

УДК 666 + 553.493.34

В.В. Ріпенко, В.М. Хоменко, О.А. Вишневський, О.О. Косоруков

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: thewrm20@gmail.com

СИНТЕЗ І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛІТІЙ-АЛЮМОСИЛКАТНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ ІЗ ПЕТАЛІТУ ПОЛОХІВСЬКОГО РОДОВИЩА (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

Склокерамічні матеріали загального складу $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ використовують у високотехнологічних виробках завдяки їх низькому коефіцієнту термічного розширення (КТР), високій твердості, хімічній стійкості і прозорості. Стаття присвячена експериментальному дослідженню можливості отримання Li-скла та склокристалічних матеріалів на його основі з мінеральної сировини українських родовищ. Основою для вихідної сировини слугували монофракції петаліту ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) Полохівського родовища Українського щита. Експерименти виконано з двома складами сумішей мінералів із добавками фосфату алюмінію та без нього, %: (1) $\text{SiO}_2 - 71,0$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 19,2$, $\text{Li}_2\text{O} - 3,7$, $\text{ZrO}_2 - 2,1$, $\text{TiO}_2 - 2,1$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0$; (2) $\text{SiO}_2 - 67,8$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 17,0$, $\text{Li}_2\text{O} - 2,6$, $\text{ZrO}_2 - 1,3$, $\text{TiO}_2 - 1,6$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 6,8$. Термообробку зразків здійснювали в індуктивній печі з графітовим стаканом за $1600-1700^\circ\text{C}$ протягом 2,5 год. Двоступінчасту термообробку отриманих зразків гомогенного прозорого скла з вмістом Li_2O 2,6 % (2) і 3,7 % (1) здійснено шляхом прогріву за 760°C протягом 20 хв і, після охолодження, повторного прогріву за 820°C протягом 40 хв. Фазовий і хімічний склад отриманих продуктів дослідили за допомогою методів силікатного хімічного аналізу, рентгеноспектрального мікроаналізу, рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії. КТР визначили за допомогою термокамери конструкції В. Калужного. Порівняльне дослідження отриманих проміжних і кінцевих продуктів методом рентгенівської дифрактометрії виявило наявність нанокристалічних фаз модифікованих кварцу та циркону в обох зразках після двох стадій прогріву. Найнижчі показники мікротвердості і найвищі значення КТР демонструють зразки вихідного скла. КТР зразків, які пройшли першу стадію термообробки (нуклеацію), майже не змінюється. Значення мікротвердості в них збільшуються на 3–5 ГПа. Після другого етапу термічної обробки спостерігається суттєве зменшення значень КТР до $1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ та зростання мікротвердості (до ~8 ГПа у фосфоровмісній кераміці). Ці зміни характерні для процесу утворення Li-склокераміки і пов'язані з ростом нанокристалів Li-вмісних фаз. Результати досліджень дають змогу зробити висновок про можливість виробництва технологічних термотривких склокерамічних матеріалів безпосередньо з літєвої мінеральної сировини українських родовищ.

Ключові слова: склокристалічні матеріали, LAS-кераміка, петаліт, нуклеація, коефіцієнт термічного розширення, мікротвердість, β -сподумен, β -евкрипит.

Вступ. Склокристалічні матеріали (ситали), які містять в своєму складі оксид літію, відіграють важливу роль у промисловості як матеріали з особливими властивостями. Ці штучні полікристалічні матеріали отримують в результаті кристалізації скла відповідного хімічного складу. Від вихідного скла вони відрізняються дуже низьким коефіцієнтом термічного розширення (КТР), хімічною та термічною стійкістю, твердістю та прозорістю [16, 7]. За природою

вони є гібридом скла і кераміки (*glass-ceramic*). Від скла вони відрізняються крипнокристалічною структурою, а від кераміки — меншими розмірами кристалів, які переважно становлять 0,1–1 мкм (у кераміці 20–50 мкм). Характерною особливістю ситалів є однорідна мікротвердість. Саме наявність кристалічної фази обумовлює особливості не властиві вихідному склу того ж складу. Наявність кристалічної фази є необхідною умовою міцності матеріалу. Мережа дрібних кристалів, розташованих у матриці скла, ускладнює розвиток тріщин і компенсує різного роду напру-

© В.В. РІПЕНКО, В.М. ХОМЕНКО,
О.А. ВИШНЕВСЬКИЙ, О.О. КОСОРУКОВ, 2017

ження, що виникають у виробі під час його експлуатації.

Традиційно ситали поділяють на групи за складом (літійвмісні або сподуменові, плюмбумвмісні, висококремнеземисті тощо), або за притаманними властивостями (термостійкі, хімічно стійкі, прозорі і т. д.). Ситали різного складу містять різні кристалічні фази, які і обумовлюють їх основні властивості [6]. Ситали сподуменового складу вміщують фази β -сподумену, β -евкриптит, модифікованого кварцу та інші. Залежно від співвідношення цих фаз КТР отриманого матеріалу коливається від слабо додатних до нульового і навіть від'ємних значень.

Склокераміка загального складу $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (*LAS*-кераміка) відіграє важливу роль на ринку унікальних матеріалів із нульовим або дуже низьким КТР у широкому діапазоні температури. У поєднанні з високою твердістю, тугоплавкістю та прозорістю у широкому спектральному діапазоні це робить її незамінним матеріалом для багатьох сучасних високотехнологічних виробів — від орбітальних телескопів та ілюмінаторів космічних кораблів до поверхонь кухонних плит [16, 17]. Зокрема, склокераміка *Zerodur* компанії *Schott* (приблизний хімічний склад, %: SiO_2 — 55, Al_2O_3 — 25, Li_2O — 3,5, P_2O_5 — 7, TiO_2 — 2, ZrO_2 — 2 [7, 16]) застосовується у виробництві дзеркал для телескопів. Такі матеріали виготовляють за загальною технологічною схемою [9, 16, 17], в основу якої покладено підібрані в результаті багаторічних досліджень *PTX-t* параметри, необхідні для отримання продукту з заданими властивостями. В її виробництві застосовують чисті оксиди, що забезпечує дотримання чітко визначених хімічного і мінералогічного складу майбутнього ситалу.

Метою даної роботи є дослідження можливості отримання матеріалів із подібними властивостями з використанням недорогої та легкодоступної мінеральної і хімічної сировини з українських родовищ.

Матеріали та методи досліджень. *Мінеральна сировина.* Основною літєвою мінеральною сировиною був петалітовий концентрат Полохівського родовища рідкіснометалевих пегматитів (західна частина Кіровоградського блоку Українського щита) [3]. Для утворення в розплаві численних центрів кристалізації до складу суміші додавали мінерали багатозарядних катіонів Ti та Zr — рутил (TiO_2) із розсипів

Житомирської області та циркон (ZrSiO_4) Азовського родовища, а також фосфат алюмінію ($\text{AlPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Для приготування вихідних сумішей три зразки літєвої руди Полохівського родовища було подрібнено до розміру 0,25–0,35 мм. Їхній хімічний склад наведено у табл. 1. Монофракції петаліту виділено стандартними прийомами магнітної сепарації та флотації, остаточне розділення легкої суміші кварцу (питома густина 2,60–2,65 г/см³) і петаліту (2,4 г/см³) виконано у рідинах за їх питомою густиною [1].

Хімічний склад отриманих монофракцій петаліту наведено у табл. 2. Зразки 1 і 2 для подальшого використання у синтезі склокераміки були об'єднані, оскільки мали подібний склад і невелику масу. Результати хімічного

Таблиця 1. Результати силікатного аналізу зразків проб руди Полохівського родовища, мас. %

Table 1. Chemical composition of Li ores' samples from Polohivka deposit, wt. %

Оксид	Зразок		
	1	2	3
SiO_2	74,07	74,02	85,46
TiO_2	<0,01	0,02	0,03
Al_2O_3	12,85	12,78	3,72
Fe_2O_3	<0,10	<0,10	<0,10
FeO	2,26	2,76	3,66
MnO	0,16	0,41	0,47
MgO	0,81	0,55	0,65
CaO	0,40	0,51	0,45
Na_2O	4,91	3,56	3,90
K_2O	2,93	3,54	0,98
P_2O_5	0,36	0,77	0,09
Li_2O	0,23	0,34	0,26
В. п. п.	0,75	0,82	0,65
Сума	99,76	100,11	100,34

Таблиця 2. Хімічний склад монофракцій петаліту, мас. %

Table 2. Chemical composition of extracted petalite concentrates, wt. %

Оксид	Зразок		Оксид	Зразок	
	1	2		1	2
SiO_2	76,1	75,38	CaO	0,61	0,31
TiO_2	<0,01	0,02	Na_2O	0,75	1,00
Al_2O_3	17,27	16,8	K_2O	0,64	1,00
Fe_2O_3	0,14	0,18	Li_2O	3,44	4,26
MnO	0,03	0,03	В. п. п.	0,85	0,56
MgO	<0,07	0,07	Сума	99,91	99,61

аналізу (кількість оксиду літію) та рентгенофазового дослідження отриманого концентрату показали, що монофракції петаліту є придатним матеріалом для подальшої роботи. Монофракції циркону і рутилу містили дуже незначну кількість домішок, тому для розрахунку складу шихти ми використували їх ідеальні кристалохімічні формули.

Методи досліджень. Термообробку зразків здійснено в індуктивній печі з графітовим стаканом на обладнанні ТОВ АроТех-Кріс (Київ). Фазовий і хімічний склад петалітової руди та монофракцій виділених із неї мінералів досліджено за допомогою класичного силікатного хімічного аналізу, рентгендифракційного методу на дифрактометрі ДРОН-3М в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка Національної академії наук України (ІГМР НАН України), а також на рентгенівському мікроаналізаторі *Camebax-Microbeam* у Технічному університеті Берліна (аналітик Ф. Галбер).

Дослідження гомогенності, складу і структури отриманого скла виконано на растровому електронному мікроскопі *JSM-6700F*, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу (ЕДС) *JED-2300* (ІГМР НАН України). Для цього зі зразків скла було виготовлено непокриті поліровані шліфи. Кристалізацію скла та дослідження мікротвердості виготовлених зразків скла і склокераміки виконано в Інституті проблем матеріалознавства (ІПМ) ім. І.М. Францевича НАН України.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснено на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М з двома щілинами Соллера з використанням фільтрованого CuK_α -випромінювання. Запис дифрактограм вели в інтервалі 2θ — 80° кутів подвійного віддзеркалення 2θ з кроком $0,05^\circ$

Таблиця 3. Фазовий склад модельних зразків мінеральної шихти

Table 3. Phase composition of the modeling samples of the initial mineral mixtures

Фаза (мінерал)	Маса, г	
	Зр. 1	Зр. 2
Циркон ZrSiO_4	0,5	0,3
Петаліт $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	15,0	15,0
Корунд Al_2O_3	1,2	0,7
Кварц SiO_2	2,0	1,3
Рутил TiO_2	0,4	0,3
AlPO_4	—	1,3
Загальна маса	19,1	18,9

2θ , час накопичення сигналу в кожній точці — 3 с. Точність визначення міжплощинних відстаней не менше $0,01\text{E}$. Позиції дифракційних максимумів визначено з допомогою програми *ORIGIN 7.5*. Для якісного фазового аналізу використано стандартні порошкові рентгенограми мінералів, оприлюднені Міжнародним центром дифракційних даних (PDF-2) [11].

Коефіцієнт термічного розширення (КТР) визначено у межах від 50 до 450°C за авторською методикою, заміри зроблено в термокамері конструкції В. Калюжного [2]. Точність заміру температури $\pm 1^\circ\text{C}$. Дослідження виконано під мікроскопом у прозорих полірованих із обох боків пластинках. На досліджуваній зразок нанесено дві мітки, які зіставляли зі шкалою, нанесеною на внутрішню частину окуляра мікроскопа. Потім нагрівали зразки зі швидкістю 10°C за хв і фіксували зміщення міток відносно шкали.

Експериментальне отримання літій-алюмосилікатного скла із мінеральної сировини Полохівського родовища. Розрахунок складу шихти. Основою розрахунку складу шихти для виготовлення скла на основі мінералів літійєвих руд Полохівського родовища слугував склад відомого продукту компанії *Schott* — матеріал *Zerodur*, склад і властивості якого детально описані у багатьох публікаціях [15, 19, 5, 10]. Мінеральною сировиною були монофракції петаліту ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), циркону (ZrSiO_4) і рутилу (TiO_2), допоміжною сировиною — фосфат алюмінію $\text{AlPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Розрахунок складу шихти здійснено за такою схемою. З урахуванням масового вмісту оксидів у монофракціях мінералів шихти (результати хімічного аналізу концентрату петаліту та розрахункових значень відповідно до ідеальних кристалохімічних формул циркону, кварцу, рутилу та корунду) за допомогою електронних таблиць *Excel* ми підібрали співвідношення мінералів-компонентів шихти таким чином, щоб їх склад був максимально подібним до складу склокераміки *Zerodur* [16, 7, 17, 9] (табл. 3). Після приготування сумішей із порошків монофракцій мінералів у вирахованих пропорціях їх ретельно подрібнили і перемішали, після чого склад отриманих зразків шихти контролювали за допомогою повного хімічного аналізу. Дані силікатного аналізу вихідних сумішей наведено в табл. 4.

Варка скла. Вихідні матеріали були поміщені в алундові тиглі. Зразки проходили термічну

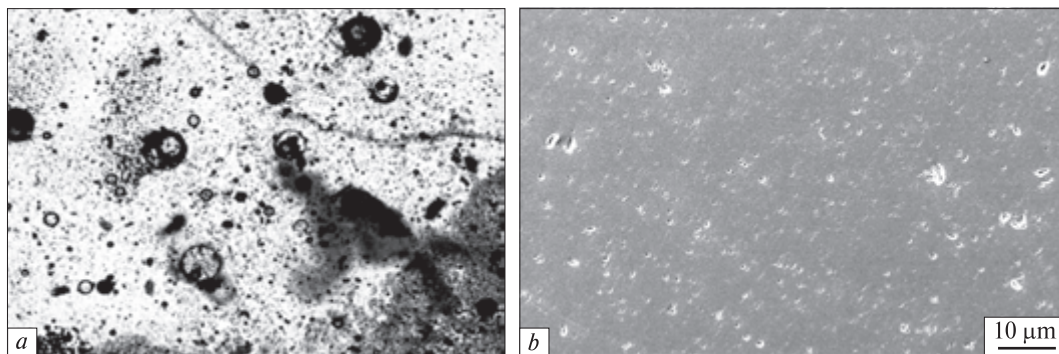


Рис. 1. Оптичний (а) та електронно-мікроскопічний (б) знімки зразка отриманого скла (зр. 2): а — яскраво-блакитні плями (на знімку темні) — області переходу Ti^{4+} в Ti^{3+} , наявна велика кількість закритих і відкритих пор ($\times 100$); б — сліди бульбашок повітря на поверхні гомогенного скла, нерозчинені компоненти шихти відсутні ($\times 500$)

Fig. 1. Optic (a) and electron (b) microscopic images of obtained glass sample (sample 2): a — bright blue spots (in the picture dark spots) — areas of $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ transition, there are a lot of closed and open pores ($\times 100$); b — traces of air bubbles on the surface of a homogeneous glass; undissolved components are absent ($\times 500$)

обробку в індуктивній печі в атмосфері повітря за температури 1650—1700 °С протягом 2,5 год.

Результати і обговорення. *Характеристика отриманого скла.* Для аналізу отриманих зразків скла з них виготовили непокриті полірова-

ні шліфи. Визначення хімічного складу та контроль гомогенності скла на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F з ЕДС JED-2300 показали, що міра розплавлення вихідних компонентів суміші та ступінь гомогенізації основної маси отриманого продукту є відносно повними, всі компоненти шихти розчинилися в матриці скла. Водночас у зразках наявна значна кількість пухирців, а під оптичним мікроскопом у товщі і на поверхні зразків можна побачити окремі яскраві блакитні та рожеві плями, на рис. 1 вони виглядають як більш темні ділянки.

Спектри оптичного поглинання блакитної та рожевої областей скла показують зв'язок їхнього забарвлення з тими смугами поглинання, що домінують з максимумами, відповідно, близько 11 000 та 17 000 cm^{-1} (рис. 2). Ці широкі смуги є типовими для електронних переходів у парах $Ti^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ (11 000 cm^{-1} , [13]) та в ізолюваних іонах Ti^{3+} (17 000 cm^{-1} , [12]), що свідчить про частковий перехід Ti^{4+} в Ti^{3+} унаслідок плавлення рутилу у відновній атмосфері. Імовірно, що відновні умови всередині печі зумовлені використанням графітового тигля як нагрівного елемента.

Наявність в отриманому склі локальних забарвлених іонами Ti^{3+} ділянок свідчить про незавершену гомогенізацію приповерхневого шару розплаву, імовірно, у місцях плавлення дрібних частинок рутилу. При цьому важливо зазначити, що основна маса скла є безбарвною, що свідчить про наявність у ній домішки Ti у формі Ti^{4+} , яка не дає смуг поглинання у видимому діапазоні і має слугувати катализа-

Таблиця 4. Хімічний склад модельних зразків шихти, отриманого скла та склокераміки Zerodur, мас. %

Table 4. Chemical composition of the modeling samples of the initial mineral mixtures, glass and Zerodur glass-ceramic, wt. %

Оксид	Зразок				Zerodur
	1 (шихта)	1** (скло)	2 (шихта)	2** (скло)	
SiO ₂	71,0	72,5	67,8	67,8	57,2
Al ₂ O ₃	19,2	19,6	17,0	18,7	25,3
Li ₂ O	3,7	3,7	2,6	2,6	3,4
ZrO ₂	2,1	2,1	1,3	1,5	1,8
TiO ₂	2,1	2,1	1,6	1,6	2,3
P ₂ O ₅	—	—	6,8	7,8	6,5
Сума оксидів*	98,1	100	97,1	100	100***

Примітка. * Дефіцит сум оксидів, обумовлений домішками Na₂O, K₂O, CaO і Fe₂O₃ у петаліті (див. табл. 2); ** Хімічний аналіз зразків скла проведений за допомогою мікрозондового аналізатора JED-2300 (ІГМР НАН України); *** додатково у складі скла та склокераміки Zerodur наявні, %: MgO — 1, ZnO — 1,4, Na₂O — 0,2, K₂O — 0,4, As₂O₃ — 0,5.

NOTE. * Oxides' deficit is due to impurities of Na₂O, K₂O, CaO and Fe₂O₃ in petalite (see Table 2); ** Chemical composition of glass samples by EDS JED-2300 (IGMOF of NASU); *** additionally, present in Zerodur glass-ceramic, %: MgO — 1, ZnO — 1.4, Na₂O — 0.2, K₂O — 0.4, As₂O₃ — 0.5.

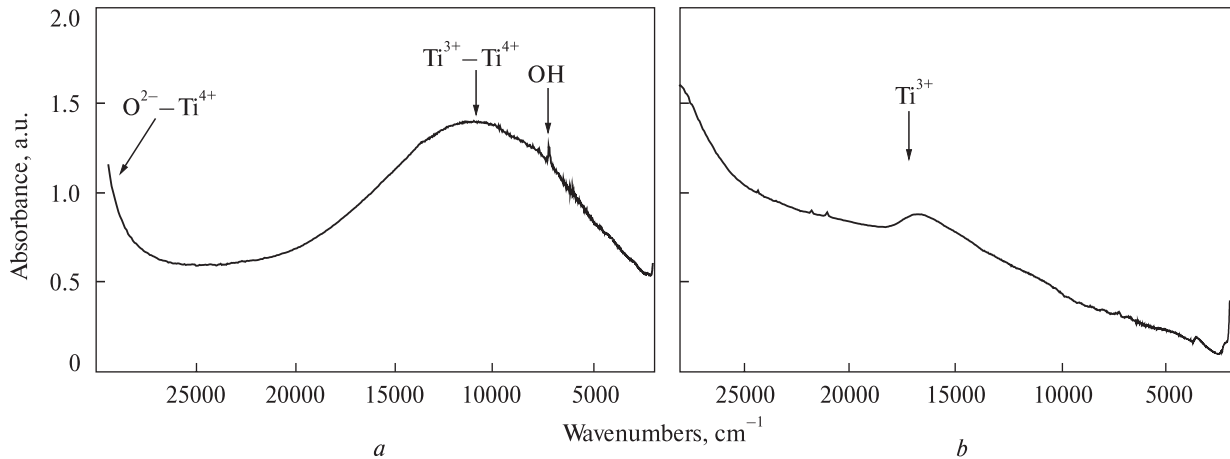


Рис. 2. Оптичні спектри поглинання блакитної (а) та рожевої (б) ділянок отриманого скла (зр. 2). Стрілками показано максимуми смуг поглинання переносу заряду (ПЗ) $Ti^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+}$, dd -переходу ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ в іонах Ti^{3+} та обертоном валентних коливань ОН-груп

Fig. 2. Optical absorption spectra of blue (a) and pink (b) areas in the glass (sample 2). Arrows show maxima of the absorption bands caused by charge transfer (CT) $Ti^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+}$, dd -transition ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ in Ti^{3+} ions and an overtone of OH stretching vibration

тором процесу нуклеації у літєвому склі [16, 17, 9, 14].

Термообробка зразків скла. Після отримання з мінеральної сировини зразків LAS-скла виконано їх двоступінчасту термообробку з метою ініціювання процесу нуклеації фаз — "затравок" (ZrO_2 , TiO_2 , $(Zr, Ti)O_2$), і подальшого росту на них нанокристалів літєвих мінералів. Кожний із отриманих зразків скла був подрібнений і розділений на дві групи уламків, термообробку яких здійснювали у різний спосіб: одна група проходила тільки першу стадію нагріву, інша — обидві стадії.

На першій стадії зразки нагрівали до температури $760^\circ C$ зі швидкістю підйому температури $5^\circ C$ за хв, після чого витримували протягом 20 хв за цієї температури. Другу частину зразків після охолодження повторно нагрівали до температури $820^\circ C$ зі швидкістю підйому температури $5^\circ C$ за хв і витримували за цієї температури протягом 40 хв. Таким чином було отримано чотири зразки, по два кожного складу (табл. 5).

Відповідно до [16, 7, 6, 17, 9, 8], на першому етапі нагріву має відбуватись процес нуклеації, тобто утворення кристалів ZrO_2 , TiO_2 , $(Zr, Ti)O_2$ розміром $0,1-0,5$ нм. У зразках, підданих після цього другій стадії термообробки, на нанокристалах оксидів, які відіграють роль центрів кристалізації [8], відбувається подальший ріст кристалів модифікованих h -кварцу та β -сподумену розміром у декілька десятків нанометрів [5, 10].

Рентгенофазовий аналіз отриманого матеріалу. Рентгенографічні дослідження обох зразків скла та виготовлених із них матеріалів, які підлягали двом стадіям термообробки, виконано з метою виявлення кристалічних фаз і їх діагностування. На отриманих дифрактограмах зразків скла (до їх термообробки) не виявлено піків, які б свідчили про наявність кристалічних фаз. Натомість дифрактограми обох зразків, які пройшли двоступінчасту термообробку,

Таблиця 5. Стадії термообробки, значення КТР і мікротвердості зразків LAS-скла і отриманої з нього склокераміки

Table 5. Heat treatment, microhardness and CTE value of LAS-glasses and glass-ceramics studied

Зразок	Стадії термообробки (ТО)	КТР, $10^{-7} K^{-1}$	Мікротвердість H , ГПа
1	Без ТО	43	2,83
1-1	I	40	4,81
1-2	I + II	23	4,09
2	Без ТО	35	3,48
2-1	I	32	4,29
2-2	I + II	10	8,01
3-1	Schott — Zerodur	0	10,3
3-2	Schott — Zerodur	0	9,69

Примітка. 3-1 та 3-2 — контрольні зразки комерційної склокераміки Zerodur фірми Schott. Хімічний склад зр. 1 і 2 наведено у табл. 4.

Note. 3-1 and 3-2 — samples of commercial glass-ceramic © Schott Zerodur. Chemical composition of samples 1 and 2 in Table 4.

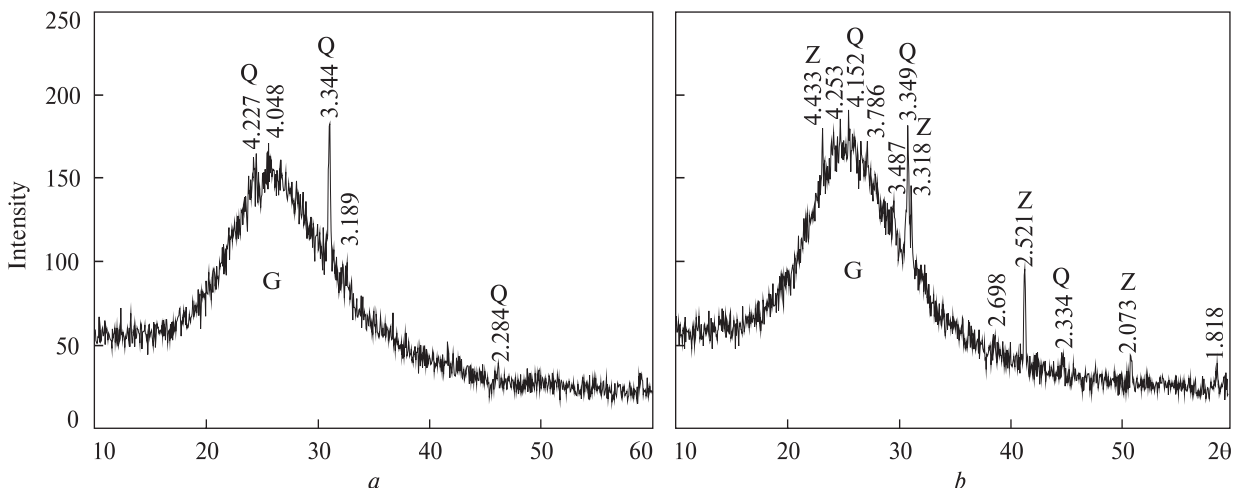


Рис. 3. Дифрактограми склокераміки без P_2O_5 , зр. 1-2 (а), та з додаванням P_2O_5 , зр. 2-2 (б). Номери зразків відповідають номерам у табл. 5. На обох дифрактограмах спостерігаються піки фази зі структурою модифікованого кварцу (Q). Широке гало G між 20 та 35 кутів 2θ обумовлене аморфною алюмосилкатною матрицею (склом). Пік Z (рис. 3, б), обумовлений мікрочисталами циркону

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of glass-ceramic without P_2O_5 , sample 1-2 (a) and with P_2O_5 , sample 2-2 (b). Numbers of samples correspond to numbers in Table 5. Peaks related to the phase with structure of modified quartz are observed on both diffractograms (Q). Broad halo G between 20 and 35 angles 2θ is caused by amorphous aluminosilicate matrix (glass). Peak Z in Fig. 3, b is caused by zircon microcrystals

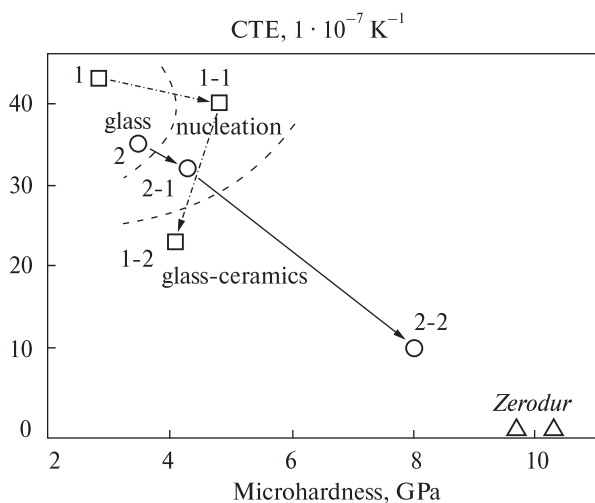


Рис. 4. Зміна значень мікротвердості і КТР під час поетапної керамізації двох зразків LAS-скла. Пунктиром позначено умовні межі між полями параметрів LAS-скла, скла з центрами кристалізації та склокераміки. Номери зразків відповідають номерам у табл. 3–5

Fig. 4. Changing the values of microhardness and CTE in the two-stage crystallization two samples of LAS-glass. The dotted lines marked with conditional boundaries between fields parameters LAS-glass, glass with ceramic and crystallization centers. Numbers of samples correspond to the numbers in Tables 3–5

робку, показали присутність у них фази модифікованого кварцу, що свідчить про утворення склокераміки (рис. 3). У склокераміці зр. 2-2

виявлено також циркон. Оскільки в цьому зразку вміст ZrO_2 менший, ніж у 1-2 (табл. 5), то наявність кристалів циркону саме в ньому можна пояснити особливостями процесу нуклеації в LAS-склі за присутності фосфору, або неповним розплавленням зерен циркону в процесі варки скла [18].

Визначення мікротвердості та коефіцієнта термічного розширення (КТР) отриманої склокераміки. Результати вимірів мікротвердості та КТР зразків LAS-скла, отриманих із них шляхом двоступінчастої термообробки проміжних матеріалів та склокераміки, наведено у табл. 5. Дослідження свідчать, що найнижчі показники мікротвердості і найвищі значення КТР демонструють зразки вихідного LAS-скла 1 і 2, які не підлягали термічній обробці. За даними [4], термічне розширення на рівні $30\text{--}40 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ є типовим для літій-алюмосилкатного скла.

Параметр КТР зр. 1-1 і 2-1, підданих тільки першій стадії термообробки (нуклеації), майже такі самі, що і зразків вихідного скла 1 і 2. Відповідно до отриманих даних, на цій стадії основні зміни фізичних властивостей LAS-скла проявляються у вигляді незначного, у межах 3–5 ГПа, зростання значень мікротвердості (H) (рис. 4).

Другий етап термічної обробки, протягом якого відбувається ріст наночисталів Li-вміс-

них фаз модифікованого кварцу, β -сподумену та β -евкриптит [16, 7, 6, 17, 9], навпаки, призводить до помітного зменшення КТР, які у зр. 2-2 наближаються до нульових значень "контрольних" зразків комерційної склокераміки *Zerodur* (табл. 5, рис. 4). Для зр. 2-2 фосфоровмісної кераміки після другого етапу термообробки відмічено також значне зростання мікротвердості H (до ~ 8 ГПа) (табл. 5). Пояснення цього важливого для практичного застосування ефекту, з точки зору кристалофізики і кристалохімії новоутворених нановключень, потребує подальших досліджень.

Загалом в отриманих з мінеральних концентратів зразках *LAS*-скла і склокераміки величина КТР проявляє негативну кореляцію зі значенням мікротвердості: остання зростає зі зменшенням КТР (рис. 4). Очевидно, зміни обох фізичних параметрів у напрямку величин, характерних для склокристалічних матеріалів, є прямим наслідком і підтвердженням процесу керамізації, обумовленого появою і ростом Li -вмісних нанокристалічних фаз у матриці алюмосилкатного скла. Особливо чітко це помітно у зр. 2: у отриманій з нього кераміці (зр. 2-2) маємо найнижче значення КТР і найвищу мікротвердість, що свідчить про утворення склокристалічної структури, подібної до структури склокераміки *Zerodur*.

Висновки. Детальне дослідження мінерального і хімічного складу літєвої сировини Полохівського родовища дало можливість розра-

хувати склад $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ шихти для виготовлення термостійкої склокераміки на основі мінеральних петалітових концентратів.

Виконано експериментальну варку підготовленої мінеральної шихти та двоступеневу термічну обробку отриманого скла. Комплексне фізико-хімічне, механічне та електронно-мікроскопічне дослідження цих зразків скла та виготовленої з них склокераміки показало, що остання за своїми основними технологічними параметрами — низьким КТР ($10 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), високими мікротвердістю (8 ГПа) та прозорістю — наближається до показників відомих продуктів закордонних фірм. Отже, петалітовий концентрат із Полохівського родовища є перспективною сировиною для виробництва Li -скла і *LAS*-кераміки на його основі.

Водночас, покращення якості літєвої склокераміки із мінеральних компонентів потребує продовження досліджень для оптимізації складу вихідних сумішей, удосконалення технології їх підготовки та режиму термообробки.

Автори вдячні А.І. Гурненку (ІГМР НАН України, Київ) за допомогу у виділенні монофракції мінералів, А.В. Степаненку (ІПМ НАН України, Київ) за допомогу у виконанні вимірювань мікротвердості зразків скла та склокераміки, а також Д.К. Возняку (ІГМР НАН України, Київ) за допомогу у вимірюванні КТР зразків скла та склокераміки. Також дякуємо керівництву ТОВ АроТех-Кріс (Київ) за надану можливість здійснення первинної варки Li -скла.

ЛІТЕРАТУРА

1. Берлинский А.И. Разделение минералов. — М. : Недра, 1975. — 176 с.
2. Возняк Д.К. Мікротвердість та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення. — К. : Наук. думка, 2007. — 280 с.
3. *Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины*. Т. 1. Металлические полезные ископаемые / Д.С. Гурский, К.Е. Есипчук, В.И. Калинин, Е.А. Кулиш, С.В. Нечаев, Ю.И. Третьяков, В.А. Шумлянський ; Науч. ред. Н.П. Щербак, А.Б. Бобров. — Киев-Львов : Центр Европы, 2005. — 785 с.
4. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. — М. : Стройиздат, 1983. — 432 с.
5. An-Min Hu, Kai-Ming Liang, Ming Li, Da-Li Mao. Effect of nucleation temperatures and time on crystallization behavior and properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses // Mater. Chem. Phys. — 2006. — **98**, Iss. 2–3. — P. 430–433.
6. Bach H., Krause D. Low Thermal Expansion Glass Ceramics. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2005. — 250 p. — DOI: <https://doi.org/10.1007/3-540-28245-9>
7. Beall G.H. Glass-Ceramics / Glass Ceramic Research Dept. — Corning NY 14830, 1978. — P. 157–164.
8. Chavoutier M., Caurant D., Majérous O., Boulesteix R., Loiseau P., Jousseau C., Brunet E., Lecomte E. Effect of TiO_2 content on the crystallization and the color of $(\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2)$ -doped $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses // J. Non-Cryst. Solids. — 2014. — **384**. — P. 15–24.
9. Doherty P.E., Lee D.W., Davis R.S. Direct observation of the crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses containing TiO_2 // J. Am. Ceram. Soc. — 1967. — **50**, No 2. — P. 77–81.
10. Hou Z., Zhang Y., Zhang H., Shao J., Su C. Study on crystallization and microstructure of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass ceramics // J. Univ. of Sci. and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material. — 2006. — **13**, Iss. 6. — P. 564–569.
11. International Centre for Diffraction Data (ICDD). — [Електрон. ресурс]. — Режим доступу: <http://www.icdd.com/index.htm>.

12. Khomenko V.M., Langer K., Andrut M., Koch-Muller M., Vishnevsky A.A. Single crystal absorption spectra of synthetic Ti, Fe-substituted pyropes // *Phys. Chem. Miner.* — 1994. — **21** (7). — P. 434–440.
13. Khomenko V.M., Langer K., Rager H., Fett A. Electronic absorption by Ti^{3+} and electron delocalization in blue rutile // *Phys. Chem. Miner.* — 1998. — **25**. — P. 257–265.
14. Khomenko V.M., Langer K., Wirth R. On the influence of wavelength-dependent light scattering on the UV-VIS absorption spectra of oxygen-based minerals: a study on silicate glass ceramics as model substances // *Phys. Chem. Miner.* — 2003. — **30**. — P. 98–107.
15. Łączka K., Cholewa-Kowalska K., Środa M., Rysz J., Marzec M.M., Łączka M. Glass-ceramics of LAS ($Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$) system enhanced by ion-exchange in KNO_3 salt bath // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2015. — **428**. — P. 90–97.
16. Petzoldt J., Pannhorst W. Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1991. — **129**. — P. 191–198.
17. Riello P., Canton P., Comelato N., Polizzi S., Verita M., Fagherazzi G., Hofmeister H., Hopfe S. Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system of interest for their transparency properties // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2001. — **288**. — P. 127–139.
18. Ripenko V.V., Khomenko V.M. Redox reactions during melting of $ZrSiO_4$ and TiO_2 in silicate melt in the presence of graphite // *Chemistry and Life : Humboldt-Conference (V.G. Korolenko Poltava Nat. Pedagog. Univ., May, 16–19, 2013)*. — Poltava, Ukraine, 2013. — P. 57–58.
19. Yang T., Liu S. $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramic coating on a porous silica ceramic substrate // *J. Alloys Comd.* — 2014. — **600**. — P. 51–54.

Надійшла 13.10.2016

REFERENCES

1. Berlinsky, A.I. (1975), *Separation minerals*, Nedra, Moscow, RU, 176 p.
2. Voznyak, D.K. (2007), *Micro inclusion and reproduce the conditions of endogenous mineral formation*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 280 p.
3. Gursky, D.S., Esypchuk, K.E., Kalinin, V.I., Kulish, E.A., Nechaev, S.V., Tretyakov, Yu.I. and Shumlyansky, V.A. (2005), *Metallic and non-metallic deposits of Ukraine*, Vol. I, *Metallic deposits*, in Shcherbak, M.P. and Bobrov, O.B. (eds), Tsentr Evropy, Kyiv-Lviv, UA, 785 p.
4. Pavlushkin, N.M. (1983), *Chemical technology of glass and glass-ceramics*, Stroyizdat, Moscow, RU, 432 p.
5. An-Min Hu, Kai-Ming Liang, Ming Li and Da-Li Mao (2006), *Mater. Chem. Phys.*, 1 Aug. 2006, Vol. 98, Iss. 2-3, pp. 430-433.
6. Bach, H. and Krause, D. (eds) (2005), *Low Thermal Expansion Glass Ceramics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 250 p., DOI: <https://doi.org/10.1007/3-540-28245-9>
7. Beall, G.H. (1978), *Glass-Ceramics, Glass Ceramic Research Dept.*, Corning NY 14830, pp. 157-164.
8. Chavoutier, M., Caurant, D., Majérus, O., Boulesteix, R., Loiseau, P., Jousseau, C., Brunet, E. and Lecomte, E. (2014), *J. Non-Cryst. Solids*, 15 Jan. 2014, Vol. 384, pp. 15-24.
9. Doherty, P.E., Lee, D.W. and Davis, R.S. (1967), *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 50, No 2, pp. 77-81.
10. Hou, Z., Zhang, Y., Zhang, H., Zhang H., Shao, J. and Su, C. (2006), *J. Univ. of Sci. and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, Decem. Vol. 13, Iss. 6, pp. 564-569.
11. (2016), *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, available at: <http://www.icdd.com/index.htm>; <http://www.icdd.com/products/> (Accessed 13 October 2016).
12. Khomenko, V.M., Langer, K., Andrut, M., Koch-Muller, M. and Vyshnevskyi, A.A. (1994), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 21 (7), pp. 434-440.
13. Khomenko, V.M., Langer, K., Rager, H. and Fett, A. (1998), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 25, pp. 257-265.
14. Khomenko, V.M., Langer, K. and Wirth, R. (2003), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 30, pp. 98-107.
15. Łączka, K., Cholewa-Kowalska, K., Środa, M., Rysz, J., Marzec, M.M. and Łączka, M. (2015), *J. Non-Cryst. Solids*, 15 Novem. Vol. 428, pp. 90-97.
16. Petzoldt, J. and Pannhorst, W. (1991), *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 129, pp. 191-198.
17. Riello, P., Canton, P., Comelato, N., Polizzi, S., Verita, M., Fagherazzi, G., Hofmeister, H. and Hopfe, S. (2001), *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 288, pp. 127-139.
18. Ripenko, V.V. and Khomenko, V.M. (2013), *Humboldt-Conference "Chemistry and Life" devoted to 150-th jubilee of V. Vernadsky, V.G. Korolenko Poltava Nat. Pedagog. Univ., May, 16–19, 2013*, Poltava, UA, pp. 57-58, available at: http://humboldt.org.ua/kolleg2013/index_ua.html
19. Yang, T. and Liu, S. (2014), *J. Alloys Comd.*, 5 July, Vol. 600, pp. 51-54.

Received 13.10.2016

*V.V. Ripenko, V.M. Khomenko,
A.A. Vyshnevskiy, A.A. Kosorukov*

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр-т Акад. Палладина
E-mail: thewrm20@gmail.com

**СИНТЕЗ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЛИТИЙ-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПЕТАЛИТА ПОЛОХОВСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)**

Стеклокерамические материалы общего состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ используются в высокотехнологичных изделиях благодаря их низкому коэффициенту термического расширения (КТР), высокой твердости, химической стойкости и прозрачности. Статья посвящена экспериментальному исследованию возможности получения Li-стекла и стеклокристаллических материалов на его основе из минерального сырья украинских месторождений. Основой исходного сырья послужили монофракции петалита ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) Полоховского месторождения Украинского щита. Эксперименты проведены с двумя составами смесей минералов, с добавками фосфата алюминия и без него, %: (1) $\text{SiO}_2 - 71,0$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 19,2$, $\text{Li}_2\text{O} - 3,7$, $\text{ZrO}_2 - 2,1$, $\text{TiO}_2 - 2,1$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0$; (2) $\text{SiO}_2 - 67,8$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 17,0$, $\text{Li}_2\text{O} - 2,6$, $\text{ZrO}_2 - 1,3$, $\text{TiO}_2 - 1,6$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 6,8$. Термообработка образцов осуществлена в индукционной печи с графитовым стаканом при $1600-1700^\circ\text{C}$ в течение 2,5 ч. Двухступенчатая термообработка полученных образцов гомогенного прозрачного стекла с содержанием Li_2O 2,6 % (2) и 3,7 % (1) выполнена путем их прогрева при 760°C в течение 20 мин и, после охлаждения, повторного прогрева при 820°C в течение 40 мин. Фазовый и химический состав полученных продуктов исследован с помощью методов силикатного химического анализа, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. КТР определен с помощью термокамеры конструкции В. Калюжного. Сравнительное исследование полученных промежуточных и конечных продуктов методом рентгеновской дифрактометрии выявило присутствие нанокристаллических фаз модифицированных кварца и циркона в обоих образцах после двух стадий прогрева. Самые низкие показатели микротвердости и высокие значения КТР демонстрируют образцы исходного стекла. КТР образцов, прошедших первую стадию термообработки (нуклеацию), почти не меняются, значение микротвердости в них увеличивается на 3–5 ГПа. После второго этапа термической обработки в образцах наблюдается существенное уменьшение КТР до $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и увеличение микротвердости (до ~8 ГПа в фосфорсодержащей керамике). Эти изменения связаны с образованием Li-стеклокерамики и связаны с ростом нанокристаллов Li-содержащих фаз. Результаты исследований позволяют сделать вывод о возможности промышленного производства термостойких стеклокерамических материалов непосредственно из литиевого минерального сырья месторождений Украины.

Ключевые слова: стеклокристаллические материалы, LAS-керамика, петалит, нуклеация, коэффициент термического расширения, микротвердость, β -сподумен, β -эвкрипит.

*V.V. Ripenko, V.M. Khomenko,
O.A. Vyshnevskiy, O.O. Kosorukov*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: thewrm20@gmail.com

**SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES
OF Li-Al-Si GLASS-CERAMIC MATERIALS FROM PETALITE
OF POLOHIVKA DEPOSIT (THE UKRAINIAN SHIELD)**

Ceramic materials of general composition $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ are used in high-tech products due to their low coefficient of thermal expansion, high hardness, chemical resistance and transparency. This paper is devoted to the experimental study of Li-glass and glass-ceramic prepared using the mineral concentrates from Ukrainian mineral deposits. As a basis of initial mixture, petalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) monofraction from Polohivka deposit (Ukrainian Shield) was used. Experiments were conducted using two mineral mixtures, with and without aluminum phosphate as additive: (1) $\text{SiO}_2 - 71.0$ %, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 19.2$ %, $\text{Li}_2\text{O} - 3.7$ %, $\text{ZrO}_2 - 2.1$ %, $\text{TiO}_2 - 2.1$ %, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0$ %; (2) $\text{SiO}_2 - 67.8$ %, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 17.0$ %, $\text{Li}_2\text{O} - 2.6$ %, $\text{ZrO}_2 - 1.3$ %, $\text{TiO}_2 - 1.6$ %, $\text{P}_2\text{O}_5 - 6.8$ %. Homogeneous transparent glasses were obtained from these initial mixtures by their heat treatment in an induction furnace at $1600-1700^\circ\text{C}$ for 2.5 hours. The two-step heat treatment of the obtained samples has been conducted at 760°C for 20 minutes and, after cooling, at 820°C for 40 minutes. Composition of the glassy materi-

als was studied by methods of silicate chemical analysis, electron microprobe, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Determination of their coefficients of thermal expansion (CTE) was performed using the heat chamber designed by V. Kalyuzhny. Comparative study of the obtained intermediates and final products using X-ray diffraction show the presence of the nanocrystalline phases of modified silica and zircon in both samples after two stages of heating. The lowest rates of microhardness and high CTE values show the glass samples before heat treatment. CTE of samples that have passed the first stage of heat treatment (nucleation), remain almost unchanged, while microhardness values have increased by 3–5 GPa. After the second stage of heat treatment, substantial reduction in CTE up to $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and an increase in the microhardness (up to ca. 8 GPa in phosphorus containing ceramic), were documented. These changes are caused by the growth of nanocrystals of Li-containing phases and are characteristic of the process of the lithium glass ceramics formation. Experimental results show good prospects for industrial production of heat-resistant glass-ceramic materials directly from minerals of Ukrainian deposits.

Keywords: glass-ceramic materials, LAS-ceramics, petalite, nucleation, thermal expansion coefficient, microhardness, β -spodumene, β -eucryptite.