

УДК 666.192:669.1

**Г.Г. Немсадзе**, глава наблюдательного совета, e-mail: ngg@gir.ua, <https://orcid.org/0000-0001-6508-8208>**А.Ф. Тонкушин**, консультант, e-mail: vsalde52@gmail.com

ПАО «ЗНВКИФ» «Дженерал Инвестмент Ресурсес» (Киев, Украина)

## Кварцевое стекло в металлургии стали

Статья посвящена кварцевому стеклу, его видам и основным различиям. В статье описывается непрозрачное кварцевое стекло, так как именно этот вид нашел применение в металлургии стали. Раскрыты три основных понятия: кварц, стекло и плавка. Основное внимание посвящено получению кварцевого стекла (плавленого кварца) методом плазменной плавки. Основное свойство плавленого кварца преимущественно заключается в высокой термической стойкости, обусловленной структурой переохлажденной жидкости. Описаны специальные огнеупорные изделия, применяемые в металлургии для защиты струи металла от вторичного окисления, в том числе огнеупоры на основе плавленого кварца в сравнении с корундографитовыми. Освещена основная проблема применения огнеупорных изделий на основе плавленого кварца, а именно низкая стойкость при разливе марганцовистых сталей. Приведены фотографии изделий до и после использования при разливе стали на машине непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Процесс износа огнеупора из плавленого кварца в жидкой стали представлен как электрохимический процесс взаимодействия оксида кварца и ионов марганца при высоких температурах. Обращено внимание, что электрохимический процесс получения химически однородного огнеупора происходит по простой химической формуле с образованием окиси марганца и переходом кремния в расплав стали. При этом не происходит образование сложных химических соединений, способных кристаллизоваться в стали в виде неметаллических включений, как это происходит при использовании сложных по составу корундографитовых огнеупоров. Сделан вывод, что процесс взаимодействия огнеупоров на основе плавленого кварца с расплавом стали следует рассматривать как электрохимический процесс между оксидом кремния и свободным марганцем, при этом влияние легирующих и других компонентов стали, в том числе и железа, на износ огнеупора намного слабее.

**Ключевые слова:** кварц, стекло, плавленый кварц, огнеупоры, сталь, марганец, стойкость.

**Д**иоксид кремния  $\text{SiO}_2$  в природном состоянии именуемый кремнеземом имеет различные модификации и соответственно разные названия. Одной из таких модификаций является кварцевое стекло как продукт переработки кремнезема, чистых природных разновидностей кварца – кварцевых песков, горного хрусталя и жильного кварца. Существует два вида кварцевого стекла: прозрачное и непрозрачное. Прозрачное кварцевое стекло полностью соответствует общему представлению стекла, а именно по своей светопропускной способности. Непрозрачное кварцевое стекло свет не пропускает, и общепринятому признаку стекло не соответствует и поэтому чаще называется плавленым кварцем.

Прозрачное кварцевое стекло очень распространено и встречается практически со школьной скамьи на уроках химии и астрономии, химическая посуда и линзы телескопов не что иное, как кварцевое стекло.

Непрозрачное кварцевое стекло выплавляется из чистых кварцевых песков и представляет собой белое, просвечивающее в тонких слоях вещество. Непрозрачность стекла обусловлена наличием в массе стекла большого количества мелких газовых пузырей размером от 0,003 до 0,3 мм, рассеивающих свет. Наиболее мелкие пузыри образовались при повышении температуры вследствие выделения газов, абсорбированных на поверхности, и растворенных в массе зерен песка. Более крупные пузыри явля-

ются результатом заплывания в массу стекла газов, содержащихся между зёрнами песка. Газы, образующие пузыри, как показали анализы, содержат примерно (в %): 60 –  $\text{CO}$ , 10 –  $\text{CO}_2$ , 8 –  $\text{O}_2$  и 22 –  $\text{N}_2$ .

Итак мы имеем дело с тремя понятиями: кварц, стекло и плавка.

Кварц – это кристаллическое твердое тело, причем в различных состояниях имеющее различные кристаллические решетки, способные переходить из одного строения в другое в зависимости от температуры и других внешних условий. Различают  $\alpha$ -кварц,  $\beta$ -кварц, тридимит, кристобалит или их комбинации одновременно в одном твердом теле.

Стекло является сильно переохлажденным расплавом, вязкость которого приобрела вследствие сильного охлаждения величину вязкости твердого тела. Кварцевое стекло можно рассматривать как неподвижную (не текучую) жидкость, не успевшую благодаря быстрому охлаждению закристаллизоваться. Вещество в стеклообразном состоянии находится в положении неустойчивости, так как его молекулы обладают большей потенциальной энергией, чем это допустимо температурными условиями.

Плавка стекла – перевод твердого природного кварцевого минерала в переохлажденную жидкость при температурах выше 1700 °С. Плавка осуществляется тремя способами: электротермическим в электрических печах (тигельные, печи сопротивления,

стержневые, плазмотроны); газопламенным (водородно-кислородная или плазменная горелка); парофазным (высокотемпературный гидролиз и высокотемпературное окисление).

При различных способах плавки блок плавленого кварца может находиться в интервале температур возможной кристаллизации на протяжении нескольких часов, что может привести к образованию кристобалита, приводящего к снижению термостойкости и прочности. Получение плавленого кварца в плазмотроне по сравнению с другими способами имеет преимущество в том, что выплавляемый блок подвергается наиболее резкому охлаждению, что гарантирует отсутствие кристобалита, как кристаллической фазы. При плавке в плазмотроне жидкая фаза существует очень короткое время в минимальном количестве только в зоне пучка плазмы, а блок сразу перемещается в зону водоохлаждаемой камеры для затвердевания.

Плавленный кварц, получаемый в плазмотроне (рис. 1), имеет содержание  $\text{SiO}_2$  не менее 99 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – не более 0,1 %. Количество непроплава, так называемой шубы, составляет 3–5 % от общей массы блока. Продолжительность плавки одного блока – 2,5–3,0 часа, производительность – 3,5–4,0 т/сутки [3].

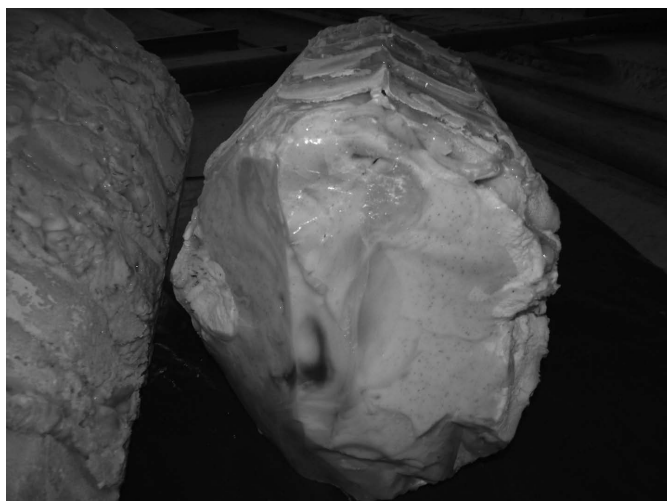


Рис. 1. Фотография структуры блока плавленого кварца

Плотность непрозрачного кварцевого стекла колеблется в пределах от 2,02 до 2,08 г/см<sup>3</sup>, что соответствует общей пористости от 7,5 до 5 %. Кварцевое стекло прекрасно работает на сжатие, при повышении температуры прочность кварцевого стекла плавно возрастает и при нагревании до 1200 °С на 50–60 % превышает прочность стекла при комнатной температуре.

Кварцевое стекло отличается крайне незначительным коэффициентом термического расширения, составляющим при 20 °С всего  $5 \cdot 10^{-7}$ , и при 1200 °С –  $11 \cdot 10^{-7}$ . Эта особенность кварцевого стекла определяет в свою очередь его исключительную термическую стойкость, то есть способность выдерживать, не разрушаясь, резкие изменения температуры. Трубы прокатных станов, изготовленные из непрозрачного кварцевого стекла, выдерживают многократное охлаждение в воде, будучи нагретыми до 800–900 °С.

Крупные изделия из непрозрачного стекла, нагретые в пределах 1000 °С, выдерживают охлаждение на воздухе с любой скоростью, а также допускается резкий и неравномерный нагрев, что происходит при использовании изделий при разливке стали в металлургии.

Современные способы разливки качественных сталей с целью минимизации неметаллических включений и внутренних дефектов структуры в стальной заготовке предполагают защиту струи металла от вторичного окисления на всем пути от ковша до кристаллизатора. При этом защитные трубы, погружные стаканы и некоторые другие огнеупоры внедряются в жидкую сталь с температурой более 1500 °С после разогрева при температурах 600–1000 °С или вообще без разогрева и испытывают огромный температурный удар. Такие термостойкие огнеупоры изготавливаются на основе плавленого кварца или оксида алюминия (корунда) с добавками углерода (графита).

Корундографитовые огнеупоры изготавливаются изостатическим или традиционным прессованием из массы сложного химического состава на основе корундов, бокситов, цирконов, цирконсиликатов, углерода и некоторых других материалов в небольших количествах как связующих. Кварцевые огнеупоры изготавливаются из плавленого кварца и воды по технологии керамических вяжущих (ВКВС) и формируются методом литья в гипсовые формы или центробежным формованием в металлических формах, что обеспечивает химическую чистоту состава изделий. Однако стойкость кварцевых огнеупоров ниже стойкости корундографитовых, что и послужило предметом изучения.

При анализе износа огнеупоров из плавленого кварца при разливке стали на МНЛЗ было отмечено, что износ огнеупора напрямую связан с содержанием марганца в стали. При разливке стали с содержанием марганца более 1,0 % характер износа ярко выражен и позволяет разливать только 200–300 тонн без замены огнеупора. При разливке стали с более низким содержанием марганца характер растворения огнеупора менее выражен, а при разливке стали с очень низким содержанием марганца, на пример кордовой стали, износ огнеупора минимален и позволяет разливать несколько плавов без замены огнеупора.

Характер износа кварцевого погружного стакана представлен на фотографиях (рис. 2, 3).



Рис. 2. Кварцевый погружной стакан перед разливкой на МНЛЗ

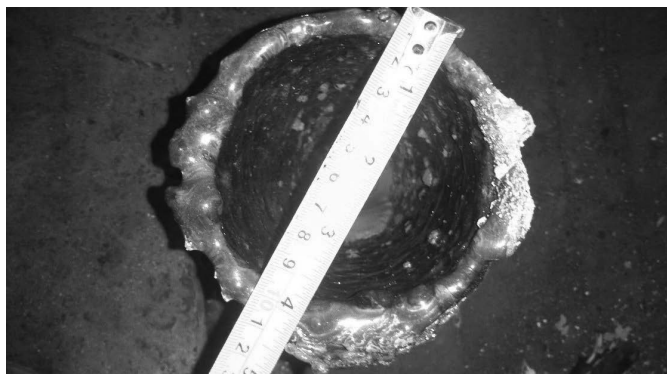


Рис. 3. Кварцевый погружной стакан после разливки 250 т стали с содержанием стали 1,5 % марганца

В данной работе взаимодействие между металлом и огнеупором рассматривается как электрохимический процесс. В контакте со сталью огнеупор плавится, и на поверхности огнеупора образуется расплавленный слой, являющийся электролитом между жидким металлом и твердым огнеупором. Образуется электрохимический ряд: сталь – электролит – огнеупор как гальванический элемент. Поверхность огнеупора можно представить, как состоящую из бесчисленного количества гальванопар. При этом, учитывая, что плавленный кварц не имеет кристаллической решетки, молекулы  $\text{SiO}_2$  находятся в несвязанном состоянии и, как сказано выше, находятся в положении неустойчивости и обладают большей потенциальной энергией.

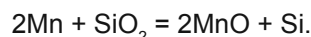
А.С. Бережной, чье имя носит Украинский НИИ огнеупоров, рассчитал изобарный термодинамический потенциал при восстановлении огнеупорных окислов расплавленным железом. Эти расчеты показали, что все широкодоступные огнеупорные окислы стабильны при контакте с расплавленным железом. Только кремнезем находится близко к границе термодинамической стабильности. По правилу Уайта, окисел будет стабильным в контакте с металлом, если свободная энергия металла ниже, чем свободная энергия окисла этого металла. Из построенной им диаграммы изменения свободной энергии окислов с температурой следует, что кривые огнеупорных окислов располагаются близко друг от друга, но все ниже кривой для окисла железа. Следовательно, все они стабильны.

По данным Кинга, чистые окислы огнеупорных материалов в соответствии со стандартной свободной

энергией их образования на 1 моль  $\text{O}_2$  можно расположить в следующем порядке:

Окисел	$\text{SiO}_2$	$2\text{MgO}$	$2/3 \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{CaO}$
$-\Delta F_{1800}^{\circ\text{C}},$ ккал	133200	172660	174800	181000	202600

В случае контакта кварцевого стакана и стали, содержащей марганец, предполагается, что возникающее электрическое поле вызывает миграцию ионов, особенно  $\text{Mn}^{2+}$ . Процесс взаимодействия марганца с плавленным кварцем можно представить в виде следующей реакции:

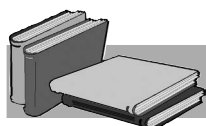


Исходя из того, что кварцевый огнеупор практически полностью состоит из плавленного кварца, то механизм взаимодействия огнеупора с жидкой сталью представляется как процесс полного термодинамического растворения твердого тела в жидком расплаве без образования труднорастворимых или кристаллизующихся частиц, представляющихся неметаллическими включениями.

В случае использования корундографитовых, алюмосиликатных, магнезиальных или других огнеупоров в контакте с расплавом стали характер взаимодействия также можно рассматривать как электрохимический процесс, но гораздо более сложный, так как одновременно присутствует несколько активных окислов с различной термодинамической энергией. При этом продуктами этого процесса становятся различные соединения, в том числе тугоплавкие, труднорастворимые и кристаллические образования, представляющиеся неметаллическими включениями в стальной заготовке.

## Выводы

Плавленный кварц и огнеупоры на его основе при контакте с расплавом стали и их износ при эксплуатации рассматриваются как электрохимический процесс между оксидом кремния и свободным марганцем, при этом влияние легирующих и других компонентов стали, в том числе и железа на износ огнеупора намного слабее.

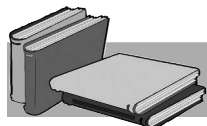


## ЛІТЕРАТУРА

1. *Прянишников В.П.* Кварцевое стекло. М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1956. С. 3, 80.
2. *Кондратьев Ю.Н.* Физико-химические исследования структуры и свойств кварцевого стекла. Государственный институт стекла, 1974. С. 9, 11, 217.
3. *Глаголев С.П.* Кварцевое стекло: его свойства, производство и применение / Под ред. Н.Н. Яроцкого. М.: ОНТИ, Государственное химико-техническое издательство, 1934. С. 214.

4. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В., Колобов А.Ю. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. *Новые огнеупоры*. 2015. № 4.
5. Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. СПб: Стройиздат, 2003. С. 231.
6. Будников П.П. и др. Новая керамика. М.: Стройиздат, 1969. С. 55, 90, 306.

Надійшла 21.11.2019



## REFERENCES

1. *Prianishnikov, V.P.* (1956). Quartz glass. Moscow: State Publishing House of Literature on building materials, P. 3, 80 [in Russian].
2. *Kondratiev, Yu.N.* (1974). Physico-chemical studies of the structure and properties of quartz glass. State Institute of Glass, P. 9, 11, 217 [in Russian].
3. *Glagolev, S.P.* (1934). Quartz glass: its properties, production and usage. Ed. by Yarotsky N.N. Moscow: ONTI, State Chemical-Technical Publishing House, P. 214 [in Russian].
4. *Pivinsky, Yu.E., Dyakin, P.V., Kolobov, A. Yu.* (2015). Research in the field of obtaining materials based on HCBS fused quartz. *New refractories*, no. 4 [in Russian].
5. *Pivinsky, Yu.E.* (2003). Theoretical aspects of ceramics and refractory technology. St. Petersburg: Stroyizdat, P. 231 [in Russian].
6. *Budnikov, P.P.* et al. (1969). New ceramics. Moscow: Stroyizdat, P. 55, 90, 306 [in Russian].

Received 21.11.2019

### Анотація

**Г.Г. Немсадзе**, голова наглядової ради, e-mail: [ngg@gir.ua](mailto:ngg@gir.ua),  
<https://orcid.org/0000-0001-6508-8208>

**А.Ф. Тонкушин**, консультант, e-mail: [vsalde52@gmail.com](mailto:vsalde52@gmail.com)

ПАТ «ЗНВКІФ» «Дженерал Інвестмент Русурсес» (Київ, Україна)

## Кварцеве скло в металургії сталі

Статтю присвячено кварцовому склу, його видам і основним відмінностям. У статті описується непрозоре кварцеве скло, тому що саме цей вид знайшов застосування в металургії сталі. Розкрито три основних поняття: кварц, скло і плавка. Основну увагу присвячено отриманню кварцового скла (плавненого кварцу) методом плазмової плавки. Основна властивість плавненого кварцу переважно полягає у високій термічній стійкості, обумовленій структурою переохолодженої рідини. Описано спеціальні вогнетривкі вироби, що застосовуються в металургії для захисту струменя металу від вторинного окислення, в тому числі вогнетриви на основі плавненого кварцу в порівнянні з корундографітовими. Висвітлено основну проблему застосування вогнетривких виробів на основі плавненого кварцу, а саме низьку стійкість при розливанні марганцевистих сталей. Наведено фотографії виробів до і після використання при розливанні сталі на машині безперервного лиття заготовок (МБЛЗ). Процес зносу вогнетриву з плавненого кварцу в рідкій сталі представлений як електрохімічний процес взаємодії оксиду кварцу і іонів марганцю при високих температурах. Звернуто увагу, що електрохімічний процес одержання хімічно однорідного вогнетриву відбувається за простою хімічною формулою з утворенням окису марганцю і переходом кремнію в розплав сталі. При цьому не відбувається утворення складних хімічних сполук, здатних кристалізуватися в сталі у вигляді неметалічних включень, як це відбувається при використанні складних за складом корундографітових вогнетривів. Зроблено висновок, що процес взаємодії вогнетривів на основі плавненого кварцу з розплавом сталі слід розглядати як електрохімічний процес між оксидом кремнію і вільним марганцем, при цьому вплив легуючих і інших компонентів сталі, в тому числі і заліза, на знос вогнетриву набагато слабкіший.

### Ключові слова

Кварц, скло, плавлений кварц, вогнетриви, сталь, марганець, стійкість.

**Summary**

**G.G. Nemsadze**, Head of the Supervisory Board, e-mail: ngg@gir.ua,  
<https://orcid.org/0000-0001-6508-8208>

**A.F. Tonkushin**, Consultant, e-mail: vsalde52@gmail.com

*PJSC “CUVCIF” “General Investment Resources” (Kyiv, Ukraine)*

**Quartz glass in steel metallurgy**

*The article is devoted to quartz glass, its types and main differences. The article describes opaque quartz glass, because this type has found application in metallurgy. Three basic definitions are disclosed: quartz, glass and smelting. The main attention is devoted to the production of quartz glass (fused quartz) by plasma melting. The main property of fused silica mainly lies in its high thermal stability, due to the structure of the supercooled liquid. Special refractory products used in metallurgy to protect a metal stream from secondary oxidation, including refractories based on fused silica in comparison with corundum graphite are described. The main problem of the use of refractory products based on fused silica is highlighted, namely, low resistance when casting manganese steels. Photos of products before and after usage when casting steel at the continuous casting machine (CCM) are given. The process of wear of fused silica refractory in liquid steel is presented as an electrochemical process of the interaction of quartz oxide and manganese ions at high temperatures. Attention is drawn to the fact that the electrochemical process of obtaining a chemically uniform refractory occurs according to a simple chemical formula with the formation of manganese oxide and the transition of silicon into molten steel. In this case, the formation of complex chemical compounds that can crystallize in steel in the form of non-metallic inclusions does not occur, as occurs when corundum-graphite refractories are complex in composition. It is concluded that the process of interaction of refractories based on fused silica with a molten steel should be considered as an electrochemical process between silicon oxide and free manganese, while the effect of alloying and other components of steel, including iron, on the wear of the refractory is much weaker.*

**Keywords**

*Quartz, glass, fused quartz, refractories, steel, manganese, resistance.*