

Чжэн Ли^{1,2}, Дянли Ку^{1,2}, Дзидзя Ли², Сюйдун Луо² (✉), Юйсян Гуо²,
Чуньсинь Ванг², Юань Ли²

¹ Научно-технический университет провинции Ляонин,
факультет материаловедения и металлургии,
г. Аньшань, Китай

² Научно-технический университет провинции Ляонин,
факультет высокотемпературных материалов
и магнезиальных ресурсов, г. Аньшань, Китай

УДК 622.368.2.046.52.017:620.186.1(510)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЛАВКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПЛАВЛЕННОГО ОКСИДА МАГНИЯ

Для изучения влияния технологических процессов на микроструктуру и свойства плавленного оксида магния были изготовлены образцы плавленного магнезиального сырья. При этом использовали две технологии плавки в электропечи: с применением цельного электрода и полого. Путем отбора проб (образцов) из разных зон плавленного материала проанализировали влияние разных видов электродов на качество кристаллов, виды примесей и зерновой состав плавленного MgO. Фазовый состав и микроструктуру образцов исследовали с помощью рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). Результаты показали, что качество образцов плавленного MgO, полученного при плавке с применением цельного электрода, зависит от его расположения относительно электрода: кристаллизация образца вблизи электрода является наилучшей, плотность образца достигает 98,32 % теоретической плотности. Относительная плотность образца в треугольнике электрода составляет 95,53 %, а на его поверхности достигает 94,13 % теоретической плотности. Микроструктура плавленного MgO, полученного с применением полого электрода, более компактна. Увеличение парциального давления кислорода в области электрода благоприятно сказывается на качестве плавленного MgO.

Ключевые слова: плавленный оксид магния, электроды цельные и полые, зона отбора образца, силикатная фаза, непроплавленная корка, кажущаяся плотность, открытая пористость, микроструктура.

ВВЕДЕНИЕ

Плавленный оксид магния широко используется в таких отраслях, как металлургия, производство строительных материалов, нефтехимия, оборонная промышленность и другие, благодаря таким его свойствам, как высокая температура плавления, повышенная степень чистоты и компактная структура [1–3]. В последнее время исследования сосредоточены на изучении микроструктуры MgO [4, 5], так как она напрямую влияет на стабильность и его технологичность [6, 7]. Особое внимание уделено изготовлению плавленного MgO в дуговой электропечи переменного тока [8]. Обнаружено, что благодаря некоторым приемам автоматического регулирования работы печи можно снизить количество пузырьков в куске плавленного материала, а также снизить его

пористость, улучшив таким образом качество магнезиального продукта. Кроме того, степень чистоты и прозрачность кристаллов можно повысить за счет уменьшения количества пузырьков в расплаве, причем размер кристаллов может быть увеличен. В своей предыдущей работе Сюй Чжан сделал вывод, что размер и степень чистоты кристалла пропорциональны току, проходящему через электрод, и температуре в районе электрода. Авторы статьи [9] проводили исследования с использованием модели трехфазной дуговой электропечи. Крупнокристаллический плавленный MgO получали в электропечи постоянного тока с погруженной дугой, изучали поведение дуги на поверхности ванны и сравнивали давление, создаваемое дугами разной длины, с его распределением на поверхности ванны. Кроме того, эта модель была использована для моделирования и обнаружения циклического температурного поля высокотемпературного газа над электродом вблизи короткой дуги. Результаты показали, что давление высокотемпературного газа над электродом достигает $1,1 \cdot 10^6$ Па и влияние на-



Сюйдун Луо
E-mail: luoxudongs@aliyun.com

пряжения дуги на ее длину значительно. Были проведены аналогичные исследования на двухфазных дугах постоянного тока [10]; их результаты имеют большое значение для изучения поведения дуг.

Однако несмотря на то, что проведено значительное количество исследований, касающихся производства плавного MgO, фундаментальные теоретические данные по микроструктуре и механизмам миграции примесей в плавном MgO в зависимости от использования разных типов электродов отсутствуют.

В настоящей работе в ходе контрольных плавов использовали два вида электродов. Изучены влияние цельных и полых электродов на уплотнение, размер зерен и микроструктуру плавного MgO, а также механизмы высокотемпературного плавления и миграции примесей в процессе плавки в электропечи.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Сырье

В качестве сырьевого материала использовали магнезит, добываемый в районе г. Дашицяо провинции Ляонин в Китае. Его химический состав, мас. %: MgO 46,08, CaO 0,56, SiO₂ 1,02, Al₂O₃ 0,31, Fe₂O₃ 0,27.

Подготовка к эксперименту

Схема экспериментальной установки для плавки показана на рис. 1. Подъем двух типов электродов (цельного электрода и полого) осуществляется с помощью эпитаксиального устройства, работающего от серводвигателя. Ход эксперимента: слой материала укладывали на дно электромагнитной печи, на дно добавляли несколько углеродных блоков по центру электрода. Затем вручную регулировали

верхнее и нижнее положение электрода и расстояние между электродом и стенкой печи; включали электропитание. После того как ток становился стабильным и температура в камере печи распределялась равномерно, в пространство в непосредственной близости от электрода укладывали материал. Из рис. 1 видно, что руда, добавленная на ранней стадии, плавится непосредственно за счет тепла, выделяемого электродом, образуя на дне некоторый объем расплавленного материала. По мере того как руда над полостью печи нагревается, постепенно образуется все более увеличивающаяся ванна расплава; когда ванна расплава поднимается, электрод также постепенно поднимается. После плавки в течение 4 ч процесс прекращали. При этом уровень ванны расплава достигал 1/4 горловины печи. Далее поднимали электрод над слоем руды. Поверхность расплава при этом покрывалась рудой, а затем изоляцией. После того как плавка полностью остывала, материал был готов к использованию.

Отбор образцов и их структура

Образец материала экспериментальной плавки показан на рис. 2. Номера, указанные на срезе куска плавного материала, обозначают зону отбора пробы (образца). Фазовый состав образцов изучали с применением дифрактометра Dutch X'pert-Powder (излучение Cu K_{α1}, напряжение в трубке 40 кВ, поток в трубке 40 мА, шаг 0,02 град, диапазон сканирования 10–90 град). Микроструктуру образцов анализировали с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа (SEM) IGMA HD (Zeiss), открытую пористость и насыпную плотность образцов определяли методом Архимеда.

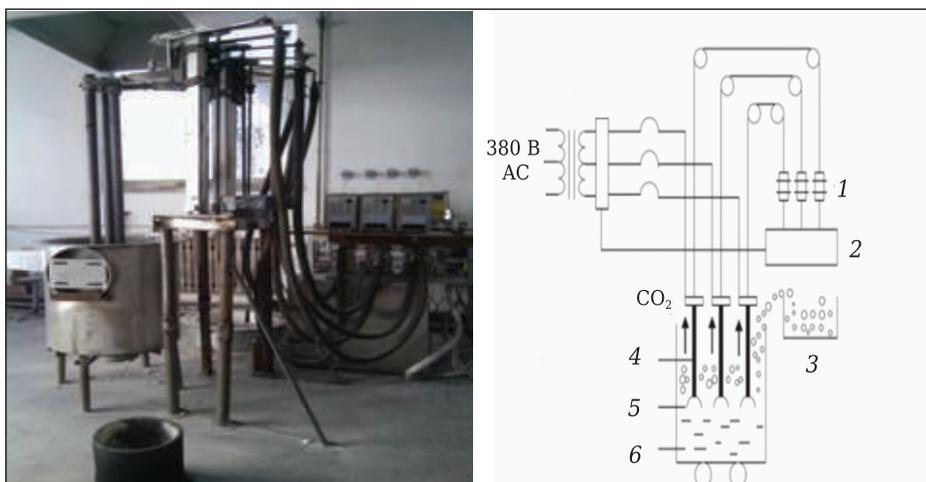


Рис. 1. Плавильная установка и ее схема: 1 — серводвигатель; 2 — система управления; 3 — сырье; 4 — графитовые электроды; 5 — электрическая дуга; 6 — расплавленный материал

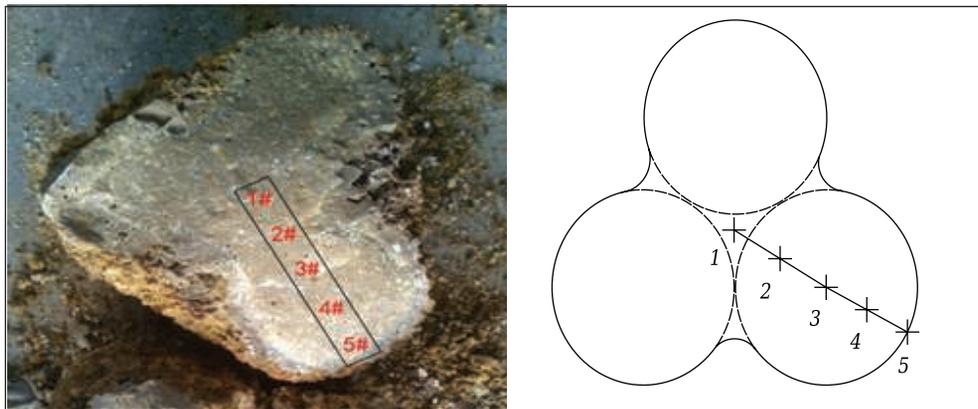


Рис. 2. Образец, взятый из середины куска плавного материала. Справа — схематический вид образца; 1–5 — зоны отбора проб (образцы)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кажущаяся плотность и открытая пористость плавного MgO

На рис. 3 показана относительная плотность образцов оксида магния, полученного двумя технологическими методами. Образцы были взяты из пяти зон плавного магнезитового материала. Видно, что плотность образцов сначала увеличивается, причем плавный MgO занимает центральное положение, а непроплавленная корка («осыпь») распределяется ближе к краям ванны. Образец 4, отобранный в непосредственной близости от нижней части электрода, обладает максимальной кажущейся плотностью и наименьшей открытой пористостью. Кажущаяся плотность образца 5, являющегося непроплавленной коркой, наименьшая, а открытая пористость наибольшая. В образце 3 зарождение кристаллов MgO происходит непосредственно под электродом, однако при слишком высокой температуре кристаллы не успевают полностью развиться из-за зарождения множества мелких кристаллов. Поскольку температура под электродом слишком высока, жидкая фаза примесей, содержащихся в сырье, непрерывно изменяется или возгоняется во внутреннюю область и во внешнюю непроплавленную корку под действием градиентов температуры и концентрации. По количеству примесей относительно середины ванны расплава образцы располагаются в следующем порядке: 1, 2 и 5 (ближе к краям ванны). Следовательно, кажущаяся плотность образца 3 относительно велика, а его открытая пористость относительно низка. Образец 4, отобранный ближе к нижней части электрода, образовался в стабильной высокотемпературной среде и при относительно стабильной скорости снижения температуры. При таких условиях кристаллы развиваются быстрее и имеют достаточно времени для роста. Из-за небольших зазоров между кристаллами образующийся

MgO имеет плотную кристаллическую структуру. Кроме того, в этом случае не образуется скоплений низкотемпературной жидкой примесной фазы. Наоборот, примеси продолжают перемещаться к краям ванны, поэтому образец 4 обладает наибольшей кажущейся плотностью и наименьшей открытой пористостью. Образец 5 близок по своим характеристикам к непроплавленной корке, поскольку содержит большое количество жидкой примесной фазы и не полностью проплавлен магнезитом. Кроме того, из-за высокой степени недогрева градиент температуры слишком резко снижается и кристаллы MgO развиваются неравномерно; обнаруживается много примесных фаз. Основные атомы кристалла и других фаз плохо осаждаются, и появляется много точечных дефектов и дислокаций. При этом открытая пористость образца высокая, а кажущаяся плотность низкая.

Цельные и полые электроды также влияют на показатели плавного MgO. Из рис. 3 видно, что плотность образца, изготовленного с применением полого электрода, наибольшая, а

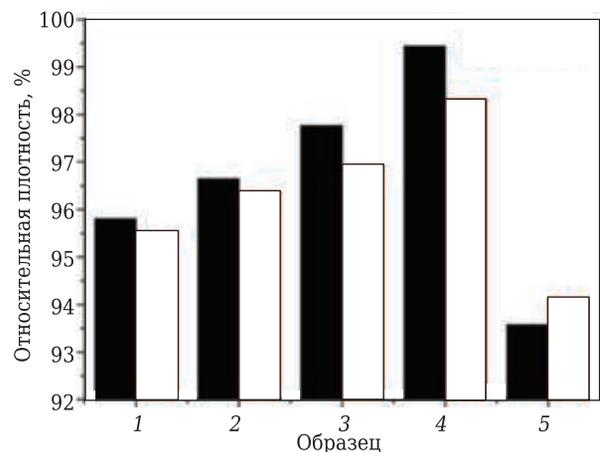


Рис. 3. Относительная плотность образцов, отобранных из разных зон поперечного сечения плавного материала (см. рис. 2). Материал получен плавкой с применением полого (■) и цельного электрода (□)

пористость наименьшая. Соответственно, плотность полученного таким образом плавного MgO высокая. Можно предположить, что газ (в основном CO₂), присутствующий в сырье, непрерывно выделяется в процессе плавки. Разница между плотностью структуры на начальной стадии плавки сглаживается выделением газа. По мере образования плотной структуры на более поздних стадиях плавки для выхода выделяющегося газа возникают препятствия. Полый электрод может обеспечить плавный выход выделяющегося газа, в результате чего образующаяся структура материала обладает высокой плотностью и низкой пористостью. Как видно из рис. 3, плотность образца 5, изготовленного с применением полого электрода, меньше, чем у образца, изготовленного с применением цельного электрода. Это объясняется тем, что полый электрод в процессе плавки выталкивает силикатную фазу, обладающую более низкой плотностью, на периферию и обеспечивает таким образом отвод примесей лучше, чем цельный электрод.

Изменение показателей образца 5 при разных положениях полого электрода менее значительно, чем при разных положениях цельного электрода. Таким образом, полый электрод обладает эффектом конвекционного перемешивания. Поскольку в процессе плавки магнезита выделяется более 50 % CO₂, газ выталкивает примеси при высокой температуре к краям ванны, что приводит к неравномерному распределению плотности расплава. Под действием силы тяжести расплав с низкой плотностью поднимается вверх, а расплав с высо-

кой концентрацией все время пополняется, что создает эффект конвекционного перемешивания. Цельный электрод не обладает таким «перемешивающим» действием, поэтому распределение минеральной фазы в продукции, выплавленной с его применением, более приемлемо.

Фазовый состав плавного MgO

На рис. 4 и 5 показаны рентгенограммы образцов плавного MgO, взятых из трех зон материала, полученного с применением разных типов электродов. Видно, что основная кристаллическая фаза — оксид магния. Видно (см. рис. 4), что от зоны отбора образца 3 до зоны отбора образца 5 интенсивность дифракционного пика MgO сначала увеличивается, а затем уменьшается. Максимальная интенсивность пика наблюдается в зоне отбора образца 4 и значительно снижается в направлении к непроплавленной корке. Дифракционный пик образца оксида магния, полученного с применением цельного электрода (см. рис. 5), выражен нечетко. Поскольку графитовый электрод неизбежно потребляет некоторое количество углеродного порошка в процессе плавки, часть атомов углерода проникает в кристаллическую решетку MgO и при очень высокой температуре плавки восстанавливает небольшое количество MgO, а затем улетучивается, увеличивая количество пор. При этом развитие кристаллов происходит неравномерно. Зона отбора образца 4 благоприятна для роста кристаллов благодаря стабильному температурному полю, равномерному нагреву и благоприятному температурному градиенту. В данном случае в процессе плавки

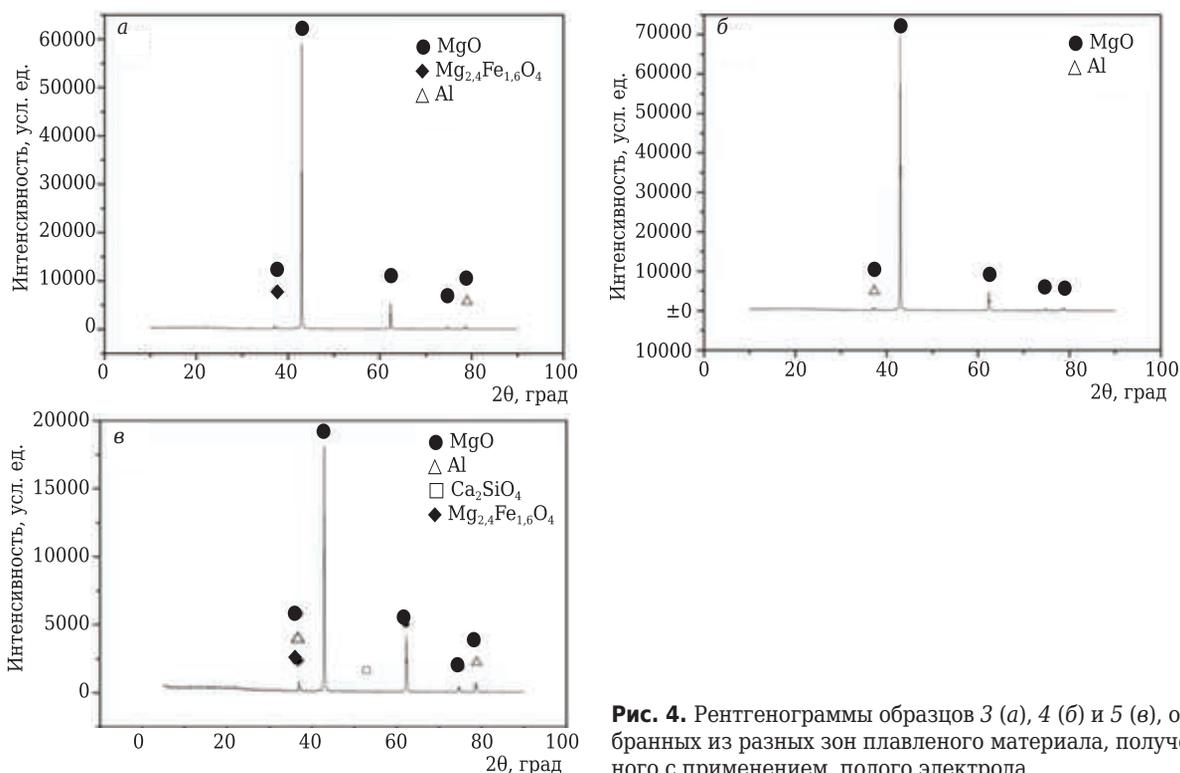


Рис. 4. Рентгенограммы образцов 3 (а), 4 (б) и 5 (в), отобранных из разных зон плавного материала, полученного с применением полого электрода

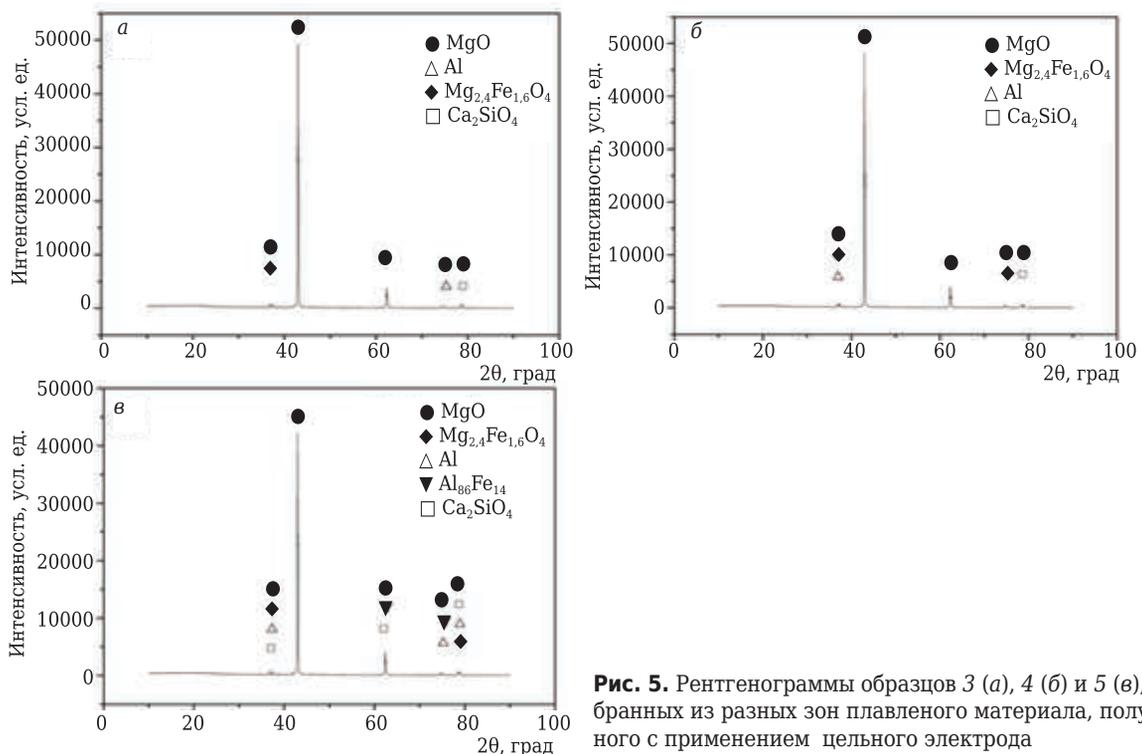


Рис. 5. Рентгенограммы образцов 3 (а), 4 (б) и 5 (в), отобранных из разных зон плавного материала, полученного с применением цельного электрода

происходит электромагнитное перемешивание с помощью трехфазного электрода переменного тока. Примесные фазы с низкой температурой плавления и низкой плотностью смещаются к краям ванны, поэтому кристаллы MgO в образце 4 хорошо развиваются, а содержание примесей в них невелико, что согласуется с рентгенограммой образца 4 (см. рис. 5, б).

Из рис. 4 и 5 видно, что интенсивность дифракционного пика образца 4, полученного с применением полого электрода, выше, чем у того же образца, полученного с применением цельного электрода. Газ, присутствующий в сырье, выделяется в процессе плавки, причем плотность структуры материала на начальном этапе плавки низкая и выделение газа происходит плавно. На средней и поздней стадиях плавления, когда структура материала уплотняется, отвод газа затрудняется. Полый электрод может обеспечить проход выделяющегося газа и, таким образом, он отводится без препятствий. В то же время в канал вводится кислород, его парциальное давление повышается, а рост и развитие кристаллов MgO ускоряются. Это и является углеродным восстановлением MgO в графитовых электродах при очень высоких температурах. Благодаря наличию в полом электроде канала создается вращающееся газовое поле в сочетании с электромагнитным перемешиванием, поэтому MgO концентрируется в центральной части ванны, а примеси с низкими плотностью и температурой плавления смещаются к ее краям. В результате структура материала уплотняется. Размер кристаллов в

образце 4 больше, поэтому интенсивность дифракционного пика высокая. Образец 4 содержит наименьшее количество примесей из всей группы образцов (см. рис. 4, 5). Причем в образце 4, полученном с применением полого электрода, присутствует небольшое количество алюмосодержащих примесей, а в полученном с применением цельного электрода — небольшое количество примесей алюминия и железа, а также твердый раствор магния и C₂S. Можно сделать вывод, что миграционная способность элементов примесей в процессе плавки располагается следующим образом: Si > Ca > Fe > Al.

Микроструктура плавного MgO

Микроструктура излома образцов, полученных с применением полого и цельного электрода, показана на рис. 6. Видно, что основная кристаллическая фаза представляет собой крупнокристаллический оксид магния. Границы кристаллов четко выражены, границы между кристаллами плоские, причем силикатная фаза на границах между кристаллами присутствует в небольшом количестве и распределена в виде точечных включений. Образец 5 содержит большое количество примесей силикатной фазы, что объясняется низкой температурой плавления; жидкая фаза вытесняется на периферию. Периклаз в этой зоне находится в высокой степени недогрева и несбалансированного температурного градиента; наблюдаются большое количество центров кристаллизации и высокий рост кристаллов, их размер менее 200 мкм. Межкристаллическая силикатная фаза обнаруживает

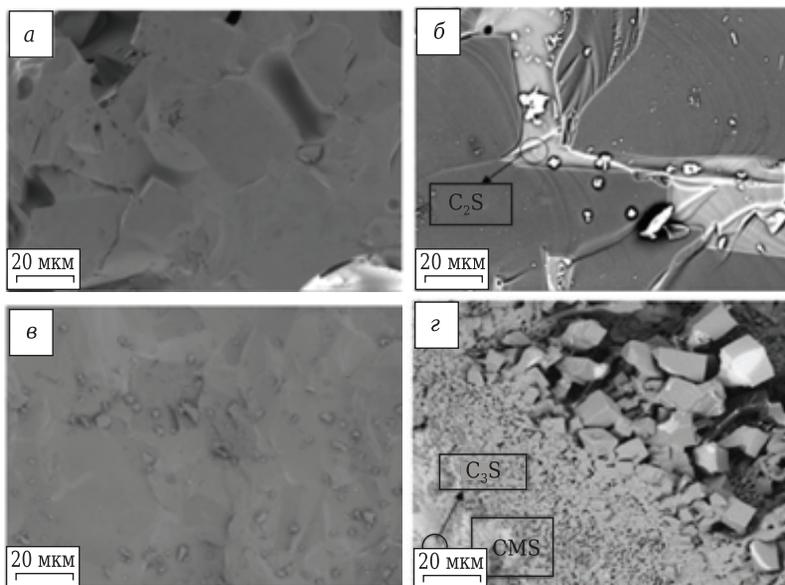


Рис. 6. Микроструктура образцов 4 (а, в) и 5 (б, з), отобранных из разных зон плавного материала, полученного с применением полого (а, б) и цельного электрода (в, з)

ся в виде вкраплений. Состав силикатной фазы колеблется между $C_3S-C_2S-C_3MS_2-M_2S$.

На рис. 6 видны также крупные кристаллы в образце 4 (в зоне под электродом). В результате высокой степени недогрева и высокого температурного градиента в этой зоне происходит бурное образование зародышей кристаллов, что, в свою очередь, приводит к появлению крупнокристаллического оксида магния. Кроме того, плавка с применением полого электрода способствует появлению более крупных кристаллов, чем плавка с применением цельного электрода, причем полый электрод обеспечивает проход для выделяющегося газа, а степень кристаллизации выше.

Как видно на рис. 6, температура в центре ванны самая высокая, а тепловое поле стабильное. Многие кристаллы находятся в виде моно- и поликристаллов, а также в виде поврежденных кристаллов светлого цвета. Можно заметить, что в направлении от зоны отбора пробы образца 1 до зоны отбора пробы образца 5 в результате большой разницы в температурном градиенте кристаллы растут в направлении рассеивания тепла. При этом образуются столбчатые кристаллы.

Форма кристаллов MgO в зоне отбора пробы образца 5 (непроплавленная корка) неправильная, зазор между кристаллами большой, поры плотные, а границы между зернами заполнены гранулированным силикатным минералом. Согласно анализу такие примеси, как Ca, Si, Al, Fe , содержащиеся в сыром магнезите, вытесняются наружу в процессе плавки и скапливаются в зоне непроплавленной корки, а температурный градиент близок к градиенту в этой зоне. Здесь образуется отдельно расположенный твердый раствор силикатной фазы, он проникает в кристаллы MgO с образованием сложной минеральной фазы, так что пор в образце 5 больше, его плотность ниже, а размер кристаллов MgO меньше.

Модель реакций

На рис. 7 показана модель плавки с использованием полого и цельного электродов. В процессе плавки в электропечи протекают следующие реакции:



По реакциям (1)–(4) рассчитывают зависимость между ΔG и температурой. Тенденция образования $MgCO_3, CO_2, O_2$ и MgO в экспериментальном диапазоне температур показана на рис. 8. Из рис. 8 видно, что парциальное давление кислорода p_{O_2} является важным фактором, влияющим на ход реакции в электрической печи. По реакциям (1)–(4) рассчитывают зависимость между ΔG и температурой.

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \cdot \ln k. \quad (5)$$

Расчет по формуле свободной энергии Гиббса:

$$k = \frac{p_{CO} \cdot p_{CO_2}}{p_{O_2}}. \quad (6)$$

Из уравнения (5) видно, что при увеличении p_{O_2} величина k снижается и в общем реакции в электропечи происходят без затруднений, т. е. повышение p_{O_2} является эффективным способом улучшения эффективности плавки. Кроме того, увеличение p_{O_2} приводит к тому, что реакция (3) легче смещается вправо и приводит к увеличению p_{CO_2} . Однако по мере увеличения p_{CO_2} обнаруживается тенденция реакции (2) генерировать CO влево, в результате чего повышается p_{CO} в печи. Это затрудняет прохождение реакции (4), и кристалл MgO разлагается с трудом. Использование полых электродов обеспечивает канал не только

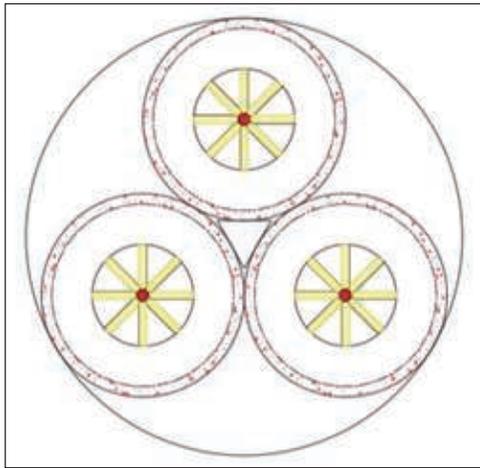


Рис. 7. Схема процесса плавки с применением полого и цельного электрода

для вывода CO_2 , но и для проникновения кислорода внутрь печи. Это повышает эффективность процесса плавки и увеличивает скорость синтеза кристаллов MgO , что соответствует данным XRD и SEM.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Плавленый MgO , полученный с применением двух описанных процессов, лучше всего кристаллизуется в зоне отбора образца 4 на электроде, причем в этом случае морфология образования кристаллов остается неизменной. Такой способ выращивания кристаллов плавленого MgO является идеальным — кристаллы растут слоями.

2. Оксид магния, полученный с применением полого электрода, оказался более плотным, чем полученный с применением цельного элект-

Библиографический список

1. Yu, P. I. Crystalline-glaze series of calcium-magnesium silicate — the influence of oxygen-silicon ratio on crystal class / P. I. Yu, J. Wu // Acta Mineralogica Sinica. — 2001.
2. Wang, Q. Q. Domestic progress in making Magnesia from magnesite by heat treatment / Q. Q. Wang, X. A. Li, D. Z. Wei [et al.] // Advanced Materials Research. — 2012. — Vol. 454. — P. 168–173.
3. Sui, S. Improvement on the processes of MgO manufacture / S. Sui, G. Y. Cao // J. Shanghai Jiaotong Univ. (Sci.). — 2001. — Vol. 35, № 4. — P. 595–598.
4. Li, H. Investigation on process flow of high-density magnesia / H. Li, L. Su, J. K. Yu [et al.] // J. Northeastern Univ. Nat. Sci. — 2007. — Vol. 28, № 3. — P. 381–384.
5. Wu, Y. J. Hardware-in-the-loop simulation system of electrical smelting furnace for magnesia / Y. J. Wu, Z. W. Wu, H. Yue [et al.] // J. Central South Univ. Sci. and Technol. — 2011. — Vol. 42. — P. 192–197.
6. Qi, G. C. Analysis of fused magnesia production process with 3000 kVA electric arc furnace / G. C. Qi, F. J. Shan, Q. Li [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2013. — Vol. 275–277. — P. 2143–2147.

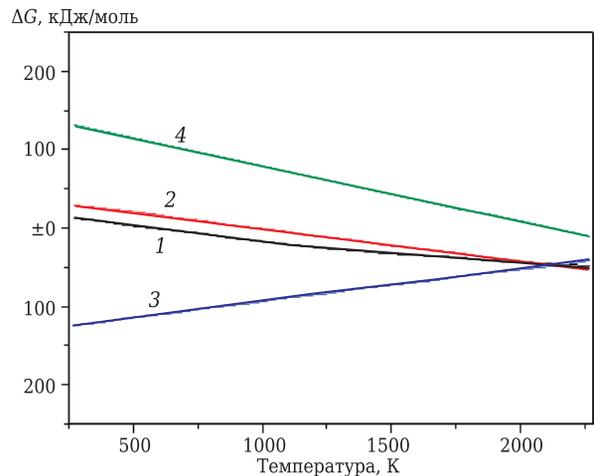


Рис. 8. Зависимость между свободной энергией Гиббса ΔG и температурой в системе плавленого оксида магния: 1 — MgCO_3 ; 2 — CO_2 ; 3 — O_2 ; 4 — MgO

рода, кристаллы MgO получаются крупнее, степень чистоты их выше, а остаточная пористость на границах кристаллов ниже.

3. В процессе плавки с применением полого электрода его сгорание проходит плавно, образуются каналы для вывода CO_2 и проникновения кислорода внутрь печи. В результате повышается парциальное давление кислорода, что приводит к более высокой скорости образования кристаллов. Плавленый MgO , полученный с применением полого электрода, плотнее полученного с применением цельного электрода, размер кристаллов больше, плотность выше, а пористость ниже.

Исследование проведено при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (51772139).

7. Slovikovskii, V. V. Fused magnesia-based refractories with improved heat resistance / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 248–249.

Словиковский, В. В. Плавленые огнеупоры магnezияльного состава повышенной термостойкости / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — С. 50, 51.

8. Zhang, X. Growth of large MgO single crystals by an arc-fusion method / X. Zhang, D. F. Xue, J. Y. Wang [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2005. — Vol. 280, № 1/2. — P. 234–238.
9. Wang, Z. 3D numerical analysis of the arc plasma behavior in a submerged DC electric arc furnace for the production of fused MgO / Z. Wang, H. N. Wang, T. Li [et al.] // Plasma Sci. Technol. — 2012. — Vol. 14, № 4. — P. 321–326.
10. Qian, F. Modeling of fluid flow and heat transfer in the plasma region of the dc electric arc furnace / F. Qian, B. Farouk, R. Mutharasan // Metall. Mater. Trans. B. — 1995. — Vol. 26, № 5. — P. 1057–1067. ■

Получено 20.05.21

© Чжэн Ли, Дянли Ку, Дзидзя Ли, Сюйдун Дуо, Юйсян Гуо, Чуньсинь Ванг, Юань Ли, 2021 г.

Пер. — С. Н. Клявлиня (ПАО «Комбинат «Магнезит»)