

УДК 666 + 553.493.34

В.В. Ріпенко, В.М. Хоменко, Л.М. Спасьонова

## ФАЗОВИЙ СКЛАД І ОСОБЛИВОСТІ ПЛАВЛЕННЯ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ УКРАЇНСЬКИХ РОДОВИЩ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ LAS-КЕРАМІКИ

This paper describes production of Li-glass from raw mineral mixtures and materials obtained. Using this glass,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -based glass-ceramics can be produced. This type of ceramics plays an important role in industry as material with specific properties such as high strength, low coefficient of thermal expansion, chemical and thermal stability, refractoriness etc. To produce LAS-ceramics, we first obtained separate petalite fraction, studied its chemical composition, selected and calculated the composition of the Li-glass parent mineral mixture. Then, the heat treatment of the obtained samples was carried out. Through experiments conducted, we develop methods of lithium glass preparation from the mineral raw material of Polokhivka deposit (western part of the Kirovograd block of the Ukrainian Shield), investigate phase and chemical composition of obtained samples of mineral fractions and identify their key characteristics, study samples of obtained glass. Conclusions concerning optimization of the chemical and granulometric compositions of the raw mineral material were done. The results may be used for producing of glass-ceramics materials with desired properties based on these glasses.

### Вступ

Сьогодні кераміка загального складу  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS-кераміка) відіграє важливу роль при виробництві матеріалів з особливими властивостями. Її унікальність полягає, перш за все, у низькому коефіцієнті термічного розширення (до “нульових” і навіть від’ємних значень) у широкому діапазоні високих температур, високій твердості та тугоплавкості, що у поєднанні з необхідними оптичними властивостями (прозорість у широкому спектральному діапазоні) робить цей матеріал незамінним при використанні в багатьох сучасних високотехнологічних виробках – від орбітальних телескопів до ілюмінаторів космічних кораблів і поверхонь кухонних плит [1–3]. Такі матеріали виготовляють провідні світові компанії за відпрацьованою загальною технологічною схемою, в основу якої покладено підібрані в результаті багаторічних детальних досліджень процесів кристалізації LAS-кераміки фізико-хімічні параметри нуклеації та росту нанокристалів, необхідні для отримання ситалів із заданими властивостями [1–5]. Зокрема, відзначимо відомий продукт компанії Schott – склокераміку Zerodur (приблизний хімічний склад:  $\text{SiO}_2$  – 55 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 25 %,  $\text{Li}_2\text{O}$  – 3,5 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 7 %,  $\text{TiO}_2$  – 2 %,  $\text{ZrO}_2$  – 2 % [1, 2]), яка при дуже низькому коефіцієнті термічного розширення має оптичні властивості, які дають можливість використовувати цей матеріал у виробництві дзеркал для телескопів. Для виготовлення такої склокераміки застосовуються чисті оксиди, що забезпечує дотримання чітко визначеного хімічного і мінералогічного складу майбутнього ситалу.

На першому етапі роботи, результати якої висвітлюються у цій статті, проведено детальні дослідження фазового та хімічного складу вихідної мінеральної сировини та її поведінки у процесі виготовлення  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  склокристалічного матеріалу.

### Постановка задачі

Метою роботи є дослідження можливості отримання матеріалів з подібними властивостями із використанням недорогої і легкодоступної мінеральної та хімічної сировини без застосування високочистих оксидів. При цьому собівартість такого продукту буде набагато нижча, оскільки не буде потреби у додаткових затратах для отримання вихідних оксидів з високим ступенем чистоти, а мінеральні складові підібрані з розвіданих родовищ України.

### Матеріали і методи

Як основну літєву мінеральну сировину було використано петалітовий концентрат з рідкіснометалевих пегматитів Полохівського родовища (західна частина Кіровоградського блока Українського щита). Мінеральний склад пегматитів цього родовища представлений польовими шпатами (мікрокліном, альбітом), кварцом, петалітом, сподуменом, хризобериллом, трифіліном, нігеритом [7–11].

Петаліт є основним рудним мінералом, його концентрація у рудах Полохівського родовища становить приблизно 25 % [9], що значно перевищує вміст інших літєвих мінералів. Для виділення з подрібненої руди монофракції петаліту застосовувалися флотажний метод і

метод розділення мінералів за їх питомими густинами в рідинах. Отримані монофракції петаліту мають відносно сталий хімічний склад. Середній хімічний склад петаліту Полохівського родовища [7], мас. %:  $\text{Li}_2\text{O}$  – 4,10–4,25;  $\text{SiO}_2$  – 77,82–78,36;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15,66–16,18;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,15–0,21;  $\text{FeO}$  – 0,51–1,16;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,23–0,74;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,20–0,43;  $\text{H}_2\text{O}^+$  – 0,05–0,60.

Порівняно з ідеальною формулою петаліту –  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ , в отриманому в лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України концентраті спостерігається недостача Li, надлишок Al та наявність невеликої кількості Na, K і Fe. Це зумовлено неможливістю повного очищення концентрату від домішок інших мінералів, головним чином лужних польових шпатів, які утворюють з петалітом дрібнозернисті структури проростання [7, 9, 10].

Сподумен ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) в даному родовищі має незначне поширення (вміст коливається в межах 4–6 % [7]), його кількість досягає рівня головного породоутворювального мінералу лише в окремих ділянках рудних тіл. Результати дослідження хімічного складу сподумену за даними аналізу п'яти проб свідчать про наявність у ньому значної кількості заліза (0,5–1,5 мас. % оксидів Fe). Середній хімічний склад сподумену Полохівського та Станкуватського родовищ, [7, 10] мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 63,58–64,17;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 26,34–27,18;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,09–0,84;  $\text{FeO}$  – 0,26–0,72;  $\text{CaO}$  – 0,03–0,34;  $\text{Li}_2\text{O}$  – 6,70–7,14;  $\text{MgO}$  –  $\leq 0,01$ –0,08;  $\text{MnO}$  –  $\leq 0,01$ –0,05;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,46–0,96;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,03–0,34;  $\text{H}_2\text{O}^+$  – 0,04–0,56.

Як елементи-каталізатори процесу нуклеації у літєвому склі для подальшого отримання LAS-кераміки зазвичай використовуються Ti, Zr і P [1, 2, 4, 6]. У роботі ці елементи додавалися до суміші у вигляді мінералів – циркону ( $\text{ZrSiO}_4$ ) з Азовського родовища та рутилу ( $\text{TiO}_2$ ) з вторинних алювіальних відкладів Житомирської області, а також у формі оксиду фосфору ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) та фосфату алюмінію ( $\text{AlPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Дослідження фазового і хімічного складу вихідних матеріалів (породи та монофракцій виділених з неї мінералів) проводилося за допомогою класичного оксидного хімічного аналізу та методу рентгенівської дифрактометрії (дифрактометр ДРОН-2) в ІГМР НАН України, окремі зразки мінералів були досліджені за допомогою рентгенівського мікроаналізатора Camebax-Microbeam у Технічному університеті Берліну. Термообробка зразків здійснювалася в індуктивній печі з графітовим стаканом у ви-

робничо-дослідній лабораторії ТОВ АроТех-Кріс. Дослідження складу і структури отриманого скла методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії проводилося на електронному растровому мікроскопі JEOL 6700 з аналітичною приставкою EDXJED 2300. Для цього із зразків були виготовлені непокриті поліровані шліфи.

## Результати і їх обговорення

**Підготовка зразків мінеральної сировини і методи їх досліджень.** Досліджено вісім зразків порід Полохівського родовища, після загального хімічного аналізу яких для подальшого виділення монофракцій петаліту відібрано п'ять із найвищим вмістом  $\text{Li}_2\text{O}$  (табл. 1).

Відібрані зразки подрібнювалися до розмірів фракції ~0,15 мм, після чого із них на електромагніті УЕМ-1Т було виділено магнітну фракцію, в яку відійшли залізовмісні мінерали (біотит, рогова обманка, піроксен, шпінель), які мають магнітні властивості. В немагнітній фракції залишилися калієвий польовий шпат, петаліт, кварц, альбіт та інші немагнітні мінерали.

Немагнітну фракцію розділяли флотаційним способом. На рис. 1 наведено схему флотаційного розділення кварцу та петаліту від польового шпату. Флотацію проводили в кислому середовищі при  $\text{pH} = 1,8$ –2,3, яка була створена плавиковою кислотою. Як збирач і піноутворювач використовували катіонний реагент АНП-14. У пінний продукт при цьому виділявся польовий шпат, у камерному залишилися кварц і петаліт. Після трикратної польовошпатової флотації в пінних продуктах вміст польових шпатів досягав 98–99 %. У камерному продукті п'ятої флотації залишається фракція, яка складається з кварцу і петаліту. Подальше виділення петаліту із суміші з кварцом проводилось розділенням цих мінералів методом гравітаційної сепарації [12]. Кварц має питому густину 2,60–2,65 г/см<sup>3</sup>, а петаліт – 2,4 г/см<sup>3</sup>. У результаті монофракції петаліту в достатній для подальшої роботи кількості були отримані лише з двох зразків. Для них був виконаний оксидний хімічний аналіз, результати якого подані в табл. 1. Склад цих концентратів, зокрема високий вміст у них оксиду літію, та результати рентгенофазового аналізу дали можливість зробити висновок, що ці зразки представлені практично чистим петалітом і придатні для подальшої роботи.

**Таблиця 1.** Масовий хімічний склад зразків літєвих пегматитів Полохівського родовища та виділених з них монофракцій петаліту

Компонент	Проби вихідної породи, %					Петалітові концентрати, %	
	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	74,02	70,03	52,93	73,23	71,38	76,19	76,38
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,02	1,08	0,02	0,03	< 0,01	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,78	16,09	17,91	14,76	15,52	17,42	16,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,10	0,47	0,96	< 0,10	< 0,10	0,16	0,18
FeO	2,76	1,26	9,72	1,50	1,43	–	–
MnO	0,41	0,01	0,09	0,03	0,03	0,03	0,03
MgO	0,55	0,74	5,66	0,58	0,50	< 0,07	0,07
CaO	0,51	0,51	0,76	0,35	0,51	0,62	0,31
Na <sub>2</sub> O	3,56	5,81	2,56	4,38	5,07	0,75	1,00
K <sub>2</sub> O	3,54	3,74	4,19	3,06	3,51	0,77	1,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,77	0,50	0,47	0,56	0,60	–	–
Li <sub>2</sub> O	0,34	0,27	0,58	0,81	0,86	3,12	3,26
в.п.п.	0,82	0,63	2,62	0,35	0,34	0,85	0,56
Сума	100,11	100,18	99,54	99,63	99,78	99,91	99,61

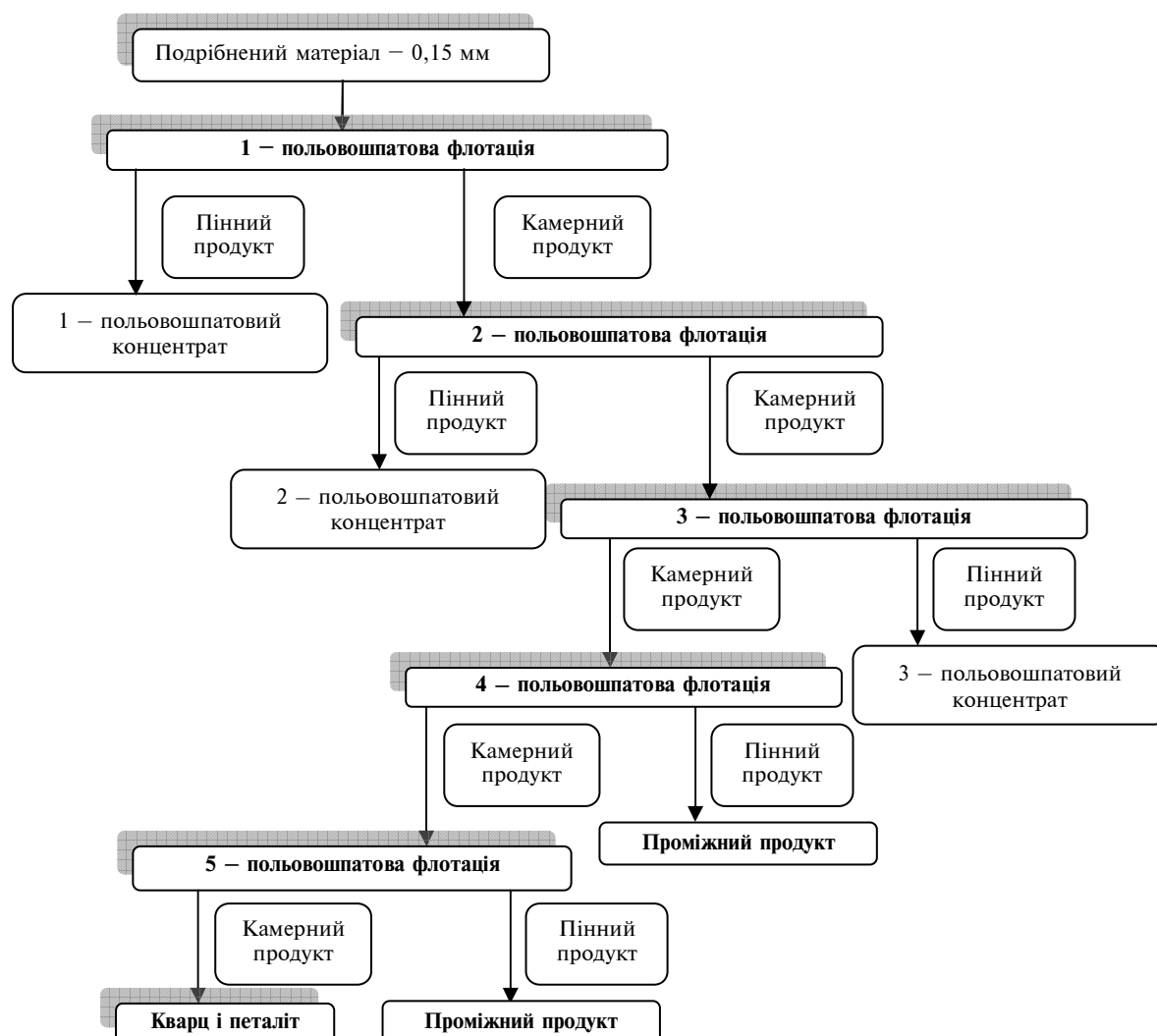


Рис. 1. Схема флотажного розділення кварцу та петаліту від польового шпату [12]

**Розрахунок модельних сумішей для виготовлення скла на основі мінералів літійових руд Полохівського родовища.** Як мінеральна сировина, яку застосовували для розрахунку шихти зразків скла, використовувалися мінерали: петаліт ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ), циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ ) і рутил ( $\text{TiO}_2$ ). Хімічний аналіз концентратів циркону і рутилу показав, що ці фази містять дуже незначні кількості домішок, тому при розрахунку складу шихти нами були прийняті їх ідеальні кристалохімічні формули.

Як допоміжну сировину було використано  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Розрахунок складу шихти проводили за стандартною схемою. Спочатку вираховувався масовий вміст оксидів у мінералах, які використовувалися для приготування шихти, після чого за допомогою електронних таблиць Excel були підібрані співвідношення компонентів шихти для приготування скла, склад якого моделювався максимально наближеним до ситалів марки Zerodur фірми Schott [1, 2, 5, 6] (табл. 2, 3).

Таблиця 2. Фазовий склад модельних зразків шихти

Фаза (мінерал)	Маса, г	
	Зразок 1	Зразок 2
$\text{ZrSiO}_4$	0,5	0,3
$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	15,0	15,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,2	0,7
$\text{SiO}_2$	2,0	1,3
$\text{TiO}_2$	0,4	0,3
$\text{P}_2\text{O}_5$	—	1,3
Загальна маса	19,1	18,9

Таблиця 3. Хімічний склад модельних зразків шихти

Оксид	Масовий вміст, %	
$\text{SiO}_2$	71,0	67,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19,2	17,0
$\text{Li}_2\text{O}$	3,7	2,6
$\text{ZrO}_2$	2,1	1,3
$\text{TiO}_2$	2,1	1,6
$\text{P}_2\text{O}_5$	—	6,8
Сума оксидів*	98,1	97,1

\*дефіцит сум оксидів обумовлений домішками  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в петаліті (див. табл. 1).

Вихідні матеріали були ретельно подрібнені і змішані у керамічних ступках, перенесені в алундові тиглі і проходили термічну обробку в індуктивній печі за температури 1650–1700 °С протягом 45 хв. Після охолодження зразків спо-

стерігалась неповна проварка і часткове спінювання. Для запобігання цьому було проведено додаткову термічну обробку за температури ~ 1550–1600 °С протягом 3,5 год.

Для аналізу отриманих зразків скла були виготовлені непокріті поліровані шліфи. На електронному растровому мікроскопі JEOL 6700 з аналітичною приставкою EDX JED 2300 проводився контроль гомогенності та складу скла. При цьому огляд поверхні зразків і кількісний (оксидний) аналіз показали, що розплавлення вихідних компонентів суміші та гомогенізація отриманого продукту є не повними – велика кількість кристалів циркону не розчинилася в скломасі, внаслідок чого вміст  $\text{ZrO}_2$  у скломатеріалі виявився у 2-3 рази меншим від розрахованого. Дослідження залишкових зерен циркону дало змогу зробити цікавий висновок про інконгруентний характер плавлення кристалів циркону в  $\text{SiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Li}_2\text{O}$ -розплаві з виділенням металічного цирконію як проміжної фази (рис. 2).

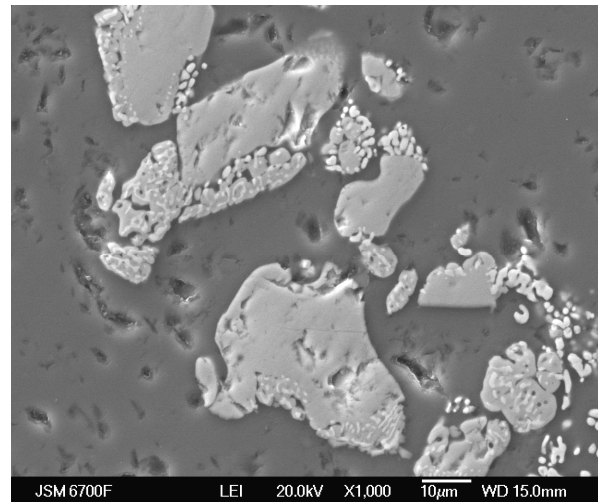


Рис. 2. Частково розплавлені зерна циркону в матриці скла (електронний мікроскоп,  $\times 1000$ ). Кристали циркону – світло-сірі ділянки, світлі виділення у приконтактній зоні – металічний цирконій

Виділення саме металічного цирконію, а не його оксиду, підтверджується отриманим спектром проаналізованої фази (рис. 3), на якому інтенсивність піку при 2 кеВ, що відповідає цирконію, дуже завищена порівняно з інтенсивністю піку кисню при 0,5 кеВ.

Цей результат можна пояснити впливом відновного середовища, створеного в печі під час термообробки зразків внаслідок зв'язування кисню з вуглецем графітового стакана, в

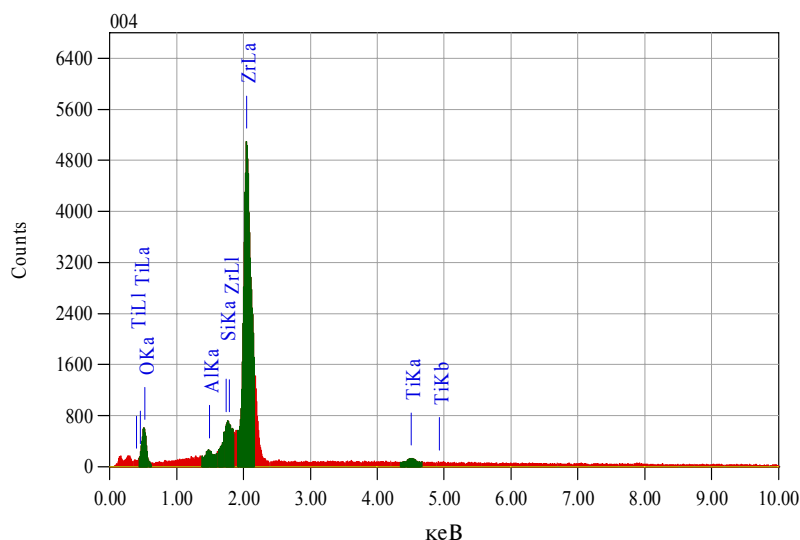


Рис. 3. Спектр EDS виділень металевого цирконію в приконтактній зоні плавлення зерен циркону ( $ZrSiO_4$ )

якому містився алундовий тигель з розтертою сумішшю. З іншого боку, це вказує на недостатній ступінь подрібнення тугоплавких компонентів шихти, зокрема циркону (температура плавлення  $2100\text{--}2200\text{ }^\circ\text{C}$ ).

При вивченні отриманих продуктів на електронному мікроскопі було також встановлено, що у склофазі зразка 2 кількість  $P_2O_5$  значно занижена порівняно з теоретично розрахованою, що може бути пов'язано з випаровуванням більшої його частини ( $\sim 75\%$ ) під час термічної обробки. Після аналізу отриманих результатів було внесено зміни в склад шихти і спосіб її підготовки: в склад шихти  $P_2O_5$  був введений у вигляді  $AlPO_4 \cdot 6H_2O$ , а компоненти нових зразків розтирали в агатовій ступці, що дало можливість збільшити їх дисперсність до  $\sim 0,05\text{--}0,01\text{ }\mu\text{m}$ .

### Висновки

Досліджено мінеральний і хімічний склад літєвої сировини Полохівського родовища (за-

хідна частина Кіровоградського блока Українського щита). Із зразків руди виділено монофракцію петаліту, розраховано склад  $Li_2O\text{--}Al_2O_3\text{--}SiO_2$  шихти на основі мінеральної сировини, проведено її підготовку та первинну термічну обробку.

Комплексне хімічне та електронно-мікроскопічне дослідження отриманих зразків скломатеріалу показало, що петалітовий концентрат з Полохівського родовища є перспективною сировиною для виробництва Li-скла та LAS-кераміки на його основі. Разом із тим використання мінеральних компонентів потребує відпрацювання спеціальної технології підготовки вихідних сумішей і режиму їх термообробки.

Так, виявлені у склі релікти нерозплавленого циркону та проміжних продуктів його плавлення, відхилення вмісту  $P_2O_5$  у склі порівняно з розрахунковим були враховані при оптимізації компонентного складу та технології підготовки вихідної суміші.

Подальші дослідження будуть присвячені детальному аналізу отриманих матеріалів, їх фізичних властивостей, а також дослідженню можливості приготування з Li-скла термостійких ситалів.

\* \* \*

Автори вдячні А.І. Гурненко та О.А. Вишневіському (ІГМР НАН України, Київ) за допомогу відповідно у виділенні монофракцій мінералів та у проведенні електронно-мікроскопічних досліджень, а також Ф. Галберту (ТУ, Берлін) за проведення мікрозондових аналізів.

1. H. Bach and D. Krause, Low thermal expansion glass ceramics. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2005, 248 pp.
2. J. Petzoldt and W. Pannhorst, "Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications", J. of Non-Crystalline Solids, vol. 129, pp. 191–198, 1991.
3. G.H. Beall, Glass-Ceramics, Glass Ceramic Research Dept., Corning NY 14830, pp. 157–164, 1978.
4. P. Riello et al., "Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the  $Li_2O\text{--}Al_2O_3\text{--}SiO_2$  system of interest for their transparency properties", J. of Non-Crystalline Solids, vol. 288, pp. 127–139, 2001.
5. R. Bohmer et al., "Glassy, ceramic, and crystalline lithium aluminosilicates: charge transport and low-temperature specific heat studies", Ibid, vol. 172–174, no. 2, pp. 1270–1276, 1994.

6. *P.E. Doherty et al.*, "Direct observation of the crystallization of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses containing  $\text{TiO}_2$ ", J. American ceramic society, vol. 50, no. 2, pp. 77–81, 1967.
7. *Особливості мінерального складу та умов утворення рідкіснометалевих пегматитів західної частини Кіровоградського блоку (Український шит) / Д.К. Возняк, В.М. Бугаєнко, Ю.А. Галабурда и др. // Мінералог. журнал. – 2000. – 22, № 1. – С. 21–41.*
8. *Еременко Г.К., Пианов Б.Н., Бельх Н.А. и др.* Минералогические особенности и условия образования литиевых пегматитов Кировоградского блока (Украинский шит)// Минералог. журнал. – 1996. – Т. 18, № 1. – С.48–57.
9. *Мелкозернистые петалитовые руды – новый вид литийсодержащего сырья Украины / А.Х. Бакаржиев, О.Ф. Макивчук, Б.Н. Иванов и др. // Мінеральні ресурси України. – 2000. – № 1. –С. 16–19.*
10. *Быховский Л.З., Линде Т.П., Петрова Н.В.* Перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы лития // Мин. ресурсы России. – 1997. – № 6. – С. 8–13.
11. *Новый редкометаллический район Украины / С.В. Нечаев, О.Ф. Макивчук, Н.А. Бельх и др. // Геолог. журнал. – 1991. – № 4. – С. 119–123.*
12. *Берлинский А.И.* Разделение минералов. – М: Недра, 1975. – 176 с.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
25 травня 2012 року