

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием “Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2022 г. В. В. Шеховцов¹*, Н. К. Скрипникова¹, В. И. Верещагин²

¹Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная, 2, Томск, 634003 Россия

²Национально исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина, 43а, Томск, 634034 Россия

*e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 05.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований получения нанодispersного диоксида кремния из обогащенного кварцевого песка в среде термической плазмы. Методами РФА, ИКС, ПМЭ и ДТА установлены особенности фазовых переходов и морфологии наноразмерного диоксида кремния SiO₂. Показано, что влияние энергии термической плазмы на природный диоксид кремния β-кварц приводит к формированию слабо закристаллизованного наноразмерного диоксида кремния SiO₂, где связи Si–O в кремнекислородных тетраэдрах аморфной фазы аналогичны связям α-тридимита.

Ключевые слова: диоксид кремния, нанопорошок, плазма, фазовые переходы, морфология

DOI: 10.31857/S0132665121100590

Синтез и исследование наноразмерных тугоплавких оксидных порошков на сегодняшний день является актуальной задачей при прогнозировании характеристик материалов, получаемых на их основе. К настоящему моменту наиболее емким рынком производства наноразмерного порошка является выпуск диоксида кремния SiO₂. Данный наноразмерный порошок нашел свое применение при производстве конструкционных материалов [1] и покрытий [2]. Широкой материальной базой для производства наноразмерного SiO₂ может выступить природное сырье, обогащенное диоксидом кремния свыше 75 мас. %, например кварцевые пески и концентраты на его основе. Для эффективного получения на его основе нанодispersных продуктов, необходимо действие высокоэнергетической среды. Одной из технологий, позволяющих генерировать высокую концентрацию энергии, является применение термической плазмы. Использование конструктивно простого оборудования (плазмотрон) позволяет эффективно синтезировать нанодispersные частицы из тугоплавких неметаллических соединений (температурой испарения >3000 К) и применять их в различных отраслях промышленности.

Изменение фазового состава и формирование морфологии отдельных частиц в нанодисперсных системах является сложной задачей [3]. Одним из ключевых факторов является температура синтеза, влияющая на скорость фазовых превращений и морфологию частиц. В работах [4, 5] показано, что получаемый наноразмерный порошок SiO_2 из природного кварца по схеме “испарение–конденсация” является рентгеноаморфным со слабо интенсивной кристалличностью, представленной β -кварцем и α -квистаболитом. По-видимому, резкий процесс закалки парогазовой фазы способствует формированию аморфного диоксида кремния SiO_2 в форме тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ различной модификации с наличием химической связи $\text{Si}-\text{OH}$. В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния температурного фактора на фазовые переходы и морфологию наноразмерного диоксида кремния SiO_2 , полученного в среде термической плазмы.

Для получения оксидного нанопорошка SiO_2 применялся кварцевый песок (КП) – Туганское месторождение, Томск, Россия. Содержание диоксида кремния ~ 97 мас. %. Синтез нанопорошка проводился в плазмохимическом реакторе [6], включающем: электродуговой плазмотрон (катод) с выходным сечением сопла 8 мм; водоохлаждаемую цилиндрическую камеру ($h = 150$ мм, $r = 75$ мм), в основании которой установлен графитовый анод; систему подачи плазмообразующего газа (сжатый воздух) и охлаждающей жидкости к теплонапряженным элементам; источник питания с регулируемой силой тока от 5 до 160 А. Режимные параметры при проведении экспериментов соответствовали: сила тока 150 А, напряжение 110 В, расход плазмообразующего газа 20 л/мин, тепловое КПД 78%. Расчетная среднemasсовая температура генерируемой плазмы достигает 5400 К.

Для сравнения влияния температурного фактора на фазовые переходы и морфологию наноразмерного диоксида кремния SiO_2 проведена его изотермическая выдержка (муфельная печь СНОЛ 12/16) при температуре 1173 К в течение 1 ч, охлаждение образцов производилось со скоростью ~ 2.5 К/мин. Полученные и исходные образцы исследовались методами РФА, ИКС, ДТА, ПЭМ.

Результаты количественного РФА (дифрактометр XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с программным обеспечением POWDER CELL 2.4 и базой данных PDF 4+) представлены в табл. 1. Результаты качественного РФА представлен на рис. 1. По данным РФА, исходный фазовый состав КП представлен низкотемпературной модификацией β -кварц со степенью кристалличности 98% ($a = 0.491$, $c = 0.540$ нм, пространственная группа $P3_121$). При нагревании КП в исходном состоянии до температуры 1173 К осуществляется удаление изоморфных примесей и газожидкостных включений, при этом связи $\text{Si}-\text{O}$ не разрушаются (см. табл. 1). Также это подтверждается полученной кривой ДСК, из которой следует, что при температуре 847 К присутствует ярко выраженный эндоэффект ($\Delta m \sim 1\%$). Степень кристалличности составляет $\sim 82\%$ ($a = 0.492$, $c = 0.540$ нм, пространственная группа $P3_11$). Стоит отметить, что размер ОКР увеличивается, а степень кристалличности снижается. Увеличение ОКР достигается за счет энантиотропного процесса по схеме $\beta\text{-SiO}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-SiO}_2$ и снятием термических напряжений в твердофазном каркасе. Снижение кристалличности обусловлено образованием жидкофазных прослоек на поверхности частиц.

Полученный продукт конденсации (наноразмерный порошок) после воздействия термической плазмы характеризуется высоким содержанием аморфной фазы до 70%. Это связано с высокой скоростью охлаждения парогазовой смеси на водоохлаждаемых стенках реактора. Зарегистрированный слабо интенсивный пик на 26° соответствует высокотемпературной модификации α -кварц ($a = 0.492$, $c = 0.540$ нм, пространственная группа $P6_22$). При осаждении частиц на охлаждающиеся стенки реактора формируются области, где интенсивность закалки снижается за счет увеличения толщины слоя накопленного наноразмерного порошка SiO_2 , что создает условия для

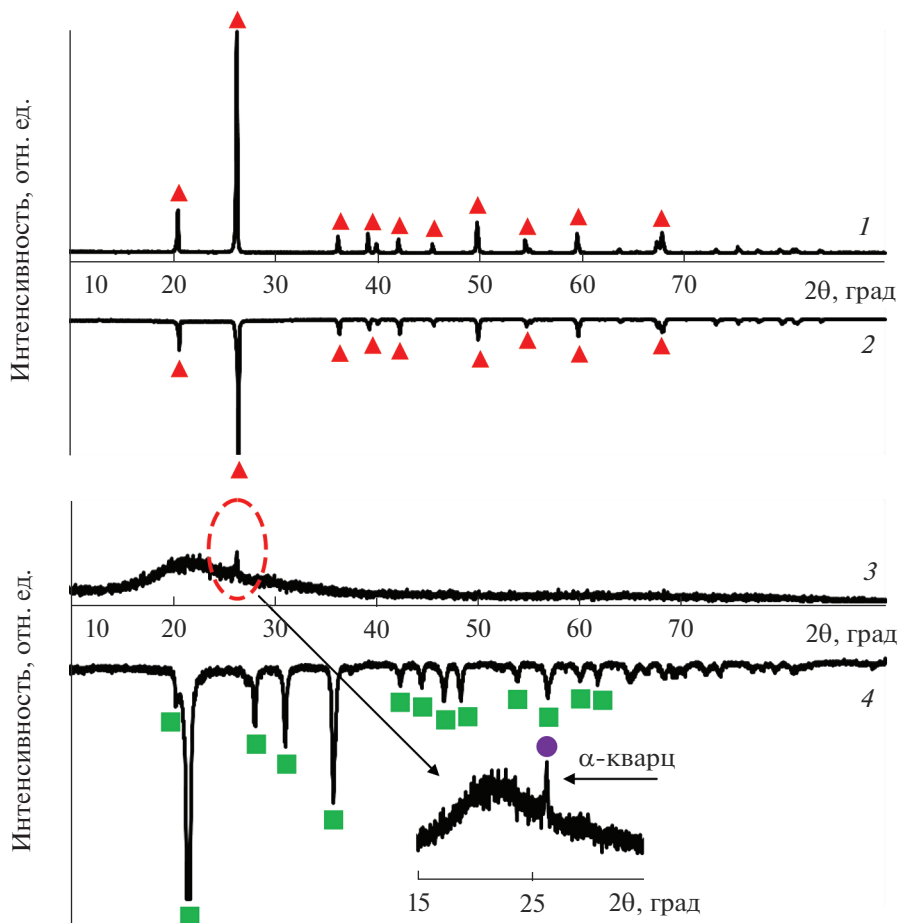
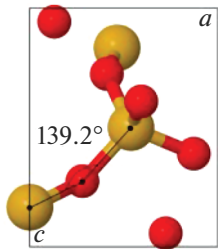
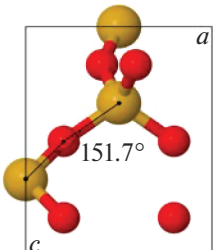
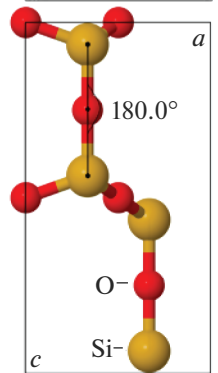


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы: 1 – КП в исходном состоянии (300 К); 2 – КП после изотермической выдержки (1173 К); 3 – наноразмерный порошок SiO_2 , полученный в среде термической плазмы (5000 К); 4 – наноразмерный порошок SiO_2 после изотермической выдержки (1173 К). \blacktriangle – фаза β -кварц, \bullet – фаза α -кварц, \blacksquare – фаза α -тридимит.

кристаллизации. Анализ исходного сырья и полученного наноразмерного порошка на его основе методом ИК-спектроскопии, позволил установить, что исходный материал характеризуется основными полосами поглощения 1087.2 и 1163.5 см^{-1} относящиеся к валентным колебаниям связи Si-O-Si (модификация α -кварц), а полученный наноразмерный порошок соответствует модификации α -тридимит с полосой 1105.4 см^{-1} . При анализе кривой ДСК установлено, что при температуре 673 К осуществляется потеря массы на $\sim 4\%$. Это объясняется образованием мостиков $\text{Si-OH} \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ в процессе строения кремнекислородного каркаса. Стоит отметить, что пик диффузионного гало находится от 21° до 23° , что характерно для фазы α -тридимит. Это подтверждается последующей изотермической выдержкой полученного наноразмерного порошка, где 71% кристаллической фазы представлен ромбическим α -тридимитом ($a = 0.711$, $b = 0.702$, $c = 0.698 \text{ нм}$, пространственная группа Fmm). Таким образом, вли-

Таблица 1. Влияние температурного фактора на фазовые изменения SiO₂

№	Фаза	Степень кристалличности	Температурный фактор, К	Параметры решетки, нм	ОКР, нм	Кристаллическая решетка
Обогащенный кварцевый песок						
1	β-к	~98%	300	$a = 0.491$ $c = 0.540$	50	
2	β-к	~84%	1173	$a = 0.492$ $c = 0.540$	130	
Наноразмерный диоксид кремния, полученный в среде термической плазмы						
3	α-к	~34%	5000	$a = 0.484$ $c = 0.548$	17	
4	α-т	~72%	1173	$a = 0.711$ $b = 0.702$ $c = 0.698$	62	

Примечание: к – кварц, т – тридимит

яние энергии термической плазмы на природный диоксид кремния β-кварц приводит к формированию слабо закристаллизованного наноразмерного диоксида кремния SiO₂, где связи Si–O в кремнекислородных тетраэдрах аморфной фазы аналогичны связям α-тридимита.

По данным ПЭМ (электронный микроскоп Philips CM 30) установлено, что полученный нанопорошок SiO₂ в исходном состоянии преимущественно состоит из сферических частиц полидисперсного состава (рис. 2а). Диаметр частиц находится в диапазоне от 10 до 150 нм, при этом встречаются единичные частицы диаметром 500 нм. Из морфологических особенностей отметим наличие округло-овальных, эллипсоидных и

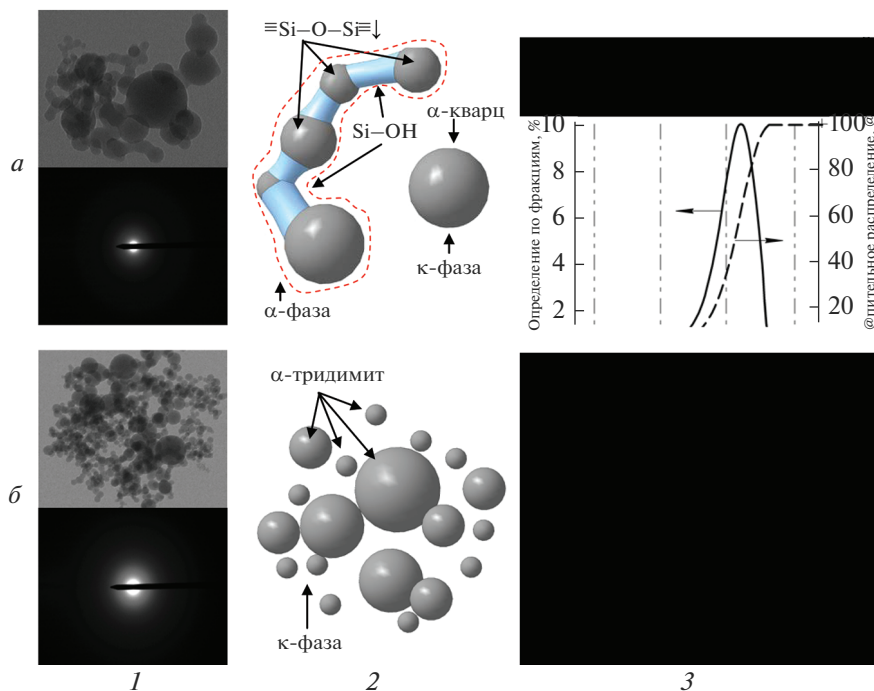


Рис. 2. Морфология и размер частиц: полученный наноразмерный порошок в среде низкотемпературной плазмы (а); наноразмерный порошок после изотермической выдержки 1173 К: 1 – ПЭМ изображения; 2 – физическая модель; 3 – распределение по размерам α -фаза – аморфная фаза, к-фаза – кристаллическая фаза (б).

спаянных частиц, при этом отсутствуют ярко выраженные контактные зоны (см. рис. 2а). Данные особенности характерны для частиц менее 80 нм. Частицы диаметром ~ 500 нм являются закристаллизованными и соответствуют высокотемпературному α -кварц (см. рис. 1, дифрактограмма 3). Повторная изотермическая выдержка до температуры 1173 К позволяет инициировать процесс кристаллизации, в котором за счет колебательных возбуждений, создаваемых в кремнекислородном каркасе и самих $[\text{SiO}_4]$ – тетраэдрах, происходит уплотнение решетки, при этом силы поверхностного натяжения стремятся уплотнить дефектные области и придать частицам сферическую форму (см. рис. 2б).

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы: влияние энергии термической плазмы на природный диоксид кремния β -кварц приводит к формированию слабо закристаллизованного наноразмерного диоксида кремния SiO_2 , где связи Si-O в кремнекислородных тетраэдрах аморфной фазы аналогичны связям α -тридимита. Таким образом, стоит учитывать данный факт при добавлении его в композиционные материалы и покрытия.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2020-0004 и гранта Президента РФ МК-66.2022.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang J., She W., Zuo W., Iyu K., Zhang Q. Rational application of nano- SiO_2 in cement paste incorporated with silane: Counterbalancing and synergistic effects // Cement and Concrete Composites. 2021. V. 118. P. 3169–3181.

2. *Ma Q., Izu N., Masuda Y.* High orderly nano-silica assembly and its application in synthesizing $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bilayer films // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 345. P. 22–30.
3. *Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н.* Влияние температуры на синтез наночастиц различной морфологии в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях // *Физ. и хим. стекла*. 2016. Т. 42. № 6. С. 815–818.
4. *Абзаев Ю.А., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П.* Моделирование структурного состояния аморфных фаз наноразмерного SiO_2 , синтезированного различными методами // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 9. С. 1850–1854.
5. *Труфанов Д.Ю., Завьялов А.П., Зобов К.В., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П.* Анализ изменения элементного примесного состава при получении нанопорошка диоксида кремния методом испарения электронным пучком // *Сибирский физический журн.* 2018. Т. 13. № 2. С. 53–60.
6. *Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Volokitin O.G.* Phase transitions in SiO_2 nanopowder synthesized by electric arc plasma // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2021. V. 49. № 9. P. 2618–2623.