

УДК 666.192.3

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ, НАПЛАВЛЕННЫХ ПО ВАКУУМ-КОМПРЕССИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ

© 2022 г. А. С. Лебедев¹, член-корреспондент РАН В. Н. Анфилогов¹, В. Г. Кузьмин², В. М. Рыжков^{1,*}

Поступило 17.03.2022 г.
После доработки 28.04.2022 г.
Принято к публикации 17.05.2022 г.

В работе представлены результаты исследования образцов стекол, полученных из природного кварца глубокой очистки, синтетического диоксида кремния и крупки из синтетических кристаллов кварца, выплавленных по технологии, включающей элементы технологии КС-4В. Установлено, что спектры пропускания, полученные для стекол, наплавленных из различных материалов, имеют отличия в ультрафиолетовой и инфракрасной областях.

Ключевые слова: кварцевое стекло, сырье, наплав

DOI: 10.31857/S2686953522700054

ВВЕДЕНИЕ

Кварцевое стекло является важным материалом для многих отраслей промышленности. Возможность его использования в той или иной области определяется содержанием примесных элементов, а также присутствием включений, пузырей и свилей. Высокочистое кварцевое стекло отличается от других видов стекол предельно низким содержанием примесей и высокой степенью светопропускания в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Для получения таких стекол необходимо решить две проблемы: проблему чистоты исходных кварцевых порошков и проблему получения необходимых характеристик в процессе наплава стекла.

При глубоком обогащении природных кварцевых концентратов редко удается достичь чистоты с суммарным содержанием примесей не более 0.0001 мас. %, что в конечном итоге сказывается на оптических характеристиках выплавленных

стекел. В связи с этим использование высокочистого синтетического диоксида кремния (СДК) является наилучшим вариантом для достижения требуемых оптических характеристик.

Высококачественное стекло из СДК можно получать двумя основными способами: высокотемпературным гидролизом SiCl_4 в кислородно-водородном пламени [1] с послойным наплавом или гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) с последующей кристобалитизацией и плавлением полученного материала [2]. При этом в процессе синтеза стекла методом гидролиза SiCl_4 возможно получать высокочистое кварцевое стекло с высокими спектральными характеристиками, однако в области 2600–2800 нм наблюдается пик поглощения, соответствующий присутствию в стекле ОН-групп [3].

Сложность получения SiO_2 из ТЭОС заключается в контроле размера образующихся частиц аморфного СДК и необходимости последующей термообработки для получения кристобалита. Критичными являются чистота применяемых реагентов и вероятность аппаратного загрязнения. Технология выплавки стекла КС-4В из синтезированного СДК [4] была разработана в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Наплав стекла по технологии КС-4В производился в кварцевой ампуле. В процессе нагрева перед расплавлением материал обрабатывался активными газами: He, Cl_2 , H_2 , O_2 . После расплавления расплав подвергался компримированию в среде аргона при давлении 25 атм.

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук, 456317 Миасс Челябинской обл., Россия

² Общество с ограниченной ответственностью научно-производственная компания “Кыштым-Ранова-Инжиниринг”, 456870 Кыштым Челябинской обл., Россия

*E-mail: ryzhkov_v_m@mail.ru

Таблица 1. Содержание элементов примесей в шихте для наплава кварцевых стекол, м. д.

	Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Ti	Zn
RQ-1К	3.85	< п.о.	0.22	0.04	0.002	0.52	0.05	0.18	0.19	0.00	0.07	0.02	2.02	< п.о.
СДК	0.43	0.20	0.19	0.01	0.01	0.11	0.02	0.03	0.06	0.01	0.02	0.01	0.01	0.06
ИКК	3.58	< п.о.	0.21	0.01	0.005	1.99	0.10	0.56	0.15	0.01	0.07	0.02	0.47	0.03
п.о. ^а	0.0067	0.51	0.0047	0.0038	0.0020	0.0031	0.029	0.0021	0.0007	0.0003	0.0242	0.0103	0.0003	0.0037

^а Порог обнаружения.

Полученное при наплаве стекло имело низкое содержание примесей по 13 элементам, металлы (Al, Fe, V, Ca, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti, Cr, Mo, Co) – менее 0.1 м. д., содержание щелочных элементов (Na, K, Li) – менее 0.5 м. д., содержание остаточных гидроксильных ОН-групп – менее 0.1 м. д., содержание хлора (Cl) – менее 20.0 м. д. Благодаря этому оно имело высокое пропускание в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра, а также высокую добротность и радиационную стойкость.

В работе представлены результаты наплава и исследование стекол, выплавленных из наиболее чистых и доступных материалов: природного глубоко обогащенного кварца, искусственных кристаллов кварца (ИКК) и синтетического диоксида кремния по технологии, включающей элементы технологии наплава КС-4В, перечисленные выше, за исключением обработки Cl₂.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходных материалов для наплава стекол использовались природный кварц глубокого обогащения марки RQ-1К (АО “Русский кварц”), синтетический диоксид кремния (СДК), полученный методом гидролиза из тетраэтоксисилана [4] и глубоко обогащенная кварцевая крупка, полученная из искусственных кристаллов кварца (ИКК) (ООО “Кварцевые технологии”). Химический состав исходных материалов определяли методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (табл. 1).

Для наплава стекла по технологии КС-4В необходимо проведение предварительной кристобалитизации аморфного СДК. В процессе кристобалитизации происходит дополнительная очистка

Таблица 2. Содержание кристаллических фаз в образцах для наплава, %

Кристаллическая фаза	RQ-1К	СДК	ИКК
Кварц	99.61	–	99.76
Тридимит	0.39	–	0.24
Кристобалит	–	92.86	–
Рентгено-аморфная фаза	–	7.14	–

кварцевого материала в процессе перестройки кристаллической решетки. Результаты расчета кристаллических фаз, рассчитанные на основе спектров рентгеноструктурного анализа, выполнены в программе Profex v4.0.1 [5] и приведены в табл. 2. Для порошков RQ-1К и ИКК предварительная кристобалитизация не проводилась.

Наплав по технологии КС-4В проводили в модернизированной установке “Гранат-2М” [6] в кварцевой ампуле с продувкой активными газами (He, H₂, O₂) согласно регламенту наплава по ТУ-5933-030-12617929-98 [7]. После этого выплавленный блок подвергался компрессионному переделу в среде аргона при давлении 25 атм [8].

Согласно ТУ-5933-030-12617929-98, в регламенте наплава присутствует операция по высокотемпературной обработке хлором переплавляемого материала. Данная операция позволяет существенно снизить содержание металлических примесей в стекле, что позволяет стеклу марки КС-4В иметь высокое светопропускание в УФ-области.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из выплавленных блоков стекла были изготовлены плоскопараллельные полированные пластины толщиной 10 мм для проведения исследований согласно ГОСТ-15130-86 [9]. В качестве эталона для сравнения использовали кварцевое стекло марки КС-4В, выплавленное из СДК (АО “ММЗ”) по техническим условиям ТУ-5933-030-12617929-98.

Спектры пропускания в УФ-, видимой и ИК-областях для стекол представлены на рис. 1–3. Для сравнения приведен спектр стекла КС-4В.

Из приведенных спектров видно, что стекло, наплавленное из глубоко обогащенного природного материала, имеет низкое светопропускание в УФ-области при длине волн 190–220 нм, а также небольшой пик поглощения при длине волны 2600–2800 нм, соответствующий колебаниям ОН-групп. При этом данный образец обладает самым высоким светопропусканием в видимой части спектра.

Стекло из ИКК имеет светопропускание, сопоставимое со светопропусканием кварцевого стекла марки КС-4В в инфракрасной и видимой

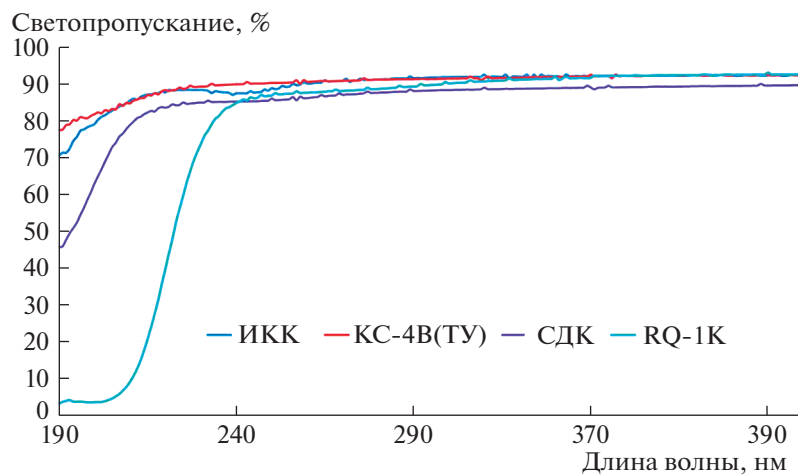


Рис. 1. Спектры пропускания образцов стекла в диапазоне 190–400 нм.

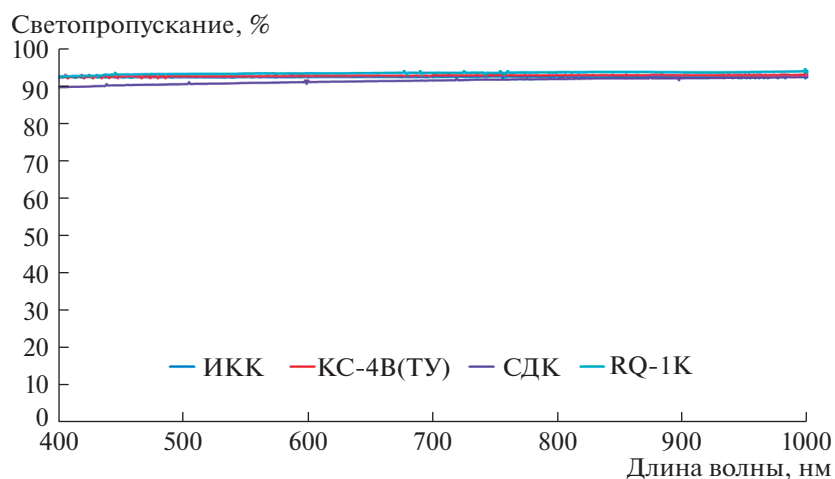


Рис. 2. Спектры пропускания образцов стекла в диапазоне 400–1000 нм.

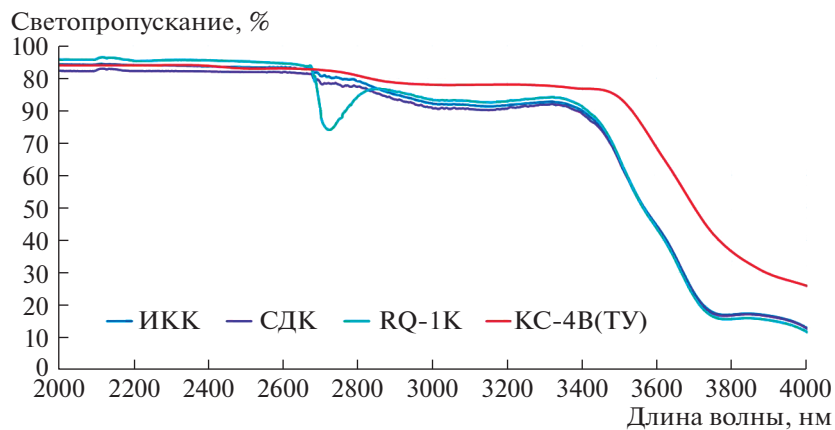


Рис. 3. Спектры пропускания образцов стекла в диапазоне 2000–4000 нм.

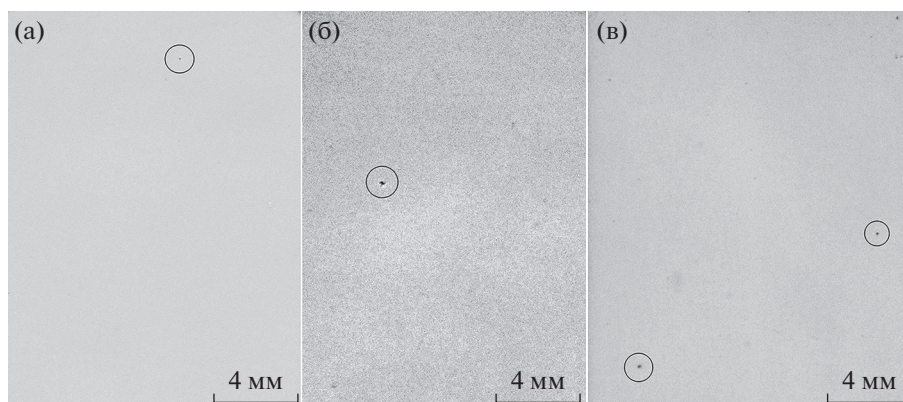


Рис. 4. Теневые фотографии стекол из СДК (а), ИКК (б) и RQ-1К (в).

областях спектра. При этом в спектре присутствует незначительный пик поглощения на длине волны 230–250 нм, соответствующий поглощению атомами Fe и Al, входящими в структуру кварцевого стекла [3].

Стекло из СДК, полученного методом гидролиза тетраэтоксисилана с последующей кристаллизацией, имеет степень пропускания в УФ-области порядка 45% на длине волны 190 нм без ярко выраженных полос поглощения в видимой и ИК-областях.

Анализ полученных блоков показал присутствие в них пузырьков диаметром до 100 нм (рис. 4). Наличие темных включений или неоднородностей (свилей) в блоках не обнаружено. На основании этого полученные блоки можно отнести к I категории, “а” классу стекла по количеству пузырей по ГОСТ-15130-86.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные работы по наплаву и анализу полученных стекол показали эффективность технологии КС-4В для получения стекол с высоким светопропусканием в УФ-, видимой и ИК-областях спектра из природного кварца, искусственных кристаллов кварца и синтетического диоксида кремния. Процесс наплава, включающий обработку активными газами, позволяет исключить загрязнение стекла в процессе наплава. Без продувки хлором высокого светопропускания в ультрафиолетовой области можно добиться, имея изначально чистое плавочное сырье.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено на приборной базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках темы № 122040800014-4 “Физико-химические проблемы синтеза, исследования, обработки и применения многокомпонентных стекло-содержащих функциональных материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang Y., Lu Z., Zheng L. // *Combust. Sci. Technol.* 2018. V. 190. № 10. P. 1861–1885. <https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1476349>
2. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2-х частях. М.: Мир, 1982. (Ralph K. Iler. The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. New York–Chichester–Brisbane–Toronto: John Wiley & Sons, 1979. XXIV, 866 p. <https://doi.org/10.1002/ACTP.1980.010310623>)
3. Лeko В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла. М.: Наука, 1985. 168 с.
4. Боганов А.Г., Вильцен Е.Г., Черемисин И.И., Руденко В.С., Елисеев Н.П. Способ получения порошкообразного синтетического диоксида кремния. Авторское свидетельство № SU 1376488 А1. 1994.
5. Döbelin N., Kleeberg R. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. P. 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>
6. Попов С.А., Насыров Р.Ш., Лебедев А.С. // *Стекло и керамика.* 2011. № 9. С. 38–39.
7. ОАО “ММЗ”. Стекло кварцевое оптическое. Технические условия ТУ 5933-030-12617929-98. 1998.
8. Попов С.А., Насыров Р.Ш., Лебедев А.С. Высокотемпературная компрессионная печь // *Минералы: строение, свойства, методы исследования. Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции.* 23–26 марта 2010 г. Екатеринбург. 2010. № 2. С. 299–301.
9. ГОСТ 15130-86. Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1988. 31 с.

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF QUARTZ GLASS WELDED BY VACUUM COMPRESSION TECHNOLOGY FROM DIFFERENT TYPES OF RAW MATERIALS

**A. S. Lebedev, Corresponding Member of the RAS V. N. Anfilogov^a,
V. G. Kuzmin^b, and V. M. Ryzhkov^{a,#}**

^a *Federal State Budgetary Institution of Science South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, 456317 Miass Chelyabinsk Region, Russian Federation*

^b *Limited Liability Company Scientific and Production Company "Kyshtym-Ranova-Engineering", 456870 Kyshtym Chelyabinsk Region, Russian Federation*

[#] *E-mail: ryzhkov_v_m@mail.ru*

The paper presents the results of a study of glass samples obtained from deep-cleaned natural quartz, synthetic silicon dioxide and grains from synthetic quartz crystals, melted using a technology that includes elements of the KS-4V technology. It has been established that the transmission spectra obtained for glasses deposited from various materials have differences in the ultraviolet and infrared regions.

Keywords: quartz glass, raw material, surfacing