом шпинели в зоне IV выявлена еще более интенсивно преобразованная шпинель Ni-Spl (см. табл. 1, анализы 45, 49), характеризующаяся еще большим содержанием Ni, превышающим концентрацию Мо в позиции двухвалентных катионов. Она еще имеет невысокую концентрацию трехвалентных катионов (Al и Cr). Такое поведение элементов свидетельствует о сложных процессах их перераспределения в фазах в связи с перекристаллизацией в граничащей с расплавами реакционной области.

Другая важнейшая фаза в зоне IV — магнийсодержащий бунзенит (Mg-Buns) — представле-

Таблица 3. Кристаллохимические формулы фаз в реакционных зонах взаимодействия хромитопериклазового огнеупора (образец № 1) со шлаком (образец № 3)*

Номер анализа	Зона	<i>l,</i> мм	Фаза	<i>P</i> (<i>n</i>)	Состав фазы					
1	Ι	25	Spl	Ц(4)	$(Mg_{0,95}Mn_{0,01})_{0,96}(Fe_{0,14}Al_{0,34}Cr_{1,52})_{2,00}O_4$					
2	Ι	24	Spl	Кр, вкл (6)	$(Mg_{1,03}Mn_{0,02})_{1,05}(Fe_{0,49}Al_{0,46}Ti_{0,01}Cr_{0,98})_{1,94}O_4$					
3	Ι	23	Per	Ц(3)	$(Mg_{0,91}Fe_{0,06}Cr_{0,03}Al_{0,02})_{1,02}O$					
4	Ι	22	Mtc	(2)	$(Ca_{0,81}Mg_{1,11}Fe_{0,01}Cr_{0,01}Al_{0,01})_{1,95}Si_{0,95}O_4$					
5	Ι	21	Ol	(2)	$(Mg_{1,88}Ca_{0,09}Fe_{0,01}Cr_{0,01})_{1,98}(Si_{0,98}Al_{0,01})_{0,99}O_4$					
6	Ι	20	Per	Ц(3)	$(Mg_{0,92}Fe_{0,06}Al_{0,02}Cr_{0,02})_{1,02}O$					
7	Ι	19	Per	Kp (3)	$(Mg_{0,82}Fe_{0,07}Al_{0,05}Cr_{0,06})_{1,00}O$					
8	Ι	17	Spl	(4)	$Mg_{0,99}(Fe_{0,18}Al_{0,68}Cr_{1,15}Ti_{0,01})_{2,02}O_4$					
9	Ι	15	Spl	Ц	$(Mg_{0,95}Mn_{0,01})_{0,96}(Fe_{0,11}Al_{0,37}Cr_{1,43})_{1,91}O_4$					
10	Ι	13	Spl	Кр	$(Mg_{1,00}Mn_{0,02})_{1,02}(Fe_{0,56}Al_{0,41}Cr_{0,81}Ti_{0,01}Co_{0,01})_{1,80}O_{4}$					
11	Ι	11	Mtc	(2)	$(Ca_{0,82}Mg_{1,11}Fe_{0,01}Cr_{0,01}Al_{0,01})_{1,96}Si_{0,96}O_4$					
12	Ι	10	Ol	(4)	$(Mg_{1,89}Ca_{0,10}Fe_{0,02})_{2,01}(Si_{0,99}Al_{0,02}Cr_{0,012})_{1,02}O_4$					
13	Ι	9	Mtc	_	$(Ca_{0,81}Mg_{1,12}Fe_{0,01})_{1,94}(Si_{0,96}Cr_{0,01}Al_{0,01})_{0,98}O_4$					
14	Ι	9	Spl	(6)	$(Mg_{0,92}Mn_{0,02})_{0,94}$ (Fe _{0,41} Al _{0,78} Cr _{0,81} Ti _{0,01}) _{2,01} O ₄					
15	Ι	7	Per	Ц	$(Mg_{0,91}Fe_{0,06}Cr_{0,03}Al_{0,01})_{1,01}O$					
16	Ι	6,5	Per	Кр	$(Mg_{0,81}Fe_{0,08}Cr_{0,07}Al_{0,04})_{1,00}O$					
17	Ι	6	Spl	Ц(2)	$(Mg_{0,91}Fe_{0,07}Mn_{0,01})_{0,92}(Fe_{0,11}Al_{0,30}Cr_{1,61})_{2,02}O_4$					
18	II	5,5	Per	Ц(2)	$(Mg_{0.93}Fe_{0.07}Cr_{0.01}Al_{0.01})_{1.02}O$					
20	II	5,2	Per	Kp (2)	$(Mq_{0.86}Fe_{0.10}Cr_{0.04}Al_{0.03})_{1.03}O$					
21	II	4,8	Mtc	_	$(Ca_{0.85}Mq_{1.07}Fe_{0.01})_{1.93}(Si_{0.96}Cr_{0.01}Al_{0.01})_{0.98}O_4$					
22	II	5,5	Spl	Ц(2)	$(Mq_{0.94}Mn_{0.01}Fe_{0.05})_{1.00}(Fe_{0.14}Al_{0.42}Cr_{1.47})_{2.03}O_4$					
23	II	5,2	Spl	Kp (2)	$(Mq_{0.98}Mn_{0.01}Co_{0.01}Ni_{0.01})_{1.11}(Fe_{0.25}Al_{1.02}Cr_{0.78}Ti_{0.01})_{2.06}O_4$					
24	II	5,5-5,0	Ol	(6)	$(Mq_{1.90}Ca_{0.03}Fe_{0.05}Ni_{0.01})_{2.00}(Si_{0.99}Al_{0.01}Cr_{0.01})_{1.01}O_4$					
25	III	0,80	Spl	Вкл	$(Mq_{0.83}Mn_{0.01}Ni_{0.28}Co_{0.04})_{1.16}(Fe_{1.13}Al_{0.46}Cr_{0.47}Ti_{0.01})_{2.12}O_{4}$					
26	III	0,70	Spl	_	$(Mq_{0.49}Mn_{0.01}Ni_{0.57}Co_{0.05}Cu_{0.02})_{1.14}(Fe_{1.04}Al_{0.71}Cr_{0.37}Ti_{0.01})_{2.13}O_{4}$					
27	III	0,65	Ni-Per	_	$(Mq_{0.42}Ni_{0.20}Fe_{0.16}Al_{0.05}Cr_{0.04}Co_{0.02}Cu_{0.01})_{0.90}O$					
28	III	0,65	Per	_	$(Mg_{0.41}Fe_{0.18}Al_{0.06}Cr_{0.05}Ni_{0.1}Co_{0.01})_{0.90}O$					
29	III	0,63	Ni-Per	Кр	$(Mg_{0,69}Fe_{0,03}Cr_{0,01}Ni_{0,33}Co_{0,02}Cu_{0,01})_{1,07}O$					
30	III	0,55	Spl	_	$(Mg_{0,76}Mn_{0,01}Ni_{0,22}Co_{0,02}Cu_{0,02})_{1,03}(Fe_{0,26}Al_{1,20}Cr_{0,58}Ti_{0,01})_{2,05}O_{4}$					
31	III	0,40	Mg-Bunz	_	$(Ni_{0.66}Mg_{0.24}Fe_{0.05}Cu_{0.03}Co_{0.02}Cr_{0.01}Al_{0.01})_{1.02}O$					
32	III	0,40	Spl	Кр	$(Mg_{0,49}Ni_{0,52}Co_{0,04}Cu_{0,03})_{0,99}(Fe_{0,92}Al_{0,84}Cr_{0,30}Ti_{0,01})_{2,07}O_4$					
33	III	0,5-0,1	Öl	(2)	$(Mq_{1.78}Ca_{0.02}Fe_{0.05}Ni_{0.14}Co_{0.01})_{2.0}(Si_{0.99}Al_{0.01}Cr_{0.01})_{2.01}O_{4}$					
34	III	0,07-0,06	Spl	(2)	$(Mq_{0.70}Mn_{0.01}Ni_{0.15}Co_{0.03}Cu_{0.03})_{1.01}(Cr_{1.46}Fe_{0.21}Al_{0.41}Ti_{0.01})_{2.09}O_4$					
35	III	0,05	Spl	(2)	$(Mg_{0,86}Ni_{0,14}Co_{0,03}Cu_{0,02})_{1,05}(Fe_{0,26}Al_{1,17}Cr_{0,64}Ti_{0,01})_{2,08}O_4$					
36	IV	0,04	Spl	Ц	$(Mg_{0.87}Mn_{0.01}Ni_{0.11}Co_{0.02}Cu_{0.01})_{1.02}(Fe_{0.26}Al_{1.17}Cr_{0.59}Ti_{0.01})_{2.18}O_{4}$					
37	IV	0,03	Ni-Spl	Кр	$(Mq_{0.44} Mn_{0.01}Ni_{0.53}Co_{0.04}Cu_{0.03})_{1.05}(Fe_{0.92} Al_{0.74}Cr_{0.31}Ti_{0.01})_{1.98}O_4$					
38	IV	0,03	Ni-Spl	_	$(Mq_{0.34} Mn_{0.01}Ni_{0.65}Co_{0.04}Cu_{0.03})_{1.07}(Fe_{1.05}Al_{0.62}Cr_{0.23}Ti_{0.01}Na_{0.03})_{1.94}O_{4}$					
39	IV	0,03-0,04	Mtc	(2)	$(Ca_{0.86}Mq_{0.74}Fe_{0.02}Ni_{0.24})_{1.88}(Si_{0.94}Al_{0.01}Cr_{0.01})_{0.98}O_4$					
40	IV	0,03	Gl	_	$(Si_{12.08}Ti_{0.03}Al_{6.66}Fe_{0.39}Mg_{6.11}Ca_{3.02}Na_{4.54}K_{2.36}Cr_{0.05}Ni_{1.85}P_{0.04})O_{50}$					
41	V	0,02	Mg-Buns	S	$(Ni_{0.50}Mg_{0.29}Fe_{0.07}Al_{0.02}Co_{0.02}Cr_{0.02}Cu_{0.02}Na_{0.02}Si_{0.01})_{0.96}O$					
42	V	0,01	Mg-Buns	_	$(Ni_{0.52}Mg_{0.35}Fe_{0.04}Al_{0.01}Co_{0.02}Cr_{0.01}Cu_{0.03}Na_{0.02}Si_{0.01})_{1.01}O$					
43	V	0,01	Mtc	_	$(Ca_{0.88}Mq_{0.75}Fe_{0.02}Ni_{0.27}Co_{0.02}Cu_{0.02}Na_{0.02}) _{96}(Si_{0.97}Al_{0.01}Cr_{0.01}) _{99}O_{4}$					
44	V	0,01	Gl	_	$(Si_{12,10}Al_{10.96}Fe_{0.97}Mq_{0.29}Ca_{0.07}Na_{7.65}K_{4.50}Cr_{0.04}Ni_{0.37}Cu_{0.04})_{36}$ 67050					
* Обозна	* Обозначения такие же, как в табл. 1.									

на выделениями белого цвета (BSE), заполняющими промежутки между кристаллами шпинели (серого цвета). Она содержит почти 0,8 ф. е. Ni и около 0,2 ф. е. Mg (см. табл. 1, анализ 48). Другие элементы (Cr, Fe, Al) содержатся в малых количествах, что позволяет отнести эту фазу не к шпинелидам, а к оксидам. Стекло в этой зоне проанализировать не удалось, так как его выделения слишком малы (1–3 мкм). Они диагностируются только на картах характеристического излучения щелочных элементов. Присутствие стекла подтверждается наличием калия (~0,2 мас.%) в валовом анализе площадок в образце. Оливин тоже находится в виде мелких выделений, однако его удалось проанализировать в пределах зоны IV (см. табл. 1, анализы 50–58). На протяжении 0,62 мм в состав оливина входило больше Ni (от 0,06 до 0,6), т. е, его количество увеличивалось в 10 раз. Это является ярким подтверждением интенсивной диффузии Ni из расплава в огнеупор. На границе зон IV и V наблюдается кайма из выделений оливина причудливой формы (см. рис. 2, б), которую можно отнести еще к зоне IV.

В зоне V по четко выраженной границе происходит дальнейшее изменение фазового состава. Зона сложена главным образом бунзенитом и небольшим количеством (~10 мол.%) шпинелидов и оливина, образующего тончайшие прожилки между другими фазами. По петрохимическим пересчетам валового состава в зоне V содержится около 90% бунзенита и 10% никельсодержащего оливина. В бунзените присутствуют 86-90 мас. % NiO, 4-8 % MgO, по 2-3% FeO и Cr₂O₃, т. е. бунзенит представляет собой твердый раствор этих компонентов. Зона V расположена непосредственно на контакте с расплавом никеля и шлака, ее мощность около 0,2 мм. На рис. 2, а, б виден этот контакт — огнеупор отделен от расплава никеля трещиной отдельности, образовавшейся при остывании тигля. На краю зоны V, сложенной бунзенитом (при заданном контрасте — темно-серого цвета в BSE, рис. 5), обращенной к расплаву, видна более светлая кайма из практически чистого NiO. В нем имеется прерывистая полоса светло-серого цвета из сульфидов Ni и Cu. Видны также каплевидные выделения NiO и NiS. Самые мелкие капли белого цвета, встречающиеся в зоне V, состоят из металлического Ni. В бунзените зон IV и V наблюдаются тонкие вростки темно-серого цвета с закономерным расположением выделений, являющихся, по-видимому, результатом распада твердых растворов в сложной системе шпинелидов и оксидов никеля.

Металлическая фаза (**зона 01**) колонки взаимодействия представлена почти на 90% никелем. В ней содержатся около 9,5% Си и десятые доли процента Со, Fe и Al (см. табл. 1, анализ 60). В основной металлической фазе встречаются включения NiO, NiS и (Ni,Fe)O с примесями Со и Си. По составу шпинели и других фаз реакционных зон огнеупора можно утверждать, что Ni и Со интенсивно привносились из металлического расплава в огнеупор, в то время как Си не проявляла большой активности. В огнеупоре не образовывалось ни одной фазы, куда могла бы войти Си. Лишь на самом контакте она соединялась с диффундирующей из расплава серой с образованием сульфида.



Рис. 5. Край зоны V (образец № 4), состоящий в основном из бунзенита. Вверху видны более светлая кайма, сложенная NiO, каплевидные выделения NiO, сульфидов Ni и Cu и металлического Ni

Шлак в данном опыте изучить не представлялось возможным, так как он, по-видимому, целиком диффундировал в материал огнеупора.

Образец № 3 после взаимодействия с расплавом шлака при 1600 °С похож на образец № 4. Толщина плотной каймы темно-бурого цвета, образовавшейся в огнеупоре на границе со шлаком после опыта, составляет от 2,5 до 6 мм и вполне сопоставима с толшиной каймы образца №4. Край каймы (1,0-1,5 мм) на поверхности лунки приобрел черный цвет и высокую пористость. Порфиробластовая структура в огнеупоре сохранилась. Под оптическим микроскопом видно, что по мере приближения к контакту с расплавом шлака значительно увеличивается содержание силикатов — оливина и монтичеллита. Оливин имеет высокое двупреломление, прямое погасание, положительное удлинение, (+) 2V = 88°. Монтичеллит по сравнению с оливином имеет более низкое двупреломление, отрицательный оптический знак при большом 2V. Силикаты образуют сростки из мелких зерен, располагающихся в промежутках между агломератными скоплениями периклаза и обломками хромистой шпинели и между зернами этих минералов в связующей массе.

Неожиданным при изучении образца № 3 явилось обнаружение Ni, вошедшего в состав всех изучаемых минералов, как и в образце № 4, хотя никелевый расплав в тигель не загружался. Согласно частному сообщению Б. Н. Григорьева, Ni попал в образец из шлака, загрязненного каплями металла. В то же время, как и в образце № 4, в образце № 3 отсутствует слой самого шлака, который проявляется только в виде мелких шариков по стенкам тигля, изучить которые не представлялось возможным.

Зональность, выявленная в образце №3, сходна с образовавшейся в образце №4 (рис. 6).



Рис. 6. Зональная структура хромитопериклазового огнеупора, образовавшаяся при его взаимодействии с расплавом шлака (образец № 3)



Рис. 7. Ассоциация фаз Buns + Spl + Mtc + Gl в приконтактной реакционной зоне V хромитопериклазовый огнеупор – шлаковый расплав (образец № 3)

Однако мощность реакционных зон III, IV и V меньше, чем в образце № 4. Фазовый состав зон I и II и их химический состав примерно такие же, как образце №4. Некоторые различия возникают начиная с зоны III (см. табл. 3, 4). Мощность зоны III невелика (0,2-0,4 мм), но выделяется она отчетливо. Ассоциация фаз зоны III: NiPer + Spl + Ol + Gl. Если в образце № 4 в зоне III полностью исчез периклаз и она состояла из шпинели и оливина, то в образце № 3 периклаз не исчез. По отчетливой границе в его составе резко увеличивается содержание Ni до 0,20-0,33 ф. е. и Fe до 0,16 ф. е. (см. табл. 3, анализ 27) и, соответственно, уменьшается содержание Mg. То же относится к составу включений шпинели в периклазе и к новообразованной шпинели, в которых содержание Ni возрастает до 0,28-0,52 ф.е. В зоне III имеется также высокоглиноземистая шпинель (см. табл. 3, анализ 35). Кроме периклаза и шпинели, в зоне III присутствуют Ni-содержащий оливин и алюмосиликатное стекло, состав которого не удалось определить из-за малых размеров его выделений.

Характерной особенностью образца № 3 является образование множества крупных пор в пределах зон IV и V. Зона IV, как и у образца № 4, состоит главным образом из зональных зерен шпинели, центральная часть которых имеет более магнезиальный и высокоглиноземистый состав (см. табл. 3, анализ 36), а края более богаты (см. табл. 3, анализы 37, 38) Fe и Ni (Ni-Spl). Следует отметить, что в пределах зон III и IV наблюдается больше реликтовых крупных зерен хромистой шпинели, чем было в образце №4. Кроме того, в зоне IV присутствует высокощелочное алюмосиликатное стекло (см. табл. 3 и 4, анализ 40), в котором содержатся Сг, Ni и P. Силикаты в зоне IV находятся в подчиненном количестве и представлены монтичеллитом. Периклаз и оливин встречаются в виде реликтовых зерен.

Отличие образца №3 от образца №4 — менее отчетливо проявленная зона V, которая в образце №3 местами прерывается и имеет меньшую мощность. Зона сложена также почти нацело бунзенитом, небольшим количеством шпинели и алюмосиликатного стекла. Интересной особенностью зоны V является ассоциация этого стекла не только со шпинелью, как в образце №4, но и с монтичеллитом (рис. 7), встречающимся в малых количествах. Стекло сильно обогашено шелочами и алюминием (табл. 3, анализ 44). Оно содержит примеси никеля и бария. Состав стекла не соответствует составу шлака, что свидетельствует о его образовании в огнеупоре в результате химического взаимодействия огнеупора с шлаком, а не внедрения его в материал тигля.

Состав минералов по колонке взаимодействия по мере приближения к шлаковому расплаву изменяется следующим образом. В периклазе, особенно по краю зерен, увеличивается содержание Al, Fe, Ni, Co и уменьшается содержание Mg. В шпинели по разрезу колонки имеется общая тенденция уменьшения содержания Cr и Mg и увеличения содержания Al, Fe, Ni и Co. Наиболее резкие изменения наблюдаются на границе зон II и III. В оливине и монтичеллите вблизи контакта появляются значительные примеси Fe, Ni и Co.

Сравнительный анализ валового состава огнеупоров по колонкам взаимодействия

Из анализа поведения элементов по разрезу реакционных колонок хромитопериклазовых огнеупоров (см. табл. 2 и 4, рис. 8, *a*, *б*) следует, что в присутствии *металлошлакового расплава* содержание оксидов главных элементов (Mg, Cr, Al, Ni) и размах их колебаний значительно больше, чем в присутствии только

	,					1			('	
Показатели	00	I	Ι	I	I	Ι	I	II	III	IV + V	IV^{*1}	V*1
<i>l,</i> мм	> 25	25-21	21-19	19–17	17–13	10-8	8–6	6–1,2	1,2–0,5	0,5–0	0,03	0,01
Мощность зоны, мм	-	19	19	19	19	19	19	4,8	0,7	0,5	-	-
Валовый химический состав, мас. %:												
SiO ₂	4,79	6,34	6,53	6,43	6,68	5,40	8,59	17,03	8,78	8,66	38,03	39,92
TiO ₂	0,06	0,00	0,08	0,06	0,17	0,16	0,19	0,16	0,17	0,36	0,12	_
Al ₂ O ₃	8,49	9,02	9,72	9,60	9,56	5,71	7,06	5,83	6,17	23,00	17,83	30,08
FeO	8,10	8,89	8,89	8,90	9,18	9,44	10,44	15,47	12,32	15,97	1,07	2,63
MnO	0,37	0,31	0,37	0,36	0,32	0,37	0,33	0,24	0,30	0,32	_	_
MgO	63,66	57,18	52,63	53,60	53,99	61,15	56,60	51,57	55,67	14,19	12,9	_
CaO	1,98	2,62	2,66	2,70	2,86	2,17	1,55	0,54	1,29	3,64	8,90	0,20
Na ₂ O	0,48	0,45	0,58	0,42	0,41	0,40	0,44	0,44	0,43	1,61	7,37	13,64
K ₂ O	0,03	0,10	0,14	0,05	0,00	0,10	0,04	0,02	0,05	0,75	5,83	11,88
Cr ₂ O ₃	12,04	15,09	18,09	17,87	16,73	15,11	14,52	8,37	12,05	18,63	0,22	_
NiO	_	_	_	_	0,10	_	0,10	5,24	2,27	10,73	7,27	1,47
CoO	_	_	_	_	_	_	0,13	1,08	0,50	1,12	_	_
CuO	_	_	_	_	_	_	_	_	_	1,11	_	_
SO ₃	_	_	0,30	_	_	_	_	_	_	_	_	_
BaO	-	-	-	-	_	-	-	-	-	-	_	0,18
P_2O_5	-	-	-	-	_	_	-	-	-	-	0,19	_
Нормативный фазо- вый состав, мол. %:												
Per	63,5	59,1	52,6	53,3	54,4	65,7	66,0	56,6	_	-	-	-
твердый раствор NiO–MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	58,8	18,8	-	-
Per	-	-	-	-	_	-	-	-	54,5	9,6	-	-
NiO+CoO	_	-	-	-	-	-	-	-	1,7	9,2	_	_
шпинелиды	-	_	_	-	_	_	_	-	_	_	_	_
Chr	11,0	14,3	17,5	17,2	16,0	14,2	13,8	8,2	11,6	21,4	-	-
Spl(MgAl ₂ O ₄)	14,2	11,5	4,0	13,8	12,8	7,0	9,1	7,4	7,9	33,7	-	-
Ol	4,0	7,8	7,3	8,50	9,3	7,1	16,1	24,3	16,3	2,9	-	11,9
Mtc	7,2	1,7	5,1	3,7	1,9	1,3	1,0	1,5	3,35	11,4	-	-
Mw	-	3,3	3,5	3,5	3,7	2,8	2,0	-	-	-	-	-
Nph ^{*2}	-	2,3	-	-	1,8	1,9	2,0	1,9	2,1	9,0	-	50,4
Kls ^{*3}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,8	-	37,6
*1 Состав стекла в зоне IV. *2 Nph — нефелин. *3 Kls — калисилит.												

Таблица 4. Валовый химический и нормативный фазовый составы исходного хромитопериклазового огнеупора и зон колонки его вазимодействия с шлаком (образец № 3)

шлакового расплава. Общей тенденцией является существенное уменьшение содержания главного компонента огнеупора — магния по мере приближения к контакту с расплавами. Главное различие колонок с двумя расплавами или одним расплавом состоит в значительно большей (в 4,5 раза) мощности наиболее измененных зон колонок (III, IV и V) при взаимодействии с металлошлаковым расплавом, чем с одним только шлаковым. В присутствии одновременно никелевого и шлакового расплавов изменения проявляются более интенсивно. Если в присутствии расплавов шлака и никеля (образец № 4, см. табл. 2 и рис. 8, а) резкое падение содержания MgO наблюдается начиная с 10 мм от контакта (на границе зон II и III),

то в присутствии только одного шлака (образец № 3, см. табл. 4 и рис. 8, б) это происходит на расстоянии около 1 мм от контакта (в зоне IV). В обоих случаях содержание MgO в зоне контакта почти в 4 раза меньше, чем в зоне I колонки.

Одновременно с уменьшением содержания Mg происходит снижение концентрации Cr в огнеупоре. Сходство поведения Cr в обоих образцах (№ 3 и 4) состоит в том, что плавное снижение его содержания по колонке сменяется резким падением в 2 раза в конце зоны II, а затем некоторым возрастанием в зонах III и IV. Вблизи контакта огнеупоров с расплавами образцов № 3 и 4 проявляется различие: в образце № 3 остается высокое содержание Cr



Рис. 8. Изменение валового состава по колонкам взаимодействия хромитопериклазового (*a*, *б*) огнеупора в зависимости от расстояния (*l*) с металлошлаковым (*a*) и шлаковым (*б*) расплавами для образцов № 4 (*a*), № 3 (*б*). Крайние справа точки на рис. 8, *a* соответствуют составу исходного хромитопериклазового огнеупора (образец № 1)

в конце колонки, в образце №4 — оно вновь уменьшается почти до нуля. Колебание содержания Сг в зонах III и IV фиксируется в составе зерен шпинели, среди которых имеются разновидности с высокой хромистостью. Оксиды MgO и Cr₂O₃ выносятся из огнеупора в шлаковый и металлошлаковый расплавы. Некомпенсированный вынос, главным образом Mg, проявляется в образовании повышенной пористости материала в ближайших к контакту зонах III-V колонки.

Поведение Al, Si и Fe в процессе взаимодействия огнеупор-расплав сходны. Они активно участвуют в минералообразовании, входя в состав главных фаз — оксидов и силикатов. Содержание оксидов алюминия и железа в исходном хромитопериклазовом огнеупоре достаточно высоко — выше 8 мас. % (см. табл. 2, 4), SiO₂ 4,79%. Если в первых двух зонах колонок обоих образцов содержание этих оксидов мало изменяется по сравнению с исходным (см. рис. 8, *а*, *б*), то в середине зоны II в образце № 4 происходят небольшое снижение, а затем резкое повышение концентрации Al₂O₃ до 22,6%, FeO до 17,3 %, SiO₂ до 11 %, а в зонах IV и V образца № 3 соответственно до 23, 16 и 8,7 %. Эти изменения в образцах, как и в случае с MgO и Cr₂O₃,

наблюдаются на меньшем протяжении колонки в образце № 3 по сравнению с образцом № 4. Кроме того, в образце № 4 удалось наблюдать уменьшение концентрации Al₂O₃, FeO и SiO₂ в зонах IV и V, что не наблюдалось в образце № 3. Увеличение концентрации оксидов Si, Al и Fe в зоне III происходит как за счет привноса из шлака и металлической фазы расплава, так и вследствие перегруппировки вещества в пределах колонки. Видно, что на протяжении реакционной колонки имеются небольшие волнообразные изменения концентрации этих компонентов.

Снижение содержания главных компонентов огнеупора — оксидов MgO и Cr₂O₃ — и повышение второстепенных выражено в замене периклаза силикатами (оливином и монтичеллитом), а хромита — глиноземистой, железистой и никелистой шпинелью на границе зон II и III в образце № 4 и зоны IV в образце № 3, а также в образовании алюмосиликатного стекла. Увеличение концентрации Al и Si связано главным образом с их привносом из шлакового расплава, а концентрации Fe, по-видимому, с некомпенсированным выносом Mg и относительным увеличением содержания других элементов.

Изменение содержания таких элементов, как Са, Na и K, в зонах I и II колонок взаимодействия мало. Однако в наиболее измененных зонах (III, IV, V), близких к контакту с расплавами, они приобретают особую роль, поскольку входят в состав образующегося межзернового алюмосиликатного расплава. Количество СаО возрастает до 3,6%, Na₂O и K₂O — примерно до 1,5 и 1,0% соответственно (см. табл. 4). Образование расплава делает материал края колонки менее устойчивым, легче подвергающимся коррозии и смыву металлургическими расплавами.

Особая роль в процессе взаимодействия принадлежит Ni. По данным эксперимента, его диффузия в огнеупор весьма значительна. За 12 ч Ni проникает в состав хромитопериклазового огнеупора (образец № 4) на глубину 17 мм. Первая небольшая концентрация NiO (0,18%) появляется в начале зоны II, на протяжении зон II, III и IV она сильно возрастает, достигая 81,81 % в зоне V. Никель входит в состав шпинели, периклаза и монтичеллита в зоне II, в состав оливина, шпинели и стекла — в зоне III, в состав оливина, никелевой шпинели и бунзенита — в зонах IV и V. Подобным образом ведет себя Со, но его концентрации намного ниже (см. табл. 2), поскольку в исходном металлическом расплаве его в 10 раз меньше, чем Ni (см. табл. 1, анализ 60).

В образце № 3 обнаружен также Ni начиная с зоны II, но максимальная его концентрация составляет 10,73 % в зонах IV и V, поскольку содержание Ni в шлаковом расплаве, по-видимому, невелико. Особенностью колонки является преобладание монтичеллита над оливином по краю образца. Поэтому Ni и Co концентрируются в этих зонах в шпинели, магниевом бунзените, монтичеллите и стекле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Контрастность составов огнеупора и воздействующих на него металлургических расплавов и, как следствие, возникновение разности химических потенциалов элементов между реагирующими средами вызывают встречную диффузию компонентов между ними и образование зональных колонок взаимодействия при взаимодействии как с металлошлаковым расплавом, так и со шлаковым. С течением времени зоны разрастаются, захватывая все более удаленные от контакта участки огнеупора. Как было показано ранее авторами статьи в работах, посвященных

Библиографический список

1. **Хорошавин, Л. Б.** Огнеупоры нового поколения / *Л. Б. Хорошавин.* — Екатеринбург : Научное издание УрО РАН, 1996. — 58 с.

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

3. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справ. изд. В 2 кн. Кн. 2. Служба огнеупоров; под ред. И. Д. Кащеева, Е. Е. Гришенкова. — М. : Интермет Инжиниринг, 2002. — 656 с.

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

5. Штигерт, Д. Новые углеродные связующие для производства огнеупоров / Д. Штигерт, С. Бених, Д. Шнитцлер // Новые огнеупоры. — 2003. — № 5. — С. 35, 36.

6. **Трошенков, Н. А.** Определение шлакоустойчивости и шлакометаллоустойчивости периклазоуглеродистых и хромитопериклазовых огнеупоров / Н. А. Трошенков, А. А. Соколов, Б. Н. Григорьев, А. В. Лиходиевский // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 40–43.

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

8. Щекина, Т. И. Состав и строение реакционных зон в колонках взаимодействия хромитопериклазовых огнеупоров с агрессивной средой / Т. И. Щекина, изучению поведения огнеупоров в процессе их службы в никелевом производстве [7–10], обмен компонентами приводит к коренному преобразованию фазового состава огнеупоров и возникновению менее устойчивых ассоциаций минералов. Негативным фактором, приводящим к разрушению огнеупоров, является появление в реакционных зонах алюмосиликатного стекла. Изоморфное внедрение Ni в периклаз, шпинель и силикаты с образованием менее высокотемпературных твердых растворов минералов [11] также снижает термическую и химическую устойчивость исходных огнеупоров и способствует их коррозии.

Анализ реакционного взаимодействия образцов хромитопериклазового огнеупора с металлургическими расплавами позволяет сделать вывод о том, что металлошлаковый расплав оказывается более агрессивным по отношению к огнеупору, чем шлаковый, что обусловливает значительно большую мощность зон колонки при участии первого расплава, более высокую степень фазового преобразования исходного огнеупора и, как следствие, его меньшую устойчивость.

А. М. Батанова, Е. Н. Граменицкий [и др.] // Россия, XVI российское совещание по экспериментальной минералогии : тезисы докладов, Черноголовка. — 2010. — С. 124–126.

9. *Shchekina, T. I.* Evolution of microstructure and composition of refractories at their interaction with metallurgical melts / *T. I. Shchekina, E. N. Gramenitskiy, A. M. Batanova //* The 20th general meeting of the International mineralogical association: CD of Abstracts of, 21–27 August 2010, Budapest, Hungary.

10. **Щекина, Т. И.** Фазообразовательные процессы и структурные изменения в хромитопериклазовых огнеупорах, используемых при получении никеля / *Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Е. Н. Граменицкий* [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, Ne 5. - P. 363–376.

11. **Щекина, Т. И.** Изменение состава шпинелидов по колонке взаимодействия огнеупоров с расплавами никелевого производства при 1600 °С и 1 атм / *Т. И. Щекина, Т. А. Курбыко, А. М. Батанова* [и др.] // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСМПГ-2014 : тезисы докладов. — М. : ГЕОХИ РАН, 2014. — С. 135. ■

> Получено 08.09.14 © Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Т. Н. Курбыко, А. Н. Пыриков, Б. Н. Григорьев, 2014 г.