

**М.В. Юдин<sup>1</sup>, М.М. Николаев<sup>1</sup>, А.М. Игнатова<sup>2</sup>, М.Н. Игнатов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ПАО Корпорация «ВСМПО-АВИСМА Титано-магниевого комбинат», Березники, Россия

<sup>2</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

## **ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВОСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ПЛАВКЕ ФТОРФЛОГОПИТОВОЙ ШИХТЫ**

Процессы, протекающие в сырьевой композиции для получения фторфлогопита при нагревании, зависят от рода компонентов сырьевой композиции, их минерального и химического состава, структуры, размера частиц подготовленных дисперсных сырьевых материалов и ряда других специфических особенностей. Рассматриваются аналитические данные и результаты экспериментальных исследований по выявлению последовательности расплавления компонентов фторфлогопитовой шихты и происходящих при этом фазовых превращений при температуре от 100 °С до температуры полной гомогенизации (≈1400 °С). Экспериментальные результаты получены при использовании термического анализа и изучении последовательности расплавления образцов фторфлогопитовой шихты в печи сопротивления с силитовыми электродами. Подробно рассматривается последовательность процессов, предшествующих образованию расплава, их физическая суть и химизм. Аналитический обзор сведений о структурообразующих процессах позволил авторам установить, что количество фторсодержащего компонента шихты определяет количество фторфлогопита и качественный состав сопутствующих продуктов кристаллизации. Установлено, что граница раздела зерен шихты является зоной протекания реакций, а величина площади их поверхности определяет скорость процессов и реакций в этой зоне. Авторы обращают внимание на перспективу внедрения нанотехнологического подхода в модернизации технологии получения фторфлогопита, а также указывают на принципы использования механохимической обработки шихтовых компонентов и высококонцентрированной электроимпульсной энергии наносекундных электромагнитных импульсов для повышения эксплуатационных свойств изделий из фторфлогопита. Проведенными исследованиями установлена следующая последовательность процессов при нагреве и плавлении основных компонентов шихты для получения фторфлогопита: дегидратация → твердофазные реакции → термическое разложение компонентов → вторичные реакции и спекание → образование жидкой фазы → плавление → гомогенизация расплава. Полная гомогенизация расплава наступает при температуре 1380–1400 °С.

**Ключевые слова:** фторфлогопит, слюдокристаллический материал, каменное литье, петрургия, кремнефтористые соли, термический анализ, твердофазные реакции, механоактивация, фазообразование, граница раздела, немаллический расплав.

**M.V. Yudin<sup>1</sup>, M.M. Nikolaev<sup>1</sup>, A.M. Ignatova<sup>2</sup>, M.N. Ignatov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Public Stock Company “VSMPO-AVISMA Corporation”, Berezniki, Russian Federation

<sup>2</sup> Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

## **THE SEQUENCE OF PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF FLUOR PHLOGOPITE RAW COMPOSITION**

The processes taking place in the raw composition for the production of fluorophlogopite under heating depend on the kind of components of the raw composition, their mineral and chemical compositions, the structure, the particle size of the prepared dispersed raw materials, and a number of other specific features. The paper considers the analytical data and the results of experimental studies on the detection of the sequence of melting of the components of the fluorophlogopite raw charge and the phase transformations occurring at temperatures from 100 °C to the temperatures of complete homogenization (≈1400 °C). Experimental results were obtained with the use of thermal analysis and in studying the sequence of melting fluorophlogopite samples in a resistance furnace with silicate electrodes. Details of the sequence of processes preceding the formation of the melt, their physical essence and chemistry are considered in detail. Analytical review of information on the structure-forming processes, allowed the authors to establish that the amount of fluorine-containing component of the charge, determines the amount of fluorophlogopite and the qualitative composition of the concomitant products of crystallization. The article establishes that the grain boundary of the batch is the reaction zone, and the area of their surface determines the rate of processes and reactions in this zone. The authors draw attention to the prospect of introducing a nanotechnological approach to modernizing the technology of obtaining fluorophlogopite, and also points to the principles of using mechanochemical treatment of charge components and the use of nanosecond electromagnetic pulses with high-concentrated electropulse energy to improve the operational properties of products from fluorophlogopite. The conducted research established the sequence of processes during heating and melting of the main components of the charge for obtaining fluorophlogopite: dehydration → solid-phase reactions → thermal

decomposition of components → secondary reactions and sintering → formation of the liquid phase → melting → homogenization of the melt. Complete homogenization of the melt occurs at a temperature of 1380-1400 °C.

**Keywords:** fluorophlogopite, sludge crystal material, stone casting, petrology, silicofluoride salts, thermal analysis, solid phase reactions, mechanoactivation, phase formation, interface, nonmetallic melt.

При разработке технологии получения литых фторфлогопитовых изделий неизбежно возникает вопрос о фазовых и структурных изменениях в исходном материале в процессе его плавления. В целом процессы, протекающие во фторфлогопитовой шихте при нагревании, зависят от рода компонентов шихты, их минералого-химического состава, структуры, дисперсности и ряда других специфических особенностей.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по выявлению последовательности расплавления компонентов фторфлогопитовой шихты и происходящих при этом фазовых превращений при температуре от 100 °C до температуры полной гомогенизации (≈1400 °C).

В качестве исходного материала использовалась шихта для получения фторфлогопита, химический и компонентный состав которой указан в таблице.

Химический и компонентный состав шихтовой композиции для получения фторфлогопита

Состав, мас. %											
Химический											
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	ппп
43,06	0,15	11,28	0,35	0,05	26,35	1,07	0,17	9,20	0,11	0,03	1,66
Компонентный											
Кварцевый песок			Периклазовый порошок			Глинозем			Кремнефтористый калий		
ГОСТ 22551–77			ГОСТ 10360–85			ГОСТ 30559–98			ТУ 6-09-1650–88		
33,5			29,5			11,5			25,2		

Первоначально анализ проб материала брикетов фторфлогопитовой шихты проводили в лаборатории петрофизики КамНИИКИГС на установке синхронного термического анализа STA-409PC-LUXХ фирмы NETZSCH (Германия).

Образцы брикетов измельчались на электроистирателе до порошкообразного состояния (размер частиц не более 100 мкм) и квартовались для достижения однородности пробы.

Нагрев проб проводился в диапазоне значений температуры от 20 до 1400 °C в закрытых корундовых тиглях. Для ускорения исследования (с учетом незначительного изменения массы в процессе нагрева) измерения проводились без базовой линии. Термическая картина при нагреве образцов анализировалась по кривым ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия – метод, позволяющий регистрировать энергию, для выравнивания температуры исследуемого вещества и эталона в зависимости от температуры и времени). Характер кривых ДСК пригоден для анализа по справочным атласам.

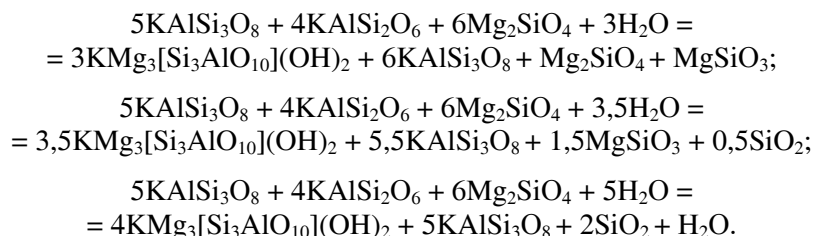
Нагрев проб проводился со скоростью 30 °C/мин на участках до 500 и 20 °C/мин от 500 до 1400 °C. Нагрев проб проводился в динамической газовой атмосфере со скоростью продувки инертного газа (азот) 20 мл/мин через камеру нагрева при нормальных атмосферных условиях. Тигли корундовые предварительно прогревались до 1400 °C. Навеска для анализа составляла 20–40 мг. Термопара (Pt/Pt Rd) на уровне центра тиглей.

Результаты проведенных измерений регистрировались, и оценка экспериментальных данных проводилась с помощью программного обеспечения фирмы NETZSCH. На термограммах регистрировались кривые ДСК и d ДСК для анализа термических эффектов, а также кривая



Этой проекции соответствует четвертная система калиофиллит (кр)–лейцит (лс)–форстерит (фо)–H<sub>2</sub>O (рис. 3). При недостатке воды и высоком содержании SiO<sub>2</sub> продуктами кристаллизации системы являются флогопит и ассоциация состава калиофиллит + энстатит + кварц. Форстерит переходит в энстатит (En), для того чтобы компенсировать избыток SiO<sub>2</sub>, возникающий в процессе формирования флогопита (phl).

Более подробно химические процессы в такой системе были представлены в работах [1–3]. Авторы отмечают, что если за исходный состав взять оксидную систему без воды и ввести ее в систему в разном количестве, то с увеличением содержания воды меняется состав и соотношение продуктов реакции, повышается содержание флогопита и изменяется содержание и качественный состав конечных продуктов кристаллизации:



Проводя параллель с фторфлогопитом, можно предположить, что при отсутствии воды с увеличением фторсодержащего компонента также будет изменяться количество фторфлогопита и качественный состав сопутствующих продуктов кристаллизации.

Известно [4], что в синтетических тройных силикатных и алюмосиликатных системах с фторидами (Ca, Mg)F<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> присутствует купол ликвации, указывающий на расслоение расплава после линии ликвидуса на две жидкие фазы. Состав одной жидкой фазы, очевидно, определяет состав флогопита, а другой – сопутствующей ассоциации.

Номенклатуру аксессуарных фаз, а также этапы фазообразования представляется возможным установить методом термического анализа, подробности проведения которого указаны в тексте ранее.

В ходе исследования зафиксировано изменение массы, сопровождающее эндотермический эффект при 968,5 °С, изменение хода кривой при 1125 °С и плавление образца при 1375,8 °С.

Четко выраженный эндоэффект при температуре 968,5 °С принадлежит как силикатным цепочным структурам (датолит), так и слюдыстым минералам (биотит). Максимальная температура эндоэффекта 1375,8 °С соответствует процессу плавления флогопита. Эндотермический эффект указывает на дегидратацию шихты с сопутствующим разложением фтористого компонента шихты K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> с образованием фторидов (Si, Ca, Mg)F<sub>2</sub> и выделением газовой фазы HF. Изменение хода кривой при 1125 °С без выраженного эффекта указывает на образование новых фаз без потери массы. Фториды снижают температуру плавления, и, поскольку вода в системе отсутствует, на место OH-группы встают ионы F. Они являются мостиковыми, при этом связь с ионами фтора сильнее, чем с OH-группами [5]. Первым расплавляется KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, что приводит к широкому интервалу плавления.

В результате аналитического и экспериментального изучения системы фторфлогопита можно сказать, что фазообразование в нем реализуется в зависимости от количества фторсо-

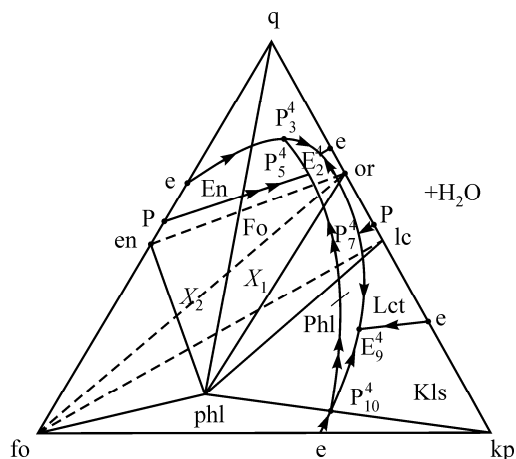


Рис. 3. Система калиофиллит (кр)–лейцит (лс)–форстерит (фо)–H<sub>2</sub>O

державшего компонента и соотношения комплексообразующих и остальных компонентов. При расщеплении, которое следует после ликвидуса, состав ликвационных фаз указывает на номенклатуру акцессорных продуктов кристаллизации, количество фтора определяет количество фторфлогопита.

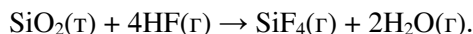
При изучении последовательности расплавления нами использовалась следующая методика: образцы фторфлогопитовой шихты в виде прессованных брикетов (кубиков размером 30×30×30 мм) нагревались в печи сопротивления с силитовыми электродами (СНОЛ 12/16) и выдерживались в течение 1 ч при соответствующей температуре от 100 до 1500 °С через каждые 100 или 50 °С. Далее термообработанные таким образом образцы подвергались быстрому охлаждению в воде. После этого их структура была изучена методом микроскопии (оптический поляризационный микроскоп Nikon Eclipse E 600 POL) [6] и рентгенофазовым анализом (дифрактометр XRD-6000) [7]. Газовая фаза была зафиксирована индикаторными трубками.

В общем виде процессы, протекающие во фторфлогопитовой шихте при нагревании, можно представить следующим образом.

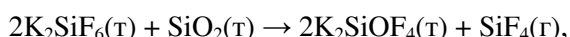
Первый процесс, определяющий фазо- и структурообразование, происходит в шихте при значениях температуры 100–400 °С. В этом температурном интервале происходит удаление гигроскопической и кристаллизационной воды в виде пара. В процессе высвобождения воды брикеты рассыпаются, что приводит к увеличению реакционной поверхности. Пары воды выполняют механическую функцию перемещения частиц, что приводит к значительному увеличению скорости диффузии [8]. При такой температуре пары воды выполняют также функцию минерализации, что ведет к увеличению скорости твердофазных реакций. В результате твердофазных реакций при температуре 400–450 °С образуются HF, KF, KAlF<sub>4</sub>. Взаимодействие паров воды с кремнефтористым калием вызывает его пирогидролит:



Один из продуктов твердофазных реакций HF реагирует с компонентами шихты с образованием фторидов и оксифторидов. Взаимодействие кремнезема с HF при температуре 250–400 °С приводит к высвобождению воды, что опять же увеличивает скорость минерализации:



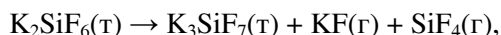
Взаимодействие диоксида кремния с кремнефтористым калием является началом его термического разложения:



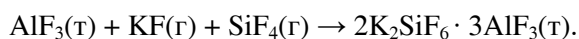
которое заканчивается при 550–600 °С.

В результате каталитического воздействия водяного пара и летучих фторидов HF происходит ускорение твердофазных реакций и диффузии компонентов шихты за счет сольватационных процессов. При этом возрастает адсорбционная способность глинозема и кварцевого песка.

С повышением температуры до 500–600 °С кремнефтористый калий разлагается полностью:



выделяя в газовую фазу летучие фториды (SiF<sub>4</sub>) и образуя промежуточные соединения (K<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub>, KF). Взаимодействие этих соединений с компонентами шихты (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO) приводит к образованию легкоплавких эвтектик (KAlF<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, KMgF<sub>3</sub>). При 560 °С происходит образование конгруэнтно плавящегося соединения:

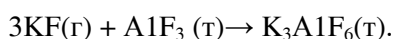


Интенсивному протеканию твердофазных реакций способствует также процесс полиморфного превращения кварца β → α (573 °С), который сопровождается увеличением объема

зерен кварцевого песка ( $\Delta V = +2,4 \%$ ), образованием трещин и их разрыхлением. Вследствие разрыхления кристаллической структуры происходит ослабление сил связи атомов в структуре  $\beta$ -кварца, что существенно увеличивает скорость твердофазной реакции и диффузии.

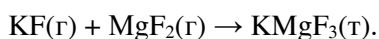
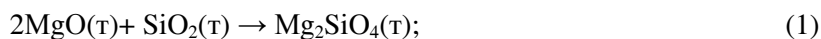
Пирогидролиз, полиморфные превращения и воздействие паров воды и летучих компонентов способствуют появлению жидкой фазы в зонах контакта зерен шихты и увеличению степени спекания с образованием слабоспекшейся массы.

С появлением расплава ускоряется химическое взаимодействие на пограничной поверхности фаз. При одновременном участии в процессе газовой (пары воды и летучие фториды) и жидкой фаз интенсивность массопередачи увеличивается на несколько порядков. Возрастает каталитическая активность взаимодействия зерен периклаза и кварцевого песка, количество жидкой фазы увеличивается за счет плавления легкоплавких эвтектик:

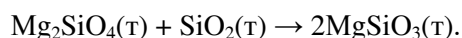


При реализации этих процессов кремнефтористый калий полностью разлагается, а глинозем в полном объеме вступает в реакции.

Повышение температуры до 700–800 °С приводит к увеличению количества криолита ( $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ), продолжаются твердофазные реакции на границах зерен периклаза и кварцевого песка, начинается образование форстерита и других соединений:

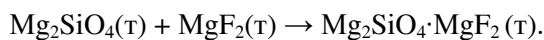
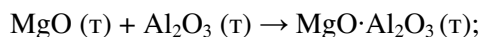


Установлено [9], что при твердофазной реакции между периклазом и кварцевым песком первым образуется форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) (1), после чего в результате взаимодействия его с кремнеземом происходит образование клиноэнстатита ( $\text{MgSiO}_3$ ):

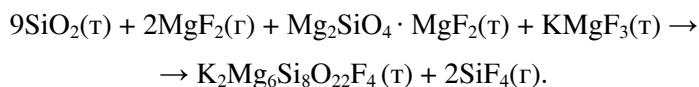


При 800 °С отмечено образование небольшого количества четырехкремневой слюды ( $\text{K}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_4$ ) и калиевого фторфлогопита ( $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{F}_2$ ).

Возникшие силикаты 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 происходят изменения кристаллической решетки кремнезема в результате полиморфных превращений ( $\alpha$ -кварц  $\rightarrow$   $\alpha$ -тридимит, 870 °С,  $\Delta V = +11,6 \%$ ). Завершаются реакции силикатообразования, простые и сложные алюмосиликаты калия и магния с участием фторидов ( $\text{KF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SiF}_4$  и др.) образуют шпинель, лейцит, калиофиллит и другие соединения, подробно о которых было сказано в начале статьи:



Поскольку калиевый фторфлогопит по своей природе является комплексным соединением переменного состава, синтез его осуществляется через образование ряда промежуточных соединений:



Процесс образования расплава завершается при 1150–1200 °С, жидкая фаза при этом является неоднородной из-за большого числа свилей и пузырей. Гомогенизация расплава происходит при более высокой температуре 1300–1400 °С, чему способствует низкая вязкость фторфлогопитового расплава (0,85–0,4 Па·с) [10] и повышение скорости диффузии и массообмена.

Скорость и полнота протекания этих процессов плавления зависят от физико-химических свойств компонентов шихты, температурного режима и интенсивности массо- и теплообмена, а производительность плавильного агрегата определяется временем, затраченным на завершение самой медленной стадии [11].

В плавильной печи при появлении жидкой фазы тепло, необходимое для нагрева и расплавления оставшейся массы шихты, передается от расплава через нижнюю поверхность слоя шихты и от газов, проходящих через этот слой. Газы, образовавшиеся в процессе плавки ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и др.) и летучие соединения ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{SiF}_4$  и др.), выделившиеся из шихты и расплава, проходя через слой шихты, отдают ей свое тепло, повышая ее температуру на 150–200 °С. Летучие соединения при прохождении слоя шихты абсорбируются и конденсируются на частицах шихты, способствуя и ускоряя прохождение твердофазных реакций, что значительно уменьшает тепловые затраты на их реализацию. Шихта, находящаяся на поверхности расплава, является теплоизолятором.

Гранулометрический состав шихты на 1/3 состоит из мелкодисперсного порошка глинозема (средний размер частиц 50–70 мкм) и калия кремнефтористого (средний размер частиц 440–200 мкм), а большая часть шихты (2/3) – из кварцевых зерен со средним размером 0,5–1,2 мм и зерен периклаза со средним размером 1–3 мм. Размер зерен имеет значение для процессов плавления, поскольку основные реакции силикатообразования идут на поверхности периклазовых и кварцевых зерен. Растворение основной массы зерен кварцевого песка начинается у поверхности трещин, образовавшихся в результате полиморфных превращений и термического удара, чего не наблюдается у периклаза [12]. Низкое поверхностное натяжение и низкая вязкость фторфлогопитового расплава, облегчающие его проникание в трещины зерен, благоприятствуют скорости процесса растворения.

Вокруг каждого зерна периклаза и кварцевого песка возникает сферическая зона растворения, состоящая из расплава силикатов переменного состава. После завершения реакций силикатообразования следует растворение в силикатном расплаве остатка непрореагировавших зерен периклаза и кварца. В силу ряда причин (различия в размерах зерен, замедленности диффузионных процессов, высокой вязкости расплава в зоне растворения) образуются зоны-ячейки, ограничивающие реакционную область исчезнувшего зерна периклаза или кварца, со своей границей раздела, созданной несколько отличным от соседних ячеек поверхностным натяжением. В некоторых исследованиях подобный эффект в неметаллических расплавах связывают с явлением «ячеек Бенара» [13]. На этапе гомогенизации происходит разрушение ячеистой структуры расплава и ее усреднение по составу. Гомогенизации способствуют выделяющиеся из расплава газовые пузырьки, повышение температуры и связанное с этим понижение вязкости, а также повышение скорости диффузии и массообмена. При подъеме пузырей к поверхности расплава они при своем движении разрывают и растягивают пограничные пленки ячеек, перемешивают неоднородные микроучастки и облегчают взаимную диффузию, выравнивая концентрацию химических компонентов.

Существующие технологии и оборудование обеспечивают реализацию представленных процессов на уровне зерен макро- и микроразмера. Поскольку граница раздела зерен является зоной протекания реакций, а величина площади их поверхности определяет скорость процессов и реакций в этой зоне, перспективным является внедрение нанотехнологического подхода в модернизации технологии получения фторфлогопита.

Наноразмерные частицы обладают значительно большей площадью поверхности на единицу массы, чем макро- и микроразмерные [14]. Уменьшение дисперсности частиц сырьевых компонентов позволит получать шихту лучшего качества, ускорить время получения расплава, а главное, улучшить структуру и качество камнелитого материала фторфлогопитовых изделий. Получение контроля над структурообразованием через дисперсность шихтовых материалов позволит повысить термоударохимическую стойкость фторфлогопитовых изделий в расплавах хлоридов при эксплуатации в аппаратах и агрегатах получения магния и титана. Для этого при

подготовке шихты часть тугоплавких компонентов – периклаза и кварцевого песка (по 10–15 % от вводимого количества) – необходимо подвергнуть совместной механохимической обработке на вибромельнице или планетарном активаторе АГО–2С [15], чтобы получить частицы нано- и субнаноразмера 100–1000 нм. Совместный размол компонентов в шаровых мельницах может понизить температуру прохождения твердофазных реакций и ускорить процесс фазообразования при высокотемпературной обработке.

Предварительная механохимическая активация периклаза и кварцевого песка необходима для создания долгоживущих нарушений атомной структуры этих материалов с целью изменения их структурно-чувствительных свойств, прежде всего повышения реакционной способности. Механохимическая обработка этих компонентов сопровождается увеличением площади межзеренных границ, образованием новых поверхностей, дислокаций. При измельчении кристаллов кварца трещина обычно не проходит по какому-либо из кристаллографических направлений, в результате чего разрушается значительное количество связей Si–O. При этом на поверхности трещины образуются ионы  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$  с ненасыщенными валентными связями. Такая поверхность имеет высокую энергию и более высокую химическую активность. Поверхность «активированного» кремнезема повышает его окислительную способность. Это явление указывает на наличие тенденции к перестройке поверхности за счет миграции атомов или к адсорбированию других компонентов, в результате чего энергетическое состояние поверхности понижается. При образовании новой поверхности периклаза и кварцевых зерен часть межатомных связей разрывается, а это приводит к увеличению энергии системы. Избыточная свободная энергия этих материалов, имеющих высокую площадь поверхности, достаточно велика, чтобы являться движущей силой процесса твердофазных реакций и силикатообразования. Образовавшийся микрокремнезем и периклазовый цемент при смешивании шихты и введении воды являются компонентами вязущей системы при последующем гранулировании или брикетировании шихты.

Механохимическая активация периклаза и кварцевого песка кроме интенсификации твердофазных реакций с другими компонентами шихты будет способствовать снижению температуры полиморфных превращений, температуры спекания, существенно интенсифицирует процессы диффузии и массопереноса, скорость растворения этих компонентов.

Одновременно с механохимической обработкой шихтовых компонентов следует применить способ обработки фторфлогопитовой расплава высококонцентрированной электроимпульсной энергией наносекундных электромагнитных импульсов, создаваемых генератором, описание которого приведено в патенте РФ № 2004064 по кл. Н03К3/33 [16]. Характерной особенностью наносекундных электромагнитных импульсов является их однополярность, что приводит к отсутствию осциллирующих колебаний в излучаемом поле. Следствием этого, по мнению авторов работы [16], является наличие пространственно-временного направленного действия силы за время одного импульса, что создает условия для воздействия на физико-химические свойства и структуру расплава.

Для воздействия на расплав фторфлогопита электромагнитным излучением используется генератор импульсов, соединенный одним выводом с токоподводом подвижного электрода плавильного агрегата, а другим – с токоподводом подового электрода. Воздействие генератора чередуется с подачей тока на электроды. Генератор импульсов включается при отключении питания печи тогда, когда количество расплава достигнет 1/5–1/4 объема тигля. Чередование включения генератора и отключения питания печи длится 3–5 мин. При этом пропускают однополярные импульсы тока длительностью 0,5 нс, мощностью 1 и более мегаватт, с частотой повторения 1 кГц. Обработку расплава производят до конца плавки.

Обработка расплава наносекундными электромагнитными импульсами, по мнению авторов работы [16], способна увеличить количество атомов, обладающих избыточной энергией, необходимой для совершения акта перехода частицы из одного положения равновесия в другое. Это должно способствовать изменению параметров вязкого течения, самодиффузии и дру-



гих свойств расплава, что приведет к ускорению прохождения твердофазных реакций, массо- и теплообмена, образованию соединений (ассоциаций) калиевого фторфлогопита.

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлена следующая последовательность процессов при нагреве и плавлении основных компонентов шихты для получения фторфлогопита: дегидратация → твердофазные реакции → термическое разложение компонентов → вторичные реакции и спекание → образование жидкой фазы → плавление → гомогенизация расплава. Полная гомогенизация расплава наступает при температуре 1380–1400 °С.

### Список литературы

1. Дубровский М.И. Фазовая диаграмма части системы lac–fo–nf–kp (расширенный «базальтовый» тетраэдр) при 1 атм. – Апатиты: Изд-во Кол. науч. центра Акад. наук СССР, 1989. – 34 с.
2. Eclogites and eclogites: their differences and similarities / R.G. Coleman, E.D. Lee, L.B. Beatty, W.W. Brannock // Geological Society of America Bulletin. – 1965. – Vol. 76. – P. 483–508.
3. Water partitioning between mantle minerals from peridotite xenoliths / K. Grant, J. Ingrin, J.P. Lorand, P. Dumas // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2007. – Vol. 154. – P. 15–34.
4. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.
5. Изучение анизотропии симиналов фторфлогопитового типа методами матричного и динамического наноиндентирования / А.М. Игнатова, М.В. Юдин, М.М. Николаев, М.Н. Игнатов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2012. – Т. 17, № 4. – С. 22–29.
6. Игнатова А.М., Наумов С.В. Подготовка прозрачных шлифов синтетических минеральных сплавов для оценки их структуры // Вестник Пермского государственного технического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2010. – Т. 13, № 2. – С. 127–133.
7. 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. – С. 56–64.
8. Прянишников В.П. Система кремнезема. – Л.: Стройиздат, 1971. – 240 с.
9. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. – Новосибирск, 2002. – 219 с.
10. 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.
11. Исследование плазменной технологии получения силикатных тугоплавких расплавов / А.А. Никифоров, Е.А. Маслов, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин // Теплофизика и аэромеханика. – 2009. – Т. 16, № 1. – С. 159–163.
12. 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.
13. Гетлинг А.В. Формирование пространственных структур конвекции Рэлея – Бенара // Успехи физических наук. – 1991. – Т. 161, № 9. – С. 10.
14. Vorobiev G.I. Parameters and the correlation of the nanostructure and surface properties of polymeric materials of different functional purpose: thesis of dis. ... Ph. D. of Technical Sciences. – SPb., 2013. – 19 p.
15. Итин В.И., Найбороденко О.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск, 1989. – 149 с.
16. Дорогина Г.А., Балакирев В.Ф., Горкунов Э.С. Физико-химический анализ технологии получения порошковых магнитомягких материалов на основе железа / Ин-т Metallургии Урал. отд-ния Рос. акад. наук. – Екатеринбург, 2013. – 183 с.

### References

1. Dubrovskii M.I. Fazovaia diagramma chasti sistemy lac–fo–nf–kp (rasshirennyi «bazal'tovyi» tetraedr) pri 1 atm. [The phase chart of a part of the lac–fo–nf–kp system (expanded "basalt" tetrahedron) at 1 atm]. *Apatity: Izdatel'stvo Kollegii nauchnogo tsentra Akademii nauk Soiuzu Sovetskikh Sotsialisticheskikh Respublik*, 1989, 34 p.

2. Coleman R.G., Lee E.D., Beatty L.B., Brannock W.W. Eclogites and eclogites: their differences and similarities. *Geological Society of America Bulletin*, 1965, vol. 76, pp. 483–508.
3. Grant K., Ingrin J., Lorand J.P., Dumas P. Water partitioning between mantle minerals from peridotite xenoliths. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, vol. 154, pp. 15–34.
4. Zakharov A.M. Diagrammy sostoiianiia dvoinykh i troinykh system [Charts of a condition of double and threefold systems]. Moscow: Metallurgii, 1990, 240 p.
5. Ignatova A.M., Iudin M.V., Nikolaev M.M., Ignatov M.N. Izuchenie anizotropnosti siminalov fto-flogopitovogo tipa metodami matrichnogo i dinamicheskogo nanoindentirovaniia [Studying of anisotropism of siminal of fto-flogopitovy type by methods of a matrix and dynamic nanoindentirovaniye]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie. Materialovedenie*, 2012, vol. 17, no. 4, pp. 22–29.
6. Ignatova A.M., Naumov S.V. Podgotovka prozrachnykh shlifov sinteticheskikh mineral'nykh splavov dlia otsenki ikh struktury [Preparation of transparent shlif of synthetic mineral alloys for assessment of their structure]. *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie. Materialovedenie*, 2010, vol. 13, no. 2, pp. 127–133.
7. Ignatova A.M., Ignatov M.N., Korost D.V., Nikolaev M.M., Iudin M.V. Kharakteristika mikrostruktury i poristosti sinteticheskikh mineral'nykh splavov na primere rentgenovskoi mikrotomografii fto-flogopita [The characteristic of a microstructure and porosity of synthetic mineral alloys on an example of a x-ray microtomography of the fto-flogopit]. *Vestnik Permskogo universiteta. Geologiya*, 2013, no. 2, pp. 56–64.
8. Prianishnikov V.P. Sistema kremnezema [System of silicon dioxide]. Leningrad: Stroiizdat, 1971, 240 p.
9. Chaikina M.V. Mekhanokhimiia prirodnykh i sinteticheskikh apatitov [Mechanochemistry of natural and synthetic apatites]. Novosibirsk, 2002, 219 p.
10. Iudin M.V., Nikolaev M.M., Ignatova A.M., Ignatov M.N. Funktsional'naia i tekhnologicheskaiia skhema proizvodstva fto-flogopitovykh izdelii [Function and technological chart of production fto-flogopitovykh of products]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issle-dovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie. Materialovedenie*, 2017, vol. 19, no. 2, pp. 118–132.
11. Nikiforov A.A., Maslov E.A., Skripnikova N.K., Volokitin O.G. Issledovanie plazmennoi tekhnologii polucheniia silikatnykh tugoplavkikh rasplavov [Research of plasma technology of receiving silicate refractory fusions]. *Teplofizika i aeromekhanika*, 2009, vol. 16, no. 1, pp. 159–163.
12. Volokitin O.G., Vereshchagin V.I. Osobennosti fiziko-khimicheskikh protsessov polucheniia vysokotemperaturnykh silikatnykh rasplavov [Features of physical and chemical processes of receiving high-temperature silicate fusions]. *Izvestiia vuzov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiya*, 2013, vol. 56, no. 8, pp. 71–76.
13. Getling A.V. Formirovanie prostranstvennykh struktur konveksii Releia–Benara [Formation of spatial structures of convection of Rayleigh-Benara]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1991, vol. 161, no. 9, pp. 10.
14. Vorobiev G.I. Parameters and the correlation of the nanostructure and surface properties of polymeric materials of different functional purpose. Ph. D. thesis. Saint-Petersburg, 2013, 19 p.
15. Itin V.I., Naiborodenko O.S. Vysokotemperaturnyi sintez intermetallicheskh soedinenii [High-temperature synthesis of intermetallic connections]. Tomsk, 1989, 149 p.
16. Dorogina G.A., Balakirev V.F., Gorkunov E.S. Fiziko-khimicheskii analiz tekhnologii polucheniia poroshkovykh magnitomiagkikh materialov na osnove zheleza [The physical and chemical analysis of technology of receiving powder magnetosoft materials on the basis of iron]. Institut Metallurgii Ural'skogo otdeleniia Rossiiskoi akademii nauk. Ekaterinburg, 2013, 183 p.

Получено 20.06.2017

#### Об авторах

**Юдин Максим Владимирович** (Березники, Россия) – аспирант, заместитель начальника цеха ПАО Корпорации «ВСМПО-АВИСМА Титано-магнийевый комбинат»; e-mail: yudinmax1313@yandex.ru.

**Николаев Михаил Михайлович** (Березники, Россия) – лауреат Государственной премии Казахской ССР, заслуженный рационализатор Казахской ССР, заслуженный изобретатель Казахской ССР и почетный изобретатель МЦМ СССР.

**Игнатова Анна Михайловна** (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Пермского национального исследовательского политехнического университета (Института безопасности труда, производства и человека); e-mail: anutapages@gmail.com.

**Игнатов Михаил Николаевич** (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры сварочного производства, метрологии и технологии материалов Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: iampstu@gmail.com.

#### **About the authors**

**Maxim V. Yudin** (Berezniki, Russian Federation) – Postgraduate Student, Public Stock Company “VSMPO-AVISMA Corporation”; e-mail: yudinmax1313@yandex.ru.

**Mikhail M. Nikolaev** (Berezniki, Russian Federation) – Winner of the State Prize of the Kazakh SSR, Honored Innovator of the Kazakh SSR, Honored Inventor of the Kazakh SSR and USSR Honored Inventor of MCM.

**Anna M. Ignatova** (Perm, Russian Federation) – Ph. D. in Technical Sciences, Leading Researcher, Perm National Research Polytechnic University (Occupational Safety Institute, production and human); e-mail: anutapages@gmail.com.

**Ignatov N. Mikhail** (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Welding Production, Metrology and Material Technology, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: iampstu@gmail.com.