

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛОВ ПЛАВЛЕННОГО ПЕРИКЛАЗА

Разработана новая методика цифрового анализа при микроскопическом изучении структурных элементов плавленного периклаза, претендующая на объективность. Представлены основные параметры, отличающие предложенный метод исследования от обычного линейного с помощью хорд. В качестве примера приведены размеры кристаллов плавленного периклаза производства Группы «Магнезит» и других производителей, измеренные старым и новым методами. Апробация плавленного периклаза с содержанием MgO более 97,5 % с различным соотношением CaO/SiO₂ в периклазоуглеродистых огнеупорах не выявила влияния этого параметра на их стойкость в футеровке стале-разливочных ковшей.

Ключевые слова: плавленный периклаз, линейный метод определения размера кристаллов, метод случайных хорд, цифровой метод определения, периклазоуглеродистые изделия, футеровка, соотношение CaO/SiO₂.

ВВЕДЕНИЕ

Качество огнеупорных материалов, изготавливаемых с использованием плавленного и спеченного периклаза, определяется рядом его характеристик. Установлено, что размер кристаллов периклаза наряду с его химическим составом, составом фаз, размещенных между кристаллами, кажущейся плотностью играет важную роль. Как показывает практика, размер кристаллов существенно влияет на износостойкость изделий, изготовленных с применением периклаза, в первую очередь периклазоуглеродистых, широко используемых в сталеплавильном производстве [1–3]. Максимально точная оценка размеров кристаллов в количественном виде необходима не только для выбора периклаза того или иного качества для производства огнеупорных материалов, но и для регулирования технологических факторов производства плавленного периклаза.

Определение химического состава и кажущейся плотности стандартизовано, в то время как определение размера кристаллов осуществляется по различным методикам и не всегда наблюдается сходимость данных, полученных в различных лабораториях [1, 2]. Это связано как с трудностью выбора представительного образца для исследования, так и с расхождениями в применяемых методиках. Известно,

что для продуктов кристаллизации расплавов, в том числе плавленного периклаза, установлен логарифмический нормальный закон распределения диаметров кристаллов*. Количественная оценка определения размера кристаллов связана с получением и анализом значительного статистического материала, позволяющего установить закон распределения [4].

Существует ряд методов количественной оценки размера кристаллов (зерен) в шлифах на основе случайной выборки. Как и прочие количественные методы, они основаны на представлении бесконечно большого числа пересечений зерен параллельными плоскостями или наложением на изображение калиброванных сеток с установленным размером. Теоретические основы методов подробно изложены в публикации [5]. Однако разработанные в прошлом веке стереометрические методы микроскопического анализа кристаллов требуют длительного времени и достаточно емкие по трудозатратам. Количественные измерения и подсчеты элементов микроструктуры на аншлифе или шлифе ранее производили визуально, наблюдая структуру непосредственно в окулярах микроскопа.

ЛИНЕЙНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Линейные размеры сначала измеряли в делениях окулярной шкалы, полученные резуль-

* Под термином «диаметр кристалла (periclase crystal diametr)» понимается средний размер кристалла, среднее между длиной и шириной кристалла, аналогично термину «размер кристалла периклаза (periclase crystal size)».



И. Г. Марясев

E-mail: imaryasev@magnezit.com

таты умножали на цену деления. При анализе необходимо было использовать разные увеличения — от 10- до 500-кратного, так как при количественном анализе недостаточное увеличение приводило к ошибочным результатам оценки параметров двумерной структуры в результате выявления новых мелких кристаллов (зерен) при большом увеличении [4]. Технология наиболее распространенной «ручной» линейной методики определения размеров кристаллов методом случайных хорд включает:

отбор и подготовку пробы для исследования:

- визуальную оценку общей пробы и классификацию кускового периклаза по цвету, структуре, текстуре и форме кристаллитов с определением доли каждого класса периклаза;
- подготовку образца для исследования. Для крупнокускового периклаза распиловку, шлифовку и полировку выбранной плоскости. Кусочки периклаза размером менее 10 мм предварительно заливают эпоксидной смолой, а затем шлифуют и полируют;

методику проведения микроскопического исследования:

- настройку микроскопа на 100-кратное увеличение, используя окуляр;
- установку полированного образца в держатель на столик. Выбор первого участка на образце периклаза и фокусировку изображения;
- перемещение образца до края линии одного кристалла с краю сетки;
- определение размеров кристаллов, пересекающих линию (рис. 1). Если кристалл имеет изометричную окатанную форму, то измеряется один его средний поперечник, если форма кристалла удлиненная, то определяется средний размер — среднее между максимальной длиной и шириной зерна;
- при завершении анализа данного фрагмента столик микроскопа перемещают ниже на линию, параллельную ранее пройденному участку, чтобы измерить следующую часть образца и повторить процесс до конца края образца;
- для определения среднего размера кристаллов необходимо определить размеры не менее 250 кристаллов;

- для расчета окончательного среднего размера кристаллов используют формулу $S_{cp} = s/n$, где S_{cp} — средний размер кристалла, мкм; s — сумма размеров кристаллов, мкм; n — количество рассматриваемых кристаллов.

Методику с использованием решетки (ASTM Norm E 112-96/2004) и ряд других методик можно рассматривать как более или ме-

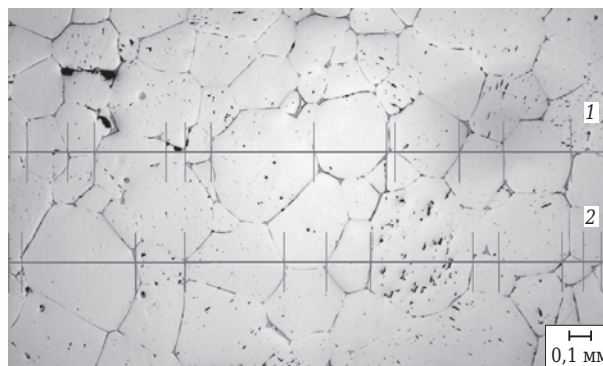


Рис. 1. Участок плавленного периклаза. Оценка размеров отдельных кристаллов, попавших в поле объектива микроскопа, методом пересекающих линий (хорд). $\times 25$. Свет отраженный. Выбранные для измерений линии сечения 1 и 2

нее усовершенствованные варианты линейного метода.

ЦИФРОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Современные методы микроскопического исследования позволяют получать более достоверные и точные результаты в более короткие сроки. В Группе «Магнезит» оснащение универсального оптического микроскопа «Axioplan» системой цифрового анализа позволило модифицировать и дополнить методики определения микроскопических параметров огнеупорных и сырьевых материалов. Сущность предлагаемого метода заключается в построении цифрового изображения большой площади аншлифа ($1200\text{--}1500\text{ мм}^2$) при любом необходимом увеличении, захватывающем всю его плоскость. После завершения формирования изображения оценка геометрических параметров двумерной структуры проводится в специализированном программном обеспечении, в нашем случае в программе Image-Pro Premier фирмы «Media Cybernetics».

При исследовании плавленного периклаза, имея четкое представление о форме кристаллов в характерных аншлифах, определяют размеры и площадь всех кристаллов, попавших в изображение (рис. 2). Типичное количество измеряемых кристаллов для плавленного периклаза — от 600 до 1200 определений в зависимости от размеров кристаллов. По завершении измерений проводят статистическую обработку данных с определением максимального, минимального и среднего размера кристаллов, а также строят графики распределения размеров с определением параметров D_{10} , D_{50} и D_{90} (индексы означают размер кристаллов, соответствующий 10, 50 и 90 % доли кристаллов мельче данного диаметра).

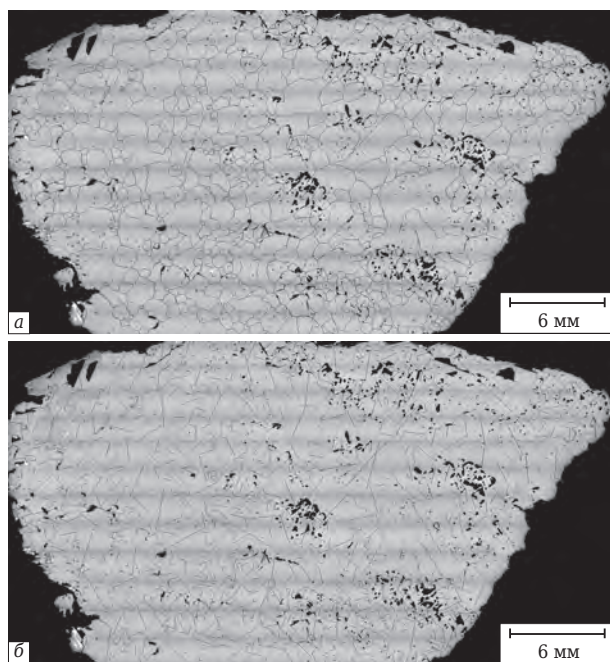


Рис. 2. Примеры оценки площади (а) и среднего размера кристаллов периклаза (б) по всей поверхности шлифа. $\times 4$. Свет отраженный

В качестве примера в табл. 1 приведены данные по характеру распределения размеров кристаллов плавного периклаза производства Группы «Магнезит», измеренных по двум методам — старому и новому (рис. 3). Из табл. 1 видно, что метод микроскопического анализа с помощью хорд (старый метод) дает завышенные значения размеров кристаллов (особенно по показателю D_{90}), отличающиеся от реального размера всех кристаллов. Положительные моменты при внедрении нового метода заключаются в:

- наглядности полученных результатов;
- возможности проверки и перепроверки;
- организации электронной базы данных и накоплении статистики;
- возможности на одном и том же изображении, помимо определения размеров кристаллов, в любой момент провести замеры любых основных геометрических параметров плоскостной структуры, например таких, как поверхность отдельной частицы и суммарная поверхность контактов, диаметр сферической частицы, двугранный угол между гранями, число микрочастиц в единице объема, число контактов и др.;
- измерении размеров кристаллов непосредственно на одном изображении. Это позволяет получить точные данные по размерам очень крупных кристаллов, не попадающих целиком в поле объектива микроскопа, для измерения которых ранее требовалось передвигать

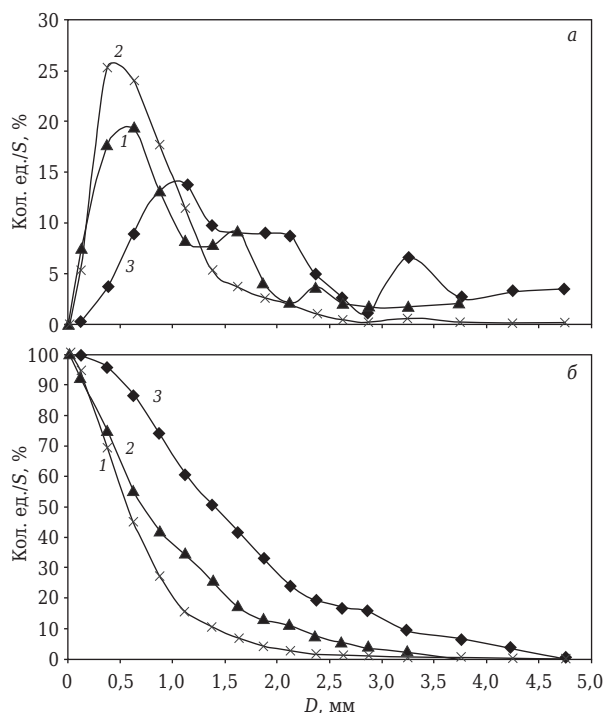


Рис. 3. Графики распределения размеров кристаллов в плавном периклазе: а — дифференциальная кривая распределения размеров кристаллов; б — интегральная кривая распределения размеров кристаллов; 1 — старый метод хорд; 2 — новый метод общего анализа, распределение по количеству кристаллов; 3 — новый метод общего анализа, распределение по площади кристаллов

столик микроскопа несколько раз. Также появилась возможность получения точных данных по элементам с резко различающимися линейными размерами, в то время как для измерения мелких кристаллов приходилось менять увеличение микроскопа;

- возрастании достоверности и объективности получаемых результатов; предполагается хорошая воспроизводимость данных и снижается влияние человеческого фактора. Это достигается за счет увеличения количества выборки данных, а также сохранения в реальном времени всех результатов измерения, возможности в любой момент оценить полученные данные и при необходимости внести коррективу в определяемые параметры структуры.

Все марки плавного периклаза — стандартной продукции производства Группы «Магнезит» были исследованы с помощью нового метода определения размера кристаллов, а также изучены минеральный и химический составы. Полученные результаты для ряда марок приведены в табл. 2. Разработаны технологические приемы, позволяющие, изменяя параметры режима плавки для плавного периклаза одного химического состава, изменять

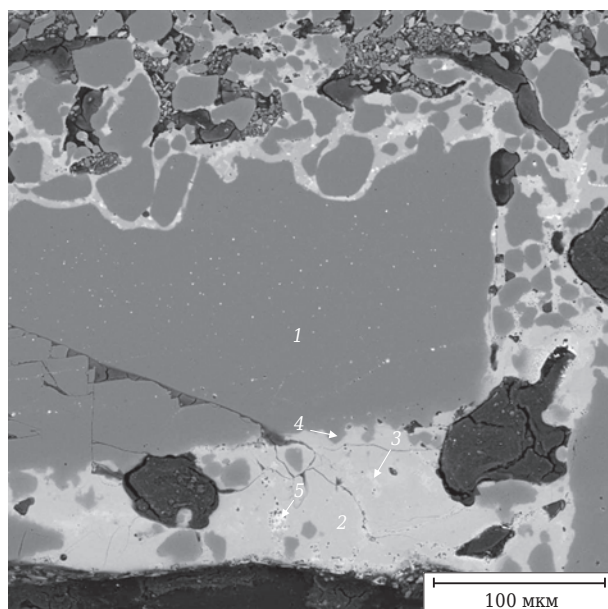
Таблица 1. Пример значений параметров, характеризующих размер кристаллов плавного периклаза

Параметр	Показатели, полученные	
	новым методом	старым методом
Площадь поверхности исследуемого аншлифа, мм ²	651	–
Количество кристаллов на поверхности аншлифа	767	250
Размер кристаллов плавного периклаза (min–max), мкм	50–5090	50–3910
Средний размер кристаллов, рассчитанный по количеству кристаллов, мкм	824	1115
Средневзвешенный размер кристаллов, рассчитанный по занимаемой площади, мкм ^{*1}	1792	–
Размер кристаллов, мкм ^{*2} :		
D_{10}	180	180
D_{50}	575	720
D_{90}	910	2170
Размер кристаллов, мкм ^{*3} :		
DS_{10}	560	–
DS_{50}	1400	–
DS_{90}	3270	–

^{*1} $D_{cp} = \sum(S_i \cdot D_i) / \sum S_i$, где S_i — площадь кристалла; D_i — средний диаметр кристалла.
^{*2} D_{10} — 10 % кристаллов меньше данного размера; D_{50} — 50 % кристаллов данного размера; D_{90} — 90 % кристаллов меньше данного размера.
^{*3} DS_{10} — 10 % площади аншлифа составляют кристаллы меньше данного размера; DS_{50} — 50 % площади аншлифа составляют данный размер кристаллов; DS_{90} — 90 % площади аншлифа составляют кристаллы меньше данного размера.

Таблица 2. Параметры различных сортов плавного периклаза производства Группы «Магнезит»

Параметр	Импортный 98CS	DTMF 97CS	DTMF 98CS	DTMF 98	DTMF 98,5CS
Средний размер кристаллов, рассчитанный по количеству кристаллов, мкм	768	869	1077	901	801
Средневзвешенный размер кристаллов, рассчитанный по занимаемой площади, мкм	3288	3458	2779	2137	2168
Размер кристаллов плавного периклаза (min–max), мкм:	48–8200	80–10200	70–7150	110–7360	60–5280
D_{10}	160	180	200	240	170
D_{50}	550	560	900	700	550
D_{90}	1450	1300	1750	1340	1120
DS_{10}	910	620	900	640	540
DS_{50}	2340	2650	1910	2240	2520
DS_{90}	5620	6100	5150	5140	5320
Минеральный состав, % (объемные доли):					
периклаз	97–98	97–98	97–98	97–98	>98
монтичеллит	–	–	–	<1	–
мервинит	–	≤1	<1	1–2	≤1
белит	2–3	1–2	1–2	–	1–2
Химический состав, % (массовые доли):					
MgO	98,26	97,44	98,09	98,17	98,66
Al ₂ O ₃	0,05	0,11	0,17	0,15	0,13
SiO ₂	0,42	0,60	0,44	0,54	0,34
CaO	0,89	1,45	1,07	0,89	0,72
Fe ₂ O ₃	0,38	0,41	0,24	0,27	0,12
Σ	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00
CaO/SiO ₂	2,12	2,60	2,43	1,65	2,12
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,52	3,48	3,52	3,51	3,52



Вымывание зерен плавного периклаза из огнеупора с образованием новых фаз — силикатов, алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) и сложных шпинелидов

1 — периклаз		2 — монтичеллит		3 — мервинит	
оксид	вес. %	оксид	вес. %	оксид	вес. %
MgO	98,58	MgO	23,98	MgO	13,37
Al ₂ O ₃	0,46	SiO ₂	39,15	SiO ₂	39,45
SiO ₂	0,07	CaO	32,86	CaO	44,68
CaO	0,21	MnO	3,52	MnO	1,37
MnO	0,51	Fe ₂ O ₃	0,49	Fe ₂ O ₃	1,12
Fe ₂ O ₃	0,17	Σ	100,00	Σ	100,00
Σ	100,00				

4 — АМШ		5 — шпинелид	
оксид	вес. %	оксид	вес. %
MgO	24,13	MgO	26,16
Al ₂ O ₃	68,84	Al ₂ O ₃	13,74
SiO ₂	0,33	SiO ₂	1,71
CaO	0,22	CaO	1,60
TiO ₂	0,73	TiO ₂	0,64
Cr ₂ O ₃	1,37	MnO	44,12
MnO	3,27	Fe ₂ O ₃	12,03
Fe ₂ O ₃	1,11	Σ	100,00
Σ	100,00		

Рис. 4. Микроструктура рабочей зоны образца периклазоуглеродистого изделия после службы. РЭМ. Детектор BSE. ×293

в известных пределах средний размер кристаллов и, соответственно, удельную поверхность всей совокупности кристаллов.

Исходя из того, что имеет место коррозия поверхности кристаллов периклаза, вероятно, целесообразно сопоставлять удельную поверхность совокупности всех кристаллов, а не средний размер кристаллов.

Оценка влияния соотношения CaO/SiO₂

Для оценки влияния качества плавного периклаза с различным соотношением CaO/SiO₂

проведена апробация плавного периклаза марок DTMF 98 и DTMF 98CS в качестве основного компонента при изготовлении периклазоуглеродистых огнеупоров для футеровки шлакового пояса 130-т сталеразливочных ковшей электросталеплавильного производства. Ковши эксплуатируются в цехе со 100 %-ной обработкой металла в агрегатах ковш-печь, 60–70 % выплавляемого металла подвергается обработке в агрегате VOD, металл разливается на МНЛЗ. Основность шлака в сталеразливочном ковше ($\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) > 2,0. Состав изделий: основа — плавный периклаз фракции мельче 6 мм, 8 % графита, антиоксидант — металлический Al, Carbores P и фенолоформальдегидное связующее. Физико-химические показатели изделий как после термообработки, так и после коксования идентичны. Изделия в шлаковом поясе испытаны на одном и том же предприятии со случайной выборкой чередования шлаковых поясов во избежание влияния технологических металлургических факторов. Использовали крупнокристаллический периклаз с содержанием MgO более 97,6 %. В качестве межзеренной фазы в периклазе марки DTMF 98 присутствовали монтичеллит ($t_{\text{пл}} = 1500$ °C) и мервинит ($t_{\text{пл}} = 1575$ °C), в периклазе марки DTMF 98CS — мервинит ($t_{\text{пл}} = 1575$ °C) и белит ($t_{\text{пл}} = 2130$ °C) в фиксированных количествах (см. табл. 2).

Процесс износа периклазоуглеродистой футеровки металлургических агрегатов протекает по известной схеме:

– окисление углеродистого компонента огнеупора с укрупнением пор, появление сообщающихся крупных разветвленных пор. Свою долю приносят и окислительно-восстановительные процессы, протекающие в огнеупоре, а также процессы, способствующие удалению газообразных продуктов из реакционной зоны огнеупора (из пор огнеупора) в период внепечной обработки металла в ковше;

– шлак по сформировавшимся порам-каналам, где нет углерода, поступает на контакт с зернами периклаза как с крупнозернистым наполнителем, так и с мелкозернистым;

– зерно периклаза подвергается коррозии по контактной поверхности с образованием вторичных силикатов, шпинелидов и др. Одновременно идет вымывание зерен из структуры. Это подтверждается присутствием в шлаке на контакте с рабочей поверхностью периклазоуглеродистого огнеупора зерен периклаза (рис. 4).

Можно предположить, что конечная фаза износа огнеупора носит механический характер и скорость вымывания зерен периклаза

из окислившегося огнеупора преобладает над процессом взаимодействия шлака с компонентами в межкристаллитном пространстве. Эта версия была проверена. Можно предположить также, что мервинит и монтичеллит, высвободившиеся при измельчении периклаза марки DTMF 98 с $\text{CaO/SiO}_2 < 2$ (во фракции < 1 мм), наряду с золой графита с температурой плавления ниже температуры нагрева огнеупора в рабочей зоне, контактирующей с жидким металлом и шлаком, находятся в порах в жидкофазном состоянии и могут дополнительно препятствовать окислению углерода.

Стойкость футеровки шлаковых поясов с применением периклаза марок DTMF 98 и DTMF 98CS оказалась идентичной; при этом остаточная толщина стен составляла 60–80 мм. При использовании плавленного периклаза с плотностью, близкой к $3,50 \text{ г/см}^3$, и содержанием легкоплавких монтичеллита и мервинита

в сумме до 2,5 % не обнаружено существенно-го влияния их количества на процесс взаимодействия металлургического шлака основного состава в сталеразливочном ковше с периклазоуглеродистым огнеупором в сравнении с наличием в межкристаллитном пространстве более тугоплавкого белита. В нашем случае различие в среднем размере кристаллов, в удельной поверхности всех кристаллов для плавленного периклаза марок DTMF 98 и DTMF 98CS не сказалось на стойкости огнеупора с их использованием в службе.

В настоящее время при производстве периклазоуглеродистых огнеупоров для футеровки сталеразливочных ковшей и дуговых сталеплавильных печей на комбинате «Магнезит» используется крупнокристаллический периклаз собственного производства. При этом соотношение CaO/SiO_2 в плавленном периклазе фиксируется, но не имеет решающего значения.

Библиографический список

1. **Riepl, K.** Large Crystal Magnesia Clinker for Advanced Refractories, an Update and Overview / K. Riepl, H. Barthel // UNITECR, 1991. — P. 97–101.
2. **Mosser, J.** Method of Determining the Periclase Crystal Size of Sintered Magnesia / J. Mosser, K. Riepl // Cf/Ber. DKG. — 1988. — P. 212–216.
3. **Steinwender, W.** Periclas Cristal Size — Importance, Determination, Propagation / W. Steinwender, J. Bugajski // UNITECR, 1991. — P. 91–97.
4. **Сиваш, В. Г.** Плавленный периклаз / В. Г. Сиваш, В. А. Перепелицын, Н. А. Митюшов. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2001. — 578 с.
5. **Салтыков, С. А.** Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. — М. : Металлургия, 1976. — 270 с. ■

Получено 11.08.14

© Л. М. Аксельрод, И. Г. Маряев,
А. А. Платонов, Д. Р. Мельникова, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IFEX 2015

11th INTERNATIONAL EXHIBITION ON FOUNDRY
TECHNOLOGY, EQUIPMENT, SUPPLIES AND SERVICES

February 27-March 1, 2015
India Expo Centre and Mart, Greater Noida, India



**IFEX 2015 – 11-я Международная выставка оборудования
и технологий для литейной промышленности**

27 февраля – 1 марта 2015 г. г. Нойда, Индия

Тематические разделы:

• Сырье • Литейные заводы полного цикла • Плавильные печи и аксессуары • Литейные изделия • Литейное оборудование • Формы и изготовление литейных стержней	• Термообработка и сушка • Измерение, тестирование, контроль процесса и инструменты • Транспортировка материалов • Контроль защиты окружающей среды • Дополнительное оборудование и др.
---	---

www.profiexpo.ru/ifex-india/27-02-2015.html