MgO/Al_2O_3 对复合铁酸钙显微形貌和显微硬度的影响

胡长庆，闫龙飞，张国柱，赵 凯，师学峰

（华北理工大学 冶金与能源学院（河北省现代冶金技术重点实验室），河北 唐山 063210）

摘 要：高碱度烧结矿的主要粘结相为复合铁酸钙，铁酸钙的化学组成、微观结构与显微硬度对烧结矿质量具有重要影响，铁含量高的针状铁酸钙有利于改善烧结矿质量。本文通过冷场发射扫描电镜分析和显微硬度实验研究了不同 MgO/Al_2O_3 比值对复合铁酸钙化学组成、微观结构和显微硬度的影响。结果表明：当 MgO/Al_2O_3 为 0.46～0.83 范围内，随 MgO/Al_2O_3 比值的增大：复合铁酸钙显微硬度呈现先增大后减少的趋势，在 0.6 附近取得最大值；复合铁酸钙显微结构先是由块状向柱状、针状转变，再由针状向块状转变的过程，且分布更加均匀；铁元素的含量先增大后减小，其它元素的含量无明显变化规律，且当铁的含量较高时，复合铁酸钙呈现针状结构；当铁的含量较低时，复合铁酸钙为片状、块状或板块状结构。

关键词：复合铁酸钙；MgO/Al_2O_3；显微结构；硬度

中图分类号：TF046.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764（2018）02－0014－06

doi：10.13403/j.sjqt.2018.02.019

Effect of MgO/Al_2O_3 on microscopic structure and micro-hardness of silico-ferrite of calcium and aluminum (SFCA)

Hu Changqing, Yan Longfei, Zhang Guozhu, Zhao Kai, Shi Xuefeng

(*School of Metallurgy and Energy (Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology), North China University of Science and Technology, Tangshan* 063210, *Hebei*)

Abstract The main bonding phase of high basicity sinter is silico-ferrite of calcium and aluminum (SFCA), the chemical composition, microscopic structure and micro-hardness of SFCA have great effect on sinter quality and the acicular SFCA with high iron content is beneficial to improvement of the sinter quality. In this paper, the effect of different MgO/Al_2O_3 ratio on the chemical composition, microscopic structure and micro-hardness of SFCA was studied through cold field emission scanning electron microscope analysis and micro-hardness experiment. The results show that, when the MgO/Al_2O_3 is in the range of 0.46～0.83, with the increase of MgO/Al_2O_3 ratio, the micro-hardness of SFCA increases first and then decreases, reaching the maximum value near 0.6. The microscopic structure of SFCA firstly changes from bulk to columnar and needle, and then from needle to block shape, and the distribution is more homogeneous. The content of iron first increases and then decreases, but there is no obvious change rule in the content of other elements. When the content of iron is high, SFCA presents a needle-like structure, and when the iron content is low, SFCA is of flaky, lumpy or plate-like structure.

Key words calcium ferrite; MgO/Al_2O_3; microscopic structure; micro-hardness

1 前 言

高炉炼铁工艺的主要原料为高碱度烧结矿，其主要粘结相为复合铁酸钙。根据复合铁酸钙结构、成分和形态的不同，将它分为高 Fe 低 Si 型针状复合铁酸钙（SFCA－I）和高 Si 低 Fe 型柱

基金项目：河北省自然科学基金－钢铁联合基金（E2015209124）；河北省高校百名优秀创新人才支持计划。

作者简介：胡长庆（1973－），男，教授，主要从事铁矿粉造块、炼铁和钢铁工业能源环境等方面的研究。

通讯作者：闫龙飞（1992－），男，硕士研究生，主要从事冶金节能与资源优化方面的研究。

中国知网 https://www.cnki.net

状/板条状复合铁酸钙(SFCA)[1]。Mark I[2~6]等针对不同组成的复合铁酸钙,通过实验研究了 SFCA - I 和 SFCA 的生成过程,并在此基础上探究了温度和 Al_2O_3、CaO、SiO_2 含量对 SFCA - I 和 SFCA 生成数量即复合铁酸钙显微形貌的影响。李光森[7~10]等以烧结矿中的铁酸钙粘结相为研究对象,考察了不同 n(CaO):n(Fe_2O_3) 以及 MgO、SiO_2 和 Al_2O_3 含量对铁酸钙粘结相的抗折、抗压强度的影响规律。由于近年来烧结矿中 Al_2O_3 含量呈增加趋势,为降低其影响,普遍采用向烧结矿中添加含 MgO 的熔剂,成矿过程中 Al_2O_3 和 MgO 的交互作用对烧结矿冶金性能的影响引起了烧结工作者的广泛关注,尤其是 Al_2O_3 和 MgO 的交互作用对复合铁酸钙显微形貌和显微硬度影响的研究较少。

因此,本文采用化学纯试剂制备铁酸一钙,在此基础上固定 SiO_2 含量,改变 MgO、Al_2O_3 添加比例,制备不同化学组成的复合铁酸钙试样,并进行冷场发射扫描电镜分析和显微硬度实验,揭示不同 MgO/Al_2O_3 比对复合铁酸钙化学组成、微观结构及显微硬度的影响。

2　实验设备及方法

实验用化学纯试剂作为原料,先制备铁酸一钙,然后用分析得出的合适配比的铁酸一钙作为原料,制备复合铁酸钙。其中铁酸一钙是在加热温度为 1 200 ℃,恒温 24 h,n(CaO):n(Fe_2O_3) =0.8:1.0 的条件下制备,复合铁酸钙是在空气气氛下加热到 1 250 ℃,恒温 24 h,进行了二十组实验并且分析得出的复合铁酸钙在表 1 所示的七种配比下更适宜生成。

表 1　制备复合铁酸钙原料成分(%)

编号	CF	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	MgO/Al_2O_3
1#	44.13	36.71	4.12	8.89	6.15	0.46
2#	44.13	27.58	7.32	14.82	6.15	0.49
3#	44.13	35.59	5.24	8.89	6.15	0.59
4#	44.13	25.26	9.64	14.82	6.15	0.65
5#	44.13	39.30	4.12	6.30	6.15	0.66
6#	44.13	43.82	2.39	3.51	6.15	0.68
7#	44.13	38.18	5.24	6.30	6.15	0.83

2.1　显微结构分析

对以上制出的复合铁酸钙试样进行切割、镶样、砂纸打磨、抛光、喷金等一系列操作。将准备好的待测试样进行冷场发射扫描电镜 - 能谱分析,研究 MgO/Al_2O_3 比对复合铁酸钙显微结构和各元素成分含量的影响规律。

2.2　显微硬度实验

烧结矿本身的抗压强度对高炉透气性甚至整个高炉炼铁工艺都有着较大的影响。复合铁酸钙作为烧结矿最主要的粘结相,对烧结矿的强度有着及其重要的影响,所以对复合铁酸钙强度的研究至关重要。

本实验主要用 HVST - 1 000ZA 型 Vickers 显微硬度计来完成,压头为正四棱锥形金刚石压头,棱锥两对面夹角为 136°,由试验选取适宜的负荷即最优载荷,载荷保持 15 s 的时间,每个试样实验重复 10 次,由目镜测微计来测得压痕对角线长度,然后读取计算出的硬度值。硬度值计算公式[11,12]如下:

$$HV = \frac{2\sin 68°}{9.8} \cdot \frac{P}{d^2} = 0.18922 \frac{P}{d^2}$$

式中:P 为载荷,N;d 为压痕两条对角线长度平均值,mm。

压痕试验中存在着压痕尺寸效应,在微小载荷范围内显微硬度随载荷的变化而发生变化。大量的实验表明,许多材料在压痕试验中其显微硬度随载荷变化呈现出不同的变化规律[13]。由于

中国知网　https://www.cnki.net

压痕尺寸效应的存在，使得同种材料在不同载荷下或者不同材料在相同载荷下的显微硬度值缺乏可比性，给显微硬度的评价带来了许多不便的影响，为了减小影响，压痕试验应在最优载荷下进行，该载荷保证了显微硬度值基本保持恒定。

3 实验结果与分析

3.1 MgO/Al_2O_3 对复合铁酸钙显微结构影响

文中主要从显微形貌与能谱分析两方面表达了不同 MgO/Al_2O_3 比值对复合铁酸钙矿物组成、显微结构的影响。

3.1.1 显微形貌分析

对 $1^{\#}\sim7^{\#}$ 七组不同的 MgO/Al_2O_3 比值复合铁酸钙试样进行冷场发射扫描电镜分析，其结果如图1所示。其中g是f的二次电子模式下的图片。

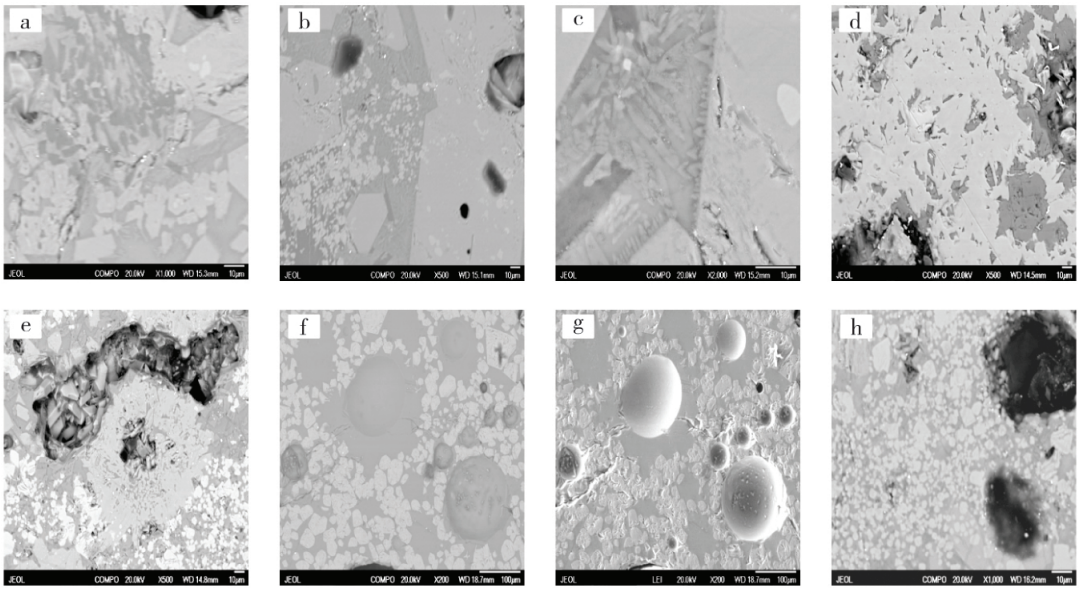


图1 不同 MgO/Al_2O_3 比值的复合铁酸钙试样 SEM 图

a－$1^{\#}$；b－$2^{\#}$；c－$3^{\#}$；d－$4^{\#}$；e－$5^{\#}$；f－$6^{\#}$；h－$7^{\#}$

浅灰色—复合铁酸钙；深灰色—硅酸盐；白色—赤铁矿；黑色—孔洞

由图1可以看出，复合铁酸钙的矿物组成、各成分含量和显微结构受 MgO/Al_2O_3 比值的影响较为显著：图1a、b中复合铁酸钙均呈现不规则的块状结构，其中a中块状分布相比之下更为均匀，b中复合铁酸钙含量明显更多，且a、b中均含有少量的铁氧化物；图1c中部分复合铁酸钙呈转变过程的条状，且块状复合铁酸钙的周围有锯齿状的毛边出现，分析此时应该是复合铁酸钙由块状向针状转变的过程；图1d中大片的复合铁酸钙中渗透着硅酸盐，从复合铁酸钙轮廓和边缘可以看出微弱的针状结构；图1e中复合铁酸钙表现为针状和柱状的混合，并且由于周围充斥着硅酸盐类和铁的氧化物，这些针状和柱状都簇拥在了一起；f中复合铁酸钙呈片状和块状分布，且分布较为松散，图中存在较多气孔，复合铁酸钙都呈远离气孔的趋势分布，分析认为这些气孔会改变复合铁酸钙的润湿性和表面张力；g也是该样品，是添加的二次电子模式下的图片，这样方便更好的看清图中的气孔；h中复合铁酸钙呈现更小的块状，较为松散的分布，且分布较之前更均匀。

由以上综合分析可得：随 MgO/Al_2O_3 比值的增大，复合铁酸钙显微结构先是由块状向柱状、针状转变，再由针状向块状转变的过程，且分布更加均匀。

3.1.2 扫描电镜能谱分析

采用扫描电镜－能谱分析的方法，对 $1^{\#}\sim7^{\#}$

中国知网 https://www.cnki.net

七组不同的 MgO/Al_2O_3 比值复合铁酸钙试样进行定量分析，显微结构见图 1，浅灰部分复合铁酸钙各元素衍射峰图谱和含量检测结果分别如图 2 与表 2 所示。排列顺序与上图对应。

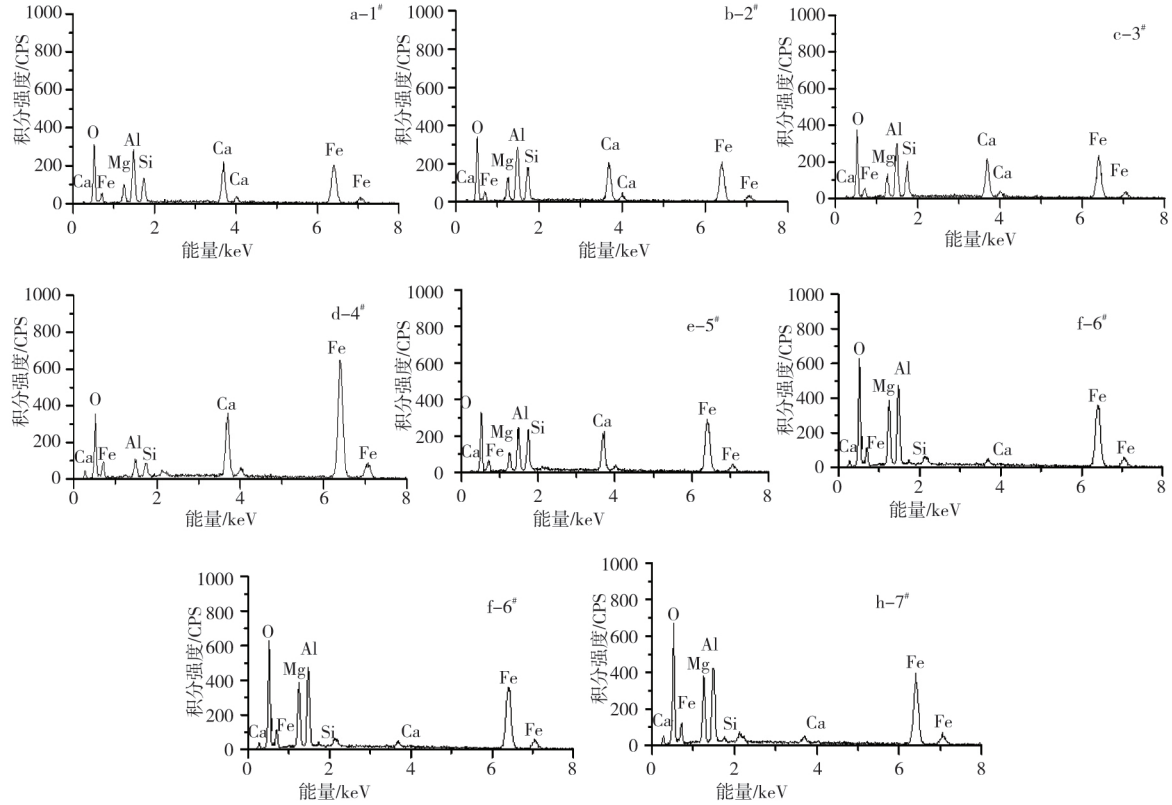


图 2　不同 MgO/Al_2O_3 比值的复合铁酸钙试样 EDS 图

表 2　不同 MgO/Al_2O_3 比值的复合铁酸钙中各元素含量(%)

编号	O – K	Mg – K	Al – K	Si – K	Ca – K	Fe – K
a – $1^{\#}$	34.12	5.02	12.53	6.21	10.02	32.10
b – $2^{\#}$	35.56	5.94	12.63	7.42	10.11	28.33
c – $3^{\#}$	35.29	5.55	12.02	7.19	9.79	30.16
d – $4^{\#}$	21.22	0	3.42	2.63	10.99	61.74
e – $5^{\#}$	30.44	5.08	9.95	8.04	8.90	37.60
f – $6^{\#}$	32.32	14.28	16.27	0.67	1.07	35.40
h – $7^{\#}$	33.54	14.33	15.98	0.73	1.15	34.28

由图 2 与表 2 可知，d 的显微结构图中针状复合铁酸钙最多或者说 d 图复合铁酸钙最接近针状结构，由它的能谱图可得其 Si、Al 含量较低，Ca 含量较高，分析认为针状铁酸钙由富钙铁酸盐熔体和少量的 SiO_2 和 Al_2O_3 共同作用形成；f 和 h 的能谱显示，两者化学元素的含量接近，均表现出高 Al 低 Ca 低 Si 的情况，并且二者的显微结构相似，分析认为此时的条件即高 Al 低 Ca 低 Si 更适于板块状复合铁酸钙的形成；纵观几幅图的显微机构可分析得出，c 中复合铁酸钙是处在由块状向针状转变发育的过程。

总的来说，当 MgO/Al_2O_3 为 0.46 ~ 0.83 范

中国知网　https://www.cnki.net

围内，随 MgO/Al_2O_3 比值的增大：复合铁酸钙显微结构先是由块状向柱状、针状转变，再由针状向块状转变的过程且分布更加均匀；铁元素的含量先增大后减小，其它元素的含量无明显变化规律，且当铁的含量较高时，复合铁酸钙呈现针状结构；当铁的含量较低时，复合铁酸钙为片状、块状或板块状结构。

3.2 MgO/Al_2O_3 对复合铁酸钙显微硬度的影响

3.2.1 最优载荷的确定

根据压痕实验设备的情况和具体要求，载荷选取的范围为 0.098 N，0.245 N，0.490 N，0.981 N，1.961 N，2.942 N，4.904 N 七种载荷。图3为在不同载荷下测试的显微硬度变化趋势，由图可知，几组试样的显微硬度值均呈现先迅速降低，然后随着载荷的继续增加显微硬度值逐渐趋于平缓的趋势。载荷在大于 1.961 N 的范围，显微硬度值基本保持不变，即根据该实验的测试结果，选取 1.961 N 为最优载荷。

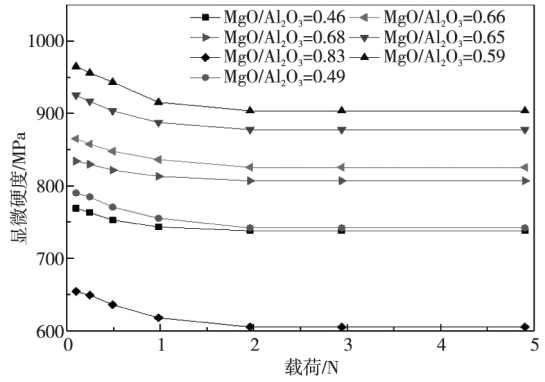


图3 显微硬度随载荷变化的试验曲线

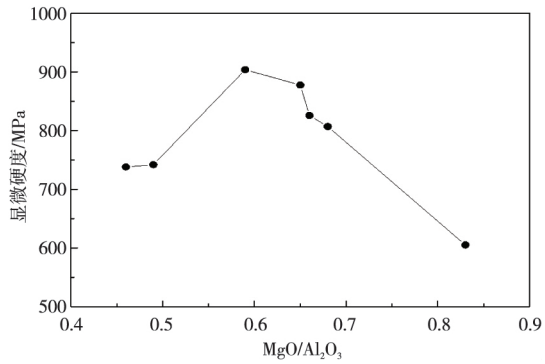


图4 不同 MgO/Al_2O_3 时复合铁酸钙显微硬度

3.2.2 显微硬度的研究

对 $1^{\#}$～$7^{\#}$ 七组复合铁酸钙试样进行加工，先打磨然后用镶嵌粉镶样再进行抛光。将准备好的试样放置于载物台，调节仪器，对试样进行显微硬度检测，其检测结果如图4所示。

由图4可以看出，在一定范围内复合铁酸钙显微硬度随 MgO/Al_2O_3 比值的增大呈现先增大后减小的趋势，并且在 MgO/Al_2O_3 比值为 0.6 附近取得最大值；当 MgO/Al_2O_3 比值大于 0.65 时，复合铁酸钙的显微硬度随 MgO/Al_2O_3 比值的增大急剧下降。

分析认为，复合铁酸钙显微硬度发生如图4所示变化的主要原因是：MgO/Al_2O_3 比值的改变对复合铁酸钙的结构产生了影响，复合铁酸钙晶体结构是由四面体层和八面体层交替叠加而成的三斜晶系，铝更偏向于四面体层。复合铁酸钙结构体系中存在着以下的阳离子置换反应[14]。

$$(Fe^{2+},Ca^{2+},Mg^{2+})+Si^{4+}=2(Al^{3+},Fe^{3+})$$

MgO/Al_2O_3 比值范围为 0.46～0.59 时，复合铁酸钙结构中主要发生着 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的置换，而 Al^{3+} 更偏向于喜欢四面体层，所以四面体结构要比八面体结构更加牢固，进而导致复合铁酸钙整体机构发生变化，显微硬度增大；随着 MgO/Al_2O_3 比值的增大，晶体结构的该阳离子置换反应达到极限，复合铁酸钙中自由态的铁酸钙含量增多，使得复合铁酸钙的结构变的相对松散，显微硬度降低。

4 结 论

(1) 随 MgO/Al_2O_3 比值的增大，复合铁酸钙显微结构先是由块状向柱状、针状转变，再由针状向块状转变的过程，且分布更加均匀。

(2) 复合铁酸钙中铁元素的含量随 MgO/Al_2O_3 比值的增大呈现先增大后减小的变化趋势，其它元素的含量无明显变化规律，并且铁的含量对复合铁酸钙显微结构有着明显影响，即当铁的含量较高时，复合铁酸钙呈现针状结构；当

中国知网 https://www.cnki.net

铁的含量较低时，复合铁酸钙为片状、块状或板块状结构。

(3) 复合铁酸钙显微硬度在 MgO/Al_2O_3 为 0.46 ~ 0.83 范围内，随 MgO/Al_2O_3 比值的增大呈现先增大后减小趋势，在 0.6 附近取得最大值。并且在达到最大值之后，显微硬度随 MgO/Al_2O_3 比值的增大而急剧下降。

参考文献

[1] Mumme W G, Clout J M F, Gable R W. The crystal structure of SFCA-I, $Ca_{3.18}Fe^{3+}_{14.66}Al_{1.34}Fe^{2+}_{0.82}O_{28}$, a homologue of theaenigmatite structure type, and new crystal structure refinements of-CFF, Ca 2.99 $Fe^{3+}_{14.30}Fe^{2+}_{0.55}O_{25}$ and Mg-free SFCA, $Ca_{2.45}Fe^{3+}_{9.04}Al_{1.74}Fe^{2+}_{0.16}Si_{0.6}O_{20}$ [J]. Neues Jahrbuch fur Mineralogie-Abhandlungen, 1998.

[2] Nicola V. Y. Scarlett, Mark I. Pownceby, Ian C. Madsen. Reaction sequences in the formation of silico-ferrites of calcium and aluminum in iron ore sinter [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35(10): 929 - 936.

[3] Nathan A. S. Webster, Mark I. Pownceby, Ian C. Madsen. In situ X-ray diffraction investigation of the formation mechanisms of Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum-I-type (SFCA-I-type) complex calcium ferrites [J]. ISIJ International, 2013, 53(8): 1334 - 1340.

[4] Nathan A. S. Webster, Mark I. Pownceby, Ian C. Madsen, et al. Effect of oxygen partial pressure on the formation mechanisms of complex Ca-rich ferrites [J]. ISIJ International, 2013, 53(5): 774 - 781.

[5] Nathan A. S. Webster, Mark I. Pownceby, Ian C. Madsen, et al. Fundamentals of Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum (SFCA) and SFCA-I iron ore sinter bonding phase formation: effects of CaO: SiO_2 ratio [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45B(12): 2097 - 2105.

[6] Nathan A. S. Webster, Mark I. Pownceby, Ian C. Madsen, et al. Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum (SFCA) iron ore sinter bonding phase: new insights into their formation during heating and cooling [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43B(12): 1344 - 1357.

[7] 李光森，金明芳，储满生，等. 含氟烧结矿硅酸盐粘结相自身的强度 [J]. 钢铁研究学报，2008，20(1)：10 - 13.

[8] 李光森，窦力威，尚策，等. 铁酸钙粘结相自身强度的研究 [J]. 东北大学学报自然科学版，2009，30(2)：225 - 228.

[9] 李光森. 粘结相对烧结矿强度的影响机理及其合理组分的探讨 [D]. 辽宁：东北大学，2008.

[10] 金明芳，李光森，窦力威，等. 铁酸盐粘结相熔化速率及对烧结强度的影响 [J]. 钢铁，2009，44(1)：7 - 11.

[11] Sahin O, Uzun O, Kolemen U, et al. Vickers microindentation hardness studies of β-Sn single crystals [J]. Materials Characterization, 2007, 58(2): 197 - 204.

[12] Gong J, Miao H, Zhao Z, et al. Load-dependence of the measured hardness of Ti(C,N)-based cermets [J]. Materials Science & Engineering A, 2001, 303(1): 179 - 186.

[13] Bamzai K K, Kotru P N, Wanklyn B M. Investigations on indentation induced hardness and fracture mechanism in flux grown $DyAlO_3$ crystals [J]. Applied Surface Science, 1998, 133(3): 195 - 204.

[14] Pownceby M. I, Patrick T. R. C. Stability of SFC (Silico-Ferrite Of Calcium): Solid Solution Limits, Thermal Stability and Selected Phase Relationships within the Fe_2O_3-CaO-SiO_2 (FCS) System [J]. European Journal of Mineralogy, 2000, 12(2): 455 - 468.

(上接第 9 页)

[7] 乔瑞庆，杜鹤桂. 低氟烧结矿微气孔的形成机理及对烧结矿强度的影响 [J]. 钢铁研究学报，1999，11(6)：1 - 4.

[8] Zhou Mi, Yang Songtao, Jiang Tao, et al. Influence of basicity on high-chromium vanadium-titanium magnetite sinter properties, productivity, and mineralogy [J]. JOM, 2015, 67(5): 1203 - 1213.

[9] Zhang F, Luo G P, Wang Y C, et al. Research on binding phase strength of low silicon sinter of Baotou Iron and Steel Co [C]//Proceedings of the 5th International Congress on the Scienceand Technology of Ironmaking, 2009: 261 - 265.

[10] 白永强，程树森，赵宏博，等. 钒钛烧结矿还原粉化过程的矿相分析 [J]. 烧结球团，2011，36(2)：1 - 6.

[11] 刘杰，周明顺，翟立委，等. 鞍钢烧结矿的矿物组成和矿相结构研究 [J]. 烧结球团，2012，37(3)：1 - 4.

中国知网　https://www.cnki.net