

# ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

## МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«Физическая мезомеханика.

Материалы с многоуровневой иерархически  
организованной структурой и интеллектуальные  
производственные технологии»

6–10 сентября 2021 г.

Томск, Россия

**ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОДИСПЕРСНОМ ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Шеховцов В.В., Волокитин О.Г.

*Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск*

Природный кварц в большинстве случаев представлен смесью  $\beta$  и  $\alpha$ -кварцем относящимися к полиморфным модификациям  $\text{SiO}_2$  [1]. Данное утверждение подтверждается на рентгенодифракционном спектре (рис. 1а). Степень кристалличности природного кварца составляет 98 % с параметром решетки ( $a = 4.9124 \text{ \AA}$ ;  $c = 5.4021 \text{ \AA}$ ), размер ОКР 50 нм.

Для количественной оценки присутствия химической связанной воды и легко плавких соединений произведена термическая выдержка навески природного кварца фракцией  $D_p \leq 80 \text{ мкм}$  при  $T_{\text{cal}} = 1173 \text{ К}$  с выдержкой  $t = 1 \text{ час}$ . Скорость нагрева/остывания соответствовала  $274 \text{ К/час}$ . По оценкам результатов потери массы при прокаливании соответствует порогу  $\Delta = 0,93 \text{ мас. \%}$ . Полученный рентгенодифракционный спектр (рис. 1б) свидетельствует, что фазовый состав природного кварца при заданных параметрах термического воздействия ведет себя стабильно, однако степень кристалличности снижается до 84 %. Параметры решетки ( $a = 4.9186 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4014 \text{ \AA}$ ), размер ОКР увеличивается до 130 нм. Это достигается за счет энантиотропного процесса по схеме  $\beta$ -кварц  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -кварц и термическими напряжениями, протекающими в поверхностном слое частиц.

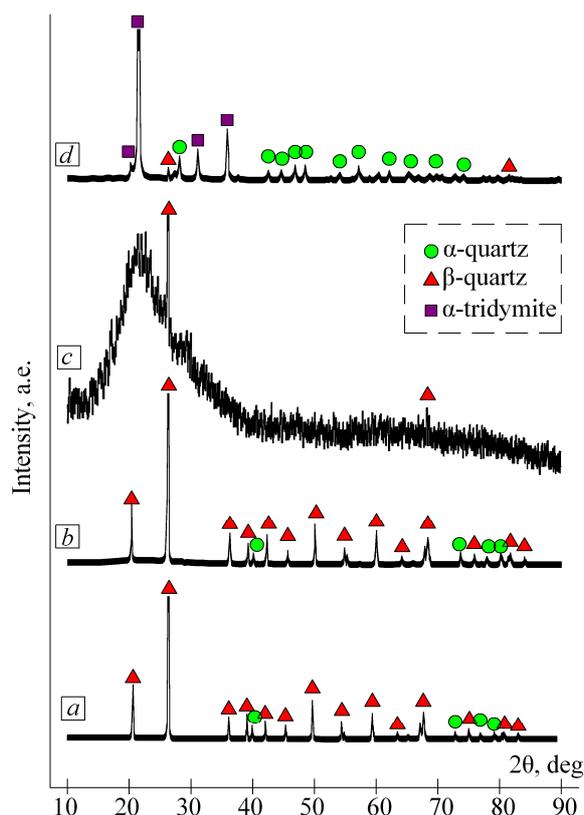


Рис. 1. Рентгенодифракционные спектры: природный кварц в исходном состоянии (а); природный кварц после термической выдержки 1173 К (б), полученный нанопорошок в исходном состоянии (с), нанопорошок после термической выдержки 1173 К (д)

Анализируя спектр полученного нанопорошка  $\text{SiO}_2$  (рис. 1с), видно, что происходит образование диффузного гало, характеризующее наличие аморфного  $\text{SiO}_2$ . Аналогичный аморфный пик с эквивалентным углом Брэгга в  $2\theta = 21.8^\circ$  получен при лазерной абляции и импульсного электронного испарения в работе [2]. В нашем случае доля аморфизации составила 66 %, параметры решетки соответствует ( $a = 4.8423 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4760 \text{ \AA}$ ), размер ОКР

17 нм. Кроме того, на рентгенодифракционном спектре нанопорошка присутствуют 2 пика, характерные для кристаллической формы  $\beta$ -кварца  $\text{SiO}_2$  ( $d = 0.335$ ;  $0.154$  нм), что свидетельствует об образовании высокодисперсной кристаллической структуры. Стоит отметить, что максимум диффузионного гало смещается в область характерную для  $\alpha$ -тридимит.

Для оценки аморфной фазы полученного нанопорошка  $\text{SiO}_2$  проведена повторная термическая выдержка при  $T_{\text{cal}} = 1173$  К с целью роста кристаллов и идентификации их, так как температура  $T_{\text{cal}}$  соответствует допустимому пороговому значению стабильного роста кристаллов в аморфизированной структуре образцов. Дальнейшее повышение температуры может привести к разложению сформированной кристаллической решетки.

Полученный рентгенодифракционный спектр (рис. 1d) указывает на формирование структуры соответствующей  $\alpha$ -тридимит с слабо интенсивными включениями  $\alpha$ -кварц  $\text{SiO}_2$ . Степень кристаллической нанопорошка после термической выдержки составляет 72 % с параметрами решетки,  $a = 7.0999$  Å,  $b = 7.0230$  Å,  $c = 6.9745$  Å, размер ОКР 62 нм.

Обобщая, полученные результаты рентгенодифракционной спектроскопии, можно записать следующую схему фазовых переходов и равновесий полиморфных модификаций  $\text{SiO}_2$  (рис. 2).

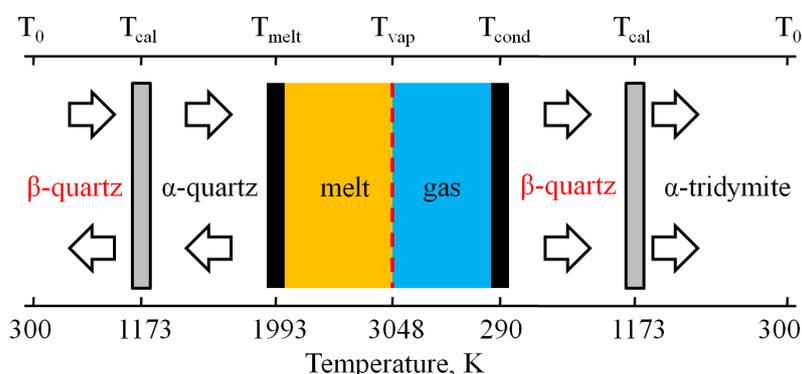


Рис. 2. Схема фазовых переходов и равновесий полиморфных модификаций  $\text{SiO}_2$

Рассматривая левую часть рис. 2, исходный природный  $\beta$ -кварц склонен, только к энантиотропному превращению, так как  $\beta$ -кварц обладает наиболее плотной структурой полиморфной модификации  $\text{SiO}_2$ . В тоже время на фазовый переход, существенное влияние оказывает зерновой состав материала. Наличие крупной фракции и слабо развитой поверхности исходных частиц, сопряжено с препятствием в стабилизации устойчивой тридимитной фазы. Это обусловлено нехваткой высокодисперсных включений на поверхности частиц, позволяющие осуществлять смачивание твердой фазы при термических напряжениях, соответствующих границам перехода и стабилизации слабоустойчивой фазы  $\alpha$ -тридимит.

Анализ правой части рис. 2, показывает, что при равных условиях термического воздействия  $\sim T_{\text{cal}}$  полученный нанопорошок порошок модификацией  $\beta$ -кварц, позволяет произвести стабилизацию и сохранить наличие фазового перехода в  $\alpha$ -тридимит модификацию  $\text{SiO}_2$ . Данный эффект достигается за счет высокой дисперсности и наличием связанных цепочек между наноразмерными частицами. Формируемые при конденсации цепочки в результате незначительного нагрева позволяют сформировать дисперсный слой, представленный  $\alpha$ -кварцем за счет высокого коэффициента поверхностного натяжения.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 20-79-10102.*

1. Abzaev Y. A., Volokitin G. G., Skripnikova N. K., Volokitin O. G., Shekhovtsov V. V. Investigation of the melting of quartz sand by low-temperature plasma // *Glass Ceram.* 2015, V. 72, no. 5-6, p. 225–227.
2. Il'ves V. G., Zuev M. G., Sokovnin S. Yu. Properties of Silicon Dioxide Amorphous Nanopowder Produced by Pulsed Electron Beam Evaporation // *Journal of Nanotechnology.* 2015, V. 2015, no. 8, Art. no. 417817, pp. 8.