

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Томский политехнический университет»**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»**

На правах рукописи

ЮДИН Максим Владимирович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И СОСТАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ЛИТОГО СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА
КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО В МАГНЕЗИАЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ
РАСПЛАВАХ**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
А.М. Игнатова

Томск 2020

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ РАСПЛАВОВ	12
1.1.Классификация, свойства и состав огнеупоров для футеровок электролизёров магния.....	12
1.1.1.Традиционные огнеупорные материалы.....	12
1.1.2.Плавленные и плавленолитые оксидные материалы.....	18
1.1.3.Слюдокристаллические материалы.....	20
1.2. Критерии обеспечения коррозионной стойкости слюдокристаллических огнеупоров для футеровок электролизёров магния.....	23
1.2.1. Требования к пористости и газопроницаемости.....	24
1.2.2. Требования к термической стойкости и прочности	26
1.2.3. Требования к теплопроводности	29
1.2.4. Требования к структуре слюдокристаллических огнеупоров для футеровок электролизёров магния	31
1.3. Технологические основы получения литых слюдокристаллических материалов	36
1.4. Традиционные и альтернативные шихтовые компоненты для получения слюдокристаллических материалов	41
1.5. Постановка цели и задач исследования	44
Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ОСНОВНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ И ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТЫХ СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	47
2.1. Характеристики основных и вспомогательных сырьевых материалов, и их композиций для литых слюдокристаллических материалов.....	47
2.2. Основное технологическое оборудование.....	51
2.3. Физико-химические методы исследования свойств литых слюдокристаллических материалов	54
2.3.1. Определение пористости.....	54
2.3.2. Определение стойкости к пропитке в хлоридных расплавах	54
2.3.3. Производственные испытания и определение деградационной стойкости изделий из литых слюдокристаллических материалов.....	55
2.3.4. Определение трещиностойкости (эффект Ребиндера).....	58
2.3.5. Определение теплофизических свойств	59
2.3.5. Определение электроизоляционных свойств.....	61
2.4. Методы и оборудование для определения структурных характеристик литых слюдокристаллических материалов	62
2.5. Методы и оборудование для определения механических свойств литых слюдокристаллических материалов	65
2.6. Методология научного исследования	71

Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЛИТЫХ СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ В МАГНЕЗИАЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ	74
3.1 Оценка вероятности образования слоистой структуры материала и выбор сырьевых композиций.....	74
3.2. Физико-химические процессы в расплавах литых слюдокристаллических материалов	83
3.3. Особенности микроструктурных составляющих литых слюдокристаллических материалов	90
3.3.1. Особенности структуры литых слюдокристаллических материалов, полученных из оксидных сырьевых композиций.....	90
3.3.2. Особенности структуры литых слюдокристаллических материалов, полученных из габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия	95
3.3.3. Особенности структуры литых слюдокристаллических материалов, полученных из габбродолерита с добавлением кремнефтористого натрия и аммония.....	100
3.4. Влияние условий затвердевания и кристаллизации на морфометрические параметры слоистых структурных составляющих литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа	101
Выводы по третьей главе.....	104
Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛИТЫХ СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ В МАГНЕЗИАЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ	106
4.1. Исследование механических и физико-химических свойств литых слюдокристаллических материалов в эксперименте.....	106
4.1.1. Исследование механических свойств структурных составляющих	106
4.1.2. Исследование механических свойств материалов.....	111
4.2. Исследование физико-химических свойств	113
4.2.1. Исследование пористости	113
4.2.2. Исследование трещиностойкости (Эффект Ребиндера).....	116
4.2.3. Исследование теплофизических свойств.....	117
4.2.4. Исследование электроизоляционных свойств	119
4.2.5. Исследование пропитки хлоридными расплавами.....	121
4.3. Исследование работоспособности изделий из литых слюдокристаллических материалов в процессе производственных испытаний	122
4.3.1. Исследование целостности и поврежденности огнеупорных изделий	122
4.3.2 Изменения структуры и свойств материала в процессе производственных испытаний	128
Выводы по четвертой главе.....	132

Глава 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ В МАГНЕЗИАЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ	134
5.1. Схема технологического процесса получения литых изделий из слюдокристаллических материалов коррозионностойких в магниально-щелочных расплавах	134
5.2. Разработка технологии подготовки сырьевых материалов для получения литых слюдокристаллических материалов	137
5.3. Разработка технологии получения, обработки и заливки расплава слюдокристаллических материалов	140
5.4. Особенности литейных форм для получения отливок из расплава слюдокристаллических материалов	148
5.5. Разработка режимов термической обработки отливок изделий из слюдокристаллических материалов	151
5.6. Определение оптимального количества возвратных материалов в сырьевой композиции для получения литых слюдокристаллических материалов.....	155
5.7. Прогнозирование эксплуатационных свойств кладочных смесей для монтажа и ремонта изделий из литых слюдокристаллических материалов	158
Выводы по пятой главе	164
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	165
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	167
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	170
ПРИЛОЖЕНИЕ	182

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования: основным способом производства магния и титана является электролиз, разработка которого было начато в 1930-е годы. До сих пор огнеупорная футеровка электролизёра остается наиболее уязвимым звеном технологического процесса в течение всего периода эксплуатации электролизера из-за высокой интенсивности деградации и разрушения под действием жидких, газообразных сред и физических параметров условий работы (температура, электрический ток). В условиях интенсификации современного процесса электролиза, при увеличении амперной нагрузки выше проектных показателей, возникает необходимость использования новых футеровочных материалов для устройства магниевого электролизера, которые направлены на повышение срока службы и улучшение технико-экономических показателей.

Кроме того, высокая скорость износа футеровки приводит к нестабильности качества продукта электролиза и повышает риск возникновения аварийной остановки электролизёра. Учитывая, что производство титана и магния является стратегической отраслью для военно-промышленного комплекса, снижения рисков на этапе производства, повышение стабильности и качества продукции является глобальной задачей.

В настоящее время поиск рациональных решений по выбору альтернативных, более эффективных огнеупорных материалов, указывает на перспективность использования в этом качестве литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа. Однако, традиционная технология их производства предполагает использование в качестве компонентов сырьевой композиции чистых оксидов, что является фактором повышенной себестоимости продукции. Поэтому поиск альтернативных составов для получения литых слюдокристаллических материалов коррозионностойких в магниево-щелочных расплавах для нужд цветной металлургии является актуальным.

Степень разработанности темы диссертационного исследования: требованиям, предъявляемым к материалам работающим в условиях магниевого

электролизёра, посвящены работы Н.И. Зарубина, З.А. Ильичева, А.И. Иванова, М.А. Эйдензона, В.Н. Девяткина, Г.С. Смаглина, Н.М. Зуева, Н.В. Бондаренко, К.Д. Мужжавлева и др. Получению литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа, посвящены работы А.П. Егорова, Е.Ф. Ключниковой [87], Б.Х. Хана, А.В. Косинской, М.М. Николаева, А.Ф. Вихарева, И.Е. Хохловой и др. Вопросу альтернативных сырьевых композиций для получения литых слюдокристаллических материалов посвящены работы Н.И. Бондаренко, Д.О. Бондаренко, Н.М. Бурлакова, Л.Л. Брагина, Д.А. Рымкевича, С.В. Кирьянова, В.П. Одинцева, П.Г. Усов, Э.Н. Беломестнова, В. И. Верещагина.

В настоящее время накоплен опыт получения литых слюдокристаллических материалов с добавлением модификаторов на основе карбидов для интенсификации процесса кристаллизации. Наибольший интерес вызывают работы по использованию природных компонентов в составе сырьевых композиций, например, талька, однако, при этом не рассматриваются критерии, которые обеспечивают формирование необходимых структурных параметров материалов и их эксплуатационных свойств, что осложняет поиск альтернативных сырьевых композиций.

Объект исследования: литые слюдокристаллические материалы на основе сырьевых остовов из оксидов и кремнефтористых солей и на основе комбинированных составов, включающих в себя кроме чистых химических компонентов природные.

Предмет исследования: физико-химические процессы структурообразования литых слюдокристаллических материалов в неравновесных условиях кристаллизации и критерии обеспечения слоистой структуры материалов.

Цель диссертационной работы является разработка теоретических и практических основ технологии производства и составов для получения литых слюдокристаллических материалов коррозионностойких в магниевых-щелочных расплавах для нужд цветной металлургии.

При выполнении диссертационной работы поставлены следующие **задачи:**

1. Выявление закономерностей и последовательностей процессов, обуславливающих формирование структуры литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава из расплава с учетом влияния ионов фтора;

2. Установление закономерностей описывающих взаимосвязь свойств литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава для изготовления огнеупорных изделий для работы в магниевых электролизёрах с морфометрическими параметрами структурных составляющих, химическим составом шихты и технологическими параметрами их получения;

3. Разработка критериев, определяющих коррозионную стойкость и длительный срок эксплуатации литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава в условиях магниевых электролизёров;

4. Разработка сырьевых композиций для получения литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава для работы в магниевых электролизёрах с использованием природного и техногенного сырья Уральского региона;

5. Выявление особенностей износа и разрушения огнеупорных изделий из литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава в условиях работы магниевого электролизёра;

6. Разработка технологии малотоннажного производства огнеупорных футеровочных изделий из литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава для защиты магниевых электролизёров.

Научная новизна:

1. Установлено, что слоистая структура литых слюдокристаллических материалов с содержанием основной фазы – фторфлогопита в количестве 82-92% формируется из расплава химический состав которого соответствует критерию $N=0,4-0,65$ (произведению алюмосиликатного модуля на отношение суммарного содержания фтора в ионной форме и оксидов натрия и калия в составе расплава к ста), а его степень полимеризации при температуре 1150-1200°C составляет 0,1-0,45. Указанные параметры расплава обеспечиваются при последовательном термическом разложении кремнефтористого калия, образовании легкоплавких

эвтектик и восстановлении железа до образования ферросилиции в процессе нагрева шихты;

2. Установлено, что зависимость размера зерна фторфлогопита от химического состава расплава, выраженного через критерий N , имеет экспоненциальный характер, так при увеличении показателя N от 0,4 до 0,65 размер зерна увеличивается от 75 до 300 мкм. При увеличении размера зерна в указанном диапазоне, коэффициент его сферичности изменяется от 0,6 до 0,3;

3. Установлено, что зависимость механической прочности при разных видах нагрузки литых слюдокристаллических материалов от размер зерна фторфлогопитовой фазы имеет линейный характер, при протяженности зерна 50-300 мкм предел прочности при сжатии изменяется от 49 до 10 МПа.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении представлений о процессах плавления и кристаллизации расплавов в системе « $\text{MeF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO(MgO)}$ ». Получены сведения о физико-химических условиях, обеспечивающих формирование слоистой структуры литых слюдокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава с оксигалогенидной связью. Определена взаимосвязь между условиями затвердевания и кристаллизации расплавов литых слюдокристаллических материалов и их структурными параметрами.

Практическая значимость:

1. Разработан состав и технология получения литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10%, обладающего свойствами: общая пористость 9,8-10%, замкнутая пористость 77-80% от объема пор, теплопроводность 1,35-1,88, Вт/м⁰·С в интервале температур 200-900⁰, удельное сопротивление 3100-0,01 МОм·м в интервале температур 20-750⁰, склонностью к пропитке электролитом при температуре 750⁰С 1,1 до 1,5%, который выдерживает эксплуатационные нагрузки магниевого электролизёра без потери свойств в течение 30 месяцев;

2. Модернизирована технологическая схема получения изделий из литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10%, предусматривающая использование измельченных отходов производства в качестве компонентов сырьевой композиции в количестве 30 – 50;

3. Разработан режим многостадийной термической обработки отливок из слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10%, обеспечивающий снятие термических напряжений и достижение размера структурных составляющих до 50-300 мкм, включающий этап «выдержки» при котором охлаждение отливок проходит в течение двух часов, в первый час скорость охлаждения составляет 60°С/час, во второй – 30°С/час. Этап «охлаждения» включает три последовательных этапа, также с разной скоростью охлаждения. Первые 5 часов скорость понижения температуры равна 60°С/час, затем в течение 7 часов ее следует снизить до 50°С/час, а далее – 4 часа до 25°С/час. Остаточное количество жидкой фазы перед началом термической обработки должно составлять не более 40%;

4. Предложена методика прогнозирования эксплуатационных свойств кладочных смесей для монтажа и ремонта изделий из литых слюдокристаллических материалов через определение фтористого индекса.

Методология работы:

Исходя из рабочей гипотезы о том, что эксплуатационные параметры литых слюдокристаллических материалов и изделий из них определяются длительностью периода сохранения их структурных параметров до начала деградиационных изменений при контакте с магниезиально-щелочными расплавами в условиях электролиза, методология включала следующие этапы:

- определение критериев, обуславливающих слоистый характер структуры слюдокристаллических материалов;

- определение закономерностей описывающих связь свойств материалов и их структурных характеристик;

- производственные испытания, показывающие характер разрушения литых слюдокристаллических материалов в условиях работы в среде магниевого электролизёра.

Методы исследования:

В исследовании использовались наиболее современные методы: рентгеноспектральный микронзондовый анализ (Hitachi S-3400N, электронно-зондовые микроанализаторы JXA-5, Cameca SX100 с пятью волновыми спектрометрами), рентгенофазовый анализ (XRD-7000 фирмы Shimadzu), термический анализ (NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx), трехмерная рентгеновская томография (SkyScan 1172); силикатный анализ, петрографический анализ (оптический микроскоп Nikon Eclipse E 600 POL), измерение нанотвердости, склерометрии (Nanotest 600). Для оценки морфологических параметров структуры использовался метод анализа изображений ImageJ. Для петрохимических расчетов использовалось программное обеспечение КОМАГМАТ 3.0. Для обработки массивов данных и расчетов использовалась программа Statistica 6.0

Для определения теплофизических и электроизоляционных свойств использовались стандартные методики, рекомендованные ГОСТом.

Для определения деградиационных изменений материалов, их стойкости к пропитке и сроке экспликации в среде магниевого электролизёра проводились производственные испытания на действующем оборудовании предприятия ПАО «ВСМПО-АВИСМА».

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о степени полимеризации расплава литого слюдокристаллического материала равного 0,1-0,45 и химическом составе, описанном через критерий $N=0,4-0,65$, обеспечивающих в совокупности формирование слоистой структуры с оксигалогенидной связью.

2. Положение об обратной зависимости между линейным размером зерна фторфлогопита и величиной предела прочности при сжатии, изгибе и разрыве.

3. Положение о экспоненциальном характере взаимосвязи размера зерна фторфлогопита в диапазоне от 75 до 300 мкм с критерием химического состава расплава, выраженного через критерий N от 0,4 до 0,65.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и формулировании задач работы, планировании экспериментальных работ, изготовлении образцов материалов, численной обработке результатов экспериментов, аналитической оценке полученных результатов, формулировании выводов и основных положений работы. Все производственные эксперименты проведены автором лично.

Достоверность результатов работы подтверждена использованием апробированных методик на аттестованном оборудовании в аккредитованных организациях, а также тем, что полученные данные подтверждены в производственных условиях и отражены в технических отчетах предприятия.

Апробация работы: материалы работы доложены и обсуждены на производственных и научных семинарах ПАО «ВСМПО-АВИСМА», представлены на конференциях международного уровня (Пермь, Москва, Томск) и научной печати.

Публикации: Основные положения работы опубликованы в 20 работах, включая 6 работ в изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 112 наименований и приложения. Работа изложена на 182 листах машинописного текста, содержит 29 таблиц и 82 рисунка.

Глава 1. ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ РАСПЛАВОВ

1.1. Классификация, свойства и состав огнеупоров для футеровок электролизёров магния

Эффективность электролитического процесса получения магния определяется технологическими показателями, прежде всего мощностью бездиафрагменных электролизеров. Для обеспечения стабильности работы и продолжительного срока службы электролизеров, работающих при силе тока, равной 150-170 кА необходима усиленная защита зон наибольшего износа его футеровки, поэтому разработка и внедрение новых видов огнеупорных материалов, способных противостоять разрушающему воздействию расплавов хлоридов, металлического магния и газообразного хлора при температурах выше 700 °С является актуальной задачей .

1.1.1. Традиционные огнеупорные материалы

Для футеровки основных агрегатов в магниевой промышленности – электролизёров обычно применяют огнеупорные материалы, получаемые различными методами спекания. Особенно широко используют шамотные огнеупорные изделия в форме кирпича и плит, реже – фасонные изделия. Находят применение также высокоглиноземистые, магнезитовые и хромомagneзитовые материалы.

Огнеупорные материалы, используемые в настоящее время на магниевом производстве в качестве футеровки электролизеров, не обеспечивают длительного срока службы оборудования, ограничивают возможности его усовершенствования и достижения высоких технико-экономических показателей.

Некоторые керамические огнеупорные материалы могут являться источником загрязнений электролита и получаемого магния. Переход примесей из футеровочных материалов в электролит является одной из причин понижения выхода магния по току, увеличения шлакообразования и снижения качества получаемого магния-сырца [89]. Так, например, в результате взаимодействия магния с шамотной футеровкой, электролит загрязняется силицидом магния и оксидом магния, образующиеся в результате реакции: $\text{SiO}_2 + 4\text{Mg} = \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$. Подробно процесс загрязнения электролита магниевых электролизеров и получаемого магния-сырца был исследован Н.А. Франтасьевым [62]. Он не только обнаружил, что составлявшие футеровку: шамот, огнеупорная глина, кремнекислый и кремнефтористый натрий могут переходить в электролит [53], но и установил, что степень загрязнения магния зависит от продолжительности контакта магния с огнеупором, вида огнеупора, его химического состава и количества. Содержание кремния в магнии может достигать 0,035-0,045 %. В присутствии расплавов хлоридных солей магния, калия, натрия скорость и степень загрязнения магния кремнием увеличивается в 10-20 раз [18].

Наиболее вероятно взаимодействие, приводящее к загрязнению расплава в электролизере, реализуется в местах контакта катодных штанг с футеровкой, где магний непосредственно соприкасается с огнеупорными материалами. Силицид магния и оксид магния, присутствующие в электролите в виде мелкодисперсных частиц, вызывают интенсивную пассивацию катода, приводящую к снижению выхода магния по току и повышенному шлакообразованию.

Значительному разрушению подвергается разделительная перегородка (основной элемент современных электролизеров, определяющий срок их службы) а также кладка стен, особенно в местах ввода катодных штанг и зона на границе расплав ↔ хлоровоздушная смесь. Недостаточно высок срок службы и железобетонных перекрытий у электролизеров с верхним вводом анодов [50,68].

Требования к материалу разделительной перегородки электролизёра были сформулированы в работах Д. Шоппера [102], в них указывается, что такой материал должен быть малопористым, устойчивым при температурных

изменениях, а также химически стойким. В 1928 г. в Германии на заводе «Biezbrich» был найден материал, в определенной степени соответствующий указанным требованиям. Этот материал – «SF» (кислотостойкий) содержал, мас. %: SiO_2 73-75%; Al_2O_3 20-22%; Fe_2O_3 до 1,5%; TiO_2 до 1% и отличался удельным весом, равным $2,5 \text{ кгс/м}^3$ и общей пористостью 15,5%. Срок службы перегородок из «SF» составлял от 10 до 14 месяцев.

В обзоре развития конструкции разделительных перегородок магниевых электролизеров Д. Форст [96] рассмотрел более ста экспериментальных работ по подбору огнеупорного материала. По его мнению, учет влияния постоянного тока на разрушение разделительных перегородок позволил подобрать для них более совершенный огнеупорный материал и увеличить срок их службы до 18-19 месяцев. Состав и свойства нового материала Д. Форстом не приводятся.

На отечественных магниевых заводах перегородки изготавливают обычно из шамотовых плит. Срок их службы достигает 18-20 месяцев [10]. Тяжелые условия работы огнеупорных материалов и конструктивных элементов магниевых электролизеров и хлораторов неоднократно отмечались в монографиях и обзорах отечественными специалистами: Н.И. Зарубиным [28], А.И. Харентонеиковым, З.А. Ильичевым и А.И. Ивановым [31], М.А. Эйдензоном [103], В.Н. Девяткиным [16], Г.С. Смаглиным [81], Н.М. Зуевым [30], Н.В. Бондаренко [95], К.Д. Мужжавлевым [58] и др.

Особенного внимания заслуживают работы Р.К. Огнева с сотрудниками [57], в которых отмечается, что хорошую химическую стойкость в хлоридных расплавах показали: плавленный диоксид циркония, плавленный оксид магния, поликристаллический карбид кремния, графит, ряд ситаллов и шлакоситаллов. Однако термическая стойкость большинства опробованных материалов была невысокой: образцы в ходе испытаний растрескивались на куски. Наиболее химически и термически стойкими материалами оказались поликристаллический карбид кремния и графит.

В лабораторных условиях Вихарев А.Ф. и Н.Е. Хохлова [19] изучали стойкость различных огнеупоров при взаимодействии с расплавленным магнием и

хлоридами. Были испытаны: кварц, шамот, магнезит, хромомagneзит, графит и поликристаллический карбид кремния. При этом установлено, что наиболее активно с магнием взаимодействуют кварц и шамот. Менее активно ведут себя карбид кремния, хромомagneзит и магнезит. Порошкообразный графит является практически инертным материалом.

На основании лабораторных исследований [10,18,87] можно сделать вывод о том, что химическая стойкость огнеупоров при взаимодействии с магнием сильно зависит от условий испытаний. Хлоридный солевой расплав в значительной мере предотвращает активное взаимодействие магния с огнеупорами. Это, по-видимому, объясняется лучшими смачивающими свойствами хлоридных солевых расплавов и меньшим контактом огнеупоров с магнием.

Высокую стойкость графита в расплавленном магнии отмечают Ю.В. Найдич и Г.А. Колесниченко [59]. На основании проведенных ими исследований рекомендуется для внутренней футеровки миксеров и печей рафинирования магния применять магнезит и графит. При этом графит, по причине его окисления при температуре от 400 °С, можно использовать только в футеровке, находящейся ниже уровня расплава.

К.Д. Мужжавлевым, О.А. Лебедевым и Н.А. Франтасьевым был испытан опытно-промышленный электролизер, у которого футеровка была выполнена из магнезитового кирпича [62]. Предполагалось, что за счет уменьшения перехода из футеровки в электролит примесей SiO_2 и R_2O_3 удастся уменьшить образование шлама, понизить содержание примесей в магнии-сырце и увеличить выход магния по току. Однако, через 6-7 месяцев эксплуатации образовались щели между диафрагмами и футеровкой, снизилась концентрация хлора. В результате электролизер пришлось остановить. При демонтаже электролизера было установлено отсутствие каких-либо разрушений подины и вертикальных стенок ниже уровня электролита. В то же время выше уровня электролита и особенно на границе электролит – газовая фаза магнезитовая футеровка была в плохом состоянии, отдельные кирпичи выпали полностью. Электролит проник через футеровку до диатомита, а в некоторых местах непосредственно до кожуха.

Учитывая результаты испытаний магнезитовой футеровки в работе [66] сделан вывод о нецелесообразности ее применения в электролизерах.

Исследованиями И.А. Устюжиной, В.З. Рогозинникова и С.П. Солякова [94] было показано, что наиболее высокой химической стойкостью в хлоридных расплавах должны обладать кислые (динасовые, кварцевые) и полукислые (шамотные, высокоглиноземистые) огнеупорные материалы. Однако, согласно работам К.К. Стрелова [88] у таких материалов при температурах ниже 900 °С происходят модификационные превращения, что резко снижает термостойкость кислых огнеупоров. В связи с этим в магниевых электролизерах и хлораторах кварцевые и динасовые огнеупоры не нашли применения.

Более полно условиям эксплуатации в магниевом производстве отвечали шамотные и высокоглиноземистые огнеупорные материалы, поэтому в магниевой промышленности, в основном, применяют именно эти огнеупоры. Однако, как показала практика и исследования, выполненные И.З. Бондаренко, А.П. Егоровым, Е.Ф. Ключниковой [87], Б.Х. Ханом, А.В. Косинской, М.М. Николаевым и др. [98], А.Ф. Вихаревым и И.Е. Хохловой [19], шамотные огнеупоры по химической и термической стойкости не в полной мере удовлетворяют требованиям производства.

Некоторые исследователи обращают внимание на большую неравномерность разрушения футеровки электролизеров. Так, например, К.Д. Мужжавлев, О.А. Лебедев, В.Д. Корзун и Н.А. Франтасьев [58] отмечают, что с увеличением срока службы электролизеров свыше 4-5 месяцев в шламе содержание железа и кремния возрастает в 1,5-2 раза. Авторы объясняют это интенсивным разрушением футеровки из-за её катодной поляризации.

Наряду с изучением условий работы традиционных огнеупорных материалов в последние годы предпринимались попытки улучшить монтажно-строительные работы и футеровочные работы в магниевом производстве. Основное внимание было уделено организации блочного монтажа футеровки электролизеров.

В работах М.М. Николаева, В.Н. Девяткина, Г.В. Цидвинцева и др. [26] были определены основные нормативы и условия изготовления блоков из шамотного

кирпича на диабазовой жаростойкой связке. Применение блочной футеровки позволило значительно сократить продолжительность ремонтных работ и время простоя электролизеров при капитальном ремонте.

Известны попытки применить в электролизерах блочную футеровку из огнеупорного бетона, однако, промышленные испытания не дали положительных результатов из-за высокой пористости и низкой химической стойкости бетонов в хлоридных расплавах [76].

Изучению теплопроводности огнеупорных бетонов и теплоизоляционных засыпок различных составов в лабораторных условиях посвящены работы И.Э. Венераки, В.Н. Девяткина, М.Ф. Боженко и др. [13]. Ими показано, что основными факторами, определяющими теплопроводность бетонов, являются теплофизические свойства вяжущего вещества и заполнителя, крупность фракций заполнителя, плотность бетона и его пористость.

В совокупности известные огнеупорные материалы, используемые в конструкции электролизера, можно представить в форме классификации, представленной в виде схемы на рисунке 1.1.

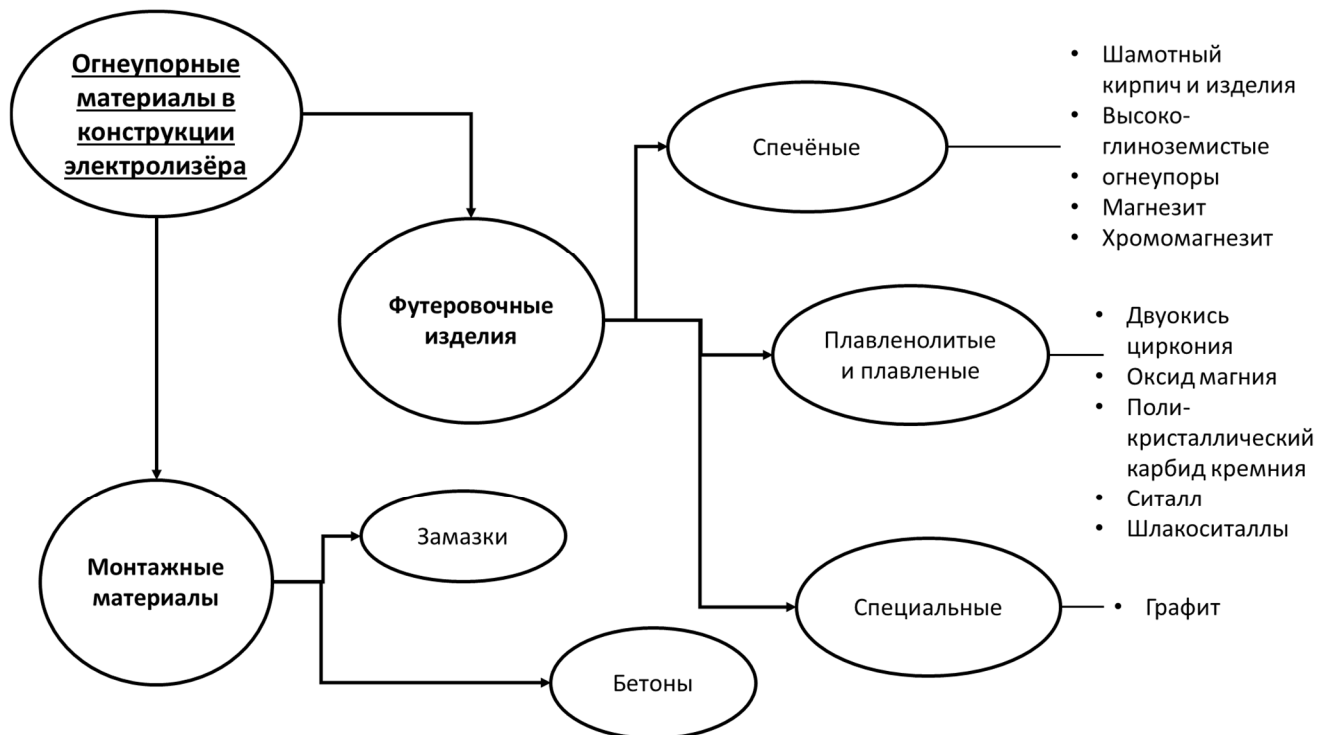


Рисунок 1.1 – Схема классификации огнеупорных материалов, используемых в конструкции электролизера для получения магния

1.1.2. Плавленные и плавленолитые оксидные материалы

Плавленные и плавленолитые огнеупорные материалы, как правило, имеют более высокую стоимость по сравнению с традиционными керамическими, однако, благодаря их техническим и потребительским характеристикам, по которым они также обходят традиционные альтернативы, их востребованность возрастает [76].

В середине шестидесятых годов в ряде промышленных стран (США, Франция, Япония и др.) были проведены многочисленные исследования по подбору химически стойких плавленных и плавленолитых оксидных огнеупоров для футеровки в металлургии. В семидесятые годы эти исследования были продолжены, с целью усовершенствования составов, выбора сырья и технологий производства [47].

В результате, наиболее востребованными зарубежными плавленолитыми огнеупорами в металлургии на сегодняшний день являются [79]:

- бадделеито-корундовые («Бакор», Франция, США);
- корундовые и хромокорундовые («Монофракс», США);
- корундовые («Корвишит», Венгрия);
- муллитокорундовые (Германия).

Наиболее востребованными зарубежными плавленными огнеупорами в металлургии на сегодняшний день являются [77]:

- магнезитовые (Чехия, Словения, США, Австрия, Норвегия, Франция, Германия);
- хромомагнезитовые (США).

Начиная с 80-х годов в РФ, наиболее востребованными в металлургии, являются электроплавленные огнеупоры, объемы их производства достигают 20-25 тыс. тонн/год [78]. В цветной металлургии отдельно востребованы огнеупоры магнезитохромитового и хромоалюмоцирконового составов, а также изделия на основе плавленных высокоогнеупорных оксидов, шпинелей и др.

По способу получения плавненные и плавнелитые материалы подразделяются на плавненные материалы, получаемые в виде блоков в результате охлаждения расплава в печи или изложнице, и плавнелитые изделия, изготавливаемые литьем оксидного расплава в формы.

По химико-минералогическому составу они подразделяются на ряд групп, в большинстве случаев по наименованию основной минеральной фазы, слагающей материал, то есть муллитовые, бадделеитокорундовые, корундовые и др.

Плавненные и плавнелитые огнеупоры на основе монооксидов (Al_2O_3 , MgO , CaO , SiO_2 , ZrO_2) применяют при высоких температурах использования (выше 1800°C) [85]. Однако, высокая температура обработки сырья значительно удорожает стоимость изделий, поэтому существует необходимость в огнеупорных материалах, имеющих такую же высокую огнеупорность, но отличающихся более низкой температурой плавления. Такими материалами являются огнеупоры на основе бинарных, тройных и полиоксидных систем. Как правило, материалы на основе чистых оксидов являются плавненными, а материалы на основе двойных, тройных и поли оксидных систем – плавнелитыми.

К плавнелитым огнеупорам на основе бинарных оксидных систем относятся [83]:

муллитовые и муллитосодержащие ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$);

клиноэнстатитовые ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$);

форстеритовые ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$);

доломитовые ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$);

хромосодержащие ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$).

К плавнелитым огнеупорам на основе тройных и полиоксидных систем относятся [71] огнеупорные материалы, отражающие различное сочетание компонентов в рамках системы $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ и др.

В практике производства магнезия в отдельных случаях используются футеровочные и конструкционные материалы на основе α -корунда и

муллитосодержащих композиций [84]. По данным [47] диафрагмы, изготовленные из плавленного корунда, служат около двух лет.

Несмотря на то, что все плавленные и плавленолитые огнеупоры обладают высокой плотностью, низкой пористостью, стабильностью фазового состава, не все они могут использоваться для футеровки электролизера с одинаковым успехом. Наиболее стойкими в расплавах хлоридов по данным О.А. Путина и С.Н. Бондарь [67] являются корундовые материалы и материалы на основе алюминия с добавкой циркония, однако, у них низкая термическая стойкость, и поэтому их рекомендуют использовать для футеровки верхней части электролизеров или устанавливать на границе электролит – хлоровоздушная смесь [3]. В работах П.П. Будникова и Р.Я. Харитоновна [15] показано, что хорошей химической стойкостью в хлоридных расплавах обладают монокристаллы периклаза и циркона.

1.1.3. Слюдокристаллические материалы

К слюдокристаллическим материалам, относятся синтетические слюды со степенью кристалличности более 90%. Впервые искусственная слюда была получена в 1887 г профессором К.Д. Хрущевым, он выделил кристаллы железистого фторфлогопита из силикатного расплава при добавке кремнефтористого калия, фтористого натрия и фтористого алюминия [22].

Работа по синтезу синтетических слюд активно велась за рубежом в период 1918 – 1920 гг., в те годы были получены первые патенты на данные материалы. Однако, основные вопросы теории и практики синтеза фторслюд в тот период решены не были и поэтому производство не набирало значительных мощностей.

Вопросы теории и практики синтеза слюд были наиболее полно исследованы в 1936-1937 гг. профессором Ленинградского горного института Д.П. Григорьевым [24]. Он впервые установил значение и роль фтора как структурного элемента в молекуле синтетической слюды, который изоморфно замещает ионы гидроксильной группы OH^- , что оказалось возможным вследствие близости ионных радиусов (1,32 Å и 1,33 Å) и равенства их зарядов. Обнаруженное наличие

изоморфных замещений, стало доказательством принципиальной возможности получения составов слюд, не имеющих аналогов в природе.

Значительные достижения в синтезе слюд различного состава принадлежат Д.П. Григорьеву. Разработанные им теоретические положения, способы и методики были положены в основу последующих работ по разработке промышленных методов получения синтетических слюд и различных материалов на их основе. Сущность метода предложенного Д.П. Григорьевым заключается, в том, что слюды получали путем контролируемой кристаллизации фторсодержащих расплавов, соответствующих по составу необходимому составу слюды. В большинстве случаев при постановке первых опытов по получению синтетических слюд исследователи применяли составы шихты, предложенной Д.П. Григорьевым [22].

Позже, в работах И.Н. Аникина с сотрудниками [8] отмечается, что фазовый состав исходных компонентов шихты не имеет значения, так как в расплавленном состоянии компоненты образуют гомогенную систему, первостепенным является химический (оксидный) состав расплава [70].

Благодаря этим данным в дальнейших исследованиях [17] в качестве шихты для получения синтетических слюд использовались различные природные минералы и химические соединения, содержащие калий, магний, кремний, алюминий и фтор, например, кварцевый песок, глинозём, калионит, магнезит, калиевый криолит и др. В этих работах устанавливалось влияние избыточных количеств отдельных компонентов шихты и специально вводимых примесей на рост кристаллов, температуру плавления, условий кристаллизации и чистоту получаемого материала [101].

В результате исследований, выполненных С.Г. Тресвятским, И.А. Пархоменко, А.Д. Кондратенко [91], А.А. Сергеевым-Бобр [74], В.Г. Ноздриной, А.А. Штернбергер [61] и М.С. Лейзерзоном [54], было установлено, что наиболее подходящими фтористыми соединениями для получения синтетических слюд являются калий фтористый, калий кремнефтористый и фтористый магний, что касается остальных компонентов шихты, то рекомендуемая основа включает в себя

оксиды MgO , SiO_2 , Al_2O_3 или их композиций при условии достаточной химической чистоты используемого сырья. Примесями, влияние которых негативно сказывается на свойствах синтетических слюд, являются FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , потому следует стремиться к их минимальному содержанию.

В работах [64] определена зависимость выхода слюды и других сопутствующих ей фаз от алюмосиликатного модуля, представляющего собой отношение SiO_2/Al_2O_3 . Изменяя величины алюмосиликатного модуля можно регулировать количество кремния и алюминия в слюде, не нарушая при этом электронейтральности ее кристаллической решетки.

Для оптимизации условий получения фторфлогопита японские исследователи С. Нока и Т. Нода [92] изучали влияние избытка и недостатка отдельных компонентов шихты на кристаллизационную способность фторфлогопита и образование примесных минералов.

Исследованиями М.А. Пархоменко, С.Г. Тресвятского, А.Д. Кондратенко, Б.Х. Хана, А.Г. Малявина и др. было показано, что синтетические слюды по электротехническим, термическим, химическим и другим свойствам превосходят лучшие сорта природных слюд и в отличие от них могут надежно работать при более высоких температурах.

Большой вклад в теорию и практику получения слюдокристаллических материалов был внесен группой исследователей институтов Проблем материаловедения и Проблем литья АН УССР под руководством профессоров С.Г. Тресвятского и Б.Х. Хана. Под их руководством были проведены теоретические и экспериментальные исследования по получению новых составов синтетических фторслюд. Изучены закономерности минералообразования в псевдочетырехкомпонентной системе $2KF \cdot MgF_2 - MgO - SiO_2 - Al_2O_3$, определены оптимальные режимы и даны схемы технологических процессов получения литых слюдокристаллических материалов, изучены некоторые физико-химические свойства материалов на основе калиевого фторфлогопита, безалюминиевой слюды, слюдошпинели, уточнены области их применения [101].

Группой ученых Института проблем литья АН УССР был разработан слюдокристаллический огнеупорный материал для цветной металлургии предназначенный для футеровки элеткролизеров – фторфлогопит.

Фторфлогопит – это продукт высокотемпературной переплавки безжелезистого минерального оксидного сырья, с добавлением в состав шихты кремнефтористого калия, по структуре является слюдокристаллическим материалом, состоит из трех структурных составляющих: калиевого фторфлогопита (80-90%), аксессуарных элементов (5-10%) и стеклофазы (2-8%). Фторфлогопит обладает низкой пористостью не более 9,8% при отсутствии канальных пор. Для сравнения общая пористость шамотных огнеупоров составляет 18 – 28 %. Отсутствие капиллярной пористости позволяет избежать пропитки поверхностного слоя огнеупорного материала хлоридным расплавом, что и обеспечивает стойкость и долговечность фторфлогопита в условиях работы магниевого электролизёра.

1.2. Критерии обеспечения коррозионной стойкости слюдокристаллических огнеупоров для футеровок электролизёров магния

Наиболее общими критериями, которые обеспечивают огнеупорным материалам, коррозионную стойкость в условиях магниевых электролизёров являются:

- минимальная пористость и отсутствие капиллярной пористости;
- стойкость к термическому удару;
- стойкость к окислению и кислотостойкость;
- низкая теплопроводность;
- минимальный коэффициент термического расширения;
- отсутствие длительного периода старения (нежелателен медленный износ с постепенным переходом материала в расплав электролизёра);

– стойкость материала к растрескиванию в условиях адсорбции (ватерлиния расплав-газовая среда электролизёра).

Требования к основным характеристикам слюдокристаллических огнеупоров представлены в последующих разделах.

1.2.1. Требования к пористости и газопроницаемости

Все огнеупорные материалы обладают определённой пористостью. Выделяют канальную или капиллярную пористость и закрытые поры. Спечённые огнеупоры, как правило, содержат значительное количество канальных пор, по которым расплав из электролизёра впитывается в поверхностный слой и адсорбируются сопутствующие электролитическому процессу газы. При демонтаже футеровки электролизеров выявляют, что шамотные кирпичи и швы между ними пропитываются электролитом. В работах К.К. Стрелова [88] отмечается, что к пропитыванию поверхностного слоя огнеупоров приводят поры размером более 5 мкм.

Пористость и ее характеристики (размер пор, соотношение закрытой и канальной пористости) огнеупорных изделий зависят от состава шихт, ее чистоты и особенностями технологического процесса. Распределение пор, как по величине, так и по форме в объеме изделий неравномерно. Крупные и средние поры сосредоточены в участках, где концентрируются усадочные явления. Наиболее мелкие поры сферической формы, рассеяны в теле изделия, как правило они формируются в результате снижения растворимости газов в расплаве по мере его остывания. Особую группу пор составляют поры–трещины, образующиеся в процессе термической обработки огнеупорных изделий в результате скрытых структурных напряжений на границе фаз.

Строение порового пространства огнеупорных материалов в значительной мере определяет их важнейшие эксплуатационные свойства: прочность, теплопроводность, термическую устойчивость и др. Крупные поры резко снижают прочность изделий, тогда как мелкие поры размером 5-10 мкм, влияют на

прочностные показатели в меньшей степени [46]. Закрытые поры в значительно меньшей степени снижают прочность, чем открытые поры при одинаковом объеме пор [25]. На прочность влияет форма пор, особенно вредны продолговатые с острыми концами, так как они являются концентраторами напряжений при тепловой нагрузке и являются очагами начала разрушения огнеупоров.

Для оценки пористости изделий традиционно используют показатель газопроницаемости. Определение газопроницаемости основано на допущении, что течение газа или жидкости по капиллярам подчиняется закону Пуазейля:

$$V = \pi \cdot r^4 \cdot \Delta P \cdot S \cdot n \cdot \tau / 8 \cdot \gamma \cdot \Delta P \cdot h, \quad (1.1)$$

где: V - объем жидкости или газа, протекающих через капилляр образца;

r - радиус капилляра;

ΔP - перепад давлений на входе и выходе образца;

S - площадь фильтрующей поверхности;

n - число поровых каналов на 1 м^2 ;

τ – время прохождения газа через материал;

γ - динамическая вязкость газа или жидкости;

h - длина капилляра.

В уравнении (1.1) выражение $\pi \cdot r^4 \cdot n / 8$ зависит от размера и количества пор и его можно представить в виде коэффициента проницаемости K :

$$K = r^2 \cdot \varepsilon / 8, \quad (1.2)$$

$$\varepsilon = \pi \cdot r^2 \cdot n \cdot S / 8, \quad (1.3)$$

где: ε - открытая пористость.

Коэффициент проницаемости K определять непосредственно из выражения (1.2) не представляется возможным, поскольку трудно определить величину радиуса капилляров r . Поэтому коэффициент проницаемости выводят из уравнения Пуазейля, а размер проницаемых пор (эффективный) определяют по величине коэффициентов газопроницаемости (для газов) или водопроницаемости (для жидкостей).

Расчетная формула для определения газопроницаемости имеет вид:

$$K = 18,4 \cdot 10^2 \cdot V \cdot h / S \cdot \Delta P \quad (1.4)$$

где: K – коэффициент проницаемости;

V – расход воздуха, $\text{см}^3/\text{сек}$;

h – высота образца, см ;

S – площадь сечения образца, см^2 ;

ΔP – перепад давления, Па ;

$18,4 \cdot 10^2$ – коэффициент, учитывающий вязкость воздуха при температуре 20°C .

Средние значения коэффициента газопроницаемости традиционных огнеупорных изделий составляет, нПм: шамот 2–10, магнезит 6–12, хромомагнезит 8–25, динас 1–12 [73].

Таким образом, литой слюдокристаллический материал для того чтобы обладать коррозионной стойкостью к действию магнезиально-щелочных расплавов в условиях работы магниевого электролизёра может иметь пористость, при которой закрытые поры преобладают над капиллярными, при общей пористости до 10%, при этом основное количество пор может иметь сферическую форму, в основной массе размер пор не должен превышать 5-10 мкм, желательна отсутствие усадочной пористости. Коэффициент газопроницаемости не должен превышать 10 нПм.

1.2.2. Требования к термической стойкости и прочности

Деформация и разрушения материала при воздействии высоких температур или при циклических, или стрессовых термических нагрузках возникает в результате действия внутренних структурных напряжений. В случае эксплуатации материала в качестве футеровки электролизёра поверхностные слои огнеупора нагреваются и, следовательно, расширяются быстрее, чем внутренние. Напряжения, возникающие из-за препятствия изменению размеров, являются сжимающими. При охлаждении возникают растягивающие напряжения.

Величина напряжений прямо пропорциональна термическому коэффициенту линейного расширения, модулю упругости, перепаду температур (Δt) и обратно пропорциональна $(1 - \mu)$ по уравнению:

$$\sigma_{\max} = (E \cdot \alpha \cdot \Delta t) / (1 - \mu), \quad (1.5)$$

где σ_{\max} – максимально допустимое напряжение;

E – модуль упругости;

α – термический коэффициент линейного расширения;

μ – коэффициент Пуассона;

Δt – перепад температур.

Эпюры напряжений в огнеупорной пластине при нагревании и охлаждении изображены на рисунке 1.2. При изменении температуры с постоянной скоростью распределение её внутри тела огнеупора будет параболическим. Для огнеупорных материалов предел прочности при сжатии, как правило, больше, чем при растяжении, поэтому при их нагревании деформация в виде трещин возможна в центре, а при охлаждении – на поверхности.

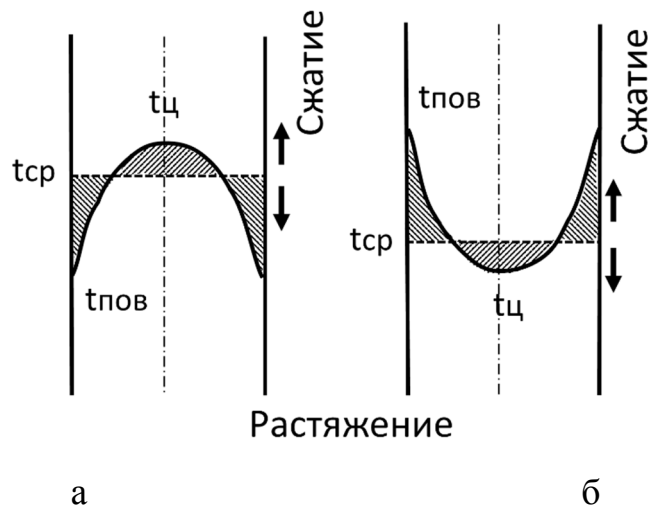


Рисунок 1.2 – Распределение напряжений и температуры в огнеупорной пластинке: а – охлаждаемой с поверхности; б – нагреваемой с поверхности центром

В уравнении (1.5) для напряжений на поверхности и в центре перепад температур будет соответственно равен $(t_{\text{сп}} - t_{\text{пов}})$ и $(t_{\text{сп}} - t_{\text{ц}})$. Значения температур в

центре и на поверхности зависят от коэффициента теплоотдачи поверхности огнеупора к окружающей среде a_n , теплопроводности λ и расстояния между поверхностью и центром r_m .

Эта зависимость выражается безразмерным критерием Био:

$$\beta = r_m \cdot a_n / \lambda \quad (1.6)$$

По теории максимальных напряжений тело разрушается, когда его прочность меньше образующихся в нем максимальных термических напряжений и выражается в критериальной форме отношением прочности к напряжению:

$$N_p = \sigma_{пч} \cdot (1 - \mu) / E \cdot \alpha \quad (1.7)$$

где: N_p – критерий термостойкости;

$\sigma_{пч}$ – прочность материала (это может быть предел прочности при изгибе, растяжении или сжатии);

E – модуль упругости;

α – термический коэффициент линейного расширения;

μ – коэффициент Пуассона.

Чем выше значение критерия термостойкости, тем выше стойкость материала к термическому воздействию. Как отмечает Кингери [48], термостойкость определяется не только свойствами материала, а в значительной степени зависит также от формы изделия, его размеров и коэффициента теплопередачи. Это имеет большое практическое значение по подбору огнеупорных материалов для отдельных конструктивных элементов магниевых электролизеров, особенно тех из них, которые в значительной степени определяют срок службы всего агрегата, например, разделительные перегородки, анодные перекрытия и другие узлы.

На практике применительно к футеровке магниевых электролизеров термостойкость удобнее оценивать, как количество теплосмен, которое материал может выдержать без изменения массы и разрушения. Для футеровки электролизёра рабочим режимом теплосмен является перепад от 750 до 20 °С [12]. В таких условиях традиционные материалы выдерживают до 40-50 теплосмен [29].

Таким образом, литой слюдокристаллический материал для того чтобы обладать коррозионной стойкостью к действию магниезиально-щелочных

расплавов в условиях работы магниевого электролизёра должен обладать низким коэффициентом линейного расширения и большой теплоемкостью, при этом выдерживать более 40 теплосмен в режиме резкого охлаждения от 750 до 20 °С.

1.2.3. Требования к теплопроводности

В твердых оксидах тепло передается упругими колебаниями решетки и её называют фононной. Теплопроводность зависит от атомной массы катиона, составляющих фаз и характера структуры огнеупора. В двухфазных (многофазных) материалах общая величина теплопроводности близка к теплопроводности той фазы, которая является сплошной средой, матрицей. В целом при выборе футеровки и при проектировании и разработке новых футеровочных материалов следует стремиться к меньшей теплопроводности и при высокой теплоемкости, так при таком сочетании свойств накопление термических напряжений не так выражено и с меньшей вероятностью приводит к деформации и разрушению под воздействием циклических смен температуры.

Зависимость теплопроводности от пористости при температурах до 500°С выражается уравнением [86]:

$$\lambda_{п} = \lambda_{о} (1 - a \cdot П), \quad (1.8)$$

где: $\lambda_{п}$ – теплопроводность пористого материала;

$\lambda_{о}$ – теплопроводность материала с нулевой пористостью;

П – общая пористость в долях единицы;

a – коэффициент, значение которого зависит от пористости ($П=0,1 \rightarrow a=0,1 \div 0,15$; $П=0,1 \div 0,15 \rightarrow a=0,20$; $П=0,15 \div 0,20 \rightarrow a=0,24$; $П=0,20 \div 0,25 \rightarrow a=0,26$).

При более высокой температуре, как в магневых электролизёрах, на общую теплопроводность существенно влияет передача тепла излучением. Излучающая способность пор пропорциональна их размеру и температуре в третьей степени. Конвективная составляющая, проявляется при размере пор размером лишь более 1 мм, поэтому, она, как правило, не учитывается.

Зависимость теплопроводности от пористости при температурах выше 500°C описывается уравнением Лобба [51]:

$$\lambda_{\parallel} = \lambda_0 [(1 - P_{\parallel}) + P_{\parallel} / (1 - P_{\perp}) + P_{\perp} \cdot \lambda_0 \cdot (4\alpha_{\text{л}} \cdot \varepsilon \cdot r \cdot d \cdot t^3)], \quad (1.9)$$

где: P_{\parallel} – пористость в направлении, параллельном тепловому потоку, в долях единицы;

P_{\perp} – то же, в перпендикулярном направлении;

$\alpha_{\text{л}}$ – коэффициент лучеиспускания;

ε – степень черноты пор, в долях единицы;

r – геометрический фактор пор;

d – размер пор, см;

t – температура, °C.

В работе [21] систематизированы данные по теплопроводности непропитанного шамота и обобщены в виде уравнения:

$$\lambda_{\text{ш}} = 2,83 + 0,28 \cdot 10^{-3} \cdot t - 0,07 P_0, \quad (1.10)$$

где: t – температура, °C;

P_0 – пористость шамота, %.

Если применить данную формулу расчета к литому слюдокристаллическому материалу, становится очевидно, что требования по пористости обеспечивают не только стойкость к пропитыванию, но и стойкость к термическому износу.

В таблице 1.1 представлены данные о теплопроводности традиционных огнеупоров, используемых для футеровки магниевых электролизёров.

Таблица 1.1 - Теплопроводности традиционных огнеупоров

Тип огнеупора	Теплопроводность, Вт/м·°C	
	При 200°C	При 900°C
Спечённые		
Шамотный	1,16	1,37
Высокоглиноземистый	1,60	2,15
Магнезитный	5,80	3,50
Плавленные и плавленолитые		
Бадделеитокорундовые	2,40	3,55
Корундовый	2,80	4,50
Алюмомагнезиальный	2,60	4,20
Кварц	2,80	5,20

Таким образом, литой слюдокристаллический материал для стойкости к действию магниезально-щелочных расплавов в условиях работы магниевого электролизёра должен обладать теплопроводностью при 200°С не выше 4 Вт/м·°С и при 900°С не выше 5 Вт/м·°С. При этом, для обеспечения низкой теплопроводности актуальными являются указанные выше требования к пористости.

1.2.4. Требования к структуре слюдокристаллических огнеупоров для футеровок электролизёров магния

Структура огнеупора – это основа, которая обеспечивает уровень его эксплуатационных свойств. В независимости от типа огнеупора, выделяют несколько основных параметров, которые позволяют охарактеризовать его структуру:

- однородность, принято описывать наличие выраженной зонированности структуры и с перечислением особенностей;
- форма и размер структурных составляющих, не смотря на то что спечённые, плавленные и плавленолитые огнеупорные материалы обладают принципиально разными структурами, все они имеют в составе строения, как минимум два компонента – «матрица» и «рабочий элемент». Для характеристики структуры важными являются форма и размер «рабочего элемента» и его соотношение с «матрицей»;
- степень кристалличности, выраженная в процентном отношении кристаллических составляющих над стеклофазой;
- пористость, как отмечалось, важным показателем является не только общая пористость, но и ее развернутое описание, как то, соотношение закрытой и капиллярной пористости, размер и форма пор, а также однородность ее распределения в теле изделия.

Структура литых слюдокристаллических материалов формируется из расплава в процессе взаимодействия оксидов и фторидов, общая формула калиевого фторфлогопита $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$, структура включает следующие основные структурные составляющие: калиевый фторфлогопит (80-90%), аксессуарные элементы (5-10%) и стеклофаз (2-8%). В общем виде структура имеет вид взаимно перпендикулярных и параллельных слоев разной протяженности (рис. 1.3).



Рисунок 1.3 – Структура литого слюдокристаллического материала, x150

В состав литых слюдокристаллических материалов в значительном количестве входит оксид кремния, который обеспечивает формирование двухслойных цепочек из кремнекислородных тетраэдров (рис. 1.4). При этом наличие в составе компонентов Al_2O_3 , TiO_2 , имеющих в составе ионы, способные замещать кремний SiO_2 обеспечивает формирование из цепочек двух- и трехмерных сеток с равномерно распределенными «разрыхляющими ионами» Na^+ и K^+ (рис. 1.5) [44].

Наличие в структуре фтора является основным отличительным признаком литых слюдокристаллических материалов от природных слюд. Поскольку один ион кислорода может соединиться с двумя ионами фтора то, в результате такого взаимодействия образуются структурные элементы, не входящие в состав сеток, а образующие связку между ними. Благодаря фтористым сшивкам структура

становится целостной и стабильной. Схематическое изображение структуры фторфлогопита представлено на рисунке 1.6.

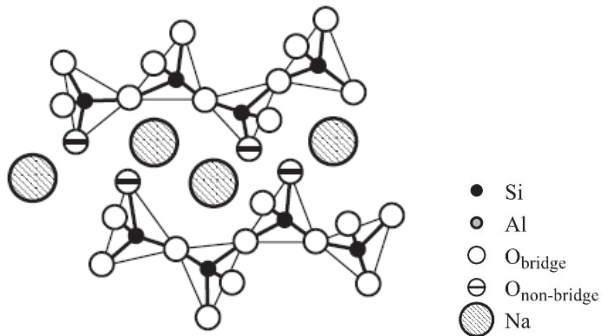


Рисунок 1.4 – Двухмерная слоистая структура

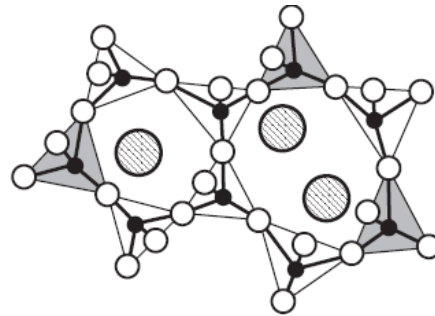


Рисунок 1.5 – Структура трехмерной сетки

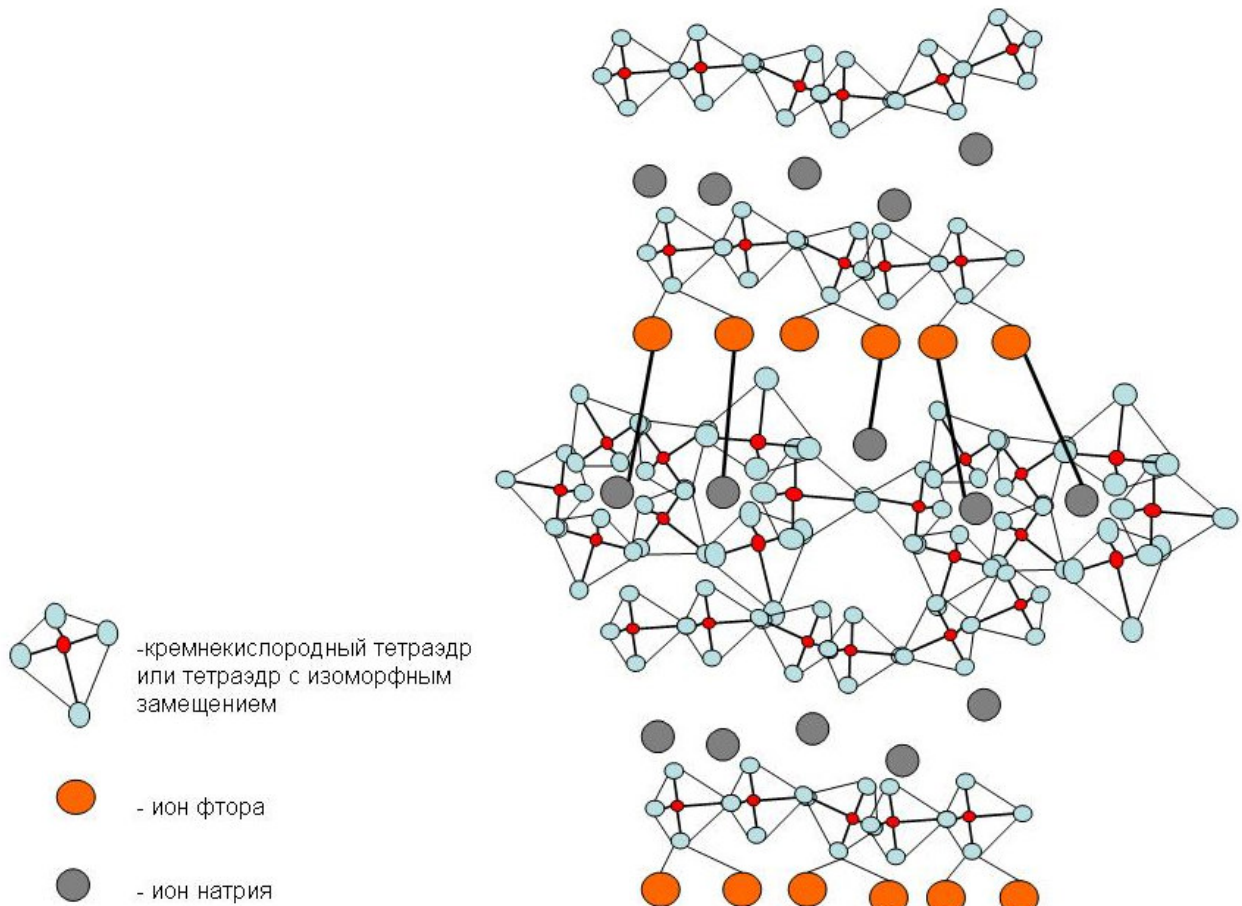


Рисунок 1.6 – Схема расположения слоистых и сетчатых (каркасных) силикатов в структуре литого слюдокристаллического материала

В настоящее время, данные, описывающие взаимосвязь между свойствами литых слюдокристаллических материалов и параметрами их структуры недостаточно полно изложены в литературе, однако, имеющиеся публикации [65] дают общее представление об основных тенденциях.

У литых слюдокристаллических материалов присутствует выраженная зональность строения (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Зонированность структуры литых слюдокристаллических материалов

Зона	Расположение или характер ориентации кристаллов	Размер структурных составляющих калиевого фторфлогопита, мм	
		Длина	Ширина
Внешняя (корковая, контактная)	Поверхности отливок, затвердевшие при контакте с формой или воздухом	0,02-0,1	0,02-0,03
Промежуточная (транскристаллитная)	Кристаллы ориентированы в сторону теплоотвода	0,5-10	0,05-0,06
Центральная (внутренняя)	Кристаллы ориентированы беспорядочно	0,5-5	0,08-0,1

Поскольку структурные составляющие имеют выраженную протяженность, это сказывается на механических свойствах, в частности в работах [100], данная особенность строения связывается с анизотропностью прочностных характеристик. Зависимость прочностных свойств от структуры представлена в таблице 1.3.

Согласно, приведенным данным выявляется тенденция, что повышенная протяженность транскристаллической зоны и крупный размер кристаллов приводит к понижению прочностных свойств в среднем на 40%. Всеми исследователями отмечается, что содержание Al_2O_3 свыше 16% приводит к резкому увеличению протяженности транскристаллитной зоны и размера кристаллов. Оптимальная протяженность транскристаллической зоны 1-2 мм, а средний размер

кристаллов 0,5-1,5 мм. Снижение прочности при увеличении этих параметров вызвано деформацией по границам кристаллов при дальнейшем росте.

Приведенные данные свидетельствуют, что наилучшие результаты у материала с мелкокристаллической структурой и не протяженной транскристаллитной зоной. В совокупности требования к структуре слюдокристаллических огнеупоров для футеровок электролизёров магния представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.3 – Взаимосвязь прочностных характеристик литых слюдокристаллических материалов со структурными характеристиками

Прочностные характеристики						Структурные характеристики		
Предел прочности на сжатие, МПа		Предел прочности на изгиб, МПа		Предел прочност и на разрыв, МПа		Транскристаллитная зона		Центральная зона
Приложение нагрузки						Протяжен-ность, мм	Размер кристалло в, мм	Размер кристаллов, мм
продольное	поперечное	продольное	поперечное	продольное	поперечное			
54,92	48,05	15,69	15,40	9,32	8,83	1-1,5	0,1-0,5	0,5-1,2
38,15	45,60	13,24	12,75	7,85	7,85	1,5-3	0,2-0,8	1-2

Таблица 1.4 – Материаловедческие характеристики литого слюдокристаллического материала для футеровок электролизёров магния

Наименование показателя	Единица измерения	Норма
<u>Химический состав:</u> SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO K ₂ O F	мас. %	39-43
	мас. %	9-12
	мас. %	27-30
	мас. %	7-9
	мас. %	9-12
<u>Фазовый состав:</u> калиевый фторфлогопит	мас. %	80-90
	мас. %	5-8
стеклообразное вещество	мас. %	5-12
примесные материалы	мас. %	5-12
<u>Величина кристаллов</u>	мм	0,1-5,0

1.3. Технологические основы получения литых слюдокристаллических материалов

Традиционный состав литого слюдокристаллического фторфлогопитового материала и шихты для его получения представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Шихтовой и химический состав литого слюдокристаллического фторфлогопитового материала

Шихтовой состав, вес. %				Химический состав, вес. %							
Кварцевый песок	Глинозем	Магнетит	Кремнефтористый калий	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	F ₂	Σ
33	11	31	25	41,07	0,09	11,37	26,97	1,42	8,79	10,26	99,97
29	15	32	24	36,94	0,06	14,96	28,83	0,68	8,56	9,92	99,95

На основе анализа научно-технической информации зарубежных и российских источников и практического опыта производства в Казахстане [55] составлена функциональная и технологическая схема производства литых огнеупорных изделий из слюдокристаллического фторфлогопитового материала (рис. 1.7). По своей сути данная технология производства представляет сочетание технологий рудотермической обработки минерального сырья и литейного производства

Технология включает следующие основные переделы: подготовка сырьевых материалов и приготовление шихты; плавление шихты и приготовление фторфлогопитового расплава; изготовление, подготовка и сборка литейных форм; выпуск расплава из печи в ковш и заливка литейных форм; затвердевание отливок и извлечение их из форм; термическая обработка отливок; очистка, обработка отливок и контроль их качества; очистка отходящих газов; складирование готовой продукции.

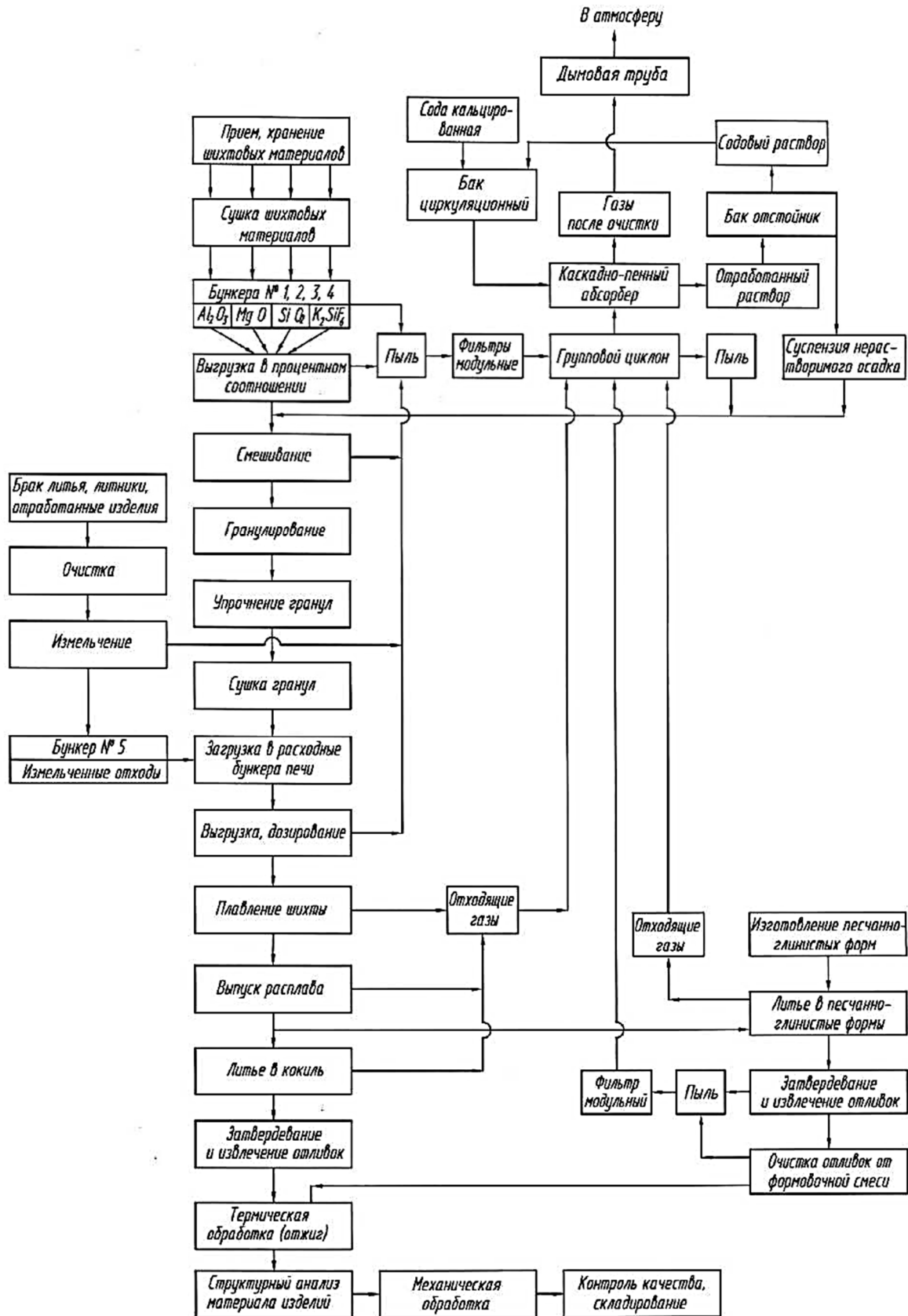


Рисунок 1.7 – Схема технологического процесса получения литых огнеупорных изделий из слюдокристаллического фторфлогопитового материала

Предварительно подготовленные сырьевые материалы, взвешенные в заданных соотношениях, смешивают и изготавливают брикеты и сушат. Сушку брикетированного сырья производят в конвейерной проходной и шахтной печах при температуре 250 ± 50 °С.

Приготовление шихты осуществляют с помощью дозирочно-смесительного комплекса, состоящего из системы бункеров с дозаторами, весоизмерительного устройства (например, весовая бадья), герметичного транспортирующего шнекового конвейера и смесителя барабанного типа.

В качестве вторичного сырья могут использоваться отходы собственного производства (скрап, литники и т.п.) и бракованные изделия.

Плавление шихты и приготовление расплава осуществляют в дуговой электропечи в температурном интервале 1380-1720°С. Готовый расплав выпускают в ковши и направляют на заливочный плац, где проводится заполнение литейных форм. Детали простой конфигурации в виде плит и блоков отливают в постоянных (металлических и/или графитовых) формах, а сложные фасонные изделия получают в песчано-глинистых или комбинированных литейных формах.

Двухфазная дуговая электропечь для получения расплава слюдокристаллического материала имеет водоохлаждаемый корпус. Роль подового электрода выполняет дно футеровки (футеровка представляет собой цельный графитовый вкладыш), а верхняя металлической крышкой с боковым патрубком для отсоса газов, выделяемых в процессе плавки. Сверху через отверстие в крышке вводится верхний подвижный электрод. Печь работает на гарнисаже, это значит, что конструкция печи не предусматривает футеровки, а за счет интенсивного водяного охлаждения на стенках печи образуется корка застывшего расплава, которая выполняет не только функцию футеровки, но и является диэлектриком.

В современных условиях производства контроль работы плавильного агрегата необходимо осуществить с помощью компьютерной системы. Загрузка шихты и отходов в плавильную печь производится питателем и для точного определения количества загруженного, контролируется компьютером. Экран

контроля за ходом плавки должен отображать основные параметры на всем протяжении процесса, а также периодически температуру расплава [60].

Плавление шихты в дуговых электропечах является периодическим процессом, включающим основные операции: старт и загрузка шихты, расплавление ее и слив готового расплава в разливочный ковш.

Для изготовления литейных форм используют приемы и методы литейного производства, принятые при получении чугунных и стальных отливок.

Графитовые литейные формы изготавливают составными из пластин анодного графита марки ПГ размерами, мм: 1100x250x50, 400x250x50, 1100x500x80, 800x500x50.

Для оформления внутренней конфигурации отливок применяют песчано-глинистые стержни.

Песчано-глинистые литейные формы следует применять для получения сложных фасонных изделий с толщиной стенки 15-25 мм. Технология их изготовления не отличается от традиционной литейной технологии. Готовые стержни и формы подсушивают и транспортируют в литейное отделение, где производят их сборку и заливку.

При формировании отливок в графитовой форме ее внутренняя поверхность нагревается до 400-500°C, а наружная до 300-400°C, после чего в процессе разборки формы охлаждаются до обычной температуры. В этих условиях графитовые литейные формы имеют ограниченный срок службы. Возможно использование комбинированных литейных форм из чугуна и графита. Поверхность отливок, полученных в холодных литейных формах, может иметь послойные наплывы и неслитины. Для устранения этого дефекта литейные формы перед заливкой необходимо подогреть до 150-200°C.

Заливку литейных форм фторсиликатным расплавом производят на литейном плацу, оборудованном вытяжной вентиляцией, обеспечивающей эвакуацию газов, образующихся при заливке. После выпуска плавки, из ковша отбирают контрольную пробу и после этого начинают разливку в литейные формы. Выпуск расплава из печи производится в металлические не футерованные ковши.

Отливки выдерживают в формах до затвердевания, в зависимости от массы и габаритов, в течение 10-50 мин, затем их извлекают из форм и с помощью клещей и подъемно-транспортных механизмов и сразу помещают в термическую печь для отжига с начальной температурой в рабочем пространстве печи 900-950°C.

После извлечения из литейных форм горячие отливки помещают в термическую печь, и проводят выдержку при температуре 800-900°C с последующим охлаждением со скоростью 30-80°C/час.

Технологический процесс производства литых слюдокристаллических фторфлогопитовых изделий характеризуется выделениями кремнеземсодержащих, силикатных, магнезитовых пылей, а также токсичных фторсодержащих пылей и газов в рабочую зону производственных помещений. Количество фтористых соединений на 1 тонну готового материала составляет в среднем в пересчете на NaF - 6,8 кг. В зоне действия плавильной печи и на заливочном плацу в воздухе может присутствовать фтористый водород «HF» (выше 19,43°C - бесцветный газ, с резким запахом, раздражающим дыхательные пути, ниже этой температуры – бесцветная легко-подвижная жидкость, плотностью 0,98 г/см³).

Линия пылегазоулавливания включает в себя две ступени: первая ступень – сухая пылеочистка (циклоны); вторая ступень – мокрая пылегазоочистка (улавливание фторсодержащих газов и мелкодисперсной пыли).

Отходящие газы, содержащие пылевые фракции и газообразные фториды, собираются в общий коллектор и подаются на одну из линий системы очистки. На первой ступени очистки газовый поток проходит через групповой циклон, где происходит его очистка от пылевых фракций и твердых включений. Пыль из бункера циклона периодически направляется в отделение приготовления шихты, где вновь вовлекается в производство.

Очищенные от пыли, фторсодержащие газы, поступают на вторую ступень очистки в верхнюю часть корпуса каскадно-пенного абсорбера (КПА). В качестве абсорбента используется водный раствор кальцинированной соды. Внутри адсорбер разделена вертикальной перегородкой до уровня, находящегося ниже сливного порога. При поступлении газов с одной стороны перегородки уровень

жидкости понижается и образует ступеньку или каскад, вертикальная часть которого служит преградой на пути газового потока. Преодолевая образованную собственным давлением преграду, газы тонко диспергируют часть жидкости, образуя так называемую нестабильную пену.

1.4. Традиционные и альтернативные шихтовые компоненты для получения слюдокристаллических материалов

Основные и обязательные компоненты для получения литых слюдокристаллических материалов (оксиды калия, магния, кремния, алюминия и фтор), благодаря способности слюд к изоморфным замещениям, могут быть введены в шихту как в виде чистых оксидов, так и в виде различного природного и технического сырья. Поэтому при массовом производстве изделий возможно применение недефицитного сырья: кварцевого песка, глинозема, кремнефтористого калия, периклазового металлургического порошка, плавленного периклаза и т.п.

Однако, поскольку химический состав сырья определяет технологические параметры расплава и параметры структуры после затвердевания материала существуют общие требования к используемому сырью. Основным оценочным параметром является алюмосиликатный модуль (M_c) – отношение количества кремния к алюминию, в атомарных долях (%). Данный показатель принят как основной потому, что содержание модификаторов – катионов калия, магния, натрия, кальция в расплавах, как правило, практически одинаковое, а основное влияние на вязкость оказывает изменение количества атомов кислорода, определяемое кислородно-катионным отношением, которое коррелируется с соотношением стеклообразующих катионов кремния и алюминия [56].

На рисунке 1.8 показана зависимость вязкости (η), жидкотекучести (λ), объемной и линейной усадки от температуры расплава для составов с различным значением M_c .

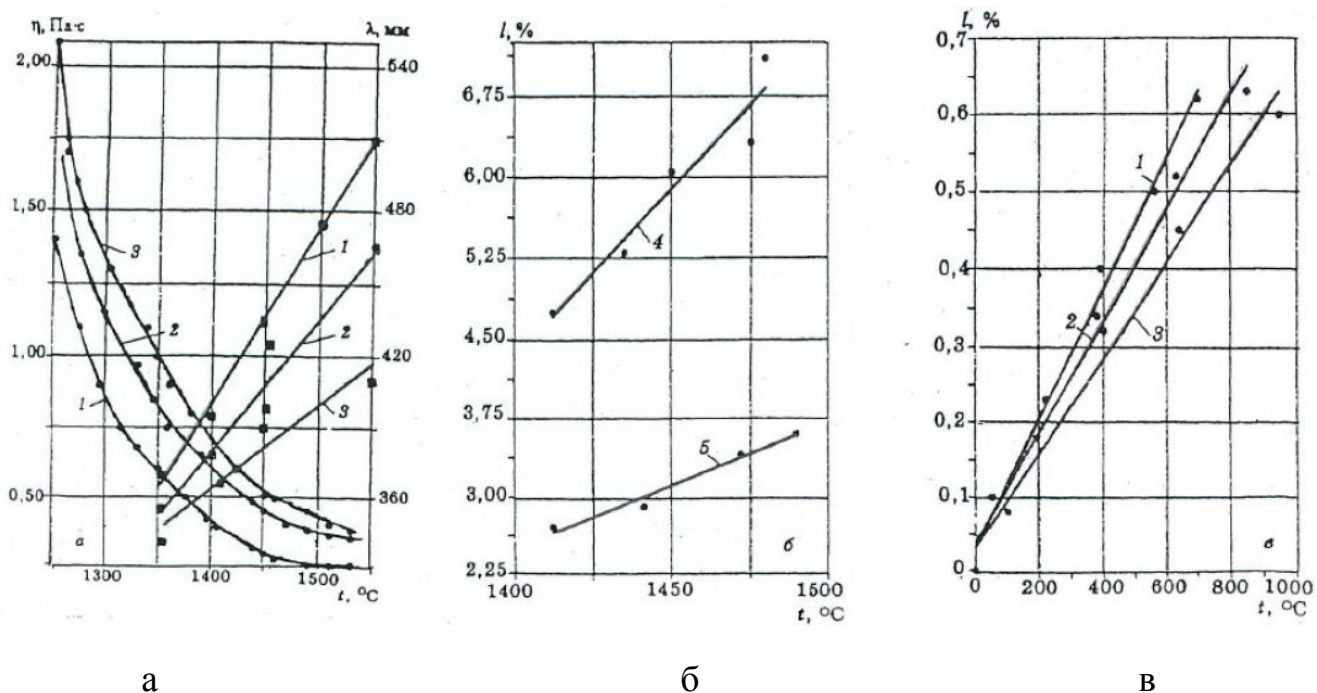


Рисунок 1.8 – Зависимость вязкости и жидкотекучести (а), объемной (б) и линейной усадки (в) от температуры: 1, 2, 3 – составы с $M_c=2, 3$ и 4 соответственно; 4 – общая объемная усадка; 5 – объем концентрированной усадочной раковины

В изучаемом интервале температур вязкость расплавов закономерно возрастает по мере увеличения M_c и кислородно-катионного отношения. Повышение вязкости фторсиликатных расплавов с увеличением M_c связано с изменением степени связности кремнеалюмокислородной основы единиц вязкого течения, которое особенно резко сказывается на вязкости силикатных расплавов. С увеличением M_c возрастает доля кремнекислородных комплексов, обуславливающих непрерывность структуры, и уменьшается доля алюмокислородных комплексов, имеющих меньшую прочность единичной связи Al–O (331 кДж) по сравнению с Si–O (443 кДж), что приводит к возрастанию размера комплексных полианионов и уменьшению энергии активации вязкого течения и, следовательно, к снижению жидкотекучести [90]. Тем не менее показатель M_c не является однозначным, так как не учитывает влияния ионов фтора на основные технологические показатели.

В целом расплавы литых слюдокристаллических материалов характеризуются сравнительно невысокой вязкостью и узким интервалом затвердевания. Это обуславливает достаточно высокую жидкотекучесть расплава в практическом интервале температур разлива и заполнения литейной формы 1500-1350°C. Характер усадочных явлений аналогичен процессам усадки металлов и эвтектических сплавов: объемная усадка увеличивается с повышением температуры и происходит с образованием концентрированной усадочной раковины объемом в пределах 5,1-2,7 %. Линейная усадка изученных расплавов в интервале температур 1500-500 °C составляет 0,8-1,0 % [75].

Помимо известного классического сырьевого и химического состава, рекомендованного для получения литого слюдокристаллического фторфлогопита существует несколько альтернативных решений.

В работе [14] указывается, что для получения литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового состава мелкокристаллического однородного строения с повышенной прочностью рекомендуется введение в состав исходной шихты добавки карбида кремния в диапазоне 3-7% мас.

В работах [72] отмечается, что фракционный состав материалов сырья влияет на показатели плавления, поэтому изменение фракционного состава относительно традиционного, также является альтернативным.

В работе [80] для достижения химической чистоты литого калиевого фторфлогопита и увеличения его коррозионной и эрозионной стойкости рекомендуется в качестве слюдосодержащего компонента шихты использовать вермикулит $((Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3[(AlSi)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O)$ - 60-90 мас. %, а в качестве фторсодержащего компонента - калиевый криолит $(KAlF_4)$ 10-40 мас. %.

В работах П.Г. Усова и В.И. Верещагина с соавторами [93] в качестве сырья для получения литого слюдокристаллического материала рассматривается система тальк—кремнефтористоводородный калий. Такой подход обеспечивает получение в структуре мелкодисперсных зерен аксессуарных фаз K_2SiF_6 и K_2MgF_3 , которые

отличаются большей прочностью и химической стойкостью, чем акцессорные фазы при использовании традиционных сырьевых композиций.

1.5. Постановка цели и задач исследования

Анализ известной теории и практики разработки футеровочных материалов для магниевых электролизеров показал, что за счет улучшения их потребительских характеристик могут быть значительно улучшены показатели основного производства цветных металлов, а именно:

- снижены теплотери в окружающую среду, что позволит использовать более низкое рабочее напряжение в технологическом процессе;
- оптимизирован температурный режим процесса электролиза;
- компенсированы температурные деформации, возникающие при разогреве электролизёров, без нарушения целостности футеровки;
- улучшена защита стального кожуха электролизёров от локальных перегревов;
- снижены риски создания аварийных ситуаций по прорыву расплавленного металла и электролита;
- существенно увеличен срок службы электролизёров.

Потенциал керамических огнеупорных изделий, традиционно применяемых в качестве конструктивных элементов или футеровочных материалов в электролизерах, хлораторах и других агрегатах магниевых производств на сегодняшний день реализован полностью, их использование не обеспечивает увеличения длительности срока эксплуатации оборудования. При этом продукты разрушения керамических материалов отрицательно влияют на технологические показатели электролизеров.

Попытки применения новых огнеупорных материалов (магнезитовый кирпич, жаропрочный бетон, хромомagneзит, высокоглинозёмистые огнеупоры и др.) не

дали существенного результата. Использование таких материалов в заводских условиях остается весьма ограниченным.

Физико-химические свойства плавящихся и плавянолитых огнеупорных материалов (кварц, базальт, диабаз, корунд, бакор) лишь частично удовлетворяют требованиям магниевого производства. Сложность обработки и высокая стоимость таких материалов ограничивают их применение в промышленных условиях.

Наиболее перспективным для применения в технологическом оборудовании производств магния являются литые слюдокристаллические огнеупорные материалы. Однако, их внедрение в производство осложнено недостаточностью разработок по получению литых слюдокристаллических материалов со свойствами, необходимыми для магниевого производства, а также с отсутствием конструктивных решений оптимального использования слюдокристаллических материалов в качестве элементов металлургических агрегатов.

Известный технологический процесс получения литых слюдокристаллических фторфлогопитовых изделий может быть адаптирован с учетом особенностей местного сырья того или иного региона.

Как показал обзор возможных альтернативных видов сырья, высокая рентабельность производства литых слюдокристаллических фторфлогопитовых материалов для футеровки магниевых электролизёров может быть достигнута при условии применения в качестве сырья местных нерудных ископаемых. При этом потенциал для улучшения свойств литых слюдокристаллических материалов является огромным.

Перечисленные сведения первой главы диссертационной работы не только подтверждают потребность в огнеупорных изделиях из литого слюдокристаллического фторфлогопита для магниевого производства, но и указывают на возможность организации такого производства, в том числе на базе природного сырья Пермского края.

Цель диссертационной работы является разработка теоретических и практических основ технологии производства и составов для получения литых

слюдокристаллических материалов коррозионностойких в магниевых-щелочных расплавах для нужд цветной металлургии.

При выполнении диссертационной работы поставлены следующие **задачи**:

1. Выявление закономерностей и последовательностей процессов, обуславливающих формирование структуры литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава из расплава с учетом влияния ионов фтора;

2. Установление закономерностей описывающих взаимосвязь свойств литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава для изготовления огнеупорных изделий для работы в магниевых электролизёрах с морфометрическими параметрами структурных составляющих, химическим составом шихты и технологическими параметрами их получения;

3. Разработка критериев, определяющих коррозионную стойкость и длительный срок эксплуатации литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава в условиях магниевых электролизёров;

4. Разработка сырьевых композиций для получения литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава для работы в магниевых электролизёрах с использованием природного и техногенного сырья Уральского региона;

5. Выявление особенностей износа и разрушения огнеупорных изделий из литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава в условиях работы магниевых электролизёра;

6. Разработка технологии малотоннажного производства огнеупорных футеровочных изделий из литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава для защиты магниевых электролизёров.

Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ОСНОВНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ И ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТЫХ СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Научные и практические результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [39,99,106,33,34].

2.1. Характеристики основных и вспомогательных сырьевых материалов, и их композиций для литых слюдокристаллических материалов

В первой главе отмечалось, что литые слюдокристаллические материалы могут быть получены как на основе сырьевых композиций из чистых химических компонентов (оксиды и кремнефтористые соли), так и на основе комбинированных составов, включающих в себя кроме чистых химических компонентов природные.

В диссертационной работе в качестве объектов исследования рассматриваются составы обоих указанных типов. В качестве синтетических компонентов использовались: кремнефтористый калий, кремнефтористый натрий, кремнефтористый аммоний, кварцевый песок, глинозем и периклазовый порошок.

В качестве компонента природного происхождения использовался габброидные породы Сарановского месторождения.

Кроме природных и синтетических компонентов для получения литых слюдокристаллических материалов в качестве легирующей добавки использовался карбид бора, который не учитывается в составе шихтовых композиций, так как вводится отдельно, его массовая доля составила 0,02 - 0,03% от массы шихты.

Калий кремнефтористый (K_2SiF_6) соответствует ТУ 2621-017-69886968, технической чистоты (массовая доля основного вещества в пределах – 97– 99 %).

Кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6), соответствует ТУ 113-08-587-87, технической чистоты (массовая доля основного вещества в пределах – 95-98 %).

Кремнефтористый аммоний ($(NH_4)_2SiF_6$), соответствует ТУ 113-08-582-85, технической чистоты (массовая доля основного вещества в пределах – 96-99 %).

Кварцевый песок (SiO_2), использовался обогащенный, марок ВС-040-1, ВС-050-1, ВС-050-2, соответствующий ГОСТ - 22551, состава, мас. %: SiO_2 – 95 – 98,5; Fe_2O_3 – 0,04 – 0,05; Al_2O_3 – 0,6 – 2,0. Фракционный состав в диапазоне 0,8 – 3,0 мм.

Глинозем (Al_2O_3), использовался металлургический марки Г-00, соответствующий ГОСТ 30558, состава, мас. %: Al_2O_3 – 98,34; SiO_2 – 0,02; Fe_2O_3 – 0,02; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 0,4. Фракционный состав в диапазоне 1,2 – 3,1 мм.

Периклазовый порошок (MgO), использовался спеченный, марок ППИ-91, ППИ-90, ППТИ-92, соответствующий ГОСТ - 10360, состава, мас. %: MgO – 90 – 92; SiO_2 – 3 – 4; CaO – 2,5 – 3,0. Фракционный состав в диапазоне 0,5 – 4,0 мм.

Карбид бора (B_4C), использовался технический, соответствующий ГОСТ – 5744, состава, мас. %: B_4C – 94 – 96; B_2O_3 – 0,1 – 0,2; C – 3 – 4. Фракционный состав в диапазоне 0,5 – 2,0 мм.

Габброидные породы Сарановского месторождения (рис. 2.1), представлены в основном габбродолеритовыми дайками.

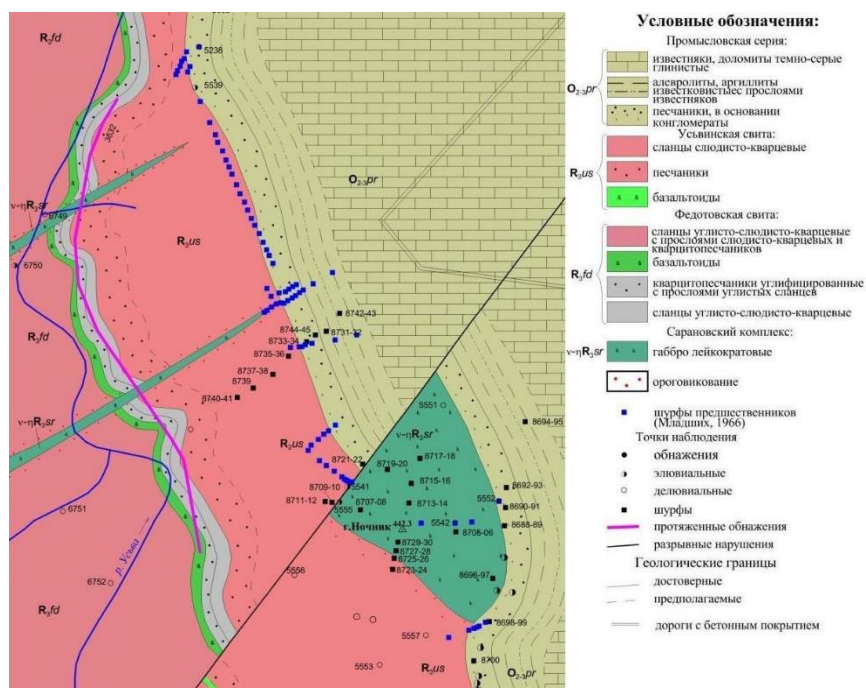


Рисунок 2.1 – расположение Сарановского месторождения [41]

Дайки имеют линзовидную форму в плане и вытянуты на расстоянии 1-2 км, реже менее. Ширина (мощность) даек колеблется от 80 до 320 м, составляя в среднем 150 метров. Характерной особенностью является размещение пород в

несущих склонах в виде крупноглыбовых развалов (курумов), т. е. практически готовых блоков. Расстояние до ближайшего объекта инфраструктуры менее 80 км. В совокупности данный источник природного сырья является доступным и перспективным для дальнейшего использования в производстве. Состав габбродолеритов Сарановского месторождения, мас. %: SiO_2 – 46,42 – 50,11; TiO_2 – 0,08 – 0,32; Al_2O_3 – 14,51 – 20,63; FeO – 1,03 – 3,93; Fe_2O_3 – 0,16 – 1,15; MnO – 0,03 – 0,14; MgO – 8,88 – 15,8; CaO – 7,23 – 12,15; Na_2O – 0,32 – 3,25; K_2O – 0,08 – 4,16. Данный вид породы был выбран поскольку обладает наименьшим содержанием железа из обследованных ранее [42].

В таблице 2.1 представлены компонентные составы сырьевых композиций, а в таблице 2.2 химические составы указанных композиций.

Для проведения плавки, подготовки шихты и литейных форм использовались вспомогательные материалы, характеристики которых приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.1 – Компонентный состав сырьевых композиций для получения литых слюдокристаллических материалов

№ состава	Содержание, мас. %						
	Кремнефтористый калий	Кремнефтористый натрий	Кремнефтористый аммоний	Кварцевый песок	Периклазовый порошок	Глинозем	Габбродолерит Сарановского месторождения
1	5,0	-	-	-	-	-	95,0
2	10,0	-	-	-	-	-	90,0
3	20,0	-	-	-	-	-	80,0
4	-	5,0	-	-	-	-	95,0
5	-	10,0	-	-	-	-	90,0
6	-	20,0	-	-	-	-	80,0
7	-	-	5,0	-	-	-	95,0
8	-	-	10,0	-	-	-	90,0
9	-	-	20,0	-	-	-	80,0
10	22,0	-	-	35,0	33,0	10,0	-

Таблица 2.2 – Химический состав сырьевых композиций для получения литых слюдокристаллических материалов

№ состава	Содержание, мас. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	F ⁻
1	48,74	0,19	17,70	1,93	0,10	0,06	15,01	6,84	1,37	5,27	2,80
2	47,59	0,18	16,77	1,83	0,10	0,05	14,22	6,48	1,30	5,89	5,60
3	45,30	0,16	14,90	1,62	0,09	0,05	12,64	5,76	1,15	7,12	11,20
4	47,39	0,19	17,70	1,93	0,10	0,06	15,01	6,84	2,93	4,42	3,44
5	44,89	0,18	16,77	1,83	0,10	0,05	14,22	6,48	4,42	4,19	6,88
6	39,90	0,16	14,90	1,62	0,09	0,05	12,64	5,76	7,40	3,72	13,75
7	48,88	0,19	17,70	1,93	0,10	0,06	15,01	6,84	1,37	4,42	3,51
8	47,88	0,18	16,77	1,83	0,10	0,05	14,22	6,48	1,30	4,19	7,01
9	45,87	0,16	14,90	1,62	0,09	0,05	12,64	5,76	1,15	3,72	14,03
10	40,60	0,07	10,37	1,10	0,05	0,00	30,69	0,99	0,04	3,78	12,32

Таблица 2.3 – Характеристика вспомогательных материалов, использованных для получения литых слюдокристаллических материалов

Наименование материала	Нормативный документ	Основные характеристики	Использование
Электрод графитированный с ниппелем ЭГ-150x1500 S88Ц3N	ТУ 14-10-024	Удельное электрическое сопротивление не более 9,0 мк/Ом·м Предел механической прочности на изгиб, не менее 7,1 МПа	Основной элемент электродуговой плавильной установки
Холодно-твердеющая смесь	Без норматива	Смеси, изготовленные из кварцевого песка, смолы и катализатора отверждения смолы	Материал для изготовления литейной формы
Лигносulfонаты технические жидкие	ТУ 2455-028-00279580	Однородная вязкая жидкость темно-коричневого цвета. Массовая доля сухих веществ не менее 50% Вязкость условная не менее 80 Па·с	Материал для грануляции шихты в процессе ее подготовки
Кокс пековый электродный, марки КПЭ-2, КПЭ-3 (Размер кусков 25-40 мм)	ГОСТ 3213	Массовая доля общей серы не более 0,70, %, Массовая доля общей влаги не более 3,0, %	Материал для розжига дуги в начале плавления
Графит марки А-22	ГОСТ Р 52729-2007	Плотность не менее 1,73 г/см ³ Предел прочности при сжатии не менее 32 МПа Предел прочности при изгибе не менее 14,5 МПа	Материал для изготовления графитовых литейных форм

2.2. Основное технологическое оборудование

Основное технологическое оборудование, использованное при получении образцов и пилотных изделий из литых слюдокристаллических материалов, разделено на четыре категории: для подготовки шихтовых материалов, для подготовки форм, для подготовки и заливки расплава, для термической обработки отливок.

Оборудование для подготовки шихты включает в себя ряд стандартного оборудования для дозирования, высушивания и смешивания сырьевых компонентов, рекомендованного ТУ 5714-489-05785388. По такому же принципу подобрано и оборудование для изготовления разовых песчаных и графитовых литейных форм. Для прокалки и подогрева форм используется конвейерная проходная электропечь марки СКОП-9,5.1,15.31,7/1,5 [104].

Основным технологическим оборудованием для подготовки и заливки расплав являлась электродуговая плавильная печь и заливочный ковш (рис. 2.2, 2.3), а для термической обработки камерная нагревательная печь (рис. 2.4).



Рисунок 2.2 – Электродуговая плавильная печь с ковшом для получения слюдокристаллического расплава



Рисунок 2.3 – Графитовый футеровочный вкладыш для электродуговой плавильной печи

Плавки сырьевых композиций проводились в двухфазной электродуговой печи с графитовой футеровкой емкостью 350 кг. В качестве дополнительного оборудования для печи использовались: трансформатор ОЭСЗ-190/0.38-УЗ, пульты управления и загрузчик шихты.

Графитовая футеровка наиболее эффективно защищает расплав от загрязнений примесями, она выполнена в форме полого цилиндра с внутренним диаметром 510 мм и высотой 700 мм (рис. 2.3). Дополнительно корпус плавильной печи снабжен кессоном, в котором циркулирует вода для охлаждения корпуса печи. В результате действия водяного охлаждения на внутренней поверхности графитовой футеровки образуется гарнисаж, который также работает как огнеупор.

Графитовый электрод диаметром 150 мм установлен в сводовой части печи на электрододержателе, с помощью которого осуществляется управление положением электрода и контролируется подача тока.

Для слива расплава в ковш, печь оснащена механизмом поворота, который установлен на раме и позволяет осуществлять наклон на 80° или 110°.

Заливка расплава в ковш осуществляется при повороте корпуса печи на 80° , в таком положении до 50 кг расплава остается в плавильном пространстве. Полный слив расплава осуществляется при остановке печи в положении наклона на 110° .

Эксплуатация печи должна производиться в соответствии с паспортом 105371 ПС и «Руководством по эксплуатации 105371 РЭ «Печь для приготовления фторфлогопита».

Для заливки расплава в литейные формы используется ковш в форме перевернутого усеченного конуса, устанавливаемая в подставку, служащую для перемещения и наклонов ковша. Для дозированной заливки ковш оснащен траверсой. Эксплуатация ковша для разлива расплава проводилась в соответствии с паспортом 105439 ПС и «Руководством по эксплуатации 105439 РЭ «Ковш для разлива расплава фторфлогопита».

Для термической обработки отливок использовалась электропечь камерная с выдвижным подом СДО-15.12.19/9-5 (рис. 2.4). Размер рабочего пространства печи $2000 \times 1500 \times 1300$ мм, максимальная температура 900°C . Рабочая атмосфера печи – воздух.



Рисунок 2.4 – Печь для термической обработки отливок из слюдокристаллических расплавов

2.3. Физико-химические методы исследования свойств литых слюдокристаллических материалов

2.3.1. Определение пористости

Пористость является показателем, влияющим на эксплуатационные характеристики огнеупорных слюдокристаллических материалов, а именно на стойкость изделий к пропитке содержимым электролизёров. В первой главе отмечалось, что важным является не сам показатель общей пористости, а ее локализация, характер и размер пор. Традиционные методы определения пористости [23] не обеспечивают получения точных сведений об этих параметрах, поэтому использовали рентгеновскую микротомографию [7].

При исследовании материалов методом рентгеновской микротомографии образец последовательно, просвечивается рентгеновским излучением на разную глубину с шагом от 0,1 мкм. В результате формируется трехмерная модель, наиболее полно отражающая внутреннее строение образца.

Рентгеновская микротомография образцов литых слюдокристаллических материалов проводилась на вырезанных из разных частей отливки брусках размером 20x20x20 мм. Использовался томограф марки SkyScan 1178 на следующих режимах просвечивания: энергия гамма-излучения 20 кэВ, время излучения на один снимок 0,8 сек, размер идентифицируемых пор и включений - 0,7 мкм до 0,28 мкм.

2.3.2. Определение стойкости к пропитке в хлоридных расплавах

В первой главе отмечалось, что повышенная пористость огнеупорных материалов способствует пропитки их поверхностного слоя хлоридным расплавом, что приводит к снижению производственных мощностей и раннему выходу электролизёра из строя.

Испытания по определению стойкости литых слюдокристаллических материалов к пропитке расплавом в электролизёре проводили в условиях максимально приближенным к реальным условиям эксплуатации. Использовали образцы размером 30x30x30 мм. При испытании образцы помещали в стальные корзины и окунали в хлоридный расплав (табл. 2.4) при температуре 740–760°C. Расплав приготавливали и поддерживали его температуру в тигельной печи сопротивления. Через каждый час контрольные образцы извлекали, после охлаждения поверхность очищали от хлоридов и взвешивали. Продолжительность пропитки длилась 24 часа.

Степень пропитки определяли как отношение увеличения веса образца после пропитки к первоначальному его весу.

2.3.3. Производственные испытания и определение деградационной стойкости изделий из литых слюдокристаллических материалов

В первой главе отмечалось, что дегазационные изменения футеровки электролизёра в процессе эксплуатации негативно влияют на основные производственные показатели его работы и могут стать причиной аварийной остановки оборудования.

При определении деградационной стойкости в качестве образцов использовались футеровочные изделия бездиафрагменного магниевого электролизёра, изготовленные из литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа, которые в наибольшей степени подвержены износу. Из практики [104] известно, что к таковым относятся пояс переточного канала, элементы угловой защиты и места заделки катодов в заднюю стенку.

Пояс переточного V-образного канала состоит из 15 сборных элементов размером 530x355 мм (рис. 2.5), каждый элемент состоит из двух литых изделий: верхнего и нижнего камней, которые при монтаже между собой соединяются шпунтовым замком (рис. 2.6). Защитный пояс в виде угловых и брусковых элементов для защиты углов и задней стенки электролизера – из 10 отдельных

идентичных элементов размером 680x110x65 мм, общая длина пояса составила 5760 мм (рис. 2.7). Детали из литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа в электролизере были уложены на штанги катодов и выступали над экраном на 20–25 мм. Кладка изделий в задней стенке осуществлялась «внахлестку»: детали перекрывали друг друга ступенчатой площадкой длиной 115 мм. При выполнении футеровки задней стенки электролизера одновременно устанавливали элементы угловой защиты. Каждый элемент имел размеры 410x280x280 мм при толщине стенки равной 65 мм.

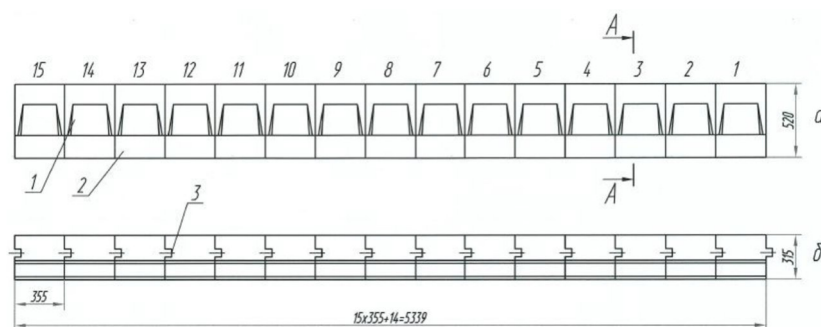


Рисунок 2.5 – Конструкция пояса переточного канала (а, б) магниевое электролизёра из литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового

типа

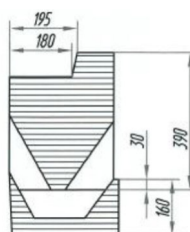


Рисунок 2.6 – Элемент переточного канала в сборе

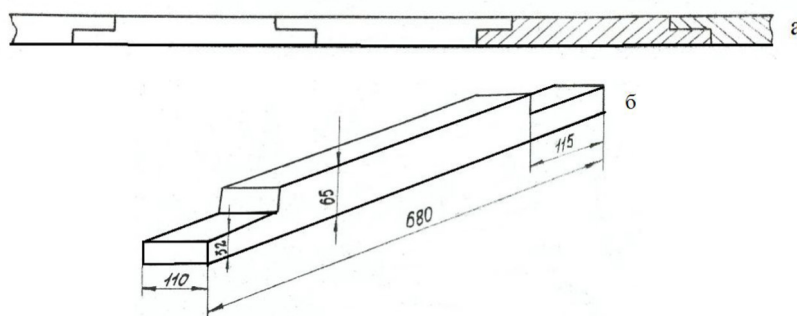


Рисунок 2.7 – Схема кладки защитного пояса задней стенки из слюдокристаллического материала (а) и отдельный брусковый элемент защитного пояса (б)

Технические условия промышленной эксплуатации электролизера с элементами футеровки из литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа были следующие:

- сила тока, кА	160;
- сырьё	карналит;
- выход магния по току, %	82;
- температура электролизёра, °С	665-680;
- концентрация анодного хлора, %	92;

2.3.4. Определение трещиностойкости (эффект Ребиндера)

В первой главе отмечалось, что расплав электролизёра оказывает сильное физическое и химическое воздействие на поверхность футеровки, в частности такое воздействие сопровождается эффектом Ребиндера.

Эффект П.А. Ребиндера был описан в 1928 г., данный эффект возникает при воздействии поверхностно-активного вещества жидкой среды на поверхность твердого тела, в результате возникает адсорбция и снижения прочности поверхностного слоя твердых тел. Применительно к футеровочным изделиям электролизёра данное явление реализуется следующим образом: в результате постоянной резкой смены температур на границе сред воздух-жидкость в элеткролизере возникает «участок ватерлинии», на поверхности которого с наибольшей вероятностью образуются трещины, расплав и элеткролит из элеткролизной ванны проникает в образовавшиеся трещины и в результате механического и химического взаимодействия внутри трещины расклинивает ее, что приводит к выходы изделия из строя. Эффект Ребиндера не заключается в одной только пропитке расплавом, это комплекс специфического взаимодействия твердого тела и агрессивной жидкой среды.

Для того, чтобы оценить, насколько эффект Ребиндера проявляется при эксплуатации футеровочных изделий из литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа и отделить его от обычной пропитки за счёт капиллярной

пористости были проведены испытания по определению термоставоустойчивости. Данные испытания заключались в переменном нагреве образцов в рабочем пространстве электролизера и последующем охлаждении на открытом воздухе. Выдержку в расплаве электролизера проводили в течение 30 минут при 740 °С, охлаждение в проточной воде в течение 10 минут с колебанием температур 19-36 °С. Расчет производили после 2-х теплосмен по формуле (2.1):

$$G = \left(\frac{M_o - M_n}{M_o} \right) * 100\% \quad (2.1)$$

G – расплавопоглощение от адсорбционного взаимодействия, %;

M_o – начальная масса образца, г;

M_n – масса образца после двух теплосмен, г.

2.3.5. Определение теплофизических свойств

В первой главе отмечалось, что литой слюдокристаллический материал для того чтобы обладать коррозионной стойкостью к действию магниезально-щелочных расплавов в условиях работы магниевого электролизёра должен обладать низким коэффициентом линейного расширения и большой теплоемкостью, при этом выдерживать более 40 теплосмен в режиме резкого охлаждения от 750 до 20°С.

Для определения *коэффициента линейного термического расширения* использовали образцы в форме параллелепипеда длиной (50±2) мм и протяженностью наименьшей грани (4,0±0,4) мм. Испытания проводили в интервале температур 20 – 200°С на дилатометре марки NETZSCH DIL 402С в лаборатории Новосибирского государственного технического университета (НГТУ)

Для каждой серии образцов измерения значение ТКЛР образцовой меры $\alpha^{(M)}$ в интервале температур t_1 — t_2 вычисляют по формуле:

$$\alpha_{i,t_1-t_2}^{(M)} = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l - \Delta l'}{t_2 - t_1} + \alpha_{кв} \quad (2.2)$$

Δl —удлинение образца (по показаниям прибора) в интервале температур t_1 — t_2 мм;

$\Delta l'$ — смещение нуля дилатометра в интервале температур t_1 — t_2 мм;

l_0 — длина образцовой меры при комнатной температуре $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, мм;

$\alpha_{\text{кв}}$ — значение ТКЛР кварцевого стекла в интервале температур t_1 — t_2

Для определения *теплопроводности* использовали образцы цилиндрической формы $\varnothing 75$ мм и высотой 65 мм с центральным отверстием диаметром 20 мм. Интервал температур для проведения испытания составлял 200 – 900 °С. Для проведения испытания испытуемые и эталонные образцы с термопарами устанавливали в муфельную печь при температуре 20—25° С и увеличивали температуру до заданной со скоростью 50 °С/ч. При достижении необходимой температуры, добивались выравнивания показаний дифференциальных термопар. Затем с помощью электронагревателя на образцы подавался тепловой импульс. Время действия теплового импульса устанавливали экспериментальным путем в зависимости от высоты испытываемых образцов и состояния их поверхности и фиксировали секундомером.

По экспериментальным данным рассчитывали теплопроводность:

$$\lambda = k_x \sqrt{a}; k_x = \frac{Q}{2F\sqrt{\pi}t_0\sqrt{\tau_0}} \quad (2.3, 2.4)$$

Q – количество тепла, выделяемого электронагревателем за время действия теплового импульса, ккал;

F – площадь соприкосновения электронагревателя с испытываемыми образцами, м²;

t_0 – температура электронагревателя, определяемая по гальванометру 10, град;

τ_0 – время, соответствующее t_0 , ч.

Количество тепла, выделяемое электронагревателем, рассчитывали по формуле:

$$Q = 0,24P \frac{\tau}{1000} \quad (2.5)$$

P – мощность электронагревателя, Вт;

T – время действия теплового импульса, измеряемое секундомером, сек

При определении *термостойкости* использовали образцы размером 20x20x20 мм, определяли минимальный температурный перепад, при котором начинали возникать поверхностные трещины устанавливали визуально, и число теплосмен работы при температурах 700, 900 и 1050°C. Для определения минимального температурного перепада, при котором возникают поверхностные трещины, был использован метод испытаний, состоящий из одного цикла закалки с жесткими условиями нагрева и охлаждения в интервале 1050-20°C и 900-20°C. При определении количества теплосмен нагрев образцов производили в муфельной электрической печи, где их выдерживали в течение 10 минут при температурах 700, 900 или 1050 °C. После прогрева образцы извлекали из печи и быстро опускали в проточную воду на 5 минут. Нагрев и охлаждение повторяли до появления на образцах поверхностных трещин. Показатель термостойкости определяли как среднестатистическую величину по результатам 5 определений.

2.3.5. Определение электроизоляционных свойств

Электроизоляционные свойства огнеупоров относятся к основным эксплуатационным свойствам футеровки магниевых электролизёров. Однако, как отмечается в литературе [9, 20] в процессе эксплуатации эти свойства могут изменяться в результате пропитки футеровки расплавом, поэтому испытания проводили на «чистом» литом слюдокристаллическом материале и на материале уже пропитанном расплавом электролизёра. Испытания проводились в интервале температур 20–750°C в течение 6 часов.

Лабораторная установка для измерения удельного электросопротивления состояла из: электрической печи; упорного электроизолятора; двух пластин из силицированного графита с зачеканенными стальными токоподводами; образца исследуемого материала; стального груза весом 2 кг; компенсационных проводов с мегомметром типа Ф-4100-10 и хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к потенциометру ЭПП-09.

2.4. Методы и оборудование для определения структурных характеристик литых слюдокристаллических материалов

При определении структурных характеристик литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа использовали образцы размером 90x100x110 и 50x50x50 мм (рис. 2.9) и откольные образцы неправильной формы, в тех случаях, когда оценивали характеристики материала, после определённого воздействия (рис. 2.10).



Рисунок 2.9 – Размерные образцы литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа



Рисунок 2.10 – Откольные образцы литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа

При определении структурных характеристик литых слюдокристаллических материалов в рамках задач диссертационного исследования наибольший интерес представляют фазовый и химический состав, морфометрические параметры структуры и динамические изменения фазового состава при плавлении затвердевании и кристаллизации расплава.

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа, с его помощью были установлены кристаллохимические формулы фаз по показателям межплоскостного расстояния и угла дифракции. В исследовании использован дифрактометр XRD-7000 (Япония, Shimadzu). Обработка рентгенограмм производилась с использованием программного обеспечения «XRD 6000/7000 Ver. 5.21». Определение фазового состава анализируемого образца проводили с использованием базы данных «ICDD PDF-4+ 2015». Исследование соответствует «ГОСТ 16865-79 Аппаратура для рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов».

Химический состав образцов литого слюдокристаллического материала был установлен методами аналитической химии, объединенных общим термином силикатный анализ. Данный метод позволяет установить оксидный состав материала, определить потери при прокаливании, установить долю нерастворимого остатка. Силикатный анализ проводится в соответствии с ГОСТ 2642.0-2014 «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Общие требования к методам анализа»; ГОСТ 2642.2-2014 метод определения относительного изменения массы при прокаливании»; ГОСТ 2642.3-2014 методы определения оксида кремния (IV)»; ГОСТ 2642.6-97 методы определения оксида титана (IV)»; ГОСТ 2642.4-97 методы определения оксида алюминия»; ГОСТ 2642.5-97 методы определения оксида железа (III)»; ГОСТ 19728.9-2001 определение оксида марганца (II)»; ГОСТ 2642.8-97 методы определения оксида магния»; ГОСТ 2642.7-97 методы определения оксида кальция»; ГОСТ 19728.11-2001 определение оксидов натрия и калия»; ГОСТ 2642.9-97 методы определения оксида хрома (III)»; ГОСТ 2642.10-86 методы определения пятиоксида фосфора»; ГОСТ 23260.6-78 метод определения содержания серы». В отдельных случаях использовались методики, указанные в ГОСТ 8269.1-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы химического анализа».

Результаты силикатного анализа были использованы в расчете по методу CIPW (В. Кросс, Дж. Иддингс, Л. Пирсон и Г. Вашингтон, 1903 г.) [1] для

определения количественного фазового состава литого слюдокристаллического материала.

Данные о химическом и фазовом составе также дополнительно уточнялись и дополнялись в процессе исследования морфометрических параметров структуры методами петрографического анализа и растровой сканирующей электронной микроскопии.

В ходе петрографического анализа были установлены следующие *морфометрические параметры* структуры: протяженность и ширина слоев основных структурных составляющих, расположение слоев относительно друг друга и коэффициент формы структурных составляющих. Перечисленные характеристики устанавливали методом анализа изображения с использованием программного обеспечения ImageJ-Fiji в соответствии с рекомендациям ISO/TS24597:2011 «Микроручевого анализ. Растровая электронная микроскопия. Методы оценки четкости изображения» ИСО 13322-1 «Анализ гранулометрический. Методы анализа изображений», ИСО 14488 «Материалы на основе твердых частиц. Отбор и деление проб для определения характеристик частиц».

Дополнительно в процессе петрографического анализа были зафиксированы данные о показателях преломления, спайности, интерференции и плеохроизме фаз.

Петрографическое исследование проводили с использованием оптического поляризационного микроскопа Nikon Eclipse E 600 POL в соответствии методик ГОСТ 8269.0-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний» и ISO 10934-1:2002 «Оптика и оптические приборы. Словарь по микроскопии». Использовали образцы в форме петрографических шлифов толщиной 20 мкм. Образцы были изготовлены с помощью комплекса оборудования Discoplan –TS, RotoPol-35 с PdM-Force-2.

Особенности строения и элементного состава отдельных струганых составляющих были установлены методом растровой электронной сканирующей микроскопии (РЭМ) на микроскопе марки Hitachi S-3400N с в соответствии с ГОСТ

Р 8.631-2007. ГСИ. «Микроскопы электронные растровые. Методика поверки», по методу в соответствии с международным стандартом ISO 27911:2011 «Химический анализ поверхности. Растровая микроскопия» и ISO 15932:2013 «Анализ с использованием микропучка. Аналитическая электронная микроскопия».

Динамические изменения фазового состава при плавлении затвердевании и кристаллизации расплава были установлены экспериментально, методом дифференциального термического анализа с использованием анализатора NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx, и аналитически, с использованием программного обеспечения «КОМАГМАТ» и анализа диаграмм состояния.

Методика проведения термического анализа соответствовала международным стандартам DIN 51004 (1994): Thermal analysis (TA). Determination of melting temperatures of crystalline materials by differential thermal analysis (DTA); DIN 51005 (1993): Thermal analysis (TA). Terms; DIN 51006 (1990): Thermal analysis (TA). Principles of thermogravimetry; DIN 51007 (1994): Thermal analysis (TA). Differential thermal analysis (DTA). Principles. Термический анализ проводился в лаборатории АО «Камский научно-исследовательский институт комплексных исследований глубоких и сверхглубоких скважин» (АО КамНИИКИГС) и Пермского государственного национального исследовательского университета (ПГНИУ).

2.5. Методы и оборудование для определения механических свойств литых слюдокристаллических материалов

Среди механических свойств наиболее значимыми для литых слюдокристаллических материалов, изделия из которых работают в условиях магниевого электролизёра, то есть при статических механических нагрузках, являются предел прочности на сжатие и на изгиб. В зависимости от их величины и разницы величин геометрических параметров образцов до и после испытаний, можно судить не только о прочностных, но и об упругих характеристиках материала, таких как модуль упругости и относительная деформация.

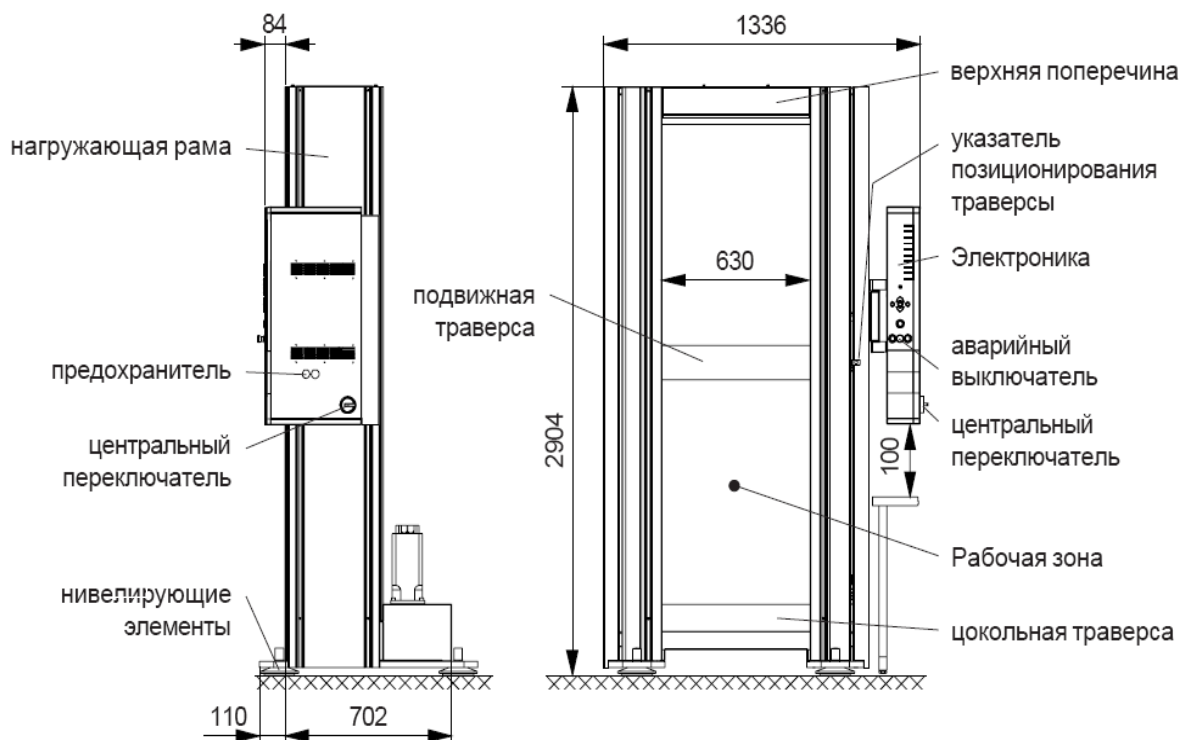
Однако, поскольку данный материал имеет в составе помимо кристаллических фазы с разными механическими характеристиками ещё и стеклофазу, все механические характеристики, устанавливаемые для материала в целом, являются интегральными. Следовательно, данные традиционных испытаний по определению механических свойств не позволяют оценить свойства отдельных фаз в отдельности, а значит при таких исследованиях не могут быть установлены механизмы разрушения и деформации материала, а также это усложняет установление зависимостей, описывающих связь фазового состава и морфометрических параметров структуры с механическими характеристиками. Поэтому помимо традиционных методов механических испытаний в диссертационной работе были задействованы методы наноиндентирования и наносклерометрии.

Традиционные методы определения показателей прочностных характеристик литых слюдокристаллических материалов соответствовали ГОСТ 473.6-72 – предел прочности на сжатие и по ГОСТ 473.8-72 – предел прочности на изгиб. Для испытаний по определению прочности на изгиб использовали образцы квадратного сечения 30x30 мм и длиной 150 мм, для определения прочности при сжатии образцы с габаритами 30x30x30 мм.

Испытаний по определению прочности на сжатие и при трехточечном изгибе проводились на универсальной испытательной машине (УИМ) марки Zwick – Z250 (Германия). В процессе испытаний фиксировали показатели нагрузки, момент инерции, величину деформации и продолжительность испытаний. Управление ходом испытаний и фиксирование их результатов производили с помощью персонального компьютера синхронизированного с установкой []. Общий вид и схема установки УИМ Zwick – Z250 представлены на рисунке 2.11., а технические характеристики в таблице 2.4.



а



б

Рисунок 2.11 – Установка УИМ Zwick – Z250 (германия): а - общий вид установки, б - схематичный общий вид

Таблица 2.4 – Технические характеристики установки для проведения механических испытаний образцов литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа УИМ Zwick – Z250

Показатель	Величина
Наибольшая предельная нагрузка, кН	250
Пределы допускаемой относительной погрешности силоизмерителя, %	± 1
Максимальная скорость перемещения траверсы, мм/мин	600
Высота нижнего рабочего пространства без захватов, мм	1720
Высота верхнего рабочего пространства без захватов, мм	1678
Ширина рабочего пространства, мм	630

Испытания по определению прочности при трехточечном изгибе проводили по схеме, представленной на рисунке 2.12. Образец устанавливали на две неподвижных опоры в виде роликов и пуансоном (сосредоточенная нагрузка) при постоянной заданной скорости проводили нагружение образца в середине пролета между опорами.

Расстояние между центрами опорных роликов составляло 150 мм, диаметр опорных роликов 50 мм, радиус пуансона 15 мм. Скорость нагружения при проведении испытаний была постоянной и составляла 1 мм/мин. Испытания проводили до разрушения образца, все изменяющие параметры фиксировал в режиме реального времени.

Испытания по методу *наноиндентирования и наносклерометрии (нанесение микроразмерных царапин)* [39], позволили выявить базовые механические характеристики, а именно твердость и модуль Юнга, отдельных структурных составляющих литых слюдокристаллических материалов были проведены на установке NanoTest-600 (Micro Materials Ltd., Великобритания). Схема и общий вид

установки представлены на рисунке 2.13, технические характеристики установки представлены в таблице 2.5.

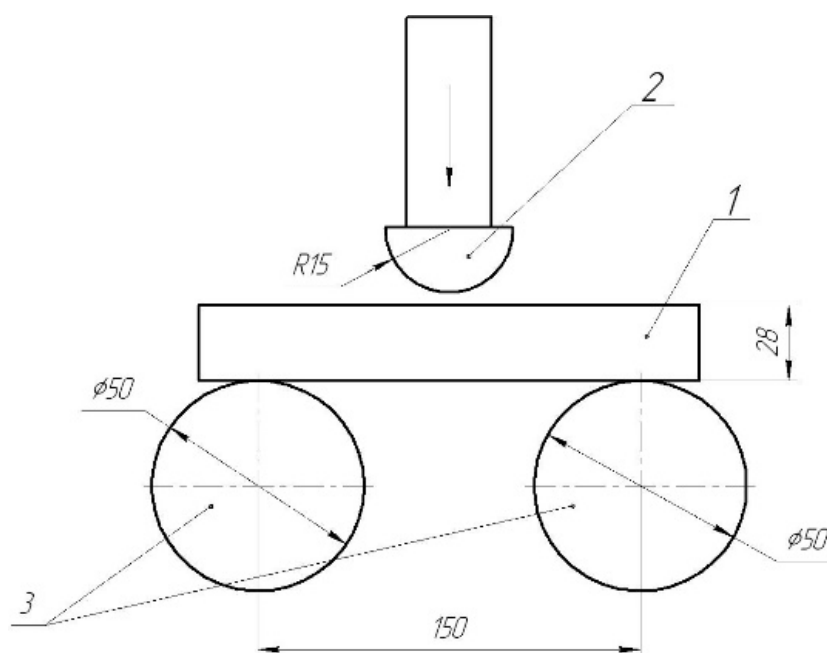
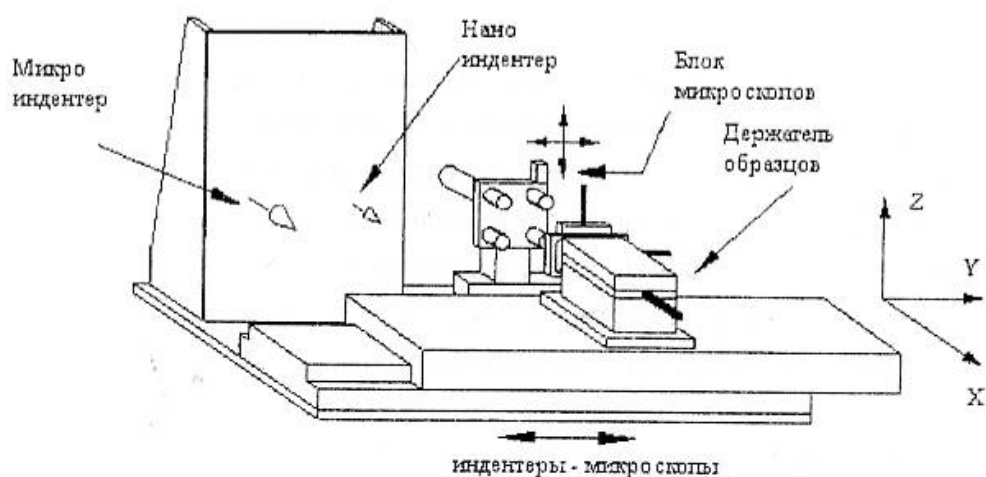


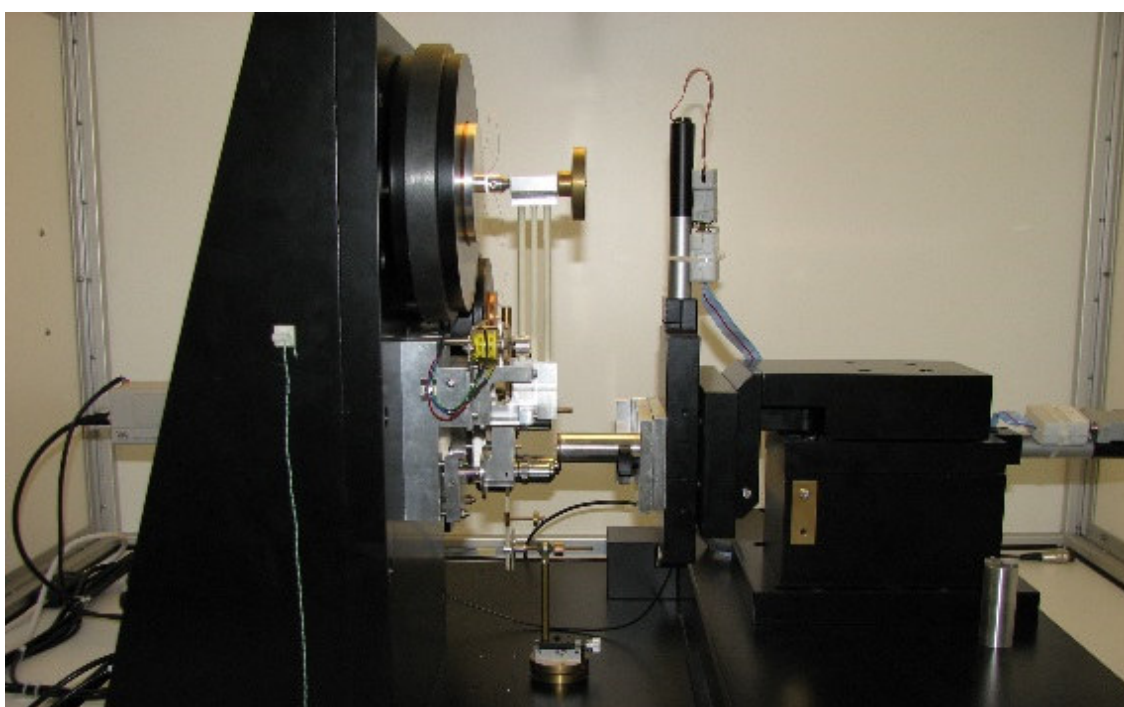
Рисунок 2.12 – Схема проведения испытания на определении прочности при трехточечном изгибе литых слюдокристаллических материалов: 1 – образец, 2 – пуансон, 3 – опорные ролики

Таблица 2.5 – Технические характеристики установки NanoTest-600

Технические характеристики	Измерения в режиме нанотест
Сила нагружения образца	0,1 – 500 мН
Глубина индентирования	до 50 мкм
Температурный диапазон	до 500°С
Толщина образца	от 20 нм
Применяемые типы инденторов	Беркович, конический, кубический



а



б

Рисунок 2.13 – Схема (а) и общий вид (б) установки NanoTest-600 для проведения испытаний по методу наноиндентирования и наносклерометрии

В процессе индентирования и склерометрии фиксировали изменение глубины проникновения индентора от приложенной нагрузки. Поскольку форма индентора заранее известна (индентор Берковича – усеченная трехгранная алмазная пирамидка) такие измерения позволяют установить локальные значения твердости и модуля Юнга без непосредственного измерения площади отпечатка.

При наноиндентировании устанавливали следующие параметры эксперимента: максимальная нагрузка, скорость нагружения, время выдержки при максимальной нагрузке и скорость разгрузки. Регистрация зависимости силы сопротивления P от глубины погружения h или тангенциального перемещения x происходит непрерывно.

При склерометрии индентор внедряли в глубь поверхности под определенной нагрузкой и с заданными параметрами перемещали, нанося на поверхность царапину. Благодаря непрерывным измерениям в процессе экспериментов проводится фиксация изменений параметров в отдельных участках поверхности материала в виде топологической схемы.

Результаты наноиндентирования и наносклерометрии были получены в лаборатории Пермского государственного национального исследовательского университета (ПГНИУ).

2.6. Методология научного исследования

В совокупности анализ проблем обеспечения максимальной производительности и длительности безаварийной эксплуатации футеровки магниевое электролизёра показал, что определяющие значение имеют не сколько показатели физических, механических и структурных характеристик огнеупорных материалов как таковых, сколько то как быстро они подвергаются деградации в таких жестких условиях эксплуатации.

Из теории известно, структура всех слюд представляет собой чередование гексагональных сеток из тетраэдров и октаэдров, сочленяющихся между собой в слои. Это значит, что структура литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа представляет собой слои–пакеты, соединенные между собой мостиковыми мотивами, каждый слой–пакет состоит из соединенных между собой октаэдрических групп, каждая октаэдрическая группа в свою очередь состоит из четырех кремнекислородных тетраэдров, во многих из которых происходит изоморфное замещение Si^{4+} на Al^{3+} , при таком замещении происходит

деформация правильной формы тетраэдра. Центральный катион Al^{3+} смещается к трем вершинам, а связь с четвертым анионом кислорода O^{2-} ослабевает и он замещается на ион F^- . Ионы фтора соединяются с Mg^{2+} , после взаимодействия со фтором у магния остается еще одна вакансия, которая так же занимается фтором, фтор в свою очередь соединяется с ионом калия, таким образом формируется межслоевое пространство в структуре фторфлогопита $KMgF_3$. Кроме слоев-пакетов и межслоеного пространства, в структуре фторфлогопита встречаются включения стеклофазы, которая формируется из катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} и анионов O^{2-} .

Перечисленные особенности строения, заставляет слои-пакеты раздвинуться, в результате чего кислородные поверхности различных слоев не соприкасаются друг с другом, а межслоевые структурные мотивы имеют слабую связь с мотивами самих слоев. Поэтому при термическом воздействии и контакте с агрессивной средой межслоевое мостиковое пространство расширяется и сужается без воздействия на слои, они остаются целыми длительный срок без накопления деформационных изменений и микроразрушений, то есть до начала деградационных изменений существует период с определённой длительностью.

Таким образом, при разработке технологии получения и выборе сырьевых составов для литых слюдокристаллических материалов следует использовать не просто закономерности описывающие взаимосвязь свойств с морфометрическими параметрами структурных составляющих, а учитывать как долго структурные и механические характеристики сохраняются на одном уровне в условиях контакта с содержимым электролизных ванн и какова динамика деградационных изменений в материале.

Следовательно, методология научного исследования диссертации должна включать обязательные эксплуатационные и производственные испытания.

Гипотеза в основе методологии диссертационного исследования сформулирована с учетом вышеизложенных проблем следующим образом: *эксплуатационные параметры литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа и огнеупорных футеровочных изделий из них*

определяются длительностью периода сохранения их структурных параметров до начала деграционных изменений при контакте с магниезиально-щелочными расплавами в условиях электролиза.

Из гипотезы сформулировано положение:

Компонентный состав сырьевой композиции для получения литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа для эксплуатации в условиях контакта с магниезиально-щелочными расплавами в электролизере должен обеспечивать такой химический состав расплава, при котором будет формироваться структура способная длительное время сохранять свои параметры до начала деграционных изменений в ней, а следовательно без потери производственных показателей (выход готового продукта, эксплуатационные показатели электролизера).

Методологическая схема диссертационного исследования представлена на рисунке 2.14.

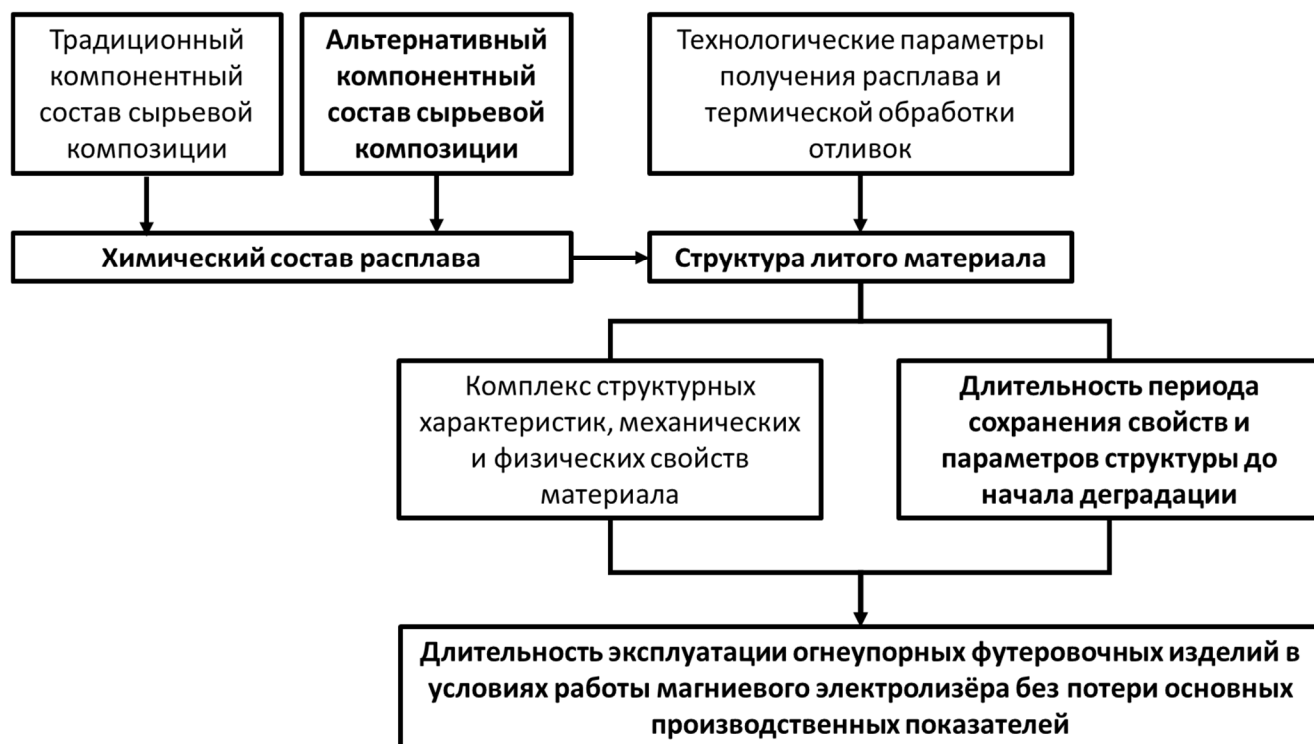


Рисунок 2.14 – Методология диссертационного исследования

Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЛИТЫХ СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ В МАГНЕЗИАЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ

Фазо- и структурообразование при затвердевании и кристаллизации неметаллических силикатных расплавов с содержанием фтора более 1% рассматриваются во многих научных дисциплинах, в частности в геологии и в металлургии [49]. Однако, при изучении данного вопроса в геологии, внимание акцентировано на равновесных условия кристаллизации [82], а в сфере металлургии, напротив рассматриваются крайне неравновесные – с охлаждением на воздухе, как при закалке [6]. В силу особенностей этих подходов закономерности установленные в перечисленных областях, применимы к процессу формирования структуры литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа ограниченно, так как не учитывается влияние процесса термообработки. Помимо термической обработки значительное влияние на процессы структурообразования оказывают ионы фтора в расплаве, некоторые аспекты такого влияния рассматривается в сфере изготовления стекол, однако, данные исследования, также ограниченно применимы в случае слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа, так последние обладают высокой степенью кристалличности. Особенности процессов структурообразования литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа рассмотрены в следующих работах автора [40,112,109,107,111].

3.1 Оценка вероятности образования слоистой структуры материала и выбор сырьевых композиций

Образование слоистой структуры при затвердевании и кристаллизации силикатного расплава с содержанием фтора обеспечивается несколькими

условиями, среди которых наиболее значимыми являются: достаточная растворимость фтора в расплаве [4] и низкая температура солидуса – не выше 1000°C [6]. Последнее определяется тем, что температура образования слоистых флогопитовых фаз ограничивается диапазоном 1000-1200°C.

Растворимость фтора, определяет его возможность в ионно-обменных реакциях в расплаве, в свою очередь зависит от степени полимеризации расплава и количества диоксида кремния в жидкой фазе на протяжении затвердевания и кристаллизации, чем выше оба этих показателя, тем ниже растворимость фтора и соответственно, тем менее вероятно образование слоистой структуры.

Оценить степень полимеризации расплава можно косвенно, по количеству плагиоклаза в составе при затвердевании [27], а также по дигамме состояния « $\text{MeF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO(MgO)}$ ». Для образования слоистой структуры фигуративная точка расплава на диаграмме « $\text{MeF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO(MgO)}$ » должна попадать в поле ликвации на две жидкие фазы.

Для того чтобы оценить вероятность образования слоистой структуры из расплава на основе композиций представленных в таблице 2.1 (глава 2) было определено положение фигуративных точек на диаграмме состояния « $\text{MeF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO(MgO)}$ » и проведен аналитический расчет кривых плавкости для каждого из составов. С использованием программного обеспечения «КОМАГМАТ» для каждого состава были установлены температуры солидуса и ликвидуса, определены составы жидкой фазы в диапазоне этих температур и установлена степень полимеризации расплава (отношение полимеризованной доли (плагиоклаза) к не полимеризованной). Для каждого из составов было проведен расчет величины вязкости жидкой фазы по методу Э.С. Персикова [63].

На рисунке 3.1 представлена диаграмма « $\text{MeF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO(MgO)}$ » с нанесенными фигуративными точками составов, рассматриваемых в диссертационной работе. Фигуративные точки составов на основе габбродолерита расположены в областях, соответствующих расслоению на две жидкие фазы, одна из которых обогащена кремнием, другая кальцием. Фигуративная точка состава на основе чистых оксидов также расположена в зоне расслоения на две жидкие фазы,

но в этом случае состав фаз будет отличаться по обогащенности кальцием и магнием. На рисунке 3.2 представлены кривые плавкости каждого из составов.

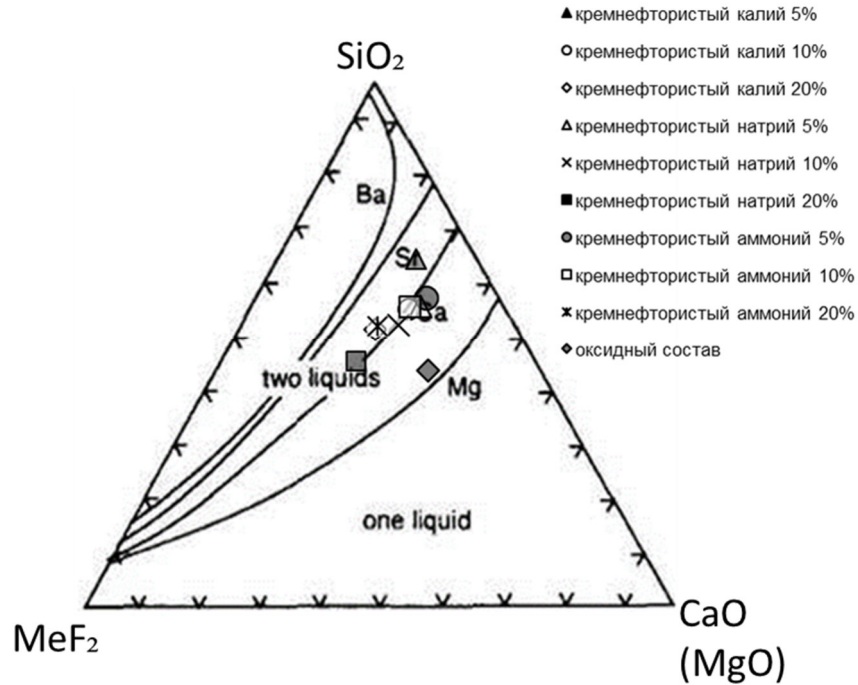


Рисунок 3.1 – Положение фигуративных точек экспериментальных составов на диаграмме состояния « $\text{MeF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO(MgO)}$ »

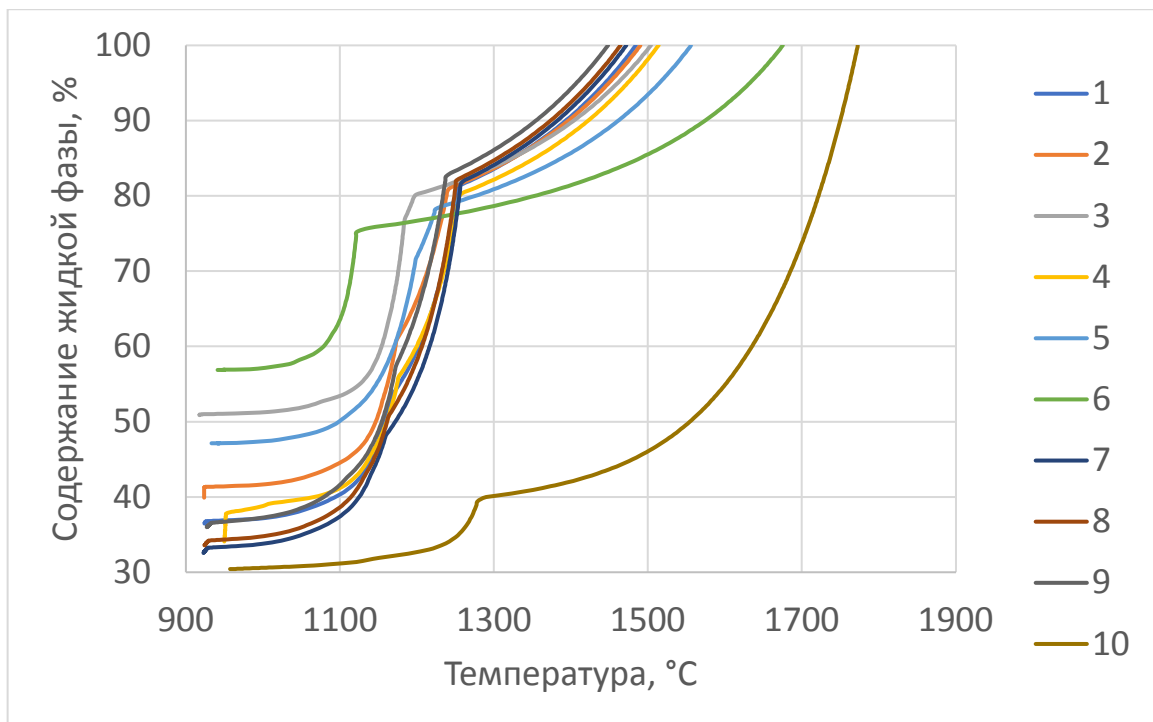


Рисунок 3.2 – Кривые плавкости для составов сырьевых композиций

На кривых плавкости отображен процесс затвердевания и кристаллизации из расплава без учета термической обработки, то есть величина остаточной жидкой фазы соответствует тому количеству фазы, которое будет переходить в стеклофазу при отсутствии термообработки. Количество остаточной жидкой фазы не определяет способность расплава при затвердевании формировать слоистую структуру, однако, это важный показатель с точки зрения, вероятности накопления термических напряжений в отливках при термической обработке. В данном случае наиболее плавный ход кривой при минимальном количестве остаточной жидкой фазы равном 30% зафиксирован для расплава на основе шихты из оксидных компонентов (состав №10), этот состав принимается, как контрольный, так как он гарантирует получения слоистой структуры, о чем известно из работ [97].

Наиболее близкие к контрольному составу принимаются те, количество остаточной жидкой фазы которых не превышает 40%, таковыми являются составы на основе габбродолерита с добавлением 5-10% кремнефтористого калия, 5% кремнефтористого натрия и 5-20% кремнефтористого аммония (составы №1,2,4,7,8,9).

В таблице 3.1 представлены данные о величинах ликвидуса и солидуса экспериментальных составов. Согласно аналитическим данным, температура солидуса всех экспериментальных составов укладывается в интервал 917-952°C, что соответствует условиям необходимым для получения слоистой структуры и близко к величине температуры солидуса контрольного состава, которая составляет 952°C.

Наиболее высокая температура ликвидуса 1772,58°C соответствует оксидному составу, принятому в качестве контрольного. Температура ликвидуса составов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористых солей находится в диапазоне 1448-1675°C. Значительная разница в температурах ликвидуса, при относительно небольшой разнице температур солидуса, объясняется, тем, что в экспериментальных составах содержание оксида алюминия составляет 14,9-17,7%, что выше, чем содержание оксида алюминия в контрольном составе, у которого этот показатель равен 10,37%. Оксид алюминия не только

способствует снижению температуры ликвидуса [2], но и как показывают исследования [5], увеличивает растворимость фтора при концентрации в расплаве оксида алюминия выше 10%.

Для того чтобы оценить влияние химического состава шихты на температуру ликвидуса, его можно выразить через отношение N (4.1):

$$N = M_c \frac{(F^- + Na_2O + K_2O)}{100} \quad (3.1)$$

M_c – алюмосиликатный модуль = SiO_2/Al_2O_3 ;

F^- , Na_2O , K_2O – содержание соответствующих компонентов в сырьевой композиции, мас%.

Данные о величине отношения N представлены в таблице 3.1. Для контрольного состава величина отношения N составляет 0,63, наиболее близкими к нему по данному параметру являются составы с 20% содержанием добавок кремнефтористых солей (составы № 3,6,9).

Таблица 3.1 – Температуры ликвидуса и солидуса и показатель N для экспериментальных составов шихтовых композиций

№ состава	Т, °С		N
	ликвидус	солидус	
1	1484,28	923,81	0,26
2	1490,28	923,71	0,36
3	1503,9	917,38	0,60
4	1513,7	949,69	0,29
5	1555,95	933,07	0,41
6	1675,21	940,83	0,66
7	1471,83	922,57	0,26
8	1464,41	923,76	0,36
9	1448,13	927,06	0,59
10	1772,58	952,42	0,63

При анализе данных о величине температуры ликвидуса при разных значениях отношения N выявлено, что вид используемой добавки влияет на характер взаимосвязи (рис. 3.3).

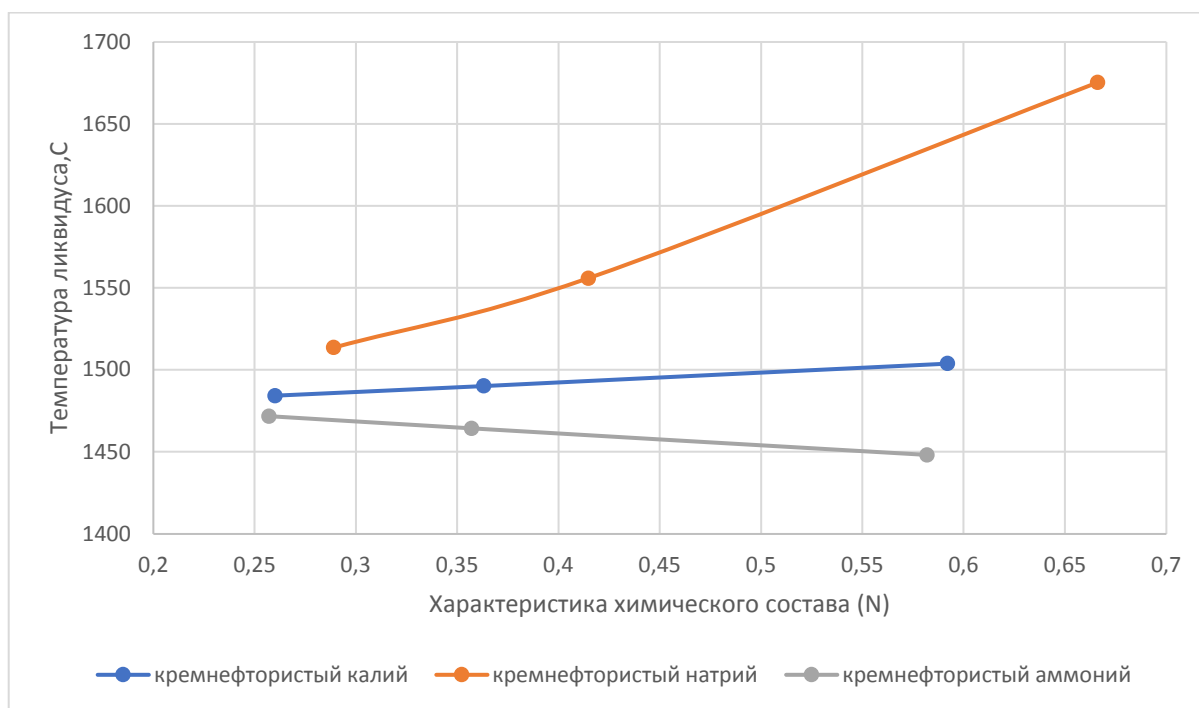


Рисунок 3.3 – Взаимосвязь температуры ликвидуса с показателем N для составов с разными добавками на основе габбродолерита

При использовании в качестве добавки к габбродолериту кремнефтористого натрия характерна зависимость с более резким подъемом, чем для составов, в которых в качестве добавки использовались кремнефтористый калий и аммоний. Важным наблюдением является, то что с увеличением количества кремнефтористого калия температура ликвидуса возрастает, а при использовании кремнефтористого аммония с увеличением количества добавки наоборот снижается, что обусловлено наличием большего числа летучих соединений при плавлении шихты, что указывает на вероятность образования повышенной пористости при затвердевании.

Степень полимеризации расплава влияет на вероятность формирования слоистой структуры в температурном интервале от температуры ликвидуса до 1150°C, поскольку ниже этой границы происходит кристаллизация слоистой фторфлогопитовой фазы и поэтому важно, чтобы растворимость фтора в расплаве перед этим была максимально возможной. Степень полимеризации оценивалась, как доля расплава, соответствующая по составу плагиоклазу, так как из литературы

известно [6] что в данном температурном интервале она образует протяженные структурные мотивы. Изменение полимеризации расплава в указанном диапазоне температур для расплавов на основе экспериментальных и контрольной сырьевой композиции представлены на рисунке 3.4.

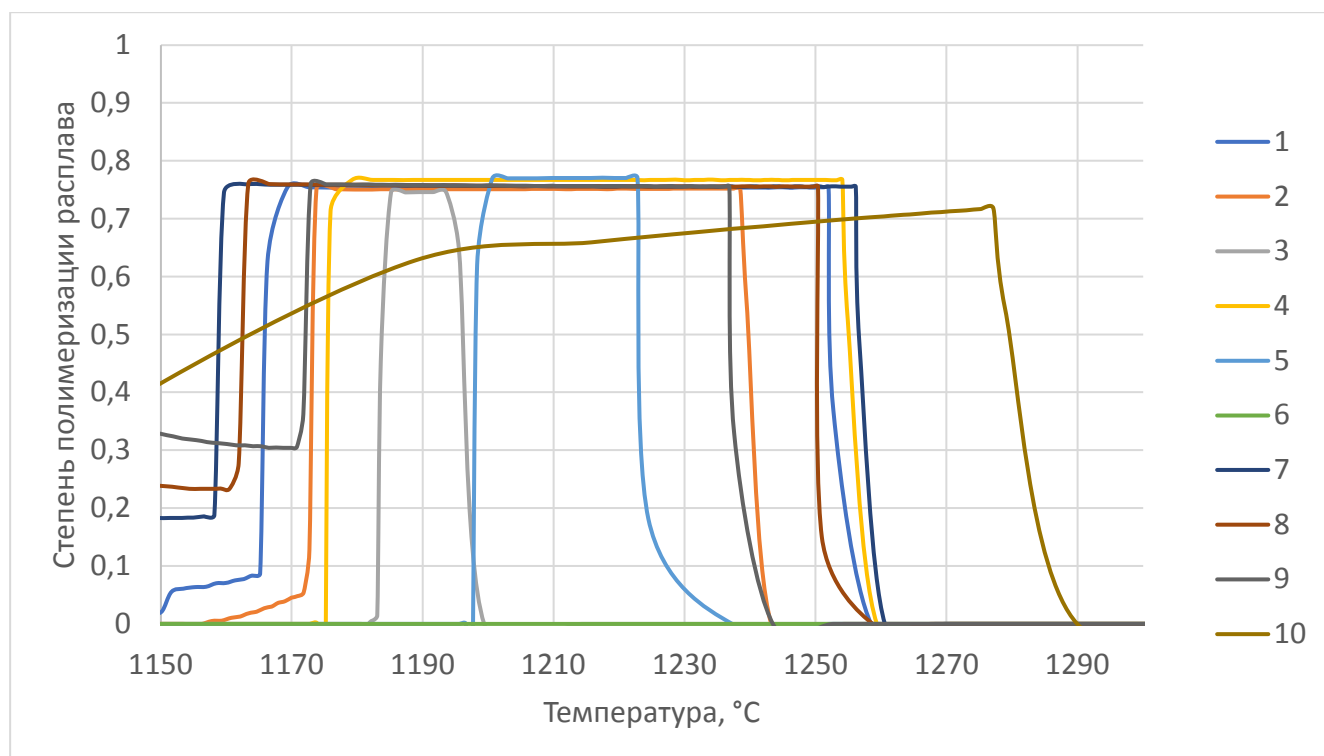


Рисунок 3.4 – Зависимость степени полимеризации расплавов в интервале температур от ликвидуса до 1150°C

Степень полимеризации контрольного состава при температуре 1150°C составляет 0,42, при этом все экспериментальные расплавы показывают на наименьшую степень полимеризации, минимальные показатели до 0,1 у составов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в диапазоне 5-20% и натрия в диапазоне 5-10%.

Для того чтобы наиболее полно оценить динамику изменения жидкой фазы в процессе затвердевания и кристаллизации расплава в качестве критерия использован алюмосиликатный модуль M_c . На рисунке 3.5 показана динамика изменения M_c жидкой фазы для всех составов. Для контрольного состава уровень алюмосиликатного модуля изменяется плавно с характерным подъемом до 1,9 к 900°C, для экспериментальных составов характерно наличие скачка с резким

ростом в диапазоне от 1250 до 1100°C и плавным последующим снижением до конечного уровня. Для составов с добавлением кремнефтористого аммония показатель M_c по достижению температуры солидуса составляет от 1,5 до 2,0 что в целом ниже показателя контрольного состава. Составы с добавлением кремнефтористого калия по достижению температуры солидуса обеспечивают показатель M_c в диапазоне 2,3-2,5, а составы с добавлением кремнефтористого натрия в диапазоне 2,8-3,3, что значительно выше контрольного показателя и близко к верхней границе рекомендованного уровня 3,0 [5].

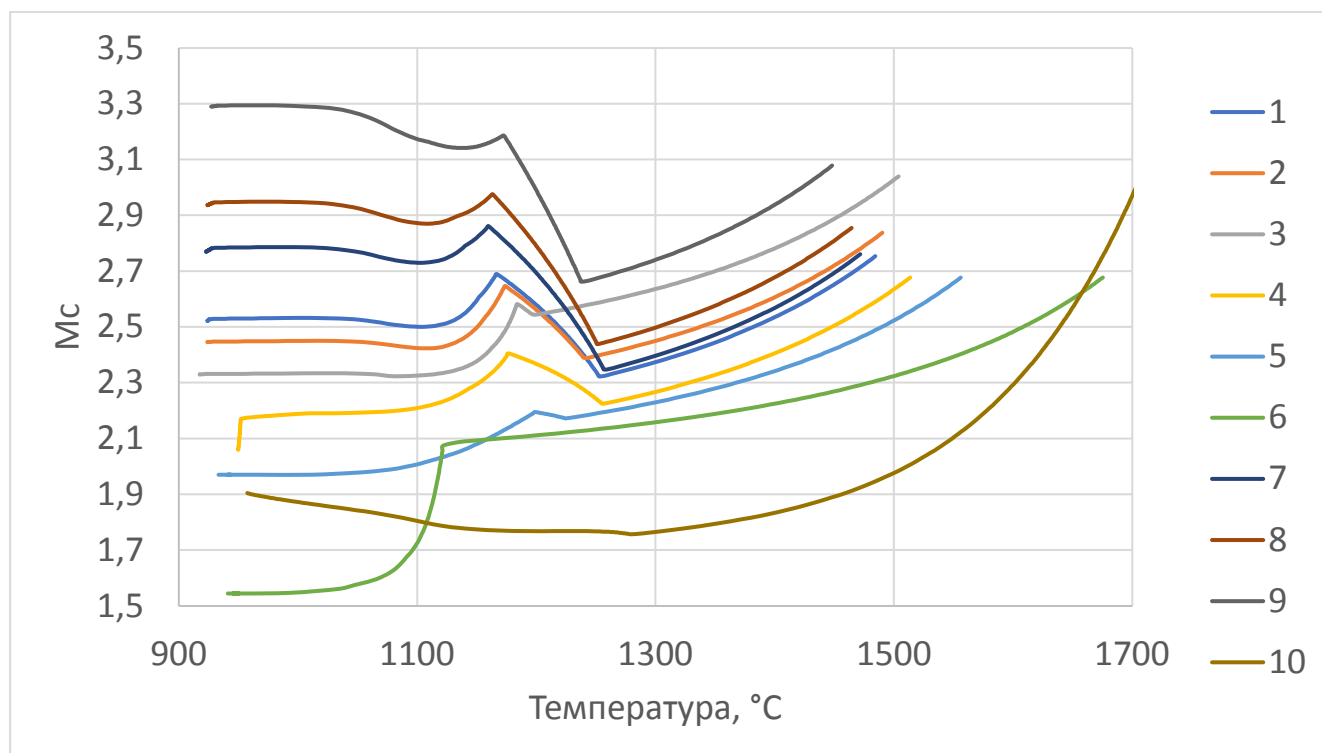


Рисунок 3.5 – Динамика изменения величины алюмосиликатного модуля M_c в процессе охлаждения расплава для всех сырьевых композиций

В результате проведенной оценки вероятности достижения слоистой структуры установлено, что в наименьшей степени такая вероятность обеспечивается составами с кремнефтористым аммонием, а в наибольшей относительно контрольного состава с добавлением кремнефтористого калия.

Для контрольного состава и составов с добавлением кремнефтористого калия проведена аналитическая оценка вязкости в диапазоне температур 1000-1300°C (рис. 3.6). Выявлено, что в указанном интервале температур $\lg \eta$ контрольного

расплава изменяется в диапазоне 5,09-8,26, а у составов с добавлением кремнефтористого калия $\lg\eta$ диапазоне 4,0-7,9. То есть вязкость расплавов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия даже ниже, чем у контрольного.

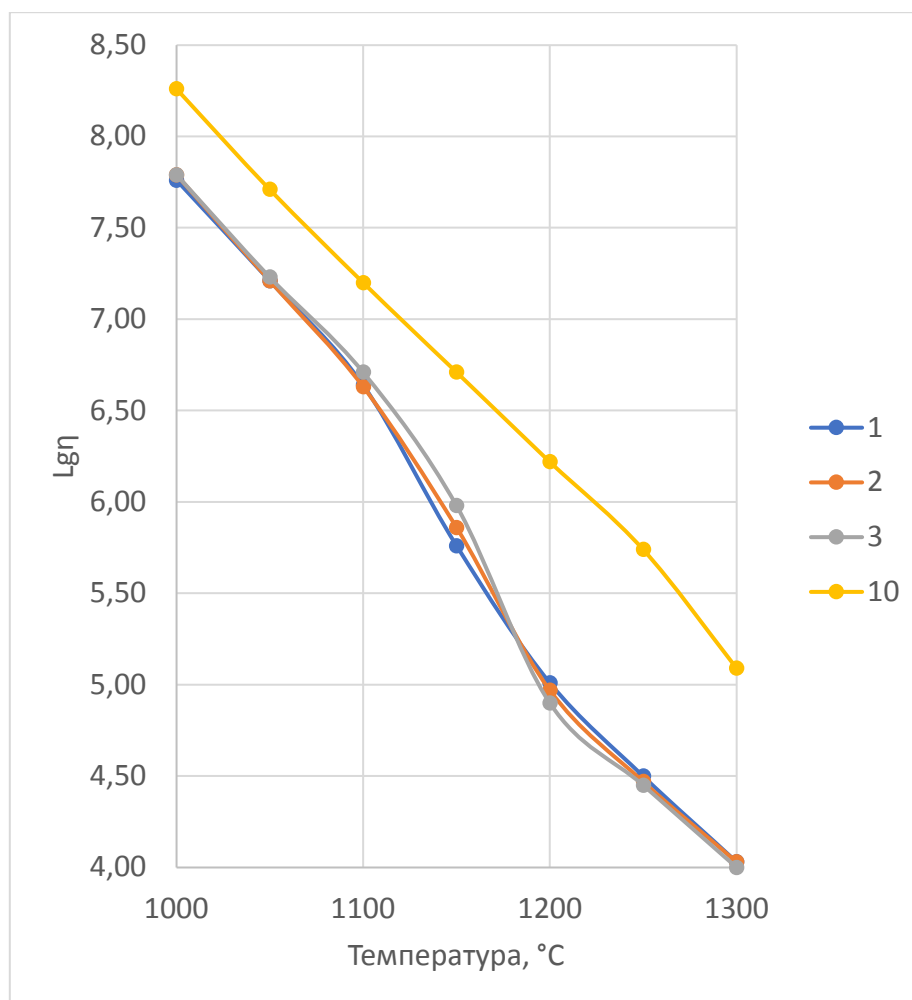


Рисунок 3.6 – Величина $\lg\eta$ вязкости расплавов в диапазоне температур 1000-1300°C

Таким образом, выявлены следующие условия, обеспечивающие формирование слоистой структуры литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа, предназначенных для работы в условиях магниевого электролизёра:

- положение фигуративной точки состава на диаграмме « $\text{MeF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO(MgO)}$ » в области двух несмешивающихся жидкостей;

- остаточное количество жидкой фазы при форсированном охлаждении и кристаллизации без термообработки не должно превышать 40%;
- температура солидуса расплава в интервале 920-950°C;
- алюмосиликатный модуль расплава изменяется в процессе охлаждения в интервале 1,8-3,3;
- степень полимеризации расплава при температуре 1150°C в интервале 0,1-0,45;
- произведение алюмосиликатного модуля на отношение суммарного содержания фтора и оксидов натрия и калия в составе расплава к 100 в диапазоне 0,4-0,65.

Указанные условия обеспечивают формирование слоистой структуры, показатель вязкости расплава $l\eta$ в интервале температур 1000-1300°C от 4 до 8.

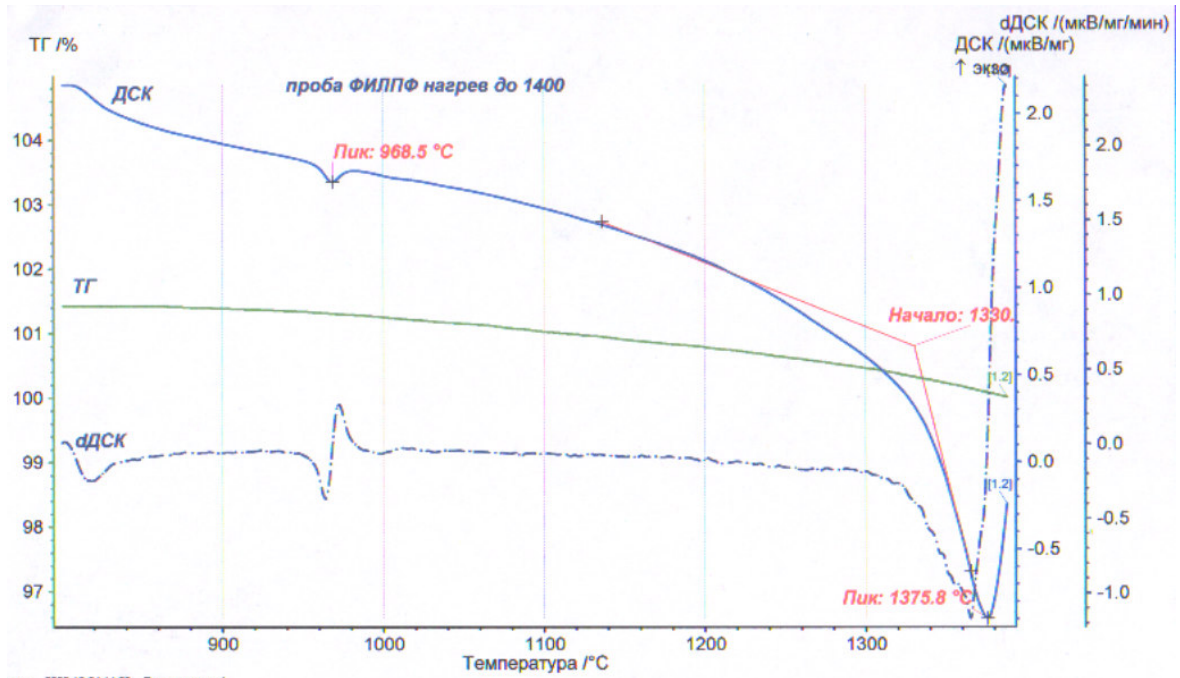
Наиболее полно указанным требованиям соответствует оксидный состав, принятый за контрольный и составы на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 5-20%.

3.2. Физико-химические процессы в расплавах литых слюдокристаллических материалов

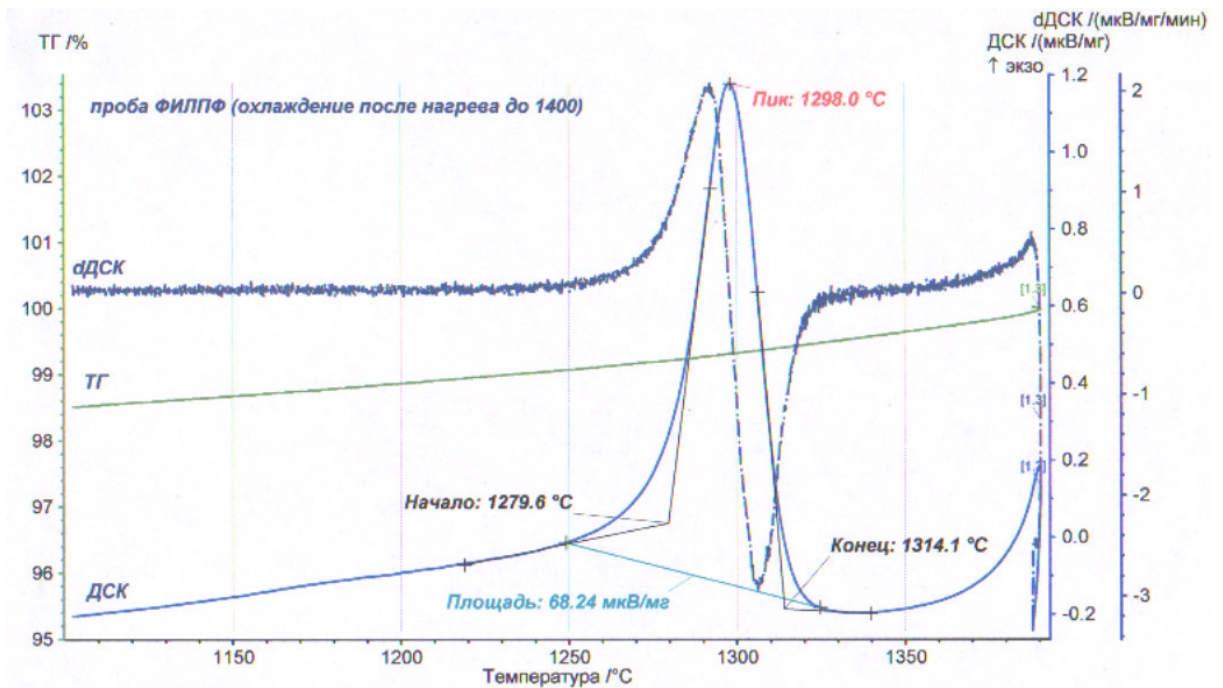
Для того чтобы оценить последовательность структурных изменений при затвердевании и кристаллизации расплавов на основе оксидной сырьевой композиции и составов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия были проведены исследования с применением термического анализа. На рисунке 3.7 представлены полученные термограммы.

Наиболее значимыми, подтверждающими наличие слоистой структуры и аксессуарных минералов цепочного характера, являются два эндотермических пика зафиксированные при плавлении. Первый при температуре 960-970°C, что характерно для силикатных фаз цепочного строения (в данном случае это указывает на образование аксессуарных минеральных фаз), второй при температуре

1350-1380°C, что указывает на плавление слоистых и слюдянистых минеральных формаций. При охлаждении зафиксирован экзотермический пик при температуре 1250-1300°C, что указывает на формирование более низкотемпературной слоистой фазы.



а

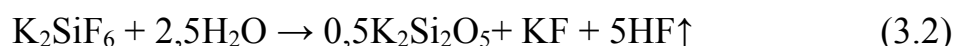


б

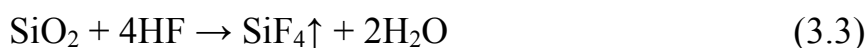
Рисунок 3.7 – Термограммы составов на основе оксидов и габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия: а – нагрев, б - охлаждение

Кроме характеристических пиков на ранних стадиях нагревания при температурах 100–400°C зафиксированы колебания, указывающие на удаление гигроскопической и кристаллизационной воды, что способствует увеличению скорости твердофазных реакций между компонентами сырьевой композиции. В интервале температур 400–450°C в результате твердофазных реакций образуются летучий HF и фторид калия KF. В составе с добавлением кремнефтористого калия последний подвергается пирогидролиту и термическому разложению.

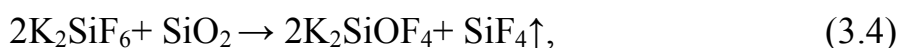
В общем виде реакция имеет вид:



Образовавшийся HF реагирует с компонентами шихты с образованием фторидов и оксифторидов, что связано с сильной сольватацией фтор-иона в HF. Взаимодействие кремнезема с HF при температуре 250–400 °C приводит к «выгоранию» кремния:



Кроме того, избыток кремнезема взаимодействует с кремнефтористым калием:



Перечисленные реакции завершаются при достижении температуры 550–600 °C, после кремнефтористый калий разлагается:



Продукты разложения взаимодействуют с компонентами шихты (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO), в результате образуются легкоплавкие эвтектические соединения (KAlF_4 , K_3AlF_6 , KMgF_3 и др.).

При температуре 573°C в габбродолерите происходит полиморфное превращение кварца $\beta \rightarrow \alpha$, которое сопровождается увеличением объема зерен кварцевого песка ($\Delta V = + 2,4 \%$) и его растрескиванию, что способствует увеличению скорости плавления.

Первичная жидкая фаза образуется при плавлении эвтектик.

Повышение температуры до 700-800 °С приводит к увеличению количества K_3AlF_6 , продолжают твердофазные реакции на границах зерен периклаза и кварцевого песка, начинается образование форстерита:



В результате взаимодействия форстерита с кремнезёмом образуется клиноэнстатит $MgSiO_3$, который участвует в реакциях замещения $Mg^{2+} \leftrightarrow Si^{4+}$

Продукты твердофазных реакций и непрореагировавшие компоненты вместе с жидкой фазой образуют плотную спекшуюся массу. Спек с повышением температуры до 900-1000 °С плавится, количество жидкой фазы увеличивается, она становится преобладающей. Выше 900 °С, изменения кристаллической решетки кремнезема в результате полиморфных превращений (α -кварц \rightarrow α -тридимит, 870 °С, $\Delta V = + 11,6 \%$) ускоряют диффузионное взаимодействие SiO_2 и MgO .

Фазообразование фторфлогопита происходит при образовании и взаимодействии промежуточных соединений:



Гомогенизация расплава происходит при более высокой температуре 1300–1400°С.

Важным аспектом плавления составов на основе габбродолерита и кремнефтористого калия является восстановление железа. Для получения слоистых фаз ионы железа в расплаве является нежелательным компонентом и в контрольном оксидном составе оно присутствует в виде примесей. Избавится от соединений железа в природном сырье на подготовительных этапах невозможно. Однако, электродуговой процесс плавления обеспечивает восстановление железа и его удаления из расплава за счет отделения и осаждения, через последовательное уменьшение степень окисленности расплава $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ и процесс $Fe^{2+} \rightarrow Fe_{мет.}$

Интенсивность процессов восстановления зависит от продолжительности контакта расплава с графитовым электродами. Расплав металлической фазы, накапливающийся на подине в ходе плавки, в результате восстановления железа вторично окисляется за счет кислорода и Fe^{3+} силикатного слоя. При этом происходит угар углерода и кремния.

Как отмечалось ранее в результате термического разложения габбродолерита выделяются пары воды, однако, помимо этого, в условиях электродугового плавления образуется CO. Именно оксид углерода взаимодействует с оксидами железа в шихте на данной стадии. В интервале температур 700-800°C протекают следующие реакции: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2\uparrow$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2\uparrow$.

С увеличением жидкой фазы возникает непосредственный контакт расплава с электродом и твердыми частицами углерода отделившимися от него. Протекает разложение минералов, образование вторичных минеральных фаз и восстановление кремния и железа. В контексте изучения разделения силикатной и металлической фазы наибольший интерес естественно представляют процессы восстановления кремния и железа.

С участием железа протекают следующие реакции:



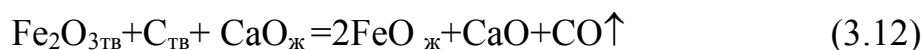
Металлическое железо не только образует нуклеации и начинает отделяться от силикатной, но еще и взаимодействует с углеродом, образуя Fe_3C .

Нуклеации металлического расплава распределяются в силикатном расплаве в форме сферических капель, на этом этапе устанавливается «промежуточное равновесие», при котором так же протекают реакции (в квадратных скобках составляющие металлической фазы):



В результате всех описанных процессов формируются достаточно крупные капли металлической фазы в силикатной, они за счет гравитационных сил, плотности, поверхностного натяжения и вязкости оседают на дне печи.

Наличие ионов кальция оказывает ингибирующее воздействие на процесс восстановления железа, поэтому полного восстановления не происходит, так как протекают следующие реакции:

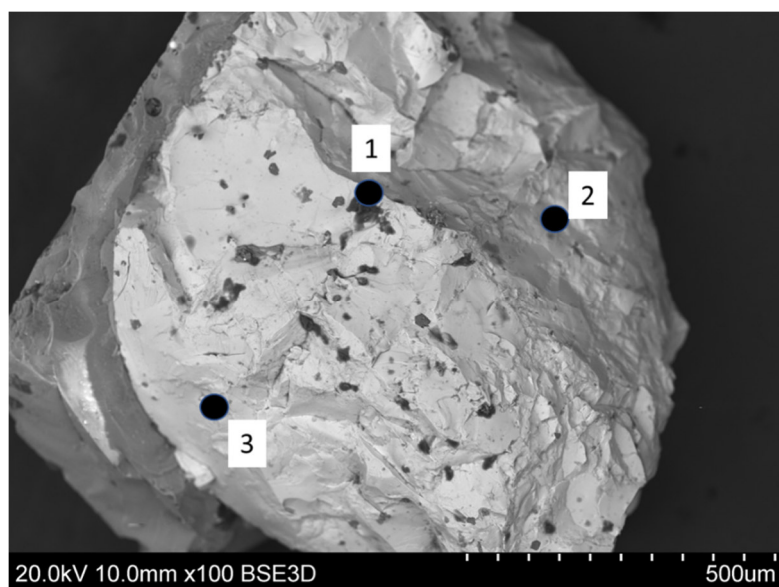


При экспериментальных плавках образцы на основе габбродолерита и кремнефтористого калия были раздроблены, в них обнаружались сферические образования с металлическим матовым блеском. Для дальнейшего исследования сферы были отделены от литого образца механическим способом. Обнаруженные сферы были исследованы методом сканирующей растровой электронной микроскопии, состав отдельных частиц был установлен методом рентгеноспектрального микрозондового анализа (рис. 3.8).

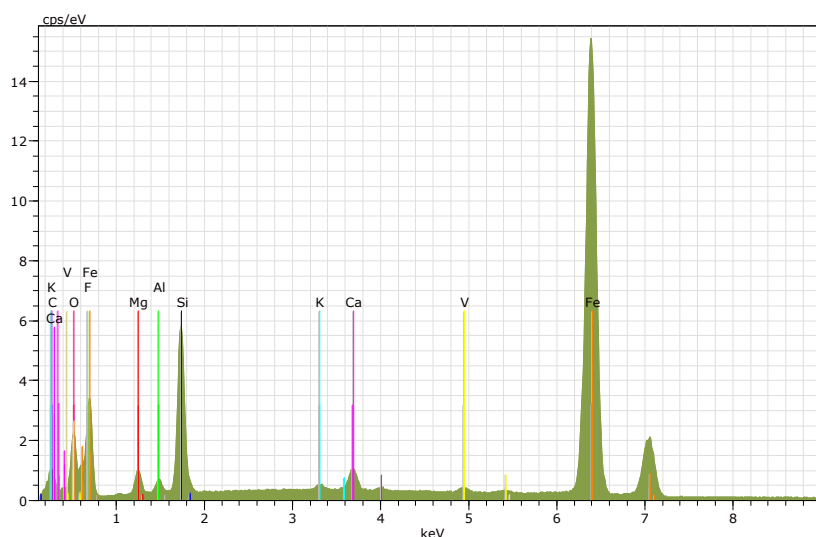
При исследовании, механически отделенных, сфер, установлено что они имеют размер 400-900 мкм, состав сфер представлен в таблице 3.2, он соответствует железокремниевому сплаву с содержанием основных компонентов, мас. %: Fe – 77,1-78,9; Si – 12,1-14,4.

Таблица 3.2 – Элементный состав металлического образца

Содержание элемента, мас. %	Точка замера		
	1	2	3
O	3,40	4,00	3,70
Si	12,10	14,40	13,20
P	4,00	3,20	3,60
Ti	0,50	0,30	0,40
Cr	0,50	0,40	0,50
Mn	0,60	0,60	0,60
Fe	78,90	77,10	78,00
Na	0,10	0,10	0,10
K	0,01	0,01	0,01
Ca	0,01	0,01	0,01
Al	0,01	0,01	0,01
Mg	0,10	0,10	0,10
S	0,90	1,20	1,10



а



б

Рисунок 3.8 – Сферическое образование в образце литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористых солей после электродуговой плавки: а – внешний вид, б - спектральный анализ

Таким образом, в процессе структурообразования литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового состава из расплава на основе сырьевой композиции из габбродолерита с содержанием кремнефтористого калия в диапазоне 5-20% основными процессами, обеспечивающими слоистое строение, являются разложение кремнефтористого калия, образование легкоплавких эвтектик и восстановление железа до образования ферросилиция.

3.3. Особенности микроструктурных составляющих литых слюдокристаллических материалов

3.3.1. Особенности структуры литых слюдокристаллических материалов, полученных из оксидных сырьевых композиций

Основные морфометрические особенности структуры и идентификация составляющих были проведены петрографическим анализом, устанавливались характеристики преломления, характер спайности и интерференция. Анализом изображений были уточнены морфометрические параметры структурных составляющих.

При исследовании образцов литых слюдокристаллических материалов на основе оксидной сырьевой композиции, принятой за контрольную, выявлено, что основная масса структуры представлена составляющими с интенсивной многоуровневой интерференцией (рис. 3.9, а), совершенной спайностью (рис. 3.9, б) и показателем преломления в интервале 1,590–1,550, что соответствуют слоистым минеральным фазам фторфлогопита. Присутствуют акцессорные минеральные составляющие, которые при наблюдении в скрещенных призмах имеют серый и серо-красный цвета (рис. 3.9, в) и одноуровневую интерференцию, идентифицируются как плагиоклазы. Присутствуют также составляющие с двухуровневой интерференцией, идентифицированные как орто- и клинопироксены. Стекло-фаза не обладает интерференцией, в ней встречаются поры, реже трещины. Структура образцов неравномерна, выделяется корковая/периферическая (рис. 3.9, г) и центральная (рис. 3.9, д) зоны.

Результаты определения морфометрических характеристик основных структурных составляющих, идентифицированных как слоистые минеральные фазы представлены в таблице 3.3.

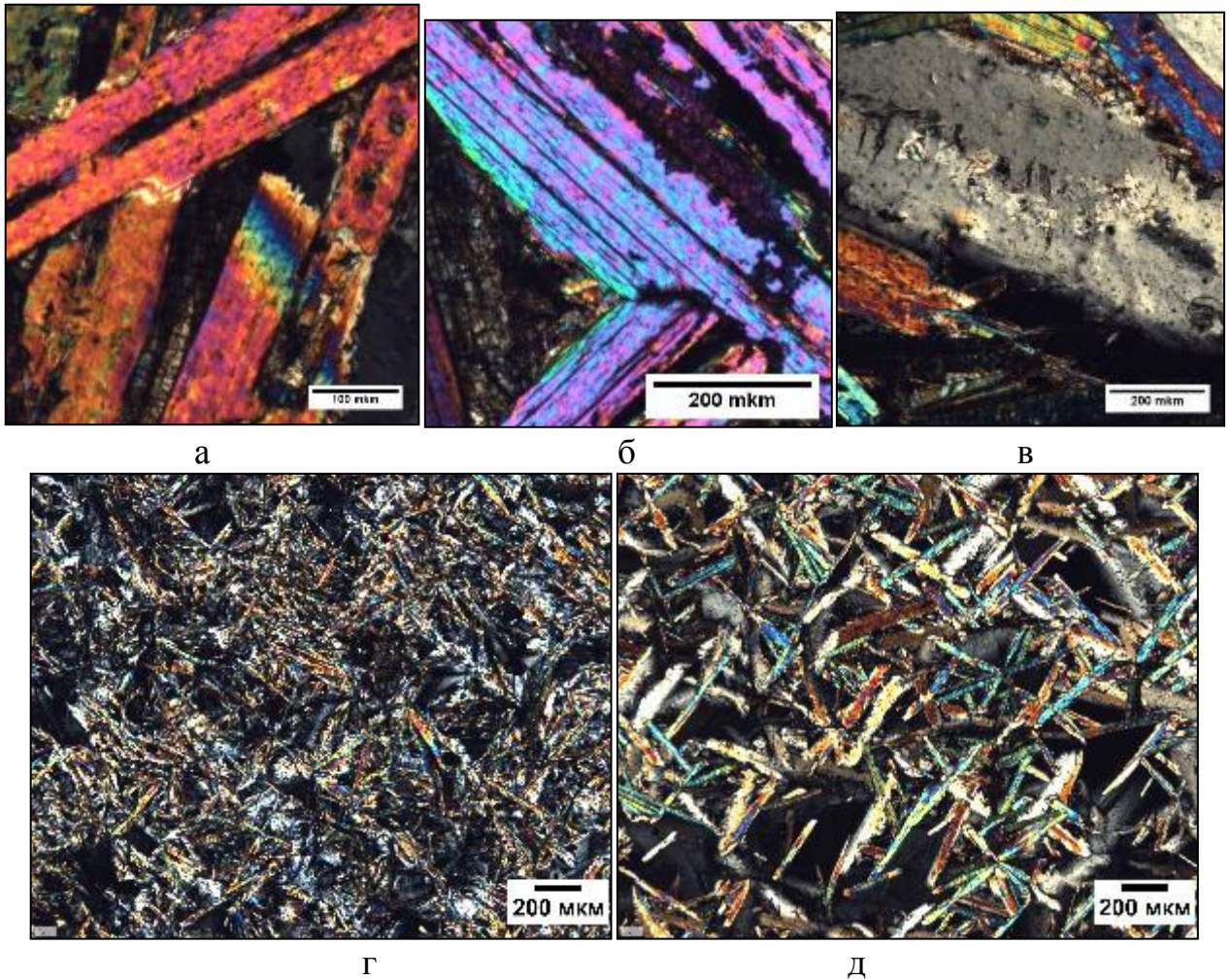


Рисунок 3.9 – Структура образцов материала при оптической микроскопии (петрографический анализ): а – многоуровневая интерференция, б – совершенная спайность, в – плагиоклаз, г - периферическая зона, д – центральная зона

Таблица 3.3 – Морфометрическая характеристика структурных составляющих

№ образца	Протяженность зерна фторфлогопита в центральной зоне, мкм	Протяженность зерна фторфлогопита в корковой/ периферической зоне, мкм	Коэффициент сферичности зерна фторфлогопита, у.е.
1	890,29±9,70	915,00±10,11	0,37±0,05
2	615,74±8,80	1015,52±14,25	0,41±0,02
3	107,25±5,25	350,45±10,15	0,45±0,04
4	110,56±8,74	244,63±8,76	0,44±0,06
5	72,33±3,80	210,11±5,14	0,48±0,04

Методами сканирующей растровой электронной микроскопией и рентгеноспектральным микрозондовым анализом выявлено, что пластинчатость структуры разупорядочена, отдельные слои располагаются параллельными тяжами образуя пакеты или «снопы». Многочисленные пакеты пересекаются под углом относительно друг друга (рис. 3.10). На границе срастания тяжей и пересечении пакетов образуются микроразрушения (рис. 3.10, д). В таблице 3.4 представлен элементный состав слоистых структурных составляющих. Подтверждается принадлежность основной фазы к фторфлогопиту, по содержанию фтора в количестве 10,2-13,5%.

Рентгенофазовым анализом (рис. 3.11) установлены межплоскостное расстояние и угол дифракции фаз (табл. 3.5). Слоистая фаза соответствует кристаллохимической формуле $KMg_3(Si_3Al)O_{10}F_2$. Акцессорные минералы соответствуют следующим фазам: $((Na,Ca)_{0,3}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$, $Na_3(Al_2,Mg_3)(Si_7Al)O_{22}(OH,F)_2$, $Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4$, $Ca_3Fe_3(SiO_4)_3$, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, $K_2Ca(SO_4)_3$, FeO , $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, $Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2$, FeS , Fe_2O_3 , K_2SiF_6 .

Таблица 3.4 – Элементный состав слоистых структурных составляющих литых слюдокристаллических материалов на основе оксидного компонентного состава

Содержание элемента, мас. %	№ пробы				
	1	2	3	4	5
O	37,00±0,90	36,53±0,10	37,52±0,80	38,46±1,05	38,02±1,25
F	11,10±0,80	11,19±0,20	13,37±0,50	13,29±0,90	13,07±1,20
Na	0,70±0,30	0,79±0,45	1,09±0,04	0,80±0,02	0,69±0,03
Mg	18,20±0,10	18,12±0,22	17,13±0,07	16,98±1,25	16,83±1,20
Al	6,20±0,20	6,14±0,17	5,45±0,08	5,39±0,08	5,35±0,90
Si	17,00±0,50	16,83±0,40	15,25±1,02	15,68±1,15	15,35±0,80
S	0,30±0,01	0,40±0,01	0,40±0,02	0,50±0,03	0,50±0,04
K	8,40±0,07	8,12±0,09	7,92±0,25	7,89±0,74	8,51±0,60
Ca	0,90±0,009	1,09±0,01	0,99±0,009	0,90±0,01	0,79±0,03
Fe	0,06±0,01	0,04±0,009	0,02±0,007	0,05±0,009	0,04±0,008
P	0,004±0,001	0,004±0,001	0,004±0,001	0,004±0,001	0,004±0,001

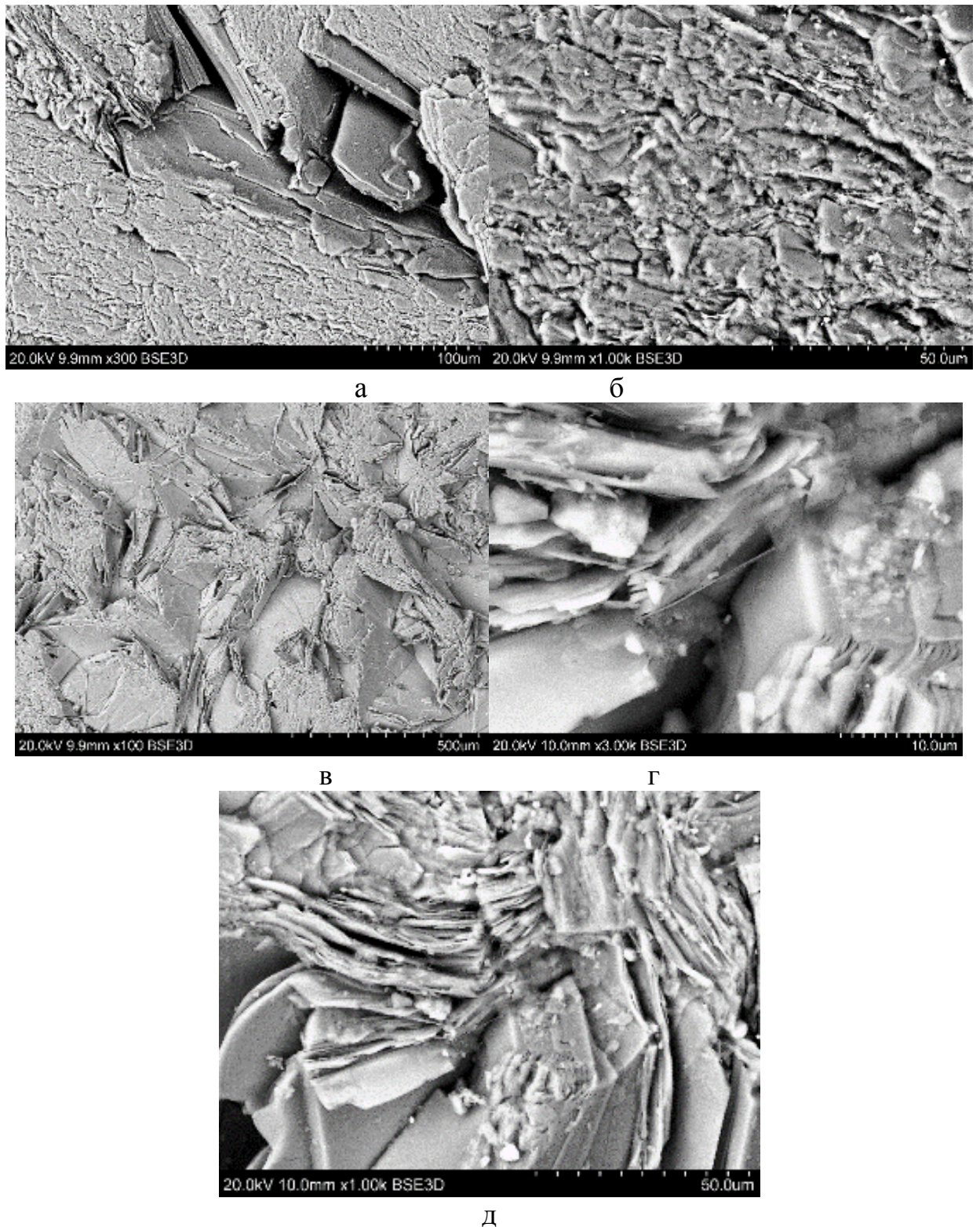
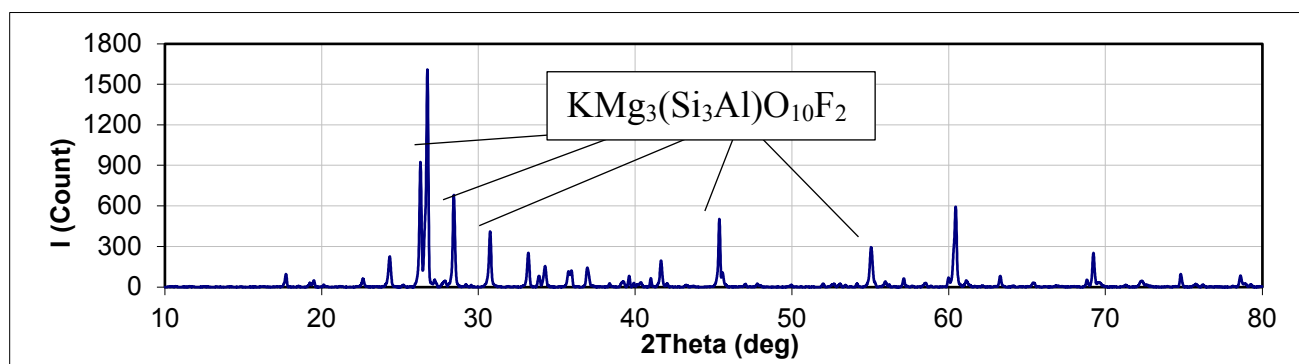
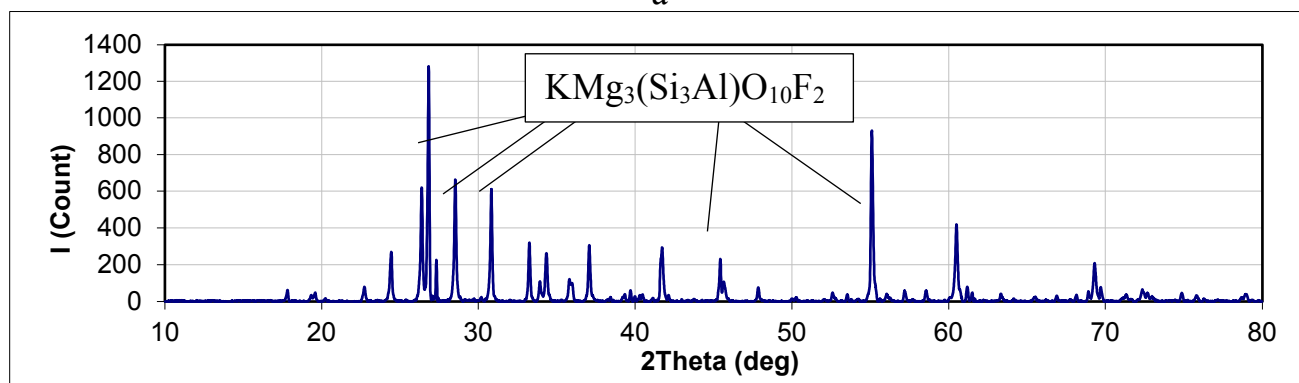


Рисунок 3.10 – Структура слоистых структурных составляющих литых слюдокристаллических материалов на основе оксидного компонентного состава, методом РЭМ: а – слоистые составляющие, б – микроразрушения, в – тяжи, г – расщепленные тяжи/пакеты, д – срастание пластинчатых тяжей



а



б

Рисунок 3.11 – Рентгенограмма образцов литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия, а и б два отдельных измерения

Таблица 3.5 – Характеристика пиков на рентгенограммах образцов литого слюдокристаллического материала на основе оксидного состава

<2Theta>	< d >	< I >	<I/Io>
17,7928	4,98098	96	6
19,3324	4,58764	32	2
19,5525	4,53649	49	3
20,2047	4,39150	17	1
22,6998	3,91412	62	4
24,3891	3,64670	225	14
26,3524	3,37930	924	57
26,7890	3,32521	1611	100
28,4826	3,13122	681	42
29,2493	3,05087	19	1
30,7888	2,90173	410	25
33,9046	2,64185	82	5
34,2860	2,61333	154	10
35,8072	2,50572	115	7

<2Theta> – угол дифракции рентгеновского луча в градусах, <d> – межплоскостное расстояние в ангстремах, <I> – интенсивность пика в импульсах, <I/Io> – отношение интенсивности данного пика к интенсивности максимального пика в %.

Фазовый состав образцов литых слюдокристаллических материалов на основе оксидной сырьевой композиции был установлен аналитически по методу CIPW (В. Кросс, Дж. Иддингс, Л. Пирсон и Г. Вашингтон, 1903 г.) на основе экспериментальных данных, результат представлен в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Фазовый состав образцов литых слюдокристаллических материалов на основе оксидной сырьевой композиции

Фаза	Содержание фазы, мас. %
Основная $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2$	87,40-89,90
Акцессорные минеральные фазы	5,00-5,80
Стекло-фаза	5,10 -7,20

3.3.2. Особенности структуры литых слюдокристаллических материалов, полученных из габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия

При исследовании образцов литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавками кремнефтористого калия в количестве 5-20% выявлено, что слоистые минеральные фазы присутствуют во всех образцах (рис. 3.12). Основные структурные составляющие обладают многоуровневой интерференцией, совершенной спайностью, как и у образцов на основе контрольного оксидного состава, отличаются показатели преломления – их интервал шире и составляет 1,588–1,559, что тем не менее соответствует слоистым минеральным фазам фторфлогопита. Также присутствует сноповидное и перекрестное срастание тяжей. Важным отличием является, то что отсутствует зонированность.

Присутствуют акцессорные минеральные составляющие и стекло-фаза с плохо определяемыми кристаллооптическими характеристиками. Результаты определения морфометрических характеристик основных структурных

составляющих, идентифицированных как слоистые минеральные фазы представлены в таблице 3.7.

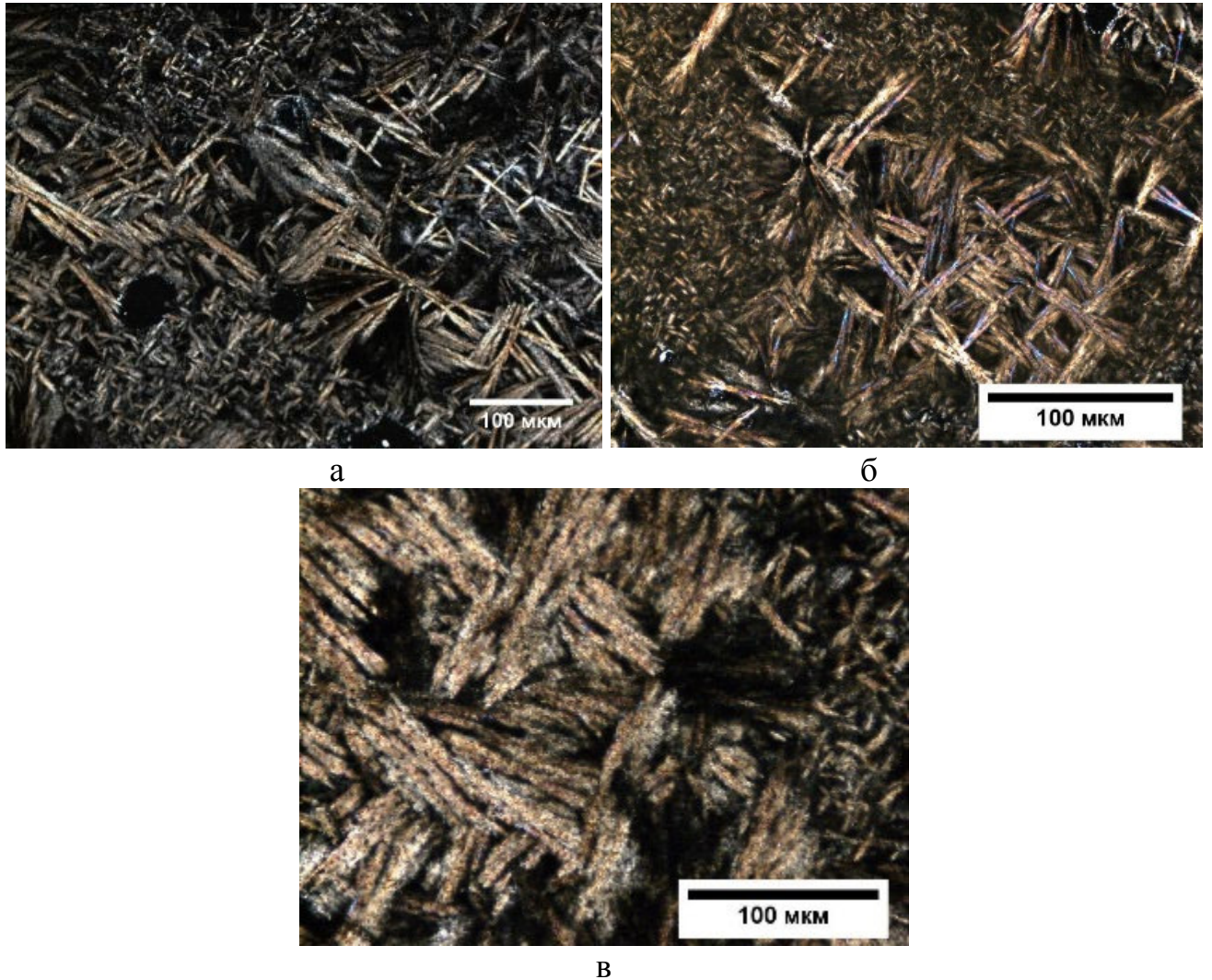


Рисунок 3.12 – Структура литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве: а – 5%; б – 10%; в – 20%

Таблица 3.7 – Морфометрическая характеристика структурных составляющих литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия

Содержание кремнефтористого калия, %	Протяженность зерна фторфлогопита, мкм	Коэффициент сферичности зерна фторфлогопита, у.е.
5	$75,2 \pm 5,60$	$0,52 \pm 0,06$
10	$107,10 \pm 8,95$	$0,46 \pm 0,04$
20	$120,35 \pm 10,18$	$0,44 \pm 0,04$

Сканирующей растровой электронной микроскопией и рентгеноспектральным микрозондовым анализом выявлено, что пластинчатость структуры образцов литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористых солей также, как и при получении материала из оксидной компонентной смеси разупорядочена схожим образом (рис. 3.13). Однако не наблюдается микроразрушений, в таблице 3.8 представлен состав слоистых структурных составляющих. Принадлежность основной фазы к фторфлогопиту подтверждается содержанием фтора в количестве 11,5-12,3%.

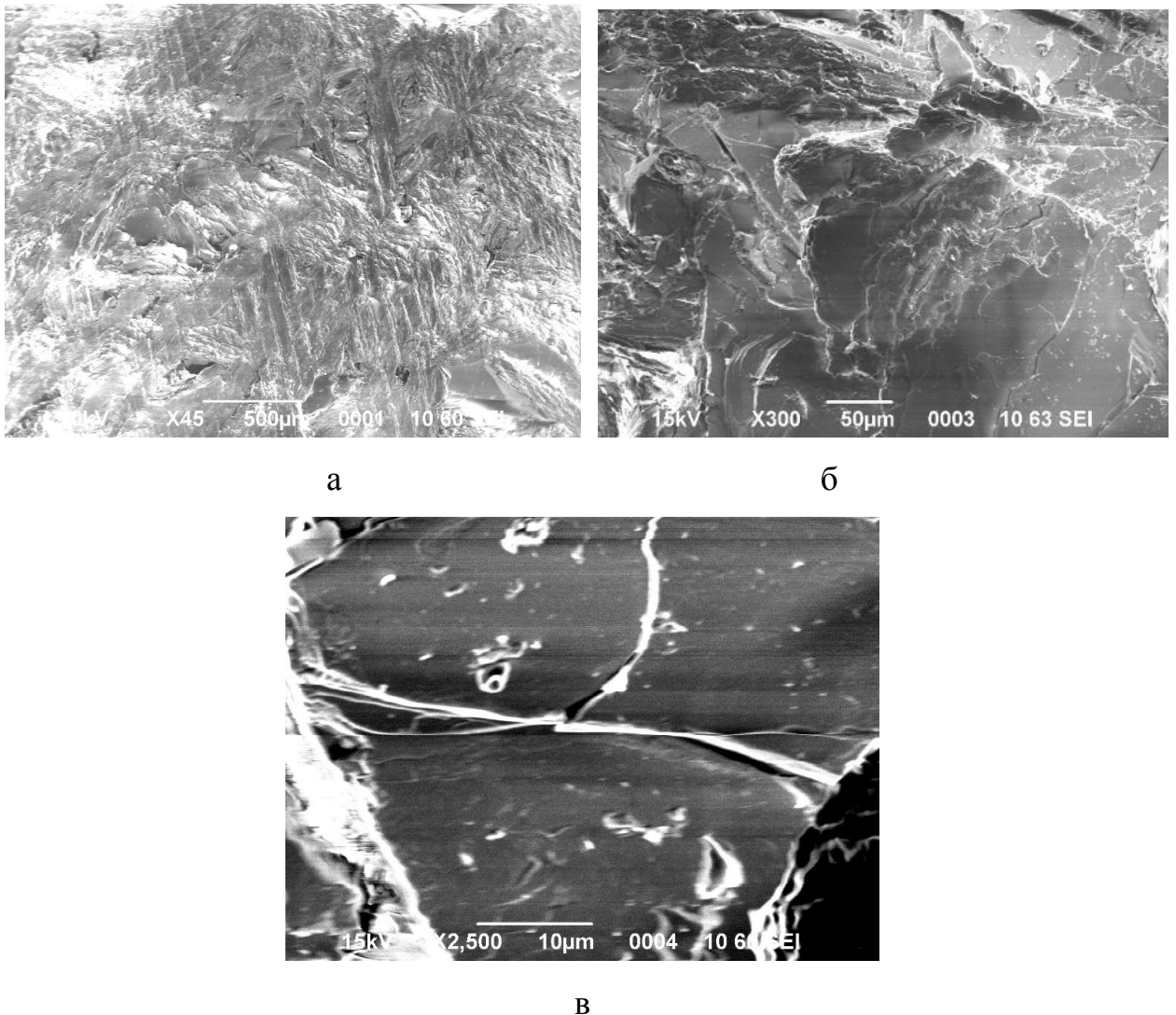


Рисунок 3.13 – Структура слоистых структурных составляющих литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с кремнефтористым калием, методом РЭМ: а,б –слоистые составляющие, в – акцессорные минералы

Таблица 3.8 – Состав слоистых структурных составляющих литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с кремнефтористым калием

Содержание в составе основной фазы, мас. %	Содержание кремнефтористого калия, %		
	5	10	20
F	11,5	12,3	11,8
SiO ₂	62	62,2	61,9
Al ₂ O ₃	5,5	5,8	6,1
CaO	0,5	0,9	1,2
MgO	14	13,2	15,6
K ₂ O	6,5	5,6	3,4

Рентгенофазовым анализом (рис. 3.14) установлены межплоскостное расстояние и угол дифракции фаз (табл. 3.9), слагающих структуру литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с кремнефтористым калием. Слоистая фаза соответствует кристаллохимической формуле $\text{KMg}_{2.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}\text{F}_2$. Акцессорные минералы соответствуют следующим фазам: $\text{CaMg}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{Si}_2\text{O}_6$ и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

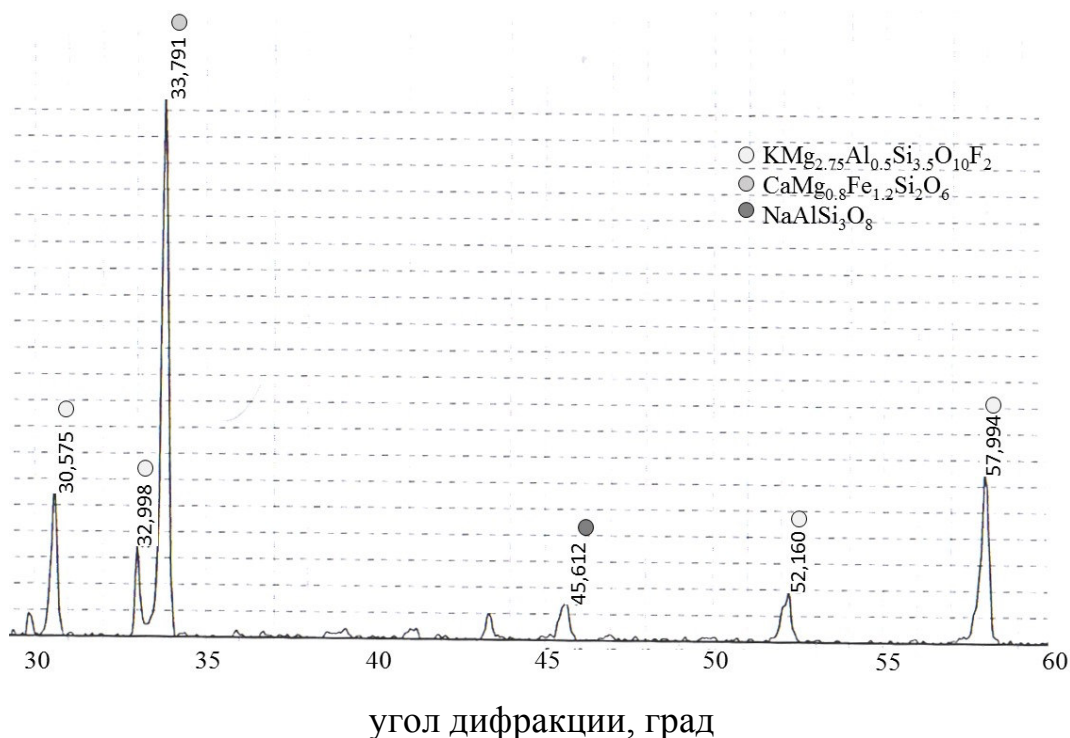


Рисунок 3.14 – Рентгенограмма образцов литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия

Таблица 3.9 – Характеристика пиков на рентгенограммах образцов литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия

Фаза	Относительная интенсивность отражений	Межплоскостное расстояние $d \cdot 10^{-10}$, м
$\text{KMg}_{2.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}\text{F}_2$	2087	3,6713
	1459	3,4084
	694	2,2018
	240	1,9968
$\text{CaMg}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{Si}_2\text{O}_6$	374	1,4267
	7842	3,3307
	611	1,5332
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	530	2,4973

Фазовый состав образцов литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия, установленный аналитически по экспериментальным данным представлен в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Фазовый состав образцов литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия

Фаза	Содержание фазы, мас. %		
	добавка кремнефтористого калия 5%	добавка кремнефтористого калия 10%	добавка кремнефтористого калия 20%
$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2$	82,9	86,4	89,1
Акцессорные минеральные фазы	12,1	11,3	8,4
Стекло-фаза	5	2,3	2,5

3.3.3. Особенности структуры литых слюдокристаллических материалов, полученных из габбродолерита с добавлением кремнефтористого натрия и аммония

При исследовании образцов литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавками кремнефтористого натрия (рис. 3.15) и аммония (рис. 3.16), установлено, что данные составы в условиях электродугового переплава не обеспечивают получения слоистой структуры.

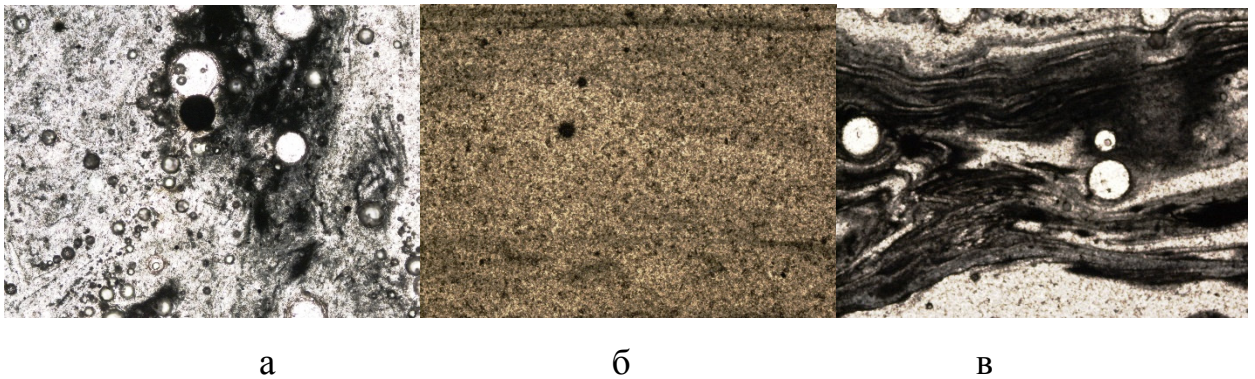


Рисунок 3.15 – Структура литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого натрия (x50) в количестве: а – 5%; б – 10%; в – 20%

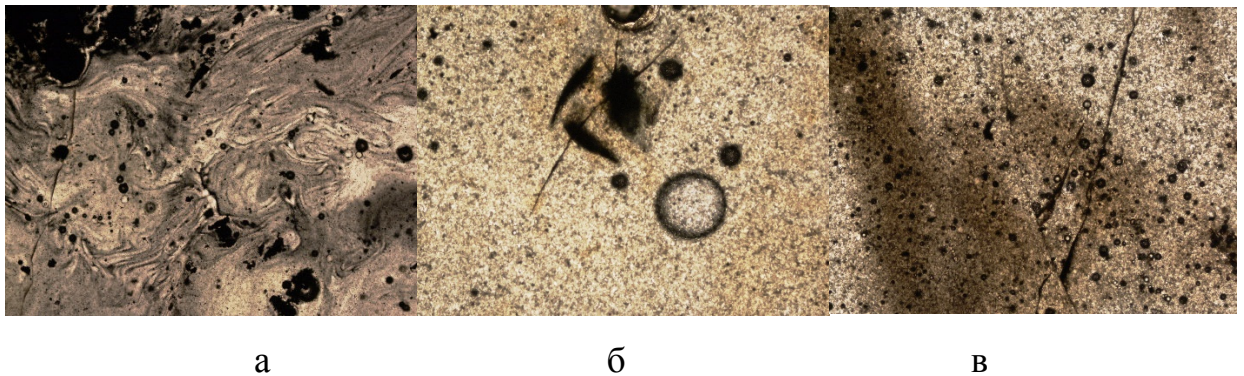


Рисунок 3.16 – Структура литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого аммония (x50) в количестве: а – 5%; б – 10%; в – 20%

3.4. Влияние условий затвердевания и кристаллизации на морфометрические параметры слоистых структурных составляющих литых фторфлогопитовых материалов фторфлогопитового типа

В результате экспериментальных плавов установлено, что слоистая структура, образованная фторфлогопитовой фазой формируется прежде всего в расплавах степень полимеризации, которых при температуре 1150°C составляет 0,1-0,45, а произведение алюмосиликатного модуля на отношение суммарного содержания фтора и оксидов натрия и калия в составе расплава к ста (показатель N) в диапазоне 0,4-0,65. Остальные условия при отсутствии перечисленных не позволяют получить слоистой структуры в условиях электродугового переплава, как показали экспериментальные образцы на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого натрия и аммония.

Морфометрические параметры структуры при этом в значительной степени варьируются, в целом наблюдается тенденция, при которой, в литом материале на основе оксидной композиции размер составляющих заметно больше, чем в материалах на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия.

Морфометрическими параметрами, которые наиболее полно описывают структуру слоистого материала, являются протяженность зерен или пластин фторфлогопита и коэффициент сферичности.

Размер зерна фторфлогопита изменяется в диапазоне от 75 до 300 мкм при показателях химического состава расплава N в диапазоне 0,4-0,65 и степени полимеризации расплава при температуре 1150°C в диапазоне 0,1-0,45. Зависимость размера зерна от химического состава расплава (рис. 3.17) имеет экспоненциальный характер, при этом с увеличением показателя N увеличивается размер зерна.

Зависимость, определяющая размер зерна от степени полимеризации расплава, имеет вид квадратичной функции (рис. 3.18). Максимальный размер зерна достигается при степени полимеризации равной 0,3 при температуре 1150°C.

При последующем увеличении степени полимеризации размер зерна напротив уменьшается.

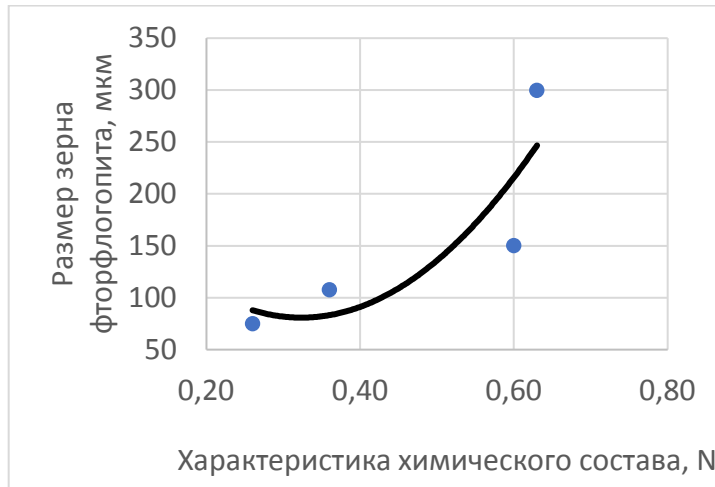


Рисунок 3.17 – Характеристика размера зерна фторфлогопита в зависимости от характеристики химического состава расплава (N)

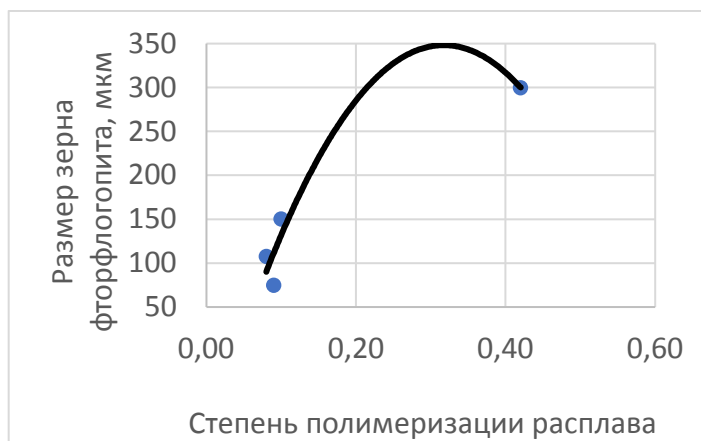


Рисунок 3.18 – Характеристика размера зерна фторфлогопита в зависимости от степени полимеризации расплава при температуре 1150°C

Коэффициент сферичности зерна фторфлогопита изменяется в диапазоне от 0,3 до 0,6 при показателе химического состава расплава N в диапазоне 0,4-0,65 и степени полимеризации расплава при температуре 1150°C в диапазоне 0,1-0,45. Зависимость коэффициента сферичности зерна от химического состава расплава (рис. 3.19) имеет линейный характер, при этом с увеличением показателя N коэффициент сферичности размер зерна уменьшается, то есть оно становится более вытянутым при сохраняющейся толщине.

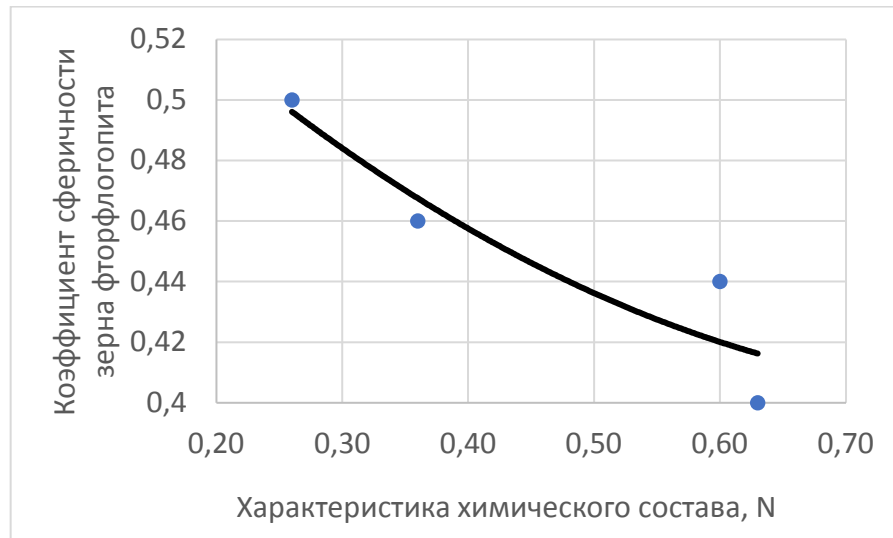


Рисунок 3.19 – Характеристика коэффициента сферичности зерна фторфлогопита в зависимости от характеристики химического состава расплава (N)

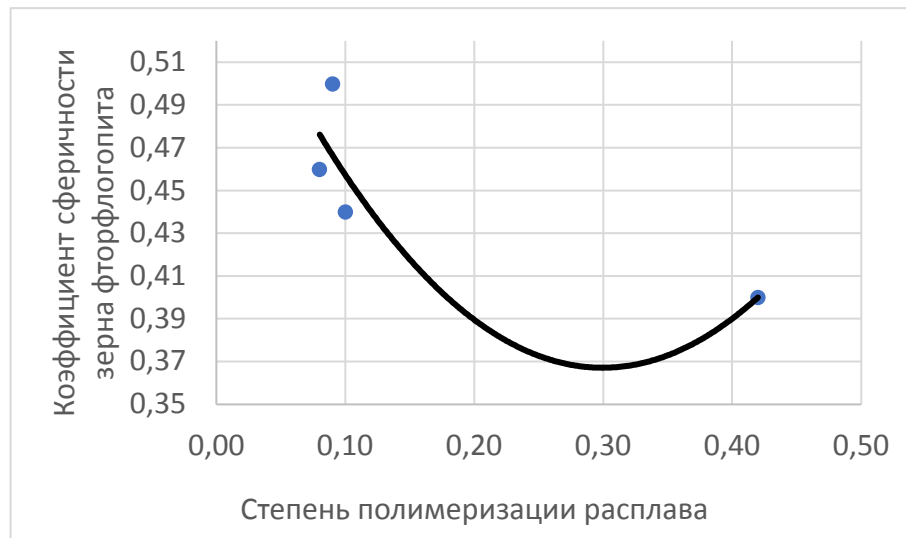


Рисунок 3.20 – Характеристика коэффициента сферичности зерна фторфлогопита в зависимости от степени полимеризации расплава при температуре 1150°C

Зависимость, определяющая коэффициент сферичности зерна от степени полимеризации расплава, имеет вид отрицательной квадратичной функции (рис. 3.20). Минимальный коэффициент сферичности зерна достигается при аналогичных показателях для наиболее крупного размера зерна, то есть при степени полимеризации равной 0,3 при температуре 1150°C. При последующем увеличении степени полимеризации коэффициент сферичности зерна возрастает, так как протяженность зерна становится меньше.

Выводы по третьей главе

1. Слоистая структура литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа предназначенных для работы в условиях магниевого электролизёра обеспечивается степенью полимеризации расплава при температуре 1150°C в интервале 0,1-0,45, химическим составом сырьевой композиции, соответствующим критерию N (произведению алюмосиликатного модуля на отношение суммарного содержания фтора и оксидов натрия и калия в составе расплава к ста) в диапазоне 0,4-0,65 и вязкостью расплава $\lg\eta$ от 4 до 8 при температуре $1000-1300^{\circ}\text{C}$.

2. Слоистая структуры литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа образуется при использовании сырьевой композиции основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 5-20%.

3. Слоистая структура формируется из расплавов сырьевых композиций, фигуративная точка состава которых на диаграмме состояния « $\text{MeF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO(MgO)}$ » располагается в области двух несмешивающихся жидкостей.

4. Остаточное количество жидкой фазы перед началом термической обработки до 40% снижает вероятность термических напряжений при термообработке.

5. Фторфлогопитовая фаза формируется из расплава температура солидуса которых находится в интервале $920-950^{\circ}\text{C}$.

6. Фторфлогопитовый состав литых слюдокристаллических материалов и слоистое строение обеспечивается следующими процессами при плавлении: термическое разложение кремнефтористого калия, образование легкоплавких эвтектик и восстановление железа до образования ферросилиция.

7. Размер зерна фторфлогопита составляет от 75 до 300 мкм при показателе химического состава расплава $N=0,4-0,65$ и степени полимеризации расплава при температуре 1150°C 0,1-0,45. Рост размера зерна имеет экспоненциальный

характер при увеличении показателя N . Зависимость размера зерна от степени полимеризации расплава имеет характер квадратичной функции.

8. Коэффициент сферичности зерна фторфлогопита составляет от 0,3 до 0,6 при показателе химического состава расплава $N = 0,4-0,65$ и степени полимеризации расплава при температуре 1150°C : 0,1-0,45. Зависимость коэффициента сферичности зерна от химического состава расплава имеет линейный характер, с увеличением показателя N коэффициент сферичности размер зерна уменьшается. Зависимость, определяющая коэффициент сферичности зерна от степени полимеризации расплава, имеет вид отрицательной квадратичной функции.

Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛИТЫХ СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ В МАГНЕЗИАЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ

Результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [45,32,108,105,37,36]. Свойства литых слюдокристаллических материалов определяются свойствами их фаз и морфометрическими параметрами структуры, поэтому прежде всего диссертационные исследования были сосредоточены на изучении свойств в сопряжении с параметрами структурных составляющих.

4.1. Исследование механических и физико-химических свойств литых слюдокристаллических материалов в эксперименте

Литые слюдокристаллические материалы фторфлогопитового типа предназначены для работы в условиях агрессивных химических и температурных нагрузок, поэтому с точки зрения механических свойств к ним, по сути, применяется два важных требования: во-первых, не подвергаться механическому разрушению при монтаже или контакте с расплавом, во-вторых, не иметь внутренних термических напряжений на границе фаз, так как любые магистральные трещины или концентраторы механических напряжений являются неисправимым браком для отливок из таких материалов.

4.1.1. Исследование механических свойств структурных составляющих

Основными механическими свойствами структурных составляющих литых слюдокристаллических материалов являются твердость и модуль упругости. Наиболее точно данные параметры устанавливаются методами наноиндентирования и наносклерометрии, подробно эти методы исследований описаны во второй главе.

Данные по образцам на основе оксидной сырьевой композиции и на основе габбродолерита являются близкими по значению.

Измерения твердости проводили на участке поверхности образцов размером 360x360 мкм (рис. 4.1), где визуально идентифицируются структурные составляющие, имеющие вид протяженных зерен-пластин.



Рисунок 4.1 – Участок на поверхности литого слюдокристаллического материала размеры 360x360 мкм после проведения наноиндентирования, x250

Результаты измерения твердости (рис. 4.2) и модуля упругости (рис. 4.3), показали, что основная слоистая фаза материала обладает твердостью 1-2 ГПа, и модулем упругости равным 30-40 ГПа. Исследования по методу динамического наноиндентирования производились на участок поверхности размером 140x190 мкм (рис. 4.4).

При проведении испытания по методу склерометрии, первично проводили оценку рельефа поверхности до нанесения царапин, для этого движение индентора было направлено поперек выбранного участка по прямым линиям с шагом в 10 мкм. Всего было проведено 15 линий сканирования и соответственно нанесено 15 царапин, начальная нагрузка на индентор была минимальной 0,1 мН, при царапанье максимальной и составила 200 мН.

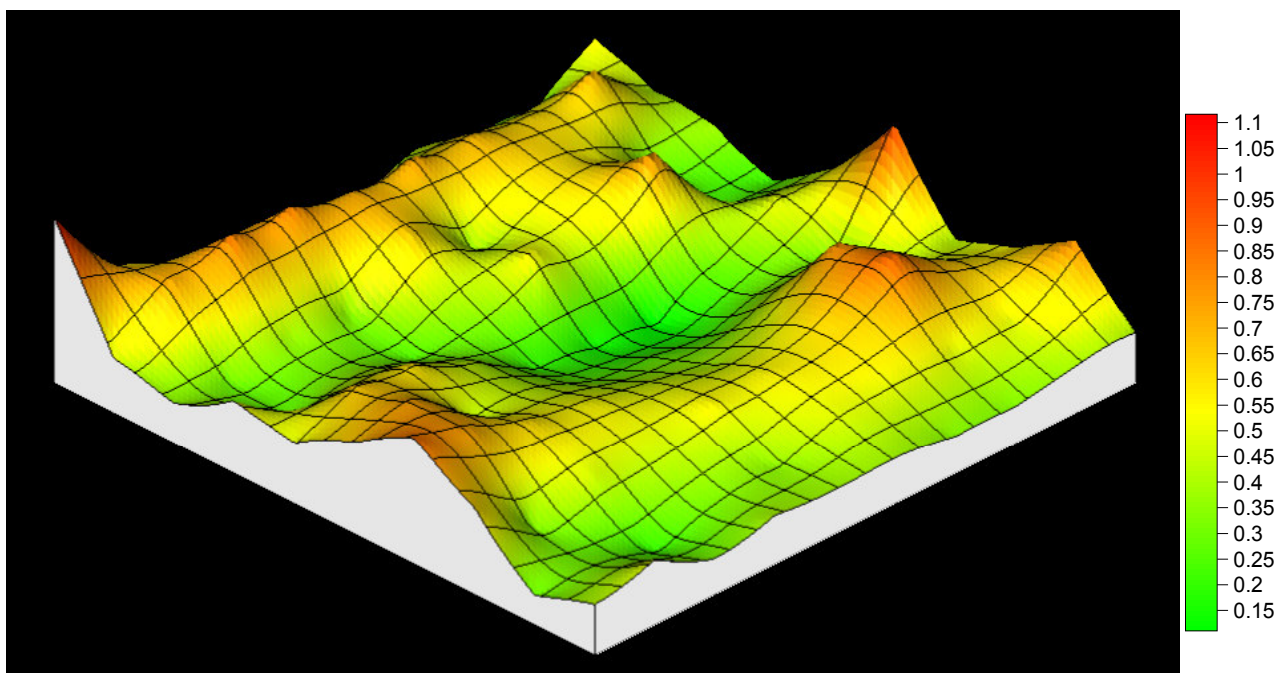


Рисунок 4.2 – Распределение показателя твердости на поверхности литого слюдокристаллического материала, ГПа

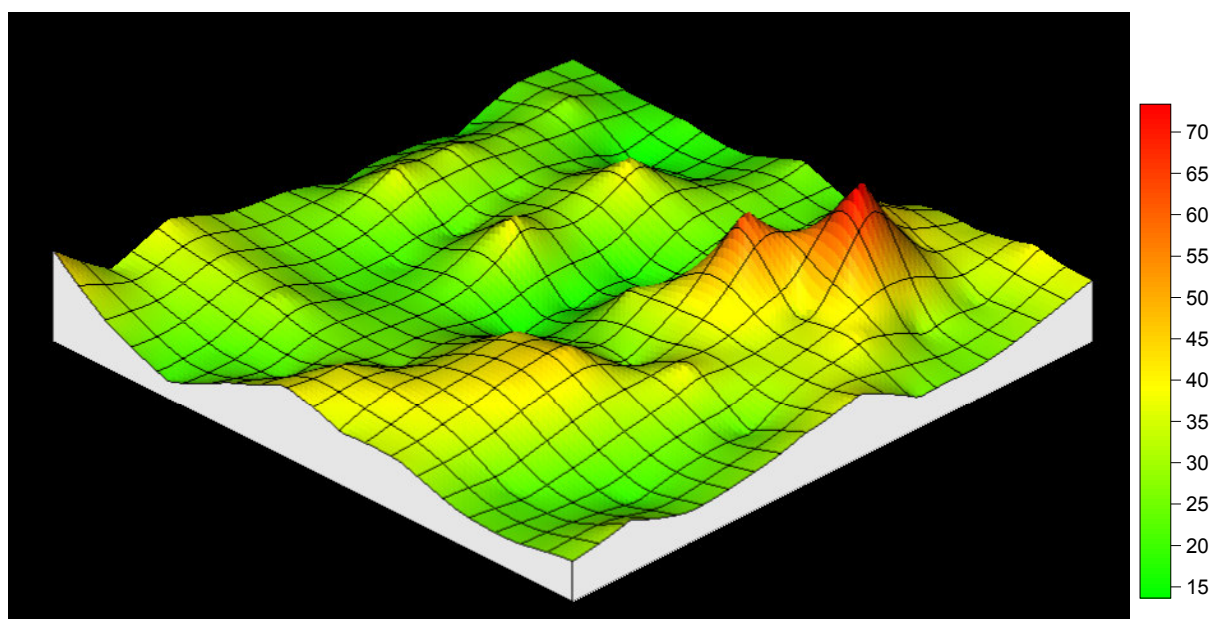


Рисунок 4.3 – Распределение показателя модуля упругости на поверхности литого слюдокристаллического материала, ГПа

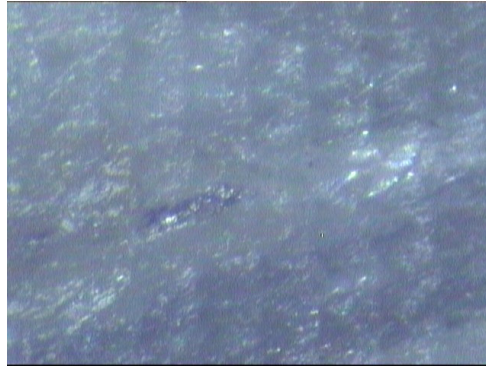


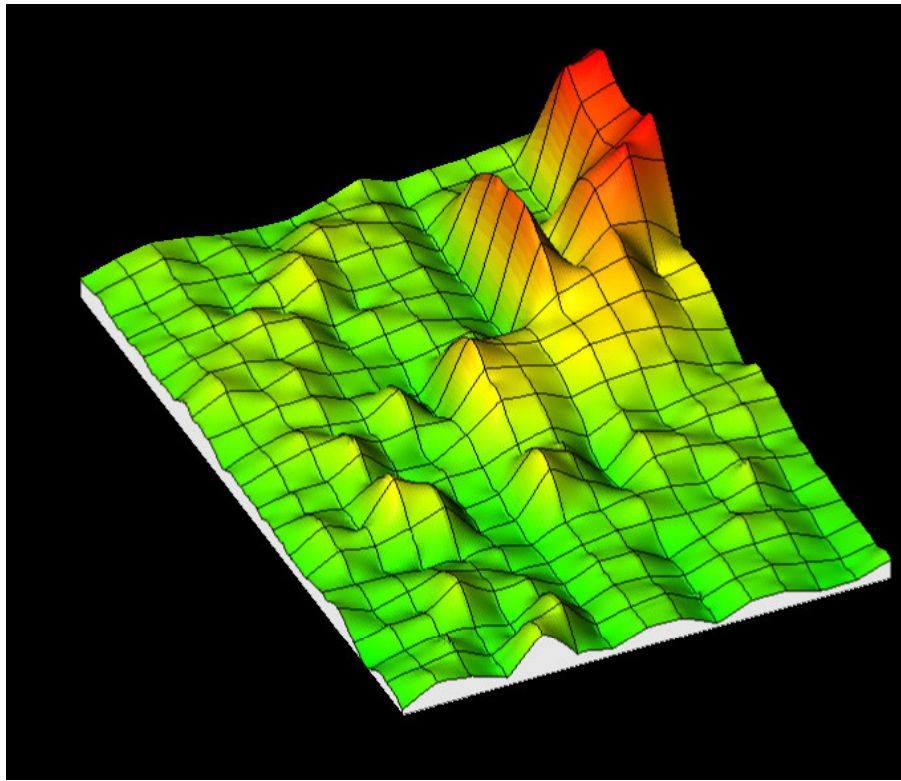
Рисунок 4.4 – Участок на поверхности литого слюдокристаллического материала после нанесения царапин по методу наносклерометрии 140x190 мкм, x500

На рисунке 4.5 представлен рельеф поверхности литого слюдокристаллического материала до и после испытаний по методу наносклерометрии. В результате эксперимента установлена высота структурных составляющих относительно базового уровня (рис. 4.5, б), слоистая структурная составляющая высотой 12 мкм, акцессорные минералы – 8 мкм, стекло-фаза – 3 мкм. Сравнивая полученный рельеф после царапания и рельеф, зафиксированный до измерения установлено, что величина износа слоистой фазы составляет 90%, акцессорных минералов – 35%, стеклофазы – 86%.

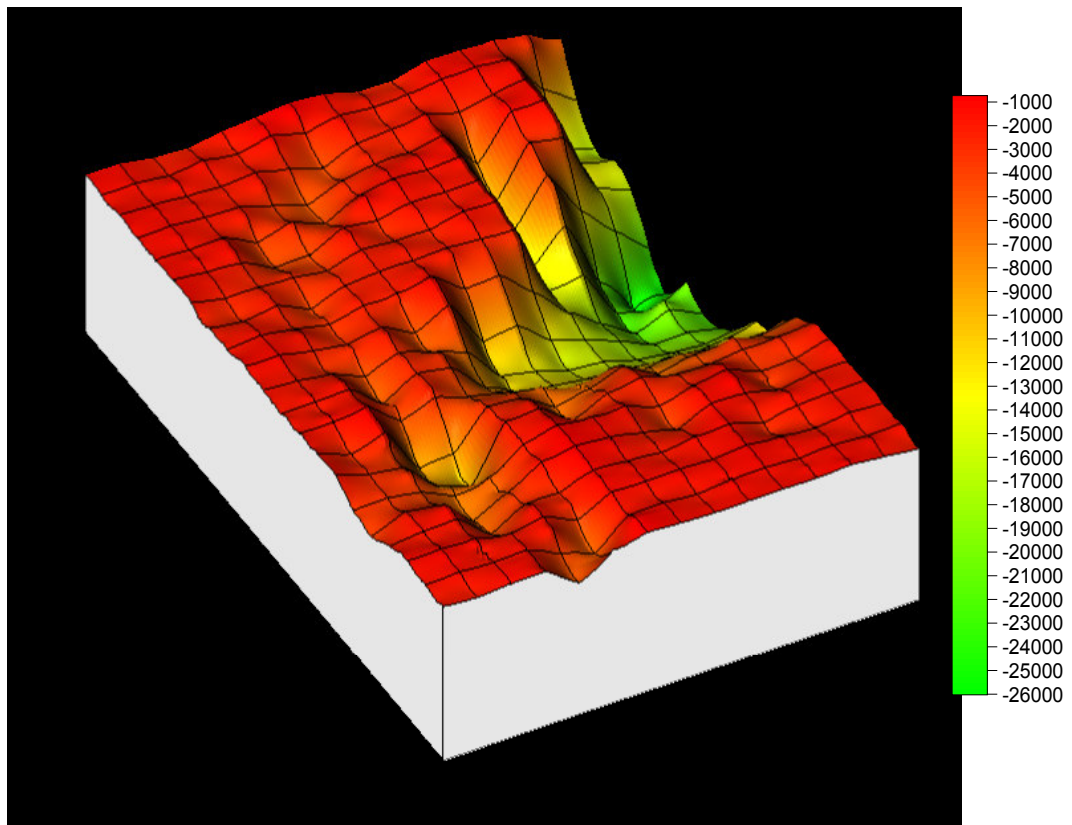
В совокупности данные испытаний по методу наноиндентирования и склерометрии приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Механические характеристики структурных составляющих литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа

Структурные составляющие	Характеристика		
	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Величина износа, %
Акцессорные минералы	3-4	57-90	35
Стеклофаза	0,5-1	63-68	86
Фторфлогопит	1-2	30-40	90



а



б

Рисунок 4.5 – Рельеф поверхности литого слюдокристаллического материала: а – до нанесения царапины; б – после нанесения царапины

4.1.2. Исследование механических свойств материалов

Пределы прочности на сжатие, изгиб и разрыв определялись с применением оборудования, указанного во второй главе, для образцов литого слюдокристаллического материала с различным показателем протяженности зерна основной фазы фторфлогопита. Испытания проводились в двух направлениях: продольное и поперечное к оси симметрии положения отливки при заливке, для того чтобы определить и количественно оценить анизотропность механических характеристик материала.

Результаты механических испытаний представлена на диаграмме (рис. 4.6) и графических зависимостях (рис. 4.7).

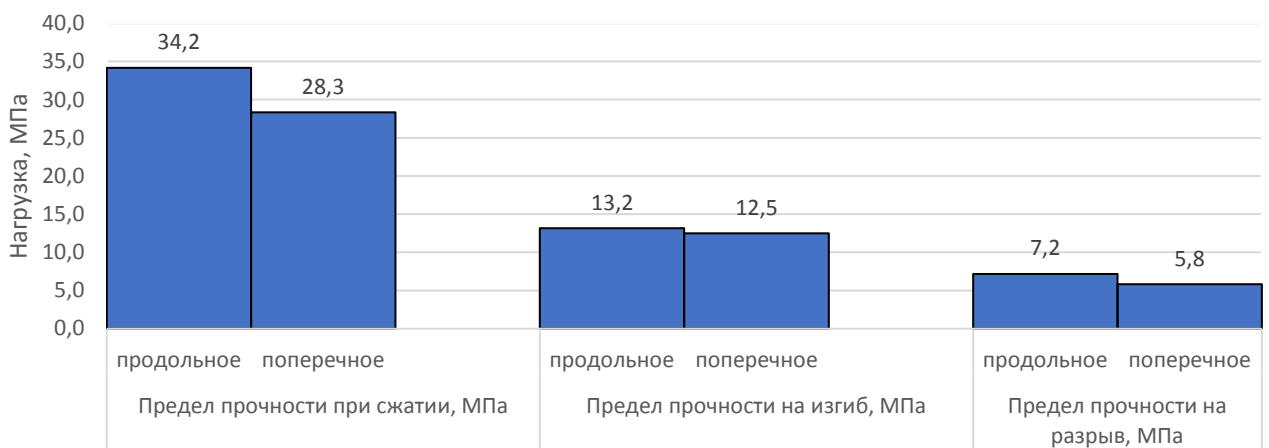
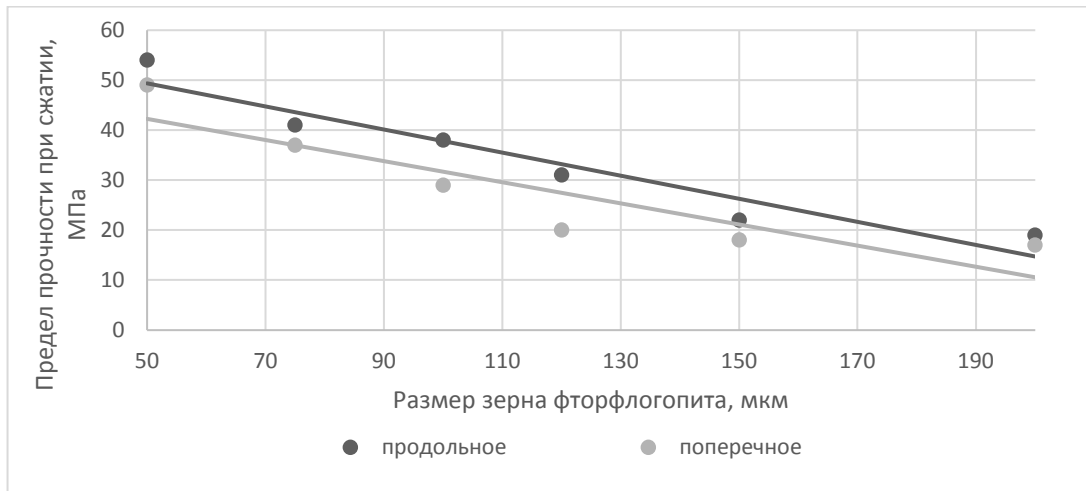
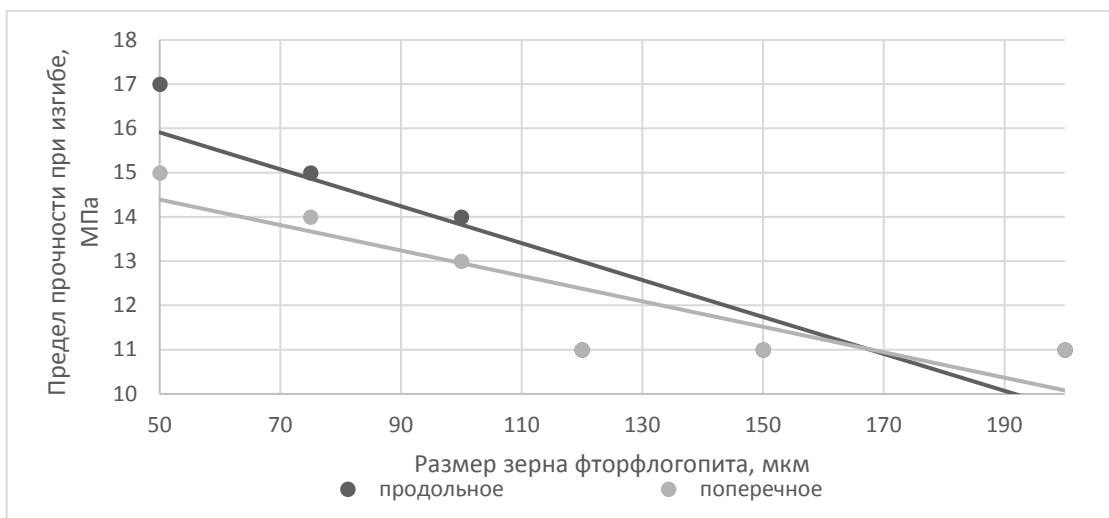


Рисунок 4.6 – Среднее значение прочностных показателей литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа на основе габбродолерита

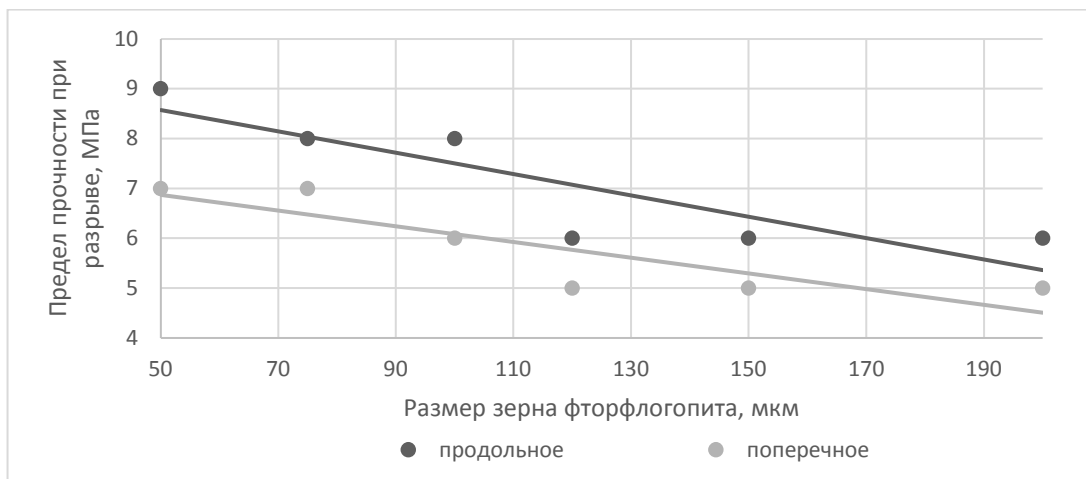
Общая тенденция заключается в том, что наименьшие показатели прочности соответствуют нагрузке прилагаемой поперек оси симметрии отливки. Согласно приведенных испытаний материал обладает различным уровнем анизотропии механических характеристик в зависимости от вида нагрузки, так при сжимающей нагрузке разница между продольной и поперечно прилагаемой нагрузкой составила 17,07%, при изгибе – 6,41% и при разрыве – 18,60%.



а



б



в

Рисунок 4.7 – Зависимость величины предела прочности при нагружении вдоль и поперёк к оси симметрии отливки от размера структурных составляющих: а - при сжатии, б – при изгибе, в – при разрыве

Данные по экспериментам с образцами, отличающимися величиной протяженности зерен фторфлогопита показывают, что в целом наиболее прочными являются те образцы, у которых протяженность зерен составляет 50-75 мкм, однако, по достижению размера 130-200 мкм свойства практически не изменяются.

Таким образом, максимальная прочность обеспечивается при величине зерна фторфлогопита 50-75 мкм, что соответствует составу на основе габбродолерита с добавкой кремнефтористого калия в количестве 5%.

4.2. Исследование физико-химических свойств

Наиболее подробно результаты исследований физико-химических свойств литых слюдокристаллических материалов коррозионностойких в магниезильно-щелочных расплавах изложены в работах [45,32,108,105,37,36].

4.2.1. Исследование пористости

Методом рентгеновской томографии (раздел 2.3.1), были получены сведения о распределении в образце литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита (рис. 4.8) пор размером от 500 до 4000 мкм.

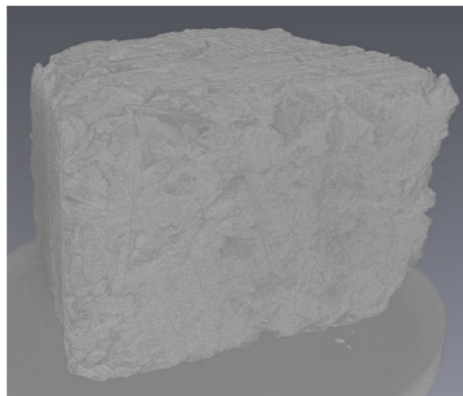


Рисунок 4.8 – Трехмерная модель образца литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа на основе габбродолерита по данным рентгеновской томографии

При исследовании обнаружено, что суммарная пористость образца составила 9,8%, при этом присутствует как открытая, так и закрытая пористость.

Поры в теле образцов делятся на крупные, площадь поверхности которых составляет $0,001-4,45 \text{ мм}^2$ и малые, площадь поверхности которых составляет $0,87 \cdot 10^{-3}-1,0 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$ (рис. 4.9). Малые поры составляют замкнутую пористость, их доля составляет 77% от объема пор, остальное приходится на открытую пористость. Замкнутая пористость равномерно распределяется в теле образцов (рис. 4.10).

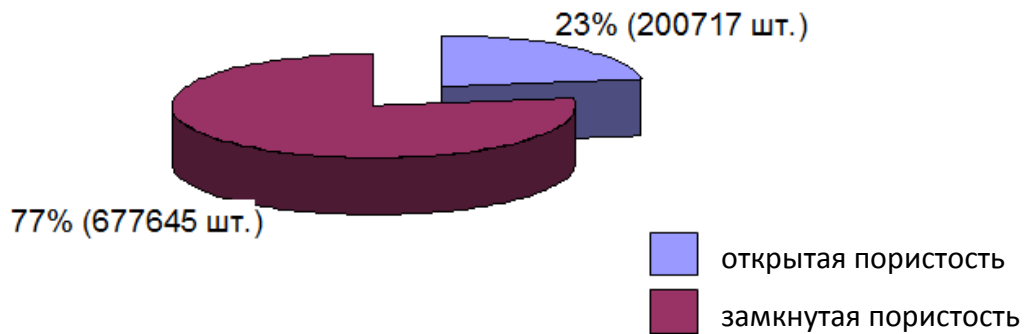


Рисунок 4.9 – Соотношение закрытой и открытой пористости в литом слюдокристаллическом материале на основе габбродолерита

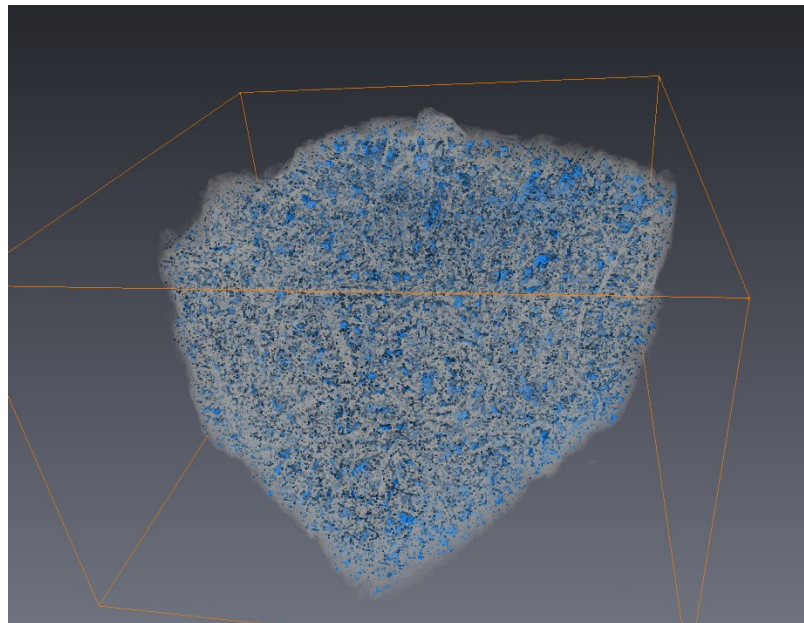


Рисунок 4.10 – Распределение закрытой пористости в литом слюдокристаллическом материале на основе габбродолерита

4.2.2. Исследование трещиностойкости (Эффект Ребиндера)

Трещиностойкость и отсутствие разрушения, сопровождающегося эффектом Ребиндера, определяли в среде электролизера для получения магния (электролит состоит из солей $MgCl_2$, $NaCl$ и KCl) (раздел 2.3.4.). Результаты испытаний приведены в таблице 4.2 и на рисунке 4.12.

Таблица 4.2 – Результаты исследований по определению трещиностойкости образцов литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита в условиях термического удара

Количество добавки кремнефтористого калия, %	Количество теплосмен	Состояние образцов
5	90	Появление первых трещин
	100	Рост и развитие трещин
	125	Появление сколов
10	120	Появление первых трещин
	130	Рост и развитие трещин
	140	Появление сколов
15	106	Появление первых трещин
	115	Рост и развитие трещин
	128	Появление сколов



а

б

Рисунок 4.12 – Образцы литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавкой кремнефтористого калия в количестве 10%: а – до испытаний, б – после испытаний

Таким образом, установлено, что литой слюдокристаллический материала на основе габбродолерита с добавлением 10% кремнефтористого калия обладает наибольшей стойкостью к образованию трещин и в условиях интенсивных температурных и химических нагрузок.

4.2.3. Исследование теплофизических свойств

Температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) отдельных структурных составляющих литых слюдокристаллических материалов определяли косвенными методами (раздел 2.3.5). Для этого использовались зависимости, полученные в ходе исследований на dilatометре [52], характеризующие влияние отдельных оксидов на величину термического расширения слюдокристаллических материалов (рис. 4.13).

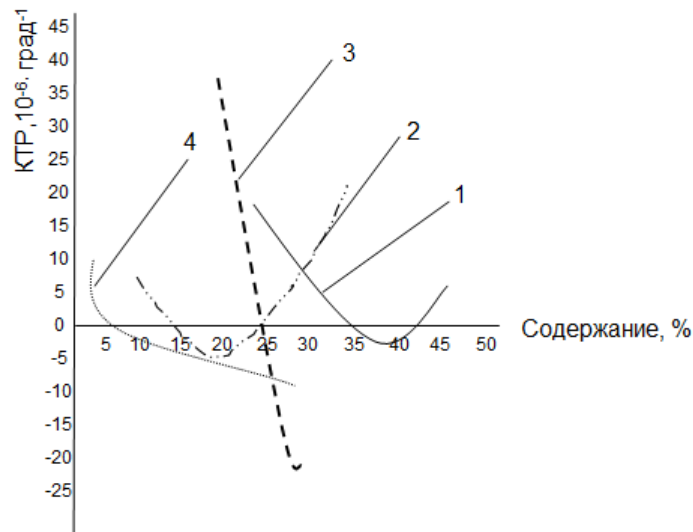


Рисунок 4.13 – Зависимость коэффициента термического расширения слюдокристаллических материалов от содержания оксидов:

1 – SiO₂, 2 – Al₂O₃, 3 – MgO, 4 - CaO

Сопоставив данные по химическому составу структурных составляющих и известные справочные данные были получены усредненные величины коэффициентов термического расширения структурных литых

слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в размере 10% (рис. 4.14).

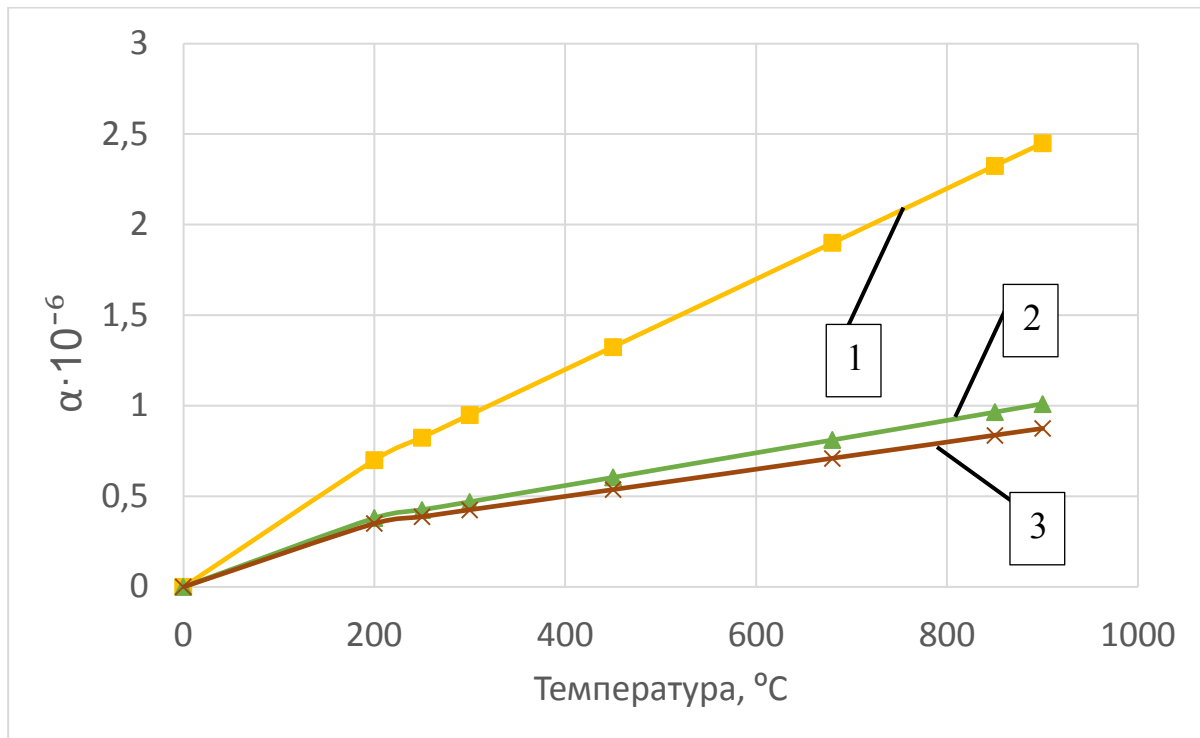


Рисунок 4.14 – Расчетный средненный коэффициент линейного термического расширения структурных составляющих: 1 – фторфлогопит (слоистая фаза), 2 – акцессорные минералы, 3 – стеклофаза

Однако, при изучении термического расширения цельного литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10 % в интервале температур 20–200°C, установлено, что величина его коэффициента линейного термического расширения составил $6,8-7,5 \cdot 10^{-6}$ град-1, причем этот показатель одинаков для образцов с различным размером кристаллов фторфлогопита. Расширение материала равномерное по отдельным температурным участкам.

Экспериментальные данные значений теплопроводности образцов литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением 10% кремнефтористого калия от температуры приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Теплопроводность литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением 10% кремнефтористого калия в интервале температур 200–900 °С

Температура, °С	Теплопроводность, Вт/м°С	
	Материал до выдержки	выдержка в натриево–калиевом электролите при 750°С в течение 20 часов
200	1,35	1,36
300	1,38	1,39
400	1,47	1,45
500	1,53	1,53
600	1,59	1,59
700	1,64	1,65
800	1,75	1,76
900	1,85	1,88

Таким образом, установлено, что литые слюдокристаллические материалы на основе габбродолерита с 10% добавлением кремнефтористого калия обладают теплопроводностью в интервале температур 200-900° в диапазоне 1,35-1,88, Вт/м°С, при этом выдержка в натриево–калиевом электролите при 750°С в течение 20 часов не значительно влияет на этот показатель.

4.2.4. Исследование электроизоляционных свойств

Для определения электроизоляционных свойств (раздел 2.3.5.) литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия количестве 10% были проведены экспериментальные исследования в интервале температур 20–750°С, как в «чистом» виде, так и

образцы, выдержанные в расплаве натриево-калиевого электролита при температуре 750°C в течение 6 часов.

Результаты проведенных исследований приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Удельное электросопротивление литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением 10% кремнефтористого калия в интервале температур 20-750°C

Температура, °C	Удельное сопротивление, МОм·м	
	Материал до выдержки	выдержка в натриево–калиевом электролите при 750°C в течение 20 часов
20	3100	2170
50	3160	2230
100	3070	2160
200	3040	1300
300	910	32
400	36	3,4
500	3,8	0,26
600	0,24	0,1
700	0,16	0,02
750	0,4	0,01

Таким образом, установлено, что литые слюдокристаллические материалы на основе габбродолерита с 10% добавлением кремнефтористого калия обладают удельным сопротивлением в интервале температур 20-750° в диапазоне 3100-0,01 МОм·м, при этом выдержка в натриево–калиевом электролите при 750°C в течение 20 часов снижает показатели в среднем на 55,42%.

4.2.5. Исследование пропитки хлоридными расплавами

В качестве солевых расплавов были выбраны безводный карналлит, натриево-калиевый и калиевый электролиты. Во всех опытах (раздел 2.3.2.) выдерживали температуру расплава в интервале 740–760 °С. Химический состав хлоридных расплавов приведен в таблице 4.5. Через каждый час контрольные образцы извлекали, после охлаждения поверхность очищали от хлоридов и взвешивали. Продолжительность эксперимента по определению пропитки составила 24 часа. Результаты исследований приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.5 – Химический состав хлоридных расплавов

Хлоридный расплав	Химический состав, мас. %				
	MgCl ₂	KCl	NaCl	CaF ₂	MgO
Электролит натриево-калиевый	10-12	44-50	40-45	3-4	0,05-0,1
Электролит калиевый	10-12	70-74	12-15	1-2	0,1-0,15
Карналлит безводный	50-51	39-40	6-7	-	0,6

Таблица 4.6 – Величина пропитки литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавкой кремнефтористого калия в количестве 10% в хлоридных расплавах при температуре 750 °С

Хлоридный расплав	Увеличение массы образца, мас. %		
	через 6 часов	через 12 часов	через 24 часа
Натриево-калиевый электролит	1,1	1,2	1,5
Калиевый электролит	1,1	1,3	1,4
Карналлит безводный	1,2	1,4	1,5

Таким образом, установлено, что величина пропитки хлоридным расплавом литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с 10% добавлением кремнефтористого калия электролитом при температуре 750 °С составляет от 1,1 до 1,5% в течение суток. С дальнейшим увеличением времени, пропитка значительно не возрастает.

4.3. Исследование работоспособности изделий из литых слюдокристаллических материалов в процессе производственных испытаний

4.3.1. Исследование целостности и поврежденности огнеупорных изделий

В ходе испытаний были проведены наблюдения в течение всего периода эксплуатации электролизера. На рисунке 4.15, на схеме сборки указаны участки повреждения изделий из литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита после 11, 24 и 30 месяцев работы в среде электролизёра.

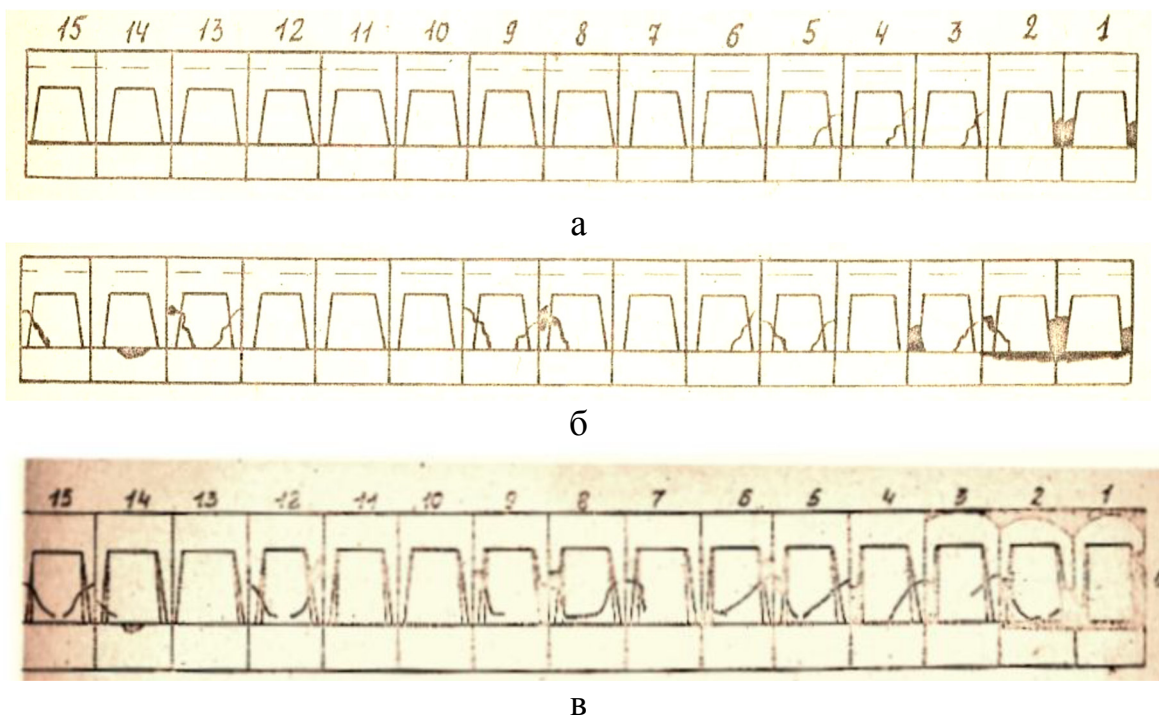
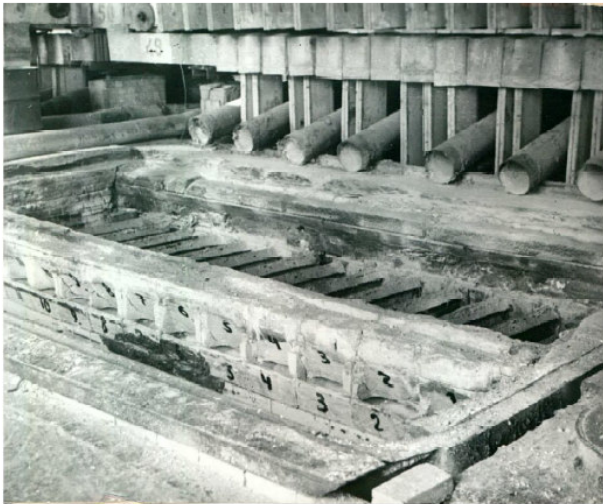


Рисунок 4.15 – Участки повреждения футеровочных изделий из литых слюдокристаллических материалов после: а – 11 месяцев; б – 24 месяцев, в – 30 месяцев работы

В целом состояние изделий футеровки по истечению 30 месяцев было удовлетворительное (рис. 4.16), однако три изделия из 15 утратили функцию гидрозатвора. Повреждения, в основном трещин и выкрашивание, образовывались в нижней части изделий и местах перехода между тонкими и толстыми стенками.



а



б

Рисунок 4.16 - Вид электролизера и пояса переточного канала после 30 месяцев работы: а – вид сверху, б – вид снизу

Поперечные трещины и просечки присутствуют на камнях № 5, 6, 8, 13, 15, посечки. Самым характерным видом разрушения верхних камней каналов является образование трещин в опорных щеках. Трещины в этих местах имеются почти во всех верхних камнях, кроме № 10 и 11. В некоторых (№ 3, 4, 5, 9, 15) наблюдается частичный или полный скол по этим трещинам.

Присутствуют повреждения кромок от ударов шламосборника, что относится к издержкам эксплуатации. Наиболее крупные повреждения обнаружены на крайних камнях (№ 1, 2), которые находились в зоне заливки электролита

Осмотр показал, что большинство футеровочных изделий имели трещины, проходившие в донной части вдоль оси пояса переточных каналов. Причиной такого разрушения может служить изгиб разделительной стенки и ее выпучивание в сторону сборной ячейки. На рисунке 4.17 представлены темплеты, вырезанные из

камней № 1, 6, 11. Видна продольная трещина и трещины по верху боковых граней. В нижней части темплетов изученных элементов имеются пустоты и пористость усадочного происхождения. Пустоты возникают при проникновении электролита и постепенном вымывании материала, так как в двух нижних камнях к № 9 и № 11 были обнаружены сквозные отверстия, явившиеся причиной нарушения гидрозатвора в канале этих элементов.



Рисунок 4.17 – Поперечные темплеты, вырезанные из нижних камней (№№ 1,6, 11) электролизера

Несмотря на выявленные в результате осмотра наружные и внутренние дефекты, и верхние и нижние камни обладали достаточной прочностью после такого продолжительного срока непрерывной эксплуатации. Извлеченные после остановки электролизера, они сохранили форму и хорошую целостность.

Осмотр электролизера при остановке на капитальный ремонт показал, что в зоне 6–8 элементов переточного канала на разделительной стенке было обнаружено черное пятно, охватывающее нижние камни и переходящее на 2-х арочную разделительную стенку (рис. 4.18).



Рисунок 4.18 – Черное пятно на разделительной стенке электролизера в зоне 5 – 8 переточных камней. Вид со стороны сборной ячейки

Как было установлено, причиной появления пятна является накопление шлама в этой части электролизера и пропитка им огнеупоров, из которых была выложена стенка. С целью изучения этого явления были вырезаны темплеты нижнего камня № 6 переточного канала из литого слюдокристаллического материала из зоны зашламления. Из рассмотрения фотографии этих темплетов следует, что нижний камень переточного канала практически не подвергся пропитке (рис. 4.19). Цвет материала в разрезе светло-серый, с поверхности окрашен только слой толщиной около 1 мм.

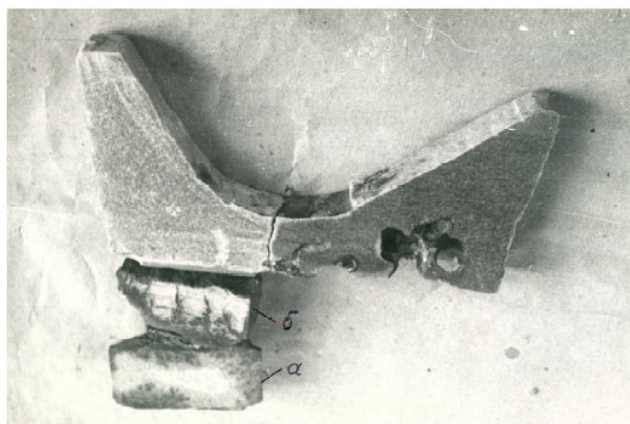


Рисунок 4.19 – Темплеты нижнего камня переточного канала, (№ 11) электролизера в зоне образования черного пятна

Детали электроизоляционной расщетки над токоподводящими штангами рамных катодов остались целыми. Обнаружена небольшая, длиной 180 мм, область разъеденного материала в промежутке между экранами двух секций катодов. Изоляционный пояс остался в основной целым. Толщина балок не изменилась и составляет 65 мм, ширина также осталась неизменной – 100 мм.

Визуально пропитки материала изделий электролитом и шламом не наблюдается. Только с рабочей стороны изделия видно небольшое рыжевато-черное пятно.

Детали угловой защиты на торцевых стенках ванны и после извлечения их из электролита находились в удовлетворительном состоянии. На поверхности сохранившейся части угловой защиты видны каверны и раковины (рис. 4.20). Пропитки электролитом не отмечено, не изменилась и толщина изделия. Разрушалась только та часть угловой защиты, которая примыкала непосредственно к задней стенке. Разрушение произошло по всей высоте установленных в ванне угловых элементов. На рисунок 4.21 представлена картина разрушения угла ванны электролизера после непрерывной работы в течение 30 месяцев. На снимке хорошо видны оставшиеся части элементов угловой защиты на торцевой стенке электролизера.



Рисунок 4.20 – Часть угловой защиты, извлеченная из электролизера после 30 месяцев непрерывной эксплуатации



Рисунок 4.21 – Часть элемента угловой защиты, сохранившаяся на торцевой стене электролизера после 30 месяцев эксплуатации

Анализ наблюдаемых повреждений показал, что к износу защиты в первую очередь приводит постепенная деформация разделительной стенки, ее выпучивание в сторону сборной ячейки. Это вызвало появление продольного излома по центру нижних камней, имеющее место в рассматриваемом электролизере. Это сказалось на состоянии поверхности элементов переточных каналов. На них отсутствовала крупная и мелкая поверхностная пористость, раковины. Этому способствовал также тот факт, что в электролизере верхняя кромка катодов находилась на 50 мм ниже уровня днища переточного канала. Можно предположить, что в этом случае не происходило воспламенения металлического магния.

На состояние и работоспособность деталей из слюдокристаллического материала оказывает влияние процесс зашламливания отдельных участков электролизера. Как удалось установить, изделия в этом случае работают не в идентичных условиях, и стойкость их отличается от отливок, находящихся в участках интенсивной циркуляции электролита.

Таким образом, в результате промышленных испытаний выявлено, что существующая конструкция огнеупорных изделий магниевых электролизёров соответствует новому материалу для их изготовления – литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа. Состояние изделий из литого слюдокристаллического материала, проработавших в наиболее ответственных узлах магниевого электролизера в течение 30 месяцев на карналлитовом сырье, позволяет сделать заключение о том, что материал на основе литого слюдокристаллического материала и элемента пояса переточных каналов, защиты задней стенки, угловой защиты ванны, изготовленные из этого материала, в условиях электролиза магния являются работоспособными, обеспечивающими заданную долговечность и эксплуатационную стойкость аппаратов большой единичной мощности.

4.3.2 Изменения структуры и свойств материала в процессе производственных испытаний

В предыдущем разделе было отмечено, что в процессе работы электролизёра на поверхности изделий из литых слюдокристаллических материалов образуются контактные зоны темного цвета. Экспериментально установлено, что прорастание контактной зоны при 29 месяцах эксплуатации составляет 42 мм. При дальнейшем углублении контактной зоны возникают трещины и фрагментация материала. Зависимость величины глубины контактной зоны от длительности экспликации изделия представлена на рисунке 4.22.

Через 8 месяцев работы на поверхности изделий образуются спайки и налипание расплава, через 24 месяца внутри усадочных раковин и пор обнаруживаются закристаллизованные соляные компоненты электролита, без видимых трещин.



Рисунок 4.22 – Изменение глубины контактной зоны на поверхности огнеупорных изделий из литого слюдокристаллического материала в зависимости от срока эксплуатации

В таблице 4.7 приведены данные о фазовом составе материала образцов перед установкой в электролизёр и подвергнутых эксплуатационным нагрузкам в течении 8; 13,5; 24 и 29 месяцев. Анализ полученных данных позволил построить графические зависимости (рис. 4.23), характеризующие динамику изменения фазового состава литого слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита в процессе эксплуатации.

Таблица 4.7 – Фазовый состав образцов литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением 10% кремнефтористого калия на разных этапах эксплуатации футеровочных изделий

Срок эксплуатации, мес.	Содержание фаз, %		
	Фторфлогопит	Акцессорные фазы	Стеклофаза
0	85,4	12,3	2,3
8	87,5	10,4	2,1
13,5	89,6	8,5	1,9
24	92,3	6,2	1,5
29	95,7	3,3	1

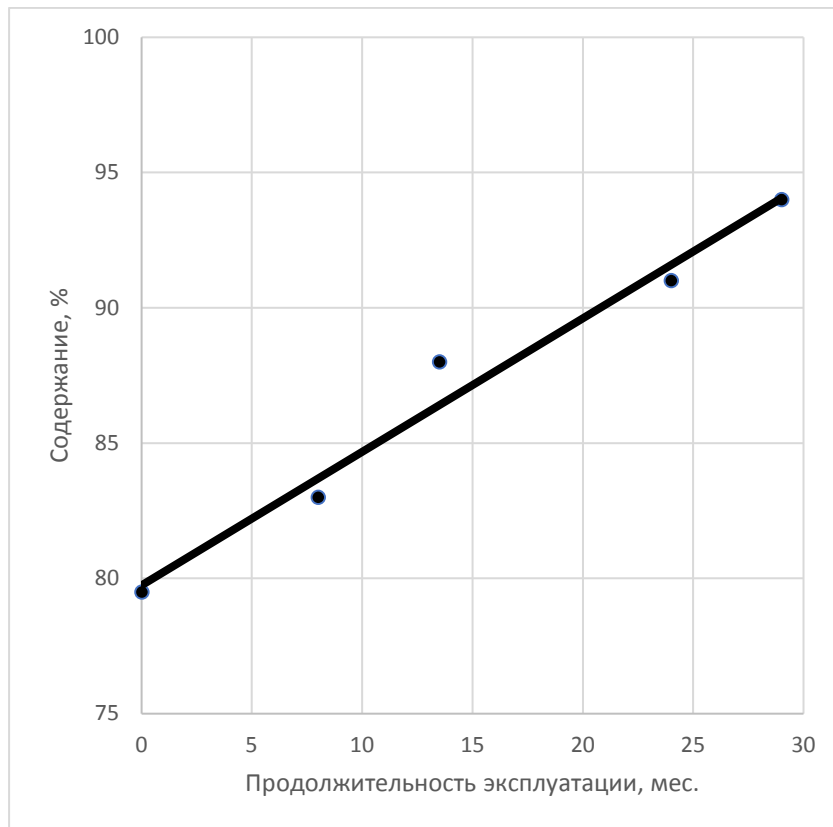
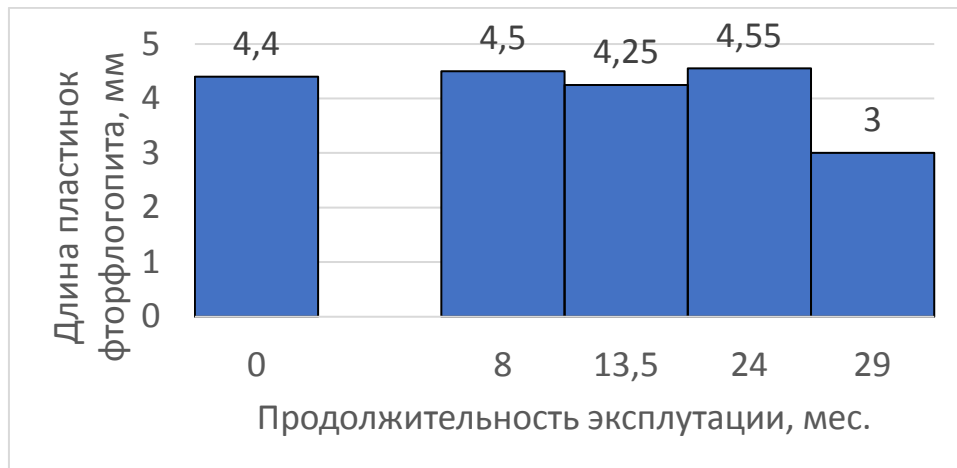


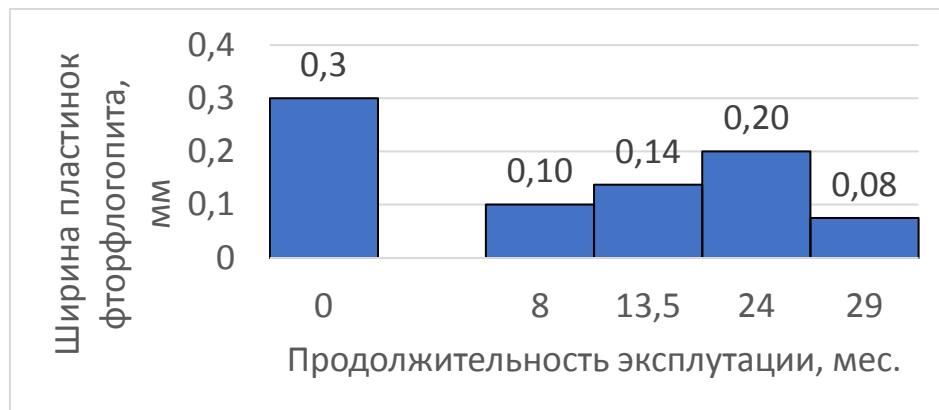
Рисунок 4.23 – Изменение содержания фторфлогопита литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением 10% кремнефтористого калия в зависимости от срока эксплуатации:

Выявлено, что в процессе эксплуатации доля основной структурной составляющей – фторфлогопита увеличивается на фоне снижения количества стеклофазы и аксессуарных минеральных фаз.

На протяжении срока службы изделий изменяются морфометрические параметры структурных составляющих. На рисунке 4.24 представлены диаграммы характеризующие эти изменения. Это свидетельствует о том, что разрушение литого слюдокристаллического материала в процессе эксплуатации происходит не по границам раздела фаз, как это обычно происходит с огнеупорами [111], а по линиям спайности структурных составляющих, что и в конечном итоге и позволяет длительное время сохранять материалу целостность без образования признаков разрушения и деформации.



а



б

Рисунок 4.24 – Изменение длины (а) и ширины (б) пластинок фторфлогопита в структуре литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением 10% кремнефтористого калия до и после работы в условиях электролизёра

В результате проведённых исследований установлено, что эксплуатационные нагрузки оказывают на структуру и свойства огнеупорных изделия из литого слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита следующее действие: до начала разрушения на поверхности материала образуются контактные зоны глубиной от 1 до 41 мм, в зависимости от срока эксплуатации изделия; изменяется фазовый состав, таким образом, что доля фторфлогопита возрастает на 10 %, а доля

стекло фазы сокращается на 1-2%; структурные составляющие фторфлогопита разрушаются вдоль полос спайности, что в совокупности с сокращением пористости приводит к сохранению и некоторому увеличению уровня прочности материала.

Выводы по четвертой главе

1. В наибольшей степени требованиям предъявляемым к футеровочным материалам для работы в среде магниевого электролизёра соответствует литой слюдокристаллический материал на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10%.

2. Структурные составляющие литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 5-20% обладают твердостью, ГПа: фторфлогопит – 1-2; акцессорные минералы – 3-4, стеклофаза – 0,5-1; модулем упругости, ГПа: фторфлогопит – 30-40; акцессорные минералы – 57-90, стеклофаза – 63-68; величиной износа, %: фторфлогопит – 90; акцессорные минералы – 35, стеклофаза – 86.

3. Литые слюдокристаллические материалы на основе габбродолерита с добавкой кремнефтористого калия в количестве 5% обеспечивают максимальную прочность при величине зерна фторфлогопита 50-75 мкм, однако, прочие характеристик важные при эксплуатации в условиях электролизёра хуже, чем у состава с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10%.

4. Литые слюдокристаллические материалы на основе габбродолерита с добавлением 10% кремнефтористого калия имеют пористость 9,8%. Размер пор составляет 0,05-3,74 мм, малые поры размером 0,05-0,07 мм составляют замкнутую пористость, их доля составляет 77% от объема пор, остальное приходится на открытую пористость.

5. Литой слюдокристаллический материал на основе габбродолерита с добавлением 10% кремнефтористого калия обладает теплопроводностью в интервале температур 200-900° в диапазоне 1,35-1,88, Вт/м°С, при этом выдержка

в натриево–калиевом электролите при 750°С в течение 20 часов не значительно влияет на этот показатель.

6. Литые слюдокристаллические материалы на основе габбродолерита с 10% добавлением кремнефтористого калия обладают удельным сопротивлением в интервале температур 20-750° в диапазоне 3100-0,01 МОм·м, при этом выдержка в натриево–калиевом электролите при 750°С в течение 20 часов снижает показатели в среднем на 55,42%.

7. Литой слюдокристаллический материал на основе габбродолерита с 10% добавлением кремнефтористого калия обладает склонностью к пропитке электролитом при температуре 750 °С на уровне 1,1 до 1,5%.

8. Основные структурные составляющие литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с 10% добавлением кремнефтористого калия в условиях работы в среде магниевого электролизёра расслаиваются вдоль полос спайности, что позволяет длительное время сохранять работоспособность изделий на срок 30 месяцев.

9. Литой слюдокристаллический материал на основе габбродолерита с 10% добавлением кремнефтористого калия в процессе производственных испытаний показал высокую работоспособность в качестве огнеупорного футеровочного материала магниевого электролизера, он выдерживает эксплуатационные нагрузки в течение 30 месяцев без утраты основных характеристик.

Глава 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ В МАГНЕЗИАЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

Основные положения пятой главы изложены в нескольких работах автора [43,38,110,35].

5.1. Схема технологического процесса получения литых изделий из слюдокристаллических материалов коррозионностойких в магниально- щелочных расплавах

Технологический процесс производства литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа представляет собой разветвлённый алгоритм, объединяющий несколько основных переделов и вспомогательных процессов, направленных на обеспечение энерго- и ресурсоэффективности, а также безопасности окружающей среды и работающих (рис. 5.1).

Разработанная технология включает следующие основные переделы:

- подготовка сырьевых материалов и приготовление шихты;
- изготовление, подготовка и сборка литейных форм;
- плавление шихты и приготовление фторфлогопитового расплава;
- выпуск расплава из печи и заливка литейных форм;
- затвердевание отливок и извлечение их из форм;
- термическая обработка отливок;
- аспирация и очистка отходящих газов;
- очистка, обработка отливок и контроль их качества;
- складирование готовой продукции.

Аппаратурно – технологическая схема производства представлена на черт. №100494-ТХ.СХ (приложение А).

Важным дополнением существующей технологической схемы является дополнительное введение в процесс измельченных отходов производства в качестве компонентов сырьевой композиции и усовершенствование параметров термической обработки с учетом особенностей предлагаемого сырьевого состава на основе габбродолерита с добавлением 10% кремнефтористого калия.

Основой для использования отходов производства в качестве компонентов сырьевой композиции служит материальный баланс технологического процесса, составленный из расчёта получения 1 тонны годных изделий в год (табл. 5.1).

Таблица 4

Приход			Расход		
Наименование	кг/т	%	Наименование	кг/т	%
Габбродолерит	900	90	Годные изделия	1000	70
Калий кремнефтористый	100	10	Остаток в плавильной печи	47,9	3,35
Исходная шихта	1000,0	70,0	Металлический сплав	8,6	0,6
Собственные отходы литья	337,22	23,6	(на склад для переработки)		
Пыль циклонов, фильтров	77,1	5,4	Отходы собственного производства (прибыли, литники, скрап)	280,0	19,6
Нерастворимый осадок (сухой) суспензии из бака-отстойника	14,28	1,0	Пыль циклонов, фильтров	77,1	5,4
			Нерастворимый осадок (сухой) суспензии из бака-отстойника	14,28	1,0
			Очищенный газ (в трубу)	0,72	0,05
Итого	1428,6	100	Итого	1428,6	100

В технологии предполагается использование следующих видов образующихся отходов:

- остаток в плавильной печи, отходы собственного производства (литники, прибыли, бой, скрап, бракованные отливки), после дробления в качестве добавки к шихте отходы от чистки ковшей (гарнисаж);

- пыль циклонов, фильтров – в качестве добавки к шихте;

- нерастворимый осадок суспензии из бака-отстойника – для увлажнения шихты при смешении.

Технологическим процессом предусмотрена возможность получения фторфлогопитового порошка, молотого фракции менее 1 мм и крупного заполнителя фракции от 5 мм до 15 мм для бетонов, используемых при монтаже изделий в электролизёре.

5.2. Разработка технологии подготовки сырьевых материалов для получения литых слюдокристаллических материалов

Первичными сырьевыми материалами, то есть материалами без учета возврата от производства, для получения литых слюдокристаллических изделий являются: габбродолерит и калий кремнефтористый.

Приготовление сырьевой смеси включает в себя следующие этапы:

- доставка на участок и разгрузка сырьевых материалов в расходные бункера;
- контроль влажности сырьевых материалов;
- сушка сырьевых материалов (при необходимости);
- контроль фракционного состава;
- дозирование сырьевых материалов;
- подача компонентов в смеситель;
- смешивание (при необходимости с увлажнением);
- подача шихты на брикетирование;

- брикетирование шихты;
- сушка брикетированной шихты.

На качество шихты влияет постоянство химического состава сырьевых компонентов, их влажность и дисперсность, точность взвешивания, совершенство перемешивания материалов.

Кондиционные сырьевые материалы, упакованные в таре для транспортировки с места добычи и производства, поступают в отделение из центрального склада комбината автотранспортом и помещаются в расходные бункера.

Перед использованием в производстве все сырьевые материалы подвергаются аналитическому контролю химического состава и влажности. Использование материалов с переменной влажностью нарушает химический и минеральный состав готового материала.

Габбродолерит, в случае влажности свыше 1% подвергают сушке при температуре $250 \pm 50^\circ\text{C}$ в течение от 1 часа до 2 часов в электропечи сопротивления камерной с выдвижным подом. Калий кремнефтористый, с целью снижения пылеобразования, перед использованием не сушат.

Расчёт количества кремнефтористого калия в шихте в зависимости от содержания влаги производится по следующим формулам:

Пересчёт на 100% основного вещества:

$$P = N \cdot 99 / 100 \quad (5.1)$$

где P - массовая доля 100%-ого K_2SiF_6 в шихте, %;

N - норма содержания K_2SiF_6 в шихте при содержании основного вещества в K_2SiF_6 99% , (26%)

Пересчёт на сухое вещество:

$$N_2 = N_1 \cdot 100 / 100 - W \quad (5.2)$$

где N_2 – норма содержания K_2SiF_6 в шихте с учётом влажности материала, %;

N_1 – норма содержания сухого K_2SiF_6 в шихте, %;

W – влажность материала, %

Пересчёт на меньшее содержание основного вещества (K_2SiF_6) в кремнефтористом калии:

$$N_3 = P \cdot 100 / X \quad (5.3)$$

где N_3 - норма содержания K_2SiF_6 в шихте с учётом фактического содержания основного вещества в K_2SiF_6 , %;

X - фактическое содержание основного вещества в K_2SiF_6 , %.

В качестве добавки к шихте используется возврат литья собственного производства: литники, прибыли, бой, скрап, бракованные отливки, а также фторфлогопитовые детали после срока службы в аппаратах титано – магниевого производства.

Возврат литья и отходы сортируют, очищают от посторонних примесей и складывают в отдельном бункере, откуда добавляют в плавильную печь в заданном соотношении с шихтой. Соотношение шихты к возврату литья собственного производства должно составлять не более 70:30%.

Пыль шихтовых материалов, вынесенная из плавильной печи и уловленная в циклоне газоочистки, периодически выгружается из бункера циклона в кубель и направляется на участок подготовки шихты, где вновь вовлекается в процесс приготовления шихты в машине смесительной в количестве не более 10% от массы шихты.

Расходные бункера сырьевых материалов закрываются решеткой с размером ячейки 70x70 мм. На нижней конусной части бункеров установлены вибраторы электромеханические для предотвращения зависания сырьевых материалов в бункерах. Нижняя расходная часть бункеров оснащена вибродозаторами. Вибродозаторами осуществляется объемное дозирование сырьевых материалов. Дозы материалов вибродозатором подаются в кубель, перемещаемый на тележке с электроприводом под бункерами. Тележка оснащена электронными весами, с помощью которых осуществляется дополнительный (к объемному дозированию) весовой контроль доз компонентов шихты.

В качестве связки при брикетировании используются лигносульфонаты в количестве от 3% до 4% от массы шихты, которые хранятся в печи с баком для

подогрева. Температура в печи с баком составляет от 60°C до 80°C. Влажность шихты при смешивании составляет от 3% до 8%.

Из смесителя, шихта выгружается в кубель, который устанавливается на приемную воронку окомковательной машины (пресс – вальцы) для брикетирования шихты. Пресс-вальцы представляют собой два вращающихся навстречу друг другу барабана, на цилиндрической поверхности которых сделаны полусферические углубления.

Из машины окомковательной брикеты высыпаются на пластинчатый конвейер, перемещающий брикеты через конвейерную проходную электропечь, работающую при температуре 150±50°C. В печи брикеты подсушиваются и упрочняются, что уменьшает спекание брикетов в шахтной сушильной электропечи. С пластинчатого конвейера брикеты шихты после прохождения печи высыпаются в кубель. После заполнения кубель перемещается в шахтную электропечь, в которой он вместе с брикетами находится не менее 2 часов, при температуре 250±50°C, после чего кубель с высушенной шихтой, влажностью от 0,1% до 0,5 %, подается на расходный бункер печи для приготовления расплава.

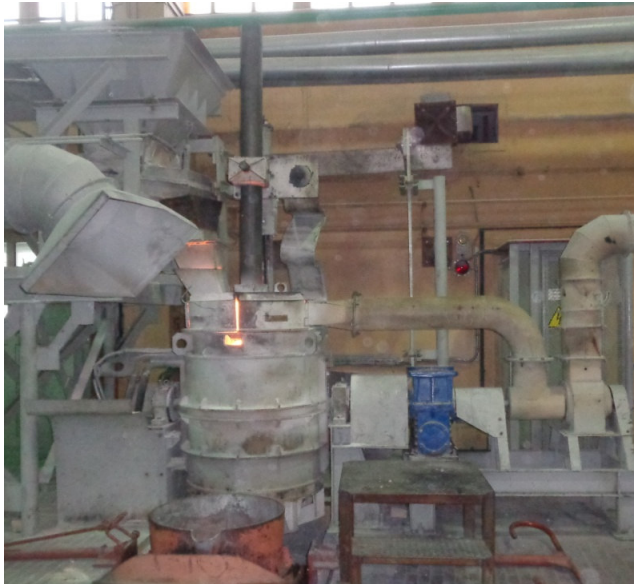
Соотношение между исходными сырьевыми материалами для каждой поступившей партии и в соответствии с технологическими условиями ведения процесса приготовления фторфлогопитового расплава необходимо корректировать, учитывая изменения химического состава и влажности отдельных составляющих.

5.3. Разработка технологии получения, обработки и заливки расплава слюдокристаллических материалов

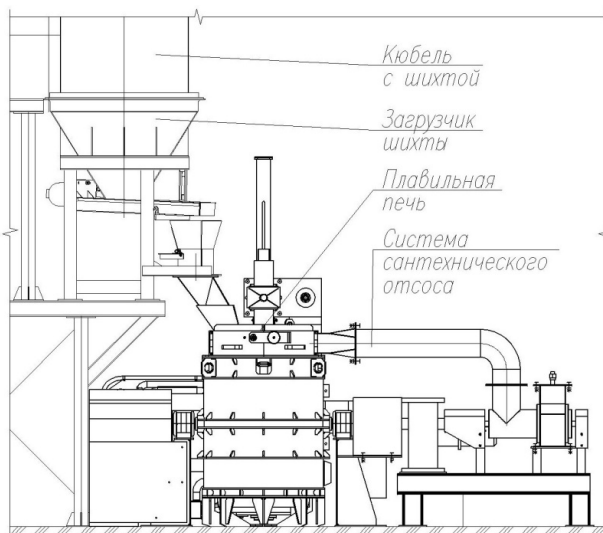
Силикатная система для получения литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа содержит неорганические фториды, которые при плавлении шихты в интервале температур от 1300°C до 1500°C становятся летучими. Летучесть их усиливается в случае плавления влажной шихты в результате реакции пиролиза фторидов. В связи с этим плавку необходимо

вести с закрытым зеркалом расплава, то есть под слоем шихты толщиной от 20 мм до 30 мм.

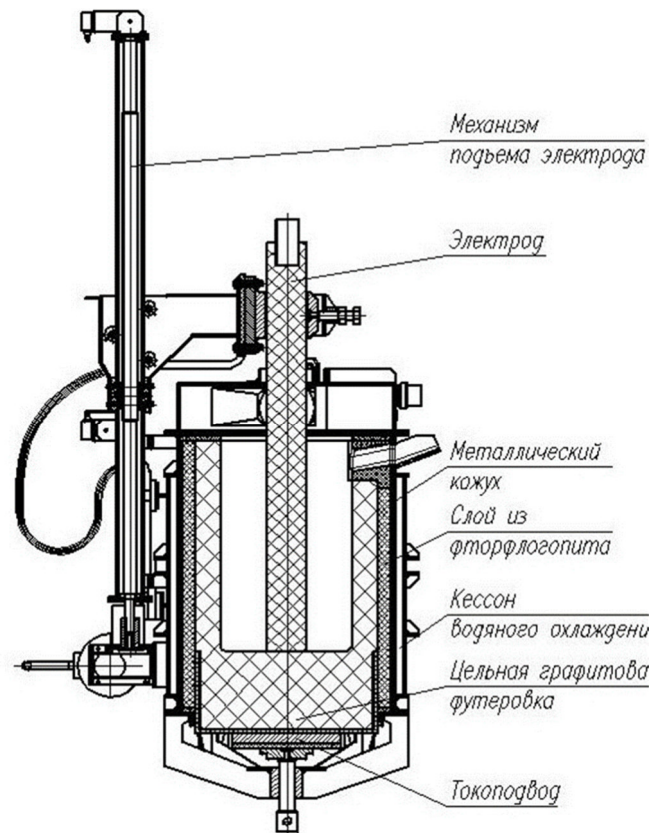
Плавку шихты производят в двухфазной электродуговой печи поворотной с графитовой футеровкой емкостью 350 кг (рис. 5.2).



а



б



в

Рисунок 5.2 – Оборудование для получения расплава: а – фото установки в работе, б – схема плавильного комплекса, в – плавильная печь

Плавку шихты осуществляют в температурном интервале от 1400°С до 1600°С. Загрузка в печь возврата литья собственного производства, измельченного

на дробилке молотковой, производится совместно с шихтой через расходный бункер загрузчика шихты. Для доводки расплава фторфлогопита после контроля размера зерна по излому технологической пробы загрузка, более крупных кусков возврата и отходов собственного производства производится вручную через крышку печи при раскрытых секторах.

Регулирование температурного режима печи при плавке шихты, осуществляется изменением электрической нагрузки на печь или путем подъема и опускания сводового электрода.

Косвенный контроль теплового состояния футеровки производится по температуре отходящей из кессона печи оборотной воды.

На литейно-термическом участке предусмотрена система аспирационных отсосов от печи, из зоны выпуска расплава из печи в ковш. Газы с пылевыми фракциями (фториды газообразные и взвешенные вещества), вынесенные из печи при приготовлении расплава, а также при выпуске расплава в ковш и разливке расплава из ковша в кокиля собираются в общий коллектор и подаются на одну из линий газоочистки.

Водоохлаждаемыми элементами печи являются: корпус, подовый электрод и установка телевизионного наблюдения.

Подвод технической воды на охлаждение элементов печи осуществляется из оборотного контура. Распределение воды производится из коллектора, расположенного рядом с печью.

Оборотная система охлаждения представляет собой двухконтурную схему, включающую комплекс градирен, баки охлажденной и нагретой воды, циркуляционные насосы и систему трубопроводов.

Система аспирации должна быть включена во время приготовления расплава фторфлогопита в печи, при разливе расплава в кокиля, и выключаться после кристаллизации расплава в кокилях и в печи (остатка расплава на стенках и подине печи после полного слива в изложницу).

Система подачи холодной воды на охлаждение печи и система отвода воды на градирни работают в течение всей плавки и после плавки до полного остывания печи.

Плавление шихты в печи является циклическим процессом, включающим основные этапы: начальный, основной и заключительный.

Шихта для получения литых слюдокристаллического материала на основе природного компонента (габбродолерит), состоящего из оксидных и силикатных минералов, и фтористой соли, не проводит электрический ток, и только расплав представляет собой токопроводящий электролит. Поэтому для пуска печи на графитированную подину по центру (под сводовый электрод) укладывают кусок кокса каменноугольного или кокса пекового электродного размером от 25 мм до 40 мм. Пуск печи выполняется при опущенном сводовом электроде на кусок кокса. После включения трансформаторов на электроде появляется ток, между подиной и сводовым электродом через кокс зажигается электрическая дуга.

После установления нормального режима горения дуги (не происходит резких колебаний показаний силы тока на электроде) производится наплавка первичной ванны расплава, для чего в зону горения дуги через открытые сектора крышки печи вручную загружается возврат литья собственного производства порциями от 2 кг до 3 кг общей массой от 20 кг до 25 кг. От воздействия тепла электрической дуги начинается расплавление возврата литья.

Затем производится загрузка брикетированной (окомкованной) шихты порциями от 5 кг до 7 кг из кубеля при помощи загрузчика шихты.

Расплав, накапливаясь на подине печи, формирует ванну, и при наплавлении объема расплава, достаточного для заполнения пространства между торцом подвижного электрода и подиной дуговой разряд гаснет и ток, проходя через образовавшийся расплав, нагревает его за счет сопротивления расплава.

Это дает возможность в основном периоде плавки увеличить вводимую мощность, позволяет плавить шихту за счет джоулева тепла и с высокой эффективностью использовать максимально подводимую электрическую

мощность. По мере проплавления шихты производится загрузка очередных порций шихты.

С увеличением количества (объема) расплава и повышения его температуры сила тока на электроде начинает увеличиваться. В начальный период нагрузка на трансформаторы не должна превышать 200 А. С момента образования ванны расплава глубиной от 100 мм до 150 мм процесс плавения проводят на повышенной мощности, не допуская при этом дугового режима работы печи. В течение всего периода плавки электрод должен быть погружен в расплав.

Важный принцип ведения плавки в печи – не поднимать сводовый электрод над подиной выше половины расстояния от электрода сводового до стенок печи, чтобы предотвратить протекание тока между сводовым электродом и графитовой стенкой печи, так как при этом начнет схватываться расплав на подине печи. Максимальный подъем сводового электрода над подиной печи при плавке не должен превышать 170 мм.

Электропроводность расплава фторфлогопита с повышением температуры увеличивается, и соответственно увеличивается вводимая электрическая мощность. Поэтому при наплавлении от 70% до 80% объема расплава проводится увеличение нагрузки на трансформаторы до максимальной (500 А на высокой стороне трансформаторов и 4500 А на низкой стороне). После перехода с более высокой стороны трансформатора на более низкую сторону электрод может быть немного опущен для сохранения мощности печи. При этом по мере увеличения температуры и снижения сопротивления расплава электрод необходимо постепенно приподнимать.

Продолжительность плавки зависит от вводимой мощности: с увеличением ее время плавки сокращается. Потребляемая мощность расходуется на плавление шихты, подогрев расплава, нагрев футеровки и покрытие тепловых потерь в ванне печи, уровень которых незначителен, так как зеркало расплава покрыто шихтой. Длительность плавки при полезной мощности от 300 кВт до 310 кВт составит от 3 часов до 3,5 часов. Температура расплава во время плавки не должна превышать 1680°C.

После наплавления от 85% до 90% заданного объема, проплавляется шихта на колошнике, и берется проба расплава через раздвижные сектора в крышке печи металлическим ковшом. Отбор пробы расплава должен производиться при отключенном источнике питания печи.

За 5 минут до окончания плавки в печь вводится легирующая добавка – карбид бора с массовой долей от 0,025% до 0,03% от массы плавки, которая служит катализатором начала кристаллизации. Ввод легирующей добавки производится вручную через открытые сектора крышки печи, при этом напряжение с печи должно быть снято. После ввода карбида бора на электроды печи вновь подается напряжение для проведения заключительного этапа плавки.

При наплавлении всего объема расплава необходимо отключить печь и начать слив расплава в заранее подготовленный ковш (рис. 5.3).

При выпуске расплава из печи оставляют часть расплава (глубина ванны при этом должна быть от 50 мм до 70 мм) для поддержания электрической цепи и проведения следующей плавки, которую ведут в обычном режиме, без начального периода.

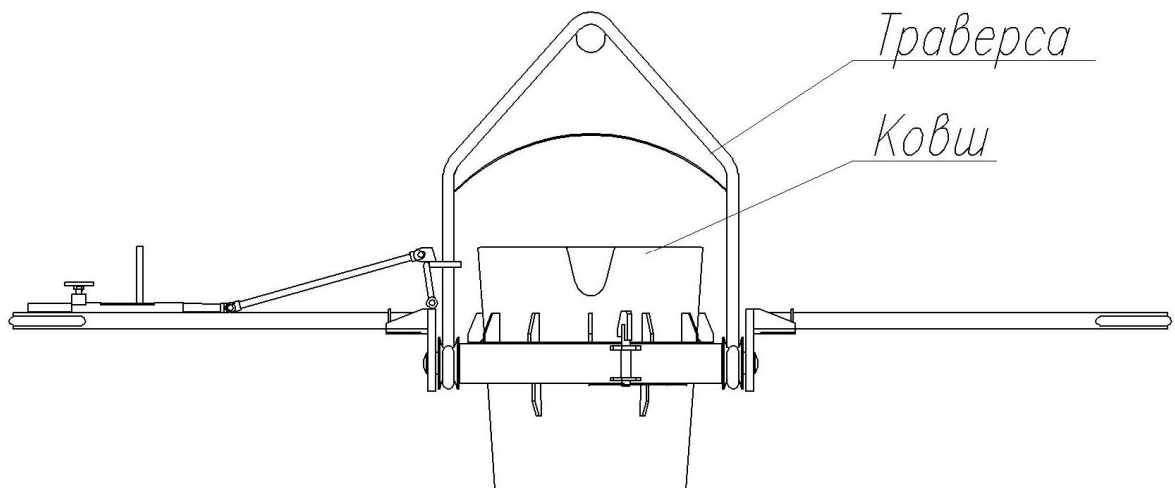


Рисунок 5.3 – Ковш для заливки расплава в литейные формы

Для выпуска расплава печь поворачивают:

- на 80° для слива расплава в ковш для разливки расплава;
- на 110° для слива остатка расплава в изложницу при остановке печи.

Ковш для разливки расплава используют без защитной обмазки, поскольку на внутренних стенках ковша образуется гарнисаж, который после слива расплава быстро нарастает (от 15 мм до 40 мм) и защищает ковш от расплавления во время заливки расплава в формы, а также позволяет использовать гарнисаж после чистки ковша в шихту, не загрязняя ее.

Перед началом работы с использованием ковша следует удостовериться, что емкость ковша не содержит посторонних предметов и следов влаги, в последнем случае ковш подлежит сушке. Время сушки ковша составляет до 30 минут.

Перед заливкой расплава ковш запирается в подставке стопором и фиксатором, и в таком виде устанавливается в приямок для заливки расплава, затем снимается со стопора, и траверса наклоняется, но не снимается. Перед подъемом наполненного ковша траверса поднимается, ковш запирается в подставке стопором, и наполненный ковш, страхуемый двумя литейщиками, транспортируется на заливочный плац, где происходит заливка форм (рис. 5.4).



Рисунок 5.4 – Заливка расплава в форму

Для изготовления изделий из литых слюдокристаллических материалов используют кокили с графитовыми формообразующими плитами и вставками, формы из холодно-твердеющих смесей (ХТС), и применяют безлитниковую заливку в открытую прибыль.

Кокили располагаются на специально организованном разливочном плацу, снабженном аспирационными отсосами для удаления фторсодержащих газов при заливке кокилей.

Для заливки форм из ХТС после наполнения ковша расплавом перемещают на литейно-формовочный плац, оснащенный вытяжными системами, где производится заливка литейных форм.

Заливка литейных форм производится при температуре расплава, которая в зависимости от размеров, массы и толщины стенки отливки должна быть в пределах от 1500 °С до 1600 °С после выдержки в течение 1-2 мин для дегазации расплава в ковше. Чем сложнее конструкция, больше габариты отливки и тоньше стенки, тем должна быть выше температура заливки расплава. Толстостенные и массивные отливки заливают при минимальном перегреве расплава.

Для создания условий направленного затвердевания и уменьшения размеров усадочных раковин и пор в отливке, необходимо обеспечить минимальную скорость заполнения кокиля расплавом. Однако медленный подъем уровня расплава в полости кокиля приведет к образованию литейных дефектов типа неспаев и неслитин. Обычно скорость заливки составляет от 1 кг/с до 5 кг/с и для разных отливок определяется экспериментально.

Перед заливкой литейных форм в ковше пробивают отверстия в поверхностной корке у носика и в противоположной стороне ковша. Заливку литейной формы производят следующим образом: вначале необходимо дать умеренную струю, затем ускорить заливку до предельного заполнения воронки. Заливку литейной формы до прибыли производят полной, без перерыва, струей. Прибыль заливают медленно с подкачкой расплава. Для устранения возможности образования усадочных и газовых раковин расплав подкачивают до тех пор, пока не застынет прибыль.

По окончании заливки литейных форм остатки расплава сливаются в изложницу, и ковш транспортируется к специально отведенному месту хранения, где устанавливается на стенд для хранения и обслуживания, траверса отцепляется. После охлаждения ковша на воздухе до температуры от 30⁰С до 40⁰С производится его очистка от гарнисажа.

После слива расплава последней плавки в сутки остатки расплава с примесью металлического расплава сливают в изложницу, устанавливаемую в приямок под печь. После кристаллизации и остывания фторфлогопита в изложнице слиток разбивают, и отделяют металлический сплав, который убирают в отдельный короб, и затем направляют на склад для дальнейшей переработки. Количество металлического сплава, образующегося при переплавке шихты, по материальному балансу составляет 8,6 кг на тонну годного литья.

5.4. Особенности литейных форм для получения отливок из расплава слюдокристаллических материалов

Огнеупорные литые изделия из слюдокристаллических материалов имеют массу до 500 кг, толщина стенок отливок в самом тонком сечении составляет 100 мм. Изделия, выпуск которых имеет серийный характер, изготавливают в графитовых литейных формах-кокилях (форма многоразового использования), внешний вид собранного графитового кокиля с металлической оснасткой, препятствующей произвольному раскрытию формы при заливке представлен на рисунке 5.5.

Изделия, выпуск которых имеет разовый или мелкосерийный характер, а также опытные образцы изделий изготавливают в комбинированных и разовых-песчаных литейных формах.

Формы из ХТС применяют в случае изготовления тонкостенных (от 15 до 25 мм) и сложных фасонных изделий.

Исходными материалами для приготовления формовочных холоднотвердеющих смесей являются: песок кварцевый, смола (марки КФ65), катализатор отверждения смолы (ацетат этиленгликоля).



Рисунок 5.5 – Графитовый кокиль с металлической оснасткой

Графитовые кокили изготавливают составными из блоков графита марки А22 или марок МГ-1, ППГ, 30ПГ ТУ 48-20-86-81. Перед заливкой кокиль разогревают до 200 °С.

Заливку и разборку песчано-глинистых форм и форм из ХТС (рис. 5.6), очистку отливок от остатков смеси производят на литейно-формовочном плацу. Под формовочным столом установлена выбивная инерционная решетка (рис. 5.7) с устройством аспирационным для более тщательной очистки отливок от формовочной смеси после их отжига в печи с выкатным подом.

Для изготовления разовых песчано-глинистых литейных форм и форм ХТС применяют:

- кварцевый песок формовочный по ГОСТ 2138-84, марок 2КО315А и ТО315А.

- глину формовочную бентонитовую по ГОСТ 28177-89, марки П1Т1КА.
- фенольную смолу, используется в качестве связующего. Ее применение позволяет снизить расход связующего до 2,5-3%, избежать пригара на литых изделиях, произвести регенерацию формовочного песка.



Рисунок 5.6 – Разовая форма перед заливкой



Рисунок 5.7 – Выбивная решетка

Подготовка свежих формовочных материалов предусматривает сушку свежих песков и глины, размалывание, просеивание песка, приготовление глины или глинистой суспензии. Поскольку поступающий на склад формовочных материалов песок имеет различную влажность, он подвергается сушке при температуре до 250°С. Выходящий из сушилки песок должен быть охлажден до 25—30°С и просеян. Для сушки песка и глины применяются горизонтальные барабанные сушилки.

Просеивание песка производится с помощью различных сит.

Переработка смесей, бывших в употреблении:

- после заливки форм, затвердевания в них расплава и его охлаждения до требуемой температуры формы разрушаются, из них извлекаются отливки, а формовочная смесь используется для последующей формовки. Такая бывшая в

употреблении обратная смесь требует проведения ряда подготовительных процессов и введения некоторого количества (до 10%) свежих компонентов. Ими могут служить свежий кварцевый или глинистый песок и различные добавки;

- просеивание смеси рекомендуется вести на различных ситах.

Удаляемые обычно в отвал отходы формовочной смеси могут быть снова использованы для приготовления смесей, если их подвергнуть регенерации (восстановлению).

Процесс регенерации заключается в восстановлении зерновой структуры отработанной смеси путем удаления из нее пыли, крупных и мелких застывших капель расплава. Особенно ценным является то, что при регенерации восстанавливается содержащийся в смеси кварцевый песок, получивший тепловую обработку от многократного соприкосновения с расплавом. Такой песок отличается более высокой устойчивостью к резким изменениям температуры.

Сущность процесса перемешивания состоит в том, чтобы из обратной смеси, песка, связующих, добавок и воды получить однородную смесь, все зерна песка которой были бы покрыты тонким слоем увлажненной глины или другого связующего. Это обеспечивает получение высокой прочности и газопроницаемости смесей. Для перемешивания используем смешивающие бегуны с вертикальными катками.

5.5. Разработка режимов термической обработки отливок изделий из слюдокристаллических материалов

После заливки расплава в форму происходит его затвердевание и охлаждение отливки – выдержка в кокиле или разовой песчаной форме (или формы из ХТС) до температуры, при которой она приобретает необходимую прочность, чтобы противостоять разрушению при извлечении её из литейной формы и транспортировке в термическую печь. Температура отливок перед отжигом должна составлять не менее 890⁰С.

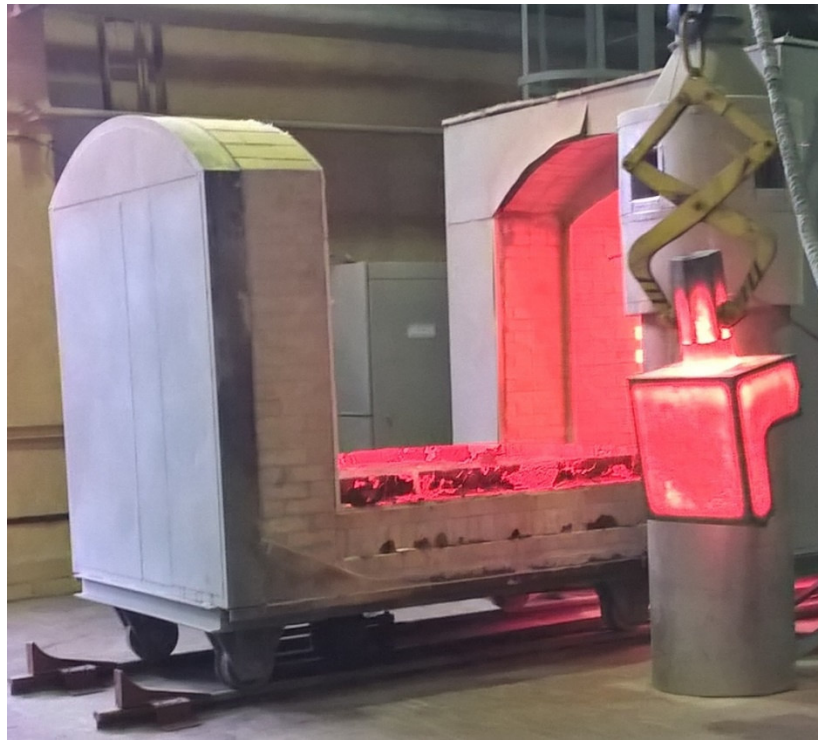
Время необходимое для образования прочной корочки отливки составляет от 20 до 40 мин в зависимости от ее габаритов. После первичного затвердевания прибыльную часть кокиля разбирают и удаляют, а стенки кокиля раскрывают, чтобы уменьшить их нагрев. Воздушный зазор, создаваемый между поверхностями отливки и кокиля, обеспечивает возможность управления процессом затвердевания и структурообразования отливки. Образование регулируемого зазора создает условие для кристаллизации и отжига, и формирования мелкозернистой структуры во внутренних слоях, что повысит качество отливок из слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа.

Разовые формы из песчано-глинистой смеси или ХТС после заливки выдерживают в течение от 25 минут до 50 минут (определяется экспериментально для каждого вида отливок), после чего формы раскрывают.

Затвердевшую отливку (рис. 5.8) извлекают из кокиля и транспортируют на отжиг в камерную электропечь сопротивления с выдвижным подом (рис. 5.9).



Рисунок 5.8 – Отливка перед началом термической обработки



а



б

Рисунок 5.9 – Термическая обработка отливок: а – загрузка в печь, б – печь для термообработки перед загрузкой

Конструкция и тип нагревательного оборудования, для данной технологической операции не имеет характерных особенностей, наиболее важными является режим термической обработки. Основным требованием является размер структурных составляющих.

Теоретически размер структурных составляющих определяется по формуле:

$$D = (((D_0 + d_1) + d_2) + d_3) \dots d_n \quad (5.4)$$

где D – размер, структурного составляющего, мкм;

D_0 – начальный размер составляющего в расплаве до термической обработки, мкм;

$d_{1,2,3\dots n}$ – величина прироста при определённой скорости охлаждения.

Величину D_0 , $d_{1,2,3\dots n}$ определяют экспериментально, для этого использовалась методика, описанная в патенте RU 1791777, которая заключается в том, что расплав охлаждается на разных этапах и исследуется методом оптической микроскопии. Для литых слюдокристаллических материалов методика была модифицирована, скорость роста определялась по образцу литья охлажденного в металлической форме. Разная скорость теплоотвода позволяет зафиксировать рост кристаллических составляющих в динамике. Скорости роста зерен фторфлогопитовой фазы при различных температурах представлены в таблице 5.2.

Предлагаемый в диссертационной работе режим термообработки отличаются от существующих поскольку предлагают, разделить традиционные этапы «выдержка» и «охлаждение» на дополнительные промежуточные стадии.

Предлагается проводить выдержку в течение двух часов, при этом каждый час менять скорость охлаждения, в первый час $60^\circ\text{C}/\text{час}$, а во второй $30^\circ\text{C}/\text{час}$, это позволяет добиться контролируемого роста структурных составляющих.

Режим охлаждения предлагается разбить на три последовательных этапа, также с разной скоростью охлаждения. Выбор температур для режимов определяли по результатам исследований, представленных в третьей главе о положении

фигуративных точек составов на диаграммах и термическом анализе. На первом этапе охлаждения (5 часов) скорость понижения температуры равна 60°C/час, затем в течение 7 часов ее следует снизить до 50 °C/час, а далее – 4 часа до 25°C/час. На первом этапе охлаждения происходит наиболее важный этап полимеризации, последующее увеличение позволяет полученным полимерным цепочка распределится относительно друг друга, завершение как раз признано на снятие напряжений на границе стеклофазы.

Таблица 5.2 – Скорости роста зерен фторфлогопитовой фазы при различных температурах

Скорость охлаждения, °C/час	Величина увеличения размера зерна фторфлогопита в течение часа, %
100	140,7
80	105,3
60	70,0
40	34,7
30	17,0

5.6. Определение оптимального количества возвратных материалов в сырьевой композиции для получения литых слюдокристаллических материалов

Для определения оптимального количества возвратных материалов (отходы литья, пыль циклонов и фильтров, нерастворимый осадок (сухой) суспензии из бака-отстойника) в сырьевой композиции были проведены опытные плавки, состав образцов плавков представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Состав образцов шихты для определения оптимального количества возвратных материалов при получении литых слюдокристаллических материалов

№ образца	Количество возвратных материалов, %	Количество шихты из первичных материалов, %
1	100	0
2	50	50
3	30	70

Результаты испытаний образцов приведены в таблице 5.4. Внешний вид образцов до и после испытаний представлен на рисунках 5.10-5.11.

Таблица 5.4 – Результаты испытаний образцов литых слюдокристаллических материалов, полученных на основе сырьевых композиций с разным содержанием возвратных материалов

Наименование показателей	Номер образца		
	1	2	3
Прочность при сжатии, МПа	17,8-31,1	25,5-38,7	38,2-45,8
Пористость, %	9,00-11,25	4,28-6,20	6,23-9,56
Плотность кажущаяся, г/см ³	2,57-2,58	2,63-2,70	2,59-2,60
Расплавопоглощение, %	2,1-2,2	1,5-2,0	1,1-1,3
Количество теплосмен (расплав – воздух)			
- до появления трещин	25-58	30-60	58-95
- до начала разрушения	17-89	63-101	86-119
- до потери 20% массы	85-102	98-112	115-130



Рисунок 5.10 – Образцы литого слюдокристаллического материала с различным количеством возвратных материалов в шихте до испытаний



Рисунок 5.11 – Образцы литого слюдокристаллического материала с различным количеством возвратных материалов в шихте после испытаний

Таким образом установлено, что содержание возвратных материалов в сырьевой композиции для получения литых слюдокристаллических материалов от 30% до 50 % обеспечивает сохранение необходимых эксплуатационных характеристик материала.

5.7. Прогнозирование эксплуатационных свойств кладочных смесей для монтажа и ремонта изделий из литых слюдокристаллических материалов

Внедрение новых материалов в технологический процесс действующего предприятия сопряжено с рядом проблем, которые обусловлены тем, что возникает потребность корректировки устоявшихся регламентов, в частности, возникает необходимость замены ряда других вспомогательных материалов. Такая ситуация возникла при внедрение литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа взамен традиционным шамотным огнеупорам на предприятиях цветной металлургии для футеровки электролизёров. Возникла необходимость прогнозирования эксплуатационных свойств кладочных смесей для монтажа и ремонта изделий из литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа по данным о его компонентном составе.

В таблице 5.5 представлен состав экспериментальных кладочных смесей, на основе представленных смесей были изготовлены растворы. В качестве растворители использовали глиняную суспензию, в соотношении: глина-50г, вода ($t=45^{\circ}\text{C}$). Для доведения до удобной консистенции в смесь добавляли ортофосфорную кислоту в количестве до 3 мас. %. Полученными растворами, были склеены образцы из литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа для проведения испытаний на прочность соединения при сдвиге, и на термостойкость в условиях работы электролизера. Использовались образцы в форме плашки размером 20x40x60 мм, толщина швов соединения составила $2\pm 0,3\text{мм}$.

Для испытаний по определению возможности использования смесей в качестве ремонтных замазок использовались образцы цилиндрической формы диаметром 50 мм и высотой 100 мм, получаемые литьём в графитовые формы. В цилиндрических образцах, образующиеся усадочные раковины, были расширены до диаметра 30 мм и глубины 50 мм. После термообработки образцов проводились сравнительные испытания замазок в рабочем расплаве.

Для каждого из состава было изготовлено по 10 комплектов образцов.

Все образцы перед испытаниями были высушены при температуре 105⁰С в течение 7 часов.

Таблица 5.5 – Экспериментальные составы кладочных смесей

Компонент	Содержание, мас. %				
	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Кислотоупорный порошок	60	35	25	20	30
Хризотилковый асбест	2	0	0	0	0
Жидкое стекло	35	60	55	50	30
Кремнефтористый натрий	4	0	0	0	4
Литой слюдокристаллический материал фракцией 0,1-0,2 мм (возвратный материал)	0	3	20	25	35

В таблице 5.6 приведены результаты испытаний по определению свойств кладочных смесей проведенные на кубических образцах. Для того чтобы охарактеризовать компонентный состав кладочных смесей в совокупности для дальнейшего прогнозирования при обработке результатов было введено понятие фтористого индекса. Фтористый индекс определяется отношением массовой доли компонентов содержащих фтор к массовой доли компонентов не содержащих его, при вычислении индекса для удобства был исключено содержание жидкого стекла, поскольку учитывается вариативности его состава и потенциальная возможность замены другим компонентом-аналогом. В целом формула вычисления фтористого индекса (I_F) имеет вид:

$$I_F = \frac{\sum M_F}{\sum M_{nF} - M_{жс}} \quad (5.5)$$

где ΣM_F – суммарная массовая доля компонентов, содержащих фтор, %
 ΣM_{nF} – суммарная массовая доля компонентов, не содержащих фтор, %
 $M_{жс}$ – массовая доля жидкого стекла или его аналога, %

Таблица 5.6 – Свойства экспериментальных составов кладочных смесей

Свойство	Состав	Состав	Состав	Состав	Состав
	1	2	3	4	5
Прочность при сдвиге, МПа	7,2	7,3	7,3	7,4	7,4
Прочность при сжатии, МПа	6,8	8,9	10,5	15,7	19,8
Количество теплосмен	5	7	8	14	16
Фтористый индекс	0,05	0,14	0,80	1,25	1,33

Анализ внешнего вида образцов указывает на то, что во всех случаях разрушения произошли именно по соединительному шву (рис. 5.12).



Рисунок 5.12 – Образцы шовных соединений изделий из литого слюдокристаллического фторфлогопита после испытаний в элеткролизере

По результатам указанных испытаний построена зависимость (рис. 5.13), характеризующая взаимосвязь показателя фтористого индекса с показателем количества теплосмен которое способно выдержать кладочная смесь в условиях эксплуатации электролизёра. Выявлено, что зависимость является линейной и позволяет с вероятностью достоверности до 90% в диапазоне фтористого индекса 0,05-1,33, прогнозировать количество теплосмен в течении которого кладочная смесь способна выполнять функцию материала скрепляющего между собой изделия из литого слюдокристаллического материала.

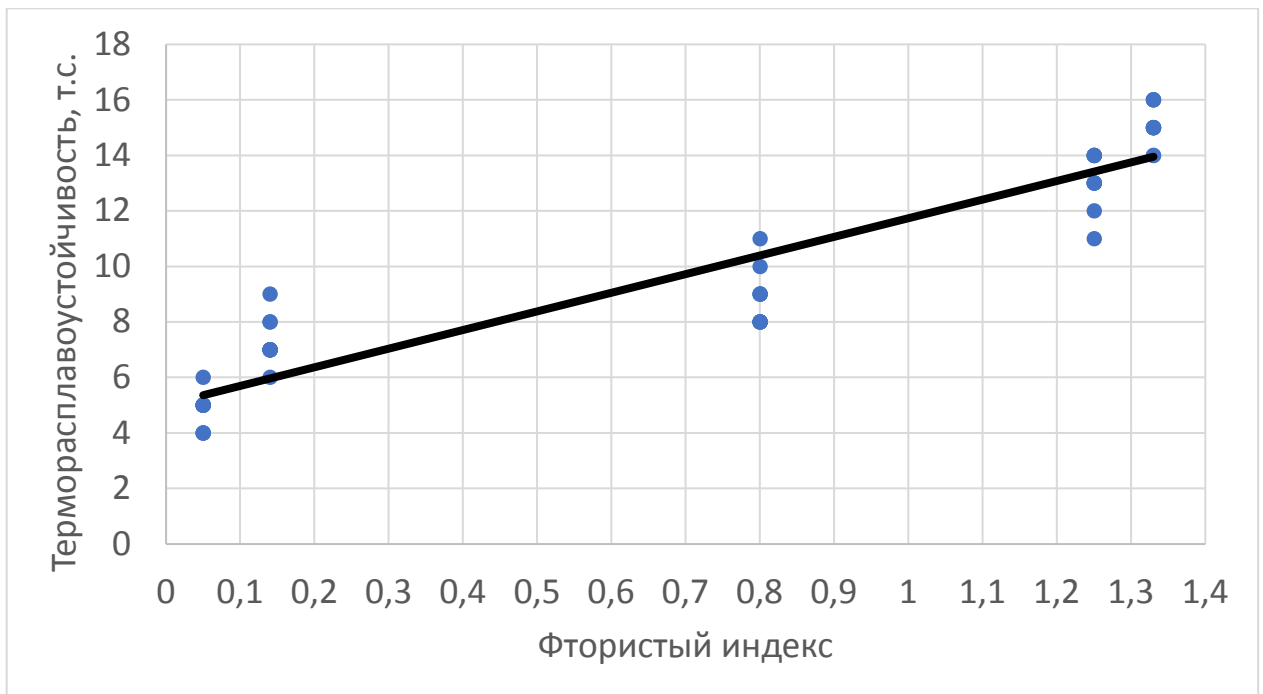


Рисунок 5.13 – Зависимость количества теплосмен соединительного шва от величины фтористого индекса кладочной смеси при соединении изделий из литого слюдокристаллического материала

Однако, для выявления дополнительных прогностических возможностей использования фтористого индекса кладочных смесей проведены испытания на цилиндрических образцах. Эти испытания также показывают потенциал использования кладочных смесей в качестве ремонтного материала для литых слюдокристаллических изделий. Для этого эксперимент по установлению

количества теплосмен не был остановлен при обнаружении первых признаков повреждения, а был доведен до полного разрушения образцов.

В ходе эксперимента было установлено, что цилиндрические образцы с помещенной кладочной смесью во внутреннюю полость в процессе смены среды электролизера на внешнюю по мере увеличения количества теплосмен проходят последовательно через несколько стадий. Эти стадии включают в себя: вспучивание, выкрашивание, трещиноватость, сколообразование и непосредственное разрушение. Внешний вид образцов соответствующий всем перечисленным стадиям представлен на рисунке 5.14.

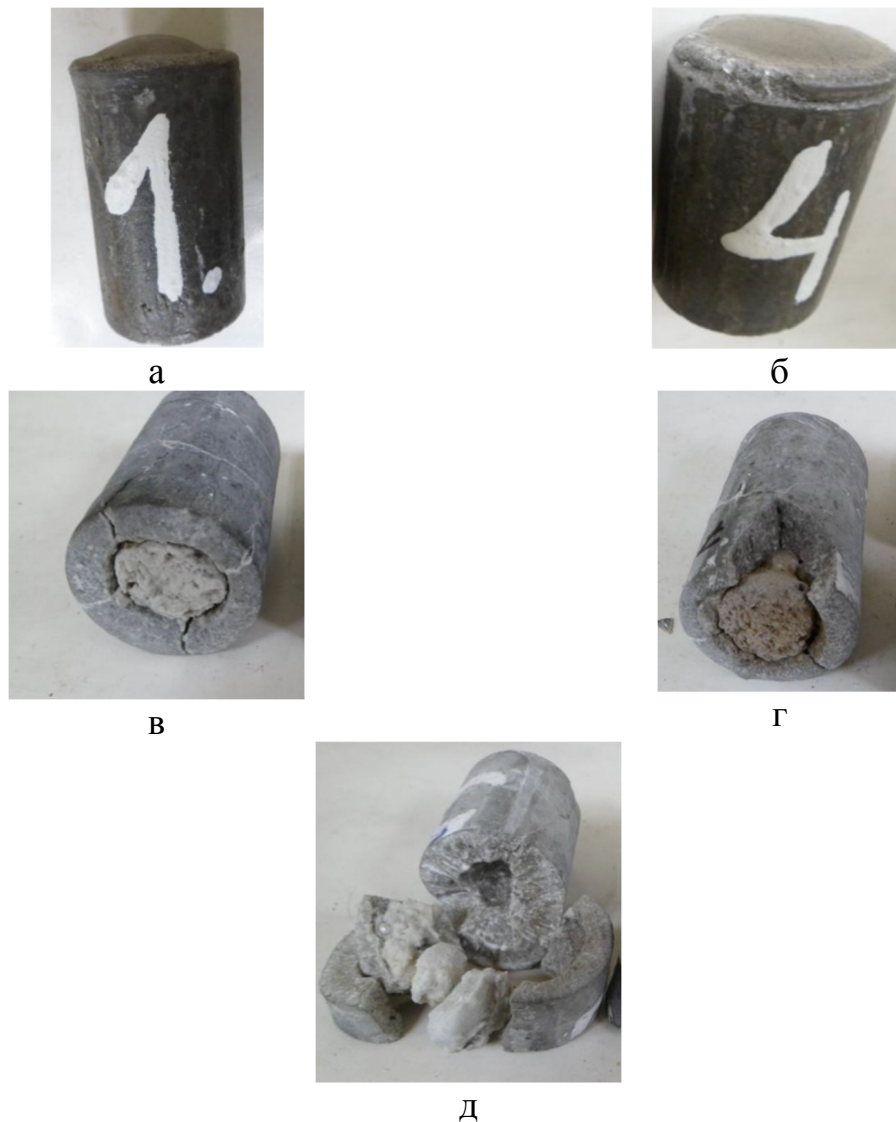


Рисунок 5.14 – Внешний вид цилиндрических образцов с наполнением из кладочной смеси на разных стадиях повреждения: а – вспучивание, б – выкрашивание, в – трещиноватость, г – сколообразование, д – разрушение

Количество теплосмен, соответствующее началу той или иной стадии, также находится в прямой зависимости от фтористого индекса. Данные о том, какое количество теплосмен соответствует началу стадий разрушения в зависимости от фтористого индекса приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 Количество теплосмен, соответствующее стадиям разрушения

Стадия разрушения	Фтористый индекс				
	0,05	0,14	0,80	1,25	1,33
вспучивание	2	5	7	7	6
выкрашивание	8	10	11	11	10
трещиноватость	12	14	15	15	15
сколообразование	14	18	20	20	19
разрушение	21	28	31	40	35

Выявлено, что несмотря на некоторые колебания в процессе разрушения под действием теплосмен, максимальному сроку до наступления разрушения соответствует пиковое значение фтористого индекса равное 1,25. Свыше этого значения показатели стойкости образцов начинают снижаться.

Таким образом, установлено, что прогнозирование эксплуатационных свойств кладочных смесей для монтажа и ремонта изделий из литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа можно осуществлять по величине фтористого индекса. Фтористый индекс определяется отношением массовой доли компонентов содержащих фтор к массовой доле компонентов не содержащих его, при вычислении индекса не учитывают содержания жидкого стекла. Максимальная стойкость швов из кладочной смеси обеспечивается при величине фтористого индекса 1,33, а наилучшие характеристики для ремонта изделий соответствуют кладочным смесям, обладающим фтористым индексом равным 1,25. Оптимальное содержание возвратных материалов в кладочных и ремонтных смесях составляет 25-35%.

Выводы по пятой главе

1. Модернизирована технологическая схема получения изделий из литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10%, предусматривающая использование измельченных отходов производства в качестве компонентов сырьевой композиции и включающую многостадийную термическую обработку.

2. Разработан режим термической обработки отливок из слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10%, включающий этап «выдержки» при котором охлаждение отливок проходит в течение двух часов, в первый час скорость охлаждения составляет $60^{\circ}\text{C}/\text{час}$, во второй – $30^{\circ}\text{C}/\text{час}$. Этап «охлаждения» включает три последовательных этапа, также с разной скоростью охлаждения. Первые 5 часов скорость понижения температуры равна $60^{\circ}\text{C}/\text{час}$, затем в течение 7 часов ее следует снизить до $50^{\circ}\text{C}/\text{час}$, а далее – 4 часа до $25^{\circ}\text{C}/\text{час}$.

3. Установлено, что оптимальное содержание возвратных материалов в сырьевой композиции для получения литых слюдокристаллических материалов составляет 30 - 50 %.

4. Установлено, что прогнозирование эксплуатационных свойств кладочных смесей для монтажа и ремонта изделий из литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа можно осуществлять по величине фтористого индекса. Максимальная стойкость швов из кладочной смеси обеспечивается при величине фтористого индекса 1,33, а наилучшие характеристики для ремонта изделий соответствуют кладочным смесям, обладающим фтористым индексом равным 1,25. Оптимальное содержание возвратных материалов в кладочных и ремонтных смесях составляет 25-35%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существуют огнеупорные материалы, обладающие набором всех необходимых эксплуатационных характеристик, для работы в электролизном оборудовании цветной металлургии. Однако, далеко не все они способны длительное время сохранять свои свойства на уровне, обеспечивающем стабильную работу при таких нагрузках, многие постепенно разрушаются, лишь частично сохраняя свои характеристики. При этом производственные показатели электролизного процесса снижаются: загрязняется электролит и выделяемый металл, растёт энергопотребление, возникает риск аварийной остановки оборудования, возрастают материальные и временные расходы на ремонт и запуск электролизёра.

Литые слюдокристаллические материалы одни из немногих способны длительное время не подвергаться деградиационному воздействию всех агрессивных факторов электролизного процесса. Весомым преимуществом этих материалов, как показывает практика эксплуатации на предприятии ПАО «ВСМПО-АВИСМА» является то, что эти материалы способны длительное время не подвергаться разрушению по типу развития эффекта Ребиндера в зоне ватерлинии (стенка на границе раздела между зеркалом содержимого электролизёра и воздушной средой).

В своих исследованиях автор установил, что обозначенные преимущества литых слюдокристаллических материалов обеспечиваются благодаря тому, что основная структурная составляющая фторфлогопит образует слоистые пакеты, в которых зерна основной фазы имеют вид протяжённых пластин, а их сборка в пакеты осуществляется за счет оксигалогенидной связи с участием ионов фтора. Слюдокристаллическая структура материала формируется при определённых условиях затвердевания, а именно при степени его полимеризации в интервале 0,1-0,45 при температуре 1150°C, химическом составе сырьевой композиции, соответствующей критерию N (произведению алюмосиликатного модуля на отношение суммарного содержания фтора и оксидов натрия и калия в составе

расплава к ста) в диапазоне 0,4-0,65 и вязкости расплава $lg\eta$ от 4 до 8 при температуре 1000-1300°C. Размер структурных составляющих, количество стеклофазы и наличие структурных напряжений регулируется по средствам последующей термической обработки, включающий этап «выдержки» при котором охлаждение отливок проходит в течение двух часов со скоростью 30-60°C/час, и этап «охлаждения» длящийся 16 часов со скоростью охлаждения 25-60°C/час.

Традиционный технологический регламент обеспечивает условия затвердевания за счет использования сырьевой композиции на основе чистых оксидов и кремнефтористого калия.

Автор достигает условий затвердевания необходимые для получения слюдокристаллической структуры с оксигалогенидной связью в расплаве на основе сырьевой композиции, состоящей из природного компонента (габбродолерита) и кремнефтористой соли, что существенно упрощает технологический процесс подготовки шихты, и удешевляет себестоимость готового литого слюдокристаллического материала.

Установленные в диссертационной работе закономерности позволяют в перспективе расширить спектр природного и техногенного сырья для получения литых слюдокристаллических материалов с разнообразными морфометрическими характеристиками структурных составляющих. Возможность управления морфометрическими параметрами структурных составляющих, а также параметрами расплава при затвердевании позволяет утверждать о возможности достижения новых эксплуатационных характеристик литых слюдокристаллических материалов, что позволит расширить сферу их применения.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Слоистая структура литых слюдокристаллических материалов, предназначенных для работы в условиях магниевого электролизёра, которая обеспечивает их высокую работоспособность в течение 30 месяцев без утраты основных характеристик, достигается при затвердевании и кристаллизации расплавов, фигуративная точка состава которых на диаграмме состояния « $\text{MeF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO(MgO)}$ » располагается в области двух несмешивающихся жидкостей, при степени полимеризации расплава при температуре 1150°C в интервале 0,1-0,45, химическим составом сырьевой композиции, соответствующим критерию N (произведению алюмосиликатного модуля на отношение суммарного содержания фтора и оксидов натрия и калия в составе расплава к ста) в диапазоне 0,4-0,65 и вязкостью расплава $\lg\eta$ от 4 до 8 при температуре $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$.

2. Формирование фторфлогопитовой фазы, как основной структурной составляющей литых слюдокристаллических материалов, формируется из расплава при плавлении которого в сырьевой композиции происходит термическое разложение кремнефтористого калия, образование легкоплавких эвтектик и восстановление железа до образования ферросилиция, температура солидуса при этом должна достигать $920\text{-}950^\circ\text{C}$.

3. Работоспособность изделий из литых слюдокристаллических материалов в условиях магниевого электролизёра на протяжении 30 месяцев без ухудшения эксплуатационных характеристик обеспечивается в условиях, когда размер зерна фторфлогопита составляет 75-300 мкм, а коэффициент сферичности зерна 0,3-0,6. Достигаются морфометрические показатели структуры при показателе химического состава расплава $N=0,4\text{-}0,65$ и степени полимеризации расплава при температуре 1150°C 0,1-0,45. Рост размера зерна имеет экспоненциальный характер при увеличении показателя N. Зависимость коэффициента сферичности зерна от химического состава расплава имеет линейный характер, с увеличением показателя N коэффициент сферичности размер зерна уменьшается.

4. Расплав на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10% соответствует условиям формирования слоистой структуры для работы в условиях магниевого электролизёра.

5. Структурные составляющие литого слюдокристаллического материала на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10% обладают твердостью, ГПа: фторфлогопит 1-2; акцессорные минералы 3-4 ГПа, стеклофаза 0,5-1; модулем упругости, ГПа: фторфлогопит 30-40; акцессорные минералы 57-90 ГПа, стеклофаза 63-68; величиной износа, %: фторфлогопит 90; акцессорные минералы 35, стеклофаза 86.

6. Литой слюдокристаллический материал на основе габбродолерита с добавлением 10% кремнефтористого калия имеет пористость 9,8-10%, при этом замкнутая пористость составляет 77-80% от объема пор, обладает теплопроводностью 1,35-1,88, Вт/м^{°С} в интервале температур 200-900[°], удельным сопротивлением 3100-0,01 МОм·м в интервале температур 20-750[°], склонностью к пропитке электролитом при температуре 750^{°С} на уровне 1,1 до 1,5%.

7. Модернизирована технологическая схема получения изделий из литых слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10%, предусматривающая использование измельченных отходов производства в качестве компонентов сырьевой композиции в количестве 30 - 50 % и включающую многостадийную термическую обработку.

8. Разработан режим многостадийной термической обработки отливок из слюдокристаллических материалов на основе габбродолерита с добавлением кремнефтористого калия в количестве 10%, включающий этап «выдержки» при котором охлаждение отливок проходит в течение двух часов, в первый час скорость охлаждения составляет 60^{°С}/час, во второй – 30^{°С}/час. Этап «охлаждения» включает три последовательных этапа, также с разной скоростью охлаждения. Первые 5 часов скорость понижения температуры равна 60^{°С}/час, затем в течение 7 часов ее следует снизить до 50^{°С}/час, а далее – 4 часа до 25^{°С}/час. Остаточное количество жидкой фазы перед началом термической обработки должно составлять

не более 40%, это снижает вероятность термических напряжений при термообработке.

9. Установлено, что прогнозирование эксплуатационных свойств кладочных смесей для монтажа и ремонта изделий из литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа можно осуществлять по величине фтористого индекса. Максимальная стойкость швов из кладочной смеси обеспечивается при величине фтористого индекса 1,33, а наилучшие характеристики для ремонта изделий соответствуют кладочным смесям, обладающим фтористым индексом равным 1,25. Оптимальное содержание возвратных материалов в кладочных и ремонтных смесях составляет 25-35%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. González-Guzman R. Norrrm: a free software to calculate the cipw norm // *Open Journal of Geology*. -2016. - № 6. - P. 30-38.
2. Hirayama C., Camp F.E. The effect of fluorine and chlorine substitution and fining of soda-lime and potassium-barium glass// *Glass Techno.* – 1969, №10. – с.123–127.
3. Kipouros G.J., Sadoway D.R. The Chemistry and Electrochemistry of Magnesium Production//*Advances in Molten Salt Chemistry*, vol. 6, ed. G. Mamantou, C.B. Mamantou, and J. Braunstein (Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 1987), pp. 127–209.
4. Kogarko L.N., Kriegman L.D. Structural position of fluorine in silicate melts (according to melting curves)// *Geochem.* – 1973, №4. – pp. 34–40.
5. Manning D.A. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb// *Contrib Mineral Petrol.* – 1981, №76. – pp. 206–215.
6. Structure and Properties of Silicate Glasses and Melts// from book *Advanced Mineralogy: Volume 1 Composition, Structure, and Properties of Mineral Matter: Concepts, Results, and Problems Theories and Experiment Chapter.* –1994. – pp.238-254. DOI: 10.1007/978-3-642-78523-8_14
7. Zhou B., Wang J. Generation of a realistic 3D sand assembly using X-ray micro-computed tomography and spherical harmonic-based principal component analysis // *Int. J. Numer. Analyt. Methods Geomech.* - 2017. - Vol. 41, № 1. - С. 93-109.
8. Аникин И.Н., Рудич К.Н. Условия кристаллизации и некоторые свойства искусственного фторфлогопита и других продуктов синтеза// *Труды ВНИИП.* – 1960, №2. – с. 11-14.
9. Анненков Ю. М., Кабышев А. В., Ивашутенко А. С., Власов И. В. Электрические свойства корундо-циркониевой керамики // *Известия ТПУ.* 2005. №7. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/elektricheskie-svoystva-korundo-tsirkonievoy-keramiki> (дата обращения: 12.05.2020).

10. Архипов Г.В., Борисов В.И., Иванова А.М. Изменение свойств материалов футеровки в процессе эксплуатации электролизера// Техничко-экономический вестник «Русского Алюминия». – №8, 2004. – с. 22-24.
11. Бахтин А.А., Любушкин В.А., Сергеев В.А. и др. Изучение физико-технических характеристик материалов огнеупорной футеровки алюминиевого электролизера // Сб. научн. трудов «Электрометаллургия легких металлов». – Иркутск, 2003. – с. 63-72.
12. Бачурский Д. В. К выбору температурного режима поточной линии электролитического производства магнезия // ТАРП. – 2013. №5 (14). – с. 33-39.
13. Боженко Н.Ф., Венераки И.Э., Девяткин В.Н. Теплопроводность огнеупорных бетонов// Цветные металлы. – 1977, № 3. – с. 47-48.
14. Бондаренко Н.И., Бондаренко Д.О., Бурлаков Н.М., Брагина Л.Л. Исследование влияния плазмохимического модифицирования на макро- и микроструктуру поверхностного слоя автоклавных стеновых материалов// Строительные материалы и изделия. – 2018, Т. 1, № 2. – с. 4-10.
15. Будников П.П., Харитонов Ф.М. Керамические материалы для агрессивных сред. – М.: Стройиздат, 1971. – 130 с.
16. Венераки И.Э., Панов Е.И., Девяткин В.Н. и др. Теплообмен при электролизе магнезия из расплавленных сред// Цветные металлы. – 1979, № 12. – с. 55-58.
17. Верещагин В.И. Оценка составов и компонентов для получения пеностеклокристаллических материалов на основе алюмосиликатного сырья// Вестник Тувинского государственного университета. Технические и физико-математические науки. – 2013, № 3 (18). – с. 14-21.
18. Верховлюк А. М., Щерецкий А. А., Лахненко В. Л., Апухтин В. В., Назаренко А. В. Перспективные модификаторы для сплавов на основе алюминия // Литье и металлургия. – 2013, №3 (72). – с. 67-69.
19. Вихарев А.Ф., Хохлова Н.Е. Взаимодействие некоторых огнеупорных материалов с расплавленным магнием // Металлургия и химия титана: сб. ст. - М., 1972. - Т. VII-VIII. - с. 143-151.

20. Волокитин О.Г., Верещагин В.И. Особенности физико-химических процессов получения высокотемпературных силикатных расплавов // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2013. - Т. 56, № 8. - С. 71-76.
21. Волочко А.Т. Теплоизолирующие керамические элементы при литье изделий из алюминиевых сплавов // Литьё и металлургия. – 2015, №4 (81). – с. 13-19.
22. Гинзберг А.С. Основоположники русской физико-химической и экспериментальной петрографии – И.И. Лемберг, К.Д. Хрущев, А.Е. Лагорио, Ф.Ю. Левинсон-Лессинг // Уч. зап. Ленингр. пед. ин-та. 1958. Т. 172. – с. 237-252.
23. ГОСТ 2409-2014 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения.
24. Григорьев Д.П. О роли фтористых, хлористых и вольфрамвокислых соединений при искусственном получении магнезиальных слюд. Записки Всесоюзного минералогического общества. – 1935, №2. – с. 45-48.
25. Григорьев М. В., Кульков С. Н. Исследование механических свойств корундовой керамики при изменении пористости и размеров кристаллитов // Журнал СФУ. Техника и технологии. – 2011, №1. – с. 45-49.
26. Девяткин В.Н., Николаев М.М., Цидвинцев Г.В. Блочный ремонт магниевых электролизеров// Цветная металлургия. – 1972, № 15. – с. 41–43.
27. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные системы: справочник // Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, Н.Н. Курцева [и др.]. – Л.: Наука, 1972. – Вып. 3. – 447 с.
28. Зарубин Н.И. Опыт производства магния в СССР. - М., 1946. – 56 с.
29. Затонский А.В., Уфимцева В.Н. Модельное исследование совместной работы участков производства губчатого титана // Вестник ЮУрГУ. Серия: Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника. –2019, №4. – с. 43-49.
30. Зуев Н.М., Шарунова Г.М. Причины разрушения огнеупорных диафрагм в магниевых электролизерах// Труды ВАМИ – 1966, № 63. – с. 75-80.
31. Иванов А.И. и др. Производство магния. – М.: Металлургия, 1979. –69 с.

32. Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Юдин М.В., Николаев М.М., Ханов А.М. Исследование анизотропии фторфлогопита методами матричного и динамического наноиндентирования//В книге: Комплексное изучение и оценка месторождений твердых полезных ископаемых 2011. – с. 55-56.
33. Игнатова А.М., Юдин М.В. Исследование стойкости огнеупорных материалов к пропитке в хлоридных расплавах// Сб. «Химия. Экология. Урбанистика». – 2019. Т. 2. – с. 303-306.
34. Игнатова А.М., Юдин М.В. Исследование терморасплавоустойчивости литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа// Сб. «Химия. Экология. Урбанистика». – 2019. Т. 2. – с. 307-311.
35. Игнатова А.М., Юдин М.В. Конструктивные особенности плавильной электродуговой печи для получения расплава литых слюдокристаллических материалов //Химия. Экология. Урбанистика. 2019. Т. 2. – с. 312-315.
36. Игнатова А.М., Юдин М.В. Промышленные испытания магниевых электролизеров с футеровкой из литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа //Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2019. № 3. – с. 109-129.
37. Игнатова А.М., Юдин М.В., Игнатов М.Н. Деградационные изменения структуры и свойств литого слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита при его эксплуатации //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2019, Т. 16, № 2. – с. 194-198.
38. Игнатова А.М., Юдин М.В., Игнатов М.Н. Размерные параметры технологического процесса получения литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2019. Т. 21. № 2. – с. 47-55.
39. Игнатова, А.М. Идентификация структурных составляющих синтетических минеральных сплавов методом наноиндентирования и наносклерометрии / А.М. Игнатова, М.В. Юдин, М.Н. Игнатов // Будущее машиностроения

- России: сб. тр. VI Всерос. конф. молодых ученых и специалистов. – Москва, 2013. – С. 306–308.
40. Игнатова, А.М. Исследование влияния соединений фтора на восстановление железа в процессе плавки железосиликатных шихт / А.М. Игнатова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2014. – Том 16. – № 2. – С. 35–41.
41. Игнатова, А.М. Исследование возможности использования техногенного сырья в производстве волокна и литых заготовок петругическим рециклингом / А.М. Игнатова, О.Ю. Шешуков, В.Ф. Балакирев // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: сб. тр. науч.-практ. конф. с междунар. участием и элементами школы для молодых ученых. – Екатеринбург, 2013. – С. 304–311.
42. Игнатова, А.М. Оценка пригодности минерально-сырьевых ресурсов Пермского края для производства сварочных материалов / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Недропользование XXI века. – 2010. – № 2. – С. 40–42.
43. Игнатова, А.М. Функциональная и технологическая схема производства фторфлогопитовых изделий / М.В. Юдин, М.М. Николаев, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2017. – Т. 19, № 2. – С. 118–132.
44. Игнатъева Л. Н., Полищук С. А., Савченко Н. Н., Антохина Т. Ф., Марченко Ю. В., Бузник В. М. Синтез и особенности строения и кристаллизации оксифторниобатных стекол // Вестник ДВО РАН. – 2009, №2. – с. 22-31.
45. Изучение анизотропности симиналов фторфлогопитового типа методами матричного и динамического наноиндентирования / А.М. Игнатова, М.В. Юдин, М.М. Николаев, М.Н. Игнатов // Вестник Пермского университета. Геология. – 2012. – № 4 (17). – С. 22–29.

46. Исагулов А.З., Ибатов М.К., Квон С.С., Ковалёва Т.В., Аринова С.К., Достаева А.М. Влияние пористости на прочность огнеупорных изделий // Вестник ИрГТУ. – 2019, №3 (146). – с. 25-29
47. Кашеев И.Д. Огнеупорная футеровка печей цветной металлургии// Цветные металлы. – 2004, № 10. – с. 69-71.
48. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: Стройиздат, 1967. – 500 с.
49. Киприанов А.А. Оксигалогенидные электродные стёкла: особенности связывания галогенов стеклообразующим расплавом // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия. – 2010. №1. – с. 147-149.
50. Кириленко И.С., Дементьев А.С. О возможности применения графита в качестве материала катода для получения магния. Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах // Свердловск, 1981, с. 79.
51. Кошлак А.В., Павленко А.М., Усенко Б.О. Метод решения уравнений теплопроводности // Инновации в науке. – 2013. №22. – с. 52-61
52. Коэффициент термического расширения синтетических минеральных сплавов с фазовым разделением / М.Н. Игнатов, А.М. Игнатова, А.О. Артемов, А.Ю. Чумаченко, Л.И. Шевцова // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2013. – № 2 (59). – С. 49–53.
53. Кремнев Л.Я., Феклинов А.И., Мищенко К.П. Причины образования дисперсии металла в процессе электролитического получения магния // Цветные металлы. – 1946, №6. – с. 51-59.
54. Лайзерзон М.С. Синтетическая слюда. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 86 с.
55. Лорян В.Э., Качин А.Р., Уваров В.И. Синтез в режиме горения слюдокристаллических материалов на основе фторфлогопита с использованием минерального сырья и отходов алюминиевого производства// Перспективные материалы. – 2017, № 2. – с. 72-78.
56. Меркулов Е.Б., Лукиянчук Г.Д., Марченко Ю.В. Влияние BiF_3 на стеклообразование во фторцирконатных системах// Вестник

- Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2009, № 2 (144). – с. 34-38.
57. Металлургия и химия титана / Р.К. Огнев [и др.]. - М.: Metallurgy, 1968. – 145 с.
 58. Мужжавлев К.Д., Лебедев О.А., Франтасьев Н.А. Испытание магниевых электролизеров с графитовой подиной// Труды ВАМИ. – 1966, № 57. – с. 90-95.
 59. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита// Наукова думка. 1967. – 45 с.
 60. Новгородская Т.И. Исследование и разработка технологии слюдопластовых бумаг из фторфлогопитов диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ленинград, 1984. – 320 с.
 61. Ноздрин В.Г., Штернберг А.А. К вопросу о выращивании кристаллов слюды// Труды ВНИИП. – 1960, №2. – с. 35-39.
 62. Опытные-промышленные испытания магниевых электролизеров с верхним вводом анодов с магнезитовой футеровкой / К.Д. Мужжавлев, О.А. Лебедев, Н.А. Франтасьев [и др.] // Тр. ВАМИ. - 1966. - № 57. – с. 24-27.
 63. Персиков, А.С. Вязкость магматических расплавов / А.С. Персиков. – М.: Наука, 1984. – 120 с.
 64. Працкова С.Е., Тюрин А.Г. Фазовые равновесия с участием оксидно-фторидных расплавов натрия и алюминия// Бутлеровские сообщения. –2013, Т. 36, № 12. – с. 163-167.
 65. Предеин В.В., Комаров О.Н., Попов А.В., Жилин С.Г. Влияние начальных температур шихты и формы на структуру и физико-механические свойства литых заготовок, получаемых при алюмотермитном переплаве // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2017, №4. – с. 123-128.
 66. Причины разрушения огнеупорных диафрагм в магниевых электролизерах: отчет ВАМИ по теме 5-71-372 / Х.Л. Стрелец, А.С. Чесноков [и др.]. - М., 1972. – 58 с.

67. Путина О.А., Бондарь С.Н. и др. Коррозионная стойкость металлических конструкций печей непрерывного рафинирования магния// Труды ВАМИ. – 1972, № 83. – с. 34-37.
68. Разработать и внедрить высокоэкономичные электролизеры мощностью свыше 100 кА для производства магния: отчет ВАМИ-ЗТМК / Н.В. Бондаренко, А.П. Егорова [и др.]. - М., 1970. – 120 с.
69. Разработать и внедрить высокоэкономичные электролизеры мощностью свыше 100 кА для производства магния: отчет ВАМИ-ЗТМК / Н.В. Бондаренко, А.П. Егорова [и др.]. - М., 1970. – 78 с.
70. Расцветаева Р.К., Аракчеева А.В., Верин И.А., Лубман Г.У., Некрасов Ю.В. Кристаллохимические факторы минералообразования// Отчет о НИР № 96-05-64381 (Российский фонд фундаментальных исследований). – 340 с.
71. Ремизов М.Б., Казадаев А.А., Козлов П.В., Гаспарян М.Д., Соколов В.А. Коррозионные испытания плавленолитых огнеупорных материалов в расплавах алюмофосфатных стекол// Огнеупоры и техническая керамика. – 2015, № 6. – с. 3-8.
72. Рымкевич Д.А., Кирьянов С.В., Одинцев В.П. Слюдокристаллический материал на основе фторфлогопита и способ его производства. Патент RU 2559964 С1, дата присвоения: 20.08.2015.
73. Сенина М.О., Захаров А.И. Пористый керамический материал со слойстой структурой // Успехи в химии и химической технологии. –2014, №8 (157). – с. 56-62.
74. Сергеев-Бобр А.А. Изыскание технологических шихт для кристаллосинтеза фторфлогопита: Сб. Технология добычи и обработки руд. – М.: вып. 12, 1965. – с. 123-126.
75. Сидельников А.А., Колышев А.Н., Матвиенко А.А., Чижик С.А. Структура, свойства и эволюция реакционной зоны при ионном обмене в щелочно-силикатном стекле// Отчет о НИР № 97-03-33545 (Российский фонд фундаментальных исследований). – 123 с.

76. Сизов В.И., Гороховский А.М., Карпец Л.А., Дунаева М.Н., Карпец П.А. Огнеупоры для футеровки агрегатов цветной металлургии// Огнеупоры и техническая керамика. – 2008, № 8. – с. 31-40.
77. Сизов В.И., Коэмец Н.А., Тонкое В.Н., Карпец Л.А. Огнеупоры для футеровки печей и линий разливочного тракта алюминиевого производства // Новые огнеупоры. – 2004, № 8. – с. 26-28.
78. Словиковский В.В., Гуляева А.В. Плавленые огнеупоры магниезиального состава повышенной термостойкости//Новые огнеупоры. – 2014, № 6. –с. 50-51.
79. Словиковский В.В., Понетаева Н.Х., Гуляева А.В. Разработка высокоэффективных перспективных огнеупорных материалов для цветной металлургии// Цветные металлы. – 2014, № 2 (854). – с. 49-54.
80. Слученков О.В., Симаков Д.А., Гусев А.О. Способ получения плавленолитового калиевого фторфлогопита. Патент RU 2 574 642 С1. дата присвоения: 29.12.2014.
81. Смаглин Г.С. Электролитическое производства магния. – М.: Металлургия. 1965. – 87 с.
82. Соболев Р.Н. Применение теории флуктуации к анализу магматических процессов // Бюллетень МОИП. Отдел геологический. – 2015, №5. – с. 21-23
83. Соколов В.А. Об организации производства новых типов плавленолитовых огнеупоров// Новые огнеупоры. – 2007, № 3. – с. 46-50.
84. Соколов В.А. Развитие производства плавленых оксидных материалов Metallurg. – 2010, № 5. – с. 59-61.
85. Соколов В.А. Структурные особенности плавленолитовых хромшпинелидных огнеупоров// Огнеупоры и техническая керамика. –2013, № 6. – с. 45-49.
86. Стерлигов В.В., Шадринцева Д.А. Инженерная модель тепловой работы теплоизоляционных материалов // Научные ведомости БелГУ. Серия: Математика. Физика. – 2015, №5. – с. 85-92.

87. Стойкость футеровки бездиафрагменных магниевых электролизеров / Н.В. Бондаренко, Е.Ф. Ключникова [и др.] // Цветная металлургия. - 1975. - № 6. – с. 45-48.
88. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. - М.: Металлургия, 1972. – 420 с.
89. Татакин А.Н., Бойцева В.Н., Борисоглебский Ю.В., Агалаков В.В., Грищенко Р.В., Ларионов А.А. Электролитическое получение магния на графитовом катоде // Цветные металлы. – 2001, №3. с. – 63-64.
90. Татаринцева О.С., Ходакова Н.Н., Зимин Д.Е., Углова Т.К., Павлов В.Ф. Влияние оксидов железа на вязкость и смачивающую способность силикатных расплавов//Ползуновский вестник. – 2007, № 3. – с. 144-149.
91. Тресвятский С.Г., Пархоменко М.А., Кондратенко А.Д. Исследования в области получения микрокристаллических материалов слюдоподобной структуры// Известия АН СССР, Неорганические материалы. – 1965. № 4. – с. 23-29.
92. Тюрин А.Г., Працкова С.Е. Моделирование термодинамических свойств оксиднофторидных расплавов системы Ca^{2+} , Al^{3+} , O^{2-} , F^- //Расплавы. – 2014, № 3. – с. 73-84.
93. Усов П. Г., Беломестнова Э. Н., Верещагин В. И. Изменение фазового состава слюдяной шихты при нагревании // Известия ТПУ. – 1975, №.2. – с. 85-86.
94. Устюжина И.А., Рогозинников В.В., Соляков С.П. Высокоустойчивые огнеупоры для хлораторов и электролизеров// Огнеупоры. – 1967, № 5. – с. 26- 29.
95. Федорова Р.А., Бондарев К.Т. Разработка новых высокоустойчивых огнеупоров для стекловаренных печей// Стекло и керамика. – 1977, № 5. – с. 17-19.
96. Форст Д. О старых и новых опытах с различными керамическими изделиями для электролизных ванн, в особенности с диафрагмами / пер. с нем. - М., 1936. – 46 с.
97. Хан Б.Х., Косинская А.В., Цидвинцев Г.В. и др. Шихта для изготовления электроплавленных огнеупоров, авт. свид. № 718428, опублик. 28.02.80, бюллет. № 8.

98. Хан Б.Х., Малявич А.Г. Каменное литье из оксифторидных расплавов. – Новое в технологии каменного литья. – М., 1981. – 67 с.
99. Характеристика микроструктуры и пористости синтетических минеральных сплавов на примере рентгеновской микротомографии фторфлогопита / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, Д.В. Корост, М.М. Николаев, М.В. Юдин // Вестник Пермского университета. Геология. – 2013. – № 2 (19). – С. 56–64.
100. Хлыстов А.И., Власов А.В., Коннов М.В. Применение высокоглиноземистых шламов в технологических процессах производства обжиговых и безобжиговых огнеупоров // Вестник ОГУ. – 2013, №5 (154). – с. 167-171.
101. Чиканов В.Н. Взаимодействие в двойных фторидных системах // Журнал неорганической химии. – 2008, Т. 53, № 5. – с. 876-881.
102. Шоппе Д. Общий обзор научных и производственно-технических работ в области производства магния электролизом расплавленного безводного хлористого магния. - Л.: Гипроалюминий, 1947. – 45 с.
103. Эйдензон М.А. Магний. – М.: Металлургия, 1969. – 240 с.
104. Юдин М.В., Галкина О.А., Одинцов В.Г., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Производство камнелитых фторфлогопитовых изделий: Технологический регламент / Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. – Пермь-Березники: Изд-во Гармония, 2017. – 146 с.
105. Юдин М.В., Игнатова А.М. Влияние параметров структуры на механические свойства литого слюдокристаллического материала на основе калиевого фторфлогопита//В сборнике: Химия и химическая технология в ххi веке Материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых. – 2019. – с. 135-136.
106. Юдин М.В., Игнатова А.М. Коррозионная стойкость литого слюдокристаллического материала на основе калиевого фторфлогопита//В сборнике: Химия и химическая технология в ххi веке Материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых. 2019. – с. 136-137.

107. Юдин М.В., Игнатова А.М. Опыт лабораторного получения литых слюдокристаллических материалов фторфлогопитового типа //Master's Journal. – 2019. № 1. – с. 35-42.
108. Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Влияние эксплуатационных нагрузок на структуру и свойства литого слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита //В сборнике: Химия и химическая технология в XXI веке Материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых. – 2019. – с. 133-134.
109. Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Идентификация калиевого фторфлогопита опытной партии на предмет соответствия стандарту //Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018, Т. 20, № 3. – с. 73–81.
110. Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Оценка возможности использования стеклокристаллических материалы для повышения уровня комфорта городской среды в сборнике: наука. технологии. Инновации// Сборник научных трудов в 9 частях. Под редакцией Гадюкиной А.В.. 2018. – с. 338-342.
111. Юдин М.В., Николаев М.М., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Мониторинг традиционных огнеупоров и жаростойких бетонов для футеровки агрегатов производства магния и титана //Master's Journal. – 2017. № 1. – с. 73-81.
112. Юдин М.В., Николаев М.М., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Последовательность фазовоструктурных превращений при плавке фторфлогопитовой шихты // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018, Т. 20, № 1. – с. 42-52.

