

А. И. НЕПОМНЯЩИХ^{1,2}, А. А. ШАЛАЕВ¹, Т. Ю. СИЗОВА¹, А. Н. САПОЖНИКОВ¹, А. С. ПАКЛИН¹

¹ Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия, alshal@igc.irk.ru, sizova@igc.irk.ru, sapozh@igc.irk.ru, paklin@igc.irk.ru

² Иркутский научный центр СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 134, Россия, ainep@igc.irk.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА ИЗ КВАРЦИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БУРАЛ-САРДЫК

Приводятся результаты комплексного исследования кварцевого стекла, полученного из кварцитов месторождения Бурал-Сардык, на устойчивость к кристаллизации при термических испытаниях.

Описана методика наплава кварцевого стекла на специально модифицированных промышленных установках для выращивания монокристаллов «РЕДМЕТ 10-М» и «РЕДМЕД 8». Наплав образцов стекла производился в вакууме и вакуумно-компрессионным методом (с давлением до 6 атм в аргоне). Выполнена оценка оптического качества полученных образцов стекла по спектрам поглощения в сравнении с поглощением стекол марки КИ и КУ-1. В ходе исследования сравнивались стекла, полученные из химически обогащенных кварцевых концентратов, прошедших процесс кристобалитизации, и из кварцевых концентратов, не прошедших такую процедуру. Объектами исследований были стекла, полученные из кварцевых концентратов четырех типов: из мелкозернистого кварцита, кристобалита мелкозернистого кварцита, «суперкварцита» и кристобалита «суперкварцита».

В работе приводится методика испытаний на устойчивость к кристаллизации различных типов образцов кварцевого стекла. В результате комплексного исследования методами рентгенофазового анализа, электронно-зондовой и оптической микроскопии установлено, что образцы стекол, полученные из крупки кристобалита «суперкварцита» оптически качественнее и более стойкие к кристаллизации, чем образцы стекол из крупки «суперкварцита», мелкозернистого кварцита и его кристобалита. В спектрах рентгенофазового анализа всех образцов стекол появляются характерные линии фазы кристобалита при температуре 1150 °С. Установлено, что кристаллизация кварцевых пластин после отжига при температуре 1200 °С в течение 2 часов является поверхностной.

Ключевые слова: кварцевое стекло, кристаллизация стекла, «суперкварциты», кристобалит, спектры рентгенофазового анализа.

A. I. NEPOMNYASHCHIKH^{1,2}, A. A. SHALAEV¹, T. YU. SIZOVA¹, A. N. SAPOZHNIKOV¹, AND A. S. PAKLIN¹

¹ A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 664033, Irkutsk, Favorskogo str., 1a, Russia, alshal@igc.irk.ru, sizova@igc.irk.ru, sapozh@igc.irk.ru, paklin@igc.irk.ru

² Irkutsk Scientific Center SB RAS, 664033, Irkutsk, Lermontova str., 134, Russia, ainep@igc.irk.ru

CRYSTALLIZATION OF GLASS PRODUCED FROM BURAL-SARDYK QUARTZITE

The paper presents the results of a comprehensive study of silica glass produced from quartzite of the Bural-Sardyk deposit on its resistance to crystallization during thermal tests.

A method for producing silica glass at a specially modified industrial plants for growing «REDMED10-M» and «REDMED 8» single-crystals is described. Melting of glass samples was performed in a vacuum and vacuum-compression method (with a pressure of up to 6 atm, argon). In order to evaluate the optical quality of the glass obtained from the absorption spectrum of the sample it was checked against the absorption of KI and KU-1 brand of glass. In the course of study, the glass obtained from chemically enriched quartz concentrates subjected to procedure a high-temperature exposure (cristobalite formation) was compared with that produced from quartz and concentrates not subjected to such a procedure. Thus, the objects of studies were glasses obtained from quartz concentrates of the four types: fine quartzite, cristobalite of fine quartzite, «superquartzite» and cristobalite of «superquartzite».

A test procedure for resistance to crystallization of various types of silica glass samples is provided. The results of a comprehensive study based on X-ray phase analysis, and electronic and optical microscopy have shown that glass samples obtained from cristobalite grits of «superquartzite» are optically better and more resistant to crystallization than the samples obtained from «superquartzite» grits, fine quartzite and cristobalite of fine quartzite. Phase of cristobalite in glass samples occur at a temperature of 1150 °C in the spectra of X-ray diffraction. It is found that the crystallization of the quartz plates after annealing at 1200 °C during 2 hours is only on the surface.

Keywords: quartz glass, glass crystallization, «superquartzites», cristobalite, X-ray diffraction spectra.

ВВЕДЕНИЕ

Устойчивость кварцевого стекла к кристаллизации является одной из важнейших характеристик этого материала, определяющей возможности использования изделий из кварцевого стекла при высоких температурах и больших скоростях нагрева [1, 2]. Эти параметры необходимо учитывать при изготовлении, например, керамических радиопрозрачных оболочек антенных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов. Исследование процессов кристаллизации кварцевых стекол важно также для выявления общих закономерностей фазовых переходов стекло–кристалл. На сегодняшний день имеется ряд работ, освещающих механизмы процессов кристаллизации кварцевого стекла, которые мотивированы целью эксплуатации изделий из него при высоких температурах [3, 4]. Устойчивость к кристаллизации в значительной степени зависит как от содержащихся в кварцевом стекле примесей (хлористые соли щелочных металлов, окись титана и т. д.), так и от предварительной термической обработки стекла [5–8].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследуются кварцевые стекла, полученные из кварцитов месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян). Это месторождение характеризуется в основном двумя типами кварцевого сырья: мелкозернистый кварцит и «суперкварцит» [9]. «Суперкварциты» отличаются особенно низким содержанием элементов-примесей и почти полным отсутствием углеродистого материала. Это не только самая химически чистая разновидность кварцитов на месторождении Бурал-Сардык, но и выдающаяся по чистоте разновидность во всем семействе кварцитов [10]. В ходе исследования сравнивались стекла, полученные из химически обогащенных кварцевых концентратов, прошедших процесс кристобалитизации (осуществлялась выдержка концентрата при температуре 1550 °С в течение 6 ч), и из кварцевых концентратов, не прошедших такую процедуру. Таким образом, объектами исследований были стекла, полученные из кварцевых концентратов четырех типов: из мелкозернистого кварцита, кристобалита мелкозернистого кварцита, «суперкварцита» и кристобалита «суперкварцита». Эффективность процедуры подготовки кварцевых концентратов оценивалась по результатам плавок разного типа сырья в одном и том же режиме путем сравнения полученных слитков по степени прозрачности стекла.

Эксперименты по получению кварцевого стекла проводились на специально модифицированных промышленных установках для выращивания монокристаллов «РЕДМЕТ 10-М» и «РЕДМЕД 8». Наплав образцов стекла производился как в вакууме, так и вакуумно-компрессионным методом (с давлением до 6 атм в аргоне). Использовался нагреватель резистивного типа; элементы теплового узла и тигель изготовлены из графита. Температурный контроль осуществлялся ВР-термопарой и электронным пирометром. Режим нагрева задавался программатором «Протерм-100».

При проведении экспериментов по наплаву стекла в вакууме кварцевые концентраты засыпали в графитовый тигель, после чего камера установки откачивалась форвакуумным насосом. После просушки сырья при температуре около 100 °С в течение нескольких часов запускали программу повышения температуры до плавления на 3 ч. Далее делалась выдержка в течение 10 мин, после чего нагрев выключался и камера заполнялась аргонем до 0,3 атм. Установлено, что при таком режиме плавки потеря массы составляет 10–20 %. При увеличении времени выдержки сырья в расплавленном состоянии до 30 мин не наблюдается видимого улучшения качества стекла, при этом угар составляет порядка 30 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В ходе экспериментов по получению стекла установлено, что наилучшее качество стекла (хорошая прозрачность и наименьшее количество пузырей) достигается при использовании кварцевых концентратов из кристобалита «суперкварцита». При наплаве образцов из кварцевых концентратов мелкозернистого кварцита стекло имеет белый матовый цвет с большим количеством пузырей.

Оптическое качество стекол из кварцевых концентратов «суперкварцита» и из кристобалита мелкозернистого кварцита визуально практически одинаково — прозрачное, но с наличием мелких пузырей.

Из анализа результатов можно сделать вывод о том, что для получения прозрачного кварцевого стекла с наплавом в вакууме перспективными являются кварцевые концентраты из «суперкварцита» и его кристобалита, а также из кристобалита мелкозернистого кварцита.

На оптическое качество кварцевого стекла сильное влияние оказывает давление, при котором происходит стеклование. Была проведена серия экспериментов по изучению влияния давления в рабочей камере (до 6 атм) во время плавления на концентрацию пузырей. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании кварцевых концентратов кристобалита «суперкварцита». Получены образцы прозрачного кварцевого стекла, практически не содержащие пузырей. На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения стекол, полученных при давлении 1 и 5 атм, по сравнению с поглощением стекол марки КИ и КУ-1 [11]. Видно, что у стекла, полученного при 1 атм, общее поглощение выше из-за наличия пузырей в стекле, а в области 250 нм наблюдается полоса поглощения примеси германия.

Испытания на устойчивость к кристаллизации проводились следующим образом: пластинки кварцевого стекла толщиной 3 мм нагревали в муфельной печи на воздухе на подложке из кварцевой керамики ступенчато в интервале температур от 1000 до 1250 °С. Скорость нагрева пластинок 180 °С/ч. Выдержка при заданной температуре — 2 ч, после чего пластинки охлаждали со скоростью 300 °С/ч. Динамика образования центров кристаллизации исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА).

Установлено, что в спектрах РФА всех образцов стекол появляются характерные линии фазы кристобалита при температуре 1150 °С (рис. 2, а). После отжига исследуемых пластинок при температуре 1200 °С в течение 2 ч, наблюдается увеличение интенсивности линий фазы кристобалита в спектрах РФА (см. рис. 2, а).

После отжига при температуре 1200 °С из пластинок вырезали среднюю часть около 1 см² и измельчали в кварцевой ступке. В спектрах РФА всех исследуемых образцов линии фазы кристобалита не наблюдается, однако появляется интенсивная линия фазы кварца, обусловленная заражением образцов во время истирания в кварцевой ступке (см. рис. 2, б). Исчезновение линий фазы кристобалита в образцах кварцевого стекла после истирания позволяет сделать вывод, что кристаллизация пластин после отжига при температуре 1200 °С в течение 2 ч является поверхностной.

Результаты электронно-зондового микроанализа показали, что центрами кристаллизации могут служить различные элементы, в ЭДС-спектрах стекол из крупки «суперкварцита» обнаружены линии La, P, Al, Ca, Ag, Fe и K. Исходя из кристаллооптической оценки поверхности пластин кварцевого стекла, нагретых до температуры 1150 °С, проведенной в проходящем поляризованном свете, можно

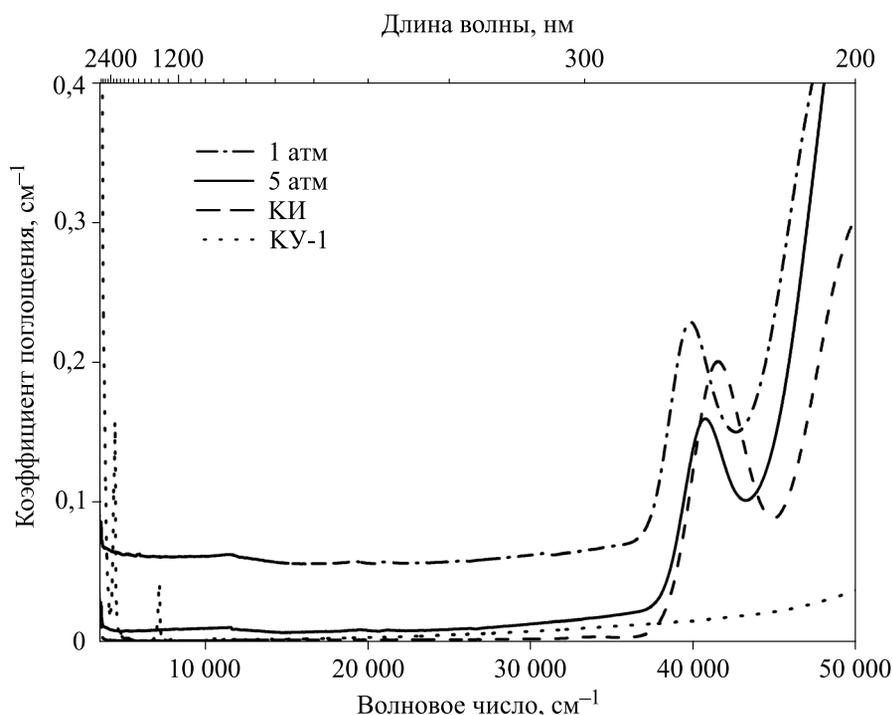


Рис. 1. Спектры поглощения кварцевых стекол, полученных из крупки кристобалита «суперкварцита», проплавленных при давлении 1 и 5 атм, в сравнении с поглощением стекол марки КИ и КУ-1.

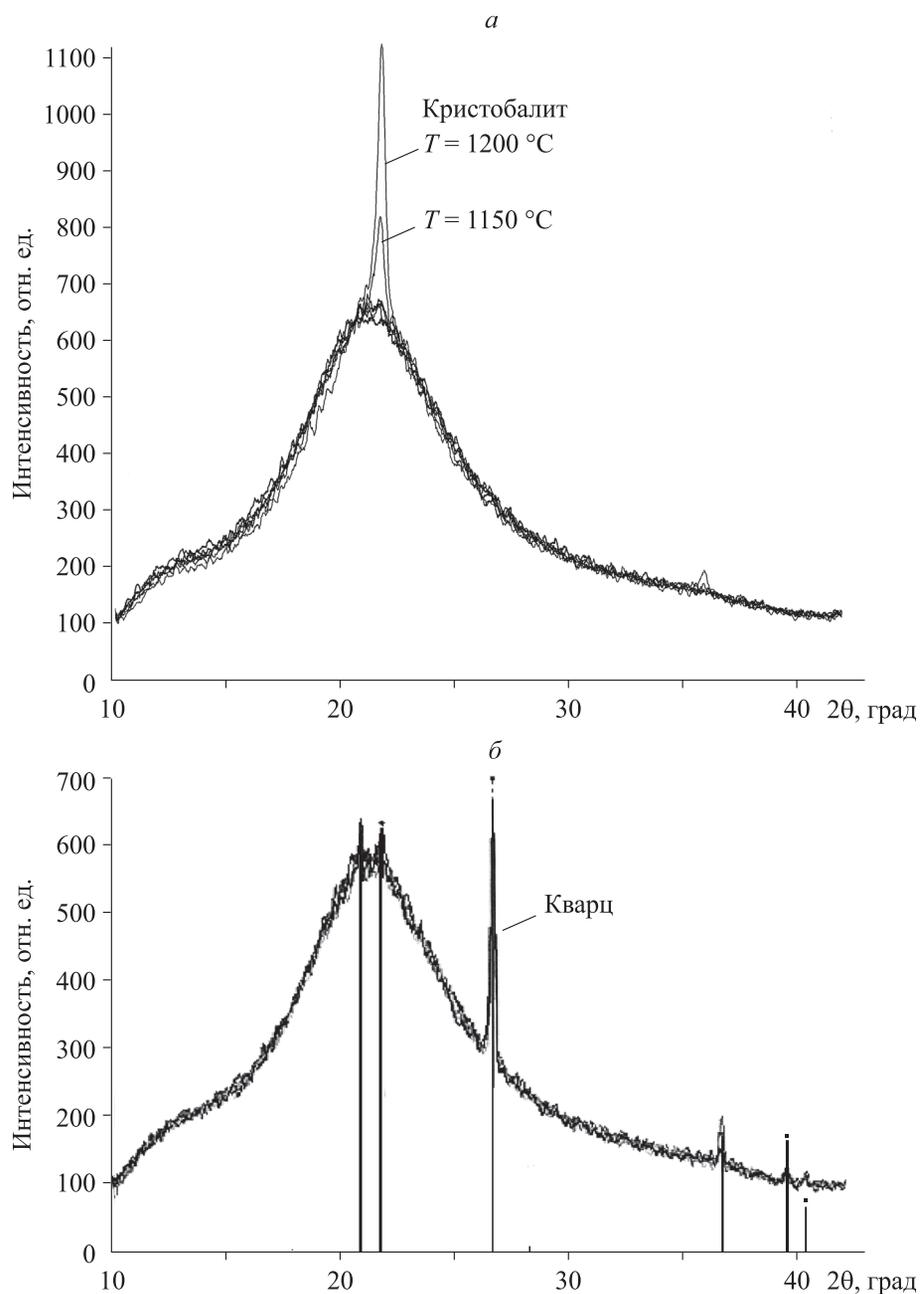


Рис. 2. Спектры рентгенофазового анализа кварцевого стекла, полученного из крупки «суперкварцита», в процессе термических испытаний (а) и истертого кварцевого стекла, отожженного при температуре $T = 1200\text{ °C}$ в течение 2 ч (б).

заключить, что во всех исследованных образцах имеется изотропная фаза кристобалита размером до $0,05 \times 0,1\text{ мкм}$. Показатель преломления данной фазы значительно выше, чем у вмещающего материала исследованных пластин. Отмечено, что стекло из кристобалита «суперкварцита» наиболее стойкое к образованию центров кристаллизации при термических испытаниях. Высокая термостойкость наблюдается также у образцов стекол из кристобалита мелкозернистого кварцита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена методика получения оптически прозрачного кварцевого стекла из крупки месторождения Бурал-Сардык. В результате комплексного исследования методами РФА, электронно-

зондовой и оптической микроскопии установлено, что образцы кварцевого стекла, полученные из кварцевых концентратов кристобалита «суперкварцита» имеют наилучший результат по оптическому качеству (практически отсутствуют пузыри) и стойкости к кристаллизации. Кристаллизация пластин после отжига при температуре 1200 °С в течение 2 ч является поверхностной.

Работа выполнена в рамках Интеграционной программы ИНЦ СО РАН «Фундаментальные исследования и прорывные технологии как основа опережающего развития Байкальского региона и его межрегиональных связей» с использованием оборудования и методик ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глаголев С. П. Кварцевое стекло. Его свойства, производство и применение. — Л.; М.: ОНГИ, 1934. — 216 с.
2. Fanderlik I. Silica Glass and its Application. — Amsterdam: Elsevier, 1991. — 304 p.
3. Kulesh A., Eronyan M., Meshkovskii I., Zolotarev V., Bisyarin M., Tsibinogina M. Crystallization of quartz glass fibers during the drawing process // Cryst. Growth Des. — 2015. — Vol. 15, N 6. — P. 2831–2834.
4. Marghussian V. Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications. — Tehran: William Andrew, 2015. — 292 p.
5. Mysen B., Richet P. Silicate Glasses and Melts, Properties and Structure. — Washington: Elsevier Science, 2005. — 560 p.
6. Vogel W. Structure and Crystallization of Glasses. — Oxford: Pergamon Press Ltd., 1971. — 246 p.
7. Leko V., Komarova L. Crystallization of tubes of quartz glass // Glass and Ceramics. — 1974. — Vol. 31 (8). — P. 539–541.
8. Лeko В. К., Мазурин О. В. Свойства кварцевого стекла. — Л.: Наука, 1985. — 168 с.
9. Фёдоров А. М., Макрыгина В. А., Будяк А. Е., Непомнящих А. И. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // Докл. РАН. — 2012. — Т. 442, № 2. — С. 244–249.
10. Gotze J., Mockel R. Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. — Berlin: Springer Geology, 2012. — 360 p.
11. ГОСТ 15130-86: 30, Г. Стекло кварцевое оптическое: межгосударственный стандарт. — М.: Изд-во стандартов, 1988.

Поступила в редакцию 20 октября 2016 г.
