

И.А.Строителев, С.А.Гаврилко, Н.В.Личконенко,  
Ю.В.Моисейко, Г.А.Громак, Ю.С.Гаврилко<sup>(1)</sup>

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕННЫХ АГЛОМЕРАТОВ БЕСКОНТАКТНЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА**

*Запорожская государственная инженерная академия,  
<sup>(1)</sup>ОАО «Металлургический комбинат «Запорожсталь», г. Запорожье*

Наведено результати досліджень відновлених агломератів термографічним методом. На підставі обробки експериментальних даних визначено температуру плавлення під час нагрівання та температуру кристалізації під час охолодження досліджених зразків, розраховано теплоту плавлення неметалевої складової агломерату. Виконання петрографічного аналізу дозволило встановити причини появи теплових ефектів під час нагрівання та кристалізації агломерату.

Приведены результаты исследования восстановленных агломератов термографическим методом. На основании обработки экспериментальных данных определены температура плавления при нагреве и температура кристаллизации при охлаждении исследованных образцов, рассчитана теплота плавления неметаллической составляющей агломерата. Выполнение петрографического анализа позволило установить причины появления тепловых эффектов при нагреве и кристаллизации агломерата.

*Введение.* Настоящее исследование направлено на изучение восстановленного агломерата методом бесконтактного дифференциального термического анализа. Это один из наиболее чувствительных и совершенных методов физико-химического анализа, который позволяет исследовать фазовые превращения простых и сложных веществ по сопровождающим эти превращения тепловым эффектам [1]. Это дает возможность получить новые данные о фазовых превращениях, которые происходят в восстановленном агломерате при нагревании и охлаждении.

*Цель исследования* – изучение природы тепловых эффектов восстановленных образцов агломерата при его нагреве и охлаждении, определение температуры появления данных эффектов, а также нахождение теплоты плавления неметаллической составляющей агломерата.

*Изложение материалов исследования.* Изучали фазовые превращения, температуру и теплоту плавления неметаллической составляющей восстановленного агломерата при его нагреве методом бесконтактного термического анализа [2]. Температуру измеряли чувствительными термодатчиками с большой поверхностью. Исследования проводили на установке высокотемпературной термографической калориметрии (УВТК) [3,4].

Агломерат крупностью 1...3 мм подвергали восстановлению до необходимой степени в токе водорода при температуре 800 °С. Степень восстановления оценивали по потере массы образца. Пробу восстановленного агломерата измельчали до фракции 0,05...0,25 мм. Одну часть пробы измельченного агломерата подвергали химическому анализу, а вторую часть – термографическому анализу. Тигель, выполненный из оксида алюминия, с навеской агломерата (2,4...3,2 г) устанавливали в рабочую ячейку измерительного блока вакуумной печи. В рабочем пространстве печи создавали вакуум до  $1,32 \cdot 10^{-5}$  кПа и заполняли его гелием до давления 87 кПа. Образцы нагревали со скоростью

25 град/мин. Результаты экспериментов фиксировали при помощи низкочастотного термографического регистратора.

Теплоту плавления образцов  $L_{пл}$  (Дж/г) рассчитывали по формуле

$$L_{пл} = \frac{q_s \cdot S}{m}, \quad (1)$$

где  $q_s$  - обратная тепловая восприимчивость, Дж/мм<sup>2</sup>; зависимость  $q_s = f(t)$  определяли опытным путем при  $V = V_1$  и  $p = p_1$ ;  $S$  - площадь пика плавления, мм<sup>2</sup>;  $m$  - масса образца, г.

Исследования образцов восстановленного агломерата осуществляли при нагреве до температуры 1410...1440 °С.\* Химический состав исследуемых образцов представлен в табл.1, а термограммы их нагрева и охлаждения – на рис.1.

**Таблица 1** – Химический состав исследованных образцов агломерата

| Степень<br>восстановления,<br>% | Химический состав, % |            |                                    |                         |                        |            |            |                                    |            |
|---------------------------------|----------------------|------------|------------------------------------|-------------------------|------------------------|------------|------------|------------------------------------|------------|
|                                 | <i>Fe</i>            | <i>FeO</i> | <i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | <i>Fe<sub>мет</sub></i> | <i>SiO<sub>2</sub></i> | <i>CaO</i> | <i>MgO</i> | <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | <i>MnO</i> |
| 0                               | 52,76                | 13,00      | 60,93                              | -                       | 10,05                  | 12,56      | 0,99       | 1,03                               | 0,24       |
| 11,76                           | 54,25                | 38,48      | 33,77                              | 0,68                    | 10,90                  | 13,00      | 0,70       | 1,18                               | 0,23       |
| 19,18                           | 55,02                | 47,72      | 21,67                              | 2,74                    | 11,78                  | 13,59      | 0,88       | 1,24                               | 0,23       |
| 30,94                           | 56,71                | 47,62      | 13,44                              | 10,27                   | 11,96                  | 13,85      | 0,83       | 1,28                               | 0,22       |
| 44,64                           | 57,94                | 41,40      | 8,40                               | 19,86                   | 12,42                  | 14,76      | 0,88       | 1,28                               | 0,21       |
| 49,98                           | 58,55                | 38,07      | 7,10                               | 23,97                   | 12,66                  | 15,40      | 0,90       | 1,27                               | 0,20       |
| 61,10                           | 60,70                | 30,63      | 4,74                               | 33,56                   | 12,64                  | 15,58      | 0,95       | 1,27                               | 0,23       |
| 74,54                           | 62,57                | 20,79      | 2,57                               | 44,60                   | 12,93                  | 15,85      | 0,98       | 1,30                               | 0,32       |
| 82,38                           | 64,61                | 13,58      | 2,37                               | 52,39                   | 12,91                  | 15,90      | 0,99       | 1,32                               | 0,30       |
| 93,20                           | 66,14                | 4,55       | 1,44                               | 61,59                   | 13,22                  | 16,14      | 1,01       | 1,31                               | 0,24       |

Примечание: 0 - невосстановленный агломерат

На термограмме нагрева невосстановленного агломерата до температуры 1410 °С виден один эндотермический эффект с началом при температуре 1182 °С и завершением при температуре 1230 °С.

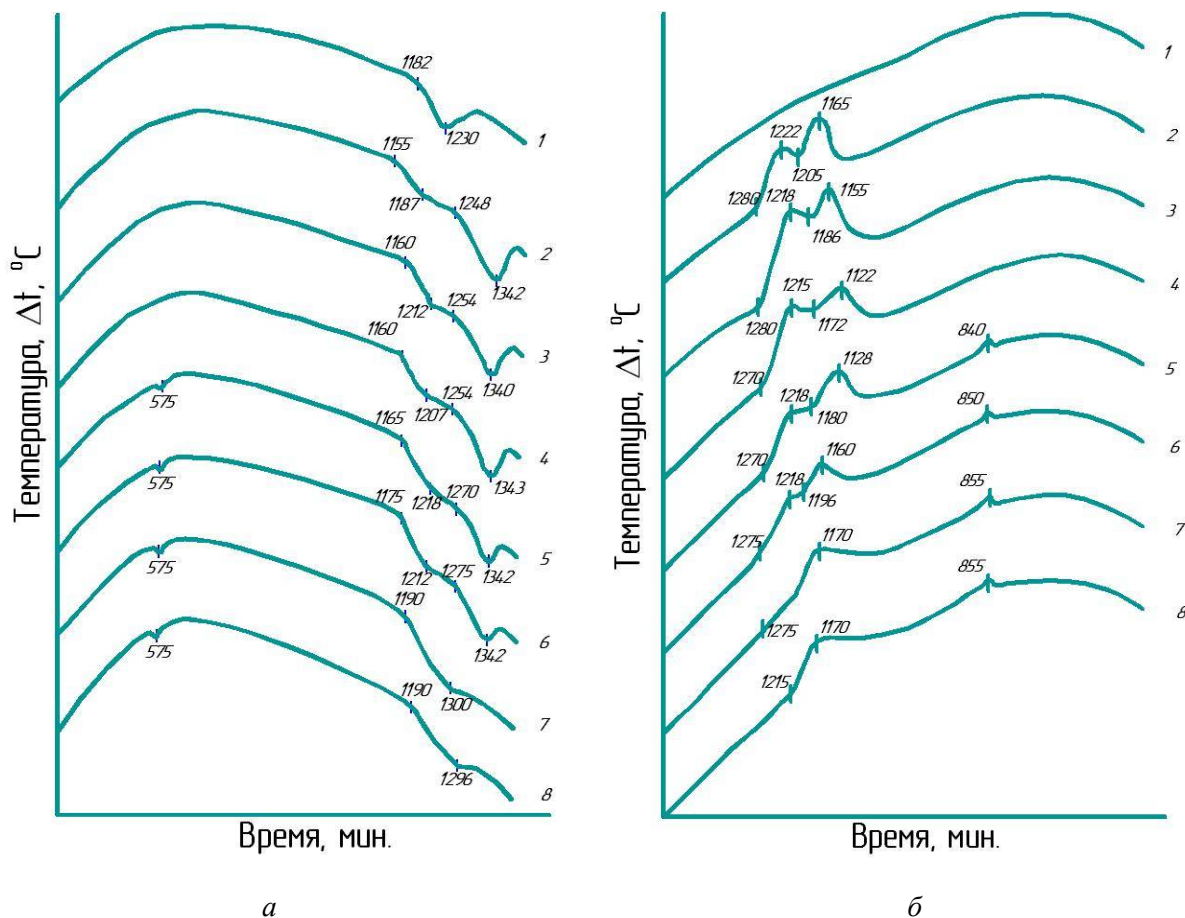
Образцы агломерата, восстановленного в пределах от 11,76 до 61,10%, на термограммах нагрева характеризовались наличием двух эндотермических эффектов. Так, для агломерата, восстановленного на 11,76%, начало первого эндотермического эффекта зафиксировали при температуре 1155 °С и его завершение при температуре 1187 °С, начало второго эффекта – при температуре 1248 °С и завершение – при температуре 1342 °С.

Дальнейшее восстановление агломерата до 61,10% способствовало повышению температуры начала появления первого эндотермического эффекта до 1175 °С, второго –

---

\* При нагреве до более высокой температуры имели место растворение донной части тигля и выход из строя датчиков температуры.

до 1275 °С, а температуры завершения первого и второго эндотермического эффекта – соответственно до 1212 и 1342 °С.



а

б

1 - 0%; 2 - 11,76%; 3 - 19,18%; 4 - 30,94%; 5 - 44,64%;  
6 - 61,10%; 7 - 74,54%; 8 - 93,20%

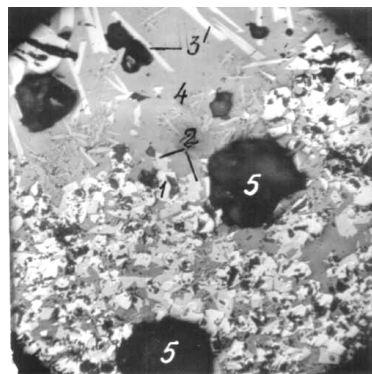
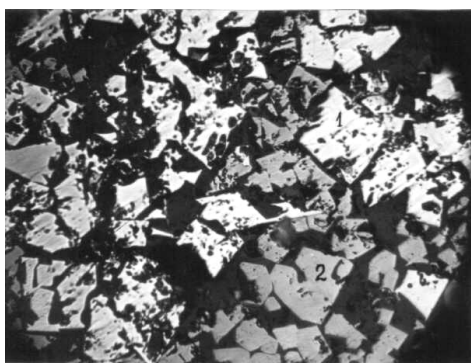
*Цифрами отмечены температуры начала и завершения прохождения эффектов*

**Рисунок 1** – Термограммы нагрева (а) и охлаждения (б) исследованных образцов агломерата при степени восстановления:

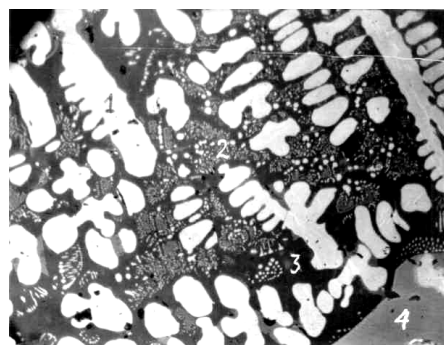
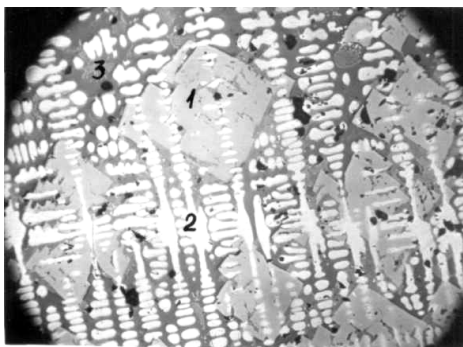
Процесс нагрева агломерата, восстановленного от 74,54 до 93,20%, сопровождается наличием одного эндотермического эффекта. Для агломерата, восстановленного на 74,54%, его начало зафиксировано при температуре 1180 °С, а завершение при температуре 1285 °С. Дальнейшее восстановление агломерата до 93,20% приводит к повышению температуры начала появления эндотермического эффекта до 1190 °С, а температуры его завершения – до 1296 °С.

Для выяснения причин появления эндотермических эффектов в процессе нагрева агломерата использовали метод петрографического анализа [5]. Его результаты показали, что в невосстановленном агломерате наличие эндотермического эффекта вызвано плавлением силикатов, а в виде твердых фаз сохранились гематит и магнетит (рис.2, а, б).

С целью выяснения природы первого эндотермического эффекта в образцах агломерата, восстановленных на 30,94 и 61,10%, после его завершения нагрев прекратили, образцы резко охладили и подвергли анализу под микроскопом. Результаты анализа показали, что первый эндотермический эффект данных образцов соответствует плавлению силикатной составляющей агломерата.

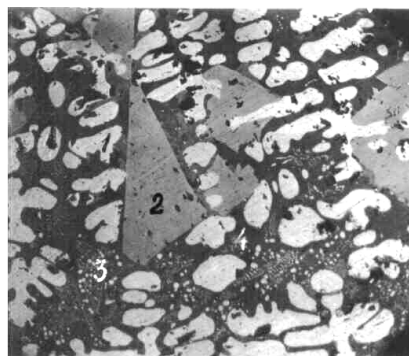
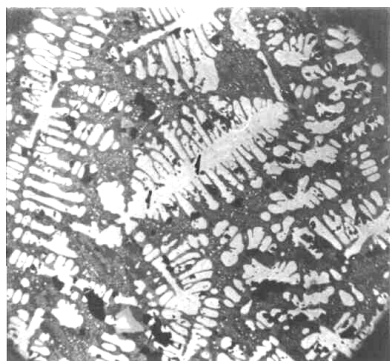


а х 400 0 % б х 120  
 1 - гематит (белый); 2 - магнетит (серый);  
 3 - однокальцевый феррит (светло-серый); 4 - стекловатая силикатная масса;  
 5 - пустоты от газовых пузырьков (темное)



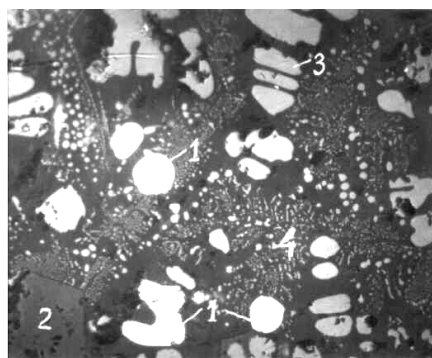
в х 400  
 1 - шпинель (серая, скелетные октаэдрические кристаллы); 2 - вюстит (светло-серый); 3 - силикатная масса (темный фон)

11,76 % з х 700  
 1 - вюстит первой генерации (крупные дендриты); 2 - вюстит второй генерации (мелковетвистые скелеты); 3 - силикатная масса (темный фон); 4 - шпинель



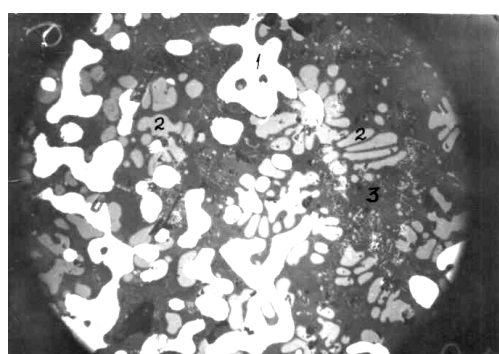
д х 260 19,18 % е х 600  
 1 - дендриты вюстита (светло-серый); 2 - шпинель (серая);  
 3 - тонковветвистые скелетные формы роста вюстита второй генерации;  
 4 - силикатная масса (темный фон)

**Рисунок 2** – Микроструктура проплавленного агломерата со степенью восстановления, %: 0 (а,б); 11,76 (в,з); 19,18 (д,е)



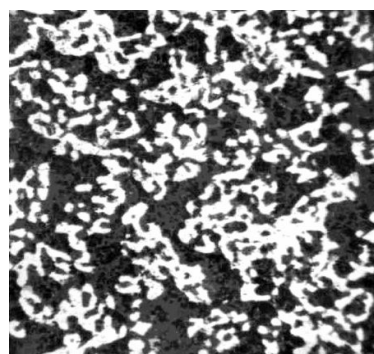
*a* x 600  
30,94 %

1 - железо (белое); 2 - герцинит; 3 - первичные выделения вюстита;  
4 - мелковетвистые формы роста вюстита второй генерации,  
заклученные в мелилите (темный)



*б* x 600  
61,10 %

1 - металлическое железо (белое);  
2 - дендриты вюстита (серый);  
3 - силикатная масса (темный фон)



*в* x180  
93,20 %

промежутки между частицами  
железа в агрегате заполнены шлаком  
(неоднородный темно-серый фон)

**Рисунок 3** – Микроструктура проплавленного агломерата  
со степенью восстановления, %: 30,94 (*a*); 61,10 (*б*); 93,20 % (*в*)

Результаты петрографического анализа образцов агломерата, восстановленного на 11,76...61,10%, после термографического анализа позволили установить, что второй эндотермический эффект вызван плавлением вюстита с незначительным количеством магнетита. Для образцов агломерата, восстановленного в пределах от 74,54 до 93,20%, единственный эндотермический эффект при нагреве соответствует плавлению силикатов.

На термограмме охлаждения образца невосстановленного агломерата эффект кристаллизации отсутствует. Петрографический анализ показал, что плавление силикатов сопровождалось газовыделением, при этом пустоты в образце занимали 8...10 % его объема. Агломерат содержит (% объемн.): 17,2 гематита; 35,1 магнетита; 5,1 феррита кальция; 42,6 силикатного стекла. В образце встречались остроугольные зерна – обломки рудного гематита, псевдоморфозы по магнетиту и дендриты. Магнетит, в основном, находился в виде мелких (менее 0,05 мм) зерен, многие из которых имели неправильную форму и несовершенную огранку.

Гематит, магнетит и феррит кальция неравномерно распределены (рис.2,*a,б*) в объеме образца. Наличие различных по форме и размерам зерен гематита, его псевдоморфоз по магнетиту и неравномерное распределение минералов свидетельствует о том, что плавление гематита и магнетита в процессе нагрева образцов до температуры

1410 °С не происходит. Расплавленная силикатная масса растворяла феррит кальция и, возможно, небольшое количество магнетита и гематита с поверхности зерен.

Силикатная масса при охлаждении затвердевает в виде стекла, что отразилось на термограмме охлаждения в отсутствии термических эффектов. Отсутствие на данной термограмме четко выраженного экзотермического эффекта, соответствующего кристаллизации феррита кальция, по-видимому, объясняется малым его содержанием и выделением кристаллов в сильно удаленных друг от друга микрообъемах, разделенных кучными скоплениями зерен магнетита и гематита.

На термограммах охлаждения образцов агломерата, восстановленного в интервале от 11,76 до 61,10%, наблюдали два экзотермических эффекта. Начало процесса кристаллизации образца, восстановленного на 11,76%, зафиксировали при температуре 1280 °С, а завершение при температуре 1222 °С. Восстановление агломерата до 61,10% практически не оказывает влияния на температуру кристаллизации.

Начало второго эффекта для агломерата, восстановленного до 11,76%, зафиксировано при температуре 1205 °С, а ее завершение – при температуре 1165 °С.

Восстановление агломерата до 61,10% также практически не снижает температуру начала второго эффекта.

Для образцов агломерата, восстановленного от 11,76 до 61,10%, при охлаждении из расплава первым выделяется вюстит в виде дендритов, а после начала его выделения наблюдается кристаллизация шпинели  $Fe^{2+}(Fe^{3+}Al)_2O_4$ . Рост дендритов продолжается и после завершения кристаллизации шпинели, как это видно из структурных взаимоотношений на рис.2,в.

После выделения дендритов вюстита происходит одновременная кристаллизация мелилита  $m[Ca_2(Fe,Mg)Si_2O_7] \cdot n[Ca_2Al_2SiO_7]$  ( $n_0 \leq 1,675$ ;  $n_e \leq 1,669$ ) со скелетными формами роста вюстита (рис.2,з,д,е) второй генерации (содержание которого не превышало 3,0%), затем наблюдают кристаллизацию оливина. Одновременность роста мелилита и вюстита уверенно распознается по перпендикулярной ориентировке ветвей скелетных форм вюстита к граням кристаллов мелилита в пределах каждой отдельно взятой пирамиды роста данных кристаллов.

Следовательно, на термограмме охлаждения образцов агломерата, восстановленного от 11,76 до 61,10%, первый (высокотемпературный) эффект соответствует кристаллизации из расплава дендритов вюстита первой генерации вместе со шпинелью, а второй (низкотемпературный) – одновременной кристаллизации мелилита с вюститом второй генерации.

В образце, восстановленном на 30,94%, наблюдали появление металлического железа (рис.3,а), частицы которого распределены неравномерно по объему проплавленной массы агломерата. Шпинель, вследствие повышения степени восстановления, приобретает состав, отвечающий чистому герциниту ( $FeAl_2O_4$ ).

В образце агломерата, восстановленного на 61,10%, количество металлического железа достигает 25,6% объемн. (табл.2). Сrostки зерен металлического железа, имеющих, в основном, округлую форму, образовали губкоподобный агрегат (рис.3,б) с различными по форме и величине межзерновыми промежутками, которые были заполнены расплавом.

**Таблица 2** – Минералогический состав исследованных образцов восстановленных

*агломератов после термографического анализа*

| Степень восстановления, % | Содержание фаз, % объемн. |         |          |                             |                      |
|---------------------------|---------------------------|---------|----------|-----------------------------|----------------------|
|                           | вюстит                    | шпинель | герцинит | мелилит + силикатное стекло | металлическое железо |
| 11,76                     | 46,6                      | 9,5     | -        | 43,9                        | -                    |
| 19,18                     | 48,8                      | 8,9     | -        | 44,3                        | -                    |
| 30,94                     | 35,4                      | -       | 7,5      | 52,0                        | 5,1                  |
| 44,64                     | 29,7                      | -       | 5,9      | 49,2                        | 15,2                 |
| 49,98                     | 24,1                      | -       | 3,8      | 52,6                        | 19,5                 |
| 61,10                     | 20,3                      | -       | 1,3      | 52,8                        | 25,6                 |
| 74,54                     | 8,4                       | -       | -        | 56,2                        | 35,4                 |
| 82,38                     | 4,2                       | -       | -        | 57,0                        | 38,8                 |
| 93,20                     | 0,5                       | -       | -        | 58,3                        | 41,2                 |

В этом образце наблюдают уменьшение количества вюстита и герцинита, что сопровождается снижением величины эффектов кристаллизации на термограмме охлаждения.

На термограмме охлаждения образца агломерата, восстановленного на 74,54...93,20%, имели один экзотермический эффект, который соответствовал кристаллизации мелилита. Эффект от кристаллизации вюстита первой генерации отсутствует, по-видимому, вследствие небольшого содержания данного минерала. Начало кристаллизации расплава образца агломерата, восстановленного на 74,54%, наблюдали при температуре 1275 °С (температура ее завершения – 1170 °С). Повышение степени восстановления образца до 93,20% способствует снижению содержания вюстита до 0,5% и увеличению содержания металлического железа до 41,2% (табл.2). Изменение фазового состава агломерата приводит к снижению температуры кристаллизации расплава до 1215 °С (температура завершения кристаллизации – 1170 °С). Наблюдается практически полное впитывание силикатного расплава этого образца микропористым агрегатом металлического железа (рис.3,в).

Для определения теплоты плавления неметаллической составляющей образцов восстановленного агломерата, рассчитывали площади пиков эндотермических эффектов по термограммам нагрева агломерата (рис. 1,а), а с использованием формулы (1) – теплоту плавления. Установлена обратно пропорциональная зависимость теплоты плавления неметаллической составляющей агломерата от степени его восстановления, то есть чем выше степень восстановления агломерата, тем меньше теплота плавления неметаллической составляющей (рис.4).



**Рисунок 4** – Зависимость теплоты плавления неметаллической составляющей от степени восстановления агломерата

Математическая обработка полученных результатов позволила определить уравнение регрессии и его статистические оценки:

$$L_{ге} = 1,8\omega - 246,3, \quad r = -0,988; \quad M_r = -123,5, \quad (2)$$

где  $\omega$  - степень восстановления агломерата, %.

#### *Выводы.*

1. При исследовании невосстановленного агломерата на термограмме нагрева наблюдали один эндотермический эффект при температуре 1182 °С, который соответствовал плавлению силикатов и растворению в силикатном расплаве других фаз, кроме гематита и магнетита.

2. Для образцов агломерата, восстановленных на 11,76...61,10%, при нагреве имели место два эндотермических эффекта. Повышение степени восстановления агломерата с 11,76 до 61,10% привело к повышению:

- температуры первого эндотермического эффекта с 1155 до 1175 °С;
- температуры второго эндотермического эффекта с 1248 до 1275 °С.

Первый эндотермический эффект вызван плавлением силикатной части, а второй – растворением в силикатном расплаве вюститита с незначительным количеством магнетита

3. Для агломерата, восстановленного на 74,54...92,30%, также наблюдали один эндотермический эффект. Увеличение степени восстановления агломерата от 74,54 до 93,20% повышает начало температуры эндотермического эффекта от 1180 до 1190 °С., что соответствует плавлению силикатной части и продуктов восстановления.

4. Теплота плавления силикатов в невосстановленном агломерате составляет 246,3 Дж/г. По мере увеличения степени восстановления теплота плавления неметаллической составляющей агломерата уменьшается и для агломерата, восстановленного на 93,20%, не превышает 78,54 Дж/г.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. - М.: Наука, 1969. - 395 с.
2. *Недумов Н.А.* Высокотемпературный метод бесконтактной термографии // Журнал физической химии. - 1960. - № 1. - С.184-191.
3. *Гаврилко С.А., Потехня Ю.М., Рихтер Р.Г.* Определение теплоемкости восстановленных агломератов термографическим методом // Известия вузов. Черная металлургия. - 1974. - № 10. - С.23-25.
4. *Гаврилко С.А., Потехня Ю.М., Рихтер Р.Г. и др.* Некоторые теплофизические свойства доменных шлаков // Известия вузов. Черная металлургия. - 1977. - № 10. - С.15-17.
5. *Карякин Л.И.* Петрография огнеупоров. - Харьков: ГНТИ по черной металлургии, 1962. - 314 с.

Стаття надійшла до редакції 21.11.2008 р.

Рецензент, проф. М.Ф.Колесник