

УДК 666.1+622:502.4

*М.М. Племянніков, Н.В. Жданюк***ФЕРОСИЛКАТНІ СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ
РУДОЗБАГАЧЕННЯ****Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського», м. Київ, Україна**

Показана можливість утилізації відходів збагачення залізних руд за «скляною» технологією. Розроблено склади нових склокристалічних матеріалів з високими технологічними та декоративними властивостями. Вивчено вплив добавок Al_2O_3 , MgO і Na_2O до відходів рудозбагачення на технологічні характеристики синтезованого скла і продуктів його кристалізації. Оптимальні температури синтезу, відпалу та кристалізації зразків скла у системах $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ та $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ складають $1450\pm 10^\circ\text{C}$, $500-600^\circ\text{C}$ та $700-800^\circ\text{C}$, відповідно. Встановлено, що в залежності від окисно-відновних умов кристалізації стекел у системі $(\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ утворюються різні залізовмісні фази: в окисних умовах – гематит (Fe_2O_3), егіриніт ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$), у відновних – вюстит (FeO) та фаяліт ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$). У системі $(\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ при окисних і відновних умовах кристалізації формуються однакові кристалічні фази: олівін ($2(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$), герцин ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), метасилікат заліза ($\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$). Показано, що кристалізація зразків у відновних умовах дозволяє одержати матеріали з вищими значеннями мікротвердості. Доведено, що поверхневий шар стекел і склокристалічних матеріалів має меншу мікротвердість, ніж їх глибинні шари.

Ключові слова: хвости збагачення руд, склокристалічний матеріал, мікротвердість, рентгенофазовий аналіз, залізовмісні мінерали.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-95-103

Вступ

На даний час у Дніпропетровській області накопилось 9,1 млрд т відходів, 8,6 млрд т з яких утворилося внаслідок роботи гірничо-збагачувальних комбінатів Кривбасу. Значну частину цих відходів становлять продукти перероблення залізовмісних кварцитів, так званих хвостів рудозбагачення, що складаються у відвалах під відкритим небом [1]. Хвостосховища – це один з найбільш небезпечних об'єктів гірничого виробництва, які навіть після виведення з експлуатації становлять потенційну загрозу для навколишнього середовища [2].

Хвости рудозбагачення, хоч і є відходами, але мають високу ресурсну цінність. У їх складі присутні SiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Na_2O , тощо. На даний час накопичений певний досвід використання залізовмісних відходів для виробництва будівельних матеріалів, у тому числі скла та склокристалічних матеріалів [3–7]. Вра-

ховуючи, що хвости рудозбагачення суттєво відрізняються від традиційної сировини за мінеральним та хімічним складом, їх використання у технологічних процесах виробництва скла та склокристалічних матеріалів обмежене. Це обумовлено тим, що вміст оксидів заліза у склі може перевищити десять і більше відсотків у порівнянні з традиційними стеклами [4–7]. Сучасна наука не має в своєму розпорядженні достатніх даних про роль і поведінку оксидів заліза в силікатних розплавах, коли їх вміст перевершує згадані величини. Тому дослідження фізико-хімічних властивостей стекел і склокристалічних матеріалів, одержаних на основі хвостів рудозбагачення, а також питань технології їх виробництва є актуальною задачею.

Метою даної роботи є вивчення можливості утилізації відходів збагачення залізних руд за скляною технологією та одержання стекел і ситалів, в яких оксиди заліза знаходяться в підвищеній кількості.

Існує точка зору, що оксиди заліза можуть відігравати двояку роль у формуванні структури скла в залежності від його ступеня окиснення. Так, Fe^{3+} може заміщати Si^{4+} в кремній-кисневих тетраедрах, знаходячись у тетраедричній координації по кисню. Таким чином, залізо(III) оксид у вигляді залізо-кисневих тетраедрів вбудовується у тримірну сітку кремній-кисневих тетраедрів, не руйнуючи її, і відіграє роль типового склоутворювача. Продуктами кристалізації мають бути феросилікати. У розплаві іони тривалентного заліза утворюють комплексні аніони FeO_2^- , $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ [8].

Залізо(II) оксид у склі має значення типового модифікатора (аналогічно до MgO або CaO). Іони Fe^{2+} залишаються за межами кремній-кисневих тетраедрів, знаходяться в октаедричній координації з кисню та мають те ж значення, що й інші модифікатори, наприклад: Mg , Na і таке інше. Розташувшись навколо аніонів, вони компенсують їх негативні заряди, при цьому самі не входять в їх аніонну структуру, що приводить до утворення немісткових атомів кисню та деполаризації тривимірної кремній-кисневої сітки. Іони двовалентного заліза в розплаві можуть бути лише в формі двозарядних катіонів [8].

На підставі наведеної гіпотези можна зробити висновок, що Fe_2O_3 підвищує, а FeO знижує в'язкість силікатного розплаву. Ця точка зору знаходить і експериментальне підтвердження.

Визначити співвідношення оксидів Fe_2O_3 і FeO в силікатних розплавах за різних температур важко в силу оборотності рівноваги $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{FeO}$. Тому вміст цих оксидів дослідники часто перераховують на залізо(III) оксид або залізо(II) оксид. В силу зазначених причин дані різних авторів з вивчення в'язкості розплавів, що містять оксиди заліза і відносяться до одних і тих же систем, часто є не порівняними.

Питання валентного стану заліза в технології скла позначається в двох аспектах:

– кольоровість скла, градації кольору від жовтого (Fe_2O_3) до синього (FeO), з проміжним зеленим ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$);

– теплофізика скла, здатність пропускати теплове інфрачервоне випромінювання.

Вичерпну інформацію про стан заліза в першому випадку надає спектральний аналіз у видимому діапазоні. В другому випадку принципове значення відіграє спектральне дослідження пропускання в ближньому інфрачервоному діапазоні. Сильна смуга поглинання FeO при $\lambda = 1,1$ мкм істотно знижує ефективну теплопровідність стекел при температурах варіння,

вироблення та формування, що необхідно враховувати під час розробки відповідних температурних параметрів [9,10].

При високому вмісті у силікатному розплаві оксидів заліза спектральні методи непридатні, але валентний стан заліза може бути визначено непрямым шляхом – методом рентгенофазового аналізу кристалічних фаз, що утворюються при кристалізації таких стекел. Ця проблема стала предметом вивчення в даній роботі.

Методика експерименту

Предметом дослідження були відходи збагачення залізної руди Криворізького гірничозбагачувального комбінату, так звані хвости рудозбагачення.

Об'єкт дослідження – залежність фазового складу, мікротвердості скла та склокристалічних матеріалів на основі відходів рудозбагачення від окисно-відновних умов їх кристалізації.

Синтез скла та склокристалічних матеріалів на основі хвостів рудозбагачення здійснювався шляхом додаткового введення в шихту оксидів Na_2O , Al_2O_3 та MgO . Ці оксиди вводили у вигляді Na_2CO_3 , Al_2O_3 та MgCO_3 , відповідно. Для отримання скла компоненти подрібнювали, просіювали та відбирали фракцію $\leq 0,5$ мм. Варіння здійснювалася в шамотних тиглях ємністю 250 мл у лабораторній силітовій печі. Температура синтезу скла становила $1450 \pm 10^\circ\text{C}$.

Відпал зразків відбувався у муфельній печі при температурі $550\text{--}600^\circ\text{C}$ протягом 2 годин. Синтезоване скло піддавалося направленій кристалізації у силітовій печі в окисних і відновних умовах з однотипним для всіх зразків режимом в інтервалі температур $700\text{--}800^\circ\text{C}$ та витримання протягом 1 години. Окисні та відновні умови кристалізації реалізовувалися в двокамерній прямокутній кюветі виготовленій з шамотної маси. В одній камері розміщували дослідні зразки, в іншій – калій перманганат для створення окисного середовища або кокс – для отримання відновного середовища. Камери кювети мали спільний газовий простір, а сама кювета герметично закрита, що обмежило газообмін з порожниною печі.

Варильну здатність скла, агресивність скломаси стосовно шамоту, оцінку рельєфу поверхні та оцінку декоративних властивостей одержаних матеріалів проводили візуально за методикою описаною у статті з деякими змінами [5].

Фазовий склад склокристалічних матеріалів досліджували методом рентгенофазового аналізу, який здійснювався на дифрактометрі ДРОН 3М. Рентгенівська трубка: CuK_α

($U=30$ кВ). Ідентифікацію фаз здійснювали за допомогою картотеки ICDD.

Мікротвердість пластинок скла та склокристалічних матеріалів вимірювали за методом Віккерса на мікротвердомірі ПМТ-4. Мікротвердість визначали за величиною відбитка, нанесеного індентором. Як індентор використовували чотиригранну алмазну пірамідку з кутом при вершині 136° (рис. 1). Ця пірамідка плавно вдавлюється в зразок при навантаженні $P=(0,05-0,5)$ Н.

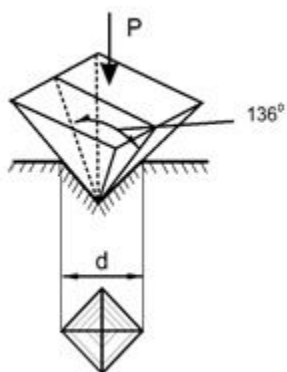


Рис. 1. Нанесення відбитка алмазною пірамідкою

Мікротвердість розраховується як відношення прикладеного навантаження P до площі поверхні відбитка S :

$$H = \frac{P}{S}$$

З геометрії відбитку випливає:

$$S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} = \frac{d^2}{1,854}$$

Тоді розрахункова формула набуває наступного вигляду:

$$H = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}$$

Діагональ відбитка d вимірюється за допо-

могою мікроскопа, встановленого на приладі. За даними навантаження на індентор (P) і розрахованою мікротвердістю (H) вона може бути оцінена глибиною занурення пірамідки індентора (h):

$$h = \frac{\sqrt{1,854 \cdot P}}{2\sqrt{2} \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}$$

Результати та обговорення

Хвости рудозбагачення гірничо-збагачувальних комбінатів Криворізького басейну можуть бути віднесені до фери- і феросилікатних систем. Сумарний вміст оксидів заліза перевищує 15%. Основний компонент хвостів – кремній(IV) оксид. У невеликих кількостях також присутні оксиди лужноземельних металів та алюміній оксид. Хімічний склад хвостів рудозбагачення наведено в табл. 1.

З огляду на переважний вміст кремнезему і оксидів заліза даний склад хвостів можна розглядати як псевдо-бінарну систему. Цілком очевидно, що дана система буде надзвичайно тугоплавкою. Тому потрібна підшихтовка хвостів рудозбагачення компонентами, що покращать варильні та формувальні властивості силікатного розплаву. Як добавки обрано Na_2O , MgO , Al_2O_3 . В експериментах перший оксид вводився содою Na_2CO_3 , два інших оксиди вводилися в чистому вигляді.

У роботі вивчалася можливість одержання силікатних розплавів в двох багатокомпонентних системах, кожна з яких можна представити у вигляді просторової фігури – тетраедра. Верхня вершина тетраедра – $(\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Вершина позаду – SiO_2 , ліворуч – Al_2O_3 , праворуч – Na_2O або MgO .

Таким чином, варіюючи вмістом кількості хвостів, а також оксидів натрію, алюмінію і магнію, у обох випадках будемо отримувати склади, що лежать на площині похилого перерізу тетраедра, що проходить через ребро основи з різними комбінаціями Al_2O_3 і Na_2O або MgO і

Таблиця 1

Хімічний склад хвостів рудозбагачення в перерахунку на оксиди, мас.%

SiO_2	FeO	Fe_2O_3	MgO	CaO	Al_2O_3	SO_2	P_2O_5	Інше	ВПП*	Σ
63,1	8,18	6,99	5,44	3,58	0,89	0,23	0,15	0,42	11,02	100

*Примітка: ВПП – втрати при прожарюванні.

перетинає ребро бінарної системи: $\text{SiO}_2-(\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3)$ в точці «Х». Ця точка відповідає постійному співвідношенню оксидів: $\text{SiO}_2/(\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3)$, що містяться в прожареному залишку хвостів. Для отримання систематизованих даних властивостей силікатних розплавів поле похилого перерізу розбите на трикутну сітку з кроком по кожному компоненту 10%. Для кожної системи обрано 15 складів (рис. 2).

У хвостах рудозбагачення містяться всі ті компоненти, які так чи інакше присутні в більшості промислових стекел. Виняток складають FeO і Fe_2O_3 . Відомо, що можливість їх співіснування визначається рівновагою $\text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$, стан якої має залежати від окисно-відновлювального потенціалу газового середовища впродовж високотемпературної обробки скла і склокристалічних матеріалів. З метою вивчення рівноваги у системі $\text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ був виконаний гравіметричний аналіз зразків в окисних та відновлювальних умовах їх випалу.

Випал в окислювальних умовах показав зростання маси на $\sim 0,9\%$. Випал у відновлювальних умовах засвідчив втрату маси на $\sim 0,7\%$. Це приблизно відповідає стехіометрії практично повного зсуву рівноваги з урахуванням вмісту оксидів заліза у хвостах (табл. 1). Є всі підстави стверджувати, що така чутливість валентного стану заліза від редокс-потенціала середовища може обумовити розмаїття процесів склоутворення та отримання продуктів кристалізації з різним мінералогічним складом.

Критерії оцінювання технологічних і деко-

ративно-експлуатаційних властивостей синтезованих матеріалів наведені у табл. 2.

Дослідження підтвердили, що вироби з такого скла можуть формуватися методом відливання в форму або прокату. Отримані стекла мають, як правило, гладку глянцевою поверхню. Всі склади мають підвищену схильність до кристалізації з утворенням макроліквіційних систем.

Аналіз отриманих даних показав, що зразки № 5, 8, 12 системи $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ мають високі технологічні та декоративні властивості. У системі $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ такими є зразки № 5, 6, 10.

Результати оцінки технологічних і декоративних властивостей отриманих матеріалів зведені в табл. 3 та 4.

Рентгенофазовий аналіз проводився для складів № 5 систем $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ та $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. Результати досліджень наведені на рис. 3 і рис. 4.

Для всіх зразків характерні полімінеральність та високий ступінь закристалізованості. Розшифровка дифрактограм проводилася в першому наближенні тільки по домінуючим пікам, з метою пошуку та ідентифікації залізовмісних мінералів. У системі $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ при окисних умовах кристалізації в кристалічній фазі домінують гематит (Fe_2O_3) та егіриніт ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). З алюмосилікатів можна припустити присутність нефеліна ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). При відновлювальних умовах кристалізації в кристалічній фазі домінують вюстит (FeO) і фаяліт ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). З алюмосилікатів присутній

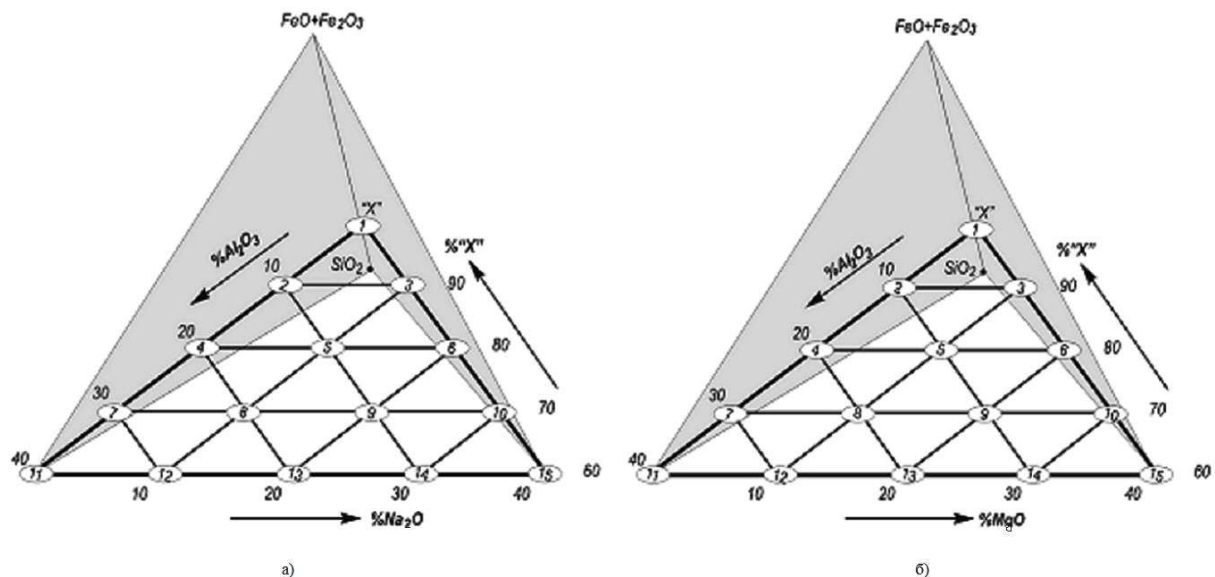


Рис. 2. Склади чотирикомпонентних систем, що досліджуються: а – $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$; б – $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$

Таблиця 2

Критерії оцінки технологічних і декоративно-експлуатаційних властивостей зразків

Бали	Оцінювання
Критерії оцінювання варильної здатності скла	
0	Гомогенний силікатний розплав не може бути одержаний при прийнятних температурах
1	Гомогенний силікатний розплав імовірно може бути одержаний, але для цього необхідні більш високі температури і більш тривалий час
2	Гомогенний силікатний розплав може бути одержаний при температурі 1500 ⁰ С протягом двох годин
3	Гомогенний силікатний розплав може бути одержаний при температурі 1400 ⁰ С протягом двох годин
Критерії оцінювання агресивності скломаси по відношенню до шамоту	
0	Взаємодія відсутня
1	Взаємодії розплаву з вогнетривом слабка
2	Під час варіння відбувається потоншення тигля з ризиком витікання розплаву
Критерії оцінювання рельєфу поверхні отриманих матеріалів	
0	Поверхня ідеально вогненно-полірована
1	Поверхня злегка хвиляста
2	Поверхня має шорстку текстуру
3	Дуже сильне викривлення поверхні
Оцінювання декоративних властивостей одержаних матеріалів	
0	Декоративні властивості відсутні
1	Декоративні властивості слабкі
2	Декоративні властивості на рівні відомих
3	Декоративні властивості відрізняються новизною
Можливість формування методом прокату	
+	Формування можливе
-	Формування не можливе

Таблиця 3

Оцінка технологічних і декоративно-експлуатаційних властивостей системи (Fe₂O₃-FeO)-SiO₂-Al₂O₃-Na₂O

Номер точки	Склад, %			Варильна здатність	Агресивність розплаву	Можливість формування	Рельєф поверхні скло/ситал	Декоративні властивості: скло/ситал
	«Х»	Al ₂ O ₃	Na ₂ O					
1	100	0	0	0	0	-	-	-
2	90	10	0	0	0	-	-	-
3	90	0	10	2	0	+	0/1	1/0
4	80	20	0	1	1	+	1/1	0/1
5	80	10	10	3	0	+	0/0	2/3
6	80	0	20	3	1	+	0/2	1/0
7	70	30	0	0	0	-	-	-
8	70	20	10	3	0	+	0/0	2/3
9	70	10	20	3	0	+	1/1	0/0
10	70	0	30	3	1	+	1/3	0/0
11	60	40	0	0	0	-	-	-
12	60	30	10	3	1	+	0/0	2/2
13	60	20	20	2	1	+	1/1	2/0
14	60	10	30	3	1	+	1/1	0/0
15	60	0	40	3	1	+	1/3	0/0

альбіт (Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂). Таким чином, при окисних умовах утворюються мінерали з Fe³⁺, при відновлювальних – Fe²⁺.

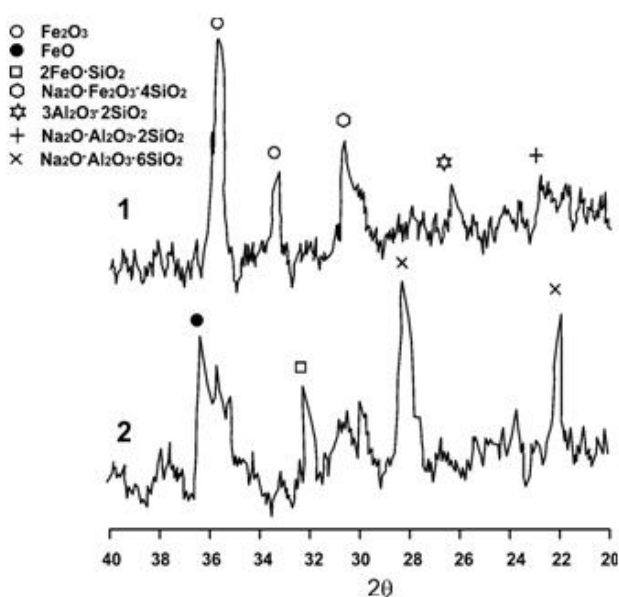
В системі (Fe₂O₃-FeO)-SiO₂-Al₂O₃-MgO

при окислювальних і відновних умовах кристалізації спостерігаються одні і ті ж кристалічні фази: олівіні 2(Mg,Fe)O·SiO₂, герцин FeO·Al₂O₃, метасилікат заліза FeO·SiO₂ і шпінель MgO·Al₂O₃.

Таблиця 4

Оцінювання технологічних і декоративно-експлуатаційних властивостей системи $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$

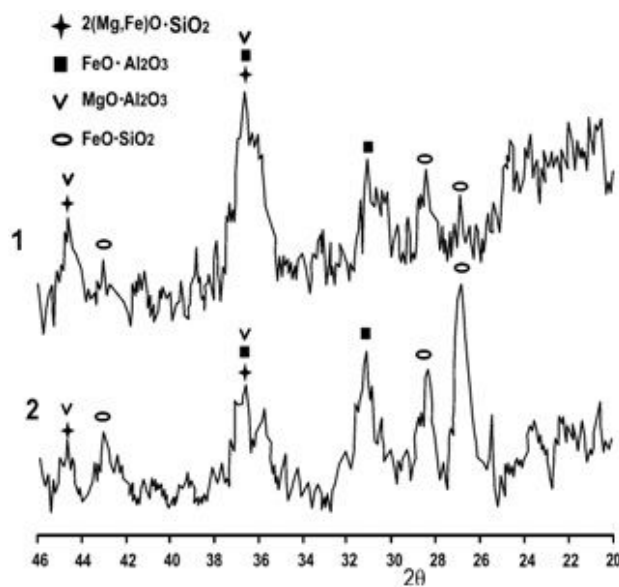
Номер точки	Склад, %			Варильна здатність	Агресивність розплаву	Можливість формування	Рельєф поверхні скло/ситал	Декоративні властивості: скло/ситал
	"X"	Al_2O_3	MgO					
1	100	0	0	0	0	–	–	–
2	90	10	0	0	0	–	–	–
3	90	0	10	0	0	–	–	–
4	80	20	0	1	1	+	1/1	0/1
5	80	10	10	3	1	+	0/0	1/3
6	80	0	20	3	2	+	0/0	1/3
7	70	30	0	0	0	–	–	–
8	70	20	10	3	1	+	0/0	1/2
9	70	10	20	0	0	–	–	–
10	70	0	30	3	2	+	0/1	1/3
11	60	40	0	0	0	–	–	–
12	60	30	10	2	0	+	0/2	1/0
13	60	20	20	0	0	–	–	–
14	60	10	30	0	0	–	–	–
15	60	0	40	3	2	+	0/3	1/2

Рис. 3. Дифрактограма систем $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$:

1 – окисні умови; 2 – відновні умови

Таким чином, при окисних та відновних умовах кристалізації утворюються тільки мінерали з іоном Fe^{2+} . Єдина відмінність полягає в тому, що при відновлювальних умовах кристалізації рефлекси мінералів з іоном Fe^{2+} більш інтенсивні.

Присутність мінералів з іоном Fe^{3+} в першій системі і його відсутність в другій може бути

Рис. 4. Дифрактограма систем $(\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$:

1 – окисні умови; 2 – відновні умови

пояснено тим, що в першому випадку скляна матриця більш лужна, у другому – більш кисла. Як відомо, у лужному середовищі елементи зі змінною валентністю, яким є залізо, мають тенденцію переходити в більш високий ступінь окиснення.

Незвичайні декоративні властивості деяких одержаних зразків обумовлені особливими фізико-оптичними властивостями найтоншої повер-

хневої плівки, що утворюється в ході спрямованої кристалізації. Залізовмісні кристалічні фази утворюють плівку на поверхні виробу, товщина якої сумірна з довжинами хвиль видимого діапазону. Про це свідчить ефект іризації за рахунок інтерференції світла (рис. 5,а). У деяких випадках поверхня може характеризуватися ильним металічним блиском. Це може мати місце при кристалізації в поверхневому шарі гематиту, який має показник заломлення $n \approx 3$, що обумовить високий коефіцієнт відбиття. Хвилястість поверхні, колірна палітра і блиск обумовлює декоративні властивості таких виробів.

Після кристалізації поверхня зразка набуває виражених рельєфних форм. Через попередню макроліквіацію розплавів і різну розчинність оксидів заліза в макрогетерогенному розплаві, на поверхні виробу можуть утворюватися наперед не прогнозовані візерунки з різнобарвними відтінками: чорним, сірим, червоно-бурим, зеленим, що свідчить про присутність у їх поверхневому шарі залізовмісних кристалічних фаз (рис. 5,б).



Рис. 5. Зразки скла (а) та склокристалічного матеріалу (б)

Певні висновки про стан поверхневого шару можуть бути зроблені в ході дослідження його мікротвердості. Стан поверхні зразків після кристалізації оцінювався в 0 і 1 бал (табл. 3, 4). Вплив окисно-відновного середовища під час кристалізації стекел та навантаження на індентор (50 та 100 г) на їх мікротвердість наведені на рис. 6.

У практиці дослідження мікротвердості стекел і склокристалічних матеріалів методом вдавнення алмазної пірамідки вважається, що вимірювана мікротвердість не залежить від сили тиску алмазної пірамідки на скло або склокристалічний матеріал. Застосування алмазної пірамідки забезпечує геометричну подібність відбитків при різних навантаженнях, внаслідок чого визначена мікротвердість у великому діапазоні навантажень практично не залежать від їх величини. Але існують роботи, в яких показано, що мікрот-

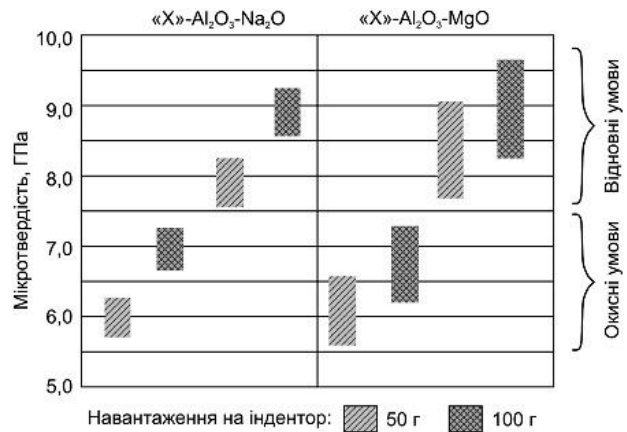


Рис. 6. Залежність мікротвердості від величини навантаження на індентор та окисно-відновних умов під час кристалізації

вердість може залежати від навантаження, що прикладається до індентора, що свідчить про те, що поверхневий шар має меншу мікротвердість, ніж глибинні шари зразка. Для пірамідального індентора Віккерса із збільшенням навантаження твердість зменшується [11–13]. Результати досліджень мікротвердості зразків підтверджують, що збільшення навантаження на індентор в усіх випадках приводить до збільшення уявної мікротвердості. Очевидно, що поверхневий шар має меншу мікротвердість, ніж глибинні шари зразка.

Суттєвий вплив на значення мікротвердості має окисно-відновний характер середовища під час кристалізації зразків. В усіх випадках зразки, закристалізовані у відновних умовах, мають значно вищу уявну мікротвердість, ніж зразки, закристалізовані в окисних умовах. Це пояснюється утворенням мінералів, що містять Fe²⁺: вюстит (FeO), фаяліт (2FeO·SiO₂), олівін (2(Mg,Fe)O·SiO₂, герцин FeO·Al₂O₃, метасилікат заліза FeO·SiO₂, що корелює з даними рентгенофазового аналізу.

За результатами дослідження мікротвердості можливо орієнтовно визначити товщину поверхневого модифікованого шару (рис. 7).

Якщо припустити, що уявна мікротвердість кількісно збільшується при переході навантаження від 50 г до 100 г, то умовна товщина поверхневого шару у зразках може бути оцінена у 20–24 мкм.

Висновки

Комплексне дослідження склоутворення у системах (Fe₂O₃–FeO)–SiO₂–Al₂O₃–Na₂O та (FeO–Fe₂O₃)–SiO₂–Al₂O₃–MgO підтвердило можливість отримання при температурі варіння

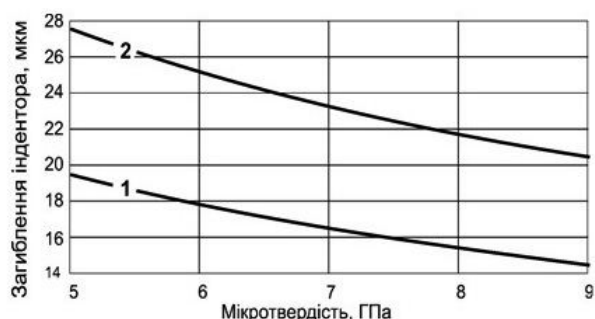


Рис. 7. Визначення заглиблення індентора на підставі розрахованої мікротвердості і прикладеного навантаження на індентор: 1 – 50 г; 2 – 100 г

1450⁰C протягом двох годин кондиційних скляних розплавів із задовільною агресивністю щодо шамотних вогнетривів.

В залежності від окисно-відновних умов кристалізації стекел у системі (Fe₂O₃–FeO)–SiO₂–Al₂O₃–Na₂O утворюються залізовмісні фази: гематит (Fe₂O₃), егірінит (Na₂O·Fe₂O₃·4SiO₂) в окисних умовах та вюстит (FeO), фаяліт (2FeO·SiO₂) у відновних умовах. У системі (Fe₂O₃–FeO)–SiO₂–Al₂O₃–MgO при окислювальних і відновних умовах кристалізації спостерігаються одні і ті ж кристалічні фази: олівін (2(Mg,Fe)O·SiO₂), герцин FeO·Al₂O₃, метасилікат заліза FeO·SiO₂. Залізовмісні кристалічні фази утворюють на поверхні зразків тонку плівку, товщина якої порівняна з довжинами хвиль видимого діапазону. Про що свідчить ефект іризації за рахунок інтерференції світла.

Термообробленням стекел даних систем у відновлювальних умовах приводить до зростання мікротвердості за відношенням до вихідних стекел. Також доведено, що на поверхні скла утворюється вельми тонкий поверхневий шар, мікротвердість якого менша, ніж у більш глибинних шарів.

Таким чином, здійснені дослідження підтвердили, що відходи рудозбагачення можуть бути утилізовані за «скляною» технологією. Для одержання оздоблювальної плитки з високими декоративними властивостями, можливо використовувати скляну шихту, яка містить до 40% хвостів рудозбагачення. Дана технологія може бути реалізована на будь-якому підприємстві скляної галузі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сметана О.М., Сметана Н.А. Літогеохімічна концепція поводження з відходами збагачення руд // Екологія і природокористування. – 2011. – № 14. – С.178-184.
2. Иенатова А.М. Алгоритм исследования техногенного сырья для производства волокна и литых заготовок петруггическим рециклигом // Научно-техн. вестн. Поволжья. – 2013. – № 4. – С.160-165.
3. Piatak N.M., Parsons M.B., Seal R.R. Characteristics and environmental aspects of slag: a review // Appl. Geochem. – 2015. – Vol.57. – P.236-266.
4. Возможности и перспективы использования отходов горнопромышленного комплекса для получения стекла и стеклокристаллических материалов / Суворова О.В., Макаров Д.В., Мелконян Р.Г., Макарова И.В. // Экология промышленного производства. – 2011. – № 1. – С.54-60.
5. Племянников М.М., Жданюк Н.В. Вивчення можливості утилізації відходів металургійних виробництв для отримання склокристалічних матеріалів // Nor. J. Dep. Int. Sci. – 2020. – Vol.1. – P.51-58.
6. Мелконян Р.Г. Исследование возможности и перспективы использования отходов стекла и горнопромышленного комплекса для получения стеклокристаллических материалов // Горный информ.-аналит. бюл. – 2015. – № S1. – С.631-648.
7. Мелконян Р.Г., Суворова О.В., Макаров Д.В. Опыт и перспективы использования отходов горно-металлургического комплекса для получения стекел и стеклокристаллических материалов // Вестн. Кольского научн. центра РАН. – 2016. – № 24. – С.81-88.
8. Шелудяков Л.Н. Состав и структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. – Алма-Ата: Наука, 1980. – 155 с.
9. Krupa A.A., Plemannikov N.N., Fal'kovskaya T.I. High-temperature integral absorption in glasses // Glass Ceram. – 2001. – Vol.58. – P.88-92.
10. Племянников М.М., Крупа А.А. Хімія та теплофізика скла. – К.: НТУУ «КПІ», 2000. – 560 с.
11. Chen S.H., Soh A.K. The capillary force in micro- and nano-indentation with different indenter shapes // Int. J. Solid. Struct. – 2008. – Vol.45. – P.3122-3137.
12. Nabarro F.R.N., Shrivastava S., Luyckx S.B. The size effect in microindentation // Philos. Mag. – 2006. – Vol. 86. – No. 25-26. – P.4173-4180.
13. Мильман Ю.В., Дуб А.А., Голубенко С.Н. Масштабная зависимость твердости и характеристики пластичности, определяемой при индентировании // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – № 8. – С.3-10.

Надійшла до редакції 22.09.2020

FERROSILICATE GLASS CERAMICS BASED ON WASTES FROM ORE CONCENTRATION*M.M. Plemannikov, N.V. Zhdaniuk****National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine*****e-mail: zhdanyukn.kpi@gmail.com**

We showed in this work that there is a possibility of recycling the wastes derived from iron ore concentration by using glass technology. The compositions of new glass ceramics with high technological and decorative properties were developed. The influence of Al_2O_3 , MgO and Na_2O additives to the waste from ore concentration on the parameters of the synthesized glass and its crystallization products was studied. The optimal temperatures of synthesis, annealing and crystallization of glass samples in the systems $(Fe_2O_3-FeO)-SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ and $(Fe_2O_3-FeO)-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ were shown to be $1450 \pm 10^\circ C$, $500-600^\circ C$ and $700-800^\circ C$, respectively. It was established that the redox conditions of crystallization of glasses in the system $(FeO-Fe_2O_3)-SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ strongly affect the nature of the iron-containing phases that are formed: oxidative conditions favors the formation of hematite (Fe_2O_3) and aegirinite ($Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$), whereas reducing conditions contributes to the formation of wustite (FeO) and fayalite ($2FeO \cdot SiO_2$). In the system $(FeO-Fe_2O_3)-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ under both oxidative and reducing conditions of crystallization, the same crystalline phases appear: olivine ($2(Mg,Fe)O \cdot SiO_2$), hercin ($FeO \cdot Al_2O_3$) and iron metasilicate ($FeO \cdot SiO_2$). It was shown that the crystallization of samples under reducing conditions allows producing materials with higher microhardness. The surface layer of glasses and glass ceramics exhibited less microhardness than their deep layers.

Keywords: tails of ore concentration; glass ceramic; microhardness; X-ray phase analysis; iron-containing minerals.

REFERENCES

1. Smetana OM, Smetana NA. Litogeokhimichna kontseptsiya povodzhennya z vidkhhodamy zbagachenn'ya rud [Lithochemical concept of using the waste from ore concentration]. *Ekologiyai Pryrodokorystuvannya*. 2011; 14: 178-184. (in Ukrainian).
2. Ignatova AM. Algoritm issledovaniya tekhnogenogo syr'ya dl'ya proizvodstva volokna I litykh zagotovok petrugicheskim retsiklingom [Algorithm for studying technogenic raw materials to produce fiber and cast billets by petrugical recycling]. *Nauchno-Tekhnicheskii Vestnik Povolzh'ya*. 2013; 4: 160-165. (in Russian).
3. Piatak NM, Parsons MB, Seal II RR. Characteristics and environmental aspects of slag: a review. *Appl Geochem*. 2015; 57: 236-266. doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.04.009.
4. Suvorova OV, Makarov DV, Melkonyan RG, Makarova IV. Vozmozhnosti i perspektivy ispol'zovaniya otkhodov gornopromyshlennogo kompleksa dl'ya polucheniya stekla i steklokristallicheskih materialov [Opportunities and prospects of the use of wastes derived from mining industry to produce glass and glass ceramics]. *Ekologiya Promyshlennogo Proizvodstva*. 2011; 1: 54-60. (in Russian).
5. Plemiannikov MM, Zhdaniuk NV. Vyvchennia mozhyvosti utylizatsii vidkhdov metalurgiiynykh vyrobnytstv dl'ya otrymannya sklokystalichnykh materialiv [Study of the possibility of recycling waste of metallurgical products for receipt of glass crystal]. *Nor J Dev Int Sci*. 2020; 1: 51-58. (in Ukrainian).
6. Melkonyan RG. Issledovanie vozmozhnosti i perspektivy ispol'zovaniya otkhodov stekla I gornopromyshlennogo kompleksa dlya polucheniya steklokristallicheskih materialov [Investigation of the possibility and prospects of using waste from mining industry and spent glass to obtain glass ceramics]. *Gornyi Informatsio nno-Analiticheskii Byulleten*. 2015; 1: 631-648. (in Russian).
7. MelkonyanRG, SuvorovaOV, Makarov DV. Opyt i perspektivy ispol'zovaniya otkhodov gorno-metallurgicheskogo kompleksa dl'ya polucheniya steklokristallicheskih materialov [Experience and prospects of using wastes of mining and metallurgy industries to produce glasses and glass ceramics]. *Vesnik Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN*. 2016; 24: 81-88. (in Russian).
8. Sheludyakov LN. *Sostav, struktura i vyazkost' gomogennykh silikatnykh i alyumosilikatnykh rasplavov* [Composition, structure and viscosity of homogeneous silicate and aluminosilicate melts]. Alma-Ata: Nauka; 1980. 155 p. (in Russian).
9. Krupa AA, Plemyannikov NN, Fal'kovskaya TI. High-temperature integral absorption in glasses. *Glass Ceram*. 2001; 58: 88-92. doi: 10.1023/A:1010991230223.
10. Plemiannikov MM, Krupa AA. *Khimiya ta teplofizyka skla* [Chemistry and thermophysics of glass]. Kyiv: NTUU «KPI»; 2000. 560 p. (in Ukrainian).
11. Chen SH, Soh AK. The capillary force in micro- and nano-indentation with different indenter shapes. *Int J Solid Struct*. 2008; 45: 3122-3137. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2008.01.014.
12. Nabarro FRN, Shrivastava S, Luyckx SB. The size effect in microindentation. *Philos Mag*. 2006; 86(25-26): 4173-4180. doi: 10.1080/14786430600577910.
13. Mil'man YV, Dub AA, Golubenko SN. Masshtabnaya zavisimost' tverdosti i karakteristiki plastichnosti, opredelyaemoi pri indentirovanii [Scale dependence of hardness and plasticity characteristics determined by indentation]. *Deformatsiyai Razrushenie Materialov*. 2008; 8: 3-10. (in Russian).