

ПЕТРОГРАФИЯ

Академик Д. С. БЕЛЯНКИН и Б. В. ИВАНОВ

**ОБ ОДНОМ ОПЫТНОМ ХРОМИТО-МАГНЕЗИАЛЬНО-
ДОЛОМИТОВОМ ОГНЕУПОРЕ ***

В вышедшем недавно из печати обзорном труде нашем по петрографии технического камня ⁽¹⁾ приводятся довольно многочисленные примеры химико-минералогических характеристик основных огнеупоров разного рода как не служивших, так и побывавших на том или ином металлургическом производстве. Значатся здесь в том числе, как само собой понятно, и в особенности магнезитовые и доломитовые изделия, причем как в чистом их виде, так и с добавками хрома. Различные авторы как у нас, так и за границей занимались более всего хромомagneзитовыми огнеупорами. Что же касается хромодоломитовых их разновидностей, то на этот счет упоминается в вышесказанном труде всего лишь одна наша оригинальная работа, выполненная на опытном материале П. П. Будникова и С. М. Фейгина еще в 1939 г. ⁽²⁾.

Изготовленный на базе доломита, хромистого железняка и кварцита кирпич только что названных авторов был очень характерен в том отношении, что не сохранялось в нем исходного хромита, но железо этого последнего входило во вновь образованный браунмиллерит (с частичной примесью двухкальциевого феррита), а хром служил для образования специальных хромовых минералов: хромата кальция и хромового алита.

В настоящее время, уже после выхода в свет упомянутого выше нашего труда, закончено нами детальное химико-минералогическое исследование еще одного опытного, на этот раз хромито-магнезиально-доломитового огнеупора, представленного в наше распоряжение харьковскими специалистами. Образец такого кирпича, изученный нами, входит в опытную коллекцию Н. А. Кустовой и этикетирован в ней под № К-4. Изготовлен он из шихты, состоявшей из 54% сарановского хромита и 46% магнезиально-доломитового клинкера, обжигавшихся при температуре 1460°, с выдержкой в течение 30 час. Расчетный химический состав кирпича следующий (в весовых %): SiO₂ 8,22, Al₂O₃ 9,55, Fe₂O₃ 13,60, Cr₂O₃ 17,22, CaO 15,76, MgO 35,41, P₂O₅ 0,24. К сожалению, однако же, все это не вполне совпадает с фактическим химизмом кирпича, как он представлен в нижеследующей табл. 1 по анализу Д. А. Пчелинцева. В особенности велико расхождение в содержании извести: 15,76% вместо 6,22% по анализу. Очевидно, что в примененном клинкере магнезитовая часть сильно преобладала над доломитовой.

Таким образом, этот новый наш огнеупор стоит ближе к исследованному нами же в 1949 г. ⁽³⁾ хромомagneзитовому изделию А. С. Френкеля с 3,61% CaO, чем к хромодоломитовому кирпичу П. П. Будникова и С. М. Фейгина, где CaO — 36,97%. Как увидим ниже, хорошо согласуются с этим и все особенности минералогии и службы нашего кирпича. С внешней стороны этот последний характеризуется весьма значительной

* По материалам Н. А. Кустовой.

Неперерожденная зона*

Таблица 1

Окислы		Пересч. на 100	Мервинит	Хромит саранов- ский	Магнезио- феррит	Периклаз	Остаток
SiO ₂	5,32	5,30	4,42	—	—	—	0,88
TiO ₂	0,41	0,41	—	—	—	—	0,41
Al ₂ O ₃	10,56	10,52	—	10,52	—	—	—
Fe ₂ O ₃	6,32	6,29	—	—	6,29	—	—
FeO	7,78	7,75	—	7,75	—	—	—
MnO	0,48	0,48	—	—	—	—	0,48
MgO	42,62	42,45	1,48	5,24	1,59	34,14	—
CaO	6,22	6,19	6,19	—	—	—	—
Na ₂ O	0,28	0,28	—	—	—	—	0,28
K ₂ O	0,09	0,09	—	—	—	—	0,09
P ₂ O ₅	0,07	0,07	—	—	—	—	0,07
Cr ₂ O ₃	20,55	20,47	—	20,47	—	—	—
Сумма	100,00	100,00	12,09	43,98	7,88	34,14	1,91

* Аналитик Д. А. Пчелинцев.

плотностью и гладкой поверхностью; хорошо держит кромку. В изломе различаются черные блестящие зерна хромита и тонкокристаллическая, цементирующая их масса темнубурого цвета; довольно равномерно распределены в ней крупные поры.

В шлифе, в проходящем свете, крупные зерна хромита, темнокрасного до бурого цвета; размер их до 2 мм и более в поперечнике. Светопреломление $N = 1,997 \pm 0,005$, хорошо отвечающее литературным данным для сарановского хромита. Минерал в общем свеж, без каких-либо изменений. В темноокрашенной цементирующей массе определяются темные, почти непрозрачные округлые зернышки периклаза, с преобладающим размером 0,05—0,06 мм в поперечнике; далее, подобных же размеров зернышки хромита и, наконец, мельчайшие, двупреломляющие выделения силикатов.

В иммерсионных препаратах можно было наблюдать новообразование бурой шпинели в виде тонких каемочек вокруг зернышек хромита цементирующей массы. В силикатной части, по всей видимости, преобладает мервинит с $N_p' = 1,723 \pm 0,002$ и $N_p'' = 1,708 \pm 0,002$; характерные для него двойники; следы бесцветного стекла с низким светопреломлением.

Микроструктура огнеупора хорошо видна на микрофото рис. 1, представляющем полированный его разрез в отраженном свете. Имеем мы здесь белый хромит; пропитанные магнезиоферритом светлосерые зернышки периклаза; силикатный материал и стекло сливаются в одну сплошную темносерую и черную массу с порами и пустотами препарата.

Опытный хромито-магнезиально-доломитовый огнеупор из партии К-4 применен был в задней стенке 40-тонной мартеновской печи, на уровне откосов (на 3—4 ряда выше уровня шлака). Печь выдержала кампанию из 286 плавов и вышла из строя из-за прогара свода. Кирпичи К-4 вдавались уступом внутрь печи, т. е. они оказались в службе более стойкими по сравнению с соседними с ними магнезитовыми и хромомagneзитовыми кирпичами. Судя по длине оставшейся части служивших кирпичей, износ всех этих огнеупоров составил (в %): магнезитового 25,6, хромомagneзитового 35,6, нашего К-4 16,5.

В процессе своей службы кирпич К-4 принял, как обычно, зональное строение, с присоединением к неперерожденной зоне еще двух новых зон: переходной и горячей — реакционной, мощность которой не превышала, однако же, 10—15 мм. Переходная зона, конечно, была гораздо более

Промежуточная зона*

Окислы		Пересч. на 100	Монти- челлит	Форсте- рит	Хром- шпинне- лид	Магне- зиофер- рит	Пери- клаз	Оста- ток
SiO ₂	8,12	8,15	2,41	5,74	—	—	—	—
TiO ₂	0,36	0,36	—	—	—	—	—	0,36
Al ₂ O ₃	9,04	9,07	—	—	9,07	—	—	—
Fe ₂ O ₃	9,52	9,55	—	—	—	9,55	—	—
FeO	1,45	1,46	—	—	1,46	—	—	—
MnO	0,19	0,19	—	—	—	—	—	0,19
MgO	52,99	53,17	1,62	7,71	6,85	2,41	34,58	—
CaO	2,24	2,25	2,25	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0,31	0,31	—	—	—	—	—	0,31
K ₂ O	0,07	0,07	—	—	—	—	—	0,07
P ₂ O ₅	0,05	0,05	—	—	—	—	—	0,05
Сг ₂ O ₃	15,32	15,37	—	—	15,37	—	—	—
Сумма	99,66	100,00	6,28	13,45	32,75	11,96	34,58	0,98

* Аналитик Д. А. Пчелинцев.

мощной, но, к сожалению, действительные ее размеры остались нам неизвестными. По внешности своей эта переходная зона бурая, плотная, но гораздо более однородная по сравнению с неизменным кирпичом. Также и в шлифе под микроскопом не наблюдается здесь той противоположности в размерах между зернами хромита и периклаза, какая имела место в неперерожденной зоне (ср. на этот счет микрофото рис. 2, представляющее переходную зону в отраженном свете). Характерно в данном случае округление зерен хромита и их уменьшение в размерах, очевидно, в процессе резорбции, и одновременное разрастание периклазовых зерен. Хорошо различаются на том же микрофото и силикатная часть по своей меньшей отражающей способности (темносерые зерна) и по своей однородности по сравнению с периклазом, проникнутым магнезиоферритом. Вся вообще картина свидетельствует о хорошем спекании вещества переходной зоны при очевидном участии материалов, поступающих из рабочего пространства печи.

Меняется при этом, по всей видимости, и самый состав хромита, судя по более отчетливой здесь красной его окраске в проходящем свете. В силикатной же части начинает преобладать форстерит с его светопреломлением: $N_g' = 1,675-1,681$ и $N_p' = 1,642-1,650$. Возможна при этом примесь к нему и монтичеллита, а мервинит отсутствует полностью. Количественные отношения (в объемн. %): хромита 34,4, периклаза (с магнезиоферритом) 45,4, форстерита (с монтичеллитом) 20,2.

Реакционная горячая зона черного цвета; в изломе отчетливый металлический блеск. Под микроскопом в шлифе и в проходящем свете все поле зрения оказывается занятым темнобурыми и черными выделениями, среди которых нет никакой возможности разграничить элементы хромита и периклаза. Утеря при этом хромитом той красной окраски, которая так ясно проступала в нем в переходной зоне, должна говорить о дальнейшем его перерождении в данном случае, с обогащением окислами железа. В силикатной части более явственно, чем в предыдущем случае, различаются между собой по своему двупреломлению форстерит и монтичеллит.

Весьма характерна микрокартина реакционной зоны в отраженном свете. Она воспроизведена нами на микроснимке рис. 3, где зерна хромита приняли частично зональное строение, причем более светлые они в краях, повидимому, вследствие усиленной здесь железистости, с переходом, таким образом, от хромита к магнезиоферриту и, возможно, даже к магнетиту. Параллельно мы наблюдаем весьма полное местами пере-

рождение периклаза в магнезиоферрит и тоже, может быть, до магнетита. За магнетит же, наконец, мы склонны принимать и выступающие на нашем снимке самостоятельные идиоморфные кристаллики и кристаллиты ярко белого цвета. Из двух силикатов, ясно различаемых на снимке, более светлый, повидимому, — форстерит, а более темный и преобладающий — монтичеллит (ср. на этот счет приводимый далее расчет химико-аналитических данных в табл. 3).

В дополнение к предыдущим структурно-минералогическим нашим определениям все три зоны кирпича К-4 были по нашей просьбе химически проанализированы Д. А. Пчелинцевым, и результаты полученных им анализов пересчитаны были нами, с теми или иными условностями, на соответственные минералогические фазы. В нижеследующих трех таблицах все это представлено в весовых процентах. Промежуточные при пересчетах молекулярные отношения опущены из экономии места.

Реакционная зона*

Таблица 3

Окислы	Пегесч. на 100	Монти- челлит	Форсте- рит	Хром- шпинели	Магнетит	Магнезио- феррит	Периклаз	Остаток	
SiO ₂	7,74	7,75	5,04	2,71	—	—	—	—	
TiO ₂	0,15	0,15	—	—	—	—	—	0,15	
Al ₂ O ₃	4,33	4,34	—	—	4,34	—	—	—	
Fe ₂ O ₃	43,62	43,70	—	—	—	9,47	34,23	—	
FeO	4,26	4,26	—	—	—	4,26	—	—	
MnO	0,41	0,41	—	—	—	—	—	0,41	
MgO	25,44	25,49	3,38	3,63	4,05	—	8,64	5,79	
CaO	4,70	4,71	4,76	—	—	—	—	—	
Na ₂ O	0,26	0,26	—	—	—	—	—	0,26	
K ₂ O	0,04	0,04	—	—	—	—	—	0,04	
Cr ₂ O ₃	0,07	0,07	—	—	—	—	—	0,07	
Pr ₂ O ₃	8,80	8,82	—	—	8,82	—	—	—	
Сумма	99,82	100,000	13,13	6,34	17,21	13,73	42,87	5,79	0,93

* Аналитик Д. А. Пчелинцев.

Детали табл. 1—3 говорят сами за себя, и мы считаем излишним входить здесь в их рассмотрение. Одно лишь совершенно необходимо отметить: несмотря на всю громоздкость химико-аналитической работы, она действительно отлично дополняет микроскопию. В особенности относится это к переходной зоне, где микроскопически констатируем мы характерное уплотнение и равномерно-зернистую структуру огнеупора, что с несомненностью должно способствовать повышению стойкости этой зоны. Химия свидетельствует дополнительно, что уплотнение это сопровождается здесь такими химическими реакциями, как замещение извести магнезией и окисление первоначальной в огнеупоре закиси железа. Все это опять-таки действует в том же направлении — повышения огнеупорности кирпича. В реакционной зоне химические реакции продолжают в возрастающей степени; поступающие из плавильного пространства печи элементы железа понижают стойкость огнеупора и способствуют его оплавлению. Но замечательно, что также и здесь мы имеем железо преимущественно в окисном состоянии, не столь разрушительном для огнеупора.

Поступило
4 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин, Петрография технического камня, изд. АН СССР, 1952. ² Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, Изв. АН СССР. ОТН, № 9 (1939). ³ Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, Огнеупоры, № 2 (1949).

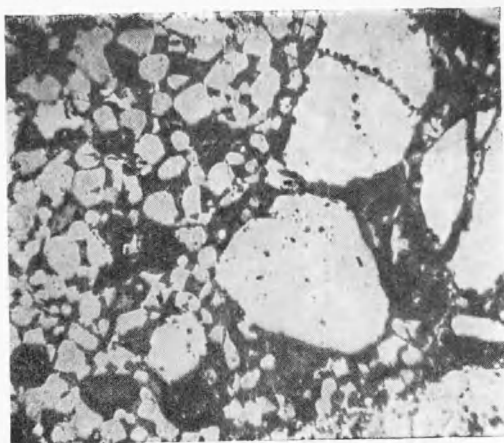


Рис. 1. Неперсрожденная зона. Микрофото, свет отраженный. $\times 90$

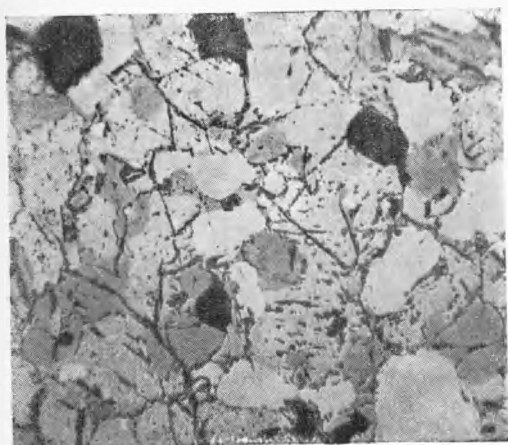


Рис. 2. Переходная зона. То же

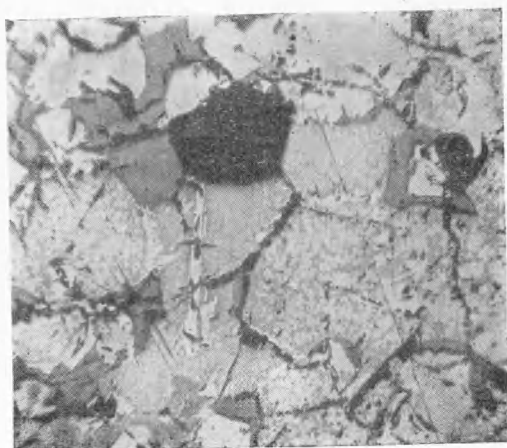


Рис. 3. Реакционная зона. То же