

# Особенности кристаллизации кристобалита в кварцевом стекле, полученном на плазмотронах ОАО «ДИНУР» из кварцевого песка Раменского месторождения Колобов Артём Юрьевич, ведущий инженер РСА, центральная заводская лаборатория ОАО «Динур», г. Первоуральск, Сычева Г.А., ИХС РАН, Санкт-Петербург



## Что такое «Динур»...?

Открытое акционерное общество «Первоуральский динасовый завод» (ОАО «ДИНУР») – производитель широкого спектра огнеупоров для черной и цветной металлургии, машиностроения, промышленности строительных материалов и кремнеземного сырья для производства ферросплавов. ОАО «ДИНУР» – единственное предприятие в России, выпускающее динасовые огнеупоры для ковокских, стекловаренных, электросталеплавильных, мартеновских и доменных печей.

## Литературные данные...

Имеющиеся литературные данные по изучению свойств кварцевого стекла представлены работами: [фундаментальные исследования, выполненные в ИХС РАН; цикл работ под руководством Немонящих А. И.; Пашинский Ю.Е., Давин П.В., Колобов А.Ю. (цикл работ 2016 года) и другие].

Вплоть температуры, скорости нагрева, изотермической выдержки на скорость кристаллизации кварцевого стекла систематически не изучалось и в литературе не описано. Научная база плавки кварцевого стекла из Раменского песка отсутствует.

В связи с особой важностью импортозамещения основное внимание было уделено изучению особенностей кристаллизации и свойств кварцевого стекла, полученного из отечественного кварцевого песка Раменского месторождения.



## Химический и фазовый состав Раменского песка

Раменский песок отличается постоянством по химическому и фазовому в течении многих лет (случайная выборка за последние 5 лет):

FeO, %	TiO <sub>2</sub> , %	CaO, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	SiO <sub>2</sub> , %	Содержание кварца, %
0,01	0,00	0,01	0,10	99,2	99,00
0,01	0,00	0,01	0,10	99,2	99,00
0,04	0,00	0,01	0,10	99,1	99,00
0,01	0,00	0,04	0,10	99,1	99,00
0,04	0,00	0,02	0,17	99,2	99,00
0,01	0,00	0,01	0,10	99,2	99,00
0,04	0,00	0,01	0,10	99,2	99,00
0,01	0,00	0,01	0,10	99,2	99,00
0,01	0,00	0,04	0,10	99,2	99,00
0,01	0,00	0,04	0,10	99,1	99,00

## Непроплавленная кварца в корке слитка



## Включения электродного графита



При изотермической выдержке образцов кварцевого стекла выявляются 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. Также для наклона линейного участка зависимости дает значение стационарной скорости роста,  $U_{ст}$ . Пересечение продолжения линейного участка зависимости с осью времени определяет индукционное время зарождения  $t_{инд}$ . Это время, необходимое для достижения скоростью роста стационарного значения. Величины  $t_{инд}$  и  $U_{ст}$  (время нестационарности) связаны соотношением  $t_{инд} = U_{ст}^{-1}$ . Для кварцевого стекла на начальной стадии роста слой (до 10 мкм) скорость роста слоя, как правило, меньше достигнутой позже стационарной скорости  $U_{ст}$ . Для описания движения фазовой границы от поверхности в глубь стекла для кварцевого стекла обычно используют моделью нормального роста.



Получены кривые ДСК и ТГ для образцов кварцевого стекла (первичная и вторичная сывька одного этого же образца), нагрет до 1500°С, скорости нагрева 10 градусов в минуту (рисунки 4-5):

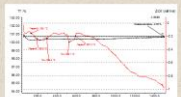
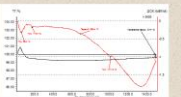


Рис. 4. ДТА кварцевого стекла первичная сывька

Рис. 5. ДТА кварцевого стекла вторичная сывька



## А также...

Выпускает огнеупорные изделия и порошки магнетитовые, глиноземистые и алюмосиликатные, кварцевые стаканы и трубы для МПТ, теплоизоляционные изделия и шлаковые материалы: кварцевое стекло, алюмомагнезиальную шпатель, корунд.

Поставки: Конические огнеупоры корундоперлитовоуглеродистые, кремнеуглеродистые и термостойкие вольфрамовоуглеродистые, формы для лонной продукции металла в ковше, инкогенитные сводные изделия и массы для доменных жёлобов, корундографитовые стонорамнобоксы, защитные трубы, погружные стаканы и стаканы-дозаторы.

Высокое качество продукции обеспечивается внедренной системой менеджмента качества по ГОСТ Р ИСО 9001-2008.

## Характеристика исходных материалов...

- Песок Раменского месторождения марки ВС с содержанием кварца свыше 98%
- Плазмотрон конструкции КаИНИ энергетика

## Оборудование и условия эксперимента...

- Высокотемпературный dilatometer DIL-402 фирмы Netzsch (Германия), температурный диапазон от 20 до 1400°С, с изотермическими выдержками при 1200, 1300, 1400°С в течение 1-2-5 часов, со скоростями нагрева 2,5-5-10 градусов в минуту.
- Дилатометры ДРОН-7 и ДИФРЕЙ-401 (оба Россия)
- Прибор суховозного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Германия), нагрев до 1500°С
- Оптическая микроскопия в отраженном свете на микроскопе Neophot 32, в проходящем - на микроскопе Jenaval (Carl Zeiss, Jena, Германия)
- Атмосферное давление

## Точности измерений...

Определение элементного состава кварцевого песка и продукта плавки (кварцевого стекла) проводили по ГОСТ 2642.0, 2642.3, 2642.4, 2642.5



## Плавка кварцевого стекла

Основным сырьем для плавки кварцевого стекла на ОАО «ДИНУР» является кварцевый песок производства Раменского ГОК. Плавка песка производится в плазмотронах. Рабочий ток дуги реактора составляет около 1300 А при напряжении 300-400 В. Вольтамперные характеристики процесса плавки зависят от конкретного реактора и качества песков (содержание примесных компонентов, таких как оксиды алюминия и железа). Слиток, полученный в результате плавления, представляет собой вытянутый цилиндр (стержень) длиной несколько метров, около восьми в диаметре и массой свыше 600 кг. Внешний корка слитка (т.е. «шуба») представляет собой не проплавленную часть слитка, внутри которой находится готовый продукт плавки – кварцевое стекло. Продукт плавки кварцевого песка с повышенным содержанием примесей будет отличаться пониженной устойчивостью к кристаллизации.

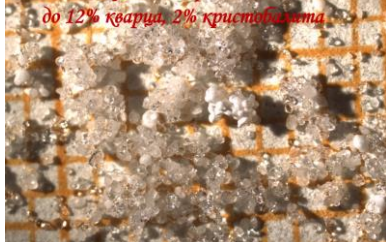


## Химический и фазовый состав кварцевого стекла

В центральной заводской лаборатории ОАО «ДИНУР» проведены комплексные исследования (химанализ, РФА, dilatometрия, ДТА и прочие) свойств кварцевого стекла и выделки из него. Установлено постоянство по химическому и рентгенофазовому составу слитка от центра к периферии.

Пробы кварцевого стекла, отечественного и зарубежного	FeO, %	TiO <sub>2</sub> , %	CaO, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	SiO <sub>2</sub> , %	РФА
кварцевое стекло слиток1 центр	0,01	0,01	0,01	0,18	99,2	аморфная фаза
кварцевое стекло слиток1 периферия	0,01	0,01	0,01	0,18	99,2	аморфная фаза
кварцевое стекло слиток2 центр	0,01	0,01	0,01	0,20	99,2	аморфная фаза
кварцевое стекло слиток2 периферия	0,01	0,01	0,01	0,21	99,2	аморфная фаза

## «Шуба» с непроплавленным до 12% кварца, 2% кристобалита



Впервые установлены зависимости степени кристаллизации от скорости нагрева кварцевого стекла (при скоростях 2,5-5-10 градусов в минуту) при множестве циклов разогрев-охлаждение (до 10 циклов).

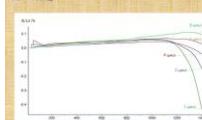


Рис. 2. Многократный повторительный образ кварцевого стекла: 1-2-4-6-8 циклы при скорости нагрева 5

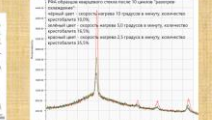


Рис.3. РФА образец кварцевого стекла после 10 циклов размер-охлаждение градусов в минуту

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. Доля кристобалита в исследуемых образцах возрастает с увеличением температуры и времени выдержки и максимално составляет 23% при изотермической выдержке в течении 5 часов при 1400 градусах и 35,5%, соответственно, после 10 циклов «разогрев-охлаждение» до 1400 градусов со скоростью нагрева 2,5 градуса в минуту. 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.



## Что было сделано...?

Проведены плавки кварцевого стекла из песка Раменского ГОК. Впервые смоделированы процессы «разогрев-охлаждения» для полученного продукта плавки кварцевого песка с выдержкой 1,2 и 5 часов при температурах (1200, 1300, 1400) градусов с различной скоростью разогрева (2,5-5-10 градусов в минуту). Впервые смоделированы процессы «разогрев-охлаждение» для 10 циклов при различных скоростях разогрева. Образование кристобалита фиксировали методом РФА.

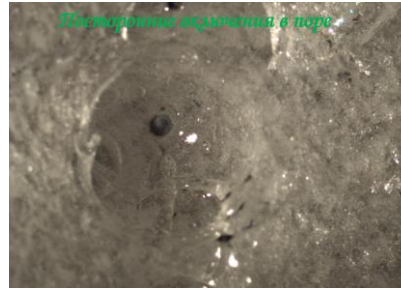
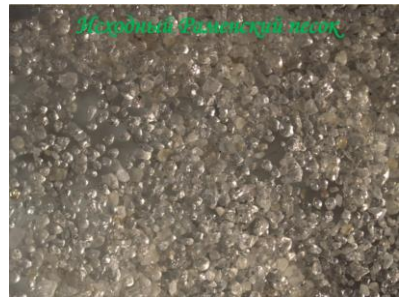


Рис. 1. РФА после изотермической выдержки кварцевого стекла при различных температурах в течении 1-2-5 часов

Анализ полученных результатов, приведенных на рис. 1-3, позволяет выявить ряд особенностей.

**Во-первых**, количество кристобалита возрастает с уменьшением скорости нагрева в ряду 10-5-2,5 градуса в минуту и с увеличением температуры обжига в ряду 1200-1300-1400°С.

**Во-вторых**, для пиков «разогрев-охлаждение» от первого к последующим пикам характерны значительное уменьшение узости (вследствие уменьшения закрытой пористости образцов и вязкости расплавленного кварца) и даже небольшой ростом, связанным с фазовым переходом «кварцевое стекло-кристобалит» (сопровождающееся изменением объема +0,9%) вследствие меньшей место объёмной кристаллинности.

**В-третьих**, при повышении скорости нагрева в ряду 2,5-5-10 градусов в минуту точка экстремума (соответствующая началу узости) незначительно (на 1 градус) смещается в область более высоких температур.



Артём Колобов

Thank you for attention!