



**НОВЫЕ**

ISSN 1683-4518

# **ОГНЕУПОРЫ**

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

**Огнеупоры в тепловых агрегатах** ▲

**Сырьевые материалы** ▲

**Производство и оборудование** ▲

**Теплотехника** ▲

**Научные исследования и разработки** ▲

**Экология** ▲

**Экономика и рынок** ▲

**2**

**ФЕВРАЛЬ 2021**

К. г.-м. н. **Т. И. Иванова**<sup>1</sup> (✉), к. ф.-м. н. **В. Н. Маслов**<sup>1</sup>, к. т. н. **С. И. Гершкович**<sup>2</sup>,  
к. т. н. **Ф. Р. Иксанов**<sup>2</sup>, **А. А. Коваленко**<sup>2</sup>, **А. В. Цунаева**<sup>2</sup>, **С. А. Маркелов**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АО «ИЦ «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> АО «Боровичский комбинат огнеупоров», г. Боровичи  
Новгородской обл., Россия

УДК 658.565:666.76]:548.734

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СЫРЬЯ

Большинство огнеупорных материалов и сырье для их получения являются кристаллическими веществами. Для качественного и количественного определения фазового (минерального) состава этих веществ и для анализа их технологически значимых структурных характеристик может успешно применяться метод рентгеновской дифракции. Рассмотрены примеры исследования основных типов огнеупорных материалов полнопрофильным методом Ритвельда и указаны контролируемые параметры при их производстве. Сделан вывод о важности выявления структурных особенностей минеральных фаз, которые существенно влияют на физико-механические свойства огнеупоров.

**Ключевые слова:** кристаллические огнеупоры, минеральное сырье, рентгеновская дифракция, качественный и количественный фазовые анализы, структурное уточнение методом Ритвельда.

### ВВЕДЕНИЕ

При современных темпах развития науки и техники очевидна потребность в новых материалах, обладающих более высокими механическими и огнеупорными свойствами. Создание новых огнеупоров в настоящее время происходит не только за счет применения нового минерального сырья. Большую роль в процессе разработки огнеупоров играет привлечение инновационных технологий для контроля качества и определения свойств новых типов материалов и исходного сырья. Установление связи между внутренней структурой веществ и их поведением в различных условиях становится важной практической задачей.

### РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЙ МЕТОД И ОБОРУДОВАНИЕ

Известно, что большинство огнеупорных материалов и сырье для их получения обычно являются кристаллическими веществами. Поэтому для качественного и количественного определения фазового (минерального) состава этих веществ может успешно применяться метод

рентгеновской дифракции [1]. Дифракционная картина смеси разных фаз (минералов) является суммой дифракционных картин отдельных фаз с учетом их концентраций в смеси. Поэтому рентгенофазовый анализ в настоящее время является единственным надежным и экспрессным (благодаря появлению высокоскоростных детекторов и увеличению вычислительных мощностей персональных компьютеров) методом получения прямой информации о качественном и количественном фазовых составах материалов. Кроме того, рентгенодифракционный анализ позволяет получить важную информацию о содержании аморфной фазы в образце, метрике кристаллической решетки вещества и ее изменении при изо- и полиморфизме, исследовать твердые растворы и выявить структурную неоднородность кристаллических материалов, непосредственно наблюдать и анализировать фазовые и другие превращения, которые могут происходить в кристаллическом материале под воздействием высоких/низких температур, давления, состава атмосферы и механического воздействия.

Для контроля состава исходного сырья и технологии получения огнеупорных материалов на Боровичском комбинате огнеупоров применяют рентгеновский дифрактометр ДРОН-8 производства ИЦ «Буревестник», укомплектованный вертикальным  $\theta$ - $\theta$ -гонометром с горизонтальным положением образца и одномерным параболическим зеркалом на первичном пучке, системой



Т. И. Иванова  
E-mail: ivanovati@bv.alrosa.ru

быстрой регистрации на основе позиционно-чувствительного линейного стрипового детектора Mythen2 R 1D и автосменщиком образцов. Такая комплектация аппарата обеспечивает бесперебойный поточный контроль сырья и продукции в требуемых для производства объемах. Время, затрачиваемое на количественный анализ одной пробы, составляет от 30 до 60 мин в зависимости от измеряемого углового диапазона и степени кристалличности исследуемого материала.

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ**

Предварительная обработка рентгенограмм, получаемых с дифрактометра ДРОН-8 в цифровом виде, проводится в программе КДА (кристаллография и дифракционный анализ) разработки ИЦ «Буревестник». В рамках предварительной обработки проводятся аппроксимация фона полиномом *n*-й степени, разделение  $K_{\alpha}$ -дуплетов, определение угловых положений дифракционных максимумов, аппроксимация профилей

рефлексов функцией псевдо-Войта (для всего массива и индивидуально для каждого пика), расчет линейных и интегральных интенсивностей рефлексов, расчет ПШПВ-рефлексов и содержания аморфной фазы (рис. 1).

Качественный фазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз, входящих в состав образца. При проведении качественного анализа используют данные по положению и интегральной интенсивности пиков, полученные при предварительной обработке. Фазовый состав определяют при помощи программного комплекса Retrieve&Search-Match по базе порошковых данных PDF-2 (выпуск 2019 г.). При наличии в базе данных PDF-2 корундовых чисел для компонентов смеси можно полуколичественно оценить их концентрацию с точностью 2–3 мас. % (рис. 2).

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ**

Количественный анализ проводится полнопрофильным методом Ритвелда [4] в программе

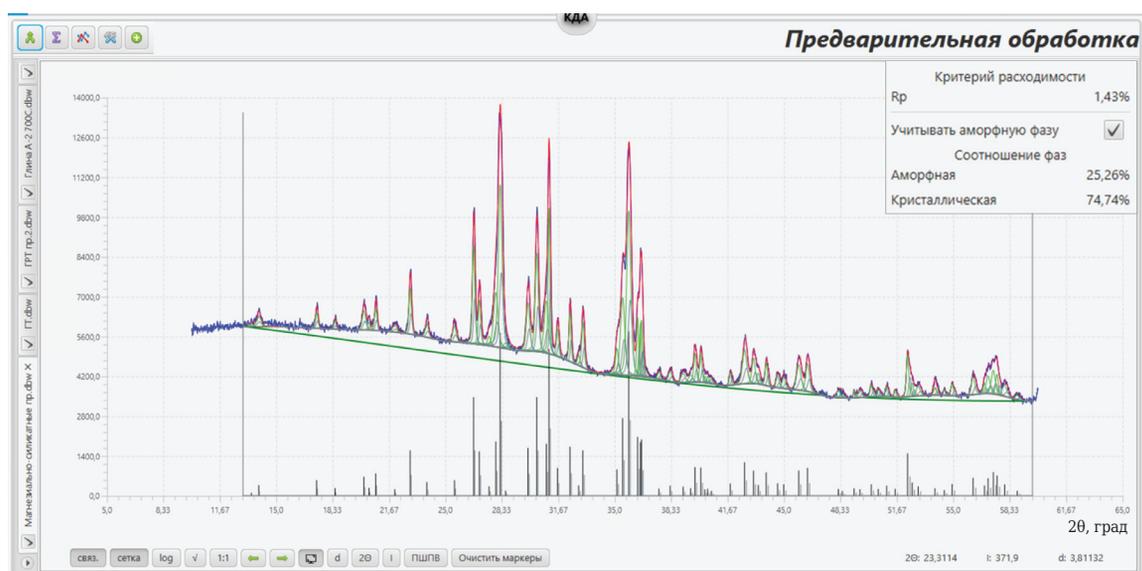


Рис. 1. Оценка содержания аморфной фазы (25 %) в магнезиальносиликатном огнеупоре

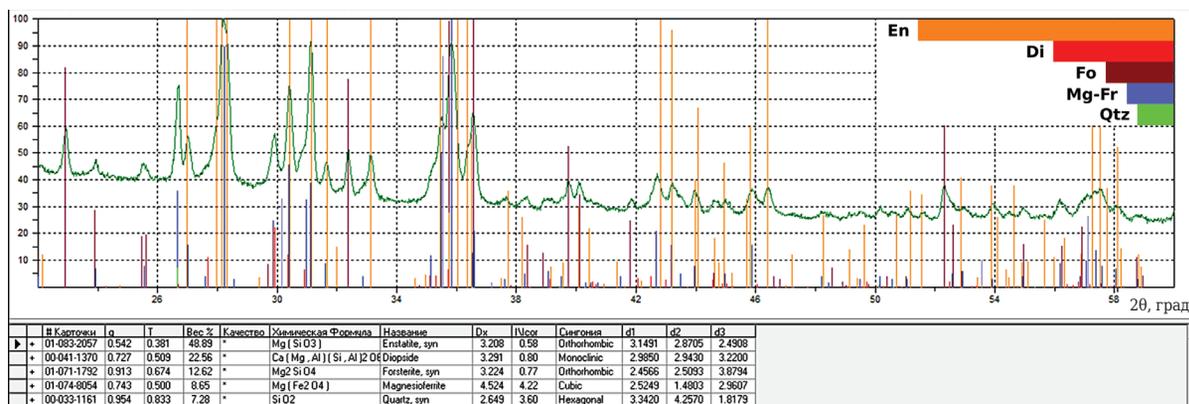
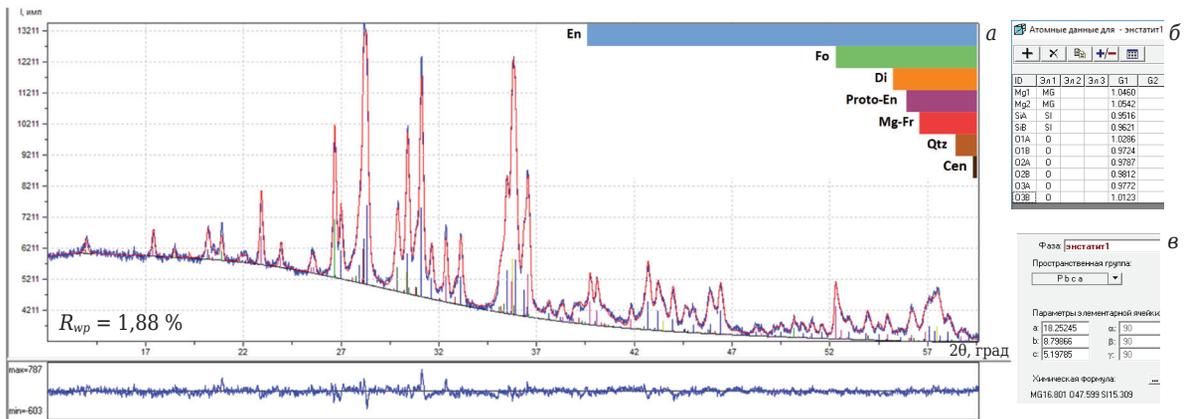


Рис. 2. Пример качественного и полуколичественного анализов минерального состава магнезиальносиликатного огнеупора



**Рис. 3.** Пример количественного анализа минерального состава магнезиальносиликатного огнеупора полнопрофильным методом Ритвельда: *a* — сравнение экспериментальной и рассчитанной рентгенограммы для модели, приведенной в таблице (в левом нижнем углу рисунка указано значение финального фактора расходимости  $R_{wp}$ ); *б, в* — уточненные структурные параметры ромбического энстатита. Наблюдается незначительное увеличение заселенностей в позициях атомов магния (*б*), скорее всего, за счет присутствия изоморфной примеси железа ( $Mg_{0,85}Fe_{0,15}SiO_3$ ). Об этом свидетельствует также наблюдаемое увеличение ПЭЯ-энстатита (*в*)

Rietveld (разработка ИЦ «Буревестник»). Для моделирования рентгенограммы смеси для каждого компонента, идентифицированного на этапе качественного анализа, задают структурные данные из базы COD (Crystallography Open Database) в виде файла формата cif (Crystallographic Information File).

В процессе анализа уточняют место нуля, коэффициенты полинома фона, параметры элементарной ячейки и профили рефлексов (для каждого компонента отдельно), коэффициенты текстуры для отдельных минералов, имеющих преимущественную ориентацию частиц, а также концентрацию каждого компонента в смеси (рис. 3).

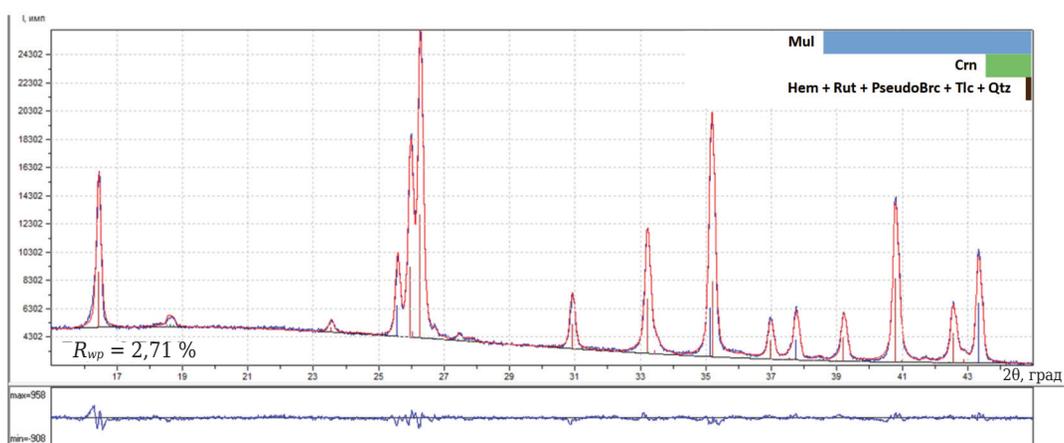
### ПРИМЕРЫ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА РАЗНЫХ ВИДОВ ОГНЕУПОРОВ И СЫРЬЯ

Данные по уточнению минерального состава и некоторых структурных характеристик методом Ритвельда разных огнеупорных материалов приведены в таблице.

**Пример 1.** Муллитовые и муллитокорундовые огнеупоры [3]. Сырьем для их производства служат природные минералы силлиманитовой группы или чистые природные глины и каолины с добавками технического глинозема. Минеральный состав муллитовых и муллитокорундовых огнеупоров представлен в основном муллитом и корундом, а также стеклофазой.

Муллит — ценная высокоогнеупорная и химически устойчивая минеральная фаза, возникающая при обжиге огнеупоров. Она значительно повышает химическую стойкость, термостойкость, огнеупорность, механическую прочность, улучшает электроизоляционные и другие свойства изделий технического назначения.

В процессе разработки новых технологий, а также при технологическом контроле муллитовых огнеупоров важно знать, как проходят процессы фазообразования, какова степень муллитизации, т. е. содержание муллита либо муллита и андалузита, сколько образовалось стеклофазы, которая служит связующим компонентом



**Рис. 4.** Количественный анализ минерального состава муллитокорундового огнеупора, обожженного при 1350 °С

Изделие	Минеральный состав				ПЭЯ, Å	Содержание аморфной фазы, %	Контролируемый параметр
	название	обозначение	химическая формула	концентрация, мас. %			
Муллитокорундовый огнеупор (рис. 4)	Муллит	Mul	Al <sub>4,6</sub> Si <sub>1,2</sub> O <sub>9,8</sub>	79,9	a = 7,5781 b = 7,7208 c = 2,8981	13	Содержание муллита. Содержание стеклофазы
	Корунд	Crn	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,9			
	Гематит	Hem	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7			
	Псевдобрукит	PseudoBrc	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	1,1			
	Тиалит	Tlc	Al <sub>2</sub> TiO <sub>6</sub>	0,2			
	Рутил	Rt	TiO <sub>2</sub>	0,1			
	Кварц	Qtz	SiO <sub>2</sub>	0,1			
Огнеупор на основе андалузита (рис. 5)	Муллит	Mul	Al <sub>4,7</sub> Si <sub>1,2</sub> O <sub>9,9</sub>	60,0	a = 7,5486 b = 7,6980 c = 2,8877	10	Содержание муллита. Содержание стеклофазы
	Андалузит* <sup>1</sup>	And	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	14,2			
	α-Кристобалит	α-Crs	SiO <sub>2</sub>	4,3			
	β-Кристобалит	β-Crs	SiO <sub>2</sub>	8,0			
	Корунд	Crn	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2			
	Кварц	Qtz	SiO <sub>2</sub>	1,0			
	Рутил	Rt	TiO <sub>2</sub>	0,2			
Магнезиально-силикатный огнеупор (рис. 2, 3)	Энстатит	En	(Mg <sub>0,85</sub> Fe <sub>0,15</sub> )SiO <sub>3</sub>	55,2	a = 18,2525 b = 8,7987 c = 5,1979	25	Содержание форстерита. Содержание метасиликатов
	Протоэнстатит	Proto-En	Mg <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	6,3			
	Форстерит	Fo	Mg <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	19,6			
	Диопсид	Di	CaMg(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	9,8			
	Кварц	Qtz	SiO <sub>2</sub>	2,6			
	Магнезиоферрит	Mg-Fr	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,5			
	Клиноэнстатит	Cen	Mg <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	0,9			
Технический глинозем (рис. 6)	Корунд	Crn	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,2	-	50	Содержание корунда. Содержание аморфной фазы
	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Crn	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,0			
	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	θ-Crn	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,4			
	Гиббсит	Gbs	Al(OH) <sub>3</sub>	10,3			
	Бёмит	Bhm	γ-AlO(OH)	3,1			
	Шпинель	Spl	(Mg <sub>0,65</sub> Al <sub>0,35</sub> )Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	95,9			
Огнеупорный бетон (рис. 8, а)	Корунд	Crn	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	a = 8,0416	3	Содержание корунда. Однородность шпинели
	Хибонит	Hib	Ca(Al,Ti,Mg) <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	0,2			
	Диаойудаоит	Diy	NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	1,9			
	Тройной оксид	-	Al <sub>30</sub> Mg <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>50</sub>	0,2			
	Корунд	Crn	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,3			
	Шпинель 1	Spl	(Mg <sub>0,65</sub> Al <sub>0,35</sub> )Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	23,5			
Огнеупорный бетон (рис. 8, б)	Шпинель 2	Spl	(Mg <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> )Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,8	-	3	Содержание корунда. Однородность шпинели
	Кротит	Krt	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,3			
	Диаойудаоит	Diy	NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	3,6			
	Тройной оксид	-	Al <sub>30</sub> Mg <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>50</sub>	0,6			
	Корунд	Crn	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,0			
	Шпинель 1	Spl	(Mg <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> )Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,1			
Огнеупорный бетон (рис. 8, в)	Шпинель 2	Spl	(Mg <sub>0,6</sub> Al <sub>0,4</sub> )Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,4	-	3	Содержание корунда. Однородность шпинели
	Шпинель 3	Spl	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,3			
	Диаойудаоит	Diy	NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	4,4			
	Кротит	Krt	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,5			
	Тройной оксид	-	Al <sub>30</sub> Mg <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>50</sub>	0,3			
	Корунд	Crn	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,0			
Огнеупор на основе карбида кремния (рис. 9)	Карбид кремния* <sup>2</sup>	SiC 6H	SiC	87,6	a = 3,0787 c = 15,106 a = 3,0789 c = 10,066 a = 3,0798 c = 37,74	1	Содержание политипов SiC
	Карбид кремния	SiC 4H	SiC	5,8			
	Карбид кремния	SiC 15R	SiC	6,6			
	Кварц	Qtz	SiO <sub>2</sub>	0,1			

\*<sup>1</sup> При анализе у андалузита диагностирована текстура в направлении [110], уточнен ее коэффициент до значения 0,4.

\*<sup>2</sup> При анализе у политипа 6H диагностирована текстура в направлении [001], уточнен ее коэффициент до значения 0,65.

в огнеупорных материалах и влияет на их технические свойства. В примере, показанном на рис. 4 и приведенном в таблице, концентрация муллита достигает 80 мас. %, а содержание стеклофазы составляет 13 %.

Кроме указанных фаз в муллитовых и муллитокорундовых огнеупорах присутствуют железо- и титаносодержащие минералы, такие как гематит, псевдобрукит, рутил, титалит, а также оксиды кремния — кристобалит и иногда кварц (см. рис. 4). Суммарная концентрация железосодержащих минералов (гематита и псевдобрукита) менее 2 мас. %. Присутствие железа и титана значительно сказывается на процессах спекания и кристаллизации, поэтому контроль содержания фаз, включающих оксиды этих элементов, может быть полезен при изучении процессов фазообразования.

**Пример 2. Огнеупор на основе андалузита.** Традиционные высокоглиноземистые материалы, изготавливаемые на основе глинозема или боксита, не отвечают современному уровню требований по надежности и долговечности. Перспективным направлением на сегодняшний день является производство новых огнеупоров на основе андалузита.

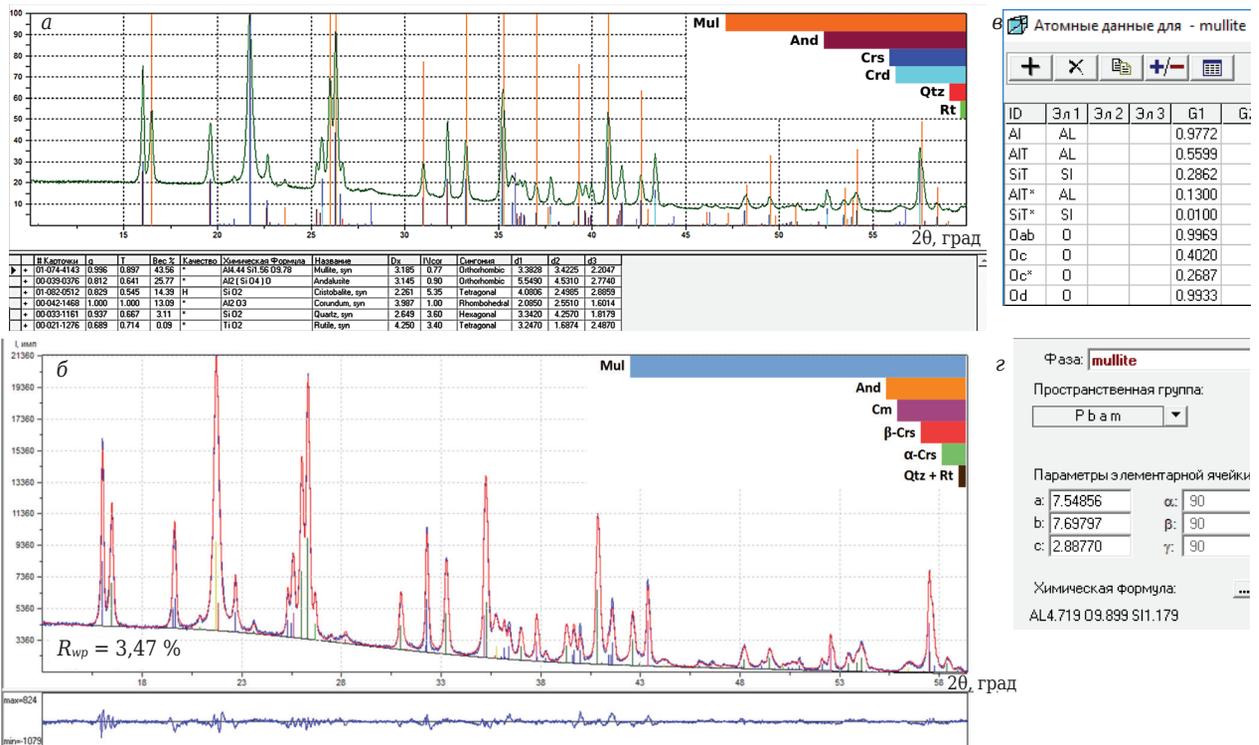
Андалузит является естественным «муллитообразователем». При высокотемпературном обжиге он преобразуется в муллит, а избыточный кремнезем образует сравнительно низкое количество стеклофазы, обладающей высокой

вязкостью и сконцентрированной в капиллярных порах зерна. Таким образом, после обжига огнеупоры на основе андалузита становятся совершенно новыми материалами, состоящими из первичного и вторичного муллита и небольшого количества высоковязкой стеклофазы, что обеспечивает новые свойства огнеупоров, превосходящие свойства высокоглиноземистых огнеупоров других видов.

Пример рентгенодифракционного анализа муллитового огнеупора, полученного при обжиге андалузита, показан на рис. 5.

Содержание муллита по данным уточнения методом Ритвельда (см. рис. 5, б) составляет 60,0 мас. %. Сопутствующими минералами являются андалузит, корунд, две полиморфные модификации кристобалита, кварц и рутил (см. таблицу). Содержание стеклофазы не превышает 10 %. При анализе была выявлена текстура для андалузита по направлению [110] и уточнен ее коэффициент до значения 0,4. В структуре нестехиометрического муллита были уточнены заселенности позиций Al/Si (см. рис. 5, в), по которым был рассчитан химический состав на элементарную ячейку  $Al_{4,7}Si_{1,2}O_{9,9}$ . Уточнены ее параметры (см. рис. 5, г).

**Пример 3. Технический глинозем.** Служит сырьем для производства высокоглиноземистых огнеупоров. Он состоит из разных полиморфных модификаций оксида алюминия, в том числе  $\alpha-Al_2O_3$  (рис. 6). ГОСТ 30559–98 нормирует со-



**Рис. 5.** Качественный (а) и количественный (б) анализы минерального состава огнеупора на основе андалузита; уточненные заселенности кристаллографических позиций в структуре муллита (в), рассчитанный по ним химический состав на элементарную ячейку и ее уточненные параметры (г)

держание  $\alpha$ -модификации для получения разных марок огнеупорных изделий. Для технического глинозема важно общее содержание аморфной фазы, поскольку большинство переходных форм представлено в дисперсном виде. В приведенном примере концентрация корунда составляет 36 мас. %, а содержание аморфной фазы достигает 50 %.

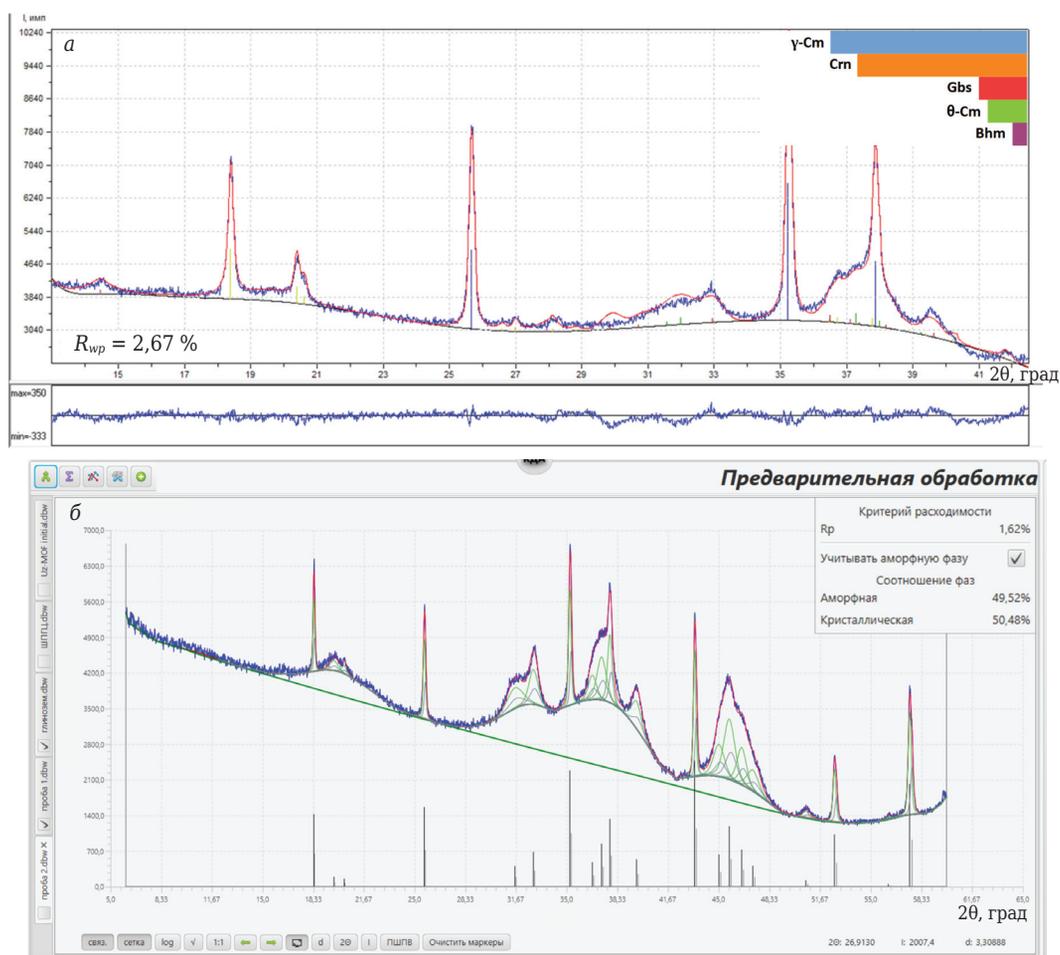
**Пример 4. Магнезиальносиликатные огнеупоры.** Сочетают высокую огнеупорность, химическую стойкость и повышенную прочность. Сырье для этого вида огнеупорной продукции представлено оливинитом, дунитом, серпентинитом [1].

При обжиге серпентинитов и оливинсодержащего сырья до 600–900 °С выделяются форстерит, метасиликат магния  $MgSiO_3$  (энстатит) и оксид железа. При дальнейшем нагревании до 1200 °С форстерит, соединяясь со свободным кремнеземом и оксидом железа, образует магнезиоферрит  $MgFe_2O_4$  и полиморфные модификации силиката магния  $MgSiO_3$  — энстатит, протоэнстатит и клиноэнстатит. Вопрос полиморфизма силикатов магния изучен не до конца и представляет интерес с практической точки

зрения. Известно, что переход протоформы в клиноэнстатит приводит к растрескиванию изделий. Стабилизировать протоэнстатит можно добавкой оксида кремния, поскольку стеклофаза препятствует такому переходу, однако стабилизация является неполной [4, 5]. Даже весьма малые механические напряжения могут перевести протоэнстатит в клиноэнстатит, что необходимо учитывать при подготовке проб для рентгенодифракционного анализа, подбирая оптимальные условия измельчения исходных проб. Из рис. 2 и 3 следует, что суммарное содержание метасиликатов более 60 %, что значительно превышает суммарное содержание форстерита (< 20 %) и магнезиоферрита (> 5 %). В огнеупоре присутствует также около 10 % кальцийсодержащего диопсида.

В зависимости от вида сырья и готового продукта предметом контроля со стороны рентгенодифракционного анализа могут быть: содержание форстерита в форстеритовых огнеупорах или соотношение полиморфных модификаций силиката магния для разных видов огнеупоров.

**Пример 5. Огнеупорные бетоны.** Используют для футеровки тепловых агрегатов в разных



**Рис. 6.** Содержание полиморфных модификаций оксида алюминия в техническом глиноземе (а) и общее содержание аморфной фазы (б)

отраслях промышленности. Среди них немало важное значение имеют бетоны на основе глинозема и шпинели, в которых присутствуют нестехиометрические твердые растворы  $(Mg,Al)Al_2O_4$  на основе шпинели. Неоднородное распределение Mg/Al в шпинелях приводит к образованию двух и более структурных состояний, которые диагностируются по расщеплению рефлексов шпинели на рентгенограммах (рис. 7). При этом уточняют концентрации каждого структурного состояния шпинели, рассчитывают параметры их элементарных ячеек, по которым оценивают отношение Mg/Al с точностью 5 % (рис. 8).

Так, в примере, показанном на рис. 8, в, были обнаружены три разновидности шпинели с

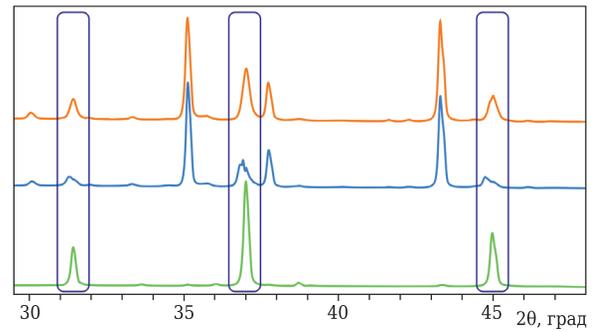


Рис. 7. Сравнение рентгенограмм бетонов со структурно однородной (зеленая линия) и неоднородной (голубая и оранжевая линии) шпинелью. Рамками выделены пики шпинели, демонстрирующие расщепление

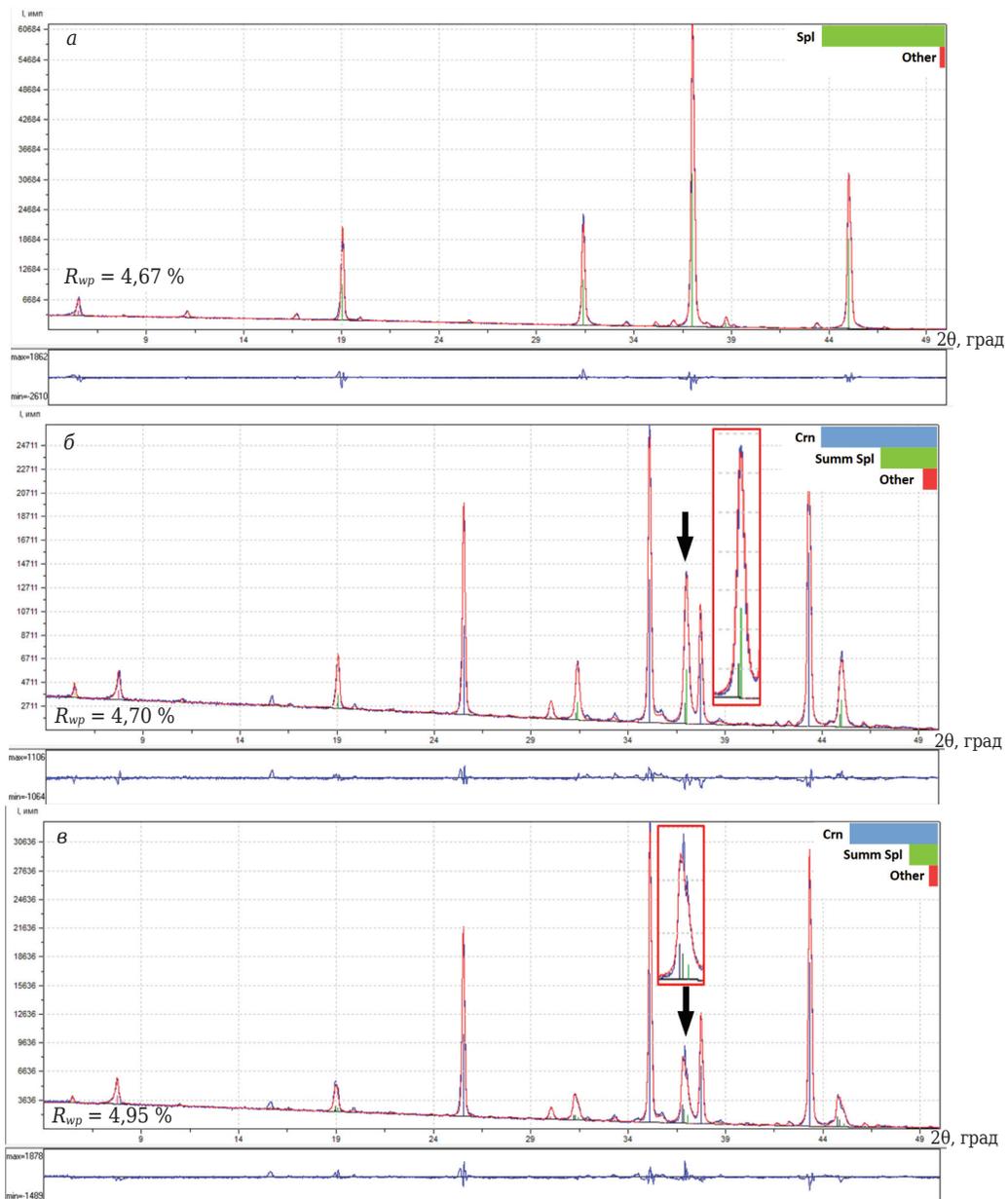


Рис. 8. Количественная оценка минерального состава огнеупорного бетона и структурного состояния шпинели в нем. Уточненные ПЭЯ нестехиометрических шпинелей с разным отношением Mg/Al в структуре, сосуществующие в одном образце, приведены в таблице

ПЭЯ  $a$ , равным 8,028, 8,067 и 8,086 Å. Таким образом, разброс ПЭЯ составил 0,08 Å, при этом последнее значение ПЭЯ отвечает стехиометрической шпинели  $MgAl_2O_4$ . При замещении атомами Al атомов Mg в структуре шпинели наблюдается уменьшение ячейки. Если четверть атомов Mg замещена атомами Al, то ячейка шпинели уменьшается до  $a = 8,02$  Å, если половина атомов Mg замещена атомами Al, то ПЭЯ шпинели становится менее 7,98 Å. Таким образом, на каждую 0,01 Å приходится 5 % атомов Al, замещающих атомы Mg в структуре шпинели. Следовательно, уменьшение ПЭЯ на 0,08 Å до  $a = 8,028$  Å вызвано замещением 40 % атомов Mg на атомы Al, т. е. кристаллохимическую формулу такой шпинели можно записать как  $(Mg_{0,6}Al_{0,4})Al_2O_4$ . Параметр  $a = 8,067$  Å соответствует шпинели состава  $(Mg_{0,8}Al_{0,2})Al_2O_4$ , в которой 20 % атомов Mg замещено на атомы Al.

Таким образом, можно довольно точно оценить содержание Al в шпинели по определенному значению ПЭЯ ее кубической решетки, что важно для производства этого вида огнеупоров.

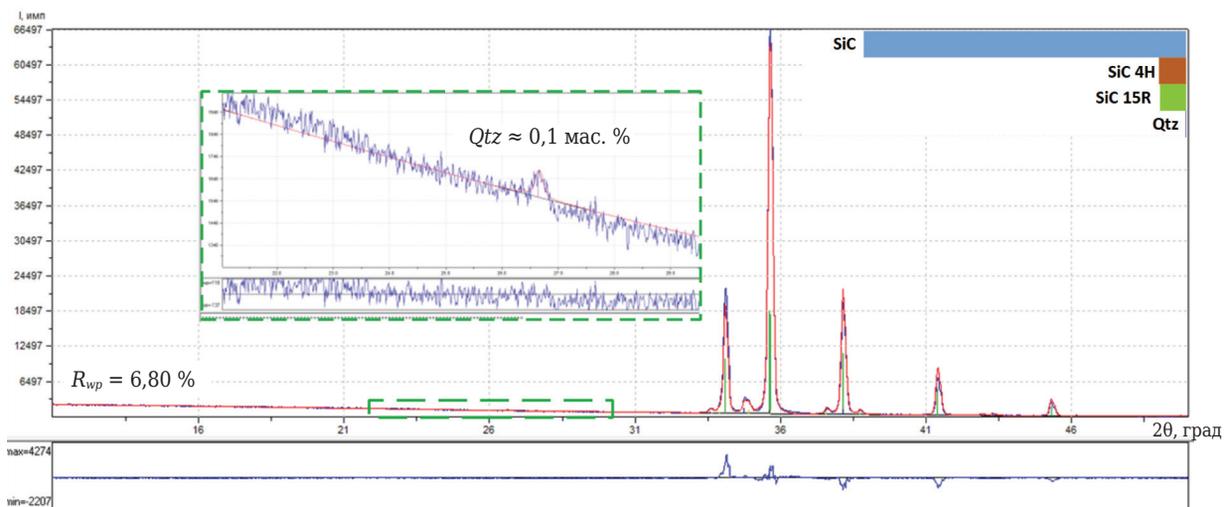
**Пример 6.** Карбид кремния [1]. Находит широкое применение в огнеупорной промышленности. Карбидкремниевые изделия характеризуются высокой удельной теплопроводностью, устойчивостью к растрескиванию при хорошей износостойкости. Благодаря своим особым свойствам карбидкремниевые огнеупоры используют в черной и цветной металлургии, химической и керамической промышленности. Высокая сопротивляемость механическим воздействиям предопределяет их применение для футеровки загрузочной зоны доменной печи, глиссажных направляющих в нагревательной печи. Стойкость изделий к расплавам цветных металлов (несмачиваемость) обусловила их

применение в цветной металлургии для футеровки свода, подины и стенок печей. Наряду с огнеупорами, содержащими преимущественно карбид кремния, известны также материалы, в которые SiC вводят как один из компонентов шихты. Карбид кремния добавляют (оптимально до 30 %) в шихты шамотных, диасовых, глиноземистых, графитовых и других материалов, с которыми карбид кремния не взаимодействует при высоких температурах. Считается, что срок службы футеровки ковша из карбидкремниесодержащих изделий в 6–8 раз больше, чем из шамотных, которые более склонны к образованию трещин и более газопроницаемы.

Отличительной особенностью карбида кремния является существование большого числа полиморфных модификаций (политипия). К настоящему времени открыты более 200 кристаллических форм SiC. Политипный состав карбида кремния определяется в первую очередь условиями его получения. Чаще всего промышленный карбид кремния состоит из политипов 6H, 4H и редко 15R (рис. 9). Практический интерес представляет установление взаимосвязи структуры исходного материала с технологическими параметрами производства и свойствами готового продукта.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рентгенодифракционный метод весьма информативен для технологического контроля сырья и готовой продукции при производстве огнеупорных материалов. Он позволяет полноценно анализировать не только минеральный состав и степень кристалличности, но и выявить те структурные особенности материалов, которые существенно влияют на их физико-механические свойства.



**Рис. 9.** Огнеупор, содержащий различные политипы SiC и микропримесь кварца. Обнаружена текстура у политипа 6H по направлению [001]; уточнен ее коэффициент до значения 0,65. Значения ПЭЯ для всех политипов SiC приведены в таблице

Рассмотренные примеры рентгенофазового анализа разных огнеупорных материалов демонстрируют аналитические возможности многофункционального дифрактометра ДРОН-8 производства ИЦ «Буревестник», оснащенного зеркалом Гебеля, позиционно-чувствительным детектором и аналитическим программным обеспечением. С помощью этих устройств можно получать надежные дифракционные картины, в том числе в области ближних углов, за реальное время, что позволяет быстро решать текущие производственные и научно-исследовательские задачи.

#### Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 749 с.

2. **Young, R. A.** The Rietveld method / R. A. Young. — UK : Oxford University Press, 1995. — 312 p.

3. **Фрулли, Д.** Производство и характеристики огнеупорных сырьевых материалов на основе андалузита и муллита. Влияние примесей на огнеупорные свойства / Д. Фрулли // Сырьевые материалы. — 2017. — № 3. — С. 93–97.

4. **Усов, П. Г.** К полиморфизму метасиликата магния в стеатитовых изделиях при низких температурах / П. Г. Усов, В. И. Верещагин // Изв. ТПИ. — 1968. — № 196. — С. 106–109.

5. **Усов, П. Г.** Влияние примесей кальцита на свойства стеатитовой керамики / П. Г. Усов, В. И. Верещагин // Изв. ТПИ. — 1974. — № 234. — С. 57–60. ■

Получено 06.08.20

© Т. И. Иванова, В. Н. Маслов,  
С. И. Гершкович, Ф. Р. Иксанов, А. А. Коваленко,  
А. В. Цунаева, С. А. Маркелов, 2021 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



[www.Unitecr2021.org](http://www.Unitecr2021.org)

## UNITECR 2021 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

14–17 сентября 2021 г.  
г. Чикаго, США

#### Тезисы докладов по основным темам:

- Огнеупоры:
  - для черной металлургии
  - для цветной металлургии
  - для цементной промышленности
  - для стекольной промышленности
  - для нефтехимических процессов
- Огнеупорные материалы для сжигания отходов и др.
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация производителей, потребителей и исследователей