

А.В.ГОРОХ, Л.Н.РУСАНОВ

6ПЗ

Г70 А. В. ГОРОХ, Л. Н. РУСАКОВ

ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ
В МЕТАЛЛУРГИИ

11275 ✓



Москва, «Металлургия» 1973

УДК 669.552

УДК 669.552

Петрографический анализ процессов в металлургии. А. В. Горох, Л. Н. Русаков. Изд-во «Металлургия», 1973, с. 288.

В книге обобщены результаты многолетних петрографических исследований авторов в области высокотемпературного восстановления металлов. На примере изучения особенностей поведения минеральных веществ при электро- и металлургической переработке, а также явлений, сопутствующих выплавке металлов, связанных с настыванием, перерождением и разрушением огнеупоров в металлургических печах, показаны возможности петрографического метода в исследовании механизма различных металлургических процессов. Основное внимание в книге уделено выявлению закономерностей эволюции минеральных веществ в восстановительных условиях.

Книга рассчитана на специалистов, работающих в области металлургии, химической технологии, экспериментальной и технической минералогии и петрографии, а также на преподавателей и студентов вузов указанных специальностей. Илл. 126. Табл. 41. Список лит.: 284 назв.

3101—062
Г 040(01)—73 109—73

Предисловие

В основе явлений, связанных с выплавкой металлов, лежат реакционные взаимодействия между теми или иными неорганическими материалами и веществами. С этой точки зрения металлургические процессы подобны геологическим; следовательно, к их изучению можно применять методы, используемые при изучении геологических процессов.

Основой этих методов является исследование состава и строения минеральных веществ, позволяющее воссоздать историю их формирования, поскольку в конечных продуктах геологического процесса сохраняются признаки реакций, протекавших на различных его стадиях.

В продуктах и материалах металлургического производства, отобранных в разные периоды технологического цикла, также фиксируются признаки происходивших взаимодействий, и их расшифровка помогает выявить особенности механизма того или иного явления.

Академик А. П. Карвинский еще в 1885 г. писал: «...нельзя не высказать убеждения, что многие приемы петрографических исследований будут признаны и, может быть, в скором времени полезными или даже необходимыми как важное подспорье для правильного ведения заводского и рудничного дела» [1].

Справедливость этих слов подтвердилась в настоящее время. Техническая петрография, выделившаяся в самостоятельную науку, вовлекает в сферу своих исследований все новые и новые процессы технологии неорганических материалов.

Воплощается в жизнь и указание основателя технической петрографии академика Д. С. Белянкина, говорившего, что одной из важнейших задач технической петро-

графии является внедрение петрографической методики в широкие технические круги.

Сейчас петрографические исследования нашли применение в самых разнообразных отраслях промышленности: в огнеупорной, цементной, стекловаренной, керамической, абразивной, металлургической, в новых технологических процессах по созданию материалов с заданными свойствами [2—11].

Труды Д. С. Белянкина и его учеников — Б. В. Иванова, В. В. Лапина, Н. Е. Филоненко, а также Л. И. Карякина и др. оказали огромное влияние на развитие не только технической петрографии как науки, но и соответствующих отраслей промышленности.

В металлургии наибольшее значение и признание получили работы В. В. Лапина по петрографическому изучению металлургических шлаков. Эти труды являются настольными для всех работающих в области доменного и сталеплавильного производств.

Большую роль в развитии теории и практики доменного процесса сыграли петрографические исследования А. В. Рудневой¹ и Т. Я. Малышевой [11].

Вопросы минералообразования при выплавке ферросплавов нашли отражение в работах Н. Е. Филоненко, Г. М. Зарецкой и др. [12, 13], а в цветной металлургии — в трудах И. А. Строителя, обобщенных в его докторской диссертации².

Большую работу проводили и проводят петрографические группы таких институтов, как Имет им. А. А. Байкова АН СССР, Институт металлургии УФАН, ЦНИИЧМ, ДонНИИчермет, УкрНИИспецсталь, Дмети, НИИМ, МИСиС, УИЧМ и др.

Несмотря на это, роль петрографических исследований в познании металлургических процессов все еще недостаточно осознается. К петрографическому анализу металлурги часто обращаются лишь на последних этапах своих исследований, когда нужно охарактеризовать состав конечных продуктов того или иного процесса. Однако возможности петрографического метода гораздо шире. Сущность его состоит не столько в описании продуктов технологических процессов, сколько в раскрытии

механизма тех процессов, следствием которых они явились.

Именно эти идеи и положены в основу настоящей книги, явившейся итогом наших многолетних исследований по ряду актуальных для теории и практики металлургии проблем [13, с. 53, 201; 14—25; 26, с. 16, 159, 169; 27—38; 39, с. 99, 103; 40—43].

Те достижения, какие имеются в работе, обусловлены в первую очередь плодотворным сотрудничеством с металлургами, и это дает нам основание сделать заключение, что наибольшую пользу петрографический анализ в металлургии может принести лишь при активном творческом сотрудничестве металлургов и петрографов, когда металлурги четко представляют себе возможности петрографических исследований, а петрографы глубже проникают в сущность технологического процесса.

Считаем своим долгом сердечно поблагодарить всех, с кем нам пришлось сотрудничать, кто предоставлял материалы для исследований, помогал в работе. В первую очередь благодарим сотрудников Челябинского НИИ металлургии А. С. Дубровина, Х. Н. Кадарметова, Л. И. Клокотину, Ю. С. Максимова, Р. Ф. Першину, А. Г. Пономаренко, К. Н. Риспеля, А. Г. Русакову, Я. С. Щедровицкого, а также работников других институтов и промышленных предприятий — И. И. Барашкина, И. М. Галемина, В. П. Зайко, Ф. Ф. Колесанова, Г. А. Комлева, В. Г. Мизина, И. А. Новохатского, М. А. Рысса, Н. В. Рябчикова, М. С. Хрущева.

Выражаем благодарность В. В. Лапину за постоянное внимание к нашим исследованиям и В. И. Архарову, поддержкой которого мы пользовались во время работы над книгой.

¹ Руднева А. В. Докт. диссертация. Москва, 1963.

² Строитель И. А. Докт. диссертация. Москва, 1969.

Введение

Основная задача петрографических исследований в металлургии состоит в раскрытии закономерностей эволюции минеральных веществ (шихтовых материалов, продуктов плавки, огнеупоров и т. п.) в том или ином технологическом процессе. Этим определяются и объекты исследований, и методологический подход к анализу явлений, и методы исследования.

К металлургическим процессам, в изучении которых важную роль может играть и играет петрографический анализ, следует отнести:

1. Преобразование руд и материалов при подготовке их к плавке (магнетизирующий окислительный и другие виды обжига, агломерация и окомкование).

2. Восстановительную выплавку металлов и сплавов; здесь петрографические исследования помогают выявить особенности механизма взаимодействия восстанавливаемых окислов с восстановителем, особенности фазовых превращений шихтовых материалов на пути превращения их в сплав, особенности процесса шлакообразования и др.

3. Окислительное рафинирование металлов и сплавов, где в первую очередь должны исследоваться закономерности образования неметаллических включений.

4. Получение лигатур, при котором необходимо изучение особенностей восстановительных процессов и взаимодействия металлов с легирующими добавками, дающими в форме различных соединений.

5. Взаимодействие металлов и сплавов с формовочными материалами в литейном производстве.

6. Преобразование металлов и сплавов в процессе службы в агрессивных средах.

7. Нарушение нормальной работы металлургических агрегатов, связанное главным образом с настылеобразованием.

8. Преобразование и разрушение огнеупоров в металлургических печах.

Перечисленные процессы и явления в разной степени освещены в литературе с позиций петрографического анализа. Наибольшее число работ посвящено процессам подготовки руд черных и цветных металлов к плавке [11, 39, 44—46], процессам минералообразования при их углетермической переработке [10, 47—52], изучению фазового состава неметаллических включений в сталях [53—55], а также особенностям перерождения огнеупоров в доменных и сталеплавильных печах [2—6, 13, 39]*.

Что касается петрографических исследований по другим процессам, то они носят более частный характер, требуют углубления и систематизации.

В методологическом отношении петрографический анализ явлений, связанных с металлургией, строится на основе результатов всестороннего изучения исходных материалов, продуктов промежуточных стадий и конечных продуктов того или иного процесса. Важным является изучение как материалов из промышленных агрегатов, так и продуктов специально поставленных лабораторных экспериментов. Анализ и сопоставление результатов тех и других исследований дают возможность более объективно подойти к оценке изучаемых процессов.

Необходимыми элементами в петрографических исследованиях являются: привлечение термодинамических данных к анализу наиболее вероятных реакций, по которым могли возникнуть наблюдаемые минеральные фазы; использование кристаллохимических расчетов, когда необходимо сопоставить объемные изменения реагирующих фаз; привлечение данных диаграмм состояния к анализу тех или иных процессов; применение различных способов

* Указанные ссылки, естественно, неполный перечень работ. Мы привели лишь те, которые в той или иной мере являются обобщающими и содержат библиографию по затронутым вопросам. Сюда следует включить также диссертационные работы А. В. Рудневой и И. А. Стронтелева, а также Е. Ф. Вегмана «Исследование технологии свекания и структуры железорудного агломерата». Докт. диссертация, Москва, 1967, и Т. В. Сапожниковой «Минералообразование в процессе агломерации и доменной плавки титаномагнетитов». Канд. диссертация, Алма-Ата, 1970.

пересчета результатов химического анализа для суждения о привносе — выносе вещества в результате реакционных взаимодействий или для уточнения данных о количественном содержании различных минеральных фаз в исследуемых продуктах; использование экспериментальных кинетических характеристик, когда нужны дополнительные сведения о последовательности минералообразования в изучаемых процессах.

Методологические особенности анализа конкретных явлений читатель найдет в соответствующих разделах.

Основными методами исследования в технической петрографии являются собственно петрографические методы и методы, заимствованные из других наук. К первым относятся: а) микроскопические исследования в проходящем свете — изучение шлифов и иммерсионных препаратов [56—65]; б) микроскопические исследования в отраженном свете — минералография [65—69], элементы металлографии [70—72], высокотемпературная микроскопия [65, 73—76]. Частными методическими приемами являются химическое, термическое и электролитическое травление [2, 66, 71, 77], а также измерение микротвердости минералов [65, 78—80].

Методами смежных наук, без которых практически немислимы петрографические исследования, являются химический и спектральный анализы [67, 81—87], рентгеноструктурный фазовый анализ [88—92] и получивший популярность локальный рентгеноспектральный метод определения химического состава [65, 67, 93—96].

В последние годы в минералогических исследованиях большое значение стали приобретать физические методы, такие, как инфракрасная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс [65]. Эти методы дают возможность исследовать природу ионов и их валентность в минералах, определять концентрации парамагнитных ионов в кристаллах, выявлять характер изоморфизма, выявлять тип химической связи, изучать степень кристалличности вещества и т. д.

В микроструктурных исследованиях определенное значение приобретает электронная микроскопия [97, 98].

Результаты исследований, по которым составлена книга, базируются в основном на данных микроскопии, химического, спектрального и рентгеноструктурного анализов, а также на данных термодинамических расчетов.

Глава 1

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Восстановительные процессы являются одними из основных в пирометаллургическом способе переработки минеральных веществ. Восстановительная плавка лежит в основе производства черных и большинства цветных металлов, а также ферросплавов. Отсюда понятно то огромное значение, какое имеют исследования высокотемпературных окислительно-восстановительных взаимодействий.

История изучения восстановительных процессов в пирометаллургии насчитывает многие десятки лет. Однако особенности поведения шихтовых материалов в этих процессах, а также механизма многих химических реакций¹ изучены недостаточно. Это касается в первую очередь наиболее высокотемпературных процессов, в частности процессов получения ферросплавов. На примере изучения поведения шихтовых материалов в наиболее характерных для них условиях и будет показано, что могут дать петрографические исследования в раскрытии механизма протекающих реакций и в объяснении некоторых технологических особенностей этих процессов.

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

В основе электротермического способа производства металлов и сплавов лежит высокотемпературный электронагрев сырьевых материалов в смеси с углеродистым

¹ Под механизмом химической реакции или какого-либо другого процесса мы вслед за Дж. А. Кэмпбеллом [99] понимаем то, через какую стадию или ряд стадий должны пройти исходные вещества, чтобы превратиться в конечные продукты.

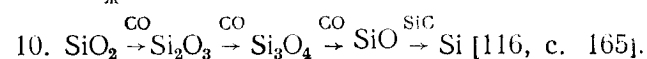
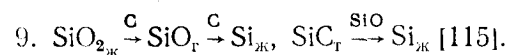
восстановителем [100, 101] или без него, когда восстановление может осуществляться путем термической диссоциации [38, 102, 103]. Наибольшее значение электротермический способ имеет в производстве ферросплавов. Этим способом выплавляют кремний и его сплавы, феррохром различных марок, ферромарганец и др. [100, 101, 104, 105].

В книге рассмотрены особенности процессов получения кремния и его сплавов, сплавов хрома и молибдена. Основное внимание уделено: а) выяснению характера и закономерностей преобразования шихтовых материалов во время плавки; б) выявлению механизма взаимодействия восстанавливаемых окислов с восстановителем; в) изучению состава и свойств шлаков и их влияния на ход технологического процесса; г) изучению внутреннего строения ванны электропечей.

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ИЗ ОКИСЛОВ

Несмотря на многочисленные исследования, посвященные изучению восстановления кремния применительно к условиям выплавки кремнистых сплавов в электропечах [100, 101, 104—116], вопрос о механизме восстановительного процесса все еще остается спорным. Существует более десяти различных представлений, которые можно сгруппировать вокруг следующих основных схем:

1. $\text{SiO}_{2_{т,ж}} \xrightarrow{\text{CO, C}} \text{Si}_{ж}$ [100, 109, 135, 140].
2. $\text{SiO}_{2_{ж}} \xrightarrow{\text{испарение}} \text{SiO}_{2_{п}} \xrightarrow{\text{C}} \text{SiO}_{г} \xrightarrow{\text{C}} \text{Si}_{ж}$ [130].
3. $\text{SiO}_{2_{т,ж}} \xrightarrow{\text{Si}} \text{SiO}_{г} \xrightarrow{\text{C}} \text{Si}_{ж}$ [168].
4. $\text{SiO}_{2_{ж}} \xrightarrow{\text{C}} \text{SiO}_{г} \xrightarrow{\text{C, SiC}} \text{Si}_{ж}$ [110].
5. $\text{SiO}_{2_{т,ж}} \xrightarrow{\text{CO, C}} \text{SiO}_{г} \xrightarrow{\text{C}} \text{Si}_{ж}$ [111 — 113].
6. $\text{SiO}_{2_{ж}} \xrightarrow{\text{испарение}} \text{SiO}_{2_{п}} \xrightarrow{\text{C}} \text{SiO}_{г} \xrightarrow{\text{C}} \text{Si}_{ж}$, $\text{SiC}_{г} \xrightarrow{\text{SiO, SiO}_2} \text{Si}_{ж}$ [104].
7. $\text{SiO}_{2_{ж}} \xrightarrow{\text{диссоциация}} \text{SiO}_{г} \xrightarrow{\text{C}} \text{SiC}_{г} \xrightarrow{\text{диссоциация SiO}} \text{Si}_{ж}$ [101].
8. $\text{SiO}_{2_{т,ж}} \xrightarrow{\text{CO}} \text{SiO}_{г} \xrightarrow{\text{C}} \text{SiC}_{г} \xrightarrow{\text{SiO, SiO}_2} \text{Si}_{ж}$ [114].



Нет единого мнения и по вопросам строения ванн печей, выплавляющих ферросилиций, расположению в них продуктов плавки, по составу и свойствам шлаков ферросилиция и др. Это же относится и к процессу выплавки силикокальция одностадийным способом на шихте, состоящей из окислов кремния и кальция.

В книге сделана попытка на основании изучения продуктов взаимодействия кремнезема и известково-кремнеземистой смеси с углеродом, проведенного в лабораторных условиях, а также на основании изучения вещественного состава материалов промышленных печей нарисовать общую схему поведения проплавляемых материалов при производстве кремнистых сплавов в сопоставлении с существующими взглядами.

Лабораторные исследования

Были проведены три серии опытов [31, 34]. В первой серии изучалось взаимодействие чистого кремнезема с графитом и древесным углем, во второй — кварцитов с графитом, в третьей — известково-кремнеземистой смеси с графитом и древесным углем.

Основное внимание при проведении исследований было обращено на характер образующихся продуктов и их взаимоотношение, а также на кинетические особенности взаимодействия различных по структуре материалов.

Изучение взаимодействия чистого кремнезема с углеродом

В опытах использовали безводную кремнекислоту марки ч. д. а. фракции 0,2—0,315 мм и графит марки С-4 крупностью 0,063—0,1 мм. Молекулярное отношение кремнезема к углероду в смеси равнялось 0,5; 1,0 и 2,0. Восстановление осуществлялось в графитовом тигле, масса которого с исходной смесью не превышала 20 г. Опыты проводили в печи Таммана при атмосферном давлении и температурах 1400—1900°C с интервалом через 50 град. До 1600°C температуру измеряли платина-пла-

тинородиевой термопарой, а выше этой температуры — вольфрам-рениевой термопарой.

Три тигля с перемешанными в указанных пропорциях кремнеземом и восстановителем на общей подставке помещали в нагретую до заданной температуры печь и выдерживали 5—120 мин. Конденсированные продукты реакций исследовали микроскопическим и химическим методами, наряду с этим определяя убыль массы реагентов взвешиванием навески до и после опыта.

При температуре 1400 и 1450°C масса и состав исходной смеси не изменялись. При 1500 и 1550°C наряду с исходными веществами в пробах был обнаружен тонкодисперсный карбид кремния. Масса смеси $\text{SiO}_2\text{—2C}$, выдержанной при 1500°C в течение 40 мин, уменьшилась на 0,1 г, а остаток содержал 0,4% SiC. При 1600—1750°C и отношении SiO_2 к углероду, равном 0,5, в продуктах реакции был обнаружен порошок карбида кремния. В смеси с отношением кремнезема к углероду, равном 1,0 и 2,0, при 1600—1700°C получался спек, состоящий из слипшихся зерен SiO_2 , среди которых находился карбид кремния. С увеличением температуры до 1750°C состав продуктов реакции не изменялся, кремнезем превращался в мелкопористое стекло, а частицы карбида кремния несколько укрупнялись. При 1800—1900°C состав продуктов реакции зависел от длительности выдержки и соотношения реагентов. При отношении кремнезема к углероду, равном 0,5, продуктом реакций являлся порошок карбида кремния, а при соотношении 1:1 и 2:1 пробы состояли из кварцевого стекла, карбида кремния и кремния. Содержание кремния и его карбида в этих пробах изменялось в зависимости от длительности выдержки: в пробах с выдержкой 10 мин при 1800°C присутствовал только SiC; с выдержкой 30 мин кремний и небольшое количество его карбида, а при выдержке 40 мин был обнаружен только кремний. Иными словами, с увеличением выдержки количество карбида кремния уменьшалось, в то время как содержание кремния возрастало.

Кремний в стекле наблюдался в виде корольков размером от сотых долей миллиметра до 2—3 мм. С увеличением длительности выдержки частицы кремния укрупнялись. Распределение корольков кремния в стекле было неравномерным. Форма выделений кремния различная: вытянутая, грушевидная на границе с порами (рис. 1,а)

и сферическая внутри стекла (рис. 1,б). Вокруг сферических корольков в стекле часто наблюдались радиальные трещины, заполненные кремнием. Вытянутая форма корольков и трещины в стекле — следствие сдавливания еще жидких капель кремния затвердевшим стеклом. Если на границе с каплей кремния в момент ее сжатия в стекле находилась пора, то кремний частично выжимал-

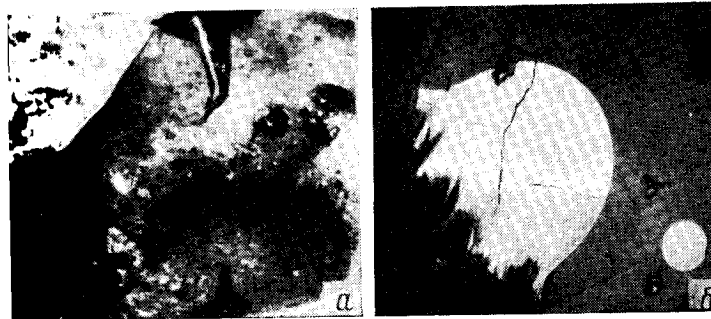


Рис. 1. Корольки кремния в кремнеземе:
а — внешний вид. $\times 10$; б — микроструктура. $\times 70$

ся в нее. Отсутствие пор в контакте с кремнием приводило к образованию трещин в стекле, которые заполнялись жидким кремнием.

Приведенные данные о характере распределения частиц в стекле, их размерах и форме свидетельствуют о том, что кремний в виде обособленных капель существовал в жидком кремнеземе. Таким образом, в условиях опытов восстановление кремнезема углеродом начиналось при температурах 1500—1550°C. До 1750°C конденсированным продуктом взаимодействия был карбид кремния, а при 1800°C и выше — кремний.

То обстоятельство, что с увеличением продолжительности выдержки при 1800—1900°C количество карбида кремния уменьшалось, а количество кремния возрастало, можно рассматривать как прямое свидетельство возникновения кремния за счет SiC. Следовательно непосредственным продуктом взаимодействия кремнезема с углеродом является карбид кремния. Кремний образуется в результате последующего взаимодействия карбида кремния с окислами кремния (SiO_2 , SiO). С целью уточнения

характера этого взаимодействия и для выяснения последовательности превращений куска углеродистого восстановителя были проведены дополнительные опыты.

Предварительно прокаленные при 1900°C кубики древесного угля или графита размером 5×6×5 мм помеща-

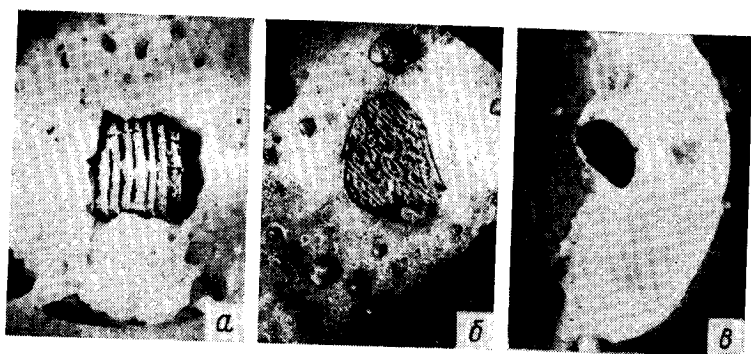


Рис. 2. Продукты взаимодействия древесного угля с кремнеземом при 1850°C и разных выдержках:

а — 10 мин, уголь частично замещен SiC; между углем и кремнеземом видна газовая полость (черное); б — 20 мин, на месте угля — карбид кремния; в — 40 мин, на месте карбида кремния — кремний (темный овал). Везде светлая основная масса — кремнезем. ×2

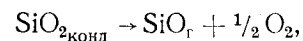
ли в графитовый тигель и засыпали со всех сторон кремнекислотой. Опыты проводили при 1800—1900°C с выдержкой 10, 20 и 40 мин.

При выдержке 10 мин между углем и кремнеземом образовалась полость (рис. 2, а). Грани кубика, а также стенки пор и каналов внутри него были покрыты дисперсным карбидом кремния. Выдержка в течение 20 мин привела практически к полному превращению угля в карбид кремния (рис. 2, б) с сохранением текстуры угля. Полость на границе SiO₂—SiC резко сократилась, и фазы контактировали одна с другой. На поверхности карбида кремния наблюдались дисперсные частицы кремния. При выдержке 40 мин на месте карбида кремния образовался королек кремния (рис. 2, в). В участках, где края королька граничили с порами, кремний был покрыт крупнокристаллическим карбидом кремния. Часто внутри таких зерен SiC наблюдались остаточные частицы кремния.

Следует отметить, что поведение древесного угля и графита в аналогичных условиях резко различается. Так, при выдержке 40 мин графит покрылся лишь тонким (около 0,1 мм) слоем карбида кремния, тогда как углерод древесного угля за это время полностью прореагировал.

Полученные экспериментальные данные в совокупности с термодинамическими расчетами дают возможность сделать заключение о механизме восстановительного процесса.

Отсутствие взаимной растворимости кремнезема и углерода, с одной стороны, и быстрое нарушение контакта между ними (с образованием полости), с другой, позволяют считать, что процессу восстановления предшествует газификация кремнезема. Известно [102], что переход кремнезема в газообразное состояние осуществляется преимущественно путем термической диссоциации:



и в меньшей степени путем его сублимации



Зависимость суммарного давления газовой фазы над кремнеземом от температуры выражается уравнением

$$\lg \Sigma p_{\text{SiO}_2} = -25580/T + 8,42. \quad (3)$$

Равновесное давление газовой фазы над SiO₂ при 1500—1800°C составляет 1·10⁻⁶—1,3·10⁻⁴ ат, однако в присутствии углерода равновесие реакций (1) и (2) резко сдвигается вправо. По данным [116, с. 226], в системе SiO₂—C парциальное давление SiO достигает 1 ат уже при 1550°C.

Если принять во внимание также возможность прямого взаимодействия кремнезема с углеродом по реакции



$$\lg p_{\text{SiO}} p_{\text{CO}} = -32090/T + 16,45, \quad (5)$$

обеспечивающей парциальное давление монооксида кремния более 1 ат уже при температуре плавления кремнезема, то можно уверенно говорить об определяющей роли процесса газификации кремнезема на первой стадии восстановления.

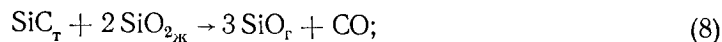
Наблюдаемые псевдоморфозы карбида кремния по углю однозначно свидетельствуют об образовании SiC в результате взаимодействия углерода с газообразным силицирующим агентом — моноокисью кремния:



$$\lg(p_{CO}/p_{SiO}) = 3610/T + 0,06. \quad (7)$$

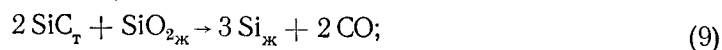
Из уравнения (7) видно, что равновесие реакции (6) сдвинуто вправо при всех положительных значениях температуры.

Завершающей стадией процесса восстановления является взаимодействие карбида кремния с окислами кремния по следующим, термодинамически наиболее вероятным реакциям:



$$\lg p_{SiO}^3 p_{CO} = -68000/T + 32,9; \quad t_{p_{SiO} + p_{CO} = 1 \text{ атм}} = 1745^\circ C;$$

$$T \uparrow, p_{SiO}, CO \uparrow.$$



$$\lg p_{CO} = -22750/T + 11,3, \quad t_{p_{CO} = 1 \text{ атм}} = 1730^\circ C;$$

$$T \uparrow, p_{CO} \uparrow.$$



$$\lg(p_{CO}/p_{SiO}) = -7280/T + 3,91; \quad t_{p_{CO} = p_{SiO}} = 1580^\circ C;$$

$$T \uparrow, p_{SiO} \downarrow.$$

На образовавшемся в процессе восстановления кремнии в некоторых участках развивается крупнокристаллический карбид кремния. Поскольку на завершающем этапе процесса свободный углерод отсутствует, естественно сделать заключение, что SiC в этом случае образуется за счет взаимодействия кремния с окисью углерода. Для проверки этого предположения смесь кремния и кремне-

зема помещали в тигель из карбида кремния и нагревали в печи Таммана до 1800°C, в результате чего корольки кремния оказались окаймленными зернами карбида кремния (рис. 3). Это свидетельствует о протекании реакций (9) или (10) в обратном направлении при температурах ниже 1730—1580°C. Образующийся при этом карбид кремния целесообразно называть вторичным.

Полученные данные и сопоставление их с существующими представлениями позволяют сделать вывод о том, что в лабораторных условиях в температурном интервале 1500—1850°C процесс восстановления кремнезема углеродом включает в себя ряд последовательных стадий, основными из которых являются:

а) газификация кремнезема с образованием SiO (в соответствии с реакциями первой стадии схем 4, 7, 9 и второй стадии схемы 6);

б) взаимодействие монооксида кремния и углерода с образованием карбида кремния (в соответствии с реакциями второй стадии схем 7—9 и третьей стадии схемы 6);

в) взаимодействие карбида кремния с кремнеземом и моноокисью кремния с образованием элементарного кремния (по реакциям последней стадии схем 6—10); схематически стадийность восстановления можно представить так:

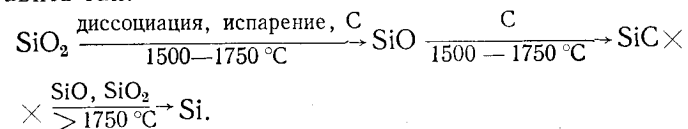


Рис. 3. Гранулы кремния белые, окаймленные карбидом кремния, среди кремнезема. X70

Изучение взаимодействия кварцитов с углеродом¹

Различные типы кремнеземсодержащих материалов, встречаемых в природе, могут значительно различаться по поведению при высоких температурах, особенно в восстановительной среде [26, с. 177; 123, 124]. Так, кварциты, содержащие 0,13—0,55% графитоподобного углерода, при выплавке ферросилиция вспучиваются, покрывая колошник кварцевой массой пемзовидного строения. Газопроницаемость колошника при этом резко уменьшается, поэтому пригодность кварцитов того или иного месторождения для ферросплавного производства необходимо определять не только химическим составом, но и рядом их металлургических свойств: поведением при высоких температурах (растрескиваемостью, рассыпаемостью, вспучиваемостью и др.), скоростью взаимодействия их с восстановителем и т. д. При изучении кварцитов Койтасского месторождения (в Казахстане) установлены некоторые особенности поведения различных по структуре разновидностей в восстановительных условиях.

Исследованные кварциты имели следующий химический состав, % (по массе): 98,60—99,10 SiO_2 ; 0,1—0,4 Al_2O_3 ; 0,46—0,50 CaO ; 1,02—1,22 Fe_2O_3 ; 0,06—0,09 TiO_2 . По внешнему виду и микроструктуре среди них выделены три разновидности: 1К, 2К и 3К.

Кварциты 1К мелкозернистые, имеют неоднородную микроструктуру — контактную и базальную. В участках с базальной структурой зерна кварца цементируются вторичным тонкокристаллическим кварцем в смеси с небольшим количеством халцедона. Размер зерен кварца 0,2—0,8 мм, форма округлая, овальная, иногда остроугольная. Примеси гидроксидов железа, дисперсных частиц глинистого вещества, приуроченные к зернам кварца или к цементирующей массе, составляют около 1,5%.

Кварциты 2К содержат меньше цементного тонкозернистого кварца, структура их в основном контактная, количество примесей в них 1,0%.

Кварциты 3К, внешне похожие на разновидность 2К, состоят из угловатых, слабо окатанных тесно соприкасающихся зерен кварца. Цементного кварца почти нет. Количество примесей примерно такое же, как и в кварцитах 2К.

¹ Исследование выполнено совместно с М. С. Хрущевым.

Поведение кварцитов при нагревании в восстановительной атмосфере

Опыты проводили в печи Таммана. Куски кварцитов размером от 26 до 35 мм помещали в графитовые тигли и нагревали до заданной температуры. Скорость нагрева во всех опытах была различной и изменялась от 46 до 158 град/мин.

При нагреве койтасские кварциты не растрескивались, что и следовало ожидать на основании микроскопического исследования, обнаружившего в них большое количество пор и цементного кварца. Так, пористость кварцитов 1К составляла 8,6%, а кварцитов 3К—3,3%.

Нагрев кварцитов 1К до 950°C показал, что по границам зерен кварца и в самих зернах возникли трещины в результате превращения β -кварца в α . Нагрев до 1150°C привел к увеличению зазоров между зернами кварца и появлению в них сетки трещин. С периферии зерна кварца оказались слабо кристобалитизированными; при 1400°C зерна кварца были сплошь разбиты трещинами и в большинстве с периферии кристобалитизированы, окислы железа восстановлены и на их месте образовались корольки металла.

Зерна кварца в кварцитах 3К при 1400°C были кристобалитизированы сильнее. Неизменными остались лишь центральные участки зерна. Кристобалит развивался по кварцу с периферии зерен и вдоль трещин, вероятно, под влиянием примесей, имевшихся в этих участках в больших количествах [125].

Таким образом, кристобалитизация кварца койтасских кварцитов не приводит к растрескиванию породы при нагреве, как это происходит с древними бесцементными кварцитами [26, с. 177], а вызывает лишь сильное разрыхление ее.

Зависимость скорости восстановления кремнезема от структуры исходных материалов (кварцитов и восстановителя)

В опытах использовали кварциты фракций 0,2—0,315 и 0,315—0,400 мм. Восстановителем служил графит марки С-4, крупность которого соответствовала крупности кварцитов. Опыты проводили при 1600, 1700 и 1750°C,

температуру непрерывно контролировали вольфрам-ре-
лиевой термомарой.

Молекулярное отношение кремнезема к углероду рав-
нялось единице. Методика проведения экспериментов со-
стояла в следующем: тигли закрывали графитовыми
пробками, имеющими для выхода газообразных продук-
тов реакции отверстие диаметром 2 мм. Кроме того, тиг-
ли со смесью предварительно нагревали до 700—800°C,
после чего устанавливали в печи, нагретой до заданной
температуры. После взвешивания продукты реакции
подвергали химическому, микроскопическому и в неко-
торых случаях рентгенофазовому анализу.

На рис. 4 представлены кривые изменения убыли мас-
сы реагентов P во время τ при взаимодействии кварци-
тов 1К и 2К фракции 0,315—0,4 мм с графитом при
1700—1750°C. Суммарная скорость восстановления квар-

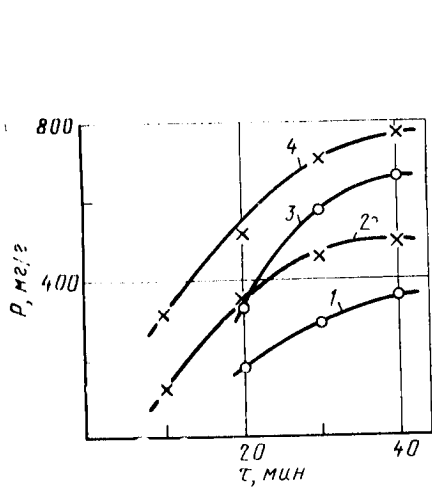


Рис. 4. Кривые зависимости суммарной
скорости взаимодействия кварцитов с гра-
фитом от температуры: 1700°C (1, 2),
1750°C (3, 4) и времени выдержки: квар-
цит 2К (1, 3), кварцит 1К (2, 4)

цитов 1К (кривые 2, 4) значительно больше, чем кварци-
тов 2К (кривые 1, 3), что объясняется, по-видимому,
большим содержанием и более благоприятным сочетани-
ем в кварцитах 1К примесей по сравнению с кварцита-
ми 2К.

По данным работы [125], влияние примесей особенно
велико на первой стадии восстановления, связанной с
диссоциацией кремнезема по реакции (1). Примеси в
кварцитах находятся в сильно диспергированном состоя-
нии и при нагреве могут образовывать с кремнеземом
леглоплавкие эвтектики. Наибольшее количество жид-
кой фазы может появляться уже при 1500°C [126]. Сле-
довательно, не исключено, что большая скорость восста-
новления кварцитов 1К по сравнению с кварцитами 2К
связана с более ранним появлением в них жидкой фазы.

На рис. 5 приведены кинетические кривые образова-
ния Si, SiC, SiO, полученные при взаимодействии квар-
цитов 1К и 2К с графитом при 1750°C. Большая скорость
взаимодействия кварцитов 1К с графитом вызвана ин-
тенсивным образованием и улетучиванием окиси крем-
ния. Так, при выдержке 20 мин улетучивание кремния
для кварцитов 1К составило 0,58 г, а для кварцитов
2К — лишь 0,13 г, т. е. почти в 4,5 раза меньше. В то же
время содержание карбида кремния в продуктах реакции
в обоих одинаково. Отмеченное обстоятельство указыва-
ет на то, что в условиях опытов скорость образования
SiC определялась скоростью не диссоциации SiO₂, а вза-
имодействия окиси кремния с углеродом.

Эти опыты позволяют сделать вывод о том, что для
интенсификации процесса восстановления и сведения к
минимуму потерь кремния в виде SiO необходимо ис-
пользовать восстановитель с наибольшей реакционной
способностью.

Изучение взаимодействия известково-кремнеземистой смеси с углеродом

Созместное восстановление кремния и кальция угле-
родом лежит в основе одностадийного производства си-
ликокальция. Этот процесс мало изучен. Имеется пред-
положение [100], что образование силикокальция проте-
кает с участием промежуточных продуктов — SiC, CaC₂
и SiO. Косвенным доказательством значительного уча-
стия карбида кремния в процессе получения силикокаль-
ция служит исследование фазового состава настыви, об-
разующейся при выплавке этого сплава [127]. Темпера-
тура начала образования силикокальция, по термодина-
мическим расчетам [100], составляет 1577°C. В то же

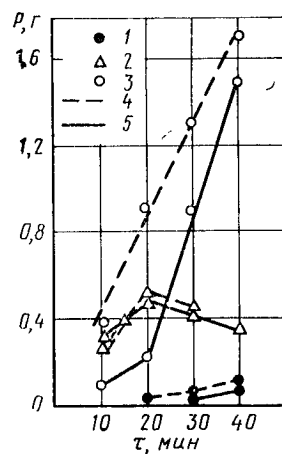


Рис. 5. Кинетические кривые образования кремния,
карбида кремния и монооксида кремния в системе квар-
цит — графит при 1750°C:
1 — Si; 2 — SiC; 3 — SiO;
4 — кварцит 1К; 5 — кварцит 2К

время восстановления кремния из SiO_2 углеродом осуществляется лишь при температуре выше 1750°C . Отмеченное обстоятельство, а также последовательность восстановления кремния и кальция позволили предполагать, что температура начала образования силикокальция должна быть значительно выше 1577°C .

В работе [36] была предпринята попытка выяснить, при какой температуре начинается образование силикокальция и через какие промежуточные стадии проходит этот процесс.

Опыты проводили в печи Таммана при атмосферном давлении и температурах $1550\text{--}2200^\circ\text{C}$, используя кварц и известь фракции 1—3 мм. Температуру измеряли вольфрам-рениевой термпарой. Были проведены три серии опытов. В опытах первой серии восстановителем служили кубики древесного угля, предварительно прокаленные при 1800°C . В качестве реакционного сосуда использовали тигли из карбида кремния. Соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ задавалось равным 0,15. Во второй серии восстановителем являлся графит марки С-4, а в третьей — графит тигля. В опытах второй и третьей серий восстановление кремния и кальция проводили в графитовых тиглях высотой 0,2 м. Соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, как и в промышленной шихте, равнялось 0,35*. В опытах второй серии температура в верхней зоне тигля была 1400°C , а в нижней 1900°C ; в третьей серии опытов — соответственно 1550 и $2000\text{--}2200^\circ\text{C}$. Время изотермической выдержки во всех опытах составляло 10 мин. Конденсированные продукты реакций исследовали микроскопическим методом.

Опыты первой серии показали, что при температуре 1550°C продуктами процесса являются спекшиеся кремнеземистые частицы с показателем светопреломления $N=1,470$ и небольшие обособления стекла ($N=1,507$), образовавшиеся в результате взаимодействия SiO_2 с CaO . Уголь на глубину до 0,2 мм превратился в агрегатную смесь дисперсных частиц карбида кремния. При 1750 и 1850°C продуктами взаимодействия также были карбид кремния и две силикатные фазы, одна из которых была близка по составу к SiO_2 ($N=1,460 \div 1,470$),

* Соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, равные 0,15 и 0,35, выбраны из расчета получения сплава с содержанием 15 и 30% Са соответственно.

а другая представляла собой известково-кремнеземистое стекло ($N=1,507 \div 1,520$) и находилась среди первой фазы в виде каплевидных обособлений. Кроме того, капли основного стекла содержали в себе эмульсионную взвесь частиц более кислого состава. Таким образом, в этих опытах наблюдалось явное разделение силикатного расплава на две несмешивающиеся жидкости.

При 2000°C относительное количество кислого кремнеземистого стекла стало меньше и преобладающей фазой оказалось стекло основного состава ($N=1,512 \div 1,570$). Кубик угля почти полностью превратился в дисперсный карбид кремния (рис. 6), однако в его центральной части сохранились реликты угольного вещества.

В периферийной части кубиков наряду с карбидом кремния наблюдались частицы кремния. Таким образом, с повышением температуры до 2000°C происходило обеднение расплава кремнеземом и превращение его в более основной.

Во второй серии опытов пробы, взятые в верхней части тигля, состояли из спекшихся зерен кристобалита, кварцевого стекла, а также и небольшого количества агрегатных зерен волластонита ($\gamma\text{-CaSiO}_3$, $N'_g=1,632$, $N'_p=1,620$).

Пробы из нижней части тигля состояли из графита, карбида кремния и силикатной массы. Карбид кремния наблюдался в виде тонкозернистых агрегатов по границам чешуек графита и в виде хорошо образованных кристаллов, располагавшихся среди силикатной массы. В силикатной массе были обнаружены волластонит, двухкальциевый силикат ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $N'_g=1,730$, $N'_p=1,710$ и $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $N'_g=1,650$, $N'_p=1,640$) и непрозрачное силикатное стекло, содержащее дисперсный SiC. Стенки и дно графитового тигля в этой зоне на глубину

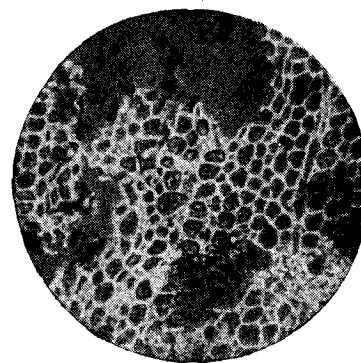


Рис. 6. Псевдоморфоза карбида кремния по древесному углю среди известково-кремнеземистой массы (серое). $\times 260$

до 2,0 мм значительно изменились. Этот слой состоял из зерен карбида кремния, остаточных чешуек графита и шлаковой фазы, располагавшейся в промежутках между частицами карбида кремния и графита. Основными составляющими шлака являлись двухкальциевый силикат и волластонит.

Таким образом, и опыты второй серии показали, что при нагреве смеси $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{C}$ до 1900°C вначале происходит образование карбида кремния. Расплав все больше обогащается окисью кальция, приближаясь по составу к двухкальциевому силикату.

В опытах третьей серии температура в верхней и нижней зонах тигля была соответственно на 150 и 100—200 град выше, чем в опытах второй серии.

Микроскопические исследования проб, взятых в верхней зоне тигля, показали, что они состоят из известково-кремнеземистого стекла ($N=1,520$). Стенки тигля были покрыты тонким слоем шлака, состоящего из волластонита и стекла. Взаимодействия графитового тигля с силикатным расплавом не наблюдалось. Пробы, взятые в нижней зоне тигля, также состояли из смеси силикатного стекла ($N=1,550$) и волластонита. Однако в непосредственном контакте с тиглем в шлаке наблюдался тонкодисперсный карбид кремния. Стенка тигля на глубину до 2 мм была преобразована, и этот слой состоял

из карбида кремния, шлаковой фазы и металла. В небольшом количестве присутствовал карбид кальция. Шлак состоял преимущественно из двухкальциевого силиката, а сплав — из кремния и силицидов кальция.

Заслуживает внимания характер взаимодействия между двухкальциевым силикатом, карбидом кремния и силикокальцием. В глубине стенки тигля, вблизи неизменного

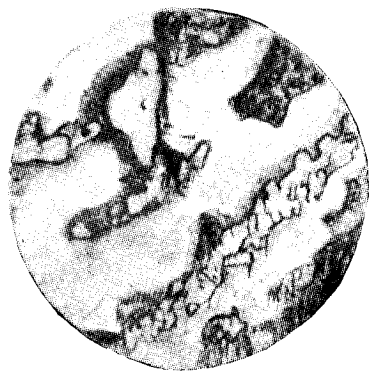
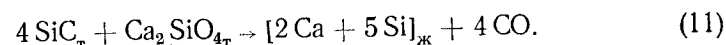


Рис. 7. Обособление силикокальция (белое) среди агрегатной смеси карбида кремния (рельефные зерна) и двухкальциевого силиката (темно-серые участки). $\times 200$

графитового слоя, преобладающей фазой являлся двухкальциевый силикат, в массе которого равномерно располагались агрегаты зерен карбида кремния. Ближе к центру тигля наряду с двухкальциевым силикатом и карбидом кремния присутствовала металлическая фаза (рис. 7). Характерно, что с увеличением металлической фазы уменьшалось содержание карбида кремния и двухкальциевого силиката, часто карбид кремния наблюдался в виде остаточных зерен среди металла.

На основании этих фактов можно сделать заключение о том, что силикокальций является продуктом взаимодействия карбида кремния с расплавом, близким по составу к Ca_2SiO_4 . Этот вывод согласуется с данными термодинамических расчетов [128], свидетельствующими о возможности образования силикокальция в реальных условиях в результате взаимодействия карбида кремния с ортосиликатом кальция при температурах выше 1850°C :



$$\lg p_{\text{CO}} = -6700/T + 3,15, \quad t_{p_{\text{CO}}=1 \text{ атм}} = 1850^\circ\text{C};$$

$$T \uparrow, p_{\text{CO}} \uparrow. \quad (12)$$

Как показали опыты, силикокальций образуется при температурах выше 2000°C . Этим объясняется необходимость высокой концентрации энергии в электропечах, выплавляющих силикокальций.

Что касается карбида кальция, присутствовавшего в образцах в небольшом количестве, то роль его как промежуточного продукта в процессе получения силикокальция, вероятно, незначительна.

Исследование эволюции шихтовых материалов при выплавке ферросилиция в промышленных печах

Шихтовыми материалами при выплавке ферросилиция являются кварцит, кокс и железная стружка. В настоящее время на некоторых заводах используют отходы графитового производства, иногда в шихту добавляют древесные опилки, а в качестве флюсующей добавки — плавиковый шпат. В период проведения исследований на Кузнецком заводе в шихту добавляли только опилки и

Химический состав сырьевых материалов, используемых при выплавке ферросилиция *

Завод-потребитель	Месторождение или место изготовления	Материал	Содержание, %														
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	S	влага	зола	P	п. п. п.	Σ			
Алмазненский, Запорожский ЧЭМК Кузнецкий	Овручское	Кварцит	97,8	1,17	0,14	0,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	99,69
			98,16 98,16	0,80 0,49	0,50 0,51	0,10 0,48	0,10 0,11	0,20 0,08	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Алмазненский, Запорожский	Донбасс	Кокс Кварцит	44,0	22,5	—	—	—	—	—	—	—	1,5	5,0	9,5	—	3,0	— 98,65
ЧЭМК	Южный Урал	Кокс Кварцит	52,0	28,0	—	—	—	—	—	—	—	0,6	11,0	13,0	—	1,5	— 98,50
Кузнецкий	Кузбасс	Кокс Кварцит	52,0	29,0	—	—	—	—	—	—	—	0,5	5,0	11,5	—	1,5	— 99,30

* Здесь и далее (если это не оговорено) анализы выполнены в химической лаборатории Челябинского НИИ металлургии. Прочерк — не определялось.

плавиковый шпат. На других заводах применяли в основном кварцит, кокс и стружку. Химический состав сырья, использованного разными заводами, приведен в табл. 1.

Минеральный состав кварцитов — кварц, глинистые глиноземсодержащие примазки, включения сульфидов или окислов железа, карбонатов кальция, сульфата бария. Фазовый состав кокса — углеродистое вещество, по свойствам являющееся промежуточным между каменным углем и графитом и называемое графитинитом [129]; зола, представляющая собой силикатное стекло; сульфид железа.

Выплавку ферросилиция осуществляют в открытых или закрытых [100, 101, 104, 106] печах.

Строение ванны печи и вещественный состав продуктов плавки

В отечественной литературе первые сведения о строении ванны ферросплавной печи содержатся в работе [130], где дается такая картина расположения материалов в печи: на подине — ферросплав, над сплавом — шлак, над шлаком — шихта. Между шихтой и электродом имеется газовый проводник. Стенки печи покрыты слоем гарниссажа. Каких-либо сведений о вещественном составе шлака и гарниссажа не приводится.

На рис. 8 показана схема строения ванны печи по

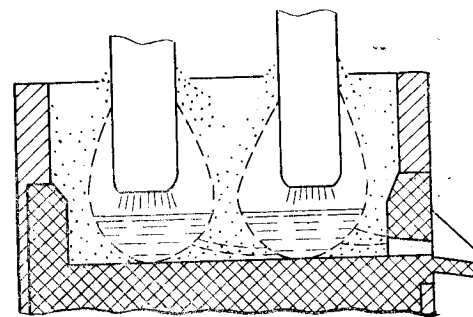


Рис. 8. Схема строения ванны печи для выплавки ферросилиция по Ф. П. Еднералу [131]

Ф. П. Еднералу [131]. По его мнению, процесс плавки в печи происходит главным образом под электродами. Здесь образуются своеобразные «тигли», в которых про-

исходят плавление и восстановление кремнезема. Образование тигля вызвано тем, что шихта по диаметру печи разогревается неравномерно. На некотором удалении от электрода шихта только спекается и образует как бы стенки тигля, внутри которых происходит плавление. Сверху тигель закрыт конусом шихты. Снизу тигель расплавлен и через металл сообщается с тиглями под другими электродами. Стенки и свод тигля непрерывно оплавляются и замещаются новыми порциями шихты.

В приведенной схеме не совсем ясно, что представляет собой расплав, находящийся на подине, — или это расплавленный кварцит, или конечный шлак; в каком соотношении с этим расплавом находится ферросилиций и в каких участках он скапливается.

Схема строения ванны печи, близкая к описанной выше, приведена и в работе [132]. Под каждым электродом образуется газовое пространство — тигель, стенками которого является спекшаяся шихта, днищем — расплав, сводом — электрод. Стенки тигля внизу переходят непосредственно в расплав.

И здесь неясно, что подразумевается под расплавом — или ферросилиций, или недовосстановленная шихта, или шлак, или все вместе.

Я. С. Щедровицкий [104] предложил следующую схему строения ванны печи, производящей кремнистые сплавы:

1. Расплав располагается не на подине, а в «магме» горна, скапливаясь в «озерах», соединенных с подэлектродным пространством узкими ходами.

2. Тигель — не газовое пространство под электродом, а часть рабочего пространства, в которой наблюдается непосредственный сход шихты вокруг рабочего конца электрода.

3. В двух- и трехэлектродных печах всегда образуется боковой гарниссаж, который идет от футеровки и треугольниками вдается в межэлектродное пространство, отделяя каждый из тиглей друг от друга.

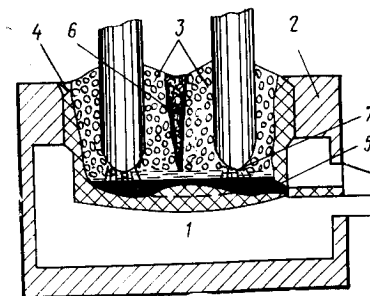
4. Стенки и дно тиглей состоят из карборундового скелета, поры которого заполнены сплавом ферросилиция и шлаком с преобладанием глинозема — это и есть основа гарниссажа ванны.

Таким образом, по мнению Я. С. Щедровицкого, стенки тигля образуются не из непрореагировавшей шихты,

а из карборунда, пропитанного различными веществами, заполняющими тигель. При длительной и устойчивой работе печи стенки и дно тигля представляют собой изотермическую поверхность, температура которой близка к 1725°C , так как выше этой температуры SiC разрушается моноокисью кремния и жидким кремнием или диссоциирует на кремний и углерод.

В рассмотренной схеме, так же как и в двух предыдущих, не сказано, что за расплав располагается в магме горна. Если этот ферросилиций, то где скапливается шлак? Что представляет собой магма, каково ее взаимо-

Рис. 9. Схема строения ванны печи для выплавки ферросилиция при выплавке кремнистых сплавов по В. П. Елютину и др. [100]:
1 — угольная футеровка; 2 — шамот; 3 — реакционные тигли; 4 — гарниссаж; 5 — металл; 6 — зона медленного схода шихты; 7 — зона электрических дуг



отношение со шлаками и с материалом, слагающим дно тигля.

На рис. 9 показана схема строения ванны печи, приведенная в работе [100]. Здесь, так же как и в работе [104], реакционными тиглями считается пространство вокруг электродов, заполненное непрерывно спускающейся шихтой. Стенки и подина покрыты слоем гарниссажа. Металл располагается на гарниссаже в подэлектродном пространстве сплошным слоем. Над металлом находится слой шлака. О составе стенового и подового гарниссажа сведений нет.

Авторы работы [133] путем зондирования рабочего пространства установили наличие газовых полостей вокруг нижних частей электродов. Размер полостей зависит от режима работы. Глубина их от нижнего конца электрода до расплава колеблется от 30 до 300 мм, общая высота достигает 1800 мм. В горизонтальном направлении стенки полостей отстоят от электродов на расстоянии до 900 мм. На рис. 10 показана конфигурация полостей. Из приведенных данных следует, что подо-

сти по существу являются реакционными тиглями и в этом смысле представление авторов [133] о строении ванны печи согласуется с мнением авторов работ [100, 131, 132].

По А. С. Микулинскому [101], предполагаемая схема расположения материалов в печи такова: вокруг электродов — область сходящей шихты (тигель). За тиглем область несходящего полупродукта (рис. 11). На подине — слой тестообразной полурасплавленной и частично застывшей массы. На этом слое скапливается жидкий

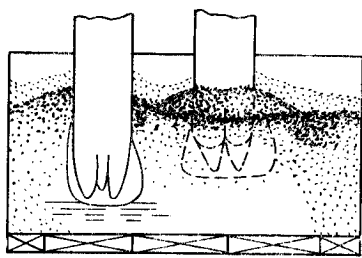


Рис. 10. Конфигурация полостей вокруг электродов по И. Т. Жердеву [133]

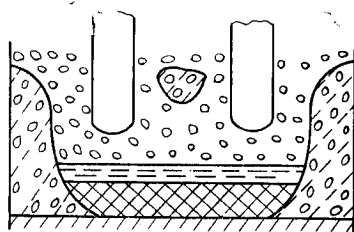


Рис. 11. Схема строения ванны печи по А. С. Микулинскому [101]

сплав, который сверху отделен от твердой шихты таким же тестообразным материалом. В нижней части тигля у торцов электродов при спекании шихты образуются полости, заполненные парами и газами.

В приведенной схеме стеновой гарнисаж рассматривается как несходящий полупродукт, а подовый — как тестообразная, частично застывшая масса. Вещественный состав этих материалов не приводится. Жидкие продукты — ферросилиций и шлак объединены под общим названием «плав» и в пространстве друг от друга не обособлены.

Из приведенного обзора видно, что в большинстве схем имеются и общие черты и значительные расхождения. При этом практически все они (за исключением схемы Я. С. Щедровицкого) построены без привлечения данных по вещественному составу материалов, заполняющих ванну печи. Это, собственно, и является основной причиной разноречивости перечисленных построений.

Для изучения строения ванны и поведения материалов в печах для выплавки ферросилиция на Алмазьянском заводе было отобрано свыше 100 проб материалов из различных участков ванн двух печей, остановленных на ремонт, а также несколько проб из зоны схода шихты на действующей печи¹.

Обследованные печи мощностью 16,5 тыс. ква работали около трех лет в закрытом режиме преимущественно

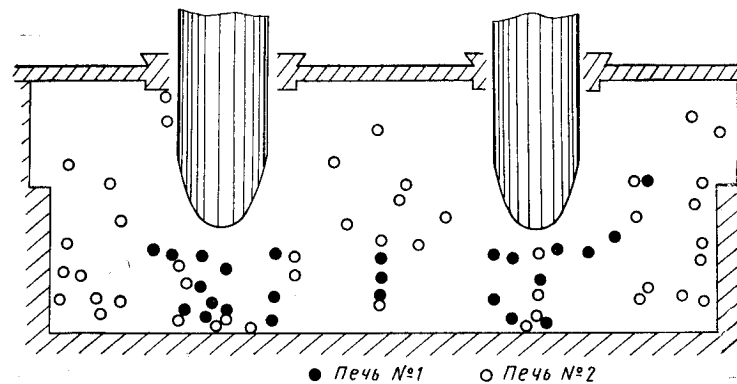


Рис. 12. Схема отбора проб в ваннах печей, выплавлявших 45%-ный ферросилиций

на выплавке 45%-ного ферросилиция и лишь в некоторые периоды — на выплавке ферросилиция низкопроцентных марок. Через сутки после остановки печи охлаждали водой, которую подавали в течение 1,5 суток на колошник и окна, вырезанные в корпусе. Через трое суток был произведен взрыв «козла», который распался на ряд крупных блоков, что позволило изучить строение внутренних частей ванны и отобрать пробы в разных сечениях по горизонтали и вертикали.

Схема отбора проб приведена на рис. 12. Естественно, что все образцы были отобраны не в одном разрезе, но для наглядности и удобства точки отбора всех образцов были даны на одной вертикальной плоскости. В координатах отмечено расстояние от подины и боковой футеровки печи.

¹ Большая часть проб была отобрана и представлена для исследования И. И. Барашкиным.

На основании проведенных исследований — зарисовок макростроения блоков «козла», химического и микроскопического изучения образцов выделены следующие зоны в ванне печи для выплавки ферросилиция (рис. 13): *I* — зона активного схода шихты; *II* — поверхностный

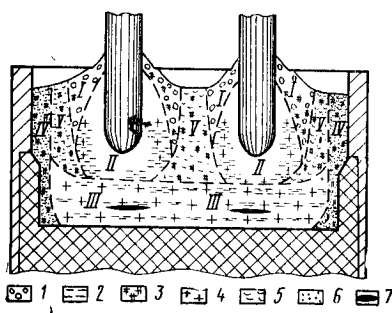


Рис. 13. Схема строения ванны печи для выплавки ферросилиция по проведенным исследованиям [43]:

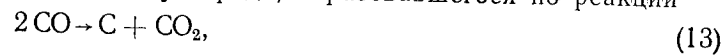
I-V — зоны (см. по тексту): *1* — кварцит исходный, кристаллитизированный; *2* — шлаковая фаза; *3* — кокс, частично или нацело замещенный β -SiC; *4* — карбид кремния α -SiC; *5* — спекшийся кварцит; *6* — конденсаты; *7* — сплав

слоя тигра; *III* — шлако-карбидная зона горна; *IV* — боковой гарниссаж (гарниссаж стен); *V* — зона медленного схода шихты.

Зона активного схода шихты

В этой зоне пробы были взяты только с двух горизонтов на действующей печи. На остановленной печи материалы из этой зоны не отбирали, поскольку при подъеме электродов произошло перемешивание материалов из верхних и нижних горизонтов. Исследованные пробы были отобраны из-под воронки (проба 217) и на 200 мм ниже (проба 218).

Пробы материалов из верхней части столба шихты содержали потемневшие и растрескавшиеся куски кварцита, кокс и железную стружку. Преобразование кварцита здесь выразилось в следующем: он потемнел вследствие отложения на его поверхности конденсатов, состоящих из сажистого углерода, образовавшегося по реакции



и продуктов распада SiO:



растрескался в результате объемных изменений, вызванных модификационными превращениями кварца, а за-

тем кристобалита, который практически полностью слагал приповерхностный (толщиной до 20 мм) слой кусков кварцита. Кристобалит присутствовал в виде двух модификаций — метакристобалит ($N=1,486$) и β -кристобалит ($N_0=1,487$, $N_e=1,484$). Во многих образцах кварцита в промежутках между зернами кварца и кристобалита появилось стекло (рис. 14) с показателем светопреломления (1,460—1,470), несколько большим, чем у чистого кварцевого стекла.

Следовательно, уже на этом горизонте в кварците появилась жидкая фаза в результате взаимодействия кварца с примесями, имевшимися в кварците¹.

Кокс практически не претерпел изменений и лишь с поверхности был иногда покрыт тонкой пленкой конденсатов. Железная стружка стала более хрупкой, чем исходная. Поверхность ее была покрыта тонким слоем окислы, состоящей из магнетита Fe_3O_4 , фаялита Fe_2SiO_4 и силикатного стекла. Следовательно, если принять, что стружка, загружаемая в печь, покрыта слоем Fe_2O_3 , то уже под воронкой происходит частичное восстановление окиси железа до Fe_3O_4 и FeO . Последние взаимодействуют с кремнеземом, образуя сравнительно легкоплавкие расплавы, покрывающие тонкой пленкой стружку. При охлаждении в этой пленке образовались магнетит, фаялит и стекло.

Пробы, отобранные на 200 мм ниже предыдущих, практически не сдержали кварца — он был или кристаллитизирован, или превратился в стекло. Особенно от-

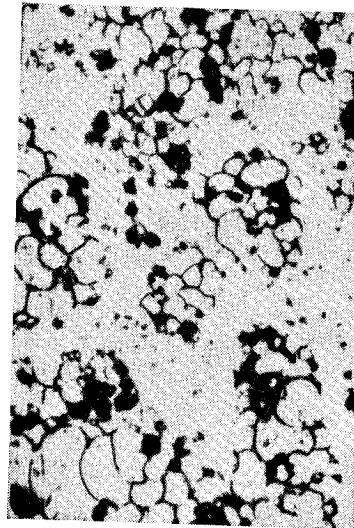


Рис. 14. Агрегаты кристобалита (скорлуповатые), сцементированные стеклом. $\times 112$

¹ Более подробно о преобразованиях кварцитов в электротермическом процессе см. в разделе, посвященном выплавке ферросиликохрома.

четливо остеклование кварцита видно с периферии его кусков. Стекло в основной массе мало отличалось от чисто кварцевого — его светопреломление составляло 1,460. Однако в некоторых участках, где оно заполнило промежутки между кристаллами кристобалита, светопреломление возросло до 1,470. Кокс в этой зоне с поверхности превратился в дисперсный карбид кремния. Толщина слоя составляла 0,5—1 мм. Подавляющая масса пор в коксе и в верхнем горизонте в исходном коксе была не заполнена, и лишь в отдельных участках встречалось силикатное стекло с показателем светопреломления, равным 1,540—1,550, что соответствует показателю светопреломления стекла, являющегося основной фазой золы кокса.

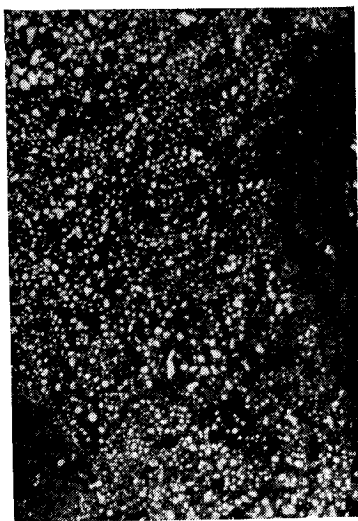


Рис. 15. Микроструктура конденсата, состоящего из кремния (белые глобулы) и смеси кремнезема с дисперсным карбидом кремния (основа). $\times 112$

Подтверждается микроскопически — наряду с α -фазой Fe_5Si_3 встречается и η -фаза Fe_3Si_2 , что на диаграмме состояния Fe—Si отвечает содержанию 15—20% Si.

Количественное соотношение фаз в пробах из обоих описанных горизонтов зоны активного схода шихты по-

Поверхность кусков кварцита и кокса на этом горизонте была в значительной степени покрыта продуктами конденсации возгонов в виде корочек, пленок и мелкобугорчатых натечных образований (рис. 15) бурого цвета, состоявших из дисперсных частиц кремния и карбида кремния, скрепленных аморфным кремнеземом или кристобалитом. Здесь же присутствовали скопления дисперсных частиц сажистого углерода. Железная стружка на этом горизонте утратила свою первоначальную форму, оплавилась и превратилась в корольки сплава с содержанием кремния до 20%. Это

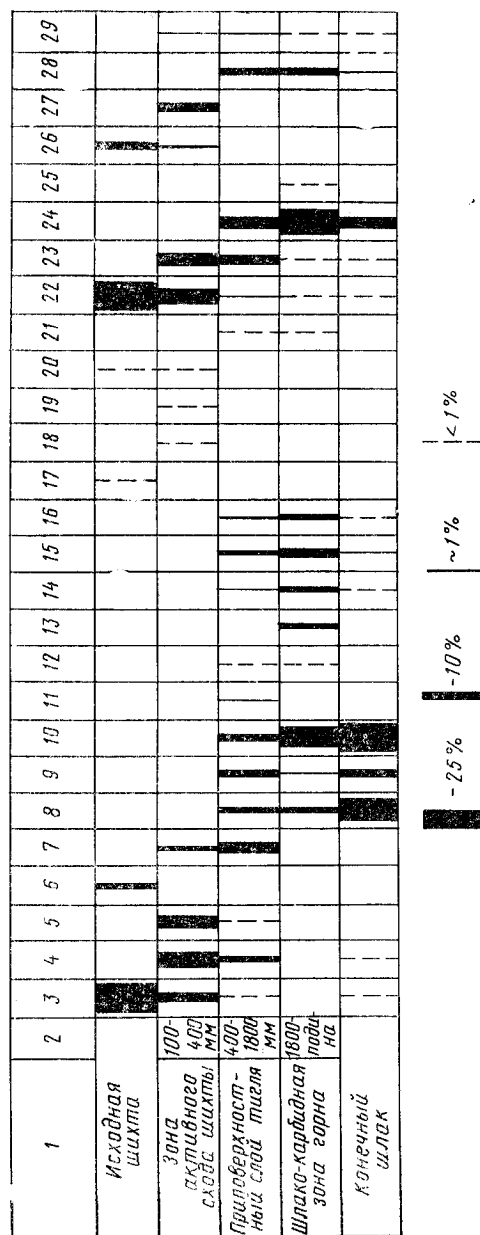


Рис. 16. Диаграмма эволюции фазового состава шихтовых материалов и продуктов плавки в ванне печи при выплавке Sn45 , % (объемн.).
1 — материал, зона; 2 — расстояние от среза воронки; 3 — кварц; 4 — кристобалит; 5 — стекло ($N = 1,60 \div 1,470$); 6 — аморфный силикатный примесный и зона кокса; 7 — стекло ($N = 1,480 \div 1,570$); 8 — стекло ($N = 1,580 \div 1,640$); 9 — анортит; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 10 — фелит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; 11 — муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 12 — ларнит Ca_2SiO_4 ; 13 — $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$; 14 — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 15 — шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 16 — корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 17 — Fe_2O_3 ; 18 — Fe_3O_4 и FeO ; 19 — фаялит Fe_3SiO_4 ; 20 — сульфиды железа; 21 — ольбанит CaS ; 22 — кокс; 23 — дисперсный $\beta\text{-SiC}$; 24 — кристаллический $\alpha\text{-SiC}$; 25 — графит; 26 — железная стружка; 27 — ферросилиций (Si до 20%); 28 — ферросилиций ($\text{Si} > 20\%$); 29 — конденсаты и продукты распада возгонов (Si, SiO_2 , SiC , C, MgO)

казано на рис. 16. Характерной чертой материалов из этого участка ванны печи является то, что они еще слабо спечены и в них только начали появляться жидкие фазы.

Поверхностный слой тигля

Принимая представление, что вокруг нижних концов электродов во время работы печи существуют газовые полости, являющиеся внутренним пространством реакционных тиглей, слой материалов, граничащий с этими полостями, мы определили как поверхностный слой тигля и выделили его в самостоятельную зону, которая кверху переходит непосредственно в зону активного схода шихты (см. рис. 13).

Количественное соотношение фаз в пробах этой зоны дано на рис. 16.

По внешнему виду материал, составляющий описываемую зону в одних участках (непосредственно под электродом), аналогичен конечному шлаку; в других (поверхность стенки тигля) материал имеет пористое или даже пенное строение, что свидетельствует о его бывшей газонасыщенности.

В некоторых образцах встречались довольно крупные (до 3 см) полости, подобные полостям выщелачивания в горных породах, внутри которых были выкристаллизованы пластинчатые кристаллы корунда или моноалюмината кальция. Химический состав проб приведен в табл. 2.

По сравнению с составом исходных кварцитов в пробах с поверхности тигля наблюдается значительное содержание глинозема и извести, а некоторые пробы по составу (за вычетом карбида кремния) отвечают конечному шлаку (проба 190).

Фигуративные точки составов на трехкомпонентной диаграмме $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ располагаются в полях кристаллизации кремнезема, муллита и анортита, т. е. в областях, отвечающих значительно более кислым составам, чем те, в каких кристаллизуется большинство шлаков ферросилиция (рис. 17).

Микроскопическое изучение образцов из поверхностного слоя тигля показало, что материал во всех участках этой зоны прошел стадию расплава и лишь кое-где встречались обломки кристобалитизированного кварца.

Таблица 2

Вещественный состав материалов из различных зон ванны печи, выплавлявших ферросилиций

Зона	Номер образца	Содержание, %										Фазовый состав
		Al_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	BaO	SiC	C	Si	Fe	Σ	
Поверхностный слой тигля	230	3,53	1,40	50,6	0,70	—	28,96	0,4	6,14	8,67	100,4	Стекло, β -кристобалит, кокс, SiC, FeSi
	148	25,0	11,8	41,3	2,67	—	16,2	0,38	0,5	2,46	100,0	Анортит, стекло, шпинель, кокс, SiC, β -кристобалит, FeSi
	190	24,69	18,64	24,34	6,01	—	24,26	—	0,53	1,53	100,0	Анортит, геленит, шпинель, ольдгамит, возгоны
Шлакокарбидная зона горна	200	38,7	25,7	7,96	1,89	0,90	15,0	3,0	6,0	0,75	99,98	Геленит, анортит, моноалюминат кальция, SiC, кокс, FeSi
	189	27,76	7,94	16,35	4,19	—	31,10	—	3,08	9,55	100,0	Геленит, двуалюминат кальция, известковый β -глинозем, шпинель, ольдгамит, Si
	174	16,96	16,3	7,0	0,51	0,64	51,4	0,58	2,58	4,1	100,22	Геленит, SiC, шпинель, ольдгамит, стекло, FeSi

Зона	Номер образ-ца	Содержание, %										Фазовый состав
		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	BaO	SiC	C	Si	Fe	Σ	
Шлако-карбидная зона горна	202	17,3	16,7	9,55	0,60	0,50	45,5	0,45	2,0	7,2	99,98	Геленит, шпинель, ольдгамит, SiC, FeSi
	203	17,60	15,60	9,50	1,10	0,53	0,72	41,93	0,75	12,20	99,93	Геленит, двукальциевый силикат, кварц, SiC, FeSi
Боковой гарниссаж	140	4,67	1,70	74,5	2,12	—	8,8	5,91	0,4	1,86	99,6	β-кристобалит, тридимит, стекло, SiC, возгоны, кокс, FeSi
	143	15,73	6,07	44,8	2,55	—	19,8	2,95	5,12	3,0	100,0	Стекло, анортит, корунд, шпинель, возгоны, SiC, кокс, FeSi
Зона медленного схода шихты	141	2,13	0,36	68,2	0,79	—	21,2	1,39	2,0	3,93	100,0	β-кристобалит, стекло, кокс, SiC, возгоны, металл
	139	13,73	3,76	31,3	7,33	—	26,5	1,9	7,1	8,38	100,0	Кордиерит, стекло, шпинель, возгоны, кокс, SiC, FeSi

Микроструктура материала неполнокристаллическая и характеризуется тем, что промежутки между кристаллическими фазами заполнены стеклом.

Основными фазами, слагающими поверхностный слой шихты (см. рис. 16), являются анортит, геленит, карбид кремния и силикатное стекло. В подчиненном количестве присутствуют шпинель, корунд и муллит. В незначитель-

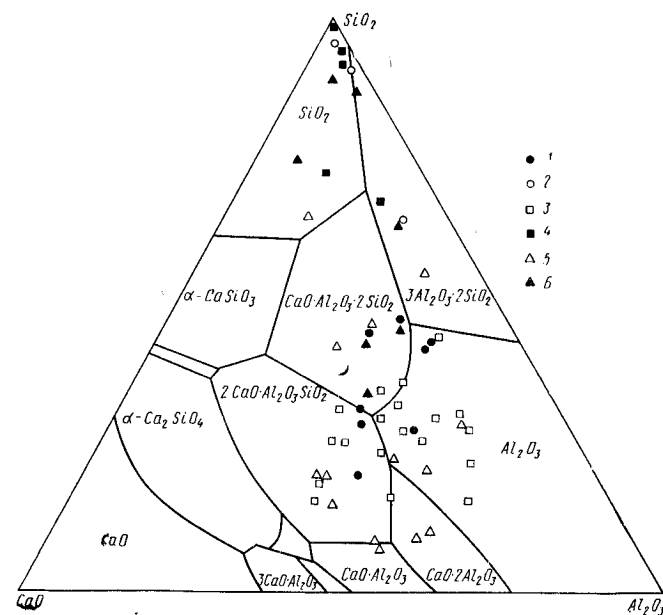


Рис. 17. Положение фигуративных точек составов проб материалов на трехкомпонентной диаграмме:

1 — шлак Si75; 2 — пробы из зоны V; 3 — шлак Si45; 4 — боковой гарниссаж; 5 — пробы из зоны III; 6 — пробы из зоны II (см. рис. 12 и 13)

ных количествах встречаются алюминаты кальция, моно- и гексалуминат), двукальциевый силикат, псевдоволластонит и ольдгамит. Правда, в некоторых пробах, близких по химическому составу к конечному шлаку, преобладающими фазами являются гексалуминат кальция и геленит (рис. 18).

Характерной особенностью фазового состава описываемого слоя является практически полное отсутствие кокса, значительное (до 47% в некоторых пробах и 26% в среднем) количество карбида кремния и сравнительно с другими слоями кислый (кремнеземистый) состав силикатных фаз.

Карбид кремния присутствует здесь как крупнокристаллический гексагональный α -SiC, так и дисперсный кубический β -SiC, сохранивший текстуру кокса (рис. 19).



Рис. 18. Микроструктура материала с поверхности тигля. Крупные призмы — моноалюминат кальция. Основная масса — стекло, геленит, шпинель. Белое — карбид кремния. $\times 112$

Таким образом, исходя из вещественного состава проб можно сделать вывод о том, что в поверхностном слое тигля заканчивается плавление кварцита и преобразование кокса в карбид кремния. Здесь же протекают основные восстановительные процессы, о чем свидетельствует наличие в этой зоне расплавов, близких по составу к конечному шлаку, т. е. таких, в которых большая часть кремнезема уже восстановлена. Об этом же свидетельствует обогащенность некоторых участков слоя под электродами корундом и алюминатами кальция за счет восстановления кремнезема.

Значительное колебание состава металлической фазы свидетельствует о том, что окончательного формирования сплава в этой зоне еще не происходит.

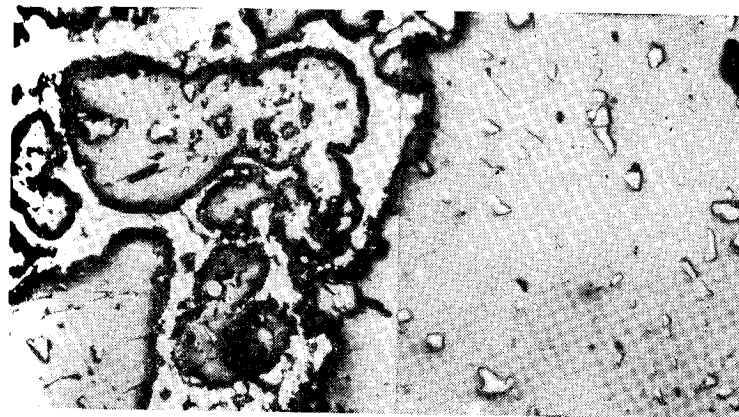


Рис. 19. Микроструктура материала с поверхностного слоя тигля. В шлаковой фазе (стекло с зернами шпинели) видно включение карбида кремния (белое), сохранившего конфигурацию частицы кокса. $\times 112$

Шлако-карбидная зона горна (подовый гарниссаж)

В обследованных ваннах печей подины были покрыты слоем толщиной до 600 мм довольно крупнокристаллического материала, темно-серого, почти черного цвета, резко отличающегося по внешнему виду от материала, слагающего другие зоны, и от конечного шлака. Зона, составленная из этого материала (зона III на рис. 13), названа шлако-карбидной зоной горна или условно подовым гарниссажем¹.

В этой зоне наблюдались прослойки графита и большое количество округлых включений ферросилиция размером до 40 мм (рис. 20 и 21). Наряду с ними встречались многочисленные пустоты изометричной и щелевидной формы, как правило, ориентированные в горизонтальном направлении. Стенки полостей, а также включения ферросилиция были покрыты друзовыми агрегатами кристаллов SiC.

В верхней своей части под электродами гарниссаж контактирует с материалом поверхностного слоя тигля,

¹ Условно потому, что материал в этой зоне во время работы печи не был полностью в твердом состоянии.

а иногда выходит непосредственно в подэлектродное пространство. В других участках ванны он граничит с зоной медленного схода шихты и с боковым гарниссажем, причем граница между ними довольно резкая (рис. 22).

Химический состав материала отличается от материала других зон в основном количественным содержанием

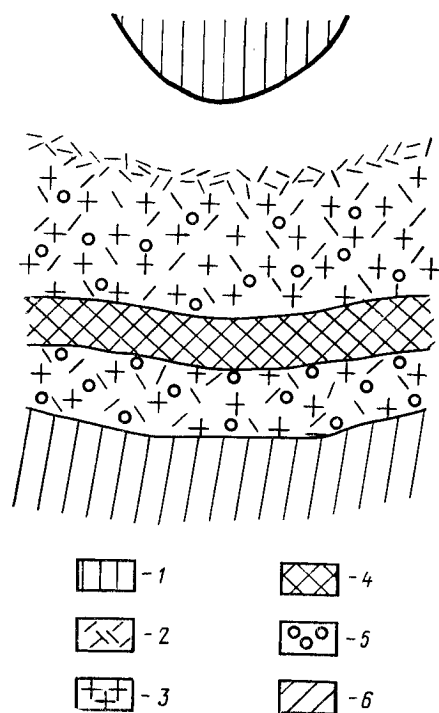


Рис. 20. Скопление графита среди шлако-карбидной массы горна:
1 — электрод; 2, 3 — шлако-карбидная масса горна; 4 — графит; 5 — включения ферросилиция; 6 — угольная подина

карбида кремния и кремнезема. Количество карбида кремния здесь гораздо выше, чем в других зонах, и колеблется в пределах 35—56%, а содержание кремнезема наименьшее и составляет 5—17% (см. табл. 2).

Основными компонентами шлаковой фазы являются глинозем, известь и кремнезем. Количественное содержа-

ние их почти такое же, как и в конечных шлаках, с той лишь разницей, что количество кремнезема в шлаках в целом несколько выше. Фигуративные точки составов шлаковой фазы различных проб на трехкомпонентной диаграмме $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ложатся преимущественно в поля кристаллизации геленита, моно- и двуалюмината кальция и корунда, т. е. в те же поля, где располагаются



Рис. 21. Включение ферросилиция (светлое) в шлако-карбидной массе горна. Натуральная величина

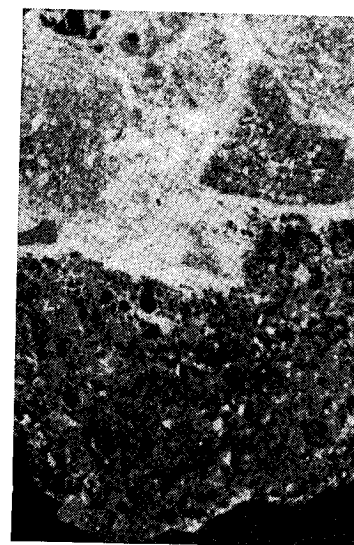


Рис. 22. Контакт шлако-карбидной массы горна (темное) с материалом тигля. Натуральная величина

и фигуративные точки составов конечных шлаков ферросилиция. Однако подавляющее число проб расположено в нижней, известково-глиноземистой части диаграммы. Лишь некоторые пробы, например 171-III, Г-II, Г-III, 222, имеют более кислый состав и располагаются в полях кристаллизации анортита и муллита, т. е. в тех, к каким тяготеют составы шлаковой фазы из поверхностного слоя тигля (см. рис. 17).

Включения ферросилиция в гарниссаже содержали 40—45% Si.

Микроскопическое изучение проб показало, что они имеют своеобразное ячеистое, или каркасное строение. Каркасом, или остовом ячеек, являются агрегатные скопления карбида кремния, а сами ячейки заполнены шлаковой фазой (рис. 23). Размер ячеек колеблется от долей миллиметра до нескольких сантиметров (рис. 24). Карбид кремния преимущественно крупнокристаллический,



Рис. 23. Микроструктура материала из шлако-карбидной зоны горна. Основная масса — стекло; тонкие призмы — гексагидрат кальция; серые изотермичные зерна — шпинель; белые — карбид кремния. $\times 112$

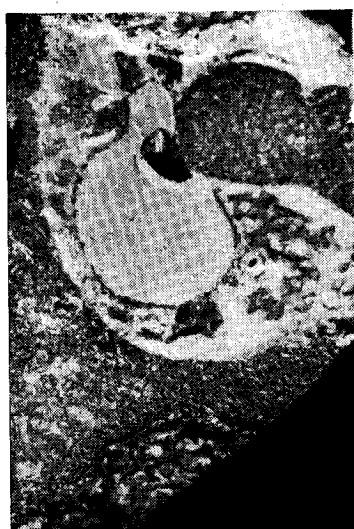


Рис. 24. Обособление шлака с включениями в нем сплава среди шлако-карбидной массы горна. Натуральная величина

и лишь в верхней части были обнаружены скопления дисперсного β -SiC, сохранившие текстуру кокса. Изредка в гарниссаже встречались обломки электродной массы, с периферии замещенные карбидом кремния.

Шлаковая составляющая в большинстве проб имела полнокристаллическое строение (см. рис. 23) и состояла из геленита, анортита, алюминатов (моно-, дву- и гекс-) кальция, корунда, шпинели и сульфида кальция. Иногда встречался двухкальциевый силикат. В неполнокристал-

лических участках шлака присутствовало стекло ($N = 1,570$). Количественное соотношение фаз приведено на рис. 16, из которого видно, что преобладающей фазой является геленит, т. е. алюмосиликат более основного состава, чем анортит, преобладающий в поверхностном слое тигля. Существенную роль в составе шлаковой фазы играют алюминаты кальция, корунд и шпинель. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в силикатном расплаве в этой зоне достаточно полно прошли процессы восстановления кремнезема и фактически, как будет показано далее, этот расплав по составу соответствует конечному шлаку. Следовательно, шлак в ванне печи не образует самостоятельных скоплений наподобие «озер». Он, как жидкость в губке, находится в массе карбида кремния, заполняющего горн. При выпуске губка от шлака освобождается, а в процессе работы печи снова заполняется шлаком, поступающим из поверхностного слоя тигля.

Пустоты в виде «нор» и «щелей» в шлако-карбидном материале являются, очевидно, местами скоплений сплава, вытекающего после затвердевания материала.

Боковой гарниссаж

Слой материала толщиной от 400 до 250 мм, примыкающий к боковой футеровке ванны печи, является непосредственно боковым гарниссажем (зона IV на рис. 13). Материал, слагающий эту зону, довольно сильно спечен и характеризуется высокой плотностью, особенно в нижних горизонтах, что обусловлено обильным отложением конденсатов, заполняющих промежутки между кусками слекшейся шихты и поры в них. Присутствие конденсатов обусловило и внешний вид материала; имеющего зеленоватый цвет, нередко глазуревидную поверхность и участками зональную (фестончатую) текстуру (рис. 25).

Химический состав материала в разных участках и даже в разных точках одного образца резко колеблется, что вызвано его неоднородностью. Из табл. 2 видно, что в одних пробах силикатная составляющая соответствует практически невосстановленному кварциту (проба 140), а в других, судя по тому, что содержание кремнезема уменьшилось, а глинозема и извести возросло,

слагающий материал представляет собой продукт частичного восстановления кварцита. В целом же фигуративные точки составов силикатной части проб на диаграмме $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ располагаются в поле кристаллизации кремнезема, тяготея к углю SiO_2 .

Из других особенностей химического состава исследованных проб следует отметить сравнительно высокое содержание карбида кремния (даже в тех пробах, где восстановления кремнезема практически не было) и повышенное содержание MgO . Обе особенности, несомненно, находятся в связи с отложением в этой зоне конденсатов, причем не только отложением, но и взаимодействием возгонов с исходными материалами, в частности с коксом, как будет показано ниже.

Содержание кремния в пробах колеблется от долей процента до 1,8% и определяется количеством конденсатов (продуктов распада SiO) в них и редкими корольками ферросилиция.

Микроскопическое изучение проб гарниссажа в прозрачных и полированных шлифах, а также в иммерсионных препаратах подтвердило неоднородность их строения и состава, установленных макроскопически и путем химического анализа. Основная масса проб состоит преимущественно из кристобалита и иногда тридимита, образовавшихся за счет кварца исходных кварцитов. В промежутках между агрегатами кристобалита присутствует стекло с показателями преломления от 1,470 до 1,570. В нижних горизонтах гарниссажа стекло является преобладающим. Вместе с обломками преобразовавшегося кварцита находятся и кусочки кокса с периферии, а



Рис. 25. Внешний вид образца бокового гарниссажа. Светлые полосы—конденсаты; серые включения—частицы карбидизированного кокса; основная масса—спекшийся, кристобалитизированный кварцит. Натуральная величина

иногда и почти полностью превращенные в агрегаты дисперсного карбида кремния, в которых сохранилась текстура кокса (рис. 26). Поры в частицах кокса, а также и в псевдоморфозах карбида кремния по коксу или ничем не заполнены (рис. 27), или содержат силикатное стекло с показателями преломления в пределах 1,500—



Рис. 26. Микроструктура бокового гарниссажа. Агрегаты дисперсного $\beta\text{-SiC}$ (светлые), образовавшегося по коксу (серые реликтовые включения) среди силикатного стекла. $\times 70$

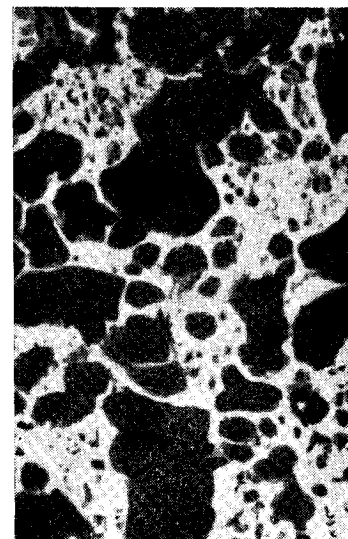


Рис. 27. Псевдоморфоза карбида кремния по коксу. Поры (черные) не заполнены. $\times 40$

1,540. Поверхностные поры, как правило, заполнены конденсатами.

Конденсаты, покрывающие куски частично или полностью преобразованных шихтовых материалов, представляют собой скопления тонкодисперсного материала, состоящего из частиц карбида кремния и кремния в массе аморфного кремнезема. В верхних горизонтах вблизи футеровки, т. е. в наиболее холодных участках описываемой зоны (образец), наряду с перечисленными веществами встречается также сажистый углерод, который располагается в виде оторочек и глобулярных скоплений на час-

тицах шихтовых материалов в массе других конденсатов.

Реакции образования конденсатов в настоящем разделе не рассматриваются, поскольку в главе о настывах этот вопрос будет разобран специально.

Повышенное содержание магнезии в пробах вызвано присутствием в порах моховидных скоплений дисперсной окиси магния, отложившейся из газовой фазы.

Таким образом, боковой гарниссаж в ванне печи сложен термически и химически измененными шихтовыми материалами, а также продуктами конденсации возгонов. Термическое изменение выразилось в преобразовании кварцита в агрегаты кристобалита, тридимита и стекла, химическое — в частичном восстановлении кремнезема и превращении кокса в карбид кремния.

На основании того, что нередко в коксе и агрегатах карбида кремния, образовавшихся по коксу, поры сохранились незаполненными, а кремнезем, контактировавший с коксом, был в твердом или в очень вязком состоянии, можно сделать вывод о том, что основным агентом, вызывавшим превращение кокса в карбид кремния, была газообразная окись кремния — SiO^* . При этом надо подчеркнуть, что окись кремния в основном не местная, которая могла образоваться за счет диссоциации и восстановления присутствующего в этой зоне кремнезема, а привнесенная из более высокотемпературных областей. Об этом свидетельствует и то, что даже при почти полном отсутствии признаков восстановления кремнезема в том или ином участке гарниссажа кокс практически полностью превращается в карбид кремния. Такому выводу способствует и обилие продуктов распада SiO в пробах из этой зоны.

Причиной больших скоплений конденсатов в боковом гарниссаже является то, что эта зона существует наиболее длительное время и из-за пониженной температуры шихта медленно спекается, оставаясь долгое время газопроницаемой.

О том, что для зоны бокового гарниссажа характерны более низкие температуры, чем для других участков

* Пары элементарного кремния маловероятны, поскольку упругость насыщенного пара Si даже над чистым кремнием при температурах, господствующих в гарниссаже (ниже 1500°C) будет весьма низкой — меньше 1 мм рт. ст. [134].

ванны печи, можно судить не только по тому, что эта зона располагается вблизи футеровки и наиболее удалена от электродов, но и по фазовому составу материалов. Только в этой зоне обнаружен тридимит — модификация кремнезема, образующаяся в процессе превращения кварца и стабильно существующая в температурном интервале $870\text{—}1470^\circ\text{C}$.

Зона медленного схода шихты

В эту зону включена осевая часть ванны печи — «средостение», по Я. С. Щедровицкому [104], или «область несходящего полупродукта», по А. С. Микулинскому [101], и участки, расположенные между зонами активного схода шихты и боковым гарниссажем (зона V на рис. 13).

Четких границ между этими зонами не наблюдалось, и контуры их проведены довольно условно. Лишь граница со шлако-карбидной зоной горна была выражена отчетливо. Материалы, слагающие зону медленного схода шихты, и по внешнему виду и по вещественному составу заметно различались. В участках между поверхностью тигля и боковым гарниссажем — это спекшаяся масса преобразованных шихтовых материалов, по виду и составу промежуточных между материалами, слагающими зону активного схода шихты и бокового гарниссажа.

В осевой части ванны печи располагаются тяжелые, ноздреватые конгломераты серовато-зеленого цвета, состоящие из обломков преобразованных шихтовых материалов, металлических частиц, шлаковой фазы и конденсатов. По химическому составу (см. табл. 2), в частности по содержанию карбида кремния и кремнезема, они занимают промежуточное положение между материалом с поверхности тигля и подовым гарниссажем. Для этих проб характерно высокое (5—7%) содержание окиси магния.

По минеральному составу материал, слагающий зону медленного схода шихты, особенно область межэлектродного пространства, отличается от материалов из других зон тем, что в нем нет резко выраженного преобладания какой-либо одной или нескольких фаз. Здесь присутствуют почти все фазы, встречающиеся в других зонах, но в сравнительно близких количествах. В пробах,

взятых ближе к поверхности тигля, преобладает кристобалит, кислое ($N=1,470 \div 1,520$) силикатное стекло и дисперсный карбид кремния. В центральных частях зоны пробы состоят из геленита, алюминатов кальция (двухвалентного и гексаалюмината), шпинели, дисперсного и кристаллического карбида кремния. Здесь же присутствует магнезиальный алюмосиликат — кордиерит $2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$, который можно считать одной из характерных минеральных фаз зоны медленного схода шихты.

Характерным для этой зоны является очень малое количество кокса; встречаются лишь его реликты в массе дисперсного карборунда. Особенностью этой зоны, как уже отмечалось, является обильное отложение в ней конденсатов, состоящих из дисперсных частиц карборунда и кремния в массе аморфного или кристобалитизированного кремнезема.

Вещественный состав конечных шлаков

Выплавка ферросилиция считается процессом бесшлаковым. Однако в электропечах неизбежно образуется небольшое количество шлака, существенно влияющее на ход печи. Для понимания причин этого влияния необходимо знать вещественный состав шлаков.

Первые сведения о составе шлаковой фазы имеются у Грубе [135], обнаружившего, что шлак образует вязкую массу с содержанием 60—70% кремнекислоты и 30—40% окиси магнезия и глинозема.

Обобщая опыт выплавки ферросилиция на отечественных заводах, Ф. П. Еднерал [131] отмечал, что количество образующегося шлака зависит от чистоты кварцитов. При работе на богатых кварцитах процесс идет с малым количеством шлака (2—6% от массы сплава). Шлак образуется из глинозема, окиси кальция, окиси магнезия, содержащихся в кварците и золе коксика. Типичный состав шлака: 53% Al_2O_3 ; 30% SiO_2 ; 15% CaO ; 1,5% MgO ; 0,5% FeO .

Температура плавления шлака 1650—1700°C, поэтому он может вызвать зарастание подины. Необходимо применять наиболее чистые шихтовые материалы.

По данным Я. С. Щедровицкого [104, 107], шлаки от выплавки ферросилиция характеризуются наличием в них SiC. Но карбид кремния не следует считать входя-

щим в шлаковую фазу, так как он выносится из печи в твердом виде. Для суждения о составе необходимо сделать пересчет, вычитая SiC.

Состав шлаков довольно сильно колеблется, и это зависит от чистоты материалов. Главными составляющими шлаков являются алюмосиликаты различных оснований. Значительная вязкость шлаков обусловлена, по Я. С. Щедровицкому, большим содержанием не SiO_2 , как было принято считать, а SiC, который загущает шлак. И лишь при недостатке восстановителя образуются вязкие, богатые кремнеземом шлаки, быстро затягивающие ходы горна.

Фигуративные точки составов шлаков на трехкомпонентной диаграмме $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ложатся в поля кристаллизации геленита $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ и корунда Al_2O_3 .

Близкие к изложенным выше сведения о составе шлаков ферросилиция содержатся и в работе [100]. Кроме того, в ней указывается, что при выплавке высококремнистых сплавов шлака образуется больше и при неудовлетворительном ходе печи содержание карбида кремния в шлаке повышается.

В работе [136] роль карбида кремния как загустителя шлаков подвергается сомнению. Свой вывод авторы основывают на том, что даже при дополнительном вводе в печь значительных количеств карборунда выход шлаков проходил нормально. Кроме того, в шлаках не обнаружили даже следов карбида кремния.

Авторы работы [137], изучавшие физические свойства ферросилициевых шлаков, подтвердили мнение Я. С. Щедровицкого, В. П. Елютина и др. о том, что карбид кремния существенно увеличивает вязкость шлаков.

Отрывочные сведения о фазовом составе шлаков имеются в работе [108], в которой отмечено, что в ферросилициевых шлаках присутствуют шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, муллит $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, корунд Al_2O_3 и псевдоволластонит CaSiO_3 .

Ниже излагаются результаты изучения шлаков с закрытых печей Кузнецкого, Запорожского и Алмазьянского ферросплавных заводов, а также ЧЭМК [42].

Химический состав шлаков разных заводов и различных проб одного и того же завода колеблется, но в сравнительно небольших пределах (табл. 3). Лишь в шлаках

ЧЭМК в отличие от других содержит значительное количество ВаО. Фигуративные точки составов шлаков разных заводов на трехкомпонентной диаграмме $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ располагаются несколько обособленно. Так, шлаки Запорожского завода располагаются в поле кристаллизации корунда; шлаки Кузнецкого завода и ЧЭМКа — в поле кристаллизации мелилита (геленита), а шлаки Алмазьянского завода тяготеют к полю кристаллизации анортита (см. рис. 17).

Внешний вид изученных шлаков довольно однообразен. Цвет их серый или зеленовато-серый. Строение — стекловидное, если проба отобрана со струи, и тонкозернистое — если из ковша. С поверхности шлаки, как правило, покрыты голубовато-белым хлопьевидным налетом лешательерита — аморфного кремнезема.

Микроструктура шлаков в большинстве случаев неполнокристаллическая и характеризуется тем, что кристаллические составляющие шлака располагаются в стекловидной основной массе (рис. 28).

В изученных шлаках обнаружены следующие собственно шлаковые фазы: геленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, сарколит $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$, гексаалюминат кальция $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, корунд Al_2O_3 , шпинель $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, двуалюминат кальция $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, сульфид кальция CaS и силикатное стекло.

В виде примесей, попадающих в расплав извне, в шлаках присутствуют: карбид кремния, графит, кокс, кварц, кристобалит, частицы ферросилиция и кремния.

Шлаки разных заводов по фазовому составу заметно отличаются друг от друга. Так, сарколит встречается в шлаках только Кузнецкого и Запорожского заводов, в то же время в шлаках Запорожского завода практически отсутствовал геленит, как и в пробах шлаков из Кузнецка, содержащих сарколит. Кристаллизация сарколита вместо геленита свидетельствует о несколько более кислом составе шлака.

Шлаки ЧЭМК наименее склонны к кристаллизации. Кроме стекла и геленита, других шлаковых фаз в них не обнаружено. В шлаках Алмазьянского завода из перечисленных выше фаз не встречались лишь сарколит и двуалюминат кальция.

Количественное соотношение фаз в различных пробах шлака показано на рис. 29.

Таблица 3

Вещественный состав шлаков ферросилиция

Завод	Сплав	Номер образца	Содержание, %										Фазовый состав
			Al_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	BaO	SiC	C	Si	Fe	Σ	
Запорожский	Сл45	122	34,76	11,9	20,8	1,21	—	16,7	1,39	5,6	7,65	100,0	Стекло, известковый β -глинозем, корунд, шпинель, кокс, SiC , FeSi
			33,8	16,0	28,2	1,51	0,46	8,3	1,91	4,9	5,37	99,9	Сарколит, анортит, шпинель, корунд, кварц, известковый β -глинозем, SiC , FeSi
Кузнецкий	Сл45	41	44,09	24,3	15,0	2,97	—	3,44	0,75	6,36	3,06	100,0	Сарколит, шпинель, муллит, SiC , FeSi
			36,70	27,30	15,33	4,32	—	8,36	—	6,3	1,71	100,1	Стекло, геленит, шпинель
	Сл75	57	36,13	24,86	25,75	2,19	—	2,17	0,41	6,0	2,43	99,97	Стекло, анортит, сарколит, SiC , FeSi
			35,9	27,84	18,72	1,80	—	4,22	1,13	8,52	1,74	100,0	Стекло, геленит, SiC , кокс, FeSi

Завод	Сплав	Номер образца	Содержание, %										Фазовый состав
			Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	BaO	SiC	C	Si	Fe	Σ	
ЧЭМК	Сн45	205	26,73	21,22	31,59	2,39	9,84	5,0	—	0,35	0,53	97,65	Стекло, геленит, шпинель, SiC, FeSi
		207	20,11	19,45	29,87	0,95	14,44	10,50	—	0,20	4,70	99,22	Стекло, геленит, кокс, SiC, FeSi
	Сн75	5	28,56	18,50	22,70	1,88	18,68	5,48	—	—	0,59	96,46	—
		9	21,88	12,70	25,78	1,40	11,86	22,12	—	—	3,40	99,23	—
Ал-мазнянский	Сн45	219	34,70	8,80	34,40	0,88	—	15,60	—	2,26	3,36	100,0	Стекло, корунд, известковый, β-глинозем, шпинель, кокс, SiC, FeSi
		221	23,44	15,14	22,79	2,02	—	23,64	—	—	9,13	96,16	Стекло, кокс, FeSi

Стекло составляет основу большинства проб. Показатель его светопреломления колеблется от 1,500 до 1,630, что свидетельствует о непостоянстве состава. Присутствие в стекле взвеси дисперсных частиц карборунда делает его иногда почти непрозрачным.

Геленит, как правило, наблюдается в виде скелетных или призматических кристаллов среди стекла. Его оптические константы: одноосный, отрицательный; $N_o = 1,668 \pm 0,002$; $N_e = 1,657 \pm 0,002$.

Анортит встречается в наиболее раскристаллизованных пробах шлака в виде удлиненно призматических кристаллов, нередко содержащих в себе вроски зерен шпинели. Оптические константы его обычны: двуосный, отрицательный $N_g = 1,585$; $N_p = 1,573$.

Сарколит наблюдается среди стекла в виде короткопризматических бесцветных кристаллов с вросками зерен шпинели. Его оптические константы: одноосный, положительный $N_e = 1,615 \pm 0,002$; $N_o = 1,605 \pm 0,002$. Известковый β-глинозем образует агрегатные скопления пластинчатых кристаллов голубоватого цвета со слабо заметным плеохроизмом. Располагаются они среди стекла выделений геленита. Минерал одноосный, отрицательный; $N_o = 1,757$; $N_e = 1,750$.

Корунд встречается реже β-глинозема. Он образует бесцветные пластинчатые кристаллы размером в сотые, изредка десятые доли миллиметра. Его показатели светопреломления $N_o = 1,767$; $N_e = 1,759$. В полированных шлифах он легко отличается от β-глинозема по более высокому рельефу и меньшей степени отполированности.

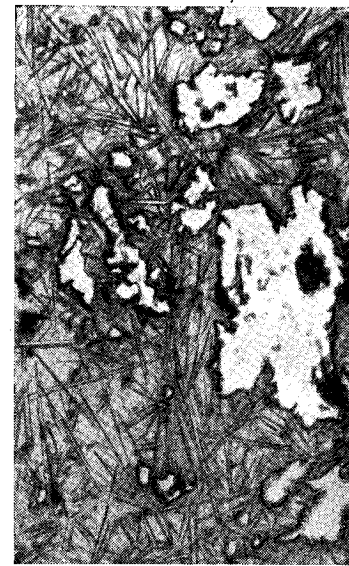


Рис. 28. Микроструктура шлака Сн45. Основная масса — стекло с тонкопластинчатыми кристаллами гексагонального кальция. Включения — α-SiC (внизу); псевдоморфоза β-SiC по коксу (справа); ферросилиций (слева вверху). ×240

Шпинель присутствует в шлаках в виде мельчайших (не более 0,005 мм) бесцветных изометричных зерен в массе геленита, сарколита, реже анортита и среди стекла. Показатель светопреломления $N=1,718$.

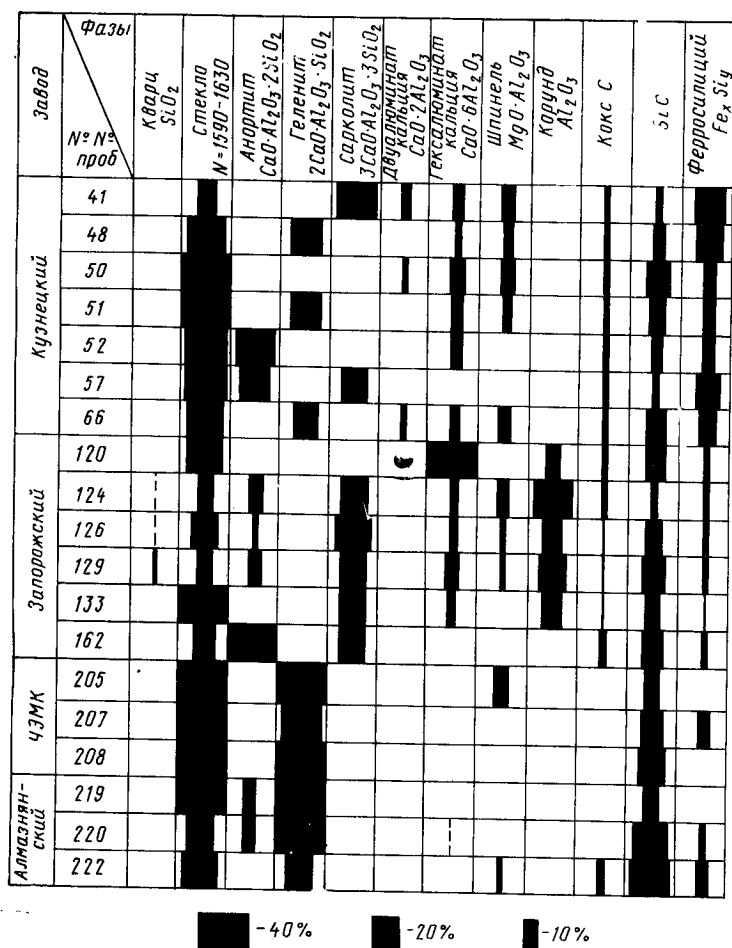


Рис. 29. Диаграмма фазового состава шлаков ферросилиция разных заводов

Двуалюминат кальция был обнаружен только в шлаках Кузнецкого завода, где он ассоциировал с известковым β-глиноземом и шпинелью, образуя агрегаты бес-

цветных удлиненных призм с косым погасанием. Его оптические константы: двуосный, положительный; $N_g = 1,650 \pm 0,003$; $N_p = 1,617 \pm 0,003$.

Сульфид кальция в количестве 1—2% встречается только в шлаках Си18 в виде скелетных кристаллов среди стекла.

Исходя из характера взаимоотношений между описанными минеральными фазами, можно сделать заключение о том, что во всех шлаках первой кристаллизовалась шпинель. Затем в зависимости от состава оставшегося расплава выделялись или корунд, или β-глинозем, или двуалюминат кальция. Последними кристаллизовались геленит или вместо него сарколит и анортит.

Кварц и кристобалит представляют собой обломки кварцита (размером 1—3 мм), попавшие из верхних горизонтов печи. Эти обломки имеют округлую форму и с поверхности покрыты скоплениями дисперсных частиц кремния, являющегося продуктом распада SiO.

Карбид кремния присутствует в шлаках в виде трех разновидностей: дисперснокристаллического β-SiC, мелкокристаллического α-SiC и крупнокристаллического α-SiC. Дисперсный SiC обычно наблюдается на частицах кокса или полностью их замещает. Мелкокристаллический карбид кремния присутствует в виде агрегатных скоплений размером в сотые доли миллиметра в массе дисперсного SiC и представляет собой продукт его рекристаллизации. Крупнокристаллический SiC образует кристаллы размером до 1—2 мм или агрегатные скопления более мелких кристаллов. Нередко кристаллы SiC встречаются вместе с металлической фазой. Металл, находящийся в контакте с SiC, часто однофазный и, судя по оптическим свойствам (анизотропен, желтый), имеет состав FeSi₂, в то время как подавляющее большинство корольков металла в шлаке двухфазны и состоят из моносилицида железа FeSi и двусилицида FeSi₂ (рис. 30). Можно сделать вывод о том, что одна часть крупнокристаллического карбида кремния в этом случае образовалась в результате взаимодействия кремния ферросилиция с CO, другая часть, вероятно, в результате выделения его из ферросилиция при снижении растворимости углерода в сплаве по мере падения температуры [138].

Графит встречается только в пробах шлака от выплавки Си18 в виде чешуйчатых кристаллов размером

в сотые доли миллиметра. В пробе, отобранной из ковша, содержание графита было большим (~5%), чем в пробе с желоба летки.

Металлическая фаза в шлаках представлена корольками ферросилиция размером до 1 см и скоплениями дисперсных частиц кремния, являющихся продуктом распада SiO и конденсатов, попавших в шлак из верхних горизонтов печи.



Рис. 30. Гранула ферросилиция, состоящая из моносилицида железа (серое) и дусилицида (светло-серое), частично замещенная карбидом кремния (темно-серая оторочка внизу). X112

Обобщая литературные данные о шлаках ферросилиция и полученные в результате проведенных исследований, можно сделать заключение, что нормальному¹ составу шлаков соответствует сравнительно низкое (в среднем 27%) содержание кремнекислоты и более высокое (в среднем 42%) глинозема.

Разница в составе шлаков от выплавки Si45 и Si75 не отмечается. Некоторое различие шлаков разных заводов объясняется особенностями шихтовых материалов, а также использованием в шихте добавок (плавикового шпата, извести). На состав шлака оказывают

влияние ход печи и условия кристаллизации, вследствие чего наблюдаются колебания в составе шлаков одного и того же завода.

В шлаках от выплавки Si18 отмечается сравнительно высокое содержание сульфида кальция и графита, которых нет в шлаках Si45 и Si75.

Характерным для шлаков высокопроцентных марок сплава является высокое (в подавляющем большинстве проб от 5 до 20%) содержание карбида кремния, по-

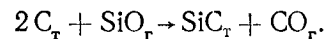
дающего в расплав из верхних горизонтов печи, из гарниссажа и непосредственно из ферросилиция. На основании этого нельзя согласиться с мнением, что карбид кремния не влияет на свойства шлака. Однако малая жидкоподвижность ферросилициевых шлаков обусловлена не только присутствием карборунда. Благодаря высокому содержанию Al₂O₃ большую роль играют шпинель, корунд и гексаалюминат кальция, начинающие выделяться из расплава при 1700—1600°C.

Общая схема фазовых превращений материалов при выплавке ферросилиция

Полученные данные позволяют нарисовать общую схему эволюции шихтовых материалов на пути превращения в сплав. Преобразование материалов начинается уже непосредственно под воронкой, в самой верхней части столба шихты. Железная стружка с поверхности покрывается тонкой пленкой шлака, состоящего из магнезита, фаялита и силикатного стекла, которые образуются вследствие частичного восстановления окислов железа, покрывавших стружку, и их взаимодействия с кремнеземом. На основании того, что в системе Fe—O—Si минимальная температура эвтектики составляет 1177°C (между Fe₂SiO₄ и FeO), можно сделать заключение о том, что на уровне нижнего среза воронки температура шихты близка к 1200°C. Этой температуры недостаточно для взаимодействия между коксом и окислами кремния, так как продукт этого взаимодействия—карбид кремния, образующийся по коксу, здесь не обнаружен.

На глубине 200 мм от среза воронки материалы претерпевают более глубокие изменения. Куски кварцита утрачивают свой первоначальный вид, спекаются и оплавляются. Кварц полностью превращается в кристобалит или стекло в результате взаимодействия с примесями.

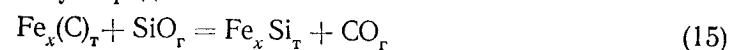
Кокс с поверхности кусков превращается в карбид кремния по реакции (6)



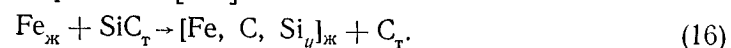
Железная стружка превращается в корольки сплава, содержащего до 20% Si. Насыщение железа кремнием

¹ Существенно не загрязненному включениями непрореагировавшей шихты.

идет преимущественно под воздействием SiO в присутствии углерода:

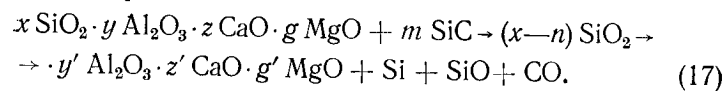


и по реакции [121]:



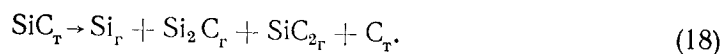
В более глубоких горизонтах, непосредственно у поверхности газовой полости (тигля) заканчивается преобразование материалов в конденсированных фазах. Кварцит полностью расплавляется, кокс превращается в карбид кремния, а стружка через эту зону проходит в виде жидких капель. Таким образом, по стенкам тигля на дно стекает вязкая кремнеземистая масса в смеси с дисперсным карбидом кремния и каплями бедного ферросилиция. Именно эту расплавленную массу можно уподобить магме. Благодаря высокой температуре в магме идут процессы взаимодействия между кремнеземистым расплавом и карбидом кремния.

Схематично это взаимодействие можно выразить следующим образом:



Магма постоянно обедняется кремнеземом и карбидом кремния и обогащается (относительно) глиноземом, известью, магнием.

Кроме окислительно-восстановительных взаимодействий¹ в конденсированных фазах в этой зоне, особенно под электродами, идут процессы испарения и термической диссоциации: испаряется и диссоциирует кремнезем по реакциям (1) и (2), диссоциирует карбид кремния по схеме

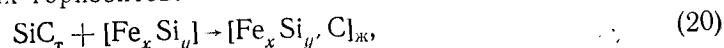


Суммарное давление газовой фазы над карбидом кремния в интервале температур 2000—3000°K описывается уравнением [102].

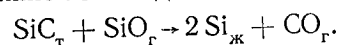
$$\lg \Sigma p_{\text{SiC}} = -31350/T + 9,55 \text{ атм.} \quad (19)$$

¹ Окислы алюминия, кальция, магния лишь частично восстанавливаются и возгоняются в верхние горизонты.

Карбид кремния в этой зоне может растворяться в низкопроцентном ферросилиции, поступающем из верхних горизонтов:

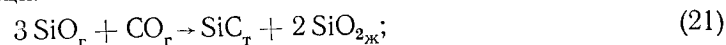


а также взаимодействовать с SiO по реакции (10):

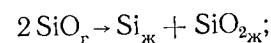


Кремний, образующийся по реакциям (17), (18) и (10), частично здесь же, в поверхностном слое тигля, связывается с порциями бедного сплава, образуя более высокопроцентный ферросилиций, частично уходит в нижние горизонты, где формируется конечный сплав.

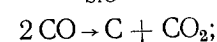
Газообразные продукты реакций, удаляясь из зоны тигля в более холодные горизонты, вступают там в различные взаимодействия, образуя или конденсаты по реакциям:



$$\lg p_{\text{SiO}}^3 p_{\text{CO}} = -68000/T + 32,9; \quad t_{3p_{\text{SiO}}+p_{\text{CO}}=1 \text{ атм}} = 1745^\circ\text{C} \quad T \downarrow; \quad p_{\text{SiO}}, p_{\text{CO}} \downarrow; \quad (22)$$



$$\lg p_{\text{SiO}} = -15200/T + 7,28; \quad t_{p_{\text{SiO}}=1 \text{ атм}} = 1815^\circ\text{C}; \quad T \downarrow, \quad p_{\text{SiO}} \downarrow; \quad (23)$$



$$\lg (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2) = 8400/T - 8,95; \quad t_{2p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}=1 \text{ атм}} = 690^\circ\text{C}; \quad T \downarrow, \quad p_{\text{CO}} \downarrow. \quad (24)$$

или карбид кремния при взаимодействии SiO с углеродом кокса по реакции (6).

Шлако-карбидная зона формируется за счет «недо-разрушенного карбида кремния» и «недовосстановленного» кремнеземистого расплава, а также за счет карбида кремния, выделяющегося из ферросилиция по мере снижения температуры при продвижении сплава к подине.

Если исходить из данных [138] о различной растворимости углерода в сплавах с различным содержанием кремния, согласно которым растворимость углерода па-

дает с ростом кремния (рис. 31), можно сделать заключение о том, что окончательное формирование сплава происходит в горне. Здесь взаимодействует низкопроцентный углеродсодержащий сплав на основе железной стружки с кремнием, поступающим из зоны тигля, в ре-

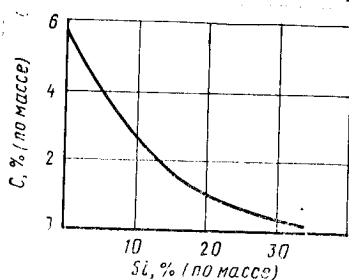


Рис. 31. Влияние кремния на растворимость углерода в сплаве FeCr при отношении Fe:Cr=∞ (при 1700°C) по П. В. Гельду и др. [138].

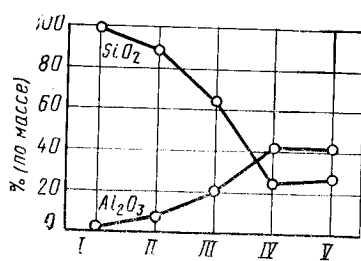


Рис. 32. Изменение содержания кремнезема и глинозема в материалах на разных участках ванны закрытой печи при выплавке Si45.

I — исходный кварцит; II — зона активного схода шихты; III — поверхность тигля; IV — шлакокарбидная зона горна (подовый гарниссаж); V — конечный шлак

зультате чего избыточный углерод из конечного сплава выделяется и образует карбид кремния, который и составляет основу шлако-карбидной зоны горна.

Основной силикатный расплав, пропитывающий карбидную массу, не является конечным шлаком, периодически выпускаемым из печи. Это равновесная шлаковая фаза, из которой в условиях процесса фактически уже не восстанавливается кремний. Конечный же шлак, выпускаемый из печи, имеет более кислый состав (рис. 32), что вызвано попаданием в горн во время выпусков менее восстановленной магмы из зоны тигля.

Именно то, что магма принимает участие в формировании конечного шлака, обуславливает присутствие в нем дисперсного карбида кремния и частиц непрореагировавшей шихты. Крупнокристаллический карбид кремния попадает в конечный шлак непосредственно из горна.

В двух других зонах — зоне медленного схода шихты и боковом гарниссаже активных восстановительных взаимодействий не происходит, и эти зоны играют второстепенную роль в процессах формирования сплава.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ ХРОМА ИЗ ХРОМОВЫХ РУД

Основными сплавами хрома, получаемыми из хромовых руд электротермическим способом, являются передельный и углеродистый феррохром, а также ферросиликохром. Плавки ведут непрерывным процессом с закрытым колошником. В качестве восстановителя используют кокс или древесный уголь [100, 101, 105, 106, 139, 140].

До недавнего времени ферросиликохром выплавляли двустадийным способом. Вначале получали передельный феррохром, а затем, проплавляя кварцит, кокс и передельный феррохром, — ферросиликохром. В последние годы [141—144] была разработана технология получения ферросиликохрома одностадийным (т. е. минуя стадию выплавки передельного феррохрома) способом, путем непосредственного переплавления кварцита, кокса и хромовой руды.

Ниже излагаются результаты изучения поведения шихтовых материалов в восстановительных условиях применительно к выплавке углеродистого феррохрома и ферросиликохрома одностадийным способом, проведенного совместно с Х. Н. Кадарметовым [13, с. 201; 27].

Лабораторные исследования

Для изучения последовательности преобразования хромовых руд в процессе восстановления была проведена серия лабораторных опытов, воспроизводящих до некоторой степени те условия, которые существуют в верхних горизонтах ванны промышленных печей.

Из хромовой руды различных типов приготавливали кубики объемом от 3 до 64 см³. Их помещали в графитовые тигли, засыпали графитом или измельченным коксом со всех сторон, нагревали в печи Таммана до требуемой температуры (в интервале 900—2000°C) и выдерживали 4 ч при 900—1800°C и 15—30 мин при более высоких температурах.

В опытах использовали следующие, по классификации Х. Н. Кадарметова [142, с. 71], типы руд Донского месторождения:

- 1) руды массивные и густовкрапленные с силикатным цементом (тип А);
- 2) руды массивные и густовкрапленные с железистым цементом (тип Б);

3) руды средневкрапленные с силикатным цементом (тип В).

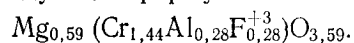
Химический состав руд и выделенных из них хромшпинелидов приводится в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав хромовых руд и хромшпинелидов в них, % (по массе)

Материал	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Σ
Руда А	14,22	2,28	11,05	7,95	60,59	1,60	0,62	98,31
Хромшпинелид из руды А	14,45	1,88	13,57	8,95	61,96	Сл.	—	100,81
Руда Б	13,39	Сл.	17,0	10,19	58,7	0,72	—	100,00
Хромшпинелид из руды Б	13,66	»	13,43	8,46	62,64	Сл.	—	98,19
Руда В	20,36	7,16	7,68	6,86	48,06	9,60	Сл.	99,72

Исходные руды типов А и В состояли из зерен хромшпинелида и силикатной связующей массы, одинаковой в обеих рудах. Состав хромшпинелида (см. табл. 4) выражается формулой $Mg_{0,62}Fe_{0,05}(Cr_{1,42}Al_{0,30}Fe_{0,28}^{3+})_2O_3,67$, что характеризует его значительную некомплектность — избыточное содержание полоторных окислов (соотношение $R_2O_3 : RO = 1,49$) против стехиометрического состава шпинели. Еще большей некомплектностью обладает хромшпинелид в рудах типа Б, соотношение $R_2O_3 : RO$ в котором составляет 1,70. Состав его можно представить следующей формулой:



Силикатная пустая порода в рудах А и В была представлена минералами из группы серпентина — хризотилом и антигоритом. В небольших количествах в ней присутствовал кальцит. Количественные соотношения нерудных минералов в руде были следующими, % (объемн.) от их общего количества:

60% хризотила ($N_g = 1,530 \pm 0,003$; $N_p = 1,542 \pm 0,003$);
35—40% антигорита ($N_g = 1,564 \pm 0,003$; $N_p = 1,558 \pm 0,003$);

3—5% кальцита ($N_0 = 1,658 \pm 0,003$; $N_e = 1,486 \pm 0,005$).

Цементирующей связкой в рудах с железистым цементом (тип В) являлся мелкозернистый агрегат этих

же серпентиновых минералов, насыщенных мельчайшими включениями гидроокислов железа из группы гётита $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и гидрогематита. Иногда в ней обнаруживались мелкие зерна оливинового минерала $(Mg, Fe)_2SiO_4$ с показателями светопреломления $N_g = 1,762 \pm 0,005$; $N_p = 1,678 \pm 0,005$.

Изучение влияния состава и структурных особенностей руд на ход восстановления

В опытах при 900—1100°C заметных изменений в рудах не происходило. В зернах хромшпинелида отмечалось лишь некоторое увеличение трещиноватости. В наружных участках кубиков руды (типа А и В) внутри трещин в зернах хромшпинелида появлялись мельчайшие (0,001—0,0015 мм) включения металла (рис. 33).

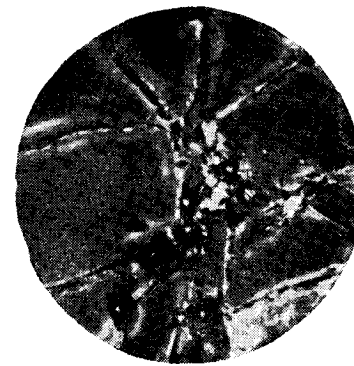


Рис. 33. Обособление восстановленного металла вдоль трещин спайности в зернах хромшпинелида. Руда А, 1000°C, 4 ч. $\times 1000$

Рис. 34. Оторочки воститной фазы по границам зерен хромшпинелида. Руда Б, 1000°C, 4 ч. $\times 1000$

Структура силикатной связки при этом сохранялась неизменной, однако у большинства зерен наблюдалось некоторое понижение показателя светопреломления. Кальцит в данных образцах исчезал, и на его месте оставались агрегатные скопления окиси кальция.

В рудах с железистым цементом в связующей силикатной массе также наблюдалось большое количество частиц восстановленного железа. Металлическая фаза

в зернах хромшпинелида в этих рудах не обнаружена, однако вдоль трещин были видны узкие (0,001—0,002 мм) каймы светло-серой (в отраженном свете) фазы (рис. 34), по составу близкой к вюстит¹. Иногда в ней появлялись едва заметные точечные выделения металла.

При температуре 1200°C силикатная связка в рудах с кремнистым цементом превращается в крипнокристаллическую полупрозрачную массу, которая на границе с зернами хромшпинелида преобразуется в мелкозернистый агрегат оливина $2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ с показателями светопреломления, равными: $N_g = (1,680 \div 1,690) \pm 0,003$; $N_D = (1,645 \div 1,655) \pm 0,003$. В зернах хромшпинелида наблюдается большое количество металлических частиц, располагающихся исключительно на поверхности рудных зерен и вдоль трещин в них.

В рудах с железистым цементом вюститная фаза при этих температурах исчезает, на ее месте возникают прерывистые точечные и лунктирные обособления металлической фазы, аналогичные приведенным на рис. 33.

В опытах при 1300—1400°C силикатная связующая масса в рудах перекристаллизовывается в мономинеральный агрегат зерен оливина. Лишь в узких промежутках между изометричными зернами оливина присутствует некоторое количество стекла ($N = 1,610 \pm 0,003$). Светопреломление оливина в этих опытах несколько выше ($N_g = 1,710 \pm 0,005$).

В зернах хромшпинелида еще больше металлических частиц, образующихся не только на поверхности зерен и вдоль трещин в них, но и в теле зерен хромшпинелида в виде мелкой равномерно распределяющейся пыли (рис. 35). Эти частицы представлены металлическим железом (по данным рентгеноструктурного анализа), содержащим в себе незначительное количество хрома. В полированных шлифах они легко протравливаются разбавленной соляной кислотой. Карбиды хрома и железа внутри зерен хромшпинелида совершенно отсутствуют.

В то же время крупные, неправильной формы обособления металла, располагающиеся по границам зерен

¹ Образование вюститной фазы (твердого раствора $\text{MgO}-\text{FeO}$) при восстановлении хромшпинелидов в интервале 900—1000°C было установлено Ю. А. Корнеевым (Канд. диссертация, Свердловск, 1965).

хромшпинелида, всегда в той или иной мере науглерожены, а местами состоят из сплошной карбидной фазы $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ и Cr_3C_2 (по рентгенографическим данным).

В ряде опытов исследуемые образцы руд подвергали закалке в воде. Оказалось, что характер распределения

металлических частиц в хромшпинелиде, количество их и размеры были такими же как и в параллельно проводимых опытах с медленным охлаждением (вместе с печью) образцов. Это свидетельствует о том, что металлические частицы внутри зерен хромшпинелида не являются продуктами распада, а возникают непосредственно в процессе восстановления.

Большинство зерен хромшпинелида при этих температурах перекристаллизовывается. Количество трещин в них заметно уменьшается. Разрозненные прежде зерна хромшпинелида спекаются и превращаются в сплошные крупные агрегаты. Характерно, что периферийная зона восстановленных зерен хромшпинелида обычно не содержит в себе металлических частиц.

Последние «выжимаются» (очевидно, в процессе перекристаллизации) за пределы зерен на границу с силикатной связкой. В строении кусков руды появляется зональность; наружные слои оказываются более восстановленными, чем центральные.

В периферийных, наиболее восстановленных частях кубиков руды силикатная связка расплавилась и превратилась в шлак, состоящий из мелкозернистого агрегата магнезиальной шпинели MgAl_2O_4 , форстерита Mg_2SiO_4 , иногда периклаза MgO и незначительного ко-



Рис. 35. Характер распределения частиц восстановленного металла в хромшпинелиде. Руда В, 1300°C, 4 ч

личества стекла. Показатели светопреломления шпинели и периклаза непостоянны. У шпинели они колеблются от $1,720 \pm 0,003$ у самой поверхности кубика руды до $1,734$ на некотором удалении, причем одновременно шпинель



Рис. 36. Микроструктура продукта восстановления руды В при 1350°C в течение 4 ч. Основная масса — стекло и форстерит (тонкие призмы). Темные включения — резорбированные зерна хромшпинелида. Свет проходящий. $\times 40$

В опытах при 1500 — 1800°C в густовкрапленных рудах наблюдается интенсивное спекание зерен хромшпинелида, особенно в периферийной, наиболее восстановленной зоне кубиков руды. Зональность в строении образцов руды становится еще более отчетливой (рис. 37).

Наружная зона — зона полного восстановления (рис. 37,а) состоит из мелкозернистого агрегата магнезиальной шпинели, бесцветной или слабо-розоватой окраски ($N=1,720 \div 1,734$), периклаза MgO , имеющего зеленоватый оттенок (по-видимому, за счет наличия в твердом

окрашивается в розовые тона. Светопреломление периклаза колеблется в пределах $1,745$ — $1,754$; у форстерита в наружной шлаковой зоне оно постоянно и составляет: $N_g=1,670 \pm 0,003$, $N_p=1,636 \pm 0,003$. Ширина наружной шлаковой зоны в этих образцах руд не превышала $0,1$ — $0,2$ мм.

Полное расплавление силикатной связки в средне-вкрапленных рудах (типа В) и густовкрапленных (типа А) происходит при разных температурах: в средне-вкрапленных рудах при 1400°C , в густовкрапленных — при 1500 — 1600°C . Образующийся шлак состоит из скелетных кристаллов оливина $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ ($N_g = 1,710 \pm 0,005$; $N_p = 1,670 \pm 0,005$) и стекло-видной основной массы, насыщенной мельчайшими частицами металла (рис. 36).

растворе некоторого количества MgCr_2O_4) и обладающего повышенным светопреломлением (от $1,745$ до $1,754$), и форстерита ($N_g=1,670 \pm 0,003$). В незначительном количестве присутствует также стекло. Ширина зоны колеблется от $0,1$ мм при 1500°C до 1 мм при 1800°C .

Следующая зона — зона интенсивного восстановления (рис. 37,б) представлена сплошной, сильно спек-

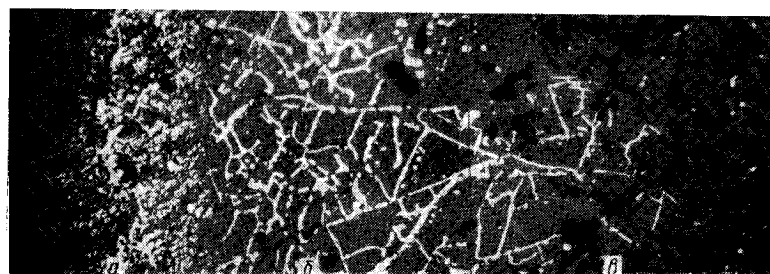


Рис. 37. Микроструктура периферийного участка образца руды А, восстановленной при 1500°C в течение 4 ч. Блосое — металл, черное — поры. $\times 70$ (при печати уменьшено на $2/3$)

шейся хромшпинелидной массой с большим количеством прожилковидных обособлений металла. Металлическими частицами насыщены также и центральные участки зерен. Спекание зерен хромшпинелида в этой зоне происходит настолько сильно, что первичные их очертания узнаются лишь по отдельным прожилкам металла, возникшим первоначально вдоль границ исходных зерен.

Сквозные трещины и поры в этой зоне исчезают или становятся замкнутыми. Наряду с металлом по границам исходных зерен наблюдаются и прожилки шлака, возникшего при расплавлении силикатной связки. В то же время центральные участки образцов руды сохраняют пористое строение (рис. 37, в) и состоят из менее спекшихся зерен хромшпинелида, шлаковых прослоев и редких металлических частиц, приуроченных к порам.

Граница между зоной интенсивного восстановления и внутренней зоной нечеткая; переходы между ними постепенные. Наоборот, граница между наружной зоной (рис. 37,а) и зоной интенсивного восстановления (рис. 37,б) отчетливая, почти прямолинейная. При этом в первой зоне металл почти отсутствует. Капли металла ока-

зываются «выжатыми» на поверхность кубика руды, и, находясь при этих температурах в жидком состоянии, они стекают по стенкам кубика на дно тигля, где и наблюдаются в виде отдельных крупных корольков (в опытах при 1800°C).

В опытах с рудами типа А и Б при 1900—2000°C и кратковременных выдержках (10—15 мин) в строении кубиков также отмечается зональность, но сами кусочки оказываются заметно деформированными, полурасплавленными. Ширина внешней зоны, где восстановление прошло полно и хромшпинелид превратился в агрегатную смесь зерен шпинели $MgAl_2O_4$ и периклаза с небольшим количеством форстерита, в этих опытах была больше и составляла 2—5 мм. Центральные участки кубиков руды состояли из сильно спекшейся хромшпинелидной массы с равномерно распределяющимися в ней мелкими частицами и прожилковидными обособлениями восстановленного металла. Структура в этих участках такая же, как и в зоне интенсивного спекания в опытах при 1500—1800°C. На границе шлаковой зоны с зоной интенсивного восстановления в спекшейся массе хромшпинелида наблюдалась сплошная губка металла.

При более длительных выдержках (20—30 мин) в опытах при 1900—2000°C кубики руды оказались практически полностью восстановленными. Шлак в этих опытах состоял из шпинели $MgAl_2O_4$, периклаза и небольших (в зависимости от количества пустой породы в руде) количеств форстерита Mg_2SiO_4 .

Среднекрапленые руды в опытах вели себя по-иному. В присутствии значительных количеств силикатной составляющей уже при 1600°C руды полностью плавились и восстановление железа и хрома шло из расплава. Силикатная связка, таким образом, играла роль флюса, растворяющего хромшпинелид. Восстановление заканчивалось при 1600°C за 4 ч. Шлак в этих опытах состоял из магнезиальной шпинели, форстерита и небольшого (~5%) количества стекла. Изредка в шлаке наблюдались реликтовые зерна рудного хромшпинелида, с периферии замещенные периклазом (рис. 38). Характерно, что в непосредственной близости от них коэффициент светопреломления форстерита был более высоким ($N_g = 1,695 \pm 0,003$), что свидетельствовало о наличии в его составе окиси железа.

Особенно наглядно явление растворения хромшпинелида в силикатном расплаве наблюдалось в опытах, когда в шихту добавляли кремнезем, т. е. шихта лабораторных опытов по составу была близка к промышленной. В этих опытах гомогенный окисный расплав практически образовывался уже при 1500°C. Кроме того, были зафиксированы отчетливые признаки прямого восста-



Рис. 38. Реликтовое зерно хромшпинелида (черное), с периферии замещенное периклазом, среди стекловидной шлаковой фазы. Руда В, 1600°C, 4 ч. Свет проходящий. $\times 40$



Рис. 39. Оторочки восстановленного при 1600°C металла вокруг частиц кокса

новления хрома и железа из расплава — вокруг частиц кокса, задававшегося в качестве восстановителя, возникли оторочки металла (рис. 39).

Таким образом, из приведенного материала следует, что до 1300°C восстановление хромовых руд, так же как и железных [164], определяется структурно-текстурными особенностями, от которых зависит относительно свободное проникновение газа-восстановителя внутрь кусков руды. Восстановительные процессы при этом развиваются исключительно на поверхности рудных зерен.

Начиная с 1300°C, особенно с 1500°C, в сплошных и

густовкрапленных рудах происходит заметное спекание рудных зерен, наиболее интенсивное в наружных участках кусков руды. Сквозные до этого поры и трещины в рудах становятся замкнутыми, а некоторые из них исчезают совершенно. Доступ газа внутрь кусков руды прекращается, и продолжает восстанавливаться лишь самая наружная зона кусков руды. Таким образом, дальнейшее восстановление руды может осуществляться лишь чисто диффузионным путем.

Значительное содержание силикатной связки в рудах оказывает благоприятное влияние на процесс восстановления. Силикатная составляющая, образуя расплав, обуславливает растворение хромшпинелида и восстановление окислов железа и хрома уже из расплава прямым путем.

Поведение минеральных составляющих хромовых руд в восстановительных условиях

Поведение серпентина

Несмотря на многочисленные исследования поведения серпентина при обжиге [145—150], характер происходящих в нем структурных и фазовых превращений окончательно не выяснен. Установлено, что при 600°C серпентин $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дегидратирует, однако оптические свойства и кристаллическая форма зерен остаются прежними [150]. В интервале $700\text{—}1000^{\circ}\text{C}$ за счет серпентина образуется промежуточная фаза, по химическому составу приближающаяся к форстериту, но отличающаяся от него своими оптическими свойствами, и свободный кремнезем.

Некоторые исследователи [147—150] отождествляют эту промежуточную фазу с антофиллитом $7\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При 1000°C и выше серпентин превращается в форстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и клиноэнстатит $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

П. П. Будников и А. М. Гинстлинг [151] на основе изучения имеющегося в литературе материала по обжигу серпентина дают следующую схему его фазовых превращений (рис. 40): серпентин \rightarrow промежуточный продукт \rightarrow форстерит + SiO_2 \rightarrow форстерит + клиноэнстатит. Эти авторы рассматривают образующийся промежуточный продукт как тонкодисперсную смесь свободных окислов магния и кремния.

При микроскопическом изучении образцов хромовых руд, восстановленных в промышленных и лабораторных условиях, нами было установлено, что морфологически серпентин изменяется очень слабо вплоть до температур $900\text{—}1000^{\circ}\text{C}$. Несколько снижается лишь показатель его светопреломления. Такой измененный серпентин, по-видимому, является аналогом промежуточного продукта

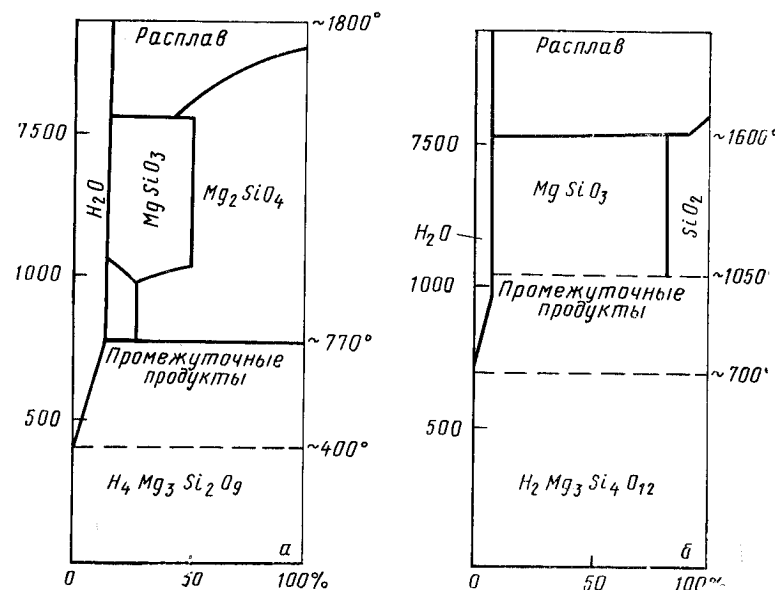


Рис. 40. Схема преобразования серпентина (а) и талька (б) при нагревании [151]

[147]. Существенная разница заключается в том, что если в работе [147] наблюдалось значительное повышение показателя светопреломления серпентина при обжиге, то в наших опытах, наоборот, он несколько снижался. Причиной этому служит то обстоятельство, что при окислительном обжиге в состав образующейся промежуточной фазы входит значительное количество окиси железа, тогда как при восстановительном обжиге практически все окислы железа, восстанавливаясь до металла, выходят из нее.

При повышении температуры до 1000—1200°C серпентин разлагается, образуя кристоллическую массу, содержащую мельчайшие частицы восстановленного железа. В опытах при 1200°C в непосредственной близости к зернам хромшпинелида кристоллическая масса перекристаллизовывается (в твердом состоянии) в мономинеральный агрегат оливина. При 1300°C силикатная связка полностью превращается в ортосиликат магния и железа.

Для этого превращения характерны три особенности. Во-первых, оливиновый минерал $2(\text{Mg}, \text{Fe}) \cdot \text{SiO}_2$ появляется всегда на границе с зернами хромшпинелида. Во-вторых, судя по повышенному показателю светопреломления ($N_g = 1,715 \pm 0,003$), в составе этого минерала должно содержаться не менее 15—20% фаялитовой (Fe_2SiO_4) составляющей, согласно диаграмме оптических свойств системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ [152]. В-третьих, чаще всего вся силикатная связка превращается в мономинеральный агрегат оливина. Между тем в исходном серпентине соотношение $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$, что значительно меньше необходимого для образования ортосиликата (4 : 2).

Все это свидетельствует о том, что процесс перекристаллизации сопровождается значительной диффузией ионов железа и, может быть, хрома из хромшпинелида в силикатную связку.

Явление миграции ионов Fe^{2+} из хромшпинелида в силикатную связку было подтверждено опытным путем. Для этого была приготовлена смесь из тщательно перемешанных окислов магния и кремния (MgO и SiO_2) марки ч.д.а., отвечающая составу $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Эту смесь брикетировали при давлении 150 кг/см^2 и обжигали в муфельной печи при 700°C в течение 2 ч. После этого брикет растирали и из полученного порошка готовили новый брикет в смеси с зернами хромшпинелида, очищенного от силикатной породы. Полученный брикет восстанавливали графитом при температуре 1000°C в течение 4 ч в тех же условиях, что и кубики хромовой руды.

Как и ожидали, силикатная часть брикета полностью перекристаллизовалась (в твердом состоянии) в мономинеральный агрегат оливина, светопреломление и окраска которого непостоянны. В участках, наиболее уда-

ленных от рудных зерен, светопреломление оливина было наименьшим ($N_g = 1,690 \pm 0,003$); в участках соседству с зернами хромшпинелида N_g составлял 1,718, а иногда $1,730 \pm 0,005$. Это означает, что в составе оливина содержалось от 23 до 28% (мол.) фаялитовой составляющей. Оливин при этом приобретал отчетливую зеленую окраску, хорошо заметную макроскопически. Проведенный эксперимент свидетельствует о весьма заметной скорости диффузии ионов железа из восстанавливаемого хромшпинелида в силикатную связку.

Мы не анализировали химический состав образовавшегося при перекристаллизации оливинового минерала. Можно допустить, однако, что в его составе содержится и некоторое количество катионов двухвалентного хрома, на возможность вхождения которого в состав форстерита указывается в некоторых работах [153—155].

Диффузии железа из хромшпинелида в силикатную связку способствуют восстановительные процессы на поверхности зерен хромшпинелида. В отличие от обжига в окислительных условиях при восстановлении хромшпинелида избыточными (против соотношения $\text{R}_2\text{O}_3 : \text{RO} = 1$) оказываются двухвалентные катионы, которые и мигрируют в силикатную связку.

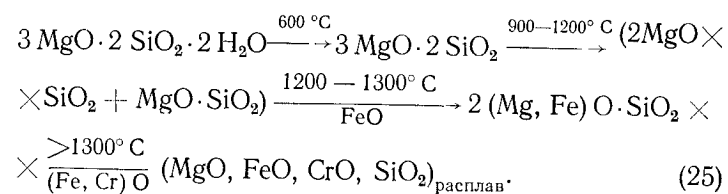
В тех участках силикатной связки, где произошла перекристаллизация, в промежутках между зернами оливина всегда присутствует небольшое [2—5% (объемн.)] количество стекла ($N = 1,600 \div 1,610$). Это свидетельствует о том, что уже при 1200°C в силикатной массе появляется жидкая фаза. В системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ [156] наиболее легкоплавкая эвтектика имеет температуру плавления 1543°C (35% MgO , 65% SiO_2). В тройной системе $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ существует эвтектика с температурой плавления 1177°C. Очевидно, появление в силикатной связке жидкой фазы при температурах 1200—1300°C могло произойти лишь при условии обязательного присутствия в ней закиси железа. Таким образом, с одной стороны, диффузия катионов железа в силикатную связку приводит к образованию в ней жидкой фазы. С другой стороны, появление этой жидкой фазы способствует более быстрой миграции железа в силикат. Этим, по-видимому, объясняются довольно высокие скорости диффузии железа и перекристаллизации силикатной связки уже при температурах 1200—1300°C.

При более высоких температурах в результате протекания рассмотренных только что процессов, происходит полное расплавление силикатной связки с образованием шлака.

Характерно, что полное расплавление силикатной пустой породы в рудах разных типов происходит при разных температурах. Так, в густокрапленных рудах плавление силикатной связки начиналось (в центральных участках кубиков) при t° 1500—1600°C, в средневкрапленных — при 1400°C, а иногда и при 1350°C.

По данным Х. Н. Кадарметова [157], температура начала плавления цементирующей связки в хромовых рудах для случая, отвечающего серпентиновому составу пустой породы, составляла 1500°C. В опытах А. В. Рудневой [147] и К. Н. Репенко [146] плавление серпентина начиналось при температурах, превышающих 1500°C. Заметное снижение температур плавления силикатной связки в средне- и редковкрапленных хромовых рудах в процессе восстановления также, очевидно, обусловлено значительной миграцией в нее закиси железа из хромшпинелида. То, что в густокрапленных рудах плавление силикатной связки происходит при более высоких температурах, объясняется интенсивным спеканием периферийных зон кубиков руды. Доступ восстановителя в центральные участки кусков руды при этом прекращается, поэтому восстановление хромшпинелида, а следовательно, и диффузия железа из него в серпентин сильно замедляются.

Силикатная составляющая играет, таким образом, весьма важную роль в общем ходе восстановления хромовых руд, во многом определяя их металлургические свойства. В диффузии ионов Fe^{2+} из хромшпинелида в серпентин заключается одна из основных особенностей преобразования последнего в восстановительных условиях. Общая схема преобразования серпентина такова:



Поведение хромшпинелида

Характеристика преобразований хромшпинелида в процессе восстановления дается по данным [158—163].

Твердофазное восстановление хромшпинелида, судя по характеру распределения в нем металлических частиц и их составу, осуществляется преимущественно путем внутрикристаллической диффузии восстанавливаемых катионов. Этот механизм наиболее подробно изучен применительно к процессу восстановления окислов железа. Из исследований, посвященных этому вопросу, в первую очередь следует отметить труды С. Т. Ростовцева, Г. И. Чуфарова, В. И. Архарова [165—167].

По данным [167], сущность этого механизма заключается в следующем. Возникающий на границе раздела высший окисел — газ-восстановитель слой восстановленного продукта (например, вюстит или магнетит) препятствует дальнейшему взаимодействию восстановителя с исходным окислом. В этих условиях в результате возникающего градиента концентраций катионного компонента окисла в его наружном и внутреннем слоях происходит диффузия ионов Fe^{2+} (или $Fe^{2+} + 2e$) внутрь кристаллической решетки. Вначале диффузия осуществляется за счет вакантных узлов в катионной части решетки окисла. По достижении упорядоченности в решетке дальнейшая диффузия ионов железа приводит к перестройке решетки высшего окисла с образованием более низшего окисла, например вюстита по магнетиту. Подобная диффузия железа наблюдается при восстановлении более сложных окислов железа.

По-видимому, и при восстановлении хромшпинелидов диффузионные процессы будут протекать примерно также. Однако в отличие от магнетита или вюстита в составе хромшпинелида присутствует значительное количество трудно восстанавливаемых окислов (Al_2O_3 и MgO), наличие которых стабилизирует решетку окисла и сохраняет ее вплоть до последних стадий восстановления железа и хрома. Поэтому в процессе восстановления кристаллохимические перестройки в хромшпинелиде сводятся в основном к перегруппировке катионов хрома и железа с сохранением окислом шпинельной структуры.

Первая такая перестройка происходит на начальной стадии восстановления, когда хромшпинелид из некомп-

лектного ($R_2O_3:RO > 1$) становится комплектным ($R_2O_3:RO = 1$). Такая перестройка осуществляется быстро, за первые 5—10 мин при 1100—1150°C [163].

Последующие перестройки решетки хромшпинелида происходят при сохранении комплектности решетки лишь за счет перехода части катионов Fe^{3+} из октаэдрических узлов в тетраэдрические на место восстановленных до металла ионов Fe^{2+} . Состав хромшпинелида постепенно изменяется от $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3$ до $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$ и затем до $MgO \cdot (Cr, Al)_2O_3$. По достижении этого состава диффузионные процессы в хромшпинелиде замедляются, что связано с необходимостью возникновения новой кристаллической фазы — MgO . Не случайно поэтому восстановление $MgO \cdot (Cr, Al)_2O_3$ более или менее интенсивно протекает лишь при высокой температуре 1300—1350°C [161].

При еще более высоких температурах (1400°C и выше) в продуктах восстановления появляются жидкие фазы — шлак в рудах типа В и металлическая фаза $(Fe-Cr-C)$ в рудах всех трех типов. Кроме того, при этих температурах становится возможным существование ионов хрома низкой валентности — Cr^{2+} [168]. Это обуславливает специфические особенности процесса восстановления и преобразования хромовых руд.

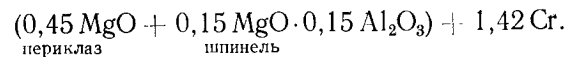
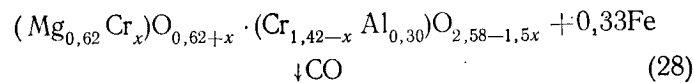
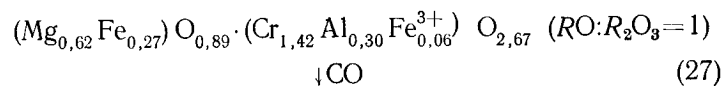
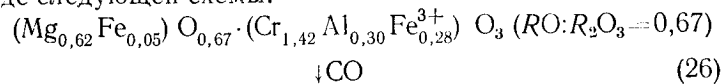
Так, начиная с 1400°C, а особенно с 1500°C резко изменяются физические свойства восстанавливаемого хромшпинелида, которые тем более заметны, чем выше степень восстановления. В хромшпинелиде появляются пластичные свойства. Он интенсивно спекается и превращается в сплошную шпинелидную массу. В то же время хорошо известно, что температура плавления хромовых шпинелей достаточно высока и не опускается ниже 2000°C. Все это позволяет считать, что в составе частично восстановленного при высоких температурах хромшпинелида присутствуют катионы Cr^{2+} . Состав этого шпинелида можно представить в виде $(Mg, Fe, Cr)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$ или $(Mg, Cr)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$.

Как известно, присутствие хрома низших валентностей в оксидных системах заметно снижает температуру их плавления [168]. На основании проведенных опытов можно сделать заключение, что температура плавления частично восстановленного хромшпинелида близка к 1900°C. В температурном интервале 1500—1800°C такой

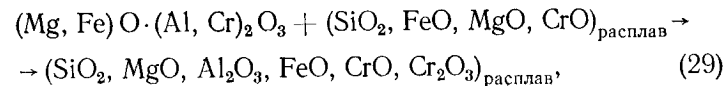
хромшпинелид оказывается в заметно размягченном, пластичном состоянии. Появление пластичности в хромшпинелиде, очевидно, происходит на той стадии, когда основное количество железа восстановлено до металла и места ионов Fe^{2+} оказываются занятыми ионами Cr^{2+} . С дальнейшим восстановлением (теперь уже Cr^{2+} до металлического хрома) приобретенная пластичность в хромшпинелиде должна исчезнуть, так как состав хромшпинелида будет приближаться к составу $MgO \cdot (Cr, Al)_2O_3$, а линия ликвидуса в системе $MgO \cdot Cr_2O_3 - MgO \cdot Al_2O_3$ вновь оказывается выше 2000°C.

Пластичное состояние хромшпинелида должно было бы привести к ускорению восстановления его за счет увеличения скорости диффузионных процессов. Однако в густовкрапленных рудах это приводит к весьма интенсивному спеканию периферийных зон кусков, что сопровождается прекращением доступа восстановителя в их центральные участки. Суммарно процесс восстановления сильно замедляется. Так, при 1200°C за 4 ч полностью восстановленными оказывались лишь узкие внешние зоны кусков шириной не более 2 мм.

Суммируя изложенное выше, процесс твердофазного восстановления хромшпинелида можно представить в виде следующей схемы:



Выше 1500°C на преобразование хромшпинелида существенно влияет наличие силикатных компонентов в руде, образующих расплав, в котором идет растворение хромшпинелида:



Исследование эволюции шихтовых материалов при выплавке ферросиликохрома в промышленных печах

Петрографическому анализу подвергали пробы материалов, отобранных из двух специально остановленных

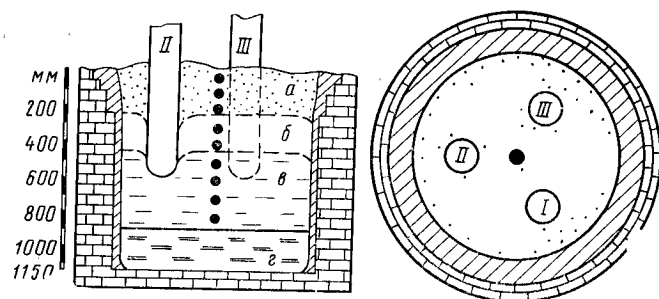


Рис. 41. Схема отбора проб и строение ванны печи, выплавляющей одностадийный ферросиликохром; I—III — электроды; а — зона твердой шихты; б — переходная зона; в — зона шлака; г — металл, ● — места отбора проб

опытно-промышленных печей Актюбинского завода ферросплавов [169]. Схема отбора проб дана на рис. 41.

Перед остановкой печи работали на шихте состава, приведенного в табл. 5.

Таблица 5
Состав шихты, кг на 1 колошу, во время опытно-промышленных плавов ферросиликохрома

Компоненты шихты	Печь А	Печь Б
Кварцит (бакальский)	100	100
Хромовая руда	73	63
Коксик	53	52
Магнетитовый порошок	2	5

Размеры ванн печей были следующими, мм;

Диаметр ванны печи:	
А	1200
Б	1000
Глубина ванны печи:	
А	1150
Б	700

Строение ванны печи и характер преобразования материалов

По характеру преобразования материалов в строении ванны устанавливаются четыре зоны (см. рис. 41): зона твердой шихты (0—250 мм); переходная зона (250—400 мм); зона шлака (450—900 мм); зона металла (ниже 900 мм).

Зона твердой шихты в верхней части представлена кусками неизменного кварцита, кокса и хромовой руды, а в нижней материалы частично спечены и покрыты пленками конденсатов.

В переходной зоне шихтовые материалы образуют спекшуюся конгломератовидную массу, в которой обломки кварцита хромовой руды и кокса цементируются шлаковой фазой.

Шлаковая зона представляет собой сравнительно однородную массу шлака, в котором встречаются частицы преобразованных шихтовых материалов.

Всю гамму твердофазных преобразований с частичным плавлением шихтовые материалы претерпевают уже в нижней части зоны твердой шихты и в переходной зоне.

Следовательно, уже здесь идет своеобразная подготовка материалов к плавке, от которой во многом зависит ход восстановительных процессов в нижней части ванны печи. Знание того, что происходит с шихтовыми материалами уже в верхней части столба шихты, представляет, таким образом, большой интерес для понимания хода технологического процесса.

Преобразование кварцитов

Кварциты при выплавке ферросиликохрома испытывают те же преобразования, что и в процессе получения ферросилиция. Однако в связи с тем, что на Актюбинском заводе использовали кварциты Бакальского месторождения, несколько отличающиеся по составу и строению от овручских, на которых работают ферросплавные заводы Украины, характеристика преобразований кварцитов дается и в этом разделе.

Характерными особенностями поведения кварцитов при нагревании являются их растрескивание, измельче-

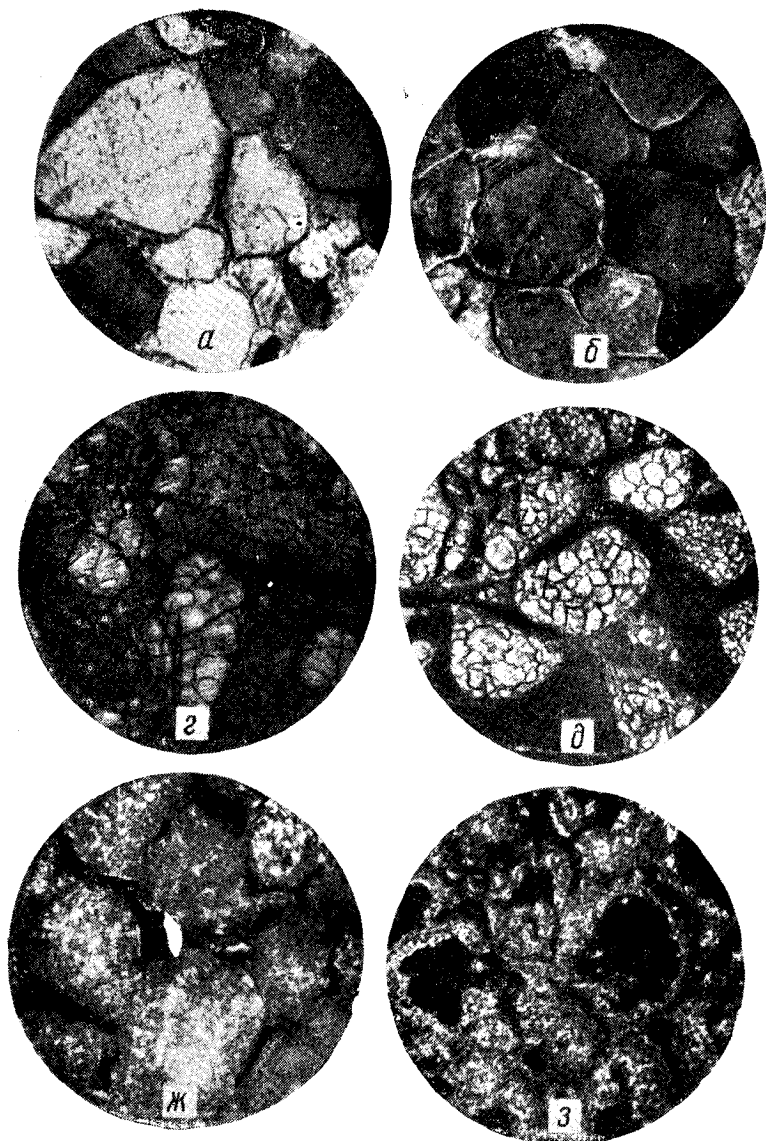
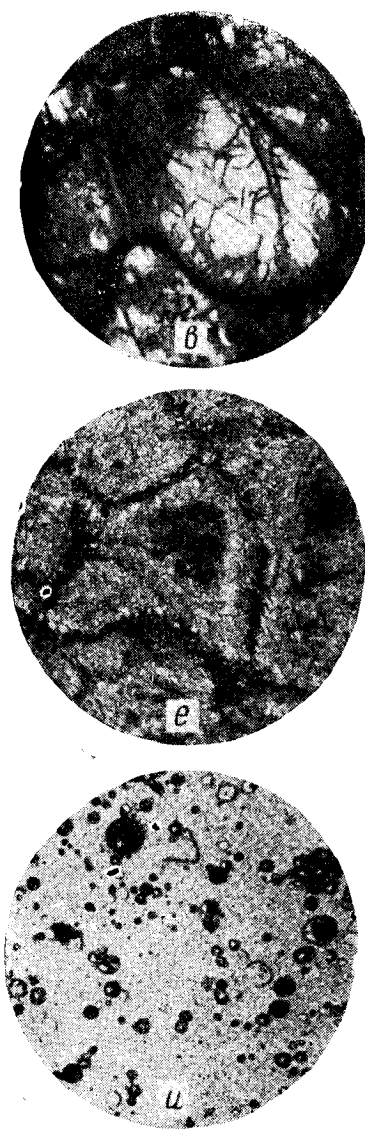


Рис. 42. Микроструктуры кварцитов на различных стадиях их преобразования.



Свет проходящий. X60

ние и остекление [123, 170, 171], что отрицательно сказывается на процессе их электротермической переработки. Измельчение ухудшает газопроницаемость шихты, а остекление нарушает электрический и тепловой режим работы печей.

В верхней части зоны твердой шихты кварцит не изменяется. Он обладает плотной мелкозернистой структурой и состоит из тесно сросшихся округлых или овальных зерен кварца размером 0,1—0,5 мм (рис. 42, а). Цементирующая связка в большинстве образцов отсутствует. Между зернами кварца иногда наблюдаются тонкие прослойки кварцево-слюдистого или кварцево-железистого состава. Зерна кварца слегка замутнены дисперсной взвесью глинистых частиц. Иногда в кварцитах присутствуют тонкие (1—2 мм) прожилки барита ($BaSO_4$) с $N_g = 1,648 \pm 0,002$; $N_p = 1,634 \pm 0,002$.

Заметные структурные и фазовые изменения в кварцитах наблюдаются лишь на глубине 100 мм от поверхности колошника. Кварциты становятся хрупкими, непрочными. Микроскопические на-

блюдения показали, что они становятся сильно трещиноватыми, особенно по периферии кусков. Тесный контакт между зернами кварца нарушается, по границам зерен появляются узкие зазоры и трещины (рис. 42, б). Такое разрыхление кварцитов, очевидно, вызвано переходом кварца из его низкотемпературной модификации α в высокотемпературную форму — β -кварц (при 575°C) и обратно (при охлаждении), сопровождаемым, как известно, изменением плотности и удельного объема.

Примерно на уровне 150 мм от поверхности колошника отмечается постепенное перерождение кварца сначала в метакристаллит (изотропная разновидность β -кристаллита с $N=1,486$), а затем в анизотропный β -кристаллит.

По данным И. С. Кайнарского [170], образование метакристаллита по кварцу происходит в температурном интервале 1000—1450°C. С повышением температуры метакристаллит переходит в β -кристаллит. Такая же последовательность перерождения кварца сначала в метакристаллит, а затем в анизотропный β -кристаллит наблюдалась и в рассматриваемых кварцитах.

Метакристаллит начинает развиваться по кварцу с периферии его зерен и вдоль трещин в них, постепенно охватывая все зерно (рис. 42, в, г). Наиболее интенсивно процесс метакристаллитизации идет по периферии кусков кварцита. При полном перерождении кварца образуются своеобразные чешуйчато-агрегатные псевдоморфозы метакристаллита, сохраняющие контуры первичных зерен кварца (рис. 42, д). Кварциты становятся еще более хрупкими. Они легко крошатся и растираются руками.

Как известно, переход кварца в кристаллит сопровождается значительным (порядка 14%) увеличением удельного объема, что является причиной появления механических напряжений в кусках кварцитов и их разрушения. Наибольшей хрупкостью обладают кварциты, в которых соотношение метакристаллита и реликтовых зерен кварца составляет $(1,5 \div 2,0) : 1$. При более полном перерождении кварца прочность кварцитов несколько возрастает.

На глубине около 200 мм от поверхности колошника наблюдается дальнейшее перерождение метакристаллита в β -кристаллит. Последний развивается в виде

тонких листоватых чешуек по чешуйкам метакристаллита, отличаясь от него лишь своей анизотропностью ($N_{cp}=1,486 \pm 0,002$; $N_g - N_p$ около 0,004) и меньшими (0,001—0,005 мм) размерами своих зерен (рис. 42, е).

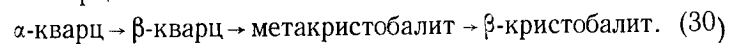
Возникают, таким образом, вторичные псевдоморфозы β -кристаллита по метакристаллиту. На этих же горизонтах колошниковой зоны в промежутках между агрегатами мета- и β -кристаллита а также внутри трещин в кварцитах появляются прослойки шлака (рис. 42, д), состоящего из призматических кристаллов эпстатита ($MgSiO_3$, $N_g=1,660 \pm 0,003$, $N_p=1,650 \pm 0,003$), скелетных кристаллов хромовой шпинели и кислого стекла $N=1,510 \div 1,530$.

Плавление кварцитов начинается на нижних горизонтах зоны твердой шихты, обычно с периферии агрегатных скоплений чешуйчатого кристаллита, отвечающих контурам первичных зерен кварца в кварцитах (рис. 42, ж). Однако нередко стекловидная фаза появляется прежде всего в центральных участках таких агрегатных псевдоморфоз, в то время как периферия их сохраняется нерасплавленной (рис. 42, з). Очевидно, процесс плавления начинается в участках, наиболее загрязненных примесями, в частности дисперсными глинистыми частицами.

При полном расплавлении кусков кварцита образуется кварцевое стекло с большим количеством мельчайших пор и газовых пузырьков (рис. 42, и).

Появление стекловидной фазы отмечалось и на более высоких горизонтах ванны в образцах кварцитов с кварцевожелезистым цементом. В этих образцах на месте цементирующей связки в промежутках между частично метакристаллитизированными зернами кварца наблюдались прослойки кислого стекла буровато-желтого цвета ($N=1,500 \div 1,530$) с дендритовидными кристаллами магнетита. В отличие от чистых кварцитов такие обломки обладали более высокой прочностью.

Таким образом, преобразование кварцитов до плавления сводится в основном к полиморфному перерождению кварца по схеме:



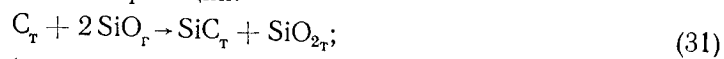
Это перерождение, сопровождающееся увеличением удельного объема, приводит к разрыхлению кусков квар-

цита. Наибольшее разупрочнение достигается при кристобалитизации 60—70% кварца. Затем идет некоторое упрочнение, связанное со спеканием и рекристаллизацией зерен кристобалита. Меньшей склонностью к разрыхлению обладают кварциты с цементной структурой и повышенным количеством примесей в цементе.

Преобразование кокса

На верхних горизонтах зоны твердой шихты кокс не изменяется. На глубине 150—200 мм от поверхности колошника в его периферийных участках появляются тонкие оторочки и каймы тонкодисперсного карбида кремния (β -SiC).

На более нижних горизонтах зоны твердой шихты, а также в верхней части переходной зоны кокс замещается тонкодисперсными агрегатами, состоящими из карбида кремния и β -кристобалита. Наиболее полно это замещение идет в периферийных участках кусочков кокса. Местами внутри образовавшейся агрегатной смеси сохраняются реликтовые островки незамещенного кокса. Поры внутри обломков кокса остаются пустыми. Одновременное присутствие кремнезема (β -кристобалит) и карбида кремния в замещенных участках кокса свидетельствует о том, что замещение кокса идет за счет взаимодействия последнего с газообразной моноокисью кремния по реакции:



$$\lg p_{SiO} = -17900/T + 8,05; \quad t_{p_{SiO}=1 \text{ атм}} = 1945^\circ C;$$

$$T \downarrow, p_{SiO} \downarrow. \quad (32)$$

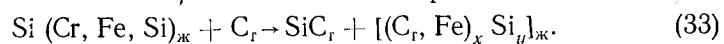
Реакция (31) является, вероятно, суммарной, идущей в две стадии: вначале на коксе конденсируется и распадается SiO по схеме (14), а затем кремний взаимодействует с углеродом кокса и образуется карбид кремния.

В переходной зоне большинство обломков кокса пропитано шлаком. В одних случаях шлак представляет почти чистым кварцевым стеклом, в других содержит значительное количество окиси магния, так как обнаруживаются призматические кристаллы энстатита

(MgSiO₃) и стекло $N=1,520 \div 1,530$. На границе шлака с коксом во всех случаях наблюдается тонкая кайма дисперсно-кристаллического карбида кремния. В самом шлаке, заполняющем поры, также присутствует большое количество дисперсных частиц карбида кремния.

В случае, когда в шлаке, пропитывающем обломки кокса, присутствует металлическая фаза (сплав хрома, железа и кремния), на месте кокса образуются довольно крупные (0,1—0,5 мм, иногда по 3 мм) кристаллы карбида кремния.

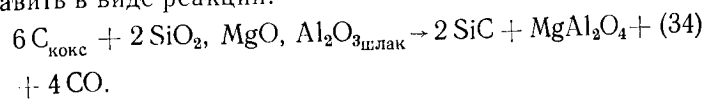
Непосредственного контакта металла с коксом или тонкодисперсными псевдоморфозами карбида кремния по коксу ни в одном из образцов не наблюдалось. Их всегда разделяла зона крупнокристаллического карбида кремния. Иногда встречались кусочки кокса, полностью пропитанные металлом. В этих случаях кокс целиком превращался в крупнокристаллический карбид кремния. В промежутках между кристаллами карбида кремния оставалось некоторое количество металла, состоящего, по данным рентгеноструктурного анализа, из кремния и дисилицида (Cr, Fe)Si₂. Образование крупнокристаллического карбида кремния идет, следовательно, за счет взаимодействия углерода кокса с кремнием пропитывающего кокс металла, представляющего собой первоначально высококремнистый сплав хрома и железа:



Обломки кокса, в той или иной степени замещенные карбидом кремния, наблюдались и в шлаковой зоне, вплоть до ее самых нижних горизонтов. Известно, что реликтовые кусочки кокса сохранялись в шлаке и при его выпуске из печи [142]. Обычно они были окружены каемкой дисперснокристаллического карбида кремния. Однако нередко кокс в шлаке оказывался почти полностью превращенным в карбид кремния. Очертания кусочков кокса исчезали, и на их месте оставались сгустковые скопления дисперсных частиц карбида кремния.

Такие агрегаты карбида кремния наблюдались в верхних горизонтах шлаковой зоны. Шлак в этих участках состоял из форстерита Mg₂SiO₄ ($N_g=1,670 \pm 0,003$; $N_p=1,634 \pm 0,003$), энстатита MgSiO₃ ($N_g=1,660 \pm 0,003$; $N_p=1,650 \pm 0,003$) и небольшого количества стекла с $N=1,565 \pm 0,003$.

На нижних горизонтах шлаковой зоны картина была несколько иной. При пропитывании кокса шлаком образовался карбид кремния, шлак в значительной степени обогащался шпинельной фазой. Силикатные фазы — стекло и форстерит (энстатит в шлаке на этих горизонтах не отмечен) присутствовали в резко подчиненном количестве, а в некоторых участках исчезали совершенно. Шлак в этих участках состоял из кристаллического агрегата шпинели $MgAl_2O_4$ ($N=1,718 \pm 0,003$), насыщенном большим количеством дисперсных частиц карбида кремния, которые образовывали сгустковые стяжения в центральных участках зерен шпинели или в промежутках между ними. Структура шлака приобретала полигонально-ячеистый характер; лишь в отдельных участках его сохранялись реликты незамещенного кокса. Такое резкое увеличение количества шпинельной фазы в шлаке и образование за счет кокса тонкодисперсного карбида кремния, несомненно, свидетельствуют о взаимодействии углерода кокса с кремнекислотой шлакового расплава. В результате шлак в участках, непосредственно окружающих кусочки кокса, значительно обедняется кремнеземом, вплоть до полного его исчезновения. Остающиеся компоненты (главным образом, MgO и Al_2O_3) образуют тугоплавкие агрегаты шпинели, насыщенные дисперсными частицами карбида кремния. Суммарно процесс такого взаимодействия можно представить в виде реакции:



Проведенные наблюдения показывают, что значительная часть кокса еще в зоне колошника преобразуется в карбид кремния. Кроме того, карбид кремния может образовываться и в шлаковой зоне ванны печи в результате взаимодействия кокса с кремнекислотой шлакового расплава. Однако в целом количество карбида кремния в шлаковой зоне по сравнению с зоной твердой шихты и переходной значительно меньше; следовательно, основная масса его разрушается уже в верхних горизонтах шлаковой зоны. Это подтверждается и такими данными. При выплавке ферросиликохрома резкое увеличение содержания кремния в составе метал-

лических частиц отмечается на границе шихты со шлаковой. Если в зоне твердой шихты преобладают карбиды железа $(Fe, Cr)_3C_2$ и $(Fe, Cr)_7C_3$, то в шлаковой зоне они отсутствуют и металлическая фаза (по рентгенографическим данным) представляет собой раствор хрома и железа. Содержание кремния в металле составляет 40—45%.

Одновременно с ростом содержания кремния на границе переходной и шлаковой шихты уменьшается общее количество карбида кремния. В шлаке остаются лишь отдельные агрегаты аморфного SiC по периферии непрочных точек кокса. По данным химического анализа карбида кремния снижается с глубиной отобранных с глубины 400—500 мм, до 600 мм от поверхности колошника.

Преобразование хромовых

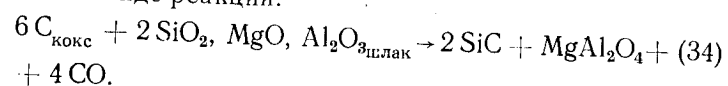
В образцах хромовых руд, отобранной шихты, заметные структурные изменения обнаруживаются лишь с глубины 150 мм от поверхности колошника. В зернах хромитов наблюдается некоторое увеличение степени трещиноватости, катаная связка оказывается слабой.

Серпентиновые минералы, представляющие основную массу силикатной пустой шихты, преобразуются в слабополярную пустую шихту, сохраняющую местами свою первичную структуру. В образцах внутри зерен хромитов выделяются пластинчатые выделения оксидов хрома и α -фазы (R_2O_3), приуроченной к скрытым границам зерен (рис. 43).

Образование фазы R_2O_3 при окислении хромитов хорошо известно [76, 77]. Оно сопровождается выделением закисного железа хромитовыми выделениями, оказавшихся избыточными.

переходной зо-
ны шихты и в верх-
ней части метал-
лических
хрома [169] —
в зоне они совер-
шенно
представлена
частицами — (Cr,
Fe) и α -фазы (твер-
дые
кремния в ме-
таллической зон-
е резко
крупные зерна кру-
глой и каймы тонко-
дисперсного агре-
гировавших ку-
пцов анализа, содер-
жащих 3,4% в пробах,
3,8% — с глубины

На нижних горизонтах шлаковой зоны картина была несколько иной. При пропитывании кокса шлаком и образовании карбида кремния шлак в значительной степени обогащался шпинельной фазой. Силикатные фазы — стекло и форстерит (энстатит в шлаке на этих горизонтах не отмечен) присутствовали в резко подчиненном количестве, а в некоторых участках исчезали совершенно. Шлак в этих участках состоял из кристаллического агрегата шпинели $MgAl_2O_4$ ($N=1,718 \pm 0,003$), насыщенной большим количеством дисперсных частиц карбида кремния, которые образовывали сгустковые стяжения в центральных участках зерен шпинели или в промежутках между ними. Структура шлака приобретала полигонально-ячеистый характер; лишь в отдельных участках его сохранялись реликты незамещенного кокса. Такое резкое увеличение количества шпинельной фазы в шлаке и образование за счет кокса тонкодисперсного карбида кремния, несомненно, свидетельствуют о взаимодействии углерода кокса с кремнекислотой шлакового расплава. В результате шлак в участках, непосредственно окружающих кусочки кокса, значительно обедняется кремнеземом, вплоть до полного его исчезновения. Остающиеся компоненты (главным образом, MgO и Al_2O_3) образуют тугоплавкие агрегаты шпинели, насыщенные дисперсными частицами карбида кремния. Суммарно процесс такого взаимодействия можно представить в виде реакции:



Проведенные наблюдения показывают, что значительная часть кокса еще в зоне колошника преобразуется в карбид кремния. Кроме того, карбид кремния может образовываться и в шлаковой зоне ванны печи в результате взаимодействия кокса с кремнекислотой шлакового расплава. Однако в целом количество карбида кремния в шлаковой зоне по сравнению с зоной твердой шихты и переходной значительно меньше; следовательно, основная масса его разрушается уже в верхних горизонтах шлаковой зоны. Это подтверждается и такими данными. При выплавке ферросиликохрома резкое увеличение содержания кремния в составе метал-

лических частиц отмечается на границе переходной зоны со шлаковой. Если в зоне твердой шихты и в верхних слоях переходной зоны в составе металлических частиц преобладают карбиды железа и хрома [169] — $(Fe, Cr)_3C_2$ и $(Fe, Cr)_7C_3$, то в шлаковой зоне они совершенно отсутствуют и металлическая фаза представлена (по рентгенографическим данным) силицидами — $(Cr, Fe)Si$, $CrSi_2$ и небольшими количествами α -фазы (твердый раствор хрома и железа). Содержание кремния в металле составляет 40—45%.

Одновременно с ростом содержания кремния в металле на границе переходной и шлаковой зон резко уменьшается общее количество карбида кремния. В шлаке остаются лишь отдельные агрегатные зерна крупнокристаллического карбида кремния и каймы тонкодисперсного SiC по периферии непрореагировавших кусочков кокса. По данным химического анализа, содержание карбида кремния снижается от 13,4% в пробах, отобранных с глубины 400—500 мм, до 3,8% — с глубины 600 мм от поверхности колошника.

Преобразование хромовых руд

В образцах хромовых руд, отобранных из зоны твердой шихты, заметные структурные изменения начинают обнаруживаться лишь с глубины 150—200 мм от поверхности колошника. В зернах хромшпинелида отмечается некоторое увеличение степени трещиноватости, а силикатная связка оказывается слабо перекристаллизованной.

Сerpентиновые минералы, представляющие собой основную массу силикатной пустой породы, превращаются в слабополяризующие тонкозернистые агрегаты, сохраняющие местами свою первичную структуру. В некоторых образцах внутри зерен хромшпинелида появляются пластинчатые выделения отчетливо анизотропной фазы (R_2O_3), приуроченной к скрытым трещинам спайности (рис. 43).

Образование фазы R_2O_3 при окислительном обжиге хромитов хорошо известно [76, 77] и обусловлено окислением закисного железа хромшпинелида в окисное и выделением оказавшихся избыточными (против стехи-

ометрического состава шпинели с соотношением $R_2O_3 : RO = 1$) полуторных окислов (Fe_2O_3 , а при $900-1000^\circ C$ и Cr_2O_3) в виде самостоятельной фазы [76]. Наблюдаемые решетчатые выделения анизотропной фазы представляют собой гематит ($\alpha-Fe_2O_3$), содержащий небольшие количества окисей хрома и алюминия.

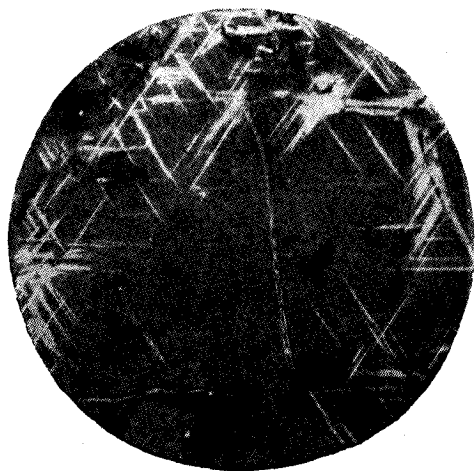


Рис. 43. Пластинчатые выделения фазы R_2O_3 (белое) в зернах хромшпинелида. $\times 340$

С глубины примерно 200 мм от поверхности колошника происходит частичное ошлаковывание силикатной связки. Серпентиновый агрегат расплавляется и превращается в стекловидную массу, в которой иногда обнаруживаются скелетные кристаллы форстерита с несколько повышенным показателем светопреломления ($N_g = 1,675 \div 1,680 \pm 0,003$). Зерна хромшпинелида оказываются заметно восстановленными. Фаза R_2O_3 в них исчезает, и на поверхности зерен, а также вдоль трещин в них появляются мелкие ($0,01-0,02\text{ мм}$) каплевидные обособления металла (рис. 44). В проходящем свете окраска хромшпинелида в таких участках зерен заметно осветляется и становится буровато-желтой с зеленоватым оттенком в отличие от густо-красной в невосстановленных участках.

Осветление окраски вызвано восстановлением входящих в состав хромшпинелида окислов железа и приближением хромшпинелида по составу к $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$ и затем $MgO(Cr, Al)_2O_3$. Зерна хромшпинелида вследствие проникновения шлака по трещинам и разъединения их на отдельные блоки измельчаются. С периферии зерна хромшпинелида начинают резорбироваться.

На уровне $250-400\text{ мм}$ от верхнего края колошника, т. е. в переходной зоне, очертания исходных кусков хромовой руды совершенно затухиваются. В шлаковой массе наблюдаются лишь отдельные агрегатные скопления частично восстановленных зерен хромшпинелида. Отчасти сохраняют свою первоначальную форму куски густокрапленной или сплошной хромовой руды. На глубине 500 мм куски руды полностью ассимилируются шлаковым расплавом.



Рис. 44. Микроструктура частично восстановленной хромовой руды. Белое — металл в хромшпинелиде. $\times 115$

Конечные продукты плавки

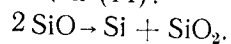
Для понимания хода восстановительного процесса важное значение имеют исследования продуктов не только промежуточных стадий, но и конечных. В анализируемом процессе конечными продуктами являются сплав, шлак и газовая фаза.

С позиций петрографического анализа интерес представляют шлаки и продукты, образующиеся из газовой фазы. Их изучение дает информацию о роли прямого (через посредство твердого углерода) и косвенного (через газовую фазу) восстановления, о полноте протекающих восстановительных реакций, о причинах потерь металла в процессе выплавки.

Конденсаты

При выплавке ферросиликохрома и других кремнистых ферросплавов ~30% Si, задаваемого с шихтой, теряется в газовой фазе [104]. Считается [100, 168], что основная масса кремния улетает из зоны интенсивного восстановления в виде SiO, которая частично задерживается в виде конденсатов в верхних слоях шихты.

Изучение конденсатов, отлагающихся на поверхности кусков шихты, при выплавке ферросилиция [203] показало, что они состоят из кремнеземистой основной массы и равномерно распределенных в ней дисперсных частиц кремния образующихся при распаде SiO по реакции (14).



Вследствие быстрого охлаждения конденсат нередко выглядел однофазным, что побудило некоторых исследователей считать возможным существование твердой кристаллической окиси кремния. М. С. Белецкий и М. Б.

Рапопорт [173] даже вычислили параметры ее решетки ($a=5,16 \text{ \AA}$), плотность ($2,13 \text{ г/см}^3$) и показатель преломления ($N=1,93$). Тем не менее единого мнения о существовании кристаллической окиси кремния пока не существует [174—176].

Натечные образования на поверхности твердых кусков обнаружены и при выплавке одностадийного ферросиликохрома [169]. Эти образования представляют собой слоистые глазуревидные пленки и корочки в основном темно-коричневого цвета. Иногда они имеют почковидную (размером до 2—3 мм в диаметре) натечную форму (рис. 45).



Рис. 45. Почковидные, натечные образования (Si+SiO₂) на поверхности кусков шихты. X10

Макро- и микроскопически было обнаружено характерное концентрически зональное строение корочек и натеков (рис. 46), присущее природным коллоидным образованиям [68, 177, 178]. Отдельные слои натеков имеют различную окраску: серовато-зеленую, бледно-желтую, темно-коричневую (шоколадную) — и в различ-

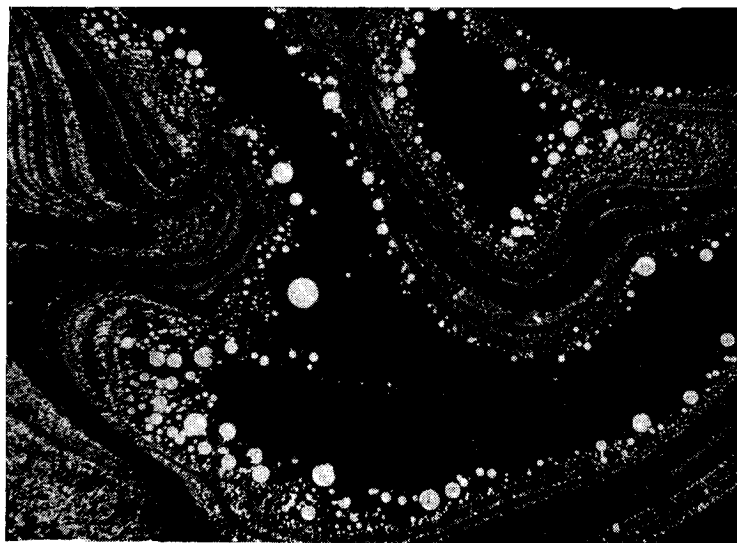


Рис. 46. Микроструктура конденсата. Корольки кремния в стекловатом кремнеземе. X600

ной степени насыщены металлической фазой. Под микроскопом в слоях зеленоватого цвета удалось обнаружить в кремнеземистой массе, представленной либо кварцевым стеклом ($N=1,460 \pm 0,002$), либо слабо поляризующим тонкозернистым агрегатом β -кristобалита ($N_{\text{ср}}$ около 1,486), сгустковые участки дисперсного карбида кремния. Присутствием последнего и обусловлен зеленоватый цвет этих слоев.

Прослойки бледно-желтой окраски при наблюдении под микроскопом в проходящем свете (в иммерсионных препаратах) имеют тонкокристаллическое строение с едва заметными поляризующими участками. По показателю преломления общая масса, составляющая эти

прослойки, весьма близка к β -кristобалиту (N около 1,480—1,486). Рентгеноструктурный анализ таких прослоек также обнаружил присутствие в них β -кristобалита, но некоторые слабые линии на рентгенограммах остались нерасшифрованными.

Прослойки темно-коричневого цвета под микроскопом непрозрачны. В отраженном свете при больших увеличениях отчетливо видно, что они состоят из многочисленных, наподобие эмульсионной взвеси, мельчайших глобул металла и цементирующей их однородной связующей массы. Рентгеноструктурный анализ показал, что связующая масса представляет собой β -кristобалит, а глобулы металла — кремний.

Таким образом, фазовый состав и структура натечных образований при выплавке ферросиликохрома идентичны натечным образованиям при выплавке ферросилиция и металлического кремния, описанным П. В. Гельдом.

Процесс конденсации возгонов совершается в условиях постепенного перемещения твердых материалов вниз и периодического выброса газов из глубоких горизонтов ванны печи. Этим объясняется различный фазовый состав отдельных прослоек в продуктах конденсации. Так, в некоторых прослойках отсутствуют частицы кремния, что связано с окислением SiO до или в момент ее конденсации.

Л. И. Карякиным и И. С. Кайнарским [179] описаны натечные образования кремнеземистого состава (при окислении SiO до SiO_2), возникшие непосредственно из газовой фазы. В приведенных примерах, и по данным П. В. Гельда, образование натечных агрегатов проходит обязательно через стадию жидкого состояния конденсата. Распад окиси кремния в этих случаях идет в расплаве, о чем свидетельствует правильная сферическая форма частиц кремния. Заметного слияния капель жидкого кремния при этом не происходит из-за высокой вязкости кремнеземистой основной массы, оказавшейся в результате распада монооксида кремния в переохлажденном состоянии.

Попадая в более глубокие горизонты ванны печи, продукты конденсации вновь расплавляются. Частицы кремния при этом укрупняются, а кремнеземистая основная масса превращается в стекло. При более высоких

температурах (на нижних горизонтах переходной зоны) происходит слияние частиц металлического кремния в крупные корольки и капли. Последние, взаимодействуя с каплями феррохрома, могут образовать ферросиликохром, а в контакте с коксом — агрегаты крупнокристаллического карбида кремния.

Наличие значительного слоя твердых шихтовых материалов в верхней части ванны печи способствует частичному улавливанию газообразной окиси кремния и возвращению ее в нижние слои ванны. Происходит своеобразный кругооборот кремния в ванне печи. Кроме окиси кремния, с возгонами при выплавке ферросиликохрома из печи удаляется до 10% Mg от задаваемого с шихтой [142, с. 55].

Возгоны магния наряду с другими компонентами газовой фазы приводят к зарастанию газоходов в закрытых печах.

Особенности минералообразования при участии возгонов магния установлены путем изучения конденсатов на одной из печей Серовского завода ферросплавов [41]. Пробы материала, отобранные из газохода, имели слоистое строение. Ширина слоев составляла 3—10 мм. Одни слои имели темно-серый, почти черный цвет, другие светло-серый.

Основными минеральными фазами в темных слоях были форстерит, кристобалит и сажистый углерод, а в светлых — форстерит и карбид кремния. Химический состав светлых слоев: 22,2% SiO_2 ; 41,9% MgO ; 30,3% SiC ; 0,1% C . Темные слои содержали: 40,5% SiO_2 ; 38,8% MgO ; 3,1% SiC ; 15,6% C .

Описываемые продукты были обнаружены вне ванны печи. Следовательно, образовались они из газовой фазы. При этом могло быть два пути их возникновения — отложение пыли или конденсация возгонов. Пыль исключается, поскольку частицы форстерита в шихтовых материалах не содержатся, а если бы форстерит выносился из шлака, то вместе с ним выносились бы и другие составляющие шлака. Таким образом, остается конденсация из газовой фазы.

Основными компонентами газовой фазы, образующейся в процессе выплавки ферросиликохрома, являются CO , SiO и Mg . При таком составе легко осуществляются следующие взаимодействия:



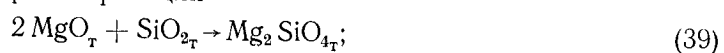
$$\lg p_{\text{SiO}} p_{\text{CO}} = -32000/T + 16,4; \quad t_{p_{\text{SiO}}+p_{\text{CO}}=1 \text{ атм}} = 1607^\circ \text{C};$$

$$T \downarrow, p_{\text{SiO}, \text{CO}} \downarrow; \quad (36)$$



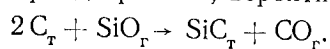
$$\lg p_{\text{CO}} p_{\text{Mg}} = -25890/T + 10,65; \quad t_{p_{\text{CO}}+p_{\text{Mg}}=1 \text{ атм}} = 2607^\circ \text{C}, \quad T \downarrow, p_{\text{CO}, \text{Mg}} \downarrow. \quad (38)$$

Образовавшиеся продукты осаждались на поверхности газодов и, вступая во взаимодействие, давали форстерит по реакции



$$\Delta G_r^0 = -9150 - 2,3T,$$

и карбид кремния, вероятно, по реакции (6)



Кремнезем мог частично возникать и в результате окисления SiO:



поскольку в подсводовом пространстве уже в заметных количествах содержится углекислота, а равновесие этой реакции при всех температурах ниже 2470°C сдвинуто вправо:

$$\lg (p_{\text{CO}}/p_{\text{SiO}} p_{\text{CO}_2}) = 27650/T - 9,6; \quad t_{p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}+p_{\text{SiO}}=1 \text{ атм}} = 2470^\circ \text{C}; \quad T \downarrow, p_{\text{CO}} \uparrow. \quad (41)$$

Шлаки

Шлаки, образующиеся при выплавке ферросиликохрома на разных стадиях процесса, имеют различный состав. Первые порции шлака, возникающие за счет плавления силикатной составляющей руд, образуются уже при $1300-1400^\circ \text{C}$. Такие сравнительно низкие температуры появления расплава, как уже указывалось, обусловлены наличием в силикатной связке закисей же-

леза и хрома, диффундировавших из хромшпигелида на начальных стадиях его восстановления. При кристаллизации таких расплавов образуются шлаки, состоящие преимущественно из оливина $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ и силикатного стекла, содержащего закись хрома. К этим шлакам тесно примыкают и следующие порции силикатного расплава, образующиеся за счет плавления и взаимодействия кварцитов с хромовой рудой. Таким образом, на начальных стадиях процесса образуются шлаки, богатые окислами железа и хрома; их можно назвать первичными шлаками. В этих шлаках содержится до 20% карбида кремния и частицы незамещенного карбидом кокса.

По мере восстановления окислов железа, хрома и частично кремния углеродом карбида кремния и кокса формируются конечные шлаки, результаты изучения которых [39, с.99] излагаются ниже.

Было исследовано более сорока шлаков опытных, опытно-промышленных и промышленных плавов одностадийного ферросиликохрома, проведенных на Актюбинском и Серовском заводах ферросплавов и на Челябинском электрометаллургическом комбинате. Химический состав шлаков приведен в табл. 6.

Таблица 6

Химический состав шлаков одностадийного ферросиликохрома, %

Номер шлака	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	BaO	FeO _{общ}	Cr ₂ O ₃ _{общ}	SiC	C _{свобод}	Σ
39	43,90	29,00	18,03	2,53	0,39	1,53	—	4,40	—	99,78
40	43,80	23,80	18,10	2,18	—	1,63	—	4,96	—	94,47
41	40,40	30,80	19,42	4,72	0,58	2,05	0,52	—	—	98,49
42	34,67	24,80	24,20	6,93	1,35	0,75	—	7,10	—	98,80
43	47,35	27,70	18,20	4,85	1,18	0,34	—	1,80	—	101,42
44	38,20	25,40	22,00	6,45	0,55	—	1,10	2,85	0,41	96,96
45	43,40	25,30	22,10	5,75	0,26	—	1,20	1,30	нет	99,31
46	34,80	27,20	26,10	7,00	—	—	2,20	2,50	0,41	100,21
47	40,00	27,20	23,00	5,20	—	—	0,44	2,78	0,43	99,05
48	42,20	27,10	23,10	4,20	—	—	1,40	1,98	0,19	100,17
49	46,60	23,20	22,60	4,90	—	—	1,80	1,84	0,27	101,21
50	53,40	23,40	15,50	4,20	—	—	1,50	1,00	0,18	99,18

Примечание. Шлаки № 39—43 — опытных плавов на Актюбинском (№ 39—41) заводе ферросплавов и Челябинском (№ 42, 43) электрометаллургическом комбинате. Шлаки № 44—50 — опытно-промышленных (№ 44, 45) и промышленных (№ 46—50) плавов на Серовском заводе ферросплавов. Анализы выполнены в заводских лабораториях.

Таблица 7

Минеральный состав шлаков от выплавки одностадийного ферросиликохрома, % (объемн.)

Минеральная фаза	Номера шлаков											
	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$. . .	5	3	7	13	—	5	—	15	7	1	1	1*
Форстерит $2MgO \cdot SiO_2$. . .	30	40	30	25	30	25	25	30	30	40	40	2
Энстатит $\beta-MgO \cdot SiO_2$. . .	—	10	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—
Кордиерит $\mu-2MgO \times$ $\times 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	5	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
Стекло	52	39	47	55	58	66	59	51	59	56	56	97
Карбид кремния SiC	5	5	4	5	1	3	1	3	3	2	2	0,5
Анортит $\delta-CaO \cdot Al_2O_3 \times$ $\times 2SiO_2$	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кокс	2,5	2,5	2	1,5	0,5	0,5	—	0,5	0,5	0,5	0,5	—
Металлическая фаза	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

* В шлаке № 50 присутствуют единичные зерна рудного хромшпинелида.

Все изученные шлаки полукристаллические, иногда почти полностью стекловидные. Основными минеральными фазами в них являются форстерит $2MgO \cdot SiO_2$ и шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$. В некоторых шлаках обнаруживаются также ромбический пироксен-энстатит $\beta-MgO \cdot SiO_2$, кордиерит $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ и ромбический анортит $\delta-CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Количество стекла в шлаках колеблется от 40 до 66%, реже до 97%. Для всех шлаков характерно почти постоянное светопреломление стекла — от 1,570 до 1,574. В шлаках присутствуют также корольки металла, реликтовые обломки кокса и карбид кремния; изредка обнаруживают реликтовые зерна рудного хромшпинелида. Количественное соотношение минеральных фаз, установленное по подсчету в шлифах, дано в табл. 7; общая структура шлака — на рис. 47.

Форстерит присутствует в шлаках в виде длиннопризматических пластинчатых кристаллов размером от 0,1 до 3 мм. Судя по оптическим свойствам ($N_g = 1,670 \pm 0,003$; $N_p = 1,635 \pm 0,003$, двусный, положительный), состав его отвечает чистому ортосиликату $2MgO \cdot SiO_2$.

Шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$ наблюдается в шлаках в виде мелких бесцветных изометричных зерен размером 0,01—0,05 мм как среди стекла, так и внутри зерен форстерита.

В некоторых шлаках присутствуют скелетные и корродированные зерна шпинели более ранней генерации. Размер этих зерен несколько больше — до 0,3—0,5 мм. Светопреломление шпинели ($N = 1,718 \pm 0,003$) и бесцветная окраска указывает на то, что ее состав близок к $MgO \cdot Al_2O_3$.

В ряде шлаков шпинель отсутствует. В этих случаях наряду с форстеритом в шлаках присутствует метасиликат магния, по оптическим свойствам отвечающий ромбическому энстатиту $\beta-MgO \cdot SiO_2$. Он образует короткопризматические зерна, располагающиеся в промежутках между призмами форстерита (рис. 48). Несколько по-



Рис. 47. Микроструктура шлака промышленной плавки ферросиликохрома. Белый корольек — металл; белые ажурные включения псевдоморфозы $\beta-SiC$ по коксу; изометричные серые зерна — шпинель; призмы — форстерит. $\times 115$



Рис. 48. Микроструктура шлака от выплавки ферросиликохрома. Удлиненные призмы — форстерит, короткие — энстатит; темная основная масса — стекло. Свет проходящий, с анализатором. $\times 100$

вышенный показатель его светопреломления ($N_g = 1,673 \pm 0,003$; $N_p = 1,668 \pm 0,003$) обусловлен вероятно, содержанием в его составе некоторого количества полоторных окислов, в частности Cr_2O_3 . Косвенно на это указывает и тот факт, что внутри зерен энстатита (рис. 49)

обнаруживаются мелкие сферической формы частицы металла. Практически вся металлическая фаза в этом шлаке представлена такими частицами, заключенными в зернах пироксена. Подобные металлические частицы могли образоваться в результате распада существовавших в шлаковом расплаве ионов хрома низших валентностей

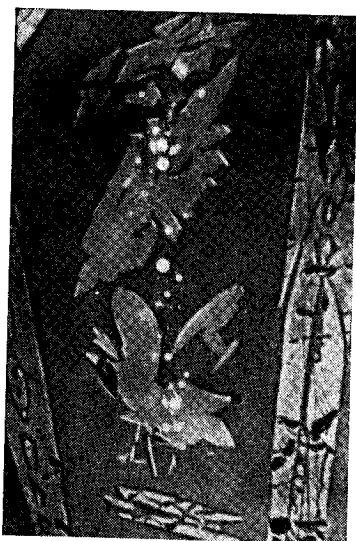


Рис. 49. Корольки металла (белые) в энстатите. Удлиненные призматические зерна форстерита; основная масса — стекло. $\times 340$

на металлических хром и окись хрома, которая затем вошла в состав кристаллизующегося энстатита.

Кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ образует мелкие (0,01—0,02 мм), волокнистые зерна. Оптически он отрицательный, с небольшим углом $2V$. Светопреломление $N_{\text{ср}} = 1,537 \pm 0,005$, двупреломление около 0,006. Угасание прямое, удлинение (вдоль волокон) отрицательное. По волокнистому виду и отрицательному удлинению волокон этот минерал легко узнают в прозрачных шлифах. Волокнистая форма зерен кордиерита и его светопреломление свидетельствуют о том, что он представлен μ -модификацией, которая, по данным

А. Н. Винчелла [64], образуется при кристаллизации стекол при температуре около 925°C .

Анортит $\delta\text{-CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ был обнаружен лишь в одном шлаке (№ 41), отобранном из ванны печи. Он образует мелкие удлиненно призматические зерна в промежутках между крупными призмами форстерита. Совершенная спайность по третьему пинакoidу придает некоторым его зернам волокнистый характер. Угасание прямое, удлинение отрицательное. Светопреломление анортита: $N_g = 1,583 \pm 0,003$; $N_p = 1,570 \pm 0,003$. Проведенное рентгеноструктурное изучение пробы шлака, обогащенного указанной фазой, подтверждает (табл. 8) принадлежность ее к $\delta\text{-CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Приведенные в

табл. 8 расчетные значения межплоскостных расстояний были вычислены с учетом следующих параметров решетки: $a = 3,224 \text{ \AA}$; $b = 4,836 \text{ \AA}$; $c = 8,606 \text{ \AA}$ [180].

Таблица 8

Межплоскостные расстояния ромбического анортита $\delta\text{-CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ в шлаке № 41, Co — антикатод, $D = 57,3 \text{ мм}$

Номер линий	Интенсивность линии I*	hkl	$d_{\text{эксп}}$, \AA	$d_{\text{расч}}$, \AA [180]
1	с.	102	3,82	3,81
2	с.	201	3,69	3,71
3	сл.	012	3,28	3,26
4	о. сл.	210	3,10	3,13
5	ср.	003	2,84	2,86
6	о. сл.	103	2,73	2,71
7	ср.	212	2,54	2,53
8	ср.	013	2,47	2,47
9	ср.	020	2,41	2,42
10	сл.	121	2,22	2,24
11	о. сл.	022	2,12	2,11
12	ср. ш.	402; 411	1,86	1,86
13	сл.	321	1,73	1,78
14	ср. ш.	—	1,51	—
15	сл.	—	1,46	—
16	сл.	—	1,35	—

* с. — сильные; ср. — средние; сл. — слабые; о. сл. — очень слабые; ш. — широкие.

Известно, что ромбический анортит образуется при температурах около 1000°C . В исследуемых шлаках он, по-видимому, возникает, как и волокнистый кордиерит, при кристаллизации стекла в условиях медленного охлаждения. Возможно, что по этой причине названные минералы не были обнаружены в пробах шлака промышленных плавов, где охлаждение происходило быстрее.

Помимо перечисленных чисто шлаковых минеральных фаз, в шлаках всегда присутствуют металлические частицы, карбид кремния и обломки кокса. Кокс присутствует почти во всех шлаках в количестве 0,5—3,0% (объемн.). Размер обломков кокса колеблется от 0,1 до 7—8 мм. Большинство из них сохраняет первичный пористый вид, однако с периферии кокс замещен тонкодис-

перным карбидом кремния (см. рис. 47). В основном это замещение происходит еще в верхних горизонтах печи, однако не исключено, что оно продолжается и в шлаковой ванне, в результате взаимодействия углерода с кремнеземом шлакового расплава.

Крупнокристаллический карбид кремния (α -SiC) обычно присутствует в виде обособленных, не приуроченных к коксу кристаллов размером 0,1—0,5 мм.

Интересно отметить, что при наличии в шлаках карбида кремния и реликтовых частиц кокса в них содержится минимальное количество окислов железа и хрома. Об этом свидетельствуют и оптические свойства основных, слагающих эти шлаки минералов — шпинели и форстерита. Однако в тех случаях, когда в шлаках не оказывается углерода (шлаки № 45, 51), присутствие этих окислов становится уже заметным. В шлаке № 45 кристаллизующийся последним пироксен обладает повышенным показателем светопреломления и содержит в себе мельчайшие частицы металла, что позволяет сделать заключение о их возникновении при распаде низших окислов хрома. Иногда в шлаке присутствуют единичные зерна рудного хромшпинелида, а стекло окрашено в синий цвет, что также является одним из признаков наличия в нем закиси хрома [141]. В участках шлака, примыкающих к зернам хромшпинелида, наблюдаются дисперсные частицы металла, которые, вероятно, образуются при распаде закиси хрома. Подробно об этом явлении будет сказано далее.

Общая схема восстановительной плавки хромовых руд

Благодаря анализу результатов исследования продуктов лабораторного восстановления кусковых хромовых руд, а также материалов промышленных плавов, обобщенных на рис. 50, можно нарисовать следующую схему процесса восстановительной плавки хромовых руд совместно с кварцитами.

Материалы на пути превращения в конечные продукты — сплав и шлак проходят две основные стадии преобразований. Первая стадия — стадия твердофазной подготовки к плавке на верхних горизонтах печи. Она характеризуется следующим:

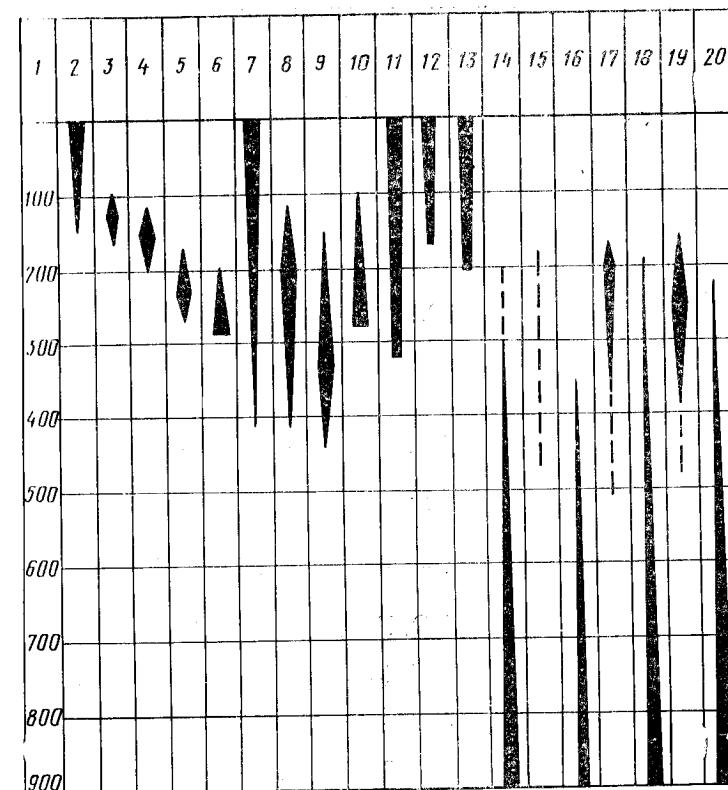
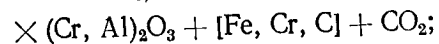
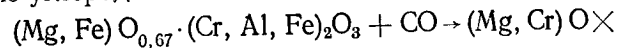
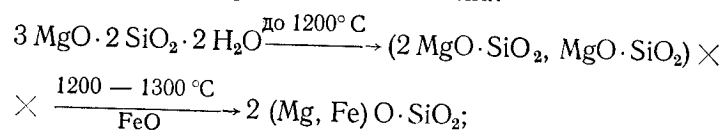


Рис. 50. Схема эволюции фазового состава материалов в ванне печи при одностадийной выплавке ферросиликохрома:
1 — глубина, мм; 2 — α -кварц; 3 — β -кварц; 4 — метакристаллит; 5 — β -кристаллит; 6 — стекло ($N=1,400 \div 1,470$); 7 — кокс; 8 — дисперсный β -SiC; 9 — крупнокристаллический α -SiC; 10 — конденсаты; 11 — хромшпинелид; 12 — серпентин $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$; 13 — тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$; 14 — форстерит $2MgO \cdot SiO_2$; 15 — энстатит $MgO \cdot SiO_2$; 16 — шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$; 17 — $(Cr, Fe) S$; 18 — стекло ($N=1,570 \div 1,574$); 19 — углеродистый феррохром; 20 — ферросиликохром

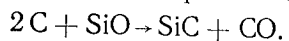
1) модификационными превращениями кварца: α -кварц \rightarrow β -кварц \rightarrow метакристаллит \rightarrow β -кристаллит;
2) частичным восстановлением хромшпинелида окисью углерода:



3) преобразование серпентина и диффузией двухвалентных ионов железа из хромшпинелида в силикатную связку руд с образованием оливина:

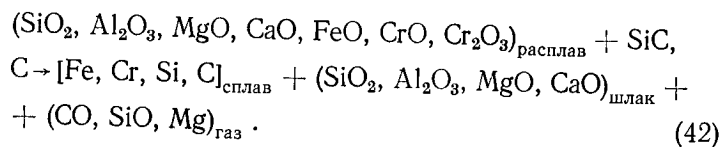


4) преобразование кокса под воздействием возгон монооксида кремния в карбид кремния:



Кокс на этих горизонтах практически полностью замещается карборундом и, таким образом, в более высокотемпературные горизонты, где идут основные восстановительные процессы, углерод приходит в связанном виде — в форме SiC.

Вторая стадия — стадия плавления нерудных компонентов шихты, растворения в расплаве рудных и восстановления металла из расплава углеродом карбида кремния и кокса:



Эта стадия является главенствующей в рассматриваемом процессе.

В наиболее высокотемпературных зонах печи вблизи электрических дуг, идут процессы диссоциации с которыми связано образование основных количеств монооксида кремния.

Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что скорость и полнота восстановительных реакций в шлаковом процессе определяются, во-первых, структурно-текстурными особенностями руд, когда восстановление идет в твердой фазе, и, во-вторых, растворяющей способностью шлакового расплава по отношению к тугоплавким рудным компонентам в высокотемпературную стадию восстановительного процесса.

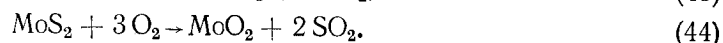
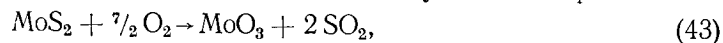
Последним определяется одно из технологических преимуществ процесса одностадийной выплавки ферро-

спинкохрома, разработанного в последнее время советскими ферросплавщиками. Этим же объясняется и тот факт, что при выплавке феррохрома лучшей восстановимостью обладают бедные хромовые руды — силикатная составляющая в них выполняет роль флюсующего компонента.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОМОЛИБДЕНА ИЗ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

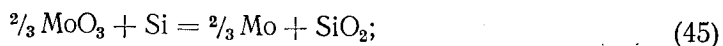
Из сплавов молибдена в ферросплавной промышленности производится только один — ферромolibден, содержащий 59—61% Mo [100, 106].

Производство ферромolibдена — процесс многопереходный. Исходным сырьем служит молибденитовый концентрат. Сырой концентрат подвергается окислительному обжигу в многоподовых печах для удаления серы:



В обожженном концентрате практически весь молибден находится в виде триоксида (90—95%). MoO₃ — соединение легко летучее, поэтому во время обжига неизбежны потери молибдена. Обожженный концентрат перерабатывается металлотермическим способом. Восстановителем служит кремний, задаваемый в шихту в виде ферросилиция.

Восстановление окислов молибдена идет по реакциям:



Образующийся кремнеземистый шлак имеет высокую вязкость. Для разжижения шлака в шихту добавляют железную руду и флюсы — плавиковый шпат и глинозем. Глинозем вводят путем замены части кремния как восстановителя алюминием. Несмотря на эти добавки, шлак сохраняет повышенную вязкость; поэтому для обеспечения более полного отделения металла от шлака после плавки шлак подогревают и выдерживают 40—50 мин, в течение которых корольки сплава оседают.

Молибденитовый концентрат содержит значительное количество вредных примесей цветных металлов (Cu, As,

Sn, Sb). Они загрязняют ферромolibден, что вызывает последующую очистку сплава.

Таким образом, технология силикотермической выплавки ферромolibдена имеет ряд недостатков, основными из которых являются потери молибдена и загрязнение сплава вредными примесями.

Одним из возможных способов получения ферромolibдена, свободным от этих недостатков, является недавно предложенный [38] способ прямого получения высокопроцентного ферромolibдена путем вакуумирования молибденитовых концентратов в электропечи.

Продукты термической диссоциации молибденитового концентрата

Опыты проводили с молибденитовыми концентратами, состав которых приведен в табл. 9.

Таблица 9
Химический состав молибденитовых концентратов, %

Номер образца	Mo	S	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+MgO
1	47,6	34,0	2,3	5,7	0,2	0,4
2	49,6	33,8	2,5	7,4	0,7	1,2

Продолжение табл. 9

Номер образца	Cu	Sn	As	Pb	Bi	Sb	C
1	0,6	0,03	0,04	0,6	0,04	0,07	5,0
2	0,1	Сл.	—	0,07	Сл.	—	5,1

Содержание основных минеральных фаз находилось в следующих пределах, % (объемн.): 82—85 молибденита; 2—3 пирита FeS₂; 4—7 кварца; 3—4 кальцита; 3—4 алюмосиликатов кальция и натрия; 2—3 сульфидов меди, свинца и цинка.

Были проведены две серии опытов — в печи Таммана с угольным нагревателем и в электропечи с молибденовым нагревателем. Перед вакуумированием концентрат прокачивали на воздухе при 300°C для удаления влаги и флотационных масел.

Таблица 10
Характеристика некоторых опытов и продуктов вакуумирования молибденитовых концентратов

Номер опыта	Исходный материал	Тип печи, тигель	Время подгрева на температура, ч—мин	Температура опыта, °C	Время выдержки, ч—мин	Давление в печи, мм рт. ст.	Содержание, %		Атомное отношение Mo:S	Характеристика продукта
							Mo	S		
1	Сырой концентрат	—	—	—	—	—	49,6	33,8	1:2	Основные составляющие концентрата — молибденит, кварц, кальцит, алюмосиликаты
1	Порошок концентрата (40 г)	Таммана, алунодовый	4—45	1170—1200	1—00	1—2,5	64,3	30,1	1:1,4	Порошок состоящий из кристаллов Mo ₂ S ₃ и остаточного MoS ₂ и минералов пустой породы — кварца, плагиоклаза и др.
2	Продукт опыта № 1	Таммана, алунодовый	3—05	1450—1520	1—00	1,5—2,5	78,4	17,6	1,5:1	Порошок и спекшиеся комочки. Состав: Mo ₂ S ₃ , частицы металла, капли стекла
3	Продукт опыта № 2	Таммана, молибденовый	2—00	1500—1700	2—00	2—7	86,9	0,079	—	Губка металла, покрытая тонкой коркой шлака, состоящего из корунда и стекла
4	Порошок концентрата (53 г)	Таммана, молибденовый	5—00	1725—1900	2—20	12—20	94,2	0,031	—	Губка металла, покрытая коркой шлака, состоящего из корунда, Al ₂ O ₃ и редких капель стекла

Подготовленную таким способом пробу концентрата массой 40—50 г помещали в алуновом или молибденовом тигле в печь, нагревали до заданной температуры и выдерживали от 1 до 5 ч.

Полученный продукт после каждого опыта анализировали микроскопическим и химическим методами. Содержание примесей цветных металлов определяли спектральным анализом.

В большинстве опытов для каждой температуры брали самостоятельную навеску. В трех же опытах при разных температурах выдерживали последовательно одну и ту же пробу, в которой после каждого нагрева определяли вещественный состав (табл. 10).

В результате этих опытов можно нарисовать схему изменения содержания серы и молибдена в продуктах вакуумирования в зависимости от температуры (рис. 51) и проследить характер фазовых изменений, происходящих в процессе термической диссоциации сульфидов молибдена [21, 32, 181].

Нагревание порошка концентрата до 1500—1550°C в печи Таммана при атмосферном давлении в течение 1,5 ч приводило к образованию однородного сплава, состоящего из кристаллов Mo_2S_3 , скрепленных силикатным стеклом, который возник в результате плавления минералов примесей.

Полуторасульфид молибдена по своим свойствам был аналогичен синтезированному [21]. Кристаллы призматические, сильно анизотропные, с цветным эффектом анизотропии и хорошо заметным двуотражением. Микротвердость составляла 350—500 кг/мм². Реактивы HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и царская водка не действовали на полированную поверхность кристаллов.

При 1720°C и атмосферном давлении образовывался сплиток, нижняя часть которого представляла собой

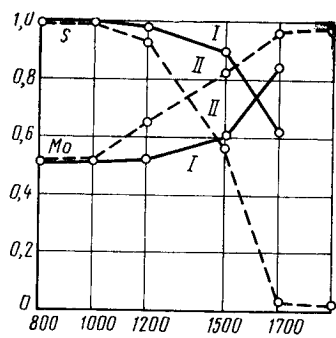


Рис. 51. Изменение атомного содержания молибдена и серы в продуктах нагрева молибденитового концентрата. Изотермическая выдержка — 8 ч.

I — при нормальном давлении; II — в вакууме при остаточном давлении 1—2,5 мм рт. ст.

агрегатную смесь кристаллов Mo_2S_3 с включениями частиц металла, а верхняя — силикатное стекло.

В вакууме с остаточным давлением 1—2,5 мм рт. ст. диссоциация молибдена до Mo_2S_3 наблюдалась уже при 1170—1200°C (см. табл. 10, опыт № 1), причем материал

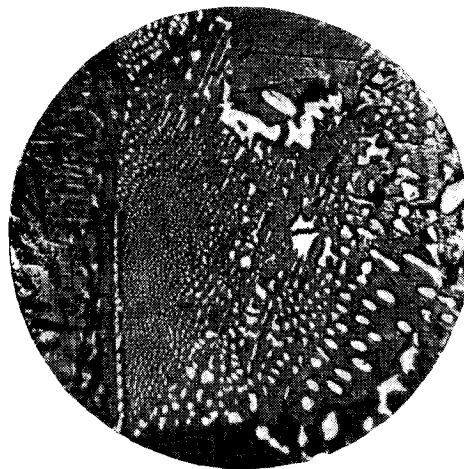


Рис. 52. Морфология металлических частиц (белые), располагающихся в массе полуторасульфида молибдена. $\times 1000$



Рис. 53. Контакт капли силикатного стекла (черное) с полуторасернистым молибденом, насыщенным включениями металла. $\times 575$

оставался порошкообразным, т. е. жидкие фазы еще не возникали.

При 1450—1520°C и остаточном давлении 1,5—2,5 мм рт. ст. порошок молибденитового концентрата превращался в порошкообразную смесь, состоящую из кристаллов полуторасульфида молибдена и спекшихся комочков сульфидного материала, аналогичного тому, который наблюдался в виде слитков при 1700°C и нормальном давлении. Комочки состояли из Mo_2S_3 с включениями дисперсных частиц молибдена. Здесь же присутствовали и капли силикатного стекла.

Представляет интерес микроструктура сульфидных слитков и комочков. Одни участки в них были сложены только полуторасульфидом молибдена, другие — сульфидом совместно с металлом (рис. 52). Кристаллы Mo_2S_3 имели размер 0,5—2,5 мм и являлись более крупными,

чем исходные чешуйки MoS_2 . Следовательно, диссоциация молибдена сопровождалась рекристаллизацией вещества.

Зерна Mo_2S_3 , насыщенные металлическими частицами, имели размеры в сотые и десятые доли миллиметра. Металлический молибден в зернах Mo_2S_3 присутствовал как правило, в виде округлых, удлинённых, неправильных частиц размером 0,001—0,01 мм. Характерно, что в каждом зерне полуторасульфида металлические частицы имели свою ориентировку. Наряду с дисперсными частицами металла, наблюдались и более крупные размером до 0,2 мм. Форма их неправильная, дендритовидная. Характерно, что эти крупные обособления металла не являлись приуроченными к каким-либо определенным зернам Mo_2S_3 . На границе с ними отсутствовали дисперсные частицы металла. Таким образом, можно сделать вывод о том, что более крупные обособления металла возникли раньше, чем дисперсные частицы.

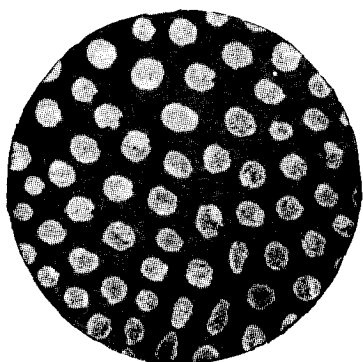


Рис. 54. Характер распределения металлических частиц в Mo_2S_3 $\times 1350$

металлом, они имеют округлую, каплевидную форму (рис. 53). Такое взаимодействие свидетельствует о том, что в первом случае стекло заполняло промежутки между твердыми кристаллическими зернами Mo_2S_3 , а во втором — капли стекла находились среди жидкой массы. Таким образом, устанавливается, что в участках, обогащенных металлической фазой сульфидное вещество было расплавленным и кристаллизовалось в последнюю

очередь. Равномерное распределение мельчайших металлических частиц в зернах (рис. 54) и их закономерная ориентировка свидетельствуют о том, что обособление металлических частиц и кристаллизация сульфида протекали одновременно, по типу эвтектики.

В тех участках, где наблюдались дендритные обособления молибдена, процесс выделения металла из расплава опережал кристаллизацию Mo_2S_3 .

Аналогичные структурные взаимодействия полуторасульфида молибдена и металла наблюдались и в синтезированных продуктах, приготовленных из смесей, в которых содержание молибдена было избыточным против стехиометрического для Mo_2S_3 .

Характерно, что во всех случаях количественное содержание дисперсных частиц молибдена в зернах Mo_2S_3 не превышало 25—28% (объемн.), т. е. сульфидные расплавы, в процессе кристаллизации которых возникали полуторасульфид молибдена и металлические частицы, по составу приближались к MoS . Бóльшее содержание молибдена в расплаве, возникающее вследствие удаления серы, приводило к выделению металла в виде дендритов и обособлений неправильной формы.

Входившее в состав продуктов вакуумирования стекло имело показатель светопреломления от 1,490 до 1,530, т. е. было кислым. Следовательно, удаление кремнезема в этих опытах было еще незначительным.

Нагревание продуктов предыдущих опытов и исходного молибденитового концентрата до 1700°C при остаточном давлении 2—15 мм рт. ст. в течение 1—2 ч приводило практически к полному удалению серы. Продукты в этих опытах представляли собой губку металла (рис. 55), покрытую коркой шлака. Содержание молибдена в них достигало 86%, а остаточное содержание серы

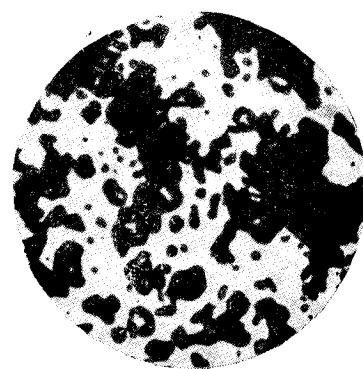


Рис. 55. Губка металла (белое), полученного в результате разложения молибденитового концентрата при 1700°C. $\times 260$

не превышало 0,08% (см. табл. 10, опыт № 3). Шлаковая корка в этих опытах состояла из силикатного стекла с показателем светопреломления, равным примерно 1,600. зерен корунда Al_2O_3 и алюминатов кальция $CaO \cdot Al_2O_3$ и $CaO \cdot 2 Al_2O_3$.

При нагревании молибденитового концентрата от 1700 до 1900°C при остаточном давлении 12—20 мм рт.ст. (см. табл. 10, опыт № 4) также образовались губка металла и небольшое количество шлака. Содержание молибдена в продукте поднималось до 94%, а общее количество шлака снижалось до 2%. При этом отмечалось

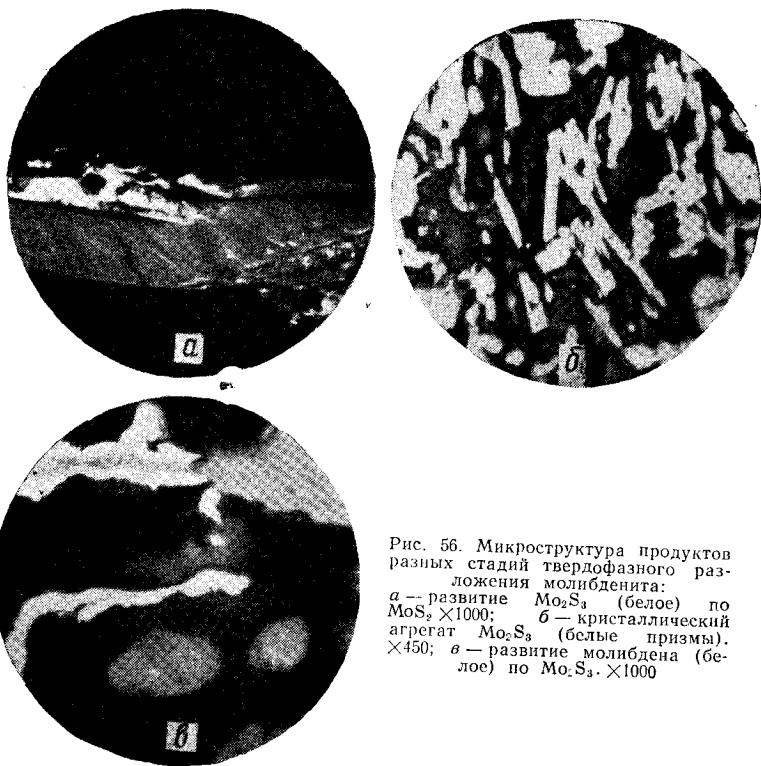


Рис. 56. Микроструктура продуктов разных стадий твердофазного разложения молибденита:
a — развитие Mo_2S_3 (белое) по MoS_2 , $\times 1000$; *b* — кристаллический агрегат Mo_2S_3 (белые призмы), $\times 450$; *c* — развитие молибдена (белое) по Mo_2S_3 , $\times 1000$

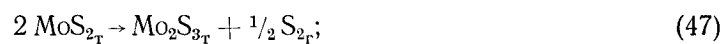
резкое снижение кремнекислоты и появление в шлаке игольчатых анизотропных кристаллов с показателем светопреломления выше 2,0, похожих на Al_2O [182].

Нагревание молибденитовых концентратов в более глубоком вакууме (при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-1}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.) приводило к образованию тех же продуктов, но при значительно более низких температурах. Так, преобразование молибденита в Mo_2S_3 происходило уже при 1100°C. Диссоциация полуторасульфида молибдена до металла также шла уже при 1100—1200°C, причем металлический молибден образовывался непосредственно на кристаллах Mo_2S_3 (рис. 56), а не из сульфидного расплава.

Механизм термического разложения сульфидов молибдена

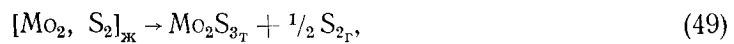
Ход процесса термической диссоциации молибденитовых концентратов на основании полученных данных можно представить следующим образом.

В восстановительной атмосфере и при нормальном давлении молибденит начинает диссоциировать в твердом состоянии при температуре выше 1200°C, переходя в полуторасернистый молибден Mo_2S_3 :



$$\lg p_{S_2} = -28696/T + 15,5; \quad t_{p_{S_2}=1 \text{ атм}} = 1577^\circ C, \quad (48)$$

Образующийся полуторасульфид молибдена в условиях нормального давления начинает диссоциировать также в твердом состоянии при температуре выше 1500°C. Mo_2S_3 при высоких температурах является, по-видимому, соединением с широким диапазоном гомогенности, что обуславливает устойчивость его как самостоятельной фазы в процессе диссоциации до тех пор, пока атомное отношение молибдена к сере в нем не станет близким 1 : 1. Сульфид такого состава начинает плавиться по реакции



и дальнейшее удаление серы идет из расплава.

Когда соотношение $Mo : S$ в расплаве достигает значения более 1, начинает выделяться металлическая фаза в виде дендритных обособлений, которая и является конечным продуктом диссоциации молибденита.

При нормальном давлении активность процесса диссоциации полуторасульфида молибдена и сульфидного расплава сравнительно мала. Так, даже при 1700°C диссоциация сульфидного расплава практически прекращается по достижении соотношения Mo:S, равного 4,5:3, т. е. при остаточном содержании серы в продукте разложения ~ 17% (по массе).

В вакууме (при остаточном давлении 1,5—20 мм рт. ст.) процесс диссоциации молибдена до металла имеет ту же схему, что и при нормальном давлении, но температурные интервалы фазовых изменений значительно ниже. Так, преобразование молибденита в Mo₂S₃ заканчивается уже при 1200°C. Появление сульфидного расплава отмечается при 1400°C, а практически полное удаление серы из расплава и образование губки металла (с содержанием серы меньше 0,1%) достигаются уже при 1650—1700°C.



В вакууме с остаточным давлением $1 \cdot 10^{-1}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. механизм термического разложения молибдена имеет свои особенности. Здесь диссоциации MoS₂ с образованием Mo₂S₃ заканчивается уже при 1100°C, а разложение Mo₂S₃ на молибден и серу идет при 1200°C прямым путем, минуя стадию образования сульфидного расплава:



По данным Мак Кейба [183], уравнение зависимости давления пара серы над Mo₂S₃ от температуры имеет вид:

$$\lg p_{\text{S}_2} = -21200/T + 9,4; \quad t_{p_{\text{S}_2}=1 \text{ атм}} = 1975^\circ\text{C} \quad (52)$$

Следовательно, вакуум снижает температуру химического кипения серы при разложении Mo₂S₃ почти на 800 град.

Полученные данные о температурном интервале диссоциации собственно молибденита при атмосферном давлении согласуются с результатами прежних исследований, в частности Р. А. Исаковой [103] и А. Н. Зеликмана [185]. В то же время эти данные коренным образом ме-

няют представление о температуре плавления молибденита. Одни исследователи считают ее равной 1185°C [184], другие 1650—1700°C [186]. Кеннон [187] утверждает, что указанные температуры ошибочны, так как при 1800°C препарат дисульфида молибдена, по его словам, не плавится. Из этого он делает заключение, что, если поведение MoS₂ при нагревании подчиняется правилу Таммана (заметное спекание вещества начинается при температуре, составляющей 0,5 от температуры плавления), то температура плавления MoS₂ должна быть 2375°C.

Такая разноречивость мнений вызвана тем, что исследователи, занимаясь определением температуры плавления молибденита, фиксировали лишь появление или отсутствие жидкой фазы при той или иной температуре, без анализа продукта, давшего расплав или оставшегося твердым. А поскольку молибденит при нагревании выше 1000°C диссоциирует, то все свойства, какими его наделяют, выше этой температуры должны относиться не к молибдениту, а к продуктам его диссоциации, в частности к Mo₂S₃ и сульфидному расплаву, образующемуся в результате диссоциации последнего. Сам же молибденит в условиях нормального (и тем более пониженного) давления является веществом неплавящимся. Это же относится и к соединению Mo₂S₃.

При термическом разложении молибденит плавится после удаления примерно половины всей серы, содержащейся в нем. Есть основание считать, что образующийся расплав является эвтектикой между Mo₂S₃ и молибденом.

Поскольку в задачу исследований входило изучение процесса разложения не чистого молибденита, а молибденитового концентрата, то несколько обобщающих слов следует сказать и о поведении примесей в процессе вакуумирования.

Примеси цветных металлов (Pb, Zn, Sn, Bi, Sb, As) в процессе вакуумирования удалялись полностью или до спектральных следов при 1500—1600°C, а меди — при температуре выше 1700°C.

Силикатные примеси при 1300°C плавилась, образуя шлаковую фазу. В процессе вакуумного нагрева шлак частично восстанавливался и испарялся. Полной очистки продуктов вакуумирования от шлака достичь не удава-

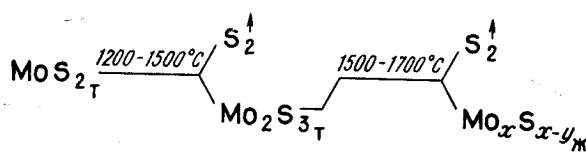
лось. Это обусловлено в какой-то мере тем, что капли кремнеземсодержащего шлака в процессе восстановления, испарения и диссоциации обогащались глиноземом, который на поверхности каплей кристаллизовался, образуя плотную оболочку, препятствующую дальнейшему разложению шлака. С этим же, по-видимому, связано и неполное удаление серы из продуктов вакуумирования. Сульфидных соединений в металле не было обнаружено. Повышенное остаточное содержание серы в пробах металла устанавливалось в тех случаях, когда присутствовали включения силикатного стекла.

Глинозем и окись кальция в процессе вакуумирования практически не удаляются. Они обособляются от губки металла и образуют шлаковую корку на ее поверхности и частично остаются в порах металла.

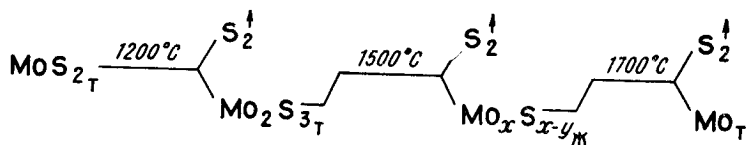
Железо, содержащееся в концентрате, полностью восстанавливается и входит в состав металла. Содержание железа в губке достигает 4%. Именно наличие железа и позволяет назвать продукт вакуумирования молибденового концентрата высокопроцентным ферромolibденом.

В общем виде процесс термического разложения сульфидов молибдена в различных условиях можно представить в виде следующих схем.

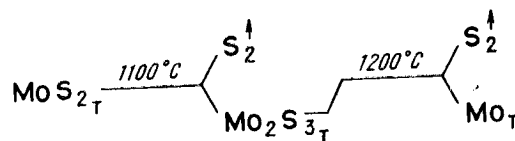
При нормальном давлении:



В вакууме при остаточном $p=1 \div 2,5$ мм рт. ст.



В вакууме при остаточном $p=1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.



МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

В основе металлотермического способа выплавки металлов лежит взаимодействие между металлом-восстановителем, обладающим большим сродством к кислороду, и восстанавливаемым окислом.

Особенностью металлотермического восстановления является то, что вследствие высокой экзотермичности протекающих реакций процесс можно вести без использования внешних источников тепла.

Металлотермический способ применяется в настоящее время главным образом при производстве безуглеродистых ферросплавов, таких как ферротитан, феррованадий, феррониобий, ферробор, ферромolibден, ферровольфрам, специальный феррохром, и чистых металлов, например хрома.

Большие скорости металлотермических реакций и их высокая экзотермичность приводят к быстрому плавлению продуктов восстановления. Это затрудняет экспериментальное изучение характера фазовых превращений материалов на начальных стадиях процесса и механизма взаимодействия между восстановителем и окислом.

Знание же этих вопросов имеет большое значение при поисках путей управления металлотермическим процессом и его интенсификации.

В настоящем разделе излагаются результаты исследования начальных стадий процесса металлотермического восстановления окислов хрома, выполненного совместно с А. С. Дубровиным, а также результаты изучения шлаков металлотермического производства хрома и его

сплавов [13, 16—18, 30, 39]. Эти исследования проливают свет на некоторые общие особенности протекания металлотермических процессов.

АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ ХРОМА

Исследование начальных стадий взаимодействия восстановителя с окислом

Окись хрома и хромшпинелид, используемые для получения хрома и его сплавов, как и большинство других восстанавливаемых металлотермическим способом окислов (TiO_2 , Nb_2O_5 и др.), являются более тугоплавкими веществами, чем восстанавливающие их элементы — алюминий (температура плавления 646°C) и кремний (1414°C). Поэтому при развитии металлотермических реакций в определенном температурном интервале, особенно на их начальных стадиях, происходит взаимодействие жидкого восстановителя с твердым окислом. С целью изучения характера этого взаимодействия и поведения рудного компонента шихты и восстановителя было проведено несколько серий лабораторных опытов по восстановлению окиси хрома и хромитового концентрата алюминием.

Для изучения взаимодействия алюминия с порошкообразной окисью хрома¹ были проведены две серии опытов. В опытах первой серии смесь окиси хрома и алюминиевого порошка (99% Al) различной крупности помещали в алуновую трубку диаметром 8 мм и уплотняли до $1,6\text{--}1,7\text{ г/см}^3$. Трубку помещали в муфельную печь и нагревали (в атмосфере азота) в течение 10—15 мин при температурах $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$.

Опыты второй серии проводили по следующей методике. Брикет (диаметром 15—18 мм и высотой 20—25 мм) из окиси хрома и различного (60—80% от

¹ Применяемая в производстве металлического хрома техническая окись хрома представляет собой дисперсный порошок, размер зерен в котором измеряется несколькими микронами. Алюминиевая крупка имеет более крупные размеры, исчисляемые сотыми и десятными долями миллиметра.

необходимого для полного восстановления хрома) количества порошкообразного алюминия помещали в алюминотермические смеси из окиси хрома, алюминия и плавикового шпата CaF_2 , применяемого для понижения температуры горения этой смеси. В шихте, окружающей брикеты, вызвали реакцию и вольфрам-молибденовой термопарой фиксировали максимальную температуру горения. Скорость реакции в брикетах вследствие недостатка восстановителя была сравнительно низкой, и температура их не превышала температуры горения окружающей шихты. Изменяя состав алюминотермических смесей, провели опыты при температурах от 1200 до 1800°C .

Миграция алюминия и его перераспределение в шихте

Наиболее характерным для продуктов опытов первой серии было то, что на месте частиц алюминия (рис. 57) в спекшейся массе возникли полости, по размерам соот-



Рис. 57. Микроструктура брикета исходной смеси окиси хрома с алюминием (белое). $\times 25$



Рис. 58. Брикет после нагрева до 1100°C и выдержки 10 мин. На месте частиц алюминия — полости (черное). $\times 25$

ветствующие исходным гранулам алюминия (рис. 58). Местами на поверхности образовавшихся полостей были обнаружены каймы высокохромистого металла (метал-

лического хрома с растворенным в нем алюминием). Окись хрома, окружающая полости, превратилась в спекшуюся зернистую массу с большим количеством мельчайших металлических частиц хрома. Изменяя размеры исходных зерен алюминия, соответственно изменяли размеры полостей.

В опытах второй серии, как и первой, в спекшейся массе на месте алюминия были обнаружены полости. Ок-

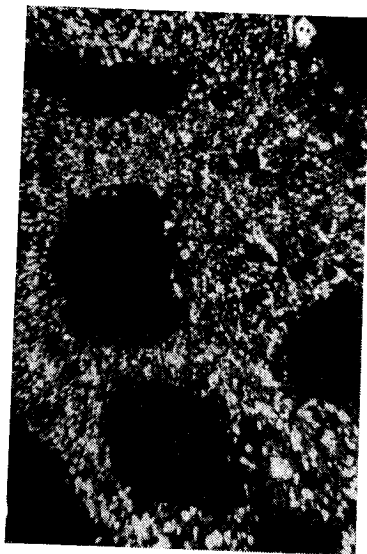


Рис. 59. Микроструктура продукта взаимодействия окиси хрома с алюминием при 1500°C. Белое — металл, черное — полости на месте частиц алюминия. $\times 120$



Рис. 60. Микроструктура брикета окиси хрома с алюминием после нагревания до 1400°C. Крупные белые частицы — интерметаллиды Cr_xAl_y . $\times 120$

ружающая их окись хрома также превратилась в мелкозернистый агрегат, насыщенный частицами восстановленного хрома (рис. 59). Большинство полостей имело сферическую форму; средний размер их в брикетах отвечал среднему размеру исходных зерен использованного алюминия.

В ряде опытов, особенно при температурах 1300—1400°C, в центральных участках брикетов местами сохранялись частицы алюминия. Они располагались внут-

ри сферических полостей, но объем их был значительно меньше объема полостей. Кроме того, в алюминии присутствовало значительное количество интерметаллидной фазы (вероятно, Cr_xAl_y) в виде призматических кристаллов.

В некоторых из полостей остаточный алюминий отсутствовал, и металлическая фаза в них была представлена исключительно интерметаллидами (рис. 60). В этих же брикетах, но в периферийных более горячих зонах остаточный алюминий и интерметаллидная фаза в полостях отсутствовали.

Опыты обеих серий показывают, таким образом, что в начале процесса подавляющая часть алюминия уходит за пределы своего первоначального местонахождения. Сферическая форма полостей свидетельствует о том, что миграции алюминия предшествуют его плавление и превращение неправильных по форме зерен алюминия в сферические капли.

Однако в тех участках брикетов, где по каким-либо причинам проникновение алюминия в окись хрома было недостаточно энергичным, происходило насыщение алюминия хромом за счет растворения в нем восстановленного хрома. В этих случаях преобладала миграция хрома в жидкий алюминий.

Наиболее наглядно миграция хрома и алюминия является в тех брикетах, в которых из-за ряда причин (неудовлетворительного смещения компонентов шихты и др.) реакция прошла не по всему объему. В таких брикетах удалось наблюдать постепенный переход от участков, где реакция совершенно не протекала, к участкам, где алюминий прореагировал с окисью хрома полностью (рис. 61).

В местах, удаленных от наиболее горячей зоны, видны лишь слабые признаки начала реакции — тонкие слои продуктов восстановления окиси хрома, окружающие частицы алюминия (рис. 61, а).

По мере приближения к зоне высоких температур (рис. 61, б, в) толщина слоя продуктов реакции вокруг зерен алюминия растет, объем алюминия при этом несколько уменьшается, между алюминием и реакционным слоем появляются зазоры и полости. Внутри алюминия обнаруживаются вначале мелкие, а затем более крупные выделения интерметаллидной фазы.

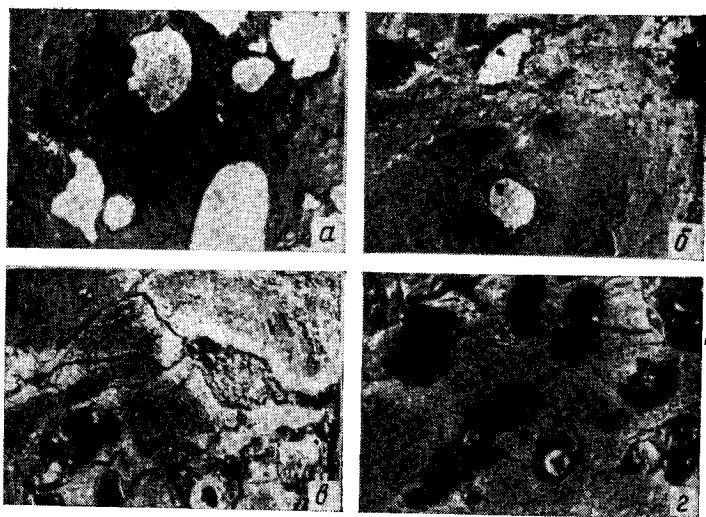


Рис. 61. Микроструктура разных зон брикета окиси хрома с алюминием. Снято в темном поле. $\times 35$



Рис. 62. Микроструктура брикета окиси хрома с алюминием после нагрева до 1300°C . Светлые полосы — пути миграции алюминия. $\times 115$

Вблизи зоны максимальной температуры (рис. 61, г) алюминий в брикете исчезает. На его месте остаются полости, совершенно свободные от металла (черные эллипсовидные участки на микроснимке). Окружающая эти полости окись хрома преобразуется в тонкозернистую спекшуюся массу корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, богатого окисью хрома (розового цвета, $N_{\text{ср}}=1,780$) и насыщенного мельчайшими частицами восстановленного хрома.

В участках, где происходило интенсивное взаимодействие алюминия с окисью хрома (рис. 61, в, г), между зернами алюминия (и полостями, образовавшимися на их месте) в массе окиси хрома видны многочисленные разветвляющиеся трещины и каналы, окруженные реакционными зонами, состоящими из глинозема и частиц металлического хрома. Сами трещины чаще всего полые. Наличие реакционных слоев вокруг таких трещин свидетельствует о том, что по ним мигрировал алюминий, восстанавливая окружающую окись хрома. Растекание алюминия по трещинам и каналам в окиси хрома показано рис. 62. Появление трещин в окиси хрома при спекании способствует, таким образом, увеличению фронта реакции.

Факторы, влияющие на миграцию алюминия в шихте

Для получения количественных характеристик процесса миграции алюминия и хрома при взаимодействии алюминия с окисью хрома были проведены опыты с крупными заранее взвешенными шариками алюминия.

В печь с молибденовым нагревателем вводили алундовую трубку (диаметром 6—7 мм), в которую помещали порошок окиси хрома (98,5% Cr_2O_3) и шарик алюминия (96% Al, 2% Si) массой около 0,046 г. Шарик закрепляли в центральной части трубки путем уплотнения окиси хрома до $1,5\text{—}1,6\text{ г/см}^3$. Опыты проводили в вакууме (10^{-1} мм рт. ст.) или в атмосфере азота. Время нагрева трубки с реагентами до требуемой температуры ($800\text{—}1500^{\circ}\text{C}$) составляло 2—3 мин.

После выдержки при соответствующей температуре в течение 2—17 мин трубку извлекали из печи и раскалывали. На месте шарика алюминия была обнаружена полость, в которой часто находилась сферическая частица сплава хрома с алюминием. Форма и размеры полостей

совпадали с размерами исходных гранул алюминия. Вокруг полостей в виде шарового слоя наблюдались реакционные зоны, ширина которых увеличивалась с ростом температуры опытов и их продолжительностью. Реакционные зоны представляли собой спекшуюся тонкозернистую массу глинозема (корунд с некоторым количеством растворенной в нем Cr_2O_3) и частиц металлического хрома, содержащего в себе (по данным рентгенометрии) небольшое количество алюминия.

В ряде опытов к окиси хрома добавляли около 5% тонкоизмолотого плавикового шпата CaF_2 . Реакционные зоны в этих опытах были значительно шире, чем в аналогичных опытах без плавикового шпата.

Содержание хрома в сплаве, оставшемся в полости, изменялось в опытах от десятых долей процента до 50—60%. В последних случаях рентгеноструктурный анализ установил в сплаве присутствие интерметаллидов $AlCr_2$ и Al_2Cr_3 .

По массе оставшегося в полости сплава и по данным химического анализа его удалось рассчитать убыль массы алюминия (ΔP , % от первоначальной массы алюминия) и количество растворенного в оставшемся алюминии хрома (Cr , %) от общего количества восстановленного хрома в зависимости от температуры и продолжительности опытов (рис. 63, а, в).

По полученным данным были рассчитаны скорости миграции алюминия v_{Al} и хрома v_{Cr} (рис. 63, б, г), отнесенные к единице поверхности исходной гранулы алюминия (равной поверхности образовавшейся полости).

Полученные данные показывают, что:

1) скорость миграции алюминия растет с увеличением температуры процесса, но замедляется с течением времени (рис. 63, 1—3);

2) миграция алюминия значительно ускоряется при введении в окись хрома плавикового шпата (рис. 63, 1, 4).

Наблюдаемое во всех опытах быстрое распространение алюминия в порошкообразный окисел может быть объяснено капиллярным проникновением жидкого алюминия за счет сил смачивания на границе его с окисью хрома или продуктами реакции. Известно, что жидкий алюминий хорошо смачивает глинозем [188]. Однако для начала реакции необходимо нарушить целостность окисной пленки Al_2O_3 на алюминии, что может произойти

при взаимодействии ее с восстанавливаемым окислом или флюсом, хорошо растворяющим глинозем.

Наличием прочной окисной пленки на алюминии объясняется тот факт, что взаимодействие алюминия с окисью хрома начинается не при температуре его плав-

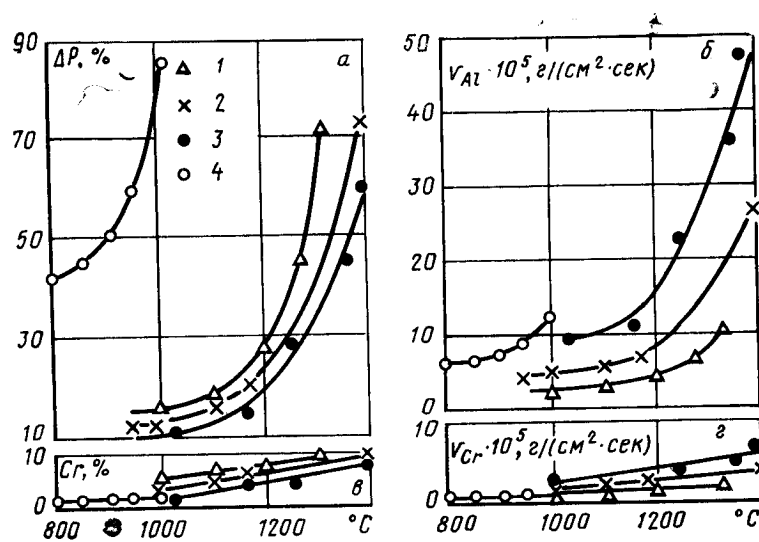


Рис. 63. Кривые зависимости скоростей миграции алюминия и растворения хрома в алюминии от температуры и времени выдержки (1, 4—17 мин, 2—7 мин, 3—4 мин). В опыте 4 к окиси хрома было добавление 5% плавикового шпата

ления, а при несколько большей — при $890^\circ C$ [189]. Освободившийся от окисной пленки жидкий алюминий проникает по порам и межзерненным промежуткам, как по капиллярам, в окись хрома. Восстановленные на контакте алюминия с окисью хрома частицы хрома растворяются в алюминии и за счет образовавшегося градиента концентраций диффундируют в жидком сплаве в алюминий, находящийся в полости.

Значительное ускорение миграции алюминия в опытах с плавиковым шпатам указывает на то, что последний способствует уменьшению межфазного натяжения на границе алюминия с окисью хрома.

С ростом содержания растворенного в алюминии хрома сплав делается менее подвижным и при некотором

количестве хрома, согласно диаграмме плавкости системы Al—Cr [190], может затвердеть. Одновременно с растворением хрома падает и активность алюминия. Все это замедляет с течением времени миграцию алюминия и снижает скорость восстановительных реакций в целом. Лишь в более благоприятных условиях, например при высоких температурах или в присутствии поверхностно активного вещества, алюминий весь или практически весь успевает мигрировать в порошок окисла. На его месте остаются полости, совершенно не содержащие металлической фазы.

Исследование механизма твердофазного восстановления окислов алюминием

С целью выяснения некоторых сторон непосредственно процесса восстановления жидким алюминием твердых окислов были проведены дополнительные опыты, в которых использовали более крупнозернистые кристаллические материалы — спеченную окись хрома, хромитовый концентрат и кубики сплошной хромовой руды. Эти опыты предусматривали рассмотрение структурных, фазовых и кристаллохимических преобразований окислов в процессе восстановления.

Методика проведения опытов заключалась в следующем. В алуновом тигле диаметром 25 мм и высотой 50 мм расплавляли алюминий (96% Al, 2% Si). После этого в нем делали цилиндрическое углубление (диаметром 12 мм), в которое помещали кубик (объемом около 1 см³) руды или навеску (2—3 г) хромитового концентрата с крупностью зерен 2—5 мм. Затем углубление плотно закрывали алюминиевой пробкой до контакта ее с рудными зернами. Тигли с реагентами нагревали до заданных температур (1000—1500°C) в печи Таммана и выдерживали там в течение 15—180 мин. 2- и 3-ч выдержку применяли в опытах при 1000—1300°C. При 1500°C максимальная выдержка составляла 30 мин. Контроль температуры осуществлялся с помощью вольфрам-молибденовой термпары, спай которой примыкал к основанию алунового тигля.

В опытах использовали сплошную крупнокристаллическую хромовую руду (типа А, см. табл. 5) и получен-

ный из этой же руды путем тщательного отбора под биноклярной лупой мономинеральный хромитовый концентрат.

В аналогичных условиях были проведены также опыты по восстановлению окиси хрома. Из окиси хрома (98,5% Cr₂O₃) приготавливали брикеты (диаметром 15 мм и высотой 20—25 мм) путем прессования под давлением 2000 кг/см², которые затем спекали при 1600°C в течение 6 ч. Кусочки спеченных брикетов объемом около 1 см³ помещали в жидкий алюминий, находящийся в алуновом тигле, и выдерживали в нем при 1150—1250°C в течение 2 ч.

Состав и строение реакционных зон

В опытах с кубиками хромовой руды и хромитовым концентратом наблюдалось интенсивное проникновение жидкого алюминия внутрь рудных зерен по многочисленным трещинам и межзеренным промежуткам. В опытах при 1500°C и выдержках 15—30 мин это приводило к полному разделению кубиков руды на отдельные зерна и блоки (рис. 64).

Периферийные слои зерен хромшпинелида, контактировавших с алюминием, во всех опытах оказываются заметно восстановленными и преобразованными в своеобразные ритмично-полосчатые реакционные зоны (рис. 65).

В окружающем алюминии, особенно в находящемся в межзеренных участках внутри кубиков руды, наблюдается большое количество интерметаллидной фазы Al_x(Cr, Fe)_y (рис. 66).

Ширина реакционных зон в опытах при 1000°C и выдержках 15 и 60 мин составляла соответственно 0,7 и 1,5 мм. В опытах при 1500°C и выдержке 15 мин зерна хромшпинелида почти полностью восстанавливались. Лишь в центральных участках более крупных (4—5 мм) зерен сохранялись отдельные островки не полностью восстановленной хромовой шпинели, близкой по составу к MgO (Cr, Al)₂O₃.

В строении реакционных зон выявляются два четко разграниченных слоя — наружный и внутренний, причем

ширина внутреннего во всех опытах в 2—3 раза превышала ширину наружного слоя.

Наружные, наиболее полно восстановленные слои (см. рис. 65, *a*) состоят из перекристаллизованного агрегата изометричных зерен шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$, сцементированных алюминием, содержащим в себе интерметаллидную фазу $Al_x(Cr, Fe)_y$. Внутренние слои реакционных зон (см. рис. 65, *b—d*) представляют собой хромшпинелидную массу, по составу приближающуюся к $MgO(Cr, Al)_2O_3$ и содержащую большое количество чер-



Рис. 64. Микроструктура хромовой руды после взаимодействия с алюминием. Темное — расчлененные зерна хромшпинелида, цементующая масса — алюминий, белые призмы в нем — интерметаллид хрома $Al_x(Cr, Fe)_y$. $\times 70$

веобразных и веретеновидных обособлений металла, располагающихся строго параллельно поверхности рудных зерен или исходных кубиков руды. Металлическая фаза в этих обособлениях представлена интерметаллидом $Al_x(Cr, Fe)_y$. Лишь в участках, примыкающих к наружному слою реакционной зоны, в составе металла обнаруживается некоторое количество свободного алюминия.

Обособления металла во внутренних слоях реакционных зон и вмещающая их хромшпинелидная масса образуют систему ритмично чередующихся полос, concentрически повторяющих контуры исходных зерен или кубиков хромовой руды. Возникающая текстура весьма схо-

жа с так называемыми ритмично-полосчатыми («бурундучными») текстурами природных рудных образований [68].

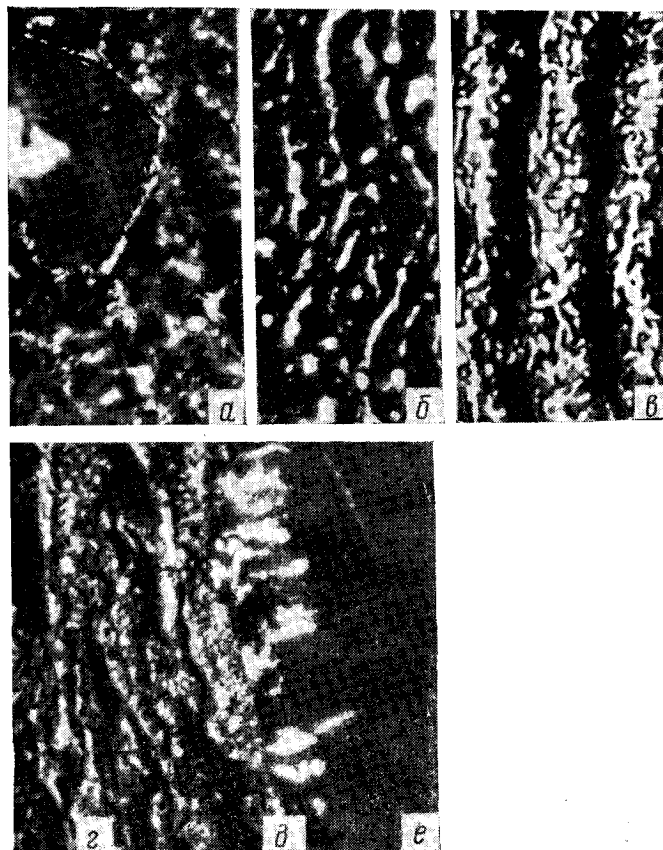


Рис. 65. Ритмично-полосчатое строение реакционной зоны при взаимодействии хромшпинелида с алюминием при $1250^\circ C$ в течение 2,5 ч. Белое — металл. $\times 1000$

Характерно, что на границе реакционной зоны с невосстановленными участками хромшпинелида (см. рис. 65, *e*) металлическая фаза образует сплошной, без признаков полосчатости, губчатый слой, заключенный в хромшпинелидной массе. От этого слоя в глубь зерен

хромшпинелида вдоль тончайших трещин спайности отходят прожилковидные ответвления металла. Протяженность их обычно составляет 0,01—0,02 мм, реже 0,04—0,05 мм. В массе хромшпинелида, находящейся в промежутках между металлическими прожилками, наблюдаются мелкие (менее 0,001 мм), равномерно распределенные частицы восстановленного металла.

Такое проникновение металла по трещинам внутрь зерен хромшпинелида свидетельствует о том, что при-

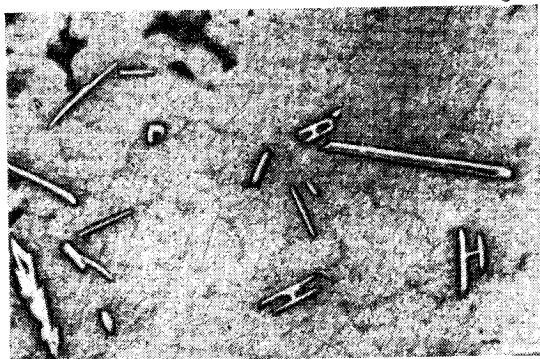


Рис. 66. Скелетные кристаллы интерметаллидов хрома в алюминии. $\times 70$

существующий в реакционной зоне металл находился в жидком состоянии и что вся система ритмично повторяющихся полос и обособлений металла в реакционной зоне постоянно соединялась с массой алюминия, окружающей рудные зерна. Это обеспечивает непрерывный отвод хрома и железа за пределы реакционной зоны и подвод в нее алюминия в результате взаимной диффузии их в жидком сплаве.

Тот факт, что в самых внутренних участках реакционных зон металл образует сплошной губчатый слой без признаков полосчатого строения, а ритмично повторяющиеся полосы металла наблюдаются лишь на некотором удалении от него (см. рис. 65, в, г), позволяет считать, что полосчатость возникает в результате перегруппировки металлических частиц, находящихся в губчатом слое.

Структуры, весьма схожие с описанными, возникают и в продуктах восстановления спеченной окиси хрома. Фор-

ма и размеры кусочков окиси хрома, заключенных в алюминии, сохраняются прежними. Восстанавливается лишь узкая (шириной около 0,5 мм в опытах при 1200°C и выдержке 2 ч) периферийная зона, которая превращается в губчатую массу, состоящую из зерен корунда и цементирующей их металлической основы — алюминия и интерметаллической фазы Al_xCr_y . Эта зона по существу представляет собой зону полного восстановления окиси хрома, аналогичную внешнему слою реакционной зоны в опытах с хромшпинелидом.

Основная масса окиси хрома не изменяется. Однако на некотором удалении от границы восстановления в окиси хрома обнаруживаются узкие (0,005—0,01 мм) прерывистые прожилки, представленные сплавом алюминия с хромом. Эти прожилки всегда располагаются строго параллельно фронту восстановления кусочков окиси хрома и на одном и том же удалении ($\sim 0,02$ мм) от границы окиси хрома с алюминием.

В массе окиси хрома, заключенной между прожилками и алюминием, всегда обнаруживаются мелкие (0,002 мм и менее) частицы восстановленного хрома.

Таким образом, характерными особенностями структуры и состава продуктов рассмотренных опытов являются ритмично-полосчатое строение реакционных зон и отсутствие чистого глинозема (как продукта окисления алюминия) на поверхности зерен восстанавливаемых окислов. Эти особенности проливают свет на механизм начальных стадий восстановительного процесса.

Кристаллохимические преобразования в окисле и их влияние на ход восстановительного процесса

Уже отмечалось, что полосчатое расположение частиц восстановленного металла в массе окисла является результатом их перегруппировки. Известно, что всякая перегруппировка включений инородной фазы в твердом кристаллическом теле легче всего совершается на границах зерен и вдоль различного рода нарушений сплошности в них. Надо полагать, что наблюдаемая в реакционных зонах полосчатость также возникает за счет приуроченности обособлений металлической фазы к системе ритмично повторяющихся концентрических трещин.

В природных хромшпинелидах, как и в других минералах группы шпинели, концентрическая трещинова-

тость отсутствует. Не появлялась она и в специально проведенных опытах по термической обработке (быстрый нагрев до 1200°C и такое же быстрое охлаждение) кубиков хромовой руды. В этих опытах наблюдалось лишь некоторое увеличение трещиноватости за счет скрытых октаэдрических трещин спайности. Это говорит о том, что образование концентрических трещин происходит непосредственно в процессе восстановления хромшпинелида и связано, очевидно, с возникновением в нем внутрикристаллических напряжений.

Отсутствие нарастающего на поверхности зерен хромшпинелида и окиси хрома глиноземистого слоя как продукта реакции (как и вообще отсутствие в продуктах восстановления свободного глинозема), сохранение формы рудных зерен, а также сохранение ими исходной кристаллической структуры свидетельствуют о том, что процесс восстановления осуществляется путем диффузии алюминия в кристаллическую решетку окисла.

Такой механизм восстановления достаточно хорошо объясняется с позиций теории окисления Вагнера [191]. В основе его теории лежит представление о нестехиометричности соединений и обусловленной этим дефектностью кристаллических решеток. Дефекты в свою очередь играют главную роль в диффузионном переносе вещества. Движущей же силой диффузии является разность химического потенциала на участках различной гомогенности нестехиометрических фаз. При этом диффундируют не нейтральные атомы, а ионы и электроны независимо друг от друга.

Исходя из этих представлений механизм начальных стадий восстановления хрома из хромшпинелида и окиси хрома алюминием можно представить следующим образом.

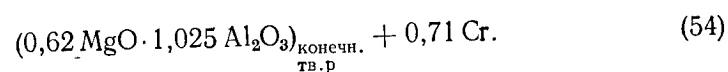
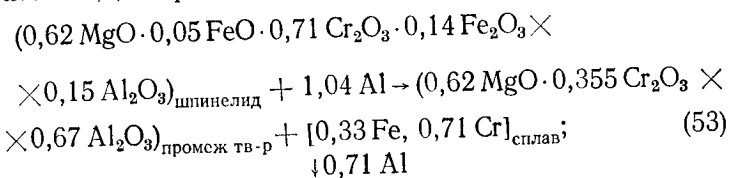
Алюминий смачивает поверхность окисла, хемосорбируется поверхностью и внедряется в решетку в ионизованном состоянии¹ в виде катиона 3^+ и 3^- . Таким образом, приповерхностная зона зерна окисла становится нестехиометричной (с избытком катионов и эквивалентного им числа электронов) и, следовательно, дефектной. Эта зона превращается в типичный полупроводник n -типа, и через нее алюминий в виде катионов и электронов диф-

¹ Не исключена возможность образования в этой зоне и низших окислов алюминия и хрома.

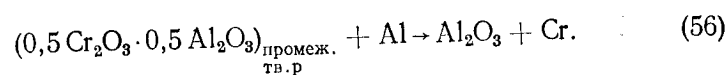
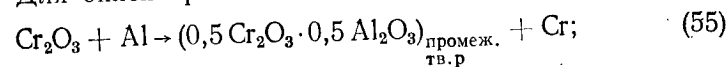
фундирует вглубь зерна окисла, образуя в нем все большее число дефектов. По достижении предела области гомогенности в окисле и при наличии диффузионного потока алюминия хром, обладающий большим сродством к электрону, чем алюминий, восстанавливается и выделяется в виде самостоятельной фазы в массе окисла. В хромшпинелиде вместе с хромом восстанавливается и железо. Структурный тип кристаллической решетки исходного окисла при этом сохраняется, поскольку на место восстановленных ионов становятся катионы алюминия. Изменяется лишь состав окисла. Хромшпинелид в процессе восстановления приближается по составу к шпинели $MgAl_2O_4$ через ряд промежуточных твердых растворов, а окись хрома — соответственно к корунду Al_2O_3 .

Происходит, таким образом, диффузионное замещение с привнесом вещества, сопровождающееся выделением металлической фазы в продукте восстановления.

Схематически две последовательные стадии — неполного и полного восстановления хромшпинелида и окиси хрома алюминием можно представить следующими уравнениями. Для хромшпинелида:



Для окиси хрома:

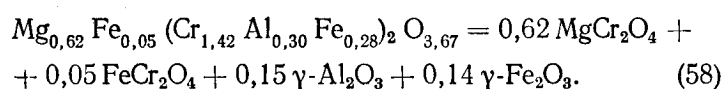


Кристаллохимические расчеты показывают, что в результате этих реакций должен значительно увеличиваться объем продуктов восстановления. Расчеты вели, исходя из молекулярных (атомных) объемов исходного вещества и конечных продуктов реакции (металлической фазы и конечного окисла).

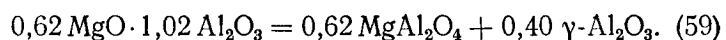
За молекулярный объем V_0 был принят объем элементарной ячейки V кристаллической решетки вещества, приходящийся на одну формульную единицу z — молекулу или атом (для металлических фаз) в этой ячейке:

$$V_0 = V/z \text{ (Å}^3\text{)} \quad (57)$$

Хромшпинелид, примененный в описанных опытах, рассматривался как твердый раствор следующих компонентов:



Точно так же шпинельная фаза $0,62 \text{MgO} \cdot 1,02 \text{Al}_2\text{O}_3$ рассматривалась как твердый раствор $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в MgAl_2O_4 , т. е.



Пользуясь правилом аддитивности (правилом Вегарда), согласно которому параметр кристаллической решетки твердого раствора является линейной функцией концентрации растворенных компонентов (в молекулярных или атомных процентах), можно записать:

$$V_{0\text{хромшпинелида}} = 0,62 V_{0\text{MgCr}_2\text{O}_4} + 0,05 V_{0\text{FeCr}_2\text{O}_4} + 0,15 V_{0\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} + 0,14 V_{0\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}; \quad (60)$$

$$V_{0,62 \text{MgO} \cdot 1,02 \text{Al}_2\text{O}_3} = 0,62 V_{0\text{MgAl}_2\text{O}_4} + 0,40 V_{0\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}; \quad (61)$$

$$V_{0\text{Cr}_{1,42}\text{Fe}_{0,33}} = 1,42 V_{0\alpha\text{-Cr}} + 0,33 V_{0\alpha\text{-Fe}}. \quad (62)$$

В табл. 11 приведены параметры кристаллических решеток перечисленных фаз и рассчитанные по ним значения молекулярных (атомных) объемов.

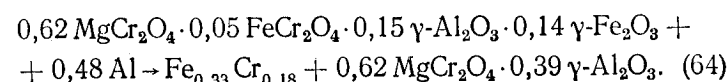
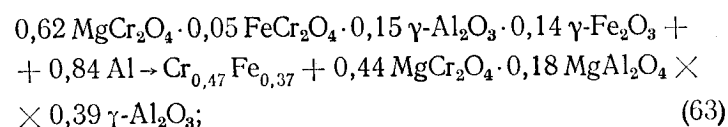
Из полученных данных в соответствии с уравнениями (53), (54), (60), (61) были вычислены объем исходного шпинелида, равный $69,18 \text{Å}^3$, и суммарный объем металлической фазы $\text{Cr}_{1,42}\text{Fe}_{0,33}$ и шпинели $0,62 \text{MgO} \cdot 1,02 \text{Al}_2\text{O}_3$, равный $(20,75 \text{Å}^3 + 64,92 \text{Å}^3) 85,67 \text{Å}^3$. Объем продуктов восстановления, таким образом, увеличился на 24%.

Таблица 11

Параметры решеток и молекулярные (атомные) объемы минеральных фаз, участвующих в реакциях (53), (54), (63), (64)

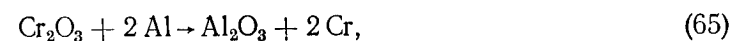
Фаза	Параметр решетки a , Å	Число z	Объем элементарной ячейки V , Å ³	Молекулярный объем V_0 , Å ³
MgCr_2O_4	8,321 [180]	8	576,16	72,02
FeCr_2O_4	8,361 [180]	8	584,48	73,06
MgAl_2O_4	8,102 [180]	8	525,12	65,64
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8,32 [180]	8	575,92	71,99
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,92 [180]	8	496,80	62,10
$\alpha\text{-Cr}$	2,88 [192]	2	23,76	11,88
$\alpha\text{-Fe}$	2,86 [192]	2	23,50	11,75

Точно таким же образом были рассчитаны значения для реакций (63) и (64), отвечающих степени восстановления 50 и 25% соответственно:



Увеличение объема продуктов восстановления по реакции (63) составило 12,7%, а по реакции (64) — 8%.

При восстановлении окиси хрома происходят еще большие объемные изменения. Так, при степени восстановления 100%, что отвечает протеканию реакции



увеличение объема составляет 38%, а при степенях восстановления 50% по реакции (55) — объем продуктов реакции увеличивается на 19%. Расчеты вели также путем сопоставления молекулярных объемов исходной окиси хрома, с одной стороны, и твердых растворов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в окиси хрома и металлического хрома, с другой. Объем элементарной ячейки окисей алюминия и хрома

Таблица 12

Параметры решеток и молекулярные (атомные) объемы
минеральных фаз, участвующих в реакциях (55) и (65)

Фаза	Параметр решетки, Å	Число z	Объем элементарной ячейки, V Å ³	Молекуляр- ный объем V ₀ , Å ³
α-A ₂ O ₃	a=4,77, c=13,04 [180]	6	256,8	42,8
Cr ₂ O ₃	a=4,958, c=13,60 [180]	6	289,5	48,25
α-Cr	a=2,88 [192]	2	23,76	11,88

(табл. 12) вычисляли, исходя из параметров гексагональной ячейки этих фаз по формуле [193]

$$V = a^2 c \sin 120^\circ = a^2 c (\sqrt{3}/2). \quad (66)$$

Такое значительное увеличение объема в реакционных слоях даже при частичном восстановлении приводит к возникновению внутрикристаллических напряжений. Естественно, что наибольшими эти напряжения оказываются на границе восстанавливаемого слоя с невосстановленными участками зерен рудного окисла.

При фронтальном характере диффузионного процесса вследствие возникающих напряжений в зернах окисла (после преодоления предела упругой деформации) появляются концентрические трещины отслаивания, ориентированные параллельно фронту восстановления, а следовательно, и поверхности рудных зерен. Металлические частицы, выделившиеся первоначально в виде мелкой равномерной сыпи, укрупняются, обособившись в виде прерывистых линз и полос вдоль образующихся трещин. Одновременно в эти же трещины по сопровождающим их радиальным трещинам (трещинам разрыва) проникает жидкий алюминий, растворяя в себе восстановленные хром и железо. Последующая диффузия алюминия (теперь уже из сплава алюминия с хромом и железом) во вновь восстанавливаемый слой хромшпинелида приводит к возникновению новых напряжений и отслаиваний, и процесс периодически повторяется. Реакционная зона приобретает отчетливое ритмично-полосчатое строение.

Таким образом, процесс восстановления окислов хрома жидким алюминием можно представить состоящим из следующих последовательных стадий:

а) диффузия алюминия в кристаллическую решетку окисла, замещение алюминием хрома и железа и выделение их в виде самостоятельной металлической фазы;

б) возникновение и реализация внутрикристаллических напряжений с образованием трещин на границе восстанавливаемого слоя с невосстановленными участками, вызванное увеличением объема продуктов реакции;

в) обособление восстановленного металла вдоль образующихся нарушений и появление поперечных трещин;

г) проникновение жидкого алюминия (окружающего рудные зерна) по этим трещинам, растворение в нем хрома и железа, образование жидкого сплава (алюминия, хрома, железа) и дальнейшая диффузия алюминия во вновь восстанавливаемый слой окисла.

Надо полагать, что аналогичным путем будет происходить взаимодействие жидкого алюминия и с другими твердыми окислами. Диффузия алюминия в решетку восстанавливаемого окисла неизбежно приведет к более или менее значительным структурным и фазовым перестройкам. Этот процесс может сопровождаться или увеличением, или уменьшением, или сохранением объема исходного окисла. За исключением последнего случая (диффузионное замещение с сохранением объема вещества) в восстанавливаемом окисле будут возникать внутрикристаллические напряжения, которые приведут к нарушению кристаллической целостности рудных зерен, что в условиях высокой смачивающей способности жидкого алюминия вызовет ускорение восстановительного процесса.

Объемные соотношения исходных и конечных продуктов взаимодействия жидкого алюминия с твердыми окислами являются, таким образом, одним из факторов, определяющих скорость начальных стадий внепечных алюминотермических процессов, что необходимо учитывать при выборе оптимальной крупности рудных компонентов шихты в этих процессах.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ШЛАКОВ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ

Знание минерального состава и структур металлургических шлаков позволяет судить о полноте прошедших окислительно-восстановительных реакций, некоторых

свойствах шлаковых расплавов, ходе их кристаллизации и, таким образом, дает возможность более полно представить общий механизм восстановительного процесса. Изучение минерального состава шлаков важно и для решения вопросов, связанных с использованием их в народном хозяйстве — в строительстве, в огнеупорной промышленности и т. д.

Наиболее детальные петрографические исследования шлаков от выплавки хрома и других ферросплавов металлургическим способом были проведены Д. С. Белянкиным и В. В. Лапиным с сотрудниками [10, 194—197]. Для изученных шлаков были даны детальные химико-минералогические характеристики отдельных минеральных фаз (корунда, β -глинозема, хромовой шпинели, пироксена и др.) и показан характер распределения окиси хрома между этими фазами.

Изучением минерального состава шлаков от выплавки металлического хрома и безуглеродистого феррохрома занимался В. А. Брон с сотрудниками [198, 199], показавший возможность использования высокоглиноземистых шлаков в огнеупорной промышленности.

Из более ранних работ, посвященных петрографическому изучению шлаков от выплавки хромовых сплавов, следует назвать работу Н. А. Торопова [200], в которой был описан шлак от выплавки феррохрома, и работу Н. Н. Курняка с соавторами [201], описавших шлак внепечного алюминотермического производства металлического хрома.

Некоторые сведения о минеральном составе шлаков от выплавки металлического хрома и безуглеродистого феррохрома электропечным алюминотермическим способом содержатся в работе Г. Ф. Игнатенко¹.

Несмотря на то что минералогия большинства шлаков от выплавки хрома и его сплавов достаточно хорошо изучена, такие важные вопросы, как форма нахождения хрома и причины высоких остаточных содержаний его в шлаках, освещены недостаточно. Все проведенные ранее петрографические исследования шлаков носили прежде всего чисто минералогический характер и не затрагивали вопросов происхождения металлических частиц. Металлическая фаза рассматривалась как инородная фаза,

¹ Игнатенко Г. Ф. Канд. диссертация. Свердловск, 1963.

не имеющая прямого отношения к процессу кристаллизации шлакового расплава.

Между тем в последнее время все больше стало появляться данных о том, что металлические частицы могут возникать в шлаках в процессе их охлаждения в результате распада неустойчивых низших окислов, в частности закиси хрома CrO [168, 202], монооксида кремния [203] и закиси бария Ba_2O [204].

Основой для написания настоящего раздела и послужили результаты изучения некоторых закономерностей, связанных с кристаллизацией шлаковых расплавов, содержащих низшие окислы, в процессах металлургического производства хромовых сплавов [13, 16, 17, 30, 39].

Структура и вещественный состав шлаков от выплавки хрома и его сплавов

Металлотермическое получение хрома и его сплавов осуществляют в настоящее время двумя способами — внепечным и электропечным.

Первый способ характеризуется тем, что в состав шихты, кроме алюминия и рудного компонента (окиси хрома или хромитового концентрата), вводится натриевая селитра $NaNO_3$ и процесс осуществляется в специальных плавильных шахтах. Плавки ведутся либо с верхним (при выплавке азотированного феррохрома), либо с нижним (при выплавке металлического хрома и безуглеродистого феррохрома) запалом. В первом случае шихта (хромитовый концентрат, натриевая селитра и алюминиевый порошок) полностью загружается в шахту, а затем поджигается с помощью запальной смеси сверху. Проплавление шихты идет постепенно сверху вниз, сплав в виде слитка металла скапливается в основании шахты, а шлак располагается над ним. Во втором случае на подину шахты сначала насыпают небольшой слой шихты, в лунку на поверхности которой помещают запальную смесь (магниевою стружку и селитру). После воспламенения запальной смеси одновременно с восстановительным процессом начинается непрерывная и равномерная подача шихты на плавку.

В последние годы [209—211] разработан электропечной способ металлургического производства неко-

горых ферросплавов, в том числе металлического хрома и безуглеродистого феррохрома. Сущность его заключается в том, что часть шихты (обычно руда и известь) предварительно расплавляется в электропечи. Затем печь отключают, электроды убирают и в полученный рудно-известковый расплав вводится остальная часть шихты (рудный концентрат и восстановитель). При этом способе из состава шихты исключаются термитные добавки (селитра), а следовательно, уменьшается и общий расход восстановителя, что позволяет значительно снизить себестоимость получаемого сплава. Преимущество этого способа перед внепечным заключается и в том, что представляется возможным широко варьировать состав шлака, так как в состав шихты можно ввести практически любое количество флюса, чего невозможно сделать при внепечной плавке.

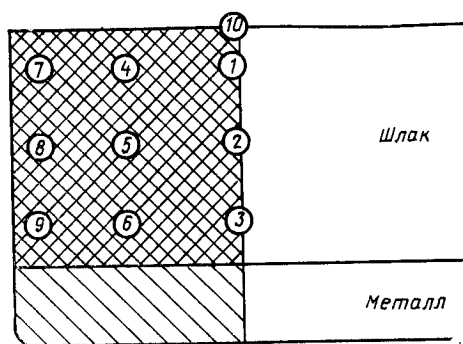


Рис. 67. Схема отбора проб от шлакового блока промышленной плавки металлического хрома: 1—10 — номера проб

Образующиеся шлаки в том и другом случае имеют свои особенности. Внепечные шлаки — высокоглиноземистые; содержащие от 2 до 4% Na_2O , а печные — известково-глиноземистые. Кроме того, печные шлаки содержат повышенное количество окиси магния, попадающей из футеровки.

Общим для шлаков является высокое (до 15% в пересчете на Cr_2O_3) содержание хрома. Как показали уже предыдущие исследования [10, 197], хром присутствует в виде окиси, входящей в состав основных шлаковых минералов, и в виде металлических частиц. Последние во многом определяют специфику микроструктур расматриваемых шлаков.

Внепечные алюминотермические шлаки хрома

Были исследованы пробы шлака, отобранные из различных участков шлакового блока (рис. 67) рядовой промышленной плавки металлического хрома (табл. 13).

Таблица 13

Химический состав шлака промышленной плавки металлического хрома внепечным алюминотермическим способом, %

Номер пробы	Cr_2O_3 общ	Al_2O_3	FeO общ	MgO	SiO_2	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	Σ
2	9,77	86,48	0,59	1,32	0,22	2,90	101,28
5	12,00	84,15	0,78	1,35	0,18	3,20	101,66
9	11,25	84,39	0,93	1,49	0,28	2,80	101,14
10	13,51	83,76	0,68	1,04	0,19	2,70	101,88

Примечания. 1. Места отбора проб от шлакового блока приведены на рис. 67. 2. Во всех пробах следы CaO .

Структура шлака полнокристаллическая, пластинчато-зернистая, приближающаяся к призматически зернистой (рис. 68). Количественные соотношения минеральных фаз в различных участках шлакового блока примерно одинаковы и составляют, % (объемн.): 35—40 корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 55—60 щелочного β -глинозема $\text{Na}_2\text{O} \times 11\text{—}12 \text{Al}_2\text{O}_3$; 0,8—1,0 хромовой шпинели; 1—2 металлической фазы. Последовательность кристаллизации в шлаках: корунд I генерации → щелочной β -глинозем → корунд II генерации + щелочной β -глинозем + шпинель.

Корунд I генерации образует длинные (от 0,3 до 20 мм) тонкопластинчатые кристаллы, обычно заметно резорбированные, а также мелкие (0,1—0,2 мм) неправильной формы включения в зернах щелочного β -глинозема. Резорбированные зерна корунда с периферии обычно «залечены» корундом II генерации. Иногда корунд II генерации образует ксеноморфные зерна в промежутках между кристаллами β -глинозема. Количество корунда II генерации в шлаках составляет 3—5%.

Щелочной β -глинозем присутствует в шлаках в виде пластинчатых и короткопризматических идиоморфных

кристаллов с весьма совершенной спайностью по грани (0001). Размер пластинчатых кристаллов β -глинозема колеблется от десятых долей миллиметра до 20 мм. Как и корунд, щелочной β -глинозем оптически одноосный, отрицательный.

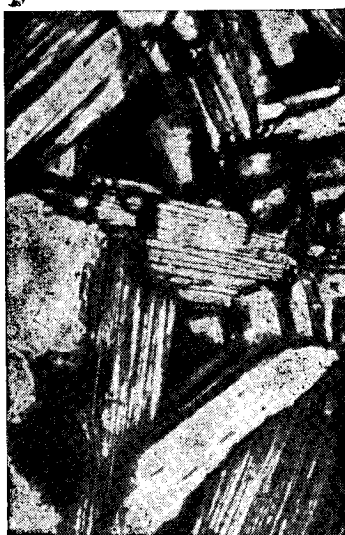


Рис. 68. Микроструктура шлака от выплавки хрома алюмотермическим способом. Кристаллы со спайностью щелочной β -глинозема, без спайности — корунд. Свет проходящий. $\times 50$

Большинство зерен корунда и щелочного β -глинозема заметно окрашено (корунд в розово-красный, β -глинозем в зеленый цвет), обладает отчетливым плеохроизмом и имеет повышенные показатели светопреломления. Это вызвано изоморфным вхождением в их состав окиси хрома. Химический анализ выделенных из пробы № 3 (см. рис. 67) зерен корунда и β -глинозема показал в них содержание окиси хрома соответственно 3,36 и 10,28%. Примерно такое же содержание окиси хрома в корунде (3,96% Cr_2O_3) и β -глиноземе (7,62% Cr_2O_3) было установлено для подобных шлаков В. В. Лапиным [197].

Характерно, что окраска и светопреломление корунда и β -глинозема в исследованных шлаках непостоянны даже в пределах одного кристалла, на что обратил внимание еще В. В. Лапин [10]. Центральные участки зерен окрашены слабо (почти бесцветные) и, судя по светопреломлению (у корунда $N_o \approx 1,767$, у щелочного β -глинозема $N_o \approx 1,675$), почти не содержат окиси хрома. Периферийные участки этих же зерен интенсивно окрашены (корунд в малиново-красный до густо-красного, β -глинозем в густо-зеленый цвет) и имеют повышенные показатели светопреломления: у корунда N_o колеблется от 1,780 до $1,850 \pm 0,010$; у β -глинозема дости-

гает 1,740—1,754¹. Изредка удавалось наблюдать зерна β -глинозема со светопреломлением $N_o = 1,780 \pm 0,005$.

Наиболее интенсивно окрашены зерна корунда II генерации и периферийные участки зерен β -глинозема, густо насыщенные мельчайшими включениями металлического хрома. Повышение интенсивности окраски зерен β -глинозема наблюдается также вблизи трещин спайности, содержащих включения металлического хрома. Указанная неоднородность в окраске корунда и натриевого β -глинозема свидетельствует о неравномерном вхождении окиси хрома в состав минералов в процессе кристаллизации шлака. Характерно, что более богаты окисью хрома периферийные зоны кристаллов и зерна, кристаллизующиеся в последнюю очередь.

Хромовая шпинель наблюдается в шлаках в виде тонких прослоек, либо внутри трещин спайности зерен β -глинозема, либо в промежутках между кристаллами корунда и β -глинозема (рис. 69). Характер выделений шпинели указывает на то, что образование ее происходит на самых последних стадиях кристаллизации шлака. В проходящем свете шпинель выглядит буровато-красной, изотропной. Светопреломление ее колеблется в пределах 1,89—1,92.

Металлические частицы, присутствующие в шлаках, морфологически подразделяются на следующие типы (рис. 70):

1) относительно крупные (от 0,1 мм и более), правильной сферической формы (рис. 70,а);

¹ У чистого синтезированного корунда $N_o = 1,765$, $N_e = 1,757$ [205], у искусственного натриевого β -глинозема $N_o = 1,668$, $N_e = 1,630$, [206].

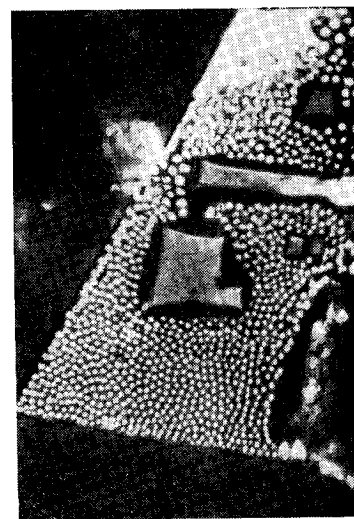


Рис. 69. Идиоморфные кристаллы хромовой шпинели (серые) и частицы хрома (белые) в шлаке. $\times 575$

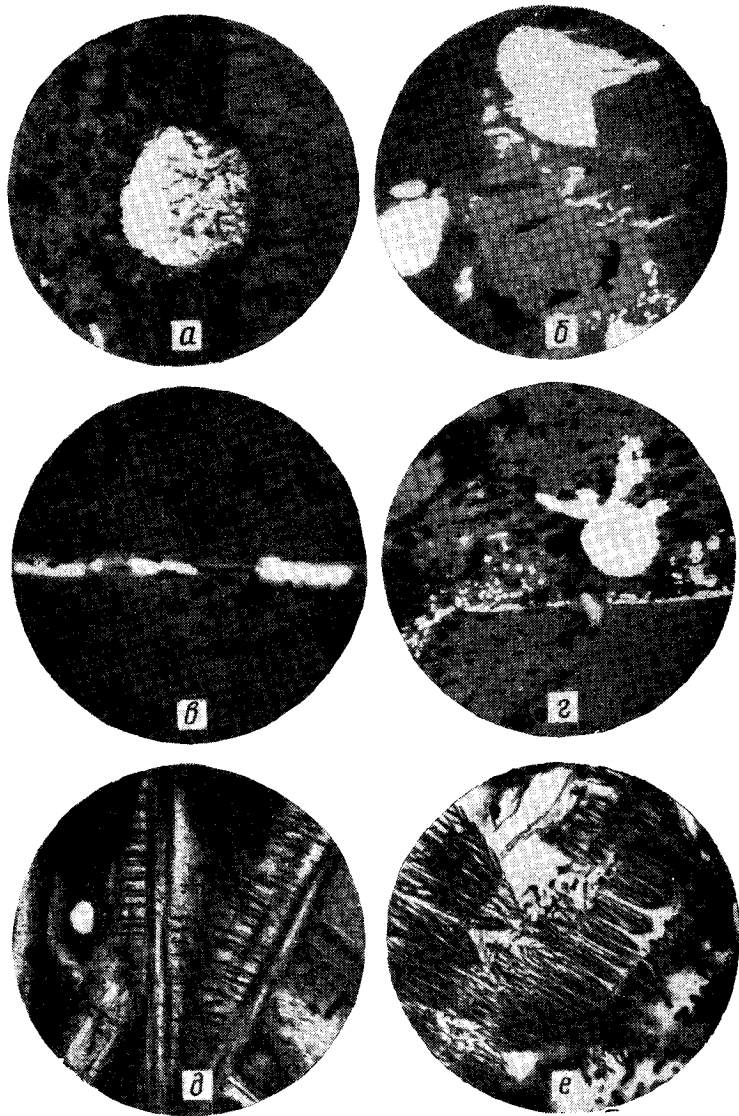


Рис. 70. Форма металлических частиц в шлаках от выплавки хрома алюминотермическим способом:
a — г — свет отраженный (металл — белое). $\times 200$; *д — е* — свет проходящий (металл — черное). $\times 80$

2) каплевидные, несущие на себе следы деформации от окружающих их минералов (рис. 70,б);

3) пластинчатые включения, приуроченные к трещинам спайности кристаллов β -глинозема (рис. 70,в);

4) булавовидные включения в кристаллах корунда и β -глинозема (рис. 70,г);

5) скелетные (рис. 70,д) и дендритовидные кристаллы (рис. 70,е) в зернах β -глинозема и корунда.

Включения первого типа наблюдаются преимущественно в верхних и боковых участках шлакового блока. Они располагаются в промежутках между зернами корунда и β -глинозема и внутри них. Сферическая форма частиц и отсутствие следов деформации от окружающих их минералов говорят о том, что к началу кристаллизации шлака они были твердыми. Для этих включений характерны повышенные твердость и хрупкость. Микротвердость этих частиц, определенная на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 Г, составляла 500—600 кГ/мм^2 .

Включение второго типа располагаются внутри зерен β -глинозема и в промежутках между ними. Они обладают пониженной микротвердостью (160—200 кГ/мм^2). В отличие от включений первого типа они хорошо полируются и не выкрашиваются. Размеры их колеблются от 0,02 до 0,15 мм. Форма включений указывает на то, что к моменту кристаллизации шлака они были жидкими.

Включения третьего типа находятся внутри трещин спайности кристаллов β -глинозема, как правило, вместе со шпинелью. Форма включений тонкопластинчатая, размеры их (по наибольшему измерению) обычно не

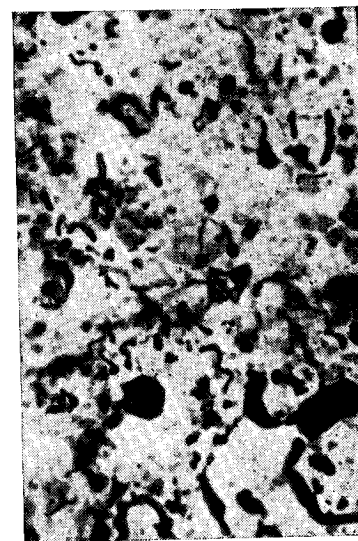


Рис. 71. Включения частиц хрома (черное) в щелочном β -глиноземе в сечении, совпадающем с плоскостью спайности кристалла. Свет проходящий. $\times 80$

превышают 0,1 мм. В сечениях, совпадающих с плоскостью спайности, частицы металла имеют округлую или извилистую форму (рис. 71). При наблюдении под микроскопом таких срезов кристаллов β-глинозема (особенно в проходящем свете) создается впечатление высо-

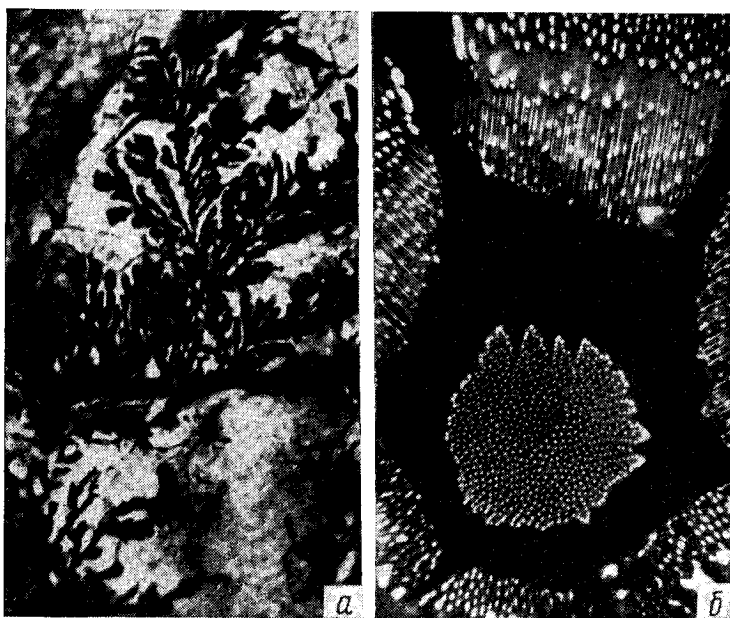


Рис. 72. Дендритовидные ростки металлического хрома в щелочном β-глиноземе:
а — свет проходящий. X80; б — свет отраженный. X1000

кой насыщенности минерала металлической фазой. Фактически, если учесть тонкопластинчатость включений, объем, занимаемый ими, оказывается значительно меньшим.

Четвертый тип включений наблюдается преимущественно в верхних и боковых, наиболее быстро охлаждаемых участках шлака. В меньших количествах, причем только в кристаллах β-глинозема, они присутствуют в нижних и центральных участках шлакового блока. Эти включения имеют своеобразную булавовидную форму и всегда строго закономерно ориентированы перпендику-

лярно базисной грани (0001) кристаллов корунда и β-глинозема.

Скелетные кристаллы металлического хрома наблюдаются в основном в нижних участках шлакового блока. Обычно они нарастают на сферических корольках металла первого и второго типов.

В нижних и центральных участках шлакового блока (пробы № 2, 3, 6, 9) внутри зерен корунда II генерации и в периферийных зонах некоторых зерен β-глинозема часто встречаются характерные дендритовидные ростки металла, состоящие из большого числа параллельных ветвей, исходящих из одного или нескольких центров (см. рис. 70, e). Такие дендритовидные обособления металлической фазы наблюдались в шлаках лабораторных плавок, проведенных со значительным недостатком восстановителя в шихте. В состав шихты вводилось 80—90% Al от необходимого для полного восстановления окиси хрома до металлического хрома. В полученных шлаках наряду с металлическими включениями первых четырех типов присутствовало большое число дендритовидных включений, причем они всегда располагались внутри зерен β-глинозема (иногда корунда), образовавшихся в самые последние стадии кристаллизационного процесса. Морфология дендритовидных агрегатов металлической фазы в этих шлаках показана на рис. 72.

Внепечные алюминотермические шлаки феррохрома

В отличие от вышеописанных в этих шлаках содержится от 7 до 13% MgO. Поэтому наряду с щелочным β-глиноземом, составляющим основную массу шлаков, в них содержится значительное количество хромовой шпинели $Mg, FeO \cdot (Al, Cr)_2O_3$. Химический и минеральный составы шлаков представлены в табл. 14 и 15. Общая структура этих шлаков показана на рис. 73. Последовательность кристаллизации в этих шлаках такая: хромовая шпинель → щелочной β-глинозем + хромовая шпинель → скелетные кристаллы металла → хромгерцинит $FeO \cdot (Al, Cr)_2O_3$ → стекло.

Хромовая шпинель присутствует в виде скелетных и неправильной формы зерен, обычно заметно резорбированных. Размер их колеблется от 0,2 до 1,0 мм. Часто шпинель образует тесные (типа импликационных) сра-

Таблица 14
Химический состав шлаков от выплавки безуглеродистого и азотированного феррохрома внепечным алюминотермическим способом

Номер шлака	Феррохром	Содержание, % (по массе)							
		Cr ₂ O ₃ общ	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	Σ
7	Безуглеродистый	11,56	72,40	12,10	1,67	0,18	1,20	2,40	101,51
8	Азотированный	8,92	77,50	8,46	1,28	0,12	1,10	3,84	101,22
9	То же	9,68	78,56	7,31	0,98	0,16	0,69	4,10	101,48

Таблица 15
Минеральный состав шлаков безуглеродистого и азотированного феррохрома

Минеральная фаза	Содержание, % (объемн.), и показатели светопреломления шлаков		
	№ 7	№ 8	№ 9
	Шпинель MgO (Al, Cr) ₂ O ₃	40—45; N=1,750 ÷ ÷1,780	25—30; N=1,760 ÷ ÷1,780
Щелочной β-глинозем Na ₂ O·11—12 Al ₂ O ₃	50—55; N ₀ =1,710 ÷ ÷1,745	70—75; N ₀ =1,697 ÷ ÷1,710	90—95; N ₀ =1,700 ÷ ÷1,745
Хромгерцинит × (Al, Cr) ₂ O ₃	FeO × 0,5	0,5	0,5
Металлическая фаза (Cr, Fe)	1,0—1,5	1,0	1,0
Стекло	1,0—1,5	1,0	0,5

стания со щелочным β-глиноземом. В этих случаях кристаллы β-глинозема ориентируются таким образом, что ветви скелетных кристаллов шпинели оказываются заключенными внутри трещин спайности β-глинозема. В проходящем свете зерна шпинели обладают розовато-красным (иногда с бурым оттенком) цветом, судя по светопреломлению ($N=1,740 \div 1,767$), содержат в себе от 10 до 25% магнохромитовой молекулы MgO·Cr₂O₃. Внутри зерен шпинели иногда наблюдаются мелкие (0,05—0,10 мм) каплевидные частицы металла.

Щелочной β-глинозем (Na₂O·11—12 Al₂O₃) представлен тонкопластинчатыми таблитчатыми кристаллами с весьма совершенной спайностью по грани (0001). Большинство зерен β-глинозема окрашено в зеленый цвет с ярко выраженным плеохроизмом от зеленовато-желтого (по N_e) до густо-зеленого (по N_0). Изредка встречаются почти бесцветные зерна β-глинозема. Светопреломление β-глинозема, как и в шлаках металлического хрома, непостоянно и колеблется в пределах от $N_0=1,675$ до $N_e=1,745$. У преобладающей массы зерен β-глинозема $N_0=1,697 \div 1,710$. Как правило, периферийные зоны кристаллов окрашены интенсивнее и имеют более высокое светопреломление. Изредка в зернах β-глинозема наблюдаются булавовидные включения металла, такие же как и в шлаках металлического хрома.

По данным химического анализа (см. табл. 14), в шлаках можно было ожидать значительно большего содержания шпинельной фазы (особенно в шлаке № 9). По-видимому, часть окиси магния входит в состав щелочного β-глинозема, как это было установлено В. В. Лапиным [197]. В проанализированном им щелочном β-глиноземе из шлака безуглеродистого феррохрома со-держалось 9,17% MgO.

Стекловидная фаза (стекло голубовато-синего цвета с $N=1,570 \div 1,590$) заполняет промежутки между кристаллами щелочного β-глинозема. Обычно стекло содержит в себе большое количество мелких скелетных кристаллов металла и шпинельной фазы. Характерно, что шпинельная фаза, кристаллизующаяся в виде скелетных и дендритовидных кристаллов в стекле, в отличие от крупных кристаллов хромовой шпинели имеет



Рис. 73. Микроструктура шлака от выплавки азотированного феррохрома. Крупные кристаллы — щелочной β-глинозем, изометричные включения в нем — шпинель. Свет проходящий. ×40

густую красно-бурую окраску (почти непрозрачна), иногда (в некоторых участках шлака) с зеленоватым оттенком ($N=2,04\pm 0,01$). По-видимому, по составу эта шпинель близка к хромгерциниту $\text{FeO} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$. Кристаллизуется она после кристаллизации дендритов металлической фазы.

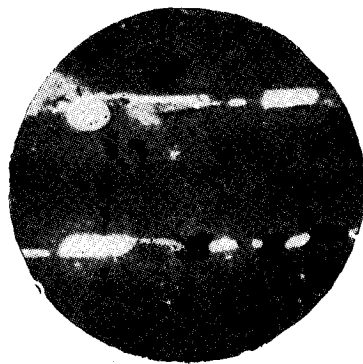


Рис. 74. Обособления хромовой шпинели и металлического хрома (светлое) по трещинам спайности в зернах щелочного β -глинозема. $\times 200$



Рис. 75. Скелетные кристаллы металла (белые) и хромгерцинита (серые) в стекле между кристаллами β -глинозема. Шлак от выплавки азотированного феррохрома. $\times 440$

Количество металлической фазы в шлаках составляет 1,0—1,5% (объемн.). Представлена она частицами трех типов:

а) каплевидными частицами сферической или эллипсоидной формы; обычно они заметно деформированы окружающими или вмещающими их минералами (рис. 74);

б) булавовидными частицами в зернах щелочного β -глинозема, такими же как в шлаках металлического хрома;

в) скелетными (дендритовидными) кристаллами (рис. 75).

Из общего числа металлических частиц более половины (~70%) приходится на долю каплевидных частиц и корольков. Форма этих частиц указывает на то, что к

моменту кристаллизации шпинели и β -глинозема они были в жидком состоянии.

Металлические частицы в шлаках и их природа

Морфология и характер распределения металлических частиц в шлаках свидетельствуют о неодинаковой их природе, с одной стороны, и проливают свет на пути их формирования, с другой.

Если металлические частицы первого, второго и третьего типов (рис. 70, а—в) можно считать запутавшимися в шлаке корольками, т. е. не успевшими осесть каплями восстановительного хрома, то включения четвертого и пятого типов отнести к категории запутавшихся корольков невозможно. Строго закономерная ориентировка булавовидных включений указывает на то, что образование их происходило одновременно с кристаллизацией вмещающего минерала. Скелетная (дендритовидная) форма металлических частиц пятого типа также определенно свидетельствует о их образовании путем кристаллизации непосредственно из шлакового расплава. Закономерностью является также то, что содержание окиси хрома возрастает (о чем свидетельствуют окраска минерала и его светопреломление) в тех участках кристаллов корунда и β -глинозема, в которых содержится наибольшее количество включений металла.

Такая тесная ассоциация высшего окисла и непосредственно металлических частиц (с признаками, указывающими на их кристаллизацию из окисного расплава) дает основание сделать заключение, что здесь мы сталкиваемся с явлением диспропорционирования низшего окисла на металл и высший окисел. Для закиси хрома эта реакция имеет вид:



Эта реакция является суммарной. Последние данные говорят о двухступенчатом распаде жидкой CrO :



Образующийся металлический хром выделяется в виде самостоятельной фазы, а окись хрома входит в состав

кристаллизующихся минералов — корунда или β -глинозема.

Характер металлических образований, возникающих при распаде низших окислов хрома в различных участках шлакового блока, неодинаков. В центральных, относительно медленно охлаждающихся участках блока (см. рис. 67, пробы № 2, 3, 5, 6), преобладают дендритовидные включения. В верхних и боковых, быстро охлаждающихся участках блока (см. рис. 67, пробы № 1, 4, 7, 10), наоборот, преобладают булавовидные включения, а дендритные образования практически отсутствуют. Это свидетельствует о том, что в условиях медленного охлаждения склонность к распаду низших окислов хрома в начальные стадии кристаллизации невелика. Основная масса их оказывается сосредоточенной в остаточных порциях шлакового расплава. При дальнейшем понижении температуры происходит распад низших окислов хрома на металлический хром и окись хрома; система оказывается в переохлажденном состоянии и начинается одновременная или почти одновременная кристаллизация металлического хрома (в виде дендритных кристаллов) и щелочного β -глинозема или корунда.

В условиях быстрого охлаждения и, следовательно, замедленной диффузии компонентов расплава остаточные порции шлакового расплава не обогащаются закисью хрома. Поэтому распад ее, образование и рост металлических частиц начинается в этих условиях одновременно с появлением первых кристаллов корунда.

Процесс кристаллизации шлака и образование булавовидных включений металлического хрома можно представить следующим образом. Перед началом кристаллизации в шлаковом расплаве устанавливается подвижное равновесие:



Во время кристаллизации корунда, а затем и β -глинозема часть ионов Cr^{3+} захватывается кристаллизующимися минералами и изоморфно входит в их решетку на место ионов Al^{3+} . Это приводит к тому, что равновесие сдвигается и в шлаковом расплаве появляются первые зародыши металлической фазы и вновь возникшие ионы Cr^{3+} . Последние вновь входят в состав корунда или β -глинозема, и процесс повторяется. Образовавшиеся за-

родыши металлической фазы постепенно увеличиваются и растут в виде булав, ориентированных строго перпендикулярно грани (0001), обладающей в кристаллах корунда и β -глинозема наименьшей скоростью роста.

Из сказанного становится понятным закономерное увеличение содержания окиси хрома в зернах корунда и β -глинозема от их центральных участков к периферии. На первых стадиях кристаллизационного процесса, идущих при высоких температурах, количество распавшихся ионов низшей валентности сравнительно невелико и, поскольку при этих температурах относительная концентрация ионов Cr^{3+} в шлаковом расплаве мала, центральные участки зерен корунда и β -глинозема практически не содержат окиси хрома. В процессе дальнейшей кристаллизации шлака концентрация закиси хрома в остающемся шлаковом расплаве увеличивается и, так как температура его становится более низкой, процесс распада ускоряется. Поэтому периферийные зоны зерен корунда и β -глинозема содержат больше окиси хрома и нередко оказываются насыщенными большим количеством образующихся при этом металлических включений.

Если же допустить, что в исходном шлаковом расплаве существовали только ионы трехвалентного хрома, то обогащенными окисью хрома должны были оказаться, наоборот, центральные участки кристаллов этих минералов, так как система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ обладает неограниченной растворимостью твердых растворов, а Cr_2O_3 является ее наиболее тугоплавкой составляющей.

Среди дендритовидных скоплений металлической фазы, образующейся в самых последних стадиях кристаллизации шлаков, нередко наблюдаются мелкие (0,01 мм и менее) идиоморфные кристаллы хромовой шпинели (см. рис. 69). На приведенной микрофотографии видно, что образование металлических частиц (а следовательно, и распад закиси хрома) произошло уже после того, как выкристаллизовались зерна шпинели. Несомненно, что до ее кристаллизации участок шлака, насыщенный металлическими включениями, представлял собой однородный расплав, содержащий в себе большое количество ионов двухвалентного хрома. Отсутствие в шпинели и в узкой непосредственно окружающей ее зоне шлака металлических продуктов распада указывает на то, что на образование шпинели пошло какое-то количество ионов

Cr^{2+} , изоморфно замещающих в ней катионы Mg^{2+} . Состав этой шпинели можно представить в виде $(\text{Mg}, \text{Cr})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$.

Если принять, что до кристаллизации шлака хром присутствует в нем только в виде двухвалентных ионов, то после распада их на хром металлический и Cr^{3+} весовое соотношение $\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_3$ должно составить 0,342. Было проведено раздельное определение хрома и окиси хрома в шлаках (табл. 16) по методике, примененной Г. Ф. Игнатенко. Усредненную и измельченную (менее 0,05 мм) пробу шлака обрабатывали горячим раствором 10%-ной HCl . В растворимой части определяли содержание хрома, в нерастворимой — окиси хрома.

Таблица 16

Содержание хрома окиси хрома и соотношение $\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_3$ в шлаке внесенного алюминотермического производства металлического хрома

Номер пробы*	Cr, %	Cr_2O_3 , %	Cr: Cr_2O_3	Номер пробы*	Cr, %	Cr_2O_3 , %	Cr: Cr_2O_3
1	2,96	6,78	0,436	6	2,84	9,67	0,294
2	2,72	5,79	0,470	7	2,98	6,45	0,462
3	2,26	7,05	0,320	8	2,03	7,99	0,254
4	3,97	7,75	0,512	9	2,82	7,13	0,396
5	3,40	7,04	0,482	10	3,40	8,54	0,397
				Среднее	2,94	7,42	0,396

* Места отбора проб от шлакового блока показаны на рис. 67.

Как видно из табл. 16, соотношения $\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_3$ отклоняются от расчетной величины (0,342) и в ту и в другую сторону. Высокие соотношения $\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($>0,342$), очевидно, обусловлены наличием в шлаках запутавшихся корольков металла. Подсчеты под микроскопом в полированных шлифах показали, что в шлаках содержится 0,3—0,6% (объемн.) таких запутавшихся корольков. Вычитая это количество металлического хрома (после пересчета на проценты по массе) из общего содержания хрома в шлаках, можно получить количество металлического хрома, образовавшегося в результате распада закиси хрома. В частности, для пробы № 1 эта цифра оказалась равной 2,16%, а отношение ее к количеству окиси хрома в этой пробе составило 0,318, т. е. несколько ниже вели-

чины 0,342. Эти расчеты, а также то, что в ряде проб (№ 6, 8) даже без учета запутавшихся корольков металла соотношение $\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_3$ значительно меньше расчетной величины 0,342, свидетельствуют о том, что перед началом кристаллизации шлаков в расплаве наряду с ионами Cr^{2+} присутствует, по-видимому, некоторое количество ионов Cr^{3+} .

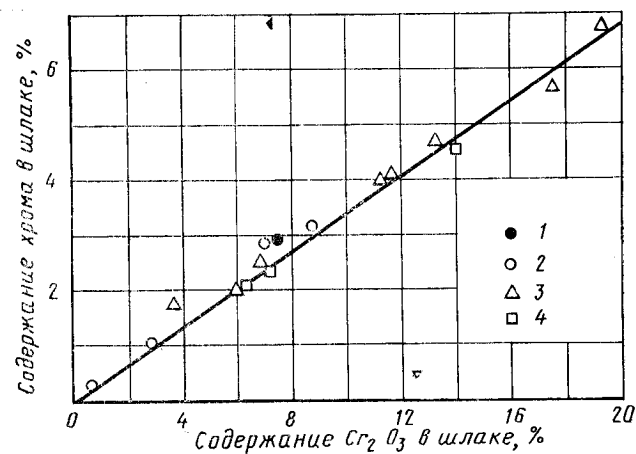


Рис. 76. Содержание металлического хрома и окиси хрома в шлаках от вылавки хрома алюминотермическим способом. Наклонная прямая соответствует отношению $\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,342$, получающемуся при реакции $3\text{CrO} + \text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$:
1 — шлаки промышленных плавов на селитре; 2 — шлаки опытных электропечных плавов; 3 — шлаки опытных плавов на селитре; 4 — шлаки опытных плавов на бертолетовой соли

Если учесть, что количество запутавшихся корольков, т. е. металлических частиц первого и второго типов, не превышает 1—1,2% (по массе), то оказывается, что в шлаковом расплаве около 90% всего содержащегося в нем хрома находится в растворенном состоянии преимущественно в форме ионов низкой валентности.

Раздельное определение содержаний хрома и окиси хрома было проведено в работе [208], также в шлаках специальных опытных плавов с различным (от 80 до 120%) количеством восстановителя (алюминия) в шихте (табл. 17 пробы, № 2—6). Эти шлаки имели такой же минеральный состав (корунд, натриевый β -глинозем, шпинель, металл), по количественные соотношения их,

Таблица 17

Химический состав шлаков опытных плавок внепечного алюминотермического хрома *

Номер шлака	Количество алюминия в шихте, %	Содержание, % (по массе)							Cr:Cr ₂ O ₃
		Cr	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Na ₂ O+K ₂ O	Σ	
2	80	6,70	19,27	69,39	0,40	0,76	3,34	99,85	0,348
3	90	4,02	11,18	79,60	0,50	0,62	2,58	98,50	0,360
4	100	2,06	5,87	86,80	0,70	0,59	2,92	98,94	0,351
5	110	1,76	3,60	89,56	0,40	0,72	—	96,04	0,488
6	120	1,38	0,92	94,41	—	—	1,42	98,12	1,50

* В таблице приводятся среднеарифметические значения содержаний каждого из компонентов. В шлаках № 2—5 анализировалось по четыре пробы (пробы № 1, 2, 3, 8 в соответствии со схемой отбора проб на рис. 67) от каждого шлакового блока. В шлаке № 6 анализировались две пробы (№ 1 и 2, см. рис. 67). Анализы выполнены на Ключевском заводе ферро-сплавов.

главным образом корунда и β-глинозема, были неодинаковы. Окраска, светопреломление корунда и β-глинозема и, следовательно, содержание в них окиси хрома в каждом из шлаков также были различны. Характер же распределения окиси хрома в этих минералах и морфология металлических частиц, в частности, в шлаках № 2—5 были такие же, как и в шлаке № 1 от промышленной плавки.

Характерно, что средние значения отношения Cr:Cr₂O₃ в шлаках № 2—5 (см. табл. 17 и рис. 76) отличаются от расчетной величины 0,342 незначительно. Это указывает на то, что преобладающая масса металлической фазы и окиси хрома в шлаках образуется в результате распада окиси хрома. Что касается шлака № 6, то в нем резко преобладают запутавшиеся корольки восстановленного хрома, вследствие чего и отношение Cr:Cr₂O₃ в этом шлаке оказалось очень высоким.

Электропечные алюминотермические шлаки хрома

Было исследовано три шлака (табл. 18) промышленных и несколько шлаков опытных плавок, проведенных на шихте с различным количеством восстановителя (алюминия).

Таблица 18

Химический состав шлаков промышленных плавок металлического хрома, проведенных электропечным алюминотермическим способом, %

Номер шлака	Cr ₂ O ₃ общ	Al ₂ O ₃	FeO общ	MgO	CaO	SiO ₂	Σ
10	6,40	80,56	0,88	2,68	10,04	0,23	100,79
11	5,80	80,56	0,98	3,77	10,66	0,26	102,03
12	4,80	79,55	0,75	3,64	10,98	0,36	100,08

Основными минеральными фазами изученных промышленных шлаков являются известковый β-глинозем CaO·6Al₂O₃, дуалюминат кальция CaO·2Al₂O₃ и корунд α-Al₂O₃. В подчиненных количествах в шлаках присутствуют хромовая шпинель — (Mg, Fe) O·(Cr, Al)₂O₃ и металлическая фаза. Изредка наблюдаются участки стекловидной фазы, подвергшейся частичной кристаллизации. Количественные соотношения перечисленных фаз приводятся в табл. 19.

Таблица 19

Минеральный состав шлаков промышленных плавок металлического хрома, проведенных электропечным алюминотермическим способом

Минеральная фаза	Содержание, % (объемн.) в шлаке		
	№ 10	№ 11	№ 12
Корунд α-Al ₂ O ₃	5—7	~1,0	~5,0
β-глинозем CaO·6Al ₂ O ₃	45—50	50—55	45—47
Дуалюминат кальция CaO·2Al ₂ O ₃	30—35	30—35	30—35
Шпинель (Mg, Fe) O·(Cr, Al) ₂ O ₃	~10	13—15	13—15
Металлическая фаза Cr, Fe	~1,0	~1,0	0,5—1,0
Стекло	~2,0	~1,0	~2,0

Структура шлаков пластинчато зернистая, приближающаяся к призматически зернистой (рис. 77). Последовательность кристаллизации: корунд → известковый β-глинозем → шпинель → дуалюминат кальция → стекло.

Корунд присутствует в шлаках в виде пластинчатых (слегка резорбированных) кристаллов толщиной от 0,004 до 0,2 мм и длиной от 0,1 до 3 мм. Судя по светопрелом-

лению ($N_o=1,767 \pm 1,775$) и розовой окраске (с заметным плеохроизмом), в корунде содержится небольшое количество (не более 1%) окиси хрома.



Рис. 77. Микроструктура шлака промышленной плавки хрома электропечным алюмотермическим способом. Призмы — известковый β -глинозем; цементирующая масса — двуалюминат кальция; изометричные кристаллы в нем — хромовая шпинель; белое — металл. $\times 200$

Известковый β -глинозем наблюдается в виде идиоморфных пластинчатых и таблитчатых кристаллов (размером от $0,08 \times 0,2$ до $0,2 \times 3,0$ мм) с весьма совершенной спайностью по грани (0001). В преобладающей массе зерна β -глинозема бесцветные и обладают светопреломлением, близко отвечающим чистому гексаалюминату кальция ($N_o=1,757 \pm 0,005$; $N_o-N_e=0,008$; $-2V=0$). Однако в ряде зерен N_o поднимается до $1,767 \pm 0,005$, и в этих случаях минерал плеохроитует. Это свидетельствует о вхождении в состав β -глинозема небольших количеств окиси хрома.

Двуалюминат кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ присутствует в шлаках в виде ксеноморфных зерен, выполняющих

промежутки между кристаллами β -глинозема (см. рис. 77). Он образует зерна призматического облика с косым ($30-40^\circ$) погасанием и высоким двупреломлением ($N_g=1,659 \pm 0,002$; $N_p=1,622 \pm 0,002$; $N_g-N_p=0,037$). Оптически двуосный (с малым углом $2V$), положительный. Судя по несколько повышенному светопреломлению (у искусственного $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $N_g=1,652$, $N_p=1,617$), в составе шлакового двуалюмината кальция, вероятно, содержится примесь окиси хрома.

Хромовая шпинель в шлаках представлена мелкими скелетными кристаллами (размером $0,005-0,02$ мм), заключенными в массе двуалюмината кальция (см. рис. 77). В проходящем свете окраска шпинели непосто-

янна и изменяется от красно-бурой до буровато-желтой. Светопреломление ее также непостоянно и колеблется от 1,92 до 1,94.

Стекловидная фаза выполняет ксеноморфные участки в промежутках между зернами двуалюмината кальция. Состав ее определить не удалось. Оптически это полупрозрачная масса, содержащая большое количество мельчайших (менее $0,001$ мм) частиц металла и, по-видимому, окиси хрома.

Металлическая фаза в шлаках представлена двумя типами частиц — сферической или каплевидной формы корольками и скелетными, чаще всего дендритными, кристаллами. Характерно, что последние присутствуют исключительно в зернах двуалюмината кальция и в стекловидной фазе. В корунде и известковом β -глиноземе частицы металла, как правило, отсутствуют. Лишь в редких зернах β -глинозема наблюдались единичные булавовидные вроски металлической фазы, такие же как в шлаках внепечного производства металлического хрома.

Скелетная форма металлических частиц свидетельствует о том, что они образовались путем кристаллизации из шлакового расплава в результате распада низших окислов хрома.

Таблица 20

Химический состав шлаков опытных плавок металлического хрома, проведенных электропечным алюмотермическим способом

Номер шлака	Количество алюминия в шлаке, %	Содержание, % (по массе)						Σ
		Cr_2O_3 общ.	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO общ.	SiO_2	
13	80	12,18	46,70	6,58	35,20	0,18	0,75	101,59
14	90	4,20	50,90	9,10	34,81	1,00	0,78	100,79
15	100	0,52	56,00	11,26	31,75	0,60	0,40	100,53
16	120	0,32	57,00	9,35	31,30	0,49	1,28	99,74

Сравнительно низкие содержания хрома в шлаках не позволили более детально проследить распределение хрома между отдельными минеральными фазами. Поэтому были изучены шлаки специально проведенных опытных плавок, характеризующихся различным (80—120% от необходимого для полного восстановления окиси хро-



Рис. 78. Скелетные кристаллы хрома (белые) в шлаке от выплавки хрома печным алюминотермическим способом. Крупные включения — хромовая шпинель; основа — майенит и α - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. $\times 120$

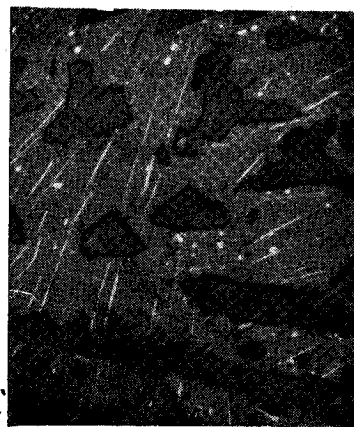


Рис. 79. Микроструктура основной массы шлака печной алюминотермической выплавки хрома. Темно-серые кристаллы — майенит; основа — α '- $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; светлые тонкие пластинки в нем — моноалюминат кальция, белые включения — металл. Травлено H_2O при 100°C в течение 5 сек. $\times 400$



Рис. 80. Скелетные кристаллы хрома (белые) в шлаке печной алюминотермической выплавки хрома. Крупные серые кристаллы — хромовая шпинель. Основа — майенит и фаза α '- $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. $\times 250$



Рис. 81. Микроструктура шлака № 16. Основная масса — моноалюминат кальция с вросками шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (светлые). Темно — стекло. $\times 350$

ма) количеством восстановителя в шихте (табл. 20). Эти шлаки характеризуются тем, что в них отсутствуют высокоглиноземистые минералы и преобладают хромсодержащая шпинель и алюминаты кальция (табл. 21). Структуру шлаков иллюстрируют рис. 78—81. Первой фазой,

Таблица 21

Минеральный состав шлаков опытных плавок металлического хрома электропечным алюминотермическим способом

Минеральная фаза	Содержание, % (объемн.), и показатели светопреломления			
	№ 13	№ 14	№ 15	№ 16
Металл	~1,5	~0,5	<0,1	<0,1
Шпинель	16,8; $N=1,790 \div 1,795$	13—15; $N=1,780$	20—25; $N=1,720$	25—30; $N=1,720$
Периклаз	—	8—9	3—5	—
α - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	25—30; $N=1,610$	20; $N=1,610$	20; $N=1,610$	5
α '- $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	50—55; $N_g=1,692$; $N_p=1,687$	50—55; $N_g=1,692$; $N_p=1,687$	43—45; $N_g=1,680$; $N_p=1,674$	—
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2—3 — —	2—3 — —	8—9 — —	40—45; $N_g=1,661$; $N_p=1,642$
Стекло	— —	— —	— —	25; $N=1,570 \div 1,576$

кристаллизующейся в шлаках, является металл, образующий характерные скелетные кристаллы и агрегаты (рис. 78). В шлаках № 15 и 16 металлическая фаза почти отсутствовала, а те редкие частицы металла, которые в них обнаруживались, представляли собой запутавшиеся корольки восстановленного хрома.

Шпинель представлена относительно крупными (0,1—0,3 мм) идиоморфными (в форме октаэдров) кристаллами (см. рис. 78—80) и в каждом из изученных шлаков имеет различную окраску и показатель светопреломления, обусловленные различным содержанием в ней окиси хрома. В шлаке № 13, характеризующемся наибольшим содержанием окиси хрома, шпинель имеет розовато-красную окраску и $N=1,790 \div 1,795$. Это отвечает содержанию в шпинели примерно 40% (мол.) $MgO \cdot Cr_2O_3$. В шлаке № 14 окраска шпинели светло-розовая и $N=1,780 \pm 0,005$. В этой шпинели в соответствии с диаграммой оптических свойств системы $MgO \cdot Al_2O_3 - MgO \cdot Cr_2O_3$ [213] содержание магнхромита должно составлять около 30—32%. В шлаках № 15 и 16 шпинель бесцветна и светопреломление ее ($1,718 \pm 0,003$) соответствует чистой магнезиально-алюминиевой шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$. В шлаке № 16 присутствуют также мирмекиитоподобные вроски шпинели в зернах моноалюмината кальция (см. рис. 81), образуя характерные графические структуры.

Периклаз MgO наблюдался лишь в шлаках № 14 и 15 в виде бесцветных или слабо-желтоватых скелетных (обычно дендритовидных) кристаллов среди алюмината кальция $12CaO \cdot 7Al_2O_3$.

Основную массу шлаков слагают минералы из группы алюминатов кальция $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ и моноалюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3$. В шлаках № 13 и 14 преобладает первый из них, в шлаке № 16 — второй (см. табл. 21).

Соединение $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ присутствует в некоторых высокоглиноземистых доменных шлаках [10, 214, 215] и главным образом в глиноземистых цементах [2, 216]. Существуют две его модификации: устойчивая кубическая α - $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ и метастабильная анизотропная α' - $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ [206]. Недавно [217] кубическая модификация этого соединения была обнаружена в виде природного минерала (ему было дано название майенита) в кантактово-метаморфизованных ксенолитах известняка, заключенных в лейцито-тефритовой лаве. Что касается метастабильной модификации, то в структуре, оптических свойствах и составе ее остается еще очень много неясного [10, 216].

По одним данным, этот минерал кристаллизуется в ромбической системе и имеет следующие оптические

свойства: $N_g=1,692 \pm 0,002$; $N_p=1,687 \pm 0,002$; $-2V$ большой, а по другим он кристаллизуется в моноклинной или триклинной системе, обладает малым углом $2V$ и более высоким показателем светопреломления ($N_p=1,695$).

Было установлено [216], что в глиноземистых цементах метастабильная фаза фактически представляет собой соединение $6CaO \cdot 4Al_2O_3 (Mg, Fe)O \cdot SiO_2$. Светопреломление его оказалось заметно ниже: $N_g=1,680$, $N_p=1,676$. Для синтезированного соединения такого состава было получено $N_g=1,673$; $N_p=1,669$; $2V=45^\circ$.

Характерной особенностью изученных шлаков является то, что в них одновременно присутствуют и кубическая и метастабильная формы. Кубическая модификация образует в шлаках характерные скелетные (копьевидные) кристаллы, заключенные внутри агрегатов из длиннопризматических и пластинчатых зерен метастабильной фазы α' - $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (см. рис. 79). Светопреломление α - $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ в исследованных шлаках составляло $1,610 \pm 0,002$, что практически совпадает с приводимыми в работах [218] и [2] значениями ($N=1,608$). В шлаках № 13 и 14 эта фаза бесцветна, в шлаках № 15 и 16 она окрашена в ярко-зеленый цвет и лишь в поверхностных участках шлака также оказывается бесцветной. Такое изменение окраски α - $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ хорошо известно в литературе — при нагревании в окислительных условиях (на воздухе) минерал из зеленого превращается в бесцветный. То, что в шлаках № 13 и 14 этот минерал бесцветен, а в шлаке № 15 зеленый, также объясняется различием окислительно-восстановительных условий, существовавших в шлаковом расплаве в момент кристаллизации. Это различие обусловлено неодинаковым количеством восстановителя в исходной шихте.

Метастабильная фаза α' - $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ присутствует лишь в шлаках № 13—15, образуя удлиненнопризматические (см. рис. 79), иногда сноповидные и волокнистые кристаллы и агрегаты с характерными индигово-синими цветами интерференции. Этот минерал бесцветный, двуосный, отрицательный, с прямым погасанием и положительным удлинением. Светопреломление его в шлаке № 15 составляло: $N_g=1,680 \pm 0,003$; $N_p=1,675 \pm 0,003$; в шлаках № 13 и 14: $N_g=1,692 \pm 0,003$; $N_p=1,687 \pm 0,003$. По оптическим и химическим (легкая травимость в по-

лированных шлифах водой при 100°C) свойствам описываемая фаза очень близка как к метастабильной модификации α' -12CaO·7Al₂O₃, так и к соединению 6CaO·4Al₂O₃·(Fe, Mg)O·SiO₂, присутствующему в глиноземистых цементах. По-видимому, метастабильная фаза α' -12CaO·7Al₂O₃ как в данных, так и в высокоглиноземистых доменных шлаках представляет собой твердый раствор этих двух соединений. В пользу этого говорит и тот факт, что несмотря на присутствие в описываемых шлаках кремнезема, силикатные минеральные фазы в них не обнаружены. Характерно, что и А. Е. Малахов [218], изучавший высокоглиноземистые доменные шлаки, в тех образцах, которые содержали в себе неустойчивую модификацию 5CaO·3Al₂O₃ (т. е. 12CaO·7Al₂O₃), самостоятельной силикатной фазы также не обнаружил, хотя, по данным химического анализа, количество SiO₂ в этих шлаках было сравнительно высоким (2—6%). Все это позволяет сделать заключение что в состав фазы α' -12CaO·7Al₂O₃ в исследуемых шлаках входит какое-то количество SiO₂ и MgO, вероятнее всего, в форме 6CaO·4Al₂O₃·MgO·SiO₂.

Моноалюминат кальция CaO·Al₂O₃ присутствует в основном в шлаках № 15 и 16. Он образует скелетные или изометричные (см. рис. 81) зерна, нередко содержащие в себе мирмекитовые вроски шпинели II генерации. В подчиненных количествах моноалюминат кальция присутствует также в шлаках № 13 и 14, где он заполняет промежутки между призмами и волокнами фазы α' -12CaO·7Al₂O₃ (см. рис. 79), кристаллизуясь, таким образом, в самую последнюю очередь. Оптические свойства его ($N_g=1,661\pm 0,002$; $N_p=1,642\pm 0,002$; двуосный, отрицательный) отвечают чистому моноалюминату кальция.

В шлаках № 16, отчасти № 15, в промежутках между зернами CaO·Al₂O₃ присутствует зеленая (в проходящем свете) стекловидная фаза (см. рис. 81) с $N=1,570\div 1,576$. В наружных участках образцов шлака это стекло оказывается бесцветным, но его светопреломление остается без изменений. Таким образом, окраска этого стекла и его обесцвечивание в окисленных участках точно такие же, как для модификации α -12CaO·7Al₂O₃. При больших увеличениях стекло выглядит мутноватым вследствие насыщенности большим количеством дисперс-

ных частиц. Изучение этих частиц показало, что они принадлежат фазе α -12CaO·7Al₂O₃, которая и придает зеленую окраску стеклу.

С точки зрения характера распределения хрома между минеральными фазами наибольший интерес представляют шлаки № 13 и 14. Преобладающая масса окиси хрома в них связана со шпинелью. В α -12CaO·7Al₂O₃, судя по его светопреломлению, окись хрома отсутствует. Что касается фазы α' -12CaO·7Al₂O₃ и моноалюмината кальция в шлаках № 13 и 14, то в них содержится некоторое количество окиси хрома. На это указывает тот факт, что в основной массе шлака, сложенной этими минералами, присутствуют мельчайшие частицы металла скелетной формы (см. рис. 79), образовавшиеся несомненно после кристаллизации шпинели, периклаза и α -12CaO·7Al₂O₃.

Кроме того, светопреломление фазы α' -12CaO·7Al₂O₃ ($N_g=1,692$) в шлаках № 13 и 14 намного выше светопреломления ($N_g=1,680$) такой же фазы в шлаке № 15, характеризующемся значительно меньшим содержанием окиси хрома.

Описываемые шлаки примечательны тем, что распад низших окислов хрома в них и образование скелетных кристаллов металлического хрома происходят в основном до начала кристаллизации собственно шлаковых минералов, причем при температурах ниже температуры плавления хрома. Лишь небольшая часть низших окислов хрома распадается, после того как закристаллизовались шпинель и α -12CaO·7Al₂O₃. Образующаяся при этом окись хрома входит в состав α' -12CaO·7Al₂O₃ и CaO·Al₂O₃.

В шлаках № 13 и 14 было проведено отдельное определение содержания металлического хрома и окиси хрома по методике, описанной ранее (при рассмотрении шлаков внепечного производства хрома). В шлаке № 13 содержание металлического хрома 3,02%, окиси хрома 7,78% и соотношение Cr:Cr₂O₃ оказалось равным 0,390. В шлаке № 14 было получено: 1,06% Cr_{мет}, 2,65% Cr₂O₃ и Cr:Cr₂O₃=0,400. Одновременно в обоих случаях в растворимой части помимо хрома оказалось заметное количество окиси кальция и глинозема, что свидетельствовало о растворении в соляной кислоте алюминатов каль-

цля. Поэтому полученные данные по содержанию металлического хрома в этих шлаках, являются завышенными, чем и объясняются высокие значения $Cr : Cr_2O_3$ по сравнению с расчетной величиной 0,342.

Полное отсутствие в шлаках № 13 и 14 запутавшихся металлических частиц позволяет сделать вывод о том, что вся металлическая фаза в шлаках и вся окись хрома в составе шпинели и алюминатов кальция образуются в результате распада закиси хрома по реакции (67).

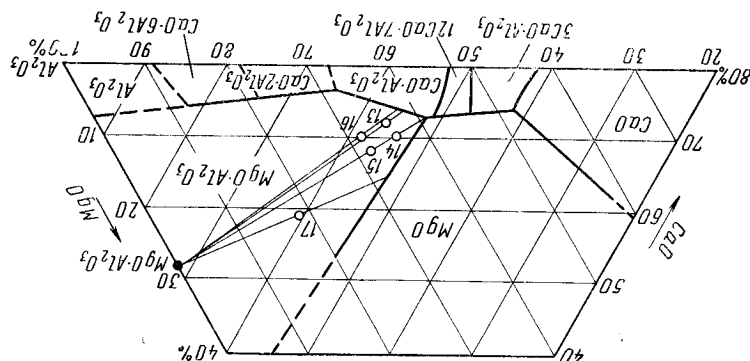


Рис. 82. Диаграмма состояния системы $CaO-MgO-Al_2O_3$, по данным [206], с нанесенными на ней фигуративными точками составов шлаков № 13—17.

На рис. 82 помещена часть диаграммы состояния тройной системы $MgO-CaO-Al_2O_3$ с нанесенными на нее фигуративными точками, отвечающими составам шлаков № 13—17 (присутствующая в шлаках № 12 и 14 окись хрома при расчете была заменена эквивалентным количеством окиси алюминия). Судя по диаграмме, следует ожидать (при равновесном ходе кристаллизации) следующий порядок выделения минералов: шпинель $\rightarrow CaO \cdot Al_2O_3$ + шпинель \rightarrow шпинель + $CaO \cdot Al_2O_3 + MgO$ (в шлаках № 13 и 16) и шпинель $\rightarrow MgO$ + шпинель $\rightarrow MgO$ + шпинель + $CaO \cdot Al_2O_3$ (в шлаках № 14 и 15). Фактически лишь в шлаке № 16 кристаллизация идет по схеме, близкой к равновесным условиям: шпинель $\rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 + MgO \cdot Al_2O_3 \rightarrow$ стекло. В остальных шлаках (№ 13—15) конечные стадии кристаллизации (образование $\alpha-12CaO \cdot 7Al_2O_3$ и $\alpha'-12CaO \cdot 7Al_2O_3$) осуществляются явно в неравновесных условиях, что вы-

166

звано, вероятно, наличием в шлаках заметных количеств окиси хрома.

Электротермические алюминотермические шлаки феррохрома

Эти шлаки содержат 50—60% Al_2O_3 , 13—25% CaO , 15—25% MgO , 1,0—2,5% FeO , 0,5—2,0% SiO_2 и от 2 до 7% Cr в пересчете на Cr_2O_3 . По данным Г. Ф. Игнатен-



Рис. 83. Микроструктура шлака № 20 от выплавки хрома печным феррохрома печным алюминотермическим способом. Крупные вкрапления — хромовая шпинель. Белое — металл. $\times 200$



Рис. 84. Микроструктура основной массы шлака № 17. Светло-серые скелеты — периклаз; черные призмы — $\alpha'-12CaO \cdot 7Al_2O_3$; промежутки между ними — криптокристаллическое вещество; белое — металл. $\times 440$

ко, в них присутствуют хромсодержащая шпинель, моноалюминат кальция, пятиякциевый трехалюминат, корольки металла и криптокристаллическое вещество, состав которого не был установлен. Нами был исследован один шлак рядовой промышленной плавки безуглеродистого феррохрома.

По структуре (рис. 83 и 84) и минеральному составу (табл. 22) этот шлак близок к шлакам № 13 и 14 опытных плавков металлического хрома. Шлак обладает от-

167

четливой порфирированной структурой и состоит из хром-содержащей шпинели ($N=1,744\pm 0,005$), метастабильной фазы $\alpha'-12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, скелетных и дендритовидных кристаллов металла и криптокристаллического вещества, представляющего собой эвтектическую смесь $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\alpha'-12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и MgO .

Таблица 22

Минеральный состав шлака от плавки безуглеродистого феррохрома, проведенной электропечным алюминотермическим способом

Минеральная фаза	Cr	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	SiO ₂
Металл	$\frac{0,039}{2,02}$	—	—	—	—	—	—
Шпинель	—	$\frac{0,039}{5,91}$	$\frac{0,325}{33,28}$	—	$\frac{0,331}{13,25}$	$\frac{0,033}{2,40}$	—
Периклаз	—	—	—	—	$\frac{0,139}{5,57}$	—	—
$\alpha'-12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. .	—	—	$\frac{0,142}{14,50}$	$\frac{0,232}{12,95}$	$\frac{0,011}{0,44}$	—	$\frac{0,011}{0,65}$
Криптокристаллическая основная масса	—	—	$\frac{0,048}{4,90}$	$\frac{0,061}{3,42}$	$\frac{0,004}{0,16}$	—	$\frac{0,007}{0,40}$

Примечания. 1. В числителе даны молекулярные количества, в знаменателе — % (по массе). 2. В шлаке было определено общее содержание хрома в виде Cr₂O₃ (8,85%). Приведенные цифры (2,02 и 5,91%) получены из расчета, что Cr и Cr₂O₃ образовались при распаде CrO по реакции (67).

Характер кристаллизации шпинели и периклаза здесь такой же, как и в шлаках электропечного производства металлического хрома. Отличительной особенностью данного шлака является почти полное отсутствие в нем кубической модификации $\alpha-12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Вслед за периклазом происходит образование метастабильной фазы $\alpha'-12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, причем в этом шлаке светопреломление ее составляет: $N_g=1,680\pm 0,003$; $N_p=1,675\pm 0,003$, т. е. оно заметно меньше, чем в шлаках № 13 и 14, но точно такое же, как в шлаке № 15. По-видимому, в этом шлаке в состав $\alpha'-12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ также входит часть кремнезема и окиси магния. Тот факт, что в данном шлаке светопреломление $\alpha'-12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ заметно ниже, чем в шлаках № 13 и 14, заставляет предпола-

гать, что в состав этого минерала входит некоторое количество окиси хрома.

Преобладающая часть металлических частиц в шлаке имеет булавовидную форму и находится в зернах хромовой шпинели, располагаясь перпендикулярно их наружным граням. При выходе из кристалла эти булавки обычно заканчиваются сферической головкой. Это указывает на то, что металлические частицы в момент кристаллизации шпинели были жидкими. По своему характеру они напоминают булавовидные включения в корунде и β -глиноземе шлаков внепечного производства хрома и также образуются одновременно с кристаллизацией вмещающей их шпинели. В отдельных участках шлака (обычно в верхних, наиболее быстро охлаждающихся) на последних стадиях кристаллизации шпинели происходит образование твердых металлических частиц в форме дендритовидных кристаллов (см. рис. 83).

Отсутствие окиси хрома в минералах, кристаллизующихся после шпинели, свидетельствует о том, что распад низших окислов хрома в этих шлаках заканчивается с прекращением кристаллизации шпинели. В остаточных порциях шлакового расплава окислов хрома (как CrO, так и Cr₂O₃), по-видимому, совершенно нет.

Судя по диаграмме состояния системы MgO—CaO—Al₂O₃ (см. рис. 82), начальные стадии кристаллизации шлака № 17 идут в условиях, близких к равновесным. Однако на последних этапах кристаллизации вместо образования тройной эвтектики MgO+MgO·Al₂O₃+CaO·Al₂O₃ происходит (как и в вышерассмотренных шлаках № 13—15) кристаллизация фазы $\alpha'-12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Возможно, что в присутствии (помимо MgO, CaO, Al₂O₃) таких компонентов — примесей, как Cr₂O₃, FeO, SiO₂, область существования $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ значительно расширяется и, наоборот, область существования моноалюмината кальция сужается.

Электропечные силикотермические шлаки хрома

Было исследовано пять шлаков (табл. 23) опытных плавков, проведенных на шихте с различным содержанием извести. Количество восстановителя во всех плавках рассчитывали на полное восстановление окиси хрома до металла. Все шлаки во время отбора проб подвергали закалке.

Таблица 23

Химический состав шлаков от плавки металлического хрома, проведенной электропечным силикотермическим способом

Номер шлака	Содержание, % (по массе)							CaO SiO ₂
	Cr ₂ O ₃ общ	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO _{общ}	SiO ₂	Σ	
18	4,76	3,53	53,15	4,30	0,86	33,76	100,36	1,57
19	6,02	8,08	48,73	7,37	0,60	30,20	101,00	1,61
20	7,34	5,15	47,80	8,10	0,50	31,74	100,63	1,50
21	3,60	6,86	46,80	6,28	0,26	36,46	100,26	1,28
22	16,40	6,33	31,80	5,70	1,56	40,58	102,37	0,78

Основными минеральными фазами, слагающими эти шлаки (табл. 24), являются хромсодержащая шпинель, двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, мервинит $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и в шлаке № 22 волластонит $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и диопсид $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$.

Таблица 24

Минеральный состав шлаков печного силикотермического производства металлического хрома

Минеральная фаза	Количество фаз, % (объемн.), в шлаках				
	№ 18	№ 19	№ 20	№ 21	№ 22
Металл	0,5	0,7—0,8	0,7—0,8	0,5	1,5—2,0
Шпинель	5	5—7	10	5—7	7—10
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	1—2	3—5	1—2	1—2	—
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	75	25—30	45—50	25	—
Мервинит $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	—	35—40	30—35	40	—
Мелилит	—	20—25	—	—	—
Волластонит	—	—	—	—	50
Хромдиопсид	—	—	—	—	40
Стекло	20	—	5—10	25—30	—

В шлаках № 18—21, характеризующихся высокой основностью ($\text{CaO}:\text{SiO}_2$), преобладающим шлакообразующим минералом является двухкальциевый силикат. В шлаке № 18 на его долю приходится около 75% (объемн.). В шлаках № 19—21 наряду с двухкальциевым силикатом присутствует мервинит (рис. 85). Обычно он образует зерна двухкальциевого силиката или

образует самостоятельные кристаллы. Промежутки между ними заполнены стеклом. В шлаке № 19 (рис. 86) эта промежуточная масса была представлена мелилитом, содержащим большое количество мирмекитоподобных вростков мервинита — дендритовидных кристаллов,



Рис. 85. Микроструктура шлака № 20 от выплавки хрома печным силикотермическим способом. Белые скелеты — хром; светло-серые скелеты — хромовая шпинель; черные изометричные зерна — $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Цементирующая масса — мервинит (темно-серые обособления) и стекло. Травлено 5%-ным раствором NH_4Cl 5 мин. $\times 440$



Рис. 86. Микроструктура шлака № 19 от выплавки хрома. Белое — металл, черное — двухкальциевый силикат и мервинит. Серая цементирующая масса — мелилит с эвтектическими вростками мервинита II генерации. Травлено 5%-ным раствором NH_4Cl 5 мин. $\times 440$

образовавшихся одновременно с мелилитом (по типу эвтектики). Эти вростки являются, таким образом, II генерацией мервинита. Судя по оптическим свойствам ($N_g=1,737\pm 0,003$; $N_p=1,718\pm 0,003$; двуосный, положительный, с небольшим углом $2V$), двухкальциевый силикат представлен в этих шлаках β -модификацией ($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

Медленно охлаждаемые (вместе с печью) шлаки № 18—21 обладали способностью к саморассыпанию и после охлаждения превращались в тонкозернистый поро-

шок. Явление саморассыпания шлаков, богатых двухкальциевым силикатом, вызывается, как известно, полиморфным превращением β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в низкотемпературную модификацию γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [10].

Двухкальциевый силикат в порошковатых образцах шлаков представлен γ -модификацией ($N_g=1,655\pm 0,002$; $N_p=1,643\pm 0,002$; двусный, положительный), хотя встречались отдельные зерна и β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Оптические свойства мервинита обычны для этого минерала: $N_g=1,725\pm 0,005$; $N_p=1,715\pm 0,005$; двусный, положительный. Для диагностики обоих минералов служил главным образом метод травления их в полированных шлифах 5%-ным водным раствором хлористого аммония [10]. Двухкальциевый силикат протравливался при этом в течение 10—20 сек, а мервинит — лишь по истечении 2—3 мин.

Мелилитовый минерал в шлаке № 19 представлен практически чистым ($N_0=1,670\pm 0,002$; $N_e=1,658\pm 0,002$; $-2V=0$) геленитом $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Стекло в шлаках № 18—21, судя по светопреломлению ($N=1,640\div 1,645$), имеет состав, близкий к мелилиту. По справочным данным [219], показатель светопреломления стекла геленитового состава равен 1,636, а окерманитового ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) — 1,640.

В небольших количествах в шлаках № 18—21 присутствовал трехкальциевый силикат $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. В полированных шлифах он хорошо выявлялся при травлении водой в течение 10—15 сек. Особенностью данных шлаков (№ 18—21) является то, что вся металлическая фаза в них представлена исключительно скелетными кристаллами. Этим они напоминают шлаки опытных плавков (шлаки № 13, 14) металлического хрома от плавки, проведенной печным алюминиотермическим способом.

Для данных шлаков характерно также то, что почти вся окись хрома связана исключительно со шпинелью. Однако в ряде шлаков, в частности № 20 и 21, стекло имеет заметный голубоватый оттенок, обусловленный присутствием некоторого количества закиси хрома.

Несколько иное распределение металла и окиси хрома в шлаке № 22, характеризующемся низкой основностью ($\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,78$). Как и в предыдущих шлаках, первыми здесь кристаллизуются скелетные кристаллы металлического хрома и затем хромовой шпинели (рис.

87). Однако металлические частицы наблюдаются в этом шлаке (в виде дендритовидных кристаллов) и внутри хромосодержащего диоксида, кристаллизующегося последним (рис. 87, 88).

Шпинель в шлаке № 22 имеет красно-бурую (обычно это наиболее крупные кристаллы с $N=2,07\pm 2,08$),



Рис. 87. Микроструктура шлака № 21 от выплавки хрома печным силикотермическим способом. Белые скелеты — хром; светло-серые изометричные зерна — хромовая шпинель; темно-серые призмы — волластонит; в промежутках — хром-диоксид и стекло. $\times 200$



Рис. 88. Металлические частицы (хром) в зернах (хромдиоксида). Темные призмы — волластонит. $\times 340$

или зеленую (как правило, мелкие изометричные зерна с $N=2,04\pm 0,01$) окраску и содержит наряду с окисью хрома значительное количество закиси железа.

Кристаллизующийся после шпинели волластонит образует длиннопризматические кристаллы с косым (от 0 до 35 град.) погасанием. Оптически этот минерал двусный, отрицательный. Светопреломление его ($N_g=1,640\pm 0,002$; $N_p=1,623\pm 0,002$) свидетельствует о том, что в его составе содержится некоторое количество закиси железа—5% (мол.) $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ в соответст-

вни с диаграммой оптических свойств системы CaSiO_3 — FeSiO_3 [213].

Что касается диопсида, кристаллизующегося после волластонита, то в нем содержится большое количество дендритовидных вростков металлического хрома (см. рис. 88) и, судя по светопреломлению ($N_g=1,725 \div 1,730$; $N_p=1,695 \div 1,705$), значительное количество окиси хрома. Хромдиопсид образует удлиненные пластинчатые и волокнистые агрегатные зерна, заполняющие промежутки между кристаллами волластонита. В проходящем свете он выглядит желтовато-зеленым, слабо плеохроирует от бледно-зеленого (по N_p) до желтовато-зеленого (по N_g и N_m). Оптически этот минерал двусосный, положительный, угасание косое (35—40 град).

Одновременное присутствие в диопсиде металлического хрома (в виде скелетных кристаллов) и окиси хрома позволяет считать, что и хром и окись хрома образовались в результате распада закиси хрома, растворенной в остаточных порциях шлакового расплава.

По своим оптическим свойствам хромдиопсид в шлаке № 22 близок к описанному В. В. Лапиным хромдиопсиду из шлаков феррохромового производства [194]. Исследованный им хромдиопсид также имел зеленую окраску и высокое светопреломление: $N_g=1,728$; $N_p=1,701$. В этом пироксене В. В. Лапин установил при-

Таблица 25

Минералогический состав шлака № 22

Фазы	Cr	Cr_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	SiO_2
Металл	$\frac{0,072}{3,75}$	—	—	—	—	—	—
Шпинель	—	$\frac{0,048}{7,30}$	—	$\frac{0,043}{1,73}$	$\frac{0,017}{1,73}$	$\frac{0,022}{1,56}$	—
Хромшпинелид	—	$\frac{0,024}{3,65}$	$\frac{0,168}{9,40}$	$\frac{0,099}{3,97}$	$\frac{0,045}{4,60}$	—	$\frac{0,267}{16,00}$
Волластонит	—	—	$\frac{0,401}{22,40}$	—	—	—	$\frac{0,401}{24,08}$

Примечание. В числителе даны молекулярные количества, в знаменателе — % (по массе).

существо 9,21% Cr_2O_3 , 7,29% Al_2O_3 , 0,84 FeO и 0,62% Fe_2O_3 . По-видимому, и в хромдиопсиде из шлака № 22 также содержится около 9—10% окиси хрома (табл. 25). Таким образом, в отличие от высокоосновных шлаков (№ 18—21) в шлаке № 22 значительное количество низших окислов сохраняется в шлаковом расплаве до последних стадий его кристаллизации.

Преобладающими минералообразующими компонентами в шлаках № 18—22 являются CaO, SiO_2 , MgO, Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Окись хрома и глинозем входят в этих шлаках главным образом в состав шпинельной фазы, изоморфно замещая друг друга. Если пересчитать количество присутствующей в этих шлаках окиси хрома на

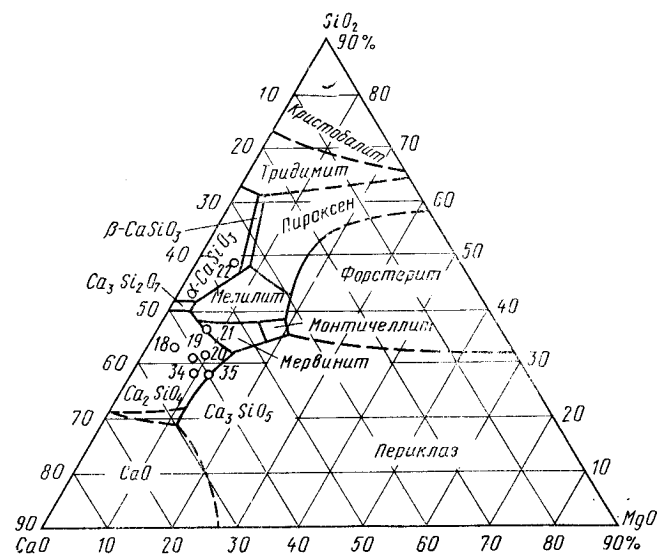


Рис. 89. Диаграмма состояния системы CaO — MgO — SiO_2 в сечении с 10% Al_2O_3 [220] и нанесенные на ней фигуративные точки составов шлаков № 18—21, 34 и 35

эквивалентное количество Al_2O_3 , получим четырехкомпонентную систему CaO — Al_2O_3 — MgO — SiO_2 , диаграмма состояния которой изучена для областей с концентрацией Al_2O_3 от 0 до 35% [220]. На рис. 89 приведена диаграмма состояния этой системы (в разрезе с 10% Al_2O_3), на которой нанесены фигуративные точки, отве-

чающие составам шлаков № 18—22. Как следует из диаграммы, область существования шпинели в системе отсутствует. Отсутствует область совместной кристаллизации шпинели и двухкальциевого силиката и в частном разрезе (мервинит — шпинель — геленит) системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ [221].

Между тем, шпинельная фаза обнаруживается во всех шлаках и притом в заметных количествах. По времени образования она предшествует двухкальциевому силикату или же кристаллизуется одновременно с ним по типу эвтектики. Все это свидетельствует о неравновесном ходе начальных стадий кристаллизации шлаков.

Роль низших окислов восстанавливаемого металла в формировании шлаков

Формирование шлаков в металлургических процессах протекает, как правило, при значительно меньшем потенциале кислорода, чем в процессах углетермического восстановления. Это обусловлено тем, что окисные фазы, образующиеся в металлургических процессах, обладают меньшей упругостью диссоциации, от которой в конечном счете зависит равновесное давление p_{O_2} над окисной системой [102]. С окислительным потенциалом шлака в свою очередь в тесной связи¹ находится химический потенциал металла в нем μ — при уменьшении p_{O_2} μ металла растет.

От окислительно-восстановительного потенциала среды зависит также валентность элемента в шлаке — с понижением p_{O_2} уменьшается и валентность. Так, например, хром в зависимости от значения p_{O_2} может иметь валентность от 6^+ до 2^+ , а алюминий — от 3^+ до 1^+ . Окисные фазы, в которых металл имеет постоянную валентность, на изменение окислительно-восстановительного потенциала реагируют только путем стехиометрического разупорядочения.

С этих позиций находит свое объяснение и повышенное остаточное содержание восстанавливаемого металла в шлаках металлургического производства ферросплавов. Это явление в первую очередь связано со способностью и восстанавливаемого элемента и восстано-

вителя образовывать в условиях низкого окислительного потенциала среды, низшие окислы. Часть восстановителя в таком случае будет расходоваться на образование своих низших окислов, и в равновесии с ними, в шлаковом расплаве будет оставаться определенное количество низших окислов восстанавливаемого элемента [115].

Вопросы образования низших соединений в расплавах довольно подробно изучены применительно к галогенным системам [222] и в меньшей степени — к окисным.

Кроме таких широко распространенных низших окислов, как закись железа, в шлаках отмечены низшие окислы еще нескольких элементов: титана TiO [223, 224], алюминия Al_2O [225], кремния SiO [203], хрома CrO [168, 226].

Характерной чертой этих окислов является то, что они существуют в определенном интервале температур. При охлаждении ниже температурной границы они диспропорционируют на металл и высший окисел с образованием характерных микроструктур.

В шлаках от выплавки хрома и хромовых сплавов металлургическим способом достоверно установлена пока только закись хрома. Ее существование, точнее наличие ионов Cr^{2+} , в шлаках доказано электрохимическими методами исследования расплавов [227, 228]. О существовании твердой закиси хрома, якобы полученной путем термического разложения хромгексакарбонила, а также выделенной из продуктов плавления смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Cr}$, имеются указания в работах [226, 229]. Автором работы [226] было установлено и соединение $2\text{CrO} - \text{SiO}_2$. В то же время в специальных работах, посвященных изучению системы хром — кислород [235, 236], закись хрома в виде самостоятельной фазы не установлена.

Следует отметить, что почти все исследования, касающиеся закиси хрома в шлаках [226—231], относятся к силикатным системам. Применительно к высокоглиноземистым шлакам, таким как шлаки алюминотермического производства хрома, подобных исследований не проводилось. О явлении растворимости хрома в этих шлаках в виде закиси хрома можно судить в основном по косвенным данным [17, 18, 30]. Это связано главным

¹ Пономаренко А. Г. Канд. диссертация. Челябинск, 1966.

образом с тем, что электрохимические исследования высокоглиноземистых шлаков затруднительны из-за высоких температур их плавления. В изучении этой проблемы, как показывает опыт, большую помощь оказывают петрографические исследования продуктов кристаллизации шлаковых расплавов. На основе анализа структурных взаимоотношений минеральных фаз, их морфологии и характера распределения металла в шлаках можно судить об условиях образования этих фаз, а следовательно и о том, в какой форме тот или иной элемент присутствует в жидком шлаковом расплаве.

Наиболее характерными шлаками, в которых, по данным петрографических исследований, были установлены признаки распада низших окислов восстанавливаемого металла, являются шлаки от выплавки хрома и феррохрома алюминотермическим способом. Кроме того, такие же признаки (распада низших окислов) были обнаружены и в шлаках от выплавки ферромolibдена и феррониобия [13, с. 53; 16].



Рис. 90. Скелетные выделения металла в шлаке от выплавки ферромolibдена. $\times 1000$

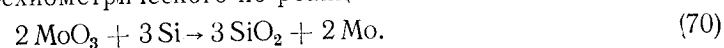
В шлаках от выплавки ферромolibдена¹, помимо мелких сферических корольков, были обнаружены типичные скелетные кристаллы металла (рис. 90), образовавшиеся путем кристаллизации из шлакового расплава. Как правило, в непосредственной близости от этих скелетных кристаллов металла находились мельчайшие частицы двуокиси молибдена. Установлено также [232], что в шлаках с повышенным содержанием FeO наряду с чистой дву-

окисью молибдена присутствуют ее соединения с закисью железа — $2\text{FeO} \cdot \text{MoO}_2$ и $\text{FeO} \cdot \text{MoO}_2$.

¹ Ферромolibден выплавляли внепечным силикотермическим способом на шихте, состоявшей из обожженного молибденового концентрата и ферросилиция. В получившихся шлаках содержалось 50—70% SiO_2 , 10—18% FeO, 12—18% Al_2O_3 , 4—7% CaO, 1,5—2,5% MgO и 0,05—0,50% Mo.

Скелетная форма металлических частиц в шлаках и одновременное наличие в них двуокиси молибдена заставляют считать, что и первые и вторые образовались в результате распада ионов молибдена с валентностью ниже 4+.

С целью проверки возможности образования низших окислов молибдена в системе Mo—Si—O была проведена лабораторная плавка, шихта которой состояла из чистой трехокиси молибдена и кристаллического кремния. Количество кремния было выбрано равным 90% от стехиометрического по реакции



В полученном шлаке, представленном почти чистым стеклом, наряду с корольками восстановленного металла наблюдались крупные (размером до 5 мм в диаметре) каплевидные обособления, состоящие из металлического молибдена и двуокиси молибдена. Молибден образует при этом закономерно ориентированные (типа эвтектических) вроски в кристаллах двуокиси молибдена (рис. 91). Пересчет объемных соотношений метал-

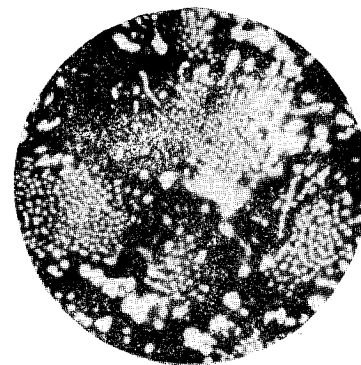
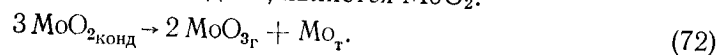


Рис. 91. Микроструктура каплевидных обособлений, состоящих из молибдена (белое) и двуокиси молибдена, в шлаке лабораторной плавки молибдена из его трехокиси силикотермическим способом. $\times 1000$

лической фазы и двуокиси молибдена на молекулярные количества показал, что это соотношение постоянно и составляет примерно 1:1. Из этих данных следует, что не исключена возможность распада закиси молибдена на молибден и MoO_2 по реакции, подобной реакции диспропорционирования SiO:



В литературе [102, 116, 185] указывается, что низшим окислом молибдена, диспропорционирующим с образованием молибдена, является MoO_2 :



Однако реакция (72) реализуется только при нагревании двуокиси молибдена. Температурная зависимость давления MoO_3 в рассматриваемой системе выражается уравнением

$$\lg p_{\text{MoO}_3} = -17900/T + 8,36; \quad t_{p_{\text{MoO}_3}=1 \text{ атм}} = 1870^\circ\text{C};$$

$$T \uparrow, p \uparrow. \quad (73)$$

Если же учесть, что низшие окислы стабильны при высоких температурах, а диспропорционируют при охлаждении, то MoO_2 в таком случае нельзя рассматривать как низший окисел молибдена, а реакцию (72) как реакцию диспропорционирования. Это обычная реакция диссоциации конденсатного типа с образованием в газовой фазе сложного соединения MoO_3 [102].

Таким образом, специфика микроструктуры отдельных участков шлака, характеризующаяся закономерным распределением частиц молибдена среди MoO_2 , и постоянное соотношение $\text{Mo}:\text{MoO}_2$ в этих участках дают основание сделать вывод о том, что частицы молибдена в шлаке от выплавки ферромолибдена могут возникать в результате диспропорционирования окисла, низшего, чем MoO_2 .

Скелетные кристаллы металла были обнаружены и в шлаках от выплавки феррониобия. По данным В. В. Лапина [10, 197], эти шлаки состоят из магнетитно-алюминиевой шпинели, известково-щелочного β -глинозема, бадделита ZrO_2 , двуалюмината кальция, небольшого количества стекла и перовскита $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$, содержащего в себе некоторое количество (около 5% в пересчете на $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$) окиси ниобия и тантала.

Оказалось, что в шлаках наряду с каплевидными корольками присутствуют скелетные кристаллы металла (рис. 92). Они образовались до начала кристаллизации шлаковых минералов, так как обнаруживаются и внутри зерен шпинели, кристаллизующейся в первую очередь, и внутри зерен β -глинозема. Значительное количество ниобия в перовските заставляет предположить,

что он присутствует там в виде изоморфной примеси $\text{CaO}\cdot\text{NbO}_2$ в $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$. Близость ионных радиусов Ti^{4+} (0,64 Å) и Nb^{4+} (0,67 Å) [192] позволяет считать такой изоморфизм вполне возможным, хотя литературных данных о существовании соединения $\text{CaO}\cdot\text{NbO}_2$ нет. По аналогии с предыдущими шлаками можно сделать заключение о том, что скелетные кристаллы металла в шлаках от выплавки феррониобия образовались в результате распада ионов ниобия с валентностью ниже $4+$ на ниобий и Nb^{4+} . Ионы Nb^{4+} сохранились до самых последних стадий кристаллизации шлака и затем вошли в состав перовскита.

Таким образом, растворенный металл в форме ионов низших валентностей присутствует в шлаковых расплавах в производстве не только хрома и его сплавов, но и других металлов и сплавов.

Присутствие неустойчивых низших окислов, распадающихся при понижении температуры, во многом определяет ход кристаллизации шлаковых расплавов и характер распределения восстанавливаемого элемента между минеральными фазами, слагающими шлаки. При этом часто возникают весьма специфические структуры, которые в ряде случаев могут служить надежным доказательством существования низших окислов в жидких шлаковых расплавах. Характер этих структур зависит от ряда факторов: состава шлака, скорости его охлаждения, кристаллизационной способности шлаковых минералов, природы растворенных в шлаке низших окислов, количества их, наличия в шлаке низших окислов других элементов и др. В зависимости от всех этих условий распад низших окислов может происходить до начала кристаллизации шлаковых минералов или же из остаточных порций шлакового расплава, поэтому и форма и состав металлических частиц в каждом случае

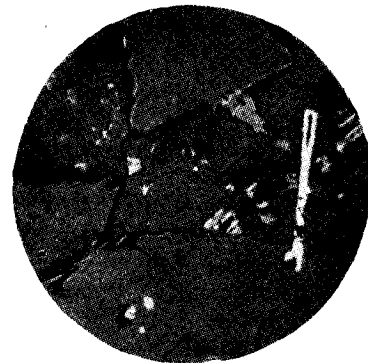


Рис. 92. Скелетный кристалл металла (белое) в шлаке от выплавки феррониобия. Светло-серые кристаллы — перовскит. Основа — β -глинозем. $\times 440$

неодинаковы. Точно так же ведет себя и возникающий при этом распада высший окисел — либо он остается растворенным в шлаковом расплаве, либо сразу после своего образования выделяется в виде самостоятельной кристаллической фазы, либо, взаимодействуя с другими окислами, дает более сложные химические соединения. Наиболее характерные из этих случаев можно рассмотреть на примере описанных выше шлаков.

В тех случаях, когда распад низших окислов предшествует кристаллизации шлаковых минералов и идет при температурах, превышающих температуру плавления выделяющегося металла, образуются характерные эмульсионные структуры. Примером может служить структура распада окиси кремния ($2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$), впервые описанная П. В. Гельдом и О. А. Есиным [203]. Частицы металлического кремния, в данном случае жидкие в момент своего образования, распределяются в вязкой кремнеземистой массе шлака в виде правильных сферических глобулей, наподобие эмульсионной взвеси (см. рис. 46). Если распад низших окислов идет при температурах ниже температуры плавления образующегося металла (или сплава), то возникают скелетные кристаллы металлической фазы (см. рис. 78 и 80).

Иногда скелетные кристаллы металла образуются в шлаках и после того, как основная масса шлаковых минералов уже закристаллизовалась, например в шлаках от выплавки безуглеродистого и азотированного феррохрома, проведенной внепечным алюминотермическим способом (см. рис. 75). Однако при распаде низших окислов (при кристаллизации остаточных порций шлакового расплава) возникают дендритовидные кристаллы металла (см. рис. 70, e), которые выделяются чаще всего в условиях быстрого (одноактного) распада низших окислов хрома. В результате такого распада остаточный шлаковый расплав оказывается в резко переохлажденном состоянии, и происходит почти одновременная (вероятно, с некоторым опережением роста металлической фазы) кристаллизация металла и вмещающего его минерала, в частности щелочного β -глинозема (шлаки внепечного производства металлического хрома).

Иная форма металлических частиц получается в тех случаях, когда распад низших окислов происходит одно-

временно с кристаллизацией шлаковых минералов, в которые может входить образующийся высший окисел. Наличие, например, окиси хрома в составе корунда или β -глинозема ускоряет процесс распада низших окислов. Возникают характерные булавовидные вроски металла в кристаллизующемся минерале (см. рис. 70, g), причем они всегда закономерно ориентированы перпендикулярно той грани кристалла, которая обладает наименьшей скоростью роста. В момент образования эти частицы металла находятся в жидком состоянии. Если же во время кристаллизации шлакового минерала температура расплава оказывается ниже температуры плавления образующегося металла, этот металл кристаллизуется в виде дендритовидных кристаллов.

Особенностью шлаков, содержащих неустойчивые низшие окислы, является и характер распределения второго продукта распада — высшего окисла. В тех случаях, когда распад происходит до начала кристаллизации шлаковых минералов, высший окисел чаще всего остается растворенным в шлаковом расплаве и лишь затем кристаллизуется либо в виде самостоятельной фазы (например, двуокись молибдена в шлаках от выплавки ферромolibдена), либо входит в состав того или иного минерала (например Cr_2O_3 в шпинель в шлаках печного производства металлического хрома и в шлаках бесфлюсового производства феррохрома).

В некоторых случаях, когда распад низших окислов происходит одновременно с кристаллизацией шлаковых минералов, высший окисел входит в их состав, например окись хрома в корунд, β -глинозем и пироксен. В таких шлаках кристаллы, образующиеся первыми, почти не содержат окиси хрома. И лишь после того, как начинается распад низших окислов, в состав этих минералов входит все большее количество окиси хрома. Подобная неравномерность распределения окиси хрома весьма специфична и является одним из доказательств присутствия низших окислов хрома в шлаках.

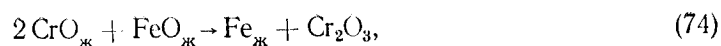
На морфологию металлических частиц и характер распределения высшего окисла в шлаках существенное влияние оказывают и условия охлаждения шлаков. В этом отношении показательны шлаки внепечного производства металлического хрома. При медленном охлаждении шлаков основная масса низших окислов скоп-

центрирована в остаточных порциях шлакового расплава, из которого затем вырастают дендритовидные кристаллы металлического хрома. При быстром охлаждении шлака низшие окислы не успевают «отогнаться» в остаточный шлаковый расплав и начинают распадаться на более ранних стадиях кристаллизационного процесса, образуя булавовидные включения.

В различных по составу шлаках наблюдается и различное поведение низших окислов в ходе кристаллизации шлакового расплава. В одних шлаках, например от выплавки металлического хрома, низшие окислы хрома сохраняются до самых последних стадий кристаллизации; в других, например в шлаках электропечного алюминотермического и силикотермического производства хрома, они распадаются почти полностью в самом начале охлаждения шлака.

Все это говорит о том, что на установившееся перед началом охлаждения равновесие в шлаковых расплавах ($Me^0 \rightleftharpoons Me^+ \rightleftharpoons Me^{2+} \rightleftharpoons Me^{3+}$), помимо температуры оказывает значительное влияние состав шлаков. То, что в приведенном случае низшие окислы на начальных стадиях кристаллизации шлаков менее склонны к распаду, можно объяснить существованием связей между катионами Cr^{2+} и алюмини-кислородными анионными комплексами типа $Al_xO_y^{z-}$. В шлаках же от электропечного производства металлического хрома, содержащих в себе значительное количество окиси кальция, алюмини- и кремне-кислородные анионы могут связываться прежде всего с катионами кальция [233]. Катионы хрома в этих случаях будут группироваться преимущественно с анионами кислорода, и распад их наступит раньше.

Ускоряющее влияние на процесс распада низших окислов хрома могут оказывать и присутствующие в шлаках окислы других металлов, в частности железа. Так, в шлаках бесфлюсового производства рафинированного феррохрома первые металлические частицы, образовавшиеся при распаде низших окислов, более обогащены железом, чем те частицы, которые появились несколько позже. В присутствии закиси железа образование металлических частиц может идти в результате распада низших окислов хрома не только по реакции (67), но и по реакции



$$\Delta G_T^0 = -86200 + 55,1 T. \quad (75)$$

Таким образом, распад низших окислов в шлаках происходит на самых различных стадиях кристаллизации и сопровождается образованием весьма характерных микроструктур, обусловленных прежде всего морфологией получающихся металлических частиц. Подобные структуры в шлаках могут служить одним из доказательств существования низших окислов в шлаковых расплавах. Наиболее характерными признаками распада низших окислов в шлаках следует считать следующие:

1. Одновременное присутствие в шлаках металлических частиц и устойчивого высшего окисла данного металла, находящегося либо в виде самостоятельной кристаллической фазы, либо в составе других минеральных фаз. По времени образования металлические частицы должны быть более ранними (или одновременными), чем те фазы, в состав которых входит высший окисел.

2. Равномерно распределенные по объему шлака глобулы металла, имеющие характер эмульсионной взвеси.

3. Скелетные и дендритовидные кристаллы металла.

4. Булавовидные включения металла в тех минералах, в которые изоморфно входит устойчивый высший окисел. Включения металла при этом должны быть закономерно ориентированными, как правило, перпендикулярно той грани вмещающего минерала, которая обладает наименьшей скоростью роста. Количество содержащегося в этом минерале высшего окисла должно быть максимальным в периферийных участках кристалла.

Присутствие низших окислов в шлаковых расплавах существенно влияет на их физические свойства и прежде всего на температуру их плавления. Хорошо известно, что закись хрома значительно снижает температуру плавления силикатных расплавов. Наглядной иллюстрацией этому служат опыты Ф. Корбера и В. Ольсена [234], которые показали, что в то время, как смесь кремнезема и окиси хрома при нагревании до $1700^\circ C$ не только не расплавляется, но и не взаимодействует, в присутствии феррохрома (или другого сплава на основе хрома), она плавится уже при $1400^\circ C$. Аналогичная карти-

на наблюдалась и при восстановлении окиси хрома кремнием. В этих опытах количество восстановителя в шихте составляло всего 60—80% от необходимого для полного восстановления хрома из его окиси, поэтому в продуктах восстановления находилось значительное количество низших окислов хрома. При этом брикеты, первоначально состоявшие из окиси хрома и кремния, уже при температуре 1400°C расплавились и превратились в зеленовато-синее стекло с большим количеством металлических частиц и пластинчатых кристаллов окиси хрома.

Плавление брикетов, состоявших из окиси хрома и алюминия, наблюдалось в интервале 1600—1700°C. В брикетах, при плавлении которых температура не

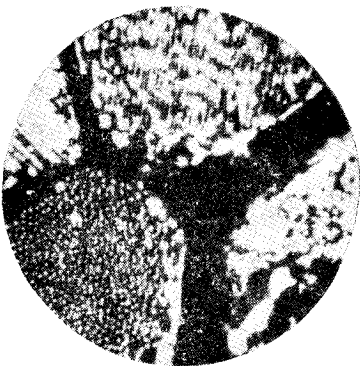


Рис. 93. Микроструктура брикета окиси хрома с алюминием после нагрева до 1650°C. Белое — хром. $\times 575$

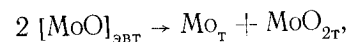
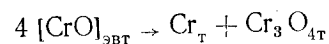
превышала 1600°C, продукты восстановления представляли собой спекшуюся тонкозернистую массу богатого окисью хрома корунда, содержащего большое количество беспорядочно расположенных частиц восстановленного металла. В аналогичных брикетах, но выдержанных при температуре 1650—1700°C и выше, продукты восстановления почти полностью расплавились. Образовавшийся корунд (с примесью Cr_2O_3) был более крупнокристаллическим и содержал большое количество

дендритовидных включений металла (рис. 93), возникших в результате распада закиси хрома. На сколько снизилась температура плавления продуктов восстановления окиси хрома, видно из сопоставления ее с температурой плавления в системе Al_2O_3 — Cr_2O_3 , линия ликвидуса в которой не опускается ниже 2050°C [156]. Присутствие низших окислов в продуктах восстановления хромовых руд и концентратов способствует, таким образом, значительному расширению температурной области появления жидких шлаковых фаз.

Следует сделать еще одно замечание, связанное с

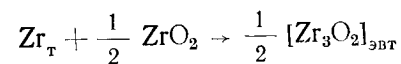
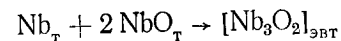
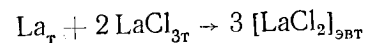
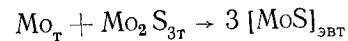
новыми данными полученными нами по низшим окислам.

При экспериментальном изучении чистых систем Cr — Cr_2O_3 и Mo — MoO_2 установлено, что состав эвтектик в них соответствует низшим окислам — CrO и MoO , не образующимся в твердом виде. Кристаллизацию эвтектических расплавов такого состава, с образованием двух фаз — металлической и окисной, следует рассматривать, таким образом, как явление диспропорционирования



а сами эвтектические расплавы как низшие химические соединения, устойчивые только в жидком состоянии.

Анализ фазовых диаграмм показывает, что эвтектики, по составу отвечающие низшим соединениям, имеются и в других системах:



Глава 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАСТЫЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Известно, какие серьезные неполадки в работу металлургических печей вносят образующиеся в них настыли [237—240]. Настылеобразование идет главным образом при расстройстве нормального хода печи. Однако если для одних технологических процессов, таких как доменный или мартеновский, многолетней практикой установлены нормальные параметры работы печей, то для других, особенно для вновь создающихся технологий, этих данных, как правило, нет. И в этом случае в борьбе с настылеобразованием возможно даже изменение или существенная корректировка технологического процесса. Но для этого необходимо иметь четкое представление о причинах и механизме образования настылей.

В результате изучения вещественного состава и строения настылей, образующихся в домнах, в печах для переработки цинковых кеков вельцеванием, а также в ферросплавных электропечах [14, 15, 40] устанавливаются два принципиально различных по своему происхождению типа настылей: настыли, образующиеся непосредственно из проплавленных материалов, и настыли, формирующиеся из газовой фазы, в участках, удаленных от реакционных зон. На анализе процессов формирования этих двух типов настылей мы и остановимся в настоящей главе.

НАСТЫЛЕОБРАЗОВАНИЕ В РЕАКЦИОННЫХ ЗОНАХ ПЕЧЕЙ

Образование настылей непосредственно из проплавленных материалов является широко распространенным явлением в металлургических печах. Шихтовые матери-

алы в смеси с продуктами плавки «намерзают» на футеровке в доменных печах [237], заполняют нижнюю часть рабочего пространства в ферросплавных электропечах [12; 13; с. 196; 238] и в отражательных печах медеплавильных заводов [240], накапливаются на стенках вращающихся трубчатых металлургических печей [239].

Внешние причина образования настылей такого типа представляется простой. Однако при изыскании способов борьбы с ними технологи сталкиваются с целым рядом неясных вопросов. Главными из них являются: химический и фазовый состав настылей; их объемное строение; физико-химические свойства слагающих настыли компонентов; физико-химические условия, благоприятствующие настылеобразованию. Только ответив на эти вопросы, можно представить механизм процесса настылеобразования, а следовательно, и научиться управлять им.

Не касаясь особенностей формирования настылей в различных технологических процессах, мы подробно остановимся на результатах изучения настылей в вельц-печах, перерабатывающих цинковые кеки, и на этом примере проиллюстрируем возможности петрографического метода в исследовании причин и механизма настылеобразования и в поисках путей борьбы с этим явлением.

НАСТЫЛЕОБРАЗОВАНИЕ В ВЕЛЬЦ-ПЕЧАХ, ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЦИНКОВЫЕ КЕКИ

На цинковых заводах остатки от выщелачивания обожженных концентратов — кеки перерабатываются в смеси с коксом во вращающихся трубчатых вельц-печах с целью извлечения в возгоны цинка, свинца, кадмия и некоторых редких элементов. Медь и благородные металлы остаются в клинкере.

Во время работы в вельц-печах периодически образуются настыли, приводящие к значительным расстройствам процесса.

Настыль представляет собой кольцевую диафрагму, возникающую почти посередине печи, немного ближе к ее загрузочному концу. Площадь поперечного сечения печи сильно уменьшается, количество воздуха, засасываемого в печь, снижается, температура падает и содержание цинка в клинкере повышается. Из-за недостаточ-

ного количества поступающего воздуха возрастает содержание сульфидов в возгонах и снижается растворимость цинка и кадмия.

Для устранения настывлей прекращают подачу в печь цинкодержущего материала, увеличивают загрузку коксовой мелочи и расход воздуха, в необходимых случаях применяют подтопку мазутом. Температура в верхней головке печи, обычно составляющая 550—650°С, поднимается до 800—900°С, а в нижней—до 1550—1650°С. Сутки работы печи в таком режиме дают возможность удалить настывль, хотя и не полностью.

Значительное повышение температуры ведет к расплавлению задерживающегося в печи материала. Расплав скапливается перед разгрузочным конусом нижней головки печи и интенсивно разрушает футеровку, после чего печи останавливаются на ремонт. Вследствие непроизводительной работы печей во время выжигания настывлей и частого ремонта печей заводы несут значительные убытки.

Для выяснения причин настывлеобразования были изучены настывли, шихтовые материалы и продукты вельцевания трех заводов — Челябинского электроцинкового, «Укрцинк» и «Электроцинк».

Общие сведения о вельц-процессе и настывлях

На вельцевание [241] поступают цинковые кеки, представляющие собой сыпучую порошкообразную массу, фракционный состав которой определяется двумя классами: 1 мм (преобладающий) и 1—35 мм (составляет 15—20%).

Химический состав кека приведен в табл. 26. Основными минеральными фазами кеков являются: феррит цинка (~45%); сульфид цинка (~30%); сульфат цинка (~15%); силикат и окись цинка (~2,0%); сульфат свинца (~1,5%); сульфаты кальция и магния (~5,0%); окись и сульфаты меди (~5,0%); свободная окись железа (~7,0%); алюмосиликаты и гидроалюмосиликаты (~4,0%).

Сущность процесса вельцевания состоит в том, чтобы в реакционной зоне в слое шихты, состоящей из кека и кокса, восстановить цинк, свинец, кадмий и некоторые редкие элементы, перевести их в возгоны, окислить и в

виде пыли (вельц-окиси) уловить при выходе из печи. Невосстановленные продукты образуют клинкер — шлаковый отход производства. Железо, медь и благородные металлы в виде выплавок штейна входят в массу клинкера.

Вельц-печи имеют размеры рабочего пространства: 2000×40000 мм. Реакционная зона печей на участке 25-го—28-го метра от загрузочного конца футерована хромоматнезитовым или периклазошпинелидным кирпичом, а остальная часть — шамотным кирпичом и огнеупорным бетоном.

Таблица 26
Химический состав кека и материалов из вельц-печи, %

Материал	Zn	Pb	Cd	Fe	Cu	MnO	SiO ₂
Кек	19,44	3,25	0,20	18,0	0,78	2,45	7,76
Настывль	50,0	0,30	—	8,70	0,30	1,10	5,50
Клинкер	0,56	0,07	—	31,50	0,51	3,65	19,21
Вельц-окись	65,30	10,0	0,65	0,9	—	—	—

Продолжение

Материал	CaO	Al ₂ O ₃	S _S	S _{SO₄}	H ₂ O	C	Mg
Кек	3,52	1,57	0,94	4,96	12,0	0,13	0,92
Настывль	2,20	0,70	23,60	0,00	0,00	0,05	0,82
Клинкер	13,66	5,00	5,84	0,00	0,00	16,40	3,84
Вельц-окись	—	—	1,5	1,3	—	—	—

Температура шихты в печи изменяется от 20°С у загрузочного конца до 1120°С на 25-м метре. Температура газовой фазы изменяется от 500 до 1280°С.

Восстановление в слое шихты осуществляется в основном окисью углерода. Пары восстановленных металлов окисляются кислородом подсосываемого воздуха.

Вращение печи со скоростью 1 об/мин обуславливает чередование то восстановительных (под слоем шихты), то окислительных (в газовой среде рабочего пространства) условий у поверхности футеровки, на которой образуются настывли.

Первые сведения о настывах в вельц-печах в отечественной литературе имеются в работе В. Е. Лунева [239], в которой автор приводит данные немецких инженеров о настывеобразовании в вельц-печах Мансфельда и Мехерниха. По данным одного из этих инженеров О. Барта, настывы в вельц-печах Мансфельда образуются тремя кольцами: у загрузочного конца печи, в средней ее части (в месте расположения привода) и в разгрузочной части. При этом для каждого из колец настыва характерно не только местоположение в печи, но и свой, отличающийся от других состав.

Верхнее кольцо состоит из частиц шлака, цементированных медно-свинцовым штейном. Среднее кольцо настыва представляет собой преимущественно металлическое железо с примесью сульфида железа и шлака.

Настыв, располагающаяся у разгрузочного конца печи, состоит из клинкера и невыгоревшего кокса.

Основной причиной настывеобразования, по мнению О. Барта, является неравномерность нагрева печными газами футеровки и шихты. Настывы обыкновенно образуются там, указывает он, где между шихтой и футеровкой имеется значительный перепад температур. К горячей кладке пристаёт холодная шихта, и наоборот. Если же обе одинаково горячие, то опасность образования настывов значительно уменьшается.

В посвященных вельц-процессу работах более поздних лет [241-244] по существу ничего нового о составе настывов и причинах их образования не содержится.

Сравнение первых результатов наших исследований [14] с данными О. Барта показало, что изученные настывы ни по химическому составу (см. табл. 26), ни по материалу, слагающему их, не похожи на охарактеризованные О. Бартом.

Если в печах Мансфельда основными составляющими настывов являются шлак, медно-свинцовый штейн, металлическое железо, клинкер и кокс, то у нас главным компонентом настыва оказался сульфид цинка. Это различие обусловлено скорее всего тем, что печи Мансфельда имели несколько отличавшийся режим работы и, главное, перерабатывали другую по составу шихту — не кек, а шлаки от плавки силикатных, свинцово-цинковых, а также полиметаллических руд с повышенным содержанием сульфида свинца.

Из этого можно было сделать заключение о том, что и причины настывеобразования различны. Если в печах Мансфельда основными компонентами, слагающими настыв, являлись исходные компоненты шихты (шлак и кокс) и конечные продукты вельцевания (штейн, клинкер, железо), то в обследованных печах основу настывов составляло вещество (ZnS), которого практически не содержалось ни в исходном сырье, ни в конечных продуктах, т. е. настывы образуются не вследствие простого налипания и намерзания материалов на футеровку, а в результате реакционных процессов, протекающих в шихте.

Сравнительное химико-минералогическое изучение настывов и продуктов вельцевания

Образцы настывов для исследования отбирали непосредственно из печей, остановленных на ремонт. Схема отбора проб приведена на рис. 94. Исследование проводили при помощи микроскопического, химического

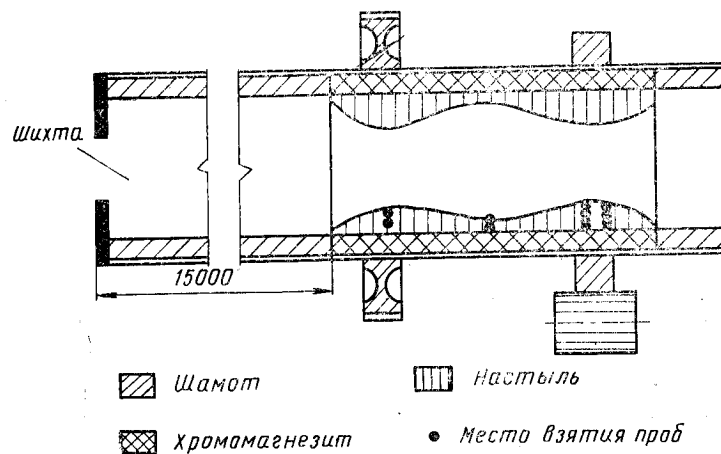


Рис. 94. Схема профиля вельц-печи в зоне образования настыва

и рентгеноструктурного анализов. Определяли также некоторые физические свойства материала, слагающего настывы: плотность пористость и температуру плавления.

Макроскопическая характеристика настыли

Настыль представляет собой слоистое образование темно-серого цвета. По всей толщине она пориста. Пористость нередко переходит в паздреватость. Размер пор колеблется от долей миллиметра до 2—4 мм. Форма пор и пустот, а также их ориентировка самые разнообразные, однако при этом встречаются цепочки пустот, имеющих в разрезе уплощенно-линзовидную форму и ориентированных соответственно слоистости настыли. Эти ориентированные пустоты и поры располагаются по границам раздела между отдельными слоями настыли.

Слои настыли, различающиеся макроскопически, имеют мощность 5—10 мм, причем в каждом таком слое наблюдается еще более тонкослоистое чередование материала, что хорошо видно в шлифах под микроскопом. Макроскопически отдельные слои различаются между собой главным образом тем, что одни имеют равномерное зернистое строение, а другие — шестоватое, обусловленное вытянутостью минеральных агрегатов в вертикальном направлении.

Слоистость, вызванная чередованием полосок, сложенных разнородным материалом, отмечалась лишь у контакта настыли с кирпичом и в ее внешней части, расположенной вблизи рабочего пространства печи. В первом случае слоистость обусловлена чередованием прослоек силикатного и сульфидного материала, а во втором — чередованием плотных и рыхлых прослоек. У настыли из этой зоны также несколько своеобразный вид: она имеет темный цвет и характерное коркоподобное, или черепитчатое, сложение с неровными, бугристыми, похожими на натечные поверхностями раздела между отдельными слоями.

Такой вид характерен для только что образовавшейся настыли, которая со временем в условиях работающей печи несколько уплотняется и приобретает более однородное строение.

В целом в теле настыли и участке кирпичной кладки, на которой она образовалась, можно выделить зоны, отличающиеся не только внешним видом, но и некоторыми физическими свойствами:

1. Зона кирпича, переходная к настыли. Кирпич имеет более плотное тонкозернистое строение, темно-серый

цвет и металлический блеск. В отдельных участках кирпич трещиноват. Мощность зоны 5 мм.

2. Зона настыли, примыкающая к кирпичу. Она резко ограничена от предыдущей зоны, имеет плотное тонкозернистое строение и темно-серый, почти черный цвет. Мощность ее 5—10 мм. Плотность материала, слагающего эту часть настыли, составляет 3,9.

3. Собственно настыль мощностью 400—700 мм. Граница ее с предыдущей зоной нерезкая. Микроскопическая характеристика настыли дана выше. Плотность слагающего материала колеблется в пределах 3,6—3,7. Пористость составляет от 10 до 15%. Какой-либо закономерности в расположении более и менее пористых участков не отмечается.

4. Краевая зона настыли, прилегающая к рабочему пространству печи. Мощность ее непостоянная (обусловлена неровной поверхностью настыли) и колеблется в пределах 30—40 мм. Эта зона характеризуется коркообразным строением и насыщенностью отдельных слоев углеродом.

Микроструктура и вещественный состав настыли

Зона кирпича, переходная к настыли.

В шлифах под микроскопом устанавливается, что хромомagneзитовый кирпич в этой зоне сложен округлыми агрегатами зерен периклаза (рис.95) и зернами темно-красного в проходящем свете хромита. В промежутках между зернами периклаза видны мельчайшие выделения форстерита Mg_2SiO_4 .

Агрегаты зерен периклаза в центральной части бесцветны, прозрачны и свободны от посторонних примесей. С периферии же они насыщены тончайшими львовидными выделениями магнезиоферрита $MgO \cdot Fe_2O_3$ и имеют темно-бурый до черного цвет, почти непрозрачный.

В связи с этим явлением интересно отметить следующее. Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов и В. В. Лапин [2] указали, что агрегаты зерен периклаза в магнезитовом кирпиче до службы, как правило, прозрачны, а после службы насыщаются магнезиоферритом и становятся непрозрачными. В нашем случае наблюдается обратное явление. Агрегаты периклаза из несслужившего кирпича по всей

своей массе наполнены включениями рудного минерала, благодаря чему почти непрозрачны. В участках же кирпича, подвергшихся воздействию рабочей среды печи, агрегаты периклаза мутные и непрозрачные только с периферии. Таким образом, мы имеем пример очищения минерала (периклаза) от посторонних примесей (магнезиоферрита) в процессе нахождения его в определенных физико-химических условиях. Очевидно, здесь, как и при твердофазном взаимодействии хромшпинелида с серпентином в восстановительных условиях, происходит восстановление трехвалентного железа магнезиоферрита до двухвалентного и миграция последнего в силикатную связку (располагающуюся в промежутках между зернами периклаза и хромшпинелида) с образованием вместо форстерита оливина $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$, обнаруженного в этой зоне кирпича.



Рис. 95. Микроструктура хромомагнезитового кирпича, примыкающего к настели. Агрегаты зерен периклаза (светлые) с периферии насыщены магнезиоферритом (темное). Свет проходящий. $\times 36$

Зона настели, примыкающая к кирпичу

Эта зона сложена главным образом силикатными минералами, по оптическим свойствам отвечающими репериту (цинковистому фаялиту) или геденбергиту (пироксену). Среди них наблюдаются включения феррита цинка, выделения офалерита и редкие кристаллики зеленой шпинели ганита, а также единичные зерна периклаза и хромшпинелида. Структура настели полнокристаллическая (рис. 96).

Контакт настели с кирпичом, как видно на рис. 96, резкий, однако мельчайшие выделения силикатов проникают и в кирпичную кладку, где располагаются в проме-

жутках между агрегатами зерен периклаза и хромита, в трещинах, развитых в кирпиче, и в швах между отдельными блоками. На это обстоятельство мы обращаем внимание потому, что, по-видимому, в тесную связь с ним, как об этом будет сказано ниже, надо ставить вопрос скрепления настели с кирпичом.

Количественное соотношение минералов в описываемой зоне приблизительно такое, %:

Репперит $(\text{Fe, Mn, Zn})_2\text{SiO}_4$	90—95
Геденбергит $(\text{Ca, Fe, Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$	2—3
Феррит цинка $(\text{Fe, Zn, Mn})_3\text{O}_4$	2—3
Сфалерит ZnS	1—1,5
Ганит ZnAl_2O_3	1—1,5

Репперит наблюдается в виде агрегатов тесно сросшихся зерен неправильной формы, размером в сотые и десятые доли миллиметра. Минерал бесцветный, оптически двуосный, отрицательный; $N_g = 1,790 \pm 0,005$; $N_p = 1,756 \pm 0,005$. В кристаллах отмечается спайность в одном направлении. Угасание относительно спайности прямое. Минерал с такими оптическими свойствами, согласно данным В. В. Лапина [10], относится к репериту.

Геденбергит является основным шлаковым минералом в настели завода Укрцинка. Он образует агрегаты таблитчатых и неправильной формы зерен, размером в сотые и десятые доли миллиметра. Его оптические константы: $N_g = 1,740 \pm 0,005$; $N_p = 1,720 \pm 0,005$, двуосный положительный.

Феррит цинка образует мелкую, рассеянную вкрапленность в агрегате реперита. Форма зерен его округлая, полигональная и неправильная; размер — сотые и тысячные доли миллимет-



Рис. 96. Микроструктура настели примыкающей к кирпичу. Настель сложена реперитом (белое) с включениями в нем зерен феррита цинка и ганита (черное). Свет проходящий. $\times 36$

ра. Минерал в проходящем свете непрозрачный, а в отраженном имеет серый цвет и отражательную способность, равную примерно 16, т. е. несколько меньшую, чем у сфалерита. В косом свете наблюдаются слабые внутренние рефлексии оранжевого цвета. Минерал слабо магнитен, реактивами не травится, твердость его высокая. По совокупности оптических и физических свойств мы отнесли его к франклиниту. Однако, по данным рентгеноструктурного анализа (табл. 27), он стоит ближе к феррофранклиниту, часть цинка в котором замещена двухвалентными железом и марганцем. В связи с этим нам хотелось бы остановиться на следующем.

Таблица 27

Межплоскостные расстояния феррита цинка из кека и настыли

Проба из кека		Франклинит (90)		Проба из настыли		Феррофранклинит (90)	
<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
3,9	1	3,04	3	3,03	1	3,00	3
2,94	1	2,94	3	—	—	—	—
2,52	10	2,51	10	2,54	10	2,55	10
1,616	10	1,610	10	1,619	7	1,620	8
1,484	10	1,480	10	1,500	8	1,492	9

В кеках, поступающих на вельцевание, феррит цинка присутствует в довольно большом количестве, поэтому можно считать, что и в настыли он не является новообразованием, а захвачен из шихты. Однако, по данным рентгеноструктурного анализа, феррит цинка из кека представляет собой франклинит с формулой $ZnO(Fe, Mn)_2O_3$. Феррит же цинка из настыли определяется как феррофранклинит с формулой $(Fe, ZnMn)O \cdot (Fe, Mn)_2O_3$.

Таким образом, в условиях вельц-процесса идет преобразование феррита цинка — замещение цинка железом и марганцем в результате восстановления, приводящего к возгонке цинка и переходу части марганца и железа в двухвалентное состояние.

Сфалерит в описываемой зоне присутствует в виде редких, неправильной формы зерен и небольших агрегатов среди репперита. Размер выделений сфалерита 0,2—0,4 мм. Его оптические и физические свойства обычные;

в проходящем свете минерал просвечивает буроватым цветом, в отраженном — имеет серый цвет и отражательную способность, равную примерно 17. Твердость его средняя; от паров царской водки минерал тускнеет и выявляет двойниковое строение.

Ганит встречен только в зоне настыли, примыкающей к кирпичу. Он присутствует в виде единичных кристалликов квадратной, треугольной и подобной формы среди репперита и в виде агрегатов, обрастающих зернами хромшпинелида. В кристаллах отчетливо видно зональное строение. Цвет минерала зеленый, причем в центральной части зерен темно-зеленый, а в периферийной — светло-зеленый. Минерал оптически изотропный; его показатель светопреломления $N=1,800 \pm 0,005$.

Принадлежность описываемого минерала к цинковой шпинели подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

Зерна ганита разбросаны по всей описываемой зоне настыли, но основная масса их тяготеет непосредственно к контакту с кирпичом, где располагалась, как уже указывалось, возле зерен хромита, часто обрастая их. Таким образом, присутствие хромшпинелида в этой зоне способствовало образованию цинкосодержащей шпинели, которая нарастала на зернах хромшпинелида как на затравках, частично даже замещая их.

Собственно настыль

За вышеописанной маломощной зоной, сложенной в основном силикатами, начинается тело собственно настыли. Граница между предыдущей зоной и настылью нерезкая и подчеркивается более обильной насыщенностью приконтактного участка собственно настыли зернами феррита цинка и сфалерита. Основными же минералами здесь по-прежнему остаются репперит или геденбергит. Дальше в глубь настыли от кирпича количество силикатов уменьшается и главным минералом становится сфалерит.

Строение настыли полосчатое, и в целом она представляет собой образование, состоящее из серии перемежающихся полосок мощностью 0,1—0,5—1 мм. Полоски сложены то сфалеритом с подчиненным количеством силикатных минералов с включениями выделений сфа-

лерита, то почти чистым сфалеритом или реперитом. Преобладающим же во всей массе настыли является сульфид цинка. При этом рентгеноструктурным анализом устанавливаются две его разновидности: обычный сульфид и скрыто кристаллическая разновидность — брункит (табл. 28).

Таблица 28

Межплоскостные расстояния сфалерита из настыли в сравнении с эталонными данными для сфалерита и брункита

Проба из настыли		Сфалерит (90)		Брункит (90)	
d/n	I	d/n	I	d/n	I
3,015	10	3,116	10	—	—
2,69	1	2,706	2	2,702	2
2,496	5	—	—	—	—
2,089	—	—	—	(2,109)	1
1,91	10	—	—	1,911	10
1,77	1	—	—	(1,785)	1
1,699	1	—	—	—	—
1,637	—	—	—	1,631	9
1,556	2	1,560	1	—	—
1,528	—	—	—	1,532	3
1,524	—	—	—	—	—
1,476	3	(1,496)	1	—	—
1,351	2	1,350	2	—	—
1,241	5	1,245	4	1,242	5
1,208	1	—	—	1,213	2
1,108	10	1,104	5	1,106	6
1,091	1	—	—	—	—
1,044	8	1,045	3	1,041	5
0,956	6	0,960	2	0,956	3
0,914	10	0,917	3	0,914	6

Наличие брункита в настыли представляет определенный интерес для понимания процесса образования сфалерита. Дело в том, что брункит, являясь скрыто кристаллической разновидностью сульфида цинка, образуется из коллоидальных аморфных масс в результате их кристаллизации [245]. В свою очередь сам брункит в процессе дальнейшей перекристаллизации превращается в обычный сфалерит. По-видимому, в настыли и происходит именно такой процесс образования сфалерита.

Заслуживает рассмотрения и характер взаимоотношений между силикатами, ферритом цинка и сфалеритом.

Зерна феррита располагаются главным образом внутри агрегатов реперита или геденбергита (рис. 97). Среди сфалерита они встречаются изредка и в резко подчиненном количестве. К тому же в этом случае включения феррита в сфалерите, как правило, окружены силикатными каемками.

Реперит и геденбергит образуют лапчатые, бухтообразные и другой формы агрегаты среди обособлений сфалерита, составляющего основную массу настыли. Та-



Рис. 97. Микроструктура настыли. Выделения реперита (серое) с включениями зерен феррита цинка (мелькие белые) среди сфалерита (светло-серое). $\times 70$

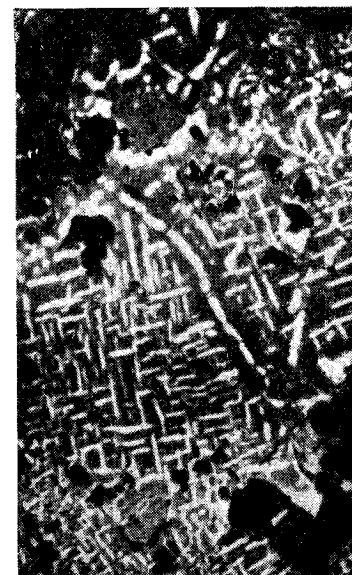


Рис. 98. Решетчатые выделения халькопирита в сфалерите. $\times 160$

кие взаимоотношения характерны почти для всех полюсок, из которых сложена настыль, и нарушаются они лишь в участках, где силикаты являются преобладающими.

Таким образом, можно сделать заключение что силикатные минералы кристаллизовались из расплава, в котором находились частички феррита цинка. Этот рас-

плав пропитывал массу образовавшегося здесь же сфалерита.

Кроме репперита, геденбергита, феррита цинка и сфалерита, в настывли встречаются выделения таких силикатных минералов, как энстатит $MgSiO_3$ и железистый геленит $2CaO \cdot (Fe, Al)_2O_3 \cdot SiO_2$. В незначительном количестве в настывли вместе со сфалеритом присутствуют минералы медного штейна — халькопирит $CuFeS_2$ (рис. 98) и кубанит $CuFe_2S_3$.

Для сооставления результатов микроскопического изучения настывли с данными химического анализа был сделан пересчет химического состава одной из проб на минералы, обнаруженные в этой пробе, и, таким образом, определено количественное содержание минеральных фаз. Оказалось, что сфалерит и брункит в собственно настывли составляют ~60% (мол.), репперит и другие силикаты ~30%, феррофранклинит ~6% и остальные 4% приходятся на минералы штейна.

Чтобы получить представление о том, как ведут себя основные составляющие настывли при высокой температуре, несколько образцов, выпиленных в виде кубиков, подвергали нагреванию в печи Таммана до $1500^\circ C$. В результате было установлено, что силикатная составляющая выплавлялась уже при $1160-1180^\circ C$, однако свою форму образцы сохраняли и после нагрева—они представляли собой пористую губку, состоящую из сульфида цинка.

Вещественный состав продуктов вельцевания¹

Для выяснения вопроса о том, продукты какой стадии технологического процесса являются основными составляющими настывли, исследовали промежуточные продукты вельцевания (реакционную массу) и конечные (клинкер и вельц-окись).

Реакционная масса

Пробы реакционной массы отбирали непосредственно во время работы печи через специальные отверстия в

¹ По материалам кандидатской диссертации В. А. Зориной (Москва, 1967).

кожухе, помещали в терметические емкости и закачивали в воде.

Образцы с 7-го и 14-го метра печи по составу практически не отличались от исходного кока, в массе которого присутствовали частицы кокса.

Пробы с 14—21-го метра, где проходили основные процессы настывлеобразования, представляли собой плотные окатыши или агломератовидные массы с включениями кусочков кокса.

Основными составляющими их были агрегатные скопления частиц сульфида цинка и феррита цинка, скрепленные силикатным материалом репперитом и стекловидной фазой ($N=1,700$). В небольшом количестве присутствовали выплавки штейна, содержащего сульфиды меди и железа.

Клинкер

Клинкер по внешнему виду и вещественному составу представляет собой шлаковую массу с включениями обломков кокса, округлых обособлений кричного железа и выплавок штейна. Основной фазой клинкера является железисто-кремнеземистое стекло ($N=1,690 \pm 0,020$), с включениями корольков сернистого железа и обособлений штейна; химический состав приведен в табл. 26.

Вельц-окись

Вельц-окись является порошковой тонкодисперсной массой, основу которой составляют частицы окиси цинка — анизотропные, зеленоватые с показателями светопреломления $N'_e=2,02$; $N'_o=2,01$. По данным химического анализа (см. табл. 26), содержание ZnO в продукте составляет ~80%.

Другими составляющими являются окислы свинца, кадмия, частицы которых из-за малого размера оптически неопределимы.

Причины и механизм процесса настывлеобразования

Проведенными исследованиями установлено, что настывли в вельц-печах состоят главным образом из сульфида цинка и силикатов — железо-цинковистого (реппе-

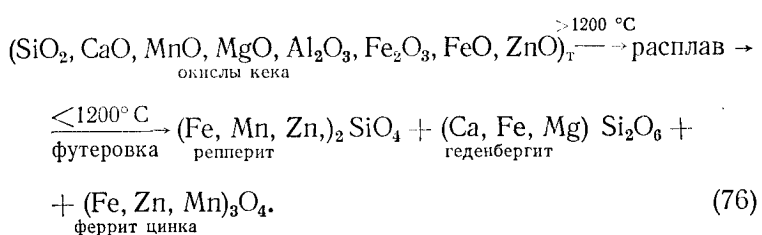
рита) или известково-магнезиально-железистого (геденбергита).

Вещественный состав настыли отличается от состава исходного сырья и конечных продуктов вельцевания. По сравнению с кеком настыль обогащена цинком и сульфидной серой при полном отсутствии сульфатной. По сравнению с клинкером в настыли значительно меньше железа и типичных шлаковых компонентов — кремнезема, глинозема и извести. В отличие от вельц-оксида в настыли не содержится окиси цинка.

Настыль представляет собой образование, в котором каркасом служит сульфид цинка, а наполнителем — силикатный материал. Образование сульфида предшествует кристаллизации силикатных минералов.

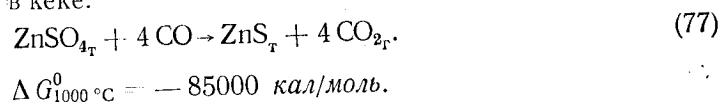
Скрепляется настыль с футеровкой силикатной фазой. Размягчение и плавление силикатного материала настыли идут при сравнительно низких температурах (1160—1180°C).

Механизм процесса настылеобразования можно представить себе следующим образом. По мере продвижения шихты в область высоких температур из окислов, содержащихся в кеке, образуется силикатный расплав, который скапливается на поверхности футеровки, частично взаимодействует с ней и проникает в поры и трещины огнеупоров. Под влиянием охлаждающего действия стенок печи расплав намерзает на футеровке, образуя первый слой настыли:



Температура газового пространства в этой зоне печи выше температуры у футеровки под слоем шихты, поэтому при вращении печи слой образовавшегося силиката, омываясь газами, размягчается, что способствует налипанию на него реакционной массы, состоящей из сульфида, феррита цинка и силикатной основы. Суль-

фид цинка образуется здесь из сульфата, содержащегося в кеке:



Причем вначале образуется тонкодисперсный сульфид — брукит, который впоследствии рекристаллизуется в сфалерит.

Таким путем в процессе вращения печи образуются все новые и новые слои настыли. Толщина каждого нового слоя определяется главным образом количеством образовавшегося сульфида цинка за время одного оборота печи, поскольку другие составляющие реакционной массы в условиях вельц-процесса разрушаются. Феррит цинка почти полностью восстанавливается, при этом восстановленный цинк идет в вельц-окись, а железо и марганец — преимущественно в клинкер. Основная масса силикатного материала также идет в клинкер и лишь частично задерживается среди образовавшегося сульфида цинка.

Таким образом, первопричиной настылеобразования является наличие в исходном сырье сульфата цинка, который в процессе восстановления дает начало образованию сульфида, устойчивого в условиях вельц-процесса и благодаря этому непрерывно накапливающегося в печи.

Были намечены пути по предотвращению настылеобразования. Было предложено, во-первых, ограничивать содержание сульфатной серы в кеках, поступающих на вельцевание, и, во-вторых, обеспечивать непрерывное окисление образующегося сульфида путем подачи кислорода в зону образования настыли [246].

НАСТЫЛЕОБРАЗОВАНИЕ ВНЕ РЕАКЦИОННЫХ ЗОН ПЕЧЕЙ

Во всех пирометаллургических процессах важную роль играет газовая фаза. Она является и восстановителем для сырьевых материалов и в ряде случаев окислителем для промежуточных или конечных продуктов. В газовой фазе транспортируется огромное количество веществ, образующихся в результате высокотемпературных химических взаимодействий. Газовая фаза нередко

служит причиной расстройств нормального хода металлургических печей, что чаще всего связано с образованием настывей вне реакционных зон печей, главным образом в газоходных трактах.

Для успешной борьбы с настывями необходимо иметь четкое представление о причинах и механизме их образования. Это в полной мере распространяется и на настыви, возникающие из газовой фазы. Здесь очень важно знать, явились настыви результатом отложения пыли или конденсации возгонов или возникли как продукт реакционного взаимодействия газов.

Решение этих вопросов немисливо без привлечения данных петрографии. Так, с помощью петрографических исследований были выяснены причины и механизм образования настывей в газоходах и на колошнике доменных печей [15], в насадках регенераторов и поднасадочных боровых мартеновских печей [13, с. 191; 39, с. 89], а также в подсводовом пространстве закрытых ферросплавных электропечей [40, 41]. На анализе одного из этих процессов мы и остановимся.

НАСТЫЛЕОБРАЗОВАНИЕ ПОД СВОДОМ ЗАКРЫТЫХ ПЕЧЕЙ, ВЫПЛАВЛЯЮЩИХ 75%-НЫЙ ФЕРРОСИЛИЦИЙ

В последние годы в ферросплавной промышленности начали эксплуатировать электропечи закрытого типа с загрузкой шихты в кольцевые зазоры (воронки) вокруг электродов (рис. 99). Такая конструкция дает возможность утилизировать колошниковые газы, способствует значительному улучшению условий эксплуатации печей, предотвращает загрязнение атмосферы отходящими газами и обеспечивает снижение потерь выплавляемого металла с газами [101, 106, 122, 247].

В закрытых печах уже освоена выплавка 45%-ного ферросилиция и ферросиликохрома некоторых марок. Однако производство 75%-ного ферросилиция и других сплавов на основе кремния, для получения которых необходимы более высокие температуры, в закрытых печах встречает трудности. Одной из причин этого является быстрое зарастание подсводового пространства печей настывями. В результате настывлеобразования нарушается циркуляция газа, создаются перепады давления в разных участках подсводового пространства, затрудня-

ется работа газовытяжной системы и печи по несколько раз в сутки останавливаются для очистки.

Первые представления о причинах зарастания подсводового пространства сводились к тому, что под сводом на колошнике накапливается пыль шихтовых материалов, выносимая газовым потоком, которая спекается

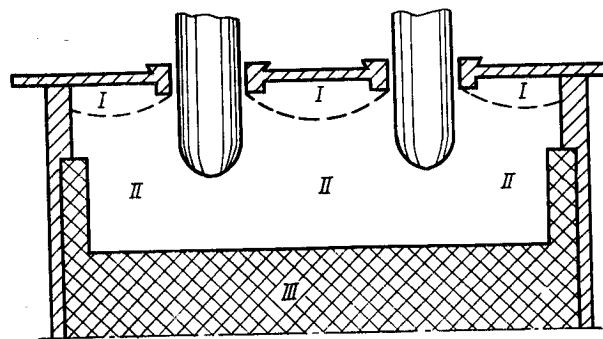


Рис. 99. Схема закрытой ферросплавной электропечи:
I — подсводовое пространство; II — шихта и продукты плавки;
III — углеродистая футеровка

и образует настыви. Исходя из этого, делали попытки отмывать шихту от пыли перед подачей в печь, однако положительных результатов это не дало.

Согласно другим взглядам, настыви образуются из-за попадания под свод окиси кремния SiO_2 , продукты распада и окисления которой и способствуют настывлеобразованию [247]. Однако изучение состава настывей показало, что в них содержится не только кремнезем, но и такие компоненты, как карбид кремния, сажистый углерод и др.

Для того чтобы разобраться в причинах и механизме возникновения настывей, было проведено их детальное исследование с помощью петрографического, химического и термодинамического методов анализа. Материалом для исследования служили пробы настывей одной из печей Кузнецкого завода ферросплавов, отобранные во время остановок печи для очистки подсводового пространства.

Химико-минералогическое изучение настылей

Строение и фазовый состав

По внешнему виду настыли довольно разнообразны. Одни представляют собой грубопористые, ноздреватые агломератовидные массы светло-серого, голубовато-серого и белого цвета (рис. 100). Это наиболее прочные и трудноудаляемые из печи спеки. Располагаются они, как

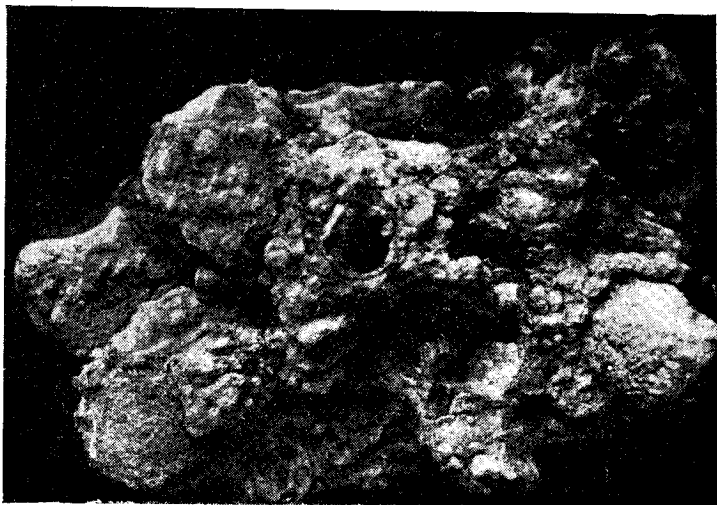


Рис. 100. Внешний вид настыли из подсводового пространства

правило, на поверхности колошника. На сводовой плите подобных наростов не наблюдается.

Другая пемзовидная разновидность спеков имеет зеленовато-серый или пепельно-серый цвет. Они мелкопористые и рыхлые, а в отдельных участках имеют своеобразное гроздевидное, губчатое или плотное скорлуповатое строение. Эти спеки также располагаются на поверхности колошника. Здесь же встречаются рыхлые мелкобугорчатые образования, состоящие из комочков сажистого углерода, покрытых пленкой сконденсировавшихся возгонов.

На сводовой плите образуются характерные сталактитоподобные натечные наросты, имеющие параллель-

но слоистое, концентрически зональное или извилисто-полосчатое ажурное строение (рис. 101). Некоторые натечные агрегаты имеют шестоватое, или столбчатое, строение.

На водоохлаждаемом оборудовании в подсводовом пространстве образуются тонкодисперсные слоистые на-



Рис. 101. Ритмично-полосчатое строение настыли, состоящей из чередующихся слоев $\text{SiO}_2 + \text{SiC}$, $\text{SiO}_2 + \text{Si}$, SiO_2 . Натуральная величина

леты зеленого цвета, толщина которых незначительна, и они легко смелушиваются с поверхности.

Микроскопическое изучение образцов настылей показало, что как по строению, так и по фазовому составу они неодинаковы.

Светло-серые и белые разновидности состоят преимущественно из тонкокристаллического кремнезема — кристобалита. В одних случаях это волокнистый анизотропный β -кристобалит, в других — изотропный метакристобалит. На поверхности этих настылей иногда встречаются налеты изотропного аморфного кремнезема. Среди массы кристобалита встречаются также участки, содержащие распыленные дисперсные частицы кремния и карбида кремния.

Пемзовидные зеленовато-серые спеки и настыли состоят из агрегатных скоплений дисперсных частиц кар-

бида кремния в массе кремнезема, который, по данным рентгеноструктурного анализа, является β -кristобалитом. Среди этого карбидкремнеземистого материала встречаются и дисперсные частицы кремния, являющиеся продуктом распада SiO . Однако чаще агрегатная смесь $\text{Si}-\text{SiO}_2$, образующаяся из SiO , располагается в виде самостоятельных полос или участков неправильной формы с довольно четкими границами (рис. 102).

Рыхлые образования, отлагающиеся на поверхности колошника, состоят из комочков сажистого углерода, покрытых пленкой возгонов, представляющих собой продукты распада SiO . Карбид кремния в виде скоплений



Рис. 102. Микроструктура настыли, состоящей из слоев SiO_2+SiC (светлые) и SiO_2+Si (темные). Снято в темном поле. $\times 70$



Рис. 103. Внешний вид настыли со сводовой плиты. Натуральная величина

дисперсных частиц в смеси с SiO_2 присутствует здесь в незначительном количестве и располагается в виде каемок на границе скоплений углерода. В этих пробах интерес вызывает характер взаимоотношения частиц кремния с массой кремнезема, в которой они располагаются.

В отличие от обычно наблюдаемых продуктов распада SiO , где кремний среди кремнезема присутствует в виде мелких глобуль, в описываемых пробах кремний встречается в виде частиц неправильной формы. Нередко эти частицы имеют закономерное расположение — то в виде цепочек, оконтуривающих участки полигональной формы, то в виде веерообразно расходящихся строчек. Кремнезем в этих пробах не «чистый», а насыщенный еще более тонкодисперсной взвесью частиц, практически неразличимых при максимальных увеличениях микроскопа. Лишь в участках возле более крупных обособлений кремния возникают каемки прозрачного SiO_2 , что свидетельствует об очистке кремнезема в результате собирательной кристаллизации кремния. Неправильная форма частиц кремния и расположение их по определен-

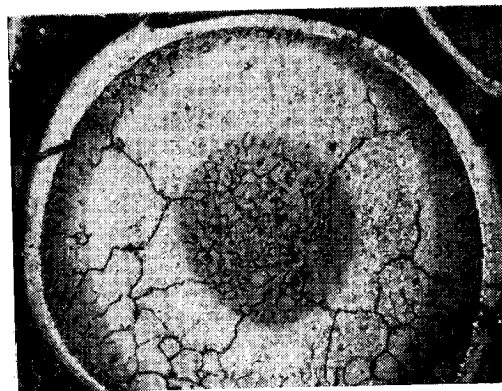


Рис. 104. Микроструктура сталактита настыли, состоящего из кремнезема (основа) и кремния (белые включения). Поперечный срез. $\times 160$

ным направлениям свидетельствуют о том, что обособление их происходило при затвердевании кремнезема. Полигональное и веерообразное расположение частиц кремния обусловлено приуроченностью их к трещинам такого направления. Последние возникли в кремнеземе при формировании сферолитовых и полигональных агрегатов кристобалита, так же как при кристаллизации гелей [177].

Сталактитоподобные настыли (рис. 103), нарастающие на сводовой плите, имеют, как правило, натечный

вид (рис. 104) и слоистое строение. Непосредственно у поверхности плиты слоистость прямолнейная (рис. 105); ниже, на расстоянии 1—2 мм от поверхности, слои начинают извилисто «провисать». Расстояние между более ранними и последующими слоями в параллельно слоистых участках меньше, чем в наиболее провисших участках. Таким образом, имеются все признаки того, что эти образования возникли патечным путем, т. е. продукты, их слагающие, прошли стадию расплава. Эти настыли нарастали на расстояние до 200 мм от поверхности плиты.



Рис. 105. Слоистое строение настыли со сводовой плиты. Снято в темном поле. $\times 70$

Слоистое строение настылей обусловлено различием не только во времени отложения материала, но в его составе. Одни слои сложены тонкодисперсной смесью карбида кремния и кремнезема, другие — кремнеземом и кремнием, являющимися продуктом распада SiO, третьи — чистым кремнеземом (кristобалитом), четвертые — смесью дисперсного карбида кремния и частиц кремния с кремнеземом. Между одними слоями существуют резкие границы, между другими — постепенные переходы. Какой-либо закономерности в чередовании слоев разного состава от поверхности плиты в сторону подсводового пространства не отмечается. У основания настыли материал более дисперсный, в поверхностных слоях образцов часто преобладает кремнезем.

Следует еще сказать, что характерной для описываемых настылей является пористость, которая, судя по ее характеру, образовалась в результате газовыделения из еще вязкого материала настылей. В слоях, прилегающих непосредственно к плите, т. е. в более охлаждаемых участках, пор практически нет.

Налеты на водоохлаждаемом оборудовании состоят из тончайших слоев смеси дисперсного карбида кремния с кремнеземом и слоев, сложенных дисперсными продуктами распада SiO.

Химический состав

Все описанные разновидности настылей, спеков и налетов состоят практически из одних и тех же компонентов, только в разных количествах (табл. 29).

В связи с тем что в изучаемых продуктах одновременно присутствовали как в свободном состоянии, так и в виде соединений углерод (C, SiC) и кремний (Si, SiC, SiO₂), раздельное определение которых затруднено, в пробах, отдаваемых на химический анализ, параллельно определяли и фазовый состав. Результаты химического анализа сопоставляли с данными микроскопии и пересчитывали, если сумма составляла больше 100%.

Ниже дается примененная схема пересчета результатов химического анализа материалов, содержащих C, SiC, SiO₂, Si, когда углерод определяется суммарно из соб-

Таблица 29

Химический состав настылей из подсводового пространства, % (по массе)

Номер пробы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiC	CaO	MgO	Fe _{общ}
A-45	83,31	Сл.	1,74	0,19	1,40	1,44
A-45a	67,7	»	2,05	0,10	2,13	0,64
A-53-I	76,56	0,25	16,51	0,22	2,12	1,0
A-53-III	65,42	0,22	20,44	0,44	2,08	1,28
A-58	78,28	1,01	7,6	0,56	2,04	1,5
A-59-I	91,04	0,66	0,56	0,63	1,97	2,2
A-59-III	93,87	0,86	1,10	0,32	1,36	0,87
A-60	72,25	1,77	11,0	1,28	3,87	1,3
A-61	87,24	0,54	5,82	0,30	2,60	1,6
A-63	73,85	Сл.	13,2	Сл.	2,30	0,92
A-64	68,34	1,84	9,76	1,97	4,10	2,0
A-136	77,0	1,73	7,38	0,34	1,93	1,96
A-71	50,64	2,75	16,13	1,94	10,45	7,0
A-71-I	67,87	0,77	6,58	1,23	4,24	3,02
A-72-I	77,56	0,19	16,20	0,46	3,2	0,97
A-72	88,21	0,70	2,93	1,30	3,49	0,80

Продолжение табл. 29

Номер пробы	F ₂	C	S	Si _{эл}	Σ
A-45	0,36	10,67	0,8	0,46	100,08
A-45a	0,2	7,28	0,35	19,6	99,89
A-53-I	0,36	2,65	0,04	0,32	100,01
A-53-III	0,26	0,87	0,06	—	90,60
A-58	0,52	1,22	0,06	7,22	100,1
A-59-I	0,22	0,29	0,09	—	97,60
A-59-III	0,28	0,13	0,03	1,20	100,00
A-60	0,35	2,50	0,02	5,65	99,90
A-61	0,44	1,06	0,14	0,2	99,94
A-63	0,78	0,89	0,18	7,8	100,00
A-64	0,48	3,67	0,05	7,8	100,00
A-136	—	4,59	0,60	—	95,50
A-71	0,19	0,76	0,01	14,2	100,00
A-71-I	0,12	2,02	0,004	14,2	100,00
A-72-I	0,14	0,94	0,02	0,32	100,00
A-72	0,33	1,50	0,18	0,60	100,00

ственно углерода и SiC, а кремнезем из собственно SiO₂, SiC, Si:

$$\text{SiC} \cdot 0,3 = x;$$

$$C_{x,a} - x = C_{\text{истин}};$$

$$\text{SiC}_{x,a} \cdot 1,5 = y;$$

$$\text{SiO}_{2x,a} - y = z;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_{3x,a} + \text{CaO}_{x,a} + \text{MgO}_{x,a} + \text{SiC}_{x,a} + C_{\text{истин}} + \dots + z = 100 + m,$$

$$\text{где } m = \text{O}_2;$$

$$m \cdot 1,87 = n;$$

$$z - n = \text{SiO}_{2\text{истин}};$$

$$n \cdot 0,466 = \text{Si}_{\text{истин}}.$$

Кратко поясним эту схему:

1) SiC_{x,a}, C_{x,a}, SiO_{2x,a} — данные химического анализа соответствующих компонентов;

2) цифры 0,3; 1,5; 1,87; 0,466 — коэффициенты для перевода SiC в C, SiC в SiO₂, O₂ в SiO₂, SiO₂ в Si соответственно;

3) z — суммарная величина SiO₂, включающая SiO_{2истин} и SiO₂, образовавшееся за счет окисления кремния в процессе анализа;

4) m — величина, избыточная против 100% и представляющая собой количество кислорода, пошедшего на окисление Si.

После пересчета оказалось, что основными составляющими настывлей являются кремнезем, карбид кремния и элементарный кремний, а в некоторых пробах и углерод. В подчиненном количестве (десятые доли процента и редко 1—2%) присутствуют глинозем и окись кальция. В состав каких фаз они входят, не установлено. Характерным является довольно высокое содержание окиси магния — от 1,3 до 10%. MgO наблюдается на поверхности спеков и в порах в виде серебристо-серых моховидных скоплений, какие обычно образует отложившаяся из газовой фазы окись магния. Заслуживает внимания довольно высокое содержание фтора¹ (от 0,12 до 0,78%). Сера содержится в количестве от тысячных долей до 0,8%.

Причины и механизм образования настывлей

Исходя из сказанного о внешнем виде, строении, фазовом и химическом составе настывлей, а также учитывая, что ни в одной из проб не было обнаружено частиц пыли исходных шихтовых материалов, можно сделать вывод о том, что эти образования являются продуктами конденсации возгонов, а отличия их друг от друга обусловлены разными условиями, в которых они отлагались: одни образовывались в более холодных участках подсводового пространства, другие — в более горячих; одни — при одном составе газовой фазы, другие — при другом и т. д.

Для того чтобы составить представление о химизме образования описанных продуктов, мы попытались, исходя из общих сведений о составе газовой фазы в подсводовом пространстве и данных о составе самих настыв-

¹ В этот период в шихту добавляли плавиковый шпат.

лей, проанализировать ряд реакций, идущих с образованием веществ, слагающих настыли. Главными составляющими газовой фазы при выплавке ферросилиция являются окись углерода и окись кремния, поэтому можно считать, что конденсаты, выпадающие из этой газовой смеси, образуются в результате или превращения самих составляющих, или их взаимодействия.

Возможные и термодинамически наиболее вероятные реакции в системе Si—O—C приведены в табл. 30.

Все продукты перечисленных реакций присутствуют в изученных пробах. Чтобы установить, по какой или по каким из этих реакций образовывались вещества, слагающие настыли тех или иных разновидностей, мы применили следующий метод. Пересчитав данные химического анализа для каждой пробы на четыре основных компонента (SiO₂, SiC, C, Si), переводя проценты (по массе) в молекулярные количества¹ и зная (по данным микроскопического изучения), в каких соотношениях в пробах находятся слагающие их фазы, мы рассчитали, какое количество (в молекулярных процентах) фаз образовалось в пробах по соответствующей реакции. Результаты этих расчетов приведены на рис. 106. В тех пробах, где количество углерода было большим, чем его могло образоваться по реакции (3), и углерод наблюдался в виде самостоятельных скоплений, а не в тесной смеси с кремнеземом, там мы считали, что углерод мог возникнуть в результате реакции 2CO → C + CO₂.

В порядке иллюстрации приведен пример расчета пробы А-63 (табл. 31).

Проба состоит из 1280 долей кремнезема, 300 долей элементарного кремния, 75 долей углерода, 340 долей карбида кремния. Кремний в пробе присутствует в виде дисперсных частиц в массе кремнезема, и весь он образовался, несомненно, по реакции (1). Следовательно, по этой реакции вместе с 300 мольными долями кремния образовалось и 300 долей кремнезема. Карбид кремния, как устанавливается по шлифам, находится в тесной смеси с кремнеземом, и можно считать, что они образовались совместно по реакции (2). Следовательно, по

¹ Молекулярные количества или мольные доли — это проценты по массе, деленные на молекулярную массу и выраженные в целых числах.

Таблица 30

Уравнения температурной зависимости давления газовой смеси в системе Si—O—C

Реакция	$\lg K_p = -\frac{\Delta H_T^0}{4,575 T} + \frac{\Delta S_T^0}{4,575}$	$t_{\Sigma p_i = 1 \text{ атм}}^{\circ} \text{C}$ $\left(p_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \text{ атм} \right)$	$T \downarrow, p \uparrow \uparrow$
1. $2 \text{ SiO}_r \rightarrow \text{Si}_{\text{ж}} + \text{SiO}_{2\text{ж}}$	$\lg p_{\text{SiO}} = -\frac{15200}{T} + 7,28$	1815	$T \downarrow, p_{\text{SiO}} \uparrow$
2. $3 \text{ SiO}_r + \text{CO}_r \rightarrow \text{SiC}_r + 2 \text{ SiO}_{2\text{ж}}$	$\lg p_{\text{SiO}}^3 p_{\text{CO}}^{-1} = \frac{68000}{T} - 32,9$	1745	$T \downarrow, p_{\text{SiO}} \uparrow$
3. $\text{SiO}_r + \text{CO}_r \rightarrow \text{SiO}_{2\text{ж}} + \text{C}_r$	$\lg p_{\text{SiO}}^{-1} p_{\text{CO}}^{-1} = \frac{32090}{T} - 16,4$	1607	$T \downarrow, p_{\text{SiO}} \uparrow$
4. $2 \text{ SiO}_r + 2 \text{ CO}_r \rightarrow \text{SiC}_r + \text{SiO}_{2\text{ж}} + \text{CO}_2$	$\lg \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{SiO}}^2 p_{\text{CO}}} = \frac{45000}{T} - 25,7$	1417	$T \downarrow, p_{\text{SiO}} \uparrow$

Реакция	$\lg K_p = -\frac{\Delta H_T^0}{4,575 T} + \frac{\Delta S_T^0}{4,575}$	$t_{\Sigma p_i}^0 = 1 \text{ атм } ^\circ\text{C}$ $\left(p_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \text{ атм} \right)$	$T \downarrow, p \uparrow \uparrow$
5. $\text{SiO}_T + \text{CO}_T \rightarrow \text{Si}_k + \text{CO}_{2T}$	$\lg \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{SiO}} p_{\text{CO}}} = \frac{6600}{T} - 6,9$	622	$T \downarrow, p_{\text{SiO}} \downarrow$
6. $\text{SiO}_T + 3 \text{CO}_T \rightarrow \text{SiC}_T + 2 \text{CO}_{2T}$	$\lg \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{SiO}} p_{\text{CO}}^3} = \frac{21500}{T} - 18,0$	873	$T \downarrow, p_{\text{SiO}} \downarrow$
7. $2 \text{CO}_T \rightarrow \text{C}_T + \text{CO}_{2T}$	$\lg \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} = \frac{8400}{T} - 8,95$	690	$T \downarrow, p_{\text{CO}} \downarrow$
8. $\text{SiO}_T + \text{CO}_{2T} \rightarrow \text{SiO}_{2T} + \text{CO}_T$	$\lg \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{SiO}} p_{\text{CO}_2}} = \frac{27650}{T} - 9,6$	2470	$T \downarrow, p_{\text{SiO}} \downarrow$

* n_i — стехиометрические коэффициенты газовых компонентов в уравнении химических реакций.

этой реакции с 340 долями карбида кремния образовалось 680 долей кремнезема. Углерода в виде самостоятельных скоплений в пробе

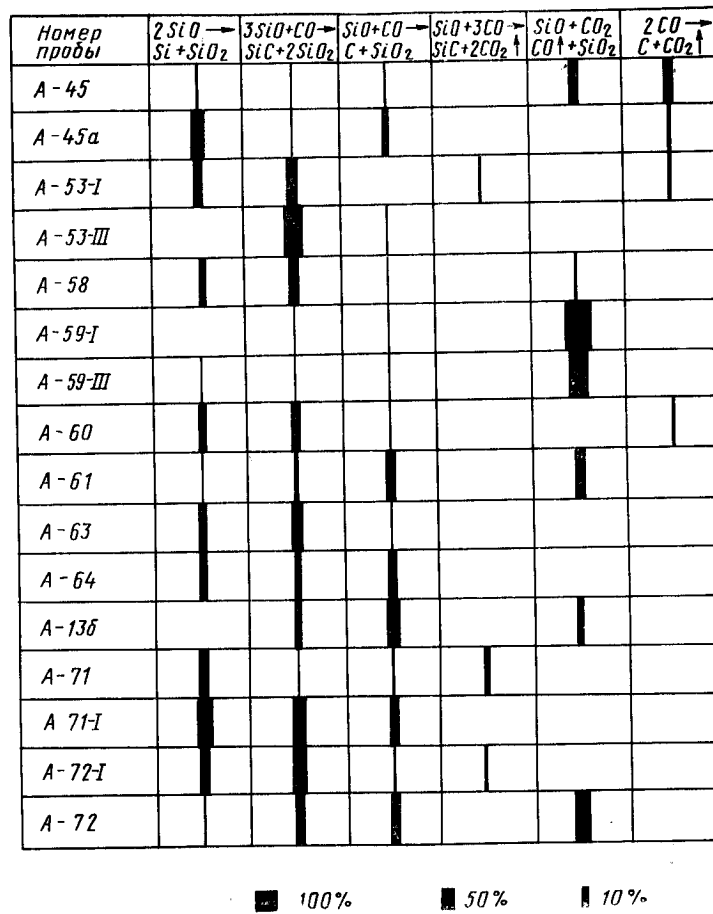


Рис. 106. Количественное соотношение фаз, образовавшихся по разным реакциям, в пробах настывлей и спеков

мы не обнаружили, поэтому можно считать, что он подобно карбиду кремния в дисперсном состоянии находится в ассоциации с кремнеземом и мог образоваться

по реакции (3). В этом случае с 75 долями углерода образуется и 75 долей кремнезема.

Остальной кремнезем — 225 долей [1280—(300+680+75)] ни с какими другими конденсированными

Таблица 31

Пересчет химического состава проб на количество фаз, образовавшихся по разным реакциям

Реакции	Продукты реакции	Количество образовавшихся фаз		Σ
		молекулярное количество	% (мол.)	
$2 \text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$	Si	300	15,7	31,4
	SiO_2	300	15,7	
$3 \text{SiO} + \text{CO} \rightarrow \text{SiC} + 2 \text{SiO}_2$	SiC	340	17,0	51,0
	SiO_2	680	34,0	
$\text{SiO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{SiO}_2$	C	75	3,7	7,4
	SiO_2	75	3,7	
$\text{SiO} + 3 \text{CO} \rightarrow \text{SiC} + 2 \text{CO}_2$	SiC	—	—	—
	$\text{CO}_2 \uparrow$	—	—	
$\text{SiO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}$	SiO_2	225	11,3	—
	$\text{CO} \uparrow$	—	—	
$2 \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	C	—	—	—
	$\text{CO}_2 \uparrow$	—	—	

фазами в пробе не связан, и можно считать, что он образовался по реакции (8).

Таким образом, были пересчитаны результаты химических анализов всех проб. Полученные данные показывают (см. табл. 30), что наибольшее количество материала, слагающего настylie, образовалось по реакциям

(1, 2, 3 и 8). Реакции эти были возможны при условии, что в газовой фазе были большие концентрации SiO [реакции (1—3)] или много кислорода [реакция (8)].

Термодинамические данные свидетельствуют о том, что при больших содержаниях SiO в исходной газовой смеси химические взаимодействия в ней с образованием конденсированных фаз должны начинаться уже при высоких (1800—1500°C) температурах. Это значит, что, если газ поднимается из глубоких, высокотемпературных зон печи, то, проходя через верхние, более низкотемпературные горизонты, он должен разлагаться и давать конденсаты на кусках шихты, температура которой при нормальном ходе печи в верхней части не превышает 1000°C. В подсводовое пространство в этом случае должен поступать газ, практически свободный от SiO. Однако в действительности, как видно по настylieм, этого нет. Под свод печи поступает газовая смесь, обогащенная окисью кремния, что свидетельствует о ее перегретости, а следовательно, и о том, что газ прорывается в подсводовое пространство непосредственно из глубоких реакционных зон, практически не фильтруясь столбом шихты. А это значит, что газ не равномерно просачивается через шихту, а прорывается в виде свищей и только под сводом охлаждается до температур, благоприятных для реакционных взаимодействий, в результате которых и выпадают конденсаты, дающие начало росту настylieй.

Примечательно, что даже для эквимольного состава газа [реакции (3—5)], возможны три комбинации продуктов взаимодействия в зависимости от температуры. Если газовая смесь сильно обогащена окисью углерода, то ее распад начинается при температурах ниже 900°C [реакции (6, 7)] и продукты этого распада существенной роли в процессе настylieобразования не играют (см. рис. 106).

Наличие CO_2 в газовой фазе обусловлено подсосами воздуха в подсводовое пространство при нарушении его герметичности.

Большую роль в настylieобразовании играет жидкая фаза. Без нее конденсаты в виде пыли выносятся бы газовым потоком. Появление же расплава способствует спеканию и слипанию дисперсных частиц.

Образование жидкой фазы в конденсатах подсво-

вого пространства может идти как вследствие перегре-
вов, вызванных свищами, так и в процессе самих реак-
ций, вызывающих появление конденсатов. В частности,
продукт распада SiO , состоящий из кремнезема и крем-
ния, как правило, имеет эмульсионную структуру и от-
четливые признаки того, что он был жидким, что и усуг-
убляло накопление его под сводом печи.

Таким образом, главными причинами зарастания под-
сводного пространства настылями при выплавке 75%-
ного ферросилиция являются попадание под свод газо-
вой фазы, обогащенной окисью кремния, и реакционные
взаимодействия, приводящие к выпадению конденсатов.

Обилие окиси кремния обусловлено слабой фильтру-
ющей способностью столба шихтовых материалов, что
можно объяснить перегревами верхних зон колошника,
спеканием шихты и ее неравномерным сходом. Следова-
тельно, для обеспечения нормального хода печей в за-
крытом режиме необходимо при прочих равных услови-
ях устранить возможность поступления в подсводное
пространство газообразных продуктов, способствующих
выпадению конденсатов.

Глава 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ

Петрографическое изучение огнеупорных материалов
нашло широкое применение уже десятки лет назад. Мо-
жно даже сказать, что одним из истоков технической
петрографии как науки явилось исследование огнеупо-
ров.

Широкую известность получили петрографические ис-
следования огнеупоров после службы в различных высо-
котемпературных агрегатах — в металлургических стек-
ловаренных и обжиговых печах, коксовых батареях,
различных ковшах, насадках, ретортах и т. д. Обзоры
выполненных исследований приведены в работах [2—6,
22—26, 39]. В подавляющем большинстве их основное
внимание было уделено изучению минералогических
преобразований, происходящих в огнеупорах во время
службы.

Мы в своих исследованиях основной упор делали на
выяснение факторов, приводящих к износу и разруше-
нию огнеупоров. Ниже излагаются результаты этих ис-
следований применительно к службе шамотных огнеупо-
ров в доменных печах уральских заводов, выполненных
нами совместно с И. М. Галеминым.

ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ В ДОМЕННЫХ ПЕЧАХ

Преобразования алюмосиликатных огнеупоров в про-
цессе службы в металлургических печах, в том числе и в
доменных, достаточно полно изучены Б. В. Ивановым,
В. В. Лапиным, Л. И. Карякиным и другими исследова-
телями [2—5, 39, 253—257]. В результате был установ-
лен характер перерождения огнеупоров под влиянием

металла, шлака, возгонов щелочных соединений и просто под влиянием тепла. Однако о причинах и механизме разрушения огнеупоров на различных горизонтах доменной печи существуют самые разноречивые толкования. В связи с этим ниже основное внимание будет заострено на анализе именно указанных вопросов.

ПОВЕДЕНИЕ ОГНЕУПОРОВ В ЛЕЩАДИ

Алюмосиликатные лещади выкладываются шамотными, многошамотными или высокоглиноземистыми огнеупорами. Устройство алюмосиликатной лещади показано на рис. 107. Некоторые показатели физико-керами-

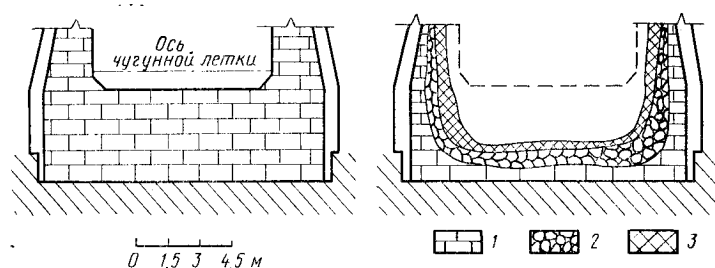


Рис. 107. Схема шамотной кладки лещади до службы слева и после 10-летней кампании

1 — сохранившаяся кладка; 2 — зона монолитизированного кирпича; 3 — гарниссаж

ческих свойств алюмосиликатных огнеупоров приведены в табл. 32.

В процессе службы огнеупоры в лещади подвергаются воздействию высокой температуры (1300—1600°C), чугуна и шлака, химический состав которых приведен в табл. 33.

Основным разрушающим фактором футеровки лещади, по данным многих исследователей [248], является физическое воздействие чугуна, проникающего в швы между кирпичами и приводящего к их всплыванию. Верхняя часть лещади разрушается, как правило, в первые два месяца, нижняя нередко служит 10 лет и более.

Предотвращение механического разрушения футеровки — задача чисто конструктивная, поэтому интере-

представляет изучение причин устойчивости нижних рядов кладки, которые в течение длительного времени находятся в контакте с чугуном, а иногда и со шлаком. Важную информацию при исследовании этого вопроса дает петрографический анализ измененных огнеупоров, отобранных из оставшейся кладки лещади.

Таблица 32

Свойства некоторых огнеупоров, применяющихся для футеровки доменных печей

Вид кирпича и завод-изготовитель	Огнеупорность, °С	Предел прочности при сжатии, кг/см ²	Температура начала деформации под нагрузкой 2 кг/см ² , °С
Шамотный Боровичского завода	1750	236—276	1410
Шамотный Семилукского завода	1740	300	1390—1400
Многошамотный Семилукского завода	1730	520—560	1410
Высокоглиноземистый Семилукского завода	1800—1850	1130	1550*

* Под нагрузкой 4 кг/см².

Продолжение

Вид кирпича и завод-изготовитель	Кажущаяся пористость, %	Содержание, %		Дополнительная усадка, %	Объемная масса, кг/см ³
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
Шамотный Боровичского завода	23—27	40—42	2,4—3,3	0,17—0,38	2,0—2,09
Шамотный Семилукского завода	20—23	38—38,5	2,2—2,5	0,10	2,0
Многошамотный Семилукского завода	15—17	39—42	1,26	0,1	2,15—2,19
Высокоглиноземистый Семилукского завода	13,6	63—64	1,15—1,25	0,26	2,45—2,55

Таблица 33
Химический состав переплавленного чугуна и сопутствующего шлака заводов Урала, %

Состав чугуна				Состав шлака					
Si	Mn	S	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO
0,7	1,7	0,04	0,15	37,5	15	38	4—5	2,6	0,8
0,8	0,2	0,03	0,1	36	18,5	39,0	6,5	0,3	0,25
0,7	1,5	0,05	0,2	38,7	13,1	37,9	5,0	3,2	0,65
0,8	0,4	0,04	0,1	38,0	13,5	40,4	4,8	0,9	0,65
0,8	0,8	0,03	0,2	36,5	16,5	36,7	6,2	1,2	0,4
0,8	1,4	0,05	0,2	38,8	14,5	37,5	4—6	1,6	0,3

Особенности теплового и химического преобразования огнеупоров

Структурно-минералогическое преобразование

Состояние полуразрушенной кладки лещади показано на рис. 107. В процессе службы футеровка приобрела слоистое строение. От слоя неизмененного кирпича в сторону рабочего пространства выделяются: 1) слой монолитизированного кирпича; 2) реакционный слой; 3) гарниссаж.

Слой сохранившегося кирпича в зависимости от степени разгара лещади и отдаленности от оси чугунной летки имел в верхней части ширину от 0 до 50 мм. Далее ширина его увеличивалась и на уровне нижних рядов кладки составляла 1000—1350 мм. Кирпич из этого слоя полностью сохранил форму, состав и структуру. Образцы, отобранные вблизи холодильников, отличались повышенной рыхлостью.

Слой монолитизированного кирпича имел наибольшую ширину в нижней части кладки. Многошамотные кирпичи в этом слое, уплотненные и спеченные, образовали монолит тонкокристаллической структуры. Цвет монолитизированных кирпичей — от сиреневого до серого. Вблизи швов иногда встречались участки черного цвета, обусловленного присутствием окислов железа. В непосредственной близости к рабочему пространству кирпич был насыщен металлом в виде мельчайших корольков, располагавшихся в массе огнеупора.

Микроскопическое исследование образцов монолитизированного многошамотного кирпича показало, что они состоят из муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, тридимита SiO_2 , стекла и вкрапленый металла. Структура огнеупора была спутанноволокончатая, что обусловлено скреплением волоконистых кристаллов муллита стекловидной основной массой (рис. 108). Размеры кристаллов муллита ко-



Рис. 108. Микроструктура монолитизированного шамотного кирпича. В стекловидной основной массе видны кристаллы муллита. Свет проходящий. X70



Рис. 109. Вкрапления чугуна в монолитизированном кирпиче. X70

лебались от тысячных долей миллиметра до 1 мм. Оптические свойства минерала обычные: двуосный, положительный; $N_g=1,655$; $N_p=1,642$. Тридимит наблюдался в виде пятнистых обособлений среди основной массы огнеупора. Кристаллы его имели характерное клиновидное двойниковое строение; $N_g=1,465$; $N_p=1,462$.

Вкрапления металла в образцах монолитизированного кирпича имели неправильную форму (рис. 109). Размеры корольков металла от 0,001 до 2 мм. По составу металл не отличался от обычного серого чугуна. Со-

держание кремния в нем составляло 0,3—0,4%, т. е. не было повышенным против обычного. Это может свидетельствовать о том, что чугун заполнял в огнеупорах поры, а не пустоты, образовавшиеся в результате восстановления кремния из огнеупоров и перехода его в чугун, как это было принято считать [249]. Основная масса металла попадала в кирпич до его спекания в монолит. Об этом свидетельствовало также то, что часто вокруг вкраплений металла наблюдались венчики, состоявшие из тридимита. Следовательно, перекристаллизация материала огнеупора проходила после проникновения в него металла, который даже способствовал перекристаллизации кремнезема в тридимит.

Реакционный слой, или слой преобразовавшегося кирпича, граничивший с гарниссажем или же непосредственно с рабочей средой, имел толщину от 10 до 150 мм. Преобразовавшийся многошамотный огнеупор представлял собой полнокристаллическое минеральное новообразование светло-серого, участками голубоватого цвета. Строение неоднородное — от мелко- до крупнозернистого; размеры зерен доходили до 3—5 мм. Среди сравнительно мелкозернистой основной массы кирпича наблюдались гнездовые выделения пластинчатого графита вместе с корольками чугуна неправильной формы. Кроме того, мельчайшие капли чугуна были сплошь рассеяны по всей массе преобразовавшегося огнеупора.

В образцах кирпича наблюдались пустоты размером до 30 мм, стенки которых были покрыты щеточками пластинчатого корунда и графита. Некоторые участки кирпича почти сплошь были сложены агрегатами пластинчатых голубых кристаллов корунда.

Микроскопическое изучение прозрачных и полированных шлифов, а также иммерсионных препаратов показало, что огнеупор сложен главным образом агрегатом тесно сросшихся зерен мелилита и анортита, в массе которых наблюдаются выделения корунда, графита и чугуна. В отдельных участках встречаются стекло и остатки неперекристаллизовавшихся зерен шамота. Микроструктура призматически зернистая, обусловленная тесным срастанием призматических кристаллов анортита и неправильной формы зерен мелилита.

Химическое преобразование

При изучении процессов преобразования огнеупорных изделий в промышленных печах исследователь сталкивается с явлением миграции химических элементов в огнеупор и из огнеупора. Для определения количества привнесенных и вынесенных компонентов в процессе службы необходимы специальные пересчеты, поскольку простое сопоставление химических анализов огнеупоров до и после их службы не дает правильного количественного представления о движении химических элементов. Это связано с тем, что в процессе службы огнеупорные изделия испытывают не только химическое, но и физическое преобразование. В частности, значительно изменяются их пористость и объемная масса, что приводит к иным количественным соотношениям компонентов в единице объема неизмененного и преобразованного огнеупора.

В практике петрографических исследований метаморфизованных горных пород для определения количества привнесенных и вынесенных компонентов пользуются различными методами пересчета химических анализов [250—252 и др.]. Наиболее рациональным из них, по нашему мнению, является метод, основанный на определении объемной массы вещества и вычислении количества анионов и катионов в стандартном объеме, равном 10 000 Å³ [252]. Этот метод с успехом можно применять и для пересчета химических анализов огнеупорных изделий. Однако для упрощения способа расчетов в указанный метод мы внесли некоторые коррективы, позволяющие все вычислительные операции свести всего лишь к трем действиям умножения [24].

Количество привнесенных или вынесенных компонентов определяется путем сравнения числа молекул компонентов, содержащихся в стандартном объеме исходного и преобразованного огнеупорных изделий, с учетом их объемных масс. Число молекул того или иного компонента в стандартном объеме, равном 10000 Å³, определяется по формуле:

$$X = DCK, \quad (78)$$

где X — число молекул;

D — объемная масса огнеупора;

C — количество вычисляемого компонента, % (по массе);

K — коэффициент пересчета, равный частному от деления 60 на молекулярную массу вычисляемого компонента.

Вывод формулы производили следующим образом:

1. Определяли количество граммов компонента в 1 см^3 огнеупора по формуле

$$A = (DC)/100. \quad (79)$$

2. Зная массу компонента, содержащегося в 1 см^3 огнеупора, определяли количество граммов компонента в стандартном объеме, равном 10000 \AA^3 , или $10^4 \cdot (10^{-8}) \text{ см}^3$:

$$a = A \cdot 10^4 \cdot (10^{-8})^3. \quad (80)$$

3. Определяли число молекул компонента в стандартном объеме. Для этого массу компонента, содержащегося в стандартном объеме, делили на массу одной молекулы, а масса молекулы, как известно, равна молекулярной массе, умноженной на массу $1/16$ части атомной массы кислорода в граммах, или $1,660 \cdot 10^{-24}$ г. Исходя из этого, число молекул компонента в стандартном объеме огнеупора вычисляют по формуле

$$X = \frac{a}{M \cdot 1,660 \cdot 10^{-24}} = \frac{A \cdot 10^4 \cdot (10^{-8})^3}{M \cdot 1,660 \cdot 10^{-24}} = \frac{(DC/100) \cdot 10^4 \cdot (10^{-8})^3}{M \cdot 1,660 \cdot 10^{-24}}$$

После сокращений формула принимает вид:

$$X = DC (60/M). \quad (81)$$

Величина $60/M$ для каждого компонента является постоянной, и ее можно заранее вычислить. После обозначения этой величины буквой K формула принимает окончательный вид: $X = DCK$. Вычислив последовательно число молекул каждого компонента в стандартном объеме исходного и преобразованного огнеупоров и сделав сопоставление, можно судить о привносе и выносе компонентов в процессе преобразования.

Предлагаемый способ пересчета является удобным и наглядным, но имеет, к сожалению, один недостаток, так как строится на учете изменения объемной массы вещества при условии, что объем вещества остается постоянным. Поясним это на примерах.

Изменение объемной массы огнеупоров может происходить:

1) за счет привноса и выноса компонентов и 2) за счет изменения объема огнеупора под влиянием температуры без химического преобразования.

1. Привнесенные компоненты могут или откладываться в порах огнеупора, или, взаимодействуя с его составными частями, образовывать новые соединения. В обоих случаях объем кирпича не изменится. Произойдет лишь или заполнение пор, или внутренняя перестройка структуры кирпича. Пористость, естественно, уменьшится, объемная масса увеличится. Общее число молекул компонентов возрастет (если не было выноса). Пример такого изменения дан в табл. 34.

Таблица 34

Изменение объемной массы огнеупоров за счет привноса компонентов

Компонент	Неизменный кирпич, $D = 2,12$, пористость 18%			Кирпич, насыщенный металлом, $D = 3,3$, пористость 6,6%		
	% (по массе)	коэффициент пересчета	число молекул	% (по массе)	число молекул	привнос (+), вынос (-)
SiO_2	52,6	1	110	33,2	110	—
Al_2O_3	40,2	0,59	50	26,0	50	—
CaO	1,2	1,07	3	2,8	9	+6
MgO	0,9	1,50	3	0,8	4	+1
Fe	1,7	1,07	4	32,6	115	+3
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	1,7	0,75	3	—	—	—
Σ	98,3		173	95,4	288	—

В приведенном примере выноса исходных компонентов из огнеупора не было (число молекул SiO_2 и Al_2O_3 осталось прежним). Относительное же содержание их уменьшилось вследствие насыщения огнеупора железом, которое резко увеличило объемную массу кирпича и снизило пористость.

2. Изменение объемной массы огнеупора может происходить без изменения его химического состава, только в результате термического преобразования. Так, например, шамотные кирпичи под воздействием высокой температуры спекаются: объем их и пористость снижа-

ются, объемная масса увеличивается. При этом химический состав огнеупора остается прежним. Изменение объема всецело зависит от исходной пористости кирпича: чем выше она, тем большую усадку дает огнеупор. Естественно, что в этом случае число молекул в стан-

Таблица 35

Изменение объемной массы огнеупора вследствие спекания без химического преобразования

Компонент	Неизменный кирпич, $D = 2,12$, пористость 18%			Спекшийся кирпич, $D = 2,60$, пористость 0,1%		
	% (по массе)	коэффициент пересчета	число молекул	% (по массе)	число молекул	привнос (кажущийся)
SiO ₂	52,1	1	110	51,9	135	+25
Al ₂ O ₃	40,2	0,59	50	40,8	63	+13
CaO	1,2	1,07	3	1,5	4	+1
MgO	0,9	1,50	3	0,4	4	+1
Fe _{общ}	1,7	1,07	4	1,7	5	+1
K ₂ O + Na ₂ O	1,7	0,75	3	1,7	3	—
Σ	98,3	—	173	98,5	214	+41

Состав и некоторые свойства шамотных огнеупоров

Место взятия образца	Номер образца	Содержание, %			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
Неизменный кирпич	234	51,60	38,05	—	1,20
Монолитизированный кирпич	238	55,32	37,87	—	0,92
	243-IV	54,32	36,75	—	1,70
	134-II	35,50	27,60	—	2,70
	52	45,80	33,80	2,26	1,32
	227	40,60	30,40	1,44	3,50
Преобразовавшийся кирпич	242-I	30,00	30,00	—	30,00
	230-II	21,80	39,45	—	22,10
	243-III	24,50	41,85	—	17,95
	243	16,69	54,90	—	12,90
Шлаковый гарниссаж	52-I	37,00	13,50	0,36	34,00

дартном объеме исходного огнеупора и преобразовавшегося будет различным, хотя никакого привноса и выноса вещества не происходит. И при пересчете, если не учесть изменение объема, можно допустить ошибку (табл.35).

В приведенном примере спекшийся кирпич почти полностью утратил пористость (было 18%, стало 0,1%). В результате этого уменьшился объем кирпича и соответственно увеличилась его объемная масса. Число молекул компонентов в стандартном объеме, естественно, возросло (вследствие уплотнения вещества), хотя привноса не было. Если химическому перерождению подвергнется такой спекшийся кирпич то, для того чтобы правильно судить о количестве привнесенных и вынесенных компонентов (в сравнении с исходным, неспекшимся кирпичом), необходимо при пересчете вносить поправку на изменение объема.

При анализе особенностей химического преобразования огнеупоров в ряде случаев был использован описанный выше метод пересчета.

Химический анализ монолитизированного многошамотного кирпича показывает (табл. 36), что в процессе

Таблица 36

после службы в лещади доменной печи

Содержание, %				Пористость, %	Объемная масса, г/см ³	Огнеупорность, °C
MgO	Fe _{общ}	K ₂ O + Na ₂ O	Σ			
0,96	2,70	1,76	97,49	18,00	2,12	1720
0,76	2,05	1,17	97,99	1,30	2,64	1600
0,56	2,50	—	95,83	0,10	2,70	1420
0,80	31,50	—	98,10	6,60	3,34	1400
—	17,10	0,65	100,93	0,94	2,94	—
0,80	17,40	—	93,74	2,34	3,20	1350
2,50	4,00	—	96,50	1,50	3,30	1400
3,10	10,00	—	96,45	0,00	3,70	1350
3,27	5,86	—	93,93	3,60	3,20	—
1,93	3,05	—	89,54	—	—	—
8,00	0,60	6,86	100,32	12,5	2,58	—

монолитизации никаких химических преобразований огнеупор не претерпевает. Лишь на границе с чугуном (из рабочей среды или проникшим по швам) он насыщается железом, количество которого иногда достигало 30% (по массе). Что касается физико-керамических свойств монолитизированного кирпича, то они в процессе спекания изменяются значительно. Кажущаяся пористость резко снижается и составляет нередко лишь доли процента. Объем кирпичей уменьшается на 15—25%¹ от первоначального в зависимости от величины исходной пористости. Огнеупорность снижается до 300—500° С.

Химический состав реакционно-преобразованного кирпича приведен в табл. 36 (образцы № 242-I, 230-II, 243, 243-III) и в табл. 37, в которой дано содержание компонентов в сравнении с исходным огнеупором.

Таблица 37

Сравнительное содержание компонентов в стандартном объеме неизмененного и преобразовавшихся шамотных огнеупоров

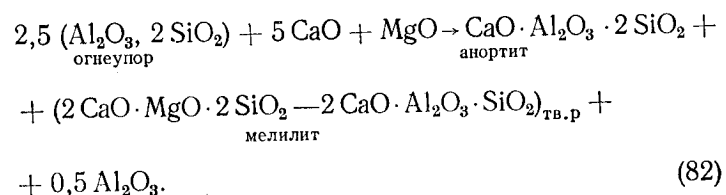
Компоненты	Неизмененный кирпич	Образец № 242-I		Образец № 230-II		Образец № 243-III	
	число молекул	число молекул	привнос, вынос	число молекул	привнос, вынос	число молекул	привнос, вынос
SiO ₂	140	100	-40	80	-60	78	-62
Al ₂ O ₃	60	60	0	86	+26	78	+18
CaO	5	103	+98	80	+75	61	+55
MgO	3	12	+9	17	+14	16	+13
Fe _{общ}	8	12	+4	37	+29	20	+12

Результаты проведенных химических анализов и их пересчет позволяют сделать заключение о том, что в процессе проходящего преобразования из огнеупора выносился кремнезем и привносились окись кальция, окись магния и железо. Что касается глинозема, то в одном образце его количество осталось прежним, а в двух других оно возросло. Однако говорить о привносе глинозема здесь нельзя. Концентрация его в огнеупоре значительно выше, чем в шлаке, поэтому миграция его в кирпич исключается. Неодинаковое содержание глино-

зема объясняется колебаниями его количеств в исходных кирпичах.

Огнеупорность преобразованного кирпича снизилась примерно на 300 град.

Ход процесса преобразования огнеупоров можно представить себе следующим образом. Благодаря диффузии в огнеупорную кладку ионов кальция и магния и взаимодействия их с алюмосиликатной основой кирпича в последнем образовывались алюмосиликаты кальция и магния — анортит и мелилит, а высвободившаяся в результате этих преобразований часть Al₂O₃ выкристаллизовалась в виде корунда:



Гарниссаж

Как уже отмечалось, на преобразованных огнеупорах с рабочей поверхности имеется гарниссаж, состоящий из графита и металла. Такой гарниссаж встречается в нижней части разгоревшей лещади. В верхней части лещади на кирпичах наблюдался также шлаковый гарниссаж.

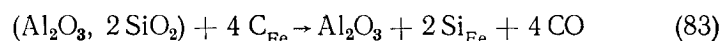
Химический состав его приведен в табл. 35 образце № 52-I). Как видно из таблицы, гарниссаж представляет собой типичный доменный шлак. Состоит он из геленита 2CaO·Al₂O₃·SiO₂, пироксена CaO·2(Mg, Fe, Mn)O·3SiO₂, стекла, по составу близкого к CaO·SiO₂, и редких скелетных кристаллов ольдгамита CaS. В случае, когда гарниссаж располагается непосредственно на монолитизированном кирпиче, на границе с гарниссажем кирпич преобразован в агрегат зерен муллита, мелилита и анортита, среди которого встречаются корольки металла. Ширина преобразовавшейся зоны составляет 1—2 мм. Граница этой зоны с кирпичом неровная, что, очевидно, обусловлено проникновением реагирующих компонентов (CaO и MgO) в кирпич по микротрещинам.

О причинах разрушения и стойкости кладки лещади

Как указывалось выше, причиной разрушения огнеупорной кладки лещади, по мнению ряда исследователей, которое разделяем и мы, является всплывание кирпичей в чугуна, в результате чего уже через 2—6 месяцев после задувки печи глубина разгара лещади составляет 50—60% от высоты кладки.

Такому быстрому разрушению способствует неравномерное нагревание лещади (с периферии более медленное, чем в центре, из-за охлаждающего влияния холодильников) и как следствие «вспучивание» верхних рядов кладки.

Однако по мере разрушения верхней части лещади высокотемпературный фронт продвигается в глубь кладки, где происходит спекание кирпичей, сваривание их между собой и превращение кладки в монолит. Эта монолитизированная зона является уже своего рода буфером и препятствует дальнейшему быстрому разгару лещади. Разрушение же огнеупоров в контакте с чугуном вследствие частичного восстановления кремния из кремнезема углеродом



идет медленно, поскольку циркуляции чугуна в разогретой лещади практически нет, и прекращается в зоне влияния холодильников.

Разрушающее воздействие шлака на огнеупор по реакции (82) также незначительно из-за малых его количеств, попадающих в лещади.

Таким образом, спекание кирпичей и образование монолитизированного слоя является одним из главных факторов, препятствующих полному износу кладки лещади. Спекание и монолитизация огнеупоров препятствует не только механическому разрушению кладки, но и химическому, поскольку реакционная способность плотного остеклованного алюмосиликатного кирпича несомненно ниже неизмененного пористого огнеупора.

Из сказанного следует, что пути повышения стойкости алюмосиликатной кладки лещади доменных печей следует искать не только в конструктивных решениях, но и в направлении создания искусственным способом монолитизированного слоя в верхней части лещади.

Если же говорить о проблеме повышения стойкости лещади вообще, то наиболее рациональным ее решением, как это следует из опыта работы доменных печей за последние 20 лет, является замена алюмосиликатных огнеупоров углеродистыми блоками [25; 39; с. 3; 248; 249; 255; 284].

ПОВЕДЕНИЕ ОГНЕУПОРОВ В ГОРНЕ

Горн доменной печи условно делят на две зоны: нижнюю — металлоприемник и верхнюю — фурменную зону. В свою очередь в металлоприемнике выделяют горизонты чугунной и шлаковой леток.

Условия службы огнеупоров в горне значительно тяжелее, чем в лещади. В металлоприемнике, кроме высокой температуры, серьезное влияние оказывает нестабильность теплового состояния, более интенсивное движение продуктов плавки и действие шлаков. Фурменная область характеризуется высокой температурой, ин-

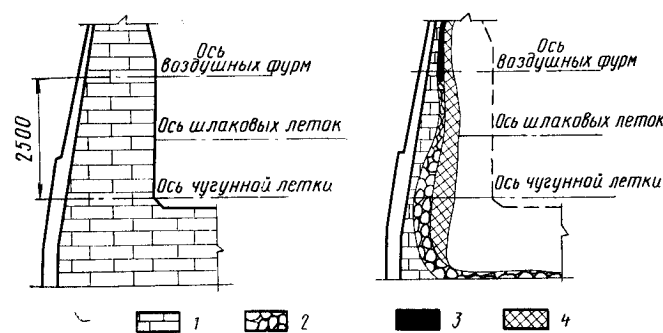


Рис. 110. Схема шамотной футеровки горна до службы (слева) и после семилетней кампании: 1 — сохранившаяся кладка; 2 — спекшийся (монолитизированный) кирпич; 3 — химически измененный кирпич; 4 — гарниссаж

тенсивным движением газов, чугуна, шлака и кокса, агрессивностью газов и шлаков.

Длительность службы футеровки нижней части горна совпадает с продолжительностью кампании лещади, а в фурменной зоне замену кладки нередко производят два-три раза на протяжении кампании, т. е. примерно через 4—6 лет. Для кладки стен горна применяют те же огнеупоры, что и для лещади (см. табл. 32).

Для изучения особенностей преобразования и разрушения многошамотного кирпича в горне было исследовано около 200 образцов отслуживших огнеупоров, отобранных из 12 доменных печей [26, с.16]. Общая схема строения футеровки горна после окончания кампаний приведена на рис. 110.

Особенности химико-минералогического преобразования огнеупоров на различных горизонтах горна

Горизонт чугунной летки

В нижней части горна в оставшейся кладке выделяют три зоны, различающиеся по характеру преобразования огнеупорного многошамотного кирпича: зона малоизмененного кирпича, монолита и реакционная зона. Поверхность последней обычно покрыта гарниссажем.

Зона малоизмененного кирпича на горизонте чугунной летки имела незначительную толщину, а во многих секторах отсутствовала. Кирпич практически не претерпел серьезных преобразований, химический состав его не отличался от исходного (табл. 38, образец № 197). Цвет кирпича изменился от кремового до серого с сиреневым оттенком. Кирпич стал более рыхлый. Микроскопическое изучение показало, что зерна шамота и связующая масса огнеупора слегка перекристаллизовались, благодаря чему действовали на поляризованный свет. Перекристаллизация обусловила изменение цвета кирпича.

Зона монолита имела ширину от 10 до 150 мм. Монолитизированный кирпич, как и в лещади, имел серый цвет и плотную тонкозернистую структуру. В массе кирпича видна мелкая пылеватая вкрапленность металла, а также тонкие прожилки металла по швам.

Химический анализ монолитизированного кирпича (см. табл. 38, образец № 213) показал, что относительное количество основных компонентов, слагающих огнеупор, осталось таким же, как и в исходном кирпиче. Увеличилось лишь содержание СаО и Fe. Микроскопическое изучение образцов монолитизированного кирпича показало, что они состоят из спутанноволокнистого агрегата кристаллов муллита, скрепленных стеклом. Зерна кварца преобразовались в тридимит.

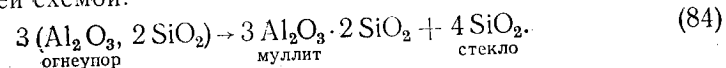
Таблица 38
Химический состав, %, шамотных огнеупоров
после службы в горне доменной печи

Место взятия образца	Номер образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Район чугунной летки	197	53,90	41,17	0,80	0,53
	213	42,40	29,30	3,00	1,12
	201	50,48	38,27	4,16	0,16
	194	49,04	29,53	7,76	1,90
Район шлаковой летки	189	54,10	41,41	0,80	0,53
	192	51,20	32,27	5,28	1,55
Район воздушных фурм	177	53,72	42,26	1,12	0,76
	173	30,84	19,24	4,40	1,19
	270	36,94	24,80	2,58	0,95
	171	25,00	16,24	2,00	0,72
	186	39,20	34,50	0,32	0,55

Продолжение

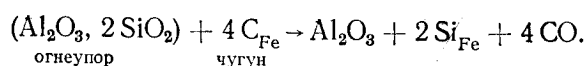
Место взятия образца	MnO	Fe _{общ}	Zn	K ₂ O + Na ₂ O	C	Σ
Район чугунной летки	0,07	1,12	0,15	1,13	0,50	99,37
	1,28	18,70	0,92	1,36	1,00	99,08
	0,19	2,49	0,78	1,91	1,00	99,63
	0,53	2,63	0,92	2,77	1,00	96,08
Район шлаковой летки	Сл. 0,48	1,25 1,66	0,17 0,92	1,83 3,20	0,50 1,00	100,59 97,56
	Район воздушных фурм	—	1,39	0,11	0,58	0,50
0,22		3,19	0,88	19,81	18,00	97,77
—		4,22	—	21,30	4,40	95,19
0,17		1,70	1,78	21,22	26,50	95,43
—	2,08	15,24	7,25	—	99,14	

Процесс муллитизации можно представить следующей схемой:



В участках непосредственного контакта с чугуном кирпич имел своеобразную мелкопористую структуру,

которая могла возникнуть в результате вымывания из кирпича кремнезема вследствие его восстановления углеродом чугуна:



Поверхность обогащенного глиноземом кирпича становилась губчатой.

Реакционная зона в кирпичах наблюдалась на контакте со шлаковым гарниссажем. Ширина этой зоны 0,5—1 мм. Сложена она тонкозернистым агрегатом анортита, среди которого изредка встречаются кристаллики псевдоволастонита. Химический анализ проб из этой зоны свидетельствует о том, что в реакционную зону приносились CaO, Fe и небольшое количество соединений щелочных металлов.

Поскольку ширина этой зоны незначительна, можно сделать заключение о том, что скорость разрушения огнеупорной футеровки здесь преобладала над скоростью насыщения ее химическими компонентами из шлака.

Гарниссаж в нижней части горна обычно имел слоистое строение и слагался из перемежающихся слоев шлака и графита толщиной 5—20 мм каждый. Общая толщина гарниссажа колебалась от 30 до 350 мм. В некоторых случаях гарниссаж состоял только из шлака, в котором были скопления чешуек графита и корольки металла. Гарниссаж прочно скреплен с кирпичной кладкой, поскольку реакционная зона на кирпиче являлась как бы непосредственным продолжением гарниссажа.

Химический состав гарниссажа приведен в табл. 39, из которой видно, что одни пробы представлены обычным кислым доменным шлаком (образцы № 275 и 280), а другие — шлаком со значительным содержанием углерода (образцы № 199, 203). Минеральный состав гарниссажа аналогичен составу доменного шлака.

Основными минералами являются: мелилит, твердый раствор геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и окерманита $2CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, псевдоволастонит $CaO \cdot SiO_2$.

В небольшом количестве и главным образом вблизи футеровки в шлаке присутствует анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. В образцах со слабой рекристаллизацией шлака преобладающей фазой является стекло.

Таблица 39

Химический состав, %, гарниссажа из различных зон горна доменных печей

Место взятия образца	Номер образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Район чугунной летки	275	36,35	13,70	37,33	5,00
	280	38,74	10,22	36,80	4,21
	199	22,72	8,70	17,19	1,76
	203	27,20	11,27	20,32	2,00
Район шлаковой летки	184	14,50	5,90	14,50	2,40
Район фурм	348	20,36	6,24	11,65	2,20
	183	18,44	7,15	15,60	2,17

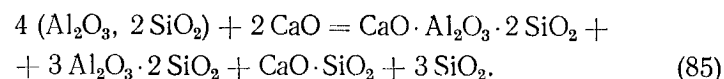
Место взятия образца	Fe _{общ}	Zn	K ₂ O + Na ₂ O	C	Σ
Район чугунной летки	0,95	—	2,80	—	96,13
	3,10	—	3,00	—	96,07
	4,57	0,67	3,82	35,00	94,37
	8,00	0,85	1,79	24,00	95,43
Район шлаковой летки	0,88	14,58	6,16	36,00	94,92
Район фурм	8,77	—	17,70	21,00	87,92
	3,10	18,50	8,38	22,00	97,34

Горизонт шлаковых леток

Характер преобразований многошамотных огнеупоров в районе шлаковых леток в целом такой же, как и в районе чугунной летки. Различие состоит лишь в том, что реакционная зона на кирпичах вблизи рабочей поверхности здесь более широкая и достигает иногда 30—40 мм. В образцах кирпича из районов шлаковых леток нет также четко выраженной зоны монолитизации, сложенной кристаллами муллита и стеклом. Граница реакционной зоны с неизменным кирпичом здесь доволь-

но резкая, и эта часть кирпича легко откалывается от общей массы огнеупора. Минеральный состав реакционной зоны: анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, псевдоволастонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, стекло.

Химический состав неизменного и частично преобразованного кирпича из района шлаковой летки приведен в табл. 38 (см. образцы № 189, 192). В процессе преобразования произошло некоторое насыщение огнеупора окисью кальция и щелочами. Ход процесса преобразования кирпича под влиянием окиси кальция можно выразить уравнением



Очень часто кирпичи вблизи рабочей поверхности кладки имеют ноздреватое раковистое строение. Вокруг раковин материал кирпича плотный стекловидный и состоит из тонкозернистого агрегата анортита, псевдоволастонита и стекла (рис. 111.). Возможно, что в отдельных участках кирпича

возле крупных пор вследствие повышенного привноса окиси кальция могли образовываться легкоплавкие эвтектики и кирпич мог расплавляться с образованием раковин в огнеупоре.

Гарниссаж на сохранившейся кладке в районе шлаковой летки по строению и составу похож на гарниссаж из района чугушной летки. Различие состоит лишь в том, что здесь почти нет графита, а углерод представлен в основном коксом. Характерно также, что в районе шлаковой летки в гарниссаже в значительных количествах обнаруживается окись цинка и отмечается повышенное по сравнению с

нижней частью горна содержание щелочей (см. табл. 38, образец, № 184).

Горизонт воздушных фурм

В сохранившейся огнеупорной кладке фурменной области выделяются в основном две зоны: зона неизменного кирпича и зона преобразованного кирпича, расположенная у рабочей поверхности кладки.

Зона неизменного кирпича имеет ширину 30—120 мм, что зависит от степени износа кладки в целом. Кирпичи в этой зоне имеют серый с сиреневым оттенком цвет, что обусловлено слабой перекристаллизацией огнеупорного материала. Никаких химических преобразований кирпича в этой зоне не испытывали (см. табл. 38, образец № 177). Остались прежними пористость (18%) и огнеупорность (1710°С). Отмечается лишь некоторое уменьшение прочности кирпичей и образование в них трещин, идущих параллельно кожуху печи. Нередко в трещинах наблюдаются отложения цинка и цинкита, а также налеты сажа и углерода.

Зона преобразованного кирпича имеет ширину от 10 до 100 мм. Кирпич здесь имеет черный или темно-серый цвет и пятнистое строение, обусловленное наличием более светлых участков среди черной основной массы. Плотность кирпичей в этой зоне более высокая, чем у неизменного шамотного огнеупора. Пористость их колеблется в пределах от 2 до 10%, объемная масса от 2,2 до 2,50 г/см³. Огнеупорность в среднем составляет 1450°С. Химический состав приведен в табл. 38 (образцы № 171, 173, 186, 270).

В результате преобразования произошло сильное насыщение огнеупора щелочами¹ и углеродом, количество которых достигает соответственно 21 и 26% (по массе). Несколько увеличилось содержание окиси кальция и в отдельных пробах — количество железа. Иногда в трещиноватых участках кирпича наблюдалось отложение цинка или его окиси (см. табл. 38, образец № 186.)

Микроскопическое исследование показало, что огнеупоры в этой зоне претерпели полное минеральное и

¹ Главным образом окисью калия; Na_2O от общей суммы щелочей составляет менее 10% (по массе).



Рис. 111. Измененный участок шамотного кирпича, состоящий из зерен анортита (белое) и стекла. Свет проходящий. $\times 120$

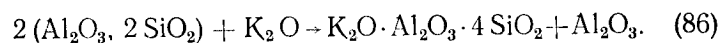
структурное перерождение. На месте аморфной массы алюмосиликатного материала кирпича возникли кристаллические агрегаты щелочных алюмосиликатов — калиофиллита $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и лейцита $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Промежутки между кристаллами, как правило,

заполнены сажистым углеродом (рис. 112). В случае слабо выраженной перекристаллизации материал огнеупора под микроскопом имеет тонко-, почти скрытокристаллическое однородное строение и сплошь насыщен тонкодисперсным сажистым углеродом.

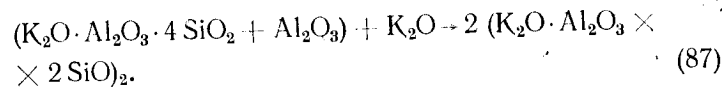
Создается впечатление, что насыщение кирпича углеродом происходило одновременно с насыщением его щелочами, которые вначале, реагируя с материалом огнеупора, образовывали тонкозернистую массу. В дальнейшем происходила перекристаллизация всего материала. Возникали более крупные кристаллы калиофиллита и лейцита, а углерод отгонялся на

периферию растущих кристаллов и в промежутки между ними. Следует указать, что насыщение щелочами цементирующей массы огнеупора шло прежде, чем зерен шамота.

По характеру взаимоотношения между лейцитом и калиофиллитом можно представить последовательность процесса преобразования огнеупора. Вначале при взаимодействии алюмосиликатного материала огнеупора с окисью калия образуется лейцит и освобождается часть глинозема:



Лейцит и глинозем на первых стадиях процесса образуют однородную полуаморфную массу, которая, взаимодействуя с вновь поступающими порциями K_2O , преобразуется в кристаллическую массу калиофиллита:



Если окись калия привносилась в огнеупор в избытке, то в процессе преобразования лейцит полностью замещался калиофиллитом. Если же окиси калия было недостаточно, то в преобразовавшемся огнеупоре наряду с калиофиллитом присутствует и лейцит.

Граница между неизменной частью кирпича и преобразованной, как правило, нерезкая. Очевидно, проникновение щелочей в огнеупор более интенсивно происходило вдоль трещин и пор. Помимо того, что щелочи, проникая в огнеупор, образуют с его составляющими химические соединения, частично они остаются в порах кирпича в виде свободных окислов. При выдувке печи в условиях окислительной атмосферы щелочи, реагируя с углекислотой, образуют карбонаты типа K_2CO_3 , $KHCO_3$ и $NaHCO_3$. На воздухе эти соединения высаливаются на поверхности огнеупоров обычно в виде белого налета.

Гарниссаж на кладке фурменной зоны имеет обычно толщину 50—180 мм. Состоит он из кусков кокса, коксовой мелочи и неправильной формы выплавок металла, сцементированных шлаком. Нередко в гарниссаже, особенно в пористых участках его вблизи кладки, встречаются скопления окиси цинка.

Шлак обычно состоит из мелилита, псевдоволластонита, редких кристаллов анортита и стекла, т. е. по минеральному составу это обычный доменный шлак.

В отдельных случаях в гарниссаже встречались участки шлака, в которых наряду с мелилитом присутствовал калиофиллит, куспидин $2(Ca, F)O \cdot SiO_2$ и майенит $12CaO \cdot 7Al_2O_3$.

Химический состав гарниссажей фурменной зоны приведен в табл. 39 (образцы № 183, 348), из которой видно, что по сравнению с гарниссажем района шлаковой и чугунной леток здесь наблюдается увеличение количества щелочей и цинка.



Рис. 112. Микроструктура преобразованного шамотного кирпича, состоящего из лейцита и калиофиллита (белое) и сажистого углерода (черное). $\times 80$

Причины разрушения огнеупоров

Сопоставляя характер преобразования огнеупоров в различных частях горна, мы видим, что в районе чугунной летки сохранившиеся кирпичи вблизи рабочей поверхности (на глубину до 50 мм) испытали в основном термическое воздействие, преобразовавшись в моноклинит. В непосредственном контакте с чугуном огнеупоры насыщались металлом, проникавшим в них по порам и трещинам. В небольшом количестве в огнеупор проникли окись кальция.

Аналогичное преобразование испытали огнеупоры и в районе шлаковой летки. Однако здесь в несколько большей степени рабочая поверхность кирпича насыщается окисью кальция, в меньшей — железом. Количество других компонентов остается постоянным. Ширина реакционной зоны, в которой происходит химическое преобразование кирпича, незначительна и составляет 30—40 мм.

В области воздушных фурм кирпичи вблизи рабочей поверхности претерпевают преобразования иного характера. На глубину до 100 мм они интенсивно насыщаются щелочами и сажаемым углеродом. Щелочи, в основном окись калия, вступая во взаимодействие с материалом огнеупора, образуют кристаллический агрегат таких минералов, как калиофиллит и лейцит. Сажаемый углерод располагается в промежутках между зернами этих минералов.

Гарниссажи, образующиеся на оставшейся кладке, однотипны во всех трех зонах и представляют собой слоистые наросты, состоящие из шлака, кусков кокса и металла. В районе чугунной летки наряду с коксом в гарниссаже имеется много графита. В области фурм, а также и в районе шлаковой летки в гарниссаже отмечается наличие окиси цинка и повышенное содержание щелочей.

По существующим представлениям [253—257], алюмосиликатная футеровка в горне разрушается в основном из-за проникновения в огнеупор флюсующих компонентов, образующих с составляющими кирпича легкоплавкие эвтектики и способствующих его шлакованию, а также вследствие растворения кирпича в шлаке.

Из диаграммы состояния системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ следует, что легкоплавкие эвтектики с температурой плавления 1265—1380°С в многошамотном кирпиче могут возникнуть лишь с привнесом в огнеупор 30% окиси кальция и одновременным выносом из огнеупора такого же количества глинозема или кремнезема [206]. Для такого значительного преобразования нужно время. Скорость же растворения шамотного черепка в шлаке уже при температуре 1450°С превосходит скорость диффузии составляющих шлака в огнеупор [254, 258].

Насыщение огнеупоров щелочами также не снижает существенно температуру их плавления. Образующиеся в кирпиче калиофиллит и лейцит имеют высокие температуры плавления: ~1800°С и 1680°С соответственно.

Легкоплавкие эвтектики в системе $\text{K}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (с температурой плавления 1300°С и ниже) образуются лишь в том случае, если в системе содержится не более 15% (по массе) Al_2O_3 и не менее 35% (по массе) K_2O . В изученных же образцах шамотных огнеупоров, даже в полностью перерожденных, содержание щелочей, глинозема и кремнезема в пересчете на эти три компонента составляло соответственно 34; 26; 40% (по массе). Огнеупорность исследованных образцов составила 1450°С. Таким образом, даже исключительно сильное насыщение шамотных огнеупоров щелочами не ведет к значительному снижению температуры их плавления и огнеупорности.

Все вышеизложенное свидетельствует о том, что основной причиной износа огнеупоров в горне является их растворение в шлаке.

В металлоприемнике наряду с воздействием шлака огнеупоры испытывают влияние углерода чугуна, который может восстанавливать кремнезем из кирпича. К этим факторам присоединяется абразивное воздействие металла, шлака и шихтовых материалов на футеровку. Разрушение кладки интенсивно происходит до зоны влияния холодильников. Дальнейшее разрушение огнеупоров замедляется в связи с образованием на футеровке защитного гарниссажа из шлака, графита, кокса и металла.

Если после этого тепловой и шлаковый режимы в горне устойчивы, гарниссаж, а следовательно, и кирпич не

разрушаются. Если же повышается температура среды или изменяется состав шлака, гарниссаж исчезает и износ футеровки продолжается.

Решение проблемы стойкости футеровки горна, так же как и лещади, должно идти по пути замены алюмосиликатной кладки углеродистой.

ПОВЕДЕНИЕ ОГНЕУПОРОВ В ШАХТЕ

Стойкость огнеупорной кладки шахты доменных печей (рис. 113) в целом ниже стойкости футеровки горна и лещади. Средняя продолжительность кампаний составляет 2,5—3 года [249]. Это связано с тем, что условия

службы огнеупоров в шахте менее стабильны, чем в других областях доменной печи: большой перепад температур, резкое колебание состава газовой фазы, наличие в газе вредно действующих компонентов — окиси углерода, цинка, щелочей, абразивное действие газопылевого потока, воздействие первичных шлаков.

Какой или какие из этих факторов оказывают решающее влияние на футеровку, на этот вопрос единого мнения среди исследователей не существует. Одни считают, что первопричиной разрушения огнеупоров в шахте является цинк, другие — сажастый углерод, третьи — щелочи. Существуют и иные представления, построенные на основании имеющих ограниченное значение экспериментов, без учета данных

о строении и составе отслуживших огнеупоров и огнеупорной кладки в целом.

Для реальной оценки правильности существующих представлений и создания общей схемы разрушения ог-

неупоров необходимы оценка поведения агрессивных компонентов в печи и анализ данных о составе и строении кладки и отдельных отслуживших кирпичей. Именно на эти вопросы и будет обращено основное внимание ниже.

Влияние цинка на стойкость огнеупоров

Поведение цинка в доменной печи

- 1) Восстановление соединений цинка, поступающих в печь;
- 2) возгонка и конденсация цинка;
- 3) образование окиси и других соединений цинка, отлагающихся в футеровке.

Восстановление соединений цинка, поступающих в доменную печь

Известно, что в доменные печи цинк поступает в форме различных соединений в зависимости от проплавленной шихты. Так, в сырых рудах типа соколовско-сарбайских цинк присутствует в форме сульфидов $(Zn, Fe)S$ и ZnS . Незначительная часть цинка замещает двухвалентное железо в решетке магнетита. В агломератах цинк присутствует главным образом в форме ферритов — $(Zn, Fe)O \cdot Fe_2O_3$ или $ZnO \cdot Fe_2O_3$, в меньшей степени в виде силиката $2ZnO \cdot SiO_2$ и сульфата $ZnSO_4$.

Перечисленные соединения цинка являются сравнительно трудновосстановимыми и в чистом виде восстанавливаются углеродом и его окисью с заметными скоростями лишь при температуре выше $900^\circ C$ [259]. Силикат цинка восстанавливается еще труднее, чем феррит [260].

Восстановление сульфида цинка протекает, очевидно, в два этапа, так как прямое его восстановление сопряжено с трудностями [241]: сначала происходит его окисление и уже затем восстановление.

Восстановление окиси цинка окисью углерода активно идет при температурах выше $1000^\circ C$:



$$\lg (p_{CO_2} p_{Zn} / p_{CO}) = -2380/T + 0,55. \quad (89)$$

249

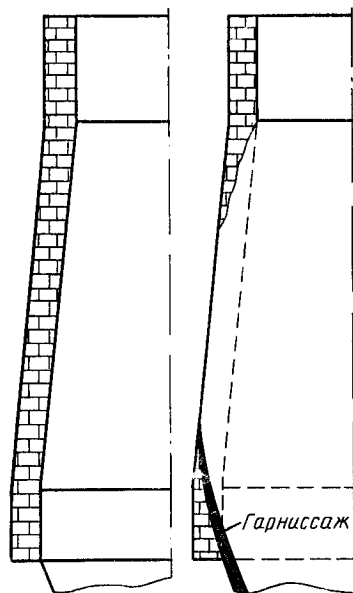


Рис. 113. Схема шамотной футеровки шахты до службы и после двухлетней кампании

Говоря о восстановлении различных соединений цинка, необходимо иметь в виду, что поскольку в шихте они присутствуют не в виде отдельных, самостоятельных зерен, а вкраплены в другие минеральные фазы, скорость перечисленных реакций будет замедленной и в значительной степени будет определяться скоростью диффузии цинка через эти окружающие фазы. Если к тому же учесть сравнительно высокую скорость схода шихты [261], то можно уверенно сделать вывод о том, что восстановление соединений цинка в доменной печи происходит в основном в нижней части шахты доменной печи, а не в ее верхней части, как это предполагается для сульфида [262].

Данные А. Н. Редько [263] о повышенном содержании цинка в газе нижней части шахты подтверждают такое заключение.

Возгонка и конденсация цинка в доменной печи

Восстановленный при высоких температурах цинк в нижней части шахты испаряется и возгоняется в верхние горизонты. Большая его часть вместе с газом выносится из доменной печи, часть задерживается на колошнике, в газоотводах и на стенках кладки, образуя настывли. Часть цинка, встречая на своем пути холодную шихту, конденсируется на ней и возвращается обратно в нижние горизонты, обуславливая так называемую циркуляцию, а часть проникает в футеровку, где и осаждается. По подсчетам А. Н. Редько, цинк, отлагающийся в огнеупорной кладке, составляет всего 1,2% от его общего количества, поступающего с шихтой в печь. Однако за кампанию его накапливается десятки тонн, что и оказывает вредное влияние на службу футеровки.

И. В. Луговцов и др. [264] считают, что металлический цинк, испарившийся в нижней части шахты, может конденсироваться в кладке лишь при температуре ниже 450°C. Таким образом, пишут они, вследствие узости интервала между температурами начала конденсации (450°C) и плавления (419°C) цинка область его существования в жидком виде ограничена. А. Л. Загянский [262], основываясь на данных А. Н. Редько по содержанию цинка в доменном газе, пришел к выводу о том, что температура начала конденсации цинка в доменной печи

составляет 556—576°C и что цинк в кладке печей находится главным образом в жидком виде. Действительно, если принять, согласно данным А. Н. Редько, максимальное содержание цинка в газе равным 18 г/м³*, то при общем давлении газа в 1,5 ат равновесная упругость паров цинка составит 7 мм рт. ст., что согласно графику зависимости упругости пара цинка от температуры (рис. 114) отвечает 580°C. А это значит, что при такой концентрации цинка в газовой фазе он начнет конденсироваться при температурах ниже 580°C. Если содержание цинка в газовой фазе составляет 9 г/м³, что является более близким для уральских доменных печей, цинк начнет конденсироваться при 550°C. Даже при концентрации цинка 3 г/м³, что составляет 0,13%, конденсация его начинается лишь при температуре 500°C.

Таким образом, можно согласиться с выводом о том, что цинк в огнеупорной кладке доменных печей находится главным образом в жидком виде. Затвердевание цинка может происходить лишь в зонах интенсивного действия холодильников.

Образование окиси и других соединений цинка в доменной печи

Большинство исследователей считает, что на состояние футеровки влияет в основном окись цинка — цинкит. Однако действие окиси цинка на огнеупоры различные авторы объясняют по-разному, в соответствии с существованием различных представлений о механизме ее образования в доменной печи. Одни считают, что цинкит образуется в результате окисления цинка, отложившегося в футеровке, и увеличение объема, происходящее при

* Эта цифра, вероятно, завышена.

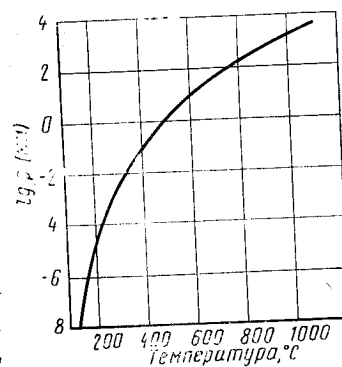


Рис. 114. Зависимость равновесной упругости пара цинка от температуры

этом, вызывает разрушение и рост кладки [262, 263, 265, 266].

По мнению других, цинк в доменной печи окисляется в основном в парообразном состоянии, поэтому окись цинка, отлагаясь непосредственно из газовой фазы, не вызывает разрушения огнеупоров, а способствует лишь росту кладки [264, 267].

А. Л. Загянский [262] считает, что в доменной печи цинкит образуется как тем, так и другим путем, причем в кладке нижней части шахты он возникает только в результате окисления жидкого цинка, а в кладке верхней части отлагается из газовой фазы.

Рассмотрим, насколько та или иная точка зрения согласуется с фактическим материалом, полученным в результате химико-минералогического исследования отслуживших огнеупоров.

Микроскопическое исследование показывает, что среди агрегатов цинкита, заполняющих трещины в кирпичах нижней и средней части шахты, как правило, присутствует и металлический цинк. Взаимоотношения между цинком и цинкитом, бесспорно, свидетельствуют о том, что окись непосредственно развивается по металлу. В шлифах можно видеть начало процесса окисления цинка и более поздние стадии, когда от выделений цинка сохраняются лишь реликтовые зерна, располагающиеся в массе цинкита.

На основании микроскопических исследований можно сделать вывод и об агрегатном состоянии цинка в момент окисления. Если граница между оставшимся цинком и окружающим цинкитом не ровная, а с зазубринами, как это представлено на рис. 115, то можно уверенно считать, что окисление шло в твердом состоянии. Если же граница ровная и остающийся цинк сохраняет округлые контуры выделений (благодаря действию сил поверхностного натяжения), то он окислялся в жидком состоянии (рис. 116).

Таким образом, в нижней и средней части шахты идет процесс окисления как твердого, так и жидкого цинка, сконденсировавшегося в кладке. Однако трудно сказать, какой из этих процессов преобладает, так как в большинстве случаев окисление цинка прошло до конца и следов, по которым можно было бы судить о характере процесса окисления, не осталось. В кладке нижней части

шахты металлический цинк почти не встречается, поэтому прямых доказательств того, что здесь цинкит образуется в результате окисления сконденсированного цинка, нет. Однако имеется ряд косвенных свидетельств, а именно:

1. В верхней части шахты вместе с цинкитом в огнеупорной кладке обнаруживаются свинец и сульфид цин-



Рис. 115. Характер взаимоотношения цинка (белое) и цинкита (темное). $\times 80$



Рис. 116. Капли цинка (белое), окислившиеся с периферии. $\times 80$

ка — сфалерит¹. Свинец, располагаясь среди цинкита, имеет форму округлых капель, а контактируя с сульфидом цинка, образует выделения резко неправильной формы и в виде заливов заполняет промежутки между его зернами (рис. 117). Взаимоотношения цинкита и сфалерита имеют аналогичный характер. В полированных шлифах видно, что цинкит цементирует разрознен-

¹ Сфалерит, встречающийся в кладке, является новообразованием, а не перетолженным сульфидом цинка из шихты, поскольку при температуре ниже 1000°C ZnS практически не возгоняется.

ные кристаллы сульфида и обычно образует неправильной формы втеки расположенные в промежутках между зернами ZnS.

Таким образом, по характеру взаимоотношений между выделениями свинца, цинкита и сфалерита можно

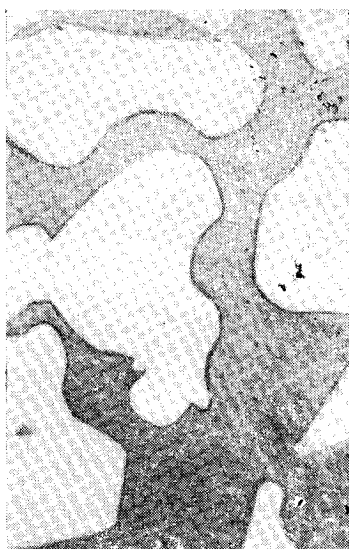


Рис. 117. Характер взаимоотношения сульфида цинка (белое) и свинца (темное), обнаруженных внутри прожилка цинкита в кладке. $\times 50$

сделать заключение о том, что свинец и окись цинка прошли стадию расплава, тогда как сульфид цинка находился в твердом состоянии. Однако если для свинца состояние расплава является естественным в условиях доменной печи, то цинкит не мог расплавиться, так как при умеренных давлениях он является неплавящимся веществом. Следовательно, форма выделений цинкита является унаследованной от вещества, по которому цинкит образовался и которое было расплавом. Этим веществом мог быть только цинк.

2. Окись цинка при температурах и давлениях, существующих в шах-

те доменной печи, не испаряется, поэтому при окислении парообразного цинка в доменном газе будет образовываться взвесь кристаллических частиц ZnO, неспособных к диффузии, проникновению в кладку. Эти частицы в основной своей массе будут выноситься газовым потоком и задерживаться лишь на футеровке колошника и в газоотводах, образуя вместе с колошниковой пылью настыви, что и наблюдается в доменной печи [15]. По структуре агрегаты цинкита, образовавшиеся в результате окисления твердого или жидкого цинка, резко отличаются от возникших в процессе скопления пылевидных частиц ZnO. Первые имеют однородное, сравнительно крупнокристаллическое строение (рис.

118), а вторые состоят из тонкодисперсных частиц, собранных в слоистые и концентрически-зональные агрегаты (рис. 119).

Изложенное выше дает основание сделать заключение о том, что в верхней части шахты цинкит в кладке образуется преимущественно в результате окисления ранее сконденсировавшегося цинка, жидкого и твердо-



Рис. 118. Микроструктура прожилка цинкита, образовавшегося в результате окисления металлического цинка, отложившегося в трещине кирпича. Темное — кирпич, насыщенный углеродом. Свет проходящий. $\times 30$



Рис. 119. Микроструктура настыви, состоящей из слоев колошниковой пыли (темное) и тонкодисперсных частиц цинкита (светлое), образовавшихся в результате окисления цинка в газовой фазе. Свет проходящий. $\times 50$

го. Изредка в разрыхленных участках футеровки встречаются также друзы игольчатых кристалликов цинкита, которые могли появиться при окислении цинка в момент конденсации.

Наряду с данными микроскопических исследований, анализ диаграммы состояния системы Zn—ZnO—CO—CO₂ также показывает, что восстановленный при высоких температурах цинк в доменном газе находится в

парообразном состоянии и, проникая в футеровку, отлагается там преимущественно в виде жидкого металла. Понижение температуры или уменьшение отношения CO/CO_2 вызывает окисление отложившегося цинка [уравнение (89)].

Восстановление цинка из окиси при температурах ниже 650°C в условиях доменной печи затруднено, так что окисление металлического цинка в футеровке является практически необратимым процессом. Образование сульфида цинка, обнаруживаемого вместе с цинкитом в огнеупорной кладке, происходит очевидно, в результате взаимодействия парообразного или сконденсировавшегося цинка с парами серы или сероводорода, имеющимися в газе:



Не исключено, что какая-то часть ZnS образуется и в процессе взаимодействия цинка с PbS :



особенно в тех случаях, где мы видим тесные сочетания выделений сфалерита и свинца. С такой возможностью нельзя не считаться потому, что температурный интервал возгонки PbS и Zn примерно одинаков ($600\text{--}900^\circ\text{C}$) и они могут испаряться и конденсироваться в одних зонах. А поскольку сродство к сере у цинка больше, чем у свинца, то он будет отбирать серу, а свинец переходить в расплав, если температура среды в это время будет выше 327°C .

$$\Delta G_{400^\circ\text{C}}^0 (87) = -23,7 \text{ ккал/моль}. \quad (93)$$

О воздействии цинка на огнеупорную кладку

Многолетней практикой установлено, что при плавке цинк содержащих железных руд в доменных печах стойкость кладки уменьшается и наблюдаются разрывы кожуха. В связи с этим для разработки надежных конструкций верхней половины доменной печи необходимо иметь четкое представление о механизме влияния цинка на огнеупорную футеровку. Однако среди исследова-

телей нет единого мнения о том, каков этот механизм и как цинк разрушает или способствует разрушению и росту кладки. Основными вопросами, вокруг которых идет полемика и по которым существуют мнения, исключают друг друга, являются следующие:

1) характер воздействия металлического цинка на огнеупоры;

2) влияние окиси цинка на разрушение и рост огнеупорной кладки;

3) катализирующая роль цинка и цинкита на реакцию разложения окиси углерода.

О воздействии металлического цинка

Обследование огнеупорной кладки и изучение огнеупоров показали, что металлический цинк встречается только в нижней половине шахты где он располагается в швах между кирпичами и в трещинах в форме натечных пластин толщиной $3\text{--}15 \text{ мм}$. В порах кирпича цинк почти не содержится. Как правило, в нижней части вертикальных швов и трещин пластины цинка многослойны и отличаются большей толщиной вследствие стекания металла книзу. К поверхности стенок они прилегают не плотно.

Из этих наблюдений следует, что цинк отлагался в кирпичах после появления в них трещин, а не служил причиной трещинообразования.

Возможность разрушения кладки в дальнейшем в связи с различием в коэффициентах теплового расширения цинка и кирпича также маловероятна. Оно не настолько значительно, чтобы создавать серьезные напряжения (коэффициент линейного расширения цинка составляет $26\text{--}39 \cdot 10^{-6} \text{ мм}$, шамотного кирпича $7\text{--}8 \cdot 10^{-6} \text{ мм}$). Кроме того, при переходе из жидкого в кристаллическое состояние цинк уменьшается в объеме примерно на 4%, благодаря чему между пластинкой цинка и стенками кирпича или поверхностью его по трещине остаются зазоры, достаточные для того, чтобы при колебаниях температуры компенсировать разницу в величине теплового расширения цинка и огнеупора. При этом надо учитывать, что в периоды роста температуры цинк будет испаряться.

Эти выводы согласуются с результатами экспериментальных исследований [267, 268], показавших, что отложение металлического цинка в огнеупорах не вызывает их разрушения.

О влиянии окиси цинка

Существуют следующие представления о влиянии окиси цинка на огнеупорную футеровку.

1. Разрушение кирпича происходит под воздействием напряжений, возникающих при окислении металлического цинка, отложившегося в порах [262, 263, 266, 269, 270].

2. Окись цинка отлагается в кирпиче непосредственно из газовой фазы и поэтому не вызывает напряжений и разрушений в кирпиче. Она способствует лишь росту огнеупорной кладки, заполняя трещины, образовавшиеся под воздействием сажаемого углерода, который в результате распада окиси углерода отлагается в кладке независимо от наличия в ней окиси цинка или цинка [264, 267].

3. Не оказывая непосредственного влияния на стойкость и прочность огнеупоров, окись цинка и металлический цинк являются катализаторами реакции распада окиси углерода. Выпадающий при этом сажаемый углерод считают первопричиной разрушения футеровки [255, 268, 275].

В настоящем разделе разберем лишь первую из перечисленных точек зрения. Представление о возможности отложения цинкита из газовой фазы рассматривалось нами ранее, и на нем нет необходимости останавливаться, а вопрос о катализирующей роли цинка и цинкита будет рассмотрен в разделе о сажаемом углероде данной книги.

Результаты изучения образцов огнеупорного кирпича после службы не дают оснований говорить о том, что кирпич разрушается под воздействием напряжений, возникающих при окислении отложившегося в порах металлического цинка. Закономерная приуроченность скоплений цинкита к трещинам в кирпиче (рис. 120) однозначно свидетельствует о том, что трещинообразование в огнеупорах предшествовало отложению в них цинка и окислению его. Что касается роста кладки, то здесь

окисление цинка, сопровождающееся увеличением объема на 57%, несомненно играет большую роль.

На основании изложенного о поведении цинка в доменной печи можно сделать следующие выводы:

1. Восстановление (и одновременно возгонка) цинка из всех соединений, поступающих с шихтой в доменную печь, происходит в основном в нижней части шахты.

2. Температура начала конденсации парообразного цинка в доменной печи зависит от концентрации его в газовой фазе и составляет 580—550°C.

3. Цинкит, имеющийся в огнеупорной кладке, на всех горизонтах печи образуется преимущественно в результате окисления конденсатного цинка. Окись, возникающая при окислении парообразного цинка, в большей степени принимает участие в образовании настывей на колошнике, в газоотводах и в меньшей степени на футеровке верхней части шахты.

4. Окисление сконденсированного цинка происходит в основном за счет углекислоты доменного газа и начинается при температуре 500°C, чем и объясняется то, что в кладке нижней части шахты цинкита нет.

5. Металлический цинк и цинкит, накапливающиеся в огнеупорной кладке, не являются первопричиной образования трещин в огнеупорах. Они способствуют лишь росту кладки, заполняя трещины в ней и швы между кирпичами, необратимо увеличивая тем самым общий объем футеровки.

* Проводилось сопоставление объемов элементарных ячеек Zn и ZnO, вычисленных по формуле (66): $V = a^2c(\sqrt{3}/2)$, исходя из следующих параметров решеток: Zn— $a = 2,659$, $c = 4,936$; ZnO— $a = 3,243$, $c = 5,195$.

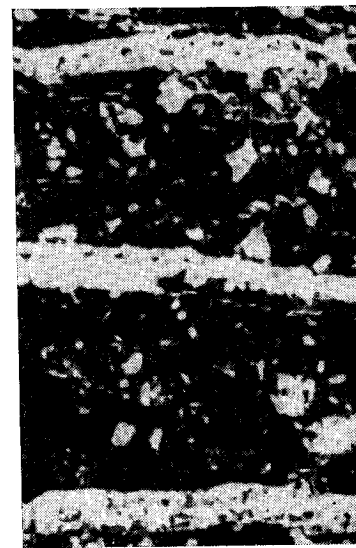


Рис. 120. Трещины в шамотном кирпиче, заполненные цинкитом и цинком. $\times 2$

Влияние сажистого углерода на стойкость огнеупоров

В настоящее время широко распространено мнение о том, что наибольшее разрушающее влияние на огнеупоры в шахте доменных печей оказывает сажистый углерод, отлагающийся в кирпичах по реакции $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}$. Однако до сих пор окончательно не установлено, какие химические соединения и элементы способствуют протеканию этой реакции в огнеупорах, а также не раскрыт механизм разрушения кирпичей под влиянием сажистого углерода.

Многие авторы считают, что реакцию Белла в огнеупорах катализируют окислы железа [271, 272]. Однако по экспериментальным данным, катализатором этой реакции может быть только свежесвосстановленное железо [273, 274]. Существует мнение, что наряду с железом роль катализатора могут играть цинк [275] и цинкит [268].

И. Б. Страшников [267] на основании экспериментов пришел к выводу, что развитие реакции Белла в огнеупорах имеет несколько иной характер, чем над свободными окислами железа. Им отмечено также, что в максимальной степени эта реакция в некоторых шамотных огнеупорах развивается не в интервале температур $400-600^\circ\text{C}$, а при более высоких температурах $700-800^\circ\text{C}$.

Что касается механизма разрушения огнеупоров под влиянием сажистого углерода, то предполагают, с одной стороны, что разрушение вызывается рекристаллизацией сажистого углерода [275] или тем обстоятельством, что углерод, отлагаясь в кирпиче, занимает очень большой объем и производит разрыв между частицами огнеупора [276]. С другой стороны, установлено, что разрушение шамотных огнеупоров в токе СО происходит при незначительном [0,2—1% (по массе)] отложении в них сажистого углерода [267, 271]. Имеются указания, что даже при отложении десятых и сотых долей процента углерода огнеупоры способны разрушаться.

Необходимо также отметить, что все приведенные выше высказывания о влиянии углерода на огнеупоры основаны на результатах экспериментов, проводимых в лабораториях. Детального химического и особенно

микроскопического изучения служивших огнеупоров с целью установления механизма их разрушения под воздействием углерода практически не велось. Имеются лишь данные о службе шамотных огнеупоров в коксовых печах, где они интенсивно насыщаются углеродом. Однако там кирпичи под влиянием углерода не только не разрыхляются, но и становятся плотнее [277].

Таким образом, вопрос о влиянии сажистого углерода на огнеупоры в доменной печи требует дополнительных исследований.

В настоящей работе приводятся данные о сажистом углероде в огнеупорах, полученные в результате обследования кладки шахты 10 доменных печей Урала, а также химического и микроскопического изучения более 300 образцов отслуживших огнеупоров [33, 37].

Распределение сажистого углерода в огнеупорах

На всех обследованных печах устанавливается отчетливая закономерность распределения сажистого углерода в кладке. В вертикальном направлении выделяются в основном две зоны, довольно резко различающиеся по содержанию углерода. Верхняя зона, охватывающая пояс кладки высотой 5—6 м (от сегментов до верхнего ряда холодильников), и нижняя — вся нижележащая кладка. В верхней зоне огнеупоры почти не содержат сажистого углерода. Встречаются лишь редкие его гнезда. Химические анализы обнаруживают 0,1—0,2% С в кирпичах. Кладка здесь почти не изношена. Кирпичи не преобразованы, сохранили первичную структуру, форму и размеры. По толщине кладки здесь также не отмечается резко выраженных изменений в кирпичах. Лишь у рабочей поверхности (на глубину 2—3 мм) огнеупоры насыщены щелочами и перекристаллизованы в агрегат зерен лейцита $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ и калиофиллита $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. В середине кладки встречаются участки повышенной трещиноватости, к которым приурочено отложение цинкита. В этих участках иногда наблюдается несколько повышенное (до 3%) содержание углерода.

В отдельных участках нижней зоны содержание углерода в кирпичах достигает 10—15%, а иногда и 25%. Отчетливо устанавливается приуроченность отложений

сажистого углерода к трещиноватым участкам, которые располагаются, как правило, в середине кладки. Если же кладка изношена на значительную глубину (до 500 и более мм), зоны трещиноватости смещаются вплоть до кожуха, и углерод в этом случае отлагается по всей толщине оставшейся кладки.

Трещины и более мелкие песочки в кирпичах идут в вертикальном направлении, а вблизи холодильников располагаются параллельно линиям изотерм. Микроскопическое изучение образцов, отобранных по толщине кладки, показало, что у рабочей поверхности, так же как и в верхней зоне, кирпичи преобразуются в кристаллический агрегат щелочных алюмосиликатов — лейцита и калиофиллита, среди которых в значительном количестве (от 3 до 15%) присутствует сажистый углерод (рис. 121). Глубина, на которую щелочи проникают в огнеупор, составляет 10—15 мм. Иногда же, в участках интенсивной трещиноватости щелочное преобразование огнеупоров наблюдалось и внутри кладки, на расстоянии до 150 мм от рабочей поверхности.



Рис. 121. Микроструктура шамотного кирпича вблизи рабочей поверхности. Цементирующая масса огнеупора замещена лейцитом и калиофиллитом (белое) и сажистым углеродом (черное). Зерна шамота замещены щелочными алюмосиликатами только с периферии. Свет проходящий. $\times 25$

Химический состав и некоторые свойства отслуживших огнеупоров приведены в табл. 40.

Из табл. 40, видно, что в процессе преобразования произошло насыщение кирпича щелочами и углеродом.

Пористость при этом снизилась, объемная масса увеличилась. Огнеупорность уменьшилась сравнительно ненамного. Следует добавить, что и механическая прочность кирпича в участках, лишенных трещин, снизилась мало и материал кирпича остался прочным. Таким образом,

даже глубокое перерождение кирпича вблизи рабочей поверхности и насыщение углеродом не привело к его разрушению.

Для середины кладки, как уже указывалось, характерна большая трещиноватость. Однако надо отметить, что и здесь в большинстве случаев кирпичи разбиты довольно крупными и редкими трещинами, отстоящими друг от друга на расстоянии 20—30 мм и более. Трещины эти бывают заполнены цинком и цинкитом. Сажистый углерод в них отмечается лишь на стенках. Участки кирпича, находящиеся между трещинами, имеют микротрещиноватость, наблюдаемую только под микроско-



Рис. 122. Отложение сажистого углерода по микротрещинам в огнеупоре. Свет проходящий. $\times 120$



Рис. 123. Связка между кирпичами, сильно насыщенная сажистым углеродом. Свет проходящий. $\times 15$

пом. Ориентировка микротрещин различная, но во многих случаях видно, что они располагаются вдоль границ зерен шамота и основной массы кирпича. К этим микротрещинам преимущественно и приурочено отложение сажистого углерода (рис. 122). При этом надо отметить,

Химический состав и некоторые свойства шамотных огнеупоров

Место взятия образца	Номер образца	Содержание, %					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe _{общ}
У рабочей поверхности	871	45,94	27,50	—	0,70	1,51	3,20
	873	31,90	17,00	1,20	0,64	0,80	2,90
В середине кладки	927	18,50	14,00	0,65	0,80	0,57	0,40
	880	20,21	15,38	1,42	1,20	1,00	1,51
У кожуха	874	56,10	37,00	1,75	1,00	0,83	1,05
	998	49,3	30,70	1,47	0,92	0,60	1,50

что участки кирпича с микротрещиноватостью и сильно насыщенные углеродом являются довольно плотными и прочными. Пористость у них ниже, чем у несслуживших кирпичей, и составляет 8—10% (см. табл. 40 образец № 880).

Участки кладки, в которых кирпичи превращены в щебенку, встречаются сравнительно редко и главным образом в нижней части шахты. Обломки кирпича в этих случаях бывают интенсивно насыщены углеродом, причем нередко углерод даже скрепляет разрозненные частицы огнеупоров. Таким образом, растрескивание и разрушение огнеупоров происходило еще до насыщения их углеродом.

Иногда в середине кладки встречаются кирпичи, сравнительно слабо трещиноватые и в незначительной степени насыщенные углеродом, но связка, заполняющая швы между этими кирпичами, бывает сильно науглерожена (рис. 123). Причем углерод имеется только в основной массе связки, а зерна шамота совершенно не насыщаются им. Никакой разрыхленности в связи с отложением в ней углерода не наблюдается. Наряду с углеродом в огнеупорах средней части кладки в значительных количествах отлагаются и щелочи (рис. 124).

Щелочи, взаимодействуя с материалом огнеупоров, преобразуют его из тонкодисперсного, не действующего на поляризованный свет, в крипнокристаллический. Од-

Таблица 40

после службы в шахте доменной печи

Содержание, %				Пористость, %	Объемная масса, г/см ³	Огнеупорность, °С
ZnO	K ₂ O + Na ₂ O	C	Σ			
—	15,00	2,85	96,60	8,2	2,84	1500
—	32,17	7,80	93,91	1,6	2,51	1500
40,00	10,00	10,20	96,85	—	—	—
7,50	20,50	14,30	92,68	8,5	2,30	1400
0,21	0,62	0,08	98,64	13,8	2,20	1720
2,20	7,30	4,00	97,99	—	—	—

нако полной перекристаллизации и изменения структуры кирпича (как у рабочей поверхности) в середине кладки почти не наблюдается. Обусловлено это более низкими температурами, существующими здесь, которые недостаточны для перекристаллизации.

Интересно отметить характер распределения углерода в кирпиче, сохранившем первичную структуру, хотя и насыщенном щелочами, и в полностью перекристаллизованном. В первом углерод располагается, как уже отмечалось, преимущественно по микротрещинам. В перекристаллизованном же кирпиче углерод располагается в промежутках между отдельными кристаллами щелочных алюмосиликатов и между их агрегатами. В процессе перекристаллизации и образования крупных кристаллов щелочных алюмосиликатов углерод перераспределяется в массе огнеупо-

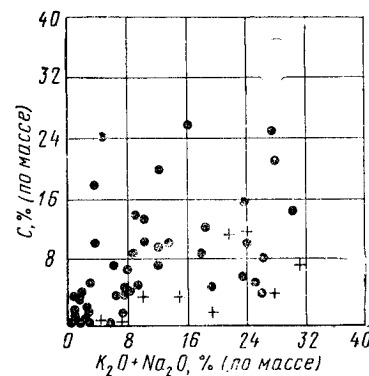


Рис. 124. Содержание углерода и щелочей в огнеупорах из шахты доменных печей (крестики — у рабочей поверхности; точки — в остальной части кладки)

ра — отгоняясь на периферию образующихся кристаллов и их агрегатов.

В кладке у кожуха углерода, как правило, нет, лишь иногда встречаются редкие гнезда его. Кирпичи здесь менее трещиноваты, но рыхлые. Лишь в отдельных местах встречаются трещиноватые участки, и в них наблюдается повышенное содержание углерода (см. табл. 40, образец № 998). Взаимоотношение углерода с материалом кирпича такое же, как и в середине кладки, и углерод приурочен преимущественно к микротрещинам в кирпиче. Каких-либо заметных преобразований в огнеупорах у кожуха не отмечается.

О катализаторах реакции Белла и влиянии сажистого углерода на стойкость огнеупоров

Наиболее распространенным является мнение о том, что катализатором реакции распада окиси углерода в огнеупорах является железо, восстановленное из окислов. Для того чтобы предотвратить или уменьшить отложение сажистого углерода, рекомендуется максимально снижать содержание железа, переводить железо в трудновосстановимые соединения или пассивировать катализатор введением в огнеупор различных добавок [5, 275, 283].

Исследование огнеупоров после службы в доменной печи и сопоставление результатов с экспериментальными наблюдениями позволяют сделать заключение о том, что не всегда отложение углерода в кирпиче вызывается наличием железа. В тех случаях, когда сажистый углерод в огнеупорах располагается гнездами, концентрируясь вокруг железистых включений, несомненно роль катализатора выполняло железо. В случае же, когда углерод приурочен к микротрещинам в кирпиче или вместе со щелочами равномерно насыщает массу огнеупора, о перимущественной роли железа как катализатора говорить трудно. К тому же исследованиями установлена зависимость между количественными содержаниями железа и сажистого углерода в огнеупорах. Результаты химических анализов шамотного кирпича из различных доменных печей показали, что количество углерода в огнеупорах колеблется в широких пределах (от 0 до 25%) при равном содержании в них железа

Вопрос о катализирующей роли цинка и цинкита для реакции разложения окиси углерода в огнеупорах является спорным. Одни авторы, ссылаясь на данные экспериментов, считают, что цинк и цинкит катализируют реакцию Белла [268]. Другие [264, 267], также основываясь на результатах исследований, отрицают это. Поскольку эксперименты не дают однозначного ответа на рассматриваемый вопрос, мы попытались подойти к его решению путем тщательного изучения образцов отслуживших огнеупоров, содержащих цинк, цинкит, и сажистый углерод.

Если считать, что цинк и цинкит являются катализаторами реакции $2CO=CO_2+C$, то в кладке доменной печи наряду с цинком и цинкитом должен присутствовать углерод. В действительности же повышенное количество углерода одновременно с высоким содержанием цинка отмечено лишь в отдельных случаях в трещиноватых участках кладки. Углерод заполняет микротрещины и поры в кирпиче, а цинк или цинкит располагается в более крупных трещинах и в швах между кирпичами. Химическим анализом в пробах цинкита, отобранных из трещин, почти не обнаружено углерода, тогда как в окружающей массе кирпича его количество было значительным (табл. 41).

Таблица 41
Содержание углерода в кирпиче и прожилках цинкита, % (по массе)

Место взятия образца	Кирпич	Цинкит
Ниже сегментов:		
на 1 м	3,5	0,3
» 2 м	0,13	0,08
» 5 м	5,8	0,44
Середина шахты	9,5	0,66
Низ »	3,0	0,0

Микроскопические исследования также показывают, что в прожилках цинкита из швов и трещин углерода, как правило, нет, тогда как основная масса кирпича и связка бывают насыщены им. При этом в одних случаях насыщение кирпича углеродом происходит раньше, чем отложился цинк и образовался цинкит, а в других слу-

чаях цинк и цинкит заполняют трещины и поры в кирпиче, совершенно свободном от углерода. Таким образом, результаты химического и микроскопического анализов свидетельствуют о том, что отложения цинка и образование цинкита в огнеупорах не имеют во многих случаях ни пространственной, ни временной связи с отложением сажистого углерода.

Ссылки на то, что большему количеству цинка в кладке сопутствует и высокое содержание углерода [263, 278], не основательны. В указанных статьях приводятся кривые среднего содержания цинка и углерода по высоте доменных печей, из которых следует, что одновременное повышение содержания цинка и углерода было лишь в нижней части шахты. На других горизонтах такой зависимости не наблюдается. Больше того, отмечается обратное: большему содержанию цинка сопутствует меньшее количество углерода.

Нужно подчеркнуть также, что для установления влияния цинка на отложение сажистого углерода в огнеупорах нельзя пользоваться средними (из нескольких анализов) данными об их количественном содержании, так как распределение цинка и углерода в огнеупорах по толщине кладки и в отдельных кирпичах очень неравномерное и усредненные данные могут исказить действительную картину. Результаты химических анализов более 60 проб огнеупоров из разных зон доменных печей показали, что в подавляющем большинстве случаев нет прямо пропорциональной зависимости между количествами цинка и углерода в кирпичах. В любой из зон имеются пробы, богатые цинком и бедные углеродом, и наоборот (рис. 125).

Изложенный выше фактический материал свидетельствует об отсутствии каталитического влияния цинка и цинкита на отложение сажистого углерода в огнеупорах. Случаи совместного нахождения повышенных количеств цинка и углерода в разрушенной кирпичной кладке обусловлены простым наложением двух различных процессов, развитию которых одинаково благоприятствует трещиноватость кирпичей.

Что же в таком случае, кроме железа, является катализатором реакции распада окиси углерода? В этом отношении интересно высказывание Р. Н. Головатого о том, что «отложение углерода по реакции $2CO = CO_2 + C$

происходит также в среде огнеупорных окислов и без наличия окислов железа» [272]. Следовательно сам алюмосиликатный материал может служить катализатором реакции Белла.

С этой точки зрения находят свое объяснение такие непонятные на первый взгляд факты, как приуроченность отложений углерода к микротрещинам в кирпи-

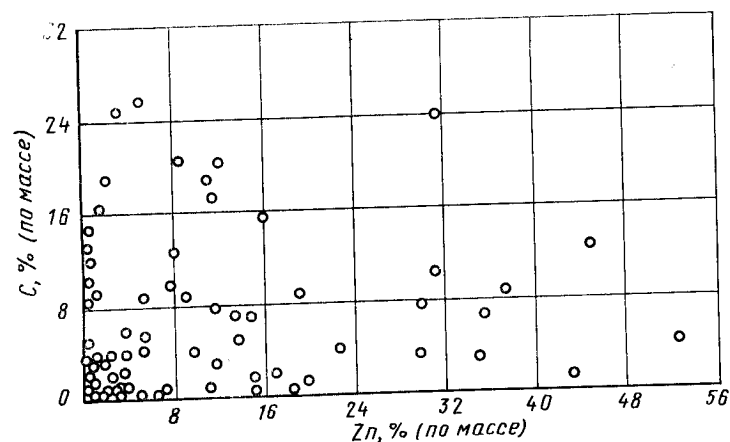


Рис. 125. Количество углерода в образцах кирпича с разным содержанием цинка

чах, более обильное отложение углерода в огнеупорах с большей пористостью. Понятным становится и предпочтительное насыщение сажистым углеродом связки в швах между кирпичами, поскольку связка является менее спекшейся, обладает большими пористостью и удельной поверхностью по сравнению с кирпичом.

Алюмосиликатный материал огнеупоров и по своим физико-химическим свойствам является благоприятным для выполнения роли катализатора. Известно, что алюмосиликатные глины, в частности каолиновые, являются хорошими адсорбентами, причем они не теряют адсорбционные свойства даже при прокалке выше $1000^{\circ}C$ [279]. Широко известна также способность алюмосиликатных глин катализировать реакции разложения тяжелых углеводородов с образованием бензина и углерода [280]. На этом принципе основана отрасль промышленности — каталитический крекинг нефти. Считается, что

действие алюмосиликатов как катализаторов реакции расщепления углеводородов обусловлено, с одной стороны, наличием у них весьма развитой поверхности, обеспечивающей большую адсорбционную емкость, а с другой, — наличием на их поверхности избыточного отрицательного заряда¹, способствующего деформации и разрыву связей в молекулах углеводородов [282]. Исследованиями установлено, что отрицательный заряд на поверхности алюмосиликатных глин сохраняется даже после их прокалки при температуре до 1000°C. Лишь уменьшение поверхности в результате спекания при более высоких температурах снижает активность катализаторов.

На основании изложенного механизм распада окиси углерода в алюмосиликатных огнеупорах можно представить следующим образом.

Окись углерода по порам, а если имеются микротрещины, то преимущественно по ним проникает в огнеупор и адсорбируется на поверхности стенок. В силу того, что на поверхности алюмосиликата имеется отрицательный заряд, а молекулы CO являются полярными, они будут ориентироваться строго закономерно: углеродом — к алюмосиликату, а кислородом — наружу. При этом углерод будет притягиваться поверхностью алюмосиликата, а кислород отталкиваться, вследствие чего связи между ними будут ослаблены. Взаимодействие вновь поступающих молекул окиси углерода с деформированными в адсорбционном слое приводит к расщеплению последних с образованием углерода и CO₂:



Реакция будет идти до тех пор, пока будет возможен доступ новых порций газа в реакционную зону, т. е. пока не закупорятся микротрещины и поры углеродом.

Представление о том, что шамотные огнеупоры в доменных печах разрушаются под воздействием сажи-

¹ Наличие отрицательного заряда на поверхности тонкодисперсных алюмосиликатов связано с тем, что в их кремнекислородных тетраэдрах Si⁴⁺O₄ кремний может замещаться трехвалентным алюминием с образованием тетраэдров Al³⁺O₄, в котором будет избыточный отрицательный заряд [281]. Частично заряд, вероятно, может сохраняться до полной рекристаллизации алюмосиликатного материала огнеупоров.

го углерода, основано на результатах лабораторных исследований. Мы в лабораторных опытах также наблюдали растрескивание образцов огнеупора под влиянием отложившегося углерода. Однако это происходило далеко не всегда. Растрескивались лишь образцы семилукского шамотного кирпича, в которых были гнездообразные включения окалина (или магнетита) и к моменту опыта имелись трещины, вызванные механическими повреждениями при изготовлении образцов. В этих случаях вокруг железистых включений активно отлагался углерод и вызывал напряжения, которые реализовались по направлениям первичной трещиноватости. Образцы без первичных трещин и образцы часов-ярского шамотного и высокоглиноземистого кирпичей, характеризовавшихся более высокой плотностью и прочностью, под воздействием сажистого углерода не разрушались. В доменной печи, как уже указывалось, огнеупоры также сохраняли свою целостность, несмотря на отложение в них крупных гнезд сажистого углерода.

Следовательно, величина напряжений, создающихся в кирпиче при отложении сажистого углерода, имеет предел и не всегда превышает силу сцепления между частицами огнеупора. Благодаря этому кирпичи без первичной трещиноватости не растрескиваются под влиянием углерода, отложившегося даже на таком активном катализаторе, как железо. В тех участках кирпича, где частиц железа не было и роль катализатора выполнял сам алюмосиликатный материал, серьезных напряжений тем более не могло возникнуть. Здесь в силу меньшей активности катализатора, процесс отложения сажистого углерода должен прекращаться или очень сильно замедляться, как только поры микротрещины заполнятся углеродом и доступ новых порций газа будет затруднен. К тому же необходимо иметь в виду, что при медленном развитии процесса отложения углерода неизбежна релаксация напряжений, возникающих в огнеупоре. Этим можно объяснить целостность кирпича, даже исключительно сильно насыщенного сажистым углеводородом.

О причинах разрушения огнеупоров в шахте

Из всего изложенного выше о поведении и распределении цинка, цинкита, сажистого углерода в огнеупорной футеровке, о строении и составе отслуживших огне-

упоров следует, что началом общего разрушения кладки являются растрескивание и разрыхление кирпичей. Причем ни цинк, ни его окись, ни сажистый углерод не являются первопричиной растрескивания. Они отлагаются уже в трещиноватых участках футеровки.

Как же возникает трещиноватость в огнеупорах?

Обследование футеровки выдутых доменных печей и изучение отслуживших огнеупоров показали, что зоны трещиноватости в кладке и макротрещины в отдельных кирпичах имеют строго закономерную ориентировку — они вытянуты в основном в вертикальном направлении. Отмечается также, что в зависимости от распределения теплового потока в кладке и конструкции охлаждения характер и степень трещиноватости в огнеупорах не одинаковы. В участках печей, где футеровка не охлаждается холодильниками, трещин в огнеупорах практически нет. Отложения окиси цинка здесь приурочены к швам между кирпичами, а сажистый углерод присутствует в основном в виде гнезд. Если в подобной же зоне имелись холодильники типа кронштейн, то в кладке появились трещины и посечки идущие в соответствии с направлением изотерм. Трещины встречались как заполненные цинкитом, так и свободные.

По характеру и месту расположения описываемых трещин можно сделать заключение о том, что они образуются под воздействием тепловых напряжений, обусловленных градиентом температур в кладке, который в свою очередь связан с нагревом ее с одной стороны и охлаждением с другой, а также с колебаниями температуры в печи. Если, например, у рабочего пространства температура кладки достигает 1000°C , а у холодильников 60°C , то из кривой распределения температуры (рис. 126) следует, что наибольший перепад температур, составляющий $300\text{--}400$ град, придется на узкую зону в центральной части кладки, где и возникнут максимальные напряжения, реализация которых приведет к трещинообразованию.

Появление трещин и последующее их заполнение конденсатами должны существенно влиять на теплофизические свойства кладки, вследствие чего зоны наибольшего температурного градиента также должны смещаться и трещиноватость, следовательно, будет захватывать все большие области кладки. Этому способствует и из-

нос кладки с рабочей стороны в результате абразивного действия шихтовых материалов и газо-пылевого потока [255], из-за которого и высокотемпературные зоны смещаются в сторону кожуха печи.

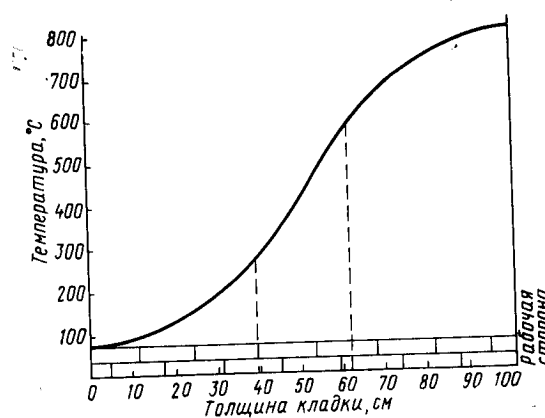


Рис. 125. Схематическая кривая распределения температуры в кладке

Следует также отметить, что определенная ориентировка трещин в кладке сама по себе является аргументом в пользу того, что эти трещины не результат воздействия сажистого углерода. При воздействии сажистого углерода в кирпичах появляется беспорядочная трещиноватость и огнеупоры распадаются на куски или рассыпаются в порошок [267, 271, 283].

Кроме сравнительно крупных трещин, как уже указывалось, в кирпичах имеется микротрещиноватость, наблюдаемая лишь под микроскопом. Микротрещины в большинстве случаев имеют беспорядочную ориентировку и часто располагаются (особенно в малоизмененных кирпичах) по границам между зернами шамота и цементирующей массой.

Образование этих трещин связано с тепловыми напряжениями, возникающими в кирпичах в первое время их службы. Известно, что в начале кампании, в первые 10 дней после задувки печи, наблюдается интенсивный рост кладки [278], сопровождающийся значительными внутренними напряжениями в огнеупорах, что и приво-

дит к появлению микротрещин. Этому благоприятствуют неоднородное строение кирпича и несколько различные физические свойства зерен шамота и цементирующей массы, которые по-разному реагируют на температурные колебания.

Таким образом, механизм разрушения огнеупорной футеровки шахты можно уподобить механизму физического выветривания горных пород в природе. Перепад и колебания температуры в толще кладки, а также структурная неоднородность огнеупоров является причиной первичного трещинообразования в них и разрыхления. Накопление цинка, его окиси и сажистого углерода в трещинах вызывает дополнительные напряжения и усугубляет разрушительные явления. К ним добавляются еще действие мощного газо-пылевого потока и абразивное воздействие шихтовых материалов.

В верхней и средней частях шахты износу футеровки способствуют также щелочи, проникающие в кладку. В результате взаимодействия щелочей с алюмосиликатным материалом при высоких температурах на рабочей стороне кладки образуется корочка толщиной до 20 мм, состоящая из соединений типа $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Материал корочки по физическим свойствам отличается от алюмосиликатного материала кирпича, имеет большую плотность и меньшую огнеупорность. Связь корочки с основной массой кирпича менее прочна, чем между составляющими огнеупора. Все это приводит к тому, что с рабочей поверхности происходит периодическое шелушение кирпичей по мере образования на них корочки из щелочных алюмосиликатов.

В случае, если щелочи проникают вглубь кладки, где температура сравнительно низкая и недостаточна для образования щелочных алюмосиликатов, происходит отложение щелочных соединений в порах и микротрещинах огнеупоров. При длительном химическом взаимодействии с поверхностью алюмосиликатного материала они также снижают стойкость огнеупоров.

Износ кладки в нижней части шихты, где уже образуются шлаки, происходит в основном в результате растворения огнеупорного материала в шлаке, поскольку даже кислый доменный шлак по отношению к огнеупору является основным. Разрушение кладки усугубляется еще и относительно низкой термостойкостью ша-

мотных огнеупоров. Вследствие этого при температурных колебаниях в кладке, связанных с неровностью хода доменной печи, с постоянным перемещением высокотемпературных зон внутрь кладки, по мере износа, кирпичи сильно растрескиваются, связь между ними ослабляется и, если нет опоры, они обрушиваются. Полностью кладка в этой области доменной печи не изнашивается лишь благодаря образованию на ней гарниссажа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В книге с позиций петрографического анализа рассмотрен ряд собственно восстановительных процессов и процессов, сопутствующих выплавке металлов. Это позволило, с одной стороны, продемонстрировать широкие возможности применения петрографического метода в металлургии, а с другой, показать некоторые особенности протекания различных металлургических процессов, связанных с последовательностью фазовых преобразований проплавленных материалов.

Эти особенности, имеющие не только частное значение, но представляющие также и более общий интерес, мы и суммируем в заключении.

При выплавке кремнистых сплавов (ферросилиция, ферросиликохрома, силикокальция) в электродуговых печах устанавливаются три основные стадии преобразования шихтовых материалов на пути превращения в сплав:

1) диссоциация кремнезема с образованием монооксида кремния в наиболее высокотемпературных зонах печи (вблизи электрических дуг);

2) взаимодействие возгонов монооксида кремния с углеродом кокса с образованием карбида кремния;

3) восстановление расплавленных и газообразных окислов углеродом карбида кремния.

Для процесса выплавки ферросиликохрома характерными являются также влияние структурных особенностей руд на скорость начальных стадий твердофазного восстановления и определяющая роль силикатного расплава, способствующего растворению тугоплавких окислов, на последних стадиях процесса, когда восстановление идет из жидкой фазы.

Процесс прямого получения молибдена из молибденовых концентратов путем их термического разложения имеет свои особенности при протекании в условиях различного внешнего давления. При нормальном давлении, а также в небольшом вакууме диссоциация идет через образование промежуточной жидкой сульфидной фазы, а в более глубоком вакууме (порядка $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст.) разложение сульфидов молибдена до металла идет в твердом состоянии. При этом температура разложения снижается почти на 500 град.

Алюминотермическое восстановление тугоплавких окислов осуществляется в три основные стадии. На первой стадии идет преимущественно поверхностное взаимодействие жидкого восстановителя с твердым окислом. На второй — диффузионное проникновение восстановителя в окисел и кристаллохимическая перестройка окисла в реакционной зоне. На третьей наиболее высокотемпературной стадии окислы плавятся и восстановление идет из расплава. Характерной чертой металлотермического процесса является образование низших окислов восстанавливаемого металла в шлаках. С этим явлением в значительной мере связаны потери металла с отвальными шлаками и специфика хода кристаллизации шлаковых расплавов.

Исследование процессов настывобразования позволяет сделать заключение о том, что в металлургических печах возникновение настывов идет в основном двумя принципиально различными путями: а) путем накопления проплавленных материалов и реакционных масс в плавильном пространстве печей и б) путем отложения конденсатов и продуктов реакционного взаимодействия газов в низкотемпературных зонах печей.

Установленные с помощью химико-петрографических методов особенности преобразования огнеупоров на различных горизонтах доменных печей (главным образом, тепловое — в лещади, тепловое и химическое — в горне, химическое и термо-механическое — в шахте) должны оказать существенную помощь в выборе надлежащих огнеупоров для службы в тех или иных зонах металлургических агрегатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпинский А. П. Собрание сочинений, т. III. Изд-во АН СССР, 1941, с. 154.
2. Белянкин Д. С. и др. Петрография технического камня. Изд-во АН СССР, 1962.
3. Карякин Л. И. Альбом макро- и микрофотографий огнеупоров и сырья, применяемого для их изготовления. Металлургиздат, 1960.
4. Карякин Л. И. Петрография огнеупоров. Металлургиздат, 1962.
5. Фрешетт В., Инсли Г. Микроскопия керамики и цементов. Госстройиздат, 1960.
6. Зубаков С. М. Минералообразование в хромомagneзитовых огнеупорах. Изд. АН Каз ССР, 1960.
7. Торопов А. А., Астреева О. М. Петрографический контроль порландцементного клинкера и доменного шлака. Промстройиздат, 1948.
8. Астреева О. М. Петрография вяжущих веществ. Госстройиздат, 1959.
9. Филоненко Н. Е., Лавров И. В. Петрография искусственных абразивов. Машгиз, 1958.
10. Лапин В. В. Петрография металлургических топливных шлаков. Тр. ИГЕМ АН СССР, 1956, вып. 2.
11. Малышева Т. Я. Петрография железорудного агломерата. Изд-во «Наука», 1969.
12. Филоненко Н. Е. и др. Изв. АН СССР, Металлы, 1967, № 3, с. 36.
13. Сб. «Эксперимент в технической минералогии и петрографии». Изд-во «Наука», 1966.
14. Горох А. В. и др. Цветные металлы, 1961, № 7, с. 28.
15. Галемин И. М., Горох А. В. Сталь, 1961, № 12, с. 1062.
16. Русаков Л. Н., Дубровин А. С. ДАН СССР, 1963, т. 149, № 1, с. 107.
17. Дубровин А. С., Русаков Л. Н. Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1963, № 1, с. 53.
18. Дубровин А. С. и др. Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1964, № 2, с. 51.
19. Горох А. В. и др. Сталь, 1964, № 7, с. 587.
20. Горох А. В. и др. В сб. статей по извлечению цинка. Цветметинформация, 1964, с. 33.
21. Горох А. В. и др. ДАН СССР, 1964, т. 156, № 3, с. 541.
22. Горох А. В., Комлев Г. А. Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1964, № 5, с. 16.
23. Галемин И. М., Горох А. В. Огнеупоры, 1964, № 6, с. 258.
24. Горох А. В. Изв. АН СССР, Серия геологическая, 1964, № 6, с. 98.
25. Галемин И. М., Горох А. В. Углеродистая футеровка доменных печей. Металлургиздат, 1964.
26. Сб. «Теория и практика металлургии». Южно-Уральское изд-во, 1964, вып. 7, с. 16, 159, 169.
27. Кадарметов Х. Н. и др. Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1964, № 4, с. 17.

28. Кадарметов Х. Н. и др. Сталь, 1964, № 8, с. 712.
29. Микулинский А. С. и др. Сталь, 1964, № 7, с. 620.
30. Русаков Л. Н. и др. Сб. «Теория и практика металлургии». Южно-Уральское изд-во, 1963, вып. VI, с. 97.
31. Рябчиков И. В. и др. ДАН СССР, 1964, т. 158, № 2, с. 427.
32. Горох А. В. и др. ДАН СССР, 1964, т. 158, № 5, с. 1183.
33. Горох А. В., Галемин И. М. Огнеупоры, 1964, № 9, с. 394.
34. Рябчиков И. В. и др. Изв. АН СССР, Металлы, 1966, № 4, с. 38.
35. Горох А. В. и др. В сб. трудов II Уральского петрографического совещания. Свердловск, Изд. УФАИ СССР, 1966, с. 27.
36. Максимов Ю. С. и др. Изв. АН СССР, Металлы, 1967, № 3, с. 64.
37. Горох А. В., Галемин И. М. Огнеупоры, 1968, № 4, с. 35.
38. Респель К. Н. и др. Авт. свид. № 218923. Изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1968, № 18, 30-V.
39. Сб. «Петрография огнеупоров, шлаков и синтетических минералов». Труды II Уральского петрографического совещания. Изд. УФАИ СССР, 1968.
40. Горох А. В. и др. Изв. вузов, Черная металлургия, 1969, № 4, с. 51.
41. Щедровский Я. С. и др. Сталь, 1969, № 5, с. 418.
42. Горох А. В. и др. Сталь, 1969, № 10, с. 909.
43. Барашкин И. И. и др. Сталь, 1969, № 12, с. 1098.
44. Похвиснев А. Н. и др. Сталь, 1969, № 10, с. 873.
45. Некрасов З. И. и др. Сталь, 1969, № 12, с. 1065.
46. Копырин И. А. и др. Сталь, 1969, № 9, с. 856.
47. Чернышев А. М. и др. Сталь, 1970, № 4, с. 293.
48. Остроухов М. Я. и др. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и горное дело, 1959, № 1, с. 37.
49. Галемин И. М., Горох А. В. Изв. вузов, Черная металлургия, 1964, № 12, с. 24.
50. Остроухов М. Я. и др. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1959, № 1, с. 37.
51. Русакова А. Г. и др. Изв. АН СССР, Металлы, 1967, № 2, с. 7.
52. Муравьев В. Н. и др. Сталь, 1970, № 8, с. 683.
53. Лукашевич-Дуванова Ю. Т. Шлаковые включения в железе и стали. Металлургиздат, 1952.
54. Червяков А. Н. и др. Металлографическое определение включений в стали. Metallurgizdat, 1962.
55. Шульте Ю. А. Неметаллические включения в электростали. Изд-во «Металлургия», 1964.
56. Кирьянов Р. Н. Методика исследования кристаллического вещества с помощью поляризационного микроскопа. ГОИИ, 1939.
57. Лодочников В. Н. Основы микроскопических методов исследования кристаллического вещества. Госгеолгиздат, 1947.
58. Лучицкий В. И. Петрография, т. I. Госгеолгиздат, 1947.
59. Лодочников В. Н. Основы кристаллооптики. Госгеолгиздат, 1947.
60. Петров В. П. Иммерсионный метод в применении к дробленным породам. Госгеолгиздат, 1949.
61. Наковник Н. И. Иммерсионный метод в применении к петрографическим шлифам. Госгеолтехиздат, 1957.
62. Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. Изд-во «Недра», 1965.
63. Татарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод. Изд-во «Недра», 1965.
64. Винчелл А. Н., Винчелл Г. Н. Оптические свойства искусственных минералов. Изд-во «Мир», 1967.
65. Современные методы минералогического исследования, ч. I и II. Изд-во «Недра», 1968, 1969.
66. Вахромеев С. А. Руководство по микраграфии. Госгеолгиздат, 1950.
67. Волынский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Изд-во «Недра», 1966.
68. Бетехтин А. Г. и др. Текстуры и структуры руд. Госгеолтехиздат, 1958.
69. Кэмерон Ю. Н. Рудная микроскопия. Современные методы исследования рудных минералов под микроскопом. Изд-во «Мир», 1966.
70. Ростокер В., Двораки Д. Микроскопический метод в металловедении. Изд-во «Металлургия», 1967.
71. Левин Е. Е. Микроскопическое исследование металлов. Metallurgizdat, 1955.
72. Бунин К. П., Малиночка Я. Н. Введение в металлографию. Metallurgizdat, 1954.
73. Gutt W. Silicates industriels, 1972, v. 27, № 6, p. 225.
74. Торопов Н. А. и др. Вестник АН СССР, 1962, № 1, с. 65.
75. Румянцев П. Ф. В сб. «Силикаты и окислы в химии высоких температур». Химиздат, 1963, с. 41.
76. Пятикоп П. Д. ДАН СССР, 1961, т. 136, № 3, с. 675.
77. Карякин Л. И., Пятикоп П. Д. Записки Всесоюзного минералогического общ-ва, 1955, ч. 84, № 4, с. 82.
78. Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
79. Поваренных А. С. Твердость минералов. Изд-во АН УССР, 1963.
80. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов. Metallurgizdat, 1962.
81. Пономарев А. И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. Изд-во АН СССР, 1961.
82. Коренман И. М. Введение в количественный ультрамикрoанализ. Госхимиздат, 1963.
83. Алесковский В. Б. и др. Физико-химические методы химического анализа. Изд-во «Химия», 1964.
84. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. Я. Анализ руд цветных металлов. Metallurgizdat, 1963.
85. Зейдель А. Н. Основы спектрального анализа. Изд-во «Наука», 1965.
86. Катченков С. М. Спектральный анализ горных пород. Изд-во «Недра», 1964.
87. Калинин С. К., Файн Э. Е. Спектральный анализ минерального сырья. Изд-во АН Каз ССР, 1962.
88. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Изд-во МГУ, 1951.
89. Горелик С. С. и др. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Изд-во «Металлургия», 1970.

90. Михеев В. П. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
91. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, 1961.
92. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали. Изд-во «Мир», 1969.
93. Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований. Физматгиз, 1959.
94. Боровский И. Б., Ильин Н. А. Заводская лаборатория, 1957, № 10, с. 62.
95. Биркс Л. С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. Изд-во «Металлургия», 1966.
96. Боровский И. Б., Рыдник В. И. Заводская лаборатория, 1967, № 8, с. 28.
97. Пилянкевич А. Н. Практика электронной микроскопии. Машгиз, 1961.
98. Грицаенко Г. С. и др. Электронная микроскопия минералов. Изд-во АН СССР, 1961.
99. Кэмпбелл Дж. А. Почему происходят химические реакции. Изд-во «Мир», 1967.
100. Елютин В. П. и др. Производство ферросплавов. Metallurgizdat, 1957.
101. Микулинский А. С. Процессы рудной электротермии. Изд-во «Металлургия», 1966.
102. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. Изд-во «Металлургия», 1969.
103. Исакова Р. А. Давление пара и диссоциация сульфидов металлов. Изд-во «Наука» Каз ССР, 1968.
104. Щедровицкий Я. С. Высокремнистые ферросплавы. Metallurgizdat, 1961.
105. Щедровицкий Я. С. Сложные кремнистые ферросплавы. Изд-во «Металлургия», 1966.
106. Рысс М. А. Производство ферросплавов. Изд-во «Металлургия», 1968.
107. Щедровицкий Я. С. Сталь, 1953, № 5, с. 427.
108. Литвинова Т. И. В сб. «Металлургия и коксохимия». Изд-во «Техника», 1966, вып. 3, с. 86.
109. Крамаров А. Д. Электрометаллургия ферросплавов. ОНТИ, 1936.
110. Дашевский Я. В., Хитрик С. И. Сталь, 1948, № 10, с. 892.
111. Рапопорт М. Б. Цветные металлы, 1946, № 2, с. 177.
112. Бардин И. П., Щедрин В. М. Изв. АН СССР, ОТН, 1957, № 11, с. 27.
113. Щедрин В. М. Теория доменной плавки под давлением. Metallurgizdat, 1962.
114. Кравченко В. А., Серебрянников А. А. Сталь, 1963, № 1, с. 56.
115. Хитрик С. И. и др. Электрометаллургия феррохрома. Изд-во «Металлургия», 1968.
116. Сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов». Изд-во «Наука», 1970, с. 231.
117. Баймаков Ю. В., Мазель Е. В. В сб. трудов ЛПИ. Metallurgizdat, 1957, № 188, с. 107.

118. Левченко В. И., Ростовцев С. Т. Изв. вузов, Черная металлургия, 1963, № 8, с. 5.
119. Ruff U., Konshak M. Zeitschrift Electrochemie angewandte physikalische Chemie, 1962, Bd 32, S. 515.
120. Schick H. L. Chemical Reviews, 1960, v. 60, p. 381.
121. Кравченко В. А., Хитрик С. И. Изв. вузов, Черная металлургия, 1960, № 4, с. 87.
122. Семенов В. Е. и др. Сталь, 1967, № 9, с. 813.
123. Vitale G. La metalurgia italiana, 1962, v. IV, № 1, p. 10—12.
124. Соломин Н. В. ЖФХ, 1940, № 14, с. 239.
125. Klinger N. a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 1966, v. 49, № 7 p. 369.
126. Белянкин Д. С., Иванов Б. В. Материалы по изучению динаса и его сырьевой базы в СССР. Изд-во АН СССР, 1938.
127. Филоненко Н. Е., Зарецкая Г. М. В сб. трудов VI совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1962, с. 79.
128. Рябчиков И. В. и др. ЖПХ, 1964, т. 37, с. 2050.
129. Амосов И. И., Амосова Я. М. Труды ИГИ. Изд-во АН СССР, 1959, т. 8, с. 123.
130. Максименко М. С. Основы электротермии. ОНТИ, 1937.
131. Еднерал Ф. П. Электротермия. Metallurgizdat, 1950.
132. Руководящие указания по эксплуатации руднотермических печей (составлены Б. М. Струнским). Энергочермет, ЦИИНЧМ, 1951.
133. Жердев И. Т. и др. В сб. трудов Всесоюзного совещания ферросплавщиков. Metallurgizdat, 1963, с. 59.
134. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. Изд-во «Наука», 1965.
135. Грубе Г. Основы теоретической и практической электрохимии. ОНТИ, 1932.
136. Рукавишников В. В., Кравченко В. А. Сталь, 1956, № 11, с. 989.
137. Жило Н. Л. и др. Информация ЦИИН ЧМ, 1964, серия № 4, № 9.
138. Гельд П. В. и др. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1960, № 6, с. 129.
139. Дурер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. Metallurgizdat, 1956.
140. Еднерал Ф. П. Электрометаллургия стали и ферросплавов. Metallurgizdat, 1963.
141. Кадарметов Х. Н. и др. Информация ЦИИН ЧМ, 1962, серия 4, № 8, с. 27.
142. В сб. трудов Челябинского НИИМ, Metallurgizdat, 1961, вып. III, с. 55, 71.
143. Сахарук П. А. и др. Бюлл. ЦИИН ЧМ, 1958, № 1, с. 36.
144. Нахабин В. П. и др. Информация ЦИИН ЧМ, 1964, серия 4, № 1, с. 3.
145. Зубаков С. М. и др. В сб. трудов Института металлургии и обогащения АН Каз ССР, т. III. Изд. АН СССР, 1960.
146. Репенко К. Н. и др. В сб. трудов УНИИО. Metallurgizdat, 1960, вып. 4.
147. Руднева А. В. Огнеупоры, 1939, № 1, с. 54.

148. Мчедлов-Петросян О. П. Огнеупоры, 1950, № 9, с. 406.
149. Мчедлов-Петросян О. П. В сб. трудов IV совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1951, с. 177.
150. Нагорный А. И., Соболева Е. Д. Огнеупоры, 1953, № 2, с. 81.
151. Будников П. П., Гринстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. Госстройиздат, 1961.
152. Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. ИЛ, 1949.
153. Лютиков Р. А., Руднева А. В. Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1963, № 6, с. 82.
154. Цветков А. И. и др. Изв. АН СССР, Серия геологическая, 1964, № 2, с. 3.
155. Healy G. W., Schottmiller I. C. Transaction of the Metallurgical Soc. of AIME, 1964, v. 230, № 3, p. 420—425.
156. Торопов Н. А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Изд-во «Наука», 1965.
157. Кадарметов Х. Н. В сб. трудов Челябинского НИИМ. Металлургиздат, 1963, вып. V, с. 78.
158. Карякин Л. И., Пятикоп П. Д. Минералогический сборник Львовского геологического общества, 1955, № 9, с. 246.
159. Карякин Л. И., Пятикоп П. Д. Физико-химические основы керамики. Промстройиздат, 1956, с. 402.
160. Морозов А. Н. и др. Сталь, 1963, № 2, с. 137.
161. Лисняк С. С. и др. В сб. трудов Челябинского НИИМ. Металлургиздат, 1961, вып. IV, с. 3.
162. Лисняк С. С. и др. Огнеупоры, 1962, № 9, с. 417.
163. Лисняк С. С., Евсеев П. Ф. Труды Челябинского НИИМ. Металлургиздат, 1961, вып. III, с. 12.
164. Цылев Л. М. Изв. АН СССР, ОТН, 1948, № 5, с. 673.
165. Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов. Металлургиздат, 1956.
166. Чуфаров Г. И., Татиевская Е. П. В сб. «Физико-химические основы производства чугуна». Металлургиздат, 1956, с. 49.
167. Архаров В. И. В сб. «Физико-химические основы доменного процесса и современная практика производства чугуна». Труды совещания. Металлургиздат, 1956, с. 93.
168. Гельд П. В., Есин О. А. Процессы высокотемпературного восстановления. Металлургиздат, 1957.
169. Кадарметов Х. Н. и др. Сталь, 1964, № 8, с. 712.
170. Кайнарский И. С. Динас. Металлургиздат, 1961.
171. Гончаров В. В., Прокофьева Е. А. ДАН СССР, 1959, т. 124, № 3, с. 638.
172. Гончаров В. В., Прокофьева Е. А. В сб. трудов VI совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1962.
173. Белецкий М. С., Рапопорт М. Б. ДАН СССР, 1950, т. 72, № 4, с. 699.
174. Торопов Н. А., Барзаковский В. П. Высокотемпературная химия. Изд-во АН СССР, 1963.
175. Винчелл А. Н., Винчелл Г. В. Оптические свойства искусственных минералов. Под редакцией Лапина В. В. Изд-во «Мир», 1967.

176. Литвинова Т. И. и др. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1968, т. 4, № 7, с. 1071.
177. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
178. Горох А. В. Труды ИГИ УФАН СССР, 1959, вып. 42.
179. Карякин Л. И., Кайнарский И. С. Записки Всесоюзного минералогического общества, 1954, серия II, ч. 83, № 3, с. 242.
180. Штрунц Х. Минералогические таблицы. Перев. с нем. Госгортехиздат, 1962.
181. Горох А. В. и др. Вакуумные процессы в цветной металлургии. Изд-во «Наука» Каз ССР, 1971, с. 216.
182. Белецкий М. С., Рапопорт М. Б. ДАН СССР, 1951, т. 80, № 5, с. 751.
183. Mc Cabe C. L. Trans. of AIME, 1955, v. 203, p. 61.
184. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952.
185. Зеликман А. Н. Молибден. Изд-во «Металлургия», 1970.
186. Зеликман А. Н., Беляевская Л. В. ЖНХ, 1956, т. 1, вып. 10, с. 2239.
187. Саптон Р. Nature (Engl.) 1959, v. 183, № 4675, p. 1612.
188. Беляев А. И., Жумчужина Е. А. Поверхностные явления в металлургических процессах. Металлургиздат, 1952.
189. Тумарев А. С. В сб. трудов Ленинградского политехнического института, 1955, № 180, с. 209.
190. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических сплавов, т. I. Физматгиз, 1959.
191. Wagner C. Transactions of the Faraday Society, 1938, v. 34, part 8, p. 851.
192. Бокй Г. Б. Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, 1954.
193. Бургер М. Рентгеновская кристаллография. ИЛ, 1948.
194. Лапин В. В. В сб. трудов Петрографического института АН СССР. Изд. АН СССР, 1957, вып. 30.
195. Белянкин Д. С. и др. Изв. АН СССР, ОТН, 1945, № 1-2, с. 7.
196. Белянкин Д. С., Лапин В. В. Изв. АН СССР, ОТН, 1946, № 4, с. 561.
197. Лапин В. В. и др. Труды ИГЕМ АН СССР. Изд. АН СССР, 1956, вып. 30.
198. Брон В. А. и др. Огнеупоры, 1957, № 2, с. 49.
199. Брон В. А., Бичурин А. А. Огнеупоры 1959, № 5, с. 216.
200. Торопов Н. А. В сб. трудов Петрографического института АН СССР. Изд. АН СССР, 1934, вып. 6, с. 435.
201. Курнаков Н. Н. и др. ДАН СССР, 1938, т. 18, № 8, с. 583.
202. Гельд П. В., Есин О. А. В сб. трудов IV совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1951, вып. 1, с. 154.
204. Лапин В. В. ДАН СССР, 1954, т. 96, № 5, с. 1037.
205. Белянкин Д. С., Лапин В. В. ДАН СССР, 1941, т. 30, № 8, с. 733.
206. Белянкин Д. С. и др. Физико-химические системы силикатной технологии. Промстройиздат, 1954.
207. Эллиот Д. Ф. и др. Термохимия сталеплавильных процессов. Изд-во «Металлургия», 1969.
208. Дубровин А. С. и др. В сб. трудов Ключевского завода ферросплавов. Изд-во «Металлургия», 1965, вып. 1, с. 50.

209. Игнатенко Г. Ф. и др. Сталь, 1960 № 9, с. 817.
 210. Игнатенко Г. Ф. и др. Сталь, 1963, № 3, с. 226.
 211. Игнатенко Г. Ф. и др. Сталь, 1962, № 2, с. 137.
 212. Сучильников С. И. Изв. вузов, Черная металлургия, 1962, № 5, с. 78.
 213. Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
 214. Белянкин Д. С., Торопов Н. А. Металлург, 1935, № 10, с. 73.
 215. Белянкин Д. С., Лапин В. В. ДАН СССР, 1942, т. 35, № 1, с. 26.
 216. Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. Госстройиздат, 1961.
 217. Hentschel G. Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte, 1964, H. 1, S. 22—29.
 218. Малахов А. Е. Советская металлургия, 1937, № 9, с. 28.
 219. Дир У. А. и др. Породообразующие минералы, т. 1. Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1965.
 220. Осборн Е. Ф. и др. Проблемы современной металлургии, 1955, № 2, с. 20.
 221. Duff W. J. Iron and Steel Inst., 1964, v. 202. part 9. p. 770—774.
 222. Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей. Металлургиздат, 1960.
 223. Белянкин Д. С. и др. ДАН СССР, 1949, т. 65, № 5, с. 685.
 224. Белянкин Д. С., Лапин В. В. В сб. трудов ИГН АН СССР. Петрографическая серия, 1950, вып. 122, № 37, с. 8.
 225. Белецкий М. С., Рапопорт М. Б. ДАН СССР 1951, т. 80, № 5, с. 751.
 226. Гельд П. В. ДАН СССР, 1948, т. 61, № 3, с. 495.
 227. Есин О. А., Захаров И. Н. Изв. вузов. Черная металлургия, 1958, № 11, с. 45.
 228. Есин О. А., Захаров И. Н. Изв. СО АН СССР, 1958, № 11, с. 3.
 229. Родс Т. В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. Изд. АН СССР, 1962.
 230. Hilty D. C. Trans. Amer. Inst. I. M. M. E., 1949, v. 185, p. 91—98.
 231. Hilty D. C. a. o. Iron a. Steel Inst., 1955, v. 180, p. 116.
 232. Русаков Л. Н. и др. ДАН СССР, 1965, т. 161, № 2, с. 410.
 233. Хитрик С. И. В сб. трудов ДМетИ. Металлургиздат, 1952, вып. 27, с. 3.
 234. Körber F., Oelson W. Mitteilungen, aus Institute für Eisenforschung zu Düsseldorf, 1935, Bd 17, L. 22, Ab. 291.
 235. Ольшанский Я. И., Шлепов В. К. ДАН СССР, 1953, т. 91, № 3, с. 561.
 236. Jonson R. E. and Muan R. J. Amer. Ceram. Soc., 1968, v. 51, № 8, p. 430.
 237. Настыли в доменных печах. Сб. статей. Металлургиздат, 1953.
 238. Филоненко Н. Е. и др. Абразивы, 1963, № 5, с. 3.
 239. Лунев В. Е. Способы переработки цинковых отходов и руд. ОНТИ, 1935.
 240. Строителев И. А. Цветные металлы, 1964, № 8, с. 64.

241. Чижииков Д. М. Металлургия тяжелых цветных металлов. Изд-во АН СССР, 1948.
 242. Богач М. Материалы технической конференции в Варшаве по вопросам улучшения техники производства свинца и сопутствующих им металлов. НТО ЦМ, 1957, с. 129.
 243. Давидсон А. М. и др. Производственный опыт завода электроцинк. ЦИИИЧМ, 1957, с. 80.
 244. Ионеску И. Материалы технической конференции в Варшаве. НТО ЦМ, 1957, с. 158.
 245. Бетехин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
 246. Комлев Г. А. и др. Бюлл. «Цветная металлургия», 1963, вып. 30, № 12, с. 38.
 247. Мураховский В. В. и др. Бюлл. института «Черметинформация». Ферросплавное производство, 1967, серия 5, № 12, с. 3.
 248. Андроньев С. М. и др. Сталь, 1968, № 1, с. 6.
 249. Глебов С. В., Тихонова Л. А. В сб. «Огнеупоры для черной металлургии». Металлургиздат, 1958, с. 98.
 250. Четвериков С. Д. Руководство к петрохимическим пересчетам. Госгеолтехиздат, 1956.
 251. Наковник Н. И. Записки Всесоюзного минералогического общества, 1958, ч. 87, вып. 4, с. 140.
 252. Боголепов В. Г. Изв. АН СССР, Серия геологическая, 1962, № 1, с. 112.
 253. Полу бояринов Д. Н. В сб. трудов совещания по огнеупорным материалам. Изд-во АН СССР, 1940, с. 183.
 254. Полу бояринов Д. А. В Юбилейном сборнике академику Д. С. Белянкину. Изд-во АН СССР, 1946, с. 282.
 255. Мамыкин П. С. Огнеупорные изделия. Металлургиздат, 1955.
 256. Мамыкин П. С., Стрелов К. К. Технология огнеупоров. Металлургиздат, 1959.
 257. Щужина В. Н. Материалы Всесоюзного совещания огнеупорщиков. Металлургиздат, 1960, с. 137.
 258. Полу бояринов Д. Н., Смирнова И. В. Огнеупоры, 1952, № 2, с. 71.
 259. Лоскутов Ф. И., Королева В. Д. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1961, № 3, с. 120.
 260. Чижииков Д. М., Березкина Л. Г. ДАН СССР, 1959, т. 124, № 5, с. 1099.
 261. Готлиб А. Д. Доменный процесс. Изд-во «Металлургия», 1966.
 262. Загянский А. Л. Изв. АН СССР, ОТН, 1955, № 1, с. 96.
 263. Редько А. Н. Сталь, 1948, № 6, с. 499.
 264. Луговцов И. В. и др. Сталь, 1945, № 6, с. 195.
 265. Жеребин Б. Н. и др. Развитие доменного производства на Кузнецком металлургическом комбинате. Металлургиздат, 1961, с. 88.
 266. Зегжда Я. П. Огнеупоры, 1937, № 7, с. 80.
 267. Страшников И. Б. В сб. трудов ИЧМ АН УССР. Изд. АН УССР, 1950, т. 4, с. 23.
 268. Патрик Г. Ф., Сосман Р. Б. Огнеупоры, 1949, № 12, с. 555.
 269. Hartman F. Stahl und Eisen, 1932, № 44.
 270. Певзнер Р. П. Огнеупоры, 1945, № 1, с. 37.
 271. Будников П. П., Ниренштейн Д. А. Сталь, 1934, № 7, с. 71.

272. Головатый Р. Н. Огнеупоры, 1936, № 11, с. 47.
 273. Чуфаров Г. И., Куликов А. А. Metallurg, 1937, № 3, с. 65.
 274. Шушпанов Л. И., Пивник Е. М. В сб. научно-технических работ Ленинградского НИТО металлургов, 1949, вып. 1, с. 57.
 275. Любан А. П. Анализ явлений доменного процесса. Metallurgizdat, 1955.
 276. O'Nagga und Darbv. J. Amer. Ceram. Soc., 1923, v. 6, p. 8.
 277. Брон В. А. Огнеупоры, 1950, № 1, с. 19.
 278. Хилькевич Ф. А. и др. Сталь, 1956, № 12, с. 1067.
 279. Адсорбционные свойства глин. Госстройиздат, 1934.
 280. Агафонов А. В. Алумосиликатные катализаторы. Metallurgizdat, 1952.
 281. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Госстройиздат, 1959.
 282. Битепаж Ю. А. ЖОХ, 1947, т. 17, вып. 199, с. 90.
 283. Козинский Н. Ф. Огнеупоры, 1966, № 4, с. 41.
 284. Галемин И. М., Горох А. В. Огнеупоры, 1963, № 9, с. 407.

Содержание

Предисловие	3
Введение	6
Глава 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОССТА-НОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ	9
Электротермические процессы	9
Получение кремния и его сплавов из окислов	10
Получение сплавов хрома из хромовых руд	63
Получение ферромolibдена из мелибденитовых концентратов	105
Металлотермические процессы	117
Алюминотермическое восстановление окислов хрома	118
Изучение особенностей формирования шлаков металлотермического производства ферросплавов	137
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАСТЫЛЕОБРАЗОВАНИЯ	188
Настылеобразование в реакционных зонах печей	188
Настылеобразование в вельц-печах, перерабатывающих цинковые кеки	189
Настылеобразование вне реакционных зон печей	205
Настылеобразование под сводом закрытых печей, выплавляющих 75%-ный ферросилиций	206
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ	223
Поведение алумосиликатных огнеупоров в доменных печах	223
Поведение огнеупоров в лещади	224
Поведение огнеупоров в горне	237
Поведение огнеупоров в шахте	248
Заключение	275
Литература	277
	287

**Алексей Васильевич Горюх
Леонид Николаевич Русаков**

**ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ
В МЕТАЛЛУРГИИ**

Редактор издательства *Г. Л. Позднякова*
Технический редактор *Э. Л. Кулакова*
Переплет художника *В. З. Казакевича*

Сдано в набор 28/VIII 1972 г. Т-03340
Подписано в печать 19/III 1973 г.
Формат 84×108^{1/32}. Бумага типографская № 1
Усл. печ. л. 15,12 Уч.-изд. л. 15,44
Тираж 2000 экз. Заказ № 418 Изд. № 2156 Цена 97 коп.

Издательство «Металлургия» Москва, 119034,
2-й Обыденский пер., 14
Подольская типография «Союзглаволиграфпрома»
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Подольск, ул. Кирова, д. 25