

Комплексный микроанализ состава и структуры порошков гематита*А. А. Вирюс, М. Н. Шипко, М. А. Степович, В. В. Коровушкин*

Методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследованы состав и структура порошков гематита из хвостов обогащения окисленной железной руды после её измельчения в аттриторе. При проведении исследований порошок крепился на углеродный скотч и исследовался без напыления на него проводящей плёнки. Качественный анализ порошка на наличие примесей проводился с использованием сигнала отражённых электронов, а количественная оценка соотношения химических элементов в исходном сырье проведена с использованием локального рентгеноспектрального микроанализа. С помощью рентгеноспектрального микроанализа установлен элементный состав примесей в образце (Na, Mg, Si, Ca), а с помощью мёссбауэровской спектроскопии – фазовый состав железосодержащих примесей (магнетит, эгирин, оливин). Сделан вывод, что природный гематит с выявленными примесями может использоваться для синтеза замещённых Ba-Ca и Sr-Ca гексагональных ферритов. Присутствие в гематите включений эгирина, содержащего натрий, может оказать положительное влияние на выращивание кристаллов $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$ из раствора на основе Na_2O .

Ключевые слова: железная руда, порошок гематита, рентгеноспектральный микроанализ, ферриты.

Введение

Успешное решение задачи повышения эксплуатационных параметров ферритов, используе-

мых при производстве различных электротехнических устройств, может во многом определяться исходным сырьём, состав и качество которого могут влиять на параметры изготовленных из них изделий [1, 2]. При производстве гексагональных ферритов исходным сырьём является гематит – широко распространённый минерал, который в природе нередко образует большие скопления и рудные залежи; он часто встречается в гидротермальных жилах, вместе с магнетитом – в скарнах, широко распространён в осадочных породах, образуя зоны окисления [3]. Поскольку состав примесей в окисленных железных рудах месторождений различных генетических типов различен, то для получения необходимых свойств сырья можно выбирать гематиты с учетом изученности месторождений и состава примесей в гематите.

Гексагональные ферриты синтезируются, как правило, по керамической технологии спеканием оксидов двухвалентных металлов (Ca, Ba, Sr, Ni и др.) и оксида железа Fe_2O_3 . Для придания гексаферритам различных магнитных и механических свойств осуществляется их легирование. При этом наряду с основными особо чистыми компонентами синтеза Fe_2O_3 и карбоната $BaCO_3$ или $SrCO_3$ в шихту добавляются различные оксиды металлов. В качестве легирующих добавок используются Al, Sc, Ga, Mn, Co, Ti и др. [4]. Так, для получения более магнитотвердых материалов используется

Вирюс Алла Аргынбековна¹, руководитель группы, к.т.н.
Шипко Михаил Николаевич^{2,3}, профессор, д.т.н, заслуженный деятель науки РФ.

Степович Михаил Адольфович^{3,4}, профессор, д.ф.-м.н.
Коровушкин Владимир Васильевич⁵, ведущий научный сотрудник, д.г.-м.н.

¹ Институт экспериментальной минералогии РАН.
Россия, 142432, Московская область, Ногинский район,
г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4.
Тел. +7(917) 598-80-59. E-mail: mukhanova@iem.ac.ru

² Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина.

Россия, 153003, г. Иваново, ул. Рабфаковская, 34.
Тел. +7(910) 668-75-65. E-mail: michael-1946@mail.ru

³ Ивановский государственный университет.
Россия, 153025, г. Иваново, 153025, ул. Ермака, 39.
Тел. +7(910) 668-75-65. E-mail: m.stepovich@rambler.ru

⁴ Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского.
Россия, 248023, г. Калуга, ул. Степана Разина, 26.
Тел. +7(910) 984-03-90.

⁵ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».
Россия, 119049, Москва, Ленинский проспект, 4.
Тел. +7(916) 199-64-92. E-mail: krsvsch@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24 июля 2017 г.

© Вирюс А. А., Шипко М. Н., Степович М. А., Коровушкин В. В., 2018

легирование алюминием, а магнитомягких – легирование галлием [5]. Присутствующие в природных гематитах небольшие изоморфные примеси (0,1 %): Al_2O_3 , Mn_2O_3 , FeO , TiO_2 , а также механические включения можно рассматривать как легирующие добавки.

Задача повышения эксплуатационных параметров ферритов и изделий на их основе может быть решена различными методами. Хорошо известны классические методы обработки изделий в процессе их производства (см., например, [6–11]), в меньшей степени используются сравнительно недавно предложенные методы, например, с использованием магнитоимпульсной технологии [12–16]. Изучение состава и возможностей воздействия на исходное сырьё, используемое для производства изделий, с целью сравнения эффективности воздействия как на исходное сырьё, так и на готовое изделие, и выбор на этой основе экономических и эффективных путей повышения эксплуатационных характеристик изделий, является весьма важной задачей.

Целью данной работы являлось исследование состава гематита из окисленной железной руды, являющегося структурообразующим элементом при изготовлении замещенных гексагональных ферритов бария и стронция, в интересах оценки возможности использования природного гематита для синтеза замещенных гексаферритов.

Методика исследований

Объектами исследования служили образцы гематита из хвостов обогащения окисленной железной руды после их измельчения в аттриторе. Структура и элементный состав образцов изучались в растровом электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCAx-sight. При проведении исследований порошок крепился на углеродный скотч и исследовался без напыления на него проводящей плёнки. Условия анализа, позволяющие проводить такие исследования без напыления, для

всех образцов были следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов при анализе – 400 пА, размер зонда – 210 нм, рабочее расстояние – 25 мм. Мёссбауэровские измерения выполнялись на спектрометре Ms-1104 Em с источником Co^{57} в матрице хрома, а обработка спектров проводилась по программе Univem Ms.

Экспериментальные результаты

Микрофотографии исследованного порошка гематита, полученные в растровом электронном микроскопе, представлены на рис. 1, на этом рисунке также указаны точки, в которых проводился микроанализ.

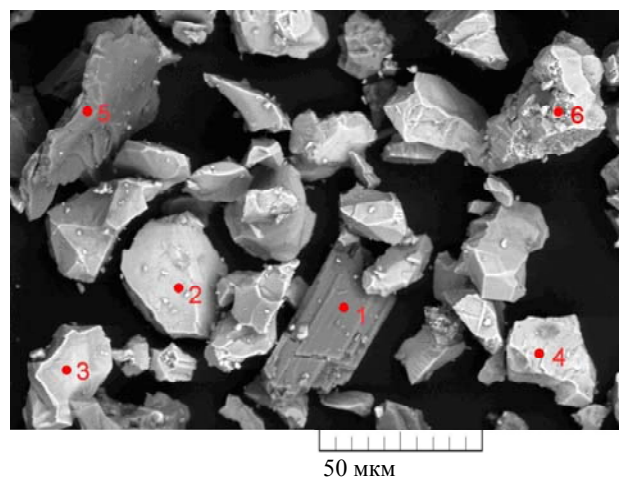


Рис. 1. Общий вид гематитового порошка. Снимок в обратно рассеянных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ. На микрофотографии отмечены точки, в которых проводился микроанализ.

Минералы, отмеченные на рис. 1 точками 2, 3, 4 и 6, по составу соответствуют гематиту. Из примесей в порошке присутствуют эгирин (анализ № 1 в таблице и точка 1 на рис. 1) и оксид кальция (анализ № 5 в таблице и точка 5 на рис. 1). На рис. 1 эгирин представлен в виде темных минералов, форма которых близка к прямоугольной, оксид кальция – в виде тонких пластин темно-серого цвета.

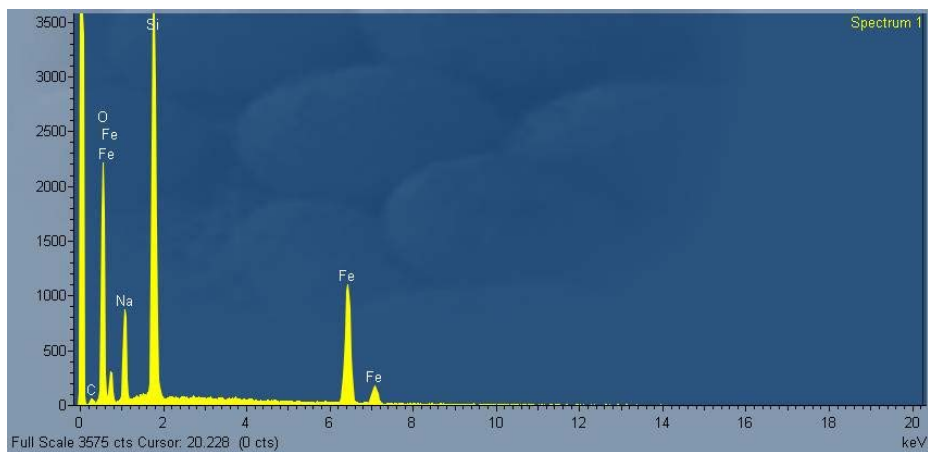
Таблица

Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа частиц порошка

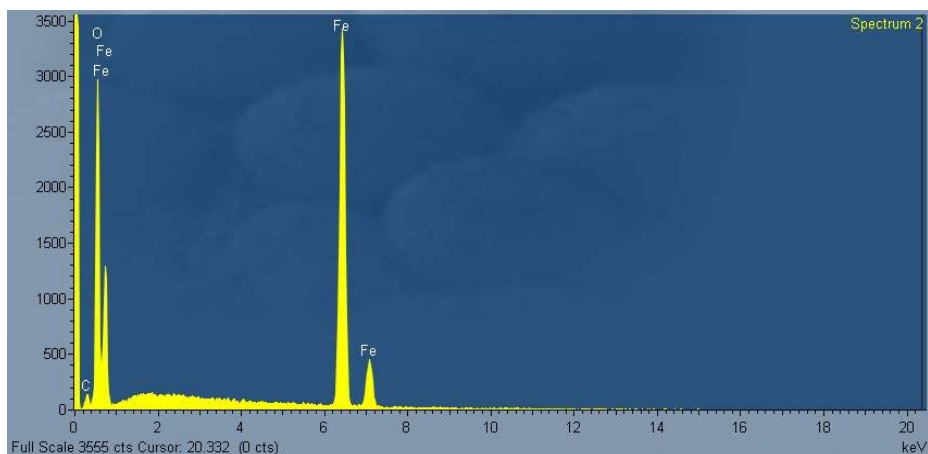
№ точки	Содержание, % масс.								Минерал
	Na	Mg	Si	K	Ca	Fe	O	Сумма	
1	10,0±0,9		24,8±0,9			23,7±1,3	38,6	97,2	Эгирин $NaFeSi_2O_6$
2						66,8±1,9	28,6	95,4	Гематит Fe_2O_3
3						68,1±2,0	29,2	97,3	Гематит Fe_2O_3
4						63,5±1,9	27,2	90,7	Гематит Fe_2O_3
5		2,8±0,4			14,7±0,7	8,6±0,9	10,1	36,2	Оксид
6	0,8±0,5		3,2±0,4	0,3±0,2		57,1±1,8	28,1	88,4	Гематит Fe_2O_3

Анализ рентгеноспектральных данных (см. рис. 2) показал, что по качественному элементному составу можно предположить, что спектры из точек 2, 3, 4, 6, соответствующие светлым фазам образцов, принадлежат оксиду железа. Спектр на рис. 2, *а* (темная фаза с точкой 1 на рис. 1) соответствует железосодержащему силикату – результаты измерения см. в таблице. Спектр на рис. 2, *б* (точка 2 на рис. 1) и подобные ему спектры из точек 3,

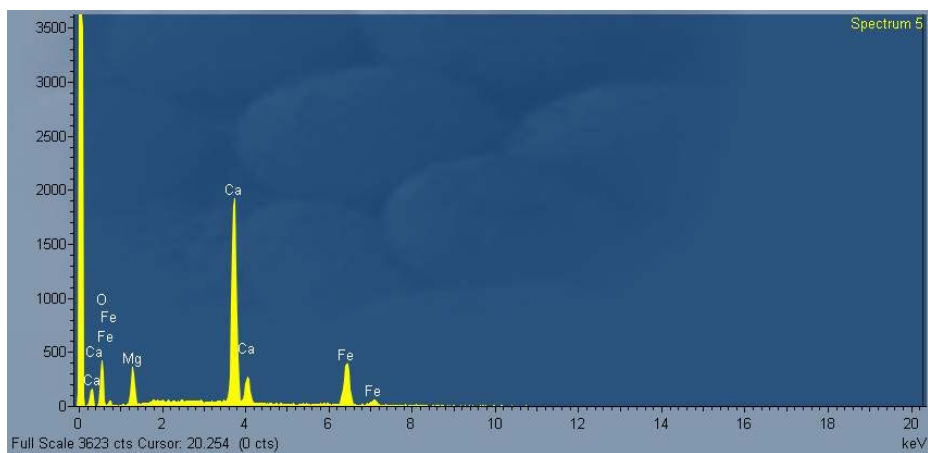
4 и 6 (результаты измерений см. в таблице) отвечают гематиту, а спектр на рис. 2, *в* (темная фаза с точкой 5 на рис. 1) соответствует железо- и магний-содержащему оксиду кальция. Судя по спектру, полученному из точки 6 (результаты измерения см. в таблице), оксид железа содержит примеси Si, Na, K, или в анализируемом минерале имеется включение какого-то силиката, который попал в область возбуждения рентгеновского излучения.



а



б



в

Рис. 2. Рентгеновские спектры минералов исследуемого порошка: *а* – эгирина, *б* – гематита, *в* – оксида или карбоната кальция.

Фазовый состав образца также был изучен с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Анализ спектров показал, что в образце гематита присутствуют включения магнетита, эгирина, кальциевого оливина. Полученное распределение железа по фазам дало следующие результаты (% отн.): гематит – 84,7 %, магнетит – 8 %, эгирин – 3,7 %, кальциевый оливин – 3,6 %. Отсюда следует, что природный гематит с выявленными примесями может использоваться для синтеза замещенных Ва-Са и Sr-Са гексагональных ферритов [17], а присутствие в качестве примеси эгирина, содержащего натрий, может оказать положительное влияние на выращивание кристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ из раствора на основе Na_2O [18].

Заключение

Проведено изучение поверхностной структуры и состава порошков гематита из железной руды, являющегося структурообразующим элементом при изготовлении гексагональных ферритов бария и стронция. Установлено, что исследованный гематитовый порошок, кроме основного минерала, гематита, содержит включения железосодержащих силикатов, магнетит и железо- и магнийсодержащие оксиды кальция, что необходимо учитывать при разработке технологии производства ферритов. Природный гематит с выявленными примесями может использоваться для синтеза замещенных Ва-Са и Sr-Са гексагональных ферритов. Присутствие в качестве примеси эгирина, содержащего натрий, может оказать положительное влияние на выращивание кристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ из раствора на основе Na_2O .

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухтар А. А., Мухымбекова М. К., Нускабеков Ж. С., Макашев А. С., Коровушкин В. В. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2015. № 4. С. 129.
2. Степович М. А., Шипко М. Н., Костишин В. Г., Коровушкин В. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 2. С. 32.
3. Дорошенко М. В., Башлыкова Т. В. Технологические свойства минералов. Справочник для технологов. – М.: Теплоэнергетик, 2007.
4. Licci F., Besagni T. // *Mat. Res. Bull.* 1987. Vol. 22. P. 467.
5. Коровушкин В. В., Труханов А. В., Костишин В. Г., Исаев И. М. / Сборник научных статей 4-й Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (Курск. 2017). Т. 1. С. 229.
6. Технология машиностроения: учебн. для вузов: в 2 т. / В. М. Бурцев, А. С. Васильев, И. Н. Гемба и др.; под ред. А. М. Дальского, А. И. Кондакова. – Т. 1. Основы технологии машиностроения. – 3-е изд., испр. и перераб. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011.
7. Горобей Н. Н., Лукьяненко А. С. / Материалы 4-й международной научно-практической конференции «Современное машиностроение. Наука и образование» (Санкт-Петербург, 2014). С. 1119–1128.
8. Воробьев В. Ф., Помельникова А. С., Шипко М. Н., Степович М. А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 12. С. 88.
9. Костишин В. Г., Костюк В. Х., Шипко М. Н., Степович М. А. // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 5. С. 681.
10. Костишин В. Г., Коровушкин В. В., Панина Л. В., Андреев В. Г., Комлев А. С., Юданов Н. А., Адамцов А. Ю., Николаев А. Н. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 12. С. 1352.
11. Шипко М. Н., Костишин В. Г., Степович М. А., Коровушкин В. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 1. С. 89.
12. Алышц В. И., Даринская Е. В., Колдаева М. В., Петржик Е. А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 826.
13. Вирюс А. А., Каминская Т. П., Шипко М. Н., Степович М. А. // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 2. С. 71.
14. Каминская Т. П., Коровушкин В. В., Попов В. В., Шипко М. Н., Степович М. А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 12. С. 26.
15. Коровушкин В. В., Костишин В. Г., Степович М. А., Шипко М. Н. // Прикладная физика. 2016. № 1. С. 37.
16. Shipko M. N., Kostishyn V. G., Korovushkin V. V., Isaev I. M., Stepovich M. A., Tikhonov A. I., Savchenko E. S. // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2016. Vol. 8. No. 3. P. 03004.
17. Башикиров Л. А., Дудчик Г. П., Крисько Л. Я., Лубинский Н. Н., Слонская С. В., Галяс А. И., Бушинский М. В. // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. 2008. Т. 1. № 3. С. 17.
18. Vinnik D. A., Gudkova S. A., Nieva R. // *Materials Science Forum*. 2016. Vol. 870. P. 66.

Complex microanalysis of the composition and structure of hematite powders

A. A. Viryus¹, M. N. Shipko^{2,3}, M. A. Stepovich^{4,3}, and V. V. Korovushkin⁵

¹Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences
4 Academician Osipyan str., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia
E-mail: mukhanova@iem.ac.ru

²Lenin Ivanovo State Power Engineering University
34 Rabfakovskaya str., Ivanovo, 153003, Russia
E-mail: michael-1946@mail.ru

³Ivanovo State University
39 Ermak str., Ivanovo, 153025, Russia
E-mail: m.stepovich@rambler.ru

⁴Tsiolkovsky Kaluga State University
26 Stepan Razin str., Kaluga, 248023, Russia

⁵National University of Science and Technology "MISiS"
4 Leninsky prospekt, Moscow, 119991
E-mail: krvsch@mail.ru

Received July 24, 2017

Using the methods of scanning electron microscopy and X-ray spectral microanalysis, the composition and structure of hematite powders from the tailings of the oxidized iron ore enrichment after its grinding in the attritor have been studied. During the research, the powder was attached to carbon scotch and examined without the deposition of a conductive film on it. A qualitative analysis of the powder for the presence of impurities was carried out using the reflected electrons signal, and a quantitative assessment of the ratio of the chemical elements in the raw material was carried out using a local X-ray spectral microanalysis. With the help of X-ray spectral microanalysis, the elemental composition of impurities in the sample (Na, Mg, Si, Ca) is established, and the phase composition of iron-containing impurities (magnetite, aegirine, olivine) with Mossbauer spectroscopy is established. It is concluded that natural hematite with detected impurities can be used for the synthesis of substituted Ba-Ca and Sr-Ca hexagonal ferrites. The presence in the hematite of inclusions of aegirine containing sodium can have a positive effect on the growth of $BaFe_{12}O_{19}$ and $SrFe_{12}O_{19}$ crystals from a solution based on Na_2O .

Keywords: iron ore, hematite powder, X-ray spectral microanalysis, ferrites.

REFERENCES

1. A. A. Mukhtar, M. K. Mukhymbekova, Zh. S. Nuskabekov, A. S. Makashev, and V. V. Korovushkin, Mining information analytical bulletin (scientific and technical journal), No. 4, 129 (2015).
2. M. A. Stepovich, M. N. Shipko, V. G. Kostishin, and V. V. Korovushkin, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques **11** (1), 194 (2017).
3. M. V. Doroshenko and T. V. Bashlykova, *Technological properties of minerals. Handbook for technologists* (Teplenergetik, Moscow, 2007) [in Russian].
4. F. Licci and T. Besagni, Mat. Res. Bull. **22**, 467 (1987).
5. V. V. Korovushkin, A. V. Trukhanov, V. G. Kostishin, and I. M. Isaev, in *Collection of scientific articles of the 4th International Scientific and Practical Conference "Physics and technology of nanomaterials and structures"* (Kursk, 2017), Vol. 1, pp. 229–238.

6. V. M. Burtsev, A. S. Vasiliev, I. N. Gemba et al., *Technology of mechanical engineering: textbook for universities: Vol. 1. Fundamentals of engineering technology*. (Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 2011) [in Russian].
7. N. N. Gorobey and A. S. Lukyanenko, in *Proc. 4th International Scientific and Practical Conference "Modern machine building. Science and Education"* (St. Petersburg, 2014), pp. 1119–1128.
8. V. F. Vorobyov, A. S. Pomel'nikova, M. N. Shipko, and M. A. Stepovich, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **5** (6), 1208 (2011).
9. V. G. Kostishin, V. Kh. Kostyuk, M. N. Shipko, and M. A. Stepovich, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics* **76** (5), 607 (2012).
10. V. G. Kostishin, V. V. Korovushkin, L. V. Panina, A. S. Komlev, N. A. Yudanov, A. Y. Adamtsov, V. G. Andreev, and A. N. Nikolaev, *Inorganic Materials* **50** (12), 1252 (2014).
11. M. N. Shipko, V. G. Kostishin, M. A. Stepovich, and V. V. Korovushkin, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **11** (1), 142 (2017).
12. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzhik, *Kristallografiya* **48** (5), 826 (2003).
13. A. A. Viryus, T. P. Kaminskaya, M. N. Shipko, and M. A. Stepovich, *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, No. 2, 71 (2013).
14. T. P. Kaminskaya, V. V. Korovushkin, V. V. Popov, M. N. Shipko, and M. A. Stepovich, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **8** (6), 1235 (2014).
15. V. V. Korovushkin, V. G. Kostishin, M. A. Stepovich, and M. N. Shipko, *Prikl. Fiz.*, No. 1, 37 (2016).
16. M. N. Shipko, V. G. Kostishyn, V. V. Korovushkin, M. I. Isaev, M. A. Stepovich, A. I. Tikhonov, and E. S. Savchenko, *Journal of Nano- and Electronic Physics* **8** (3), 03004 (2016).
17. L. A. Bashkirov, G. P. Dudchik, L. Ya. Krisko, N. N. Lubinsky, S. V. Slonskaya, A. I. Galyas, and M. V. Bushinsky, *Proceedings of Belarusian State Technical University. Chemistry and Technology of Inorganic Substances* **1** (3), 17 (2008).
18. D. A. Vinnik, S. A. Gudkova, and R. Nieva, *Materials Science Forum* **870**, 66 (2016).