

УДК 622.788.3+536.7.001.5

*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*

*Ключові слова: відновлений агломерат, термографічний аналіз, тепловий ефект, теплота плавлення*

*Приведены результаты исследования восстановленных агломератов термографическим методом. На основании обработки экспериментальных данных определены температура плавления при нагреве и температура кристаллизации при охлаждении исследованных образцов*

*Ключевые слова: восстановленный агломерат, термографический анализ, тепловой эффект, теплота плавления*

*The results of research of the restored agglomerates by a thermographic method are resulted. On the basis of processing of experimental data the temperatures of fusion at heating and the temperature of crystallization at cooling of the investigated samples are defined*

*Keywords: restored agglomerate, thermographic method, thermal effect, heat of fusion*

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕСКОНТАКТНОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОССТАНОВЛЕННОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО АГЛОМЕРАТА

**С. А. Гаврилко**

Кандидат технических наук, профессор\*  
Контактный тел.: (0612) 223-82-50

**Н. В. Личконенко**

Старший преподаватель\*  
Контактный тел.: (0612) 223-85-70  
E-mail: nvlichkon75@mail.ru

**Г. А. Громак**

Ассистент\*  
Контактный тел.: (0612) 223-85-70

**Ю. В. Мосейко**

Кандидат педагогических наук, доцент  
\*Кафедра металлургии черных металлов  
Запорожская государственная инженерная академия  
пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006  
Контактный тел.: (0612) 223-82-50

## 1. Введение

Ученые постоянно стараются применить новые методы для исследования железорудных материалов, позволяющие расширить наши знания об изучаемых материалах. 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. Это дает возможность получить новые данные о фазовых превращениях, которые происходят в образцах восстановленного агломерата при нагревании и охлаждении [1].

## 2. 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.

## 3. 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 термоприемниками

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 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с навеской агломерата (2,4...3,2 г) устанавливали в рабочую ячейку измерительного блока вакуумной печи. В рабочем пространстве печи создавали вакуум до 1,32·10<sup>-5</sup> кПа и заполняли его гелием до давления 87кПа. Образцы нагревали со скоростью 25 °С/мин. Результаты экспериментов фиксировали при помощи низкочастотного термографического регистратора.

Теплоту плавления образцов L<sub>пл</sub> (Дж/г) рассчитывали по формуле

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

где q<sub>s</sub> - обратная тепловая восприимчивость, Дж/мм<sup>2</sup>; зависимость q<sub>s</sub> = f(t) определяли опытным путем при V=V<sub>1</sub> и p=p<sub>1</sub>; S - площадь пика плавления, мм<sup>2</sup>; m - масса образца, г.

Исследования образцов восстановленного агломерата осуществляли при нагреве до температуры 1410...1440 °С. При нагреве до более высокой температуры имели место растворение донной части тигля и выход из строя датчиков температуры.

Химический состав исследуемых образцов представлен в табл.1, а термограммы их нагрева и охлаждения - на рис.1.

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.

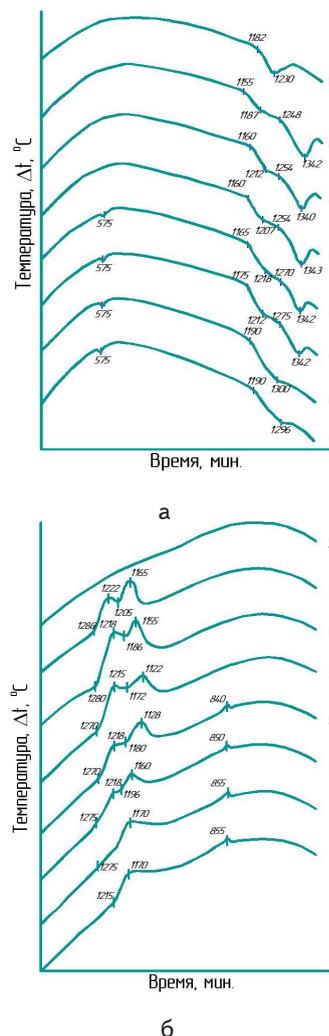


Рис.1. Термограммы нагрева (а) и охлаждения (б) исследованных образцов агломерата разной степени восстановления: 1 – 0 %; 2 – 11,76 %; 3 – 19,18 %; 4 – 30,94 %; 5 – 44,64 %; 6 – 61,10 %; 7 – 74,54 %; 8 – 93,20 %

Таблица 1

Химический состав исследованных образцов агломерата

Степень восстановления, %	Химический состав, %								
	Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Feмет	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
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

Цифрами отмечены температуры начала и завершения эффектов

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

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 завершения - до 1296 °С.

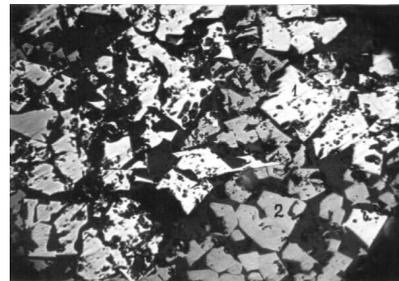
Для выяснения причин появления эндотермических эффектов при нагреве агломерата использовали метод петрографического анализа [5].

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).

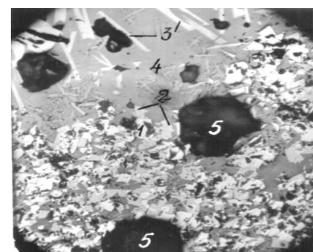
С целью выяснения природы первого эндотермического эффекта в образцах агломерата, восстановленных на 30,94 % и 61,10 %, после его завершения нагрев прекратили, образцы резко охладили и подвергли анализу под микроскопом. Результаты анализа показали, что первый эндотермический эффект данных образцов соответствует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

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 газовой выделением, 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 границу.

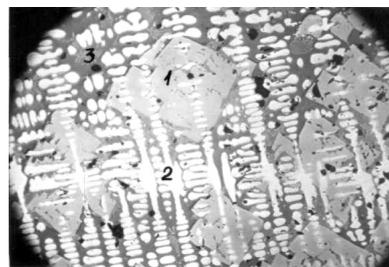


а x 400

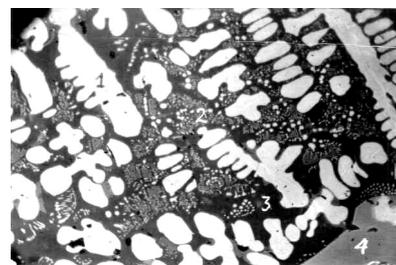


б x 120

Рис. 2. Микроструктура агломерата со степенью восстановления 0 (а,б): 1 - гематит (белый); 2 - магнетит (серый); 3 - однокальциевый феррит (светло-серый); 4 - стекловатая силикатная масса; 5 - пустоты от газовых пузырьков (темное)

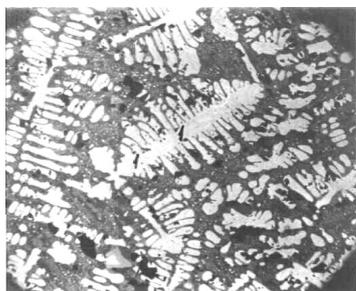


а x 400

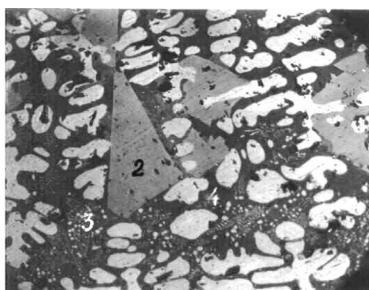


б x 700

Рис. 3. Микроструктура агломерата со степенью восстановления 11,76: а - 1 - шпинель (серая, скелетные октаэдрические кристаллы); 2 – вюстит (светло-серый); 3 – силикатная масса (темный фон); б - 1 – вюстит первой генерации (крупные дендриты); 2 - вюстит второй генерации (мелковетвистые скелеты); 3 – силикатная масса (темный фон); 4 - шпинель.

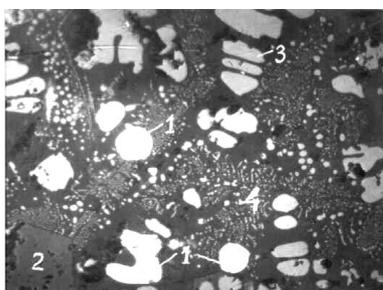


а x 260



б x 600

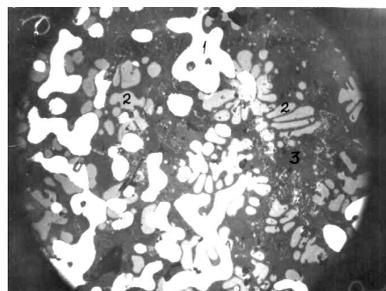
Рис. 4. Микроструктура агломерата со степенью восстановления 19,18 (а,б): 1 - дендриты вюстита (светло-серый); 2 - шпинель (серая); 3 - тонковетвистые скелетные формы вюстита второй генерации; 4 - силикатная масса (темный фон).



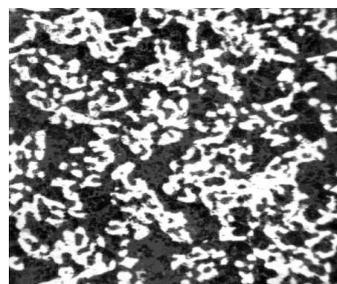
x 600

Рис. 5. Микроструктура агломерата со степенью восстановления 30,94%: 1 - железо (белое); 2 - герцинит; 3 - первичные выделения вюстита; 4 - мелковетвистые формы вюстита второй генерации, заключенные в мелилите (темный)

Гематит, магнетит и феррит кальция неравномерно распределены (рис.2, а, 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 наблюдали. Расплавленная силикатная масса растворяла феррит кальция и, возможно, небольшое количество магнетита и гематита с поверхности зерен.



а x 600



б x 180

Рис. 6. Микроструктура агломерата со степенью восстановления 61,10 (а) и 93,20 % (б): а - 1 - металлическое железо (белое); 2 - дендриты вюстита (серое); 3 - силикатная масса (темный фон); б - 1 - металлическое железо (белое); 2 - шлак (темно-серый фон).

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 ее 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.3(а).

После выделения дендритов вюстита происходит одновременная кристаллизация мелилита

$m[\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot n[\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7]$  ( $n_0 \leq 1,675$ ;  $n_c \leq 1,669$ ) со скелетными формами роста вюстита (рис.3 (б) и 4 (а,б)) 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.5), частицы которого распределены неравномерно по объему проплавленной массы агломерата. Шпинель, вследствие повышения степени восстановления приобретает состав, отвечающий чистому герциниту ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ).

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.6,а) с различными по форме и величине межзерновыми промежутками, которые были заполнены расплавом.

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

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

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 темпера-

туре 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.6,б).

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. Установлено, что зависимость теплоты плавления неметаллической составляющей агломерата от степени его восстановления обратно пропорциональная, то есть чем выше степень восстановления агломерата, тем меньше теплота плавления неметаллической составляющей (рис.7).

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

$$L_{пл} = 246,3 - 1,8\omega \quad R^2 = 0,988 \quad M_r = 123,5 \quad (2)$$

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



Рис. 7. Зависимость теплоты плавления неметаллической составляющей от степени восстановления агломерата

#### 4. 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 имело 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 вюстита с незначительным количеством магнетита

3. Для агломерата, восстановленного на 74,54...92,30%, 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 невозстановленном 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.

#### Литература

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

**Установлена зміна форми осадів електроосаджуваних металів під впливом відцентрової сили, що включає приріст довжини і товщини осадів у напрямку дії сили зі зміною їх конфігурації в залежності від величини перевантаження**

**Ключові слова: форма осаду, електроосаджуваний метал, відцентрова сила**

**Установлено изменение формы осадков электроосаждаемых металлов под влиянием центробежной силы, включающее прирост длины и толщины осадков в направлении действия силы с изменением их конфигурации в зависимости от величины перегрузки**

**Ключевые слова: форма осадка, электроосаждаемый металл, центробежная сила**

**Change of form of the deposits of metals being electrodeposited under the influence of a centrifugal force including growth of length and thickness of deposits in the direction of the action of the force with modification of their configuration depending on value of the g force is found**

**Keywords: form of deposit, metal being electrodeposited, centrifugal force**

УДК 669.268

## ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ ОСАДКОВ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СИЛЫ

**О.Б. Гирин**

Доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе, заведующий кафедрой  
Кафедра материаловедения  
Украинский государственный химико-технологический университет  
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, Украина, 49005  
Контактный тел.: (0562) 46-13-21, факс: (0562) 47 33 97  
E-mail: girin@ua.fm

### 1. Введение

В работах [1,2] установлены эффекты увеличения плотности электроосаждаемых металлов и волнообразного течения их поверхностных слоев под действи-

ем центробежной силы. Полученные результаты доказывают достоверность явления электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния. Данная статья посвящена