

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.042

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРИСТОБАЛИТА В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ НА ПЛАЗМОТРОНАХ ОТКРЫТОГО АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «ДИНУР» ИЗ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА РАМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Галина Александровна Сычева¹, Артём Юрьевич Колобов²

^{1, 2}Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

¹sycheva_galina@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4833-7476>

²art.kolobov@yandex.ru

Аннотация

Рассмотрены особенности кристаллизации кристобалита в кварцевом стекле, полученном на плазматронах ОАО «Динур», сырьем для плавки которого является кварцевый песок Раменского горно-обогатительного комбината. На высокотемпературном dilatометре DIL-402 компании Netzsch (Германия) получены зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла в различных режимах нагревания — охлаждения. Смоделирован процесс службы огнеупорной кварцевой керамики из непрозрачного кварцевого стекла.

Ключевые слова:

кварцевое стекло, кристобалит, кинетика кристаллизации

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук 1021050501067-6-1.4.3 (№ 0097-2022-0003). Государственное задание по теме научно-исследовательской работы № 1021050501067-6-1.4.3 (№ 0097-2022-0003).

Для цитирования:

Сычева Г. А., Колобов А. Ю. Особенности кристаллизации кристобалита в кварцевом стекле, полученном на плазматронах открытого акционерного общества «Динур» из кварцевого песка Раменского месторождения // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 234–239. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.042

Original article

FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF CRISTOBALIT IN QUARTS GLASS OBTAINED ON PLASMOOTRONS OF JSC “DINUR” FROM QUARTS SAND OF THE RAMENSKOYE DEPOSIT

Galina A. Sycheva¹, Artem Yu. Kolobov²

^{1, 2}I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

¹sycheva_galina@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4833-7476>

²art.kolobov@yandex.ru

Abstract

The features of crystallization of cristobalite in quartz glass obtained on plasma torches of JSC "Dinur", the raw material for melting of which is quartz sand of the Ramenskoye mining and Processing Plant, are considered. On the high-temperature dilatometer DIL-402 of the company "Netzsch" (Germany), dependences of changes in the linear dimensions of quartz glass samples in various heating-cooling modes were obtained. The service process of refractory quartz ceramics made of opaque quartz glass is modeled.

Keywords:

quartz glass, cristobalite, crystallization kinetics

Acknowledgments:

the work was supported by the federal budget, the topic of the state assignment of the I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences 1021050501067-6-1.4.3 (№ 0097-2022-0003). State assignment on the research topic No. 1021050501067-6-1.4.3 (No. 0097-2022-0003).

Для цитирования:

Sycheva G. A., Kolobov A. Yu. Features of crystallization of cristobalite in quartz glass obtained on plasmotrons of JSC "Dinur" from quartz sand of the Ramenskoye deposit // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 234–239. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.042

Введение

Исследованиям свойств кварцевого стекла, получаемого как традиционными методами, так и золь-гель методом (совокупностью гидролиза тетраалкоксисиланов и поликонденсации образующихся соединений) посвящено значительное количество публикаций [1–7]. Свойства исходного сырьевого материала являются

определяющими характеристиками физико-химических процессов, происходящих при плавке кварцевого стекла. От них зависят и свойства синтезированного стекла. Устойчивость кварцевого стекла к кристаллизации является одной из важнейших характеристик этого материала, она определяет возможности и условия применения изделий из него при высоких температурах. Как правило, кристаллизация происходит на технологических включениях, дефектах стекломассы, различных примесях и газовых пузырьках. В данной работе исследовались особенности кристаллизации кристобалита в кварцевом стекле, полученном на плазмотронах ОАО «Динур» из кварцевого песка Раменского месторождения.

Методы 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).

Эксперимент

В ОАО «Динур» сырьем для производства кварцевого стекла служит кварцевый песок месторождения Раменского, обогащенный и очищенный на Раменском горно-обогатительном комбинате. По данным химического анализа, на $99,2 \pm 0,2$ % он состоит из SiO_2 , а в качестве примесей обнаружены оксиды железа, титана, кальция, алюминия и вода. Плавка кварцевого песка осуществляется в плазмотронах на подложку из того же материала в плазменной установке. При нарастании слитка в процессе плавления песка он постепенно опускается вниз, вытягивается из плавильной камеры и помещается в зону охлаждения, где очищается от внешней оболочки слитка, загрязнений, включений графитовых электродов. Очищенные слитки измельчаются, сортируются по фракциям на (0–5) мм и свыше 5 мм и идут на производство кварцевых изделий.

Результаты рентгенофазового анализа

Получены дифрактограммы кварцевого стекла при температурах 1200, 1300 и 1400 °C с выдержкой 1, 2 и 5 ч для каждой температуры (рис. 1, *а–в*).

Оценка количества образовавшейся кристаллической фазы проводилась на основе использования эталона и данных как о величине интегральной интенсивности, так и о высоте дифракционного пика, определяемого для кристобалита при данном угле рассеяния. Эталон служил максимально закристаллизованный при данной температуре образец. В качестве величины, характеризующей степень закристаллизованности, использовалось отношение α (% кристобалита):

$$\alpha = V(T, t) / V_{\max},$$

где $V(T, t)$ — объем образовавшейся фазы кристобалита при температуре T в момент времени t ; $V_{\max}$ — объем, соответствующий полной длительности эксперимента. Для устранения эффекта текстурирования проводилось десятикратное измерение интенсивности эталоном и использовалось среднее значение. Интенсивность рассеяния изучаемых образцов усреднялась по результатам всех измерений. Погрешность определения количества кристаллической фазы не превышала 5 %. Для оценки количества кристаллической фазы использовались как интегральная интенсивность, так и высота пика, которую можно использовать вместо интегральной интенсивности при достаточно узких пиках на дифрактограммах. Данные, представленные на рис. 1, были обработаны следующим образом. Для всех дифрактограмм проводили базовую линию, от которой отсчитывали высоту пика, ответственного за кристаллизацию кристобалита. Затем проводили сопоставление высоты этого пика, сравнивая со значениями, полученными для других времен и температур обработки. Проводили аналогичные сопоставления

и площадей пика кристобалита, и их веса. Получены следующие результаты. Для температуры 1200 °C содержание кристобалита составляет для обжига в течение 1, 2 и 5 ч соответственно 0,0; 0,7; и 1,1 %. Для 1300 °C содержание кристобалита составляет для обжига 1, 2 и 5 ч 1,0; 2,0 и 5,0 %. Для температуры 1400 °C — содержание кристобалита составляет для 1, 2 и 5 ч 6,0; 8,0 и 23,0 %. На рис. 2 представлены рассчитанные из данных рис. 1 количества кристобалита для времени термообработок 1, 2 и 5 ч при разных температурах обжига.

На рисунке 3 приведены кривые нагревания кварцевых стекол.

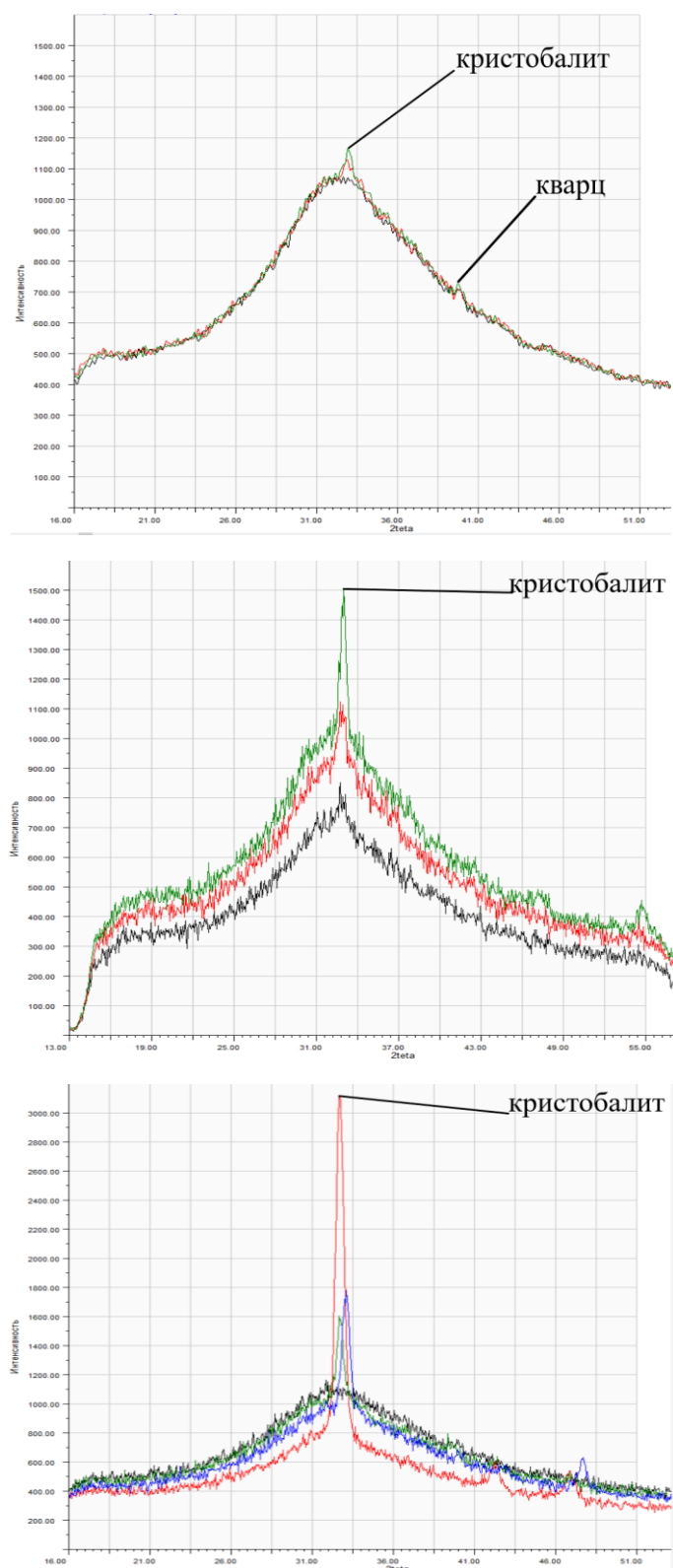


Рис. 1. Дифрактограммы кварцевого стекла после термообработки при 1200 (а), 1300 (б), 1400 (с) °С в течение 1 (нижняя кривая), 2 (средняя кривая) и 5 (верхняя кривая) ч. Кривая 4 на рис. 1, с — исходное стекло без термообработок

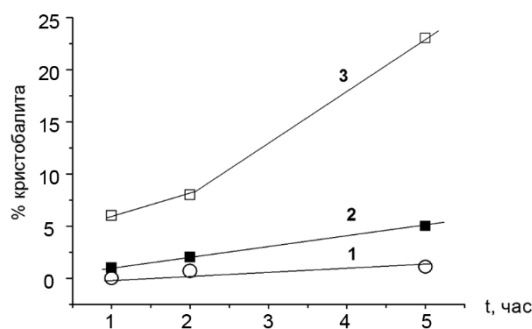


Рис. 2. Рассчитанные из данных рис. 3 зависимости количества кристобалита для времени термообработок 1, 2 и 5 ч при температурах: 1200 (1), 1300 (2), 1400 (3) °C

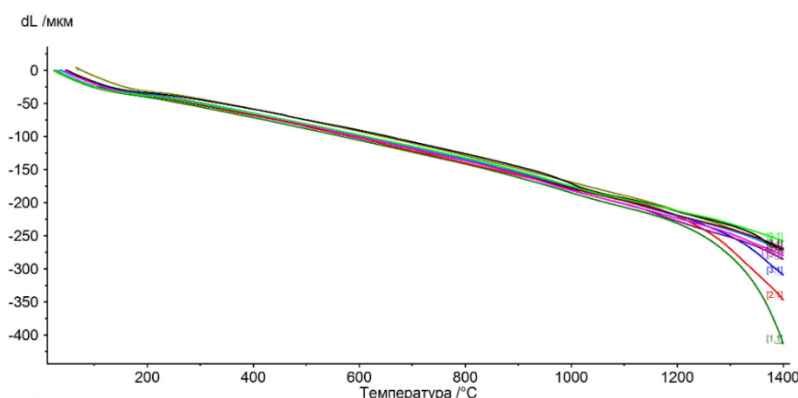


Рис. 3. Зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла (мкм) после различных циклов термообработок от температуры, режим нагрева 10 °C/мин

Данные, аналогичные рис. 3, позволили оценить теплофизические характеристики для кварцевого стекла и изделий на его основе.

Зарождение кристаллов кристобалита в кварцевом стекле по данным оптической микроскопии

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 неравномерному угасанию. Были изучены образцы из центральной и краевой частей слитка. 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. 4, а). В краевых частях слитка («шубе») (рис. 4, б) зафиксировали зоны с аномальным волнистым угасанием от сосредоточенных в местах скопления пустот от выхода газовой составляющей. Согласно данным РФА здесь отмечается наибольшее количество кристобалита.

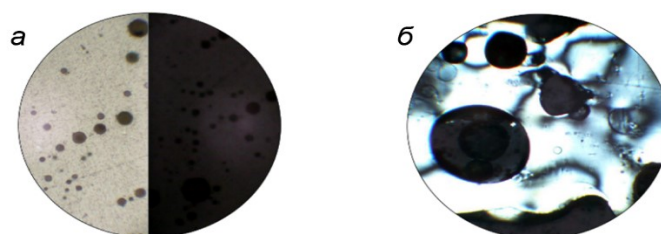


Рис. 4. Микроструктура центральной (а) и краевой (б) частей слитка кварцевого стекла. Условия съемки: а — увеличение 50х в обычном (слева) и поляризованном (справа) свете; б — увеличение 100х, поляризованный свет. Условия термообработки: $T = 1300$ °C, $t = 5$ ч

По данным, аналогичным рис. 4, *a*, были определены размеры кристалликов кристобалита и построены распределения по размерам.

Обсуждение

Стеклообразный кремнезем начинает кристаллизоваться с поверхности. Образцы из кварцевого стекла при температурах выше 1000 °С 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 Раменского месторождения отличается пониженной устойчивостью к кристаллизации. Аналогичные результаты были получены в [6] и [7], где в качестве исходного сырья для получения кварцевого стекла используются пески другого происхождения, в частности кварциты месторождения Бурал-Сардык. Мы подчеркиваем в настоящей работе, что этот вывод справедлив для стекла, полученного из песка данного конкретного месторождения. Установлено, что продукт плавки кварцевого песка из исходного сырья — кварцевый песок месторождения Раменского — 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») было 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 исходных образцов. В тех образцах, где присутствие кристобалита было установлено методом РФА, петрографическое исследование подтвердило зарождение кристаллов на посторонних примесях.

Выводы

Основными кристаллическими фазами, обнаруженными в кварцевом стекле, синтезированном из представленного сырья, являются кварц и кристобалит. Изучена кинетика кристаллизации кристобалита в кварцевом стекле из раменского песка. Получены зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла в различных режимах нагрева — охлаждения (скорости нагревания 2,5, 5 и 10 °С/мин). Скорость изменения линейного размера и абсолютная величина усадки растут с увеличением скорости нагрева. Величина усадки уменьшается с ростом числа нагревов и с ростом количества кристобалита. Специфика свойств кварцевой керамики в режиме нагревания — охлаждения определяет области ее применения для производства огнеупорных изделий. Смоделированы процессы разогревания — охлаждения для полученного продукта плавки кварцевого песка с выдержкой 1, 2 и 5 ч при температурах 1200, 1300 и 1400 °С для десяти циклов с различной скоростью разогрева 2,5, 5 и 10 °С в мин. Указаны возможности кратности использования изделий огнеупорной кварцевой керамики при различных температурах. Там, где необходимо многократная эксплуатация изделий, нужно использовать температуру не более 1100–1200 °С. В случае необходимости увеличения температуры до 1600 °С возможно лишь однократное применение изделия.

Список источников

1. Бессмертный В. С., Бондаренко Н. И., Бондаренко Д. О., Минько Н. И., Кочурин Д. В., Макаров А. В. Плазменные технологии в производстве стекла // *Стекло и керамика*. 2019. № 7. С. 3–7.
2. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. М.: Металлургия, 1974. 264 с.
3. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Quartz Glass Obtained from Ramenskii Sand on Dinur Plasma Torches: Features of Crystallization on Polished Surface // *Physics of the Solid State*. 2019. V. 61, № 12. P. 2359–2362.
4. Колобов А. Ю., Сычева Г. А. Особенности кристаллизации и свойств кварцевого стекла, полученного на плазмотронах ОАО «ДИНУР» из кварцевого песка Раменского месторождения // *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46, № 3. С. 281–290.
5. Будников П. П., Пивинский Ю. Е. Кварцевая керамика // *Успехи химии*. 1967. Вып. 3. С. 511–542.

6. Непомнящих А. И., Шалаев А. А., Сизова Т. Ю., Сапожников А. Н., Паклин А. С. Исследование процессов кристаллизации стекла из кварцитов месторождения Бурал-Сардык // География и природные ресурсы. 2016. № 6. С. 60–64.
7. Насыров Р. Ш., Бодунов Б. П., Артемьев Д. А. Мелкозернистая неоднородность кварцевого стекла // Стекло и керамика. 2018. № 12. С. 17–21.

References

1. Bessmertnyi V. S., Bondarenko N. I., Bondarenko D. O., Min'ko N. I., Kochurin D. V., Makarov A. V., *Plazmennye tekhnologii v proizvodstve stekla* [Plasma technologies in glass production]. *Steklo i Keramika* [Glass and ceramics], 2019, no. 7, pp. 3–7. (In Russ.).
2. Pivinskii Yu. E., Romashin A. G., *Kvartsevaya keramika* [Quartz Ceramics], Moskva: Metallurgiya [Moscow: Metallurgy], 1974. (In Russ.).
3. Kolobov, A.Yu., Sycheva G. A. Quartz glass obtained from Ramenskii sand on dinur plasma torches: Features of crystallization on polished surface. *Phys. Solid State*, 2019, vol. 61, no. 12, pp. 2359–2362.
4. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A., Osobennosti kristallizatsii i svoistv kvartsevogo stekla poluchennogo na plazmotronakh OAO “DINUR” iz kvartsevogo peska ramenskogo mestorozhdeniya [Features of crystallization and characteristics of quartz glass obtained on JFJ DINUR Ltd. plasma torches from the quartz sand of the Ramenskii deposit]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2020, vol. 46, no. 3, pp. 249–255. (In Russ.).
5. Budnikov P. P., Pivinskii Yu. E. *Kvartsevaya keramika* [Quartz ceramics]. *Uspekhi himii* [Advances in Chemistry], 1978, vol. 124, no. 1, pp. 210–227. (In Russ.).
6. Nepomnyashchikh A. I., Shalaev A. A., Sizova T. Yu., Sapozhnikov A. N., Paklin A. S. *Issledovanie protsessov kristallizatsii stekla mestorozhdeniya Bural-Sardyk* [Crystallization of glass obtained from Bural-Sardyk quartzite]. *Geografiya i prirodnye resursy* [Geography and natural resources], 2016, no. 6, pp. 60–64. (In Russ.).
7. Nasyrov R. Sh., Bodunov B. P., Artem'ev D. A. *Melkozernistaya neodnorodnost kvartsevogo stekla* [Fine-grained heterogeneity of quartz glass]. *Steklo i Keramika* [Glass and ceramics], 2018, no. 12, pp. 17–21. (In Russ.).

Информация об авторах

Г. А. Сычева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
А. Ю. Колобов — ведущий инженер.

Information about the authors

G. A. Sycheva — PhD (Chemistry); leading researcher;
A. Yu. Kolobov — ведущий инженер.

Статья поступила в редакцию 27.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 27.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.