

Научная статья
УДК 666.192
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.031

НЕПРОЗРАЧНОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО, СИНТЕЗИРОВАННОЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ ИЗ ПЕСКА РАМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Артем Юрьевич Колобов¹, Галина Александровна Сычева²

¹Непубличное акционерное общество «Орден Трудового Красного Знамени и Дружбы народов Первоуральский динасовый завод имени Ефима Моисеевича Гришпуна» (АО «ДИНУР»), Первоуральск, Россия

^{1, 2}Филиал ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт" — Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова», Санкт-Петербург, Россия

¹art.kolobov@yandex.ru

Аннотация

Выполнено комплексное физико-химическое исследование кварцевого песка Раменского месторождения, полученного на его основе непрозрачного кварцевого стекла и изделий из кварцевой керамики с использованием инструментальных (рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, высокотемпературной дилатометрии, оптической микроскопии в проходящем и отраженном свете, синхронного термоанализа), физических (определение плотности и пористости, зернового состава) и химических методов анализа.

Ключевые слова:

фазовый состав, непрозрачное кварцевое стекло, кварцевый песок, кристобалит, дифрактограмма, термический коэффициент линейного расширения, пористость, плазменный реактор

Финансирование:

исследование выполнено при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Филиала ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт" — Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова» 1024030700034-2-1.4.3.

Для цитирования:

Колобов А. Ю., Сычева Г. А. Непрозрачное кварцевое стекло, синтезированное методом плазменного плавления из песка Раменского месторождения, для производства огнеупорной кварцевой керамики // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 173–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.031.

Original article

OPAQUE QUARTZ GLASS SYNTHESIZED BY PLASMA MELTING FROM THE SAND OF THE RAMENSKOYE DEPOSIT FOR THE PRODUCTION OF REFRACTORY QUARTZ CERAMICS

Artem Yu. Kolobov¹, Galina A. Sycheva²

¹Non-public Joint Stock Company "Orders of the Red Banner of Labor and Friendship of Peoples PervouralskyDinas Plant named after EfimMoiseevichGrishpun" (JSC "DINUR"), Pervouralsk, Russia

^{1, 2}Branch of the St. Petersburg Institute of Nuclear Physics named after B. P. Konstantinov of the Kurchatov Institute Research Center—I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Saint Petersburg, Russia

¹art.kolobov@yandex.ru

Abstract

Acomprehensive physico-chemical study of quartz sand from the Ramenskoye deposit, opaque quartz glass and quartz ceramic products obtained on its basis, using instrumental (X-ray phase and X-ray fluorescence analysis, high-temperature dilatometry, optical microscopy in transmitted and reflected light, synchronous thermal analysis), physical (determination of density and porosity, grain composition) and chemical methods of analysis.

Keywords:

phase composition, opaque quartz glass, quartz sand, cristobalite, diffractogram, thermal coefficient of linear expansion, porosity, plasma reactor

Funding:

The research was carried out with the support of the federal budget on the subject of the state assignment of the Branch of the St. Petersburg Institute of Nuclear Physics named after B. P. Konstantinov of the Kurchatov Institute Research Center—I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry 1024030700034-2-1.4.3.

For citation:

Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Opaque quartz glass synthesized by plasma melting from the sand of the Ramenskoye deposit for the production of refractory quartz ceramics // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 173–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.031.

Введение

Непубличное акционерное общество «Орден Трудового Красного Знамени и Дружбы народов Первоуральский динасовый завод имени Ефима Моисеевича Гришпуна» (АО «ДИНУР») является сегодня единственным и крупнейшим в России производителем непрозрачного кварцевого стекла (НКС) в промышленных масштабах. На основании выполненного комплексного физико-химического исследования кварцевого песка Раменского месторождения [1–3], полученного на его основе НКС [1–4], изделий из кварцевой керамики [5–7] и различных композитных материалов с использованием НКС [8; 9] инструментальными (рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, высокотемпературная дилатометрия, оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете, синхронный термоанализ), физическими (определение плотности и пористости, зернового состава) и химическими методами анализа предложен общий научно-обоснованный подход для оценки устойчивости к кристаллизации непрозрачных кварцевых стекол, нашедших применение в промышленности [3]. Метод испытания на устойчивость к кристаллизации прозрачного и оптического кварцевого стекла описан в действующем ГОСТ 22290-2021, однако подобного единого документа для непрозрачного кварцевого стекла до сих пор нет. В тоже время основным и ключевым требованием при создании стекол, в том числе новых перспективных составов, является обеспечение условий, исключающих их кристаллизацию, исследование склонности к кристаллизации является неотъемлемой частью создания любого нового стекла. Таким образом, целью настоящего исследования является изучение свойств и оценка качества непрозрачного кварцевого стекла, полученного методом плазменного плавления на плазмотронах АО «ДИНУР», из песка Раменского месторождения комплексом методов.

Результаты

Плавку кварцевого стекла на АО «ДИНУР» ведут в плазменных реакторах типа ПР-450 [4]. Обогащенный кварцевый песок Раменского месторождения подается в специальных загрузочных емкостях на верхнюю площадку плазмотронов. Затем он засыпается в бункер через барабанный питатель. Кварцевый песок поступает в плавильную камеру, состоящую из нескольких секций. Камера имеет необходимую конусность, чтобы наплавленный слиток мог свободно выходить. Перед входом в камеру располагаются два графитовых электрода, находящиеся под углом $\alpha 36^\circ$ друг к другу. Нижние концы электродов располагаются на расстоянии $l = 40\text{--}50$ мм друг от друга. Здесь генерируется электрическая дуга, на которую подается кварцевый песок и происходит его расплавление. Производительность реактора зависит от качества песка: содержания примесей и фракционного состава сырья. Использование более «замельченного» кварцевого песка сказывается на процессе плавки: мелкий песок разлетается на края плазмотрона, не расплавляясь, образуя небольшие «стенки», которые потом опадают в расплавленный слиток. Рабочий ток дуги должен быть не более 1 100 А при напряжении около 380 В. По мере наплавления блока из непрозрачного кварцевого стекла он вытягивается из камеры с помощью специального механизма для вытягивания, а затем транспортируется на специальную площадку. Там его тщательно очищают от поверхностной кварцевой корки, состоящей из нерасплавившегося кварцевого песка, а также из попавших из электродов частичек графита. Средняя скорость наплавления составляет 2 см в минуту и может варьироваться в пределах 1 см стекла за 20–40 секунд в зависимости от качества песка и скорости загрузки сырья.

На рисунках 1–3 приведены фотографии этапа выработки стекла и слитков кварцевого стекла, полученных в результате плавления кварцевого песка. Как видно из рис. 3, наплавленный блок представляет собой массивный стержень длиной около 3 м и 450 мм в диаметре, средняя масса которого составляет 680 кг. В отличие от особо чистого кварцевого стекла, полученные слитки не являются прозрачным материалом. Непрозрачность обусловлена многократным преломлением луча, попадающего внутрь материала, на границах зерен и многочисленных мельчайших пор, а также попавших из электродов частичек графита [10]. На подложке (вертикальный поршень с площадкой) из плазмотрона вытягивается блок кварцевого стекла, который затем складывается на накопительной

площадке в зоне охлаждения. После охлаждения он очищается от внешней оболочки слитка, загрязнений, включений графитовых электродов (рис. 4, 5). Очищенные слитки измельчаются в 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 огнеупорных изделий. Готовые изделия подвергают обжигу и сушке. На последней стадии происходит сборка готовых изделий.



Рис. 1. Механизм для вытягивания слитка кварцевого стекла с «затравкой»



Рис. 2. Этап выработки кварцевого стекла, фото плазмотрона снизу



Рис. 3. Готовые слитки кварцевого стекла



Рис. 4. Часть слитка кварцевого стекла



Рис. 5. Куски кварцевого стекла



Рис. 6. Образцы кварцевого стекла для измерения термического коэффициента линейного расширения

Сформулированный и предложенный нами подход для оценки устойчивости к кристаллизации непрозрачного кварцевого стекла, нашедшего применение в промышленности, заключается в выборе

таких смоделированных условий и режимов термообработки образцов непрозрачного кварцевого стекла, которые были бы максимально приближены и отвечали последующему применению и эксплуатации изделий на его основе в промышленных тепловых агрегатах:

1. Изотермические обжиги в течение 1, 2 и 5 ч и циклические тепловые нагрузки от 1 до 10 циклов «разогрева-охлаждения» при разных скоростях нагрева: 2,5; 5 и 10 °С/мин. Впервые для кварцевого стекла, полученного из песка Раменского месторождения, найдены зависимости изменения линейных размеров и значения термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР), смоделированы процессы службы («разогрева-охлаждения») с изотермической выдержкой 1, 2 и 5 ч при температурах 1 200, 1 300 и 1 400 °С, для десяти циклов нагрева-охлаждения с различной скоростью разогрева 2,5; 5 и 10 °С/мин. Образцы для измерения ТКЛР и изменения линейных размеров готовили из монолитного куска кварцевого стекла, они представляли собой параллелепипед с основанием 5 × 5 мм и высотой 25 мм (рис. 6).

2. Контроль количества образовавшегося кристобалита по п. 1 методом РФА (рентгенофазовый анализ). Изучена кинетика кристаллизации НКС в изотермических, динамических и термических условиях. Для оценки скорости кристобалитизации можно использовать температурно-временной эквивалент (ТВЭ), равный произведению температуры (T , °С) на длительность термообработки (τ , ч): $ТВЭ = T \cdot \tau^n$, где n — показатель термоинертности стекла. Получены количественные характеристики по кинетике образования кристобалита в кварцевом стекле из песка Раменского месторождения. Максимальная скорость кристобалитизации при изотермическом тепловом воздействии при температуре 1 400 °С составляет 5 объемных % кристобалита в час. Наиболее интенсивное образование кристобалита происходит при температуре 1400 °С и скорости нагрева 2,5 °С/мин и составляет 23,0 и 35,5 объемных % соответственно. Показано, что от тепловой предыстории образцов кварцевого стекла зависят параметры элементарной ячейки кристобалита. С увеличением скорости нагрева в ряду 2,5–5,0–10,0 градусов в минуту наблюдается незначительное смещение максимумов дифракционных пиков в область меньших углов: для рефлекса 101 — 4,01–4,02–4,03 Å, а значения параметров ячейки составляют: a 4,96–4,98–5,00 Å и c 6,813–6,811–6,808 Å соответственно.

3. Контроль размеров частиц образовавшегося кристобалита по п. 1 методом оптической микроскопии. Установлено, что при увеличении температуры (от 1 200 до 1 400 °С) и длительности выдержки (1, 2, 5 ч и 10 циклов «разогрева-охлаждения») возрастает количество и размер частиц кристобалита от 3 до 72 мкм.

4. Определение пористости образцов в зависимости от количества образовавшегося кристобалита. Установлено, что при увеличении температуры (от 1 200 до 1 400 °С) и длительности выдержки (1, 2, 5 ч и 10 циклов «разогрева-охлаждения») возрастает общая и открытая пористость термообработанных образцов кварцевого стекла от 0,83 до 5,17 %.

Выводы

В результате выполненного комплексного физико-химического исследования кварцевого песка Раменского месторождения, полученного на его основе НКС и изделий из кварцевой керамики с использованием инструментальных (рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, высокотемпературной дилатометрии, оптической микроскопии в проходящем и отраженном свете, синхронного термоанализа), физических (плотность и пористость, зерновой состав) и химических методов анализа предложен научно и практически обоснованный подход для оценки устойчивости к кристаллизации непрозрачных кварцевых стекол, нашедших применение в промышленности, заключающийся в выборе таких смоделированных условий и режимов термообработки образцов непрозрачного кварцевого стекла, которые были бы максимально приближены и отвечали последующему применению и эксплуатации изделий на его основе в промышленных тепловых агрегатах, а также предложена методика прогнозирования относительной износоустойчивости огнеупорной кварцевой керамики при службе в высокотемпературных тепловых агрегатах.

Список источников

1. Колобов А. Ю., Сычева Г. А. Кварцевое стекло, полученное на плазмотронах ОАО «Динур» из Раменского песка: особенности кристаллизации на полированной поверхности // Физика твердого тела. 2019. Т. 61, № 12. С. 2355–2358.

2. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Features of crystallization and characteristics of quartz glass obtained on OAO Dinur plasma torches from the quartz sand of the Ramenskii deposit // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. Vol. 46, № 3. P. 249–255.
3. Колобов А. Ю., Сычева Г. А. Испытания на устойчивость к кристаллизации непрозрачного кварцевого стекла для получения огнеупорной кварцевой керамики // *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна*. 2024. Серия 1, № 4. С. 116–122.
4. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Synthesis of Nontransparent Quartz Glass for the Production of Refractory Quartz Ceramics // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. Vol. 47, № 3. P. 209–218.
5. Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 8. Влияние щелочных добавок на спекание и кристобалитизацию керамики в режиме неизотермического нагрева // *Новые огнеупоры*. 2016. № 1. С. 22–28.
6. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 9. Effect of alkali additions on cristobalitzation and thermal expansion after nonisothermal heating // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. Vol. 57, № 2. P. 135–140.
7. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. Vol. 57, № 3. P. 252–257.
8. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, № 1. P. 103–108.
9. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high- alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass) // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 58, № 6. P. 652–659.
10. Будников П. П., Пивинский Ю. Е. Кварцевая керамика // *Успехи химии*. 1967. Вып. 3. С. 511–542.

References

1. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Kvarcevoe steklo, poluchennoe na plazmotronah OAO “Dinur” iz Ramenskogo peska: osobennosti kristallizatsii na polirovannoy poverhnosti [Quartz glass obtained from Ramenskii sand on Dinur plasma torches: features of crystallization on polished surface]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2019, V. 61, no. 12, pp. 2355–2358. (In Russ.).
2. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Features of crystallization and characteristics of quartz glass obtained on OAO Dinur plasma torches from the quartz sand of the Ramenskii deposit. *Glass Physics and Chemistry*, 2020, Vol. 46, №3, pp. 249–255.
3. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Ispytaniya na ustojchivost' k kristallizatsii neprozrachnogo kvarcevoego stekla dlya polucheniya ogneupornoj kvarcevoj keramiki [Tests for resistance to crystallization of opaque quartz glass for the production of refractory quartz ceramics]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i idizajna* [Bulletin of the Saint Petersburg State University of Technology and Design], 2024, Series 1, No. 4, pp. 116–122. (In Russ.).
4. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Synthesis of Nontransparent Quartz Glass for the Production of Refractory Quartz Ceramics. *Glass Physics and Chemistry*, 2021, Vol. 47, no. 3, pp. 209–218.
5. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Issledovaniya v oblasti polucheniya materialov na osnove VKVS pavlennogo kvarca. Chast' 8. Vliyanie shchelochnyh dobavok na spekanie i kristobalitzatsiyu keramiki v rezhime neizotermicheskogo nagreva [Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 8. Effect of alkali additions on ceramic sintering and cristobalitzation in a nonisothermal heating regime]. *Novye ogneupory* [Refractories and Industrial Ceramics], 2016, no. 1, pp. 22–28. (In Russ.).
6. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 9. Effect of alkali additions on cristobalitzation and thermal expansion after nonisothermal heating. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2016, Vol. 57, no. 2, pp. 135–140.
7. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials. *Refractorie sand Industrial Ceramics*, 2016, Vol. 57, no. 3, pp. 252–257.

8. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2017, Vol. 58, no. 1, pp. 103–108.
9. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high- alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass). *Refractories and Industrial Ceramics*, 2018, Vol. 58, no. 6, pp. 652–659.
10. Budnikov P. P., Pivinsky Yu. E. Kvarcevaya keramika [Quartz ceramics]. *Uspekhi himii* [Advances in chemistry], 1967, Vol. 3, pp. 511–542. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Ю. Колобов — кандидат технических наук, начальник лаборатории АО «ДИНУР»;

Г. А. Сычева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. Yu. Kolobov — PhD (Engineering), Head of the DINUR Laboratory;

G. A. Sycheva — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 23.05.2025; одобрена после рецензирования 13.06.2025; принята к публикации 27.06.2025.

The article was submitted 23.05.2025; approved after reviewing 13.06.2025; accepted for publication 27.06.2025.