

666
К 78

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР
БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМ. С.М. КИРОВА

На правах рукописи

УДК 666.19:548.517

КРАВЧЕНКО ИРИНА АНАТОЛЬЕВНА

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СТЕКЛОВИДНЫХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЕЧНЫХ ФЕРРОНИКЕЛЕВЫХ ШЛАКОВ

Специальность 05.17.11 - Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических
материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1986

Работа выполнена в Институте проблем литья АН УССР

Научный руководитель - доктор технических наук,
профессор

ХАН БОРИС ХОНОСВИЧ

Официальные оппоненты - доктор технических наук,
профессор Ленинградского
технологического института
им. Ленсовета

ЕУРАВЛЕВ ГРИГОРИЙ ИЛЬИЧ

кандидат технических наук,
заведующая проблемной
лабораторией стекла и силикатов
Белорусского технологического
института им. С.М.Кирова

БАРАНЦЕВА СВЕТЛАНА ЕВГЕНЬЕВНА

Ведущая организация - НИИСтромпроект (г.Алма-Ата)

Защита состоится *11* марта 1986 г. в *14⁰⁰* часов на
заседании специализированного совета (К 056.01.04) в
Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом
институте им. С.М.Кирова (220630 г.Минск, ул.Свердлова,13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ.

Автореферат разослан *21* января 1986г.

Ученый секретарь Совета,
канд.техн.наук

6.1.
Е.М.ДЯТЛОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Электропечные шлаки восстановительной плавки окисленных никелевых руд представляют собой существенный материальный ресурс для получения технических силикатных материалов. Задача их использования соответствует Проекту основных направлений развития народного хозяйства СССР на 1986-1990 годы и на период до 2000 года и решениям апрельского (1985 г.) Пленума ЦК КПСС по ускорению научно-технического прогресса.

Поэтому тема диссертационной работы, посвященная исследованию процессов структурообразования в электропечных ферроникелевых шлаках, является актуальной. Диссертационная работа соответствует научному направлению выполненной в 1981-1984 гг. плановой Госбюджетной темы Института проблем литья АН УССР "Исследовать процессы затвердевания расплавов и деформативные свойства плавнелитых материалов на основе титанатов и фторсиликатов щелочноземельных металлов" (номер гос.регистра. 81044579) и работе, проводимой совместно с Институтом проблем материаловедения АН УССР по плановой госбюджетной теме "Разработать новые виды волокон на основе горных пород и отходов некоторых производств и выдать рекомендации для опытно-промышленного освоения" (номер гос.регистра. 01850056858) в период с 1985 по 1990 гг., утвержденный Президиумом АН УССР.

Целью работы является всестороннее изучение природы электропечных ферроникелевых шлаков восстановительной плавки окисленных никелевых руд, процессов структурообразования в шлаковой системе, определение и научное обоснование технической возможности и экономической целесообразности комплексного использования шлаков в производстве различных силикатных материалов.

Научная новизна. Осуществлено углубленное изучение ферроникелевых шлаков восстановительной электроплавки как силикатной системы, пригодной для получения стекловидных и стеклокристаллических материалов, обоснованы возможные области применения шлаков в технологии получения силикатных материалов и изделий различного назначения (литья, керамики,



волокна). Проанализировано и оценено влияние высокой температуры, восстановительной атмосферы плавки, присутствия оксидов переходных металлов на способность ферроникелевых шлаковых расплавов к формированию стекла пироксенового состава с высокой степенью упорядочения. Исследован процесс кристаллизации расплавов и стекол, определены параметры кристаллических решеток образующихся в шлаковой системе шпинельных и пироксеновых фаз. Изучена низкотемпературная вязкость шлаковых стекол переменного состава и установлена взаимосвязь происходящих при этом структурных превращений со значением пироксенового модуля. Показана роль структурного положения ионов двух- и трехвалентного железа, катионов переходных металлов в формировании диоксид-геденбергитовой кристаллической фазы, образующейся без введения катализаторов кристаллизации вследствие автокаталитических свойств шлаковой системы. Определены области оптимальной дифференциации составов шлака для получения силикатных материалов различного назначения.

Практическая ценность. Определены и уточнены некоторые технологические параметры получения из ферроникелевых шлаков ряда силикатных материалов стекловидного и стеклокристаллического строения. В условиях Побужского никелевого завода из огненно-жидких ферроникелевых шлаков отлита партия плиток стекловидного строения, имеющих архитектурно-строительное назначение, при организации производства которых ожидаемый годовой экономический эффект составит 57 тыс.руб., а также получены опытные образцы шлаколитых материалов стеклокристаллического строения, обладающих высокой химической устойчивостью, позволяющей рекомендовать их для производства футеровочных материалов.

Разработаны составы композиций и показана возможность получения на основе отвальных ферроникелевых шлаков, глины, полифосфата натрия керамических материалов, обладающих высокой прочностью и водостойкостью, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к строительной керамике.

В опытных условиях Института проблем материаловедения АН УССР установлена техническая возможность получения на основе отвальных ферроникелевых шлаков минеральных волокон (грубых, непрерывных, штапельных). На Черниговском комбинате строительных материалов и конструкций проведена промш-

ленная апробация режимов получения штапельного волокна из ферроникелевого электропечного шлака. Установлено, что штапельное волокно может быть успешно использовано для получения теплоизоляционных, строительных и гидронных плит. Экономический эффект от внедрения технологии производства штапельного волокна из ферроникелевых шлаков на Черниговском комбинате составит 144 тыс.руб. в год.

Основные положения, выносимые на защиту:

- развиваемые представления о ферроникелевых электропечных шлаках как о своеобразной силикатной системе, полученной в условиях восстановительной высокотемпературной плавки и содержащей оксиды переходных металлов, обуславливающих формирование шлакового расплава и стекла с высокой степенью упорядоченности, пригодных для получения технических материалов;

- закономерности структурообразования в шлаковых расплавах и стеклах, базирующиеся на том, что условия получения, сочетания основных и примесных компонентов создают предпосылки для формирования гранулоподобной структуры стекла, обусловленной существованием предзародышевых метастабильных групп, близких по составу шпинелям, выполняющих автокаталитическую функцию при дальнейшей кристаллизации широксена;

- возможные количественные фазовые составы шлаковых материалов и кристаллохимические формулы образующихся в них минералов, рассчитанные на основе петрохимической оценки структурообразования по схеме стеклофаза-шпинель-широксен;

- взаимосвязь между структурно-чувствительными свойствами стекол и фазовым составом стеклокристаллических шлаковых материалов, позволяющую определить оптимальные параметры и области составов для получения недеформирующихся стеклокристаллических материалов;

- основные технологические параметры получения из ферроникелевых электропечных шлаков стекложидных и стеклокристаллических литых материалов, керамики, шлаковых волокон.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на семинаре "Производство плавленых окисных материалов и их применение взамен металла" (г.Киев,

1983 г.), на УП национальной научно-технической конференции "Стекло и тонкая керамика" (г.Варна, 1984 г.), на конференции молодых ученых и специалистов Института проблем литья АН УССР (г.Киев, 1984 г.), на расширенном заседании секции новых стекол научного совета ГКНТ по проблеме "Новые неорганические материалы и покрытия на основе тугоплавких соединений" (г.Свердловск, 1984 г.), на конференции молодых ученых и специалистов Белгородского технологического института строительных материалов (г.Белгород, 1985 г.), на семинаре "Литые износостойкие материалы, их разработка и применение" (г.Киев, 1985 г.), на республиканском семинаре "Перспективы развития производства и применения базальтового волокна и изделий на его основе" (г.Киев, 1985 г.). По теме диссертации опубликовано 7 статей.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, описки литературы (185 наименований) и приложений. Содержание работы изложено на 142 страницах машинописного текста, дополняется 47 рисунками и 24 таблицами.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обзоре состояния вопроса рассмотрены современные представления о строении и свойствах шлаковых силикатных расплавов, проанализировано влияние на процесс структурообразования и кристаллизации стекловидных шлаковых материалов пироксенового состава условий их получения, температур варки, присутствия оксидов переходных металлов. Охарактеризованы составы и свойства стекловидных и стеклокристаллических материалов (литья, керамики, волокна), получаемых на основе металлургических шлаков.

Методы исследования. Исходные шлаковые стекла получали закалкой расплава, отобранного непосредственно из летки руднотермической печи; переплавленные и модельные стекла варили в газовой печи в корундовых тиглях при 1400-1420°C в течение 1 часа. Восстановительную среду при варке модельных стекол создавали введением в шихту I-I,5%(сверх 100%)крахмала и угля.

Структурные превращения в шлаковых расплавах и стеклах изучали в режиме нагрева и охлаждения методами дифференциального термического анализа на дериватографе *Paulik F., Paulik J., Szidey F.*, расчета эффективной температуропроводности, массовой кристаллизации в интервале температур 1400-1000°C и 600-1100°C. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 с *Cu* -анткатодом и *Ni* -фильтром. Инфракрасные спектры поглощения получены на приборе *UR-20* в области 400-1400 см⁻¹. Мессбауэровские спектры получали на установке ядерного гамма-резонансного анализа *LP 4000*, работающей в режиме постоянных ускорений в геометрии пропускания с калибровкой по нитропруссиду натрия *Na Fe (CN)₅ NO 2H₂O* и по $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обогащенному изотопом ⁵⁷Fe до 80%. Электронномикроскопические исследования осуществляли на микроскопе ЭМБ-100 методом угольных реплик после обработки шлифов плавиковой кислотой. Низкотемпературную вязкость определяли на вискозиметре вдавливания в области температур 600-900°C. Рентгеноспектральный микроанализ проводили на установке "*CamScan*" на сколах и шлифах образцов. Определение физико-химических и механических свойств материалов осуществляли по соответствующим методикам и ГОСТам.

Петрохимическая оценка кристаллизационных свойств ферроникелевых шлаков. Химический состав ферроникелевых шлаков и значения кислотно-основных показателей позволяют отнести их к малощелочной высокожелезистой силикатной системе, которая в зависимости от условий охлаждения расплава может образовывать как стекловидную, так и стеклокристаллическую структуру материала. Петрохимическая оценка показала, что ферроникелевые шлаки имеют существенно пироксеновый состав, который в пределах колебаний пироксенового модуля изменяется незначительно, а расчетное количество пироксена монотонно повышается при увеличении значения этого показателя. Присутствие в шлаковых расплавах катионов переходных металлов в равновесных условиях затвердевания (для которых сделан пересчет) может обусловить образование 1,4-1,9% шпинелей. Это создает предпосылки для возникновения равномерно распределенных дисперсных центров кристаллизации основного материалообразующего минерала - моноклинного пироксена сложного состава. Определено, что при затвердевании шлаковых расплавов с пироксеновым модулем, равным 2,79-2,89, будет формировать-

ся материал, содержащий 86-92% пироксена, что близко к значениям для расплавов, широко применяемым в петрургии.

Расчет кристаллохимических формул пироксена и шпинелей по кислородному методу (Булах А.Г.) показывает, что образующийся в ферроникелевых шлаках пироксен представляет собой твердый раствор диопсида и геденбергита с примесями чермакита и жадеита. Показано, что прикатионные коэффициенты в кристаллохимических формулах пироксенов меняют свое значение в зависимости от участия алюминия в формировании моноклинового пироксена в четверной координации, замещением кремния в анионных комплексах и в шестерной координации при замещении магния в катионной части кристаллической решетки. Кристаллохимическая формула шпинельных образований включает, как правило, равные количества двухвалентных катионов железа и марганца, а также незначительное (до 6% от общего содержания элементов) количество катионов никеля. Анионная часть шпинелей состоит из равных долей трехвалентных катионов железа, хрома, титана. В составе шпинелей имеют место существенные колебания по содержанию основных катионов, что обусловлено концентрацией оксидов соответствующих элементов в шлаковом расплаве. В реальных условиях охлаждения и затвердевания не исключена возможность вхождения в состав шпинелей некоторого количества катионов магния и алюминия, однако принятая схема расчета их не предусматривает.

Структурные превращения в ферроникелевом шлаке при затвердевании. На кривой ДТА шлакового расплава в области температур 1150-1000°C наблюдается четкий экзоэффект, соответствующий протеканию процесса кристаллизации пироксена. Значения расчетной температуропроводности расплава снижаются до температуры 1200°C, где происходит некоторое уменьшение скорости ее убывания, вплоть до температуры 900°C, после которой $\alpha_{эфф.}$ остается практически постоянной. По-видимому, характерные перегибы на кривых логарифмической вязкости (Левинский Е.М.) и эффективной температуропроводности связаны со структурной перестройкой в расплаве, обусловленной последующими кристаллизационными превращениями, которые происходят при образовании пироксеновой фазы в интервале 1150-1000°C. Шпинельные образования с помощью этих структурно-чувствительных методов не фиксируются, вероятно, вследствие незначительного их количества

(до 2% по расчету).

Поэтому были проведены специальные опыты по кристаллизации расплава при различных температурах в течение двух-часовой выдержки, которые показали, что в области температур 1270-1200°C происходит выделение шпинелидов, обнаруживаемое с помощью РФА и кристаллооптического анализа, что может трактоваться как подтверждение предположения о существовании структурной неоднородности шлакового расплава вблизи температур кристаллизации. На кривых интенсивности рентгеновского излучения для образцов шлака, закаленного от температуры 1400-1450°C, наблюдаются два четких максимума и несколько перегибов, свидетельствующих о наличии в стекле микроструктурных неоднородностей, проявляющихся вследствие сохранения межчастичных связей. По аналогии с двойными силикатными системами (Сокольский В.Э.) можно считать, что шлаковые расплавы и стекла структурно неоднородны и содержат группировки типа цепочной метасиликатной структуры, а также протощинельные группировки типа $R^{3+}O_2^-$, которые лучше проявляются в стеклах из расплавов, полученных в окислительной среде.

Таким образом, шлаковые расплавы склонны к предпочтительному затвердеванию в виде стеклообразного вещества, имеющего структурную микронеоднородность, соответствующую с одной стороны группировкам метасиликатного строения, а с другой - группировкам, подобным структурным единицам шпинелей. Образующаяся стеклофаза является метастабильной и при последующей термообработке в ней должны легко образоваться кристаллические фазы, соответствующие структурным микронеоднородностям, зафиксированным в стекле при резком охлаждении расплава. Показано, что при получении шлаколитых материалов толщиной более 20 мм, внутренняя часть которых при затвердевании находится в вязко-пластичном состоянии, стабилизация кристаллизационных свойств достигается введением дисперсных инокулирующих добавок, влияющих на процесс структурообразования в расплаве. Для ферроникелевых шлаковых расплавов стимулирование объемной кристаллизации возможно при введении гетерогенных добавок, имеющих температуру плавления выше температуры расплава, развитую поверхность частиц размером не более 500 мкм (хроммагнетитовый порошок). Структура внешних зон отливок, при затвер-

девании представляющих собой материал стеклообразного строения, не зависит от введения инокулирующих добавок. Они кристаллизуются при последующей термообработке с образованием материала мелкокристаллического строения пироксенового состава.

Структурообразование в пироксеновых шлаковых стеклах при термической обработке. Результаты массовой кристаллизации шлаковых стекол показали, что все изучаемые составы объемно кристаллизуются в температурном интервале 800–1100°C. Термообработка шлаковых стекол в течение 30 мин. в интервале температур 600–750°C приводит к повышению степени микронесоднородности стекла. Увеличение продолжительности выдержки до двух часов позволяет выявить кристаллы шпинельной фазы, которая существует, вероятно, в стекле в метастабильном состоянии в виде предзародышевых групп (Августиник А.И.), выполняющих инициирующую функцию при дальнейшей кристаллизации пироксена. Параметры кристаллической решетки шпинельных образований, выделяющихся в ферроникелевых шлаковых расплавах и стеклах, несколько искажены по сравнению с данными для магнетита или хромита, что, по-видимому, обусловлено входением в их состав катионов переходных металлов, содержащихся в ферроникелевом шлаке. Термообработка при температурах 850–900°C способствует формированию материала с высокой степенью закристаллизованности (80–85%), мелкокристаллического, преимущественно сферолитового строения, с размерами кристаллических образований 5–10 мкм. Исследование микроструктуры шлаковых стекол показывает, что они обладают высокой степенью упорядочения, о чем свидетельствует их гранулоподобная структура (по данным сканирующего микроскопа), которая изменяется в процессе термообработки. Наиболее совершенная структура образований пироксена в виде разветвленных кристаллов с размерами отдельных ветвей дендритов 0,4–0,6 мкм формируется в области 800–900°C и присуща более основным составам шлаковых стекол ($M_{py} > 2,82$). Поэтому следует предположить, что для ферроникелевых шлаковых стекол характерен пироксеновый тип упорядочения, обусловленный как соответствующим химическим составом, так и наличием в стекле областей ближнего порядка, идентичных по строению будущей пироксеновой фазе.

Изучение низкотемпературной вязкости шлаковых стекол

позволило установить взаимосвязь между значениями кислотно-основных показателей и параметрами вязкого течения, что дало возможность определить оптимальные составы стекол, недеформирующихся при термообработке. Энтропия активации вязкого течения шлаковых стекол в области температур 700-850°C находится в пределах 0,71-0,76 кДж/моль.град, что свидетельствует (Немилов С.В.) о цепочечно сочлененных структурных единицах и служит подтверждением образования в шлаковых стеклах пироксеновых фаз.

На основании данных РФА определили, что в шлаковых стеклах кристаллизуются твердые растворы пироксена с преобладанием диоксидовой и геденбергитовой составляющих. Параметры элементарной ячейки пироксена в шлаковых стеклах несколько отличаются от данных для природных минералов, но на диаграмме *Brown* располагаются в поле диоксида. На спектрах ЯГР исходных шлаковых стекол наблюдается концентрация ионов двухвалентного железа в октаэдрической позиции в положении магния, что свидетельствует о близости структуры стекла к будущей геденбергитовой фазе. Термообработка шлаковых стекол при 850-900°C способствует усилению интенсивности спектров ЯГР, при этом, наряду с размещением ионов железа в позиции магния, обнаружено некоторое внедрение в позицию кальция, а также появляется линия, характерная для катионов трехвалентного железа в октаэдрическом окружении, что объясняется, вероятно, существованием шпинельных фаз в стеклокристаллическом материале. Анализ мессбауэровских спектров исходных и закристаллизованных шлаковых стекол дает основание считать, что распределение железа в структуре материала зависит от взаимодействия его с окружающими ионами переменной валентности и условиями получения.

Результаты исследований исходных и переплавленных в окислительной среде шлаковых стекол, модельных стекол идентичного состава показали, что определяющим фактором в протекании процессов структурообразования и кристаллизации ферроникелевых шлаковых стекол восстановительной электроплавки является комплексное влияние ионов переходных металлов и восстановительной атмосферы варки. Можно предположить, что в условиях сильного восстановления создается атмосфера, при которой за счет высокой температуры плавки (1500-1600°C) и усиления процессов диффузии образуется общий электронный

заряд, оказывающий поляризующее действие на полианионную сетку расплава (стекла). В результате при этом возможно образование предзародышевых групп, близких по составу к пироксенам (Августиник А.И., Жунина Л.А.). Окислительные же условия варки приводят к некоторому переходу ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} и выделению шпинельных фаз типа магнетита или магнезиохромита (Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д.), обуславливая, по-видимому, гетерогенный характер пироксенообразования. В случае сильно восстановленной среды варки, вероятно, можно говорить о гомогенной кристаллизации, связанной с автокаталитическим действием ионов переходных металлов, присутствующих в шлаковой системе. Высокая температура получения шлакового расплава по сравнению с температурой варки модельных и переплавленных стекол способствует деструкции кремнекислородного каркаса и общей гомогенизации силикатной системы. Поэтому шлаковый расплав легко при закалке переходит в стекло. Кристаллизационные свойства шлакового расплава вследствие его высокой температуры получения несколько хуже, чем у расплава стекла аналогичного состава и структуры, но синтезированного почти на 200 град. ниже. Поэтому в модельных стеклах в отсутствии оксидов примесных металлов предпочтительно образуются более крупные кристаллы пироксена совершенной морфологии. В исходных и переплавленных при 1400°C стеклах вследствие близости их состава к составу сложных пироксенов в результате термообработки формируется мелкокристаллическая структура материала. Можно предположить, что в условиях глубокого восстановления при температурах более 1500°C возможно формирование структурных единиц, проявляющихся при последующем охлаждении в виде пироксеновой фазы, которые не разрушаются при переплаве в окислительной среде при температурах 1400-1420°C. Поэтому, наряду с окислительно-восстановительными условиями плавки, присутствием катионов переходных металлов, склонностью к образованию шпинелей, различия в процессах структурообразования в шлаковых стеклах восстановительной плавки и окислительного переплава должны рассматриваться с учетом различных температурных условий их получения.

Определение технологических параметров получения некоторых силикатных материалов из ферроникелевых шлаков.
Склонность шлакового расплава к образованию материала

стекловидного строения, обладающего высокой кристаллизационной способностью, обусловила основные области использования ферроникелевого шлака (стекловидные и стеклокристаллические литые материалы, керамика, волокна).

Для получения изделий стекловидного строения начальная температура отжига выбрана на 30–50°C ниже температуры размягчения и вне области структурных превращений для обеспечения жесткости каркаса затвердевшей отливки и равна 600–580°C. Равномерное снятие напряжений обеспечивается выдержкой при этой температуре в течение 20–30 мин. и последующим охлаждением материала с заданной скоростью. В условиях Побужского никелевого завода была наработана опытная партия шлаколитых плиток стекловидного строения, высокая химическая устойчивость и водостойкость которых позволяют рекомендовать их для использования в качестве наружной облицовки зданий, стен химических лабораторий и т.п. (устойчивость в 20% HCl –89,6–90%, в 35% NaOH –97%). Экономический эффект от внедрения в производство шлаколитой стекловидной плитки при объеме производства 200 тыс. м² в год составит 57 тыс. руб. Экономический эффект обусловлен использованием недефицитного сырья и экономией топливно-энергетических ресурсов за счет применения огненно-жидких шлаков.

Для получения шлаколитых материалов стеклокристаллического строения выбран двухступенчатый режим термообработки. Первая ступень термообработки равна 750–770°C с выдержкой в течение 30 мин. В этом интервале температур вязкость стекол практически всех составов находится выше значений $10^{7,5}$ Па·с, что превышает предел деформации материала, обеспечивая при этом образование максимального количества шпинельной фазы, стимулирующей кристаллизацию широкоеона. Вторая ступень термообработки выбрана из условия обеспечения максимальной степени закристаллизованности материала, которая обеспечивается при 850–900°C и выдержке в течение 30 мин. Стеклокристаллические шлаколитые материалы, полученные по разработанному режиму, имеют практически мономинеральное широкоеонавое строение с размером фаз 30–50 мкм, обуславливающее высокую химическую устойчивость в агрессивных средах (в 20% HCl –98,9%, в 35% NaOH – 99,2%). Физико-механические свойства стеклокристаллических материалов находятся на уровне каменного литья, поэтому шлаколитые мате-

риалы могут быть рекомендованы в качестве футеровочных и износостойких материалов для различных отраслей промышленности.

Высокая химическая устойчивость отвального ферроникелевого электропечного шлака дисперсностью $-1,0+0,8$ мм (в конц. H_2SO_4 -99,9%, в 20% HCl -99,35%) позволяет рекомендовать его для использования в качестве сырья при производстве кислотоупорного порошка. В отвальном ферроникелевом шлаке содержится до 30% стеклофазы, а кристаллическая фаза представлена в основном пироксенем дендрито-сферолитового строения с размером кристаллов до 1000 мкм. Установлено, что материалы, полученные с использованием 60-80% шлака фракцией 0,01 мм, 40-20% глины и 6-10% полифосфата натрия (сверх 100%) методом полусухого прессования, имеют водопоглощение 7-8%, пористость 14,5-17,5%, прочность при сжатии 58-59 МПа и могут быть использованы для получения керамики строительного назначения. Показано, что прочность спеления компонентов шлакокерамического материала на этапе сушки обусловлена вяжущим действием фосфатной связки, а на этапе обжига - образованием пироксенового материала и спекания последнего в результате взаимодействия остаточной стеклофазы и термодеструктурированного глинистого материала, содержащего каолинитовую и шпинельную фазы. Количество межчастичной прослойки достигает 30% и обеспечивает высокие физико-химические и механические свойства.

Установлено, что на основе расплавов ферроникелевых шлаков могут быть получены волокна трех видов: штапельное (методом вертикального раздува воздухом) диаметром 2-10 мкм; непрерывное - диаметром 8-15 мкм; и грубое - диаметром 100-400 мкм (методом вытягивания). Определено, что шлаковые расплавы, в которых суммарное содержание оксидов кальция и магния не превышает 25%, а содержание диоксида кремния не ниже 54%, относятся к средневязким (Махова М.Ф. и др.) и могут быть рекомендованы для получения непрерывных и грубых шлаковых волокон. Расплавы, содержащие более 25% (в сумме) оксидов кальция и магния относят к маловязким, используемым для производства штапельных волокон. Основные свойства шлаковых волокон находятся на одном уровне с базальтовыми. Однако, показатели химической устойчивости шлаковых волокон значительно выше базальтовых, что обуслов-

лено, по-видимому, высокой упорядоченностью структуры шлаковых расплавов и стекол, а также образованием на поверхности микроструктурной пленки, по составу соответствующей шпинельным образованиям. Свойства шлаковых волокон позволяют рекомендовать их для производства теплоизоляционных, строительных и гидропонных плит, для армирования бетонов взамен металла. В условиях Черниговского комбината строительных материалов и конструкций наработана опытно-промышленная партия шлаковолокнистых прошивных матов, экономическая эффективность производства которых при использовании ферроникелевого шлака может составить 144 тыс.руб. в год за счет снижения стоимости исходного сырья.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. На основе проведенного анализа кристаллизационных возможностей шлаковых расплавов и стекол с использованием кислотно-основных показателей, петрохимического пересчета составов и диаграммы метасиликатов $CaSiO_3 - MgSiO_3 - FeSiO_3$ показано, что основной кристаллической фазой исследуемой шлаковой системы является твердый раствор пироксена диопсид-геденбергитового состава. В результате изучения кинетики структурообразования и кристаллизации в ферроникелевых шлаковых расплавах и стеклах уточнена область кристаллизации расплавов, находящаяся в пределах температур (1275-1290°C) - (1100-1150°C), и шлаковых стекол - в пределах 750-1100°C, которая обеспечивает формирование мелкокристаллического пироксенового материала.

2. Высказано предположение о том, что высокая температура, восстановительная среда, наличие оксидов переходных металлов создают условия для получения шлакового стекла с высокой степенью упорядоченности, в котором фиксируется структура шлакового расплава. Процесс структурообразования в этом случае происходит преимущественно из переохлажденного состояния, формируя материал микроструктурного строения, обусловленного существованием на начальных этапах термообработки (600-700°C) предзародышевых метастабильных групп, близких по составу шпинелям и выполняющих автокаталитическую функцию при дальнейшей кристаллизации пироксена. Установлена взаимосвязь между значения-

ми кислотно-основных показателей шлаковых стекол и изменением параметров низкотемпературной вязкости в процессе термической обработки, что позволило определить оптимальные пределы составов, обеспечивающих получение недеформирующихся стеклокристаллических материалов.

3. Подтверждено, что первичной фазой, выделяющейся из расплава или при термообработке шлакового стекла, являются сложные шпинели типа $(Fe^{2+}, Ni, Co, Mn)(Fe^{3+}, Cr, Ti^{3+})_2 O_4$, образованием которых способствует наличие в шлаке активных катионов переходных металлов. В качестве вторичной фазы образуются твердые растворы пироксена типа $(Ca, Na)(Mg, Fe, Al)(Al, Si)_2 O_6$. Максимальное количество шпинельной фазы образуется при температурах 750-770°C, пироксеновая фаза имеет наиболее совершенную структуру в области температур 850-900°C. Высокая степень закристаллизованности, мелкокристаллическая структура свидетельствуют об отсутствии необходимости введения инициаторов кристаллизации.

4. Расчет параметров элементарных ячеек решеток шпинелей и пироксенов выявил искажение решеток кристаллов, обусловленное в случае шпинелей образованием метастабильных хроматнетитовых структур, а в случае пироксена - смещением катионов $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}$ из своих позиций в результате избыточного эффективного заряда ионов Al^{3+} , частично замещающих ион Mg^{2+} с образованием чермакита и твердых растворов метасиликатов сложного состава. При температурах 850-900°C достигается наибольшая степень приближения параметров решетки к данным для природного диопсида.

5. Методом мессбауэровской спектроскопии определено, что на начальных стадиях термообработки шлакового стекла катионы двухвалентного железа концентрируются в октаэдрических позициях, участвуя в формировании как шпинельных, так и пироксеновых образований. В шлаковых стеклах с завершившимся структурообразованием катионы двухвалентного железа распределяются в структуре пироксена между шести- и восьмикординатными позициями, участвуя в формировании геденбергитовой составляющей. Катионы трехвалентного железа занимают только октаэдрическое положение и, по-видимому, входят в состав шпинелей.

6. Определены параметры получения литых стекловидных и стеклокристаллических шлаковых материалов, не испытывающих

деформации в процессе термообработки и обеспечивающие при кристаллизации шлакового стекла формирование пироксеновой кристаллической фазы мелкозернистого строения. Стяг стекловидных плиток рекомендуется проводить при 580–600°C в течение 20–30 мин. с последующим медленным охлаждением. Полуценные шлаколитые материалы стекловидного строения могут быть использованы как изделия архитектурно-строительного назначения. Материал стеклокристаллического строения следует термообработать по двухступенчатому режиму: I ступень – 750–770°C, нагрев со скоростью 10–15 град/мин. до II ступени – 850–900°C, выдержка на каждой ступени 20–30 мин. Высокие показатели физико-химических свойств шлаколитых стеклокристаллических материалов позволяют рекомендовать их для работы в агрессивных средах, а также в качестве конструкционного материала в строительстве.

7. Ферроникелевые отвалы (огненно-жидкие) шлаки пригодны для получения минеральных волокон различных видов (штапельных, непрерывных, грубых), обладающих улучшенными физико-механическими и химическими свойствами по сравнению с базальтовыми. Оптимальные технологические режимы получения штапельного волокна типа ВРВ следующие: температура печи 1420°C, температура фидера 1400°C, температура струи 1260°C, давление воздуха 6 атм. Шлаковые волокна могут быть рекомендованы для изготовления теплоизоляционных материалов, гидропонных и строительных плит, для армирования бетонов взамен металла.

8. Установлена возможность получения керамических материалов на основе отвалного электропечного ферроникелевого шлака (60–80%), глины (20–40%) и полифосфата натрия (5–10%). Определены режимы получения: сушка в течение 30 мин. при 100°C, обжиг при 900–950°C в течение 20–30 мин. Шлакокерамические материалы обладают высокой прочностью и плотностью, низким водопоглощением и нормальной пористостью. В формировании структуры шлакокерамического материала значительная роль принадлежит процессу пироксенообразования, происходящему в шлаковом стекле во время обжига. Разработанные составы шлакокерамических композиций могут быть использованы для получения керамики строительного назначения.

9. Техническая возможность получения перечисленных

силикатных материалов из ферроникелевых электропечных шлаков подтверждена наработкой опытных и опытно-промышленных партий образцов и изделий, при организации массового производства которых достигается ощутимый экономический эффект в народном хозяйстве страны за счет снижения стоимости и уменьшения энергозатрат на изготовление, а также социальный эффект за счет вовлечения в сферу материального производства ферроникелевых шлаков, являющихся отходами промышленности.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Хан Б.Х., Митцев С.Г., Кравченко И.А., Бурочкин А.Е., Старых П.В., Соколов Д.А. Производство литых изделий из электропечного шлака. - Строительные материалы и конструкции, 1984, № 2, с.18-19.

2. Хан Б.Х., Кравченко И.А. Кристаллизационные свойства ферроникелевых шлаковых стекол. - В кн.: Тез.докл.УП национал. конф. "Стекло и тонкая керамика". Варна, 1984, с.30.

3. Хан Б.Х., Кравченко И.А., Смирнов В.Г. Исследование вязкости шлаковых стекол. - Киев, 1984. -15 с. - Рукопись представлена Ин-том проблем литья АН УССР. Деп. в ВИНТИ 16 окт. 1984г., № 6736-84.

4. Хан Б.Х., Кравченко И.А., Богатырева Ж.Д., Хоружий В.Я. Кристаллизационные свойства стекол на основе ферроникелевых шлаков. - Стекло и керамика, 1985, № 2, с.4-6.

5. Хан Б.Х., Кравченко И.А., Горшков В.А. Рентгенографическое исследование механизма катализированной кристаллизации ферроникелевых шлаков. - Киев, 1985. -19 с. - Рукопись представлена Ин-том проблем литья АН УССР. Деп. в ВИНТИ 18 марта 1985г., № 1929-85.

6. Племянников Н.Н., Кравченко И.А. Определение температуропроводности силикатных расплавов. - Строительные материалы и конструкции, 1985, № 2, с.33.

7. Хан Б.Х., Ефимов Г.В., Кравченко И.А., Ильченко А.И. Перспективы использования ферроникелевого отвального шлака в производстве керамических материалов. - В кн.: Реф.сб. ВНИИЭСМ, серия II, 1985, № 7, с.3-5.



МПСМ УССР ЗАК. № 462 ТИР. 1177 КИЕВ 1986г. 5026037