

04 Кварцевое стекло, полученное на плазмотронах ОАО „Динур“ из раменского песка: особенности кристаллизации на полированной поверхности

© А.Ю. Колобов¹, Г.А. Сычева²

¹ ОАО „ДИНУР“,

Первоуральск, Свердловская обл., Россия

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: art.kolobov@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Сырьем для плавки кварцевого стекла на ОАО „ДИНУР“ является кварцевый песок производства Раменского горно-обогатительного комбината (ГОК). От качества песков (содержания примесных компонентов, таких как оксиды алюминия и железа) существенно зависит производительность реакторов (плазмотронов) и качество получаемых слитков. Установлено, что продукт плавки кварцевого песка из исходного сырья с повышенным содержанием примесей отличается пониженной устойчивостью к кристаллизации.

Ключевые слова: Кварцевое стекло. Содержание примесей. Особенности кристаллизации. Устойчивость к кристобалитизации.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48552.26ks

1. Введение

Свойства исходного сырьевого материала являются определяющими характеристиками физико-химических процессов, происходящих при плавке кварцевого стекла. В конечном итоге от них зависят свойства синтезированного стекла. Устойчивость кварцевого стекла к кристаллизации является одной из важнейших характеристик этого материала, определяет возможности и условия применения изделий из него при высоких температурах. Как правило, кристаллизация происходит на технологических включениях и дефектах стекло-массы. На кристаллизацию кварцевого стекла сильное влияние оказывают различные примеси [1]. Отдельно в литературе рассматривается кристаллизация на газовых пузырьках. В настоящей работе исследовались особенности кристаллизации кварцевого стекла, полученного на плазмотронах ОАО „Динур“ из кварцевого песка Раменского месторождения.

2. Методы исследования и аппаратура

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на установке ДРОН-7. Кривые нагревания кварцевых стекол получали на высокотемпературном dilatометре DIL-402 фирмы Netzsch. Оптическая микроскопия в отраженном свете выполнялась на микроскопе Neophot 32, в проходящем — на микроскопе Jenaval (оба производства фирмы Carl Zeiss, Jena, Германия).

3. Экспериментальная часть

3.1. Характеристика исходного сырья

Для синтеза кварцевых стекол в качестве исходных сырьевых материалов используют природный и синтетический кварц [2], кристобалит, аморфный SiO₂, летучие соединения кремния: SiCl₄, Si(OC₂H₅)₄ и др. [3]. На ОАО „ДИНУР“ в качестве сырья для производства кварцевого стекла используют кварцевый песок месторождения „Раменское“, обогащенный и очищенный на Раменском горно-обогатительном комбинате (ГОК).

На рис. 1 приведен внешний вид кварцевого песка Раменского ГОК.

В центральной заводской лаборатории ОАО „ДИНУР“ проводят химический анализ получаемого из ГОК сырья. В таблице приведен результат химического анализа

Химический состав кварцевого песка, масс.%, по анализу

№ пробы	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂
1	0.03	—	0.01	0.26	99.2	0.26
10	0.02	—	0.04	0.21	99.2	0.21
20	0.03	—	0.02	0.23	99.2	0.23
30	0.04	—	0.03	0.35	99.1	0.35
40	0.08	0.02	0.05	0.64	98.7	0.66
50	0.02	0.01	0.01	0.36	99.2	0.37
60	0.05	0.02	0.03	0.27	99.2	0.29
70	0.04	0.01	0.04	0.23	99.0	0.24
80	0.02	—	0.02	0.34	99.2	0.34
90	0.02	—	0.04	0.38	98.9	0.38



Рис. 1. Внешний вид исходного кварцевого песка Раменского ГОК.

кварцевого песка из различных его частей. Всего было взято 90 проб. В таблице представлены результаты каждой десятой пробы.

Как следует из рассмотрения данных химического анализа кварцевого песка месторождения Раменское, полученных из различных его участков, в основном на 99.2 ± 0.2 он состоит из SiO_2 , а в качестве примесей обнаружены оксиды железа, титана, кальция и алюминия.

3.2. Плавка кварцевого песка

Плавка кварцевого песка осуществляется в плазмотронах. Рабочий ток дуги реактора составляет 1300–1400 А при напряжении 300–400 В (точные характеристики зависят от качества песка — содержания примесей в песке оксидов алюминия и железа и составляют интеллектуальную собственность ОАО „ДИНУР“). Плавка кварцевого песка это самый первый этап в технологии производства изделий из кварцевого стекла. Кварцевый песок подается на дугу плазмотрона. Слиток в виде стержня (масса 600–680 кг) в процессе плавки находится в вертикальном положении. После плавки он вытягивается из камеры и помещается в зону охлаждения, где очищается от шубы, загрязнений, включений графитовых электродов. Затем очищенные слитки измельчаются сначала в щековой, а затем в роторной дробилках и сортируются по фракциям на (0–5) мм и свыше 5 мм. Фракция более 5 мм возвращается на дополнительное дробление, а фракция (0–5) мм на виброситах рассеивается на более мелкие фракции. Следующий этап — это подготовка литейного шликера кварцевого стекла, который идет на производство кварцевых изделий. Готовые изделия подвергают обжигу и сушке. Последняя стадия — сборка готовых изделий.

На рис. 2 представлены слитки кварцевого стекла, полученные в результате плавления кварцевого песка.

Слиток, полученный в результате плавления, представляет собой цилиндр длиной в несколько метров и около полуметра в диаметре. Внешняя корка слитка (т.н. „шуба“) представляет собой не проплавленную часть слитка, внутри которой находится готовый продукт плавки — кварцевое стекло. По данным химического анализа кварцевого стекла, содержание Al_2O_3 составляет 0,25% и Fe_2O_3 0,05%.

3.3. Результаты рентгенофазового анализа кварцевого стекла

На рис. 3 представлены рентгенограммы кварцевого стекла.

Рентгенограммы полученного продукта плавки имеют характерный вид аморфного образца — это широкая линия (гало) с угловой шириной 2θ около 20° . Для квар-



Рис. 2. Слитки кварцевого стекла, полученные в результате плавления кварцевого песка.

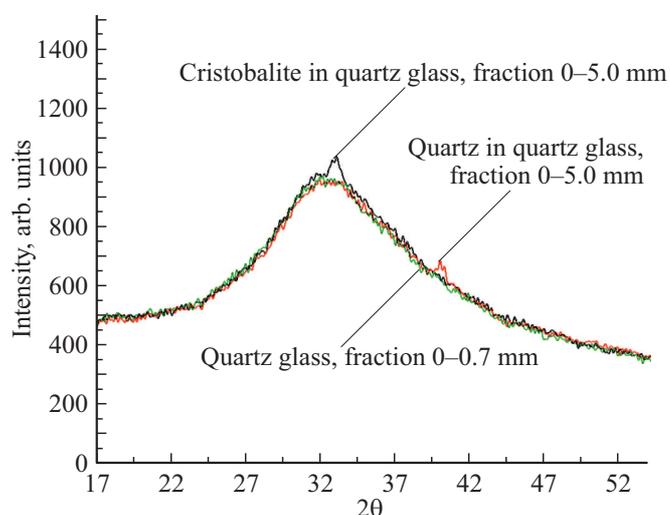


Рис. 3. Рентгенограммы кварцевого стекла различных фракций.

цевого стекла характерно наличие ближнего порядка – то есть наличие закономерности в расположении только для соседних атомов или молекул ($1-10 \text{ \AA}$). А поскольку кварцевое стекло не имеет атомной решетки, то есть отсутствует периодичность в расположении атомов, то и нет четкой дифракционной картины и отдельных рентгеновских дифракционных отражений. Линия кварца на рентгенограмме может указывать на „непроплав“, а появление кристобалита объясняться особенностями режима плавки. При расчете содержания кристаллических фаз (кристобалит, кварц) по рентгеновским спектрам наиболее корректные значения могут быть получены при расчете интегральных интенсивностей максимумов в области с максимальным соотношением сигнал/шум. По данным рентгенофазового анализа, наибольшее количество кварца (10–12%) было обнаружено в плотной корке на поверхности слитка, в то время как содержание кристобалита в корке не превышало 2%. Минералогический состав большинства исследуемых образцов кварцевого стекла, очищенного от поверхностной кристаллической корки, представлен чистым силикатным стеклом. Кварц и кристобалит не были идентифицированы с помощью РФА в большинстве образцов. В тех образцах, где присутствие кристобалита было установлено методом РФА (в некоторых случаях до 1%), петрографическое исследование подтвердило зарождение кристаллов на пузырьках газа, трещинах, вдоль свай или на границе инородных включений. В качестве таких включений могут выступать, например, частицы электродного графита или металла оборудования.

3.4. Зависимости относительного изменения линейных размеров от температуры

На высокотемпературном dilatометре DIL-402 фирмы Netzsch получены кривые нагревания кварцевых стекол (рис. 4).

Данные, аналогичные рис. 4 позволили оценить теплофизические характеристики для кварцевого стекла и изделий на его основе.

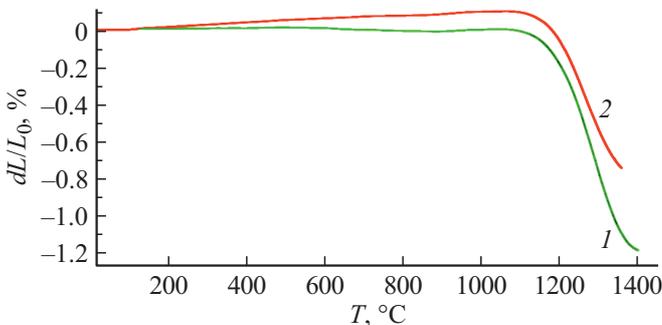


Рис. 4. Зависимости относительного изменения линейных размеров от температуры для кварцевых оболочек ОКСБ: 1 — кривая первичного нагрева, 2 — кривая вторичного нагрева со скоростью нагрева $5^\circ/\text{min}$.

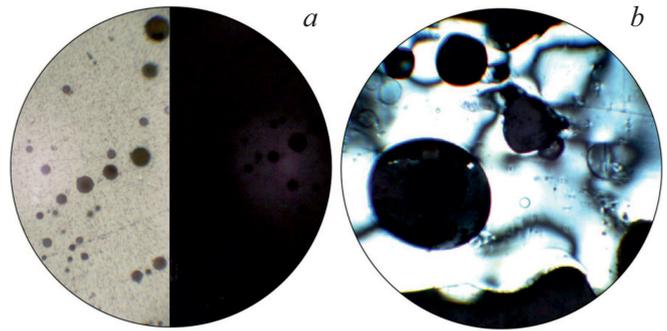


Рис. 5. Микроструктура центральной части (a) и краевой части (b) слитка кварцевого стекла. Условия съемки: a — увеличение 50x в обычном (слева) и поляризованном (справа) свете, b — увеличение 100x, поляризованный свет.

3.5. Зарождение кристаллов кристобалита в кварцевом стекле

Стекло, как вещество с аморфной структурой, в поляризованном проходящем свете ведет себя аналогично оптически изотропным минералам. Однако, если в составе стекла имеются включения посторонних фаз, в частности кристобалита, это сразу диагностируется по аномальному угасанию. Из центральной и краевой частей слитка были вырезаны образцы стекла в форме пластинок, поверхности которых шлифовали и полировали. Затем образцы просматривали в оптическом микроскопе. В первом случае никаких отклонений в оптических свойствах вещества не наблюдалось. По всему объему, в том числе вокруг газовых пузырей, материал не просветлялся при включенном анализаторе (рис. 5, a). В краевых частях слитка („шубе“) (рис. 5, b) зафиксировали зоны с аномальным волнистым угасанием от сосредоточенных в местах скопления пустот от выхода газовой составляющей. Согласно данным РФА здесь отмечается наибольшее количество кристобалита.

По данным, аналогичным рис. 5, a были определены размеры кристалликов кристобалита и построены распределения по размерам. При изотермической выдержке образцов кварцевого стекла наблюдаются два этапа процесса кристаллизации: индукционный период и рост кристаллического слоя. Индукционный период характеризуется отсутствием признаков появления кристаллов. Экспериментально длительность (величина) индукционного периода определяется следующим образом. Толщина кристаллического слоя сначала возрастает нелинейно со временем, а затем выходит на линейный участок роста. Тангенс угла наклона линейного участка зависимости дает значение стационарной скорости роста, U_{st} . Пересечение продолжения линейного участка зависимости с осью времени определяет индукционное время зарождения t_{ind} . Это время, необходимое для достижения скоростью роста стационарного значения. Величины t_{ind} и τ (время нестационарности) связаны соотношением $\tau = 6t_{ind}/\pi^2$. Для кварцевого стекла на

начальной стадии роста слоя (до $10\ \mu\text{m}$) скорость роста слоя как правило меньше достигаемой позже стационарной скорости U_{st} [4]. Для описания движения фазовой границы от поверхности в глубь стекла [5] для кварцевого стекла обычно пользуются моделью нормального роста [6].

4. Обсуждение результатов

Стеклообразный кремнезем начинает кристаллизоваться с поверхности. Образцы из кварцевого стекла в виде полированных пластин при температурах выше 1000°C еще стабильны. Коэффициент термического расширения (КТР) стекла и кристобалита при этих температурах близки и возникающие при этом напряжения быстро релаксируют. Частично закристаллизовавшийся образец стекла остается прозрачным и почти неотличимым от основного стекла. При этом кристаллизация повышает жесткость изделия из кварцевого стекла — закристаллизованные изделия могут использоваться вплоть до температуры плавления кристобалита. Установлено, что продукт плавки кварцевого песка из исходного сырья с повышенным содержанием примесей отличается пониженной устойчивостью к кристаллизации. Аналогичные результаты были получены в [7] и [8].

5. Выводы

Кварцевое стекло, полученное из исходного сырья — кварцевый песок месторождения Раменское — отличается пониженной устойчивостью к кристаллизации. Основными кристаллическими фазами, обнаруженными в кварцевом стекле, синтезированном из данного сырья, являются кварц и кристобалит. В плотной корке на поверхности слитка (шубе) обнаружено от 10 до 12% кварца, содержание кристобалита в корке не превышало 2.0%. Минералогический состав большинства исследуемых образцов кварцевого стекла, очищенного от поверхностной кристаллической корки, представлен чистым кварцевым стеклом. Кварц и кристобалит не были обнаружены с помощью РФА и микроскопии в большинстве образцов. В тех образцах, где присутствие кристобалита было установлено методом РФА, петрографическое исследование подтвердило зарождение кристаллов на посторонних примесях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers. *Acta Metallurg.* **1**, 428 (1953).
- [2] В.П. Прянишников. Система кремнезема. Изд-во лит. по строительству, Л. (1971). 238 с.

- [3] W.H. Dambaug, P. Schults. Vitreous silica. In: *Encyclopedia of chemical technology*. 2nd. ed. N. Y. (1969). V. 18. P. 73–102.
- [4] В.К. Лeko, Л.А. Комарова. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* **7**, 2240 (1971).
- [5] D.R. Ulmann. Crystal growth in glass-forming systems — a review. In: *Advances in nucleation and crystallization in glasses*. Columbus. (1972). P. 91–115.
- [6] N.G. Ainslie, C.R. Morelock, D. Turnbull. Devitrification kinetics of fused silica. In: *Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts*. Columbus. (1962). P. 97–107.
- [7] Ю.Е. Пивинский, П.В. Дякин, А.Ю. Колобов. *Новые огнеупоры* **1**, 22 (2016).
- [8] А.И. Непомнящих, А.А. Шалаев, Т.Ю. Сизова, А.Н. Сапожников, А.С. Паклин. *География и природные ресурсы* **6**, 60 (2016).

Редактор Д.В. Жуманов