

А. Г. Малявин, А. А. Кузьменко

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРФЛОГОПИТОВОГО РАСПЛАВА В ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧАХ

Исследован процесс получения фторфлогопитового расплава в электродуговых плавильных печах. Определён оптимальный температурный интервал приготовления расплава. Изучены влияние температурного режима и длительности плавки на структуру фторфлогопитового материала, а также вопрос утилизации отходов фторфлогопитового литья.

Ключевые слова: плавка, фторфлогопитовый расплав, электропечь, графитовая футеровка, электрический режим, структура, фазовый состав.

Досліджено процес одержання фторфлогопітового розплаву в електродугових плавильних печах. Визначено оптимальний температурний інтервал приготування розплаву. Вивчені вплив температурного режиму і тривалість плавки на структуру фторфлогопітового матеріалу, а також питання утилізації відходів фторфлогопітового лиття.

Ключові слова: плавка, фторфлогопітовий розплав, електропіч, графітове футерування, електричний режим, структура, фазовий склад.

The process of obtaining fluorine-phlogopite melt in electric melting furnaces was investigated. The optimal temperature range for the preparation of the melt was determined. It was studied the effect of temperature and duration of melting on the structure fluorine-phlogopite material and waste disposal issue of fluorine-phlogopite casting.

Keywords: melting, melt fluor-phlogopite, electric furnace, graphite lining, electric mode, structure, phase composition.

Получение силикатного расплава с заданным химическим составом и необходимыми технологическими характеристиками является одним из основных этапов технологического процесса производства изделий из фторфлогопитового каменного литья.

Для составления шихты использовали природные и технические материалы: кварцевый песок, периклазовый металлургический порошок, глинозём, фториды (гексафторсиликат калия, магний фтористый и др.). Шихтовые материалы резко отличаются друг от друга по гранулометрическому составу, температуре плавления и размягчения. Кроме того, сложность приготовления однородного расплава с заданным химическим составом из шихт перечисленных материалов усугубляется их низкой теплопроводностью. Это в свою очередь приводит к плохому прогреву толстого слоя шихты и медленному растворению в расплаве тугоплавких составляющих шихты – зёрен кварца и периклаза.

Процесс приготовления фторфлогопитового расплава изучали при проведении плавки в флюсоплавильной электропечи с водоохлаждаемым металлическим тиглем, характеристика которой приведена в табл. 1 (печь № 1). Источник питания – сварочный трансформатор типа ТШС-3000-1.

Основные параметры режима работы плавильной печи – температура и время – находятся в тесной зависимости друг от друга. Чем выше температура плавки, тем меньше времени необходимо для получения необходимого количества расплава. С другой стороны, высокий температурный режим плавки лимитируется летучестью фторидов, что требует определения оптимального температурного режима получения качественного расплава заданного химического состава.

Таблица 1. Характеристика плавильных печей

Параметры	Печь	
	№ 1	№ 2
	источник питания	
	сварочный трансформатор ТШС-3000-1	печной трансформатор ЭПОМ-175
Мощность источника питания, кВА	133	175
Рабочее напряжение, В	45	100
Максимальный ток плавки, А	3000	5000
Ёмкость тигля, кг	100	250
Внутренний диаметр тигля, мм	400	500
Высота тигля, мм	550	550
Диаметр подвижного электрода, мм	150	150
Ход электрода, мм	1200	1200
Скорость перемещения электрода, мм/мин	150	150

Серия в несколько десятков плавов была проведена на разных режимах. Масса каждой плавки составляла ~70 кг расплава. Характеристика некоторых плавов приведена в табл. 2.

Таблица 2. Характеристика плавов в плавильной печи с металлическим тиглем

Сила тока, А	Режим охлаждения; расход воды, л/мин	Продолжительность плавки, мин	Температура расплава перед выпуском, °С	Производительность, кг/ч	Толщина гарнисажа, мм	
					подина	боковая поверхность
800-1000	10-12	390	1420	10,8	20-30	15-20
700-1050	10-12	400	1430	10,5	30-50	80-100
400-1100	10-12	480	1360	8,7	50-70	100-120
750-1100	10-12	390	1450	10,8	25-30	15-20
1000-1200	4-5	315	1450	13,3	15-20	10-15
1050-1250	4-5	270	1460	15,6	10-15	10-15
1000-1200	4-5	300	1480	14,0	15-20	10-15
1100-1300	4-5	245	1490	17,2	10-15	10-15

Анализ плавов в металлическом тигле показал, что температурный режим не всегда был удовлетворительным, так как при плавке часть расплава затвердевала на подине и боковой поверхности тигля. Затвердевший слой фторфлогопитового материала, толщина которого на различных плавках составила от 10-15 до 100-120 мм, являясь диэлектриком, нарушал электрический, а следовательно, и тепловой режим печи. О нестабильности режима плавов свидетельствует и широкий интервал их длительности (от 245 до 480 мин).

Изменение режима охлаждения тигля (уменьшение расхода воды с 10-12 до 4-5 л/мин) привело к стабильному получению расплава и длительности плавов до 245-300 мин.

Для стабилизации режима плавки применили графитовую футеровку толщиной 30 мм, которую вставили в металлический тигель. Применение графитовой футеровки и регулирование водного режима охлаждения изменило характер плавки и привело к сокращению её продолжительности (табл. 3). Так, если при плавках в металлическом тигле сила тока находилась в пределах 800-1400 А, а их длительность составила 180-400 мин, то применение графитовой футеровки способствовало увеличению силы тока до 1100-1800 А, а продолжительность сократилась до 120-150 мин. О стабильности режима плавки свидетельствует также отсутствие гарнисажа на боковой поверхности тигля и увеличение производительности печи. Температура расплава в печи перед выпуском при плавках в металлическом тигле составила 1360-1550 °С, а с графитовой футеровкой – 1550-1620 °С. Применение графитовой футеровки изменило электрический и тепловой режимы плавильного агрегата. При плавках в металлическом тигле на боковой стенке образуется неэлектропроводный гарнисаж, и электрический ток идет по цепи графитовая подина-фторфлогопитовый расплав-подвижный электрод.

Таблица 3. Характеристика плавки в плавильной печи с металлическим тиглем и графитовой футеровкой

Сила тока, А	Режим охлаждения, расход воды, л/мин	Продолжительность плавки, мин	Температура расплава перед выпуском, °С	Производительность, кг/ч	Толщина гарнисажа, мм	
					подина	боковая поверхность
1400-1600	10-12	180	1550	23,3	10-15	12-15
1100-1300	10-12	240	1400	17,5	40-60	20-30
1400-1600	10-12	170	1570	24,7	–	20-30
1400-1700	10-12	145	1620	28,9	–	10-15
1300-1800	4-5	145	1590	28,9	–	5-10
1400-1800	4-5	140	1600	30,0	–	8-10
1500-1800	4-5	130	1600	32,3	–	5-10
1500-1800	4-5	130	1600	32,3	–	5-10
1300-1750	4-5	150	1580	28,0	–	8-10

А на графитовой футеровке гарнисаж не образуется, так как футеровка, будучи электропроводной, становится участком электрической цепи. И основная часть тока идёт не между подиной и подвижным электродом, а между электродом и графитовой футеровкой [1]. Это подтверждается также тем, что повышение уровня расплава при постоянном межэлектродном промежутке приводит к увеличению токовой нагрузки, а это, в свою очередь, обеспечивает необходимый температурный режим процесса плавки и способствует её интенсификации.

Стабилизация режима и сокращение длительности плавки позволило организовать циклический процесс получения расплава. При том же количестве получаемого расплава продолжительность последующих плавки составила 60-70 мин, по сравнению с 120-150 мин для начальных. В последующих плавках за счёт наличия в печи части расплава предыдущей плавки («болота») стартовый период отсутствует, печь сразу работает в форсированном режиме. Электроэнергия расходуется в основном на процесс плавления, который идёт при высоких токовых нагрузках (1600-2000 А).

Процесс получения расплава изучали также на более мощной электропечи (табл. 1, печь № 2). Источник питания – печной трансформатор типа ЭПОМ-175. Во время проведения плавки была измерена потребляемая мощность печи. Графики изменения потребляемой мощности начальных плавки приведены на рис. 1, последующих плавки – на рис. 2.

Межэлектродный промежуток в первые 10-15 мин плавки был 25-30 мм, в процессе плавки изменяли до 45-60 мм. Продолжительность начальных плавки составляла

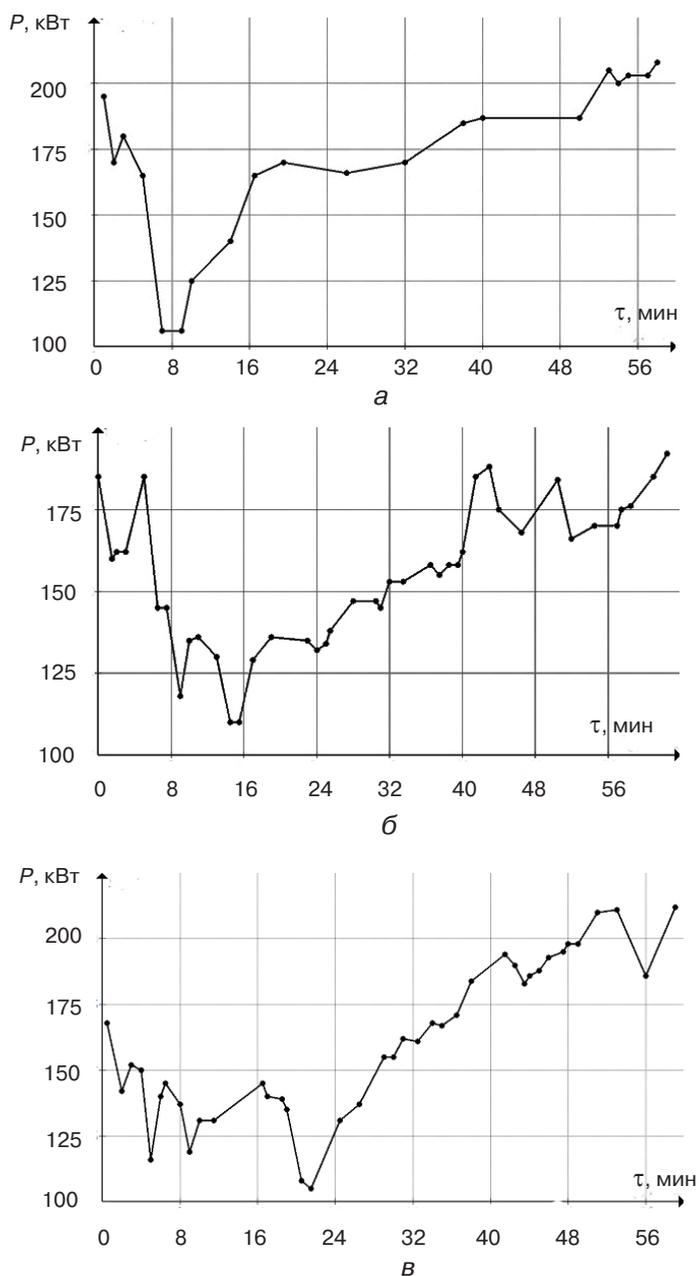


Рис. 1. Изменение энергетических параметров в процессе начальных плавок; а, б, в – плавки

60-63 мин, последующих – 26-32. Количество получаемого расплава в начальных плавках было 190-200 кг, в последующих – 150-160.

Анализ графиков проведения начальных плавок показывает, что в первые 15-20 мин электрический режим печи неустойчив, мощность меняется в широких пределах от 106 до 170 кВт. Загрузка холодной шихты или отходов в это время приводила к резкому падению силы тока, а следовательно и мощности. Так, в плавке № 3 загрузка шихты и отходов на уровне расплава в печи 100-150 мм снижает мощность на 30-35 кВт. При введении в расплав шихты резко снижается его температура, а следовательно, проводимость и мощность. Когда же количество расплава составило более половины ванны (50-60 % от массы плавки), а уровень

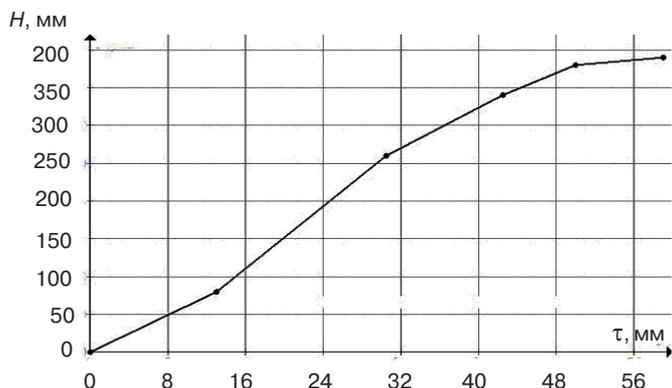


Рис. 2. Изменение глубины ванны расплава в процессе плавки № 3

расплава – около 250 мм, режим стабилизировался: загрузка шихты и отходов не нарушали электрического режима печи.

Анализ графиков проведения последующих плавок показал, что в начале их энергетический режим также неустойчив, но в меньшей мере, чем на начальных плавках. Мощность в течение плавок изменялась от 110 до 215 кВт.

Таким образом, исследование процесса получения расплава показало, что интенсивность проведения плавок можно регулировать с помощью режима охлаждения и применения графитовой футеровки. Эффективность и экономичность процесса приготовления расплава повышается при проведении циклических плавок, а также с увеличением мощности и ёмкости плавильного агрегата, так как при этом возрастает удельная производительность печи.

Сложность управления технологическим режимом плавки в существующих плавильных агрегатах приводит к неоднократному перегреву и охлаждению расплава в процессе его приготовления (например, при загрузке очередной порции шихты), в результате чего из шихты одного и того же состава могут быть получены материалы, отличающиеся структурой и фазовым составом. Поэтому, при изучении процесса получения фторфлогопитового расплава, авторы исследовали влияние температурного режима и длительности плавки на строение получаемого материала (табл. 4).

Таблица 4. Параметры плавки и фазовый состав полученных материалов

Температура расплава, °С	Длительность плавки, мин	Фазовый состав, объёмные доли, %					
		фторфлогопит	норбергит	энстатит	шпинель	α-кристобалит	стеклофаза
1400-1500	360	80-90	5-10	–	–	–	5-10
	420	80-90	5-10	–	–	–	5-10
	240	80-90	5-10	–	–	–	5-10
	300	80-90	5-10	3-5	–	–	5-10
1500-1600	120	75-85	5-10	5	–	–	5-10
	180	75-85	3-5	5-10	–	–	5-10
1600-1650	120	70-80	5	5	3-5	–	10-15
	150	60-75	–	5-10	5	5-10	10-15

При плавке в температурном интервале 1400-1500 °С полученный материал представлен фторфлогопитом (80-90 %) и примесями – норбергит (5-10 %) и стеклофаза (5-10 %). Повышение температуры процесса плавки приводит, с одной стороны, к уменьшению длительности приготовления расплава, а с другой стороны, вызывает увеличение количества примесных фаз. Так, проведение плавки

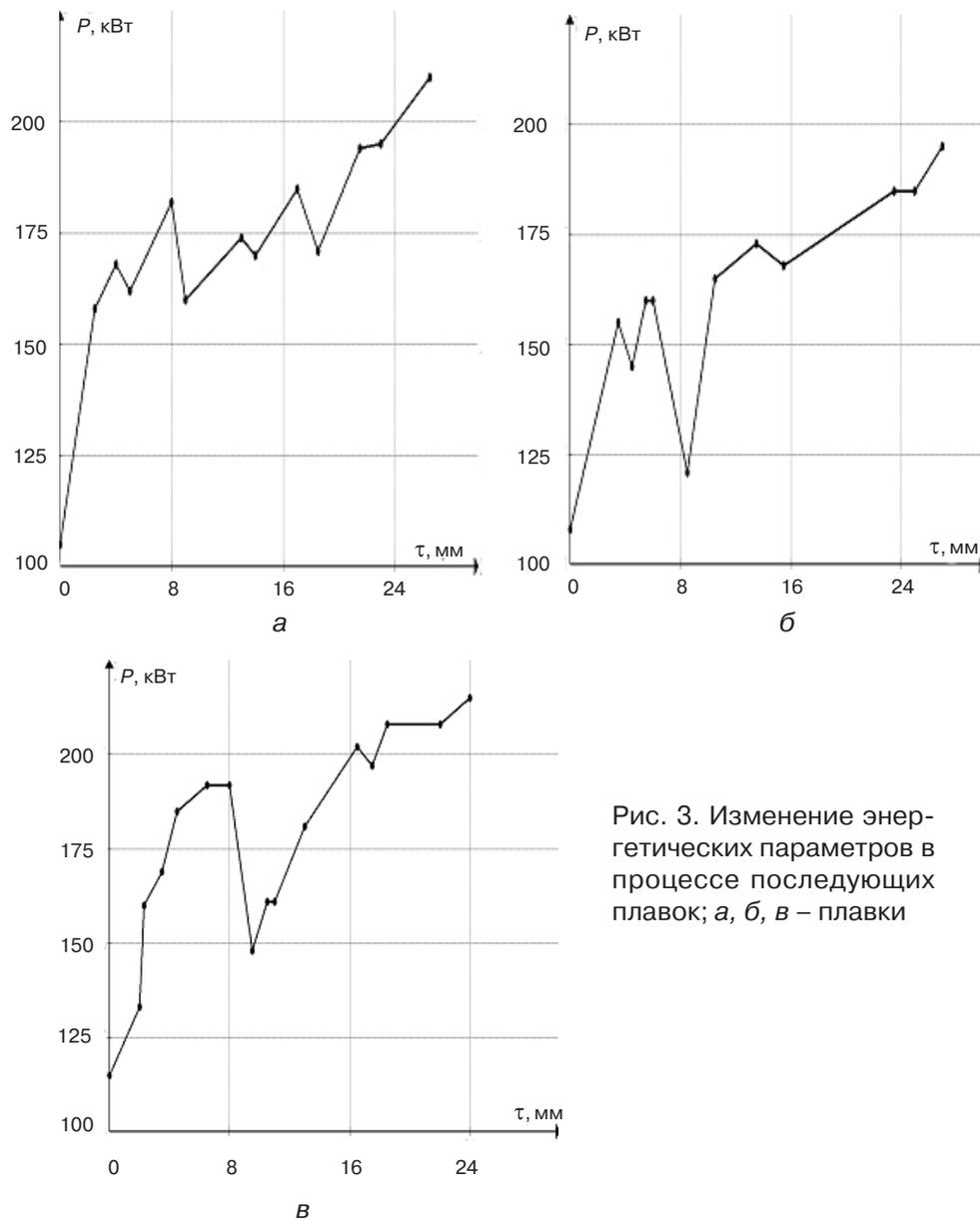


Рис. 3. Изменение энергетических параметров в процессе последующих плавки; а, б, в – плавки

при 1500-1600 °С значительно уменьшает её продолжительность (до 120-180 мин), но при этом количество фторфлогопита уменьшается (до 75-85 %) и появляется в виде крупных кристаллов – энстатит (5-10 %). Дальнейшее увеличение температуры плавки (выше 1600 °С) незначительно снижает её продолжительность (до 120-150 мин), но приводит к заметному нарушению фазового состава материала: количество основного минерала – фторфлогопита уменьшается до 80-60 %, увеличивается количество стеклофазы (до 10-15 %) и примесных минералов (от 5 до 25 %), среди которых наблюдается алюмомагнезиальная шпинель и α -кристобалит. Образование этих минералов и уменьшение количества фторфлогопита свидетельствует о существенном изменении химического состава расплава, обусловленного значительными потерями фтора при проведении плавки при температуре выше 1600 °С.

Потери фтора, вызванные высокой температурой плавки (выше 1600 °С), а также образование таких примесных минералов как шпинель и α -кристобалит, приводят к заметному изменению макроструктуры материала. В этом случае, в отличие от обычного материала, характеризующегося среднекристаллической структурой с

хаотическим проростанием пластинчатых кристаллов фторфлогопита размером от 1 до 3-5 мм, получается весьма мелкокристаллический материал, макроструктура которого напоминает фарфоровидную, а величина кристаллов фторфлогопита не превышает 0,5-0,6 мм.

Таким образом, получение фторфлогопитового материала с оптимальным строением при минимально возможной длительности процесса приготовления расплава обеспечивается в температурном интервале 1400-1550 °С.

Важным вопросом технологического процесса производства фторфлогопитовых изделий является утилизация отходов литья (литники, скрап, прибыльные части и т. д.), которые составляют до 30 % массы получаемых изделий. В то же время эти отходы представляют собой готовый продукт, который следует рассматривать как шихтовой материал, содержащий все компоненты в необходимом количестве, кроме фтора, содержание которого на 2-4 % меньше, чем в свежеприготовленной шихте. При этом основной минерал – фторфлогопит является устойчивым соединением, конгруэнтно плавящимся при температуре 1375 °С [2] и до момента плавления не разлагающийся, что способствует уменьшению потерь фтора во время приготовления расплава и, в итоге, стабилизации химического состава расплава.

Влияние добавки отходов фторфлогопитового литья определяли в процессе проведения серии плавков при использовании шихты следующего состава: кварцевый песок – 35,0 %, глинозём – 11,0 %, периклазовый металлургический порошок – 28,0 %, гексафторсиликат калия 26,0 %, а также отходов, измельчённых до величины частиц 10 мм (табл. 5). Из полученных данных следует, что с увеличением количества отходов средний размер кристаллов фторфлогопита в материале уменьшается, а структура изменяется от крупно- и среднекристаллической до мелкокристаллической. Так, при введении 10 % отходов величина кристаллов фторфлогопита в материале составляет 1,3-3,1 мм, а при 50 % – 0,4-1,5 мм. В то же время при плавке шихты без отходов получен материал с крупно- и среднекристаллической структурой, а одних отходов – с весьма мелкокристаллической (фарфоровидной) структурой.

Таблица 5. Структура и фазовый состав материала плавков

Количество отходов, %мас.	Размер кристаллов фторфлогопита, мм	Фазовый состав, объёмные доли, %				
		фторфлогопит	норбергит	энстатит	α-кристобалит	стеклофаза
0	1,5-3,2	80-90	5-10	–	–	5-10
100	0,015-0,6	65-75	–	5	5-10	15-20
10	1,3-3,1	85-90	5	–	–	5-10
20	1,1-2,5	80-90	3-5	2-5	–	5-10
30	0,7-2,2	80-90	3-5	2-5	–	5-10
40	0,3-1,7	75-85	5	5-8	–	10-12
50	0,4-1,5	70-80	5	5-10	–	10-15

Фазовый состав материалов, полученных при плавке шихты без отходов, а также с введением их в количестве до 30 %, представлен, как обычно, фторфлогопитом (80-90 %) и примесями (10-20 %), состоящими из норбергита, энстатита и стеклофазы. При увеличении отходов до 40 % в полученном материале снижается выход фторфлогопита и увеличивается содержание примесей и стеклофазы. Дальнейшее увеличение и плавка одних отходов приводят к существенному изменению фазового состава материала: резко уменьшается количество фторфлогопита (до 65-70 %) и возрастает наличие стеклофазы (10-20 %) и примесных минералов, среди которых появляется α-кристобалит (до 10%).

Изменение строения и фазового состава литого материала обусловлено различным содержанием фтора в расплаве. При содержании фтора близком к стехиометрическому составу формируется материал с наиболее благоприятной мелкокристаллической макроструктурой. Для неё характерно значительное развитие

центральной равномерной и относительно однородной кристаллической зоны, размер кристаллов фторфлогопита в которой составляет 0,5-3,0, иногда до 5 мм. Фазовый состав материала сложен фторфлогопитом (~90 %), гумитовым или иным фторсодержащим минералом (~5 %) и стеклофазой (5-10 %). Повышение в расплаве количества фтора (больше стехиометрического) способствует увеличению линейной скорости роста кристаллов фторфлогопита, что приводит к увеличению их размера до 5-8 мм. Строение материала при этом неравномерное, зональное с приобладанием переходной зоны с субпараллельным ростом кристаллов фторфлогопита. В фазовом составе увеличивается количество фторсодержащих примесей и уменьшается – стеклофазы. Такая зональная структура способствует ухудшению основных физико-химических свойств материала отливок (прочности, термостойкости) [3]. Уменьшение в расплаве количества фтора, по сравнению со стехиометрией, приводит к образованию мелкокристаллического материала с размером кристаллов фторфлогопита 0,1-0,5 мм. В фазовом составе содержание основного минерала – фторфлогопита резко уменьшается и увеличивается количество минералов более простого состава (энстатит, шпинель, форстерит и др.), что также приводит к ухудшению физико-химических свойств материала.

Таким образом, проведённые исследования показали, что получение фторфлогопитового материала, близкого по строению и фазовому составу к оптимальному, может быть осуществлено при введении в печь до 30 % отходов фторфлогопитового литья. Использование в процессе приготовления фторфлогопитового расплава технологических отходов полностью разрешает проблему их утилизации. Кроме того, учитывая нестационарность процесса плавки и, в связи с этим, нерегулируемые потери фтора, имеется возможность влиять на его содержание в расплаве путём ввода при плавке отходов и свежей шихты в необходимых соотношениях.



Список литературы

1. Платонов Г. Ф. Параметры и электрические режимы металлургических электродных печей / Г. Ф. Платонов. – М. – Л.: Энергия, 1965. – 152 с.
2. Shell H. R. and Kenneth H. J. Fluorine micas. – U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1969. – 291 p.
3. К вопросу о структуре синтетического фторфлогопита в плавленном материале / Б. Х. Хан и др. – В кн.: тез. докл. X Всесоюз. совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии, Киев: Наук. думка, 1978. – С. 144-145.

Поступила 18.03.2015