



УДК 669.04: 532.696

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-468-475



Оригинальная статья

Original article

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{Al}_2\text{O}_3$ СО ШЛАКОВЫМ РАСПЛАВОМ 45 % $\text{CaO}$ – 40 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 10 % $\text{SiO}_2$ – 5 % $\text{MgO}$

А. А. Александров<sup>1</sup>, С. Н. Анучкин<sup>1</sup>, А. Г. Каневский<sup>1</sup>,  
С. Б. Румянцева<sup>1</sup>, К. В. Григорович<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Россия, 119334, Москва, Ленинский пр. 49)

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

✉ a.a.aleksandrov@gmail.com

**Аннотация.** При выплавке стали огнеупорный материал, используемый в качестве футеровки, легко разрушается за счет шлака, что не только уменьшает срок службы керамики, но и снижает качество продукции, увеличивая количество неметаллических включений в металле. Если шлак имеет хорошую смачиваемость, то он стремится проникнуть в огнеупор через поры и трещины. В результате образуется пограничный слой со структурой и свойствами, отличными от исходного огнеупора. В данной работе для исследования взаимодействия огнеупорного материала на базе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с жидким шлаком 45 %  $\text{CaO}$  – 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10 %  $\text{SiO}_2$  – 5 %  $\text{MgO}$  был использован метод лежащей капли. Показано существенное снижение значений краевого угла смачивания до  $20^\circ$  в первые 5 мин опыта и последующее незначительное уменьшение до  $13,5^\circ$  в течение 115 мин. Исследована микроструктура и выполнено элементное картирование границ поперечных срезов шлака и керамики. Показано, что шлак состоит из нескольких фаз:  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{0,75})(\text{Si}_{1,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_7)$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Обнаружено, что пограничный слой шлак – керамика состоит из алюмината кальция ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ), а на границах зерен оксида алюминия огнеупора происходит образование фазы ибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ). Рентгенофазовый анализ исходной керамики показал, что она содержит ~8 %  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , а после взаимодействия со шлаком ~32 %  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Анализ керамики на глубине около 4 мм показал присутствие алюминатов кальция как в центральной, так и в краевых областях. Это указывает на проникновение шлака в керамику и его химическое взаимодействие с ней.

**Ключевые слова:** огнеупорная керамика, шлак, оксид алюминия, взаимодействие шлак – керамика, краевой угол смачивания, микроструктура, рентгенофазовый анализ

**Благодарности:** Работа выполнена по государственному заданию 075-00319-25-00. Авторы выражают благодарность Михайловой А.Б., Ракитину А.А., Демину К.Ю. и Морозову А.О. за помощь в работе.

**Для цитирования:** Александров А.А., Анучкин С.Н., Каневский А.Г., Румянцева С.Б., Григорович К.В. Взаимодействие керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со шлаковым расплавом 45 %  $\text{CaO}$  – 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10 %  $\text{SiO}_2$  – 5 %  $\text{MgO}$ . *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):468–475. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-468-475>

## INTERACTION OF $\text{Al}_2\text{O}_3$ -BASED CERAMICS WITH SLAG MELT 45 % $\text{CaO}$ – 40 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 10 % $\text{SiO}_2$ – 5 % $\text{MgO}$

A. A. Aleksandrov<sup>1</sup>, S. N. Anuchkin<sup>1</sup>, A. G. Kanevskiy<sup>1</sup>,  
S. B. Rumyantseva<sup>1</sup>, K. V. Grigorovich<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (49 Leninskii Ave., Moscow 119334, Russian Federation)

<sup>2</sup> National University of Science and Technology “MISIS” (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

✉ a.a.aleksandrov@gmail.com

**Abstract.** In steelmaking, the refractory material used as a lining is easily destroyed by slag, which not only decreases the service life of ceramics but also makes worse a production quality because of increase in the number of nonmetallic inclusions in metal. If the slag has good wettability, it tends to penetrate the refractory through pores and cracks. As a result, a boundary layer is formed, which has a structure and properties different from the initial material. The sessile drop method was used to study the interaction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based refractory ceramics with the liquid

slag 45 %  $\text{CaO}$  – 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10 %  $\text{SiO}_2$  – 5 %  $\text{MgO}$ . The substantial decrease in the wetting angle to  $20^\circ$  in the initial 5 min of experiment and the further small decrease to  $13.5^\circ$  in the next 115 min were observed. The microstructural examination and elemental mapping of the boundaries of cross sections of slag and ceramics were carried out. The slag consists of several phases, namely:  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Si}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7)$ ;  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . As was found, the slag–ceramics boundary layer consisted of calcium aluminate ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) and, at the grain boundaries of aluminum oxide in the refractory material, hibonite ( $\text{CaAl}_2\text{O}_6$ ) was formed. X-ray diffraction analysis of initial ceramics showed that it contained ~8 %  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , and after interaction with the slag ~32 %  $\text{CaAl}_2\text{O}_6$ . At a depth of 4 mm, the presence of calcium aluminates both in the central and peripheral zones of ceramics was observed. This indicates the slag penetration into the ceramics and their chemical interaction.

**Keywords:** refractory ceramics, slag, aluminum oxide, slag–ceramics interaction, wetting angle, microstructure, X-ray diffraction analysis

**Acknowledgements:** The work was performed within the framework of the State assignment to no. 075-00319-25-00. The authors express their gratitude to A.B. Mikhailova, A.A. Rakitin, K.Yu. Demin and A.O. Morozov for their assistance.

**For citation:** Aleksandrov A.A., Anuchkin S.N., Kanevskiy A.G., Rumyantseva S.B., Grigorovich K.V. Interaction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based ceramics on with slag melt 45 %  $\text{CaO}$  – 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10 %  $\text{SiO}_2$  – 5 %  $\text{MgO}$ . *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):468–475.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-468-475>

## ВВЕДЕНИЕ

Возрастание требований к качеству продукции сталеплавильной промышленности и улучшение чистоты стали за счет удаления неметаллических включений – одна из главных задач металлургии. Неметаллические включения образуются при раскислении стали, эрозии и коррозии огнеупоров, попадании шлаковых частиц в расплав, а также непосредственно при кристаллизации металла. При выплавке стали огнеупор, используемый в качестве футеровки, легко разрушается за счет шлака, что не только уменьшает срок службы огнеупорной керамики, но и снижает качество продукции, увеличивая количество неметаллических включений в металле. Частая замена огнеупоров увеличивает затраты и снижает производительность, при этом выгода от внедрения новых методов обработки жидкой стали теряется.

Разрушение огнеупора, как отмечается в работах [1 – 3], чаще всего вызвано химической коррозией и проникновением в него шлака. Коррозионное разрушение огнеупорной керамики главным образом обусловлено ее химическим взаимодействием со шлаками [4]. На коррозионное поведение существенно влияет смачиваемость огнеупоров шлаками [5; 6]. Хорошая смачиваемость означает активное взаимодействие, а также то, что шлак легко реагирует с огнеупорным материалом, вызывая его химическую коррозию [6 – 9]. Если шлак имеет хорошую смачиваемость, то он стремится проникнуть в огнеупор через поры и трещины [10]. В результате образуется пограничный слой со структурой и свойствами, отличными от исходного огнеупора.

Разработка огнеупоров, устойчивых к воздействию шлаков, является актуальной задачей и вызывает повышенный интерес исследователей [11 – 15]. Термофизические свойства, вязкость, поверхностное натяжение и угол смачивания – главные факторы, которые могут указывать на процессы взаимодействия и проникновения шлака в контакте с огнеупорами. В последние десятилетия многие исследования, посвященные взаимодействию огнеупоров и различных шлаков, проводили с использованием метода лежащей капли, где на подложку из огнеупорной керамики помещали образец

шлака [7 – 9; 16 – 18]. Данный метод позволяет проанализировать смачиваемость огнеупорной керамики расплавами шлака, исследовать поверхностное натяжение и угол смачивания в зависимости от изменения температуры, газовой фазы и времени контакта капли с подложкой, а также изучить химическое взаимодействие между огнеупором и шлаком.

Немаловажным аспектом металлургического производства является продувка расплава инертными газами на разных этапах обработки стали. При ковшевой обработке стали продувочные пробки взаимодействуют как с жидким металлом [19], так и со шлаком (после слива расплава из ковша). Все это приводит к износу пробок, поэтому для изучения изменения состава керамики пробок необходимы исследования их взаимодействия не только с жидкой сталью, но и со шлаком. Как правило, типичный ковшевой шлак, применяемый при обработке низкоуглеродистых сталей (трубных, сталей для автолиста и т. п.), имеет состав 45 %  $\text{CaO}$ , 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 %  $\text{SiO}_2$ , 5 %  $\text{MgO}$ , а его основность  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 4,5$ . Целью данной работы являются исследование взаимодействия шлака системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$  с керамикой на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также анализ изменения микро- и макроструктуры керамики и шлака в зависимости от температуры и времени взаимодействия.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны используемый для изготовления продувочных пробок ковша огнеупорный материал (95,81 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,22 %  $\text{MgO}$ , 1,35 %  $\text{CaO}$ , 0,33 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,06 %  $\text{SiO}_2$ , 0,02 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и ковшевой шлак (45 %  $\text{CaO}$ ; 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 10 %  $\text{SiO}_2$ , 5 %  $\text{MgO}$ ). Шлак данного состава готовили из предварительно отожженных чистых оксидов. Порошки оксидов сначала перемешивали в чашечном вибрационном истирателе ИВ-1. Далее полученную смесь, помещенную в тигель из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с внешним графитовым тиглем, переплавляли в печи с индукционным нагревом, питаемой от высокочастотного генератора CEIA Power Cube 180/50 (50 кГц) мощностью 180 кВт·А. После переплава полученный шлак дробили

и прессовали в таблетки диаметром 6 мм, высотой 6 мм и массой  $\sim 0,3$  г.

Для проведения экспериментов использовали вакуумную печь сопротивления. Данная печь имеет графитовый нагреватель, внутри которого находится цельнокатаная молибденовая труба. В центре трубы на подставке размещали керамическую подложку размерами  $40 \times 30 \times 6$  мм с помещенной на ней таблеткой шлака. Специальное оптическое устройство позволяет увеличивать изображение образцов, которое фиксируют с помощью цифрового фотоаппарата для дальнейшей его обработки на компьютере. Подробное описание и схема установки представлены в работе [20]. Эксперименты проводили следующим образом: систему откачивали до 5 Па и нагревали образец шлака до 1273 К, далее опыт проводили в атмосфере высокочистого Ar. После расплавления образца шлака и достижения температурного интервала 1783 – 1793 К осуществляли изотермическую выдержку в течение 2 ч. С помощью цифрового фотоаппарата фиксировали изменение профиля таблетки шлака в зависимости от времени выдержки и температуры. После окончания экспериментов были сделаны поперечные срезы шлака и керамики в месте контакта и исследована зона взаимодействия на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с электронно-зондовым микроанализатором JEOL JXA-iSP100. Для проведения рентгенофазового анализа образцов шлака и керамики использовали дифрактометр Tongda TD-3700 с вертикальным гониометром, оснащенный высокоскоростным матричным детектором Mythen. Фазовый состав образцов был

изучен в программном комплексе QualX с применением базы данных PDF2 ICDD. Определение количественного фазового состава выполнено в программном комплексе MAUD в результате уточнения структуры фаз по методу Ритвельда.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено исследование взаимодействия шлака состава 45 % CaO, 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 %  $\text{SiO}_2$ , 5 % MgO с огнеупорной керамикой на основе оксида алюминия. На рис. 1 представлено изменение профиля образца шлака в зависимости от температуры и времени выдержки. По полученным изображениям профиля капли шлака рассчитывали краевой угол смачивания (рис. 2), который определяли как среднее значение между правым и левым углами контакта. Стоит отметить, что за начало отсчета принимали момент начала плавления таблетки шлака (рис. 1, а), но формирование полностью жидкой капли шлака (рис. 1, г) происходило только на 220 с. Анализ краевого угла смачивания показал существенное снижение в первые 5 мин опыта и наличие небольшой площадки на 1,5 – 3,0 мин ( $31 - 29,5^\circ$ ), что вероятно связано с процессом плавления образца. После полного формирования капли наблюдали уменьшение значений краевого угла смачивания  $\theta$  с 28 до  $20^\circ$  в течение 1,5 мин (до 5 мин опыта) с последующим незначительным уменьшением значений до  $13,5^\circ$  в течение 115 мин. На рис. 2 представлено изменение краевого угла смачивания в зависимости от температуры и времени выдержки. При этом стоит

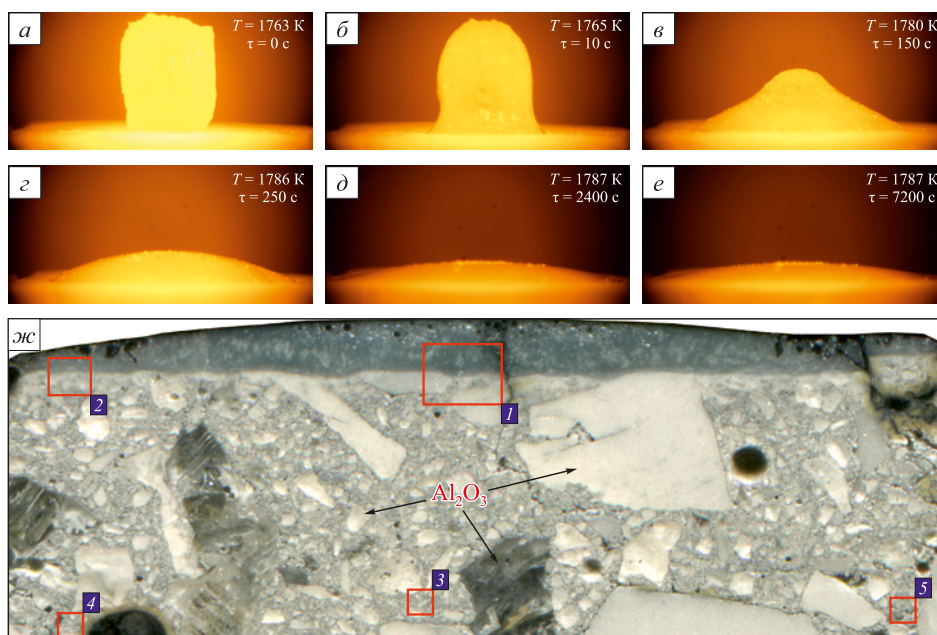
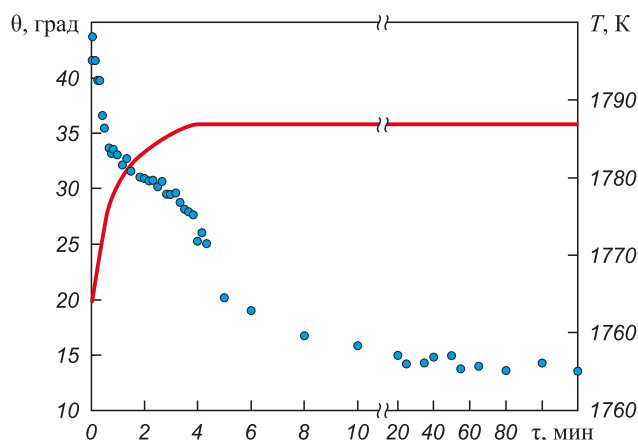


Рис. 1. Изменение профиля образца шлака в зависимости от времени выдержки и температуры (а – е) и поперечный срез керамической подложки после эксперимента с указанием исследуемых участков шлака и керамики (1 – 5) (жс)

Fig. 1. Slag sample profile depending on holding time and temperature (a – e); cross section of ceramic substrate after experiment with indication of slag and ceramics zones (1 – 5) (жс)





**Рис. 2.** Изменение краевого угла смачивания в зависимости от температуры и времени выдержки:  
● –  $\theta$ , град; — –  $T$ , K

**Fig. 2.** Wetting angle depending on temperature and holding time:  
● –  $\theta$ , deg; — –  $T$ , K

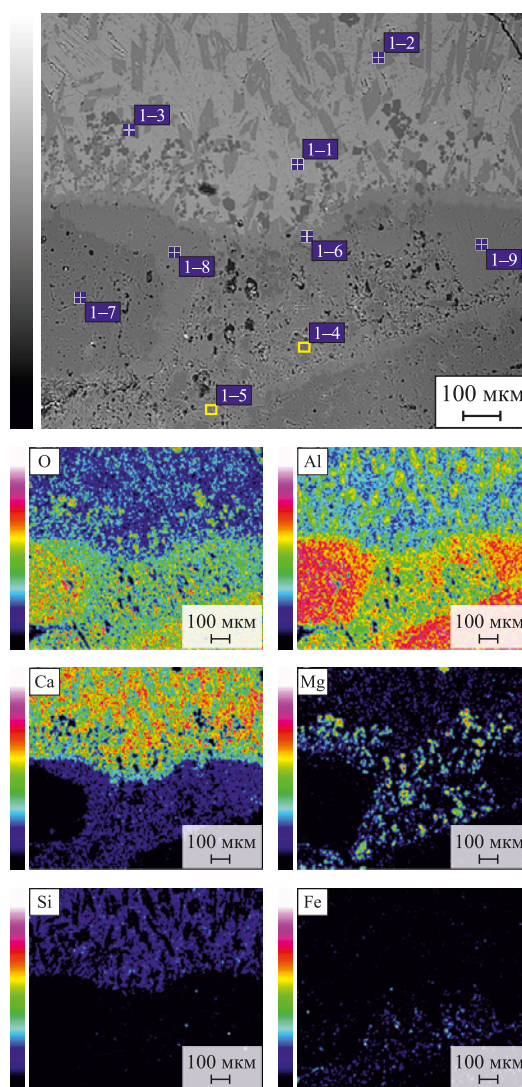
учитывать, что во время опыта происходило частичное проникновение шлака в керамику (рис. 1,  $d-e$ ). Все это указывает на хорошую смачиваемость огнеупорной керамики шлаком, что в дальнейшем приведет к негативным последствиям в виде эрозии и химической коррозии и, в итоге, к сокращению срока службы огнеупора [5; 21; 22]. В связи с этим исследовали структуру шлака и керамики после опыта.

На рис. 1 представлен поперечный срез керамической подложки после эксперимента с указанием областей шлака и керамики, в которых были проведены исследования. На сканирующем электронном микроскопе JEOL JXA-iSP100 были исследованы зоны взаимодействия шлак – керамика (участки 1 и 2 на рис. 1) и различные области керамики (участки 3 – 5 на рис. 1).

На рис. 3 представлена структура и элементное картирование зоны взаимодействия шлак – керамика (участок 1 на рис. 1). Видно, что шлак состоит из нескольких структурных областей: светло-серой, серой и темно-серой. В светло-серой области наблюдается присутствие кальция, кремния, алюминия и магния (спектр 1–1 на рис. 3). Элементный состав спектров представлен в таблице. В серой области присутствуют алюминий и кальций (спектр 1–2 на рис. 3), а в темно-серой – магний и алюминий (спектр 1–3 на рис. 3). Рентгенофазовый анализ исходного шлака (рис. 4,  $a$ ) и шлака после взаимодействия с керамикой (рис. 4,  $b$ ) показал, что он состоит из четырех фаз:  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Si}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7)$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . С учетом элементного анализа можно предположить, что светло-серая область соответствует соединению  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Si}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7)$ , темно-серая –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , а серая – алюминатам кальция [23]. При этом отмечается незначительное изменение соотношений данных фаз до и после эксперимента: ~62 и ~57 % для  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Si}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7)$ ; ~16 и ~15 % для

$\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ; ~10 и ~14 % для  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ; ~14 и ~14 % для  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Элементный анализ и картирование зоны взаимодействия керамики (рис. 3) показали возможный переход магния и кальция из шлака в керамику (спектры 1–4 и 1–5 на рис. 3). Видно, что пограничный слой состоит из алюмината кальция (спектр 1–6 на рис. 3), который согласно диаграмме состояния [23] соответствует  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ . На границах зерен оксида алюминия (спектр 1–7 на рис. 3) видно образование фазы, содержащей кальций и алюминий (спектр 1–8 на рис. 3), соответствующий соединению ибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ). При этом небольшие зерна оксида алюминия полностью преобразовались в ибонит (спектр 1–9 на рис. 3). Рентгенофазовый анализ исходной керамики (рис. 4,  $b$ ) показал, что она содержит



**Рис. 3.** Микроструктура (режим обратно отраженных электронов) и элементное картирование границы поперечного среза шлак – керамика (участок 1 на рис. 1).

Элементный анализ спектров представлен в таблице

**Fig. 3.** Microstructure (backscattered electron mode) and elemental mapping of the boundary of slag–ceramics cross section (zone 1, Fig. 1). Elemental analysis of spectra is given in Table

Элементный состав шлака и керамики,  
представленных на рис. 3 и 5

Elemental composition of the slag and ceramics  
represented in Figs. 4 and 5

Рису- нок	Номер спектра	Состав, мас. %					
		O	Mg	Al	Si	Ca	Na
3	1–1	41,24	2,23	22,03	8,33	26,17	–
	1–2	43,29	0,49	39,86	0,82	15,54	–
	1–3	45,89	17,28	36,83	–	–	–
	1–4	47,74	13,21	38,28	–	0,77	–
	1–5	48,97	0,38	45,20	0,63	4,82	–
	1–6	44,11	0,61	39,58	0,80	14,9	–
	1–7	50,15	–	49,85	–	–	–
	1–8	47,32	0,41	45,66	0,84	5,77	–
	1–9	46,15	0,43	46,24	0,83	6,35	–
5	2–1	39,98	2,59	21,59	8,55	27,29	–
	2–2	43,14	0,77	40,57	–	15,52	–
	2–3	44,36	17,69	37,82	–	0,13	–
	2–4	43,84	0,31	40,84	–	15,01	–
	2–5	46,17	0,44	46,33	0,82	6,24	–
	2–6	46,14	0,38	46,84	0,55	6,09	–
	2–7	48,13	–	51,87	–	–	–
	3–1	47,23	11,92	40,85	–	–	–
	3–2	49,49	1,73	43,61	–	4,66	0,51
	3–3	48,66	1,95	44,45	–	4,94	–
	4–1	44,11	2,01	46,77	–	7,11	–
	4–2	50,12	1,89	43,87	–	4,12	–
	4–3	45,07	–	41,22	–	13,71	–
	5–1	46,83	10,62	42,55	–	–	–
	5–2	47,36	–	52,64	–	–	–
	5–3	43,40	–	40,90	–	15,70	–
	5–4	46,20	1,89	45,78	0,50	5,63	–

~82 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ~10 %  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и ~8 %  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , а керамика после взаимодействия со шлаком (рис. 4, з) имеет состав: ~56 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ~12 %  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и ~32 %  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Это указывает на проникновение шлака в керамику и его химическое взаимодействие с ней с образованием алюминатов кальция.

На рис. 5 представлены микроструктуры зоны взаимодействия шлак – керамика (участок 2 на рис. 1) и различных областей керамики (участки 3 – 5 на рис. 1). При элементном анализе зоны взаимодействия шлак – керамика (рис. 5, а) видно, что, во-первых, шлаковая фаза также состоит из трех областей с различными структурами (спектры 2–1 – 2–3 на рис. 5, а). Во-вторых, приграничная зона состоит из алюмината кальция (спектр 2–4 на рис. 5, а). В-третьих, как и в центральной зоне взаимодействия, происходит полное превращение небольших зерен оксида алюминия

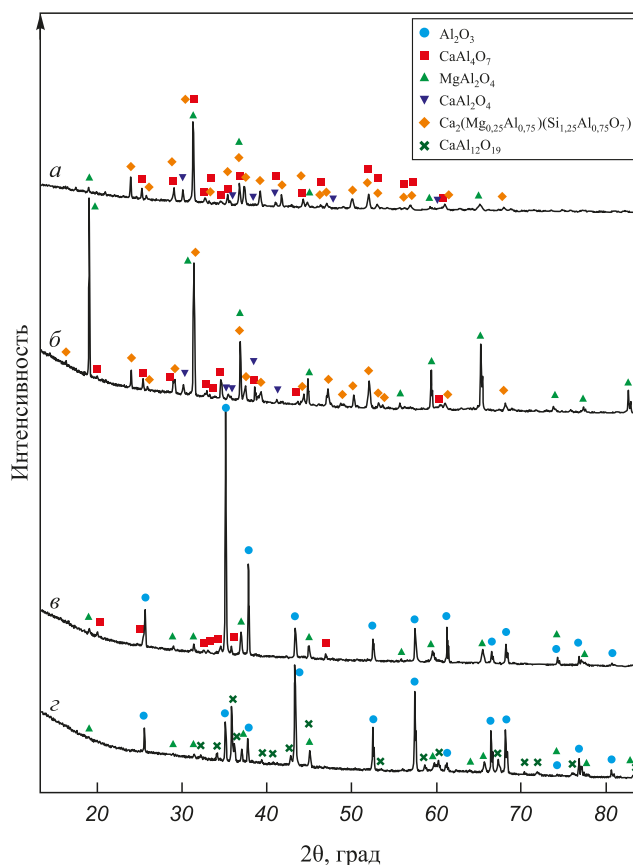


Рис. 4. Дифракционные спектры исходного шлака (а), шлака после взаимодействия с керамикой (б), исходной керамики (в) и керамики после взаимодействия со шлаком (з)

Fig. 4. XRD spectra of the initial slag (a), slag after its interaction with ceramics (б), those of the initial ceramics (в), and after its interaction with slag (з)

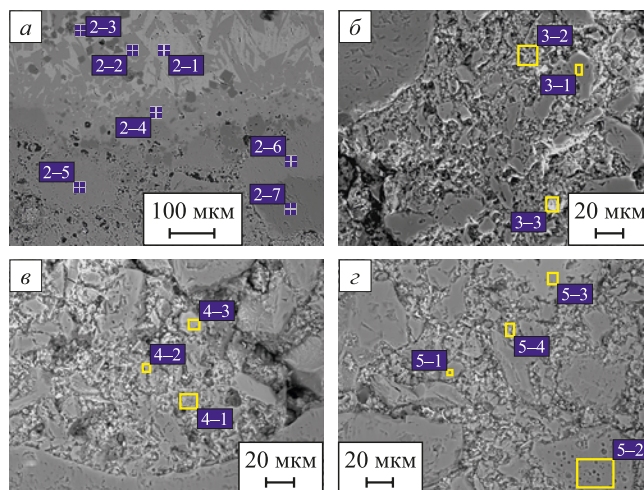


Рис. 5. Микроструктура (режим обратно отраженных электронов) различных областей на рис. 1:

а – участок 2; б – участок 3; в – участок 4; г – участок 5.  
Элементный анализ спектров представлен в таблице

Fig. 5. Microstructure (backscattered electron mode) of the various zones shown in Fig. 1:  
а – zone 2; б – zone 3; в – zone 4; г – zone 5.  
Elemental analysis of spectra is given in Table

в ибонит (спектр 2–5 на рис. 5, а) и его образование на границах крупных зерен оксида алюминия (спектры 2–6 и 2–7 на рис. 5, а).

Элементный анализ центральной области керамики на глубине около 4 мм (рис. 5, б) показал наличие как алюмомагниевого составляющей керамики (спектр 3–1 на рис. 5, б), так и присутствие повышенного содержания кальция (спектры 3–2 и 3–3 на рис. 5, б). Это указывает на проникновение шлака вглубь керамической подложки во время эксперимента. На рис. 5, в, г представлены краевые области керамики на глубине около 4 мм. В данных областях наблюдали как алюмомагниевого составляющую керамики (спектр 5–1 на рис. 5, г) и зерна оксида алюминия (спектр 5–2 на рис. 5, г), так и области с повышенным содержанием кальция (спектры 4–1 – 4–3, 5–3 и 5–4 на рис. 5, в, г), по составу соответствующие фазам, близким к алюминатам кальция  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ .

Таким образом, можно заключить, что во время эксперимента происходили химическое взаимодействие шлака с керамикой с образованием ибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) в мелких и крупных зернах оксида алюминия и фиксируемое проникновение шлака вглубь керамической подложки.

## Выводы

Исследовано взаимодействие огнеупорной керамики на основе оксида алюминия, применяемой для производства продувочных пробок, с ковшевым шлаком состава 45 %  $\text{CaO}$ , 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 %  $\text{SiO}_2$ , 5 %  $\text{MgO}$ . Показано существенное снижение значений краевого угла смачивания  $\theta$  до  $20^\circ$  в первые 5 мин опыта и последующее незначительное уменьшение значений до  $13,5^\circ$  в течение 115 мин. Это указывает на хорошую смачиваемость огнеупорной керамики на основе оксида алюминия шлаком.

Проведен анализ структуры и выполнено элементное картирование границ поперечных срезов зоны взаимодействия шлака и керамики. Показано, что шлак состоит из нескольких структурных областей: светло-серой, серой и темно-серой. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что светло-серая область соответствует соединению  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{0,75})(\text{Si}_{1,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_7)$ , темно-серая –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , а серая – алюминатам кальция. Отмечено незначительное изменение соотношений данных фаз до и после эксперимента.

Анализ зоны взаимодействия показал возможный переход магния и кальция из шлака в керамику. Пограничный слой шлак – керамика состоит из алюмината кальция ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ). На границах зерен оксида алюминия обнаружено образование фазы, соответствующей соединению ибонит ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ). При этом небольшие зерна оксида алюминия полностью преобразовались в ибонит. Рентгенофазовый анализ исходной керамики показал, что она содержит ~8 %  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , а керамика

после взаимодействия со шлаком ~32 %  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Это указывает на проникновение шлака в керамику и его химическое взаимодействие с ней с образованием алюминатов кальция.

Элементный анализ керамики на глубине около 4 мм показал присутствие алюминатов кальция (близким по составу к  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) как в центральной, так и в краевых областях. Это указывает на проникновение шлака вглубь керамической подложки во время эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Han J.S., Kang J.G., Shin J.H., Chung Y., Park J.H. Influence of  $\text{CaF}_2$  in calcium aluminate-based slag on the degradation of magnesia refractory. *Ceramics International*. 2018;44(11):13197–13204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.145>
2. Ren X.M., Ma B.Y., Li S.M., Li H.X., Liu G.Q., Yang W.G., Qian F., Zhao S.X., Yu J.K. Comparison study of slag corrosion resistance of  $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO-CaO}$  and  $\text{MgO-C}$  refractories under electromagnetic field. *Journal of Iron Steel Research International*. 2021;28(1):38–45. <https://doi.org/10.1007/s42243-020-00421-0>
3. Yan Z., Deng Z., Zhu M. Penetration behavior of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-MgO-(CaCl}_2\text{)}$  slags in  $\text{MgO}$  refractory. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2023;54(3):1582–1592. <https://doi.org/10.1007/s11663-023-02787-4>
4. Park J.H., Suk M.O., Jung I.H., Guo M., Blanpain B. Interfacial reaction between refractory materials and metallurgical slags containing fluoride. *Steel Research International*. 2010; 81(10):860–868. <https://doi.org/10.1002/srin.201000157>
5. Wang Y.-x., Li Y.-g., Gao Y.-b., Huang Zh., Zhang H.-j. High-temperature wetting behavior between slag and refractory. *Journal of Iron Steel Research International*. 2024;31: 1304–1319. <https://doi.org/10.1007/s42243-024-01252-z>
6. Gehre P., Aneziris C.G., Berek H., Parr C., Reinmöller M. Corrosion of magnesium aluminate spinel-rich refractories by sulphur-containing slag. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015;35(5):1613–1620. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.031>
7. Park J., Lee K., Pak J.J., Chung Y. Initial wetting and spreading phenomena of a  $\text{CaO-SiO}_2$  liquid slag on  $\text{MgO}$  substrates. *ISIJ International*. 2014;54(9):2059–2063. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2059>
8. Yu B., Lv X., Xiang S., Bai C., Yin J. Wetting behavior of calcium ferrite melts on sintered  $\text{MgO}$ . *ISIJ International*. 2015;55(8):1558–1564. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2014-830>
9. Park J., Jeon J., Lee K., Park J.H., Chung Y. Initial wetting and spreading rates between  $\text{SiC}$  and  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MnO}$  slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016;47(3): 1832–1838. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0606-0>
10. Huang F., Liu C., Maruoka N., Kitamura S.Y. Dissolution behaviour of  $\text{MgO}$  based refractories in  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  slag. *Ironmaking & Steelmaking*. 2015;42(7):553–560. <https://doi.org/10.1179/1743281215Y.0000000003>
11. Zou Y., Huang A., Wang R., Fu L., Gu H., Li G. Slag corrosion-resistance mechanism of lightweight magnesia-based refractories under a static magnetic field. *Corrosion Science*. 2020; 167:108517. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108517>



12. Fu L., Huang A., Lian P., Gu H. Isolation or corrosion of microporous alumina in contact with various  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  slags. *Corrosion Science*. 2017;120:211–218. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.018>
13. Ren X., Ma B., Li S., Li H., Liu G., Zhao S., Yang W., Qian F., Yu J. Slag corrosion characteristics of  $\text{MgO}$ -based refractories under vacuum electromagnetic field. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2019;55:913–920. <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00323-9>
14. Ma B., Yin Y., Zhu Q., Zhai Y., Li Y., Li G., Yu J. Slag corrosion and penetration behaviors of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  based refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016;56(5): 494–501. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9876-y>
15. Vázquez B.A., Pena P., De Aza A.H., Sainz M.A., Caballero A. Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(8):1347–1360. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.031>
16. Song J., Liu Y., Lv X., You Z. Corrosion behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate by  $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-CaO-Al}_2\text{O}_3$  slag. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(1):314–321. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.060>
17. Shen P., Zhang L., Wang Y., Sridhar S., Wang Q. Wettability between molten slag and dolomitic refractory. *Ceramics International*. 2016;42(14):16040–16048. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.113>
18. Wang C., Xie C., Xu J., Wan K. Wettability and spreading kinetics between some refractory materials and molten calcium aluminate slag. *Steel Research International*. 2025;(6): 2400895. <https://doi.org/10.1002/srin.202400895>
19. Шварц К., Краус О. Изучение проникновения жидкого металла в продувочные пробки. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2013;(4-5):52–56.  
Shvarts K., Kraus O. Study of penetration of liquid metal into purge plugs. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2013;(4-5):52–56. (In Russ.).
20. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Загуменников М.В., Сидоров В.В., Ригин В.Е. Исследование поверхностных свойств расплавов на основе никеля методом большой капли. I. Поверхностное натяжение. *Металлы*. 2010;(1):15–20.  
Ahuchkin S.N., Burtsev V.T., Zagumennikov M.V., Sidorov V.V., Rigin V.E. Study of the surface properties of nickel-based melts by the constrained drop method: I. Surface tension. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010;(1):13–17. <https://doi.org/10.1134/S0036029510010039>
21. Yang M., Yan Z., Li Z., Lv X., Bai C. Modelling the dissolutive wetting of slag-oxide system at high temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2025;56(2): 1573–1587. <https://doi.org/10.1007/s11663-024-03429-z>
22. Monaghan B.J., Abdeyazdan H., Dogan N., Rhamdhani M.A., Longbottom R.J., Chapman M.W. Effect of slag composition on wettability of oxide inclusions. *ISIJ International*. 2015;55(9):1834–1840. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-168>
23. Slag Atlas: Handbook. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH; 1995:634.

## Сведения об авторах

## Information about the Authors

**Александр Александрович Александров**, к.т.н., старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физикохимии металлических расплавов им. академика А.М. Самарина, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0002-5028-7623

E-mail: a.a.aleksandrov@gmail.com

**Сергей Николаевич Анучкин**, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории физикохимии металлических расплавов им. академика А.М. Самарина, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0002-2650-0818

E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru

**Аким Горацевич Каневский**, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории физикохимии металлических расплавов им. академика А.М. Самарина, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0002-9280-9442

E-mail: akanev48@gmail.com

**Софья Борисовна Румянцева**, к.т.н., научный сотрудник лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0003-4508-2524

E-mail: sbvarlamova@gmail.com

**Константин Всеволодович Григорович**, академик РАН, д.т.н., заведующий лабораторией диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

ORCID: 0000-0002-5669-4262

E-mail: grigorov@imet.ac.ru

**Aleksandr A. Aleksandrov**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Head of the A.M. Samarin Laboratory of Physical Chemistry of Metal Melts, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-5028-7623

E-mail: a.a.aleksandrov@gmail.com

**Sergei N. Anuchkin**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the A.M. Samarin Laboratory of Physical Chemistry of Metal Melts, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-2650-0818

E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru

**Akim G. Kanevskiy**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the A.M. Samarin Laboratory of Physical Chemistry of Metal Melts, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-9280-9442

E-mail: akanev48@gmail.com

**Sof'ya B. Rumyantseva**, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0003-4508-2524

E-mail: sbvarlamova@gmail.com

**Konstantin V. Grigorovich**, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences; Prof. of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, National University of Science and Technology "MISIS"

ORCID: 0000-0002-5669-4262

E-mail: grigorov@imet.ac.ru

## Вклад авторов

## Contribution of the Authors

**А. А. Александров** – планирование и проведение экспериментов, отбор проб керамики и шлака, обработка полученных экспериментальных данных, подготовка текста статьи.

**С. Н. Анучкин** – планирование и проведение экспериментов, обработка полученных экспериментальных данных, подготовка текста статьи.

**А. Г. Каневский** – анализ литературных источников по взаимодействию в системе шлак–огнеупор, проведение экспериментов, обсуждение результатов.

**С. Б. Румянцева** – исследование зоны взаимодействия шлак–огнеупор на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JXA-iSP100, обсуждение результатов.

**К. В. Григорович** – постановка задачи, общее руководство исследованием.

**A. A. Aleksandrov** – planning and carrying out the experiments, sampling of ceramics and slag, experimental data processing, writing the text.

**S. N. Anuchkin** – planning and carrying out the experiments, experimental data processing, writing the text.

**A. G. Kanevskiy** – analysis of the published data on slag-refractory interaction, carrying out the experiments, discussion of experimental results.

**S. B. Rumyantseva** – examination of the slag-refractory interaction zone using a JEOL JXA-iSP100 scanning electron microscope (SEM), discussion of experimental results.

**K. V. Grigorovich** – problem formulation, scientific guidance.

Поступила в редакцию 29.04.2025

После доработки 11.05.2025

Принята к публикации 14.06.2025

Received 29.04.2025

Revised 11.05.2025

Accepted 14.06.2025