

УДК 548.52; 548.53

*Первый Российский кристаллографический конгресс*

## ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

© 2018 г. А. И. Непомнящих, А. А. Шалаев, Т. Ю. Сизова,  
А. С. Паклин, А. Н. Сапожников, Л. А. Павлова

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

*E-mail: ainep@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 15.05.2017 г.

Представлены результаты комплексного исследования процессов кристаллизации кварцевого стекла, полученного из кварцитов месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян). Приводится минералого-петрографическая характеристика кварцитов данного месторождения, методики подготовки кварцевой крупки и получения кварцевого стекла. Проведены термические испытания образцов кварцевого стекла, полученного из крупки двух типов, установлены температуры начала и характер их кристаллизации.

DOI: 10.7868/S0023476118020273

### ВВЕДЕНИЕ

Устойчивость кварцевого стекла к кристаллизации является одной из важнейших характеристик, которая определяет возможности эксплуатации изделий из него при высоких температурах и больших скоростях нагрева. Эти параметры необходимо учитывать при изготовлении, например, керамических радиопрозрачных оболочек антенных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов [1], оболочек оптоволокон [2], аппаратов для микроэлектроники. Исследование процессов кристаллизации кварцевых стекол также важно для выявления общих закономерностей фазовых переходов стекло–кристалл.

Склонность стекол к кристаллизации определяется их химическим составом и внешними параметрами, такими как температура и давление. Границы раздела фаз, участки соприкосновения с огнеупорами, газовые пузыри в стекломассе, инородные твердые включения и т.п. – все это факторы, способствующие кристаллизации стекла. В целом механизм кристаллизации стекол включает в себя две стадии: образование центров кристаллизации (зародышей) и рост кристаллов на них [3–5]. Центры кристаллизации представляют собой микрочастицы с упорядоченным составом и структурой, имеющие границу раздела фаз с окружающей средой.

Кристаллизация стекол может быть поверхностной и объемной. Объемная кристаллизация

развивается, как правило, после того как прошла поверхностная кристаллизация.

Обычно кварцевое стекло является устойчивым к кристаллизации при температурах ниже 1000°C, а температурный диапазон кристаллизации приходится на область 1000–1650°C. Во всем температурном интервале кристаллизации кварцевого стекла выделяется кристобалит. Однако наличие в кварцевом стекле примесей оксидов щелочных металлов может приводить к образованию кристаллов тридимита. Наличие примесей оксидов щелочных металлов и алюминия может значительно увеличивать скорость кристаллизации кварцевого стекла.

В настоящей работе исследуется кварцевое стекло, полученное из высокочистых разновидностей кварцитов месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян) [6]. В ходе исследования сравнивались стекла, полученные из химически обогащенных кварцевых концентратов двух типов: не прошедших и прошедших прокатку исходного кварцевого концентрата при температуре 1550°C в течение 6 ч.

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Традиционно для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты используются горный хрусталь и жильные разновидности кварца различных геолого-промышленных типов [7, 8]. Как правило, жилы имеют небольшие



Рис. 1. Суперкварцит месторождения Бурал-Сардык.

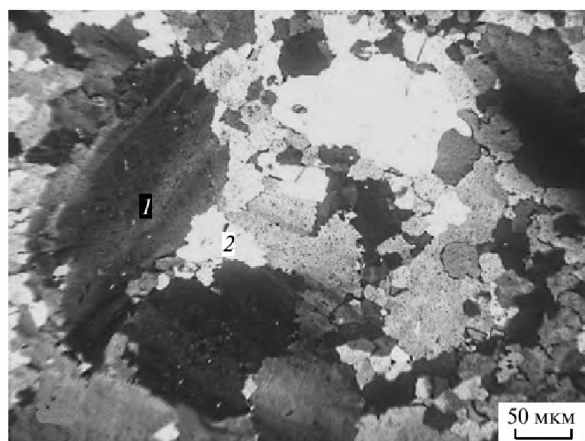


Рис. 2. Генерации кварца в суперкварците: 1 – первая генерация (реликтовый), 2 – вторая генерация.

собой мономинеральную породу белого цвета с порфирированной структурой. На фоне тонкозернистой или микрозернистой молочно-белой основной массы выделяются прозрачные бесцветные удлиненные зерна кварца размерами до 3 мм (рис. 1). Они ориентированы либо субпараллельно, либо не имеют четкой ориентировки. Минералого-петрографические исследования показали наличие двух генераций кварца: реликтовый (рис. 2, область 1) – первая генерация и новообразованный (рис. 2, область 2) – вторая генерация. Кварц первой генерации – это крупные (до 3 мм) удлиненные зерна, для которых характерно блочно-волнистое погасание и наличие трещин, связанных с пластической и хрупкой деформацией соответственно. Для зерен реликтового кварца характерны зазубренные границы и присутствие мелкодисперсного графита, развивающегося по трещинам и по межзеренным границам. Кроме того, в реликтовом кварце присутствуют первичные флюидные включения, приуроченные к зонам роста, либо вторичные, приуроченные к залеченным трещинам. Кварц второй генерации – это мелкие (от 0.3 до 0.7 мм) практически изометричные зерна без следов пластической и хрупкой деформаций. Новообразованный кварц, который образуется в результате перекристаллизации реликтового кварца, развивается вдоль границ зерен и в областях развития трещин, часто расчлняя исходные зерна кварца.

Кварцевые концентраты из суперкварцита получали следующим образом: проводилось ручное дробление куска до фракции 50 мм; промывка куска; дробление куска в щековой дробилке с использованием карбид-вольфрамовых шек до фракции 25 мм; классификация до фракции 5–25 мм; химическое травление куска 10%-ным раствором HCl; сушка куска; термодробление; ручное дробление в кварцевой ступке до фракции 5 мкм; истирание в кварцевом истирателе; выделение фракции 174–450 мкм [10]. Далее проводилось химическое обогащение (ХО) в смеси кислот 20% HCl:10% HF при соотношении жидкого к твердому 2:1 и сушка кварцевой крупки. Результаты химического анализа исходного материала и кварцевого концентрата, выполненные методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [10], приведены в таблице.

запасы и характеризуются высокой степенью неоднородности. В отличие от жильных разновидностей кварца кварциты Восточного Саяна обладают однородностью и высокой степенью чистоты [6, 9]. Приводимые в работе результаты основываются на использовании суперкварцитов месторождения Бурал-Сардык. Визуально высокочистые разновидности кварцитов месторождения Бурал-Сардык, названные ранее суперкварцитами [6], представляют

Массовые доли примесей в кварцевых концентратах (ppm)

Концентрат	Примесь												
	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10	P	B
Исходный	6	27	1.7	0.8	1	0.17	0.02	3.5	6.3	0.13	46.6	0.2	0.2
После ХО	0.9	4.5	0.8	0.4	0.2	0.14	0.005	2.5	0.5	0.12	10.1	0.1	0.18

Примечание. Технолог – О. Н. Соломеин, анализы выполнены В. Ю. Пономаревой ИГХ СО РАН.

Перевод кварца в кристобалит проводился в результате отжига на воздухе кварцевого концентрата при температуре 1450°C в течение 3 ч.

Эксперименты по получению кварцевого стекла проводились на специально модифицированных промышленных установках для выращивания монокристаллов "РЕДМЕТ 10-М" и "РЕДМЕД 8". Наплав образцов стекла проводился как в вакууме, так и вакуумно-компрессионным методом (с давлением до 6 бар в аргоне). Подробнее процедура получения стекла описана в [10].

Испытания на устойчивость к кристаллизации проводились следующим образом: пластинки кварцевого стекла толщиной 3 мм ступенчато нагревали в интервале температур от 1000 до 1250°C в муфельной печи на воздухе на подложке из кварцевой керамики. Скорость нагрева пластинок 180°C/ч. Выдержка при заданной температуре составляла 2 ч, после чего пластинки охлаждали со скоростью 300°C/ч. Для исследований использовались как полированные, так и неполированные пластинки (для исключения заражения поверхности элементами абразивов). Динамика образования центров кристаллизации исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE, оснащенный зеркалом Гебеля и детектором VANTEC-1 PSD. Съемка проведена в пошаговом режиме в диапазоне углов  $2\theta$  от 10° до 60° с использованием Си-излучения. Экспериментальные условия следующие: 40 кВ, 40 мА, экспозиция – 1 с, размер шага – 0.02°  $2\theta$ . Расчет рентгенограмм выполнен с помощью программного обеспечения дифрактометра. Для идентификации фаз использовалась база порошковых дифрактограмм PDF-2.

Поверхности образцов стекол, полученных из суперкварцита и кристобалита суперкварцита, полированных на алмазных пастах и неполированных (полученных распиливанием образца алмазной пилой), исследовали методом электронно-зондовой рентгеновской микроскопии с помощью микроанализатора JXA8200 (JEOL Ltd, Япония), укомплектованного пятью волновыми и энергодисперсионным спектрометром EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония). Изучение проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 20 мА. Измерение состава обнаруженных включений выполняли с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС). Полученные ЭДС-спектры обрабатывали, используя программное обеспечение микроанализатора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Оптическое качество стекол, полученных из кварцевых концентратов суперкварцита и кристобалита суперкварцита в вакууме, практически одинаково – прозрачное, но с наличием мелких

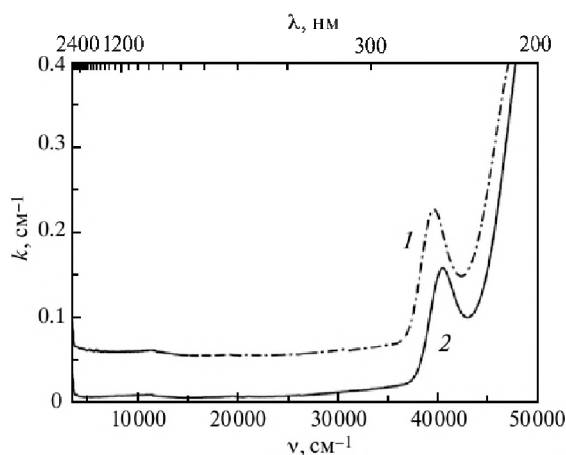


Рис. 3. Спектры поглощения кварцевых стекол, полученных из крупки кристобалита суперкварцита, проплавленные при давлении 1 бар (1) и при давлении 5 бар (кривая 2).

пузырей, от которых практически полностью можно избавиться при наплаве стекла вакуумно-компрессионным методом. Однако все же видно, что образцы стекла, полученные из суперкварцита, прошедшего кристобалитизацию, содержат меньше пузырей, чем образцы, полученные из концентратов, не прошедших такую процедуру.

На рис. 3 приведены спектры оптического поглощения стекол, полученных при давлении 1 и 5 бар, их спектр поглощения соответствует спектру поглощения стекла марки КИ. Видно, что у стекла, полученного при давлении 1 бар, общее поглощение выше из-за наличия пузыря, а в области 250 нм наблюдается полоса поглощения примеси германия [10].

Стекло из кристобалита суперкварцита наиболее стойкое к кристаллизации при термических испытаниях. При визуальном осмотре отмечено, что на поверхности пластин, прогретых при температуре 1300°C в течении 2 ч, наблюдаются незначительные одиночные области кристаллизации, в то время как пластины стекла, полученного из крупки суперкварцита, кристаллизуются практически полностью. Такие выводы подтверждаются и кристаллооптической оценкой поверхности исследуемых пластин. После отжига образцов при температуре 1150°C в проходящем и поляризованном свете во всех образцах наблюдается появление изотропной кристаллической фазы размером до 0.05 × 0.1 мм, показатель преломления которой значительно выше, чем у вмещающего материала исследованных пластин.

Кинетика кристаллизации пластин стекла в ходе термических испытаний, полученных из крупки суперкварцита и кристобалита суперкварцита,

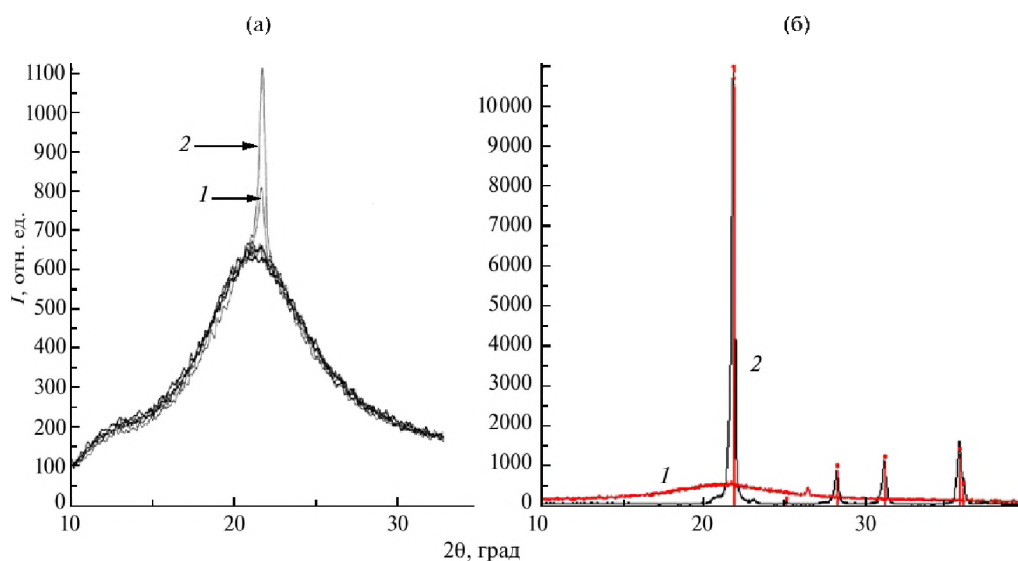


Рис. 4. Фрагменты диффрактограмм: 1 – кварцевого стекла после отжига пластинки при 1150°C, 2 – после отжига при 1200°C (а); 1 – измельченного образца кварцевого стекла, предварительно отожженного при 1200°C, 2 – измельченного образца стекла после повторного отжига до температуры 1300°C (б).

исследовалась методом РФА. Установлено, что в спектрах РФА всех образцов стекол появляются характерные линии фазы кристобалита при температуре 1150°C (рис. 4а). После отжига пластинок при температуре 1200°C в течение 2 ч наблюдается увеличение интенсивности линий фазы кристобалита в спектрах РФА (рис. 4а). После отжига при температуре 1200°C из пластинок вырезали среднюю часть около 1 см<sup>2</sup> и истирали ее в кварцевой ступке. В спектрах РФА всех истиренных образцов линий фазы кристобалита не наблюдается. После повторного отжига растертого кварцевого стекла в спектрах РФА вновь появляются интенсивные полосы кристобалита (рис. 4б).

Исчезновение линий фазы кристобалита в образцах кварцевого стекла после истирания означает, что кристаллизация пластинок после отжига при температуре 1200°C в течение 2 ч является поверхностной. Такие измерения были проведены при ступенчатом нагреве образцов до температуры деформации пластинок. В результате всех экспериментов после истирания средней части отожженных пластинок в их спектре РФА полос кристобалита не наблюдается. Это позволяет сделать вывод, что вплоть до температуры 1700°C кристаллизация исследуемых образцов кварцевого стекла является поверхностной.

Такая же процедура отжига пластинок кварцевого стекла проводилась в вакууме. Установлено, что в спектрах РФА образцов растертого кварцевого стекла, отожженного при температуре 1300°C в течении 2 ч в вакууме, полос кристобалита не

обнаруживается. Следовательно, образование кристобалита на поверхности стекла при нагреве выше 1150°C происходит только на воздухе.

На изображениях поверхности пластинок суперкварцита и кристобалита суперкварцита, исследуемых после отжига до 1200°C на микроанализаторе, в обратно рассеянных и вторичных электронных изображениях обнаружены явные различия в структуре. При 40- и 150-кратном увеличении структура в образце стекла из суперкварцита мелкозернистая, а в образце стекла из кристобалита суперкварцита значительно более крупнозернистая. Наблюдаемое явление однозначно позволяет говорить о различии процессов, происходящих при подготовке кварцевых концентратов, используемых для получения стекол.

На поверхности полированных и неполированных пластинок как суперкварцита так и кристобалита суперкварцита обнаружены включения, содержащие разные элементы: фосфор, калий, натрий, кальций, алюминий, железо, кремний, магний. Однако поверхность пластинки суперкварцита кристобалита отличается наличием “чистых” областей и отдельных включений. В то время как на поверхности пластинки из суперкварцита наблюдаются очерченные раскристаллизованные области и скопления включений (“ромашки”), вокруг которых также начинается процесс кристаллизации (рис. 5).

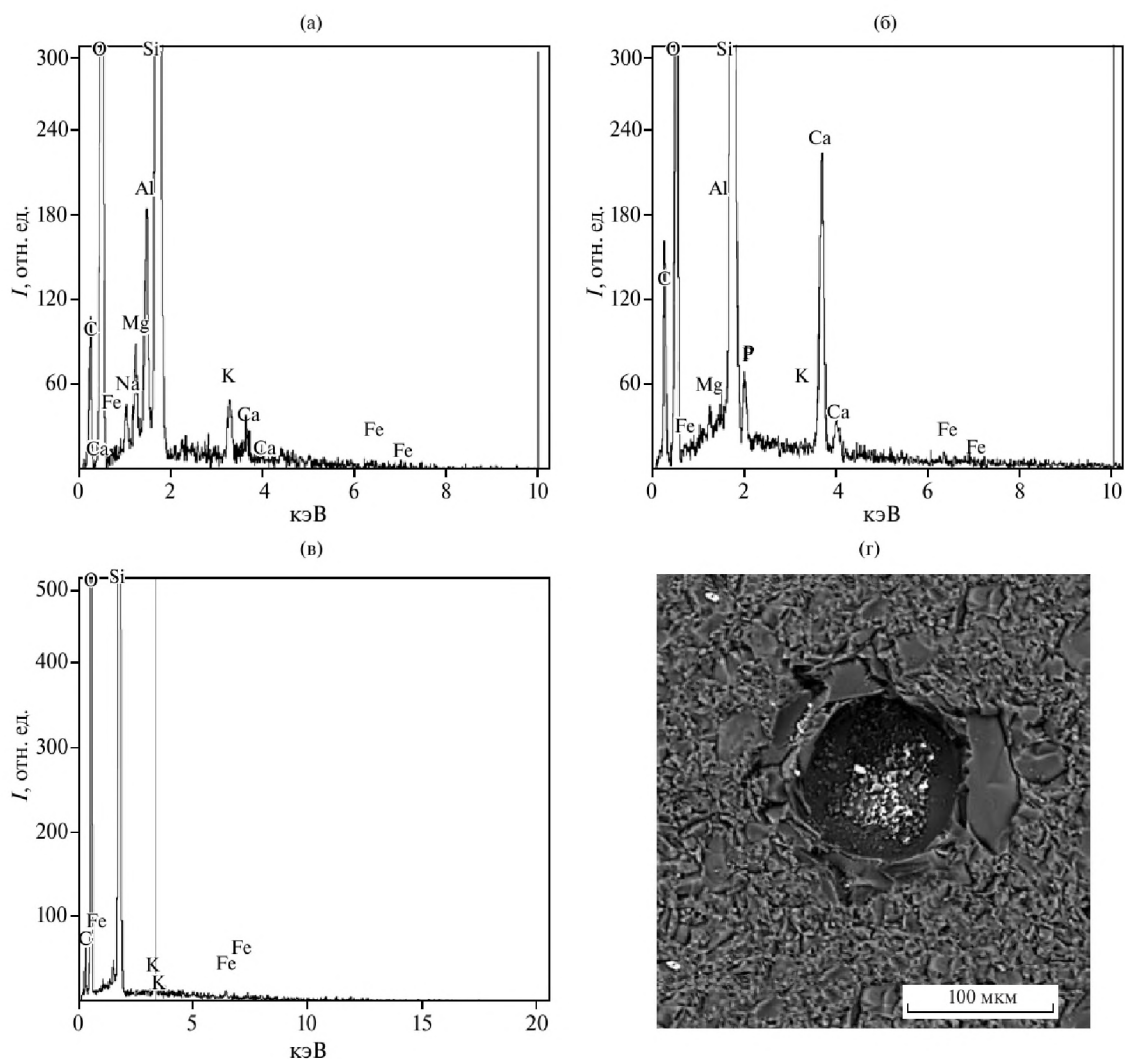


Рис. 5. ЭДС-спектры (а, б, в), отражающие элементный состав конкретных включений, отмеченных на изображении (г) в обратно-рассеянных электронах поверхности центральной части пластины стекла, полученного из суперкварцита.

### ВЫВОДЫ

В результате комплексного исследования методами РФА, оптической и электронно-зондовой микроскопии установлено, что образцы кварцевого стекла, полученные из крупки суперкварцита и кристобалита суперкварцита, различаются по своей структуре. Температура начала кристаллизации обоих типов стекла практически одинаковая – 1150°C, но стекло, полученное из крупки кристобалита суперкварцита более стойкое к кристаллизации. При визуальной оценке пластинок наблюдаются отдельные области кристаллизации и количество таких областей меньше, чем

на поверхности стекла изготовленного из крупки суперкварцита.

Согласно электронно-зондовой микроскопии центрами кристаллизации могут служить микровключения.

Показано, что кристаллизация пластинок после отжига при температурах до 1700°C в течение 2 ч является поверхностной. Кроме того, образование кристобалита на поверхности стекла при нагреве выше 1150°C происходит только на воздухе.

Экспериментальные результаты, используемые в работе, получены на оборудовании ЦКП “Изотопных и геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будников П.П., Пивинский Ю.Е. // Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 511.
2. Kulesh A., Eronyan M., Meshkoskii I. et al. // Crystal Growth Design. 2015. V. 15. P. 2831.
3. Rincon J.M. // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 1992. V. 31-3-4. P. 309.
4. Müller R., Zanotto E.D., Fokin V.M. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 274. P. 208.
5. Marghussian Vanak. Nano-glass ceramics: processing, properties and application. Elsevier, 2015. 292 p.
6. Серых Н.М., Фролов А.А. // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 2.
7. Аксенов Е.М., Быдтаева Н.Г., Бурьян Ю.И. и др. // Разведка и охрана недр. 2015. № 9. С. 57.
8. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 219.
9. Федоров А.М., Макрыгина В.А., Будяк А.Е., Непомнящих А.И. // Докл. РАН. 2012. Т. 442. № 2 С. 244.
10. Непомнящих А.И., Демина Т.В., Жабоедов А.П. и др. // Физика и химия стекла. 2017. Т. 3. № 3. С. 288.