

УДК 621.762.2: 622.7: 669.094.1

Влияние химического состава продуктов прямого восстановления железной руды, используемых в качестве добавки, на процесс жидкофазного спекания сплавов на основе алюминия

П.П. Тарасов^{*,**}, Б.Ю. Прядезников^{**}, П.П. Петров^{*}, К.В. Степанова^{*}, И.П. Тарасов^{**}

^{*}Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск

^{**}Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск
tarasov-p@mail.ru

Аннотация. Установлено, что индивидуальные частицы измельченной железной руды Ленского рудного поля имеют полиминеральный состав, первоначально сложены из зерен окислов железа с вкрапленниками зерен преимущественно окислов кремния, алюминия и калия. Порошок восстановленной руды, прошедшей дополнительное обогащение, отличается более высокой дисперсностью и высоким содержанием железа, отсутствием окисла калия. Получены спеченные порошковые материалы на основе алюминия с добавкой порошков восстановленной руды. Установлено, что повышение температуры спекания приводит к уменьшению остаточной пористости прессовок, а снижение концентрации добавки до 22,8 вес. % – спеченных композитов. Увеличение температуры спекания и применение в качестве легирующей добавки порошка восстановленной руды с дополнительным обогащением способствуют повышению твердости образцов.

Ключевые слова: жидкофазное спекание, алюминотермия, железная руда, прямое восстановление руды, спеченный материал.

Influence of Chemical Composition of the Products of Direct Reduction of Iron Ore Used as Additive on the Process of a Liquid-Phase Sintering of Aluminum-Based Alloys

P.P. Tarasov^{*,**}, B.Y. Pryadeznikov^{**}, P.P. Petrov^{*}, K.V. Stepanova^{*}, I.P. Tarasov^{**}

^{*}Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North SB RAS, Yakutsk

^{**}M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk
tarasov-p@mail.ru

Abstract. It is found that individual particles of the crashed iron ore of the Lena ore field have polymineral composition. The particles are composed primarily of iron oxide grains with insets mainly of grains of oxides of silicon, aluminum and potassium. A reduced ore powder held further enrichment differs in higher dispersibility and high iron content and also the absence of potassium oxide. Aluminum-based sintered powder materials with the addition of the recovered ore powders are obtained. It is found that increasing the sintering temperature leads to a reduction in the residual porosity of the compacts, and reducing additive concentration to 22.8 wt.% leads to a decrease in the residual porosity of the sintered composites. Increasing the sintering temperature and used as a dopant powder reduced ore with an additional enrichment increases the hardness of the samples.

Key words: liquid-phase sintering, aluminothermy, iron ore, direct reduction of ore, sintered material.

ТАРАСОВ Петр Петрович – к.т.н., доцент, с.н.с.; ПРЯДЕЗНИКОВ Борис Юрьевич – вед. инженер; ПЕТРОВ Петр Петрович – к.ф.-м.н., в.н.с.; СТЕПАНОВА Ксения Валерьевна – н.с.; ТАРАСОВ Иван Петрович – магистрант.

Введение

Быстрые темпы развития промышленности Северо-Восточной зоны РФ требуют использования новых конструкционных и инструментальных материалов со специальными функциональными характеристиками, при этом с экономической точки зрения целесообразно для их создания использовать местное минеральное сырье, в том числе продукты прямого восстановления местных железных руд. Применяющиеся в промышленных масштабах способы внедоменного прямого восстановления железа базируются на использовании в качестве источника восстановителя углеводородов: природного газа [1], угля [2], каменноугольной смолы [3]. К их недостаткам можно отнести науглероживание восстановленного металла, вероятность загрязнения металла вредными примесями (S и P), многостадийность процесса, образование вредных отходов (CO₂). Применение в качестве восстановителя водорода позволяет получить продукты с низким содержанием вредных примесей при одновременном повышении экологических условий производства. Из основных инновационных технологий производства стали, согласно исследованиям германских специалистов, на период до 2050 г. наиболее перспективной является технология прямого восстановления железной руды водородом [4], проводятся эксперименты по обогащению железных руд водородом [5].

В настоящее время сотрудниками Института физико-технических проблем им. В.П. Ларионова СО РАН и Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова проводится совместная научно-исследовательская работа по прямому восстановлению водородом железной руды Ленского рудного поля [6]. Цель работы – разработка технологии прямого восстановления водородом железной руды с использованием продуктов переработки рудного сырья в качестве легирующих добавок при получении спеченных сплавов на основе алюминия методами порошковой металлургии.

Исследование закономерностей спекания систем на основе алюминия приобретает большое практическое значение в связи с развитием порошковой металлургии сплавов на его основе. Известно, что введение твердых тугоплавких частиц второй фазы в пластичный алюминий повышает его прочность, твердость, жаропрочность и износостойкость спеченных порошковых сплавов при одновременном снижении коэффициентов трения и термического расширения [7]. Использование алюминидов – интерметаллидных соединений алюминия с переходными металлами, в том числе с железом в качестве упрочняющей фазы – является перспективным

способом создания новых функциональных материалов на основе алюминия [8].

В связи с этим особую актуальность приобретает изучение процессов, происходящих при жидкофазном спекании, их вклад в объемные изменения порошковых тел с взаимодействующими компонентами. Исследование процессов спекания алюминия с добавками порошков переходных металлов представляется научной проблемой, тесно связанной с практической задачей создания нового поколения композитов на основе алюминия.

Материалы и методика эксперимента

В работе исследованы образцы из проявления железомарганцевых руд в верховьях р. Мундурчучу (левый приток р. Амга) Ленского рудного поля Республики Саха (Якутия).

Метод прямого восстановления металлов водородом, как технологический процесс, заключается в нагреве подготовленной, т.е. измельченной до определенной крупности руды в среде газа-восстановителя, в данном случае – водорода. Восстановление производилось при температуре 950 °С в течение 40 мин [9].

При получении спеченных композитов на основе алюминия использовался стандартный порошок алюминия марки АСД-1 (ТУ 48-5-226-87). Для выявления влияния химического состава легирующей добавки на процесс жидкофазного спекания использовали порошок железа марки ПЖВ1 (ГОСТ 9849-86), порошки восстановленной железной руды класса крупности –0,063 мм двух типов: порошок восстановленной руды и порошок восстановленной руды, прошедшей дополнительное обогащение, заключающееся в сухом доизмельчении в вибромельнице с последующей магнитной сепарацией водной суспензии порошка и сушке при температуре 120 °С до воздушно-сухого состояния.

Порошки смешивались в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 2 ч. Предварительно их подвергали просушиванию в вакуумной сушилке СНВС по режиму: 1,5 ч при 150 °С в условиях форвакуума. Формование цилиндрических образцов диаметром и высотой по 10 мм производилось в стальной пресс-форме, начальная пористость составляла 20 %. Спекание осуществлялось в печи СНВЭ в вакууме при давлении $0,1 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре от 700 до 900 °С.

Плотность спрессованных образцов определялась геометрическим способом. В случае потери или искажения правильной геометрической формы применялся метод гидростатического взвешивания.

Твердость по Бринеллю оценивалась, согласно ГОСТ 9012-59, на приборе Omag Affri 206RTD.

Результаты и обсуждение

Рентгеноспектральный микроанализ частиц рудного материала проводился с использованием энергодисперсионного спектрометра Swift ED3000 (Oxford Instruments) сканирующего электронного микроскопа TM3030 (Hitachi). Подготовка образцов заключалась в фиксации частиц порошка на медной подложке при помощи двухсторонней токопроводящей углеродной самоклеющейся пленки с последующим обдувом сжатым воздухом для удаления незакрепленных частиц.

На рис. 1 показана микроструктура частиц рудного материала класса крупности $-0,063$ мм после восстановления (рис. 1, а) и после восстановления и дополнительного обогащения (рис. 1, б) с участками сканирования микрозондом. После дополнительного обогащения доизмельчение восстановленного материала приводит к уменьшению размеров частиц, последующая магнитная сепарация водной суспензии порошка позволяет повысить содержание железа и удалить окисел калия (таблица), наличие которого было установлено при проведении фазового анализа [6].

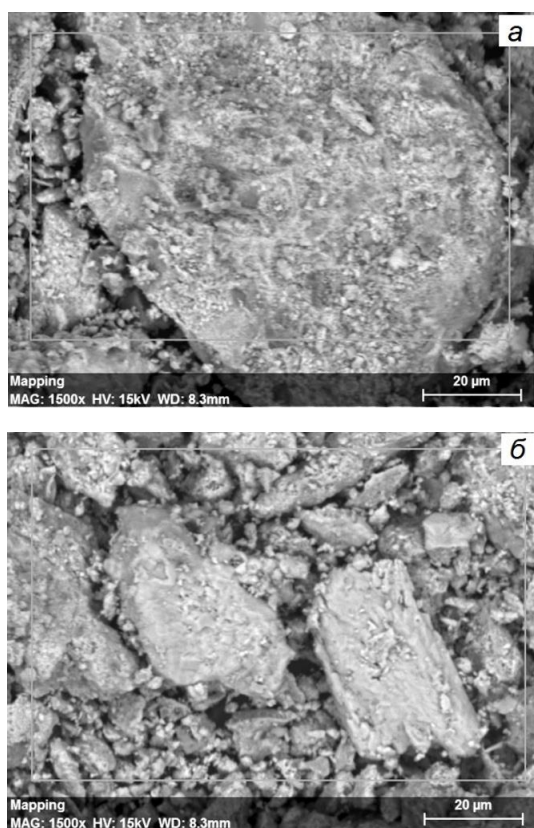


Рис. 1. Микроструктура частиц рудного материала класса крупности $-0,063$ мм: а – после восстановления; б – после восстановления и дополнительного обогащения

Содержание элементов в частицах рудного материала класса крупности $-0,063$ мм

Химический элемент	Содержание, вес. %	
	после восстановления	после восстановления и дополнительного обогащения
Fe	47,19	54,51
O	31,91	25,75
Si	11,29	12,81
Al	5,18	4,19
C	3,07	2,73
K	1,37	–

Изучение микроструктуры частиц рудного материала в характеристических лучах элементов позволяет сделать вывод, что индивидуальные частицы имеют полиминеральный состав, первоначально сложены из зерен окислов железа с вкрапленниками зерен преимущественно окислов кремния, алюминия и калия (рис. 2, 3). Об образовании при восстановлении зерен, содержащих только железо, свидетельствует наличие участков светлых в лучах Fe и темных в лучах O, Si, Al.

Практически совпадающее распределение O, Si, Al по поверхности частиц (рис. 2, б–г; рис. 3, б–г) подтверждает наличие трудновосстановимых окислов SiO_2 и Al_2O_3 . Окисел калия имеет более равномерное распределение, практически не образуя крупных отдельных включений (рис. 2, д), что позволяет снизить его содержание в порошке при проведении дополнительного обогащения.

Согласно результатам проведенных ранее исследований порошковых систем алюминий – переходной металл (Al–Ni, Al–Ti, Al–Cr), наибольший научный и практический интерес представляет область концентраций металла-добавки до 20 ат. % [7]. С учетом этого были исследованы сплавы с содержанием добавки 22,8 и 26,8 вес. %.

Для исследуемой системы Al–Fe характерным является выделение большого количества тепла при образовании интерметаллидов. Тепловой взрыв при появлении жидкой фазы может вызвать резкие изменения объема прессовки и потерю формы брикета. Кроме того, для устранения влияния адсорбированных и находящихся в порах газов на процесс спекания требуется дегазация брикета.

Для предотвращения потери формы необходимы регулирование скорости нагрева и проведение твердофазного отжига при температуре ниже температуры появления жидкой фазы. При твердофазном отжиге на поверхности частиц железа за счет диффузии атомов алюминия об-

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ

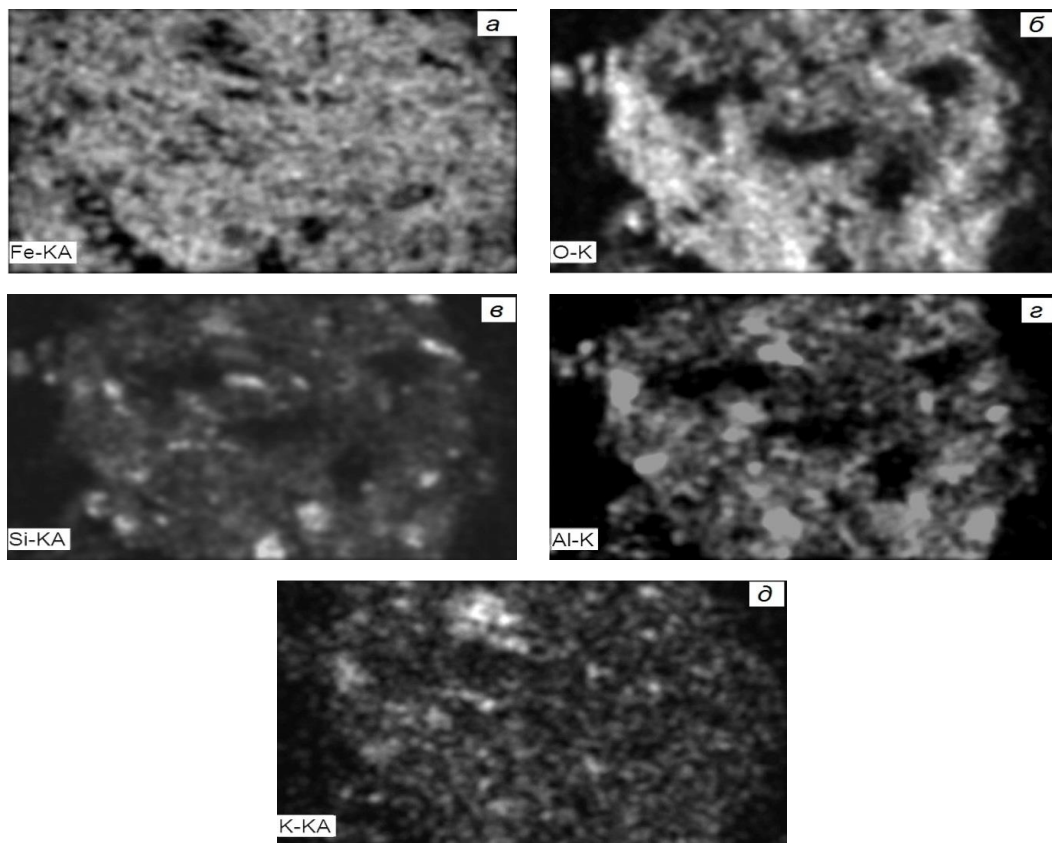


Рис. 2. Микроструктура частиц рудного материала после восстановления в характеристических лучах элементов: а – Fe; б – O; в – Si; г – Al; д – K

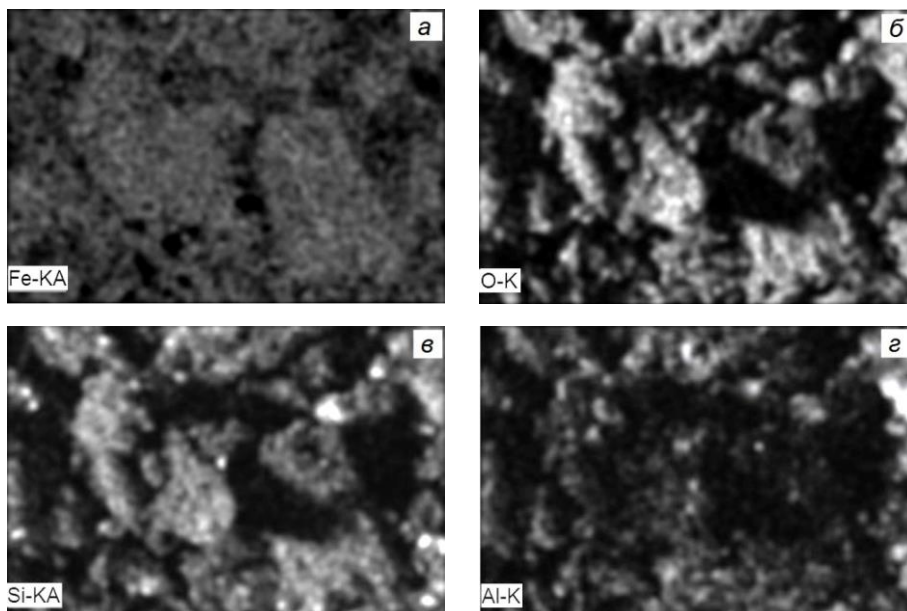


Рис. 3. Микроструктура частиц рудного материала после восстановления и дополнительного обогащения в характеристических лучах элементов: а – Fe; б – O; в – Si; г – Al

разуется тугоплавкий интерметаллидный слой. При дальнейшем спекании этот слой замедляет процесс сплавообразования и уменьшает скорость выделения теплоты в момент появления жидкой фазы. При достаточном количестве частиц тугоплавкой добавки в ходе твердофазного отжига образуется твердофазный скелет прессовки, обеспечивающий постоянство формы порошкового тела при жидкофазном спекании.

Исходя из вышесказанного, спекание образцов на основе порошка алюминия марки АСД-1 проводили по режиму с дегазационным твердофазным отжигом при $t = 500$ °С в течение 30 мин, после чего температура печи поднималась до температуры спекания $t_{сп}$ со скоростью 15 °С/мин.

Установлено, что образцы с легирующей добавкой порошка железа марки ПЖВ1 испытывают усадку во всем диапазоне температур спекания (рис. 4). Остаточная пористость образцов с содержанием железа 22,8 вес. % (рис. 4, а) и 26,8 вес. % (рис. 4, б) находится на уровне 10 %. Начиная с температуры 700 °С и выше наблюдается искажение формы прессовок, приводящее при температуре спекания 800 °С к полной потере геометрической формы образцов. Образцы с добавкой восстановленной руды сохраняют правильную геометрическую форму практически во всех исследованных диапазонах изменений температуры спекания и содержания добавки.

Для образцов с добавкой восстановленной руды является характерной более низкая степень усадки при спекании, при температурах спекания ниже 750 °С отмечается рост объема порошковых тел (рис. 4). Наблюдается выпотевание жидкой фазы на поверхности образцов,

что свидетельствует о низкой смачиваемости частиц твердой фазы жидкой [10], и как следствие, затруднение процесса жидкофазного спекания. Повышение температуры спекания до 800 °С приводит к уменьшению остаточной пористости прессовок. Уменьшение остаточной пористости брикетов в ходе жидкофазного спекания также может быть одной из причин выпотевания жидкости, так как пористый твердый скелет образца будет усаживаться и выдавливать жидкую фазу из сжимающихся пор [11]. Отсутствие выпотевания жидкой фазы на поверхности образцов при температуре спекания 800 °С свидетельствует о более высокой смачиваемости твердой фазы жидкой, что можно объяснить прохождением алюмотермической реакции довосстановления поверхностных оксидных пленок на частицах восстановленной руды при данной температуре.

При этом снижение концентрации добавки до 22,8 вес. % приводит к уменьшению остаточной пористости спеченных композитов. Практически во всем диапазоне температур спекания наблюдается лучшая спекаемость брикетов, где в качестве легирующей добавки применялся порошок восстановленной руды с дополнительным обогащением.

Остаточная пористость спеченных сплавов является одним из основных факторов, влияющих на структуру и механические свойства порошковых материалов. Результаты измерения твердости спеченных образцов приведены на рис. 5. Более высокая остаточная пористость спеченных сплавов с добавкой восстановленной руды, по сравнению с композитами с добавкой порошка ПЖВ1, приводит к значительно более низким показателям твердости сплавов.

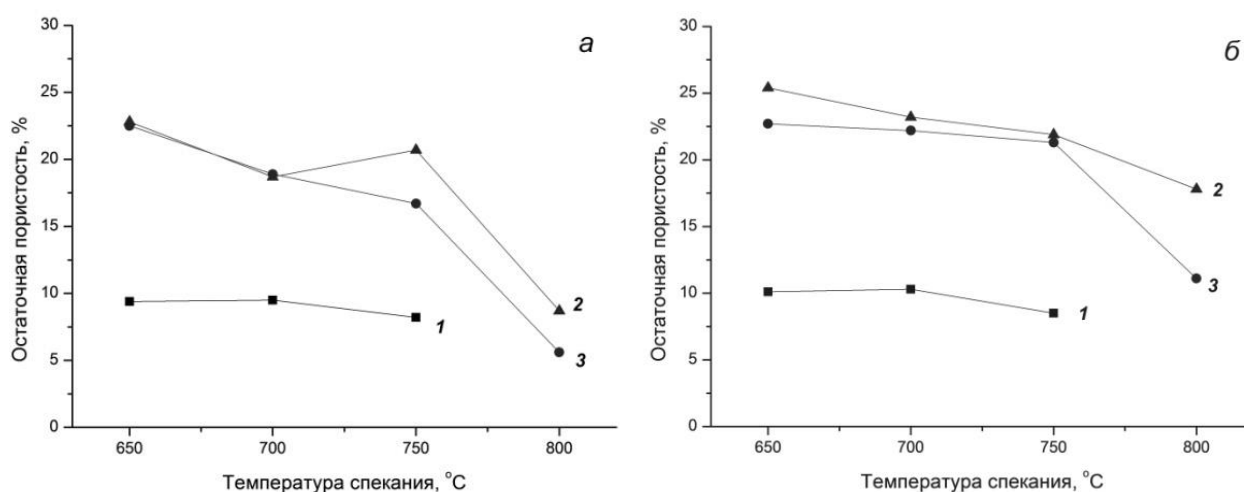


Рис. 4. Зависимость остаточной пористости спеченных сплавов от температуры спекания. Содержание добавки, вес. %: а – 22,8; б – 26,8. Легирующая добавка: 1 – порошок железа марки ПЖВ1; 2 – порошок восстановленной руды; 3 – порошок восстановленной руды, прошедшей дополнительное обогащение

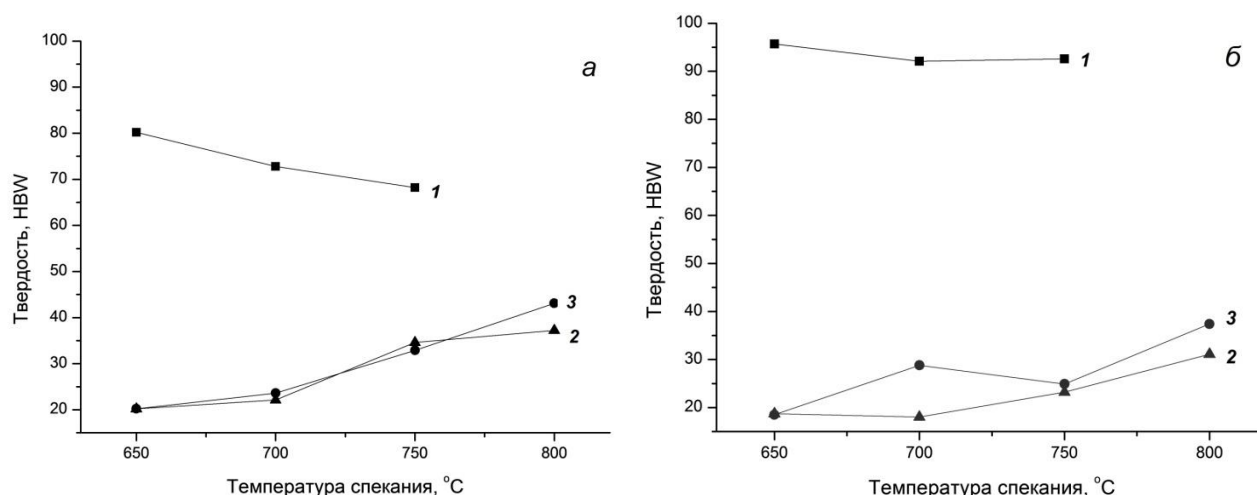


Рис. 5. Зависимость твердости спеченных сплавов от температуры спекания. Содержание добавки, вес. %: а – 22,8; б – 26,8. Легирующая добавка: 1 – порошок железа марки ПЖВ1; 2 – порошок восстановленной руды; 3 – порошок восстановленной руды, прошедшей дополнительное обогащение

Увеличение температуры спекания до 800 °C улучшает смачиваемость частиц твердой фазы жидкой в образцах с добавкой восстановленной и дополнительно обогащенной руды, интенсифицирует протекание процесса жидкофазного спекания и повышает твердость спеченных сплавов, особенно при содержании добавки восстановленной руды 22,8 вес. % (рис. 5, а).

Заключение

Установлено, что индивидуальные частицы рудного материала имеют полиминеральный состав, первоначально сложены из зерен окислов железа с вкрапленниками зерен преимущественно окислов кремния, алюминия и калия. Порошок восстановленной руды, прошедшей дополнительное обогащение, отличается более высокой дисперсностью и повышенным содержанием железа, отсутствием окисла калия.

Получены спеченные порошковые материалы на основе алюминия с добавкой порошков восстановленной руды. Установлено, что повышение температуры спекания приводит к уменьшению остаточной пористости прессовок, устранению выпотевания жидкой фазы на поверхности образцов, что свидетельствует о лучшей смачиваемости твердой фазы жидкой, что можно объяснить прохождением алюминио-термической реакции довосстановления поверхностных оксидных пленок на частицах восстановленной руды.

При этом снижение концентрации добавки до 22,8 вес. % приводит к уменьшению остаточной пористости спеченных композитов. Практически во всем диапазоне температур спекания наблюдается лучшая спекаемость брикетов, где

в качестве легирующей добавки применялся порошок восстановленной руды с дополнительным обогащением.

Измерение твердости спеченных композитных сплавов на основе алюминия с добавкой порошков восстановленной руды свидетельствует, что увеличение температуры спекания и применение в качестве легирующей добавки порошка восстановленной руды с дополнительным обогащением приводят к повышению твердости образцов.

При доработке методики обогащения руды представляется перспективным применение метода прямого восстановления водородом руды для получения концентрата с последующим применением его в качестве сырья для получения высококачественных сталей и сплавов.

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру ИФТПС СО РАН Ачикасовой В.С. за помощь при выполнении экспериментальной части данного исследования.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы комплексных научных исследований в Республике Саха (Якутия), направленных на развитие производительных сил и социальной сферы на 2016–2020 годы АН РС(Я).

Литература

1. Use of DRI/HBI in ironmaking and steelmaking Furnaces / C. Di Cecca, S. Barella, C. Mapelli et al. // *Metallurgia Italiana*. 2016. V. 4. P. 33–38.
2. Федулов Ю.В. Альтернативные направления развития доменного процесса в XXI веке / Ю. В. Федулов // *Сталь*. 2002. № 10. С. 14–19.
3. Патент США №3844765, 06.03.1973.

4. *Multicriteria analysis of primary steelmaking technologies* / M. Weigel, M. Fishedick, J. Marzinkowski et al. // *Journal of cleaner production*. 2016. V. 112, № 1. P. 1064–1076.
5. *Influence of hydrogen concentration on Fe₂O₃ particle reduction in fluidized beds under constant drag force* / Lei Guo, Han Gao, Jin-tao Yu et al. // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2015. V. 22. P. 12–20.
6. *Рентгеноспектральные и морфологические исследования продуктов дробления и прямого восстановления водородом железных руд Ленского рудного поля Республики Саха (Якутия)* / П.П. Тарасов, Б.Ю. Прядезников, П.П. Петров, К.В. Степанова // *Наука и образование*. 2016. № 3. С. 67–75.
7. *Тарасов П.П. Структура и свойства спеченных сплавов системы алюминий–хром* / П.П. Тарасов, А.С. Сырмятникова // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2015. № 3. С. 4–10.
8. *Шихта для антифрикционного композиционного материала на основе алюминия и спеченный антифрикционный композиционный материал на основе алюминия, полученный с ее использованием* / А.П. Савицкий, Г.А. Прибытков, В.В. Коржова и др. Патент РФ 2359051. Оpubл. 20.06.2009.
9. *Влияние отжига в среде водорода на свойства дробленной железомарганцевой руды* / П.П. Тарасов, Б.Ю. Прядезников, П.П. Петров и др. // *Хладостойкость. Новые технологии для техники и конструкций Севера и Арктики: Труды Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 70-летию профессора-механика, д.т.н. А.В. Лыглаева*. Якутск, 2016. С. 306–310.
10. *Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии* / Г.А. Либенсон. М.: Металлургия, 1975. 200 с.
11. *Герман Р. Порошковая металлургия от А до Я* / Пер. с англ.: Учебно-справочное руководство. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2009. 336 с.

Поступила в редакцию 26.01.2017