

На правах рукописи



Колобов Артем Юрьевич

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СВОЙСТВ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА,
ПОЛУЧЕННОГО НА ПЛАЗМОТРОНАХ, НА ОСНОВЕ ПЕСКА РАМЕНСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель:	кандидат химических наук Сычева Галина Александровна
Официальные оппоненты:	Непомнящих Александр Иосифович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии Наук, главный научный сотрудник Сигаев Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», заведующий кафедрой
Ведущая организация	Акционерное общество « Обнинское научно- производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина»

Защита состоится 25 октября 2023 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.02 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/458>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время из-за практически полного прекращения поставок в Россию качественного кварцевого песка из ближнего зарубежья особое внимание уделяется применению отечественного сырья при получении огнеупорного стекла, необходимого для изготовления термостойких керамических изделий. Вовлечение в производство новых видов сырья требует тщательного физико-химического исследования свойств выплавленных с их использованием жаропрочных кварцевых стекол, а также условий, исключающих или уменьшающих их кристаллизацию, крайне нежелательную при эксплуатации, изготовленной из них керамики.

К перспективным способам получения непрозрачного кварцевого стекла, – как основного компонента огнеупорной керамики, – следует отнести плазменное плавление, которое находит все большее применение в огнеупорной и стекольной промышленности. Основными преимуществами плазменных технологий по сравнению с традиционными способами синтеза являются их высокая производительность, энергосбережение и экологическая безопасность. Однако, – необходимая научная база для оптимизации процесса синтеза кварцевого стекла из отечественного сырья в настоящее время отсутствует.

Этим и обусловлена актуальность данной работы, в которой на примере обогащенного кварцевого песка Раменского месторождения впервые установлены взаимосвязи «состав-структура-свойства» в полученном кварцевом стекле, основанные на результатах комплексного исследования физико-химических свойств сырья, непрозрачного кварцевого стекла и изготовленной из него огнеупорной кварцевой керамики.

Степень разработанности. Важнейшей областью применения непрозрачного кварцевого стекла (НКС) является производство изделий из кварцевой керамики. Кварцевая керамика обладает целым рядом ценных свойств, в том числе низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и высокой термостойкостью. При расчёте термостойкости следует учитывать многие влияющие на неё факторы, такие как ТКЛР, теплопроводность, упругие свойства материала, а также форму и размер конкретного изделия. В ОАО «ДИНУР» много лет существуют технологии плавки непрозрачного кварцевого стекла (НКС) в плазменных реакторах и производства кварцевой керамики на его основе. Однако, до сих пор не существует ни одной значимой работы по изучению свойств продукта плавки и его устойчивости к кристаллизации и, как следствие, недостаточно развиты физико-химические основы процесса плавления кварцевого стекла.

Цели и задачи. Исследование физических свойств и оценка качества НКС, полученного методом плазменного плавления из песка Раменского месторождения, комплексом методов (рентгенофазового анализа (РФА), дилатометрии, оптической микроскопии); выявление закономерностей изменения в широком температурном диапазоне температурных коэффициентов линейного расширения кварцевого стекла в зависимости от условий синтеза (скорость нагрева, количество обжигов, время изотермической выдержки). Разработка

экспресс-метода определения скорости кристаллизации НКС. Развитие общего научно-обоснованного подхода при оценке устойчивости к кристаллизации кварцевых стёкол, нашедших применение в промышленности. Создание методики прогнозирования относительной износоустойчивости изделий из кварцевой керамики при службе в высокотемпературных тепловых агрегатах.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие основные задачи:

1. Сравнительное изучение химического, фазового и гранулометрического (зернового) состава сырьевых материалов России и ближнего зарубежья для производства НКС;
2. Получение кварцевого стекла плазменной плавкой из Раменского песка при фиксированных технологических параметрах;
3. Исследование физико-химических свойств непрозрачного кварцевого стекла;
4. Изучение влияния многократных термоциклов (до 10 циклов нагрев-охлаждение), изотермических выдержек в течение 1-ого, 2-х и 5-и часов при различных температурах;
5. Использование РФА, дилатометрии и оптической микроскопии в отражённом и проходящем свете для комплексного контроля структуры и состава термообработанных образцов НКС и изделий из кварцевой керамики;
6. Исследование теплофизических свойств (получение значений ТКЛР) для кварцевого стекла в зависимости от различных факторов; условий синтеза;
7. Определение параметров кристаллической решетки образовавшегося в стекле кристобалита в зависимости от температурно-временных параметров обжига;
8. Разработка экспресс-метода оценки качества НКС.

Научная новизна. Впервые определены температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) кварцевого стекла, синтезированного методом плазменного плавления из песка Раменского месторождения; определены количество и размер частиц образующегося кристобалита при многократном циклировании нагревания и охлаждения (до 10 циклов), изменении скоростей нагрева и времени изотермической выдержки образцов. Оценены скорости образования кристобалита в НКС, полученном из песка Раменского месторождения, в изотермических условиях при температурах 1200, 1300 и 1400 °С и временах выдержек 1, 2 и 5 часов. Установлены экспериментальные зависимости и получены аналитические выражения, описывающие изменения этих свойств, позволившие моделировать и прогнозировать процессы, происходящие при эксплуатации кварцевой керамики.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость полученных данных включает следующие аспекты:

1. Проведено комплексное физико-химическое исследование кварцевого песка Раменского месторождения, кварцевого стекла, выплавленного на его основе, и кварцевой керамики, и установлены фундаментальные взаимосвязи в триаде «состав-структура-свойства»;

2. Получена фундаментальная информация по значениям ТКЛР, пористости, размерам частиц кристобалита в зависимости от скорости нагрева образцов непрозрачного кварцевого стекла (НКС), времени выдержки и количества циклов-обжигов;
3. Изучена кинетика кристаллизации НКС и получены количественные характеристики по кинетике образования кристобалита в кварцевом стекле, полученном из песка Раменского месторождения;
4. Определены параметры кристаллической ячейки кристобалита в зависимости от интенсивности и времени теплового воздействия.

Практическая значимость полученных данных включает следующие аспекты:

1. Результаты и выводы работы (информация о значениях ТКЛР, содержания кристобалита, размеров частиц кристобалита и пористости в зависимости от вариации различных параметров) использованы для совершенствования технологии многотоннажного производства непрозрачного кварцевого стекла полифункционального назначения (изделия из кварцевой керамики, стеклодинас, формовочный материал для литейного производства и другие области применения) и прогнозирования эксплуатационных характеристик изделий на основе НКС в ОАО «Первоуральский динасовый завод»;
2. Доказана техническая возможность и экономическая целесообразность получения качественного НКС на основе песка Раменского месторождения;
3. Разработан, аттестован и внедрён экспресс-метод РФА для оценки качества НКС и продукции на его основе для различных отраслей промышленности;
4. Показана возможность улучшения качественных характеристик НКС и изделий из кварцевой керамики на основе анализа физико-химических свойств исследуемых материалов;
5. Разработана методика прогнозирования относительной износоустойчивости огнеупорной керамики при службе в высокотемпературных тепловых агрегатах;
6. На основе полученных результатов сделаны рекомендации по расширению ассортимента и снижению себестоимости производства НКС в ОАО «Первоуральский динасовый завод».

Методология и методы исследования. Синтез образцов кварцевого стекла проводили на плазменных установках (плазмотронах) производства КазНИИ энергетики. Химический анализ проб кварцевого песка, кварцевого стекла и кварцевой керамики проводили в соответствии с ГОСТ – 22552.1, ГОСТ – 22552.2, ГОСТ – 22552.3, ГОСТ 2642.0, 2642.2, 2642.3, 2642.4, 2642.5, 2642.6, 2642.7, 2642.8 и 2642.11 традиционными методами количественного химического анализа, а также на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 производства Shimadzu (Япония) и аналитическом комплексе Спектроскан (Санкт-Петербург, Россия) по градуировочным кривым, построенным с использованием разработанных в ОАО «ДИНУР» стандартных образцов предприятия (СОПов) и государственных стандартных образцов (ГСО) в соответствии с ГОСТ Р 55410-2013. Определение плотности и пористости кварцевого стекла и изделий на его основе проводили согласно ГОСТ 2409-2014. Фазовый состав образцов и последующие расчёты параметров ячейки

кристобалита определяли методом РФА на дифрактометрах «ДРОН-7» и «Дифрей-401» с использованием оригинального программного обеспечения. Температурные коэффициенты линейного расширения измеряли с помощью высокотемпературного дилатометра DIL-402C (Германия). Исследования методом оптической микроскопии в отраженном свете выполняли на микроскопе Neophot 32, а в проходящем свете – на микроскопе Jenaval (оба производства фирмы Carl Zeiss, Jena, Германия). Совмещённый термоанализ проводили на приборе Simultaneous Thermal Analyzer STA449 F1 Jupiter (фирма NETZSCH, Германия).

Положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности и взаимосвязи в триаде: «вещественный (химический и фазовый) состав – кристаллохимическая структура – физико-химические свойства» НКС из кварцевого песка Раменского месторождения.
2. Зависимости термического коэффициента линейного расширения ТКЛР синтезированного кварцевого стекла, скорости его кристаллизации, количества и размеров частиц кристобалита, пористости синтезированных образцов и их усадки от температурно-временного режима (скорости нагрева, количества циклов нагревание-охлаждение, времени изотермической выдержки, температуры).
3. Влияние интенсивности теплового воздействия на параметры элементарной ячейки кристобалита.
4. Способ определения количества кристобалита в образцах кварцевого стекла после различных видов термообработок, который заключается в одновременном проведении контролируемых высокоточных обжигов нескольких образцов с использованием высокотемпературного дилатометра и последующим последовательным определением содержания кристобалита методом РФА по предложенной автором методике для определённых контрольных точек.

Степень достоверности и апробация результатов.

Степень достоверности обеспечена современной приборной базой; устойчивой воспроизводимостью получаемых результатов; расшифровкой данных РФА и дилатометрии с использованием проверенных руководств и Программного обеспечения; дополнительной информацией, полученной с помощью оптической микроскопии; использованием ГОСТовских методик, гарантирующих точность результатов химического анализа; консультациями с ведущими специалистами по физике и химии стекла, керамики и огнеупоров.

Результаты доложены на ведущих российских и международных конференциях в 13 устных докладах и стендовых сообщениях: Международная Конференция «Механизмы и нелинейные проблемы нуклеации и роста кристаллов и тонких плёнок» (Санкт-Петербург, 2019), XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry (Saint Petersburg, 2019), VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) и IV Всероссийская школа молодых ученых «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» (Иваново, 2019), XVII Молодежная научная конференция с элементами научной школы, посвященная 100-летию со дня рождения академика РАН М.М. Шульца (Санкт-Петербург, 2019), Конференция и школа для молодых ученых «Терморентгенография и Рентгенография Наноматериалов» (ТРРН-4) (Санкт-

Петербург, 2020), VI Международная научно-практической конференции «Комплексные проблемы техносферной безопасности» (Воронежский государственный технический университет, 21-22 декабря 2020 год), устный доклад и стенд на круглом столе в рамках Деловой программы выставки «Мир стекла 2021» (Москва, 23 марта 2021 год), Третья Российская конференция с международным участием под эгидой Национальной комиссии по стеклу РФ «Стекло: наука и практика» GlasSP 2021 (Санкт-Петербург, 13-17 сентября 2021 года), XVI Международный симпозиум по фундаментальным и прикладным проблемам науки, посвященный 60-летию полета Ю.А. Гагарина в космос (Миасс, 7-9 сентября 2021 года), XI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 20-24 сентября 2021 года), VII Международная научно-практическая конференция «Комплексные проблемы техносферной безопасности» (Воронеж, 24-25 февраля 2022 год) Всероссийская научная конференция с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ – оз. Байкал, 1–7 июля 2022 год), Научная школа-конференция с международным участием для молодых учёных «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» (Санкт-Петербург, 3-7 октября 2022 года).

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены в 7 публикациях, рекомендованных ВАК (все публикации имеют англоязычные переводные версии), и 14 публикациях в прочих изданиях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об их апробации и публикации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор литературы, посвященной диаграмме состояния системы диоксида кремния, методам получения и областям применения стёкол различных составов, вопросам строения кварцевого стекла.

Во **Второй главе** представлено описание оборудования и методик исследования, использованных в диссертационной работе. Все рентгенограммы образцов исходного сырья, кварцевого стекла и керамики, а также последующие расчёты содержания кристаллических фаз (кварца и кристобалита) были получены следующим образом. Для всех дифрактограмм проводили базовую линию, от которой отсчитывали высоту пика, ответственного за содержание остаточного кварца или кристаллизацию кристобалита. Содержание кварца (и/или кристобалита) в исследуемых пробах в единицах массовой доли рассчитывали по формуле:

$$W = W_{\text{эт}} \cdot J_{\text{пр}}/J_{\text{эт}},$$

где W – содержание фазы (массовая доля кварца и кристобалита) в исследуемой пробе, %; $W_{\text{эт}}$ – содержание фазы (массовая доля кварца и кристобалита) в опорном материале (эталоно), %; $J_{\text{пр}}$, $J_{\text{эт}}$ – интегральные интенсивности соответствующих рефлексов в исследуемой пробе и в опорном материале (эталоно) соответственно, отн. ед.

Данная методика является авторской и оригинальной для исследуемых объектов.

В Третьей главе рассмотрен процесс плавки кварцевого стекла и принципиальная схема плазменного реактора, представлены данные по химическому и фазовому составу исходного сырья и продукта плавки (таблица 1).

По данным РФА содержание кварца (низкотемпературной модификации) в исходном Раменском песке составляет ~ 99 мас. %.

Отмечено, что, в отличие от особо чистого кварцевого стекла, полученные слитки не являются прозрачным материалом. Непрозрачность обусловлена многократным преломлением света, попадающего внутрь материала, на границах зерен и многочисленных мельчайших порах, а также поглощением в попавших из электродов частичках графита. Установлено постоянство химического и фазового состава слитка от центра к периферии (таблица 1). Установлена незначительная миграция примесных компонентов исходного песка после плавления в края слитка («шубу»). Отмечено, что общее содержание оксида железа может увеличиваться после плавки за счёт попадания частиц аппаратного металла.

Таблица 1 – Химический состав и данные РФА продукта плавки кварцевого песка – кварцевого стекла, мас. %

Пробы кварцевого стекла, очищенного от шубы	SiO ₂	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Данные РФА
кварцевое стекло слиток 1 центр	99,3	0,01	0,01	0,03	0,18	0,01	аморфная фаза
кварцевое стекло слиток 1 периферия	99,3	0,01	0,01	0,02	0,18	0,01	аморфная фаза
кварцевое стекло слиток 2 центр	99,3	0,01	0,01	0,02	0,20	0,01	аморфная фаза
кварцевое стекло слиток 2 периферия	99,3	0,01	0,01	0,02	0,21	0,01	аморфная фаза

В Четвёртой главе представлены основные результаты работы.

Зарождение кристаллов кристобалита в кварцевом стекле. Особенности кристаллизации на полированной поверхности. 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 аномальному угасанию. Из центральной и краевой частей слитка были вырезаны образцы стекла в форме пластинок, поверхности которых шлифовали и полировали. Затем образцы просматривали в оптическом микроскопе. В первом случае никаких отклонений в оптических свойствах вещества не наблюдали. Весь объем, включая ту часть, которая рядом с газовыми пузырями, материала, при включенном анализаторе, не просветлялся (рисунок 1, а). При исследовании образцов стекла в пробах, отобранных вблизи пористых

участков, была обнаружена аномальная оптическая анизотропия. Это обусловлено локальными внутренними механическими напряжениями при затвердевании слитка (рисунок 1, б). Согласно данным РФА, здесь отмечается наибольшее количество кристобалита.

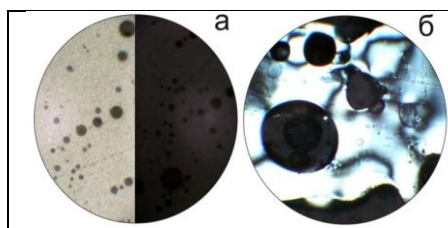


Рисунок 1 – Микроструктура центральной части (а) и краевой части (б) слитка кварцевого стекла. Условия съемки: а – увеличение 50х в обычном (слева) и поляризованном (справа) свете, б – увеличение 100х, поляризованный свет

Микроскопические наблюдения в отраженном и проходящем свете показали, что минералогический состав большинства исследуемых образцов кварцевого стекла, очищенного от поверхностной кристаллической корки, представлен чистым кварцевым стеклом. В некоторых образцах присутствие кристобалита (до 1,0 мас. %) было установлено методом РФА. Петрографическое исследование подтвердило зарождение кристаллов на пузырьках газа, трещинах или на границе инородных включений. В качестве таких включений могут выступать, например, частицы электродного графита или металла оборудования. На рисунке 2 представлен внешний вид исходного кварцевого песка и кристаллической корки («шубы») кварцевого блока, нитевидная кристаллизация вокруг пузырька газа, внешний вид кварцевого стекла (сердцевины блока) и корки с расплавленным кварцем.

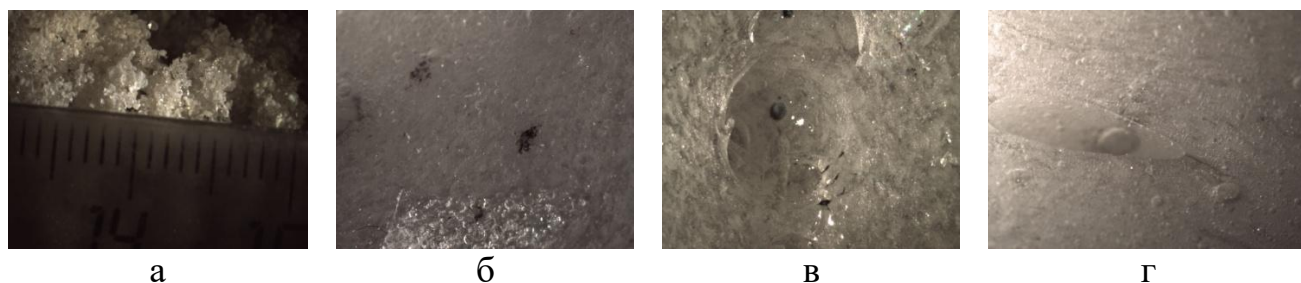
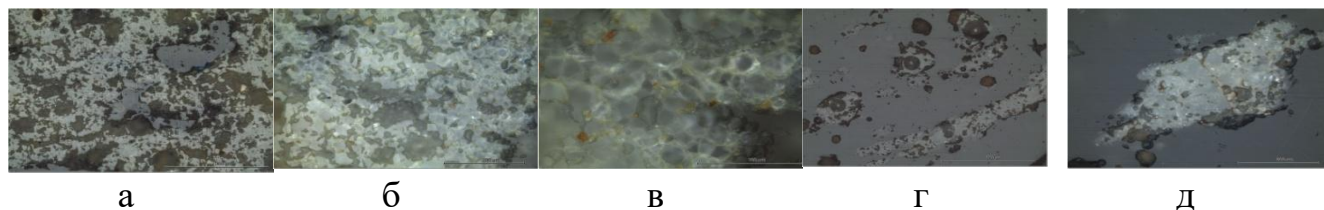


Рисунок 2 – Внешний вид кристаллической корки (шубы) кварцевого блока (а), внешний вид кварцевого стекла (сердцевины блока) с включениями графита (б), нитевидная кристаллизация вокруг пузырька газа (в), газовый пузырь в массе кварцевого стекла (г). Масштаб указан на рис. (а)

На рисунке 3 представлены микрофотографии фрагментов внутренней структуры в объеме кварцевого стекла.



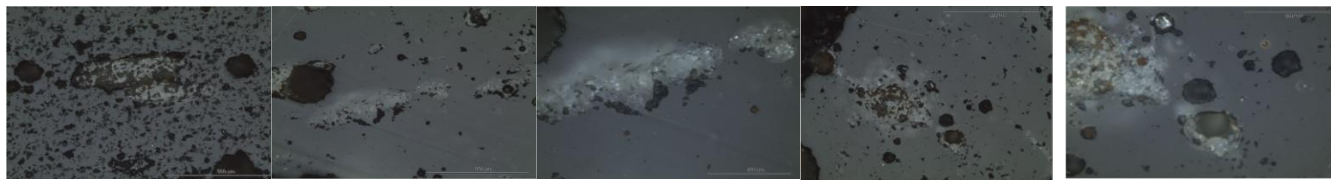


Рисунок 3 – Микрофотографии фрагментов внутренней структуры в объеме кварцевого стекла: а) образец 1400 °С – 5 часов, увеличение в 100 раз; б) образец 1400 °С – 5 часов, увеличение в 200 раз; в) образец 1400 °С – 5 часов, увеличение в 500 раз; г) образец 1400 °С – 2 часа, увеличение в 100 раз; д) образец 1400 °С – 2 часа, увеличение в 200 раз; е) образец 1400 °С – 1 час, увеличение в 100 раз (пример неудачно изготовленного аншлифа); ж) образец 1300 °С – 2 часа, увеличение в 100 раз; з) образец 1300 °С – 2 часа, увеличение в 200 раз; и) образец 1300 °С – 1 час, увеличение в 100 раз; к) образец 1300 °С – 1 час, увеличение в 200 раз

Зависимость количества кристобалита от температуры и скорости нагрева кварцевого стекла, количества обжигов и времени изотермической выдержки. Рентгенограммы исследуемых образцов, предварительно термообработанных при 1200, 1300 и 1400 °С с выдержкой 1, 2 и 5 часов для каждой температуры (рисунки 4 (а – в)), получили при комнатной температуре. Методом РФА установлено, что с увеличением скорости нагрева в ряду 2,5-5,0-10,0 °С/мин наблюдается незначительное смещение максимумов дифракционных пиков кристобалита в область больших углов (например, для рефлекса 101 соответственно в ряду 4,01-4,02-4,03 Å). Значения параметров ячейки кристобалита в зависимости от указанных скоростей нагрева, соответственно, составили: $a = 4,96-4,98-5,00$ Å, $c = 6,813-6,811-6,808$ Å. После обжига образца кварцевого стекла в туннельной печи параметр a составил $5,02 \times 10^{-10}$ м, c 6,95 Å. Максимальная температура обжига в туннельной печи 1390 °С, время прохождения всех зон (разогрева, обжига и охлаждения) составляет 10-14 суток в зависимости от конкретных настроек и прогоночных режимов.

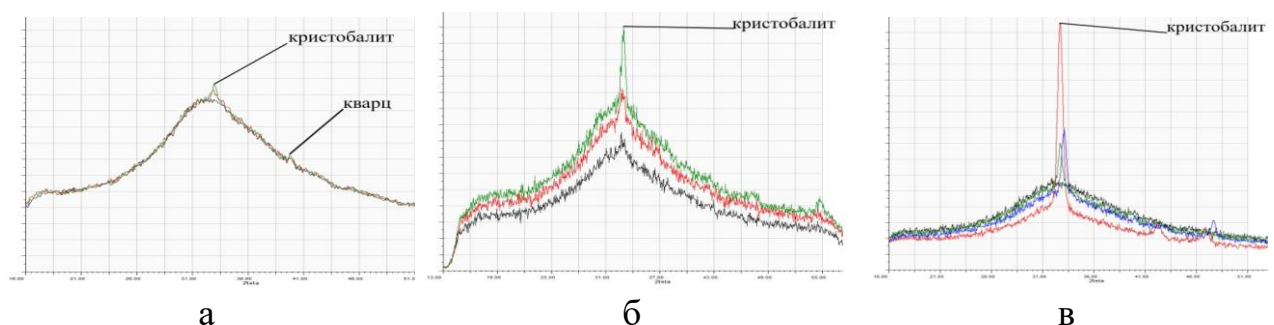


Рисунок 4 (а – в) – Дифрактограммы кварцевого стекла, после его термообработки в течение 1 ч. (нижняя кривая), 2 ч. (средняя кривая) и 5 ч. (верхняя кривая) при температуре (а) 1200 °С; (б) 1300 °С; (в) 1400 °С

Дифрактограммы, представленные на рисунках 4 (а-в), получены на настольном рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401»: угол для рентгеновской трубки 15° , угол для детектора 20° ; напряжение на рентгеновской трубке 25 кВ, ток – 5 мА; материал анода рентгеновской трубки Cr.

Из рисунка 4 (а) видно, что при температуре 1200°C содержание кристобалита в синтезированном стекле составляет для обжига 1-2-5 часов соответственно 0,0-0,7-1,1%, также на рентгенограмме присутствует кварц в количестве не более 0,5%; при температуре 1300°C (рисунок 4 (б)) содержание кристобалита составляет для обжига 1-2-5 часов соответственно 1,0-2,0-5,0%; при температуре 1400°C содержание кристобалита составляет для обжига 1-2-5 часов соответственно 6,0-8,0-23,0%. Как видно из рисунка 4 (в), на дифрактограмму для термообработок при 1400°C наложена дифрактограмма исходного стекла. Таким образом, наиболее интенсивно образование кристобалита происходит при температуре 1400°C .

Установлено, что для скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ содержание кристобалита после 1-3-10 циклов «нагрев-охлаждение» до температуры 1400°C составляет соответственно 0-3,9-10,0%; для скорости нагрева $5,0^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ содержание кристобалита после 1-3-10 циклов «нагрев-охлаждение» до температуры 1400°C составляет соответственно 0-6,1-16,5%; для скорости нагрева $2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ содержание кристобалита после 1-3-10 циклов «нагрев-охлаждение» до температуры 1400°C составляет соответственно 0-8,0-35,5%.

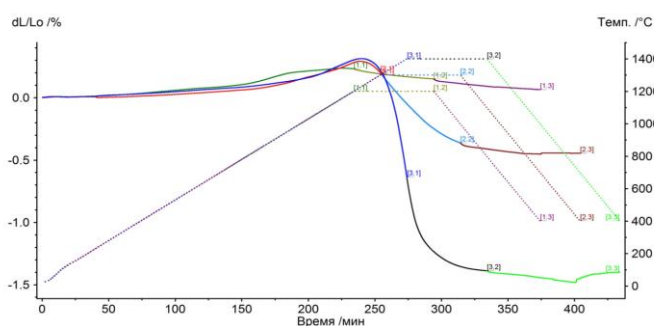
Тепловое расширение кварцевого стекла. Зависимости ТКЛР от времени и количества обжигов, от температуры обжига и выдержки. В таблице 2 приведено описание режимов десяти циклов неизотермических обжигов образцов кварцевых стекол, используемых для получения огнеупорной кварцевой керамики. Под циклом понимается процесс разогрева образца кварцевого стекла с определённой скоростью (в нашем исследовании 2,5; 5 или $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) до определённой температуры (максимальная составляет 1400°C и ограничена возможностями прибора) и последующим охлаждением с постоянной скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 400°C . Далее охлаждение прибора и измерительной ячейки до комнатных температур происходит естественным образом в результате теплообмена с окружающей средой.

Проведены разогрев и последующие изотермические обжиги образцов синтезированного кварцевого стекла при температурах 1200, 1300, 1400°C в течение 1, 2 и 5 часов (рисунок 5), получены зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла для серии повторных обжигов-циклов (рисунок 6) и зависимости ТКЛР от температуры и скорости нагрева (рисунок 7). Большие перепады значений ТКЛР в низкотемпературной области (до 200°C), связанные с термостабилизацией измерительной системы (и, как следствие, нелинейным нагревом в указанной области температур) практического интереса не представляют. Материал измерительной ячейки (корунд) предназначен для работы в высокотемпературной области.

Таблица 2 – Режимы неизотермических обжигов кварцевых стекол

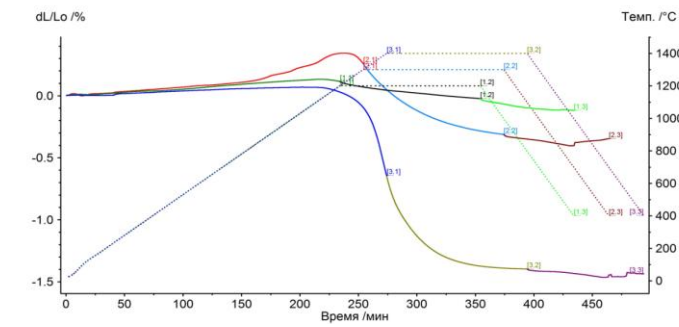
Количество циклов	V нагрева 2,5 °С/мин. V охлаждения 10 °С/мин.	V нагрева 5 °С/мин. V охлаждения 10 °С/мин.	V нагрева 10 °С/мин. V охлаждения 10 °С/мин.
1цикл	Нагрев от 30 до 1400 °С 9 час 8 мин. Охлаждение от 1400 до 400 °С 1 час 40 мин. Итого: 648 мин.	Нагрев от 30 до 1400 °С 4 час 34 мин. Охлаждение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

Известно, что усадка в обжиге кварцевой керамики составляет 3,5-5,0% в зависимости от плотности сырца. При температуре около 1200 °С начинается медленный процесс кристаллизации кварцевого стекла с образованием высокотемпературной модификации кристобалита, который при охлаждении переходит в низкотемпературную модификацию. В свою очередь низкотемпературная модификация кристобалита за счёт сокращения своего объёма ухудшает термическую стойкость изделий. Особенность данного процесса состоит в том, что кристобалитизация и спекание совпадают по температуре.

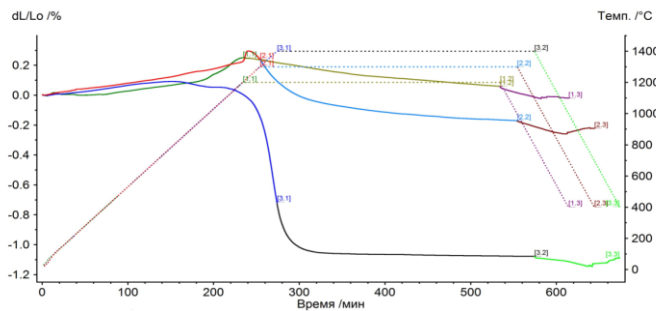


а) – изотермическая выдержка 1 час

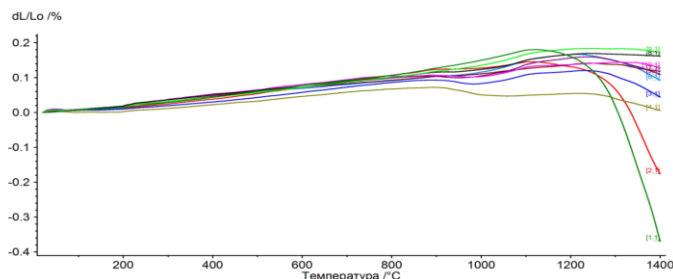
Рисунок 5 – Зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла (%), предварительно нагретого до $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривая 1 на всех рисунках включает следующие сегменты: [1.1] – разогрев, [1.2] – изотермическая выдержка, [1.3] –



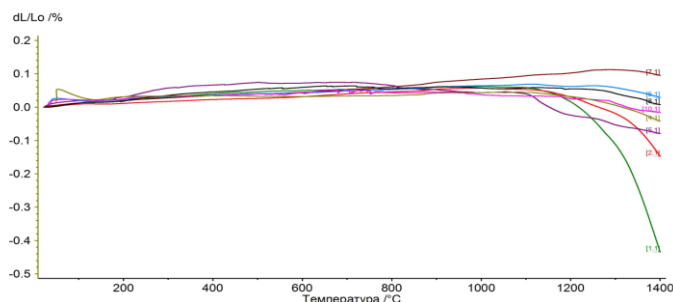
б) – изотермическая выдержка 2 часа



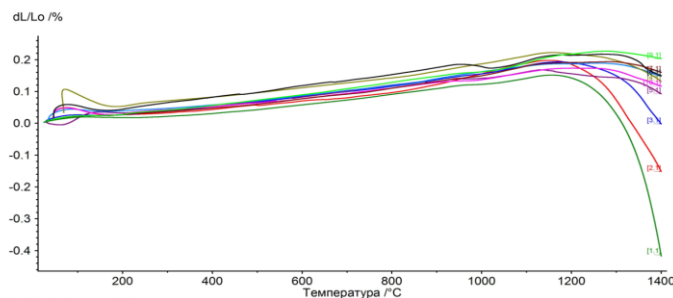
в) – изотермическая выдержка 5 часов



а) – нагрев 2,5 °C/мин



б) – нагрев 5 °C/мин. б

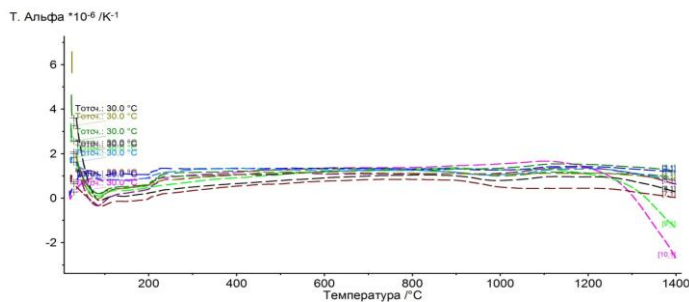


в) – нагрев 10 °C/мин. в

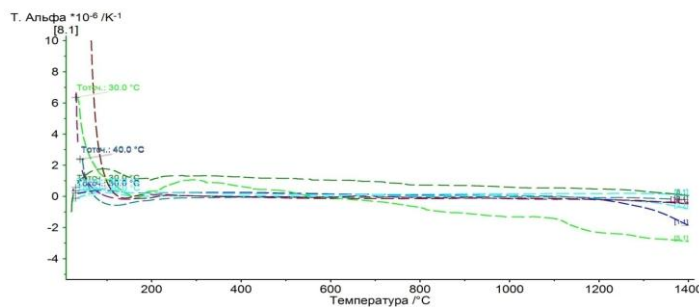
охлаждение), $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривая 1 на всех рисунках включает следующие сегменты: [2.1] – разогрев, [2.2] – изотермическая выдержка, [2.3] – охлаждение), $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривая 1 на всех рисунках включает следующие сегменты: [3.1] – разогрев, [3.2] – изотермическая выдержка, [3.3] – охлаждение), от времени (сплошная кривая) и температуры (пунктирная кривая) для времени выдержки 1 час (а), 2 часа (б), 5 час (в)

Рисунок 6 – 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/мин – а; 5 °C/мин – б; 10 °C/мин – в.

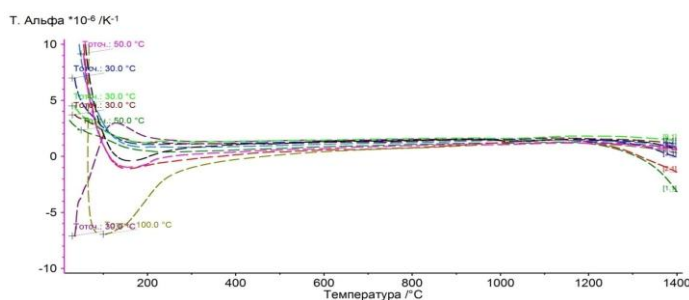
Нумерация кривых разогрева на всех рисунках: [1.1] – цикл 1, [2.1] – цикл 2, [3.1] – цикл 3, [4.1] – цикл 4, [5.1] – цикл 5, [6.1] – цикл 6, [7.1] – цикл 7, [8.1] – цикл 8, [9.1] – цикл 9, [10.1] – цикл 10



а) – нагрев со скоростью 2,5 °C/мин



б) – нагрев со скоростью 5 °C/мин



в) – нагрев со скоростью 10 °C/мин

Рисунок 7 – Зависимости изменения температурного коэффициента линейного расширения образцов кварцевого стекла после различных циклов термообработок, описанных в таблице 1, от температуры: режим нагрева 2,5 °C/мин – а; режим нагрева 5 °C/мин – б; режим нагрева 10 °C/мин – в

При исследовании теплового расширения образцов были заданы такие условия эксперимента (температура, скорость нагрева, цикличность), которые позволяют на основании полученных экспериментальных результатов, представленных на рисунках 5-7, моделировать поведение стекла и изделий на его основе в реальных условиях работы тепловых агрегатов. Всю область исследуемых температур для первичного и повторного обжига кварцевого стекла можно разбить на два достаточно чётко различающихся интервала. Первый интервал – среднетемпературный (до 1200 °C). В этих условиях структура стекла сохраняется в основном «замороженной». При этом коэффициент расширения стекла положителен и относительно мало меняется с изменением температуры и при повторных обжигах (рисунок 7). 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). Наблюдается резкое изменение вида температурной зависимости коэффициента расширения с переменной знака примерно в середине интервала. Для последующих обжигов (после третьего цикла) два характерных интервала не определяются, изменение длины образца незначительно, значение ТКЛР 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 течении 5 часов при 1400 °С и 35.5% после 10 циклов «разогрев-охлаждение» до 1400 °С со скоростью нагрева 2.5 °С/мин. Видно, что скорость изменения линейного размера (и абсолютная величина усадки) растет с увеличением скорости нагрева (рисунок 8). Величина усадки уменьшается с ростом числа нагревов и с ростом количества кристобалита. Для оценки скорости кристобалитизации предложен температурно-временной эквивалент (ТВЭ), равный произведению температуры (Т, °С) на длительность термообработки (τ, час): $ТВЭ = T \cdot \tau^n$, где n – показатель термоинертности стекла.

В процессе термообработки происходит частичная кристаллизации стекла с образованием кристобалита. С ростом температуры происходит собирательная твердофазная рекристаллизация кристобалита и резко возрастает его количество. Согласно данным, полученным по ГОСТ 2409-2014, и результатам материаловедческого исследования, установлено, что открытая и общая пористость при увеличении температуры и времени выдержки возрастают.

В **Пятой главе** рассмотрены особенности свойств, получения и применения кварцевой керамики, изготовленной из продукта плавки кварцевого песка Раменского месторождения.

В **Заключении** подведены итоги работы, сформулированы **основные результаты** и выводы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Выполнено комплексное физико-химическое исследование 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 отражённом свете, синхронного термоанализа), физических (определение плотности и пористости, зернового состава) и химических методов анализа.
- 2) – Впервые для кварцевого стекла, полученного из песка Раменского месторождения, получены зависимости изменения линейных размеров и значения термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР), смоделированы процессы службы («разогрева – охлаждения») с изотермической выдержкой 1, 2 и 5 часов при температурах 1200, 1300 и 1400 °С, для десяти циклов нагрева-охлаждения с различной скоростью разогрева 2.5, 5 и 10 °С/мин.
– Изучена кинетика кристаллизации НКС в изотермических и динамических термических условиях. Получены количественные характеристики по кинетике образования кристобалита в кварцевом стекле, полученном из песка Раменского месторождения. Максимальная скорость кристобалитизации при изотермическом тепловом воздействии при температуре 1400 °С составляет 5 объёмных % кристобалита в час. Наиболее интенсивное образование кристобалита происходит при температуре 1400 °С и при скорости нагрева 2,5 °С/мин и составляет 23,0 и 35,5 объёмных %, соответственно.

– Установлено, что при увеличении температуры (от 1200 до 1400 °С) и длительности выдержки (1, 2, 5 часов и 10 циклов «разогрева-охлаждения») возрастает:

– количество и размер частиц кристобалита от 3 до 72 мкм;

– общая и открытая пористость термообработанных образцов кварцевого стекла от 0,83 до 5,17 %.

- 3) 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.
- 4) Разработана, аттестована и внедрена методика определения массовой доли остаточного кварца и вновь образованного кристобалита в пробах НКС и продукции на его основе для различных отраслей промышленности
- 5) На основе полученных данных предложен общий научно-обоснованный подход для оценки устойчивости к кристаллизации кварцевых стёкол, нашедших применение в промышленности. Предложена методика прогнозирования относительной износоустойчивости огнеупорной стеклокерамики при службе в высокотемпературных тепловых агрегатах. Указаны возможности кратности использования изделий огнеупорной кварцевой керамики при различных температурах: там, где необходима многократная эксплуатация изделий, нужно использовать температуру не более 1100-1200 °С; в случае необходимости увеличения температуры до 1600 °С возможно лишь однократное применение.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Пивинский, Ю.Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 8. Влияние щелочных добавок на спекание и кристобалитизацию керамики в режиме неизотермического нагрева / Ю.Е. Пивинский, П.В. Дякин, А.Ю. Колобов // Новые огнеупоры. – 2016. – № 1. – С. 22-28.
2. Пивинский, Ю.Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 9. Влияние щелочных добавок на кристобалитизацию и тепловое расширение материалов после неизотермического нагрева / Ю.Е. Пивинский, П.В. Дякин, А.Ю. Колобов // Новые огнеупоры. – 2016. – № 3. – С. 123-128.
3. Пивинский, Ю.Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов / Ю.Е. Пивинский, П.В. Дякин, А.Ю. Колобов // Новые огнеупоры. – 2016. – № 5. – С. 27-33.
4. Колобов, А.Ю. Кварцевое стекло, полученное на плазмотронах ОАО «Динур» из Раменского песка: особенности кристаллизации на полированной поверхности /

- А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, № 12. – Р. 2355-2358.
5. Колобов, А.Ю. Особенности кристаллизации и свойств кварцевого стекла, полученного на плазматронах ОАО "Динур" из кварцевого песка Раменского месторождения / А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева // Физика и химия стекла. – 2020. – Т. 46, № 3. – С. 281-290.
 6. Колобов, А.Ю. Синтез непрозрачного кварцевого стекла для производства огнеупорной кварцевой керамики/ А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева// Физика и химия стекла. – 2021. – т. 47, № 3. – с. 273-285.
 7. Колобов А.Ю. Особенности стеклообразования и кристаллизация в тройной системе $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / Колобов А.Ю., Семенова Е.А., Сычева Г.А. // Неорганические материалы. – 2022. – т. 58, №10. – с. 1118-1125.

В других изданиях:

1. Kolobov, A.Yu. Quartz glass obtained on the plasmatron of JSC "Dinur" from Ramenskoye sand. Features of crystallization on a polished surface / A.Yu. Kolobov, G.A. Sycheva // Book of Abstracts International Conference Mechanisms and Non-linear Problems of Nucleation and Growth of Crystals and Thin Films, 1-5 July 2019, Saint-Petersburg, Russia, www.MGCTF.ru, Международная Конференция «Механизмы и нелинейные проблемы нуклеации и роста кристаллов и тонких плёнок». Р. 41.
2. Kolobov, A.Yu. The nucleation of quartz crystals in the volume of lithium silicate glass of the $26\text{Li}_2\text{O-74SiO}_2$ composition / A.Yu. Kolobov, G.A. Sycheva // XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry. Book of abstracts in 6 volumes. Saint Petersburg 9-13 september. Volume 2a. Section 2. Р. 236. (ISBN - 978-5-6043248-4-4).
3. Колобов, А.Ю. Особенности кристаллизации кварцевого стекла, полученного на плазматронах ОАО "Динур" из Раменского песка. / Колобов А.Ю., Сычева Г.А. (Первоуральск, Санкт-Петербург)// VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) и IV Всероссийская школа молодых ученых «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» 16 - 20 сентября 2019 г. Иваново, Россия. ISBN 978-5-904580-66-7. С. 68.
4. Колобов, А. Ю. Кварцевое стекло, полученное на плазматронах ОАО "Динур" из кварцевого песка Раменского месторождения / А. Ю. Колобов, Г. А. Сычева // XVII Молодежная научная конференция, школа молодых ученых: сборник тезисов докладов конференции, Санкт-Петербург, 05–06 декабря 2019 года. – Санкт-Петербург: ООО "Издательство "ЛЕМА", 2019. – С. 65-67. ISBN 978-5-00105-499-3.
5. Колобов, А.Ю. Особенности кристаллизации кристобалита в кварцевом стекле, полученном на плазматронах ОАО «ДИНУР» из кварцевого песка Раменского месторождения / Колобов А.Ю., Сычева Г.А.// УДК548.3,536, 544.228ББК22.37, 24.53, 26.31 Конференция и школа для молодых ученых «Терморентгенография и Рентгенография Наноматериалов» (ТРРН-4) (Сборник тезисов). СПб, 2020.126 с. ISBN 978-5-9651-0559-5. С. 98.

6. Колобов, А.Ю. Ячейка кристобалита и противоречия фазового перехода стекло-кристобалит в кварцевом стекле, полученном на плазмотронах ОАО «ДИНУР» из кварцевого песка месторождение «Раменское» / А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева // Материалы VI Международной научно-практической конференции «Комплексные проблемы техносферной безопасности», Воронеж, 21-22 декабря 2020, часть 1. – Воронеж: Издательство Воронежского государственного технического университета. – 2021. – с. 377-384.
7. Колобов, А.Ю. Развитие работ по исследованию кварцевого стекла / А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева // «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: Сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием. – СПб: ООО Издательство «ЛЕМА», 2021. – 222 с. – ISBN 978-5-00105-649-2. С.60-62.
8. Колобов, А.Ю. Исследования свойств кварцевого стекла, полученного на плазмотронах ОАО «Динур» из кварцевого песка Раменского месторождения / А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева // Сборник научных трудов "Фундаментальные и прикладные проблемы науки", изданный по материалам докладов XVI Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки, посвященного 60-летию полета Ю.А. Гагарина в космос. (Миасс 2021). - М.: РАН. – 2021. – с. 40-50.
9. Колобов, А.Ю. Кварцевое стекло, полученное на плазмотронах ОАО «ДИНУР» из кварцевого песка Раменского месторождения, и его тепловое расширение / Колобов А.Ю., Сычева Г.А.// Тезисы докладов XI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Иваново 20-24 сентября 2021 года. – Иваново. – с. 224.
10. Колобов, А.Ю. Как условия синтеза кварцевого стекла влияют на параметры элементарной ячейки кристобалита / Колобов А.Ю., Сычева Г.А. // Тезисы докладов XI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Иваново 20-24 сентября 2021 года. – Иваново. – с. 224-225.
11. Колобов, А.Ю. Сравнительная характеристика месторождений кварцевого песка России для производства кварцевого стекла / А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева. // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (1–7 июля 2022 г., Улан-Удэ – оз. Байкал) - Улан-Удэ: Издательство Бурятского научного центра СО РАН, 2022. – 691с.
12. Колобов А.Ю. Свойства и кинетика кристаллизации кварцевого стекла, полученного плазменной плавкой песка Раменского месторождения / А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева, В.А. Перепелицын // GlasSP School (3-7 октября 2022 года, Санкт-Петербург), сборник тезисов «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства». – Санкт-Петербург: ООО «Издательство «ЛЕМА», ИХС РАН, 2022. – с. 54-55
13. Колобов А.Ю. Влияние микроструктуры на термостойкость и термический коэффициент линейного расширения кварцевого стекла / А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева, В.А. Перепелицын // GlasSP School (3-7 октября 2022 года, Санкт-Петербург), сборник тезисов «Функциональные стекла и стеклообразные

материалы: Синтез. Структура. Свойства». – Санкт-Петербург: ООО «Издательство «ЛЕМА», ИХС РАН, 2022. – с. 56-57.

14. Колобов А.Ю. Пористость и размер частиц кристобалита в кварцевом стекле / А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева // Материалы VII Международной научнопрактической конференции «Комплексные проблемы техносферной безопасности», Воронеж, 24-25 февраля 2022. – Воронеж: Издательство Воронежского государственного технического университета. – 2022. – с. 279- 285