

УДК 681.7.068

А.С. Бурдина^{1,3}, К.И. Гагарина¹, А.Л. Габов^{2,3}, А.А. Миронова²

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

³ Пермская научно-производственная приборостроительная компания,
Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Исследованы температурные режимы получения α -кристобалита из диоксида кремния. В работе рассматриваются две порошковые системы: в одном случае используется природный SiO_2 , в другом – синтетический. Образцы синтетического диоксида кремния изготовлены по различным вариантам золь-гель-технологии.

Методом рентгеновской дифракции изучены фазовые превращения синтетического и природного диоксида кремния в диапазоне температур 1200–1350 °С, в том числе и количественное соотношение фаз в полученных поликристаллических образцах.

Ключевые слова: диоксид кремния, рентгеновская дифрактометрия, золь-гель-технология, кристобалит, фазовые превращения.

A.S. Burdina^{1,3}, K.I. Gagarina¹, A.L. Gabov^{2,3}, A.A. Mironova²

¹ Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

² Perm State National Research University, Perm, Russian Federation

³ Perm Scientific Industrial Instrument-Making Company,
Perm, Russian Federation

THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE PHASE COMPOSITION OF SILICON DIOXIDE

The temperature conditions of α -cristobalite synthesis from silicon dioxide powders were investigated. In this paper are considered two powder systems: in one case, natural silica were used, while in the other, synthetic silica were used. The synthetic silica samples were prepared by different sol-gel technology modifications.

The synthetic and natural silica phase transitions, including the phase composition of the sintered polycrystalline specimens, were investigated using X-ray diffraction method over the temperature range from 1200 °C to 1350 °C.

Keywords: silicon dioxide, X-ray diffractometry, sol-gel method, cristobalite, phase transition.

Введение

В последнее время особое внимание исследователей и технологов уделяется принципиально новому способу производства монолитных стеклянных заготовок, покрытий, пленок, порошков по золь-гель-технологии [1, 4]. Данная технология позволяет получать материал высокой чистоты, который после сплавления порошка может использоваться для создания кварцевых опорных труб, необходимых для производства заготовок оптического волокна MCVD-технологией.

Одной из проблем золь-гель-технологии является высокое содержание гидроксильных групп в конечном продукте. Сохраняясь во время вытяжки волокна, они приводят к высоким оптическим потерям в конечном продукте.

Перспективным методом очистки и дегидратации диоксида кремния является его перевод в кристобалит. Связанные с кремнием OH-группы в отличие от молекулярной воды не выводятся из порошка даже во время длительной термообработки при температурах до 1000 °С. Во время фазового перехода в кристобалит происходит процесс преобразования OH-групп в молекулярную воду, которая выходит на поверхность и может быть легко удалена. Слабые связи водорода с кислородом разрушаются, образуя силоксановые связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ и молекулы H_2O . Принципиальная схема этого процесса представлена на рис. 1 [5].



Рис. 1. Схема образования молекулярной воды

Таким образом, в настоящее время существует необходимость создания технологии получения высокотемпературного α -кристобалита с целью уменьшения количества гидроксильных групп в порошке.

В разных источниках авторы приводят различные температуры начала кристобалитизации. Температурные границы фазовых переходов диоксида кремния впервые были установлены К.Н. Феннером (рис. 2) [1, 2].

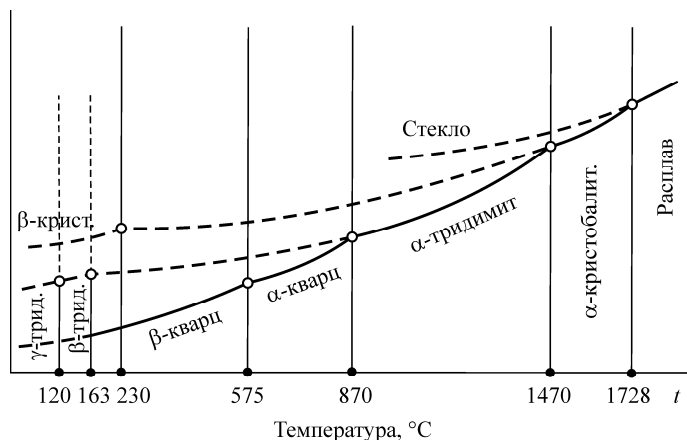


Рис. 2. Диаграмма состояния системы SiO₂ Феннера [1]

В целом можно отметить, что:

1) кварц при температуре порядка 1000 °С превращается в кристобалит. Это превращение носит реконструктивный характер и не сопровождается разрывом связей. Оно происходит по схеме: кварц → кварц с некоторым количеством дислокаций → разупорядоченный кристобалит → упорядоченный кристобалит. Наличие примесей CaO и MgO ускоряет превращение, а примеси Al₂O₃ задерживают его [1, 2];

2) тридимит образуется лишь при наличии примесных атомов щелочных металлов, которые обеспечивают его стабильность [2]. При 1470 °С α-тридимит переходит в α-кристобалит [1, 3].

Для высокочистого диоксида кремния диаграмма Феннера становится неактуальной, поэтому в этом случае рекомендуют использовать диаграмму Флерке. Согласно ей при температуре 1050 °С, минуя стадию тридимита, образуется кристобалит [1, 2].

Фердх, исследуя зависимость скорости образования кристобалита от времени при различных температурах, показал, что имеются три стадии кристобалитизации. Первая стадия – образование зародышей кристаллов, вторая – быстрая кристаллизация и третья – постепенная (медленная) кристаллизация. Диоксид кремния, применявшийся в его исследованиях, начинал кристаллизоваться уже при 945 °С и 41-часовой выдержке, а при 985 °С уже на 10-м часу [2].

Скорость фазового перехода в значительной степени зависит от температуры, на которой происходит прокалка образца, технологии получения исходного материала, его чистоты и времени выдержки при

заданной температуре [2]. При недостаточном времени выдержки может произойти частичный переход в кристобалит. Чем выше температура, тем выше скорость кристобалитизации, тем полнее пройдет процесс при фиксированном времени.

Зачастую время фазового перехода уменьшают путем введения щелочных катализаторов [2, 4]. В данном случае этот способ использовать нельзя, так как он ведет к загрязнению порошка, что недопустимо. Поэтому целью работы стал поиск баланса между температурой и временем термообработки, которые должны привести к кристобалитизации высокочистого диоксида кремния. Кроме того, проводился сравнительный анализ фазового состава природного кварца.

1. Описание методики

Для определения температуры кристобалитизации были разработаны четыре режима термообработки, один из которых представлен на рис. 3. Исходные порошки, поделенные на четыре части и помещенные в корундовые тигли, нагревались в атмосфере воздуха в высокотемпературной камерной печи «ПВК-1,4-8».

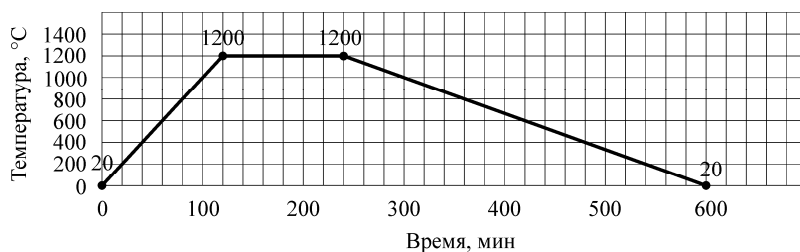


Рис. 3. Прокаливание на 1200 °C

Атмосфера оказывает сильное влияние на скорость кристобалитизации. Исследования показали, что быстрее всего кристобалитизация идет в атмосфере воздуха [2], что было учтено при разработке терморежимов.

Скорость нагрева составляла 600 °C/ч. После выдержки при температурах 1200, 1250, 1300 и 1350 °C соответственно для каждого из четырех образцов они охлаждались со скоростью 200 °C/ч до комнатной температуры.

Для исследования фазового состава кристаллических силикатов и продуктов кристаллизации стекла широко используют метод рентге-

новской дифракции [1]. При помощи этого метода можно проводить такие исследования, как: качественный и количественный фазовый анализ, определение параметров элементарной ячейки, исследование фазовых превращений, происходящих под влиянием термообработки. Именно этот метод и был выбран для контроля фазового состава образцов.

Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре немецкого производства Bruker D8 ADVANCE в кобальтовом излучении. Для качественного анализа использовали банк данных порошковых рентгенограмм PDF-2 органических и неорганических соединений. Количественное соотношение фаз определяли, используя метод «корундовых чисел».

Для определения температуры фазового перехода была проведена работа с четырьмя различными образцами порошка высокочистого SiO_2 :

– Образец №1 представлял собой природный кварц Кыштымского месторождения RQ-1К.

– В качестве образца №2 выступил синтетический диоксид кремния (СДК), произведенный японской компанией МКС™ Silica.

– Образцы № 3 и 4 также являлись синтетическим СДК, полученным в лабораторных условиях. Отличие образцов заключалось в соотношении реагентов, температуре, уровне pH, условиях старения геля и параметрах сушки.

2. Экспериментальная часть

По данным рентгенофазового анализа все образцы СДК изначально являлись полностью аморфными в отличие от природного, который имел полностью кристаллическую структуру. Сравнив полученную экспериментально дифрактограмму с эталонами, хранящимися в базе данных, определили, что данный образец – гексагональный α -кварц.

Для природного α -кварца (образец № 1) нагревание до температур 1200, 1250 и 1300 °С не привело к фазовому переходу, поэтому дифрактограммы этих режимов практически совпадают. При температуре 1350 °С произошел фазовый переход.

Из рис. 4 можно заметить, что помимо рефлексов, принадлежащих α -кварцу, появились дополнительные рефлекссы, принадлежащие другим фазам.

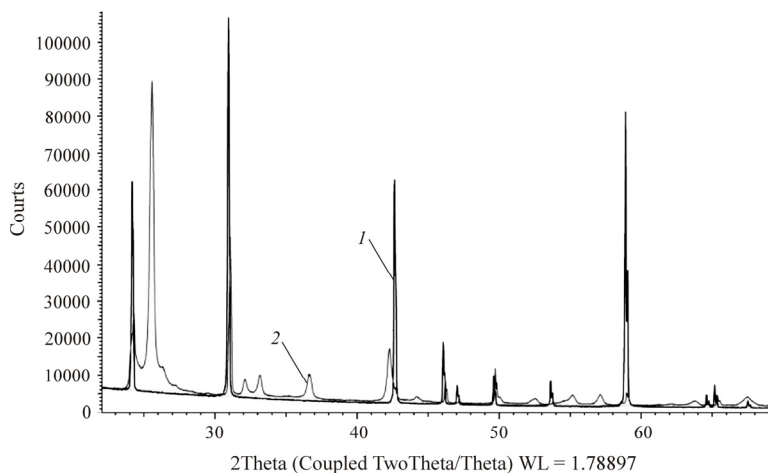


Рис. 4. Сравнение дифрактограмм при 1300 и 1350 °С для образца № 1 (1 – до нагревания, 2 – после нагревания)

С помощью базы данных эталонов определили, какие модификации SiO_2 образовались после нагревания до 1350 °С (рис. 5). Помимо исходного α -кварца образовались две модификации – β -кristобалит и α -тридимит (гексагональная, тетрагональная и орторомбическая решетки соответственно). Результаты количественного анализа приведены в табл. 1.

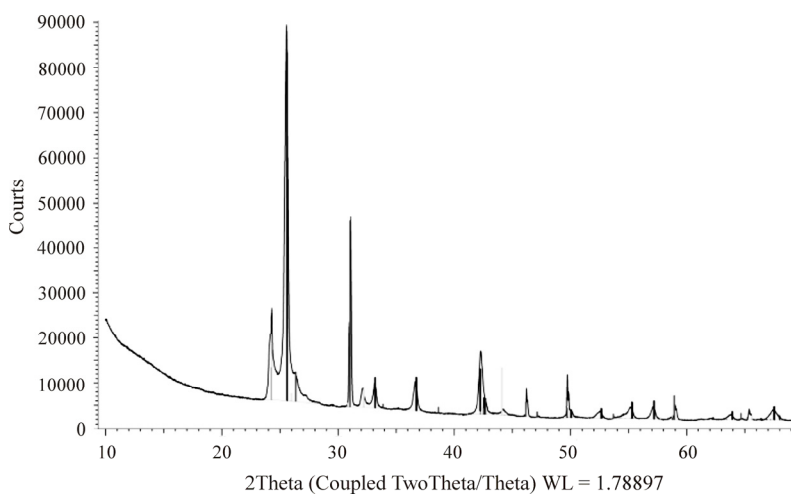


Рис. 5. Дифрактограмма образца № 1 после нагревания до 1350 °С

Таблица 1

Количественный фазовый состав природного диоксида кремния после отжига при 1350 °С

Аллотропная модификация (фаза)	Количество фазы в образце
α-кварц	38,7
β-кristобалит	46,9
α-тридимит	14,4

При использовании одного и того же режима термообработки для синтетических образцов, полученных по различным технологиям, были зафиксированы неодинаковые результаты.

Образец № 2 при температурах 1200 и 1250 °С при выдержке 2 ч оставался полностью аморфным. При температурах 1300 и 1350 °С произошла частичная кристаллизация образца. Образовались две фазы – тетрагональный β-кristобалит и орторомбический α-тридимит. Образование тридимита свидетельствует о том, что в образце присутствуют примеси. Вероятно, для полной кристобалитизации необходимо увеличить температуру.

Сравнение дифрактограмм образца № 2, выдержанного при температурах 1250, 1300 и 1350 °С, представлено на рис. 6.

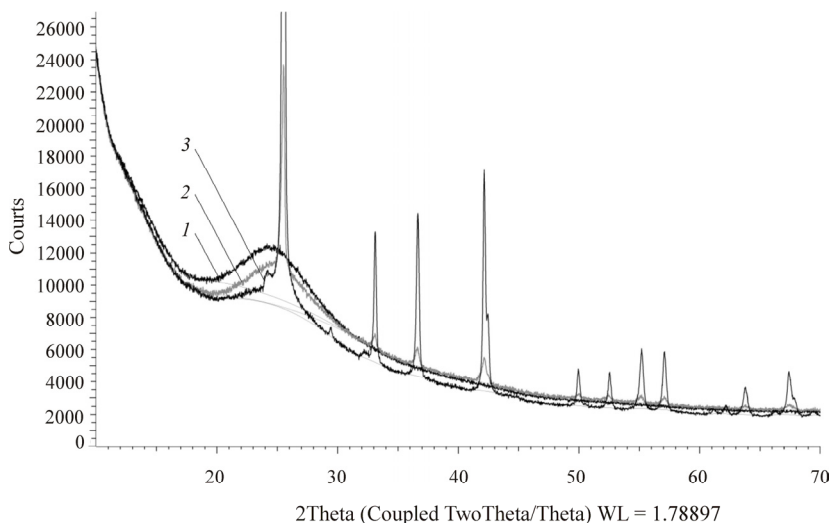


Рис. 6. Дифрактограммы образца № 2 при температурах 1250 (1), 1300 (2) и 1350 °С (3)

Лабораторный образец № 3 уже при температуре 1200 °С стал полностью кристаллическим (рис. 7). В результате термообработки образовались две новые фазы – β -кristобалит и α -тридимит.

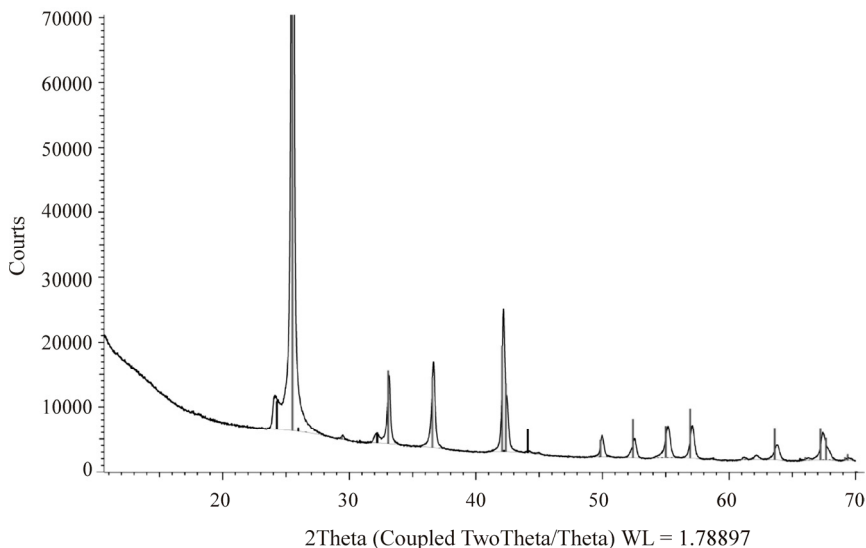


Рис. 7. Дифрактограмма образца № 3 после термообработки при 1200 °С

При дальнейшем увеличении температуры менялось соотношение фаз: количество кристобалита увеличивалось, а количество тридимита уменьшалось (рис. 8).

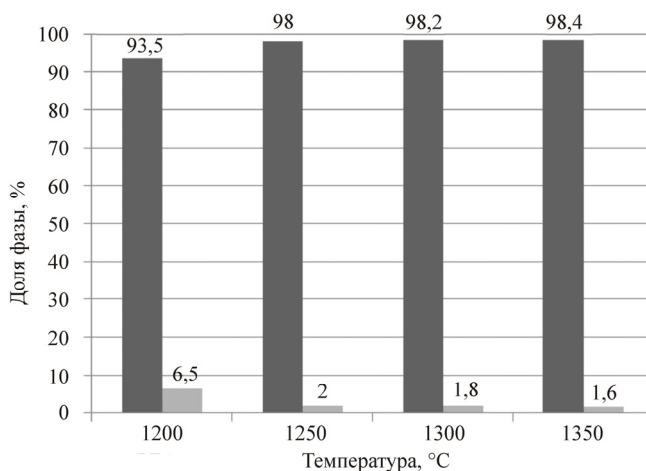


Рис. 8. Фазовый состав образца № 2 при различных режимах термообработки:

■ – кристобалит; □ – тридимит

Выдержка лабораторного образца № 4 при температурах 1200, 1250 и 1300 °С привела к частичному переходу в β-кristобалит. Полностью кристаллическим образец стал при температуре 1350 °С.

Для лабораторных образцов № 3 и 4 при 1350 °С количественный метод дал близкие результаты – порядка 98 % кристобалита и 2 % тридимита.

Процесс кристаллизации зависит от технологии получения исходного сырья и его чистоты. Из табл. 2 можно заметить, что образец № 2 содержит меньше примесей, чем лабораторные образцы № 3 и 4, из-за чего переход в кристобалит для него занимает больше времени. Образец № 3 был полностью кристаллическим уже при 1200 °С, в то время как образец № 4 стал таковым лишь при температуре 1350 °С.

Таблица 2

Сводная таблица для всех режимов и образцов

Образец	№ 1 (природный)	№ 2 (СДК)	№ 3 (СДК)	№ 4 (СДК)
Без термообработки	α-кварц	Аморфный	Аморфный	Аморфный
Режим термообработки	Фазовый состав образцов, прошедших термообработку			
1200 °С	α-кварц	Аморфный	β-кristобалит + тридимит	β-кristобалит + аморфное гало
1250 °С	α-кварц	Аморфный	β-кristобалит + тридимит	β-кristобалит + аморфное гало
1300 °С	α-кварц	α-кristобалит + аморфное гало	β-кristобалит + тридимит	β-кristобалит + аморфное гало
1350 °С	α-кварц + α-тридимит + β-кristобалит	β-кristобалит + α-тридимит + аморфное гало	β-кristобалит + тридимит	β-кristобалит + α-тридимит

Выводы

1) Методом рентгенофазового анализа показано, что диоксид кремния, получаемый по золь-гель-технологии, имеет полностью аморфную структуру, а природный диоксид кремния Кыштымского месторождения является гексагональным α-кварцем.

2) Выявлено, что переход в кристобалит из аморфного состояния (СДК) происходил при более низких температурах, чем у природного α-кварца.

3) Сделано предположение о том, что повышенное содержания тридимита понижает температуру кристобалитизации.

4) Кристобалитизация СДК происходит при разных температурах для различных образцов, а это означает, что фазовые превращения напрямую зависят от условий синтеза материала.

Список литературы

1. Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учебник. – Минск: Высшая школа, 2007. – 301 с.

2. Будников П.П., Пивинский Ю.Е. Кварцевая керамика // Успехи химии. – 1967. – Т. 36, № 3.

3. Дышекова А.Х. Структурные изменения при полиморфных α - β фазовых переходах в кварце // Успехи современной науки. – 2017. – Т. 2, № 6.

4. Золь-гель синтез кремнезема и изготовление на его основе тиглей для плавления кремния / Н.С. Савченко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 1.

5. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. – М., 2008.

References

1. Bobkova N.M. Fizicheskaya khimiya tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnykh materialov [Physical chemistry of refractory non-metallic and silicate materials]. Minsk, Vysshaya shkola, 2007, 301 p.

2. Budnikov P.P., Pivinskiy Yu.E. Kwartsevaya keramika [Quartz ceramics]. *Uspekhi khimii*, 1967, vol. 36, no. 3.

3. Dyshekova A.Kh. Strukturnye izmeneniya pri polimorfnykh α - β fazovykh perekhodakh v kvartse [Structural deformation in polymorphic α - β phase transitions within quartz]. *Uspekhi sovremennoy nauki*, 2017, vol. 2, no. 6.

4. Savchenko N.S. et al. Zol-gel sintez kremnezema i izgotovlenie na ego osnove tigley dlya plavleniya kremniya [Sol-gel synthesis of silica and manufacturing of crucibles on its base for purpose of silicon melting]. Огнеупоры и техническая керамика, 2007, no. 1.

5. Chukin G.D. Khimiya poverkhnosti i stroenie dispersnogo kremnezyema [Surface chemistry and structuring of dispersed silica]. Moscow, Tipografiya Paladin, ООО "Printa", 2008.

Получено 28.02.2018