

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Б. В. ИВАНОВ

**О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОРУНДА В СЛУЖИВШЕМ
СТАЛЕРАЗЛИВОЧНОМ ПРИПАСЕ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 6 V 1947)

Автором в 1936 г. ⁽¹⁾ среди выделенных из стали неметаллических включений были обнаружены мелкие зернышки корунда. В 1940 г. им же была подтверждена кристаллизация корунда в виде мелких и крупных зерен в корочках и хлопьях, образовавшихся вследствие чрезмерно большого количества алюминия, введенного в ковш при выпуске из мартеновской печи плохо раскисленного металла ⁽²⁾. Таким образом, появление корунда как важной составляющей неметаллических включений в стали в случае раскисления последней металлическим алюминием вполне понятно и не вызывает никаких сомнений.

Гораздо труднее объяснить, как образуется этот минерал в том случае, когда в качестве раскислителя металлический алюминий не применялся*. Естественно напрашивается мысль о том, что корунд в этом случае попадает в сталь из сталеразливочного припаса. Известно, что при длительной службе шамота на нем образуется реакционная корочка, в которой выкристаллизовывается корунд (например при службе в стеклоплавильных печах). С первого взгляда казалось невозможным подобное же изменение шамота за столь короткий промежуток времени, как 40—60 мин., потребных на весь процесс разлива стали.

В весьма интересной работе Райт ⁽³⁾ описано возникновение стекловидных корочек на сталеразливочном припасе за счет воздействия марганцовистой стали на огнеупор. Отмечается им кристаллизация муллита в этих корочках. Выделенные из стали неметаллические включения были проанализированы и их химический состав оказался очень сходным с таковым для корочек. Тем самым Райт убедительно доказал, что неметаллические включения в данном случае произошли за счет разъедания огнеупора жидкой сталью. Сводная статья Глебова ⁽⁴⁾ посвящена огнеупорам как источнику неметаллических включений в стали.

Ниже приводится петрографическое описание служившего боровичского шамотного сифона, который был получен автором от М. Р. Фогельзанг при любезном содействии проф. Д. Н. Полубояринова. Боровичский шамотный сифон в процессе разлива стали изменяет свою окраску от светложелтой до темносерой, причем никакого изменения микроструктуры при этом не происходит. На поверхности, где сифон соприкасался с расплавленной сталью, он часто покрывается тонкой реакционной корочкой зеленовато-серого цвета от 0,5 до 2 мм толщиной. Внешне корочка плотная, мелкозернистая и обладает слабым неметаллическим блеском.

* Устное сообщение Ю. Т. Лукашевич-Дувановой.

Химический состав боровичского шамотного сифона, по данным М. Р. Фогельзанг, приведен в табл. 1 (колонка 1). В прозрачном шлифе шамот представляет конгломерат темнобурых обломков от 0,01—0,02 до 1,0 и более мм в поперечнике, сцементированных бурой массой, не действующей на поляризованный свет. В поле зрения шлифа располагаются в незначительном количестве зернышки кварца с поперечником от $0,005 \times 0,005$ до $0,40 \times 0,50$ мм. Зерна кварца сильно оплавлены по краям и, как правило, окружены тонкими изотропными каемочками.

Таблица 1

Химический состав боровичского шамотного сифона и реакционной корочки на нем

Окислы	Боровичский шамотный сифон	Реакционная корочка			
		полный анализ	состав корольков металла	остаток за вычетом металла, пересчит. на 100	главные окислы пересчит. на 100.
SiO ₂	61,38	27,06	—	32,52	34,2
TiO ₂	1,28	1,60	—	1,92	—
Al ₂ O ₃	34,83	44,78	—	53,81	56,6
Fe ₂ O ₃	1,97	—	—	—	—
FeO	—	1,47	—	1,76	—
Fe	—	3,16	3,16	—	—
Mn	—	13,95	13,95	—	—
CaO	0,32	7,26	—	8,73	9,2
MgO	0,15	1,05	—	1,26	—
SO ₃	0,29	—	—	—	—
Сумма	100,22	100,33	—	—	—

На этом сифоне разливалась спокойная сталь марки А-12 следующего состава (в %): С 0,08—0,16; Si 0,15—0,35; Mn 0,60—0,90; S 0,08—0,20; P 0,08—0,15. Сталь эта для службы огнеупора считается тяжелой.

После разливки стали на сифоне 2-го поддона образовалась реакционная зеленовато-серая корочка, которая была тщательно отбита от огнеупора и проанализирована химиком В. А. Молевой; результат анализа приведен в табл. 1 (колонка 2). Корочка эта имеет вполне отчетливую границу с шамотом и довольно крепко соединена с ним. В прозрачных шлифах на контакте шамота с корочкой видны в некоторых местах иголки муллита; максимальный размер их достигает $0,01 \times 0,25$ мм в поперечнике.

Микрофотография рис. 1 иллюстрирует микроструктуру шамота (нижняя половина снимка) и реакционной корочки (верхняя половина).

Корочка представляет стекло со светопреломлением $N = 1,635—1,637$; в стекло это погружены многочисленные кристаллики корунда и в значительно меньшем количестве октаэдри и кубики шпинели. Поперечник кристаллов корунда колеблется от очень мелких ($<0,005$ мм) до $0,01 \times 0,02$; $0,02 \times 0,03$; $0,02 \times 0,05$; преобладающий поперечник $0,01—0,02$ мм. Показателей преломления корунда точно измерить не удалось вследствие теснейшего срастания его со стекловидной фазой; однако отчетливо видно, что N_0 корунда выше 1,748.

В некоторых шлифах видны крупные, округлые участки, заполненные мельчайшим корундом и стеклом. Поперечник этих образований от $0,20 \times 0,40$ до $2,2 \times 4,0$ мм. Несомненно, что они принадлежат об-

ломкам шамота, нацело переродившимся в корунд и стекло; возникают, таким образом, своеобразные псевдоморфозы корунда по шамоту.

Вместе с псевдоморфозами и кристаллами корунда в стекле находятся шарики металла, от мельчайших точечных до 0,01, 0,04, 0,08 и 0,16 мм в диаметре; встречен единичный королек металла с диаметром 0,50 мм.

Судя по химическому анализу, корольки металла представляют не марганцовистую сталь, как этого следовало ожидать, а ферросплав

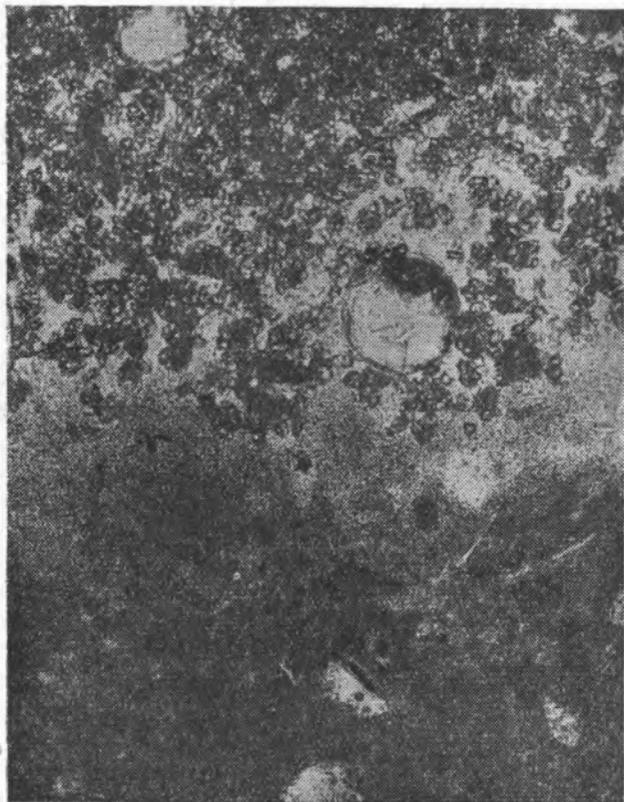


Рис. 1. Нижняя половина снимка — шамот с отдельными зернами кварца. Верхняя половина — реакционная корочка с кристаллами корунда в стекле. На границе шамота и реакционной корочки — мелкие иголки муллита. $\times 145$, николи ||

типа обычного ферромарганца с отношением $Fe : Mn = 1 : 4$ (табл. 1, колонка 3). Исключив из состава корочки металл и пересчитав остальные окислы на 100, получаем цифры колонки 4. Цифры эти наглядно показывают, что главными окислами корочки являются SiO_2 , Al_2O_3 и CaO . Если эти окислы пересчитать на 100, то получатся следующие величины (в процентах): SiO_2 34,2; Al_2O_3 56,6; CaO 9,2.

Фигуративная точка, отвечающая этому составу на тройной диаграмме Ранкина и Райта системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, располагается в поле корунда.

Чем вызвано накопление извести в реакционной корочке, пока неясно, поскольку исходный огнеупор содержал незначительное ее количество — 0,32%. Компоненты TiO_2 и MgO , по всей вероятности, входят в состав стекла. Что касается FeO , то она образует с Al_2O_3 шпинель типа герцинита, $FeO \cdot Al_2O_3$.

Весьма характерно, что размер зернышек корунда и шпинели, установленных автором среди неметаллических включений, равен 0,01—0,02 мм, т. е. совершенно точно отвечает размерам корундовых кристалликов в реакционной корочке.

Настоящее исследование показало, что за короткий срок разливки стали шамотный огнеупор, вступая во взаимодействие с жидким металлом, перерождается с образованием стекловидной корочки, в которой обильно кристаллизуется корунд. Вполне вероятно возможность отрыва этой корочки от шамота и попадания в металл с образованием в нем скоплений неметаллических включений. Учитывая сравнительно невысокую температуру при разливке стали (1540—1550°), можно предположить далее, что эти включения при попадании их в металл не испытывают там никаких дополнительных изменений. Косвенным подтверждением этого служит одинаковый размер зернышек корунда в обоих случаях: в корочке и среди выделенных из стали неметаллических включений.

Институт геологических наук
Академии Наук СССР

Поступило
6 V 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Т. Лукашевич-Дуванова и Б. В. Иванов, Зав. лаборатория, № 1, 37 (1936). ² А. Т. Жак, Огнеупоры, № 7, 375 (1940). ³ J. R. Rait, Trans. Brit. Cer. Soc., 42, No. 4, 57 (1943). ⁴ С. В. Глебов, Огнеупоры, № 1, 33 (1945).