УДК 669.162.1:669.046

Т.Я. Малышева, Р.М. Павлов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА СВЯЗОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АГЛОМЕРАТОВ РАЗЛИЧНОЙ ОСНОВНОСТИ

Процесс упрочнения железорудной аглошихты и превращение ее в кусковой продукт в виде агломерата происходит в высокотемпературных зонах спекания благодаря образованию железосиликатного расплава. Источником расплава являются кремний- и кальциевые составляющие шихты, продукты твердофазных реакций, появившихся в зоне подогрева, и частично мелкая рудная фракция концентрата. При условии завершения твердо- и жидкофазных реакций охлажденный агломерат превращается в двухфазную минеральную систему, состоящую из рудных фаз (магнетит Fe_3O_4, гематит Fe_2O_3) и силикато-ферритных связок, состав которых определяется основностью (CaO/SiO_2) шихты, а их микроструктура зависит от технологических параметров режима спекания и охлаждения готовой продукции.

От минералогического состава агломератов и термических свойств связок рудных зерен зависят показатели прочности готовой продукции и их поведение при восстановлении в доменной печи [1 – 5].

Исследованию влияния минерального состава агломератов на показатели их прочности посвящен ряд работ. При сравнении показателей прочности железорудных агломератов одинаковой основности, полученных из концентратов руд различного генезиса, наблюдаются определенные закономерности. Так, в интервале низких основностей 0,7 – 1,5 агломераты имеют самые низкие показатели прочности, а с ростом основности выше 2,0 происходит неуклонный рост их прочности [6]. По мнению авторов, падение прочности агломератов связано с многофазностью их силикатных связок, имеющих различные физико-механические свойства, а рост прочности – с появлением в составе агломератов повышенной основности ферритной фазы.

При этом ни в одной из работ не было решено, почему в широком интервале основности агломератов с ростом в железорудной шихте флюса даже при условии повышения в ее составе топлива происходит изменение направления минералообразования связок агломератов. Состав связок магнетитовых зерен меняется от железосиликатных, где расплавообразующим компонентом является двухвалентное железо $CaFeSiO_4$, до ферритных фаз, где все железо находится в трехвалентной форме, например $CaFe_4O_7$.

В настоящее время интерес к агломератам высокой основности возрос, поскольку горно-обогатительные комбинаты перешли на производство железорудных окатышей естественной основности. Именно с этим связана необходимость повышения основности доменной шихты путем производства высокоофлюсованных агломератов.

Цель настоящей работы – изучение эволюции минерального состава силикатных и ферритных связок агломератов в интервале основности 1,0 – 3,0 и установление зависимости показателей прочности от состава связок.

При исследовании использованы материалы, полученные на рудно-испытательной станции Магнитогорского металлургического комбината (ММК) при проведении работы по изучению влияния состава магнитогорской шихты на минералогический состав и физико-механические свойства агломератов [7].

Агломераты получены в лабораторных условиях с использованием промышленной железорудной шихты. В период проведения работы агломерационная шихта имела сложный состав. В нее входили аглоруды и концентраты руд скарнового типа (Соколовско-Сорбайского горно-обогатительного комбината и ММК) и осадочно-метаморфические железистые кварциты (Михайловского, Лебединского и Стойленского горно-обогатительных комбинатов).

Промышленная шихта была офлюсована известняком с небольшим добавлением доломита и извести. Количество коксика в шихте в интервале основности 1,0 – 3,0 увеличивалось с 4,0 до 4,8 %.

В результате спекания получены агломераты, которые после охлаждения разобраны вручную. Для анализа минерального состава и замера прочностных свойств отобраны преимущественно нижние слои агломерата, где при спекании глубина взаимодействия компонентов шихты была максимальной. Химический состав агломерата приведен в таблице.

Для определения механизма образования связок агломератов оптически изучен их минеральный состав во всем интервале основности 1,0 – 3,0.

При производстве агломератов низкой основности формирование железорудного расплава происходит с

Химический состав агломерата различной основности*

Основность CaO/SiO_2	Химический состав агломерата, % (по массе)			
	$Fe_{общ}$	FeO	SiO_2	CaO
1,0	59,2	19,5	6,7	7,1
1,2	57,6	19,9	7,4	9,0
1,3	55,6	21,7	6,8	8,8
1,6	55,5	17,5	7,0	11,2
1,9	54,9	15,0	6,7	12,6
2,3	54,1	13,7	5,7	13,8
3,0	51,4	11,6	4,9	15,2

* Содержание Al_2O_3 и MgO в составе агломератов не превышало 1,5 – 2,0 % (по массе)

избытком FeO, который определяет направление минералообразования силикатных связок рудных зерен основности 1,0 – 1,3. В агломератах силикатной связкой являются железокальциевые оливины $CaFeSiO_4$. В промышленном железорудном агломерате оливины заполняют пространство между рудными фазами и, выполняя роль связки, становятся основными носителями прочности готовой продукции (рис. 1).

С дальнейшим ростом основности выше 1,3 в составе силикатной связки наряду с оливинами появляются кристаллы двукальциевого силиката β-модификации (Ca_2SiO_4).

В очень узком интервале основности агломерата выше 1,3 минеральный состав связки, состоящей из железокальциевого оливина и двукальциевого силиката, изменяется и вплоть до основности агломерата 1,6 железосиликатный расплав на месте оливина превращается в стеклофазу нестехиометрического состава с кристаллами Ca_2SiO_4 β-модификации (рис. 2).

Появившийся в связке агломератов двукальциевый силикат β-модификации устойчив в интервале температур 1420 – 675 °С. Его кристаллы сохраняются в составе связок агломерата благодаря кристаллохимической стабилизации их железом, алюминием, магнием, кальцием. Однако решающую роль в агломератах играет физическая стабилизация, когда кристаллы β-модификации на стадии жидкофазного упрочнения появляются в объемах железосиликатного расплава, препятствующего модификационным превращениям Ca_2SiO_4 из β в γ-модификацию.

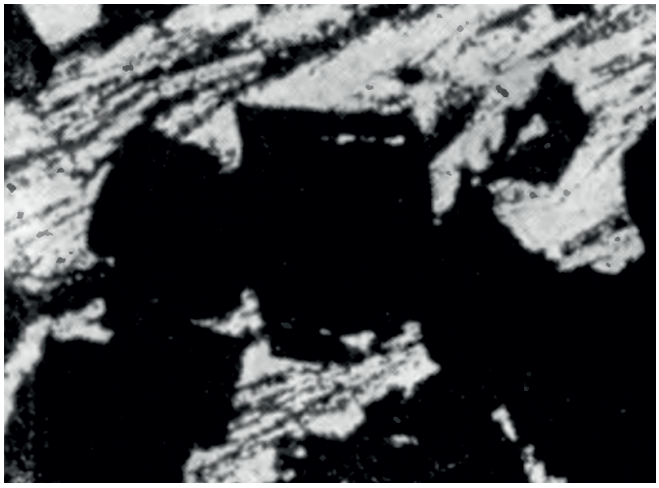


Рис. 1. Кристаллы оливина в агломератах основности 1,2: оливин – светлые кристаллы, магнетит – черные. Проходящий свет, ×500

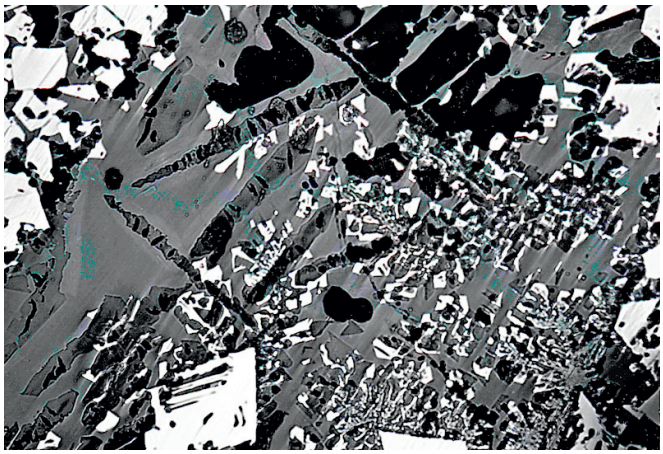


Рис. 2. Минеральная композиция двукальциевого силиката в стеклофазе: магнетит – белый, стеклофаза – светло-серая, двукальциевый силикат β-модификации – темно-серый. Отраженный свет, ×500

При охлаждении агломерата ниже температуры 675 °С часть зерен двукальциевого силиката β-модификации превращается в стабильную γ-фазу. Превращение $\beta \rightarrow \gamma$ сопровождается значительными изменениями объема (в 10 – 12 раз) и рассыпанием образцов готовой продукции. Оптически установлено, что мелкая фракция разрушившегося образца агломерата представляет собой смесь β и γ форм двукальциевого силиката. Максимальное падение прочности агломератов отмечено при основности 1,6, силикатная связка которых представляет собой двухфазную композицию стеклофазы с двукальциевым силикатом (рис. 3).

Обращает внимание тот факт, что при самой низкой прочности исследуемых агломератов в составе их свя-

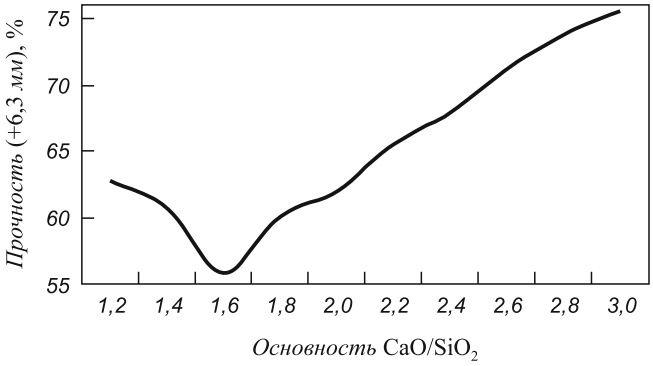


Рис. 3. Схема зависимости прочности от основности агломерата

зок в незначительном количестве оптически диагностируются дендритные формы кристаллизации полукальциевого феррита $CaFe_4O_7$. Следовательно, при спекании агломератов меняется направление минералообразования и вместо FeO расплавообразующим компонентом связок рудных зерен становится трехвалентно железо. И вплоть до основности 1,8 в реальном составе связок агломерата наблюдается совместная кристаллизация двукальциевого силиката β-модификации с дендритами полукальциевого феррита в массе стеклофазы нестехиометрического состава (рис. 4).

С ростом основности агломератов выше 1,8 при кристаллизации железосиликатного расплава, где расплавообразующим компонентом становится трехвалентное железо, происходит перераспределение силикатных и рудных компонентов шихты. При кристаллизации полукальциевого феррита в его решетку переходят оксиды кремния, алюминия и магния. Так в составе связки агломерата появляется сложная ферритная фаза, названная алюмосиликоферритом [5]. Появление в агломератах рудно-ферритной связки вместо силикатной является причиной интенсивного роста прочности готовой продукции (см. рис. 3).

При повышении основности агломератов до 2,0 из реального состава связки постепенно исчезает фаза двукальциевого силиката, затем на месте алюмосиликоферрита появляются ферриты сначала однокальциевые $CaFe_2O_4$, затем двукальциевые $Ca_2Fe_2O_5$. Единственной силикатной фазой в агломератах высокой основности становится алит Ca_3SiO_5 (рис. 5).

Причиной роста прочности агломератов от минимальной при основности 1,6 до максимальной при основности 3,0 является появление ферритов, представляющих собой прочную структурную композицию рудной связки.

Таким образом, в агломератах разной основности существует прямая зависимость между минеральным составом связок агломерата и их прочностными свойствами. Следовательно, в спеченных агломератах именно минеральный состав связок определяет прочностные свойства готовой продукции.

Однако в работе остается не до конца решенным вопрос о причине изменения направления минералообразования агломерационной шихты с ростом ее основности. Вопрос принципиальный, поскольку прочностные свойства агломерата определяются минеральным составом связок рудных зерен. Поэтому изменение реального минералогического состава связок агломератов с ростом основности шихты подтверждено с помощью анализа соответствующих диаграмм состояния.

Химический состав силикатных расплавов исследуемых агломератов достаточно сложен. Поэтому рассмотрены диаграммы состояния без учета оксидов алюминия и магния, поскольку оба этих оксида в составе железосиликатного расплава агломератов играют второстепенную роль. Они не образуют самостоятельных минеральных фаз, а входят в состав рудных, ферритных и силикатных минералов только в виде твердых растворов.

Тогда с достаточной точностью состав железосиликатного расплава, образующегося в высокотемпературной зоне спекания и состав минералов-связок, образующихся в момент охлаждения агломерата во всем интервале их основностей могли бы быть обсуждены с помощью диаграммы состояния $CaO–FeO–Fe_2O_3–SiO_2$. Однако целиком построенной четверной диаграммы не существует.

Поскольку в составе агломератов в интервале основности 1,0 – 3,0 обнаружены железокальциевые силикаты и ферриты, эволюция минеральных фаз-связок прослежена по двум диаграммам состояния на основе двух- и трехвалентного железа отдельно. Диаграмма состояния $CaO–FeO–SiO_2$ [8] отвечает составу силикатных связок агломератов низкой основности, диаграмма

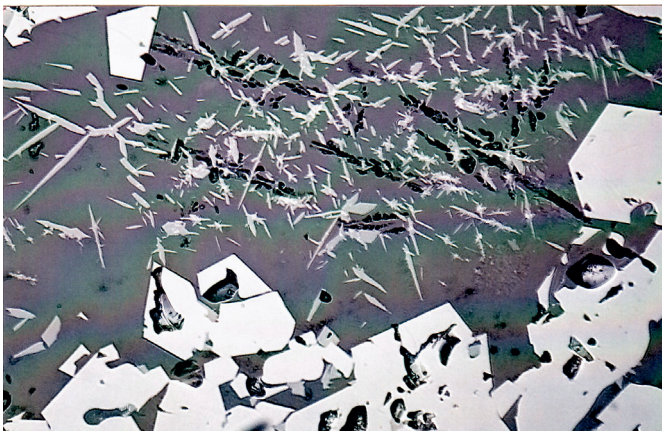


Рис. 4. Структурная композиция ферритно-силикатных связок в агломерате основности 1,6:
в массе стеклофазы (серая) дендриты полукальциевого феррита – серые, двукальциевого силиката – черные, магнетит – белый. Отраженный свет, ×500

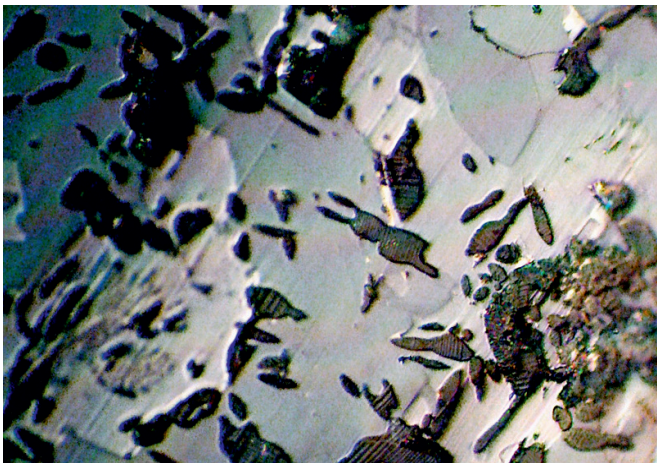
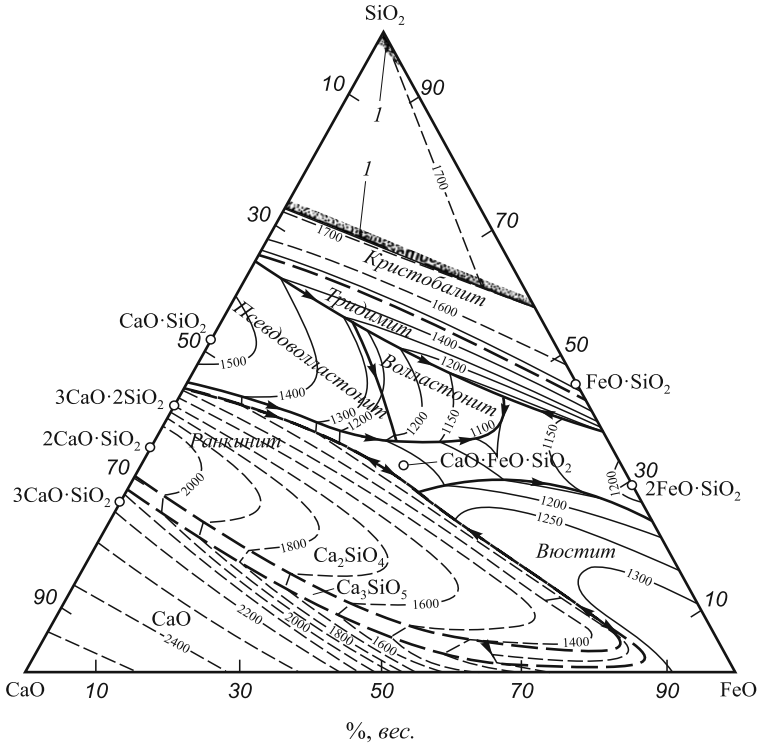


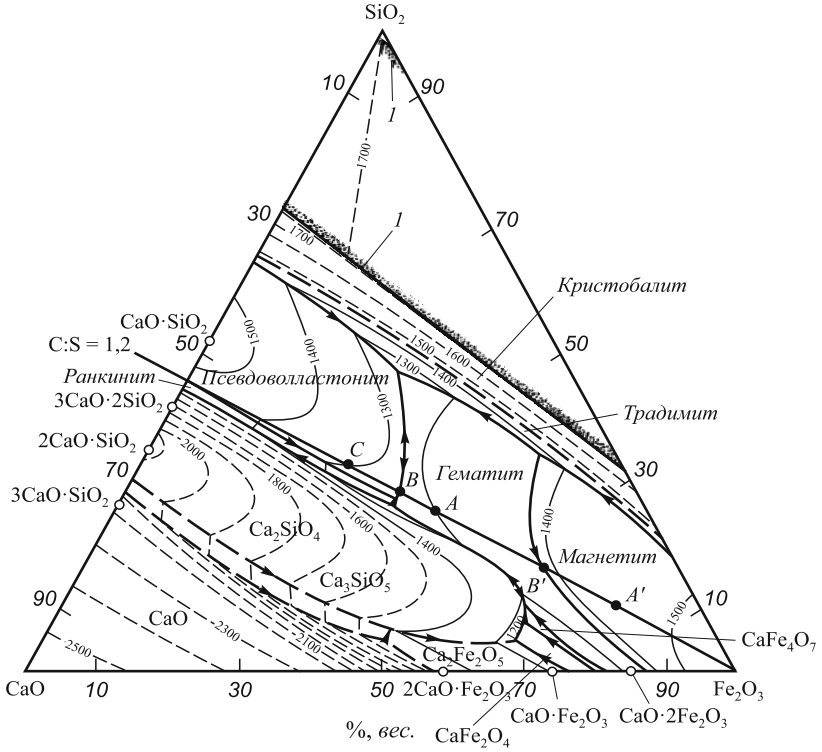
Рис. 5. Совместная кристаллизация одно- и двукальциевого феррита с алитом в агломератах основности 2,5 – 3,0:
однокальциевый феррит – белый, двукальциевый феррит – серый, кристаллы алита – черные. Отраженный свет, ×900

состояния $CaO–Fe_2O_3–SiO_2$ [9] – полям кристаллизации ферритных фаз (рис. 6).

При обычном температурно-временном режиме спекания железосодержащих шихт, офлюсованных до 1,0 – 1,3, связки агломератов лежат в оливиновом поле диаграммы состояния $CaO–FeO–SiO_2$, занимая обширную область кристаллизации между стороной $SiO_2–FeO$ диаграммы и полем кристаллизации двукальциевого силиката (рис. 6, *а*). При повышении основности шихты вплоть до 1,6 состав железосиликатного расплава из оливинового поля перемещается в поле двукальциевого силиката и в реальном составе связок появляется



а



б

Рис. 6. Диаграммы состояния $CaO–FeO–SiO_2$ (*а*) и $CaO–Fe_2O_3–SiO_2$ (*б*)

двукальциевый силикат β-Ca_2SiO_4, с которым и связано аномальное падение прочности готовой продукции. С дальнейшим ростом основности аглошихты увеличивается парциальное давление кислорода в газовой фазе в результате роста CO_2 из-за разложения известняка при практически постоянном содержании CO, определяемом расходом углерода в шихте. В этом случае в расплаве вместо двухвалентного железа устойчивым становится железо трехвалентное. Поэтому процесс кристаллизации железосиликатного расплава рассмотрен в областях диаграммы состояния $CaO–Fe_2O_3–SiO_2$ с трехвалентным железом (рис. 6, *б*). В железном углу этой диаграммы состояния из железосиликатного расплава в области эвтектики (температура 1216 °С) на границе полей кристаллизации двукальциевого силиката и полукальциевого феррита появляется ассоциация двух минералов: Ca_2SiO_4 и $CaFe_4O_7$, обнаруженная в реальном составе агломератов в узком интервале основности 1,8 – 2,0.

Пути кристаллизации железосиликатных расплавов при высокой основности шихты проходят через поля существования на диаграмме состояния $CaO–Fe_2O_3–SiO_2$ однокальциевого $CaFe_2O_3$ и двукальциевого $Ca_2Fe_2O_5$ ферритов, однако состав ферритных фаз в реальных связках агломератов и местоположения их на диаграмме состояния трудно согласуются, поскольку именно эти области диаграммы состояния наименее изучены (см. рис. 6).

Выводы. Основным носителем прочности офлюсованных агломератов является минеральный состав связок рудных зерен. При этом существует четкая зависимость: минералогический состав связок определяется основностью шихты, а прочность готовой продукции, в свою очередь, напрямую зависит от состава связки рудных зерен.

На примере агломератов ММК при повышении основности шихты от 1,0 до 3,0 происходит постепенная смена силикатных и ферритных связок.

Самую низкую прочность имеют агломераты основности 1,6, силикатные связки которых лежат на границе полей кристаллизации оливина и двукальциевого силиката β-модификации. При охлаждении агломерата ниже 675 °С в результате модификационного превращения Ca_2SiO_4 из β в γ агломераты разрушаются.

С ростом основности выше 1,6 в агломератах происходит изменение направления минералообразования связок. Расплавообразующим компонентом становится трехвалентное железо. В связках агломератов появляются ферритные фазы. Образование ферритных связок вместо силикатных является главной причиной роста прочности агломерата.

Причиной изменения направления минералообразования связок рудных зерен агломератов является рост парциального давления кислорода в газовой фазе. В процессе спекания высокоофлюсованных шихт при разложении известняка в составе газовой фазы увеличивается количество CO_2 и меняется соотношение CO_2/CO в зоне спекания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Металлургия чугуна. /Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвиснев, Ю.С. Юсфин и др. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 775 с.
2. Коротич В.И., Фролов Ю.А., Бездежский Г.Н. Агломерация рудных материалов. – Екатеринбург. 2003. – 400 с.
3. Коротич В.И. Основы теории и технологии подготовки сырья к доменной плавке. –М.: Металлургия, 1978. – 210 с.
4. Утков В.А. Высокоосновный агломерат. – М.: Металлургия, 1977. – 156 с.
5. Малышева Т.Я. Железорудное сырье: упрочнение при термообработке. – М.: Наука, 1988. – 425 с.
6. Базилевич С.В., Вегман Е.Ф. Агломерация. – М.: Металлургия, 1967. – 368 с.
7. Юсфин Ю.С., Мансурова Н.Р. и др. // Сталь. 2007. № 2. С. 18 – 21.
8. Affen W.C., Snow R.B. // Am. Ceram. Soc. 1955. Vol. 38. P. 264 – 280.
9. Phillips B., Muan A. // Am. Ceram. Soc. 1959. Vol. 42. P. 413 – 423.

© 2012 г. *Т.Я. Малышева, Р.М. Павлов*
Поступила 7 сентября 2012 г.

УДК 041:66.012.37

В.В. Курносов, Л.А. Шульц

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ПРОБЛЕМЫ БЕЗОКИСЛИТЕЛЬНОГО НЕОБЕЗУГЛЕРОЖИВАЮЩЕГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАГРЕВА СТАЛИ В ТОПЛИВНЫХ ПЕЧАХ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ*

Относительно высокотемпературному нагреву (1150 – 1250 °С) сталь подвергается перед ее обработкой давлением. К контролируемым по углероду сталям относится почти половина нагреваемого в печах металла, например, шарикоподшипниковые стали с содержанием углерода 0,95 – 1,05 %; рессорно – пружинные (0,5 – 0,6 % С) и другие стали с содержанием углерода > 0,2 %.

* Работа выполнена в рамках гранта по постановлению Правительства РФ № 218 от 09.04.2010.