

СИНТЕЗ НЕПРОЗРАЧНОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

© 2021 г. А. Ю. Колобов^{1, 2}, Г. А. Сычева^{2, *}

¹ОАО “ДИНУР”, ул. Ильича, 1, г. Первоуральск, Свердловская область, 623103 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: sycheva_galina@mail.ru

Поступила в редакцию 08.12.2020 г.

После доработки 23.12.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Рассмотрены особенности синтеза непрозрачного кварцевого стекла, сырьем для плавки которого является кварцевый песок производства Раменского горно-обогатительного комбината. Впервые в мире 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, выплавленного на плазмотронах ОАО “ДИНУР”.

Ключевые слова: кварцевое стекло, схема плазмотрона, огнеупорная керамика, свойства кварцевого стекла

DOI: 10.31857/S0132665121030057

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, в условиях импортозамещения, особое внимание исследователей обращается на получение продукта из отечественного сырья. К перспективным способам получения непрозрачного кварцевого стекла для производства огнеупорной кварцевой керамики следует отнести плазменные агрегаты, которые находят все большее применение для получения силикатных расплавов [1]. Основными преимуществами плазменных технологий по сравнению с традиционными способами синтеза являются, в первую очередь, высокая производительность технологических процессов, энергосбережение и экологическая безопасность. В данной работе исследовались особенности синтеза и свойств кварцевого стекла, полученного на плазмотронах ОАО “Динур” из кварцевого песка Раменского месторождения, а также смоделирован процесс эксплуатации огнеупорной кварцевой керамики из непрозрачного кварцевого стекла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на установке ДРОН-7. Режим работы CuK_α -излучение, никелевый фильтр, 40 кВ, 30 мА.

Кривые термического расширения 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).

В ОАО “ДИНУР” в качестве сырья для производства кварцевого стекла, которое идет на получение огнеупорной кварцевой керамики, используют кварцевый песок месторождения “Раменское”, обогащенный и очищенный на Раменском горно-обогатительном комбинате (ГОК). В центральной заводской лаборатории ОАО “ДИНУР” проводят химический анализ получаемого из ГОК сырья. По данным химического анализа кварцевого песка месторождения Раменское, полученного из различных его участков, в основном на $99.2 \pm 0.2\%$ он состоит из SiO_2 , а в качестве примесей обнаружены оксиды железа, титана, кальция, алюминия и вода.

Плавку кварцевого стекла на ОАО “ДИНУР” ведут в плазменных реакторах типа ПР-450. Принципиальная схема плазменного реактора ПР-450 представлена на рис. 1.

Обогащенный кварцевый песок Раменского месторождения подается в специальные загрузочных емкостях на верхнюю площадку плазмотронов. Затем он засыпается в бункер 9 через барабанный питатель 10. Кварцевый песок поступает в плавильную камеру 1, состоящую из нескольких секций. Камера имеет необходимую конусность, чтобы наплавленный слиток мог свободно выходить. Перед входом в камеру располагаются два графитовых электрода 8, находящиеся под углом $\alpha 36^\circ$ друг к другу. Нижние концы электродов 8 располагаются на расстоянии $l = 40\text{--}50$ мм друг от друга. Здесь генерируется электрическая дуга, на которую подается кварцевый песок и происходит его расплавление. Так как при плавке происходит постепенное сгорание электродов, для подачи новых электродов служит механизм подачи электродов 11. В поверхностном слое слитка (блока) в плавильной камере 1 происходит полное проплавление материала. Производительность реактора зависит от качества песка (содержания примесей) и фракционного состава сырья (крупности зерна). Рабочий ток дуги составляет не менее 1100 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 не расплавившегося кварцевого песка, а также попавших из электродов частичек графита. Средняя скорость наплавления составляет 2 см в минуту и может варьироваться в пределах 1 см стекла за 20–40 с в зависимости от качества песка и скорости загрузки сырья.

На рис. 2 приведена фотография этапа выработки стекла и слитков кварцевого стекла, полученных в результате плавления кварцевого песка.

Как видно из рис. 2, наплавленный блок представляет собой стержень длиной около трех метров и 450 мм в диаметре, средняя масса составляет 680 кг. В отличие от чистого кварцевого стекла, полученные слитки не являются прозрачным материалом. Непрозрачность обусловлена многократным преломлением попадающего внутрь материала луча на границах зерен и многочисленных мельчайших пор, а также попавших из электродов частичках графита [2].

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. 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 разделяется 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.

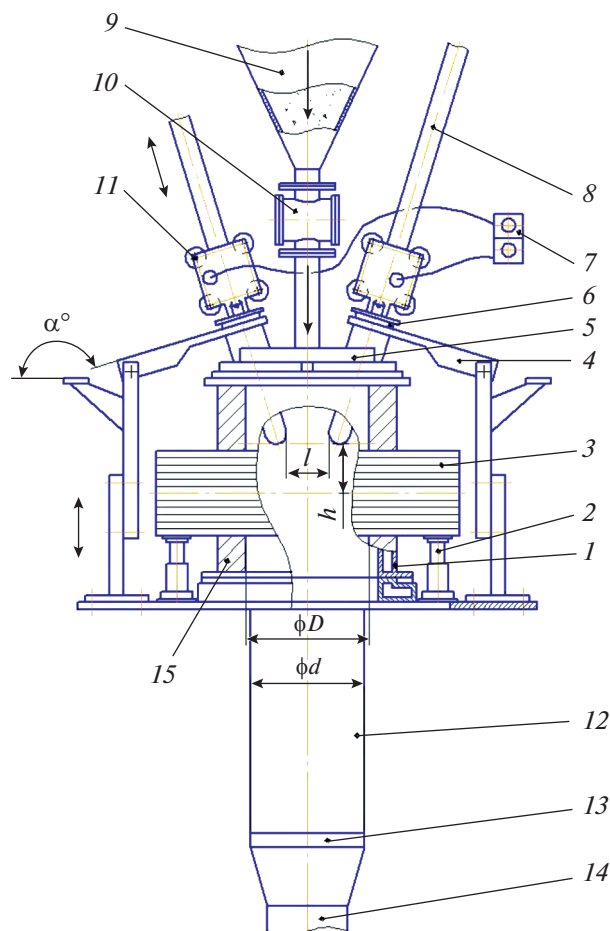


Рис. 1. Принципиальная схема плазменного реактора ПР-450: продольные электроизоляционные секции (1); регулировочный винт (2); магнитная система (3); кронштейн (4); крышка (5); втулка для охлаждения электродов (6); блок управления (7); стержневые электроды (8); бункер (9); барабанный питатель (10); механизм подачи электродов (11); слиток непрозрачного кварцевого стекла (12); площадка для наплавления кварцевого стекла с подложкой из кварцевого стекла, или “затравкой” (13); механизм вытягивания слитка (14); кожух (стенка) плавильной камеры (15); l – расстояние между электродами; h – расстояние от электродов до зоны расплава (наплавления); D – диаметр плавильной камеры; d – диаметр слитка; α – угол наклона электрода.

Результаты рентгенофазового анализа кварцевого стекла

По данным рентгенофазового анализа (РФА) [3, 4], наибольшее количество кварца (10–12%) было обнаружено в плотной корке на поверхности слитка, содержание кристобалита в корке не превышало 2.0%. Минералогический состав большинства исследуемых образцов кварцевого стекла, очищенного от поверхностной кристаллической корки, представлен чистым силикатным стеклом. В некоторых образцах присутствие кристобалита было установлено методом РФА (в некоторых случаях до 1.0%). 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 обору-



Рис. 2. Фотография этапа выработки стекла (а) и слитков кварцевого стекла, полученных в результате плавления кварцевого песка (б).

дования. На рис. 3 представлены: внешний вид кристаллической корки (шубы) кварцевого блока (а) и сердцевины блока (б), нитевидная кристаллизация вокруг пузырька газа (в), газовый пузырь в массе кварцевого стекла (г).

На рис. 4 представлены микрофотографии фрагментов внутренней структуры в объеме кварцевого стекла.

По данным РФА установлено, что наиболее интенсивно образование крестобалита происходит при температуре 1400°C [3, 4].

Зависимости относительного изменения линейных размеров от температуры

Одним из важнейших теплофизических свойств для характеристики огнеупорных изделий является термостойкость (или термическая стойкость, или термостабильность) – свойство материалов противостоять напряжениям, вызванным изменениями температуры. Нужно, чтобы при этом материал сохранял свои свойства и не разрушался. При расчете термостойкости следует учитывать многие влияющие на нее факторы. Прежде всего, это коэффициент теплового расширения, теплопроводность, упругие свойства материала, а также форма и размер конкретного изделия. Основным методом исследования в нашей работе была высокотемпературная дилатометрия, которая позволяет не только оценить численные значения коэффициентов термического расширения, но и смоделировать процесс нагрева и охлаждения огнеупорного изделия в тепловом агрегате. Многочисленные циклы нагревание–охлаждение позволяют, во-первых, оценить термостойкость конкретного материала, во-вторых, получить важные численные характеристики расширения–усадки изделий в широком температурном интервале с необходимыми изотермическими выдержками. Основной областью применения кварцевого стекла является производство изделий из кварцевой керамики. Таким образом, кварцевая керамика – это материал на основе диоксида кремния, основу которого составляет не кристаллическая, а аморфная (стекловидная) фаза. Кварцевая керамика обладает целым рядом исключительно ценных свойств.

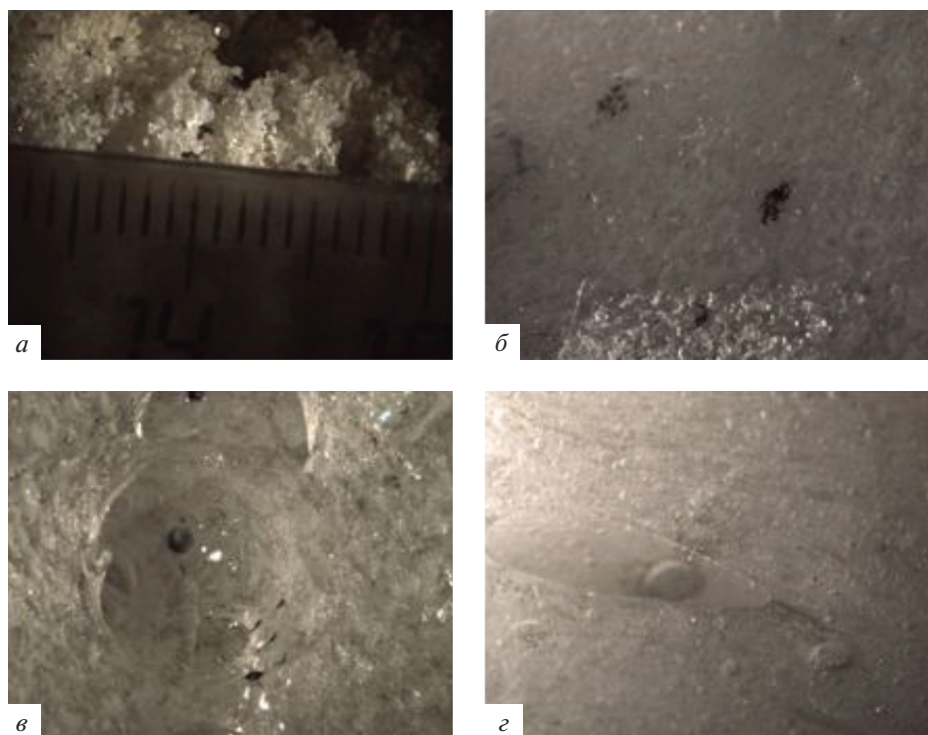


Рис. 3. Внешний вид кристаллической корки (шубы) кварцевого блока (а), внешний вид кварцевого стекла (сердцевины блока) с включениями (б), нитевидная кристаллизация вокруг пузырька газа (в), газовый пузырь в массе кварцевого стекла (г). Масштаб указан на рис. 3а. Ширина рисунка 19 мм.

Благодаря низкому температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) она имеет высокую термостойкость. Химически устойчива к действию кислых сред. Механическая прочность с ростом температуры повышается за счет возрастающей роли вязкого течения материала. Незначительное увеличение диэлектрической проницаемости с ростом температуры позволяет использовать изделия из кварцевой керамики для изготовления различных составных элементов космической и ракетной техники.

Проведены разогрев и последующие изотермические обжиги образцов кварцевого стекла при температурах 1200, 1300, 1400°С в течение 1, 2 и 5 ч. На рис. 5 приведен внешний вид образцов, выпиленных из блока кварцевого стекла. Образец представляет собой параллелепипед длиной 20 ± 2 мм. Основание параллелепипеда квадрат со стороной около 5 мм. Образцы выпиливали из очищенного блока кварцевого стекла сразу после плавки. Блок стекла был один и тот же для всех испытаний. Перед каждым измерением размер точно фиксируется с помощью штангенциркуля. Измеренная цифра вносится в программу измерений.

В табл. 1 приведено описание режимов десяти циклов неизотермических обжигов образцов кварцевых стекол, используемых для получения огнеупорной кварцевой керамики.

Под циклом понимается процесс разогрева образца кварцевого стекла со скоростью $V = 2,5, 5$ или $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до определенной температуры (максимальная составляет 1400°С и ограничена возможностями прибора) и последующим охлаждением с постоянной скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 400°С. То есть первый и все последующие циклы по-

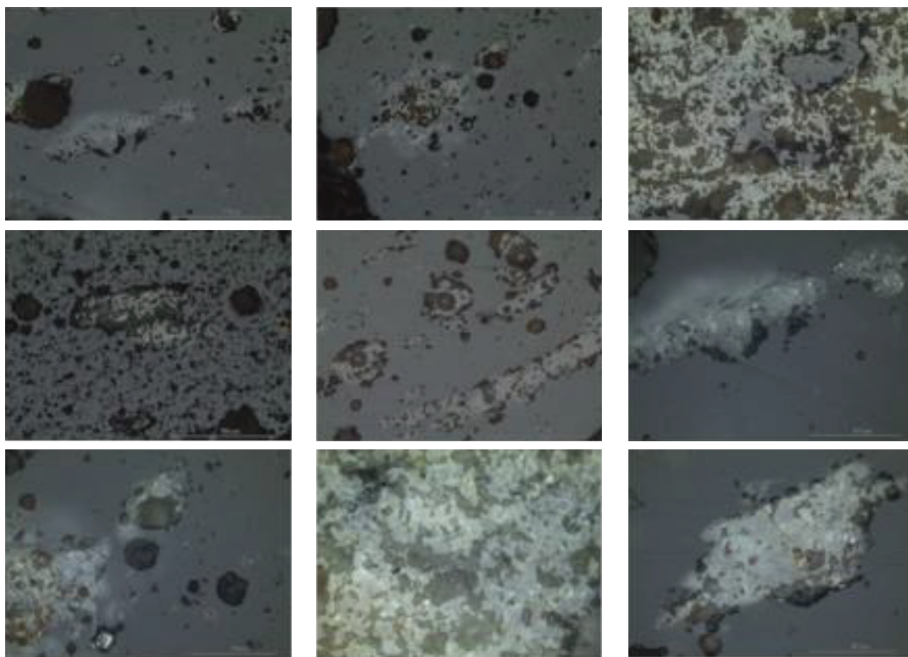


Рис. 4. Фрагменты внутренней структуры кварцевого стекла (увеличение $\times 500$).

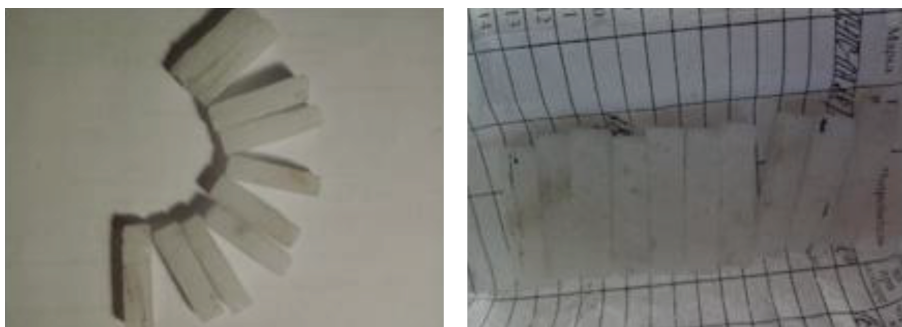


Рис. 5. Внешний вид образцов, выпиленных из блока кварцевого стекла (20×5 мм).

вторяющиеся и без изотермической стадии. Охлаждение прибора и измерительной ячейки до комнатной температуры происходит естественным образом в результате теплообмена с окружающей средой.

Изменения длины образца от температуры представлены на рис. 6. Они позволяют оценить значения усадки в абсолютных значениях.

На рис. 7 и 8 представлены зависимости изменения линейных размеров образцов от температуры и времени обжига для кварцевых стекол в различных режимах нагрева и охлаждения (рис. 7) и зависимости изменения линейных размеров образцов от температуры для серии повторных обжигов (рис. 8). В качестве единиц измерения для оценки роста и усадки кварцевых стекол использовали изменения линейных размеров об-

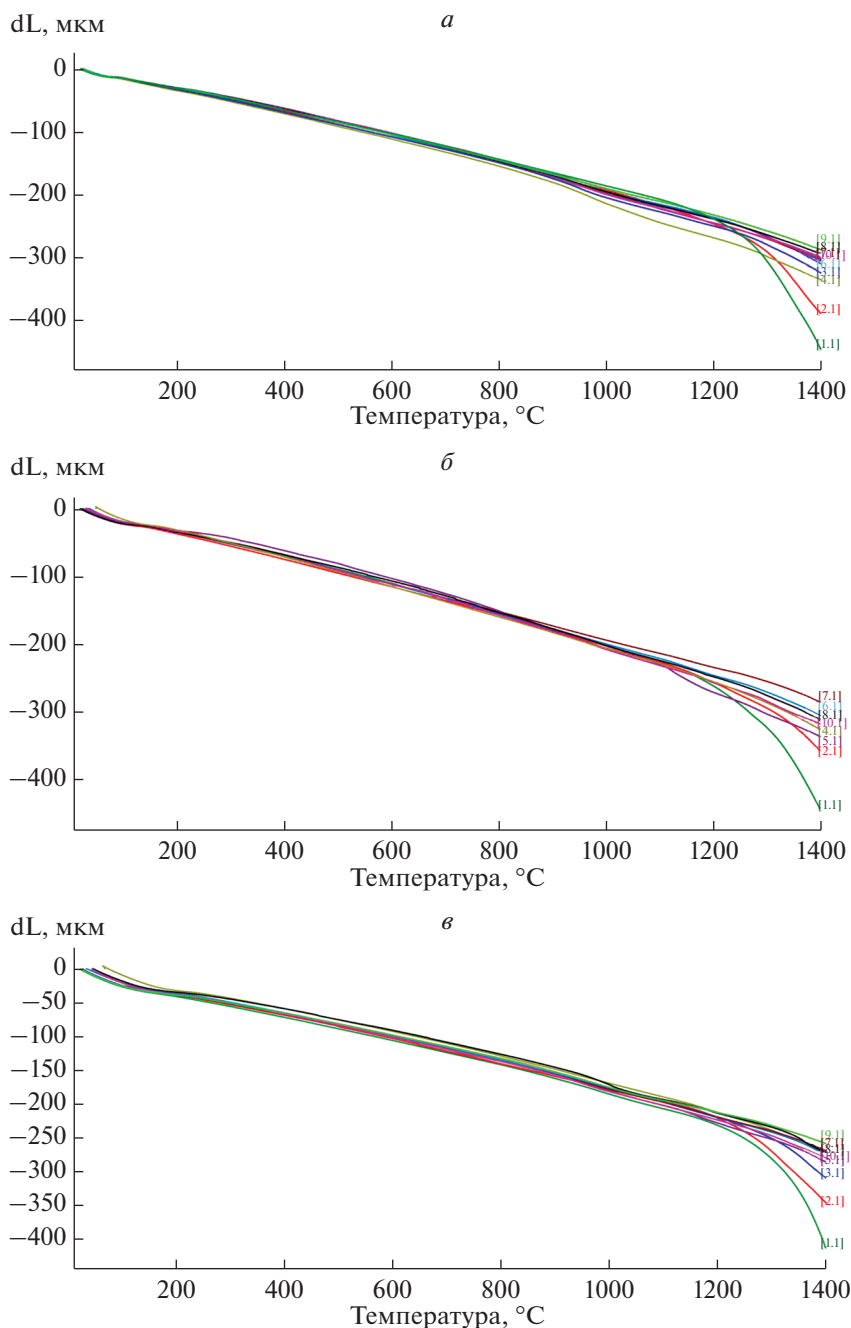


Рис. 6. Зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла ($\mu\text{м}$) после различных циклов термообработок, описанных в табл. 1, от температуры: режим нагрева $2.5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (*a*); режим нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (*б*); режим нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (*в*). Нумерация кривых разогрева для всех рисунков: [1.1] – цикл 1, [2.1] – цикл 2, [3.1] – цикл 3, [4.1] – цикл 4, [5.1] – цикл 5, [6.1] – цикл 6, [7.1] – цикл 7, [8.1] – цикл 8, [9.1] – цикл 9, [10.1] – цикл 10.

Таблица 1. Режимы неизотермических обжигов кварцевых стекол

	V нагрева 2.5°C/мин V охлаждения 10°C/мин	V нагрева 5°C/мин V охлаждения 10°C/мин	V нагрева 10°C/мин V охлаждения 10°C/мин
1 цикл	Нагревание от 30 до 1400°C 9 ч 8 мин Охлаждение от 1400 до 400°C 1 ч 40 мин Итого: 648 мин	Нагревание от 30 до 1400°C 4 ч 34 мин Охлаждение от 1400 до 400°C 1 ч 40 мин Итого: 374 мин	Нагревание от 30 до 1400°C 2 ч 17 мин Охлаждение от 1400 до 400°C 1 ч 40 мин Итого: 237 мин
2 цикл	1296 мин	748 мин	474 мин
3 цикл	1944 мин	1122 мин	711 мин
4 цикл	2592 мин	1496 мин	948 мин
5 цикл	3240 мин	1870 мин	1185 мин
6 цикл	3888 мин	2244 мин	1422 мин
7 цикл	4536 мин	2618 мин	1659 мин
8 цикл	5184 мин	2992 мин	1896 мин
9 цикл	5832 мин	3366 мин	2133 мин
10 цикл	6480 мин	3740 мин	2370 мин

разца в % от начального размера. Зависимости температурного коэффициента линейного расширения от температуры и скорости нагрева представлены на рис. 9.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Как нами было установлено ранее [2, 3], стеклообразный кремнезем начинает кристаллизоваться с поверхности. Образцы из кварцевого стекла при температурах выше 1000°C еще стабильны. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекла и кристобалита при этих температурах близки и возникающие при этом напряжения быстро релаксируют. Частично закристаллизовавшийся образец стекла почти неотличим от основного стекла. При этом кристаллизация повышает жесткость изделия из кварцевого стекла — закристаллизованные изделия могут использоваться вплоть до температуры плавления кристобалита.

Проведены разогрев и последующие изотермические обжиги при температурах 1200, 1300, 1400°C в течение 1, 2 и 5 ч (рис. 7). Получены зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла (рис. 8) и данные по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) в широком температурном диапазоне (рис. 9). Большие перепады значений коэффициентов в низкотемпературной области (до 200°C) связаны с термостабилизацией измерительной системы и, как следствие, нелинейным нагреванием в указанной области температур и не представляют практического интереса. Материал измерительной ячейки (корунд) предназначен для работы в высокотемпературной области.

Оценены скорости усадки образцов из кварцевого стекла. Известно, что усадка в обжиге кварцевой керамики составляет 3.5–5.0% в зависимости от плотности сырца [5, 6]. При температуре около 1200°C начинается медленный процесс кристаллизации кварцевого стекла с образованием высокотемпературного α -кристобалита, который при охлаждении переходит в низкотемпературный β -кристобалит. В свою очередь β -кристобалит за счет сокращения своего объема ухудшает термическую стойкость изделий. Сложность данного процесса состоит в том, что кристобалитизация и спекание совпадают по температуре.

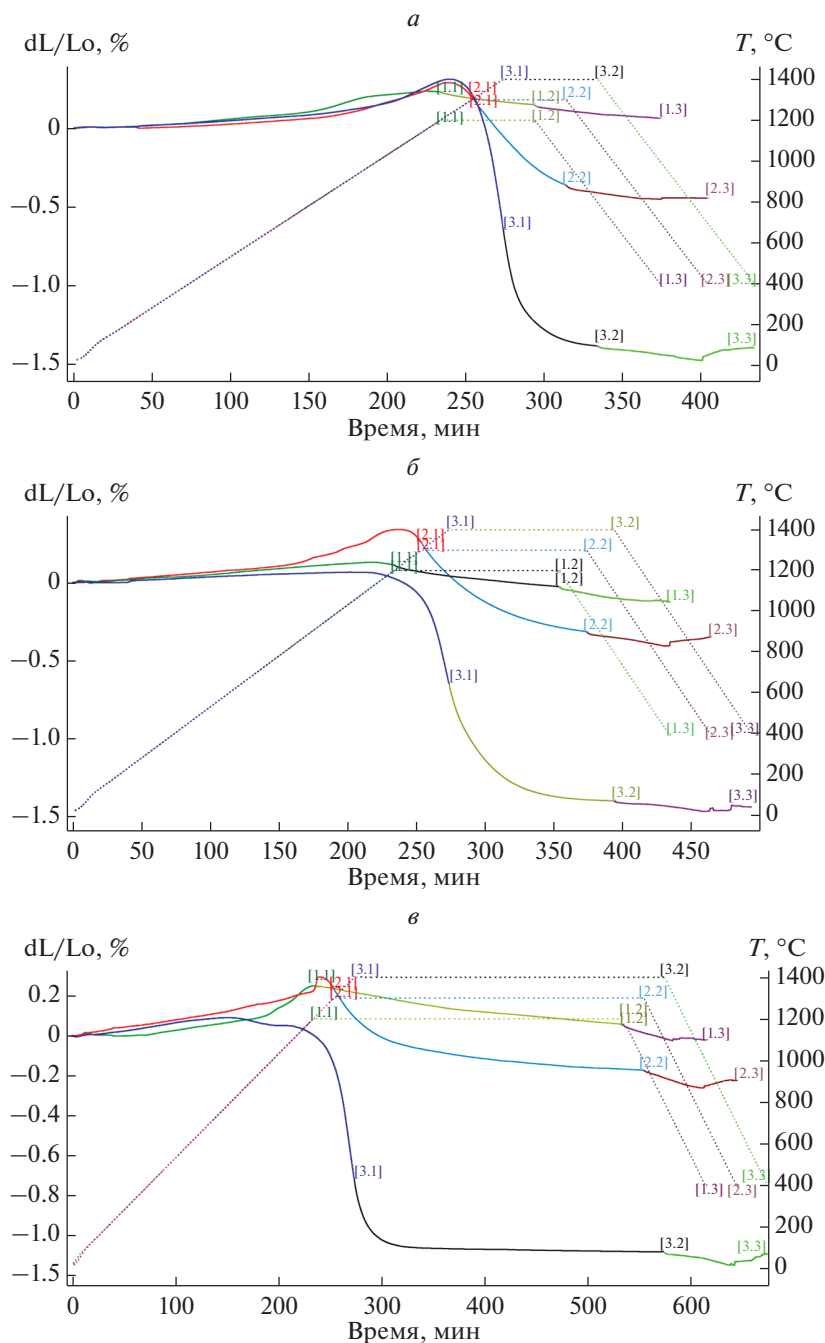


Рис. 7. Зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла (%), предварительно нагретого до $T=1200^\circ\text{C}$: [1.1] – разогрев, [1.2] – изотермическая выдержка, [1.3] – охлаждение; $T=1300^\circ\text{C}$: [2.1] – разогрев, [2.2] – изотермическая выдержка, [2.3] – охлаждение; $T=1400^\circ\text{C}$: [3.1] – разогрев, [3.2] – изотермическая выдержка, [3.3] – охлаждение; от времени (сплошная кривая) и температуры (пунктирная кривая) для времени выдержки 1 ч (*a*), 2 ч (*б*), 5 ч (*в*).

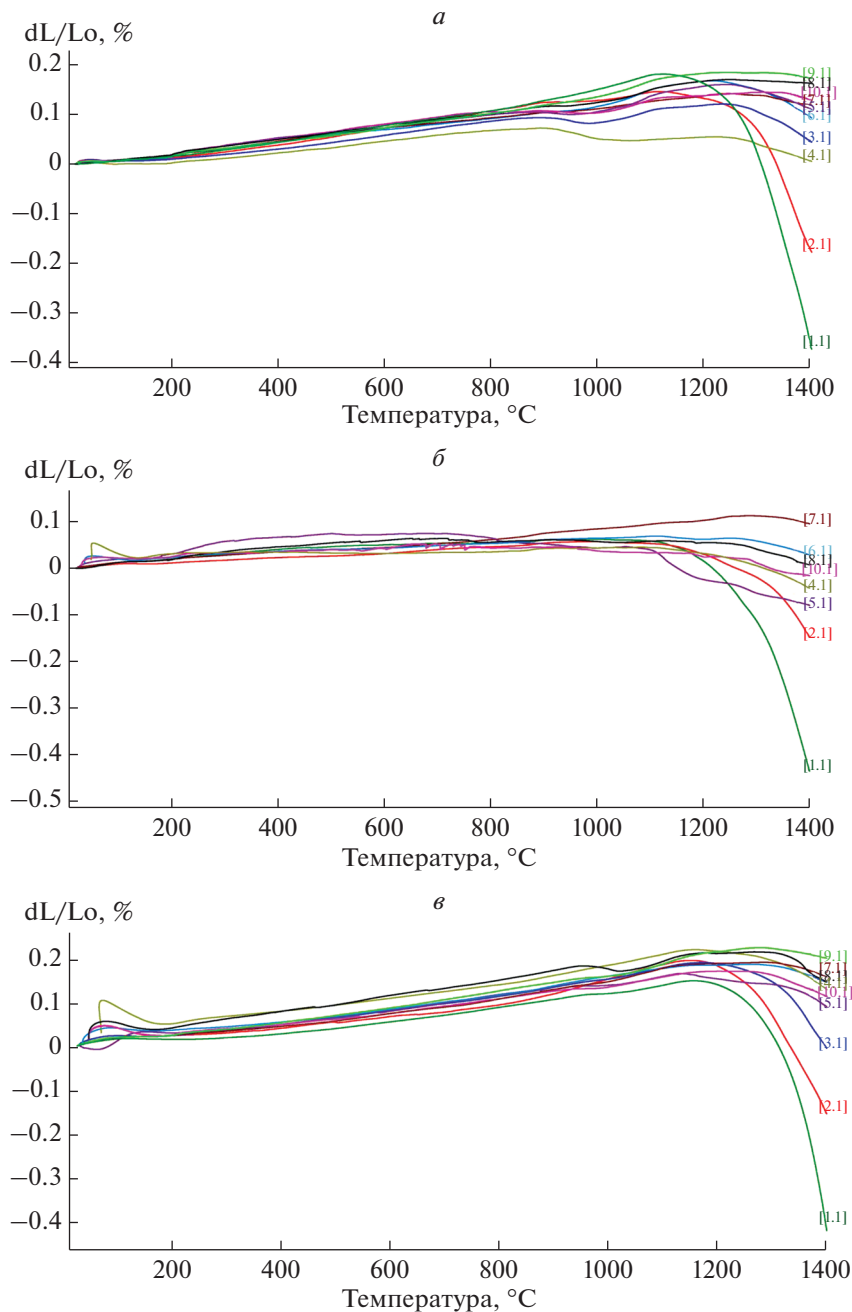


Рис. 8. Зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла (% к начальной длине) после различных циклов термообработок, описанных в таблице 1, от температуры: режим нагрева 2.5°C в мин (*a*); режим нагрева 5°C в мин (*б*); режим нагрева 10°C в мин (*в*). Нумерация кривых разогрева для всех рисунков: [1.1] – цикл 1, [2.1] – цикл 2, [3.1] – цикл 3, [4.1] – цикл 4, [5.1] – цикл 5, [6.1] – цикл 6, [7.1] – цикл 7, [8.1] – цикл 8, [9.1] – цикл 9, [10.1] – цикл 10.

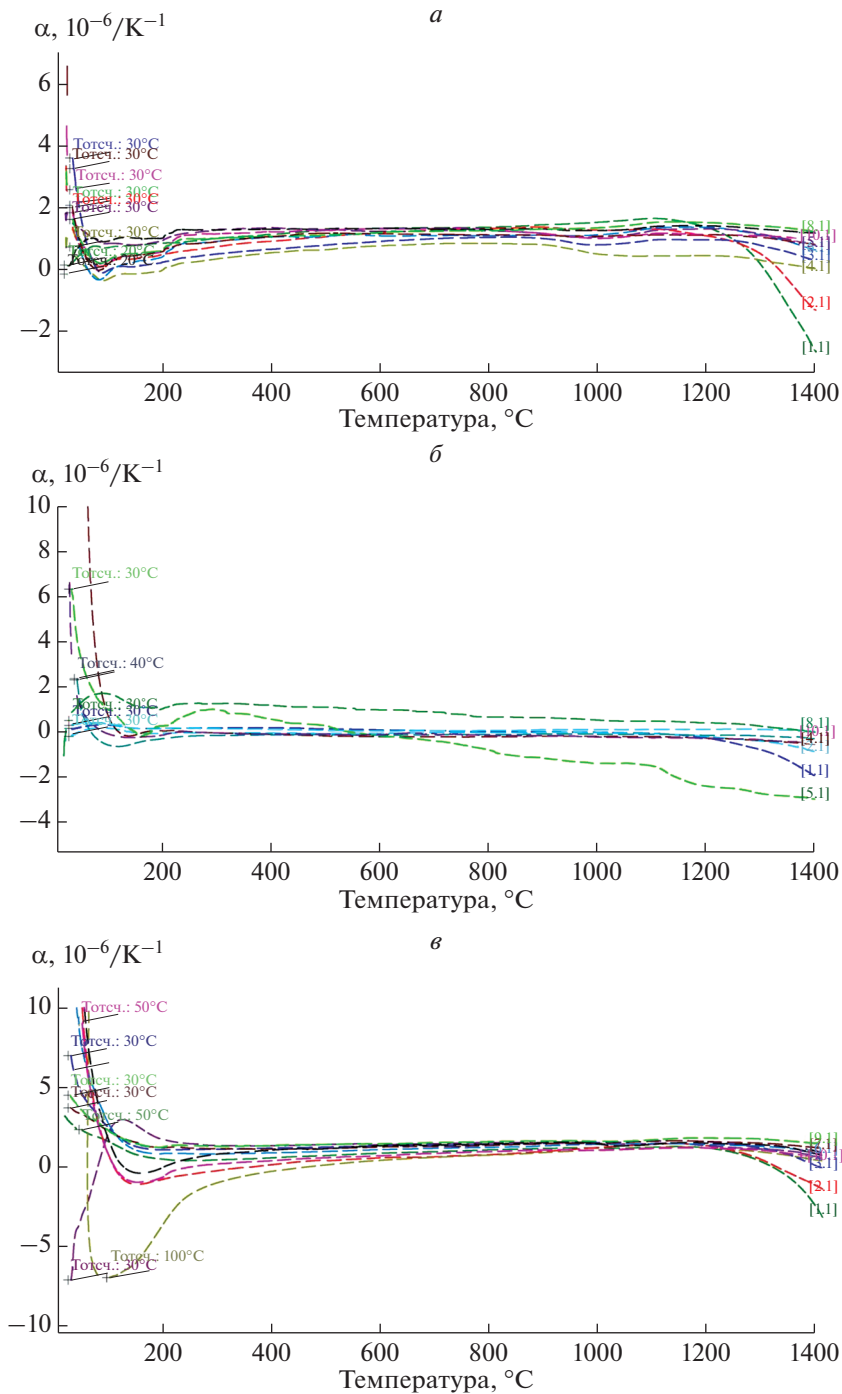


Рис. 9. Зависимости изменения температурного коэффициента линейного расширения образцов кварцевого стекла после различных циклов термообработок, описанных в таблице, от температуры: режим нагревания 2.5°C в мин (*a*); режим нагревания 5°C в мин (*б*); режим нагревания 10°C в мин (*в*).

Смоделирован процесс службы кварцевого стекла. Результаты представлены на рис. 7, 8. Из рис. 7 видно, что величина максимальной усадки растет с ростом температуры. Как видно из рис. 8, всю область исследуемых температур для первичного и повторного обжига кварцевого стекла можно разбить на два достаточно четко различающихся интервала. Первый интервал — среднетемпературный до 1200°C. В этих условиях структура стекла сохраняется в основном “замороженной”. При этом в стекле коэффициент расширения положителен и относительно мало меняется с изменением температуры при повторных обжигах (рис. 9). Колебания значений ТКЛР и линейных размеров в данной области связаны со структурой конкретного образца и его внутренними дефектами. Именно этот интервал температур представляет максимальный интерес для большинства современных практических применений кварцевого стекла. Второй интервал — высокотемпературный свыше 1200°C. В этих условиях вещество находится в метастабильном состоянии. В нем наблюдается резкая зависимость коэффициента расширения от температуры с переменной знака примерно в середине интервала. Для последующих обжигов (после третьего цикла) два характерных интервала не определяются, изменение длины образца происходит незначительно, коэффициент теплового расширения меняется мало. Методом РФА в исследуемых образцах фиксируется образование кристобалита, количество которого возрастает с увеличением температуры и длительности выдержки. Максимальное значение — 23% при изотермической выдержке в течение 5 ч при 1400°C и 35.5% после 10 циклов “разогрев—охлаждение” до 1400°C со скоростью нагревания 2.5°C/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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в мире на высокотемпературном dilatометре DIL-402 компании “Netzsch” (Германия) получены зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла в различных режимах нагрева—охлаждения (скорости нагревания 2.5, 5 и 10°C/мин). Специфика свойств кварцевой керамики в режиме нагревания—охлаждения определяет области ее применения для производства огнеупорных изделий. Там, где необходимо многократная эксплуатация изделий, нужно использовать температуру не более 1100–1200°C. В случае необходимости увеличения температуры до 1600°C возможно лишь однократное применение.

Впервые смоделированы процессы “разогревания—охлаждения” для полученного продукта плавки кварцевого песка с выдержкой 1, 2 и 5 ч при температурах 1200, 1300 и 1400°C для десяти циклов с различной скоростью разогрева 2.5, 5 и 10°C в мин. Указаны возможности кратности использования изделий огнеупорной кварцевой керамики при различных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Москва. “Металлургия”. 1974. 264 с.
3. Kolobov A. Yu., Sycheva G.A. Quartz Glass Obtained from Ramenskii Sand on Dinur Plasma Torch- es: 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.