

EDN: JZTOBD

УДК 66.021.2.065.5, 66.021.4

## Use of Ultrabasic Dunite Rocks in the Synthesis of Glass Crystalline Materials

Mikhail V. Pavlov<sup>\*a</sup>, Olga V. Shabanova<sup>a</sup>,  
Vyacheslav F. Pavlov<sup>a</sup> and Aleksey V. Lineytsev<sup>a, b</sup>

*<sup>a</sup>Institute of Space Technologies  
Federal Research Center*

*“Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”*

*Krasnoyarsk, Russian Federation*

*<sup>b</sup>Siberian Federal University  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 31.08.2024, received in revised form 20.01.2025, accepted 20.02.2025

**Abstract.** The possibility of converting a glass batch of dunite rock and limestone to the X-ray amorphous state in order to reduce the glass sintering temperature has been demonstrated. Optically transparent glass crystalline materials were synthesized under these conditions at a temperature of 1500 °C. The glasses were heat treated in a one-step regime at different temperatures and times. The fused lanthanum-doped glasses were studied by differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, electron microscopy, X-ray fluorescence and spectral analysis. The peculiarities of the crystallization process of the glass crystalline materials obtained are shown. Several phases are detected during crystallization.

**Keywords:** Redox melting, XRD, DSC, dunite, electron microscopic analysis, X-ray fluorescence analysis, spectral analysis, foaming of silicate.

CCitation: Pavlov M. V., Shabanova O. V., Pavlov V. F., Lineytsev A. V. Use of Ultrabasic Dunite Rocks in the Synthesis of Glass Crystalline Materials. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 53–63. EDN: JZTOBD



## Применение ультраосновных дунитовых пород в синтезе стеклокристаллических материалов

М. В. Павлов<sup>а</sup>, О. В. Шабанова<sup>а</sup>,  
В. Ф. Павлов<sup>а</sup>, А. В. Линейцев<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Институт космических технологий КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

**Аннотация.** В работе показана возможность перевода стекольной шихты, состоящей из породы дунита и известняка в рентгеноаморфное состояние, с целью снижения температуры варки стекла. Оптически прозрачные стеклокристаллические материалы при этих условиях синтезировали при температуре 1500 °С. Термообработка стёкол проводилась по одностадийному режиму при разных температурах и времени. Сваренные стёкла, допированные лантаном, исследованы методами дифференциально-термического, рентгенофазового, электронно-микроскопического, рентгенофлуоресцентного и спектрального анализов. Показаны особенности процесса кристаллизации полученных стеклокристаллических материалов. Обнаружено несколько фаз при кристаллизации.

**Ключевые слова:** восстановительное плавление, РФА, ДСК, дунит, электронно-микроскопический анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, спектральный анализ, пеносиликат.

Цитирование: Павлов М. В., Шабанова О. В., Павлов В. Ф., Линейцев А. В. Применение ультраосновных дунитовых пород в синтезе стеклокристаллических материалов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 53–63. EDN: JZTOBD <https://elibrary.ru/jztobd>

### Введение

Стеклокристаллические материалы, благодаря кристаллической структуре, имеют более высокие, по сравнению со стёклами, физико-технические характеристики, что делает их пригодными для использования в радиоэлектронной, аэрокосмической и химической отраслях промышленности при изготовлении различных приборов и аппаратов [1]. Высокая прочность, стабильность состава в широком диапазоне высоких температур и простота изготовления изделий по стекольной технологии обуславливают постоянно возрастающий спрос на такие материалы [2]. В настоящее время стеклокристаллические материалы получают плавлением порошковых чистых оксидных материалов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и пр.) при высоких температурах. При этом процессы их очистки от примесей (прежде всего от красящих окислов) длительны и энергоёмки. Кроме того, запасы рудного сырья, отвечающие требованиям сырьевых материалов для стекольной промышленности, истощаются с течением времени. Использование для этих целей широко распространенных горных пород и горно-технологических отходов представляет высокий научный и практический интерес. Кроме того, вовлечение в переработку техногенных

отходов, рудного и нерудного сырья в результате разработки новых технологий комплексного их использования позволит улучшить экологическую обстановку в регионах. Большой вклад использования горнопромышленных отходов (ГПО) в производстве стекла и стеклокристаллических материалов внесли работы Р.Г. Мелконяна с сотрудниками [3–4]. Тем не менее в России в настоящее время используется не более 10–12 % ГПО. Такое низкое использование отходов можно объяснить тем фактом, что большинство из них отличается от традиционных материалов большим разнообразием минерального и химического состава, физико-химическими и технологическими свойствами [5]. Широкое вовлечение горных пород и ГПО для получения стеклокерамических материалов высокого качества требует снижения уровня нежелательных примесей и стабилизации состава в соответствии с диаграммами состояния чистых алюмосиликатных стекол, причем желательно без существенного усложнения технологического процесса. Перспективной технологией переработки магний-кальций-алюмосиликатных отходов, рудного и нерудного сырья является технология глубокого восстановительного плавления шихт с селективным разделением расплава на металлическую и силикатную части [6, 7]. Преимущество технологии – возможность регулирования химического состава расплава с выведением красящих окислов металлов в металлическую фазу в процессе восстановительного плавления [8]. Задачей данной работы является получение стекольной шихты из дунитовой породы с добавками речного песка и известняка для стабилизации химического состава во вспененном аморфном состоянии. Синтез оптически прозрачных стёкол, модифицированных лантаном, и исследование особенностей их кристаллизации.

### Образцы и методика эксперимента

Шихту для восстановительного плавления готовили из дунита месторождения Нижний Тагил, имеющего валовый химический состав, мас. %: 41.24 MgO, 39.74 SiO<sub>2</sub>, 2.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.41 CaO, 13.9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.33 K<sub>2</sub>O, 0.13 SO<sub>3</sub>, 0.4 Cl, 0.75 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, речного песка (ГОСТ 8736–2014) и известняка (ГОСТ 23671). Подшихтовка дунита речным песком и известняком осуществлялась в процентном отношении до соотношения окислов, соответствующего области кристаллизации диопсида CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] на диаграмме состояния CaO – MgO – SiO<sub>2</sub> [9].

Плавку шихты проводили на индукционном плавильном комплексе КИТ-25(10–70) при температуре 1550 °С в течение 3 часов. В качестве восстановителя использовали дробленый бурый уголь КАТЭКа ТУ 1236,241–91 (3–5 мм) из расчёта стехиометрического соотношения, необходимого для полного восстановления оксидов тяжелых металлов, содержащихся в шихте. В процессе восстановления после перехода шихты в жидкое состояние через определённые промежутки времени отбирались пробы расплава на химанализ с помощью пробоотборника. Взятые пробы расплава охлаждали до комнатной температуры на воздухе, измельчали на вибрационной мельнице марки HERZOG HSM 100 Н (Германия) с последующим просеиванием через сито 0,16 мм. Полученный порошок каждой пробы массой 4 г смешивали с равным количеством борной кислоты в агатовой ступке и перетирали до однородного состояния. Из полученной смеси формовали толстослойные излучатели диаметром 4 см для химического анализа на рентгенофлуоресцентном спектрометре S 2 RANGER. Расплавленная силикатная часть восстановленного расплава выливалась в воду с получением вспененного аморфного пеносиликата, являющегося сырьём для синтеза стеклокристаллического материала. При-

меси концентрировались в металлическом корольке, который сливался в разъемный кокиль. Исследование структуры и локального состава полученных материалов проводили сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) с помощью настольного электронного микроскопа TM4000Plus, оборудованного энергодисперсионным микрорентгенофлуоресцентным спектрометром (Bruker, Германия), с системой обработки изображения ESPRIT Compact. Исследования фазового состава проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОНЗ (ЛОМО, Россия) в диапазоне углов 5–90 град. Излучение  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ . Шаг сканирования 0,02 град, время накопления импульсов в точке 1 с. Спектральные характеристики стеклокристаллических материалов исследовали на спектрометре UV-2600 в диапазоне 200–1400 нм на образцах размерами  $20 \times 20 \times 2$  мм<sup>3</sup>, полированных по 14 классу. Особенности плавления полученных образцов изучали методом ДСК на приборе NETZSCH STA 449 C (Германия). Исследования частично выполнялись на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Для электронно-микроскопических исследований поверхность образцов травили в 30 % растворе плавиковой кислоты в течение 1 минуты. При необходимости полировали по 14 классу с дополнительным травлением ионами аргона на установке EM RES 102 (Leica, Vienna, Austria).

### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 показаны кривая изменения коэффициента основности расплава шихты (1) и кривая содержания оксида железа (2) в зависимости от времени восстановительной плавки.

До момента полного расплавления шихты пробы на анализ не отбирались, в связи с этим точки на кривых 1 и 2 начинаются не с нулевых отметок (рис. 1). Как видно из кривой восстановления железа (рис. 1), полный переход восстановленного железа из расплава шлака в метал-

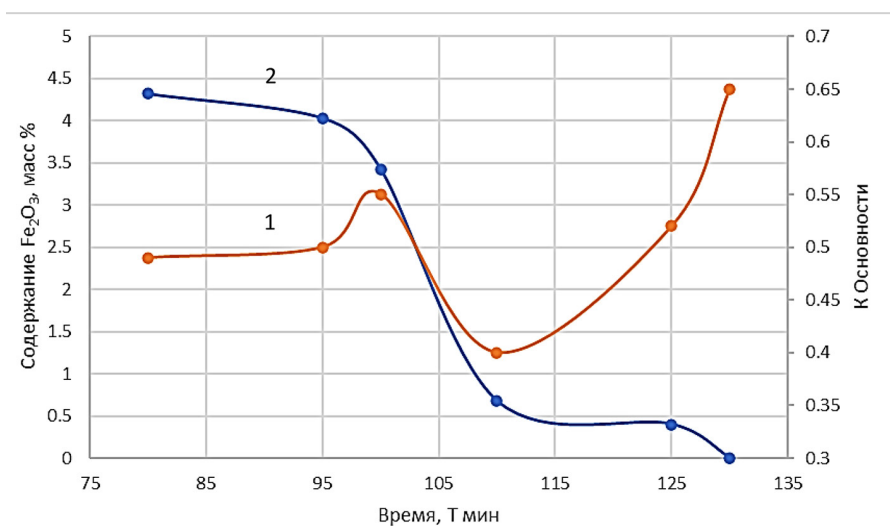


Рис. 1. Влияние длительности восстановительного плавления на основность расплава (1) и содержание железа в шлаковой части (2)

Fig. 1. The effect of the time of the reduction melting process on the basicity coefficient of the melt (1) and the iron content in the slag part (2)

лическую фазу расплава происходит в течение 130 минут с момента включения электропечи. До момента расплавления шихты были рассчитаны температурные изменения энергии Гиббса реакций восстановления железа и кремния разными восстановителями. Критерием реакций восстановления является изменение энергии Гиббса. Для реакций восстановления оксида железа (1–3) были получены следующие зависимости  $\Delta G_0$  кДж, от температуры.

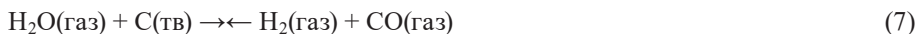
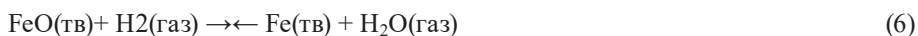
$$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}_{\text{тв}} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_{\text{г}} \quad \Delta G_{10} = 126.67 - 0.2341T \quad (1)$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}_{\text{тв}} = 3\text{FeO} + \text{CO}_{\text{г}} \quad \Delta G_{20} = 195.1 - 0.1975T \quad (2)$$

$$\text{FeO} + \text{C}_{\text{тв}} = \text{Fe} + \text{CO}_{\text{г}} \quad \Delta G_{30} = 153.75 - 0.1547T \quad (3)$$

Результаты представлены на рис. 2 (кривые 1–3). В присутствии окиси углерода окислы  $\text{Fe}^{3+}$  будут восстанавливаться последовательно, переходя сначала в магнетит, затем в окись железа ( $2+$ ) и далее в металл. Из рисунка следует, что наиболее вероятно развитие реакции (1) восстановления оксида железа до магнетита (рис. 2 кривая 1).

Начало этой реакции соответствует температуре 573К. Восстановление до металла происходит при температуре 973К и выше, реакция является твёрдофазной и для её ускорения могут быть использованы транспортные реакции (4–7) с участием окиси углерода и водорода:



Эти реакции протекают при температурах от 973 до 1573К. Вклад каждой из этих реакций изменяется в зависимости от условий протекания процесса. Из проделанных расчётов и рис. 1

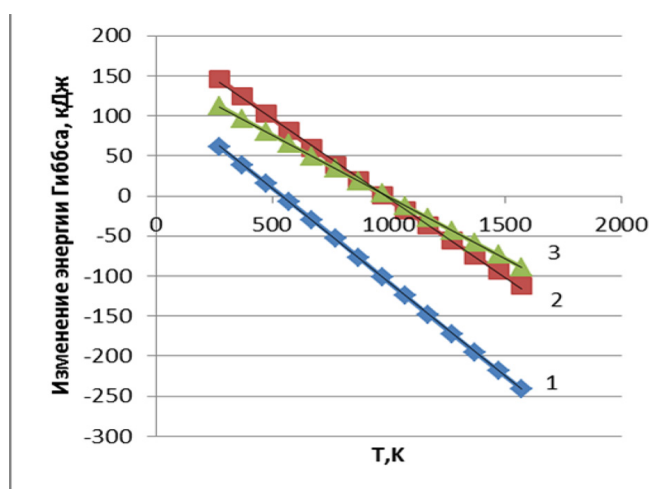
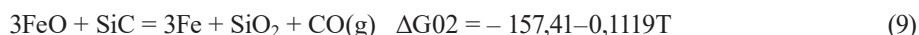


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса реакций восстановления оксидов железа твёрдым углеродом в зависимости от температуры

Fig. 2. Gibbs energy change of reactions of reduction of iron oxides by solid carbon depending on temperature

следует, что большая часть железа, содержащегося в исходной шихте, восстановилась за время вывода печи до температуры полного расплавления шихты. Резкое изменение содержания железа, наблюдаемое в отобранных пробах расплава после 100–110 минут при высокой температуре, обусловлено вспениванием расплава газами, способствующим массо- и теплообмену в реакциях образования карбида кремния и довосстановления окиси железа до железа (8–9). Наблюдаемое снижение содержания железа в расплаве во временном интервале 110–125 минут, можно предположить, обусловлено увеличением вязкости расплава в этом интервале отбора проб, поскольку закисное железо в расплаве, влияющее на вязкость расплава, восстанавливается до металлического с переходом в металлическую фазу расплава.

Уравнения изменения энергии Гиббса от температуры реакций восстановления карбида кремния и железа имеют следующий вид:

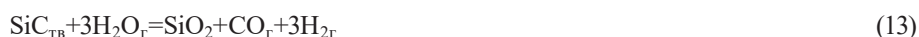


Резкое изменение содержания окиси железа (кривая 2, рис. 1) сопровождалось интенсивным вспениванием расплава, обусловленного образованием газов в реакциях восстановления металла и образования карбида кремния (8–9). Карбиды кремния, взаимодействуя с железом и оксидом кремния, приводят к образованию силицидов железа по реакциям:



Образование силицидов железа и металла (10–12) в металлической фазе оказывает влияние на поведение кривой коэффициента основности расплава в зависимости от времени восстановительного плавления (рис. 1, кривая 1). Повышение основности вызвано переходом кремния в виде силицида железа в металлическую часть расплава, уменьшая тем самым содержание оксида кремния в силикатной части и, соответственно, уменьшая знаменатель формулы коэффициента основности [10]. После 3 часов плавления шихты силикатная часть восстановленного расплава выливалась в воду с получением вспененного материала химического состава мас. %: 18.5 MgO, 44.1 SiO<sub>2</sub>, 5,53 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 29.4 CaO, 1,01 K<sub>2</sub>O, 0,46 TiO<sub>2</sub>, 1,0 Na<sub>2</sub>O, внешний вид которого показан на рис. 3.

Полученный материал (рис. 3) представляет собой высокопористые гранулы разных размеров, зависящих от вязкости расплава в момент выливания в воду в режиме термоудара. Механизм образования пены обусловлен химическим взаимодействием паров воды с карбидом кремния, равномерно распределённым в объёме расплава по реакции [11]:



Следует отметить, что реакция идёт с увеличением числа молей газообразных продуктов CO и H<sub>2</sub>, приводящих к вспениванию расплава. Насыпная плотность вспененного расплава может варьироваться в диапазоне 50–500 кг/м<sup>3</sup> в зависимости от химического состава пеноси-



Рис. 3. Фото вспененного материала

Fig. 3. Photo of the foamed material

ликата, а теплопроводность в диапазоне 0,03–0,08 Вт/мК. Полученный обезжелезненный вспененный пеносиликат может быть использован в качестве исходного сырья для синтеза стеклокристаллических материалов. Стеклокристаллические материалы готовят по традиционной для стекловарения технологии, включающей в себя следующие стадии: подготовка сырьевой смеси, варка в печи периодического действия, студка стекломассы, формование (отлив) и термообработка.

Для улучшения оптических свойств стекла в шихту добавляли 6-водный сульфат лантана в количестве 1,5 % от массы. Варку шихты проводили в алундовом тигле. После 2 часов выдержки при температуре 1500 °С, с момента полного расплавления шихты, расплав выливался на подогретую до 850 °С металлическую форму для дальнейшей термообработки. Режим термообработки выбирался в соответствии с кривой дифференциально-термического анализа (рис. 4).

На кривой потери веса существенных изменений не наблюдается во всём температурном интервале (рис. 4). Переход из аморфного состояния в кристаллическое сопровождается двумя интенсивными экзотермическими максимумами при температурах, равных 1035 и 1093 °С, и незначительным изменением наклона на восходящей кривой кристаллизации первого максимума, что может быть связано как с изменением механизма кристаллизации, так и с возможностью появления третьей фазы кристаллизации. Энергия, выделяемая при переходе, составляет 214,2 Дж/г. Размягчение стекла на кривой ДСК наблюдается в области температур 720–740 °С, о чём свидетельствует также изменение теплоёмкости образца в этой области температур, равное 0,315 Дж/г·К.

Для получения стеклокристаллического материала выбрана температура термообработки 850 °С в соответствии с кривой ДСК, соответствующая началу образования зародышей кристаллизации. Время выдержки – 24 часа. Охлаждение образца осуществлялось с выключенной печью. Дифрактограмма образца представлена на рис. 5. Широкое гало дифрактограммы свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии образца, полученного при этих условиях. Лантан самостоятельных фаз не образует.

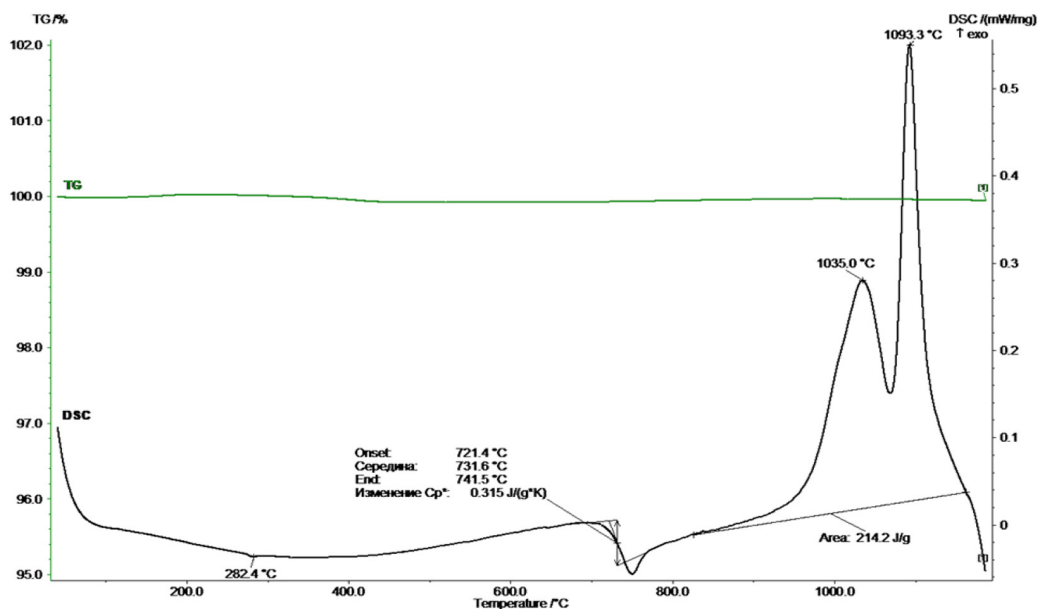
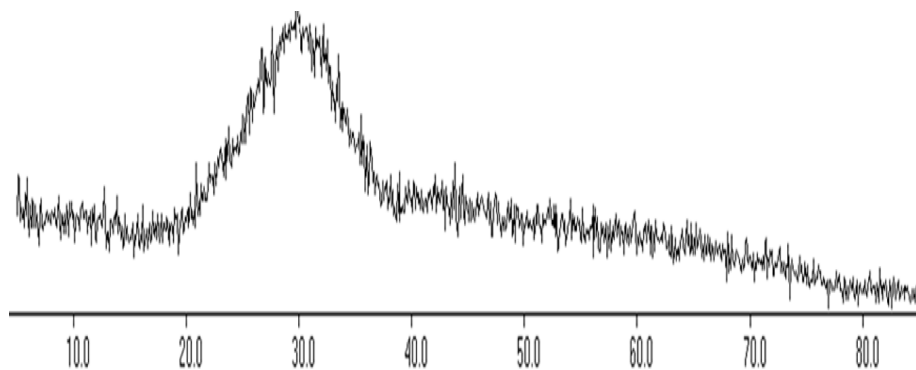


Рис. 4. Результаты ДСК анализа стекла

Fig. 4. DSK analyses of the glass sample

Наблюдаемые единичные пики на уровне шумов дифрактограммы трудно идентифицировать в виде рефлексов конкретных кристаллизующихся фаз. Рентгенофазовые и электронно-микроскопические исследования одних и тех же образцов свидетельствуют о начале кристаллизации при этих условиях зародышей кристаллов дендритной формы (рис. 5).

На рис. 6 можно предположить существование трёх фаз, данные химического анализа которых получены рентгенофлуоресцентным методом. Фаза дендритной формы состава ат.‰: 53.72 O, 14.28 Si, 12.89 Mg, 5.04 Ca, 5.93 Al, 6.62 C, 0.35 La, 0.84 Na, 0.34 K обогащена магнием. Фаза стекла состава ат.‰: 57.32 O, 15.11 Si, 7.5 Ca, 10.16 Mg, 6.26 Al, 0.6 La, 1.01 Na, 1.79 C, 0.26



2θ

Рис. 5. Фрагмент дифрактограммы стекла, модифицированного лантаном

Fig. 5. Fragment of X-ray pattern of the glass modified by lanthanum



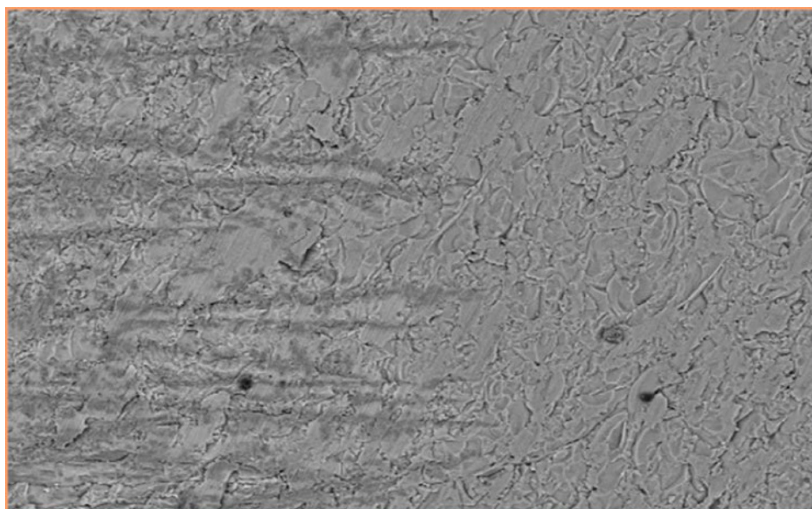


Рис. 6. СЭМ изображение шлифа стеклокристаллического материала термообработанного при температуре 850 °С

Fig. 6. SEM image of glass-crystalline material heat-treated at a temperature of 850 °C

К содержит меньше магния. Следует отметить, что пространство между главными осями дендритов заполнено третьей фазой состава ат. %: 55.25 O, 10.11 Ca, 13.72 Si, 7.4 Mg, 5.55 Al, 0.93 La, 5.87 C, 0.76 Na, отличающейся от других фаз повышенным содержанием кальция. Данные результаты не противоречат аналогичным данным по фазовому разделению стёкол магний-алюмосиликатной системы, сваренных из чистых окисных материалов [12–15]. Синтезированное

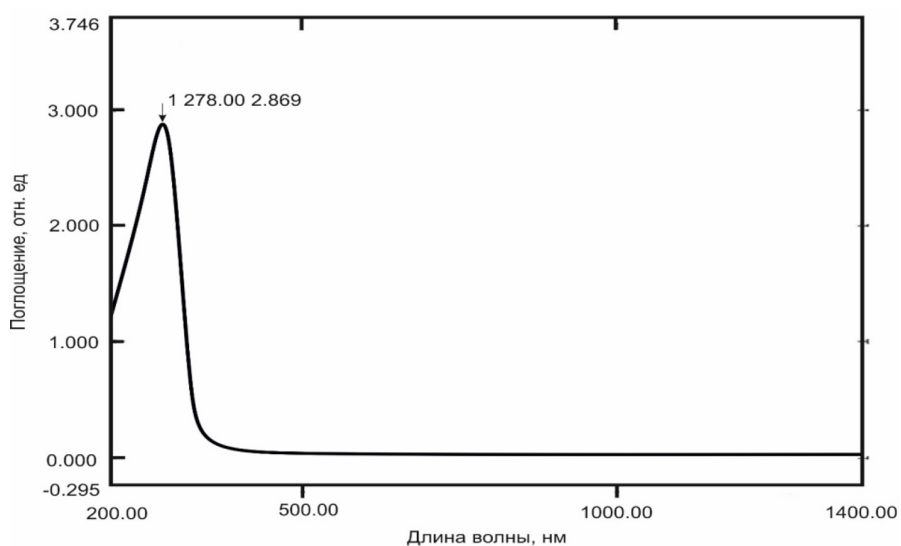


Рис. 7. Спектр поглощения образца стекла, термообработанного при температуре 850 °С в течение 24 часов

Fig 7. Absorption spectrum of a glass sample subjected to heat treatment at 850 °C for 24 hours

стекло на основе рентгеноаморфного материала, термообработанное при температуре 850 °С, имеет более низкую температуру плавления и сохраняет прозрачность в области длин волн 400–1400 нм (рис. 7). Образец полученного стекломатериала не теряет прозрачности в широкой области длин волн. В области 278 нм наблюдается максимальное поглощение в спектре, характерное для силикатных стёкол.

### Выводы

Восстановительной плавкой дунитовых пород с добавками корректирующих материалов проведена стабилизация состава силикатного расплава в области кристаллизации диоксида. Из данного силикатного расплава возможно получение вспененного материала, стабильного по химическому составу сырья для оптического стекловарения. Стеклокристаллические материалы, синтезированные из рентгеноаморфного пеносиликата при температуре 1500 °С, прозрачны в широкой области длин волн, включая оптический и ближний ИК-диапазоны.

### Список литературы / References

- [1] Zanato E.D. A Bright future for glass-ceramics. *American ceramic society bulletin*. 2010. 89(8). 19–27.
- [2] Kablov E.N., Grashchenkov D. V., Isaeva N. V., Solntsev S. S., Sevostyanov V. G. High-temperature structural composite materials based on glass and ceramics for advanced aircraft products. *Glass and ceramics*. 2012. 4. 7–11.
- [3] Melkonyan R.G., *Amorphous rocks and glassmaking*. Moscow, 2002. 266.
- [4] Melkonyan R.G., Suvorova O. V., Makarov D. V. Experience and prospects of using waste from the mining and metallurgical complex to produce glasses and glass-crystalline materials. *Bulletin of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences* 1/2016(24). 81–87.
- [5] Suvorova O.V., Makarov D. V., Melkonyan R. G., Makarova I. V. Possibilities and prospects of using mining waste to produce glass and glass-crystalline materials. *Ecology of industrial production*. 2011. 1. 54–60.
- [6] Pavlov V.F., Shabanov V.F. Integrated pyrometallurgical processing of silicate raw materials and technogenic waste. *Ecology and Industry of Russia*. 2018. 22(12). 14–18.
- [7] Pavlov V.F., Shabanov V.F. Method of obtaining foam ceramics from metallurgical slags: patent 2203252 RF. Published on 04/27/2003, Byul. 12.
- [8] Pavlov V.F. Physical foundations of technology for obtaining new materials with specified properties based on the creation of a system for the integrated use of technogenic and non-metallic raw materials. Novosibirsk, 2005. 196.
- [9] Toropov N.A., Barzakovsky V.P., Lapin V. V., Baykova V.I. Diagrams of the state of silicate systems. Reference book. Issue three Triple Systems. Leningrad 1972. 448.
- [10] Bazhenov P.I. Technology of autoclave materials. Leningrad Stroyizdat Leningrad branch. 1978. 272–273.
- [11] Pavlov V.F., Pogodaev A. M., Proshkin A. V., Shabanov V.F. Production of thermal insulation foam silicate materials. Novosibirsk. 1999. 66.
- [12] Berezhnoy A. I. Sytals and photosytals. Moscow, 1966. 348.

[13] Macmillan P. W. Glass-ceramics Translated from English by A. T. Aladyev, N. S. Kostyukova. Moscow, 1967. 264.

[14] Khodakovskaya R. Ya. Chemistry of titanium-containing glasses and sytals. Moscow, 1978. 288.

[15] Golubkov V.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Chuvaeva T.I., Shashkin A.V. On phase separation and crystallisation of glasses of the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> system. *Glass Physics and Chemistry* 2003. 29(3), 359–377.