

# ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

№3 (43)  
2005

---

СЕРИЯ

«МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 5

---

Редакционная коллегия:

Поволоцкий Д.Я. (отв. редактор серии), Дукмасов В.Г., Корягин Ю.Д.,  
Кулаков Б.А., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г., Рощин В.Е., Смолко В.А.

## СОДЕРЖАНИЕ

ТОЛКАНОВ О.А., ЧЕРНОБРОВИН В.П., ОСЛОПОВСКИХ В.Н., РЕЧКАЛОВА А.В., ПАШКЕЕВ И.Ю. О явлениях метаморфизма хромшпинелида хромовых руд на примере Урала. Верхне-Уфалейская группа месторождений и Качкинское месторождение .....	3
ТОЛКАНОВ О.А., ЧЕРНОБРОВИН В.П., ОСЛОПОВСКИХ В.Н., ПАШКЕЕВ И.Ю. О явлениях метаморфизма хромшпинелида хромовых руд на примере Урала. Камбулатовское, Верхне-Уфалейское и Варшавское месторождения .....	13
ЛЫКАСОВ А.А., ГОЛЛАЙ А.В., ПАВЛОВСКАЯ М.С., КАТКОВ А.Э. Активность магнетита в шпинельном растворе системы Fe–Cu–O .....	20
ЧЕРНОВА Л.А., МИХАЙЛОВ Г.Г. Термодинамика процессов взаимодействия кислорода с металлическими расплавами систем Fe–V–Cr (Mn)–Si–O–C .....	24
ЧЕРНОБРОВИН В.П., СЕНИН А.В., МИХАЙЛОВ Г.Г., ПАШКЕЕВ И.Ю. Условия интенсификации карботермического восстановления хромитов .....	28
ЧЕРНОБРОВИН В.П., ПАШКЕЕВ А.И., МИХАЙЛОВ Г.Г., ПАШКЕЕВ И.Ю. Исследование вязкости и температуры затвердевания высокомагнезиальных расплавов системы MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> с добавками оксидов натрия и кальция .....	36

## Содержание

---

ПАШКЕЕВ И.Ю., МИХАЙЛОВ Г.Г. Влияние бария на контактное взаимодействие стали X18H10T с оксидными материалами .....	42
ЧЕРНОБРОВИН В.П., МИХАЙЛОВ Г.Г., ПАШКЕЕВ И.Ю., ПАШКЕЕВ А.И., СУДАРИКОВ М.В., ГЕРАСИМОВА Н.В. Исследование технологических свойств хромовых руд южно-уральских месторождений .....	46
ШТИН С.В., ПИЛИПЕНКО Е.А., ЛЫКАСОВ А.А. Равновесие вюститного и металлических растворов в системе Fe-Ge-O .....	51
ТАНКЛЕВСКАЯ Н.М., МИХАЙЛОВ Г.Г. Термодинамическое моделирование взаимодействия компонентов металлических расплавов системы Fe-Ti-Cr-Al-Mn-Si-N-C-O .....	55
ТРОФИМОВ Е.А., МИХАЙЛОВ Г.Г. Анализ процессов взаимодействия в системе Pb-Ag-Zn ....	60
ТРОФИМОВ Е.А., МИХАЙЛОВ Г.Г. Термодинамика фазовых равновесий в системе Cu-Fe-S-O при температурах 1100–1300 °С .....	63
ЧЕРНОБРОВИН В.П., ШМЫГА В.Б., ХИДИЯТОВ Р.А., МИХАЙЛОВ Г.Г., ПАШКЕЕВ И.Ю., СЕНИН А.В. Электропроводность хромоугольных брикетов и их компонентов для производства феррохрома .....	66
ТОЛКАНОВ О.А., ЧЕРНОБРОВИН В.П., ПАШКЕЕВ И.Ю., СЕНИН А.В. Структуры хромовых руд некоторых месторождений Урала .....	70
АНТОНЕНКО В.И., ЗАДОРИНА А.С., МИХАЙЛОВ Г.Г. Термодинамический анализ распределения элементов между металлическим и шлаковым расплавами .....	77
СЕНИН А.В., ЧЕРНОБРОВИН В.П., ПАШКЕЕВ И.Ю., КУЗНЕЦОВА О.В. Исследование пористости хромовых руд .....	80
ВЕРТИЙ И.Г., ИСАЕВ Л.Н. Исследование превращений в магнезитовой футеровке печи при выплавке углеродистого феррохрома .....	85
ПАШКЕЕВ И.Ю. Взаимодействие ZrO <sub>2</sub> в расплавах системы Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> с добавками оксидов подгруппы лантана .....	92
МИХАЙЛОВ Г.Г. Фазовые превращения в жидкой магнийсодержащей стали .....	96

## О ЯВЛЕНИЯХ МЕТАМОРФИЗМА ХРОМШПИНЕЛИДА ХРОМОВЫХ РУД НА ПРИМЕРЕ УРАЛА. ВЕРХНЕ-УФАЛЕЙСКАЯ ГРУППА МЕСТОРОЖДЕНИЙ И КАЧКИНСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

*О.А. Толканов, В.П. Чернобровин, В.Н. Ослоповских,  
А.В. Речкалова, И.Ю. Пашкеев*

Явления метаморфизма рудного и акцессорного хромшпинелида известны давно [1, 4–6, 11]. Будучи впервые понята А.Г. Бетехтиным, природа метаморфизма хромшпинелида детально изучалась в хромовых рудах Верблюжьегогорского месторождения С.А. Кашиным и в хромовых рудах месторождений Закавказья (А.А. Луйк). С вводом в эксплуатацию Кемпирсайского месторождения высококачественных хромовых руд утилитарный интерес к явлениям метаморфизма хромшпинелида упал, метаморфические изменения хромшпинелида характеризовались либо попутно с минералогической характеристикой руд месторождения [7, 9, 11], либо с точки зрения генетических интерпретаций процессов магматизма и метаморфизма хромовых руд [2, 3, 8, 12–14, 17]. Так как решение общетеоретических геологических вопросов (генезис хромитового оруденения, геотермометрия) требовали изучения «первичного» (магматического, неметаморфизованного) хромшпинелида, слабая топоминералогическая изученность метаморфических изменений хромшпинелида конкретных месторождений закладывалась уже в методике исследования [9].

В настоящее время в силу ряда причин ферросплавная промышленность России лишена своей прежней рудной базы в Казахстане. Однако в 30-е годы производство феррохрома на Челябинском заводе ферросплавов основывалось на рудах уральских месторождений. Эти месторождения разбросаны и сравнительно невелики, но в целом, по данным Челябинского геологического комитета, прогнозные ресурсы Верхне-Уфалейского, Варшавского и Верблюжьегогорского месторождений по категориям  $P_1$  и  $P_2$  оцениваются в 2,9 млн т. Челябинский электрометаллургический комбинат с успехом использует в производстве феррохрома руды уральских месторождений в сочетании с импортными. Изменившийся и постоянно меняющийся вещественный состав поступающего сырья потребовали корректировки технологии металлургического передела. При этом в работе металлургов возникли затруднения из-за отсутствия информации по свойствам хромитов других месторождений вследствие узконаправленного изучения хромитовых руд только Кемпирсайского месторождения. Перенос сложившейся десятилетиями практики работы с хромитовыми рудами Казахстана на уральские руды оказался некорректным. Геологическая служба оказалась не готова отвечать на

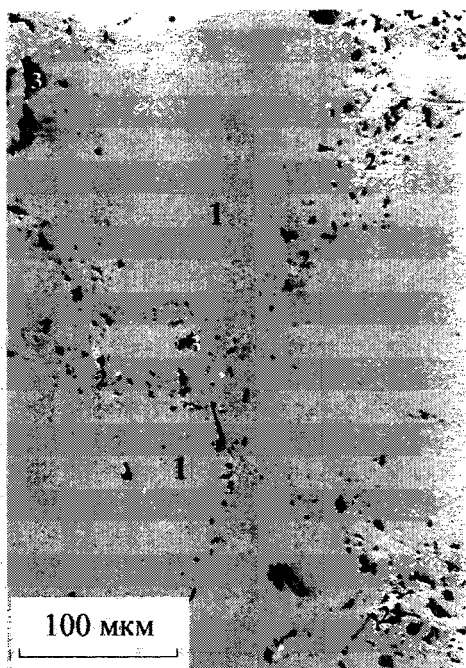
многочисленные вопросы технологов-практиков, касающихся вещественного состава хромовых руд ранее неиспользуемых месторождений.

Метаморфические изменения хромшпинелида Верхне-Уфалейской группы месторождений (Северо-западная залежь Песчанского месторождения, Волчьегогорское месторождение, штуфные пробы ручной рудоразборки Верхне-Уфалейской группы) и Качкинского месторождения описаны в минералого-технологических пробах хромовых руд, поступающих на ЧЭМК. Исследования проводились Центральной заводской лабораторией ЧЭМК и кафедрой физической химии ЮУрГУ с целью выявления минералого-петрографических критериев оценки металлургических свойств хромового сырья Уральского региона. Всего изучено 29 штуфных проб хромовой руды весом 5–6 кг каждая. Производственно-технологический характер исследования обусловил привязку исследуемой пробы хромовой руды к месторождению в целом (что не решает задач минералогического картирования месторождений).

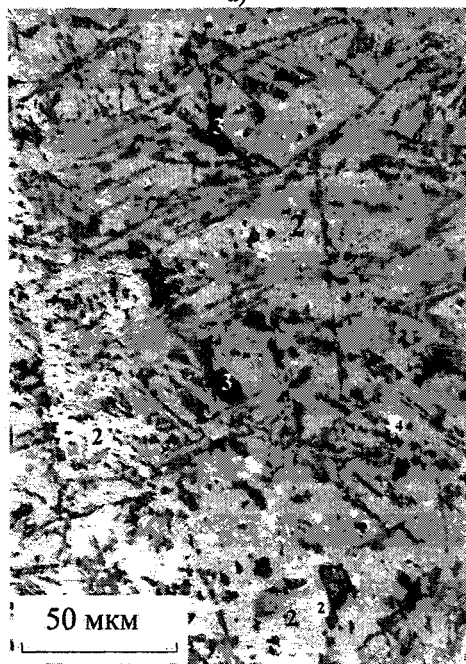
### Песчанское месторождение (Северо-Западная залежь)

Сплошная хромовая руда массивной текстурой, иногда содержит шпильки размером до 30–50 мкм, соответствующие густокрапленной руде. Главные минералы руды – хромшпинелид и хлорит. Перовскит, кальцит и хизлевуит встречаются в виде единичных зерен. Зерна первично-магматического хромшпинелида размером 0,2–4 мкм (преимущественно 1–2 мкм, что соответствует мелко-среднезернистой структуре), ретроспективно имеют индукционные ограничения относительно друг друга и нерудных минералов. Хромшпинелид неравномерно катаклазирован. Встречаются сплошные участки хромшпинелида со слабо выраженной трещиноватостью (рис. 1а) и линейные взаимно пересекающиеся зоны тонкого дробления хромшпинелида (шириной 0,5–1 мкм и длиной до 5–10 мкм).

Хромшпинелид руд в разной степени метаморфизован. Метаморфизм хромшпинелида проявляется в развитии по первично-магматическому хромшпинелиду метаморфогенного хромшпинелида, имеющего характерные отличительные признаки. Морфологически метаморфогенный хромшпинелид образует:



а)



б)

Рис. 1. Метаморфогенный хромшпинелид Песчанского месторождения (Северо-западная залежь): а) прожилково-вкрапленные включения метаморфогенного хромшпинелида в сплошном агрегате первично-магматического хромшпинелида; б) решетчатая метаморфогенная структура метаморфогенного хлорита в метаморфогенном хромшпинелиде. 1 – первично-магматический хромшпинелид; 2 – метаморфогенный хромшпинелид; 3 – хлорит; 4 – хизлеудит. Отраженный свет

• прожилково-вкрапленные включения вдоль ослабленных зон и нераскрытых трещин в сплошных агрегатах зерен первично-магматического хромшпинелида (см. рис. 1а);

• характерные решетчатые метаморфоген-

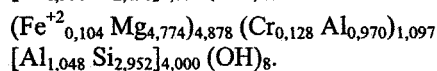
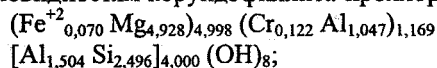
ные структуры прорастания метаморфогенного хромшпинелида метаморфогенным хлоритом (см. рис. 1б);

• неравномерно метаморфизованные с краев участки обломков и нацело обломки первично-магматического хромшпинелида в структурах дробления агрегатов хромшпинелида и хлорита.

Отражательная способность метаморфогенного хромшпинелида обычно повышена в сравнении с первично-магматическим хромшпинелидом, отличается неравномерностью. Неравномерность отражательной способности метаморфогенного хромшпинелида по видимому связана с неоднородностью его химического состава. Тенденции изменения химического состава хромшпинелида при метаморфизме по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) представлены в таблице<sup>1</sup> и на рис. 2. Метаморфогенный хромшпинелид в сравнении с первично-магматическим хромшпинелидом содержит меньше шпинелевой и больше магнетитовой составляющих. Содержание MgO в метаморфогенном хромшпинелиде чаще уменьшается, однако доля магнезиохромитовой составляющей увеличивается за счет перераспределения MgO шпинелевого минала. Поведение компонентов-примесей: MnO и, особенно, TiO<sub>2</sub> заметно при определении их содержания методом РСМА в зернах первично-магматического и метаморфогенного хромшпинелидов, находящихся в непосредственном контакте-срастании друг с другом. Содержание якобитовой составляющей в метаморфогенном хромшпинелиде возрастает, а ульвитовой уменьшается<sup>2</sup>.

Относительно всего хромшпинелида доля метаморфогенного хромшпинелида в изученных пробах колеблется от 15–20 % до 100 %.

В изученных образцах хромовых руд из нерудных силикатных минералов нами встречен только хлорит, оливина и серпентина не обнаружено. Хлорит заполняет межзерновые промежутки дробленных агрегатов хромшпинелида, сопутствует вкрапленным метаморфогенного хромшпинелида (см. рис. 1а) или образует закономерно-ориентированную решетку в метаморфогенном хромшпинелиде (см. рис. 1б). По данным РСМА (14 определений) хлорит содержит: FeO = 0,46 – 1,29 %; MgO = 29 – 38 %; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,56 – 2,63 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 17,8 – 26,1 %; SiO<sub>2</sub> = 23,2 – 34,8 %. Рассчитанные для двух анализов кристаллохимические формулы<sup>3</sup> позволяют отнести хлорит к хромовым разновидностям корундофиллита-прохлорита:



Перовскит встречен в виде единичных зерен в четырех пробах, не встречен в пробе с почти полностью метаморфизованным хромшпинелидом и метаморфогенным хлоритом, образующими решетчатую структуру. Зерна перовскита размером 0,03–0,25 мм пространственно тяготеют к скопле-



Таблица  
Химический состав хромшпинелида Песчанского, Волчьегогорского, Качкинского месторождений и проб ручной рудоразборки  
Верхне-Уфалейской группы месторождений (масс. % по данным РСМА)

Месторождение	Верхне-Уфалейская группа месторождений												Качкинское												
	Песчанское (Северо-Западное проявление)						Пробы ручной рудоразборки																		
	1		2		3		4		5		6			7		8		9		10		11		12	
№ пробы	П	М	П	М	П	М	П	М	П	М	П	М	П	М	П	М	П	М	П	М	П	М	П	М	
Метаморфизм*																									
Компоненты																									
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,6	46,7	47,2	48,6	51,7	52,8	46,3	53,3	48,6	52,4	44,2	54,3	39,5	45,2	42,4	51,6	44,5	52,5	58,2	53,8	43,6	56,3			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,8	9,25	22,0	8,40	13,2	5,20	21,0	12,8	19,8	14,0	24,8	7,35	27,8	21,4	25,0	11,2	25,0	13,7	6,01	5,21	23,4	7,39			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,39	16,02	3,76	14,4	6,54	16,7	3,54	4,68	3,65	6,65	4,93	12,3	4,23	7,33	3,88	9,33	3,55	4,81	7,26	14,2	5,26	6,70			
FeO	12,4	15,0	12,8	17,4	10,5	7,72	13,0	14,9	13,4	15,6	10,0	5,24	9,20	9,50	9,81	13,2	11,5	14,0	16,2	11,5	9,3	16,4			
MgO	15,1	11,8	15,2	10,3	14,7	16,0	14,3	12,0	14,3	12,3	17,1	17,3	17,5	17,0	16,7	13,1	16,2	12,7	10,4	13,6	17,0	10,4			
MnO	0,22	0,32	0,20	0,36	0,29	0,33	0,19	0,24	0,23	0,27	0,17	0,36	0,14	0,25	0,14	0,26	0,14	0,24	0,69	0,30	0,21	0,31			
TiO <sub>2</sub>	0,37	0,30	0,33	0,42	0,18	0,25	0,23	0,11	0,31	0,10	0,05	0,03	0,20	0,17	0,17	0,17	0,15	0,12	0,22	0,30	0,20	0,23			
Сумма	99,88	99,39	101,49	99,88	97,11	99,00	98,56	98,03	100,29	101,32	101,25	96,88	98,57	100,85	98,10	98,86	101,04	98,07	98,98	98,91	98,97	97,73			
Магнезиохромит MgO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,32	39,08	30,53	33,35	46,52	67,21	29,0	33,75	30,76	31,83	34,49	70,80	31,47	40,37	33,11	41,76	29,80	35,41	38,67	55,63	37,33	36,36			
Феррохромит FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,68	23,75	32,92	32,89	24,18	0,34	35,40	40,77	35,54	39,09	24,18	0,07	22,37	19,01	25,09	28,22	30,17	37,61	41,60	15,32	21,47	42,47			
Шпинель MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,44	12,99	30,24	11,74	18,95	7,33	29,72	18,22	27,55	19,28	34,11	10,58	39,35	29,61	35,55	15,84	34,52	19,49	8,48	7,35	32,92	10,54			
Ульвит 2 FeO·TiO <sub>2</sub>	1,04	0,84	0,91	1,18	0,52	0,71	0,65	0,31	0,86	0,28	0,14	0,09	0,57	0,47	0,48	0,48	0,42	0,34	0,62	0,85	0,57	0,66			
Якобит MnO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	1,05	0,64	1,17	0,97	1,08	0,63	0,80	0,75	0,87	0,55	1,21	0,46	0,81	0,46	0,85	0,45	0,80	2,27	0,99	0,69	1,03			
Магнетит FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,20	22,32	4,73	19,67	8,78	23,31	4,58	6,12	4,53	8,65	6,51	17,6	5,75	9,73	5,26	12,82	4,64	6,31	8,35	19,85	7,02	8,90			

\* Метаморфизм: «п» – хромшпинелид первично-магматический; «м» – хромшпинелид метаморфизованный.

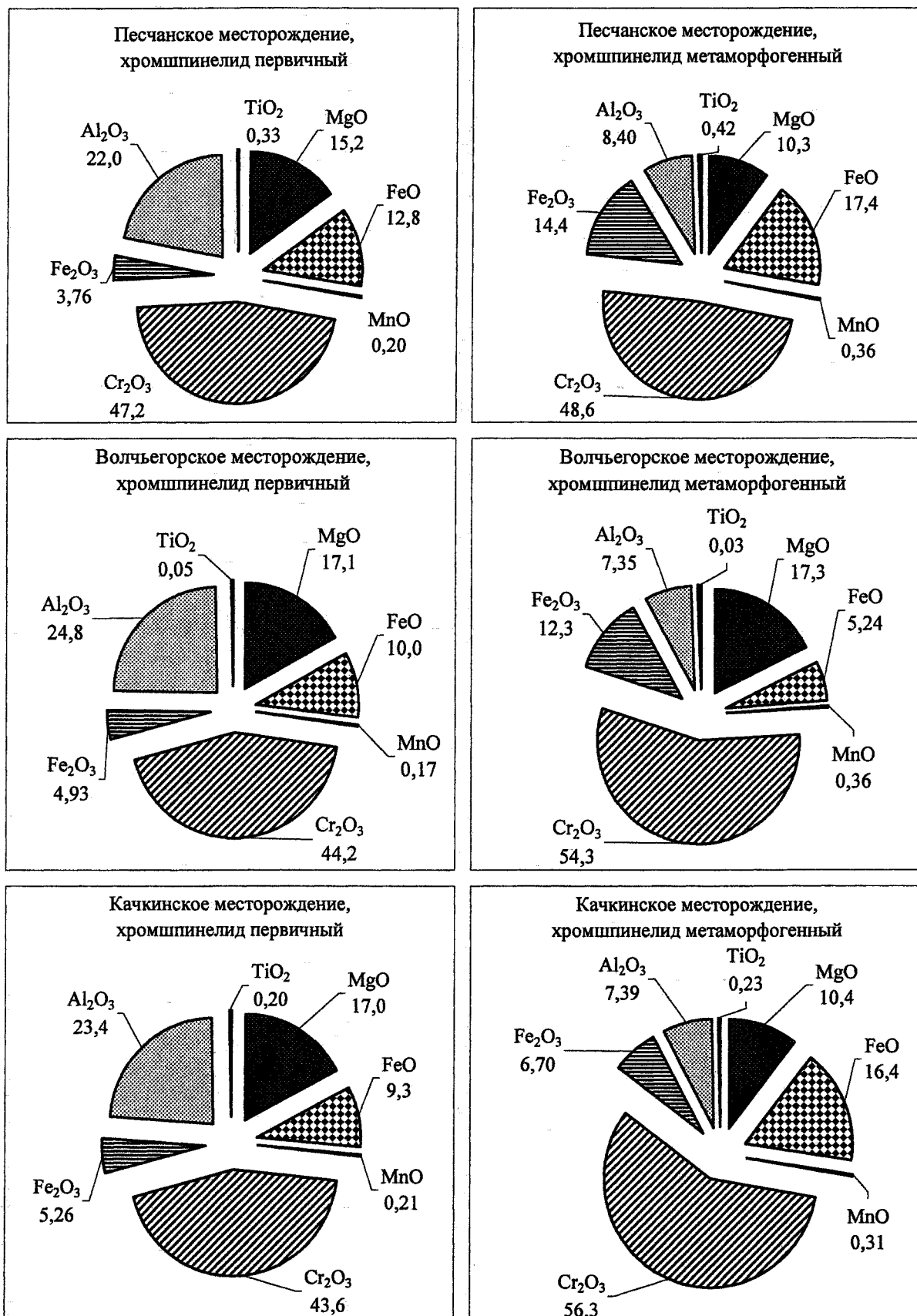
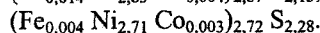


Рис. 2. Химический состав первично-магматического и метаморфогенного хромшпинелида. Месторождения: Песчанское (Северо-Западное проявление), Волчьегорское и Качкинское

ниям метаморфогенного хромшпинелида, нередко в ассоциации с мелкими зернами кальцита, иногда имеют идиоморфные ограничения по отношению к хлориту. По данным РСМА перовскит содержит 0,53 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Хизлевудит является сквозным минералом для всех проб, встречается в виде мелких (0,01 – 0,1 мм) единичных зерен состава (по данным РСМА):  $\text{Fe} = 0,09 - 0,33\%$ ;  $\text{Ni} = 69 - 72\%$ ;  $\text{Co} = 0,07 - 0,09\%$ ;  $\text{S} = 30 - 32\%$ . Расчетные кристаллохимические формулы хизлевудита показывают избыток серы в сравнении со стехиометрическим составом [20]:



### Волчьегорское месторождение

Всего изучено 14 проб хромовой руды Волчьегорского месторождения. Руда преимущественно густовкрапленная (70–85 % хромшпинелида), реже средневкрапленная (50–70 % хромшпинелида), сплошная (нерудных минералов меньше 1 %) или редковкрапленная (около 30 % хромшпинелида). Текстура руды массивная. Главные минералы руд - хромшпинелид и хлорит. Хромшпинелид как правило интенсивно и неравномерно катаклазирован. Метаморфизм хромшпинелида различных проб отличается количественным соотношением первично-магматического и метаморфогенного хромшпинелидов, морфоструктурными характеристиками метаморфогенного хромшпинелида. Доля метаморфогенного хромшпинелида высока, в половине проб приближается к 100 %, лишь иногда составляя 20–25 %. Морфология метаморфогенного хромшпинелида разнообразна, он образует:

- прожилково-вкрапленные включения и каймы метаморфогенного хромшпинелида внутри и вокруг обломков первично-магматического хромшпинелида (рис. 3а);

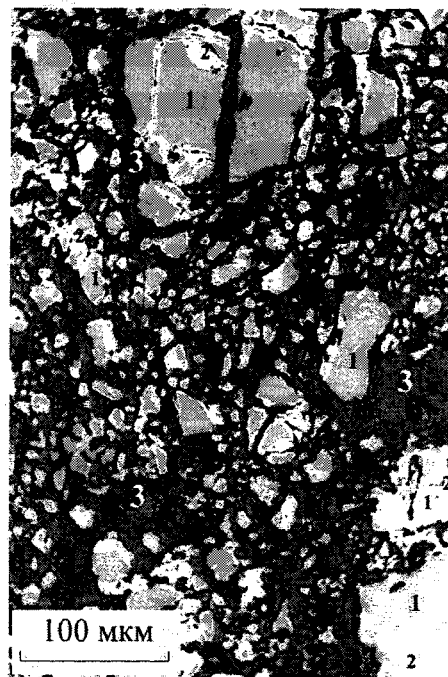
- губчато-пористые структуры, замещающие зерна и обломки хромшпинелида нацело (см. рис. 3б) или в виде кайм, с реликтами первично-магматического хромшпинелида в центре (рис. 4а);

- губчато-пористые и решетчатые структуры замещения сплошных агрегатов хромшпинелида нацело, с закономерной [16] и без видимой закономерности ориентировкой включений метаморфогенного хлорита в хромшпинелиде.

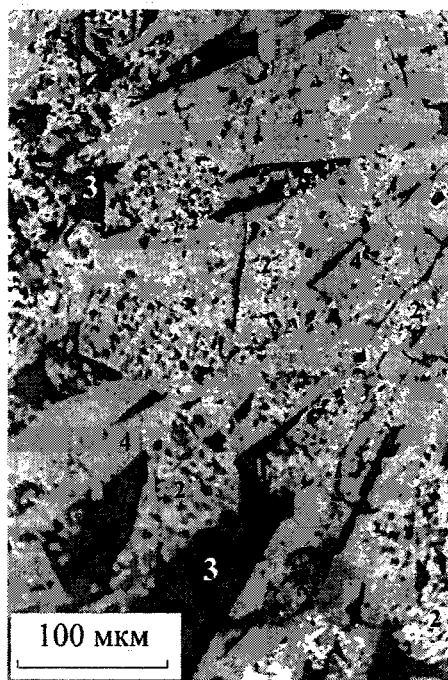
Основные тенденции изменения химического состава хромшпинелида при метаморфизме (уменьшение доли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и увеличение доли общего железа) аналогичны вышеописанным для Песчанского месторождения. Не отмечено понижения содержания  $\text{MgO}$ , имеет место перераспределение железа из закисной формы в окисную<sup>4</sup>.

В половине изученных проб хромовых руд обнаружена неизвестная минеральная фаза, по данным РСМА<sup>5</sup> содержащая:  $\text{MgO} = 37 - 38\%$ ;  $\text{FeO} = 18 - 22\%$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 9,8 - 10,7\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,96 - 1,06\%$ . Минерал образует длиннопризматические, шестоватые, ромбические в поперечном се-

чении кристаллы (см. рис. 3б, 4а), нередко цементирующие метаморфогенный хромшпинелид. Отражательная способность хромово-железо-магниево-фазы значительно меньше метаморфогенного хромшпинелида



а)

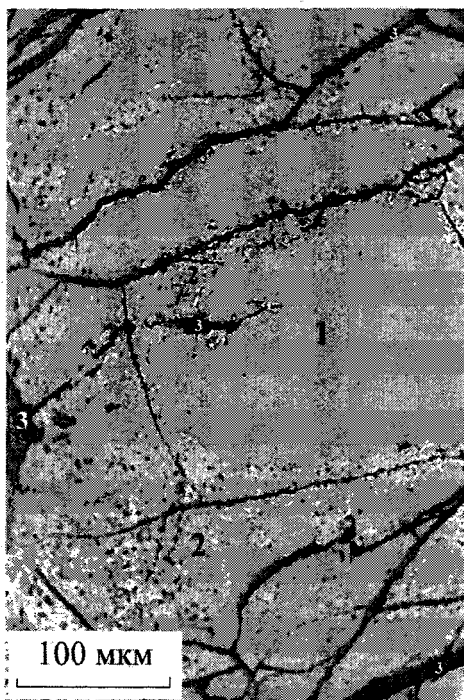


б)

Рис. 3. Метаморфогенный хромшпинелид Волчьегорского месторождения: а) каймы метаморфогенного хромшпинелида вокруг обломков первично-магматического хромшпинелида; б) реликты обломков метаморфогенного хромшпинелида губчатой структуры в агрегате хлорита и  $\text{Mg-Fe-Cr}$ -содержащей фазы. 1 – первично-магматический хромшпинелид; 2 – метаморфогенный хромшпинелид; 3 – хлорит; 4 –  $\text{Mg-Fe-Cr}$ -содержащая фаза. Отраженный свет



а)



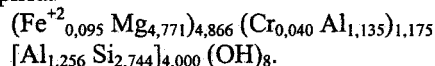
б)

Рис. 4. Губчатая метаморфогенная структура метаморфогенного хромшпинелида: а) Волчьегогорское месторождение; б) Качкинское месторождение. 1 – первично-магматический хромшпинелид; 2 – метаморфогенный хромшпинелид; 3 – хлорит; 4 – Mg-Fe-Cr-содержащая фаза. Отраженный свет

лида, и немного меньше первично-магматического хромшпинелида. В скрещенных николях в отраженном свете минерал анизотропен, с изменением цвета от серого до буровато-серого. В проходящем свете хромово-железо-магниева фаза характеризуется положительным удлинением, характерным

плеохроизмом от красно-коричневого (буро-желтого) цвета по оси с большим показателем преломления до изумрудно-зеленого по оси с меньшим показателем преломления. Погасание прямое или близкое к прямому. Показатель преломления хромово-железо-магниева фазы выше 1,767, точное его значение не определено. Относительная твердость хромово-железо-магниева фазы составляет 6,5–7 по шкале Мооса. С разбавленной соляной кислотой (50 %) слабо реагирует с образованием и ростом газовых пузырьков. Хромово-железо-магниева фаза образует кристаллы размером до 2–3 мм в длину, однако практически всегда заключает (цементирует) зерна хромшпинелида и хлорита. Распределение хромово-железо-магниева фазы в руде неравномерное, общее ее количество в некоторых пробах достигает 3–5 %.

Нерудная силикатная составляющая хромовых руд представлена хлоритом. Хлорит заполняет межзерновые промежутки агрегатов хромшпинелида, образует сростки с метаморфогенным хромшпинелидом в решетчатых и губчатых структурах. По данным химического анализа хлорит содержит: FeO = 1,20 %; MgO = 33,83 %; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,53 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 21,45 %; SiO<sub>2</sub> = 29,00 %, что соответствует кристаллохимической формуле хромсодержащего хлорита:



#### Верхне-Уфалейская группа месторождений (пробы ручной рудоразборки)

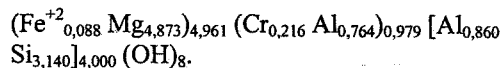
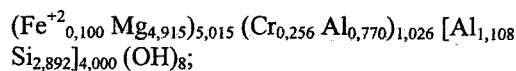
Изучены 6 проб хромовых руд, отобранных со склада ручной рудоразборки Верхне-Уфалейской группы месторождений. В период отбора проб на склад поступала хромовая руда Песчанского месторождения (Северо-западное проявление), Волчьегогорского месторождения и безъявных рудопроявлений Верхне-Уфалейского ультраосновного массива.

Три пробы представлены сплошной, массивной текстурой хромовой рудой, сложенной агрегатом катаклазированного хромшпинелида (90–95 %), сцементированного хлоритом. Метаморфогенный хромшпинелид составляет от 4–5 % до 30–35 %, морфологически образуя вкрапленники, прожилки в первично-магматическом хромшпинелиде и каймы вокруг обломков первично-магматического хромшпинелида. Пробы руды аналогичны вышеописанным хромовым рудам Песчанского месторождения (см. рис. 1а). В таблице им соответствуют образцы № 7, 8, 9.

Одна проба представляет собой дробленный, в дальнейшем метаморфизованный агрегат метаморфогенного хромшпинелида (100 %) и метаморфогенного хлорита, образующих решетчатую структуру. Проба руды аналогична вышеописанной хромовой руде Песчанского месторождения с решетчатой структурой агрегатов метаморфогенных хромшпинелида и хлорита (см. рис. 1б), в таблице она представлена образцом № 11.

Одна проба представлена густовкрапленной хромовой рудой массивной текстуры. Структура руды разномасштабная, обусловлена большой неоднородностью размера зерен первично-магматического хромшпинелида (0,1–3 мм, в среднем 1–2 мм). Ограничения зерен первичного хромшпинелида ярко выраженные индукционные. Нерудный минерал представлен хлоритом, цементирующим зерна первичного хромшпинелида. Хлорит также образует изометричные включения (с индукционными ограничениями) в первично-магматическом хромшпинелиде размером 0,04–0,12 мм. Трещиноватость зерен первично-магматического хромшпинелида высокая, обломки размером 0,02–0,3 мм сцементированы хлоритом. Метаморфогенный хромшпинелид составляет до 5 % общего количества хромшпинелида, образует характерные пятна, каймы, скопления в первично-магматическом хромшпинелиде размером 0,02–0,2 мм. Каймы метаморфогенного хромшпинелида имеют губчатую структуру взаимного прорастания с метаморфогенным хлоритом, наблюдавшуюся ранее в пробах руд Волчьегогорского месторождения (см. рис. 4а).

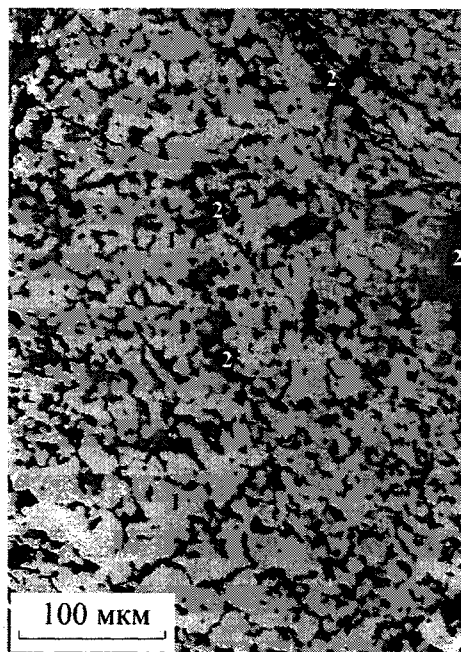
Последняя из описываемых проб не имеет встреченных ранее аналогов, представляет собой средневкрапленную хромовую руду с неоднородной, пятнистой текстурой. Ретроспективно зерна первично-магматического хромшпинелида (размером 0,05–1 мм) имеют индукционные ограничения по отношению к нерудным минералам. Неоднородная пятнистая текстура руды обусловлена разномасштабностью зерен первично-магматического хромшпинелида (и их обломков), сгруппированностью их в пятна-шлиры сложной формы, размером 1–4 мм. Нерудный минерал цементирует зерна и обломки хромшпинелида, представлен хлоритом бесцветного и (местами) розоватого цветов. Ограничения зерен первично-магматического хромшпинелида по отношению к нерудным минералам индукционные. Зерна первично-магматического хромшпинелида имеют сложное внутреннее строение, по существу представляя собой зернистый агрегат перекристаллизованного<sup>б</sup> (метаморфогенного) хромшпинелида и хлорита (рис. 5). Метаморфизм хромшпинелида полный (100 %), реликтов неизмененного, неперекристаллизованного хромшпинелида не наблюдается, хотя агрегат метаморфогенного хромшпинелида и хлорита сохраняет внешние очертания зерен (обломков) первично-магматического хромшпинелида (см. рис. 5а). В таблице метаморфогенному хромшпинелиду соответствует образец № 10. Хлорит в интерстициях между макро-зернами «первично-магматического» хромшпинелида имеет сложное строение, представляет собой агрегат разноориентированных пластинчатых выделений размером 0,001–2 мм. По данным РСМА (4 определения) хлорит содержит FeO = 1,14–1,54 %; MgO = 35,5–35,8 %; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,97–3,52 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15,0–17,3 %; SiO<sub>2</sub> = 31,4–34,2 %, что соответствует кристаллохимическим формулам хромового клинохлора:



Из других минералов следует отметить хизлевудит, как сквозной минерал, и перовскит, встреченный в первых трех описанных пробах в условиях, аналогичных Песчанскому месторождению.



а)



б)

Рис. 5. Метаморфогенная структура перекристаллизации хромовой руды. Верхне-Уфалейская группа месторождений, проба ручной рудоразборки: а) агрегат метаморфогенного хромшпинелида и метаморфогенного хлорита, сохранивший контуры зерна первично-магматического хромшпинелида; б) метаморфогенная структура агрегата перекристаллизованного хромшпинелида и метаморфогенного хлорита. 1 – метаморфогенный хромшпинелид; 2 – хлорит. Отраженный свет

## Качкинское месторождение

Изучено 4 пробы хромовой руды, преимущественно пятнистой текстуры. Пятнистая текстура обусловлена шширами размером 3–6 мм желтовато-белого, серо-зеленоватого хлорита в сплошном агрегате катаклазированного хромшпинелида. Хромшпинелид составляет 85–95 % в разных пробах руды, зерна его ретроспективно имеют индукционные ограничения между собой и относительно нерудных минералов. Хромшпинелид метаморфизован, содержит от следов до 20–30 % метаморфогенного хромшпинелида. Морфологически метаморфогенный хромшпинелид образует губчато-пористые агрегаты с метаморфогенным хлоритом, замещающие сплошной первично-магматический хромшпинелид вдоль трещин (см. рис. 4б) и обломки первично-магматического хромшпинелида в виде кайм и нацело.

Изменение химического состава хромшпинелида в основном повторяет общую тенденцию, описанную выше (см. таблицу). Значительное понижение содержания MgO одновременно с  $Al_2O_3$  и увеличение железистости обусловило значительное повышение доли феррохромита, при некотором снижении доли магнезиохромита.

### Обсуждение результатов и выводы

Хромшпинелид изученных проб хромовых руд Песчанского месторождения (Северо-Западного проявления), Волчьегогорского и Качкинского месторождений, проб ручной рудоразборки Верхне-Уфалейской группы месторождений, метаморфизован. Метаморфизм хромшпинелида сопровождается следующими изменениями хромовых руд:

1. Увеличение отражательной способности метаморфогенного хромшпинелида в сравнении с первично-магматическим хромшпинелидом.

2. Изменение химического состава зерен (участков) метаморфогенного хромшпинелида в сравнении с зернами (участками) первично-магматического хромшпинелида:

- вынос  $Al_2O_3$  и, несколько в меньшей степени, MgO;

- обогащение остаточными  $Cr_2O_3$ , FeO и (или)  $Fe_2O_3$ .

3. Образование метаморфогенного хлорита в межзерновых промежутках агрегата хромшпинелида, по трещинкам и в виде закономерно ориентированных включений в хромшпинелиде.

4. Образование различных морфологических разновидностей метаморфогенного хромшпинелида с образованием метаморфогенных структур хромовых руд (отличных от структур хромовых руд, содержащих только первично-магматический хромшпинелид):

- *каемчатая структура* обусловлена каймами метаморфогенного хромшпинелида вокруг зерен и обломков первично-магматического хромшпинелида;

- *прожилково-вкрапленная структура* обусловлена прожилково-вкрапленными включениями метаморфогенного хромшпинелида в первично-магматическом хромшпинелиде;

- *губчатая и решетчатая структуры* образуются при метаморфизме зерен и обломков первично-магматического хромшпинелида нацело с образованием закономерных и без видимой закономерности прорастаний метаморфогенного хлорита в метаморфогенном хромшпинелиде.

5. Наложение метаморфогенных структур на предшествующие им первично-магматические и кластические структуры [15].

Встреченной в хромовых рудах Волчьегогорского месторождения метаморфогенной хром-железо-магниево-минеральной фазе авторы не смогли сопоставить ни один из известных хромовых или хромсодержащих минералов, что представляет интерес с минералогической точки зрения и требует ее дальнейшего изучения.

В таблице приведены результаты расчета составляющих хромшпинелид минералов, произведенного при условном допущении стехиометричности хромшпинелида, с принудительным распределением Fe-общего на FeO и  $Fe_2O_3$ . Изучение хромшпинелидов некоторых месторождений Урала методом ЯГР-спектроскопии в валовых пробах показало как правило варьирующее соотношение  $Me^{2+}/Me^{3+}$ , его зависимость от формационной принадлежности хромшпинелида, его химического состава, железистости [2]. Изучение в дальнейшем стехиометричности первично-магматических и метаморфогенных разновидностей хромшпинелида представляется весьма актуальным с научной и практической точек зрения.

Поведение компонентов-примесей в процессе метаморфизма хромшпинелида хромовых руд изучено недостаточно. Сейчас достоверно наблюдается повышение содержания MnO в метаморфогенном хромшпинелиде в сравнении с первично-магматическим. Факт уменьшения содержания  $TiO_2$  в процессе метаморфизма хромшпинелида требует дополнительной проверки. В случае подтверждения наличия выноса  $TiO_2$  в процессе метаморфизма хромшпинелида происходит перовскита в хромовых рудах получает генетическое объяснение.

Практическое значение изучения метаморфических изменений хромшпинелида хромовых руд в масштабе месторождения отметил С.А. Кашин [4]: «При изучении вещественного состава хромитовых руд, при опробовании месторождений, а также при обработке руд необходимо учитывать степень метаморфизма хромшпинелидов, так как при этом процессе происходит сильное изменение цифр содержания отдельных окислов, что не может не влиять на поведение метаморфизованных руд при технологических процессах».

Отличия химического состава хромшпинелида уральских месторождений изменяют физико-химические характеристики карботермического восстановления хромшпинелида. Изучение кинети-



тики восстановления хромшпинелида различного состава позволит более детально понять механизм восстановления хромовых руд. С особенностями механизма восстановления хромшпинелида связываются повышенная скорость и пониженная температура восстановления уральских хромовых руд, а также повышенное содержание кремния в получаемом металле.

«Рыхлые» метаморфогенные структуры взаимного прорастания хромшпинелида и хлорита способствуют повышенной газопроницаемости уральских хромовых руд при нагревании. Тесный контакт в метаморфогенных структурах мелкодисперсных хромшпинелида и хлорита способствует протеканию физико-химических реакций.

Более широкий (в сторону высокотемпературной области) интервал обезвоживания и структурного распада хлорита в сравнении с серпентинитом влияет на условия протекания паро-фазных и газо-фазных реакций при восстановлении руд, и также может способствовать увеличению содержания кремния в металле.

Для геологической службы метаморфические изменения хромовых руд являются потенциальными характеристиками для минералого-технологического картирования хромитовых месторождений. Для заводских лабораторий – потенциальными критериями качества хромового сырья, контролирующими технологию их металлургического передела (в дополнение к имеющимся критериям оценки качества хромовых руд: содержания  $Cr_2O_3$  и  $SiO_2$ , отношениям содержания  $Cr/Fe$  и  $MgO/Al_2O_3$ ).

#### Литература

1. Бетехтин А.Г. Шорджинский хромитоносный перидотитовый массив (в Закавказье) и генезис месторождений хромистого железняка вообще// *Хромиты СССР*. – М., 1937. – Т. 1. – С. 1–156.
2. Окситермобарометрия хромитоносных ультрамафитов (на примере Урала). 1. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы оливин-хромшпинелидовой геотермометрии// С.Л. Вотяков, И.С. Чацухин, С.Г. Уймин, В.Н. Быков// *Геохимия*. – 1998. – № 8. – С. 791–802.
3. Джексон Э.Д. Вариации химического состава сосуществующих хромита и оливина в хромитовых зонах комплекса Стиллуотер// *Магматические рудные месторождения*. – М.: «Недра», 1973. – С. 43–66.
4. Кашин С.А. Метаморфизм хромшпинелидов в хромитовых месторождениях Верблюжьих гор (на Южном Урале)// *Хромиты СССР*. – М., 1937. – Т. 1. – С. 251–338.
5. Кашин С.А., Федоров В.Л. Хромитовые месторождения Хабарнинского ультраосновного массива// *Хромиты СССР*. – М.–Л., 1940. – Т. 2. – С. 199–283.
6. Луик А.А. О явлениях метаморфизма хромшпинелида некоторых месторождений Закавказья// *Хромиты СССР*. – М.–Л., 1940. – Т. 2. – С. 363–373.
7. Макеев А.Б., Перевозчиков Б.В., Афанась-

ев А.К. Хромитоносность Полярного Урала. – Сыктывкар: Коми фил. АН СССР, 1985. – 152 с.

8. Малахов И.А. Использование хромшпинелидов как термобарометров и индикаторов условий становления и метаморфизма ультрамафитов Урала различных формационных типов// *Материалы Уральской летней минералогической школы*. – Екатеринбург, 29 июля – 2 августа 1997 г., УГГА, 1997. – С. 19–24.

9. Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И. Хромиты Кемпирсайского плутона. – М.: Наука, 1968. – 197 с.

10. Сердюченко Д.П. Хлориты, их химическая конституция и классификация. – Труды Ин-та геол. наук АН СССР, Минералого-геохимическая серия. – 1953. – Вып. 140. – № 14. – 338 с.

11. Соколов Г.А. Хромиты Урала, их состав, условия кристаллизации и закономерности распространения. – Труды Ин-та геол. наук АН СССР, сер. Рудных месторождений. – 1948. – Вып. 97. – № 12. – 128 с.

12. Процессы преобразований первичных хромшпинелидов гипербазитов Баженовского, Карабашского, Шабровского, Сарановского, Нуралинского, массивов, мелких тел Березовского и Гумбейского месторождений Урала/ Э.М. Спиридонов, Н.С. Барсукова, И.А. Бакшеев и др.// *Материалы Уральской летней минералогической школы*. – Екатеринбург, 29 июля – 2 августа 1997 г. – УГГА. – 1997. – С. 24–28.

13. Спиридонов Э.М., Барсукова Н.С., Чаплыгина Н.Л. Изменение состава хромшпинелидов при превращении шпинелевых лерцолитов в плагиоклазовые лерцолиты. Нуралинский массив. Южный Урал// *Материалы Уральской летней минералогической школы*. – Екатеринбург, 20–24 июля 1999 г. – УГГА. – 1999. – С. 218–222.

14. Строение, эволюция и минерогения гипербазитового массива Рай-Из. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – С. 149–194.

15. Особенности вещественного состава уральских хромовых руд/ О.А. Толканов, В.П. Чернобровин, Г.Г. Михайлов и др.// Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Уральская металлургия на рубеже тысячелетий». – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. – С. 56–58.

16. Проявления метаморфизма хромшпинелида в хромовых рудах месторождений Урала: Камбулатовского, Верхне-Уфалейского, Варшавского, Рай-Из/ О.А. Толканов, В.П. Чернобровин, В.Н. Ослоповских и др.// *Материалы Уральской летней минералогической школы*. – Екатеринбург, 20–24 июля 1999 г., УГГА, 1999. – С. 223–225.

17. Царицын Е.П. Состав акцессорных и рудных хромшпинелидов в гипербазитах// Генезис ультрабазитов и связанного с ним оруденения. – Свердловск, 1977. – С. 83–95.

18. Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете/ Т.Н. Чвилева, М.С. Безсмертная, Э.М. Спиридонов и др. – М.: Недра, 1988. – 504 с.

---

<sup>1</sup> Химический состав минералов здесь и далее по тексту приведен по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Анализ произведен в УГГГА (г. Екатеринбург), на микрозонде «Самеса MS-46», аналитики В.Н. Ослоповских и О.А. Тол-канов.

<sup>2</sup> Содержание минала ульвита в метаморфогенном хромшпинелиде иногда получали выше чем в первично-магматическом хромшпинелиде, при этом анализируемые зерна располагались в разных частях образца, относительно далеко друг от друга.

<sup>3</sup> Кристаллохимические формулы хлорита рассчитаны по методу Д.П. Сердюченко «на сухое вещество» [10].

<sup>4</sup> Пересчет химических составов хромшпинелида по данным РСМА на содержание в них миналов группы

шпинели произведен исходя из условного допущения стехиометричности хромшпинелида, отмечавшейся исследователями хромитов [9]. В настоящее время установлен факт нестехиометричности хромшпинелидов отдельных месторождений [2].

<sup>5</sup> Рентгеноспектральный микроанализ хром-железо-магниевого фазы произведен в Институте Минералогии УрО РАН (г. Миасс), на микрозонде JCXA-733. Аналитик В. А. Муфтахов.

<sup>6</sup> Термин «перекристаллизация» употреблен в значении «бластез» (blastasy – англ., blastess – нем., blastèse – франц.) – процесс кристаллизации вещества образующейся метаморфической породы за счет вещества исходной первичной породы.



## О ЯВЛЕНИЯХ МЕТАМОРФИЗМА ХРОМШПИНЕЛИДА ХРОМОВЫХ РУД НА ПРИМЕРЕ УРАЛА. КАМБУЛАТОВСКОЕ, ВЕРХНЕ-УФАЛЕЙСКОЕ И ВАРШАВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

О.А. Толканов, В.П. Чернобровин, В.Н. Ослоповских, И.Ю. Пашкеев

В статье продолжена характеристика метаморфогенных изменений рудного хромшпинелида в хромовых рудах уральских месторождений. Метаморфогенные изменения хромшпинелида Камбулатовского, Верхне-Уфалейского (Южная залежь Песчанского месторождения Верхне-Уфалейской группы месторождений) и Варшавского месторождений описаны в минералого-технологических пробах хромовых руд, поступающих на ЧЭМК. Всего изучено 6 проб хромовой руды, по 2 пробы, весом 5–6 кг, с каждого месторождения.

### Камбулатовское месторождение

Месторождение представлено двумя пробами сплошной хромовой руды массивной текстуры (соответственно № 1 и № 2 в таблице). Хромовая руда имеет простой минеральный состав: хромшпинелид (80–85 %) и хлорит (15–20 %).

Хромшпинелид составляет зернистый агрегат с хлоритом. Размер зерен хромшпинелида 0,2–2 мм. Зерна хромшпинелида неравномерно катаклазированы, до размера отдельных обломков 0,01–1,5 мм. Наблюдаются линейные, взаимно пересекающиеся зоны тонко катаклазированного хромшпинелида. Метаморфизм хромшпинелида проявлен либо в виде кайм, развитых по обломкам первично-магматического хромшпинелида (рис. 1), либо в виде включений размером 0,01–0,1 мм (рис. 2). Химический состав первично-магматического и метаморфогенного хромшпинелида (см. таблицу, рис. 3) резко различен. Метаморфогенный хромшпинелид содержит меньше шпинелевой и больше магнетитовой составляющих. Одновременно в метаморфогенном хромшпинелиде уменьшается содержание минала магнезиохромита (в связи с выносом MgO) и несколько увеличивается содержание минала яacobита. Отражательная способность метаморфогенного хромшпинелида значительно выше чем у первично-магматического хромшпинелида. Хромшпинелид изученных проб Камбулатовского месторождения метаморфизован на 25–30 %.

Хлорит по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), содержит FeO = 0,98–1,14 %; MgO = 35–41 %; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,34–3,76 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10,5–10,8 %; SiO<sub>2</sub> = 35,2–36,1 %. Рассчитанные для двух анализов хлорита кристаллохимические формулы позволяют отнести хлорит к разновидности хромового клинохлора-пеннина [7]:

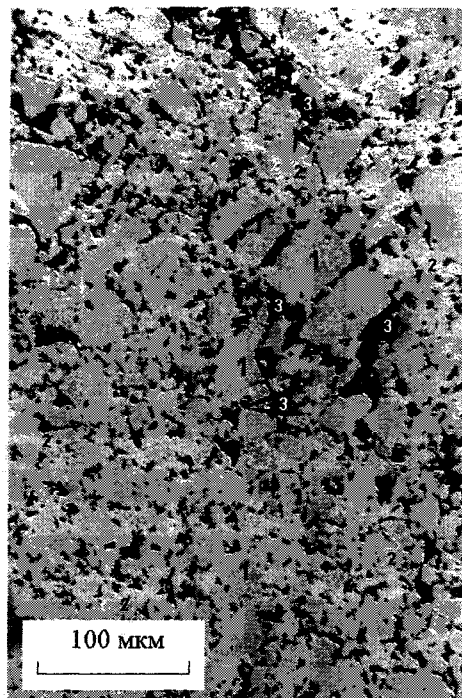
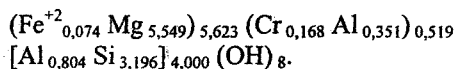
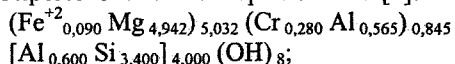


Рис. 1. Катаклазированный хромшпинелид Камбулатовского месторождения. 1 – хромшпинелид первично – магматический; 2 – хромшпинелид метаморфогенный; 3 – хлорит. Отраженный свет

### Верхне-Уфалейское месторождение (Южная залежь Песчанского месторождения)

Две пробы (№ 3, 4) хромовой руды месторождения несколько различаются по количеству основного минерала – хромшпинелида. Проба № 3 содержит около 90 % хромшпинелида и 10 % хлорита, представляя собой сплошную хромовую руду массивной текстуры. Зерна первично-магматического хромшпинелида размером 0,05–4 мм в разной степени катаклазированы до размера обломков 0,01–1 мм. Плоскостные зоны тонкого дробления хромшпинелида шириной 0,2–1 мм проходят через весь образец.

Проба № 4 (образец № 4 в таблице) содержит 70–80 % хромшпинелида и 20–30 % хлорита, представляя собой густовкрапленную хромовую руду пятнистой текстуры. Пятнистая текстура обусловлена неравномерным распределением скопленных зерен хромшпинелида и хлорита. Зерна хромшпинелида размером 0,05–4 мм сильно катаклази-

рованы, до размера отдельных обломков 0,01–1 мм. Через весь образец проходят зоны тонкого дробления хромшпинелида шириной до 1–2 мм.

Характер метаморфизма хромшпинелида пробы № 3 морфологически сходен с метаморфизмом хромшпинелида Камбулатовского месторождения. По данным РСМА, в метаморфогенном хромшпинелиде возрастает содержание  $Cr_2O_3$  в сравнении с первично-магматическим хромшпинелидом (см. таблицу, анализ № 12). Это вызывает повышение в метаморфогенном хромшпинелиде содержания минала феррохромита с одновременным снижением содержания минала магнетита. Хромшпинелид пробы метаморфизован на 5–10 %.

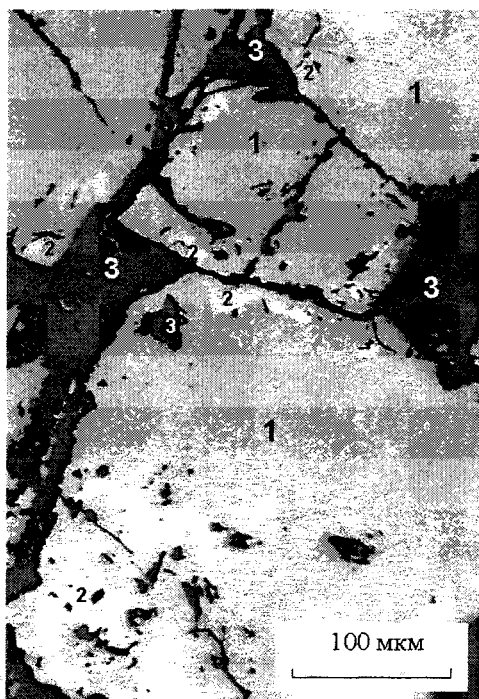


Рис. 2. Включения метаморфогенного хромшпинелида (2) в первично-магматическом хромшпинелиде (1). 3 – хлорит. Камбулатовское месторождение. Отраженный свет

Метаморфогенный хромшпинелид пробы № 4 имеет весьма разнообразную морфологию выделений, развиваясь по ослабленным зонам (нераскрытым и раскрытым трещинам) зерен первично-магматического хромшпинелида (рис. 4). Нередко метаморфогенный хромшпинелид нацело, или в виде участков тонкозернистых агрегатов, замещает первично-магматический хромшпинелид (рис. 5). В зонах милонитизации мелкие обломки хромшпинелида обычно нацело метаморфизованы.

Метаморфизм хромшпинелида пробы № 4, по данным РСМА, сопровождается:

- понижением содержания  $Al_2O_3$ ;
- повышением содержания  $Cr_2O_3$ ;
- неоднозначным поведением содержания  $MgO$ .

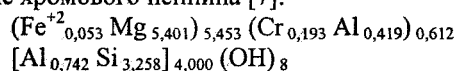
При этом в метаморфизованном хромшпинелиде уменьшается содержания миналов шпинели и

феррохромита, при увеличении содержаний миналов магнезиохромита, якобсита и магнетита.

Хромшпинелид пробы № 4 метаморфизован на 60–70 %.

В целом для проб № 3, 4 метаморфизм хромшпинелида сопровождается увеличением его отражательной способности.

Хлорит в рудах заполняет межзерновые промежутки и раскрытые трещины в хромшпинелиде, образует включения в агрегатах метаморфизованного и первично-магматического хромшпинелида. По данным РСМА хлорит содержит 0,64 %  $FeO$ ; 36,8 %  $MgO$ ; 2,48 %  $Cr_2O_3$ ; 10,0 %  $Al_2O_3$ ; 33,1 %  $SiO_2$ , что соответствует кристаллохимической формуле хромового пеннина [7]:



### Варшавское месторождение

Месторождение представлено двумя (№ 5, 6) сходными между собой пробами густовкрапленой хромовой руды. Зерна хромшпинелида размером 0,3–5 мм слагают зернистый агрегат, с межзерновыми промежутками, заполненными хлоритом. Трещиноватость зерен хромшпинелида преимущественно крупноблочная, с размером отдельных обломков 0,5–4 мм. Хлорит выполняет трещины в хромшпинелиде и образует многочисленные включения внутри зерен хромшпинелида.

Характер метаморфизма хромшпинелида Варшавского месторождения морфологически отличается от вышеописанных Камбулатовского и Верхне-Уфалейского месторождений. Метаморфизм хромшпинелида глубокий, реликты неизмененного (первично-магматического) хромшпинелида наблюдаются в центральных частях зерен (рис. 6), краевые зоны зерен хромшпинелида метаморфизованы. Иногда зерна и обломки хромшпинелида метаморфизованы нацело (рис. 7). Метаморфогенный хромшпинелид имеет неравномерную, несколько повышенную в сравнении с первично-магматическим хромшпинелидом отражательную способность. Метаморфизованная зона зерна хромшпинелида насыщена закономерно ориентированными включениями хлорита (0,001–0,05 мм), реже – магнетита (0,001–0,01 мм), еще реже встречаются вкрапленники гематита (0,001–0,02 мм) (см. рис. 5, 6). Граница между зонами первично-магматического и метаморфогенного хромшпинелида устанавливается не всегда. Метаморфогенный хромшпинелид, по данным РСМА, имеет крайне неоднородный химический состав (см. таблицу). Метаморфизм хромшпинелида сопровождается:

- выносом  $Al_2O_3$ ;
  - увеличением содержания  $Cr_2O_3$ ;
  - небольшим увеличением железистости;
  - небольшим уменьшением содержания  $MgO$ .
- В метаморфогенном хромшпинелиде уменьшается доля шпинелевого минала, увеличиваются со-

Таблица  
Химический состав хромшпинелида Камбулатовского, Верхне-Уфалейского и Варшавского месторождений (масс. %), по данным рентгеноспектрального микроанализа

Месторождение	Камбулатовское												Верхне-Уфалейское												Варшавское											
	1				2				3				4				5				6															
	п	м	п	м	п	м	п	м	п	м	п	м	п	м	п	м	п	м	п	м	п	м	п	м	п	м										
№ пробы																																				
Метаморфизм*																																				
№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25											
Компоненты																																				
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,9	57,9	61,1	58,3	56,2	55,2	56,6	53,9	58,0	55,8	55,7	60,2	46,8	52,3	45,8	61,1	46,7	54,0	42,4	41,2	41,0	42,5	58,4	41,5	55,4											
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,60	2,51	9,50	9,69	11,4	11,6	2,17	2,27	12,3	13,4	5,54	4,91	24,0	11,5	24,4	6,57	24,4	7,61	23,3	23,0	23,4	22,4	6,16	20,7	12,0											
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,98	10,0	2,75	3,67	5,06	4,32	11,8	13,1	2,48	2,82	9,9	5,27	1,59	11,98	1,15	6,31	0,83	11,7	4,33	5,75	5,44	5,07	5,71	5,26	1,68											
FeO	15,1	19,2	10,0	12,5	13,2	13,1	20,9	18,6	14,0	13,7	20,3	22,0	13,0	6,12	12,6	11,2	12,0	14,1	18,4	15,9	13,4	15,4	19,2	20,7	24,0											
MgO	11,4	7,93	15,10	13,20	13,2	12,9	6,87	7,80	13,0	13,1	7,90	6,60	15,2	18,1	15,2	14,2	15,7	12,5	11,5	12,8	14,20	13,0	8,59	9,10	6,42											
MnO	0,57	0,68	0,18	0,41	0,32	0,34	0,67	0,57	0,28	0,26	0,56	0,74	0,23	0,28	0,19	0,32	0,21	0,35	0,23	0,22	0,21	0,21	0,36	0,22	0,25											
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,18	0,17	0,22	0,12	0,13	0,10	0,08	0,12	0,10	0,15	0,10	0,30	0,25	0,27	0,28	0,33	0,32	0,40	0,38	0,33	0,37	0,18	0,30	0,17											
Сумма	98,7	98,4	98,8	98,0	99,5	97,6	99,1	96,3	100,1	99,1	100,0	99,8	101,1	100,5	99,6	100,0	100,2	100,6	100,6	99,3	98,0	99,0	98,6	97,7	99,9											
Магнезохромит MgO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,63	33,62	54,74	45,58	41,65	40,60	28,94	34,13	38,75	37,53	27,22	22,27	26,93	64,30	26,58	55,34	28,79	45,02	10,84	17,79	24,01	19,95	29,78	4,45	8,07											
Феррохромит FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,86	47,49	27,32	34,53	34,66	35,98	50,43	42,56	40,18	39,20	50,31	62,93	36,82	1,77	36,79	25,56	35,11	26,68	49,48	40,40	33,63	40,00	52,58	57,31	72,31											
Шпинель MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,15	3,56	13,41	13,79	15,98	16,58	3,06	3,28	17,14	18,86	7,73	6,87	33,13	15,96	34,20	9,17	33,97	10,56	32,33	32,33	33,34	31,58	8,72	29,54	16,71											
Ульвит 2 FeO·TiO <sub>2</sub>	0,51	0,51	0,48	0,63	0,34	0,37	0,28	0,23	0,34	0,28	0,42	0,28	0,83	0,70	0,76	0,78	0,92	0,89	1,11	1,07	0,94	1,05	0,51	0,86	0,48											
Якобсит MnO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,88	2,25	0,59	1,36	1,05	1,13	2,20	1,92	0,91	0,85	1,82	2,41	0,74	0,91	0,62	1,04	0,68	1,13	0,74	0,72	0,70	0,69	1,19	0,73	0,81											
Магнетит FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,95	12,54	3,44	4,07	6,32	5,28	15,09	17,73	2,68	3,27	12,50	5,24	1,54	16,36	1,05	8,10	0,52	15,71	5,50	7,68	7,34	6,73	7,20	7,06	1,62											

\* Метаморфизм: «п» – хромшпинелид первично-магматический; «м» – хромшпинелид метаморфизованный.

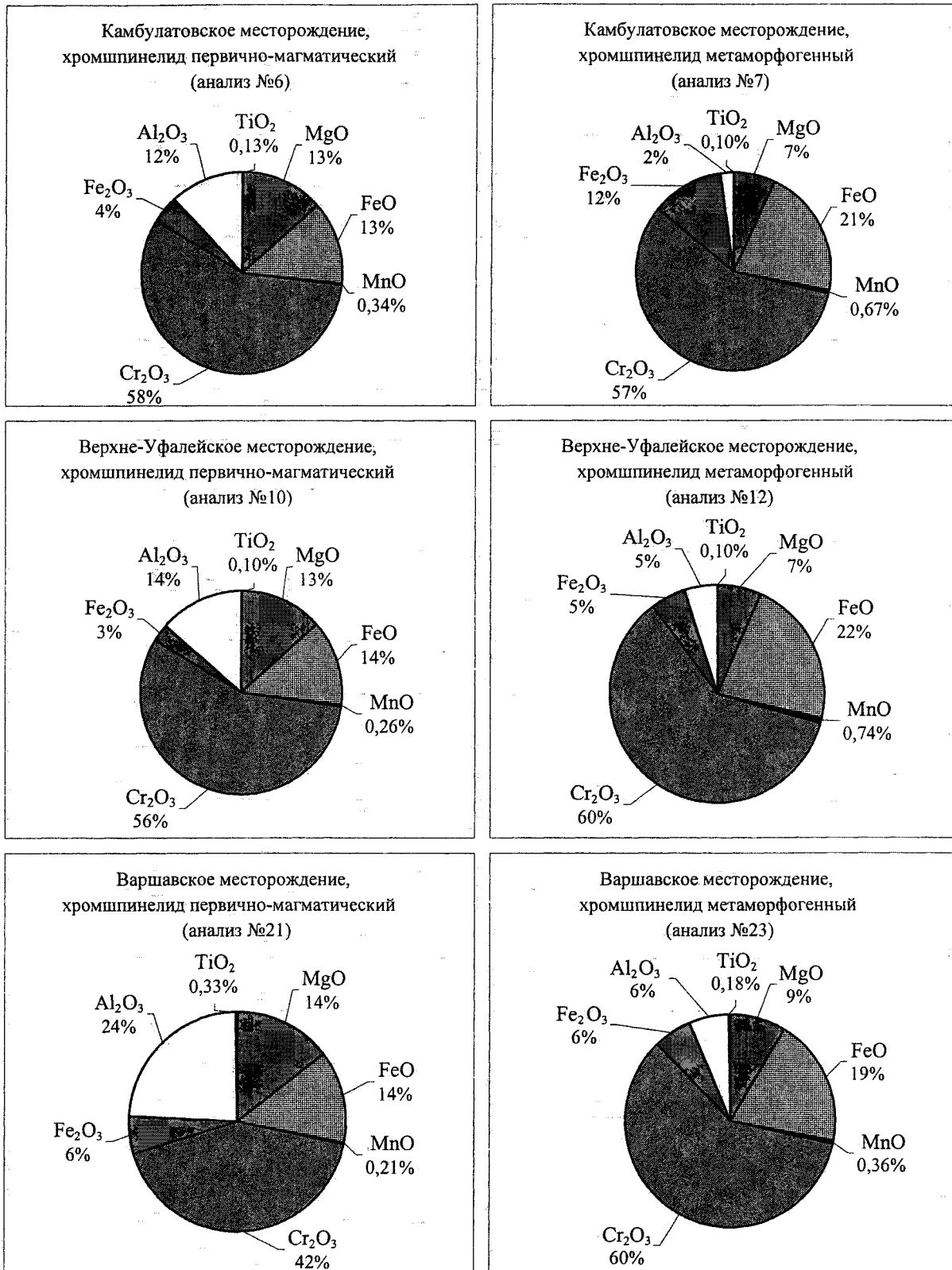


Рис. 3. Химический состав первично-магматического и метаморфогенного хромшпинелида (месторождения: Камбулатовское, Верхне-Уфалейское, Варшавское)

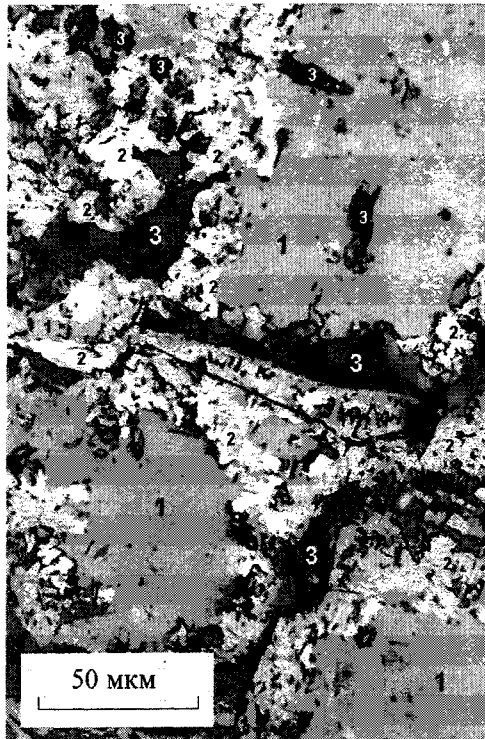


Рис. 4. Метаморфогенные изменения первично-магматического хромшпинелида по трещинам и с краев зерен. Верхне-Уфалейское месторождение. 1 – первично-магматический хромшпинелид; 2 – метаморфогенный хромшпинелид; 3 – хлорит. Отраженный свет

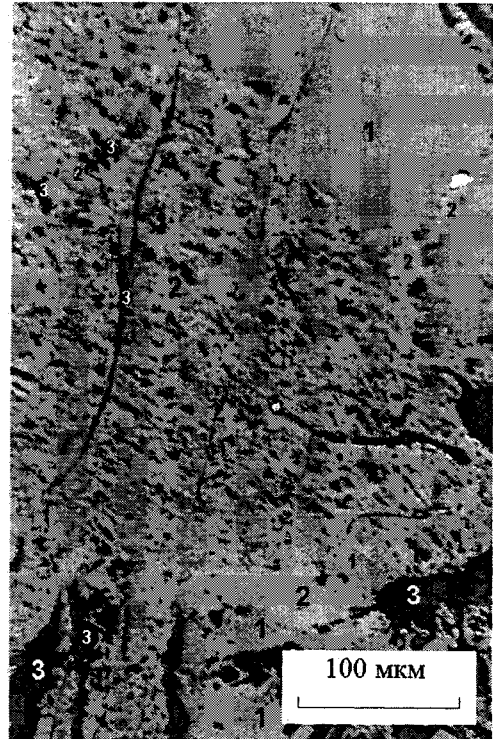


Рис. 5. Метаморфогенный хромшпинелид, участками замещающий первично-магматический хромшпинелид. Верхне-Уфалейское месторождение. 1 – первично-магматический хромшпинелид; 2 – метаморфогенный хромшпинелид; 3 – хлорит. Отраженный свет

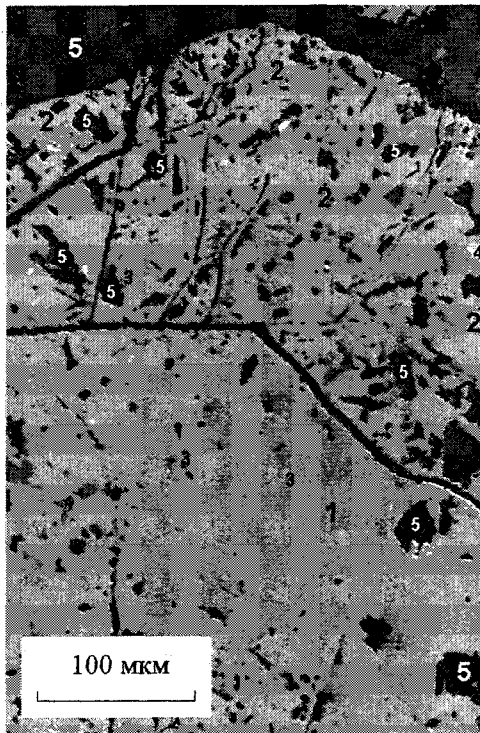


Рис. 6. Реликты первично-магматического хромшпинелида в центральных зонах зерен метаморфогенного хромшпинелида. Варшавское месторождение. 1 – первично-магматический хромшпинелид; 2 – метаморфогенный хромшпинелид; 3 – магнетит (?); 4 – гематит; 5 – хлорит. Отраженный свет

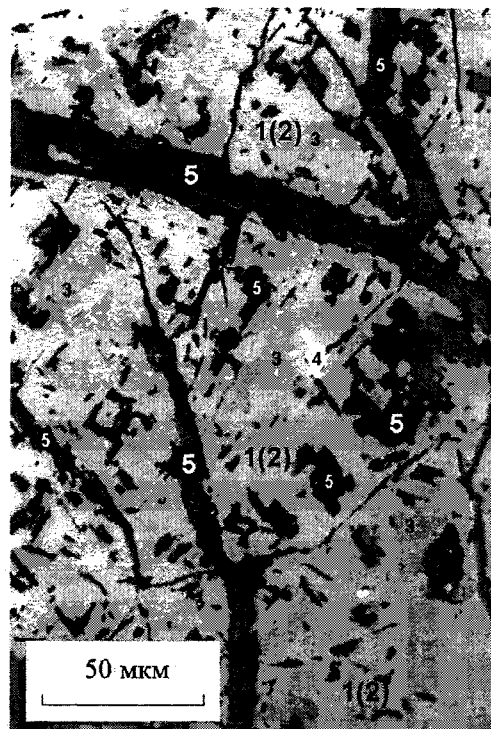


Рис. 7. Метаморфогенный хромшпинелид Варшавского месторождения. 1 (2) – хромшпинелид, в различной степени метаморфизованный; 3 – магнетит (?); 4 – гематит; 5 – хлорит. Отраженный свет

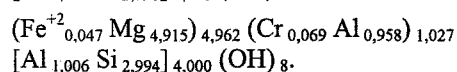
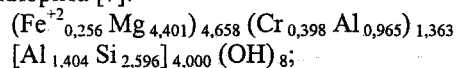
держания феррохромитового и, частично, магнезиохромитового миналов. Содержание магнетитового минала изменяется без видимой закономерности.

Неравномерность отражательной способности свидетельствует о разнообразии химического состава образующегося метаморфогенного хромшпинелида, что подтверждается при РСМА.

Метаморфические изменения хромшпинелида Варшавского месторождения сопровождаются появлением минералов железа в форме оксидов: магнетита (?) и гематита. «Магнетит» образует включения некристаллографической формы размером 0,001–0,01 мм. По химическому составу «магнетит» содержит 2,85–3,52 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (по данным РСМА). Отражательная способность хромсодержащего «магнетита» ниже окружающего хромшпинелида (более или менее метаморфизованного). Гематит образует редкие включения размером 0,001–0,02 мм, содержит, по данным РСМА, до 4,6 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и до 1,8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Химический состав хлорита хромовой руды Варшавского месторождения (по данным РСМА):  $\text{FeO} = 0,49 - 3,19\%$ ;  $\text{MgO} = 27,7 - 37,0\%$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,98 - 5,23\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 18,7 - 23,2\%$ ;  $\text{SiO}_2 = 25,7 - 33,6\%$ .

Рассчитанные кристаллохимические формулы позволяют отнести хлорит к разновидностям от хромсодержащего до хромового корундофиллита – прохлорита [7]:



### Обсуждение результатов и выводы

Хромшпинелид изученных проб хромовых руд Камбулатовского, Верхне-Уфалейского (Южно-Песчанская залежь) и Варшавского месторождений метаморфизован. Характер метаморфогенных изменений хромовых руд вследствие метаморфизма хромшпинелида в целом сходен с изменениями хромовых руд Верхне-Уфалейского (Волчьегогорское и северо-западная залежь Песчанского месторождения) и Качкинского месторождений, отличаясь некоторыми особенностями:

1. При изменении химического состава зерен (участков) метаморфогенного хромшпинелида в сравнении с зернами (участками) первично-магматического хромшпинелида обогащение остаточным  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  происходит, вероятно, до определенной стадии метаморфизма, после чего  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  уже выносятся [2] (см. анализы № 1–8 в таблице).

2. Образованные в результате метаморфизма хромшпинелида метаморфогенные структуры хромовых руд сходны с описанными структурами руд Верхне-Уфалейского и Качкинского месторождений, отличаясь морфологическими и размерными характеристиками структурных элементов. Метаморфогенный хромшпинелид формирует:

- каймы вокруг зерен и обломков первично-магматического хромшпинелида (*каемчатая метаморфогенная структура*);

- включения в первично-магматическом хромшпинелиде (*прожилково-вкрапленная метаморфогенная структура*);

- сплошные замещения участков первично-магматического хромшпинелида (*сплошная метаморфогенная структура*<sup>1</sup>);

- участки метаморфизма зерен и обломков первично-магматического хромшпинелида с образованием закономерных прорастаний хлорита в метаморфогенном хромшпинелиде (*решетчатая метаморфогенная структура*).

3. Наличие гематитизации (аналога мартитизации магнетита [2]) хромшпинелида.

4. Наличие магнетитизации (?) хромшпинелида.

Факт магнетитизации хромшпинелида Варшавского месторождения в процессе метаморфизма нуждается в уточнении по двум причинам:

- исторически магнетитизация в процессе метаморфизма хромшпинелида была отвергнута А.Г. Бетехтиным [1];

- отражательная способность включений в метаморфогенном хромшпинелиде Варшавского месторождения, условно отнесенных нами к магнетиту, меньше вмещающего их хромшпинелида.

Данные исследователей относительно пределов вариаций отражательной способности хромшпинелидов и магнетитов различного химического состава неполны, иногда противоречивы. Для хромшпинелида называются цифры значений отражательной способности  $R = 12 - 16\%$  [6],  $R = 13 - 17\%$  [8],  $R = 10,0 - 13,2\%$  [3, 5],  $R =$  до  $22,8\%$  (в метаморфизованных разностях, Абовян – 1957) [3]. Для разновидностей магнетита называется не менее широкий спектр возможных значений:  $R = 14,8 - 20\%$  (в зависимости от содержания примесей Cr и Al) [8],  $R = 26,6 - 32,0\%$  (в зависимости от содержаний MgO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [4]. Приведенные данные позволяют допустить возможность совместного нахождения метаморфогенного хромшпинелида и метаморфогенного магнетита с отмеченным соотношением отражательных способностей. Данные химического состава включений (РСМА) и результаты травления аншлифа в соляной кислоте (минерал травится в соляной кислоте с переходом в раствор железа и незначительного количества  $\text{Cr}^{3+}$ ) позволяют с большой долей уверенности диагностировать магнетит, возможно с примесью молекулы маггемита, однако нельзя исключить более сложный минеральный состав описанных существенно железосодержащих включений. Например, возможно присутствие гётита, с чем может быть связано понижение отражательной способности включений.

<sup>1</sup> Термин «сплошной» употреблен при характеристике строения минеральных агрегатов в количественном отношении (в противоположность термину «вкрапленный»). Термин «массивный», употреблен для характеристики однородности (равномерности) строения минерального агрегата.



С присутствием в хромовых рудах Варшавского месторождения свободных оксидных минеральных форм железа метаморфогенного происхождения связывается уменьшение температуры начала карботермического восстановления руд при их технологическом переделе. Вместе с химическим составом хромшпинелида и степенью его окисленности (т.е. отношением  $Fe_2O_3/FeO$  в хромшпинелиде), оксидные минеральные формы железа повышают скорость и понижают температуру восстановления хромовых руд.

Из-за пониженного отношения  $Cr/Fe$  в хромшпинелиде и, соответственно, в рудах, получается высокоуглеродистый (передельный) феррохром с пониженным содержанием хрома в металле.

За время практического использования хромовых руд уральского региона на ЧЭМК (1996–1999 гг.) создан термин: уральские хромовые руды. Одним из результатов изучения вещественного состава хромовых руд различных месторождений Урала стало понимание относительной условности объединения хромовых руд разных месторождений Урала в одном термине. Хромовые руды уральских месторождений весьма неоднородны по составу и строению как при сравнении различных месторождений, так и в пределах одного отдельно взятого месторождения, что требует дифференцированного подхода при их технологической переработке.

#### Литература

1. Бетехтин А.Г. Шорджинский хромитоносный перидотитовый массив (в Закавказье) и генезис месторождений хромистого железняка вообще// *Хромиты СССР*. – М., 1937. – Т. 1. – С. 1–156.
2. Кашин С.А. *Метаморфизм хромшпинелидов в хромитовых месторождениях Верблюжьих гор (на Южном Урале)*// *Хромиты СССР*. – М., 1937. – Т. 1. – С. 251–338.
3. Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И. *Хромиты Кемпирсайского плутона*. – М.: Наука, 1968. – 197 с.
4. Пономарева М.Н., Павлов Н.В. *Об отражательной способности минералов изоморфного ряда магнетит – магнезиоферрит*// *Геология рудных месторождений*. – 1964. – № 1. – С. 99–101.
5. Пономарева М.Н., Павлов Н.В., Чупрынина И.И. *Определение состава некоторых минеральных видов хромшпинелида по показателям отражения*// *Геология рудных месторождений*. – 1964. – № 3. – С. 103–106.
6. Рамдор П. *Рудные минералы и их сростания*. – М.: ИЛ, 1962. – 1132 с.
7. Сердюченко Д.П. *Хлориты, их химическая конституция и классификация*. – *Труды Ин-та геол. наук АН СССР, Минералого-геохимическая серия*. – 1953. – Вып. 140. – № 14. – 338 с.
8. *Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете*/ Т.Н. Чвилева, М.С. Безсмертная, Э.М. Спиридонов и др. – М.: Недра, 1988. – 504 с.

## АКТИВНОСТЬ МАГНЕТИТА В ШПИНЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ СИСТЕМЫ Fe–Cu–O

А.А. Лыкасов, А.В. Голлай, М.С. Павловская, А.Э. Катков

В системе Fe–Cu–O в широкой области парциальных давлений кислорода и состава системы существует фаза со структурой шпинели [1–10]. Примем за компоненты этой фазы магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и феррит меди ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) и выразим ее состав формулой  $\text{Fe}_{1-c}\text{Cu}_c\text{O}_y$ . Степень окисленности шпинели в пределах ее области гомогенности изменяется незначительно, так что «у» можно считать равным 1,333.

Равновесные давления кислорода в условиях равновесия шпинели с сопряженными фазами исследовались в работах [1–10]. Полученной информации явно недостаточно, чтобы утверждать, что зависимость  $p_{\text{O}_2}$  от состава шпинели, даже в исследованном интервале температур, установлена достоверно. В настоящей работе сделана попытка объединить имеющиеся данные и графически описать зависимость  $\lg p_{\text{O}_2}$  от состава шпинельной фазы в интервале температур 1100–1270 К. Для иллюстрации на рис. 1 и рис. 2 приведены зависимости  $\lg(p_{\text{O}_2, \text{атм}})$  от состава шпинели, находящейся в равновесии с низкокислородными фазами при температурах 1273 К и 1213 К.

Согласно работе [10], рис. 3, при самых низких  $p_{\text{O}_2}$  шпинель находится в равновесии с вюститным раствором. Состав ее практически не от-

личается от чистого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Значения  $p_{\text{O}_2}$  для равновесной смеси  $\text{FeO}_x$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  заимствованы из работы [9].

При давлениях кислорода вплоть до рассчитанных по формуле

$$\lg p_{\text{O}_2}^{(I)} = \left( -\frac{22720}{T} + 11,16 \right) \pm 0,2 \quad (1)$$

шпинельный раствор сопряжен с металлической фазой, которая представляет собой практически чистую медь, насыщенную кислородом. Зависимость (1) получена по данным работ [2, 3, 5, 10].

По достижении  $p_{\text{O}_2}^{(I)}$  реализуется моновариантное равновесие шпинельный раствор + металл + дельта-фоссит. При более высоких  $p_{\text{O}_2}$  шпинельный раствор не находится в равновесии с металлической фазой.

При температурах выше 1250 К в интервале давлений кислорода  $p_{\text{O}_2}^{(I)} - p_{\text{O}_2}^{(II)}$ ,

$$\lg p_{\text{O}_2}^{(II)} = -\frac{10446}{T} + 7,438, [3]$$

шпинельный раствор находится в равновесии с дельта-фосситом. Здесь и далее давление кислорода выражено в атмосферах. В условиях, когда  $p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}^{(II)}$  наблюдается равновесие трех конденсиро-

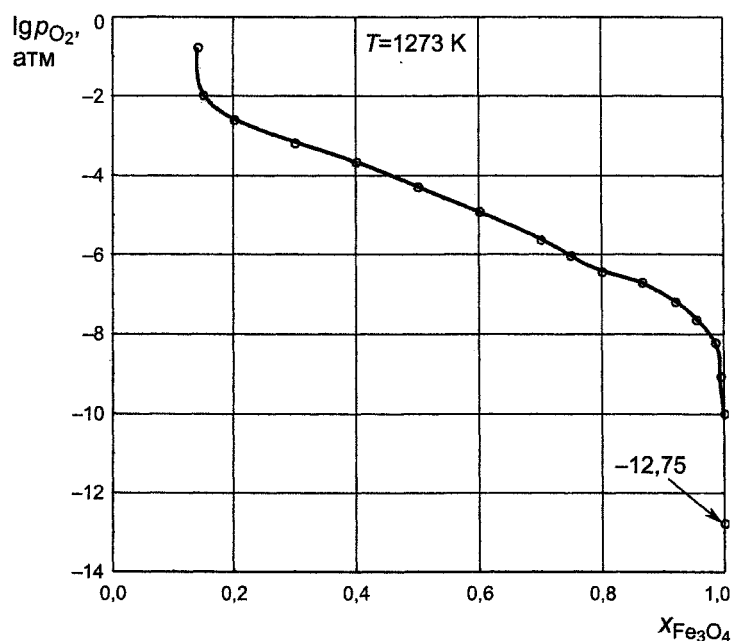


Рис. 1. Зависимость равновесного давления кислорода над шпинельным раствором, находящимся в равновесии с низкокислородными фазами, от состава раствора при  $T=1273$  К



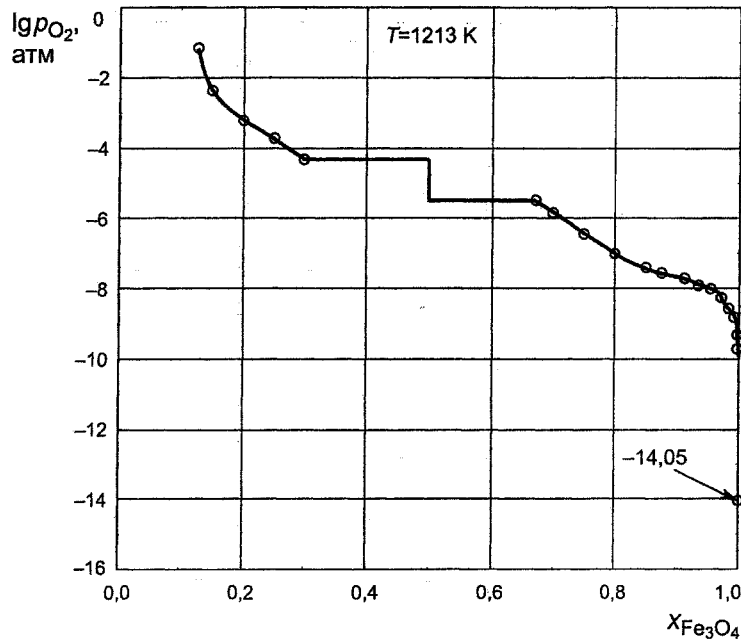


Рис. 2. Зависимость равновесного давления кислорода над шпинельным раствором, находящимся в равновесии с низкокислородными фазами, от состава раствора при T=1213 К

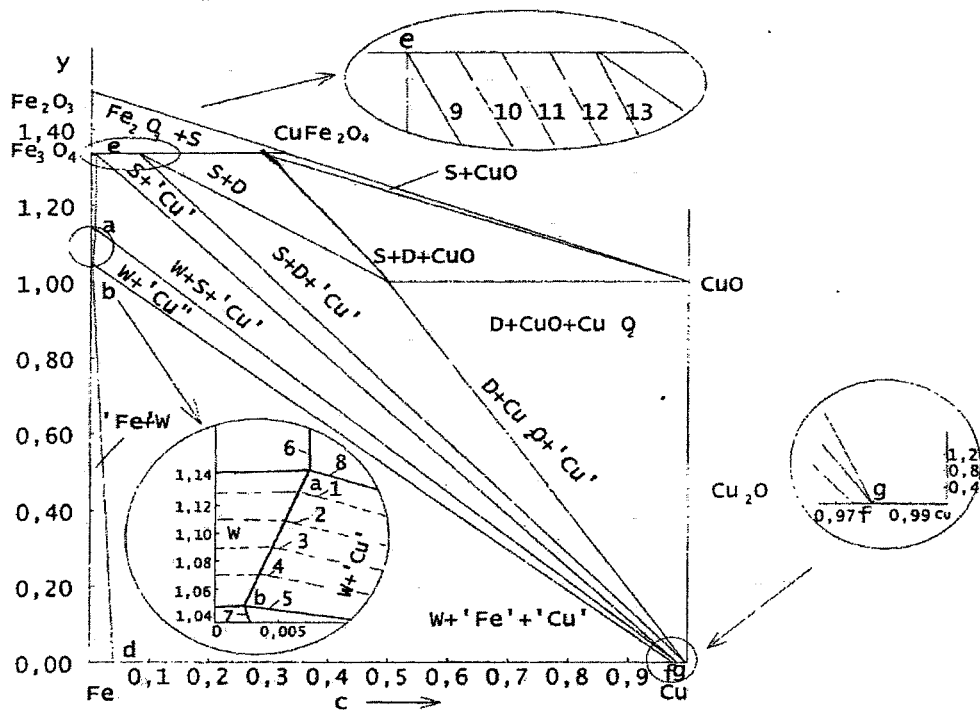


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Fe-Cu-O при 1273 К  $-\lg p_{O_2}$ : 1 - 13,03; 2 - 13,49; 3 - 13,95; 4 - 14,42; 5, 7 - 14,88; 6, 8, 9 - 12,56; 10 - 10,02; 11 - 7,35; 12 - 7,02; 13 - 6,68

ванных фаз: шпинельный раствор + делафоссит + CuO. Состав шпинельной фазы в этих условиях мало изменяется с температурой. По данным работ [2, 8, 5, 6] зависимость состава шпинели от температуры в интервале 1000-1700 К может быть выражена уравнением

$$x_{Fe_3O_4} = 1,137 - 2,167 \cdot 10^{-4} T.$$

При  $T < 1250$  К область гомогенности шпинельной фазы расслаивается на две области. Бога-

тая  $Fe_3O_4$  область при заданной температуре стабильна до  $p_{O_2} = p_{O_2}^{(III)}$ ,

$$\lg p_{O_2}^{(III)} = -\frac{29068}{T} + 18,46, [10]$$

а фаза на основе  $CuFe_2O_4$  стабильна при  $p_{O_2} \geq p_{O_2}^{(IV)}$

$$\lg p_{O_2}^{(IV)} = \frac{18060}{T} - 19,22 [10].$$

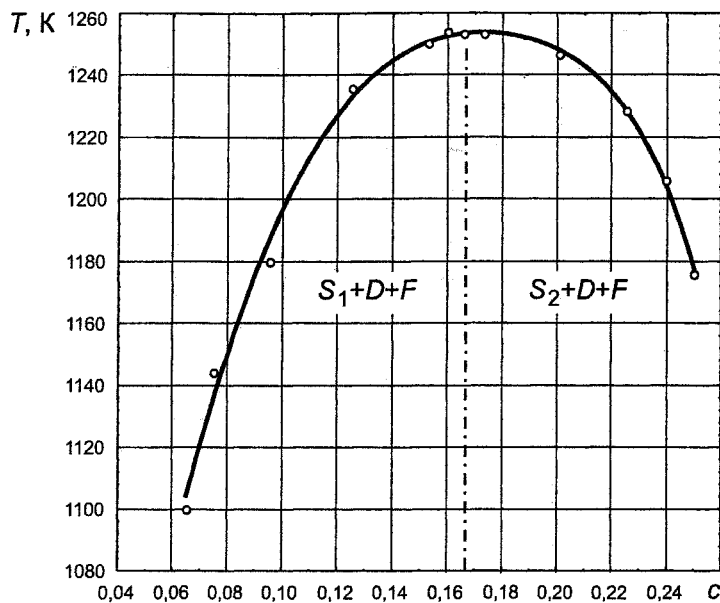


Рис. 4. Состав шпинельных фаз в условиях моновариантного равновесия с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuFeO}_2$ .  $S_1$  – шпинельный раствор на основе магнетита,  $S_2$  – шпинельный раствор на основе феррита, D – делафоссит, F – гематит

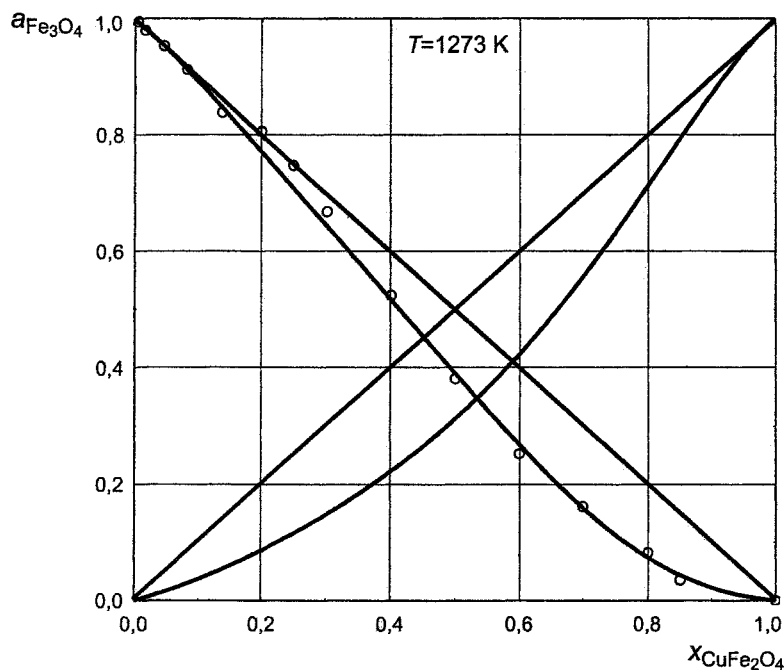


Рис. 5. Активность  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuFeO}_2$  в шпинельном растворе при  $T = 1273 \text{ K}$

Растворы не сопряжены друг с другом. Равновесными фазами насыщенных растворов являются  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и делафоссит ( $\text{CuFeO}_2$ ). Составы шпинельных фаз в условиях моновариантных равновесий с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuFeO}_2$  приведены на рис. 4. Левая ветвь «купола» распада определяет предельной содержание  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в фазе на основе магнетита, а правая – на основе феррита меди.

Полученные зависимости  $\lg p_{\text{O}_2} = f(x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})$  позволили рассчитать активности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в шпинельном растворе, используя условия равновесия и уравнение Гиббса–Дюгема:

Концентрационные зависимости активности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в шпинельном растворе представлены на рис. 5 и рис. 6. При  $T = 1273 \text{ K}$  в условиях равновесия шпинели с металлом активность  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  практически равна молярной доле  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В дальнейшем наблюдаются отрицательные отклонения от закона

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \int_{p_{\text{O}_2}^{(i)}}^{p_{\text{O}_2}^{(ii)}} \frac{2c}{(c-1)} d \ln p_{\text{O}_2} + \int_{p_{\text{O}_2}^{(i)}}^{p_{\text{O}_2}^{(ii)}} \frac{c}{2c-1} d \ln p_{\text{O}_2}.$$

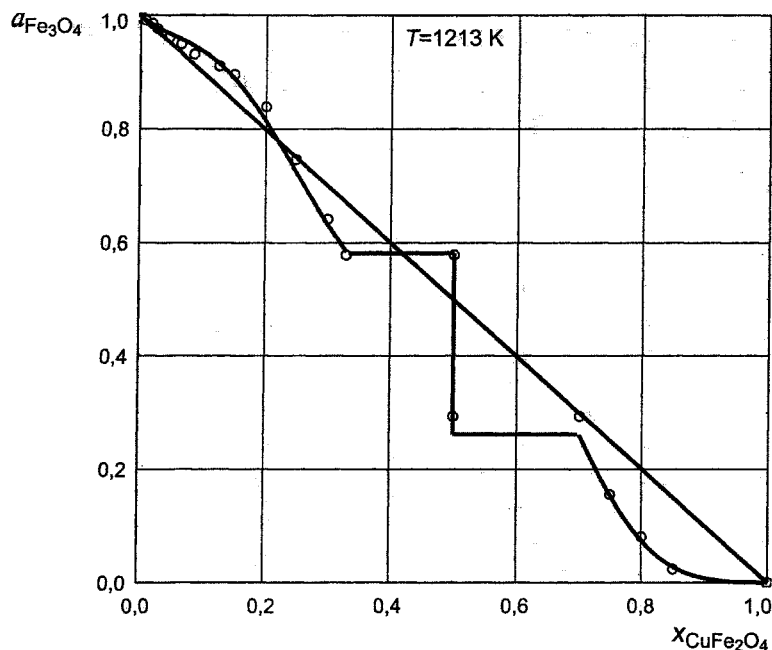


Рис. 6. Активность  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в шпинельном растворе при  $T=1273\text{ K}$

Рауля, возрастающие по мере уменьшения содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в растворе.

Для описания зависимости активности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  от состава раствора и температуры при  $T > 1250\text{ K}$  применили модель субрегулярного раствора  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ :

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times \exp \left\{ \frac{\left( (1-x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2 (w_1 + (1-x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})) \right) (1-3x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) w_2}{RT} \right\}, (2)$$

где  $w_1 = 21132 - 18,992T$ ,  $w_2 = -224304 + 174,409T$  (1253–1273 K). Расчеты по формуле (2) сопоставлены с опытными данными на рис. 5. Согласие достаточное, чтобы эту модель применить для описания зависимости активности дельтафосфита от состава раствора. Эта зависимость при  $T=1273\text{ K}$  приведена на рис. 5.

С понижением температуры при равновесии с металлом проявляется тенденция к положительным отклонениям от закона Рауля, которая явно проявляется при  $T=1250\text{ K}$ . Ниже 1250 K отклонения от закона Рауля знакопеременные для раствора на основе магнетита и отрицательные для раствора на основе феррита меди (рис. 6).

#### Литература

1. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. – Л.: Химия, 1967.
2. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. Диаграмма «давление кислорода – состав» в системе Cu–Fe–O при 1000 °C // ЖФХ. – 1969. Т. 43. – № 6. – С. 1636–1637.
3. Schaefer S.C., Hundley G.L., Block F.E. and

other. Phase Equilibria and X-Ray Diffraction Investigation of the System Cu–Fe–O // Metal. Trans. – 1970. – V. 1. – № 9. – P. 2557–2561.

4. Katsutoshi O., Yoshihiro I., Ario Y. and other. The Equilibrium Phase Diagram of Cu–Fe–O System // J. Japan Inst. Metals. – 1972. – V. 36. – № 7. – P. 701–704.

5. Paulsson H., Rosen E., Terman R. Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. Potentiometric determination of the stability of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  using a galvanic cell involving stabilized  $\text{ZrO}_2$  as solid electrolyte // Chem. Scr. – 1975. – V. 8. – № 5. – P. 193–196.

6. Fredriksson M., Rosen E. Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. On phase relations and equilibrium oxygen pressures in the system Cu– $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Fe}_3\text{O}_4$  at temperatures 1100–1300 K // Chem. Scr. – 1976. – V. 9. – № 3. – P. 118–121.

7. Eriksson G., Tegman R. Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. Determination of the stability of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  by emf measurements using stabilized  $\text{ZrO}_2$  as solid electrolyte // Chem. Scr. – 1976. – V. 10. – № 4. – P. 164–167.

8. Jacob K.T., Fitzner K., Alcock C.B. Activities in the spinel Solid Solution. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Ternary Phases in the System Cu–Fe–O // Metal. Trans. – 1977. – V. 8B. – № 3. – P. 451–460.

9. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н., Варшавский М.Т., Михайлов Г.Г. Физико-химические свойства вюститита и его растворов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987.

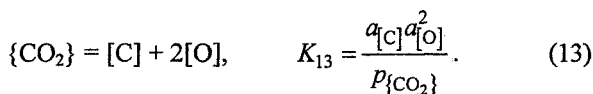
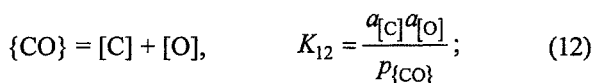
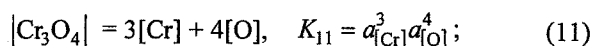
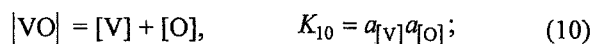
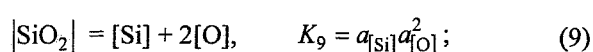
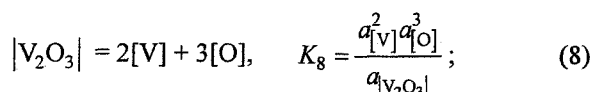
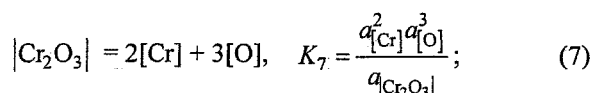
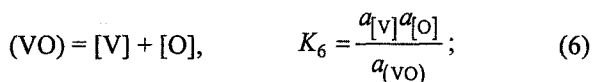
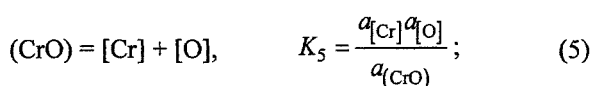
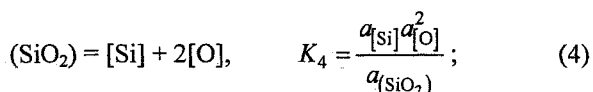
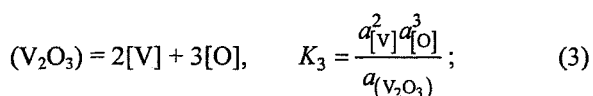
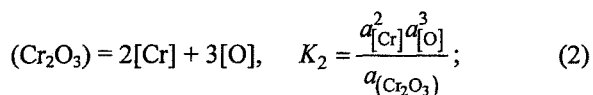
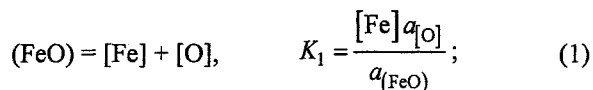
10. Катков А.Э., Лыкасов А.А. Фазовые равновесия твердых растворов со структурой шпинели в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ – $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39. – № 2. – С. 223–226.

# ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ СИСТЕМ Fe–V–Cr (Mn)–Si–O–C\*

Л.А. Чернова, Г.Г. Михайлов

В настоящее время в научной литературе содержится значительный экспериментальный материал по процессам взаимодействия кислорода, растворенного в жидком металле, с компонентами металлических расплавов. Представляется возможным на основе накопленного материала решить задачу систематизации экспериментальных данных по проблеме взаимодействия между компонентами жидких сплавов, приводящего к образованию неметаллических фаз. В качестве основного метода решения задачи выбран разработанный метод построения особых диаграмм состояния. Применение метода позволяет установить связь между составом жидкого металла и возможностью существования различных типов равновесных с ним неметаллических фаз, а также соответствующее изменение фазовых равновесий при изменении внешних условий, либо состава металлического расплава. Причем изменение состава жидкого металла на тысячные доли процента может привести к радикальным изменениям природы равновесия. Состав равновесного жидкого металла определяется на некоторой сложной концентрационной поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ), а состав сопряженных равновесных неметаллических фаз на другой поверхности, которая соответствует диаграммам состояния оксидных и прочих неметаллических фаз, устойчивых при исследуемых температурах. Границы областей составов металла, равновесного с различными неметаллическими фазами постоянного и переменного состава, устанавливаются, решая совместно уравнения их констант равновесия реакций, протекание которых возможно в данной системе.

На основании изучения бинарных и тройных диаграмм состояния выполнен термодинамический анализ процессов взаимодействия кислорода, хрома, ванадия, кремния и углерода в жидком железе. Установлено, что в равновесии с жидким металлом могут находиться следующие оксидные фазы: оксидные расплавы 1 (высокожелезистый) и 2 (высококремнеземистый), содержащие FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CrO, VO, твердый раствор оксидов [Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], твердые SiO<sub>2</sub>, VO и Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В присутствии углерода возможно образование газовой фазы, состоящей из CO, CO<sub>2</sub>. Химические реакции образования этих фаз и соответствующие константы равновесия имеют следующий вид.



Температурные зависимости констант равновесия приведены в табл. 1.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № p2004урчел04-0396068).

Таблица 1  
Зависимость констант равновесия от температуры

Реакция	lg K = -A/T + B	
	A	B
(FeO) = [Fe] + [O]	6320	4,734
(SiO <sub>2</sub> ) = [Si] + 2[O]	30225	11,56
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 2[Cr] + 3[O]	33460	14,85
(V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 2[V] + 3[O]	39303	15,90
(MnO) = [Mn] + [O]	12175	5,45
(CrO) = [Cr] + [O]	8203	4,51
(VO) = [V] + [O]	11760	5,06
FeO  = [Fe] + [O]	8069	5,80
MnO  = [Mn] + [O]	15017	6,77
FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   = [Fe] + 2[Al] + 4[O]	58522	26,48
MnV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   = [Mn] + 2[Al] + 4[O]	660878	27,76
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   = [Fe] + 2[Cr] + 4[O]	51870	24,48
MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   = [Mn] + 2[Cr] + 4[O]	55600	24,19
SiO <sub>2</sub>   = [Si] + 2[O]	31100	12,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = 2[Cr] + 3[O]	40014	17,37
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = 2[V] + 3[O]	45430	18,617
Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   = 3[Cr] + 4[O]	53352	23,51
{CO} = [C] + [O]	1168	-2,07
{CO <sub>2</sub> } = [C] + 2[O]	9616	2,51

Активности компонентов твердого раствора оксидов [Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] рассчитывали по теории регулярных растворов ( $Q_{12} = 16\,740$  Дж/моль). Активности компонентов оксидного расплава (FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) рассчитывали по теории субрегулярных ионных растворов. Общая формула для расчета активности компонента  $s$  в оксидном расплаве имеет вид [1]:

$$\begin{aligned}
 RT \ln a_s = & v_s [RT \ln x_s + \\
 & + \sum_{i=1}^{s-1} (x_i^3 Q_{iis} + 2x_i^2 x_s Q_{iiss} + 3x_i x_s^2 Q_{iiss}) + \\
 & + \sum_{j=s+1}^m (3x_s^2 x_j Q_{ssj} + 2x_s x_j^2 Q_{ssj} + x_j^3 Q_{sij}) - \\
 & - 3 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (x_i^3 x_j Q_{ijij} + x_i^2 x_j^2 Q_{ijij} + x_i x_j^3 Q_{ijij}) + \\
 & + \sum_{i=1}^{s-2} \sum_{j=i+1}^{s-1} (x_i^2 x_j Q_{ijis} + x_i x_j^2 Q_{ijis} + 2x_i x_j x_s Q_{ijis}) + \\
 & + \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^m (x_i^2 x_k Q_{iisk} + 2x_i x_s x_k Q_{iisk} + x_i x_s^2 Q_{iisk}) + \\
 & + \sum_{j=s+1}^{m-1} \sum_{k=s+2}^m (2x_s x_j x_k Q_{ssjk} + x_j^2 x_k Q_{sjjk} + x_j x_k^2 Q_{sjkk}) - \\
 & - 3 \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=i+2}^m (x_i^2 x_j x_k Q_{ijk} + x_i x_j^2 x_k Q_{ijk} + x_i x_j x_k^2 Q_{ijk}) + \\
 & + \sum_{i=1}^{s-3} \sum_{j=i+1}^{s-2} \sum_{k=j+1}^{s-1} x_i x_j x_k Q_{ijks} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{i=1}^{s-2} \sum_{j=i+1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^m x_i x_j x_k Q_{ijks} + \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_k x_l Q_{iskl} + \\
 & + \sum_{j=s+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_j x_k x_l Q_{sjkl} - \\
 & + \sum_{i=1}^{m-3} \sum_{j=i+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_j x_k x_l Q_{ijkl} \Big].
 \end{aligned}$$

Здесь  $x_i$  – ионные доли катионов компонентов оксидного расплава;  $Q_{ijkl}$  – энергетические параметры теории. При расчетах используется часть общей формулы, где количество компонентов в индексе параметра  $Q_{ijkl}$  не превышает трех.

Подобранные энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для оксидного расплава FeO–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> приведены в табл. 2.

В связи с отсутствием надежных литературных данных по диаграммам состояния с CrO и VO их активности приравнивали ионным долям (по теории совершенных ионных растворов).

Активности компонентов металлического расплава рассчитывали по теории Вагнера с использованием параметров взаимодействия, численные значения которых приведены в табл. 3.

Таблица 2  
Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для оксидного расплава FeO–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–MnO

Система	$Q_{ijkl}$ , Дж/моль		
FeO–V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14 650	25 100	23 000
FeO–Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 360	26 700	5 400
FeO–SiO <sub>2</sub>	960	-34 100	50 500
FeO–MnO	0	0	0
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17 150	34 300	17 150
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	71 150	142 300	71 150
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –MnO	0	0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	49 950	83 500	64 200
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –MnO	0	0	0
FeO–V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62 800	79 500	77 600
FeO–V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	230 200	418 500	376 650
FeO–V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –MnO	0	0	0
FeO–Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	50 200	113 000	146 500
FeO–Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –MnO	0	0	0
FeO–SiO <sub>2</sub> –MnO	83 700	125 550	104 650
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	0	0	376 650
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –MnO	0	0	0
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> –MnO	209 250	-418 500	334 800
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> –MnO	0	0	0

Таблица 3

Параметры взаимодействия компонентов  $e_i^j$   
в жидком металле при  $T = 1873 \text{ K}$

Элемент <i>i</i>	Элемент <i>j</i>					
	Si	Mn	V	Cr	O	C
Si	0,14	0,03	0,025	-0,0003	-0,176	0,187
Mn	0,06	0	0,0057	0,0039	-0,072	-0,055
V	0,0425	0,0053	0,015	0	-0,534	-0,327
Cr	-0,0006	0,0037	0	-0,0003	-0,133	-0,104
O	-0,1	-0,021	-0,168	-0,041	-0,2	-0,45
C	0,08	-0,012	-0,077	-0,024	-0,34	0,14

Построены поверхности растворимости компонентов в жидком металле (ПРКМ) системы Fe-V-Cr-Si-O. Изучено влияние температуры, содержания углерода и хрома или ванадия на строение ПРКМ. На рис. 1-3 приведены изотермические изосоставные сечения ПРКМ системы Fe-V-Cr-Si-O-C при  $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . В области I заданы составы жидкого металла, равновесного с кремнеземом, в области II - с твердыми растворами ванадия и хрома трехвалентных, в области III - с высокожелезистым оксидным расплавом, в области IV - с высококремнеземистым оксидным расплавом, в области V - с газовой фазой, состоящей из CO и CO<sub>2</sub>. Тонкими линиями нанесены изокислородные сечения ПРКМ.

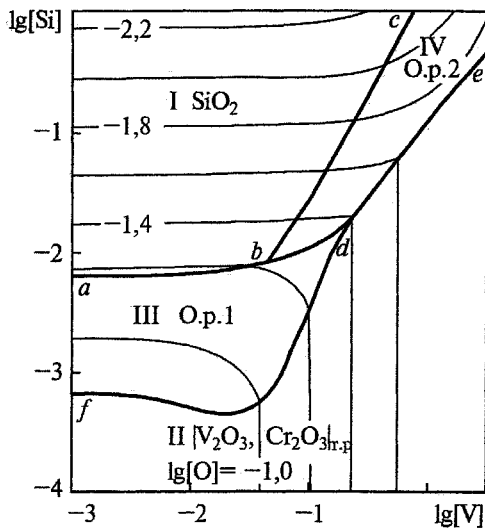


Рис. 1. Сечение ПРКМ системы Fe-V-Cr-Si-O-C при  $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $[\text{Cr}] = 0,25 \text{ мас.}\%$

Ванадий вводят в сталь обычно на десятые доли процента, а хрома во многих конструкционных марках стали содержится около 1,5 мас. %. При этих концентрациях наиболее вероятно образование в равновесии с жидким металлом твердого раствора оксидов ванадия и хрома трехвалентных и практически чистого жидкого SiO<sub>2</sub>. Твердый SiO<sub>2</sub> может образовываться только при концентрации ванадия не более 0,3 мас. %, если содержание хрома в металле 1,5 мас. %. При содержании хрома в жидком металле выше 10 мас. % возможно

образование Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а при содержании ванадия в металле выше 8 мас. % - VO.

Также было изучено влияние температуры и состава жидкого металла на образование неметаллических включений в системе Fe-V-Mn-Si-O. На рис. 4, 5 приведены изотермические изосоставные сечения ПРКМ системы Fe-V-Mn-Si-O для различных содержаний марганца. Исходные данные для расчетов ПРКМ представлены в табл. 1-3. Активности компонентов

твердых растворов оксидов  $[\text{FeO}, \text{MnO}]$  и шпинелей  $[\text{FeV}_2\text{O}_4, \text{MnV}_2\text{O}_4]$  приравнивали их мольным долям (по теории совершенных ионных растворов).

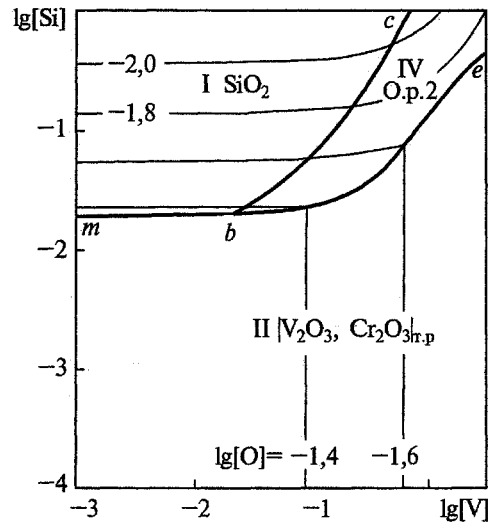


Рис. 2. Сечение ПРКМ системы Fe-V-Cr-Si-O-C при  $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $[\text{Cr}] = 1,5 \text{ мас.}\%$

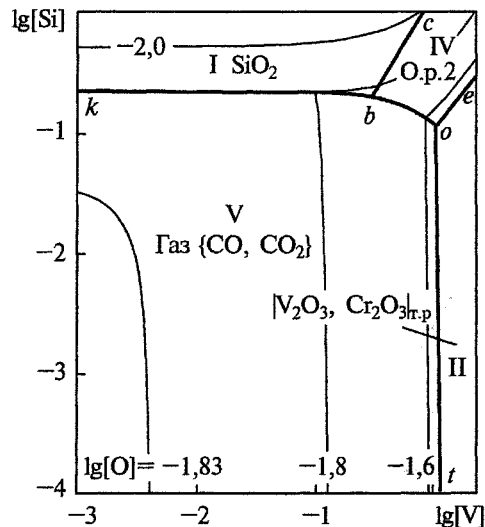


Рис. 3. Сечение ПРКМ системы Fe-V-Cr-Si-O-C при  $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Cr}] = 1,5 \text{ мас.}\%$ ,  $[\text{C}] = 0,2 \text{ мас.}\%$ ,  $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$

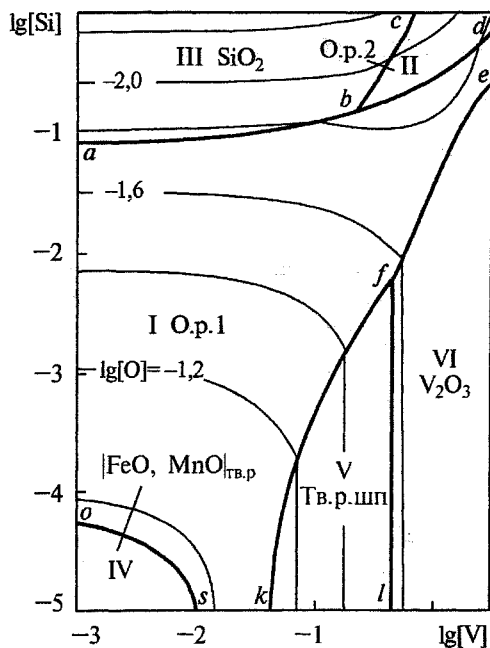


Рис. 4. Сечение ПРКМ системы Fe-V-Mn-Si-O-C при  $T = 1600\text{ }^\circ\text{C}$  и  $[\text{Mn}] = 0,4\text{ мас.}\%$ . Тв. р. шп –  $[\text{FeV}_2\text{O}_4, \text{Mn V}_2\text{O}_4]$

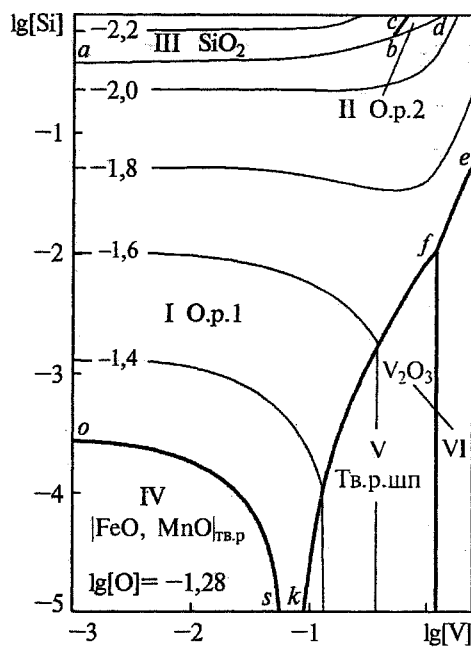


Рис. 5. Сечение ПРКМ системы Fe-V-Mn-Si-O-C при  $T = 1600\text{ }^\circ\text{C}$  и  $[\text{Mn}] = 1\text{ мас.}\%$

Марганец в ванадийсодержащий металл вводят на 0,4–1 мас.%, а кремний – на десятые доли процента. При таких концентрациях наиболее вероятно образование жидких неметаллических включений и оксида ванадия трехвалентного (при пониженном содержании марганца). Та же картина наблюдается и в присутствии углерода, если его концентрация не более 0,2 мас.%

Полученные диаграммы позволяют объяснить многообразный фазовый состав неметаллических

включений в сталях, легированных хромом, ванадием и раскисленных кремнием и марганцем.

#### Литература

1. Вильгельм Е.М., Михайлов Г.Г. К термодинамике ионных растворов // Физико-химические исследования металлургических процессов: Сб. науч. тр. (УПИ). – Свердловск: Изд-во УПИ, 1978. С. 63–69.

## УСЛОВИЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМИТОВ

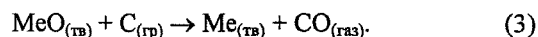
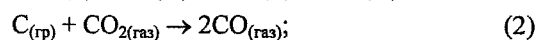
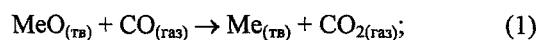
*В.П. Чернобровин, А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев*

Возможности интенсификации процессов восстановления определяются как особенностями взаимодействия оксидов с восстановителем, так и химическими и фазовыми превращениями в компонентах руды и в углеродсодержащем восстановителе при изменении температуры и окислительно-восстановительных условий по ходу плавки. Термодинамический анализ в сочетании с кинетическими исследованиями позволяют установить условия и механизм протекающих взаимодействий. На их основе становится возможной разработка конкретных технологических способов интенсификации процессов восстановления. В настоящей работе рассматриваются и обсуждаются существующие представления о механизме восстановления и термодинамические возможности интенсификации карботермического восстановления твердых хромсодержащих оксидных материалов при температурах до 1500 °С.

В настоящее время широкое распространение получило мнение, что восстановление твердых оксидов твердым углеродом осуществляется через газовую фазу, а роль контактно-диффузионных взаимодействий незначительна. Более спорным является вопрос о том, какой газообразный реагент обеспечивает взаимодействие между твердыми оксидами и восстановителем и наблюдаемую на практике высокую скорость восстановления.

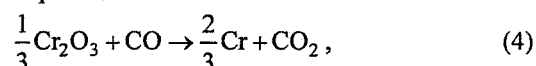
При температуре менее 750...800 °С, когда скорость реакции газификации графита двуокисью углерода очень мала, т.е. реакция практически не идет из-за кинетических затруднений, экспериментально доказано, что начальные стадии восстановления осуществляются за счет непосредственного взаимодействия твердого углерода с оксидом, и чем совершеннее контакт между частицами, тем больше скорость восстановления [1, 2].

При температурах выше 800 °С, когда реакция газификации графита двуокисью углерода получает заметное развитие, считается, что восстановливающим газообразным компонентом может быть монооксид углерода СО. В этом случае процесс карботермического восстановления описывается «двухстадийным» механизмом:



В этой схеме роль графита сводится к регенерации восстановителя СО в реакции газификации (2). В связи с рассматриваемым механизмом практиче-

ский интерес представляет вопрос о восстановительной способности СО по отношению к термодинамически прочным хромсодержащим оксидам, таким как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  и др. В работе Елотиной В.П. с сотрудниками [2] выполнен термодинамический анализ реакции



$$\Delta G_T^0 = 23310 + 2,86 \cdot T \cdot \ln T - 12,03, \text{ ккал/моль}$$

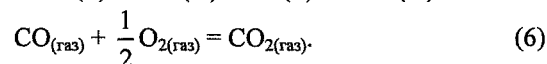
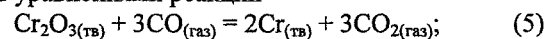
и из условия

$$\Delta G_T^0 + RT_{\text{н.в}} \ln \frac{(p_{\text{CO}_2})_{\text{факт}}}{(p_{\text{CO}})_{\text{факт}}} = 0,$$

где  $T_{\text{н.в}}$  – температура начала взаимодействия;  $(p_{\text{CO}_2})_{\text{факт}}$  и  $(p_{\text{CO}})_{\text{факт}}$  – фактические парциальные давления газообразных участников реакции, определено значение  $T_{\text{н.в}} = 1800 \text{ К}$  (1527 °С) при  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-5}$  атм. Из-за невозможности поддержания столь низких значений парциального давления  $\text{CO}_2$  в реальных процессах делается вывод о том, что окись углерода не может быть использована для получения металлов из таких прочных оксидов, как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и т.п. Замена хрома на карбиды хрома в качестве продуктов восстановления дает понижение  $T_{\text{н.в}}$ , но принципиально выводов не меняет.

Нами проанализированы термодинамические условия равновесия при восстановлении оксида хрома монооксидом углерода в присутствии графита и без него.

В отсутствие графита равновесие можно описать уравнениями реакций



Последняя реакция используется для того, чтобы оценить равновесное парциальное давление кислорода и при необходимости сопоставить его с упругостью диссоциации оксидов. Трехкомпонентная система Fe–Cr–O при равновесии трех фаз (оксид хрома, хром, газовая фаза) и постоянном общем давлении  $P = 1$  атм имеет одну степень свободы. Это означает, что из четырех переменных параметров, описывающих состояние системы (температура; парциальные давления СО,  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ ), независимым является один. Задавая значение одного из параметров, значения остальных можно рассчитать из трех уравнений связи между параметрами:



$$K_p(5) = \frac{P_{CO_2}^3}{P_{CO}^3}; \quad \lg K_p(5) = -13\,730/T - 0,80;$$

$$K_p(6) = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{0,5}}; \quad \lg K_p(6) = 14\,767/T - 4,575;$$

$$P_{CO} + P_{CO_2} + P_{O_2} = P.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Каждой температуре соответствует свой состав газовой фазы.

Чтобы происходило восстановление оксида хрома в соответствии с реакцией (5), необходимо постоянно смещать равновесие в сторону продуктов реакции. Это возможно осуществить несколькими способами. При постоянной температуре можно увеличивать содержание CO, нагнетая его в систему, или отводить из системы CO<sub>2</sub>, тем самым понижая P<sub>CO<sub>2</sub></sub> до равновесных значений и меньше. Если отсутствует возможность регулировать состав газовой фазы, то восстановление возможно

Таблица 1

Температурная зависимость равновесного состава газовой фазы

T, °C	Парциальные давления компонентов, атм		
	P <sub>CO</sub>	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>3</sup>	P <sub>O<sub>2</sub></sub>
1200	0,99958	0,42	2,26 · 10 <sup>-18</sup>
1235	0,99950	0,50	9,00 · 10 <sup>-18</sup>
1300	0,99933	0,67	1,06 · 10 <sup>-16</sup>
1400	0,99900	1,00	3,12 · 10 <sup>-15</sup>
1500	0,99858	1,42	6,29 · 10 <sup>-14</sup>
1600	0,99805	1,95	9,19 · 10 <sup>-13</sup>
1700	0,99741	2,59	1,02 · 10 <sup>-11</sup>
1800	0,99665	3,35	9,04 · 10 <sup>-11</sup>
1900	0,99577	4,23	6,53 · 10 <sup>-10</sup>
2000	0,99477	5,23	3,96 · 10 <sup>-9</sup>

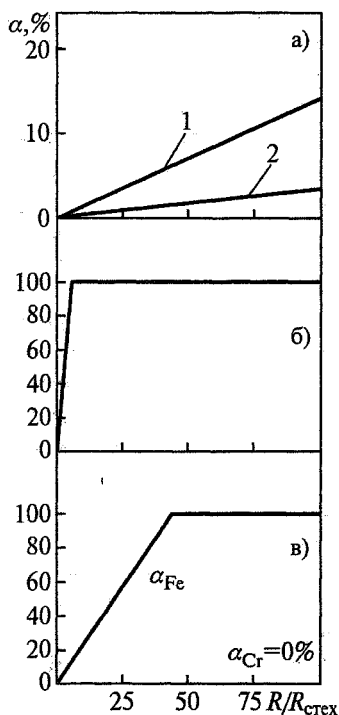
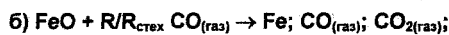
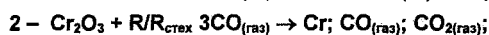
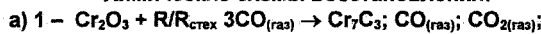


Рис. 1. Восстановление твердых оксидов газообразным CO при 1400 °C в зависимости от избытка восстановителя.

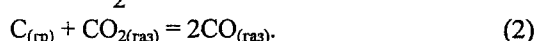
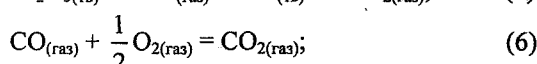
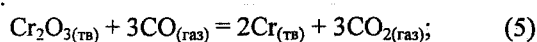
Химические схемы восстановления:



лишь в результате постоянного повышения температуры, когда каждому новому значению температуры будет соответствовать новый состав газовой фазы с повышающимся, но все-таки крайне низким, значениями концентрации CO<sub>2</sub>. На рис. 1 приведены результаты расчета степени восстановления оксидов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при 1400 °C в зависимости от избытка газообразного восстановителя. Для обозначения избытка восстановителя используется множитель R/R<sub>стех</sub>, который показывает, во сколько раз исходное количество восстановителя превышает стехиометрический расход R<sub>стех</sub>, вычисленный на основе уравнения химической реакции восстановления. Расчеты, выполненные с использованием программного комплекса «АСТРА-4» [3], моделировали последовательность действий: стехиометрическое количество CO добавляли к одному моллю оксида и рассчитывали, какие продукты и в каком количестве получатся из этих исходных веществ при 1400 °C и общем давлении 1 атм. В следующем расчете количество восстановителя увеличивали в R/R<sub>стех</sub> раз, добавляли увеличенное количество восстановителя к 1 моллю оксида, затем рассчитывали количества продуктов при тех же самых температуре и давлении и т.д. Из результатов расчетов следует, что газообразный CO является хорошим восстановителем по отношению к Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: достаточно 5-кратного избытка CO по сравнению со стехиометрически необходимым, чтобы восстановить все железо. Оксид Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> восстанавливается труднее: при стехиометрическом расходе степень

восстановления составляет всего 0,09 % при восстановлении до хрома и 0,13 % при восстановлении до карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . 100-кратный избыток  $\text{CO}$  повышает степень восстановления до 8,5 и 14 % соответственно. По отношению к хромиту железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  монооксид углерода оказывается еще более слабым восстановителем: для полного восстановления железа требуется 40-кратный избыток восстановителя, а хром начинает восстанавливаться лишь при 150-кратном избытке  $\text{CO}$ .

В присутствии графита равновесие описывается следующими уравнениями химических реакций:



Трехкомпонентная система  $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{O}$  при равновесии четырех фаз (оксид хрома, графит, хром, газовая фаза) и постоянном давлении  $P$  является невариантной. Это означает, что восстановление осуществляется при фиксированной температуре и неизменном составе газовой фазы. Из решения системы уравнений связи

$$K_p(5) = \frac{P_{\text{CO}_2}^3}{P_{\text{CO}}^3};$$

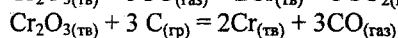
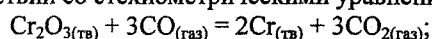
$$K_p(6) = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}};$$

$$K_p(2) = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}; \quad \lg K_p(2) = -9000/T + 9,27;$$

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{O}_2} = P$$

установлены следующие параметры равновесного состояния при общем давлении  $P = 1$  атм;  $T = 1235$  °C:  $P_{\text{CO}} = 0,99950$  атм;  $P_{\text{CO}_2} = 0,50 \cdot 10^{-3}$  атм;  $P_{\text{O}_2} = 9,00 \cdot 10^{-18}$  атм. Как видно, равновесный состав газовой фазы в присутствии твердого углерода совпадает с составом газовой фазы при восстановлении только газообразным  $\text{CO}$  при этой же температуре (см. табл. 1). В данном случае равновесный состав газа не является достаточным параметром для сравнения восстановительной способности  $\text{CO}$  и твердого углерода, действующего как восстановитель через газообразный реагент  $\text{CO}$ .

Критерием восстановительной способности  $\text{CO}$  и твердого углерода может служить количество восстановителя, необходимое для восстановления одного и того же количества оксида. В соответствии со стехиометрическими уравнениями



для восстановления 1 моля  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  необходимо 3 моля молекул  $\text{CO}$  или 3 моля атомов углерода. Термодинамические расчеты показывают, что при температуре чуть выше 1235 °C 3 моля углерода обеспечивают полное восстановление оксида хрома, а

3 моля  $\text{CO}$  – всего лишь десятые доли процента. С этой точки зрения можно сказать, что твердый углерод, действительно, является более сильным восстановителем, чем газообразный  $\text{CO}$ .

При объяснении механизма восстановления оксидов твердым углеродом возникает противоречие. С одной стороны, экспериментально наблюдаемые параметры восстановления, такие как температура начала восстановления, расход восстановителя, степень восстановления, отвечают «твердофазному» взаимодействию графита с углеродом и подтверждаются соответствующими термодинамическими расчетами. С другой стороны, экспериментально подтвержден «газофазный» механизм восстановления и доказана роль газовой фазы, однако газообразный  $\text{CO}$  как восстановитель не способен, с термодинамической точки зрения, обеспечить наблюдаемые результаты. Решение проблемы многие исследователи видят в поиске механизмов, которые удовлетворяли бы кинетике «газофазных» реакций и не противоречили термодинамическим результатам «твердофазного» взаимодействия.

Распространенным является мнение, что в присутствии твердого углерода работает своеобразный «химический насос», который за счет реакции газификации (2) уменьшает концентрацию  $\text{CO}_2$  и увеличивает концентрацию  $\text{CO}$ , чем и обеспечивается восстановление. Однако понизить концентрацию  $\text{CO}_2$  до значений меньших, чем равновесные, нельзя, поэтому использовать механизм газификации для термодинамического обоснования восстановления неправомерно. Руднотермическая плавка углеродистого феррохрома осуществляется в открытой печи, поэтому удаление газов из шихты и печного пространства в атмосферу можно условно представить как увеличение объема реакционного пространства по ходу процесса при неизменном общем давлении. Поддержание постоянства общего давления при увеличении объема достигается увеличением количества молекул  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе при их неизменном равновесном соотношении. Такое увеличение обеспечивается совместным протеканием реакций восстановления оксида металла и газификации углерода. В этом смысле реакцию газификации можно считать кинетическим «инструментом», который позволяет осуществить восстановление оксида металла углеродом при создании условий для расширения газовой фазы. В рудовосстановительной печи эти условия обеспечиваются легкостью фильтрации газов через слой шихты и удаления их из печного пространства.

Затруднение газоотвода должно приводить к снижению скорости и степени восстановления как за счет кинетических причин, так и за счет термодинамических (смещение равновесия в сторону исходных веществ). Например, при дериватографическом исследовании карботермического восстановления оксида хрома и хромовой руды Песчанского месторождения (Уфалейский массив) в

виде свободно засыпанной шихты и в виде прессовки наблюдается различие в скорости и степени восстановления (рис. 2). Из-за низкой пористости прессовки и затрудненного газоотвода скорость и степень восстановления  $\alpha$  оксидов в прессованной шихте ниже.

Важное значение газопроницаемости при восстановлении кусковых хромовых руд отмечено Кадарметовым Х.Н. [4]: крупнокристаллические руды восстанавливаются только с поверхности кусков; мелкокристаллические руды, состоящие из зерен хромита, вкрапленных в рыхлую газопроницаемую магнийсиликатную породу, восстанавливаются по всему объему куска руды. Аналогичные результаты получены Жакибековым Т.Б. и Такеновым Т.Д. [5] при изучении структуры кусков Кемпирсайской руды, извлеченных из нижних горизонтов рудовосстановительной печи. В глубине кусков, в трещинах между зернами хромшпинелида,

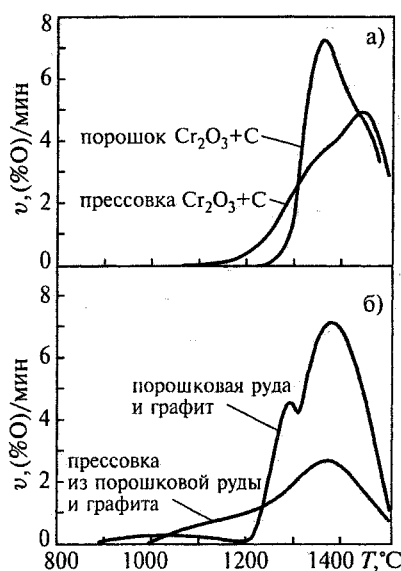


Рис. 2. Скорость карботермического восстановления оксида хрома (а), Песчанской хромовой руды (б) и степень восстановления  $\alpha$  при 1500 °С:  $\alpha = 71\%$  для смеси ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ +графит);  $\alpha = 59\%$  для прессовки из смеси ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ +графит);  $\alpha = 87\%$  для порошка руды с графитом;  $\alpha = 68\%$  для прессовки из порошка руды с графитом

обнаружено значительное количество металлических корольков с пониженным содержанием углерода (до 5,43 мас.%), с полностью восстановленным железом и частично восстановленным хромом. Авторы считают, что при отсутствии непосредственного контакта с коксом восстановление протекало за счет газовой фазы. В подтверждение газофазного механизма делается ссылка на кинетические исследования восстановления в лабораторных экспериментах.

Соответствие газофазного механизма термодинамическим характеристикам, например узкий температурный интервал восстановления, можно объяснить особенностями фазового состояния сис-

темы (нонвариантное равновесие): пока есть твердый углерод, существование оксида металла выше температуры начала взаимодействия является термодинамически неустойчивым состоянием, поэтому весь процесс восстановления может завершиться в узком температурном интервале, чуть превышающем температуру начала взаимодействия. Однако остается необъясненным следующее противоречие. Стехиометрический расход твердого углерода на восстановление, например,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляет 3 моля атомов углерода, газификация дает максимум 6 молей CO, но таким количеством молекул CO восстановить  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , с термодинамической точки зрения, не представляется возможным.

Нами выполнены эксперименты по карботермическому восстановлению оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  графитом, находящимся в смеси с порошками оксидов и отдельно от них (рис. 3).

Оксиды брали в виде порошков фракции менее 20 мкм, порошок графита марки ГЛ-1. Для простран-

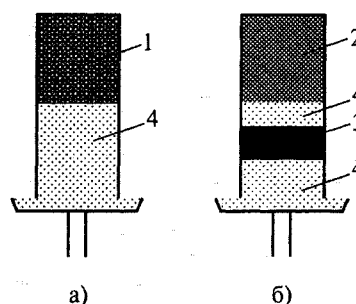


Рис. 3. Схема вариантов восстановления оксидов твердым углеродом: а) восстановление смеси оксида с графитом; б) восстановление оксида графитом через газовое пространство; 1 – смесь  $\text{Me}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_{(\text{гр})}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}$  или  $\text{Cr}$ ; 2 –  $\text{Me}_2\text{O}_3$ ; 3 – графит; 4 – корунд

ственного разделения порошков оксидов и графита использовали белый электрокорунд в виде зерен фракции 200...400 мкм (электрокорунд является практически инертным материалом в условиях эксперимента). Эксперименты проводили на дериватографе Q-1500D, в алуновом тигле высотой 20 мм, диаметром 8 мм, нагрев до 1500 °С в динамическом режиме со скоростью нагрева 15 °С/мин, примерно соответствующей скорости прогрева шихты в рудовосстановительной печи. Результаты приведены на рис. 4 в виде графиков зависимости степени восстановления  $\alpha$  от температуры. Степень восстановления рассчитывали по потере массы образца. Предварительно были проведены холостые опыты (без оксидов) для определения угара графита.

При раздельном расположении реагентов степень восстановления оказалась значительно меньше. Возможно, это объясняется не только низкой восстановительной способностью CO, но и малой скоростью газификации графита. Чтобы разделить эти эффекты, провели дополнительный опыт с раздельным расположением реагентов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и графита (см. рис. 4), с нагревом до 1300 °С и после-

дующей выдержкой вплоть до полной газификации графита, взятого в избытке в количестве 5 моль. Из результатов, приведенных на рис. 4, видно, что даже избытка графита не хватило для полного восстановления оксида  $Fe_2O_3$ . Результаты эксперимента согласуются с термодинамическими выводами о незначительной восстановительной способности газообразного CO.

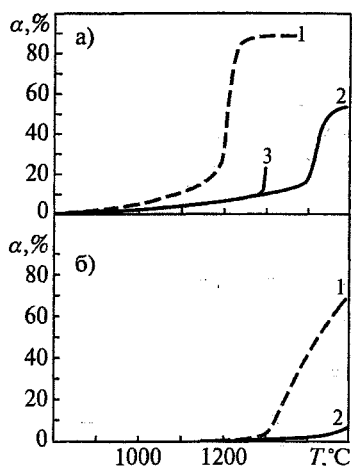
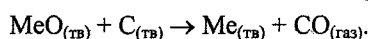
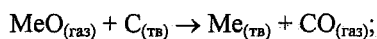
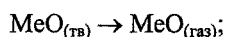


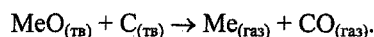
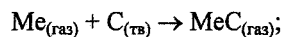
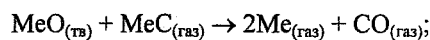
Рис. 4. Степень восстановления оксидов графитом в зависимости от температуры нагрева: а) восстановление оксида  $Fe_2O_3$ ; б) восстановление оксида  $Cr_2O_3$ . 1 – восстановление смеси  $Me_2O_3 + 3C_{(gr)}$ ; 2 – восстановление оксида графитом через газовое пространство; 3 – восстановление оксида  $Fe_2O_3$  графитом через газовое пространство, нагрев до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой 2 часа

Мнение о низкой восстановительной способности CO привело к тому, что в качестве возможного механизма высокотемпературного восстановления термодинамически прочных оксидов, таких как  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , рассматривается еще несколько схем.

В оксид-сублимационной схеме (Елютин В.П. с сотрудниками) восстановление протекает через этап возгонки оксида металла с последующей конденсацией (адсорбцией) паров оксида на поверхности графита, где и происходит восстановление:



В газокарбидной схеме (Львов Б.В. с сотрудниками) предполагается, что восстановление идет за счет переноса углерода к оксиду металла газообразными карбидами восстанавливаемого металла:



Принципиальным в этой схеме является участие газообразных атомов восстанавливаемого металла, причем количество атомов в газовой фазе не зависит от условий сублимационного равновесия  $Me_{(тв)} = Me_{(газ)}$ , что может быть справедливым для малых расстояний от поверхности оксида, соизмеримых с длиной свободного пробега атомов.

Любимов В.Д. и Швейкин Г.П. с сотрудниками [6] полагают, что основную роль при карбо-термическом восстановлении оксидов может играть газообразный оксид углерода  $C_3O_2$ , образование которого доказано экспериментально. Будучи неустойчивым соединением,  $C_3O_2$  распадается на монооксид углерода и атомарный углерод. Последний выделяется на поверхности твердого оксида и является его непосредственным восстановителем. В этом варианте устраняется противоречие: восстановление удовлетворяет кинетике «газофазных» реакций и, в то же время, соответствует термодинамическим параметрам «твердофазного» взаимодействия. Однако остается открытым вопрос о механизме восполнения количества оксида углерода  $C_3O_2$  по ходу восстановления оксида металла.

Следует отметить, что лимитирующей стадией восстановления может быть электрохимический перенос ионов кислорода в кристаллической решетке оксида из глубины частицы к ее поверхности. Установлено, что реальная, так называемая кинетическая, температура начала интенсивного восстановления оксидов практически совпадает с температурой перехода оксида в состояние собственной проводимости при нагреве (табл. 2). В данном случае интенсифицировать восстановление можно изменением состава оксида, что повлияет на подвижность ионов кислорода, а также применением активного восстановителя, значительно понижающего парциальное давление кислорода на поверхности оксида и, тем самым, увеличивающе-

Таблица 2

Соотношение между температурой перехода оксида в состояние собственной проводимости, кинетической и термодинамической температурами начала взаимодействия с графитом [2]

Оксид	Температура перехода, $^\circ\text{C}$	Кинетическая температура начала взаимодействия, $^\circ\text{C}$	Термодинамическая температура начала взаимодействия, $^\circ\text{C}$
$V_2O_5$	390	410	–
$MoO_3$	420...480	440	150
$WO_3$	660...700	720	357
$TiO_2$	830	860	730
$Cr_2O_3$	1160	–	–

го разность электрохимических потенциалов кислорода внутри частицы и на ее поверхности.

Подводя итог существующим представлениям о механизме карботермического восстановления оксидов, можно сказать, что единой схемы, пригодной для описания всех случаев восстановления, пока не сформировано. Взаимодействие различных оксидов с углеродом может быть описано разными схемами, причем одновременно с основным механизмом могут реализовываться и другие. Доля реализации каждого из механизмов может изменяться в процессе восстановления в зависимости от условий (от температуры, давления, скорости газовых потоков, степени смешения реагентов, степени восстановления и других факторов).

Некоторые исследователи отмечают, что возможной причиной высокой скорости восстановления является особое активированное состояние газобразной формы восстановителя. Дигонский В.В. и др. [7] и Дигонский С.В. [8] считают, что основная интенсифицирующая роль принадлежит активному водороду, выделяющемуся из углеродсодержащих материалов или образующемуся по реакции газификации углерода парами воды. Тумарев А.С. и Пушкарев В.А., ссылая на работы которых приводится в [2], связывают это состояние с ионной формой существования газовых частиц. На наш взгляд, активное состояние восстановителя объясняется существованием в газовой фазе углеводородных радикалов. Радикалы могут быть как переносчиками активного углерода, так и сами выступать в качестве восстановителей.

Методом термодинамического расчета оценена восстановительная способность метана  $\text{CH}_4$  и газообразных радикалов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ . Установлено, что метан является более сильным восстановителем, чем углерод: расчетные температуры начала восстановления хромсодержащих оксидов метаном имеют более низкие значения, чем при восстановлении графитом (рис. 5).

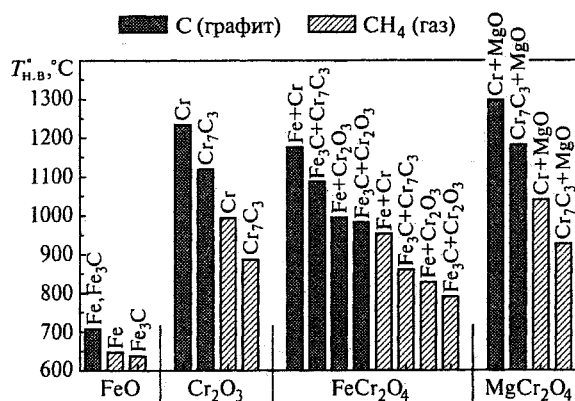
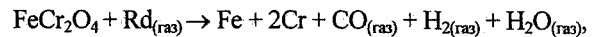


Рис. 5. Термодинамические температуры начала восстановления оксидов графитом и метаном в зависимости от восстановления до металлов или карбидов

Оценку восстановительной способности углеводородных радикалов проводили по величине

равновесного парциального давления восстановителя в соответствии с реакцией



где Rd – обобщенный символ радикала ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ). Из результатов расчетов (рис. 6) следует,

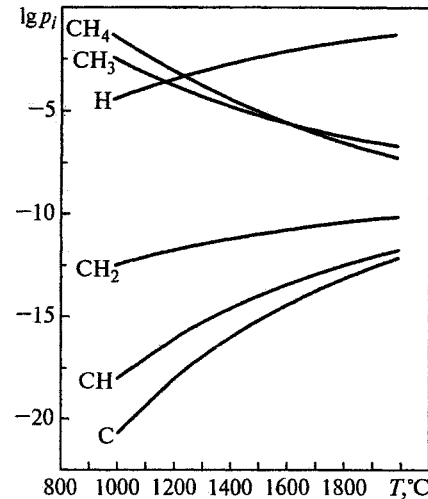


Рис. 6. Расчетные значения равновесных парциальных давлений газообразных радикалов при восстановлении хромита железа

что радикалы обладают более высокой восстановительной способностью, чем графит,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и метан. Достаточно исчезающе малых концентраций радикалов (парциальных давлений порядка  $10^{-10} \dots 10^{-20}$  атм), для начала восстановления хромитов. Восстановительная способность радикалов увеличивается при уменьшении количества атомов водорода в молекуле:  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{C}$ . С ростом температуры восстановительная способность  $\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_3$  усиливается, а  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$  и  $\text{H}$  – ослабевает. Следует отметить, что с термодинамической точки зрения атомарный водород обладает самой низкой восстановительной способностью из всех радикалов.

Образование радикалов в рудовосстановительной печи возможно в результате следующих процессов.

Углеродсодержащие восстановители (уголь, кокс) содержат до 10 мас.% летучих веществ, которые возгоняются при нагреве в интервале температур 450...900 °C. Основными продуктами газовой выделения являются водород  $\text{H}_2$  и метан  $\text{CH}_4$ . В результате термической диссоциации метана при нагреве, а также взаимодействия водорода с углеродом в зоне горения дуг возможно образование углеводородных радикалов. С другой стороны, в хромовых рудах в качестве вмещающей породы присутствуют силикаты и алюмосиликаты магния (серпентин и хлорит), содержащие до 15 мас.% конституционной воды. В интервале температур 700...900 °C серпентин и хлорит распадаются, а выделяющаяся вода может взаимодействовать с углеродом восстановителя с образованием различных газов, в том числе и углеводородных радикалов.

На рис. 7, 8 приведены результаты термодинамического расчета состава газовой фазы, образующейся в результате реакции газификации графита водяным паром и термического распада метана. Из результатов расчетов следует, что при температурах восстановления оксидов в рудовосстановительной печи (1200...1800 °С) концентрация углеводородных радикалов хотя и мала, но может на несколько порядков превышать равновесные концентрации, необходимые для восстановления. Например, при 1500 °С парциальное давление  $p_{\text{CH}_2}$ , необходимое для восстановления  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , составляет  $10^{-11}$  атм. При термодиссоциации метана и газификации графита водой и водородом достигается  $p_{\text{CH}_2} = 10^{-9}$  атм. Этим создаются термодинамические предпосылки для восстановления оксидов радикалами.

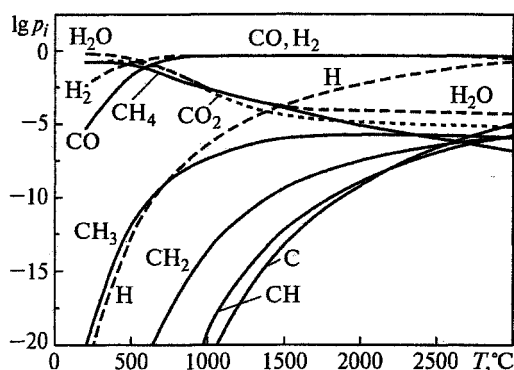


Рис. 7. Расчетные количества продуктов взаимодействия графита с парами воды ( $P_{\text{общ}} = 1$  атм)

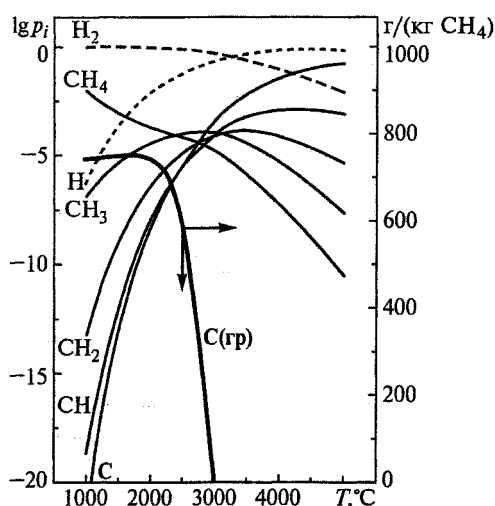


Рис. 8. Расчетные количества продуктов термической диссоциации  $\text{CH}_4$  ( $P_{\text{общ}} = 1$  атм)

Влияние водородсодержащих газов на интенсификацию карботермического восстановления оксидов известно в практике ферросплавного производства. В работе Строганова А.И. и др. [9] по восстановлению хромитовых руд графитом и газообразными восстановителями в кипящем и ста-

ционарном слое установлено следующее. Наибольшие значения степени восстановления хрома при 1673 К наблюдаются при совместном восстановлении графитом и водородом: до 69,5 % в кипящем слое и до 81 % в стационарном слое. Степень восстановления оксидов графитом в токе  $\text{CO}$  и графитом в токе  $\text{N}_2$  примерно одинакова и значительно меньше (18...20 %). В работе Мизина В.Г. и др. [10] установлено, что добавки гидроксидов металлов (до 4 мас.% в шихте), выделяющих пары воды при нагреве, увеличивают скорость карботермического восстановления оксидов. Положительное влияние на показатели восстановительной плавки отмечено в работе Полякова И.И. и др. [11] при вдувании газовой смеси метана с парами воды в полые электроды ферросплавной печи, приводящем к образованию углеводородной плазмы в области горения дуг. В работе [12] отмечена интенсификация восстановления оксидов железа и хрома в факеле аргоно-водородной и аргоно-метановой низкотемпературной плазмы. Положительный эффект водородсодержащих газов наблюдается только в присутствии твердого углерода, когда создаются условия для его газификации водородсодержащими газами. Восстановление чистым водородом таких результатов не дает.

С точки зрения кинетических возможностей следует отметить, что большинство реакций с участием газообразных компонентов идет по радикальному механизму [13]. Кроме того, известен эффект «заковки» высокотемпературного состава газа, когда вследствие кинетических затруднений рекомбинация радикалов идет медленно и при низкой температуре сохраняется высокая, неравновесная в данных условиях, концентрация радикалов. Качественным подтверждением возможности реализации подобного механизма являются результаты работ, выполненных с участием авторов, по цементации стальных деталей газовой смесью  $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O-CH}_4$  при 800...850 °С. В результате восстановления части смеси через плазмотрон и образования радикалов удалось сократить длительность процесса насыщения поверхности деталей углеродом с 11...12 до 1,5...2,0 часов.

Таким образом, можно отметить, что значительным резервом интенсификации процессов восстановления может стать создание в рудовосстановительной печи условий для образования газообразных углеродсодержащих соединений, обладающих повышенной восстановительной способностью.

#### Литература

1. Есин О.А., Гельд П.В. *Физическая химия пирометаллургических процессов*. – Свердловск: Металлургиздат, 1962. – Ч. 1. – 671 с.
2. *Взаимодействие оксидов металлов с углеродом*/ В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, С.Б. Шеболаев. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с.
3. *Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов*/ Г.Б. Сия-

рев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 263 с.

4. Кадарметов Х.Н. Восстановление оксидов железа и хрома по глубине куска хромовой руды// *Металлы*. – 1975. – № 6. – С. 94–99.

5. Жакибеков Т.Б., Такенов Т.Д. Роль газофазного восстановления при электротермии высокоуглеродистого феррохрома// *Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов: Тезисы докладов республ. научн.-техн. конференции*. – Днепропетровск: ДМетИ, 1989. – С. 57.

6. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом/ В.Д. Любимов, Г.П. Швейкин, Ю.Д. Афонин, Т.А. Тимощук, В.Н. Шалагинов, М.В. Калачева, С.И. Алямовский// *Известия АН СССР. Металлы*. – 1984. – № 2. – С. 57–66.

7. *Металлургия будущего* / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, А.В. Дигонский, Н.А. Дубинин. – Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1993. – 128 с.

8. Дигонский С.В. Новые способы получения металлов из их окисленных соединений. – СПб.: Наука, 1998. – 109 с.

9. Пути интенсификации процесса производства углеродистого феррохрома/ А.И. Строганов, В.М. Гетманчук, М.А. Рысс, А.П. Бушуев// *Сборник трудов Челябинского электрометаллургического комбината*. – Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1968. – С. 3–9.

10. Влияние добавки гидроокисей металлов на кинетику взаимодействия кварца с графитом/ В.Г. Мизин, Г.А. Кошкин, Г.В. Серов, С.И. Гусев// *Восстановительные процессы в производстве ферросплавов* – М.: Наука, 1977. – С. 151–155.

11. Поляков И.И., Кравченко В.А., Жердев И.Т. Экспериментальное исследование эффективности подачи парогазовой смеси в полые электроды ферросплавной электропечи// *Повышение качества и эффективности производства ферросплавов: Тезисы докладов Всесоюзного совещания*. – М.: Черметинформация, 1979. – С. 101–102.

12. Kitamura I., Shibata K., Takeda K. In-Flight Reduction of  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$  and  $Al_2O_3$  by Ar –  $H_2$  and Ar –  $CH_4$  Plasma// *ISIJ International*. – 1993. – V.33. – № 11. – P.1150–1158.

13. Гебхардт Е., Фромм Е. Газы и углерод в металлах. – М.: Metallургия, 1980. – 712 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ

*В.П. Чернобровин, А.И. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев*

Шлак наряду с металлом является продуктом технологического процесса выплавки углеродистого феррохрома. Содержание восстанавливаемых оксидов хрома и железа, состав пустой породы и фракция хромовой руды, поступающей на плавку, определяют ход процесса восстановления и шлакообразования, что, в конечном счете, отражается на технологических показателях печи в целом. Физико-химические свойства шлаков влияют на нагрев металла в печи, нормальную работу на летке во время выпуска, степень разделения металла и шлака в ковше и на отделение металла от шлака в твердом состоянии. Основные физико-химические характеристики шлака: вязкость, температура плавления, электропроводность, поверхностные свойства определяются составом руды, поступающей на плавку. Кроме содержания оксидов хрома и железа важнейшей характеристикой руд является отношение в них MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Суммарное содержание оксидов системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> в производственных шлаках составляет более 90 %, остальное приходится на оксиды хрома, железа, кальция и щелочных металлов. Отсюда следует, что соотношение между MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> оказывает решающее влияние на свойства шлака.

Исследованиям вязкости расплавов на основе системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> посвящено много работ, выполненных в разное время. В 50-е годы исследования вязкости шлака выполнялись для отношений MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,5...1,5 [1], что было обусловлено низким содержанием MgO в рудах и, соответственно, в промышленных шлаках. В более позднее время содержание MgO в рудах повысилось, и предметом исследований стали оксидные расплавы с соотношением MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,6...3,2 [2, 3]. Массовое содержание MgO в шлаках возросло с 26...31 % до 38...42 %. В настоящее время на Челябинский электрометаллургический комбинат (ЧЭМК) поступают руды различные по содержанию Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и с содержанием пылевидной фракции до 50 %. Отношение MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаках, образующихся при углетермическом восстановлении руды, т.е. без технологической корректировки их состава, достигло 3...3,5, а в некоторых случаях доходит до 4,1. Состав шлаков изменился настолько, что регулирование вязкости в области отноше-

ний MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 3 путем добавления в шихту кварцита в качестве разжижающей шлак добавки стало неэффективно.

Авторами статьи был проведен анализ литературных данных по исследованию свойств шлаков производства углеродистого феррохрома и расплавов системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> начиная с 50-х годов, который показал, что математического описания связи состава шлака с его свойствами нет. Все результаты и выводы по просмотренным работам относятся только к определенным составам шлака и носят качественный характер. Целью данного исследования является изучение вязкости и температуры затвердевания синтетических шлаков системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, близких по составу к современным шлакам производства углеродистого феррохрома, и получение математической зависимости указанных параметров от состава в виде полинома *n*-й степени:

$$y = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_{i \neq j} b_{ij} x_i x_j + \dots, \quad (1)$$

где *y* – параметр оптимизации шлака; *x<sub>i</sub>* – содержание компонентов в шлаке; *b<sub>i</sub>* – коэффициенты полинома, характеризующие влияние компонента шлака на параметр оптимизации; *b<sub>ij</sub>* – коэффициенты парного взаимодействия компонентов.

Для исследования вязкости оксидных расплавов в работе применялся амплитудный вариант вибрационного метода [4]. Он заключается в определении вязкости расплава по изменению амплитуды колебаний погруженного в расплав измерительного зонда вискозиметра при фиксированной частоте. Достоинствами этого метода являются высокая чувствительность к измеряемой величине и возможность измерения с помощью одного устройства широкого диапазона вязкости.

Для проведения исследований применялась экспериментальная установка, состоящая из высокотемпературной печи с графитовым нагревателем и вибрационного вискозиметра с термостатированным рабочим блоком (рис. 1). В термостатируемый рабочий блок подается аргон, который, стекая по корундовой трубке вокруг подвижного молибденового стержня, создает защитную атмосферу, исключаящую окисление молибденовых деталей вискозиметра и изменение массы подвижной системы. Через нижнюю крышку печи также подается аргон, заполняющий все пространство печи, и таким образом при постоянной подаче ар-



гона через корпус вискозиметра и нижнюю крышку печи поддерживается нейтральная атмосфера в негерметичной по своей конструкции установке. Такая конструкция вискозиметра облегчает его обслуживание в процессе работы, что дает ряд преимуществ перед герметичными вискозиметрами аналогичных параметров.

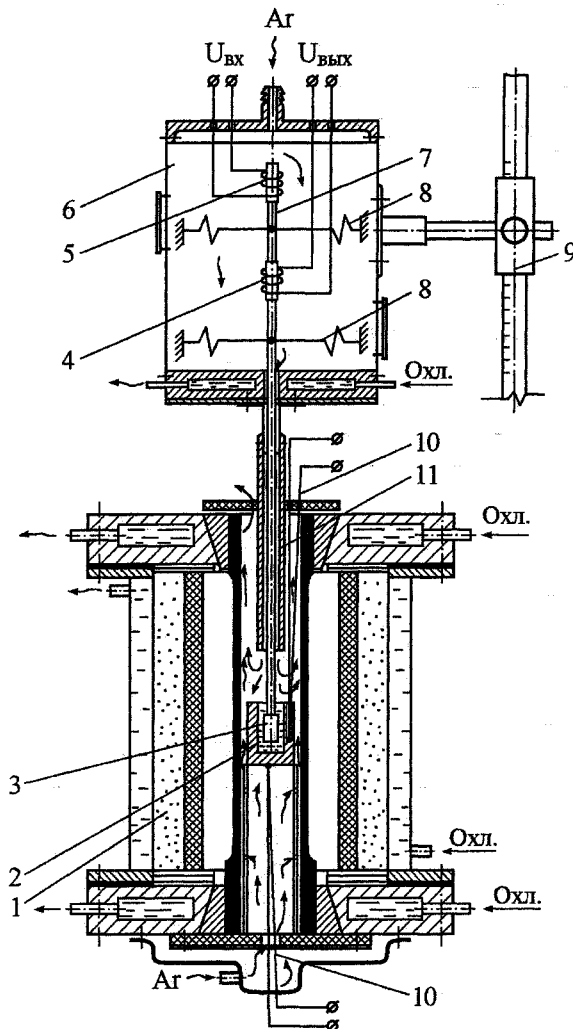


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – печь сопротивления; 2 – тигель; 3 – измерительный зонд; 4 – катушка выходного сигнала; 5 – катушка входного сигнала; 6 – термостат; 7 – подвижный стержень с ферритами; 8 – упругие подвески подвижного стержня (одна условно повернута на схеме на 90°); 9 – штатив; 10 – термопреобразователь; 11 – корундовая трубка

Методика эксперимента заключалась в следующем. Навески шихты готовились из оксидов марки ХЧ и ЧДА, в соответствии с табл. 2, тщательно перетирались и просеивались. Из полученной однородной смеси прессовались брикеты, которые затем переплавлялись в корундовом тигле. После охлаждения расплав извлекался и повторно наплавлен в молибденовом тигле непосредственно для проведения измерений вязкости. Во избежание взаимодействия исследуемого расплава шлака, материала тигля и графитового нагревателя с кисло-

родом воздуха, исследования вязкости проводились в атмосфере аргона. Температура расплава измерялась термопарой ВР5/20, установленной в специальном сверлении тигля перед началом измерений, ЭДС термопары измерялась потенциометром ПП-63 (класс точности 0,05).

При нагреве печи до  $T = 1850 \dots 1900 \text{ } ^\circ\text{C}$  в оксидный расплав погружался измерительный зонд вискозиметра и измерялась вязкость расплава с понижением температуры. По достижении температуры, близкой к затвердеванию, производились измерения вязкости при нагреве по достижении исходной температуры. Градуировочный график вискозиметра был построен на основании результатов измерения вязкости стандартных жидкостей. Дополнительная проверка работы вискозиметра проводилась по расплавам с известной вязкостью. В качестве такого расплава был выбран расплав  $\text{V}_2\text{O}_3$  [5].

Для нахождения уравнений связи свойств шлака с его составом в виде полинома (1) в работе применен метод Бокса–Уилсона, обычно применяемый для нахождения экстремума функции в многомерном факторном пространстве.

В ходе эксперимента изменялись 4 фактора: содержание оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  в расплаве. Поэтому матрица полного факторного эксперимента (ПФЭ  $2^4$ ) содержит 16 опытов плана. Параллельные опыты, соответствующие основному уровню, выполняли для определения ошибки коэффициентов полинома (1). Условия проведения ПФЭ  $2^4$  приведены в табл. 1. С учетом условий табл. 1 матрица планирования в натуральном масштабе приведена в табл. 2. Здесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – изменяемый параметр (добавка в шихту), определяющий содержание железа в шлаке, а не его степень окисленности в расплаве.

В соответствии с методикой эксперимента было проведено 16 экспериментов плана и 3 параллельных опыта на основном уровне. По экспериментальным результатам были построены политермы вязкости  $\eta = f(T)$ , представленные на рис. 2, 3. На рис. 2 также представлена вязкость промышленных шлаков ЧЭМК, по своим характеристикам близким к исследованным (43,6 %  $\text{SiO}_2$ , 13,13 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 38,32 %  $\text{MgO}$ , 3,26 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0,86 %  $\text{FeO}$ , 1,8 %  $\text{CaO}$ , 0,20 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,21 %  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Зависимость вязкости расплавов только от состава определялась при температуре  $1680 \text{ } ^\circ\text{C}$ , при которой все исследованные шлаки находились в жидком состоянии, а политермы вязкости не отражают перехода к затвердеванию.

Для нахождения значений вязкости шлака, соответствующих температуре  $1680 \text{ } ^\circ\text{C}$ , на графиках зависимости  $\eta = f(T)$  была проведена изотерма. Точки пересечения политерм вязкости с

Условия проведения полного факторного эксперимента ПФЭ 2<sup>4</sup>  
по исследованию вязкости шлаков

Таблица 1

Факторы, параметры оптимизации	SiO <sub>2</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Na <sub>2</sub> O, %	CaO, %	η, Па·с, T = const	T <sub>затв</sub> , °C
Код фактора и параметров оптимизации, x <sub>i</sub> , y <sub>i</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>
Основной уровень, x <sub>0</sub>	36,0	2,0	0,2	2,0		
Интервал варьирования, Δx <sub>i</sub>	2,5	0,5	0,1	1,0		
Верхний уровень варьирования, +1	38,5	2,5	0,3	3,0		
Нижний уровень варьирования, -1	33,5	1,5	0,1	1,0		

Дополнительные условия эксперимента: MgO=44,0 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=12,8 %; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3,0 %; MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,5.

Условия проведения и результаты эксперимента ПФЭ 2<sup>4</sup>

Таблица 2

№	SiO <sub>2</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Na <sub>2</sub> O, %	CaO, %	η <sup>1680°C</sup> , Па·с	T <sub>затв</sub> , °C	T <sub>затв</sub> , °C по ДТА
1	38,5	2,5	0,3	3,0	1,32	1525	
2	33,5	2,5	0,3	3,0	1,41	1640	
3	38,5	1,5	0,3	3,0	1,23	1545	1545
4	33,5	1,5	0,3	3,0	1,46	1657	
5	38,5	2,5	0,1	3,0	1,06	1654	
6	33,5	2,5	0,1	3,0	1,32	1633	1639
7	38,5	1,5	0,1	3,0	0,99	1552	
8	33,5	1,5	0,1	3,0	1,18	1631	
9	38,5	2,5	0,3	1,0	1,36	1614	1615
10	33,5	2,5	0,3	1,0	1,41	1638	
11	38,5	1,5	0,3	1,0	1,10	1648	1649
12	33,5	1,5	0,3	1,0	1,13	1663	
13	38,5	2,5	0,1	1,0	1,26	1632	
14	33,5	2,5	0,1	1,0	1,14	1652	1652
15	38,5	1,5	0,1	1,0	1,28	1614	
16	33,5	1,5	0,1	1,0	1,49	1673	
17	36,0	2,0	0,2	2,0	1,11	1648	
18	36,0	2,0	0,2	2,0	1,08	1650	
19	36,0	2,0	0,2	2,0	1,05	1645	1642

этой линией есть искомые значения вязкости при данной температуре. Эти значения были приняты за основу при расчете уравнения связи вязкости и состава шлака. Они приведены в табл. 2 (η<sup>1680°C</sup>).

Коэффициенты уравнения регрессии рассчитывались по следующим формулам:

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^N y_u}{N}; \quad (2)$$

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N x_{iu} y_u}{N}, \quad (3)$$

где b<sub>0</sub> – по физическому смыслу, есть среднее арифметическое значение параметра оптимизации для N опытов плана, b<sub>i</sub> отражает влияние i-го фак-

тора на параметр оптимизации, y<sub>u</sub> – результат опыта u-й строки, x<sub>iu</sub> – значение i-го фактора для u-й строки в кодовом масштабе.

Ниже приведены статистически значимые линейные коэффициенты и коэффициенты парного взаимодействия уравнения:

$$y_1 = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i x_i + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 b_{ij} x_i x_j, \quad (4)$$

где y<sub>1</sub> – вязкость расплава при температуре 1680 °C; x<sub>i</sub> – i-й компонент шлака.

b<sub>0</sub>=12,6; b<sub>1</sub>=-0,6; b<sub>2</sub>=0,26; b<sub>3</sub>=0,43; b<sub>4</sub>=0,13; b<sub>12</sub>=0,24; b<sub>14</sub>=-0,38; b<sub>23</sub>=0,46; b<sub>34</sub>=0,65.

Для проверки статистической значимости коэффициентов уравнения регрессии |b<sub>i</sub>| ≥ |Δb<sub>i</sub>| рас-

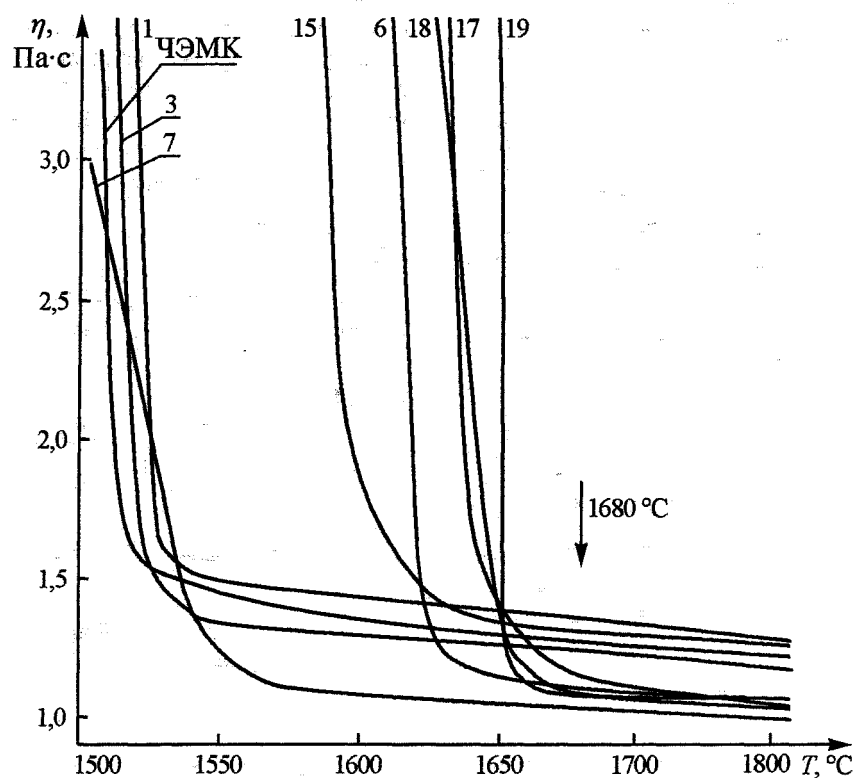


Рис. 2. Политермы вязкости исследованных расплавов.  
Цифры у кривых соответствуют номеру в табл. 2

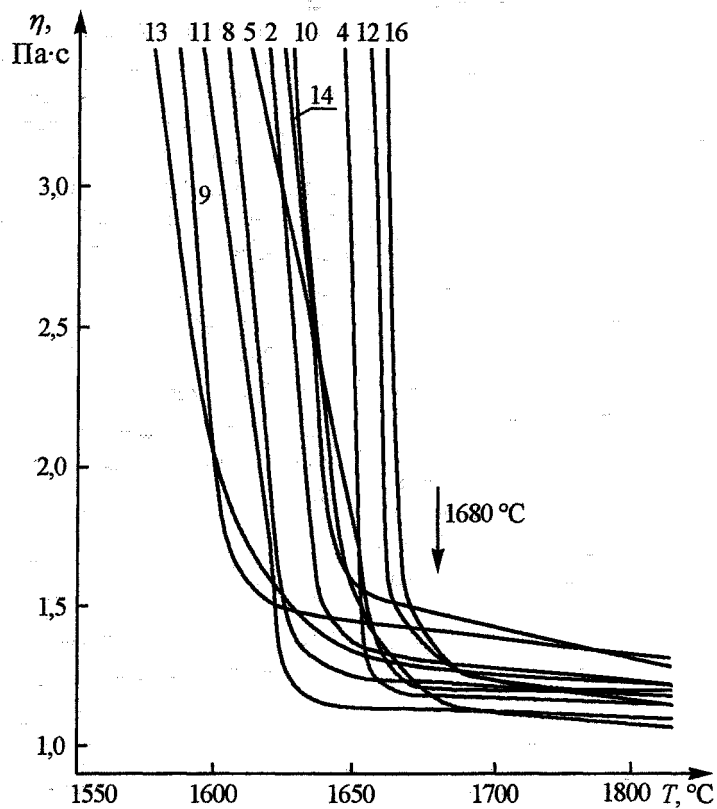


Рис. 3. Политермы вязкости исследованных расплавов.  
Цифры у кривых соответствуют номеру в табл. 2

считывается ошибка в определении коэффициентов  $\Delta b_i$  по результатам параллельных опытов 17–19:

$$\Delta b_i = \pm t_{\alpha, N} \cdot S\{b_i\}, \quad (5)$$

где  $t_{\alpha, N}$  – критерий Стьюдента;  $\alpha$  – вероятность практически невозможных событий, принимаемая для металлургического эксперимента равной 0,05 или 0,1;  $N$  – число опытов в матрице планирования;  $S\{b_i\}$  – среднеквадратичная ошибка в определении коэффициентов регрессии.

Для найденных коэффициентов регрессии уравнения (4) ошибка составила:

$$\Delta b_i = \pm 0,13.$$

Таким образом, полученная зависимость имеет вид:

$$y_1 = 12,6 - 0,6x_1 + 0,26x_2 + 0,43x_3 + 0,13x_4 + 0,24x_1x_2 - 0,38x_1x_4 + 0,46x_2x_3 + 0,65x_3x_4. \quad (6)$$

Приведя коэффициенты линейной части уравнения (6) к изменению любого фактора  $\Delta x_i = 1\%$ , получим изменение величины параметра оптимизации  $\Delta y_1$ , в данном случае вязкости, при изменении на 1 % концентрации компонентов шлака:

$$y_1 = -0,24x_1 + 0,52x_2 + 4,3x_3 + 0,13x_4. \quad (7)$$

Проверка адекватности математической модели по  $t$  и  $F$ -критериям показала, что модель адекватна, т.е. расчетные значения параметра оптимизации, полученные по линейной модели, соответствуют экспериментальным. Из уравнения (7) следует, что только  $\text{SiO}_2$  снижает вязкость шлаков исследованных составов. Однако здесь нет противоречий с результатами исследований, полученных другими методами. Хорошо известно, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образует алюминаты кальция и натрия. Соединение  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет температуру плавления 2020 °С [5], т.е. даже при небольших добавках в шлаки  $\text{Na}_2\text{O}$  возможно образование кластеров, микрогруппировок, близких по составу к  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ . Появление таких кластеров приводит к развитию микрогетерогенности в шлаковом расплаве и увеличению вязкости. Добавки  $\text{CaO}$  также приводят к повышению вязкости расплавов вследствие образования кластеров типа  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 1903$  °С). Экспериментальным подтверждением слабого влияния оксидов кальция и щелочных металлов на вязкость шлаков являются результаты работы [6], в которой показано, что вязкость шлаков передельного феррохрома практически не изменяется при добавлении до 3 %  $\text{Na}_2\text{O}$  и до 10 %  $\text{CaO}$ , но существенно изменяется температура затвердевания.

Для нахождения значений  $T_{\text{затв}}$ , соответствующих исследуемым составам, были построены графические зависимости  $\lg \eta = f(1/T)$ , по которым графоаналитическим методом определяли температуру начала затвердевания шлака.

Дополнительно на установке высокотемпера-

турного дифференциального термического анализа (ДТА) проверялись результаты определения температуры затвердевания шлаков, найденные графоаналитическим методом. Результаты определения  $T_{\text{затв}}$  представлены в табл. 2. Эти значения были заложены в основу расчета зависимости температуры начала затвердевания шлака от состава:

$$y_2 = \varphi(x_i), \quad (8)$$

где  $y_2$  – температура начала затвердевания шлака.

Были рассчитаны коэффициенты линейного, парного, тройного и четверного взаимодействия компонентов исследуемых расплавов:

$$b_0 = 1624; b_1 = -26,0; b_2 = 1,0; b_3 = -6,2; b_4 = -19,3; b_{12} = 7,2; b_{13} = -8,8; b_{14} = -9,7; b_{23} = -11,6; b_{24} = 7,3; b_{34} = -6,7; b_{123} = -10,2; b_{124} = 5,03; b_{134} = -12,3; b_{234} = -6,1; b_{1234} = -2,7.$$

Ошибка в нахождении коэффициентов  $b_i$ :

$$\Delta b_i = \pm 0,83.$$

Все найденные коэффициенты статистически значимы и функция отклика (8) запишется:

$$y_2 = 1624 - 26x_1 + 1,0x_2 - 6,2x_3 - 19,3x_4 + 7,2x_1x_2 - 8,8x_1x_3 - 9,7x_1x_4 - 11,6x_2x_3 + 7,3x_2x_4 - 6,7x_3x_4 - 10,2x_1x_2x_3 + 5,0x_1x_2x_4 - 12,3x_1x_3x_4 - 6,1x_2x_3x_4 - 2,7x_1x_2x_3x_4. \quad (9)$$

Температура затвердевания шлаков является сложной функцией состава. Большие значения парных тройных и четверных взаимодействий уравнения (9) указывают на сильные взаимодействия компонентов расплава, что и подтверждается наличием химических соединений на соответствующих диаграммах состояния. Определение изменения  $T_{\text{затв}}$  для практических целей оказалось достаточным лишь по линейной части уравнения (9). Приведя коэффициенты линейной части уравнения (9) к  $\Delta x_i = 1\%$ , получим изменение величины параметра оптимизации при изменении на 1 % концентрации компонентов шлака:

$$\Delta y_2 = -10,4x_1 + 2,0x_2 - 62x_3 - 19,3x_4. \quad (10)$$

Принимая коэффициент при  $x_1$  за 1, рассчитываем остальные коэффициенты уравнения (10) относительно него. В результате получим выражение:

$$\Delta y_2 = -1,0x_1 + 0,2x_2 - 6,0x_3 - 1,9x_4. \quad (11)$$

Для количественного выражения влияния факторов  $x_i$ , на параметр оптимизации  $y_2$  обратимся к диаграмме состояния системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [5].

В области исследуемых составов ( $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$ ) по данным [5] и уточненным нами данным при увеличении содержания  $\text{SiO}_2$  в шлаке на 1 % температура плавления оксидного расплава снижается на 10,0 °С. Таким образом, умножая коэффициенты выражения (11) на 10,0, получим величину изменения температуры затвердевания шлака при введении добавок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ :

$$\Delta T_{\text{затв}} = -10,0(\text{SiO}_2, \text{ мас.}\%) + 2,0(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ мас.}\%) - 60,0(\text{Na}_2\text{O}, \text{ мас.}\%) - 19,0(\text{CaO}, \text{ мас.}\%). \quad (12)$$

Уравнение (12) является по своей сути частным решением в методе Бокса–Уилсона, которое может применяться для количественной оценки влияния факторов на параметр оптимизации при плавном изменении рельефа поверхности отклика и одинаковой размерности всех факторов.

Как показал эксперимент, для исследованных шлаков вязкость изменяется в пределах 0,9–1,5 Па·с, в то время как температура затвердевания изменяется с 1670 до 1525 °С, т.е. температура затвердевания по сравнению с вязкостью более чувствительный параметр к изменению состава шлаков. Следовательно, для создания наилучших условий разделения металла и шлака предпочтительнее понижать  $T_{\text{затв}}$  с целью увеличения времени пребывания шлака в виде жидкой фазы, а следовательно, более полного разделения металла и шлака.

Выводы по работе:

Исследовано влияние добавок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  в шихту на вязкость и температуру затвердевания синтетических шлаков системы  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с отношением  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$ .

Получены математические зависимости вязкости и температуры затвердевания от состава.

Определено количественное влияние компо-

нентов расплава на  $\eta$  и  $T_{\text{затв}}$  в сложной системе  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с добавками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ .

#### Литература

1. Бобкова О.С. Вязкость шлаков системы  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // Физико-химические основы производства стали: Сб. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – С. 438–496.
2. Влияние состава шлаков системы  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  на их физико-химические свойства / В.И. Кулинич, Н.Л. Жило, В.Г. Мизин и др. // Производство ферросплавов: Тематич. отр. сб. – М.: Металлургия, – 1980. – № 8. – С. 19–24.
3. Вязкость и электропроводность шлаков системы  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при высоком содержании  $\text{MgO}$  / Н.Л. Жило, И.С. Острецова, Г.В. Чарушникова, Р.Ф. Першина // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1982. – № 4. – С. 35–40.
4. Гладкий В.Н. Вискозиметрия металлургических расплавов. – М.: Металлургия, 1989. – 96 с.
5. Атлас шлаков: Справ. изд./ Пер. с нем. – М.: Металлургия. – 1985, 208 с.
6. Свойства шлаков углеродистого феррохрома с добавками извести и щелочей / Н.Л. Жило, И.С. Острецова, Р.Ф. Першина, Г.В. Чарушникова // Новое в технологии ферросплавного производства: Тематич. отр. сб. – М.: Металлургия, 1983. – С. 16–21.

## ВЛИЯНИЕ БАРИЯ НА КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТАЛИ X18H10T С ОКСИДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

*И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов*

Применение коррозионностойких сталей в качестве связки в производстве металлокерамических композиционных материалов с участием жидкой металлической фазы, удаление неметаллических включений различного происхождения из расплава стали, ликвидация поверхностных дефектов слитка, образующихся из оксидно-нитридных пленок при разливке коррозионностойкой стали, связаны с межфазным взаимодействием металлического расплава и контактирующих с ним твердых оксидов.

Исследованию поверхностных свойств металлических и оксидных расплавов и их межфазному взаимодействию посвящено большое количество работ, результаты которых в настоящее время систематизированы в обзорных публикациях и справочных изданиях [1–10]. Не приводя в статье детальный анализ, со ссылкой на многочисленные оригинальные работы, влияния основных и примесных компонентов коррозионностойкой стали на ее поверхностные свойства отметим, что никель и титан в пределах концентраций, соответствующих марке X18H10T, не изменяют поверхностные свойства стали. Из легирующих элементов наиболее сильно проявляется влияние хрома [5, 11]. Раскислители кремний и марганец при концентрации до 1 % слабо изменяют поверхностное натяжение, которое меняется в пределах 1710...1650 мН/м. Влияние серы и кислорода проявляется наиболее сильно, но эти вредные примеси подлежат удалению. Для раскисления стали также применяются сплавы, содержащие кальций, для которого температура кипения соответствует 1484...1495 °С. При температуре жидкой стали кальций интенсивно испаряется, и при растворимости в железе порядка  $10^{-2}$  мас.% [12] влияние кальция на поверхностные свойства железа не установлено. Интерес к влиянию бария на поверхностные свойства стали X18H10T объясняется тем обстоятельством, что в практике сталеплавильного производства начали применять ферросилиций и силикокальций, содержащие барий. Температура плавления бария низкая – 710...729 °С, данные о температуре кипения имеют значительный разброс 1624...1680 °С, но они показывают, что барий не достигает температуры кипения при разливке стали. Барий в железе не растворяется [13] и, введенный в сталь при разливке, концентрируется на межфазных поверхностях. При малой величине поверхностного натяжения 330 мН/м и температурном коэффициенте  $d\sigma/dt = -0,095$ , концентрируясь в поверхностном слое, барий должен изменять поверхностное натяжение стали и одновременно создавать высокий

восстановительный потенциал поверхности. Работа адгезии стали к стенкам изложницы, определяемая двумя параметрами – поверхностным натяжением стали и контактным взаимодействием со стенками изложницы, вычисляется по уравнению Юнга:

$$w_{\alpha} = \sigma(1 + \cos \theta), \quad (1)$$

где  $w_{\alpha}$  – работа адгезии;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\theta$  – краевой угол смачивания.

Форма поверхности стали в изложнице определяется значениями  $\sigma$  и  $\cos \theta$ . Вогнутый мениск поверхности поднимающегося при разливке металла препятствует привариванию к стенкам изложницы образующихся оксидных пленок и возникновению заворотов. Опыты по снижению поверхностных дефектов слитка за счет образования вогнутого мениска известны, но положительный эффект в них достигается путем вращения цилиндрической изложницы при заливке металла. В связи с этим представляет интерес действие на жидкую сталь новых типов раскислителей, содержащих барий, не только по прямому своему назначению, но и влиянию их на межфазное взаимодействие стали с оксидными материалами.

Поверхностное натяжение расплавов стали исследовали методом большой капли, формируемой в корундовых чашечках со сферическим углублением, а краевой угол смачивания определяли методом неподвижной капли, формирующейся на плоской подложке из оксидных материалов. Поверхностное натяжение расплава вычисляли по величине капиллярной постоянной и плотности расплава:

$$\sigma = a^2 \rho g, \quad (2)$$

где  $a$  – капиллярная постоянная;  $\rho$  – плотность расплава.

Методика эксперимента, обработка результатов и аппаратное оформление были аналогичными изложенным в работе [3]. Для исследования зависимости поверхностного натяжения стали от величины присадки бария готовили образцы цилиндрической формы из одной партии металла следующего состава: 0,08 % С, 17,86 % Cr, 9,94 % Ni, 0,92 % Ti, 0,76 % Mn, 0,54 % Si, 0,016 % S, 0,0035 % O. В образцах одинаковой массы делали углубления ( $\varnothing 3$  мм,  $h = 1$  мм), в которые помещали навеску ферросиликобария (65 % Si, 23 % Ba) в виде кусочков. Принятая техника эксперимента исключает стекание расплава ферросиликобария, образующегося раньше расплава стали, с твердой поверхности образца. Расплавление образцов про-

водили в атмосфере гелия при избыточном давлении  $0,2 \dots 0,3 \cdot 10^5$  Па, предварительно дважды откачивали и промывали установку гелием. Результаты измерений поверхностного натяжения стали при  $1600^\circ\text{C}$  приведены к влиянию чистого бария на рис. 1 и в табл. 1.

Сравнение добавок бария и кремния на поверхностное натяжение стали можно провести, сопоставляя величины  $d\sigma/dc$ , рис. 2. Влияние кремния на поверхностное натяжение стали построено по данным работ [14, 16], а бария – по результатам наших исследований. Очевидно, что при раскислении силикобарием изменение поверхностного натяжения стали определяется практически полностью количеством введенного бария. Не обнаружено изменения эффекта влияния бария на поверхностные свойства стали при введении силикокальция, содержащего барий, вместо силикобария.

Для определения влияния добавок бария на смачивание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  расплавом стали применяли подложки из поликора и кварца. Результаты исследований представлены в табл. 2, 3 и на рис. 3.

Значение поверхностного натяжения стали X18H10T исследуемого состава, полученное экспериментально, (среднее из трех измерений

$\sigma = 1400$  мДж/м<sup>2</sup>) сравнивали с расчетным. Для расчета поверхностного натяжения воспользовались формулой [2]:

$$\sigma = \sigma_{\text{Fe}} - 2000 \lg \sum_{i=1}^k F_i x_i, \quad (3)$$

где  $F_i$  – параметр, характеризующий капиллярную активность легирующей добавки;  $\sigma_{\text{Fe}} = 1800$  мДж/м<sup>2</sup>;  $x_i$  – молярная доля компонента в расплаве.

Значения параметра капиллярной активности компонентов стали для  $1600^\circ\text{C}$  приведены ниже [2]:

Элемент	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti
$F_i$	1	2	2,2	5,0	1,4	2,5	0,12

Элемент	V	Mo	P	S	O	N
$F_i$	0,6	0,45	1,5	500	1000	150

Поверхностное натяжение стали X18H10T ( $\sigma_{\text{ст}} = 1396$  мДж/м<sup>2</sup>), вычисленное по формуле (3) практически совпадает с экспериментальным. По формуле (3) и экспериментальным результатам, табл. 1, определено значение  $F_{\text{Ba}} = 1000$ , которое равно параметру капиллярной активности кислорода. Оценку значения параметра капиллярной активности для бария можно провести следующим образом [2–4]:

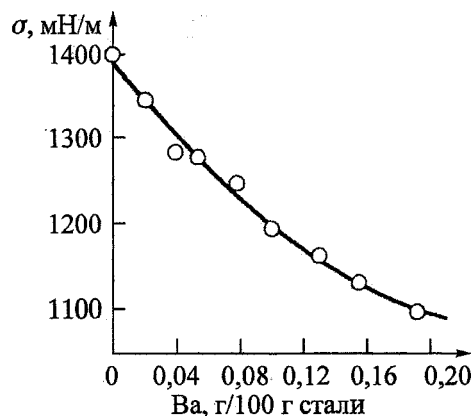


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения стали X18H10T для добавок бария при  $1600^\circ\text{C}$

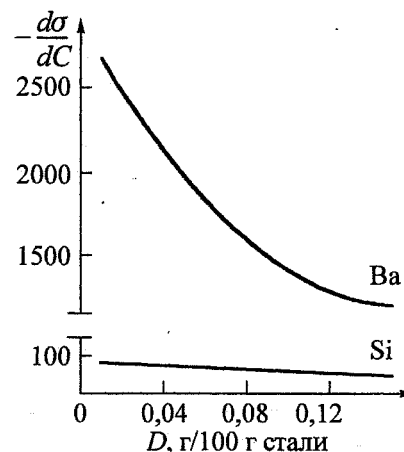


Рис. 2. Влияние добавок бария и кремния на поверхностное натяжение стали X18H10T при  $1600^\circ\text{C}$

Таблица 1  
Зависимость поверхностного натяжения стали X18H10T от добавок бария (г/100 г стали) при  $1600^\circ\text{C}$

Добавка бария, г/100 г стали	0	0,020	0,039	0,053	0,078	0,100	0,130	0,155	0,192
$\sigma$ , мН/м	1400	1345	1282	1276	1245	1192	1160	1128	1094

Таблица 2  
Изменение краевого угла смачивания для пары «поликор – сталь X18H10T» от добавок бария (г/100 г стали) при  $1600^\circ\text{C}$

Добавка бария, г/100 г стали	0	0,020	0,039	0,053	0,078
$\cos \theta$	-0,3746	-0,2419	-0,1908	-0,1737	-0,1045
Добавка бария, г/100 г стали	0,100	0,130	0,155	0,193	0,239
$\cos \theta$	-0,07	-0,035	0,035	0,175	0,0872

Таблица 3  
Изменение краевого угла смачивания для пары «SiO<sub>2</sub> – сталь X18H10T» от добавок бария (г/100 г стали) при 1600 °С

Добавка бария, г/100 г стали	0	0,019	0,035	0,072	0,094	0,122
cos θ	-0,242	-0,070	0,225	0,375	0,342	0,391
Добавка бария, г/100 г стали	0,175	0,210	0,280	0,306	0,342	0,395
cos θ	0,485	0,454	0,515	0,530	0,560	0,588

$$F_i = \exp \left[ \frac{(\sigma_{Fe} - \sigma_i) \omega_{Fe}}{RT} \right], \quad (4)$$

где  $\sigma_{Fe}$  и  $\sigma_i$  – поверхностное натяжение железа и добавляемого компонента,  $\omega_{Fe}$  – поверхностная мольная площадь железа,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

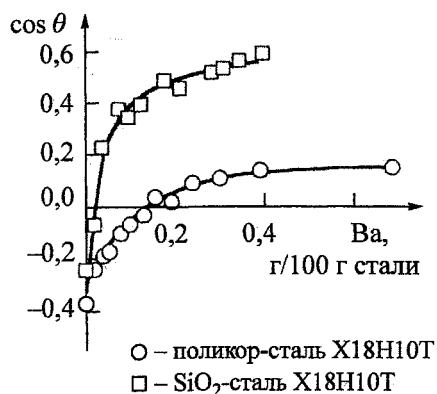


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания для различных контактных пар от добавок бария при 1600 °С

С принятыми значениями  $\sigma_{Fe} = 1800$  мН/м,  $\sigma_{Ba} = 330$  мН/м,  $\omega_{Fe} = 3,4 \cdot 10^4$  м<sup>2</sup> [2] расчетная величина  $F_{Ba} = 900$  для 1873 К близка значению, найденному по экспериментальным результатам. При сравнительной оценке экспериментально найденного и расчетного параметра капиллярной активности следует отдавать предпочтение экспериментальному, так как формула (4) не учитывает влияние других компонентов на капиллярную активность в многокомпонентных расплавах. Поверхностная концентрация бария определялась из соотношения:

$$x_{Ba}^w = \frac{x_i F_i}{\sum_{i=1}^k x_i F_i} \quad (5)$$

и составляет 20,0 % при введении бария в расплав из расчета 0,1 г/100 г стали. Для сравнения определена поверхностная концентрация других раскислителей  $x_{Si}^w = 1,2$  % и  $x_{Mn}^w = 2,2$  %.

Экспериментальное сравнение эффекта смачивания различных оксидных материалов сталью X18H10T с постоянной добавкой бария 0,1 г/100 г стали показало, что шлаки металлургических производств и алюмосиликатные керамические материалы, основные компоненты которых представ-

ляют Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, занимают промежуточное положение между чистыми Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Барий обладает сильными поверхностно-активными свойствами наряду с раскислительной способностью и при его добавке в жидкую сталь во время разлива способен защитить поверхность разливаемой стали от взаимодействия с воздухом, а также усилить капиллярную пропитку алюмосиликатов коррозионностойкой сталью.

2. Определен параметр капиллярной активности бария,  $F_{Ba} = 1000$ .

3. Определена минимальная добавка бария в сталь, обеспечивающая условие смачивания ( $\cos \theta \leq \pi/2$ ), для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> – 0,12 и 0,03 г/100 г стали, соответственно.

#### Литература

- Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гос. изд-во технико-теоретической лит., 1957. – 491 с.
- Попель С.И. Физико-химические свойства жидких металлов, сплавов и других расплавов, принимающих участие в металлургических процессах; методы исследования, поверхностные свойства// Теория металлургических процессов: Сб./ Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. – М., 1971. – 132 с.
- Попель С.И. Поверхностные явления в высокотемпературных процессах // Теория металлургических процессов: Сб.: Т. 4 / Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. – М., 1978. – С. 100–200.
- Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. – М.: Металлургия, 1994. – 432 с.
- Нижненко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов: Справочник. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
- Нижненко В.И., Флока Л.И. Плотность и свободная поверхностная энергия жидких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 486 с.
- Физическая химия неорганических материалов: В 3 т./ Под общ. ред. В.Н. Еременко – Т. 2: Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов/ В.Н. Еременко, М.И. Иванов, Г.М. Лукашенко и др. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.
- Якобашвили С.Б. Поверхностные свойства сварочных флюсов и шлаков – Киев: Техніка, 1970. – 208 с.



9. Атлас шлаков/ Пер. с нем.; Под ред. И.С. Куликова – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

10. Андронов В.А., Чекин Б.В., Нестеренко С.В. Жидкие металлы и шлаки: Справочник. – М.: Металлургия, 1977. – 128 с.

11. Пашкеев И.Ю., Гнездилова И.Е. Поверхностные свойства феррохрома, легированного титаном// Физико-химические основы металлургических процессов: Сб. – Челябинск: ЧПИ, 1987. – С. 12–15.

12. Мияшита И., Нишикава К., Немото Х. Сохранение кальция и кислорода в железе в процессе раскисления кальцием// Взаимодействие газов с металлами: Сб. – М.: Наука, 1973. – С. 50–59.

13. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Справ. изд./

Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.

14. Царевский Б.В., Попель С.И. Адгезия жидкого железа и ферросплавов к твердым оксидам// В кн.: Физико-химические основы производства стали. – М.: Изд. АН СССР, 1961. С. 97–105.

15. Царевский Б.В., Попель С.И. Влияние легирующих элементов на поверхностные свойства железа. – М.: Изд. вузов. Черная металлургия, 1960. – №12. – С. 12–16.

16. Царевский Б.В., Попель С.И. Адгезия бинарных расплавов на основе железа к твердой окиси алюминия// В кн.: Поверхностные явления в металлах и сплавах порошковой металлургии. – Киев: Изд. АН УССР, 1961. – С. 146–154.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХРОМОВЫХ РУД ЮЖНО-УРАЛЬСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**В.П. Чернобровин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, А.И. Пашкеев, М.В. Судариков, Н.В. Герасимова**

Разведанные промышленные запасы хромовых руд на Южном Урале находятся в Карталинском районе Челябинской области (Варшавское месторождение) и в районе г. Верхний Уфалей (Верхне-Уфалейское месторождение). Исследования технологических свойств руд местной сырьевой базы представляет большой практический интерес, так как в сочетании с импортируемыми рудами из Казахстана и Турции южно-уральские руды представляют в настоящее время основную сырьевую базу производства углеродистого феррохрома на ОАО ЧЭМК. Руды характеризуются низким содержанием  $Cr_2O_3$ , высоким содержанием  $FeO$  и нестабильным отношением  $MgO/Al_2O_3$  меняющимся в широких пределах от 1,1 до 3,3. В импортируемых рудах Казахстана и Турции отношение  $MgO/Al_2O_3$  также высоко и достигает 3,0...3,1. Пределы изменения состава южно-уральских руд для каждого из месторождений по результатам анализов 12 поступлений в производство приведены в таблице 1.

С целью исследования технологических свойств руд был применен термовесовой метод анализа при нагреве образца с постоянной скоростью в сочетании с рентгенофазовым и микрорент-

геноспектральным анализом исходной руды, продуктов нагрева и восстановления. Исследовались также вязкость образующихся шлаков и их температура затвердевания. Такая постановка исследований свойств руды в наибольшей степени соответствует превращениям руды в технологическом процессе производства феррохрома. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в хромовых рудах южно-уральских месторождений сопутствующими являются оксиды  $Mn$ ,  $Ti$ ,  $Ni$ ,  $Cu$  и другие в сумме около 2%.

Таблица 1

Химический состав руд Уральских месторождений, мас. %

Руда	$Cr_2O_3$	$FeO$	$Al_2O_3$	$MgO$	$SiO_2$	$CaO$	$C$	$\frac{MgO}{Al_2O_3}$
В. Уфалей	23,9–16,7	20,6–16,0	17,0–9,5	25,5–21,8	30,5–19,7	0,4–0,2	0,16–0,05	1,3–2,5
Варшавское	25,1–9,87	23,7–16,8	12,5–7,8	28,9–31,3	37,3–20,8	2,3–0,4	1,53–0,2	1,1–3,7

Термовесовой анализ руд при нагреве и углеродическом восстановлении проводился на дериватографе Q-1500D. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Методика эксперимента заключалась в сле-

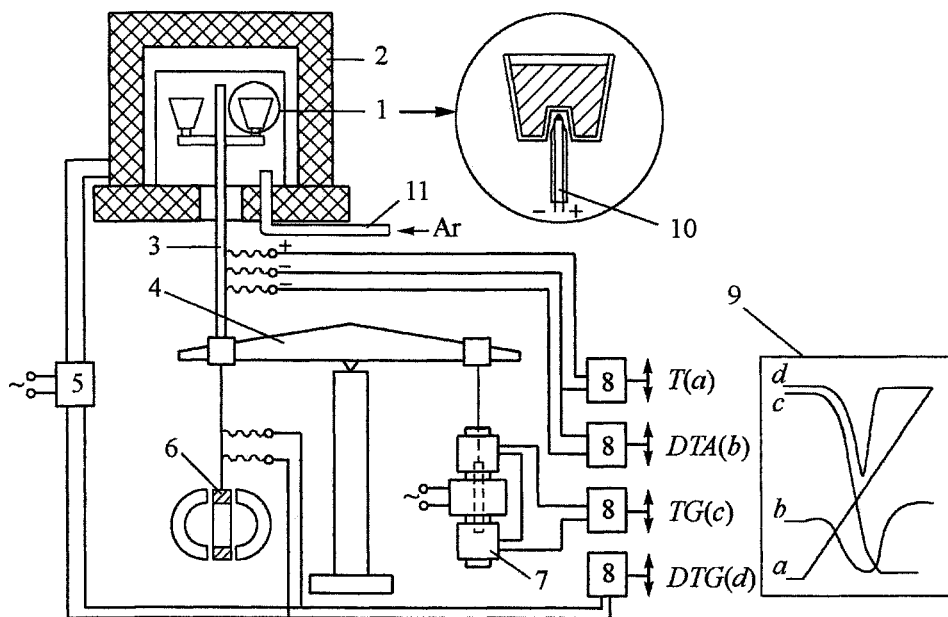


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – тигель с исследуемым образцом; 2 – печь; 3 – керамическая трубка с термопарами; 4 – весы; 5 – программатор нагрева; 6 – датчик скорости изменения массы; 7 – датчик изменения массы; 8 – усилитель выходного сигнала; 9 – дериватограмма; 10 – термопара; 11 – подвод защитного газа

дующем. Навеску измельченной руды фракции – 100 мк массой 1 г нагревали со скоростью 7,5 или 15 град/мин, что соответствует условиям нагрева шихты в технологическом процессе производства передельного феррохрома. Исследовалось изменение руды при нагреве до 1500 °С на воздухе и в защитной атмосфере, а также при карботермическом восстановлении руды, предварительно прокаленной при нагреве до 1000 °С. В соответствии с химическим анализом руды добавляли графит для восстановления оксидов хрома, железа и образования карбидов. Навеску перетертой шихты нагревали в тигле с крышкой, под кварцевым стаканом, в котором вокруг реакционного тигля создавалась защитная атмосфера аргона, постоянно подаваемого со скоростью 5–10 л/час. Результаты исследований приведены на рис. 2–4 и в таблицах 2–5.

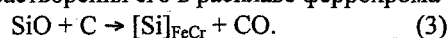
При нагреве руды последовательно проходят высокотемпературные превращения в пустой породе: разложение карбоната магния при температурах порядка 600 °С, серпентина, представляющего основу пустой породы, при 710–730 °С и карбоната кальция при 830–880 °С. Эти эффекты сопровождаются потерей массы образцов от 5,5 до 15,0 %. Разложение карбонатов хорошо изучено, в то время как высокотемпературные превращения серпентина и значения их в производстве хрома изучены недостаточно. Разложение серпентина  $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$  приводит к образованию двух новых фаз  $2MgO \cdot SiO_2$  и  $SiO_2$  и удалению гидроксила (табл. 4).



Температурный пик разложения серпентина несколько меняется и для верхнеуфалейских руд лежит в пределах 690–710 °С, а для руд Варшавского месторождения – 680–765 °С. Разложение серпентина при нагреве хромовой руды характерно для всех месторождений без исключения и, по результатам наших исследований составляют: казахские руды – 680–690 °С, турецкие – 655–680 °С, саранские (Средний Урал) – 685 °С, руды Камбулатовского проявления (Челябинская обл.) – 685 °С. Различие в тепловом и материальном эффекте определяется лишь количеством пустой породы, что и определяет более низкую потерю массы при нагреве до 1000 °С импортруемых руд (3,3% – турецкая руда, 3,4–9,7% – казахская руда). Выделившаяся фаза  $SiO_2$  при разложении серпентина легко восстанавливается углеродом



Дальнейшее восстановление монооксида кремния углеродом приводит к образованию кремния и растворения его в расплаве феррохрома



Исследование дериватографическим методом восстановления чистого серпентина, бакальского и первоуральского кварцитов показало, что серпентин в сравнении с кварцитами восстанавливается значительно легче, несмотря на то, что является более сложным соединением, чем кварцит. Полученные

экспериментальные результаты подтверждаются практикой работы на южно-уральских рудах. Выплавленный феррохром содержит 5,0–6,0 % Si, тогда как при работе на казахских рудах с добавкой шлакообразующего кварцита содержание кремния в сплаве обычно 0,6–0,9%.

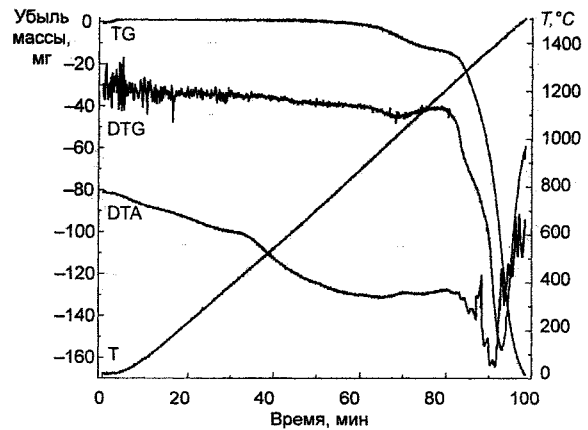


Рис. 2. Дериватограмма карботермического восстановления турецкой руды

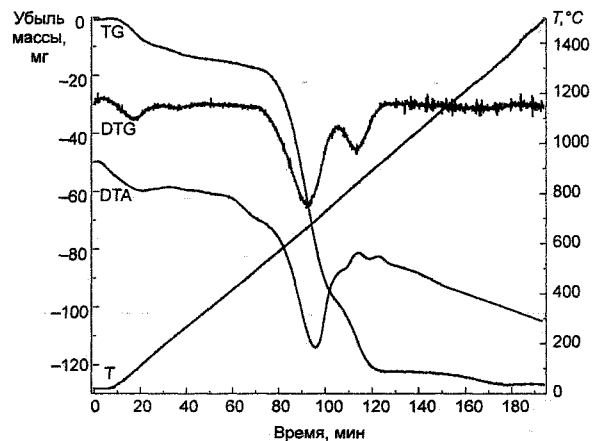


Рис. 3. Дериватограмма нагрева верхнеуфалейской руды

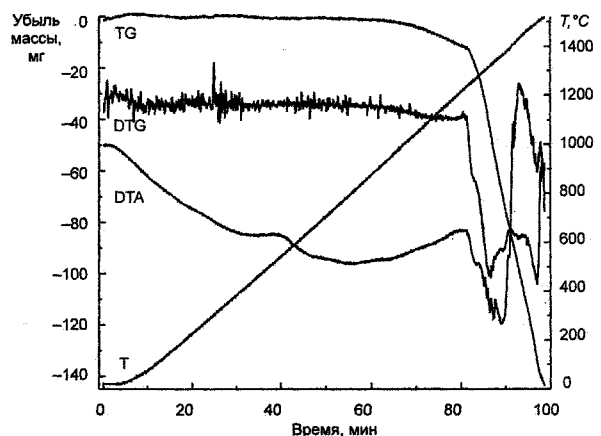


Рис. 4. Дериватограмма карботермического восстановления верхнеуфалейской руды

Таблица 2

## Результаты дериватографического исследования хромовых руд при нагреве до 1500 °С

№ пробы	Состав пробы, мас.%								Потеря массы, мас.%		$T_{\text{пика}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{пика}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{пика}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{пика}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{пика}}^{\circ\text{C}}$
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	C	S	0–350°С	общая					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Турция															
63868533	44,54	13,6	10,7	20,9	1,1	8,4	–	–	0,97	3,4	–	670	840	–	–
65930752	50,3	12,2	7,5	20,3	0,2	9,0	0,1	–	0,1	1,8	–	680	830	–	–
Донской ГОК															
65425381	50,2	12,36	7,05	21,6	–	8,35	0,06	–	0,9	4,5	–	680	830	–	–
В.-Уфалейское месторождение															
63120273	22,3	16,4	16,3	25,2	0,2	23,4	–	–	1,12	7,8	–	695	840	925	–
Варшавское месторождение															
63367567	15,7	18,8	9,0	28,9	2,3	24,9	1,53	–	0,4	11,07	590	–	810	850	–
г.проба	28,1	15,55	9,24	23,36	0,3	17,8	0,38	–	0,7	8,6	620	780	–	850	–
Саранское месторождение															
65127765	37,3	17,2	15,6	17,7	0,14	8,9	–	–	0,9	3,1	640	–	800	–	–
Камбулатовское проявление															
г.проба	48,05	18,9	9,52	13,05	0,14	–	–	–	0	2,13	–	690	–	–	–

Таблица 3

## Результаты дериватографического исследования восстановления хромовых руд углеродом в атмосфере аргона при нагреве до 1500 °С

№ пробы	Состав пробы, мас.%								Потеря массы, мас.%		$T_{\text{пика}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{пика}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{пика}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{пика}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{пика}}^{\circ\text{C}}$
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	C	S	0–350°С	общая					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Турция															
63868533	44,54	13,6	10,7	20,9	1,1	8,4	–	–	0,0	17,0	–	–	–	1380	–
63868533	44,54	13,6	10,7	20,9	1,1	8,4	–	–	0,0	17,8	–	–	–	1370	–
Донской ГОК															
65425381	50,2	12,36	7,05	21,6	–	8,35	0,06	–	0,0	16,25	–	–	–	1355	–
65425381	50,2	12,36	7,05	21,6	–	8,35	0,06	–	0,0	25,6	–	–	–	–	1400
В.-Уфалейское месторождение															
63120273	22,3	16,4	16,3	25,2	0,2	23,4	–	–	0,0	14,2	–	–	–	1350	1425
Варшавское месторождение															
63637567	15,7	18,8	9,0	28,9	2,3	24,9	1,53	–	0,2	13,2	430	–	850	1370	–
63637567	15,7	18,8	9,0	28,9	2,3	24,9	1,53	–	0,4	14,71	–	–	–	1365	–
г.проба	28,1	15,55	9,24	23,36	0,3	17,8	0,38	–	0,0	15,6	–	–	–	–	1420
Камбулатовское проявление															
г.проба	48,05	18,9	9,52	13,05	0,14	–	–	–	0,0	15,4	480	–	870	1380	1425
г.проба	48,05	18,9	9,52	13,05	0,14	–	–	–	0,0	22,85	–	–	–	1330	–
Саранское месторождение															
65127755	37,3	17,2	15,6	17,7	0,14	8,9	–	–	0,0	17,6	–	–	–	1390	–
Восстановление серпентина															
									0,0	20	–	720	850	1390	1440

Восстановление южно-уральских руд также имеет свою особенность. При существующих скоростях схода шихты в печи, а следовательно, и наблюдаемым скоростям нагрева плавление опережает восстановление руды, хотя температура начала восстановления может быть принята по результатам анализа 800 °С. Однако существенный материальный эффект восстановления наблюдается при температурах выше 1210 °С. Восстановление идет непосредственно до металла из расплава и начинается при температурах на 70 °С ниже, чем восстановление

казахских и турецких руд, а науглероживание жидкого металла с появлением карбидов происходит на второй стадии (табл. 5). В казахских и турецких рудах восстановление идет через образование сложных карбидов хрома и железа и при 1500 °С продукты восстановления находятся в твердом состоянии (образец мало изменился по сравнению с исходным), тогда как южно-уральские руды полностью расплавляются, чему способствует значительное содержание оксидов, понижающих температуру плавления.

Таблица 4

Результаты рентгенофазового анализа нагрева и восстановления хромовой руды  
Верхне-Уфалейского месторождения

Руда, 1000 °С		Руда, 1500 °С		Руда+С, 1500 °С		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·FeO		С		(Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		Fe,Cr	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
4,77	39	4,77	55	4,77	19	4,76	20	—	—	—	—	—	—
4,26	15	—	—	4,26	15	—	—	3,38	100	—	—	—	—
3,35	71	—	—	3,34	42	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	3,16	56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2,91	28	2,95	74	2,93	40	—	—	—	—	—	—
2,77	46	2,78	14	2,78	39	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2,56	100	—	—	—	—	—	—	—	—
2,49	100	2,49	100	2,51	40	2,49	100	—	—	—	—	—	—
2,45	38	—	—	2,46	54	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,30	40	—	—
2,27	20	2,27	10	2,27	27	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,12	60	—	—
—	—	2,05	45	—	—	2,07	50	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2,03	62	—	—	—	—	—	—	2,03	100
2,01	28	—	—	—	—	—	—	2,02	10	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,81	60	—	—
1,75	27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,68	19	—	—	—	—	1,69	10	1,69	10	1,71	60	—	—
1,60	15	1,59	30	1,56	24	1,58	40	—	—	—	—	—	—
—	—	1,49	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,46	20	—	—
1,47	42	1,46	27	1,47	20	1,45	60	—	—	—	—	—	—

Таблица 5

Результаты рентгенофазового анализа нагрева и восстановления хромовой руды Донского ГОКа

Руда, 1500 °С		Руда + С, 1500 °С		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·FeO		С		(Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		Fe, Cr	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	A	I	d	I
4,77	51	4,77	46	4,76	20	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	3,38	100	—	—	—	—	—	—
2,91	17	2,92	20	2,93	40	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2,77	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,49	100	2,49	100	2,49	100	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2,30	40	—	—	—	—
—	—	2,29	10	—	—	—	—	—	—	2,27	50	—	—
—	—	2,11	8	—	—	—	—	2,12	60	—	—	—	—
2,06	53	2,06	84	2,07	50	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2,04	100	—	—	—	—
—	—	2,03	44	—	—	—	—	—	—	—	—	2,03	100
—	—	—	—	—	—	2,02	10	—	—	2,02	100	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,99	20	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,81	60	1,82	30	—	—
—	—	1,74	10	—	—	—	—	1,74	60	1,79	50	—	—
—	—	—	—	1,69	10	1,69	10	—	—	1,73	30	—	—
1,59	45	1,59	36	1,58	40	—	—	—	—	1,59	10	—	—
—	—	1,49	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,46	40	1,46	42	1,45	60	—	—	1,46	20	—	—	—	—
—	—	1,43	10	—	—	—	—	—	—	1,42	30	1,44	8

По результатам анализов можно определить и сравнить скорости восстановления различных руд, для чего необходимо продифференцировать по времени кривую изменения массы образца при восстановлении

$$v_{\text{восст}} = dm/dt. \quad (4)$$

В данном случае скорость восстановления отражает также изменение температуры, так как изменение массы образца в свою очередь определяется при постоянной скорости нагрева. Такое сравнение скоростей восстановления приведено на рис. 5.

Температура фазовых переходов в шлаках производства углеродистого феррохрома при работе на верхнеуфалейской руде (печь №57)

№ шлака	Нагрев, °С			Охлаждение, °С	Состав шлака, мас. %						Вискозиметрия		
	нач. плавл.	пик	конец плавл.		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>затв.</sub> , °С	η <sup>1600</sup> , Па·с
57208	1322	1606	1646	1491	33,94	19,49	38,82	1,9	0,78	2,48	1,74	1568	0,10
57219	1306	1595	1634	1496	33,7	20,0	38,89	1,3	0,56	4,13	1,68	1553	0,10
57239	1376	1608	1658	1548	33,96	14,9	40,74	3,37	1,48	1,75	2,28	1545	0,05
57249	1471	1625	1667	1487	32,7	15,9	37,7	4,3	2,3	2,0	2,05	1560	0,15
57250	1314	1621	1671	1565	35,1	17,3	38,9	2,5	1,2	2,6	2,03	1532	0,05

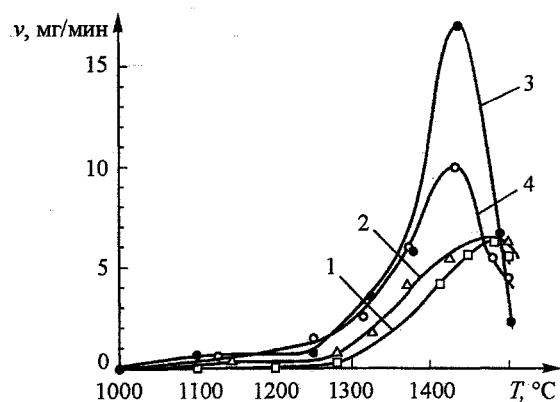


Рис. 5. Изменение скоростей углетермического восстановления хромовых руд в зависимости от температуры: 1 — казахстанская; 2 — верхнеуфалейская; 3 — саранская; 4 — Варшавского месторождения

Исследование вязкости и температуры затвердевания шлаков методом дифференциального термического анализа показывает, что при работе на верхнеуфалейских рудах (печь №57) вязкость шлаков низкая и практически постоянна, однако, в тоже время сильно изменяется температура затвердевания (табл. 6).

#### Выводы

1. В результате дериватографических исследований южно-уральских руд определены температуры разложения, фазовых переходов и начала восстановления образующихся при этом фаз.
2. Определена роль высокотемпературных превращений серпентина и восстановления кремния из продуктов разложения в производстве углеродистого феррохрома.
3. Исследована вязкость шлаков, образующихся при работе на верхнеуфалейской руде, и температура их затвердевания.

## РАВНОВЕСИЕ ВЮСТИТНОГО И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Fe–Ge–O

С.В. Штин, Е.А. Пилипенко, А.А. Лыкасов

Исследования равновесий в системе Fe–Ge–O было выполнено методом измерения ЭДС гальванических элементов с твердым кислородпроводящим электролитом при 1050–1300 К. Сущность метода ЭДС, схема гальванической ячейки и конструкция полуэлемента подробно описаны в работе [1].

По результатам измерения ЭДС построены зависимости  $E = E(c)$  для образцов с постоянной степенью окисленности  $y = 0,5, 0,7, 0,9$  и  $1,0$ . На рис. 1 приведена такая зависимость для серии  $y = 0,9$ . На графике цифрами обозначены участки, соответствующие различным областям равновесия на фазовой диаграмме.

Из графика видно, что при температуре 1273 К при постоянном значении  $y = 0,9$ , изменяя состав образцов  $0 < c < 0,3$ , мы последовательно пересекаем на диаграмме 8 областей системы Fe–Ge–O: 4 двухфазных области и 4 – трехфазных. Наклонные участки изотерм отвечают двухфазным равновесиям германийзамещенного вюстита с металлическими фазами системы Fe–Ge. Обозначения для металлических фаз соответствуют принятым в работе [2]. Более подробно информация об этих фазах приведена в нашей работе [3].

Для подтверждения предполагаемого фазового состава образцов был проведен электронно-зондовый микроанализ. На рис. 2 приведена фотография полированной поверхности одного из исследуемых образцов, сделанная на электронном микроскопе с увеличением 1500. На фотографии можно видеть несколько участков, которые отличаются по цвету. Это связано с тем, что эти участки относятся к фазам, различным по составу и плотности. Заметны также поры и дефекты полирования в виде царапин.

Микроанализ позволяет определить соотношения компонентов в каждой фазе, а значит приблизительно оценить состав фазы и, в итоге, определить фазовый состав образцов. Результаты этого анализа приведены на рис. 3–5 в виде спектров. Самые светлые участки принадлежат металлической фазе, не содержащей кислорода. На рис. 3 показан спектр первой фазы, содержащий пики железа и германия. Более темные участки – это вторая фаза, содержащая, согласно спектру на рис. 4 железо и кислород примерно в равных количествах и очень небольшое количество германия, очевидно, германийзамещенный вюстит.

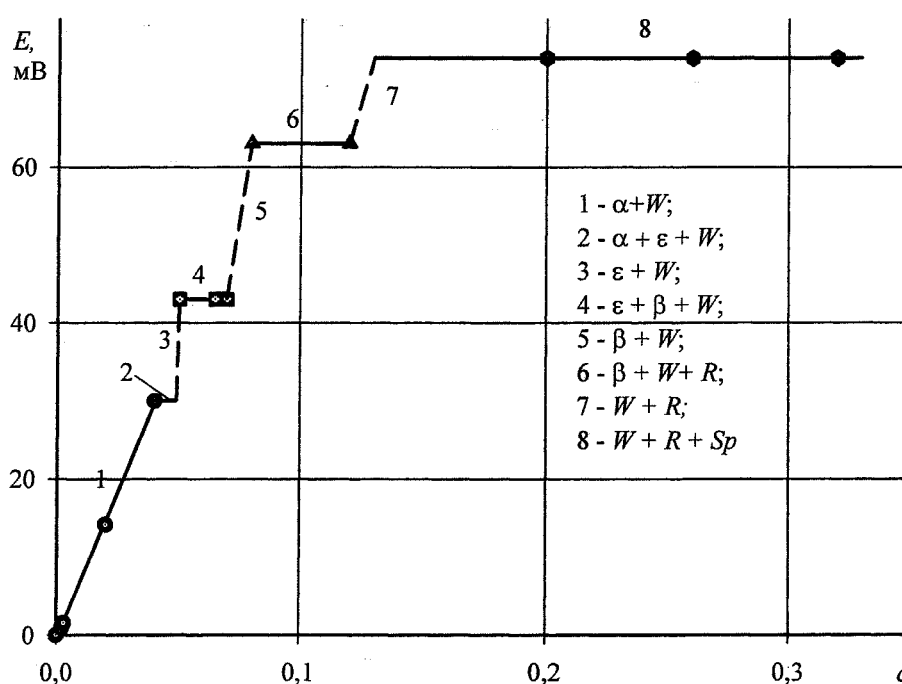


Рис. 1. Зависимость ЭДС от состава образцов для серии  $y = 0,9$  при 1273 К:  
 $W$  – вюститный раствор;  $R$  – металлический расплав;  $Sp$  – шпинель

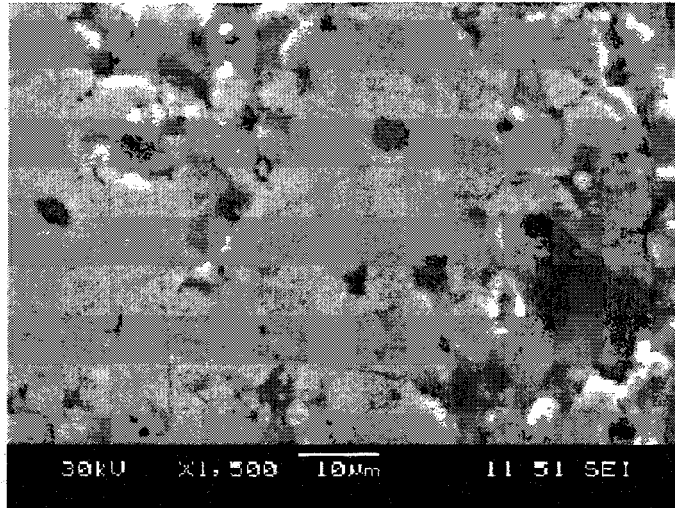


Рис. 2. Образец состава  $y = 0,9$ ,  $c = 0,20$

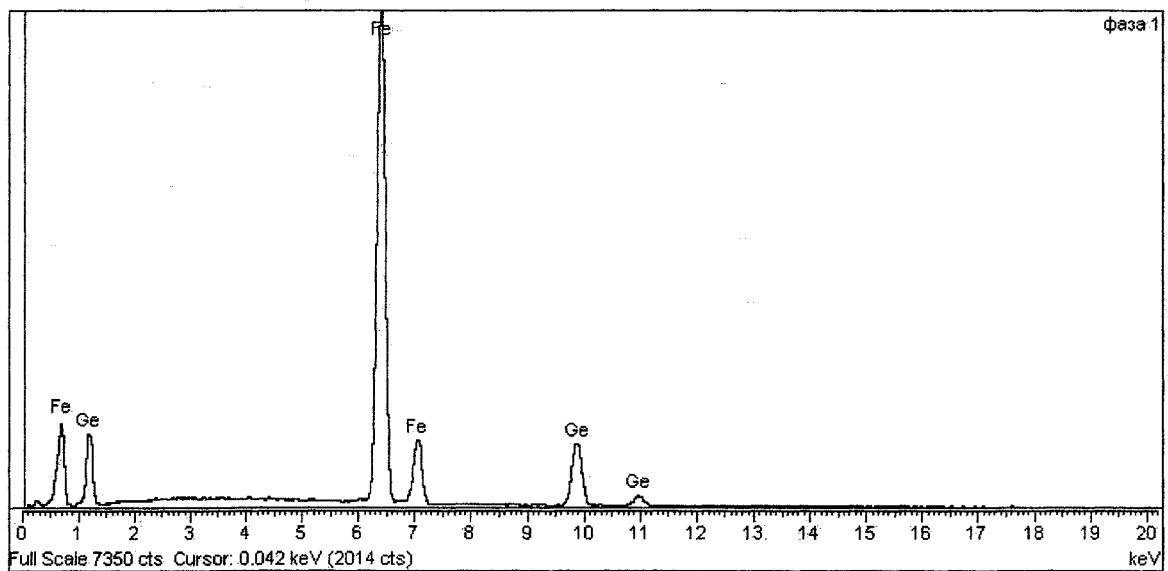


Рис. 3. Спектр металлической фазы для образца  $y = 0,9$ ,  $c = 0,20$

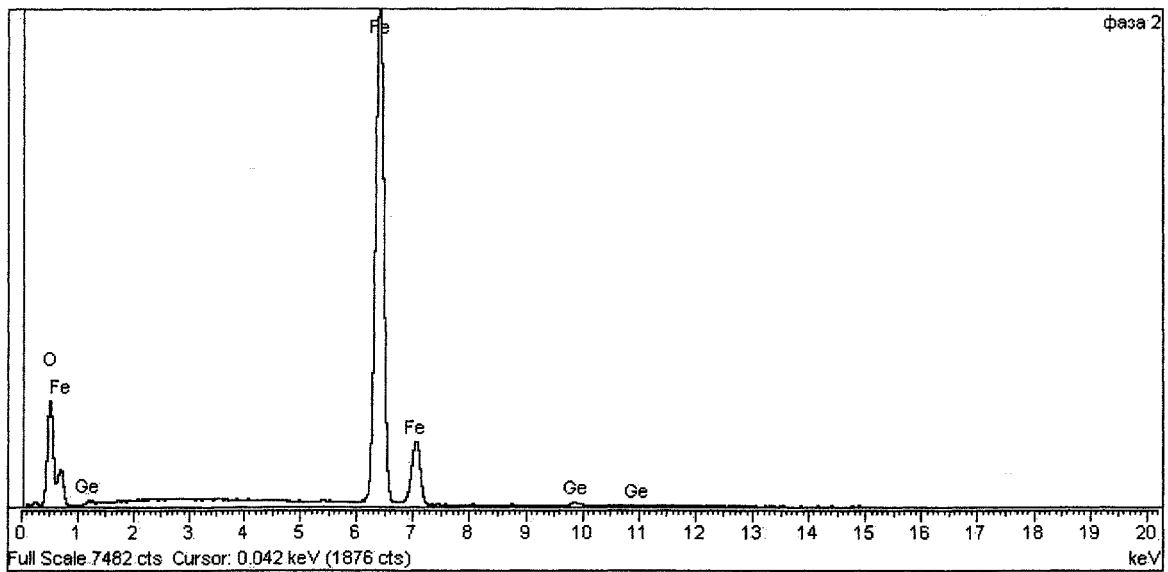


Рис. 4. Спектр воститной фазы для образца  $y = 0,9$ ,  $c = 0,20$



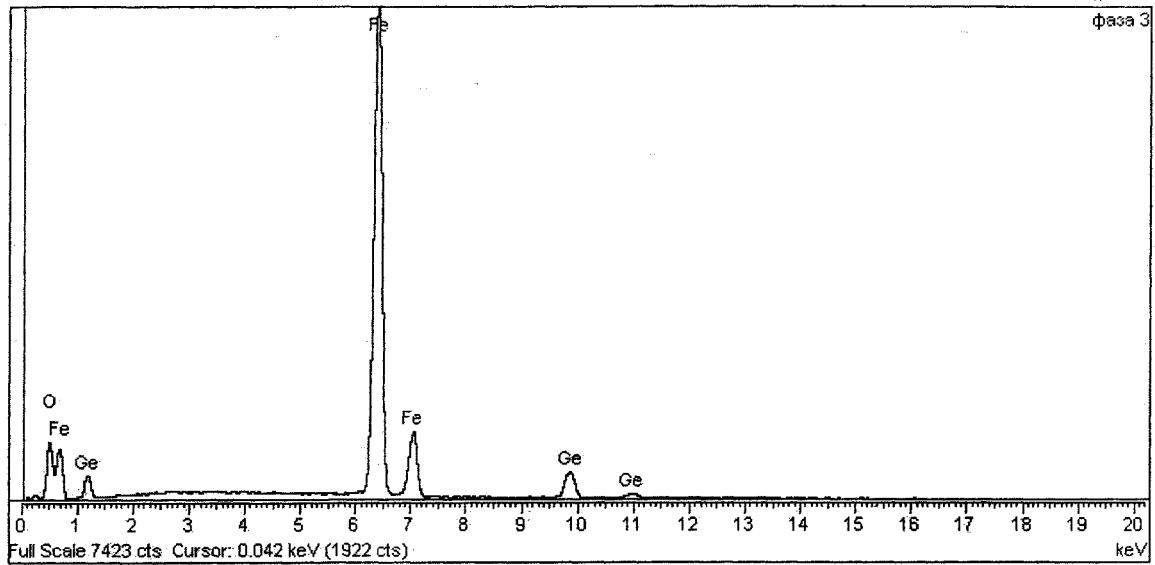


Рис. 5. Спектр шпинельной фазы для образца  $y = 0,9$ ,  $c = 0,20$

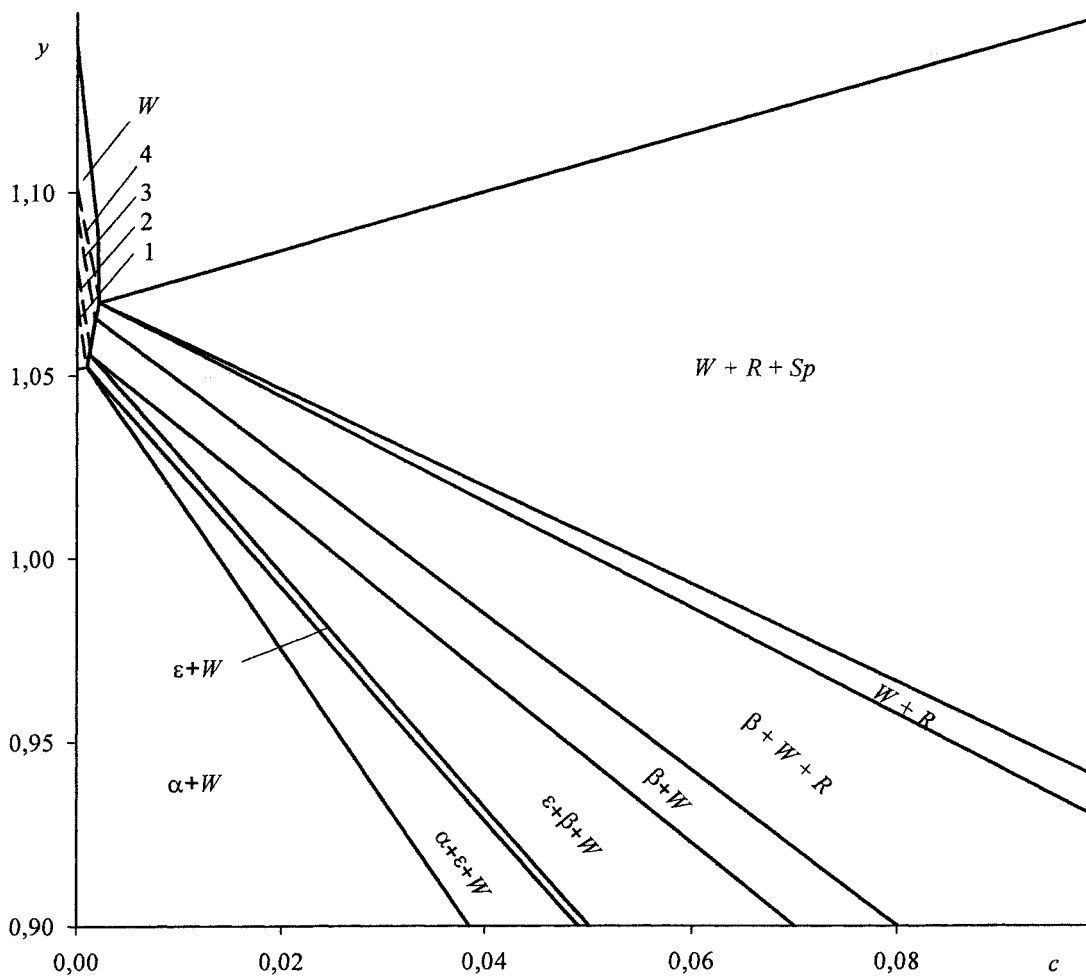


Рис. 6. Фрагмент диаграммы системы Fe-Ge-O при 1273 K  
 $-\lg [p_{O_2}, \text{атм}]$ : 1 - 14,419; 2 - 14,197; 3 - 13,865; 4 - 13,722

Небольшие точечные включения на фоне темных участков – это третья фаза, содержащая, как и вторая, три компонента, но содержание германия в ней в несколько раз больше, чем во второй – рис. 5. Такое соотношение компонентов характерно для шпинельной фазы. Диаграмма состояния Fe–Ge–O при 1273 К, построенная по литературным данным [1, 3] и по результатам наших исследований, изображена на рис. 6.

Используя зависимости, аналогичные приведенным на рис. 1, построена часть фазовой диаграммы системы Fe–Ge–O в области равновесия вюститного раствора и металлических фаз системы Fe–Ge, которая изображена на рис. 6. Термодинамические свойства гомогенного германийзамещенного вюстита исследованы нами ранее и описаны в работе [4]. По пересечению конод двухфазных равновесий с изобарами кислорода вюститной области определены границы области гомогенности вюститной фазы. Показано, что максимальная растворимость германия в вюстите при

1273 К наблюдается в условии трехфазного равновесия с металлическим расплавом и германатом железа ( $\text{Fe}_2\text{GeO}_4$ ). Она составляет ~0,5 ат.%. С понижением содержания германия в системе его растворимость в вюстите уменьшается.

#### Литература

1. Лыкасов А.А. Термодинамика вюститных растворов. Дис... докт. хим. наук. – Челябинск: ЧГТУ, 1991.
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. – М.: Металлургия, 1985. – С. 51–53.
3. С.В. Штин, М.Е. Лапина, И.В. Козлова, А.А. Лыкасов. Фазовые равновесия в системе Fe–FeO–Ge при температурах 1100–1250 К. Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2001. – Вып. 1. – №2(02). – С. 23–25.
4. Лыкасов А.А., Штин С.В. Твердый раствор  $\text{GeO}_2$  в вюстите // Известия Челябинского научного центра. – 2004. – Вып. 2(23). – С. 88–90.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe–Ti–Cr–Al–Mn–Si–N–C–O

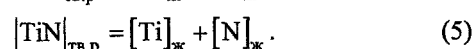
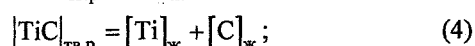
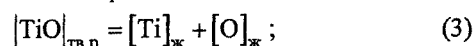
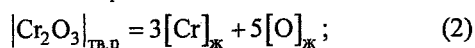
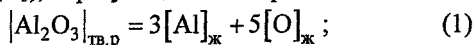
*Н.М. Танклевская, Г.Г. Михайлов*

Основным дефектом коррозионноустойчивых сталей, содержащих титан, является так называемая «титановая пористость». Этот дефект выявляется в макроструктуре в виде скоплений небольших пор, которые обычно располагаются у края образца. Исследование дефекта показало, что поры сопровождаются грубыми скоплениями оксидов и нитридов титана [1].

В связи с этим в данной работе предполагалось провести термодинамический анализ процессов образования включений в жидком металле при охлаждении и кристаллизации стали 08X18T1.

С точки зрения термодинамического анализа данную сталь можно рассматривать как девятикомпонентную систему Fe–Ti–Al–Si–Cr–Mn–C–N–O.

Выполненный ранее термодинамический анализ [2] позволил установить, что в зависимости от концентраций титана и азота равновесными жидкому металлу системы Fe–Ti–Ni–Cr–Al–C–N–O (сталь типа X18H10T) неметаллическими фазами могут быть либо твердый раствор оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ), либо твердый оксикарбонитридный раствор (TiO, TiC, TiN). Поскольку никель как компонент не входил в состав неметаллических фаз, находящихся в равновесии с жидким металлом исследуемой стали, а влиял на строение поверхности растворимости кислорода в металле лишь через коэффициенты активности компонентов металлического расплава, исключение его из рассмотрения не может качественно изменить картину фазовых равновесий. Следовательно, можно предположить, что жидкий металл системы, близкой по составу коррозионноустойчивой стали 08X18T1 будет находиться в равновесии с теми же твердыми растворами: оксикарбонитридным раствором титана (TiO, TiC, TiN) и оксидом алюминия с примесью оксида хрома ( $Al_2O_3, Cr_2O_3$ ), образующимися по реакциям:



Индексы: тв.р – твердый раствор; ж – растворенные в жидком металле.

Исходные данные для анализа приведены в работе [2]. При проведении расчетов твердые растворы считали совершенными и активности их компонентов приравнивали мольным долям.

Результаты расчета в виде изотермических изосоставных сечений поверхности растворимости компонентов в жидком металле (ПРKM) системы Fe–Ti–Al–Si–Cr–Mn–C–N–O представлены на рис. 1.

На рис. 1 показаны фазовые равновесия, реализуемые в жидком металле рассматриваемой системы при  $T=1823$  К в зависимости от содержания растворенных титана и азота ( $[Al] = 0,01$  мас. %;  $[Cr]=18$  мас. %;  $[Si]=0,5$  мас. %;  $[Mn]=1$  мас. %;  $[C] = 0,08$  мас. %).

В области I заданы составы жидкого металла, находящегося в равновесии с корундом. В области II – составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым раствором (TiO, TiC, TiN). Линия ab соответствует составам жидкого металла, находящегося в равновесии одновременно с двумя твердыми растворами. Тонкими линиями на рисунках нанесены изокислородные сечения.

Расчеты показали, что состав оксикарбонитридного раствора существенно зависит от содержания азота в жидком металле. В случае реализации равновесия  $Me_{ж}-(Al_2O_3, Cr_2O_3)_{тв.р}-(TiO, TiC, TiN)_{тв.р}$  увеличению его концентрации с 0,0032 до 0,3162 мас. % (линия ab, рис. 1) приводит к увеличению содержания TiN в твердом растворе с 5,68 до 89,41 мол. %. Содержание TiO при этом падает с 93,93 до 10,53 мол. %. Уменьшается и содержание TiC (с 0,39 до 0,05 мол. %).

Для анализа перераспределения компонентов жидкой стали 08X18T1, происходящих при охлаждении и кристаллизации металлического расплава, были проведены балансовые расчеты для составов металла, представленных в таблице.

На рис. 1 этим составам соответствуют точки, обозначенные римскими цифрами I–IV. Видно, что металл составов, соответствующих точкам I и II находится в равновесии с твердым раствором (TiO, TiC, TiN), а металл составов, соответствующих точкам III и IV попадает в область равновесия с корундом.

Из рис. 1 видно, что при температуре существования жидкого металла равновесной оксидной фазой являются оксикарбонитриды титана..

При снижении температуры составы фаз меняются. Для описания процессов перераспределения компонентов жидкой стали между металлом и образующимися неметаллическими фазами необходимо провести балансовые расчеты процессов, протекающих при охлаждении и кристаллизации расплава.

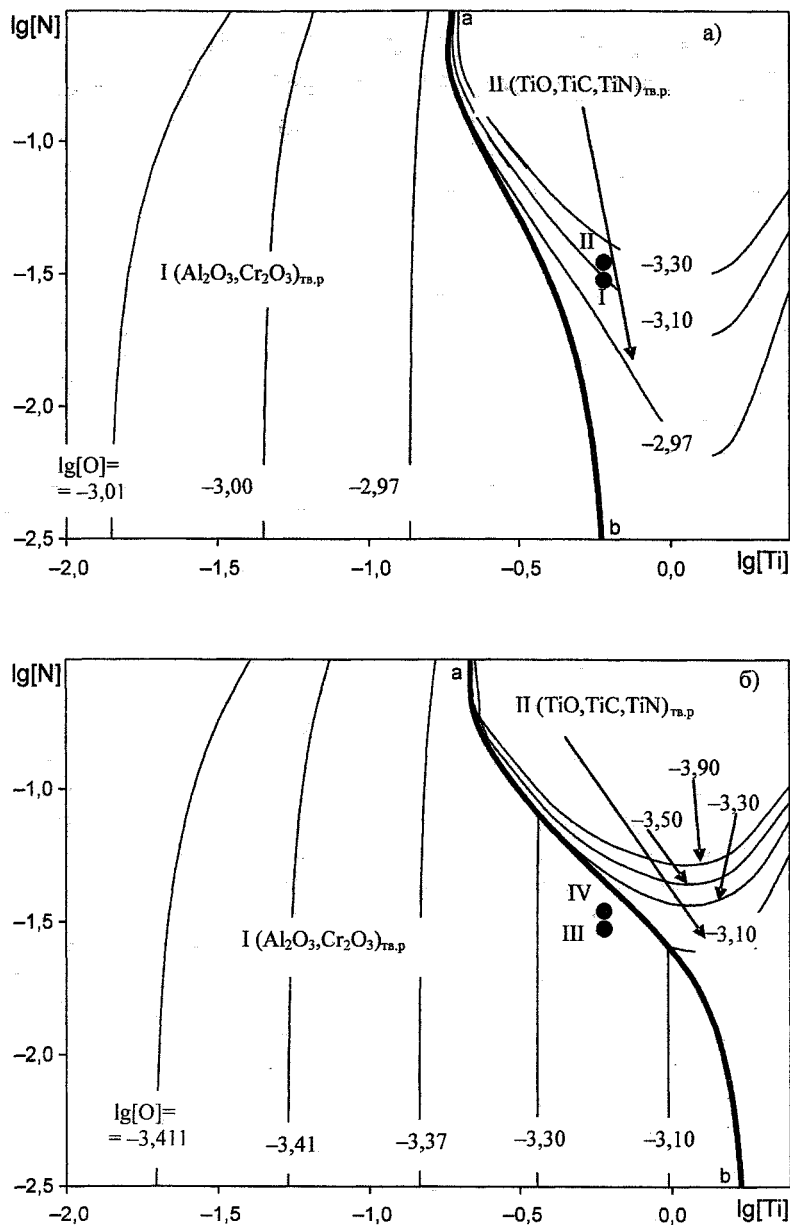


Рис. 1. Фазовые равновесия при  $T = 1823$  К в жидком металле системы Fe-Ti-Al-0,5% Si-18% Cr-1% Mn-0,08% C-N-O а) [Al]=0,01 мас.%; б) [Al]=0,05 мас.%

Составы исследуемого металла

№	Химический состав металла, мас. %						
	[N]	[Al]	[Ti]	[Si]	[Cr]	[Mn]	[C]
I	0,030	0,01	0,60	0,50	18,00	1,00	0,08
II	0,035	0,01					
III	0,030	0,05					
IV	0,035	0,05					

При снижении температуры растворимость кислорода, углерода и азота в жидком металле падает, что приводит к образованию неметаллических включений. Распределение элементов при протекании этого процесса можно описать системой уравнений типа:

$$\frac{[\varepsilon]_{\text{ж}}^0}{100} \cdot m_{\text{мет}}^0 = \frac{[\varepsilon]_{\text{ж}}}{100} \cdot m_{\text{мет}}^{\text{ж}} + \frac{y_{\varepsilon} \cdot A_{\varepsilon}}{M_{\text{вкл}}} \cdot m_{\text{вкл}}, \quad (14)$$

где  $[\varepsilon]_{\text{ж}}^0$  и  $[\varepsilon]_{\text{ж}}$  – содержание элемента в жидком металле до и после охлаждения, мас. %;  $m_{\text{мет}}^0$  – масса металла до охлаждения, кг.

Варьируя с определенным шагом температуру ( $\Delta T=2$  град), для конкретного состава металла можно рассчитать массу и состав включений, образующихся при охлаждении до температуры ликвидус, а также состав металла перед кристаллизацией.

При проведении расчетов были сделаны следующие допущения. Кристаллизация металла протекает порционно. При этом в случае образования определенных (в соответствии с уравнением изомеры реакции) включений распределение компонентов жидкого металла можно описать системой уравнений типа:

$$\frac{[\text{Э}]_{\text{ж}}^0}{100} m_{\text{мет}}^0 = \frac{[\text{Э}]_{\text{ж}}}{100} m_{\text{мет}}^{\text{ж}} + \frac{[\text{Э}]_{\text{тв}}}{100} m_{\text{мет}}^{\text{тв}} + \frac{y_{\text{Э}} A_{\text{Э}}}{M_{\text{вкл}}} m_{\text{вкл}}, \quad (15)$$

где  $[\text{Э}]_{\text{тв}}$  – содержание элемента в твердом металле, мас. %;  $m_{\text{мет}}^{\text{ж}}$  – масса затвердевшей порции металла, кг.

Концентрации компонентов в твердом металле определяли с помощью равновесных коэффициентов распределения, рассчитанных из двойных диаграмм состояний Fe–Э как отношение массовой концентрации элемента в твердом металле к аналогичной концентрации в расплаве. Численные значения коэффициентов приведены в работе [2].

Задавая величину порций кристаллизующегося металла в размере не более пяти процентов от массы металлического расплава, можно рассчитать массу и состав образующихся кристаллизационных включений.

Результаты балансовых расчетов процессов, протекающих при охлаждении и кристаллизации 1 тонны жидкой стали 08X18T1 (состав I) представлены на рис. 2.

При охлаждении металла данного состава, согласно результатам расчета, происходит выделение в качестве равновесных металлу фаз оксикарбонитридов титана, исходный состав которых (в мол. долях):

$$x_{\text{TiO}}=0,503; \quad x_{\text{TiC}}=0,004; \quad x_{\text{TiN}}=0,493.$$

Видно, что доля карбида титана во включениях мала. Поэтому можно считать, что равновесными неметаллическими фазами при охлаждении металла являются оксинитриды титана. В связи с этим при охлаждении концентрации титана и азота в жидком металле снижаются (участки ab и a''b'' соответственно, рис. 2), а концентрация углерода практически не изменяется (участок a'b', рис. 2).

К началу кристаллизации содержание растворенного в жидком металле кислорода, согласно результатам расчета, снижается до нуля и в равновесии с металлом находится практически чистый нитрид титана. Сама кристаллизация металла сопровождается выделением в качестве равновесных неметаллических включений карбонитридов титана, в которых доля карбида титана постепенно возрастает. При этом концентрации титана и угле-

рода в жидкой части металла увеличиваются (участки bd и b'd' соответственно), а концентрация азота падает (участок b'd'', рис. 2). В точке d'' концентрация азота снижается до нуля и при дальнейшем затвердевании металла, согласно результатам расчета, происходит выделение чистого карбида титана (участок de).

На рис. 3 показано изменение концентрации титана в жидком металле и массы включений при охлаждении и кристаллизации стали 08X18T1 (состав I). Видно, что масса образующихся в жидком металле при охлаждении оксинитридов титана невелика (участок a'b').

При кристаллизации происходит интенсивное выделение включений карбонитридов титана, в которых доля карбида титана, как было сказано выше, постепенно возрастает (участок b'd'). В конце кристаллизации выделяется значительное количество карбидов титана (участок d'e').

На рис. 4 показано изменение состава оксикарбонитридов титана при охлаждении и кристаллизации стали 08X18T1 (состав I). Видно, что образующиеся при  $T=1823$  К фазы являются оксинитридами титана (участок ab). Далее, по мере приближения к температуре ликвидус, содержание TiO во включениях резко снижается до нуля. При кристаллизации металла азот во включениях постепенно замещается углеродом вплоть до чистого карбида титана (участок be).

Расчеты показали, что увеличение концентрации азота в металле приводит к увеличению доли TiN в образующихся при охлаждении металла включениях. Кроме того, при росте содержания азота в жидком металле увеличивается масса образующихся включений как при охлаждении, так и при кристаллизации металла.

Увеличение концентрации алюминия в исходном металле при охлаждении сначала выделяется в качестве равновесных металлу фаз корунд (линия a'm, рис. ба), что, в свою очередь, приводит к снижению массы образующихся при охлаждении оксинитридов титана.

### Выводы

В работе выполнен термодинамический анализ процессов образования включений в жидком металле при охлаждении и кристаллизации коррозионностойкой стали 08X18T1.

Результаты расчетов показали, что при концентрации  $[\text{Al}]=0,01$  мас. % и  $[\text{N}]=0,03$  мас. % в исходном металле, охлаждение металла сопровождается выделением оксинитридов титана в качестве равновесных неметаллических включений. При повышении концентрации алюминия до 0,05 мас. % при охлаждении металла сначала выделяются включения корунда, а при дальнейшем охлаждении происходит выделение оксикарбонитридов титана. Увеличение содержания азота (до 0,035 мас. %) в исходном металлическом расплаве качественно

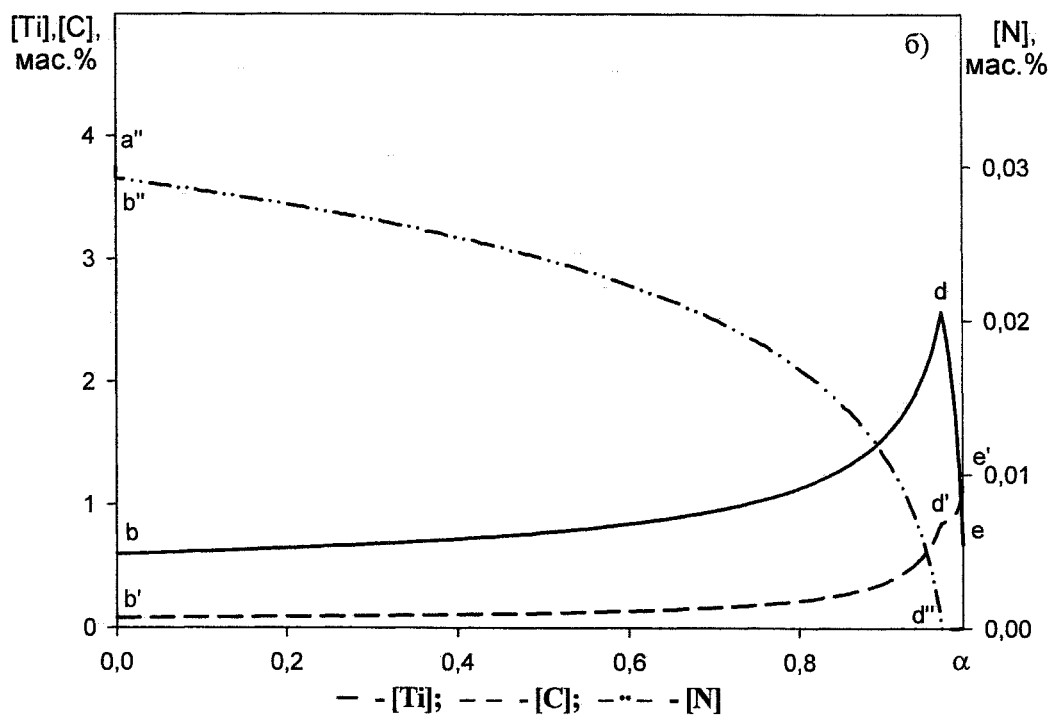
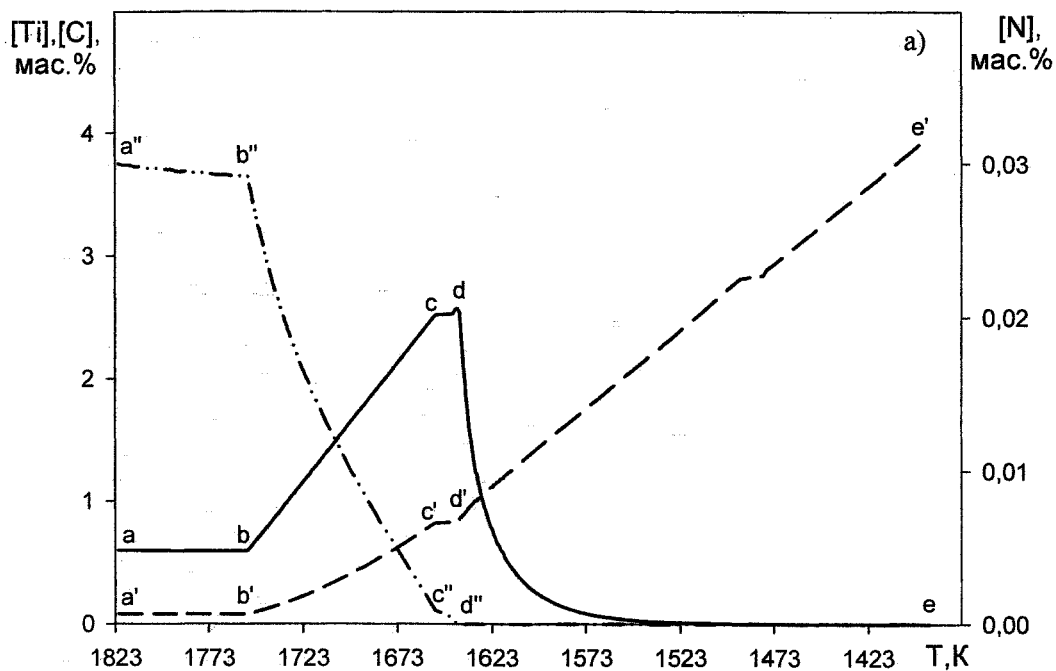


Рис. 2. Изменение концентраций титана, углерода и азота в жидком металле при охлаждении и кристаллизации стали 08X18T1 в зависимости от температуры (а) и доли твердой фазы (б) (состав I)

не меняет тип включений, образующихся при охлаждении металла, однако приводит к более интенсивному их выделению, даже при высоком содержании алюминия.

Кристаллизационные включения, согласно результатам расчета, представляют собой карбонитриды и карбиды титана.

Таким образом, для предотвращения проявления дефекта титановой неоднородности, причиной

которого является выделение при охлаждении металла большого количества оксинитридов титана, необходимо снижать концентрацию азота в жидком металле. Повышение содержания алюминия в исходном металле приводит к снижению массы образующихся при охлаждении оксинитридов титана, но за счет образования корунда.

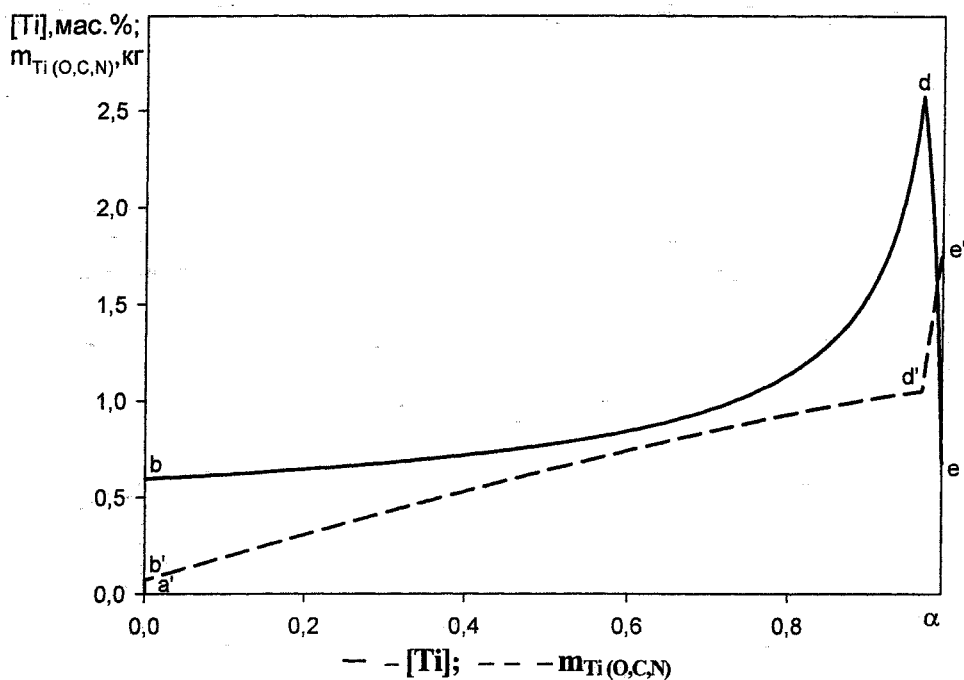


Рис. 3. Изменение концентрации титана в жидком металле и массы включений при охлаждении и кристаллизации стали 08Х18Т1 в зависимости от доли твердой фазы (состав I)

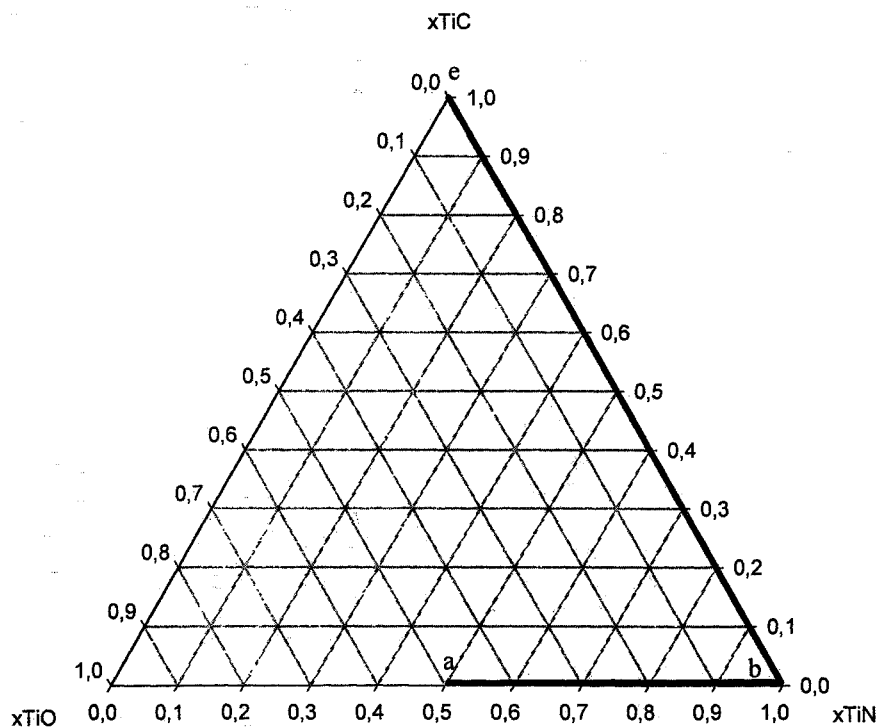


Рис. 4. Изменение состава оксикарбонитридов титана в жидком металле при охлаждении и кристаллизации стали 08Х18Т1 (состав I)

#### Литература

1. Охримович Б.П., Гуревич Ю.Г., Петров А.К. Дефекты слитков легированных сталей и выбор оптимальных условий разливки. — Челябинск: Южно-Уральское кн. изд., 1966. — 96 с.

2. Распределение титана между фазами при внепечном легировании коррозионностойкой стали / Н.М. Танклевская, Г.Г. Михайлов, Е.М. Вильгельм и др. // Известия вузов. Черная металлургия. — 1990. — № 6. — С. 3–6.

## АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ Pb–Ag–Zn

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

Рафинирование цветных металлов от примесей путем добавки различных металлов-реагентов довольно широко применяется при производстве свинца, олова, висмута, кадмия и др. Однако теория такого способа рафинирования разработана недостаточно. При объяснении применяющихся в практике процессов обычно используют диаграммы состояния, приводят возможные реакции между металлами (реагентом и примесью), иногда обращаются к закону распределения Нернста.

Термодинамический анализ гетерогенных взаимодействий в расплавах на основе цветных металлов с образованием интерметаллических соединений проводится посредством рассмотрения отдельных химических реакций, протекающих в анализируемой системе. Этот подход не позволяет учитывать взаимного влияния сложного химического состава взаимодействующих фаз на природу образующихся продуктов взаимодействия.

Целью данной работы было применение, для анализа такого рода систем, метода построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ) – особых многокомпонентных диаграмм состояния, позволяющих привести микроизменения в составе металла в соответствие с качественными изменениями в составе равновесных неметаллических фаз. И, в частности, применение этого метода для обобщения имеющихся данных по системе Pb–Ag–Zn.

Наиболее распространенный способ удаления серебра из свинца основан на введении в свинцовый расплав металлического цинка. В ходе взаимодействия серебра с цинком в металлическом расплаве образуются химически прочные, нерастворимые в свинце, интерметаллические соединения, переходящие в пену, удаляемую в процессе рафинирования свинца.

В силу большой практической значимости система Pb–Ag–Zn неоднократно становилась предметом экспериментальных и теоретических исследований (обобщенных, в частности, в работе [1]).

Следует отметить, что фактически фрагмент ПРКМ системы Pb–Ag–Zn по данным экспериментальных исследований построен в работе [2]. Свинцовый угол диаграммы Pb–Ag–Zn приводится и в работе [1]. Однако, в первом случае рассматривается недостаточно широкий интервал концентраций цинка в расплаве, в результате чего на диаграмме свинец сопряжен лишь с  $\gamma$  и  $\varepsilon$ -фазами системы Ag–Zn. Во втором случае мал рассматриваемый интервал температур.

На рис. 1 представлена диаграмма состояния двойной системы Ag–Zn. Согласно этой диаграмме, взаимодействие серебра с цинком протекает с

образованием по перитектическим реакциям пяти фаз – двух твердых растворов на основе серебра ( $\alpha$ ) и цинка ( $\eta$ ) и трех промежуточных интерметаллических фаз с большой областью гомогенности ( $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\varepsilon$ ).

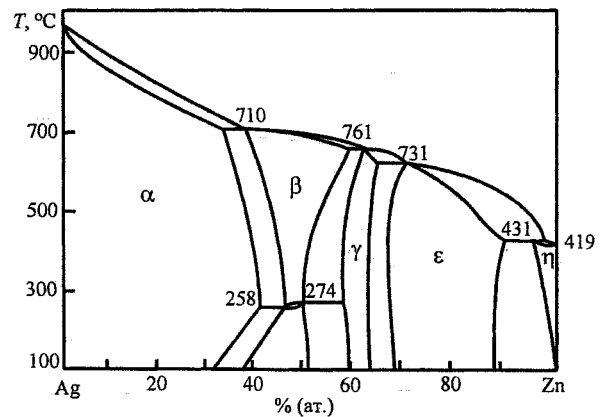


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ag–Zn [1]

Разработанная в соответствии с данной диаграммой схема фазовых равновесий в системе Pb–Ag–Zn для температур 325–419 °С приведена на рис. 2.

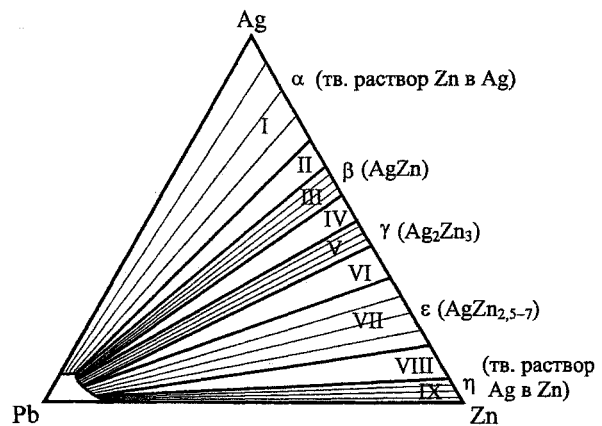


Рис. 2. Схема фазовых равновесий в системе Pb–Ag–Zn

В области I металл находится в равновесии с твердым раствором на основе серебра. В области II металл находится в равновесии с твердым раствором на основе серебра и твердой, нерастворимой в свинце, интерметаллической  $\beta$ -фазой ( $\text{AgZn}$  нестехиометрического состава). В области III свинец находится в равновесии с  $\beta$ -фазой.

В области IV металл находится в равновесии с двумя интерметаллическими фазами –  $\beta$  и  $\gamma$  ( $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  нестехиометрического состава). Далее лежит область (V), в которой свинцовый расплав находится в равновесии с твердой  $\gamma$ -фазой. В следующей об-



ласти (VI) жидкий металл находится в равновесии с  $\gamma$ - и  $\varepsilon$ -фазами.

В области VII определены составы металла, находящегося в равновесии с  $\varepsilon$ -фазой ( $\text{AgZn}_{2,5-7}$ ). В области VIII металл находится в равновесии с интерметаллической  $\varepsilon$ -фазой и твердым раствором на основе цинка. В области IX жидкий свинец находится в равновесии с твердым раствором на основе цинка.

Используя данную схему, мы рассчитали составы металла, находящегося в равновесии с одной или несколькими оксидными фазами.

Расчёт проводился следующим образом. Записывались выражения для констант равновесия

реакций между компонентами жидкого свинца (табл. 1), которые приводят к образованию в качестве продуктов процесса различных твёрдых фаз, и по известным температурным зависимостям вычислялись значения констант равновесия этих реакций при определённой температуре. Температурные зависимости рассчитаны нами на основе экспериментальных данных приведённых в работах [1, 2].

Затем полученная система уравнений решалась относительно состава металлического расплава. Для расчёта активностей компонентов металлического расплава использовались параметры взаимодействия первого порядка (табл. 2), значе-

Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия процессов

№	Процесс	Константа равновесия, K	Температурная зависимость, lg K
1	$[\text{Ag}] = [\text{Ag}]$	$K = a_{[\text{Ag}]}$	$-2422 / T + 4,776$
2	$[\text{AgZn}] = [\text{Ag}] + [\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Ag}]} \cdot a_{[\text{Zn}]}$	$-3763 / T + 5,376$
3	$[\text{AgZn}_{1,5}] = [\text{Ag}] + 1,5[\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Ag}]} \cdot a_{[\text{Zn}]}^{1,5}$	$-3906 / T + 5,461$
4	$[\text{AgZn}_{2,5}] = [\text{Ag}] + 2,5[\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Ag}]} \cdot a_{[\text{Zn}]}^{2,5}$	$-5121 / T + 7,324$
5	$[\text{AgZn}_7] = [\text{Ag}] + 7[\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Ag}]} \cdot a_{[\text{Zn}]}^7$	$-9940 / T + 14,577$

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия

$e'_j$	Температурная зависимость	$e''_j$	Температурная зависимость
$e''_O$	$-630 / T + 0,327$	$e''_S$	$-1154 / T + 0,664$
$e''_O$	$-339 / T$	$e''_S$	$-678 / T$
$e''_{\text{Fe}}$	$-500 / T$	$e''_{\text{Fe}}$	$-1700 / T$

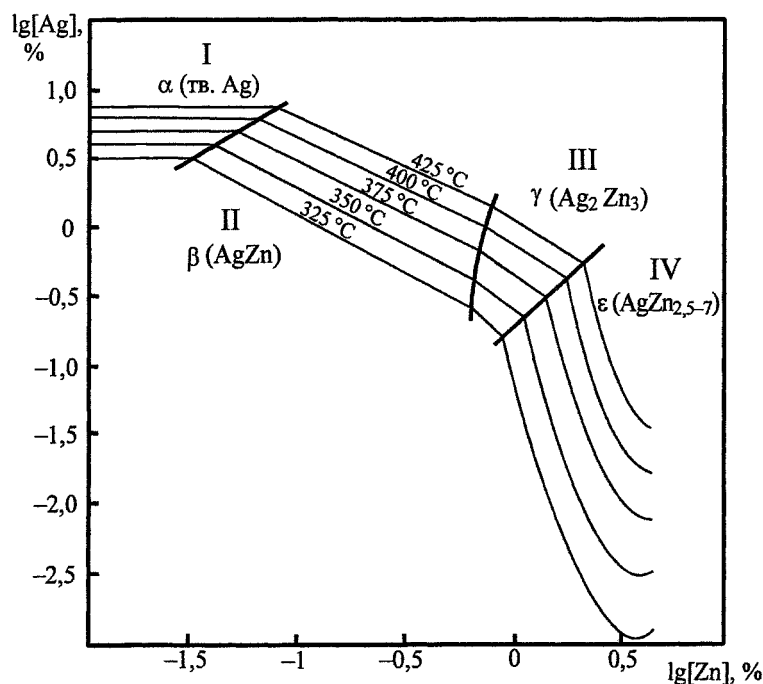


Рис. 3. ПКМ системы Pb-Ag-Zn

ния которых также определены нами на основе экспериментальных данных работ [1, 2]. Численное решение полученных систем уравнений осуществлялось посредством программы для ЭВМ – Mathcad 2000 Professional.

Построенная в ходе выполнения расчётов ПРКМ системы Pb–Ag–Zn представлена на рис. 3.

Контрастными линиями изображены границы твёрдых фаз, в равновесии с которыми находится жидкий свинец, тонкими – изотермы растворимости серебра и цинка при их совместном присутствии в жидком свинце.

В области I металл находится в равновесии с твёрдым серебром, в области II свинец находится в равновесии с твёрдым AgZn нестехиометрического состава. В области III равновесной с жидким металлом фазой является твёрдый  $Ag_2Zn_3$ . И наконец, в области IV металл находится в равновесии с твёрдой  $\epsilon$ -фазой нестехиометрического состава ( $AgZn_{2,5-7}$ ). Видно, что в области IV удаление серебра из свинца осуществляется наиболее эффективно. Протекание процесса в этой области может быть обеспечено повышением содержания цинка в свинце более 1%, и максимально возможным

снижением температуры, при которой осуществляется процесс. Последнее обстоятельство существенно сказывается и на уменьшении растворимости серебра в свинце.

Пределы рафинирующего действия цинка (максимальное снижение растворимости серебра), согласно нашим расчётам, достигаются при содержании цинка в свинце порядка 4%, что хорошо согласуется с большей частью имеющихся экспериментальных данных.

Работа проводится по научной программе Федерального агентства по образованию – «Развитие научного потенциала высшей школы». Код проекта – 4304.

#### *Литература*

1. Копылов Н.И., Смирнов М.П., Тогузов М.З. *Диаграммы состояния систем в металлургии тяжёлых цветных металлов.* – М.: Металлургия, 1993. – 302 с.
2. Андреев В.М., Лоскутов Ф.М. *К теории обессеребривания свинца// Известия вузов. Цветная металлургия.* – 1961. – № 2. – С. 58–64.

# ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Cu–Fe–S–O ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1100–1300 °C

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

Среди исследований, направленных на разработку новых технологий и совершенствование существующих технологических процессов, особое, важное место занимает термодинамический анализ. Для пирометаллургических процессов, связанных с производством меди, характерны сложные равновесия с участием шлаков, штейнов, расплавленной металлической фазы и газа. Поэтому проведение термодинамического анализа системы Cu–Fe–S–O, в частности, методом построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ), имеет большое практическое значение.

В табл. 1 и 2 приведены данные о температурных зависимостях констант равновесия реакций и параметров взаимодействия первого порядка, необходимые для описания процессов происходящих в системе Cu–Fe–S–O. Температурные зависимости отчасти заимствованы из работ [1–4]. Значения других рассчитаны на основе данных о теплотах и температурах плавления соответствующих соединений и данных об энтальпиях их образования.

Используя методику, описанную ранее в работах [5, 6], построены изотермические разрезы ПРКМ системы Cu–Fe–S–O для температур 1100, 1200 и 1300 °C.

Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия  
компонентов медного расплава

№	Процесс	Константа равновесия, $K$	Температурная зависимость, $\lg K$
1.	$(\text{Cu}_2\text{O}) = 2\text{Cu} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$	$-3640 / T + 2,555$
2.	$[\text{Cu}_2\text{O}] = 2\text{Cu} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}$	$-6500 / T + 4,468$
3.	$(\text{Cu}_2\text{S}) = 2\text{Cu} + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{S})}$	$-2848 / T + 2,177$
4.	$[\text{Cu}_2\text{S}] = 2\text{Cu} + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]}$	$-4415 / T + 3,325$
5.	$[\text{CuFeO}_2] = \text{Cu} + [\text{Fe}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Fe}]}$	$-22562 / T + 10,208$
6.	$[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 3[\text{Fe}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Fe}]}^3$	$-50048 / T + 20,984$
7.	$(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 3[\text{Fe}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Fe}]}^3 / a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$	$-42826 / T + 17,122$
8.	$[\text{FeO}] = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Fe}]}$	$-12389 / T + 5,084$
9.	$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Fe}]} / a_{(\text{FeO})}$	$-10701 / T + 4,060$
10.	$[\text{S}] + 2[\text{O}] = \{\text{SO}_2\}$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{S}]} / p_{(\text{SO}_2)}$	$6520 / T - 0,996$
11.	$0,5 \{\text{O}_2\} = [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / p_{(\text{O}_2)}^{0,5}$	$-3870 / T + 0,562$
12.	$0,5 \{\text{S}_2\} = [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} / p_{(\text{S}_2)}^{0,5}$	$-4350 / T + 0,879$
13.	$[\text{FeS}] = [\text{Fe}] + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} \cdot a_{[\text{Fe}]}$	$-7067 / T + 4,792$
14.	$(\text{FeS}) = [\text{Fe}] + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} \cdot a_{[\text{Fe}]} / a_{(\text{FeS})}$	$-5374 / T + 3,637$

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия

$e_j^i$	Температурная зависимость	$e_j^i$	Температурная зависимость	$e_j^i$	Температурная зависимость
$e_{\text{O}}^{\text{O}}$	$-630 / T + 0,327$	$e_{\text{S}}^{\text{S}}$	$-1154 / T + 0,664$	$e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$	$-65 / T$
$e_{\text{O}}^{\text{S}}$	$-339 / T$	$e_{\text{S}}^{\text{O}}$	$-678 / T$	$e_{\text{S}}^{\text{Fe}}$	$-134 / T$
$e_{\text{O}}^{\text{Fe}}$	$-500 / T$	$e_{\text{Fe}}^{\text{O}}$	$-1700 / T$	$e_{\text{Fe}}^{\text{S}}$	$-235 / T$

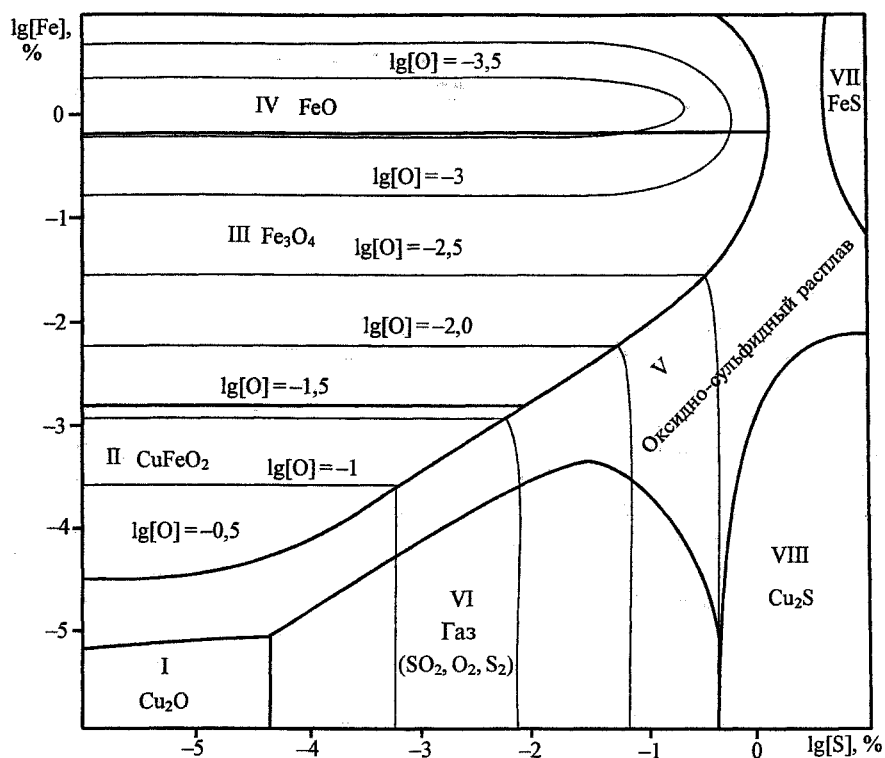


Рис. 1. ПРКМ системы Cu-Fe-S-O при T = 1100 °C

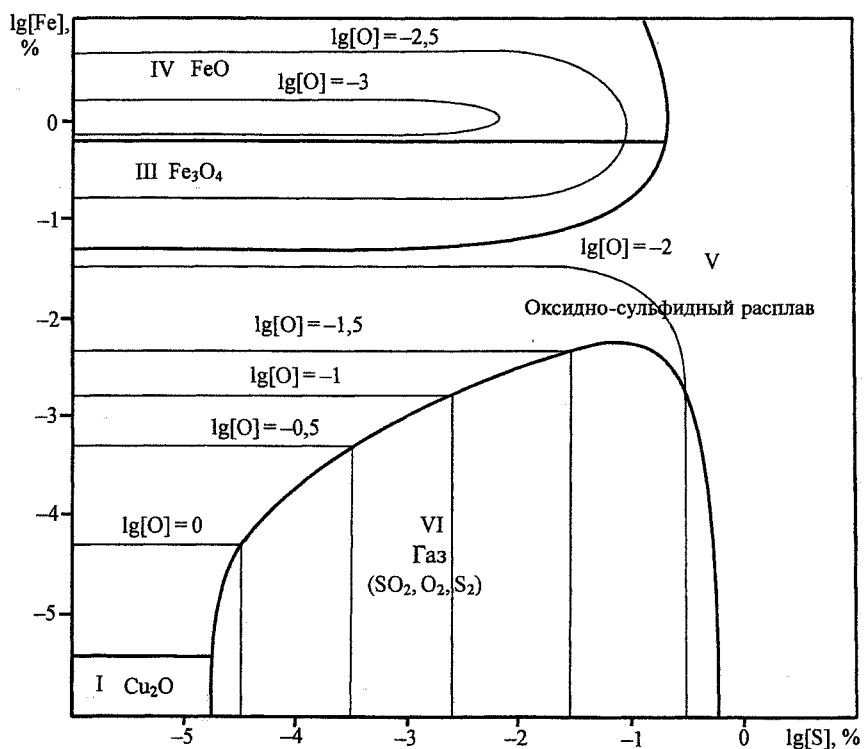
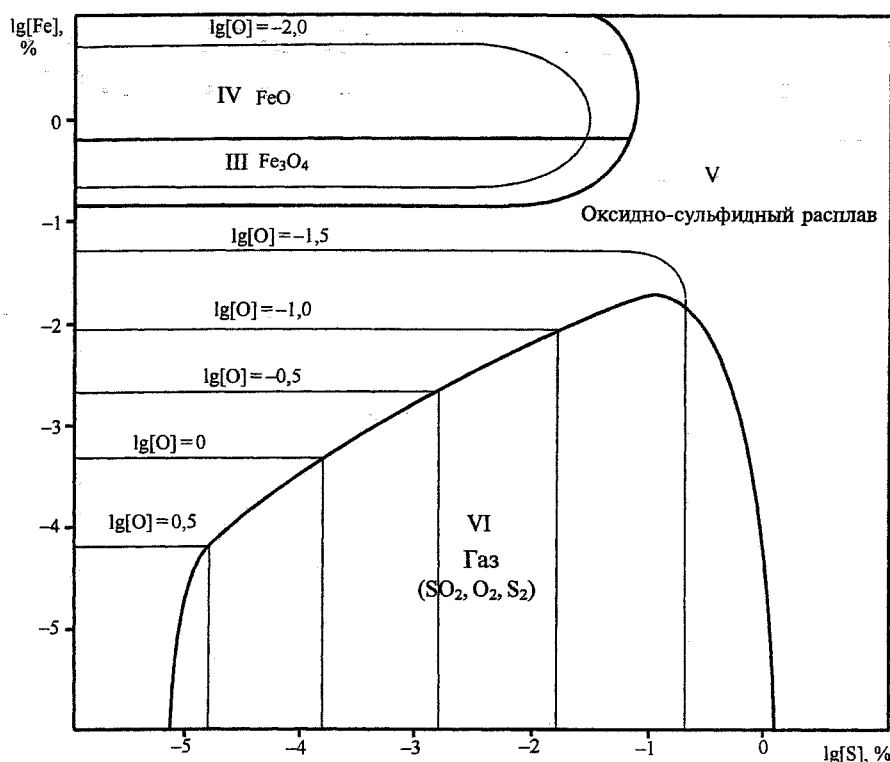


Рис. 2. ПРКМ системы Cu-Fe-S-O при T = 1200 °C

На рис. 1 изображен разрез ПРКМ системы Cu-Fe-S-O для температуры 1100 °C. Контрастными линиями показаны границы равновесных с жидким металлом неметаллических фаз. Тонкими – линии равных концентраций кислорода в металле. На диаграмме – восемь областей равновесия жидкой меди с неметаллическими соединениями.

В области I в равновесии с металлом находится твердый куприт. В области II – твердый делафоссит (CuFeO<sub>2</sub>). В области III в равновесии с жидкой медью находится твердый магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), а в области IV – твердый вюстит (FeO).

В области V металлы находятся в равновесии с неметаллическим расплавом оксидов и сульфидов

Рис. 3. ПРKM системы Cu-Fe-S-O при  $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

меди и железа, а в области VI, при низких концентрациях железа в металлической меди, металл находится в равновесии с газом, преобладающей составляющей которого является  $\text{SO}_2$ . В области VII фазой, равновесной с жидкой медью, является твёрдый сульфид железа ( $\text{FeS}$ ), а в области VIII – твёрдый сульфид меди ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

Положение границ области VI с другими областями зависит от давления компонентов газовой фазы. Границы, представленные на рисунках, рассчитаны исходя из общего давления газа в системе, равного одной атмосфере.

Повышение температуры сказывается на картине фазовых равновесий. На рис. 2 представлен разрез системы Cu-Fe-S-O для  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Исчезли области II, VII и VIII, поскольку температура плавления веществ, соответствующих этим областям, ниже  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Существенно расширилась область неметаллических расплавов – V. Несколько увеличилась и область VI.

В ходе дальнейшего повышения температуры исчезает (при  $T = 1240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) еще одна твердая оксидная фаза – куприт ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). ПРKM системы при  $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  представлена на рис. 3. С металлом при этой температуре могут быть сопряжены только четыре фазы: III – твердый магнетит, IV – твёрдый вюстит, V – оксидно-сульфидный расплав железа и меди и VI – газ.

#### Выводы

Посредством термодинамических расчётов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) для системы Cu-Fe-S-O. Данные ПРKM могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с

взаимодействием кислорода и серы с железом в медном расплаве.

Работа проводится по научной программе Федерального агентства по образованию – «Развитие научного потенциала высшей школы». Код проекта – 4304.

#### Литература

1. Козлов В.А., Набойченко С.С., Смирнов Б.Н. Рафинирование меди. – М.: Металлургия, 1992. – 268 с.
2. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
3. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
4. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: Металлургия, 1986. – 222 с.
5. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Физико-химический анализ процессов взаимодействия элементов растворённых в жидкой меди с кислородом // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 3. – С. 9–12.
6. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ системы Cu-S-O при температурах 1100...1300 °C // Совершенствование наукоемких технологий и конструкций: Сб. науч. тр. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 137–140.
7. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ системы Cu-Fe-O при температурах 1100–1300 °C // Известия Челябинского науч. центра РАН. – 2002. – № 1. – С. 7–12; <http://www.sci.urb.ac.ru>.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ХРОМОУГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОХРОМА

*В.П. Чернобровин, В.Б. Шмыга, Р.А. Хидиятов,  
Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин*

В ферросплавной печи подводимый по электроду ток  $I$  проходит через дуговой разряд  $I_d$ , через металлический и шлаковый расплав  $I_p$ , а часть тока проходит через твердую токопроводящую шихту  $I_{ш}$  (рис. 1).

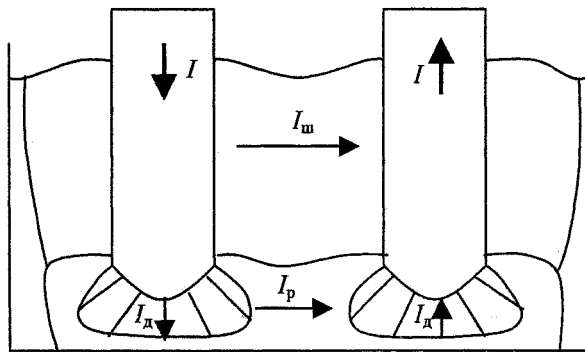


Рис. 1. Схема прохождения тока в рудовосстановительной печи

При непрерывном процессе дуга значительно развита, что обеспечивает высокую концентрацию тепловой энергии и необходимые температурные условия для восстановления оксидов и окончательного расплавления образующихся продуктов. В бездуговом режиме, когда печь работает, в основном, как печь сопротивления, тепловая энергия выделяется в большом объеме шихты и требуемая концентрация энергии не достигается. К числу процессов, в которых дуговой режим имеет большое значение для осуществления процессов образования жидких металла и шлака, их разделения и выпуска из печи, относится процесс выплавки феррохрома. Чем выше электросопротивление шихты, тем меньше доля тока через шихту и больше доля тока через дугу. Другое положительное влияние высокого электросопротивления заключается в следующем. Энергия, выделяемая в околосдуговом пространстве, должна быть сосредоточена в нижних слоях шихты. Это необходимо для прохождения теплового потока через весь слой шихты. В противном случае будут большие потери тепла. Оптимальные условия работы печи выполняются при глубокой посадке электродов. При фиксированной силе тока более глубокая посадка соответствует более высокому сопротивлению шихты. Таким образом, сопротивление шихты является управляющим фактором развития дуги и посадки электродов. Автоматика ферросплавных печей рассчитана на работу для случая, когда сопротивление шихты не меньше какого-то определенного значения. При переходе через этот предел условия

развития дуги и глубокой посадки электродов не достигаются. Этим объясняется получение отрицательного результата в работе В.М. Менъшенина [1] и В.М. Гетманчука [2], где в качестве шихты использовали предварительно восстановленные хромитовые брикеты. Из экспериментальных результатов наших работ следует, что малым сопротивлением обладают даже незначительно восстановленные рудно-угольные брикеты.

Изменить сопротивление шихты можно варьированием природы и содержания углеродистого восстановителя, поскольку удельное электросопротивление именно этого компонента шихты изменяется в широких пределах: от нескольких Ом·м для коксика до миллиардов Ом·м для нефтяного кокса. Попытки заменить часть коксика нефтяным коксом приводят к падению производительности печей и увеличению удельных затрат электрической энергии [3]. Это объясняется тем, что нефтяной кокс является легко графитизируемым материалом. Графитизация обуславливает уменьшение удельной поверхности и соответственно химической активности углерода. Проблема повышения активности компонентов при углетермическом восстановлении в шихте феррохрома находит свое разрешение в применении хромоугольных брикетов. Использование шихты с различной долей таких брикетов позволит оптимизировать работу печей и будет гарантировать высокую степень развития восстановительных процессов.

В работе приведены результаты исследования зависимости электросопротивления хромоугольного брикета от температуры в интервале 20...1000 °С. Для сравнительной оценки измерено сопротивление хромовой руды при комнатной температуре. Исследования выполнены для руды Песчанского месторождения Уфалейского массива. Для определения большой величины электросопротивления руды применена схема с делителем сопротивления (рис. 2). В качестве делителя использовали резистор первого класса точности. Образцом для измерения служил набор из рудных таблеток. Для их изготовления порошок руды фракции менее 0,4 мм прессовали в таблетки под давлением 1280 МПа. Electroдами служили графитовые пластины, которые поджимались до достижения устойчивого показания омметра. Удельное электросопротивление хромовой руды оказалось равным  $1650 \pm 165$  МОм·м.

Хромоугольный брикет имел состав, мас. %: 72,5 хромовой руды, 11 отходов электродного производства, 6 бентонита, 3,5 гидроксида кальция. Количество углерода соответствовало стехиометрически

необходимому для реакций восстановления оксидов хрома и железа руды. Оптимальное количество оксида кальция, улучшающего условия восстановления и количество связующего были определены в предварительной серии опытов. Измельченные компоненты тщательно перемешивали и прессовали под давлением 1280 МПа в брикет общей длиной 15 мм. Исследование проводили на высокотемпературной установке в защитной среде аргона (рис. 3).

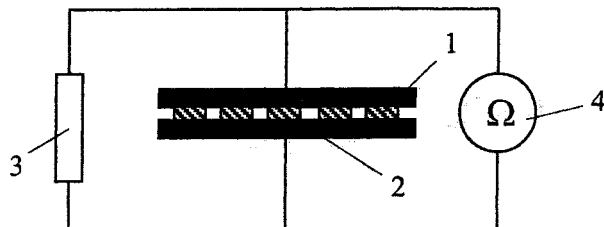


Рис. 2. Схема измерения сопротивления образцов хромоугольной руды. 1 – таблетки руды; 2 – графитовые токоподводы; 3 – дополнительное сопротивление; 4 – омметр

Для измерения применен 4-зондовый метод, позволяющий исключить влияние контактного сопротивления и измерять напряжение на фиксированном участке образца. Падение напряжения снималось на длине 10 мм образца цифровым вольтметром с точностью  $\pm 0,1\%$ . Для исключения влияния ЭДС, возникновение которой возможно между контактами, падение напряжения определялось при противоположных направлениях тока. Полученные данные представлены на рис. 4.

Брикет нагревали ступенчато с шагом 100 градусов от комнатной температуры до 1000 °С. Выдержка от 10 мин для низких значениях температуры до 2 минут для высоких была необходима

для достижения стабильных показаний вольтметра. Температуру измеряли термопарой ВР 5/20. Кривые *a, b, c, d* соответствует изменению электросопротивления образца в четырех последовательных циклах нагрева. В каждом цикле после нагрева до 1000 °С образец охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Значения изменения электросопротивления при охлаждении на графике не представлены. Относительная погрешность измерений составила 10 %. Проведен также эксперимент по определению температурной зависимости электросопротивления отходов графитации электродов (компонента хромоугольного брикета). Экспериментально полученные температурные зависимости для непрессованного углеродного материала представлены на рис. 5. Методика исследования аналогична методике, примененной для хромоугольного брикета.

Температурная зависимость электросопротивления (или электропроводности) хромоугольного брикета носит характер, близкий к таковому для полупроводников. В первом приближении эту зависимость можно описать следующим образом. Степень восстановления хромоугольного брикета после достижения температуры 1000 °С со скоростью 15 °С/мин согласно дериватографическим данным составляет менее 1 %. Поэтому было принято, что в электропроводность брикета вносят вклад только углеродная и оксидная составляющие. В оксидную составляющую входят руда, бентонит и оксид кальция; а в углеродную – отходы графитации электродного производства. Электропроводность оксидов на несколько порядков ниже электропроводности углеродного материала, поэтому для описания электропроводности брикета

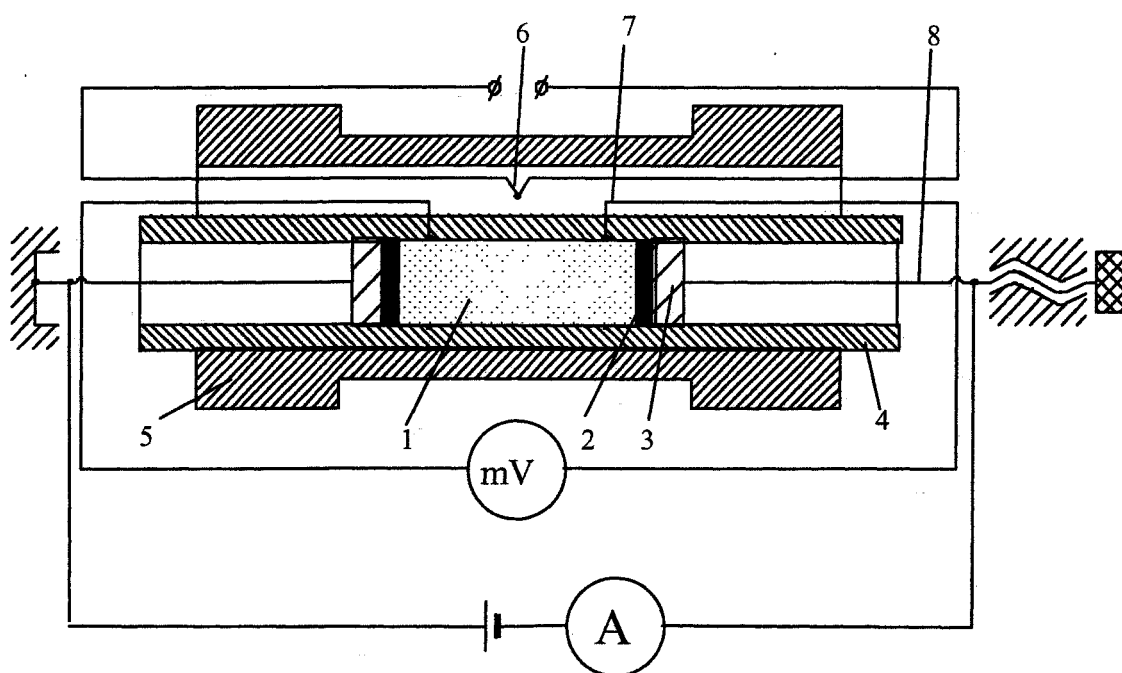


Рис. 3. Схема установки для измерения сопротивления хромоугольного брикета. 1 – хромоугольный брикет; 2 – контактная графитовая прослойка; 3 – молибденовый контакт; 4 – корундовая трубка; 5 – молибденовый нагреватель; 6 – термопара; 7 – вольфрамовые потенциалснимающие электроды; 8 – вольфрамовый токоподвод

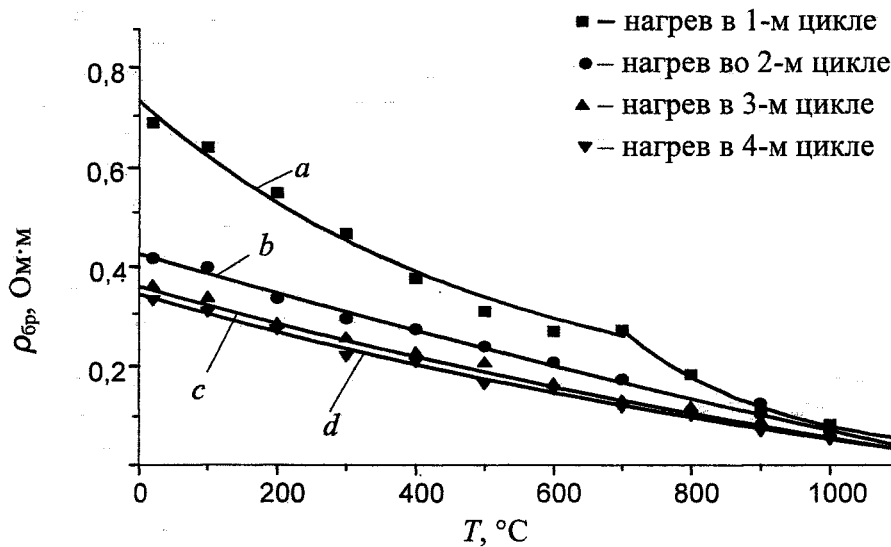


Рис. 4. Изменение удельного электросопротивления хромоугольного брикета при нагреве

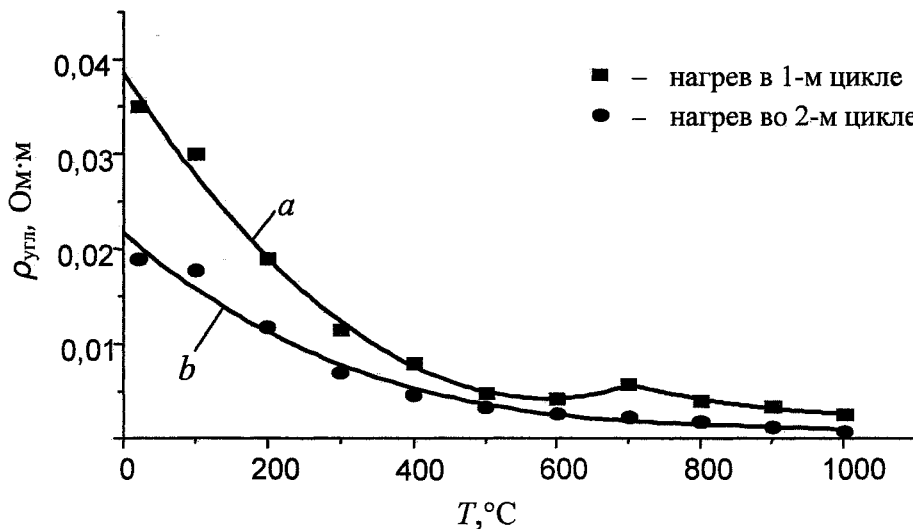


Рис. 5. Изменение удельного электросопротивления отходов графитации электродов при нагреве

можно воспользоваться формулой обобщенной проводимости для двухфазной статистической системы, когда одна из фаз является непроводящей [4]:

$$\sigma = (1 - 3/2C_0)\sigma_c, \text{ если } C_0 < 2/3, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – электропроводность брикета;  $\sigma_c$  – электропроводность углеродной составляющей;  $C_0$  – объемная доля оксидов в брикете

При определении объемных долей оксидной и углеродной составляющих в брикете, спрессованном под давлением 1280 МПа, приняли, что относительное увеличение плотности каждого порошкового компонента прямо пропорционально давлению прессования:

$$P_i = k_i (\rho_i / \rho_i^0 - 1), \quad (2)$$

где  $P_i$  – давление прессования компонента  $i$ ;  $k_i$  – коэффициент пропорциональности для компонента  $i$ ;  $\rho_i^0$ ,  $\rho_i$  – плотность компонента  $i$  в непрессованном состоянии и под давлением  $P_i$  соответственно.

Плотность компонентов в первоначальном (порошкообразном) состоянии:

$$\rho_o^0 = 2,39 \text{ г/см}^3, \rho_c^0 = 0,60 \text{ г/см}^3.$$

Плотность под давлением 1280 МПа:  $\rho_o = 3,73 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_c = 1,15 \text{ г/см}^3$ .

Тогда  $k_o = 1280 / (3,73 / 2,39 - 1) = 2283 \text{ МПа}$ ,  $k_c = 1280 / (1,15 / 0,60 - 1) = 1396 \text{ МПа}$ .

В смеси общее давление будет распределяться для отдельных компонентов пропорционально их объемной доле:

$$p_i = C_i P, \quad (3)$$

где  $C_i$  – объемная доля компонента  $i$ ;  $P$  – общее давление.

Приравнивая правые части уравнений (2) и (3), получаем:

$$C_i P = k_i (\rho_i / \rho_i^0 - 1).$$

Для нашей системы

$$C_o P = k_o (\rho_o / \rho_o^0 - 1), \quad C_c P = k_c (\rho_c / \rho_c^0 - 1),$$

где объемные доли  $C_i$  связаны с массовыми [i] следующими соотношениями:

$$C_o = \frac{[O] / \rho_o}{[O] / \rho_o + [C] / \rho_c}; \quad C_c = \frac{[C] / \rho_c}{[O] / \rho_o + [C] / \rho_c}.$$



Тогда, применяя метод итераций при решении системы уравнений:

$$\frac{88,3/\rho_0}{88,3/\rho_0 + 11,7/\rho_C} 1280 = 2283 \left( \frac{\rho_0}{3,73} - 1 \right);$$

$$\frac{11,7/\rho_C}{88,3/\rho_0 + 11,7/\rho_C} 1280 = 1396 \left( \frac{\rho_C}{1,15} - 1 \right)$$

определим  $\rho_0$ ,  $\rho_C$  и соответственно  $C_0 = 0,65$  и  $C_C = 0,35$ .

Таким образом, согласно уравнению (1) имеем:

$$\sigma = (1 - 1,5 \cdot 0,65) \sigma_C = 0,025 \sigma_C, \text{ так как } C_0 < 2/3$$

или

$$\rho = 40 \rho_C, \quad (4)$$

где  $\rho$  и  $\rho_C$  – электросопротивления брикета и углеродного материала; 40 – коэффициент пропорциональности  $K$ .

При сопоставлении температурных зависимостей сопротивлений хромоугольного брикета и углеродной составляющей выявлено, что характер зависимостей является идентичным (рис. 6).

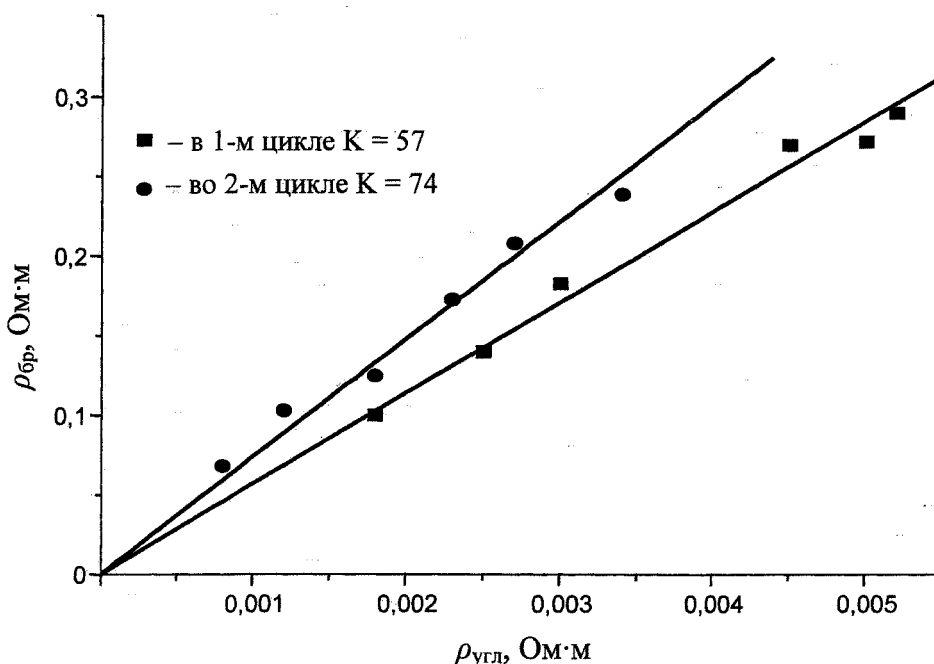


Рис. 6. Связь между удельными сопротивлениями хромо-угольного брикета и отходов графитации

Наблюдаемая при температуре выше 400 °С пропорциональность  $\rho_{\text{бр}}$  и  $\rho_{\text{угл}}$  подтверждает характер зависимости, определяемой формулой (4). Численное несоответствие коэффициента пропорциональности с экспериментальными данными обусловлено принятием ряда допущений: для экспериментального сопоставления  $\rho_{\text{бр}}$  с  $\rho_{\text{угл}}$  использовался непрессованный порошок отходов графитации, тогда как коэффициент  $K$  в формуле (4) вычислен для прессованного углеродного материала; формула (1) выводилась в работе [4] из предположения, что частицы компонентов имеют сферическую форму; проводимость оксидов в отличие от проводимости углеродного материала принималась равной нулю; объемные доли компонентов вычисляли косвенно с применением упро-

щенной модели деформации компонентов; формула (1) считалась применимой для концентраций, близких к критическим:  $C_0 = 2/3$ ,  $C_C = 1/3$ .

Выводы:

1. Хромоугольный брикет имеет сопротивление примерно на 9 порядков меньше, чем хромовая руда и на 1–2 порядка больше, чем отходы графитации.

2. Сопротивление хромоугольного брикета и отходов графитации при нагреве до 1000 °С уменьшается примерно на порядок.

3. После 3-го цикла нагрева зависимость электросопротивления хромоугольного брикета от температуры становится практически воспроизводимой. Это свидетельствует о прекращении превращений в брикете и установлении состояния, близкого к равновесному.

4. В первом приближении можно считать, что основной вклад в электропроводность брикета вносит углеродный компонент.

#### Литература

1. Подготовка хромитовых шихт при производстве феррохрома/ В.М. Меньшенин, В.М. Гетманчук, Р.Б. Сафиуллин и др.// Производство ферросплавов: Сб. научн. тр. № 18. – Челябинск: Металлургия, 1992. – С. 11–18.
2. Применение хромоугольных окатышей при производстве углеродистого феррохрома/ В.М. Гетманчук, В.С. Волков, В.Л. Колоярцев и др.// Сб. трудов ЧЭМК, № 4. – М.: Металлургия, 1975. – С. 43–49.
3. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
4. Митюшев Е.А., Гельд П.В., Адамеску Р.А. Обобщенная проводимость и упругость макродисперсных гетерогенных материалов. – М.: Металлургия, 1992. – 145 с.

## СТРУКТУРЫ ХРОМОВЫХ РУД НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

О.А. Толканов, В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин

Хромовые руды уральских месторождений в процессе своего формирования прошли несколько этапов, что обусловило сложность их внутреннего строения (текстуры). Изучение строения хромовых руд на уровне минеральных агрегатов представляет практический интерес, поскольку структурно-текстурные характеристики хромовых руд являются предметом выяснения их значимости в технологических процессах выплавки хромистых сплавов. Для этой цели составлена морфологическая классификация структур хромовых руд, в качестве объектов которой использованы хромовые руды уральских месторождений.

При построении классификации использованы данные минераграфического изучения минерало-технологических проб хромовых руд 12 уральских месторождений (Алапаевское, Буслаева гора, Варшавское, Верблюжьегорское, Волчегорское, Евдокия, Калкановское, Камбулатовское, Качкинское, Песчанское Южное, Песчанское Северо-Западное, Рай-Из) и опыт создания морфологических классификаций структур горных пород, руд и продуктов окисления железных руд [7, 10, 11].

### Классификация структур хромовых руд

На строение минеральных агрегатов хромовых руд оказала влияние последовательность процессов их формирования, в результате чего в агрегате хромовой руды наблюдаются принципиально-различные характерные черты трех генетических типов структур:

- первичной структуры;
- катакlastической структуры;
- метаморфогенной структуры.

Доказательство правомерности выделения генетических этапов формирования хромовых руд и соответственная принадлежность к ним генетических типов структур не является предметом рассмотрения этой статьи.

На каждом этапе формирования хромовых руд происходило образование структурных элементов данного конкретного этапа, имеющих свой, специфический набор морфологических характеристик. Последующие типы структур последовательно накладываются на предшествующие, образуя суперпозиционные структуры, в которых признаки предшествующих структур в той или иной мере замаскированы или уничтожены.

Классификация структур хромовых руд представлена в таблице. Процедуру создания морфологической классификации структур хромовых руд представим поэтапно.

### Этап 1. Определение элементов структуры

В качестве структурного элемента в минеральных агрегатах традиционно понимается минеральный индивид. В хромовых рудах наблюдается сосуществование до трех разновидностей минеральных индивидов главных рудообразующих минералов: хромшпинелида и «нерудной» (силикатной) составляющей. Каждая разновидность хромшпинелида и силикатов имеет свой отличительный набор морфологических характеристик, обусловленных генезисом.

В таблице представлены три генетических типа структур хромовых руд: первичный, катакlastический и метаморфогенный. Сосуществуя в той или иной мере в минеральных агрегатах, они определяются различными элементами – разновидностями рудообразующих минералов.

Структура минерального агрегата, сложенного зернами первичного хромшпинелида (с характерными кристалломорфологическими характеристиками кристаллизации) и цементирующей их силикатной составляющей описывается в рамках *первичного генетического типа*. Определяющим элементом первичного типа структуры являются *зерна первичного хромшпинелида*, характерные кристалломорфологические признаки которых выявляются иногда в значительной мере ретроспективно, после логической реконструкции реального минерального агрегата. Вторым структурным элементом является *силикатная составляющая*, рассматриваемая без выделения отдельных минеральных индивидов, цементирующая зерна первичного хромшпинелида.

Зерна первичного хромшпинелида в хромовых рудах всегда катакlastизированы, в результате чего они приобретают закрытую и открытую трещиноватость, распадаются на отдельные обломки, сцементированные между собой силикатными минералами (серпентином или хлоритом). Индивиды хромшпинелида обломочной формы и цементирующие их силикаты составляют минеральный агрегат, строение которого описывается в рамках *катакlastического генетического типа структуры*. Определяющим катакlastический тип структуры структурным элементом являются *индивиды хромшпинелида обломочной формы*. Вторым структурным элементом является *силикатная составляющая*, рассматриваемая без выделения отдельных минеральных индивидов, цементирующая обломки зерен первичного хромшпинелида.

Наконец, на более или менее дробленный агрегат первичного хромшпинелида накладываются

Таблица

Морфологическая классификация структур хромовых руд

Этап формирования руды	Генетический тип структуры	Морфологическое основание классификации структуры	Название структуры
Магматический + поствагматический	Первичный	Количественное соотношение зерен первичного хромшпинелида и межзерновой силикатной («нерудной») составляющей	Сплошная Густовкрапленная Среднеккрапленная Редковкрапленная Убоговкрапленная
		Форма зерен рудной фазы (первичного хромшпинелида)	Изометричнозернистая Неизометричнозернистая
		Размер зерен первичного хромшпинелида	Крупнозернистая Среднезернистая Мелкозернистая
		Способ сочетания зерен первичного хромшпинелида	Ориентированная зернистая Неориентированная зернистая
Постагматический	Какаластический	Количественное соотношение обломков зерен первичного хромшпинелида и силикатной («нерудной») составляющей в обломочном агрегате	Закрыто-трещиноватая Открыто-трещиноватая Цементированная
		Форма обломков зерен рудной фазы (первичного хромшпинелида)	Изометричнообломочная Таблитчатообломочная
		Размер обломков зерен первичного хромшпинелида	Грубообломочная Крупнообломочная Среднеобломочная Мелкообломочная Тонкообломочная
		Способ сочетания обломков зерен первичного хромшпинелида	Ориентированная обломочная Неориентированная обломочная
	Метаморфогенный	Количественное соотношение метаморфогенных хромшпинелида и хлорита	Слабохлоритизированная метаморфогенная Сильнохлоритизированная метаморфогенная
		Форма зерен метаморфогенных хромшпинелида и хлорита	Изометричнозернистая метаморфогенная Таблитчатозернистая метаморфогенная
		Размер зерен метаморфогенных хромшпинелида и хлорита	Крупнозернистая метаморфогенная Среднезернистая метаморфогенная Мелкозернистая метаморфогенная Тонкозернистая метаморфогенная
		Способ сочетания зерен метаморфогенных хромшпинелида и хлорита	Сплошная метаморфогенная Губчатая метаморфогенная Решетчатая метаморфогенная Переотложенная метаморфогенная

метаморфические<sup>1</sup> изменения с образованием индивидов метаморфогенного хромшпинелида и метаморфогенного хлорита. Метаморфогенные хромшпинелид и хлорит имеют характерные физические, химические и морфологические характери-

стики, и определяют *метаморфогенный генетический тип структуры*. Определяющими метаморфогенный тип структурными элементами являются *метаморфогенные хромшпинелид и хлорит*.

**Этап 2. Определение оснований классификации структуры**

При определении оснований классификации структур хромовых руд воспользуемся традиционным набором морфологических характеристик минеральных индивидов в минеральных агрегатах:

<sup>1</sup> «Метаморфизм хромшпинелида хромовых руд» авторы понимают как комплекс химических и морфологических изменений хромшпинелида, то есть в широком смысле – *изменение*, без выделения отдельным термином «метасоматизм» процессов изменения, происходящих с привнесом – выносом вещества.

форма (1), размеры (2) и способ сочетания (ориентировка) (3) структурных элементов [2, 9, 10, 11].

При определении элементов различных типов структуры для первичного и кластического типов выделена силикатная составляющая без оценки ее отдельных минеральных индивидов, так как это произведено для стекла – как структурного элемента эффузивных горных пород (классификация структур СРВ – 1906 г., [9]) или железорудного агломерата [11]. Основанием классификации принято количественное соотношение рудной (хромшпинелида) и силикатной составляющих, что в сущности и делается в известных подразделениях хромовых руд на сплошные, густовкрапленные, средневкрапленные и редковкрапленные [3, 7].

### Этап 3. Определение разновидностей структуры

В таблице перечислены морфологические разновидности структур хромовых руд, полученные при оценке строения минеральных агрегатов хромовых руд уральских месторождений соответственно определенным структурным элементам и отличительным свойствам – основаниям.

Первичный тип структуры хромовой руды определяется по следующим показателям.

1. По количественному соотношению зерен первичного хромшпинелида и силикатной составляющей (шкала подразделения взята из используемых в промышленности классификаций хромовых руд, преимущественно для руд Южно-Кемпирсайских месторождений [3, 7]):

- *сплошная* – хромшпинелид составляет 93–100 % хромовой руды;
- *густовкрапленная* – хромшпинелид составляет 80–93 % хромовой руды;
- *средневкрапленная* – хромшпинелид составляет 60–80 % хромовой руды;
- *редковкрапленная* – хромшпинелид составляет 40–60 % хромовой руды;
- *убоговкрапленная* – хромшпинелид составляет менее 40 % хромовой руды.

2. По форме зерен первичного хромшпинелида. Под формой зерен в данной классификации понимается соотношение трех взаимно-перпендикулярных линейных размеров ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), которые можно выделить в зерне:

- *изометричнозернистая* –  $a \approx b \approx c$ ;
- *неизометричнозернистая* – соотношение размеров ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) неравно или трудноопределимо.

Отказ от дальнейшего подразделения неизометричнозернистой структуры (на данном этапе изучения хромовых руд) связан с преобладанием зерен хромшпинелида сложной формы, обусловленной развитием индукционных границ с силикатами и друг с другом (рис. 1).

3. По размеру зерен первичного хромшпинелида (шкала подразделения взята из используемых в промышленности классификаций хромовых руд, преимущественно для руд Южно-Кемпирсайских месторождений [3, 7]):

- *крупнозернистая* – с размером зерен первичного хромшпинелида более 5 мм ( $d > 5$  мм);
- *среднезернистая* – с размером зерен первичного хромшпинелида 1–5 мм ( $1 \leq d < 5$  мм);
- *мелкозернистая* – с размером зерен первичного хромшпинелида менее 1 мм ( $d < 1$  мм).

4. По способу сочетания (ориентировке) зерен первичного хромшпинелида:

– *ориентированная зернистая* – теоретически возможная разновидность первичной структуры при значительном развитии в руде неизометричных зерен хромшпинелида;

– *неориентированная зернистая* – преобладающая в изученных хромовых рудах разновидность первичных структур.

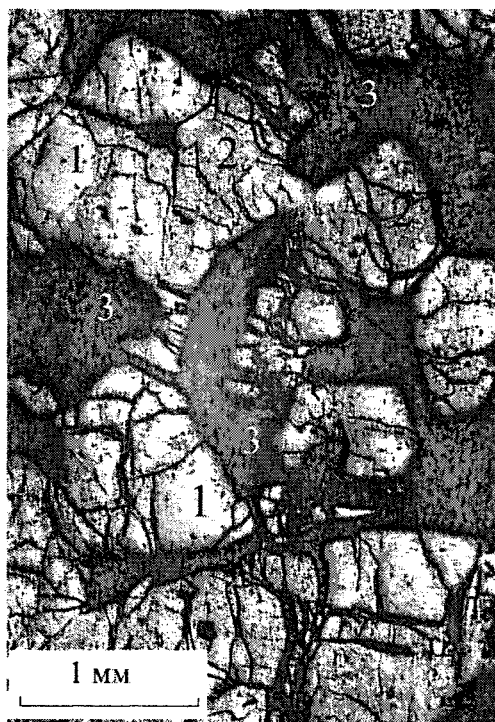


Рис. 1. Первичный тип структуры хромовой руды Волчьегогорского месторождения. 1 – хромшпинелид первичный; 2 – хромшпинелид метаморфогенный; 3 – хлорит. Отраженный свет

Выделение среди первичных структур хромовых руд ориентированной структуры произведено в значительной мере лишь теоретически, в реальных агрегатах преобладают неориентированные зернистые структуры.

Катакластический тип структуры хромовой руды определяется по следующим показателям.

1. По количественному соотношению обломков зерен первичного хромшпинелида и силикатной составляющей в обломочном агрегате:

- *закрито-трещиноватая* – количество силикатных минералов в трещинах в хромшпинелиде составляет не более 1 % хромовой руды (рис. 2);
- *открыто-трещиноватая* – количество силикатных минералов в трещинах в хромшпинелиде составляет не более 1–10 % хромовой руды;

– цементированная – количество силикатных минералов в трещинах в хромшпинелиде составляет более 10 % хромовой руды.

2. По форме обломков зерен первичного хромшпинелида. Под формой обломков зерен первичного хромшпинелида в данной классификация понимается соотношение трех взаимно-перпендикулярных линейных размеров ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), которые можно выделить в обломке зерна:

– *изометричнообломочная* –  $a \approx b \approx c$ ;

– *таблитчатобломочная* –  $a \approx b > c$ .

3. По размеру обломков зерен первичного хромшпинелида:

– *грубообломочная* – с размером обломков первичного хромшпинелида не менее 2 мм ( $d \geq 2$  мм);

– *крупнообломочная* – с размером обломков первичного хромшпинелида 0,5–2 мм ( $0,5 \leq d < 2$  мм);

– *среднеобломочная* – с размером обломков первичного хромшпинелида 0,1–0,5 мм ( $0,1 \leq d < 0,5$  мм);

– *мелкообломочная* – с размером обломков первичного хромшпинелида 0,05–0,1 мм ( $0,05 \leq d < 0,1$  мм);

– *тонкообломочная* – с размером обломков первичного хромшпинелида менее 0,05 мм ( $d < 0,05$  мм).

4. По способу сочетания (ориентировке) обломков зерен первичного хромшпинелида:

– *ориентированная обломочная*;

– *неориентированная обломочная* (рис. 2).



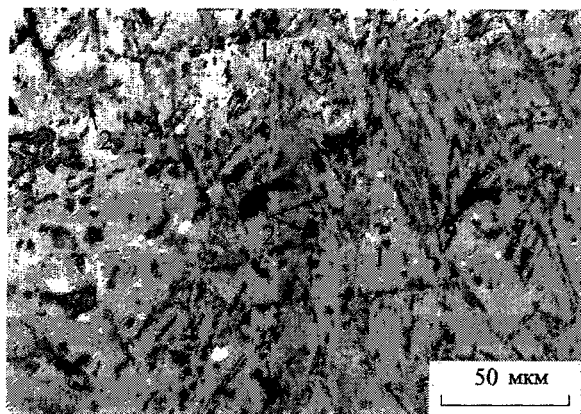
Рис. 2. Кластический тип структуры хромовой руды Качкинского месторождения. 1 – хромшпинелид первичный; 2 – трещины, частично заполненные силикатными минералами. Отраженный свет

Метаморфогенный тип структуры хромовой руды определяется по следующим показателям.

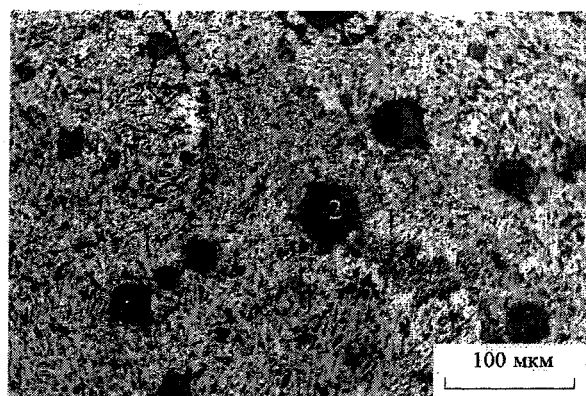
1. По количественному соотношению метаморфогенных хромшпинелида и хлорита:

– *слабохлоритизированная метаморфогенная* – в которой метаморфогенного хромшпинелида больше метаморфогенного хлорита (рис. 3а, б; 5а);

– *сильнохлоритизированная метаморфогенная* – в которой метаморфогенного хромшпинелида меньше метаморфогенного хлорита (рис. 4а, б).



а)



б)

Рис. 3. Метаморфогенный тип структуры хромовой руды: а) решетчатая метаморфогенная структура хромовой руды Песчанского месторождения; б) губчатая метаморфогенная структура хромовой руды Варшавского месторождения. 1 – метаморфогенный хромшпинелид; 2 – хлорит. Отраженный свет

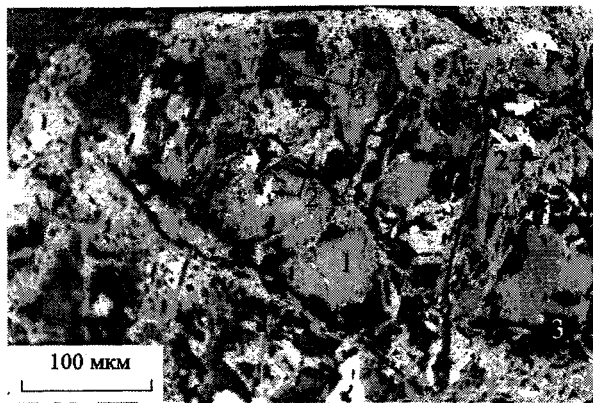
2. По форме зерен метаморфогенных хромшпинелида и хлорита. Под формой зерен в данной классификации понимается соотношение трех взаимно-перпендикулярных линейных размеров ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), которые можно выделить в зерне:

– *изометричнозернистая метаморфогенная* –  $a \approx b \approx c$  (рис. 5б);

– *таблитчатозернистая метаморфогенная* –  $a \approx b > c$ .

3. По размеру зерен метаморфогенных хромшпинелида и хлорита:

– *крупнозернистая метаморфогенная* – с размером зерен метаморфогенных хромшпинелида и хлорита не менее 0,05 мм ( $d \geq 0,05$  мм);



а)



б)

Рис.4. Футляровидная метаморфогенная текстура хромовой руды: а) незавершенная футляровидная метаморфогенная текстура хромовой руды Варшавского месторождения (участок Евдокия). 1 – реликты первичного хромшпинелида; 2 – метаморфогенный хромшпинелид; 3 – хлорит; б) футляровидная метаморфогенная текстура хромовой руды Варшавского месторождения (участок Евдокия). 2 – метаморфогенный хромшпинелид; 3 – хлорит. Отраженный свет

– *среднезернистая метаморфогенная* – с размером зерен метаморфогенных хромшпинелида и хлорита 0,01–0,05 мм ( $0,01 \leq d < 0,05$  мм) (рис. 5б);

– *мелкозернистая метаморфогенная* – с размером зерен метаморфогенных хромшпинелида и хлорита 0,005–0,01 мм ( $0,005 \leq d < 0,01$  мм) (рис. 5а);

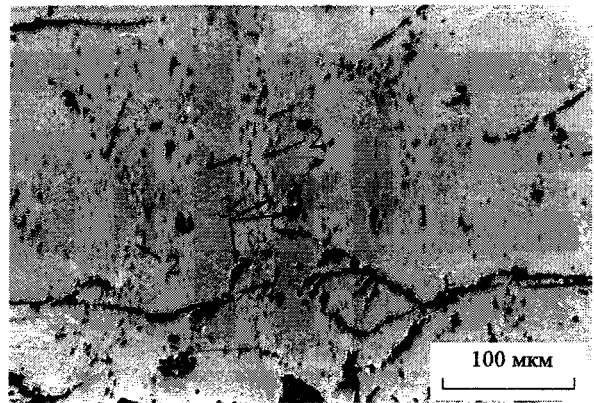
– *тонкозернистая метаморфогенная* – с размером зерен метаморфогенных хромшпинелида и хлорита менее 0,005 мм ( $d < 0,005$  мм) (рис. 3б).

4. По способу сочетания (ориентировке) зерен метаморфогенных хромшпинелида и хлорита:

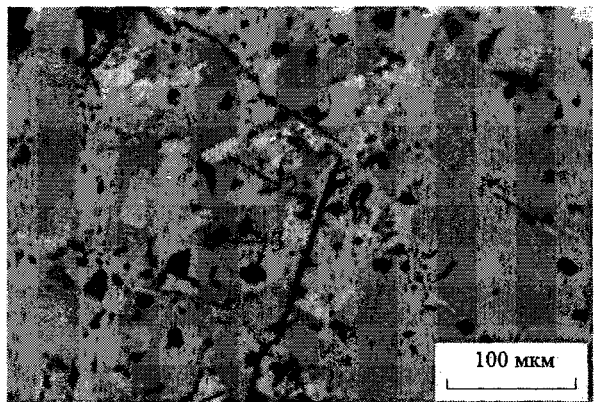
– *сплошная метаморфогенная* – метаморфогенные хромшпинелид и хлорит образуют сплошной («сливной» [12]) агрегат;

– *губчатая метаморфогенная* – метаморфогенные хромшпинелид и хлорит образуют пористые (?) агрегаты губчатого облика, без видимой кристаллографической ориентировки (рис. 3б);

– *решетчатая метаморфогенная* – метаморфогенные хромшпинелид и хлорит образуют агрегаты решетчатого облика, с ясно видимой кристаллографической ориентировкой (рис. 3а);



а)



б)

Рис. 5. Прожилковая и вкрапленная метаморфогенные текстуры хромовой руды: а) прожилковая метаморфогенная текстура хромовой руды Печанского месторождения; б) вкрапленная метаморфогенная текстура хромовой руды Верблюжьегогорского месторождения. 1 – первичный хромшпинелид; 2 – метаморфогенный хромшпинелид; 3 – хлорит. Отраженный свет

– *переотложенная метаморфогенная* – метаморфогенные хромшпинелид и хлорит вместе образуют зернистый агрегат (псевдоморфозу) по первичному зерну хромшпинелида, в котором отдельные минеральные индивиды метаморфогенного хромшпинелида ясно обособлены (*структура перекристаллизации*).

#### О текстуре хромовых руд уральских месторождений

Рассматривая текстурные черты строения хромовых руд, обратимся к понятиям *простого* и *сложного минерального агрегата*. Простым минеральным агрегатом предлагается считать агрегат, в котором минеральные индивиды выросли синхронно [8] и с морфологической точки зрения связаны только структурно [10]. В сложном минеральном агрегате минеральные индивиды выросли синхронно и последовательно [8] и с морфологической точки зрения связаны текстурно [10]. Такая точка зрения связана с представлением обязательного присутствия морфологических различий в агрегатах минеральных индивидов, выросших не синхронно. Выделенным нами в уральских хромо-



вых рудах трех генетическим типам структур можно поставить в соответствие три генетических типа текстур, соответственно: первичный, катакластический и метаморфогенный. Относительная синхронность минеральных индивидов внутри трех генетических типов структур условно ограничена тремя (возможно, пересекающимися) временными отрезками: 1) формирование первичной структуры с характерными кристалломорфологическими признаками кристаллизации; 2) формирование катакластической структуры с индивидами хромшпинелида обломочной формы; 3) формирование метаморфогенной структуры с индивидами метаморфогенных хромшпинелида и хлорита.

Методика морфологического текстурного анализа внутри каждого из перечисленных генетических типов текстур аналогична методике морфологического структурного анализа, с той разницей что прилагается она к минеральным агрегатам, сложенным минеральными индивидами рассматриваемого генетического типа. Так во всех генетических типах текстур можно выделять *массивную текстуру* – под которой традиционно описывались либо сплошные с равномерным распределением минералов минеральные агрегаты [1, 5], либо агрегаты, в которых составные части располагаются беспорядочно, неориентированно [9] (безразличнозернистые текстуры [12]). Во всех генетических типах наблюдаются *пятнистые (вкрапленные)* текстуры, как следствие неоднородности среды формирования минеральных индивидов и (или) разновременности их формирования (в пределах выделяемого генетического типа).

Не ставя в этой статье задачу построения классификации текстур хромовых руд, отметим как характерную черту строения уральских хромовых руд развитие комбинированных текстур («текстура второго порядка»). Ф.Н. Шахов отмечал специфичность структур минеральных групп в рудах, принадлежащих к генетически разным процессам, и характеризовал строение таких сложных минеральных агрегатов как *текстуры наложения* [12]. В уральских хромовых рудах широко представлены следующие текстуры наложения:

1. *Массивная текстура наложения* – минеральные агрегаты различных структурных типов наложены («вдвинуты» [10]) один на другой. Мы под массивной текстурой хромовой руды подразумеваем равномерность (или суперпозицию – «вдвинутость») и неориентированность распределения минеральных агрегатов разных структурных типов.

2. *Пятнистая текстура наложения* – минеральные агрегаты различных структурных типов обособлены в виде пятен – скоплений. Например, агрегаты метаморфогенных хромшпинелида и хлорита образуют выделения в виде пятен в первичном хромшпинелиде, образуя пятнистую метаморфогенную текстуру наложения. Вкрапленная метаморфогенная текстура наложения (рис. 5б)

представляет собой частный случай пятнистой текстуры.

3. *Прожилковая текстура наложения* – минеральные агрегаты различных структурных типов обособлены в виде прожилков. Так агрегаты метаморфогенного хромшпинелида образуют выделения в виде прожилков в первичном хромшпинелиде (рис. 5а), формируя прожилковую метаморфогенную текстуру наложения.

4. *Каемочная текстура наложения* – минеральные агрегаты одного структурного типа образуют каймы вокруг минеральных индивидов или агрегатов другого структурного типа. В уральских хромовых рудах встречается метаморфогенные разновидности каемочной текстуры наложения, когда мономинеральный метаморфогенный хромшпинелид или агрегаты метаморфогенных хромшпинелида и хлорита образуют каймы вокруг зерен или обломков первичного хромшпинелида.

5. *Футляровидная текстура наложения* – также представлена метаморфогенной разновидностью, в которой метаморфогенный хромшпинелид выполняет внешние контуры первичного зерна хромшпинелида, центральная зона которого выполнена метаморфогенным хлоритом (рис. 4а, б). Несмотря на кажущуюся принадлежность футляровидных образований к метаморфогенным структурам, мы отнесли их к текстурным формам, которые своими внешними очертаниями определяют признаки первичного и катакластического типа структур.

6. *Реликтовая текстура наложения* – характеризуется присутствием в минеральном агрегате с более поздней текстурой элементов предшествующей текстуры. Так формирование футляровидной текстуры происходит часто не до конца, с остатками – реликтами первичного хромшпинелида в центре зерен, при этом формируется реликтовая метаморфогенная текстура наложения (рис. 4а).

#### Обсуждение результатов и выводы

Классификация структур хромовых руд традиционно производилась лишь на уровне первичного типа структуры [3, 7], с использованием в качестве элементов – зерен первичного хромшпинелида и силикатной составляющей. Отмечаемые в хромовых рудах явления катаклаза и метаморфизма первичного хромшпинелида не находили отражения в классификациях структур хромовых руд. Детальное изучение вещественного состава хромовых руд уральских месторождений с целью их рационального использования в металлургическом переделе показало ограниченность используемых классификаций структур для описания строения хромовых руд. С целью последующего экспериментального выявления технологически значимых признаков строения хромовых руд предложена морфологическая классификация структур хромовых руд уральских месторождений.

Предлагаемая классификация структур хромовых руд использует в качестве элементов строения традиционные в геологии понятия (по определению А.Г. Жабина – исходные понятия минералогии [4]) минерального индивида и минерального агрегата, а в качестве оснований классификации традиционный набор морфологических признаков минеральных индивидов и агрегатов, которые можно реально определить в уральских хромовых рудах.

Выделение в уральских хромовых рудах трех генетических типов структур предполагает выделение в процессе формирования руды трех этапов условно-синхронного формирования минеральных индивидов. Реально внутри каждого этапа несомненно существует более или менее выраженная одновременность образования минеральных индивидов.

Некоторые характерные черты строения уральских хромовых руд не могут быть описаны в рамках структурных взаимоотношений. Их описание может быть произведено в рамках взаимоотношений минеральных агрегатов, как состоящих из элементов одного генетического типа структуры (текстура первого порядка), так и состоящих из элементов (агрегатов) разных генетических типов структуры (комбинированная текстура, текстура наложения, текстура второго порядка).

Структурно-текстурные особенности уральских хромовых руд нуждаются в оценке их влияния на поведение руд в металлургическом переделе при производстве хромистых сплавов. Важность изучения структур хромовых руд для прогнозирования технологических свойств отмечена при изучении механизма восстановления кемпирсайских кусковых руд. На основе экспериментального восстановления образцов кемпирсайских хромовых руд произведена попытка выделения микросхем восстановления, которые, как отметил Х.Н. Кадарметов: «находятся в прямой зависимости от первоначальной

структуры хромшпинелидов – от характера трещин, пор, цементов в них, а также расположения зерен хромшпинелидов» [6, стр. 94].

#### Литература

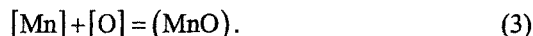
1. Афанфсьева Е.Л., Исаенко М.П. *Технологическая минераграфия*. – М.: Недра, 1988. – 266 с.
2. Бетехтин А.Г., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Шадлун Т.Н. *Текстуры и структуры руд*. – М.: Госгеолтехиздат, 1958. – 435 с.
3. Горланов С.С. *Требования промышленности к качеству минерального сырья: Справочник для геологов*. Изд. 2-е. Вып. 15. *Хромит*. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 35 с.
4. Жабин А.Г. *Онтогенез минералов. Агрегаты*. – М.: Наука, 1979. – 275 с.
5. Исаенко М.П. *Определитель текстур и структур руд*. – М.: Недра, 1983. – 261 с.
6. Кадарметов Х.Н. *Восстановление окислов железа и хрома по глубине куска хромовой руды*// *Известия АН СССР, Металлы*. – 1975. – № 6. – С. 94–99.
7. Курочкин М.Г. *Обогащение хромитовых руд*. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1988. – 141 с.
8. Павлишин В.И., Юшкин Н.П., Попов В.А. *Онтогенетический метод в минералогии*. – Киев: Наукова думка, 1988. – 119 с.
9. Половинкина Ю.И. *Структуры и текстуры изверженных и метаморфических горных пород. Т. 1*. – М.: Недра, 1966. – 240 с.
10. Попов В.А. *К морфологическому анализу структур минеральных агрегатов*// *Проблемы онтогенеза минералов*. – Л.: Наука, 1985. – С. 46–60.
11. Толканов О.А. *Опыт построения описательной классификации структур железорудного агломерата*// *Уральский геологический журнал*. – 2000. – № 5 (17). – С. 155–170.
12. Шахов Ф.Н. *Текстуры руд*. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 179 с.



# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ И ШЛАКОВЫМ РАСПЛАВАМИ

*В.И. Антоненко, А.С. Задорина, Г.Г. Михайлов*

В процессах выплавки и внепечной обработки выплавляемых сплавов различные элементы системы (кислород, сера, марганец и др.) распределяются между металлургическими фазами. При этом относительное содержание элементов в продуктах плавки определяется как валовым составом системы, так и термодинамическими свойствами фаз. Поэтому для получения металлических сплавов заданного состава необходимо оценить равновесное распределение элементов между фазами, и, прежде всего, между металлическим и шлаковым расплавами определяемое при рассмотрении обменных реакций, протекающих в системе:



Температурная зависимость констант равновесия этих реакций определяется соотношениями [1]:

$$\lg K_1 = \lg \frac{a_{(\text{FeO})}}{a_{[\text{Fe}]}a_{[\text{O}]}} = -\frac{6320}{T} + 4,734, \quad (4)$$

$$\lg K_2 = \lg \frac{a_{(\text{FeS})}}{a_{[\text{Fe}]}a_{[\text{S}]}} = \frac{339}{T} + 2,571, \quad (5)$$

$$\lg K_3 = \lg \frac{a_{(\text{MnO})}}{a_{[\text{Mn}]}a_{[\text{O}]}} = -\frac{12175}{T} + 5,45, \quad (6)$$

где  $a_{(\text{FeO})}$ ,  $a_{(\text{FeS})}$ ,  $a_{(\text{MnO})}$  – активности FeO, FeS и MnO в шлаке;  $a_{[\text{O}]}$ ,  $a_{[\text{S}]}$ ,  $a_{[\text{Fe}]}$ ,  $a_{[\text{Mn}]}$  – активности кислорода, серы, железа и марганца в металле.

Таким образом, для расчета равновесного состава выплавляемого сплава необходимо определить активности компонентов металла и шлака.

В настоящей статье для расчета активностей компонентов металлического расплава использован метод параметров взаимодействия (метод Вэгнера) [2], применяемый для относительно разбавленных растворов. Тогда активность элемента-растворителя (железа) будет равна его содержанию в сплаве, то есть  $a_{[\text{Fe}]} = [\text{Fe}]$ . Для оценки активности компонентов шлакового расплава использована электростатическая теория ионных растворов (ЭСТИР) [3], основанная на учете состояния валентных электронов химических элементов.

Учитывая ионную природу шлаковых расплавов, состав их однозначно определяется ионными

долями катионов,  $x_i$ , и анионов,  $y_j$ . При термодинамическом анализе таких растворов должны быть оценены активности всех соединений, образованных всеми металлами (катионами) и металлоидами (анионами), то есть должны быть определены и термодинамические числа молей компонентов раствора,  $A_{v_{ij}^+}^{(i)} B_{v_{ij}^-}^{(j)}$ , (в краткой записи – компонента  $ij$ ). Соотношение числа атомов  $v_{ij}^+$  металла сорта  $i$ ,  $A^{(i)}$ , и число атомов  $v_{ij}^-$  металлоида сорта  $j$ ,  $B^{(j)}$ , в компонентах раствора строго постоянно, причем  $\alpha_i^+ / \alpha_j^- = v_{ij}^- / v_{ij}^+$ , где  $\alpha_i^+$  и  $\alpha_j^-$  – соответственно валентности металла и металлоида в соединении  $ij$ .

На практике часто ионные растворы (шлаки) получают в результате смешивания отдельных соединений, взятых в определенном соотношении, или в результате протекания определенных обменных химических реакций, протекающих в системе между различными фазами, то есть число соединений, из которых образован раствор (шлак) может быть меньше числа термодинамических компонентов. Тогда термодинамическое число приведенных молей, например компонента  $A_{v_{st}^- / v_{st}^+}^{(s)} B^{(t)}$  в растворе, содержащем один моль катионов (мольная доля приведенного компонента  $st$ ) будет равна:

$$x_{st} = x_s \cdot \frac{y_t / \frac{v_{st}^-}{v_{st}^+}}{\sum_{j=1}^l y_j / \frac{v_{sj}^-}{v_{sj}^+}} = x_s \cdot \frac{y_t \cdot \frac{v_{st}^+}{v_{st}^-}}{\sum_{j=1}^l y_j \cdot \frac{v_{st}^+}{v_{sj}^-}}, \quad (7)$$

а так как  $v_{sj}^- / v_{sj}^+ = \alpha_s^+ / \alpha_j^-$ , то

$$x_{st} = x_s \cdot \frac{y_t / \frac{\alpha_t^-}{\alpha_t^+}}{\sum_{j=1}^l y_j / \frac{\alpha_j^-}{\alpha_s^+}} = x_s \cdot \frac{y_t \cdot \alpha_t^-}{\sum_{j=1}^l y_j \cdot \alpha_j^-}. \quad (8)$$

Тогда термодинамическое число молей компонента  $st$  в произвольном количестве расплава будет равно

$$n_{st} = \frac{x_{st}}{v_{st}^+} \cdot \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l n_{ij}^+ = \frac{x_{st} y_t \alpha_t^-}{v_{st}^+ \sum_{j=1}^l y_j \alpha_j^-} \cdot \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- n_{ij}. \quad (9)$$

Эффективные заряды катиона  $i$ ,  $e_{ij}$ , и аниона  $j$ ,  $e^{(ij)}$  в соединении оценивается при использовании таблиц электроотрицательностей атомов [4–6] и таблиц потенциалов ионизации атомов [7]. Объем раствора  $V$  является аддитивной функцией объемов компонентов. Ионная составляющая энергии катионов  $i$  со всеми ионами компонента  $m_j$  в растворе определяется как показано в работе [8].

С учетом сделанных допущений химический потенциал компонента  $st$  запишется в виде:

$$\begin{aligned} \mu_{st} = & \mu_{st}^{\circ} + RT \left( \frac{x_s y_i \alpha_i^-}{\sum_{j=1}^l y_j \alpha_j^-} \right)^{v_{st}} + v_{st}^+ \cdot \left\{ -E_{st}^{\circ} + \right. \\ & + \sum_{j=1}^k x_j E_{i-st} + \frac{1}{\sum_{j=1}^l y_j \alpha_j^-} \left[ \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_i \alpha_j^- E_{s-ij} - \right. \\ & \left. \left. - \sum_{i=1}^k x_i \sum_{m=1}^k \sum_{j=1}^l x_m y_i \alpha_j^- E_{i-mj} \right] + \right. \\ & + \frac{r_{st}^3 F_{st}^3 \cdot \sum_{j=1}^l y_i \alpha_j^- - \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_i \alpha_j^- r_{ij}^3 F_{ij}^3}{\left( \sum_{j=1}^l y_j \alpha_j^- \right)^{4/3} \left( \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_i \alpha_j^- r_{ij}^3 F_{ij}^3 \right)^{2/3}} \times, \\ & \left. \times \sum_{i=1}^k x_i \sum_{m=1}^k \sum_{j=1}^l x_m y_i \alpha_j^- P_{i-mj} \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{где } P_{i-mj} = \frac{M_{i-mj} \cdot B_{ij} e_{ij} e^{(mj)}}{3r_{ij}^2 F_{mj}}. \quad (11)$$

Предложенную модель ЭСТИР использовали для термодинамического анализа распределения кислорода, марганца и серы между металлической и шлаковой фазами с применением обычного для внепечной обработки и ЭШП стали шлака, содержащего катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

В работе рассмотрены влияние добавок FeO к шлакам исходного состава и влияние замены CaO на  $\text{SiO}_2$  на равновесный коэффициент распределения марганца, серы, кислорода между шлаком и металлом.

На рис. 1, 2 показано влияние добавок FeO к шлаку базового состава, мас. %: CaO – 50,  $\text{SiO}_2$  – 20, MnO – 5, MgO – 15,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,7 и FeS – 0,5 на коэффициент распределения серы и марганца между шлаком и металлом ( $L_S$  и  $L_{Mn}$ ). Из рисунков видно, что при увеличении содержания FeO в оксидном расплаве коэффициент распределения серы падает, а величина равновесного распределения марганца растет, то есть содержание серы в металле растет, а марганца уменьшается.

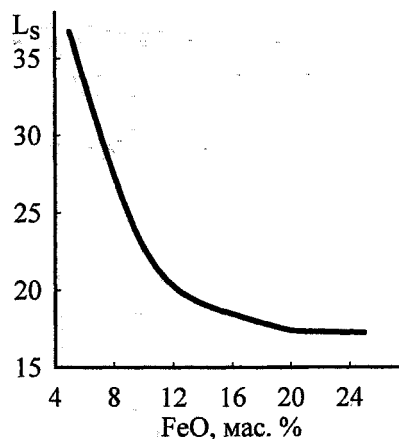


Рис. 1. Влияние добавок FeO на коэффициент распределения серы

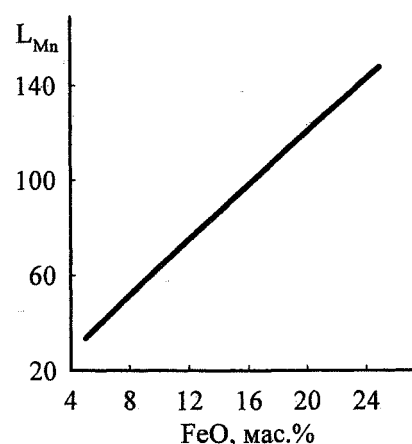


Рис. 2. Влияние добавок FeO на коэффициент распределения марганца

На рис. 3, 4 показано влияние замены оксида кальция на диоксид кремния на величины  $L_S$  и  $L_{Mn}$  в шлаках, содержащих в мас. % MnO – 10, MgO – 10,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,7 и FeS – 0,5 (содержание CaO,  $\text{SiO}_2$  и FeO приведено в подрисуночном тексте).

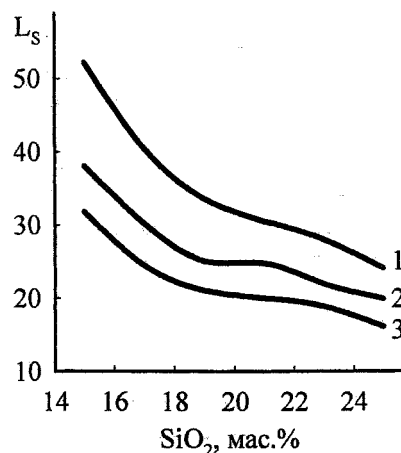


Рис. 3. Влияние замены CaO на  $\text{SiO}_2$  на коэффициент распределения серы.  
1 – CaO +  $\text{SiO}_2$  = 70; FeO = 5;  
2 – CaO +  $\text{SiO}_2$  = 67,5; FeO = 7,5;  
3 – CaO +  $\text{SiO}_2$  = 65; FeO = 10

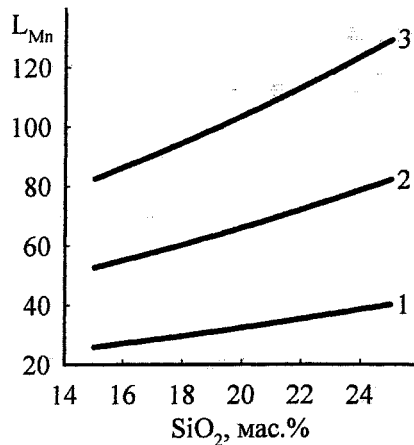


Рис. 4. Влияние замены CaO на SiO<sub>2</sub> на коэффициент распределения марганца.  
1 – CaO + SiO<sub>2</sub> = 70; FeO = 5;  
2 – CaO + SiO<sub>2</sub> = 67,5; FeO = 7,5;  
3 – CaO + SiO<sub>2</sub> = 65; FeO = 10

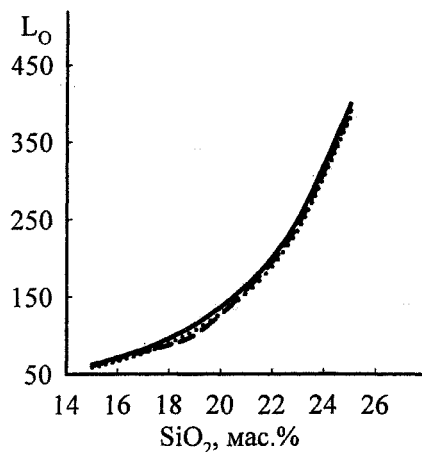


Рис. 5. Влияние замены CaO на SiO<sub>2</sub> на коэффициент распределения кислорода.  
..... CaO + SiO<sub>2</sub> = 70; MgO = 10;  
--- CaO + SiO<sub>2</sub> = 65; MgO = 15;  
— CaO + SiO<sub>2</sub> = 60; MgO = 20

Видно, что при увеличении содержания SiO<sub>2</sub> коэффициент распределения серы падает (рис. 3), в то же время величины равновесных коэффициентов распределения марганца и кислорода (рис. 4, 5)

увеличиваются. При оценке распределения кислорода взят шлак (содержание в мас. % FeO – 5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,7 и FeS – 0,5), в котором изменение содержания MgO, CaO и SiO<sub>2</sub> приведено в подрисунке.

**Выводы:**

1. Используя электростатический вариант теории ионных расплавов, оценено влияние состава шлакового расплава на содержание кислорода, марганца и серы при внепечной обработке.
2. Показано, что увеличение содержания FeO и замена CaO на SiO<sub>2</sub> приводит к повышению содержания серы и кислорода и уменьшению содержания марганца в металле, что согласуется с производственными данными и данными, приведенными в литературе.

**Литература**

1. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. *Термохимия сталеплавильных процессов*. – М.: *Металлургия*, 1969. – 252 с.
2. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. *Теоретические основы сталеплавильных процессов*. – М.: *Металлургия*, 1987. – 271 с.
3. Антоненко В.И., Задорина А.С. *Электростатический вариант теории ионных растворов// Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: Труды XI российской конференции*. – Екатеринбург–Челябинск: *Изд-во ЮУрГУ*. – 2004. – Т.1. – С. 104–106.
4. Паулинг Л. *Природа химической связи*. – М.: *Госхимиздат*, 1974. – 440 с.
5. Бацанов С.С. *Электроотрицательность элементов и химическая связь*. – Новосибирск: *СО АН СССР*, 1962. – 196 с.
6. Барнард А. *Теоретические основы неорганической химии*. – М.: *Наука*, 1968. – 361 с.
7. *Справочник химика*. – Л.: *ГНТИ Хим. литературы*, 1962. – Т.1. – С. 1069.
8. Антоненко В.И., Задорина А.С., Михайлов Г.Г. *Термодинамика ионных растворов. Расчет распределения серы между шлаком и металлом// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. – 2004. – Вып. 4. – № 8 (37). – С. 12–14.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ХРОМОВЫХ РУД

А.В. Сенин, В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова

По существующим представлениям значительную роль в процессах восстановления твердых руд и рудных концентратов играет газовая фаза. По газовой фазе осуществляется доставка восстановителей к поверхности рудных материалов и отвод газообразных продуктов восстановления. Наличие пор позволяет идти процессу восстановления внутри кусков руды, что заметно улучшает показатели восстановления при прочих равных условиях.

В настоящей работе изучены характеристики пористости кусковых образцов хромовых руд некоторых месторождений Урала и Казахстана (рис. 1). Заметная пористость возникает в рудах после их нагрева до температур 700–1000 °С. Причиной увеличения пористости является термический распад компонентов вмещающей породы (серпентина и хлорита), сопровождающийся удалением конституционной воды в количестве 13,0–13,6 % от массы серпентина или хлорита.

Определялись следующие характеристики пористости:

1) теоретическое значение возможной пористости  $\Pi_{\text{теор}}$  – рассчитывали по массе удаленной конституционной воды;

2) объем образца  $V_{\text{обр}}$ , кажущаяся плотность  $\rho_{\text{каж}}$ , открытая пористость  $\Pi_{\text{откр}}$  – в соответствии с требованиями ГОСТ 2409–95 (ИСО 5017–88) «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения»;

3) истинная плотность  $\rho_{\text{ист}}$ , общая пористость  $\Pi_{\text{общ}}$ , закрытая пористость  $\Pi_{\text{закр}}$  – в соответствии с требованиями ГОСТ 2211–65 (ИСО 5018–83) «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности»;

4) распределение открытой пористости по размерам пор – методом математической обработки кинетической зависимости изменения массы образца в результате взаимного вытеснения одной жидкости другою из пор образца, предварительно пропитанного первой жидкостью [1]. Метод дает результаты, одинаковые с методом ртутной порометрии.

В методе взаимного вытеснения, при соответствующем подборе вытесняющей и вытесняемой жидкостей, скорость вытеснения определяется только гидростатическим напором, умноженным на высоту образца, и внутренним трением при движении жидкости в капилляре. Ввиду малого размера капилляров перемешиванием жидкостей на границе раздела между ними обычно пренебрегают. В этом случае интегрирование уравнения

Пуазейля для скорости фильтрации дает следующую зависимость:

$$R^2 = \frac{H \cdot 8\eta \cdot \alpha}{(\rho_2 - \rho_1) g} \cdot \frac{1}{t}, \quad (1)$$

где  $R$  – гидравлический радиус капилляров;  $H$  – высота образца;  $\eta$  – вязкость вытесняемой жидкости;  $\rho_1$  – удельная масса вытесняемой жидкости;  $\rho_2$  – удельная масса вытесняющей жидкости;  $g$  – ускорение силы тяжести;  $\alpha$  – коэффициент извилистости капилляров;  $t$  – длительность полного вытеснения жидкости из капилляров радиусом  $R$ . В основе методики графоаналитической обработки [1] экспериментальных результатов лежит предположение, что полидисперсная пористость представляет собой сумму монодисперсных пористостей с определенной шкалой классификации. В том случае кривая изменения массы образца во времени представляется ломаной линией с шагом по времени  $t_i/t_{i-1} = 2$ , что отвечает отношению размеров капилляров  $R_{i-1}/R_i = \sqrt{2}$ . По координатам ломаной линии вычисляется величина  $b_i$  – увеличение массы образца при замене вытесняемой жидкости вытесняющей жидкостью в капиллярах радиусами от  $R_{i-1}$  до  $R_i$ . Тогда объем  $W_i$  пор в этом же интервале радиусов составит

$$W_i = \frac{b_i}{\rho_2 - \rho_1}, \quad (2)$$

а открытая пористость

$$\Pi_i^{\text{откр}} = \frac{W_i}{V} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где  $V$  – объем образца. Неконтролируемой опытным путем величиной является коэффициент извилистости капилляров  $\alpha$ . На основании многочисленных экспериментов на модельных и естественных пористых системах, результатов теоретических расчетов показано [2], что для многих естественных микропористых материалов коэффициент извилистости изменяется в пределах от 1,4 до 1,7. Мы использовали значение  $\pi/2$ . Следует отметить, что вариация численного значения  $\alpha$  может привести к изменению значения радиуса капилляров, но характер распределения пористости по размерам пор останется неизменным.

Для исследований были подготовлены образцы хромовых руд в форме параллелепипедов с высотой  $H$  от 10 до 30 мм. В качестве вытесняемой жидкости использовали этиловый спирт, вытесняющей – воду. Перед пропиткой образцов спиртом их вакуумировали при остаточном давлении не более 10 Па. Измерения изменения массы образцов по мере вытеснения спирта водой проводи-

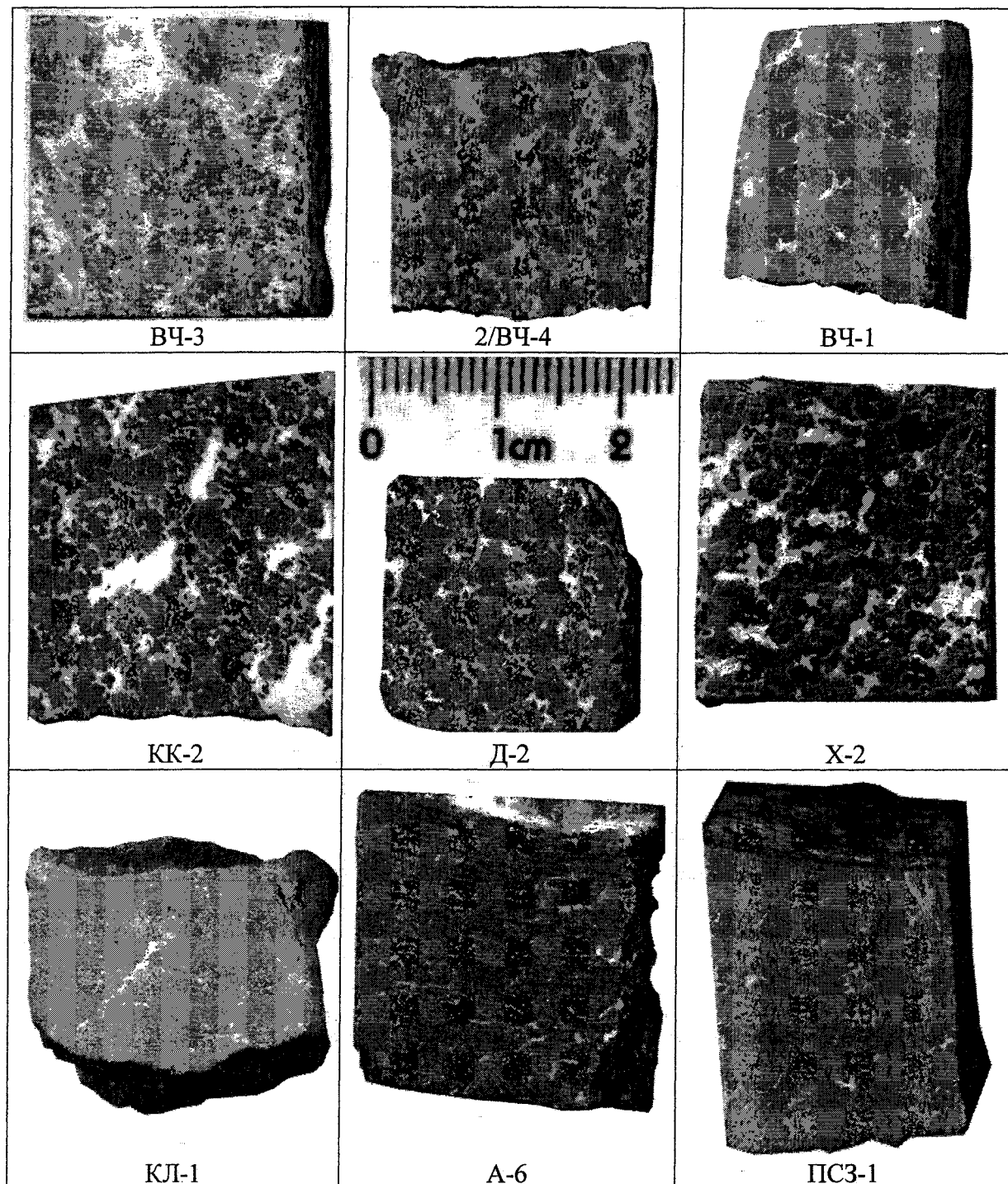


Рис. 1. Макроструктура кусковых образцов хромовых руд (светлое – нерудная составляющая, темное – хромит). Шифр образца, месторождение: ВЧ-3, 2/ВЧ-4, ВЧ-1 – Волчьегогорское, Уфалейский массив; КК-2 – Качкинское, Первомайский массив; Д-2 – Донское, Кемпирсайский массив; Х-2 – массив Рай-Из; КЛ-1 – Калкановское, Нуралинский массив; А-6 – Алапаевский массив; ПСЗ-1 – Песчанское Северо-Западное, Уфалейский массив

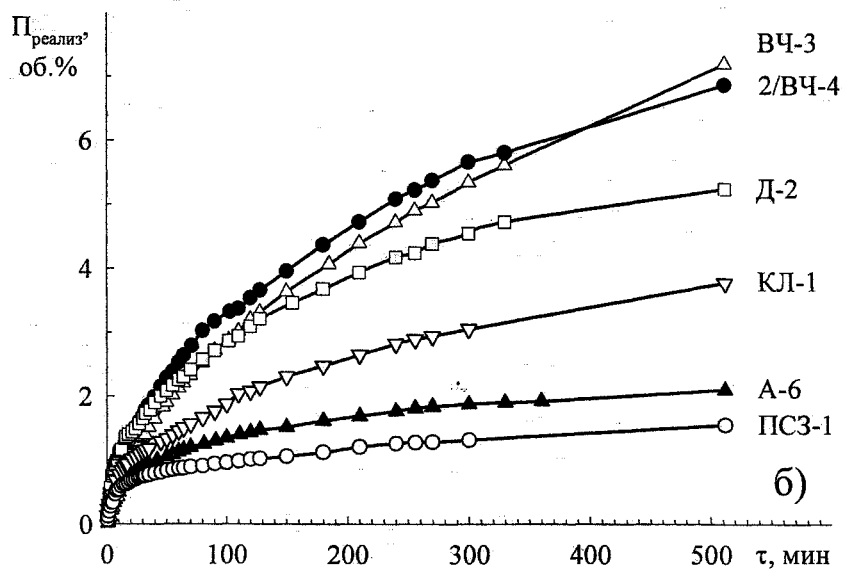
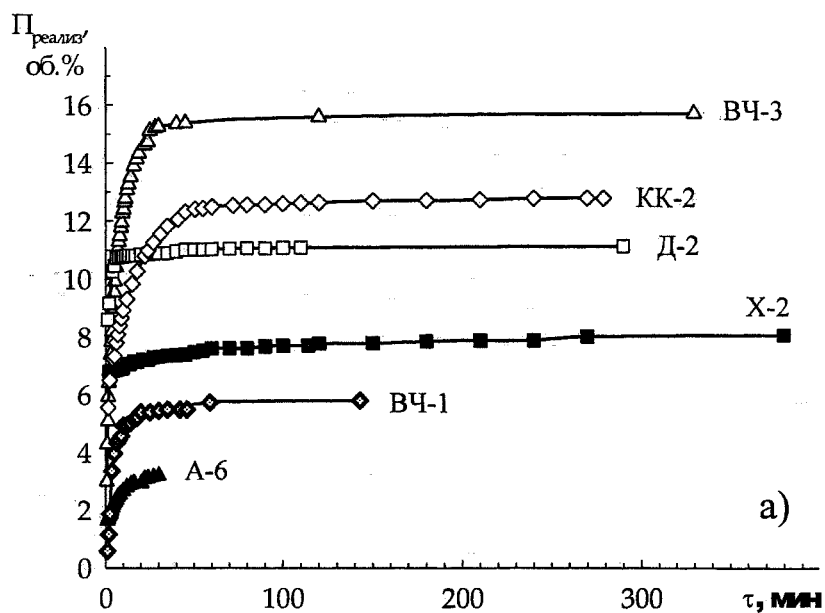


Рис. 2. Кинетика пропитки прокаленных образцов хромовых руд:  
 а – вытеснение воздуха водой; б – вытеснение этилового спирта водой

Характеристики пористости образцов хромовых руд

Параметр	Шифр образца					
	ВЧ-3	2/ВЧ-4	Д-2	А-6	КЛ-1	ПСЗ-1
Масса исходного образца $m_{исх}$ , г	27,0531	22,9028	32,6575	41,4168	19,9345	13,5918
Масса образца, прокаленного при 1000 °С, $m^{1000}$ , г	25,2491	21,7553	31,6054	39,9338	19,4634	13,3862
Объем образца $V_{обр}$ , см <sup>3</sup>	8,125	6,704	8,359	10,701	5,044	3,383
Истинная плотность $\rho_{ист}$ , г/см <sup>3</sup>	3,783	3,930	4,301	4,206	4,249	4,313
Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$ , г/см <sup>3</sup>	3,11	3,25	3,76	3,73	3,86	4,06
Теоретическая пористость $\Pi_{теор}$ , об. %	22,2	17,6	12,5	14,0	9,3	6,2
Общая пористость $\Pi_{общ}$ , об. %	18,2	17,6	12,1	11,3	9,2	6,1
Закрытая пористость $\Pi_{закр}$ , об. %	1,2	2,7	0,2	5,1	1,5	1,4
Открытая пористость $\Pi_{откр}$ , об. %	17,0	14,9	11,9	6,2	7,7	4,7
Пористость, реализованная за 8000 минут вытеснения спирта водой, $\Pi_{реализ}$ , об. %	16,4	14,9	9,7	5,8	7,6	4,0

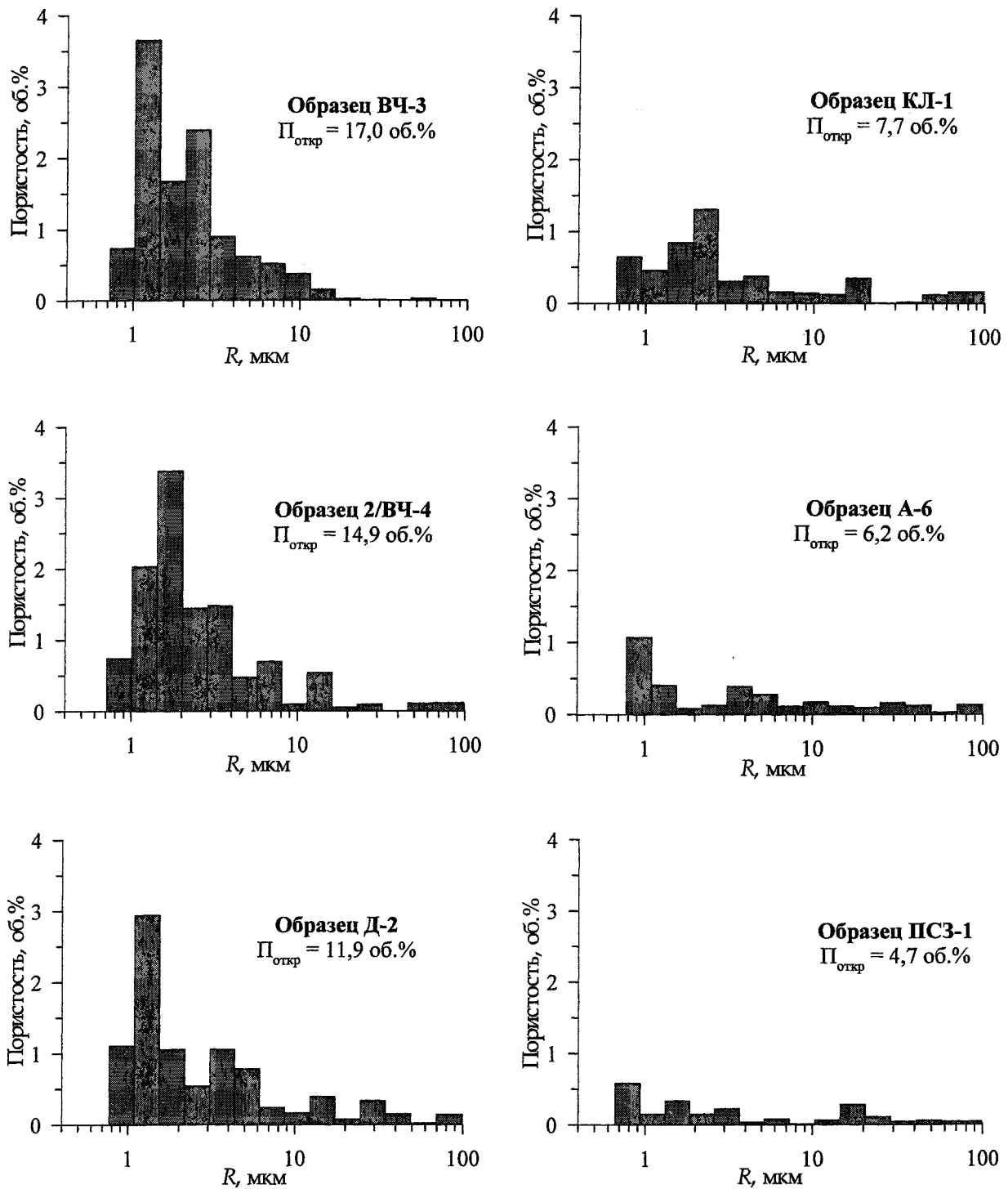


Рис. 3. Распределение открытой пористости образцов по размерам пор (R – «гидравлический» радиус пор)

ли методом непрерывного гидростатического взвешивания в воде предварительно пропитанных спиртом образцов с использованием аналитических весов АДВ-200М.

На рис. 2 приведены данные по кинетике пропитки образцов. Основная доля пор заполняется (см. рис. 2а) в короткий промежуток времени – в первые 10–20 минут, что говорит о доступности

пор для проникновения в них жидкостей, и тем более газов. Результаты, приведенные на рис. 2б, использовались для расчета распределения пористости по размерам пор. Значения общей и реализованной пористости коррелируют с количеством нерудной составляющей – наибольшие значения достигаются в редковкрапленных рудах (таблица, см. рис. 1, 2). Для некоторых образцов (2/ВЧ-4,

КЛ-1, ПСЗ-1) значения теоретической и фактической общей пористости совпадают, для других образцов (ВЧ-3, А-6) фактическая пористость оказывается меньше теоретической, что можно объяснить эффектом «залечивания» микропор, образовавшихся после удаления конституционной воды. Значения реализованной пористости практически совпадают со значениями открытой пористости для образцов 2/ВЧ-4, КЛ-1 и оказываются меньшими для образцов Д-2, А-6, ПСЗ-1. Последний случай может быть объяснен наличием большого количества мелких пор, не успевших пропитаться за время эксперимента.

Распределение пористости по размерам пор (рис. 3) показывает, что основная доля пористости приходится на интервал радиусов пор от 0,7 до

10 мкм. Учитывая, что размер газообразных молекул составляет порядка нанометров, а размер пор в 1000 раз больше, можно утверждать, что такие поры не являются препятствием для проникновения молекул газообразных восстановителей внутрь кусков руды.

#### *Литература*

1. Соляков В.К., Черных В.А. *Определение размеров пор в искусственном графите методом взаимного вытеснения жидкостей // Конструкционные материалы на основе графита. Сб. трудов № 2. – М.: Металлургия, 1966. – С. 67–74.*
2. *Пористые проницаемые материалы: Справочное издание / Под ред. С.В. Белова. – М.: Металлургия, 1987. – 335 с.*



# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МАГНЕЗИТОВОЙ ФУТЕРОВКЕ ПЕЧИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ УГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА

И.Г. Вертий, Л.Н. Исеев

Выплавка высокоуглеродистого феррохрома из смеси руд с использованием хромитовых уральских руд различных месторождений проводилась в открытой руднотермической печи РКО-16,5 с магнезитовой футеровкой. Длительность производственной кампании составила 7,5 лет. На рис. 1 приведены геометрические размеры футеровки печи до и после производственной кампании.

Основной объем ванны печи после проплавки занимал шлакометаллический блок с остатками непроплавленной шихты на откосах ванны между электродами. Из 12 рядов исходной футеровки подины внешне малоизмененными остались только 2–3 нижних ряда, несмотря на то, что температура днища ванны не превышала 200 °С. Между первым и вторым оставшимися рядами футеровки подины образовался шлакометаллический слой толщиной до 50 мм. Вдоль поверхности контакта огнеупора с ним в огнеупоре образовались характерные зоны светло- и темно-коричневого цвета. Подобные зоны имелись везде, где образовался контакт огнеупора со шлакометаллическим слоем. В футеровке стен наибольшему разрушению подвергся «пояс» по окружности печи ниже уровня летки. Рабочие поверхности огнеупора были оплавлены и содержали остатки шлакового или

металлического расплавов по поверхности контакта. Износ футеровки стен был менее значительным в сравнении с износом футеровки подины.

Для исследования состава и структуры футеровки с использованием химического, микроструктурного, рентгеноструктурного методов анализа были отобраны пробы в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. Результаты исследования приведены в табл. 1 и на рис. 2–5.

Металлическая настывль на подине печи содержала 73,86 % хрома, 14,75 % железа, 10,8 % углерода, связанного в карбиды  $(Cr, Fe)_7C_3$ ,  $(Cr, Fe)_3C_2$ . В незначительном количестве настывль содержала кремнезем. Шлакометаллические прослойки между рядами кирпичей подины имели сложный вещественный состав и неоднородную структуру. Их металлическая составляющая содержала по данным химического анализа 60–68 % хрома, 20–27 % железа, 10–14 % углерода в виде карбидов  $(Cr, Fe)_7C_3$ ,  $(Cr, Fe)_3C_2$  и содержала магнезиальные фазы (форстерит, энстатит, гиперстен). Концентрация магния, кремния, кислорода в силикатах колебалась в пределах: 21–33 % Mg; 22–30 % Si; 41–46 % O, при концентрации кальция не выше 0,35 %. Одной из особенностей шлакометаллических прослоек является наличие в

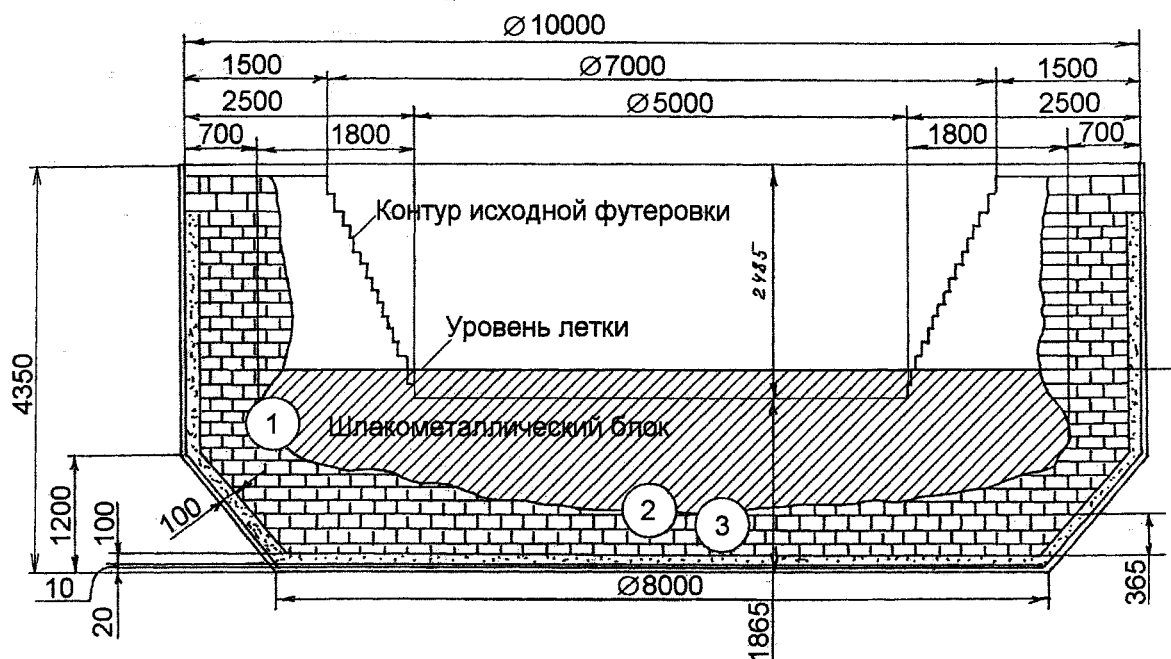


Рис. 1. Точки отбора и номера проб: т. 1 – стена; т. 2, 3 – подина. Т. 1 – проба П/531; т. 2, 3 – пробы П/526, П/528

Таблица 1

## Вещественный состав проб из подины печи №57 после эксплуатации

Проба	Химический состав, %							Минералогическая основа по данным рентгеноструктурного анализа	Микроструктура, ×300
	MgO	SiO <sub>2</sub> /Si	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr	FeO/Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	CaO		
П/526а Шлакометаллический слой на 2-м ряду подины	18,2	18,4/-	22,04/-	31,6/-	0,27	-	2,16	Форстериты: Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , 2(Fe <sub>0,12</sub> , Mg <sub>0,88</sub> )O·SiO <sub>2</sub> , α-тридимит α-SiO <sub>2</sub> , хромит FeO(Cr, Al) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Основа – силикаты. В силикатной основе – карбиды (Cr, Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , дисперсные шпинели и магнезиоферрихромит Mg(Fe, Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
П/526б Темно-серый отслаивающийся слой 2-го ряда, контактный с пробой П/526а, (подина)	65,3	8,3/-	5,72/-	14,53/-	0,87	-	0,68	Периклаз MgO, форстериты: Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , 2(Fe <sub>0,12</sub> , Mg <sub>0,88</sub> )O·SiO <sub>2</sub> , хромшпинели	Частичная перекристаллизация периклаза. Отатки зерен периклаза с включениями магнезиоферрихромита. По линии контакта огнеупора с расплавом – микротрещина с дисперсными шпинелями со стороны расплава
П/526в Светлый диффузионный слой 2-го ряда подины	84,6	1,6/-	0,5/-	6,5/-	0,04	-	1,25	Периклаз MgO, форстерит 2(Fe <sub>0,12</sub> , Mg <sub>0,88</sub> )O·SiO <sub>2</sub>	Зерна MgO с выделениями Mg(Fe, Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> внутри, силикатная связка, трещины
П/526г Светло-коричневая зона (низ 2-го ряда подины)	89,7	0,5/-	0,2/-	1,68/-	0,82	-	1,35	Периклаз MgO, форстерит 2(Fe <sub>0,12</sub> , Mg <sub>0,88</sub> )O·SiO <sub>2</sub>	
П/528а Измененный темно-коричневый магнезит, (подина)	75,5	6,4/-	1,1/-	6,48/-	0,86	-	1,7	Периклаз MgO, форстерит 2(Fe <sub>0,12</sub> , Mg <sub>0,88</sub> )O·SiO <sub>2</sub> , магнезиоферрихромит Mg(Fe, Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Основа – карбид (Cr, Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub> . Немного силикатов. По линии контакта с магнезитом – микротрещина со шпинелями со стороны расплава и разрушенными зернами MgO с включениями Mg(Fe, Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> со стороны огнеупора
П/528б Слой металла (15 мм) на поверхности П/528а, (подина)	-	-/2,6	-/60,64	-/22,75	-	8,2	-	Карбиды (Cr, Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , (Cr, Fe) <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , форстерит Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , гиперстен (Mg, Fe)SiO <sub>3</sub> , энстатит MgSiO <sub>3</sub>	
П/531а, темный серо-коричневый слой на поверхности огнеупора, (футеровка стен)	50,4	7/-	5,1/-	31,03/-	0,49	-	1,13	Периклаз MgO, форстериты Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , 2(Fe <sub>0,12</sub> , Mg <sub>0,88</sub> )O·SiO <sub>2</sub> , энстатит MgSiO <sub>3</sub>	Разобщенные зерна периклаза с включениями Mg(Fe, Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . С поверхности вглубь – включения Mg(Fe, Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в силикатной связке. Количество и размеры Mg(Fe, Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> убывают в глубину

них кремнеземистых зон (α-тридимит), внутри объема которых выкристаллизовалось значительное количество оксида хрома.

Характерные окрашенные зоны в огнеупоре оказались обогащенными железом, хромом, кремнием (табл. 1, пробы П/526, П/528), что привело к существенным изменениям исходного состава огнеупора и вызвало образование принципиально новых структурных составляющих. Различные

скорости диффузии хрома, железа, кремния обусловили избирательный характер образования новых фаз и фронтальный характер их распределения в объеме огнеупора. Изменения в структурах проб П/526а,б, П/528а,б от шлакометаллического слоя на их поверхности до малоизмененных областей огнеупора дали представление о процессах, протекающих в магнезитовом огнеупоре подины работающей печи.

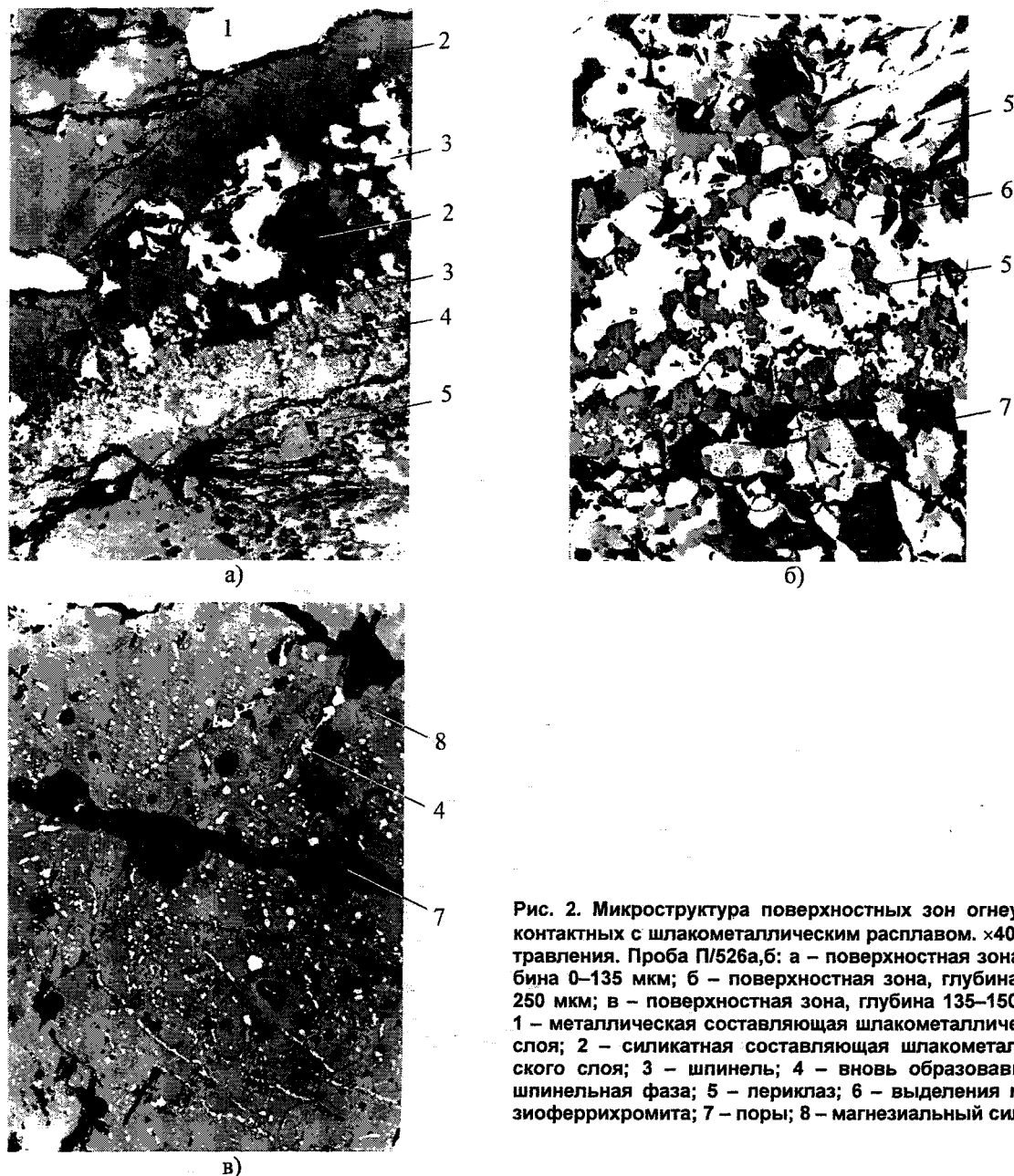


Рис. 2. Микроструктура поверхностных зон огнеупора, контактных с шлакометаллическим расплавом.  $\times 400$ . Без травления. Проба П/526а,б: а – поверхностная зона, глубина 0–135 мкм; б – поверхностная зона, глубина 135–250 мкм; в – поверхностная зона, глубина 135–150 мкм; 1 – металлическая составляющая шлакометаллического слоя; 2 – силикатная составляющая шлакометаллического слоя; 3 – шпинель; 4 – вновь образовавшаяся шпинельная фаза; 5 – периклаз; 6 – выделения магнетитоферрихромита; 7 – поры; 8 – магнизиальный силикат

Микроструктура поверхности огнеупора, контактирующего со шлакометаллическим слоем, представлена на рис. 2а. Непосредственно к металлической составляющей (фаза 1) прилегает форстеритовый слой (фаза 2) с включениями высокохромистых шпинелей состава: 5,0–11,24 % Mg; 50,50–54,80 % Cr; 4,9–9,23 % Fe; 28,93–31,09 % O (светлая фаза 3). Дисперсная фаза, образовавшаяся по поверхности контакта силикатного слоя с магнетитовым огнеупором (фаза 4), также имеет шпинельный характер и состав, аналогичный составу вышеуказанных шпинелей. Характер выделения шпинельных фаз (состава 45,04 % Cr; 2,46 % Fe; 14,93 % Mg, остальное – кислород и примеси), в форстерите шлакометаллического расплава в области, прилегающей к огнеупору, подтверждает предпочтительную диффузию хрома

и железа по плоскостям спаянности и дефектам кристаллической решетки, рис. 2в.

На глубине 150–250 мкм от поверхности в микроструктуре диффузионных зон установлены скопления светлой фазы с высокой отражательной способностью (рис. 2б, фаза 6) с содержанием основных компонентов в ней: 24,3–36,27 % Cr; 13,2–16,17 % Fe; 9,15–14,85 % Mg; 32,8–36,4 % O; 4,86–6,19 % Al. По результатам химического и фазового рентгеноструктурного анализов эта фаза отнесена к семейству магнетитоферрихромитов. В этих зонах значительное количество областей состоит из оксида хрома в  $\alpha$ -тридемитной основе, рис. 3.

Проба П/528а,б отличается от П/526а,б тем, что в составе шлакометаллического слоя на ее поверхности преобладает металлическая составляющая. Это внесло изменения в состав и микроструктуру

туру зон, контактирующих со шлакометаллическим слоем, рис. 4.

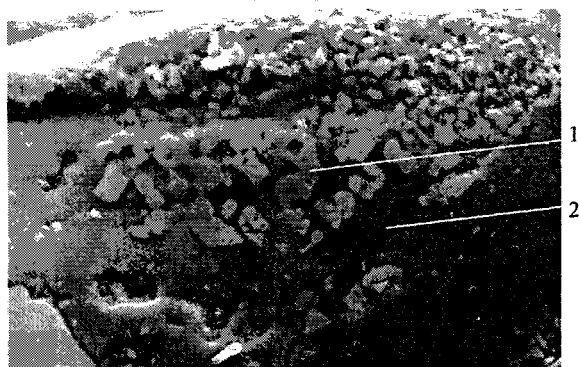


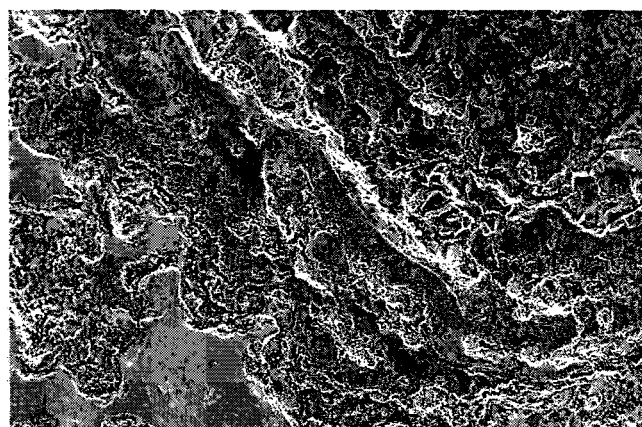
Рис. 3. Включения оксида хрома в кремнеземе в шлакометаллическом слое на поверхности огнеупора, проба П/526 а,б,  $\times 1000$ : 1 – оксид хрома; 2 – кремнезем

Вокруг металлической составляющей (фаза 1) шлакометаллического слоя в поверхностных слоях огнеупора образовались чередующиеся зоны шириной 10–35 мкм, которые состояли из светлых дисперсных оксидов хрома (фаза 4), силикатной

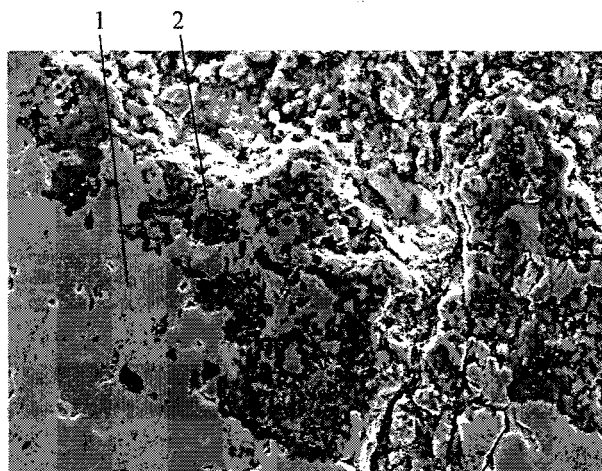
основы (преимущественно из кремнезема и незначительного количества магнезиального силиката (состава 28,47 % Si; 20,23 % Mg; 46,46 % O; 4,41 % Ca). Фаза 3 близка по составу оксиду хрома. Первые изменения минералогического состава в пробе появились на глубине 9 мм. Образовавшиеся здесь шпинели содержат 9,33–11,82 % Mg; 48,29–55,66 % Cr; 1,12–1,56 % Fe; 30,78–38,77 % O.

Установлено также, что в контактной со шлакометаллическим слоем зоне огнеупора преобладают в основном магнезиальные силикаты с содержанием кальция до 1,5 %. По мере удаления от нее вглубь к малоизменной зоне возрастает количество кальциемагнезиальных силикатов и концентрация кальция в них. Кальцийсодержащие силикаты имеют вид светлых обособленных образований в составе силикатной сетки огнеупора и в объеме зерен периклаза. Их состав изменяется в пределах: 30,90–40,08 % Ca; 9,02–15,41 % Mg; 8,81–19,36 % Si; 36,48–40,76 % O.

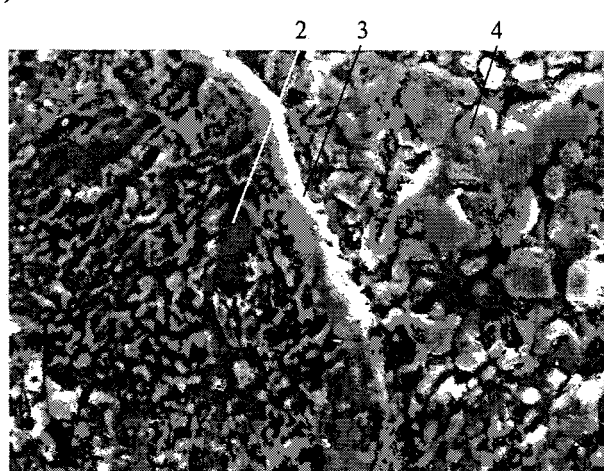
Малоизменные области магнезитового огнеупора подины содержат 84,6–89,7 % магнезия; 1,68–6,5 % железа; до 1 % хрома (в пересчете на



а)



б)



в)

Рис. 4. Микроструктура поверхностных зон огнеупора, контактных с металлическим слоем. Проба П/528а,б: а – общий вид контактной области,  $\times 100$ ; б – общий вид контактной области с силикатной зоной,  $\times 400$ ; в – структура в зоне «хребта» контактной области,  $\times 1200$ ; 1 – металлическая составляющая шлакометаллического слоя; 2 – кремнезем; 3, 4 – оксиды хрома

оксиды). Основными структурными составляющими их являются периклаз с дисперсными включениями магнезиоферрихромита и силикаты. Огнеупоры имеют значительное количество микротрещин и пор, рис. 5. В незначительном количестве присутствуют крупные рекристаллизованные зерна периклаза.



Рис. 5. Микроструктура магнетитового огнеупора. Малоизменная область 2 ряда подины.  $\times 400$ . Без травления. Проба П/526г: 1 – периклаз с включениями магнезиоферрихромитов; 2 – силикаты; 3 – поры; 4 – микротрещины

Диффузионные зоны стенового огнеупора обогащены железом (преимущественно), хромом, кремнием при снижении концентрации магния в них (табл. 1, проба П/531а). В рабочих зонах огнеупора преобладают шпинели состава: 7,35 % Mg, 19,04 % Cr, 58,16 % Fe, 11,65 % O, 0,54 % Al, 3,26 % Ni. По мере удаления вглубь огнеупора количество шпинелей уменьшается. Количество хрома в них убывает, содержание железа осталось практически неизменным, возросла концентрация магния, появилось незначительное количество оксида алюминия (24 % Mg, 1,7 % Cr, 53,2 % Fe, 26,44–24,96 % O, 1,53–1,60 % Al). В отработавшем огнеупоре увеличилось количество силикатов по границам в рабочей и переходной зонах.

Полуколичественная оценка изменения состава зерен периклаза и включений магнезиоферрихромита в них по глубине магнетитового огнеупо-

ра в переходной и малоизменной зонах исследованных проб показала следующее (табл. 2).

По мере удаления от контактной со шлакометаллическим слоем зоны огнеупора подины наблюдается тенденция к увеличению концентрации магния в зернах периклаза и к снижению количества хрома и железа в них. Дисперсные включения магнезиоферрихромитов в объеме зерен периклаза обеднились хромом, что привело к относительному увеличению концентрации железа в них. Преобладающая концентрация железа в магнезиоферрихромитах периклаза этих зон огнеупора есть результат более высокой диффузионной способностью железа в сравнении с хромом.

Периклаз огнеупора стен имеет более высокую концентрацию магния в сравнении с периклазом огнеупора подины и значительно более дисперсные выделения магнезиоферрихромитов. Дисперсность этих фаз не позволила получить их более чистые спектры при выполнении электронно-микроскопического анализа. Установлено, что концентрация железа в них так же, как и в периклазе огнеупора подины, на порядок превышала концентрацию хрома.

Сравнение составов периклаза огнеупоров подины и стен подтверждает вывод о том, что при разрушении футеровки реализуются несколько различные механизмы их взаимодействия с железом и хромом.

Таким образом установлено, что в процессе выплавки углеродистого феррохрома из смеси руд, в том числе уральских, происходит насыщение магнетитового огнеупора футеровки железом, хромом, кремнием при условии контакта его со шлакометаллическим расплавом и при температурах, способных обеспечить протекание твердофазных процессов диффузии элементов в огнеупор.

Согласно [2] жидкая фаза в расплаве феррохрома, содержащего 70 % Cr, 8 % C, в соответствии с тройной диаграммой состояния системы Cr–Fe–C, имеет место уже при 1300 °C. Температура подины работающей печи достигала 1500 °C и выше (контроль теплотехнический). Жидкий расплав проникает в трещины, швы магнетитовой

Таблица 2

Изменение элементного состава в периклазе по глубине огнеупора, %

Место отбора проб	Удаленность от контактной зоны, мм	Периклаз			Дисперсные шпинели в периклазе			Дисперсные шпинели с включениями периклаза		
		Mg	Fe	Cr	Mg	Fe	Cr	Mg	Fe	Cr
2-й ряд подины	9	51,0	7,4	2,1	–	–	–	–	–	–
	9,3	56,0	2,5	0,8	–	–	–	–	–	–
	10,7	57,4	1,7	0,6	14,4	27,6	17,5	–	–	–
	11	58,2	1,6	0,34	22,2	34,7	5,1	–	–	–
	12	57,6	1,6	Не обн.	13,7	47,0	3,3	–	–	–
Футеровка стен	6,3	63,7	0,5	–	–	–	–	–	–	–
	7	64,6	0,6	–	–	–	–	37,6	16,4	1,21
	8	64,2	0,6	–	–	–	–	35,6	16,3	1,4
	9	64,6	0,7	–	–	–	–	44,7	16,4	1,2

кладки, обеспечивая условия для длительного контакта твердого огнеупора с ним и обеспечивая условия для реализации твердофазных диффузионных процессов между магнезитовым огнеупором и расплавом.

Одним из важнейших условий выплавки углеродистого феррохрома карботермическим методом является поддержание необходимого химического состава шлака, регулируется изменением навески флюсов. В данной кампании выплавки феррохрома следует отметить повышенное содержание кремния в сплаве и тот факт, что температура шлака достигала и превышала температуру начала деформации огнеупора футеровки ванны печи.

Распад серпентина и хлорита с потерей конституционной воды при 830–950 °С приводит к выделению оксида кремния в виде мелкодисперсной фазы, обладающей повышенной реакционной способностью в сравнении с кварцитом, вводимым в шихту в качестве флюса. Дериватографическим анализом показано, что температуры интенсивного восстановления кварцитов 1410–1430 °С, дисперсных оксидов кремния из серпентина и хлорита 1200–1230 °С, скорости восстановления кремния серпентина и хлорита в 4–5 раз превышают скорости восстановления кремния из кварцитов [3].

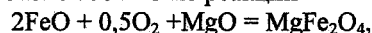
Одновременно с восстановлением оксидов кремния серпентина и хлорита восстанавливаются Fe и Cr, образуя сплав Si–Fe–Cr. Температуры начала восстановления дисперсных оксидов из пустой породы близки температурам восстановления хромитов 1250–1300 °С. При значительном количестве пустой породы образуется сплав Fe–Cr с повышенным содержанием Si.

Многочисленными исследованиями [4–7] и практикой работы металлургических, тепловых агрегатов, футерованных магнезитовым материалом [7, 9, 10], практикой обжига магнезита [1, 8, 9], в монографиях и справочной литературе [8, 9] доказана способность периклаза магнезита растворять в своей кристаллической решетке при высоких температурах значительные количества железа, хрома, алюминия, которые при охлаждении выделяются из него с образованием твердых растворов, шпинелидных фаз: магнезиовюстита, магнезиохромита, магнезиоферрита, магнезиоферрихромита. Реакции взаимодействия оксидов железа и хрома с периклазом – сложные физико-химические процессы, связанные с изменением степени окисленности железа и хрома с образованием непрерывных и ограниченных твердых растворов с изменением температуры системы, сопровождающиеся объемными изменениями продуктов реакции.

Источником поступления в огнеупор железа, хрома, кремния при выплавке углеродистого феррохрома в проведенной кампании является шлакометаллический расплав, проникающий в трещины и другие дефекты футеровки благодаря своей жидкоподвижности, наличию повышенных темпе-

ратур в зонах контакта с огнеупором и длительности этого контакта. Реализуется возможность образования шпинельных фаз: магнезиоферрита, при наличии хрома – магнезиоферрихромита, хромита  $\text{FeO}(\text{Cr, Al})_2\text{O}_3$ .

Образование непрочного слоя в рабочей зоне магнезита подины, очевидно, связано с обогащением ее железом, с окислением его при температурах около 1350 °С по реакции



которая протекает с увеличением объема на 25 % [1]. Известен также факт разбухания хромшпинелидов под влиянием оксидов железа из-за увеличения объема при поглощении оксидов железа твердым раствором [8].

Увеличение количества и изменение состава силикатов в отработавшем огнеупоре с образованием метасиликата магния, заменяющего форстерит в связке зерен периклаза, подтверждает точку зрения [3] о том, что в условиях отсутствия или недостатка восстановителя (условия на подине близки этим условиям) дисперсный оксид кремния вступает во взаимодействие с форстеритом, образуя метасиликат магния  $\text{MgSiO}_3$ .

В результате перечисленных процессов происходит постепенное перерождение периклазовых зерен и силикатной связки магнезитового огнеупора подины, снижение его прочности, огнеупорности и постепенное «расходование».

Значительные разрушения испытывают нижние горизонты футеровки стен печи. В результате диффузии и реакций взаимодействия компонентов шлакового и металлического расплавов с магнезитом стен происходит образование новых фаз с последующим переходом их в шлаковый расплав. Верхняя часть футеровки стен, контактирующая с относительно холодной шихтой, подвержена незначительным изменениям.

### Выводы

1. Разрушение подины печи происходит постепенно в результате перерождения огнеупора в условиях длительного высокотемпературного контакта шлакометаллического расплава с огнеупором, сопровождающегося насыщением огнеупора железом, хромом, кремнием и образованием новых фаз с более низкими эксплуатационными качествами.

2. Нижние горизонты стен печи, контактные с высокотемпературным шлаковым расплавом, испытывают его агрессивное воздействие, что приводит к образованию новых (в том числе легкоплавких) фаз с постепенным переходом их в шлаковый расплав.

### Литература

1. Кайнарский И.С., Детьрева Э.В. Основные огнеупоры. – М.: Металлургия, 1974. – 367 с.
2. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.

3. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд/ В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.

4. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. – Л.: Наука, 1969. – т. 1.

5. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.

6. Белянкин Д.С., Иванов Б.В., Батин В.В. Петрография технического камня. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 583 с.

7. Карякин Л.И. Петрография огнеупоров. – Харьков: Metallurgizdat, 1962. – 314 с.

8. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок: Справочник. Книга 1/ Под ред. И.Д. Кащеева. – М.: Интермет инжиниринг, 2000. – 663 с.

9. Сиваш В.Г., Перепелицин В.А., Митюшов Н.А. Плавленый периклаз. – Екатеринбург: Уральский рабочий, 2001. – 584 с.

10. Ферросплавы, шлаки, огнеупоры. Атлас микроструктур, дифракционных характеристик/ И.Г. Вертий, Т.Л. Рождественская, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Металл, 1994. – 112 с.



## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $ZrO_2$ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-ZrO_2$ С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ ПОДГРУППЫ ЛАНТАНА

И.Ю. Пашкеев

В системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  нет химических соединений, поэтому микроструктура керамики после охлаждения расплава представляет тонкодисперсную смесь оксидов  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  с некоторым количеством первичных кристаллов  $Al_2O_3$ . Диаграмма состояния, построенная по результатам последних исследований, выполненным методом высокотемпературной термографии, представлена на рис. 1 [1].

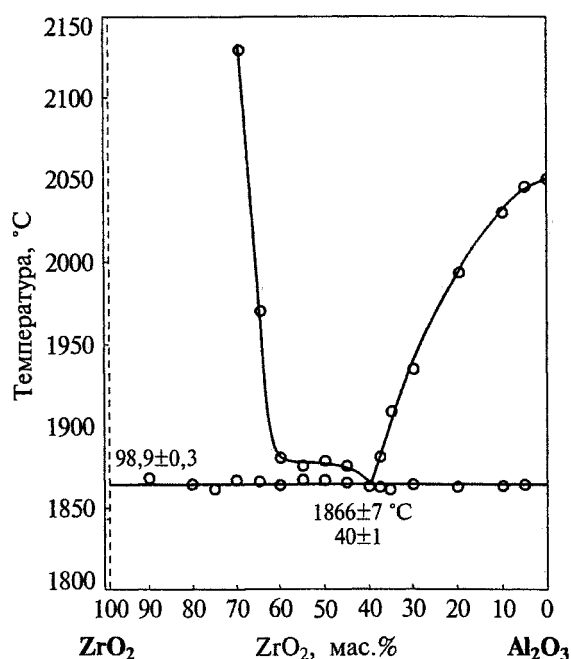
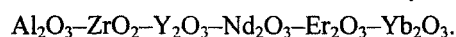


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $Al_2O_3-ZrO_2$

Недостатком циркониевого корунда является его чувствительность к нагреву выше  $1200^\circ C$ . Объясняется это переходом моноклинной кристаллографической модификации  $\alpha-ZrO_2$  в тетрагональную  $\beta-ZrO_2$  с увеличением объема на  $7,7...9,0$  об.%, возникновением в материале напряжения, что в итоге приводит к его разрушению [2–4]. При введении в чистый  $ZrO_2$  оксидов, катионы которых имеют степень окисленности, отличающуюся от катиона  $Zr^{4+}$ , диоксид циркония сохраняет высокотемпературную кубическую модификацию, что исключает разрушение материала при повторном нагреве. Сведения о способах стабилизации чистого  $ZrO_2$  перенесены и на циркониевый корунд [5, 7]. Особенностью взаимодействия  $ZrO_2$  в системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  с добавками оксидов, стабилизирующими высокотемпературную модификацию ( $Ln_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и др.), является то, что в присутствии  $Al_2O_3$  те же добавки полностью или частично теряют свои стабилизирующие свойства [8, 10]. Результа-

ты исследований взаимодействия стабилизированного  $ZrO_2$  с  $Al_2O_3$  при температуре ниже температуры плавления приведены в работе [10]. В пресованных образцах из смеси стабилизированного  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  при  $1750^\circ C$  оксиды-стабилизаторы  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Nd_2O_3$  провзаимодействовали с  $Al_2O_3$ , что привело к полной дестабилизации  $ZrO_2$ . Стабилизированный  $ZrO_2$  оксидами  $Y_2O_3$  и  $Yb_2O_3$  остался без изменения.

Чтобы выяснить, с каким из компонентов взаимодействует добавляемый оксид  $Ln_2O_3$  (где  $Ln$  – символ любого элемента подгруппы лантана), используется свойство оксида циркония в различной степени сохранять высокотемпературную кубическую модификацию  $ZrO_2$  при взаимодействии с оксидами элементов, имеющих иную степень окисления, чем у катиона  $Zr^{4+}$ . В случае отсутствия взаимодействия между  $ZrO_2$  и добавляемыми оксидами  $Ln_2O_3$  кубический  $ZrO_2$  полностью переходит в тетрагональную модификацию  $\beta-ZrO_2$  и далее в моноклинную  $\alpha-ZrO_2$ . Поэтому по остаточному количеству кубического оксида  $ZrO_2$  можно судить о преимущественном взаимодействии  $Ln_2O_3$  с компонентами керамики. Исследованы две системы:



В основу исследования оксидных систем положен метод Бокса–Уилсона, позволяющий определить влияние каждого из компонентов сложной системы на степень стабилизации  $ZrO_2$ . Известно [8], что в системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  только  $Y_2O_3$  сохраняет свои стабилизирующие свойства, в то время как  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $La_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$  и другие теряют их полностью. Поэтому в каждую из исследованных систем введен  $Y_2O_3$ , на фоне действия которого прослеживается стабилизирующая способность других оксидов подгруппы лантана.

Составлены и реализованы две матрицы планирования полного факторного эксперимента  $2^4$ , условия проведения экспериментов представлены в табл. 1, 2.

Задачу решали для постоянного соотношения  $Al_2O_3/ZrO_2 = 58/42$ , что соответствует эвтектическому составу с температурой плавления  $1866\pm 7^\circ C$ . В качестве параметра оптимизации у принята степень стабилизации  $ZrO_2$  и определяемая отношением количества кубической модификации к общему количеству оксида циркония в относительных процентах. В качестве изменяемых факторов  $x_i$  взято содержание оксидов лантаноидов в смеси. Керамические образцы в соответствии с матрицами плани-



Таблица 1

Условия проведения эксперимента в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-Sm_2O_3-Gd_2O_3-Dy_2O_3$ 

Факторы, параметр оптимизации	$Y_2O_3$ , мол. %	$Sm_2O_3$ , мол. %	$Dy_2O_3$ , мол. %	$Gd_2O_3$ , мол. %	$\alpha$ , отн. %
Код	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$y$
Нулевой уровень	1,5	1,5	1,0	1,0	
Интервал варьирования, $\Delta x_i$	0,5	0,5	1,0	1,0	
Верхний уровень, +1	2,0	2,0	2,0	2,0	
Нижний уровень, -1	1,0	1,0	0	0	

Таблица 2

Условия проведения эксперимента в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$ 

Факторы, параметр оптимизации	$Y_2O_3$ , мол. %	$Nd_2O_3$ , мол. %	$Er_2O_3$ , мол. %	$Yb_2O_3$ , мол. %	$\alpha$ , отн. %
Код	$x_5$	$x_6$	$x_7$	$x_8$	$y$
Нулевой уровень	1,5	2,0	0,5	0,5	
Интервал варьирования, $\Delta x_i$	0,5	0,5	0,5	0,5	
Верхний уровень, +1	2,0	2,5	1,0	1,0	
Нижний уровень, -1	1,0	1,5	0	0	

равания (табл. 3 и 4) получали методом плавления прессовок из приготовленной шихты в молибденовых тиглях в вакуумной печи СШВЛ-0,6.2/25. Полученные образцы подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-3<sup>1</sup>. В литературе [9] приводится расчетная формула для определения процентного содержания кубического  $ZrO_2$ :

$$\left[ \%ZrO_2 (\text{куб}) \right] = \frac{I_K^{111}}{I_K^{111} + I_M^{111}} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $I_K^{111}$  – интегральная интенсивность пика кубической фазы,  $I_M^{111}$  – интегральная интенсивность пика моноклинной фазы. Результаты количественного анализа образцов исследованных систем приведены в табл. 3, 4.

Связь степени стабилизации  $ZrO_2$  в циркониевом корунде  $y$  и количеством стабилизирующих добавок описывается полиномом

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \dots, \quad (2)$$

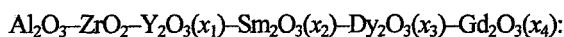
в котором коэффициенты  $b_i$ ,  $b_{ij}$  определяются по экспериментальным результатам:

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_{in} y_n, \quad (3)$$

где  $x_{in}$  – значение  $i$ -го фактора в  $n$ -й строке матрицы планирования в кодовом значении;  $y_n$  – экспериментальное значение степени стабилизации  $n$ -й строки матрицы планирования;  $N$  – число опытов матрицы планирования.

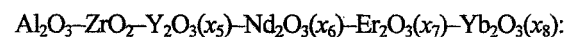
Оценка статистической значимости коэффициентов и адекватности математической модели по критериям Стьюдента и Фишера показали, что можно ограничиться линейной моделью для описания функции отклика:

для системы



$$y = 80,5 + 4,9x_1 + 2,7x_2 + 9,6x_3 + 5,7x_4; \quad (4)$$

для системы



$$y = 80,6 + 5,97x_5 + 0,531x_6 + 8,65x_7 + 9,94x_8. \quad (5)$$

Коэффициенты уравнений (4), (5) отражают влияние факторов на степень стабилизации высокотемпературной модификации  $ZrO_2$  или, иными словами, склонность оксидов подгруппы лантана к взаимодействию с  $ZrO_2$  в сложных системах, содержащих  $Al_2O_3$ . Если в уравнениях (4), (5) принять за единицу сравнения действие  $Y_2O_3$  в качестве стабилизатора высокотемпературной модификации  $ZrO_2$ , то можно оценить суммарное стабилизирующее действие  $D$  смеси оксидов лантаноидов, эквивалентное действию чистого  $Y_2O_3$ :

$$D = 1,0(\text{мас. \% } Y_2O_3) + 0,10(\text{мас. \% } Nd_2O_3) + 0,55(\text{мас. \% } Sm_2O_3) + 0,60(\text{мас. \% } Gd_2O_3) + 0,98(\text{мас. \% } Dy_2O_3) + 1,45(\text{мас. \% } Er_2O_3) + 1,67(\text{мас. \% } Yb_2O_3), \quad (6)$$

где  $D$  – суммарное содержание компонентов добавки, эквивалентное по действию чистому  $Y_2O_3$ , мол. %; символы в скобках – содержание оксидов в смеси, мас. %.

Полученные результаты позволяют рассчитать количество добавки, необходимой для стабилизации  $ZrO_2$  в системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  с учетом состава смеси оксидов РЗМ, представленных обычно различными концентратами. Количество стабилизирующей добавки вычисляется по формуле:

$$G_{\text{доб}} = \frac{100 \cdot A \cdot m_{ZrO_2} \cdot M_{Y_2O_3}}{M_{ZrO_2} \cdot (100 - A) \cdot D}, \quad (7)$$

где  $G_{\text{доб}}$  – масса стабилизирующей добавки, кг;  $A$  – назначаемое количество стабилизирующей добавки, мол. %;  $m_{ZrO_2}$  – количество  $ZrO_2$  в шихте, кг;  $M_{Y_2O_3}$ ,  $M_{ZrO_2}$  – молярная масса  $Y_2O_3$  и  $ZrO_2$  соответственно;  $D$  – суммарное содержание оксидов в

<sup>1</sup> Рентгенофазовый анализ выполнен Поповой Т.В.

стабилизирующей добавке, эквивалентное по действию чистому  $Y_2O_3$ , мол. %.

После преобразования уравнение (7) принимает окончательный вид:

$$G_{\text{доб}} = \frac{183 \cdot A \cdot m_{ZrO_2}}{(100 - A) \cdot D} \quad (8)$$

Таблица 3

Матрица планирования в кодовом и натуральном масштабах для исследования системы  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-Sm_2O_3-Dy_2O_3-Gd_2O_3$  и результаты ее реализации

№ опыта	Концентрация стабилизатора								$\alpha$ , отн. % у
	$Y_2O_3$		$Sm_2O_3$		$Dy_2O_3$		$Gd_2O_3$		
	$x_1$	мол. %	$x_2$	мол. %	$x_3$	мол. %	$x_4$	мол. %	
1	+	2	+	2	+	2	+	2	95,0
2	-	1	+	2	+	2	+	2	94,0
3	+	2	-	1	+	2	+	2	97,0
4	-	1	-	1	+	2	+	2	95,0
5	+	2	+	2	-	0	+	2	87,0
6	-	1	+	2	-	0	+	2	76,0
7	+	2	-	1	-	0	+	2	83,0
8	-	1	-	1	-	0	+	2	63,0
9	+	2	+	2	+	2	-	0	91,0
10	-	1	+	2	+	2	-	0	79,0
11	+	2	-	1	+	2	-	0	91,5
12	-	1	-	1	+	2	-	0	78,5
13	+	2	+	2	-	0	-	0	71,5
14	-	1	+	2	-	0	-	0	72,0
15	+	2	-	1	-	0	-	0	67,5
16	-	1	-	1	-	0	-	0	47,5
17									84,5
18									82,0
19	0	1,5	0	1,5	0	1	0	1	82,0
20									81,0

Таблица 4

Матрица планирования в кодовом и натуральном масштабах для исследования системы  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$  и результаты ее реализации

№ опыта	Концентрация стабилизатора								$\alpha$ , отн. % у
	$Y_2O_3$		$Nd_2O_3$		$Er_2O_3$		$Yb_2O_3$		
	$x_1$	мол. %	$x_2$	мол. %	$x_3$	мол. %	$x_4$	мол. %	
1	+	2,0	+	2,5	+	1	+	1	98,0
2	-	1,0	+	2,5	+	1	+	1	98,5
3	+	2,0	-	1,5	+	1	+	1	98,0
4	-	1,0	-	1,5	+	1	+	1	93,5
5	+	2,0	+	2,5	-	0	+	1	91,0
6	-	1,0	+	2,5	-	0	+	1	76,0
7	+	2,0	-	1,5	-	0	+	1	95,0
8	-	1,0	-	1,5	-	0	+	1	74,5
9	+	2,0	+	2,5	+	1	-	0	88,5
10	-	1,0	+	2,5	+	1	-	0	76,0
11	+	2,0	-	1,5	+	1	-	0	88,0
12	-	1,0	-	1,5	+	1	-	0	73,0
13	+	2,0	+	2,5	-	0	-	0	66,5
14	-	1,0	+	2,5	-	0	-	0	54,5
15	+	2,0	-	1,5	-	0	-	0	69,0
16	-	1,0	-	1,5	-	0	-	0	49,5
17									83,0
18									83,0
19	0	1,5	0	2,0	0	0,5	0	0,5	79,5
20									91,7
21									89,0

Дальнейшая проверка уравнения (7) показала полное соответствие расчетного количества стабилизирующей добавки сложного стабилизатора, определенного по уравнению (6), фактически необходимому, экспериментально установленному по степени стабилизации циркониевого корунда.

Способность оксидов подгруппы лантана стабилизировать высокотемпературную модификацию  $ZrO_2$  в присутствии  $Al_2O_3$  приведена на рис. 2.

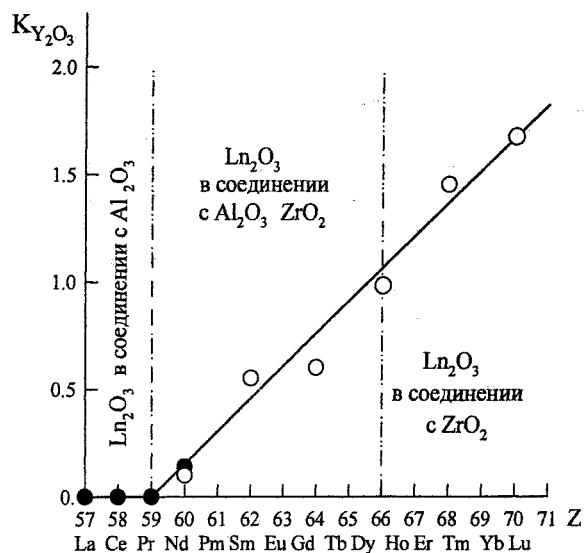


Рис. 2. Способность оксидов элементов подгруппы лантана стабилизировать высокотемпературную модификацию  $ZrO_2$  в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-Ln_2O_3$  в сравнении с  $Y_2O_3$ :

- — данные настоящей работы;
- — данные работы [8]

Сопоставляя результаты наших исследований с литературными данными, можно сделать вывод о том, что оксиды элементов с 57 по 71 по своему взаимодействию с  $ZrO_2$  делятся на три подгруппы. В системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  оксиды элементов 57–59

образуют алюминаты, оксиды элементов 60–65 частично соединяются с  $Al_2O_3$  и частично с  $ZrO_2$ , а оксиды элементов 66–71 преимущественно образуют цирконаты.

#### Литература

1. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G., Sverdina S.V. Phase diagram of the system:  $Al_2O_3-ZrO_2$  // *Ceramics International*. — 2000. — N 26. — P. 821–823.
2. *Керамика из высокоогнеупорных оксидов*/ И.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов и др.; Под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. — М.: *Металлургия*, 1977. — 304 с.
3. *Тонкая техническая керамика*/ Под ред. Х. Янагида. — М.: *Металлургия*, 1986. — 279 с.
4. *Производство и применение плавнелитых огнеупоров*/ О.Н. Попов, П.Т. Рыбалкин, В.А. Соколов, С.Д. Иванов. — М.: *Металлургия*, 1985. — 256 с.
5. *Способ изготовления керамического материала для режущего инструмента*/ Япония, заявка. Кл. С 04 В 35/10, N56-26767, опубли. 14.03.81.
6. *Высокопрочная и высокотвердая керамика на основе  $Al_2O_3$* / Япония, заявка. Кл. С 04 В 35/10, N 57-38370, опубли. 03.03.82.
7. *Абразивные зерна из плавленной смеси  $Al_2O_3-ZrO_2-Ce_2O_3$* / Патент США, Кл. С 04 С 1/68, С 04 В 31/16, N 3881282, опубли. 6.05.75.
8. *Исследование процесса стабилизации  $ZrO_2$  в циркониевом электрокорунде*/ Ю.С. Кузнецов, В.Т. Иващенко, Г.Г. Михайлов, В.А. Квитко и др. // *Вопросы производства и обработки стали*: Сб. научн. тр. — Челябинск: ЧПИ. — 1979. — № 229. — С. 122–128.
9. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*. — М.: *Металлургия*, 1982. — 632 с.
10. *Фазовые преобразования в композициях стабилизированный  $ZrO_2-Al_2O_3$  и свойства циркониевых огнеупоров*/ В.И. Страхов, Е.А. Павлова, С.И. Гершкович // *Огнеупоры*. — 1995. — № 12. — С. 5–8.

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЖИДКОЙ МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ

Г.Г. Михайлов

Широкое внедрение в практику металлургии новых технологий рафинирования и доводки стали с использованием агрегатов печь – ковш, циркуляционного и порционного вакуумирования, разливки стали под уровень с использованием рафинирующих шлакообразующих смесей казалось бы должны снять проблему неметаллических включений в стали. На массовых углеродистых и низкоуглеродистых конструкционных марках стали, электротехнических и сталях для производства автомобильного листа многие проблемы действительно сняты, благодаря стандартизации технологии выплавки, рафинирования и разливки. Однако неизбежный контакт с футеровкой разливочных и промежуточных ковшей, транспорт кислорода через футеровку, защитный шлак, достаточно быстро приводят металл к равновесным концентрациям по кислороду по отношению к сопряженным фазам. В связи с этим избежать образования вторичных и третичных включений вряд ли удастся. Сохраняется, несомненно, и часть первичных включений, не удалившихся в процессе рафинирующей продувки порошковыми смесями или аргоном. Поэтому целью рафинировочного цикла производства стали по-прежнему остается обеспечение стабильных эксплуатационных свойств стали путем обеспечения необходимой макроструктуры стали, благоприятного фазового состава, размеров и распределения неметаллических включений.

С одной стороны, в научной литературе накоплен огромный экспериментальный материал по процессам взаимодействия кислорода, углерода, азота, серы и фосфора с компонентами реальных металлических расплавов, с другой стороны, в виду сложности в целом этих высокотемпературных физико-химических систем, многие задачи решаются дедуктивными методами с получением качественной и не всегда однозначной картины процесса, к которой приходят от общих представлений. В данной статье делается попытка представить некую схему решения проблемы фазовых равновесий в сложных высокотемпературных системах. Вообще говоря, имеется возможность проведения термодинамических исследований процессов раскисления стали в условиях существования многокомпонентных металлических расплавов. При этом допускается следующее.

1. Имеющаяся база термодинамических данных в основном позволяет с определенной степенью достоверности определять термодинамические функции элементарных реакций сталеварения.

2. Имеющиеся разработки по теории фаз переменного состава, твердых и жидких растворов, шлаковых расплавов дают возможность рассчиты-

вать активности составляющих эти фазы компонентов.

В настоящее время имеются обширные сведения о параметрах взаимодействия, теплотах и энергиях смешения, стандартных теплотах образования и т.д., которые можно использовать при проведении термодинамических расчетов. Наибольшей информационной способностью при термодинамическом анализе физико-химических систем обладают диаграммы состояний. Для анализа сталеплавильных процессов предлагается метод построения так называемых поверхностей растворимости компонентов в жидком металле (ПРКМ), описанный в работах [1–3].

При выплавке стали в печи жидкий металл приходит в контакт с магнезиальной футеровкой, набивной подиной или доломитовой заправкой стен конвертеров или ковшей. В шлаках сталеплавильных производств содержание MgO доходит до 12–15%. Кроме того, в некоторых технологиях применяется специально раскисляющие комплексы, содержащие магний [4, 5]. В таком случае представляет интерес рассмотреть роль магния в процессах образования неметаллических включений в стали, тем более что практически в любой стали основного процесса в том или ином виде имеются включения, содержащие магний.

В соответствии с принципами построения ПРКМ состав неметаллических и оксидных фаз определяется сопряженной с областью существования жидкого металла оксидной системой. Если железо раскисляется, например, магнием, такой оксидной системой является диаграмма состояния FeO–MgO, если металл раскисляется кремниймагниевого лигатурой, то состав оксидных фаз определяется на диаграмме состояний FeO–MgO–SiO<sub>2</sub>, а в частных случаях возможно равновесие с оксидами диаграммы SiO<sub>2</sub>–SiO и т.д. Такой подход позволяет построить систему определения природы основных фазовых равновесий при взаимодействии компонентов металлического расплава с кислородом. На рис. 1а приведена диаграмма состояния Fe–Mg–O, а на рис. 1б система FeO–MgO, являющаяся квазибинарным сечением диаграммы состояний Fe–Mg–O.

При глубоком раскислении стали отмечается и рост концентрации магния в жидкой стали и участие оксида магния в формировании неметаллических включений, жидкооксидных, шпинельных и силикатных [5]. В целом процессы взаимодействия кислорода с компонентами металлических расплавов, содержащих так же и микропримеси магния слабо описаны в литературе [6].

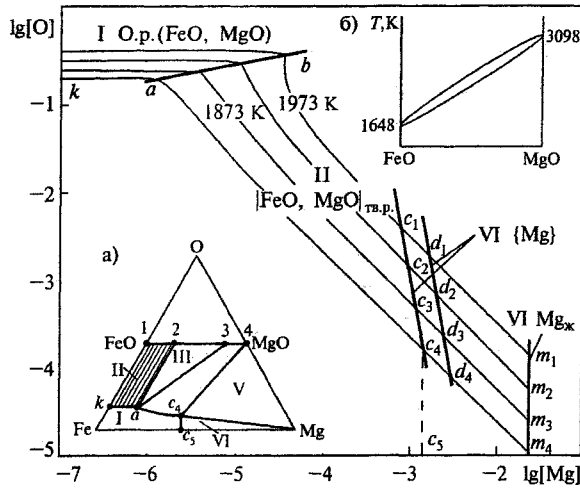
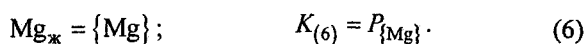
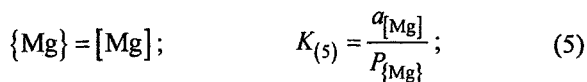
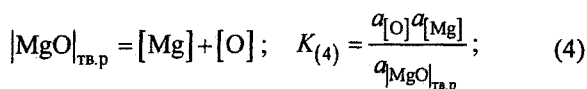
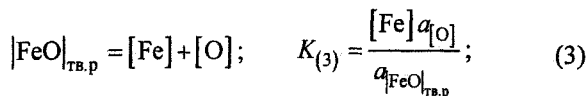
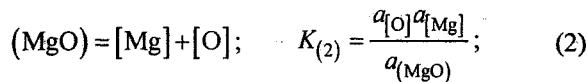
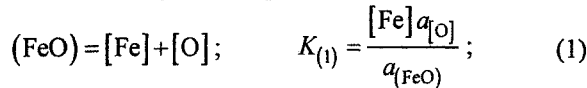


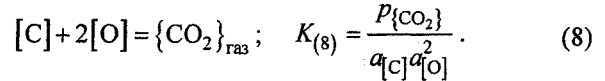
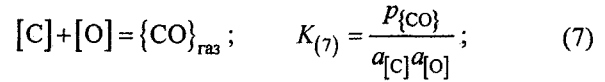
Рис. 1. ПРКМ системы Fe-Mg-O:  
c<sub>1</sub>c<sub>4</sub> - 0,1 МПа; d<sub>1</sub>d<sub>4</sub> - 0,2 МПа

В соответствии с принципами построения поверхностей растворимости компонентов в жидком металле (ПРКМ) состав равновесных с жидким металлом неметаллических фаз определен на равновесной с жидким металлом сопряженной оксидной системой, опирающейся на жидкий оксид железа, близкий по составу к FeO. Так состав продуктов раскисления железа магнием определяется на диаграмме состояний FeO-MgO и MgO-Mg. Если в раскислении принимают участие магний и алюминий, то продукты раскисления определяются на диаграммах FeO - MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и в зависимости от содержания магния и алюминия, возможна реализация равновесий жидкого металла с системами MgO-Mg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al и т.д. Такой подход позволяет систематизировать отдельные сведения по реакциям рафинирования, связать состав металла с составом равновесных оксидных фаз и отсюда сделать практически важные рекомендации и выводы.

При взаимодействии магния с кислородом в жидкой стали протекающие процессы могут быть описаны следующими реакциями:



Если в стали еще есть и углерод, то необходимо учесть так же возможность протекания реакций



Свойства твердых растворов FeO в MgO близки к идеальным, оксидный расплав FeO-MgO, принят субрегулярным. В частности,

$$\ln a_{(FeO)} = \ln x_1 + \left[ 3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222} \right] / (RT), \quad (9)$$

$$\ln a_{(MgO)} = \ln x_2 + \left[ x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1222} \right] / (RT), \quad (10)$$

где x<sub>1</sub> - ионная доля катионов железа в расплаве оксидов; x<sub>2</sub> - ионная доля катионов магния в расплаве оксидов, Q<sub>ijkl</sub> - энергетические параметры теории; T - температура, К. Q<sub>1112</sub> = -10450 Дж/моль; Q<sub>1122</sub> = -20900 Дж/моль; Q<sub>1222</sub> = -10450 Дж/моль.

Приведенные данные позволяют рассчитать все составляющие многомерной поверхности растворимости компонентов в жидком металле системы Fe-Mg-O. Так, если в равновесии находятся жидкий металл и оксидный расплав (FeO, MgO), то необходимо рассмотреть реакции (1) и (2). Можно задаться температурой и составом жидкого шлака, например, x<sub>(Fe<sup>2+</sup>)</sub>, учитывая при этом оче-

видные нормировочные соотношения

$$[Fe] + [Mg] + [O] = 100 \%; \quad (11)$$

$$x_{(Fe^{2+})} + x_{(Mg^{2+})} = 1. \quad (12)$$

По заданному значению x<sub>(Fe<sup>2+</sup>)</sub> определяется из (12)

x<sub>(Mg<sup>2+</sup>)</sub>, а следовательно, и a<sub>(FeO)</sub> и a<sub>(MgO)</sub> из (9,

10). Из уравнений (1, 2) определяется a<sub>[O]</sub> и a<sub>[Mg]</sub>.

При проведении расчетов использовались следующие значения констант равновесия:

$$\lg K_{(1)} = -\frac{6320}{T} + 4,734; \quad (13)$$

$$\lg K_{(2)} = -\frac{22550}{T} + 6,54; \quad (14)$$

$$\lg K_{(3)} = -\frac{8069}{T} + 5,8; \quad (15)$$

$$\lg K_{(4)} = -\frac{26500}{T} + 7,85; \quad (16)$$

$$\lg K_{(5)} = -\frac{6670}{T} + 6,48; \quad (17)$$

$$\lg K_{(6)} = -\frac{6137}{T} + 4,55; \quad (18)$$

$$\lg K_{(7)} = \frac{1168}{T} + 2,07; \quad (19)$$

$$\lg K_{(8)} = \frac{9616}{T} - 2,51. \quad (20)$$

Активности кислорода и магния в железе связаны с составом металла выражениями:

$$\lg a_{[O]} = \lg [O] + e_O^O [O] + e_O^{Mg} [Mg]; \quad (21)$$

$$\lg a_{[Mg]} = \lg [Mg] + e_{Mg}^O [O] + e_{Mg}^{Mg} [Mg], \quad (22)$$

где  $e_O^O = -0,2$ ;  $e_O^{Mg} = -1,98$ ;  $e_{Mg}^O = -3,008$ ;  $e_{Mg}^{Mg} = -0,085$ .

Далее из (2) и (22) определялись концентрации магния и кислорода в стали.

Некоторые результаты таких расчетов приведены на рис. 1 в виде набора изотермических сечений ПРКМ, изотерм раскислительной способности. Изотермы в области I определяют состав металла, находящегося в равновесии с жидкими оксидами (FeO, MgO). Такая фаза, в зависимости от температуры, может выделяться из металла в качестве избыточной при содержании магния до 0,0001 мас. % и высокой концентрации кислорода. Это фактически нераскисленный металл. В области II изотермы определяют составы металла, равновесного с твердыми растворами FeO–MgO, при концентрации магния в металле более 0,0001 мас. %, фактически с чистым MgO. Далее необходимо учитывать, что при температурах сталеварения магний обладает высокой упругостью пара и по различным данным [7] составляет от 1,8 до 2,5 МПа, растворимость магния в железе при этом изменяется от 0,004 до 0,1 мас. %. Низкая растворимость магния в металле, высокая упругость пара приводит к своеобразному виду изотермы раскислительной способности магния. Схема фазовых равновесий представлена на рис. 1а. Следует учесть, что на ПРКМ (рис. 1) римские цифры отнесены только к составу металла, а на рис. 1а римскими цифрами обозначены области гетерогенных равновесий. Так, например, в области II на рис. 1 заданы составы металла ([O] и [Mg]), равновесного с твердыми оксидами, а на рис. 1а область IV – это область существования двух фаз – жидкого металла состава  $ac_4$  и растворов оксидов состава 34. Металл состава  $ka$  находится в равновесии с оксидными расплавами переменного состава (FeO, MgO), на участке 1–2 диаграммы FeO–MgO. Металл состава точки  $a$  находится в равновесии с жидкими оксидами и твердыми растворами FeO в MgO. Металл состава  $ac_4$  находится в равновесии с твердыми растворами FeO–MgO. В точке  $c_4$  задан состав металла, равновесного с MgO и паром Mg. Точка  $c_4$  при температуре 1823 К характеризует предельную растворимость магния в железе при давлении 0,10 МПа. На участке изотермы  $c_4c_3$  заданы составы металла, равновесного с парами

чистого магния. При давлении, отвечающем давлению конденсации паров магния, на  $m_4m_5$  задан состав металла, равновесного с жидким магнием. В области IV восстановительный потенциал магния в металле настолько велик, что MgO в равновесии с металлом существовать не может, он будет восстанавливаться. По расчетам в точке  $c_4$  концентрация магния может составлять 0,0015 мас. %, в точке  $c_3$  – 0,001 мас. %. Концентрация кислорода при этом в металле может составлять порядка 0,0003 мас. %. Такие концентрации кислорода могут быть получены в настоящее время при вакуумировании стали или при комплексном раскислении одновременно кальцием и алюминием. В этом случае восстановление магния из футеровки глубокораскисленной стали возможно.

На рис. 2 представлена ПРКМ системы Fe–Mg–C–O, своеобразная термодинамическая модель раскисления стали магнием и углеродом. Четырехкомпонентная система может быть описана только изотермическими сечениями ПРКМ, поэтому диаграмма на рис. 2 отнесена к температуре 1873 К. Контрастными линиями нанесены границы фазовых равновесий, тонкими линиями представлены составы металла с равной концентрацией кислорода, изокислородные сечения ПРКМ.

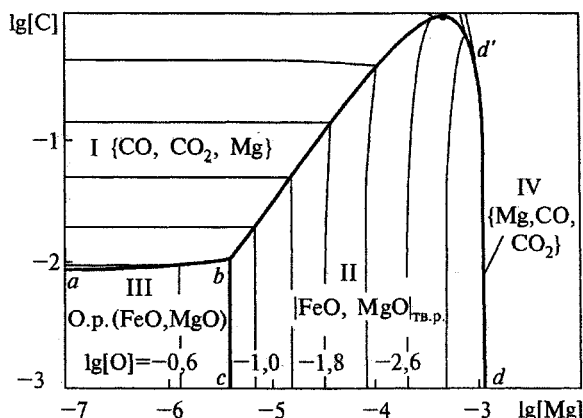


Рис. 2. ПРКМ системы Fe–Mg–C–O,  $T = 1873$  К;  $P_{\text{общ}} = 0,1$  МПа

Итак, в области I заданы составы металла, равновесного с газовой фазой, состоящей из CO, CO<sub>2</sub> и примеси паров магния. В основном газовая фаза состоит из CO. Примесь CO<sub>2</sub> и паров магния – незначительна. В области II заданы составы металла, равновесного с твердыми растворами FeO в MgO. В области III при исчезающе малых концентрациях магния в металле заданы составы металла, равновесного с жидкими оксидами (FeO, MgO). Область IV ортогональна плоскости рисунка. Вообще говоря, и область I, и область IV – это области составов металла, равновесных с газовой фазой. Но по мере роста концентрации магния в металле область I вырождается в область IV, которая скрыта под линией  $d_1d_4$  и расположена практически ор-

тогонально к плоскости рисунка. С увеличением давления граница  $d_1d_4$  будет смещаться в область больших концентраций магния. На рис. 3 показано влияние углерода на раскислительную способность магния. Рис. 3 представляет собой изоуглеродные сечения рис. 2. Линии 1, 2, 3 соответствуют различным содержаниям углерода: 0,01, 0,1, 1 мас. % и давлению 0,1 МПа. Здесь также, как и на рис. 2, на линиях I заданы составы металла, равновесного с газовой фазой, состоящей в основном из CO и CO<sub>2</sub> с примесью паров магния, на линиях II заданы составы металла, равновесного с твердыми растворами FeO в MgO, на линии III металл находится в равновесии со шлаковой фазой, жидкими оксидами (FeO, MgO). На линиях IV, в области сильно восстановленного металла, жидкий металл находится в равновесии с чистыми парами магния. Из рис. 3 видно, что даже при обычных давлениях и концентрации углерода порядка десятых долей процента возможно восстановление MgO и получение в металле тысячных долей процента магния. Естественно, что восстановленный магний впоследствии либо связывается в неметаллические включения типа алюминатов, хромитов или силикатов магния, либо испаряется.

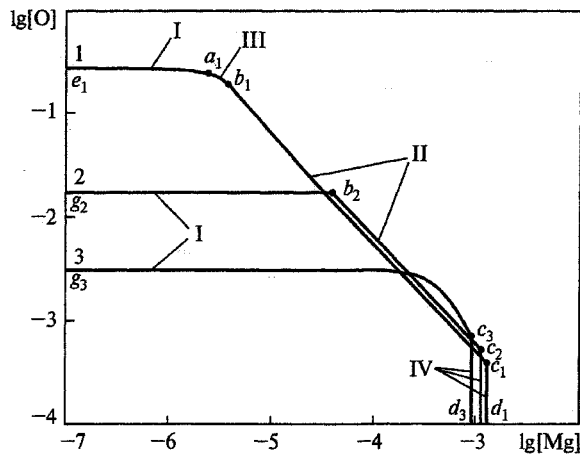


Рис. 3. Кривые раскислительной способности магния,  $T = 1873 \text{ K}$ ;  $P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$ ;  $[C]: 1 - 0,01; 2 - 0,1; 3 - 1 \text{ мас. \%}$

На рис. 4 приведена ПРКМ системы Fe-Mg-Al-O при  $P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$ . Здесь в области I заданы составы металла, равновесного с твердыми растворами (FeO, MgO) на основе MgO, в области II заданы составы металла, равновесного с растворами шпинелей ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), причем, начиная с концентрации алюминия порядка 0,0001 мас. %, шпинель представляет собой практически чистый алюминат магния. В области III заданы составы металла, равновесного с корундом. На линии  $kc$  заданы составы металла, находящегося в равновесии с MgO и паром магния, а под линией  $kc$  находится область составов металла, равновесного с чистым паром магния. Из рис. 4 видно, что при

тысячных долях процента алюминия и магния в стали возможно образование в качестве неметаллических включений тугоплавких алюмомagneзических шпинелей.

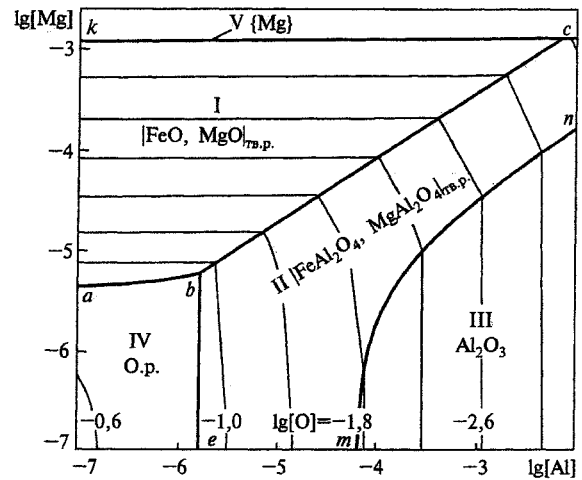


Рис. 4. ПРКМ системы Fe-Mg-Al-O,  $T = 1873 \text{ K}$ ;  $P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$

В связи с тем, что в футеровке печей используется магнезитохромовые огнеупоры и значительное количество марок сталей содержит хром, представляет интерес рассмотреть ПРКМ системы Fe-Mg-Cr-C-O. Эта диаграмма представлена на рис. 5. Диаграмма построена при концентрации углерода 0,4 мас. %, что соответствует содержанию углерода в конструкционных легированных марках стали. Из диаграммы видно, что при концентрации хрома 0,8-1,5 мас. % и концентрации магния порядка 0,0001-0,001 мас. % в равновесии с металлом будет находиться хромит магния с ничтожной примесью FeO. Следует учитывать, что под линией  $abf$  находится поверхность, на которой заданы составы металла, равновесного с парами магния.

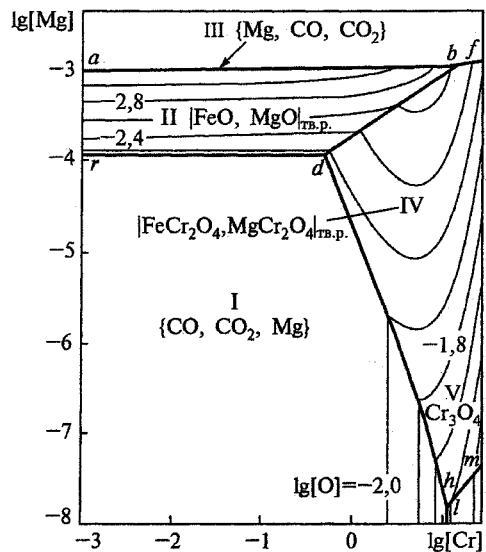


Рис. 5. ПРКМ системы Fe-Mg-Cr-C-O,  $T = 1873 \text{ K}$ ;  $[C] = 0,4 \text{ мас. \%}$ ;  $P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$

На рис. 6 приведена ПРКМ системы Fe–Mg–Si–C–O. Следует отметить, что повышение давления до 0,2 МПа несколько увеличивает растворимость магния и это приводит к возможности образования в качестве неметаллических включений оксидных расплавов (FeO, MgO, SiO<sub>2</sub>), силикатов магния 2(Fe, Mg)O·SiO<sub>2</sub>.

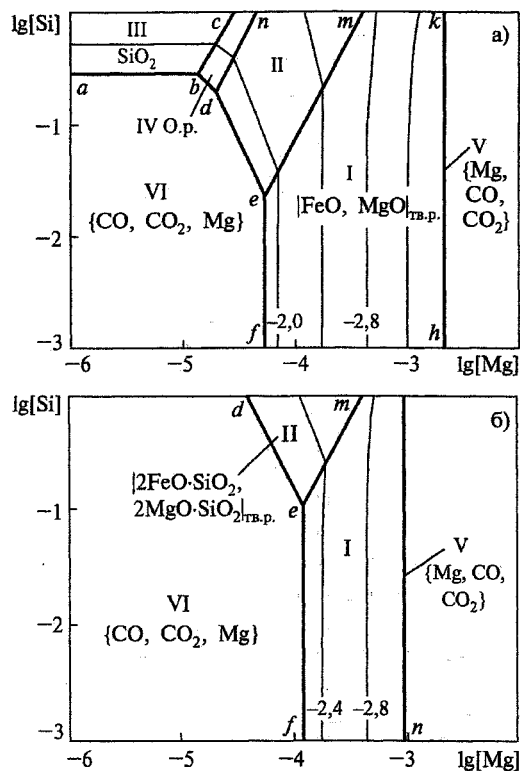


Рис. 6. ПРКМ системы Fe–Mg–Si–C–O, T = 1873 К; [C] = 0,4 мас. %:  
а) P<sub>общ</sub> = 0,2 МПа; б) P<sub>общ</sub> = 0,1 МПа

При выплавке легированных сталей в качестве раскислителя используется алюминий и силикокальций. Для того чтобы рассмотреть поведение магния в этих условиях построена ПРКМ системы Fe–Mg–Ca–Si–Al–C–O (рис. 7). Здесь, как и ранее, контрастными линиями введены составы металла, равновесного с двумя оксидными фазами, на пересечении линий задан состав металла, равновесного с тремя оксидными фазами. В области VII в равновесии с металлом находится газовая фаза (CO, CO<sub>2</sub>, Mg, Ca), состоящая в основном из CO, но содержащая незначительные количества CO<sub>2</sub>, а также паров магния и кальция. Под линией *nbm* находятся поверхности, на которых заданы составы металла, равновесного с парами магния и кальция с примесью CO и CO<sub>2</sub>. Металл, состав которого задан на линии *nb* находится в равновесии с оксидом магния и газовой фазой, а на линии *bm* – с MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и газовой фазой. В точке *f* задан состав металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом (FeO, CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), шпинельными твердыми растворами (Fe, Mg)(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и алю-

минатами кальция. Отмечаемые в различных работах образования крупных глобул, видимо, связаны с равновесием, заданным точкой *f*. В частности, глобулы в шарикоподшипниковой стали состоят из алюминатов магния и кальция, спаянных силикатной фазой. В составе глобул отмечается также хромит и корунд, опять таки спаянные силикатной фазой.

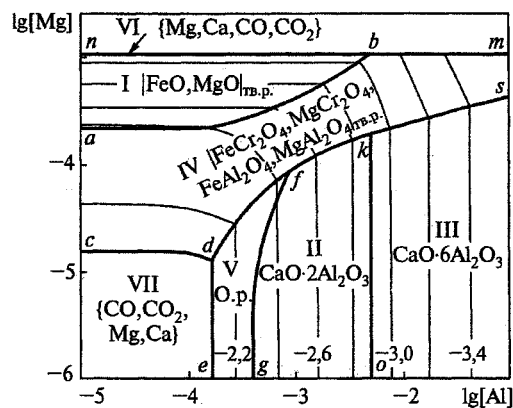


Рис. 7. ПРКМ системы Fe–Mg–Ca–Al–Cr–Si–C–O, T = 1873 К; P<sub>общ</sub> = 0,1 МПа; [Si] = 0,1 мас. %; [Ca] = 0,001 мас. %; [Cr] = 1,5 мас. %; [C] = 0,4 мас. %

Точка зрения на генезис глобул различна. Ряд авторов, Виноград М.И., Гудим Ю.А. [8, 9] отмечают, что глобулы – это экзогенные образования, связанные с запутыванием основного рафинировочного шлака в металле, так как элементный состав шлака и глобул близки. Для того чтобы избежать образования глобул предлагается не раскислять шлак перед выпуском из печи и не иметь оксида магния в шлаке более 12 мас. %, не сливать шлак вместе с металлом. Версия эндогенного образования крупных глобул в стали тоже может иметь место. Наличие крупных глобул отмечается так же и при современных технологиях разливки стали, даже и при донном выпуске, т.е. в случае, когда процесс захвата шлака струями металла практически исключен. Из рис. 7 (точка *f*) следует, что образование шлако-хромито-алюминатных конгломератов возможно при определенном составе стали и эндогенно. Следует отметить, что магнохромиты и алюминаты встречаются в качестве включений в стали даже и тогда, когда магнийсодержащие лигатуры в сталь не вводились. В.Е. Рошин, например, отмечает появление магнезиальных шпинелей даже на конечных стадиях плавки слитков ЭШП [10]. Видимо в данном случае, по мере наплавления слитков концентрация магния увеличивалась, благодаря ликвации в жидкую фазу и достигала критических концентраций, при которых происходило образование магнийсодержащих неметаллических включений. При производстве вакуумированных хорошо раскисленных сталей возможно восстановление магния и кальция из футеровки, что при избытке алюминия может привести к затягиванию погружных стаканов [11]. Причем погружные стаканы могут требовать замены уже по-



сле разливки 2–3 плавков. В состав отложений могут входить тугоплавкие алюминаты и шпинелиды переменного состава. Отложения алюминатов проявляется при повышенном содержании алюминия в стали. В отложениях также отмечается и наличие оксида магния. Рассмотрение поведения магния в условиях современных технологий рафинирования и разливки стали позволяет прийти к следующим выводам:

1. Магний может восстанавливаться из футеровки и технологического шлака в металл при вакуумировании стали и ее раскислении алюминием и кальцием до десятитысячных и тысячных долей процента. При таких концентрациях в процессе разливки и кристаллизации стали магний способен участвовать в образовании неметаллических включений. По-видимому, вторичное окисление стали происходит в основном на участке ковш – промковш – кристаллизатор, что и приводит к явлению затягивания стопорных устройств и погружных стаканов.

2. Магнийсодержащие включения и отложения встречаются даже в том случае, если сталь специально не раскислялась и не модифицировалась лигатурами, содержащими магний.

3. Для повышенной стойкости разливочных стаканов и стопорных устройств необходимо отслеживать содержание магния, кальция и алюминия в стали и максимально избегать вторичного окисления глубокораскисленного металла в ковше, промковше, погружных стаканах и кристаллизаторах.

#### Литература

1. Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали. – М.: Металлургия, 1993. – 144 с.
2. Михайлов Г.Г., Вильгельм Е.М., Чернова Л.А. Термодинамический метод определения соотношения между компонентами в сплавах для раскисления// Изв. вузов. Черная металлургия. – 1988. – № 12. – С. 1–7.
3. Образование фаз при раскислении стали кремнием и алюминием/ Г.Г. Михайлов, Е.М. Вильгельм, Л.А. Чернова и др.// Изв. вузов. Черная металлургия. – 1988. – № 4. – С. 10–16.
4. Жучков В.И., Лукин С.В., Шилина И.В. Раскисление стали кальций-магний-кремниевыми ферросплавами// Изв. вузов. Черная металлургия. – 1977. – № 12. – С. 69–71.
5. Жалыбин В.И., Ершов Г.С. О восстановлении магния футеровки при выплавке стали, легированной алюминием// Известия АН СССР. Металлы. – 1966. – № 1. – С. 49–53.
6. Механизм загрязнения подшипниковой стали неметаллическими включениями оксидов/ В.Ф. Мазуров, А.Ф. Каблуковский, О.Т. Пикина// Теория металлургических процессов: Сб. – М.: Металлургия, 1975. – С. 231–247.
7. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием. – М.: Металлургия, 1980. – 239 с.
8. Виноград М.И., Громова Г.П. Включения в легированных сталях и сплавах. – М.: Металлургия, 1972. – 211 с.
9. Неметаллические включения в слитке подшипниковой стали/ Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим, Р.З. Нагамазянов и др.// Современные проблемы электрометаллургии стали: Сб. трудов Всесоюзной конференции. – Челябинск, 1975. – С. 123–129.
10. Процессы изменения оксидных включений при электрошлаковом переплаве стали/ Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Роцин, В.А. Голубцов и др.// Изв. вузов. Черная металлургия. – 1975. – № 4. – С. 74–77.
11. Процессы непрерывной разливки: Монография/ А.Н. Смирнов, В.Л. Пилющенко, А.А. Миनाव и др. – Донецк: ДонНТУ, 2002. – 536 с.

**ВЕСТНИК  
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**№ 3 (43) 2005**

**Серия  
«МЕТАЛЛУРГИЯ»  
Выпуск 5**

**Издательство Южно-Уральского государственного университета**

---

Подписано в печать 17.01.2005. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 12,09. Уч.-изд. л. 14,86. Тираж 150 экз. Заказ 113/25.

---

Группа МЭНП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.