2 ЦЗЧЦЧЦЪ ₽ Р Г Р ЦЧЦЪ ЦГ ЦЧР Р АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЯ ЖУРНАЛ

XXXI, № 8, 1978

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.284+542.65

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИИ

А. Г. БАЛЕКАЕВ, М. А. БАЛАЯН, С. А. ЛАГЛАГЯН, А. А. ПИЛОЯН н С. Г. БАБАЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 2 IX 1976

Исследована кристаллизационная способность двух разновидностей синтетической двуокиси кремния (СДК) квалификации «ос. ч.»: аморфной и «стекловидной», полученных на основе природного минерального сырья (диатомита). Показано, что кинетика кристаллизации СДК существенно меняется в зависимости от скорости термообработки. Образцы СДК подвергались спектральным, кристаллооптическим, термографическим и рентгенографическим исследованиям. Определены текстурные характеристики и стабильность структуры SiO₂ различных модификаций.

Рис. 5, табл. 4, библ. ссылок 9.

Среди материалов, создаваемых на основе кремнезема, особое место принадлежит кварцевому стеклу, обладающему комплексом ценных физико-химических свойств: термостойкостью, химической и радиационной стойкостью, прозрачностью в широком диапазоне длин волн, оптической и акустической однородностью, высокими электроизоляционными свойствами, упругостью и др. [1]. Непосредственное использование СДК для наплава кварцевого стекла специального назначения обычно затруднено вследствие ее аморфного состояния и относительно невысокого (250-300 г/л) насыпного веса [2]. Изучение условий получения однородного кристаллического материала особой чистоты из аморфной SiO₂ представляет большой научный и практический интерес, т. к. позволит значительно повысить качество кварцевого стекла из синтетической двуокиси кремния. Известно, что полнота протекания процессов кристаллизации в системе SiO₂ зависит от многих факторов (структуры, степени чистоты, дисперсности, содержания воды и др.), однако наиболее существенное влияние на кинетику полиморфных превращений оказывают температура и длительность нагрева, наличие примесей минерализаторов, а также текстурные и физико-химические свойства исходной SiO₂ [3].

Настоящая работа посвящена изучению кристаллизационной способности двух разновидностей SiO₂: аморфной и «стекловидной», полученных на основе природного минерального сырья (диатомита) (табл. 1), с целью получения безгидроксильного SiO₂ с достаточно плотной структурой частиц заданного размера.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Двуокись кремния марки «ос. ч.» аморфной модификации получали растворением первично обработанного соляной кислотой диатомита в растворе NaOH с последующей очисткой полученного щелочнокремнеземистого раствора (ЩКР) (SiO₂: Na₂O=1:1) активированным углем и осаждением раствором винной кислоты (ВКК). «Стекловидная» SiO₂ «ос. ч.» была получена из щелочно-кремнеземистых растворов с высоким силикатным модулем (SiO₂: Na₂O=3:1) осаждением винной кислотой (табл. 1).

Таблица І

ph. Mar	Содержание примесей, 10 ⁻⁶ масс. %															
Матернал	Fe	Cu	NI	v	Co	Cr	Мп	ТІ	РЪ	Mg	Са	Zr	Na	Al	сі–	SO42-
. Стекловид- ная SIO ₂ Аморфная SIO ₂	2 5	0,1 0,3	0,1	1	0,1	0,1 0,4	0,1 0,2	2	0,3 0,3	0,6 0,8	10 10	0,2 0,5	100 100	100 100	100 100	10 13

Результаты химико-спектрального анализа разновидностей SIO,

Из табл. 1. видно, что синтезированные из диатомита разновидности SiO₂ имеют высокую степень чистоты и по качеству не уступают кремнезему, полученному другими методами.

Для изучения кинетики полиморфных превращений в системс SiO₂ указанные разновидности кремнезема «ос. ч.», термообработанные в различных температурно-временных условиях, подвергались исследованиям текстурных и физико-химических свойств.

Истинную плотность образцов SiO₂ определяли пикнометрическим методом [4]. Кажущуюся плотность образцов определяли взвешиванием в ртути [5], удельный объем сорбирующих пор разновидностей SiO₂—весовым методом при выдержке до постоянной массы в парах смеси бензол-*н*-бутанол (20°) [6], удельную поверхность — методом тепловой десорбции аргона [7], показатель преломления—поляризационным ми-кроскопом МИН-8 в иммерсии.

Результаты исследований представлены на рис. 1, 2. Как видно из рисунков, сорбционные характеристики разновидностей SiO₂ в процессе дегидроксилирования заметно уменьшаются вследствие упорядочения структуры продукта. Электронографические, кристаллооптические и рентгенографические исследования показали, что кремнезем аморфной модификации в интервале 200 ≤ T ≤ 1000° не претерпевает структурных изменений. Последующая термообработка обезвоженного SiO₂ приво-

дит к сильному сжатию его каркаса (уплотнению), а также к спеканию за счет разрушения части пор и снижения удельной поверхности. Увеличение плотности и насыпной массы образцов с увеличением температуры и длительности нагрева обусловлено полиморфным превращением







Рис. 2. Зависныюсть текстурных характеристик "стекловидной" SiO₃ от режима терыообработки (время выдержки образцов при указанных температурах 5 час.): 1 — удельный объем пор (V, см³/г); 2 — истинная плотность (du, г/м³); 3 — насыпной вес (P, г/см³); 4 — показатель преломления (N): 5 — удельная поверхность (S, м²/г).

аморфного продукта в β-кристобалит, причем наблюдаемый фазовый переход в системе происходит при более низкой температуре (1100°), чем это следует из днаграммы состояния Феннера [8]. Этот факт, очевидно, связан с присутствием в SiO2 небольших количеств примеси натрия (0,001%), который, вероятно, ускоряет и облегчает процесс кристаллизации. Вместе с тем необходимо отметить существенные различия в поведении разновидностей SiO2 при кристаллизации, что обусловлено условнями получения продукта. Так, аморфная SiO2 при термообработке (t=200-900°, т=1-8 час.) распадается на отдельные куски неправильной формы, причем первоначальная форма геля не сохраняется. Повышение температуры до 1350° приводит к спеканию частиц SiO₂, которые измельчаются с большим трудом. В отличие от аморфной «стекловидная» SiO2 при кристаллизации сохраняет форму, первоначально приданную гелю, и легко измельчается. Согласно кристаллооптическим исследованиям разновидностей SiO2, показатель преломления N возрастает при дегидратации, однако значения N аморфной SiO2 несколько занижены (1,45-1,462) по сравнению со «стекловидной» (1,45-1,483 при термообработке З часа, 1,484-1,487-4-8 час.) (рис. 1,2). Подобное обстоятельство, по-видимому, связано с меньшей структурной упорядоченностью аморфной SiO2 по сравнению со «стекловидной» (рис. 3).

Количественное определение фазового состава SiO₂ на содержание рентгенографическим кристобалита проводилось и кристаллооптическим методами, а также методом ИК спектроскопии. Определение кристаллической фазы в SiO₂ методом ИК спектроскопии заключалось в использовании различий в ИК спектрах поглощения «стекловидной» и кристаллической модификаций SiO₂ в области основных Si-O колебаний. Съемка спектров производилась на ИКС-20 с использованием линз из KBr, NaCl и LiF. Предварительно была построена калибровочная кривая зависимости интенсивности полос поглощения от содержания кристобалита. Для построения графика был приготовлен ряд эталонов, представляющих собой смеси исходных модификаций SiO2. Смеси готовились в количестве ~ 300 мг. За 100% кристобалит была принята «стекловидная» SiO₂, термообработанная при 1350° в течение 22 час.. за 100% «стекловидную» фазу—SiO₂, термообработанная при 900° в течение З час. (рис. 4).

ИК спектры кристобалита, см⁻¹: 465 (деформац. колеб. связей Si-O); 1080 (валентн. колеб. связей Si-O в тетраэдрах SiO₄); 796 [внутренн. колеб. атомов Si и O в (SiO₄)⁴⁻], а также характерная для кристобалита полоса 620, соответствующая внешним колебаниям тетраэдра SiO₄ [9] (рис. 3). Предложенная методика дала возможность анализировать образцы SiO₂, содержащие не менее 10% кристобалита при средней относительной погрешности измерений = 5%.

Для получения дифрактограмм образцов SiO₂ использовался дифрактометр УРС-50И (излучение—FeKα, Ni—фильтр). Содержание кристаллической фазы в SiO₂ определялось по изменению интенсивности наиболее сильной линии β-кристобалита с межплоскостными расстоя-

ниями 4,02—4,04 Å в зависимости от содержания кристобалита. Ошибка метода составляет ~ 3%.



Рис. 3. Кинетические кривые кристаллизации "стекловидной" SiO₂. 1 — 1350, 2 — 1300, 3 — 1250, 4 — 1200°С.



Рис. 4. ИК спектры поглощения кристобалитизированного SiO₂. 1 — 1000°, $\tau = 6$ час., 2 — 1150°, $\tau = 6$ час., 3 — 1200°, $\tau = 6$ час., 4 — 1300°, $\tau = 6$ час.

Термографические исследования образцов SiO₂ с целью выявления температуры полиморфного α - β перехода проводились на высокотемпературном дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей при нагревании и охлаждении со скоростью 10 *град/мин*. На термограмме кристобалита наблюдается низкотемпературный эффект с максимумом ~ 270°, соответствующий полиморфному превращению $\alpha \neq \beta$ -кристобалит (рис. 5). Этот факт подтвержден методами рентгенографического и кристаллооптического анализов. Результаты расчета и индицирования рентгенограмм приведены в табл. 2, 3.

Следует отметить, что характер дифракционной картины β-кристобалита хорошо согласуется с результатами, приведенными в [2].



Рис. 5. Термограмма кристобалитизированного SiO₂. Т-кривая нагревания; Т'-кривая охлаждения; ДТА — дифференциальная кривая нагревания; ДТА' — дифференциальная кривая охлаждения.

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа кристобалитизированного SiO2

<i>d</i> , Å	4,43	4,03	3,13	2,83	2,73	2,48	2,11	2,02	1,93	1,87	1,69	1,61	1,49
J	5	10	4	4	3	5	2	3	3	4	2	2-3	2

Таблица	3
---------	---

Значения параметров кристаллической решетки β-кристобалита

Синго- ния	No. of	Параметры	ячейки, А	<β Si—O—Si	z		I, Å SIO	N	d, г/см ³ (20°)
	Пр. гр.	a	c			ρ, Ζ/СΜ3			
Тетраго- нальная	Д ₄ -Р4 <u>1</u> 2 <u>1</u> 2	4,975 (1300°, 6 ч) 4,966 (1200°, 6 ч) 4,976 (1350°, 6 ч)	6,924 (1300°, 6 ч) 6,944 (1200°, 6 ч) 6,928 (1350°, 6 ч)	150°	4	2,485- 2,330 (1200- 1350°)	1.60	$1,487 (n_0) 1,484 (n_g)$	2,32- 2,33

Таблица 4

Значения кинетических констант

Тем	пература	Пернод обра:	кристалло- зования	Коэффициент скорости кристаллообразования			
t, °C	104/T	τ	log 1/T	K	log K		
1150	7,05	287	2,46	1,46.10-2	-1.835		
1200	6,80	82	-1,92	2,60.10-2	-1.570		
1250	6,60	26,1	-1,42	4.75.10-2	-1.320		
1300	6,40	8,9	-0,95	6,42.10-2	-1.090		
1350	6,20	3,29	-0,52	13,3 .10-2	-0,870		

По вычисленным константам табл. З строилась зависимость логарифма обратной величины периода зародышеобразования (log l/т) и скорости роста зародышей кристобалита (log K) от обратной величины абсолютной температуры (l/T), из которой вычислены энергии активации как для процесса кристаллообразования (E=97,8 ккал/моль), так и для процесса роста зародышей кристобалита (E=50,2 ккал/моль).

ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԴԻՕՔՍԻԴԻ ՏԱՐԲԵՐ ՁԵՎԱՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

U. 9. PULO4UD4, U. U. PULUSUU, U. 2. LU4LU4SUU, 2. 2. 4PLU8UU L U. 9. PUPUSUU

Հնտազոտված է բնական հումքից (դիատոմիտից) սինթետիկ ճանապարհով ստացված հատուկ մաքրության սիլիցիումի դիօքսիդի ամորֆ և «ապակենտման» ձևափոխությունների բյուրեղացման ընդունակությունը։ Ցույց է տրված, որ ՍԴԿ-ի բյուրեղացման կինետիկան Լական փոփոխությունների է ենթարկվում կախված ջերմամշակման արագությունից։ ՍԴԿ-ի նմուշները ենթարկվել են՝ ԻԿ սպեկտրալ, բյուրեղաօպաիկ, թերմոգրաֆիկ և ռենտգենակառուցվածքային հետազոտությունների։ Որոշված են ՍԴԿ-ի տարբեր ձևափոխությունները, տեքստուր բնութագրերը և կառուցվածքի կայունությունը։

INVESTIGATION OF THE CRYSTALLIZATION PROCESS OF DIFFERENT MODIFICATIONS OF SILICON DIOXIDE

A. G. BALEKAYEV, M. A. BALAYAN, S. H. LAGLAGIAN, H. H. PILOYAN and S. G. BABAYAN

The crystallizing ability of two varieties of synthetic silicon dioxide (amorphous and vitrous) of special purity has been studied. These varieties of synthetic silicon dioxide have been obtained on the basis of diatomite.

It has been shown that the crystallization kinetics of synthetic silicon dioxide undergoes essential changes depending on the speed of thermal treatment. Samples of synthetic silicon dioxide have been subjected to spectral, crustallooptical, thermographical, and X-ray structural investigations.

The texture characteristics and structure stability of various modifications of synthetic silicon dioxide have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Прянишников, ЖВХО, 20, 2, 206 (1975).

2. В. П. Прянишников, Система кремнезема, Изд. литер. по стр-ву, Л., 1971.

- С. П. Глаголев, Кварцевое стекло, его свойства, производство и применение, М., Госхимиздат, 1934.
- 4. Справочник по производству стекла, 1, Госстройиздат, М., 1963.
- 5. А. И. Растрененко, Зав. лаб, 21, № 5-8, 1955.
- И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Силикагель, его получение, свойства в применение, Изд. «Наукова думка», Киев, 1973.
- Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, Изд. «Наука», Новосибярск (Свбирское отделение), 1965.
- C. N. Fenner, The Stability Relation of the Silica Minerals. Amer. Journ. Sci., 4, vol. 36, No 214, 1913.
- 9. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов, под. ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 33, 36.