

УДК 666.9-122:543.421/.424+666.112.92:548.735.44

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТОБАЛИТИЗАЦИИ СИНТЕТИЧЕСКОЙ КВАРЦЕВОЙ КРУПКИ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2025 Д. В. Пьянков^{1, *}, А. В. Фофанов^{1, 2, **},
К. Н. Генералова¹, Н. А. Медведева²

¹Пермская научно-производственная приборостроительная компания,
614007, Россия, Пермь, ул. 25 Октября, 106

²Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614068, Россия, Пермь, ул. Букирева, 15

*e-mail: pyankov12@inbox.ru

**e-mail: fofanov.anton2019@gmail.com

Поступила в редакцию 06.06.2024

После доработки 24.10.2024

Принята к публикации 27.02.2025

В работе представлена методика определения степени кристобалитизации синтетической крупки диоксида кремния особой чистоты, полученной из тетраэтоксисилана по золь-гель-технологии, методом ИК-Фурье-спектроскопии с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения. Представлены результаты измерения степени кристобалитизации синтетической крупки диоксида кремния особой чистоты производства ПАО ПНППК. Показана линейная зависимость степени кристобалитизации от размера зерен кристобалитной крупки.

Ключевые слова: синтетическая крупка диоксида кремния, диоксид кремния особой чистоты, кристалличность, степень кристобалитизации, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665125010055, EDN: EAOAMW

ВВЕДЕНИЕ

Производство высокочистого синтетического кварцевого стекла занимает важную роль в промышленности. Такое кварцевое стекло имеет существенную особенность, а именно оно производится из особо чистых материалов [1]. Синтетическое кварцевое стекло имеет широкий спектр применения. К примеру, его используют для оптики и квантовой электроники [2], в производстве волновых твердотельных гироскопов, где кварцевое стекло выполняет роль резонатора [3, 4], и акселерометров, где в качестве чувствительного элемента используется кварцевый вейфер [5].

Более распространенная область применения кварцевого стекла – это волоконная оптика [6]. Для изготовления оптических волокон необходимо использовать кварцевое стекло с минимальным содержанием ОН-групп [7, 8]. Для получения кварцевого стекла с низким содержанием ОН-групп в качестве сырья

используется кристаллическая кварцевая крупка (кристобалит), получаемая с помощью высокотемпературной обработки [9, 10] или при использовании катализаторов [11, 12].

При плавке кварцевой крупки важным параметром технологического процесса является определение степени кристобалитизации, которую часто определяют методом количественного рентгенофазового анализа (РФА) [13–15]. Рентгенофазовый анализ наиболее эффективен при строгой периодичности и однородности ячеек кристаллической структуры, так как получаемое распределение атомов в элементарной ячейке является результатом усреднения по весьма большому их числу. При этом стоит отметить, что усреднение данных в РФА достоверно не позволяет определить наличие локальных областей аморфной фазы в кварцевой крупке, находящейся в глубине каждой отдельной крупки [16]. Для достоверного определения аморфного гало требуется дополнительная подготовка образца к проведению измерения методом РФА, а именно необходимо четко разделить кристаллическую и аморфную фазу в диоксиде кремния. Для разделения кристаллического состояния и аморфного используют метод растирания исследуемого образца [17]. Также для определения степени кристобалитизации методом РФА необходима калибровка по образцам с известным содержанием кристаллической фазы [18–20] для последующего определения степени кристобалитизации исследуемых образцов.

Помимо рентгенофазового анализа для изучения структуры материала используют метод ИК-Фурье-спектроскопии [21–25]. В работе [24] исследовали различные кристаллы природного и синтетического кварца. Перед измерением ИК-спектра образцы растирали в ступке до фракции < 2 мкм и смешивали с порошком KBr с последующим прессованием в таблетку и измерениями на ИК-спектрометре. Авторами было показано, что метод измерения степени кристалличности ИК-спектроскопией хорошо согласуется с методом рентгенофазового анализа. О корреляции результатов между ИК-Фурье и РФА отмечалось и в других работах [18, 25].

В случае непрозрачных материалов, метод ИК-Фурье-спектроскопии позволяет работать в режиме диффузного или нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), что широко применяется при исследовании различных твердых материалов [26, 27]. Такие особенности делают метод ИК-Фурье-спектроскопии с приставкой НПВО более экспрессным, чем традиционные методы с прессованием образца в таблетку с KBr.

Целью данной работы является апробация методики определения степени кристобалитизации синтетической кварцевой крупки особой чистоты, полученной по золь-гель-технологии производства ПАО ПНППК, методом ИК-Фурье-спектроскопии с приставкой НПВО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовались шесть образцов кварцевой крупки синтетического диоксида кремния особой чистоты (СДК) фракции 79–350 мкм производства ПАО ПНППК. Синтетический диоксид кремния получали путем гидролиза тетраэтоксисилана по золь-гель-технологии с последующей термической обработкой при 1200 °С с целью удаления остаточных ОН-групп. Образец СДК, обработанный при температуре 1200 °С являлся полностью аморфным (рентгеноаморфный). Для получения кристаллической модификации (высокотемпературный кристобалит) рентгеноаморфный СДК подвергался температурной обработке в области

1600–1700 °С в вакуумно-компрессионной термокамере. Характеристики исследуемых СДК (аморфного и кристобалита) представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, все образцы схожи по своим физическим свойствам.

Степень кристобалитизации СДК измеряли на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS50 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне волновых чисел от 1500 до 400 см^{-1} с разрешением 4.0 см^{-1} .

Измерение ИК спектра на приставке НПВО строится на нарушенном полном внутреннем отражении от измеряемого образца, которое обеспечивает находящийся в оптической схеме кристалл алмаза. Оптическая схема измерения на приставке НПВО представлена на рис. 1.

Перед измерением ИК-спектра образец СДК 2 помещали на предметный столик и зажимали прижимным механизмом 1, после чего проходило измерение ИК-спектра образца СДК. Из ИК-спектра исследуемого образца вычитался ИК-спектр атмосферы при нормальных условиях (температура окружающей среды $T = (22 \pm 1)^\circ\text{C}$, влажность $f = (22 \pm 1)\%$).

Таблица 1. Характеристики СДК

Характеристика	№ образца		
	1 (эталон)	2–5 (кристобалит)	6 (аморфный)
Плотность, г/см^3	2.21 ± 0.01	2.21 ± 0.01	2.21 ± 0.01
Насыпная плотность, г/см^3	1.21 ± 0.02	1.21 ± 0.02	1.23 ± 0.03
Удельная площадь, $\text{м}^2/\text{г}$	0.19 ± 0.02	0.19 ± 0.02	0.22 ± 0.03

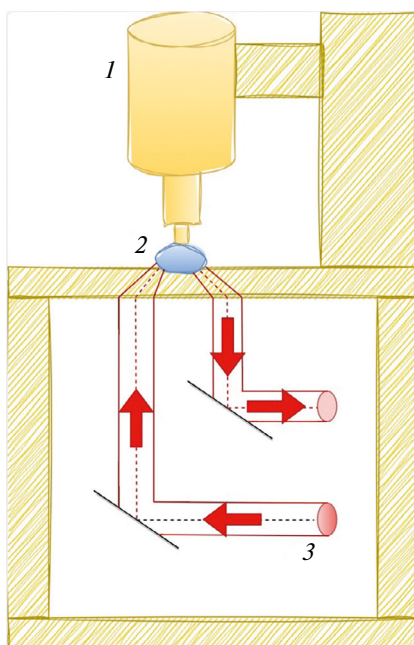


Рис. 1. Оптическая схема приставки НПВО: 1 – прижимной механизм, 2 – исследуемый образец, 3 – ИК-излучение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения степени кристобалитизации методом РФА, как и методом ИК-Фурье-спектроскопии необходимо наличие эталонного образца, который имеет 100%-ную степень кристобалитизации. Так, для выбора эталонного образца был подготовлен шлиф образцов СДК для исследования на сканирующих электронных микроскопах Tescan Vega 3, Tescan Mira 3 (рис. 2). Известно, что процесс кристобалитизации начинается с поверхности и в дальнейшем занимает весь объем кварцевой крупки [20]. Поэтому для исследования процесса кристобалитизации в объеме шлиф с образцом СДК подвергали предварительной шлифовке.

При сравнении образцов № 1 и 5 (см. рис. 2.) хорошо видно, что весь объем образца № 1 занят кристобалитом, когда в образце № 5 толщина кристобалитного слоя составляет ~25 мкм. Следовательно, по данным СЭМ качественно можно судить, что образец № 1 имеет 100%-ную степень кристобалитизации. Также была измерена дифрактограмма (рис. 3) после измельчения данного образца в агатовой ступке до фракции менее 55 мкм. Измельчение необходимо, чтобы с большей вероятностью зафиксировать аморфную фазу в образце, если таковая присутствует.

По рис. 3 видно, что в области двойного угла 25.5° присутствует только рефлекс кристаллической фазы, с отсутствием аморфного гало. Следовательно, по данным РФА данный образец также имеет 100%-ную степень кристобалитизации. Для последующих расчетов степени кристобалитизации методом ИК-спектроскопии был выбран образец № 1 в качестве эталона кристобалита. Данный образец выбран за эталонный на основании результатов СЭМ и РФА. ИК-спектр данного образца показан на рис. 4.

По рис. 4 видно, что представляющие интерес полосы поглощения приходятся на значение волновых чисел 622 и 1093 см^{-1} с дуплетом в области 1070 см^{-1} . Поглощение в области от 1000 до 1200 см^{-1} характерно для всех модификаций SiO_2 (аморфный, кристобалит, тридимит и т. д.). Наличие дуплета в данной области характеризует кристаллическую фазу СДК (в данном случае – это α -кристобалит диоксида кремния [28–30]). Полоса поглощения, приходящаяся на 622 см^{-1} , которая

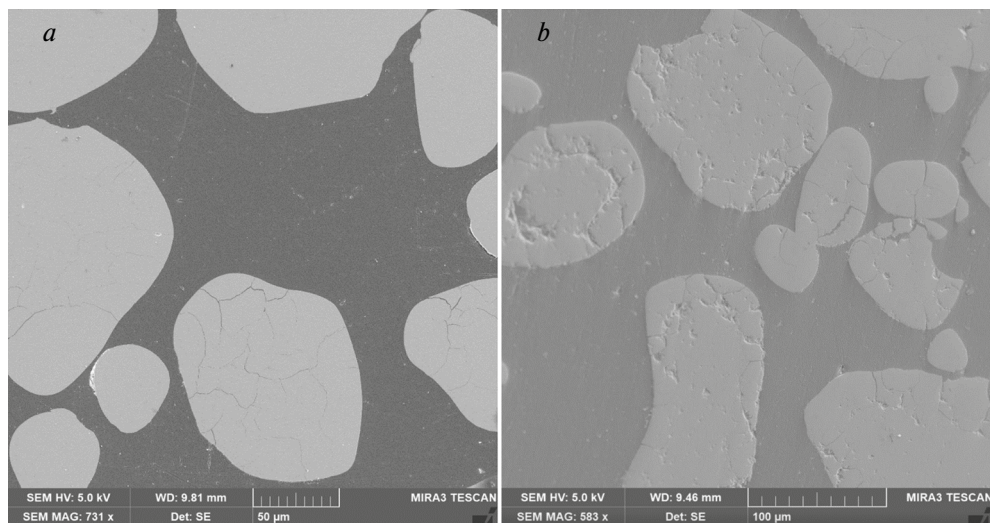


Рис. 2. Шлифованная поверхность СДК образцов № 1 (а), 5 (б).

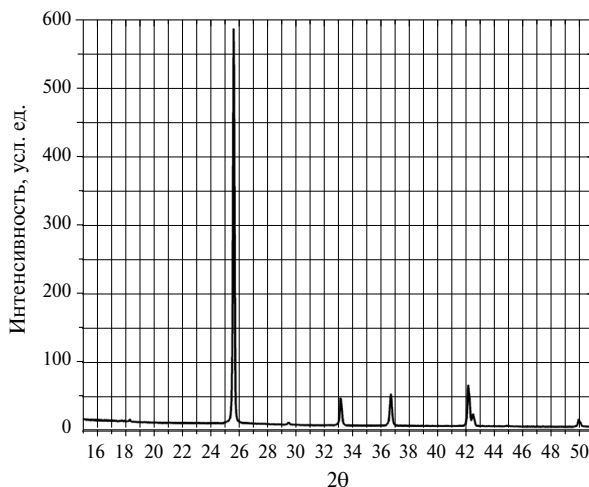


Рис. 3. Дифрактограмма измельченного образца № 1.

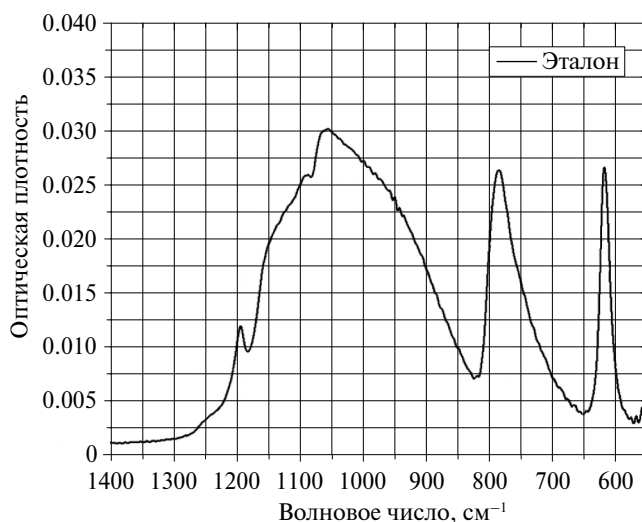


Рис. 4. ИК-спектр эталонного СДК.

соответствует колебаниям связей $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$, характерной для α -кристобалита, сравнима по высоте с полосой поглощения на 1093 см^{-1} , характерной для всех фаз диоксида кремния. Данный факт также подтверждает верность выбора эталонного образца. Поглощение в области от 800 до 700 см^{-1} связаны с колебаниями связанных SiO_4 тетраэдров (валентные симметричные колебания связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). Пик с максимумом 1195 см^{-1} связан с антисимметричными колебаниями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ связей [31].

Были измерены также ИК-спектры образцов СДК (рис. 5). Полученные ИК-спектры не имели существенных различий, за исключением образца № 6, у которого пик в 622 см^{-1} и дуплет в области полосы поглощения $1000-1200\text{ см}^{-1}$ отсутствовали. Как было отмечено, наличие полосы поглощения в области 622 см^{-1} свидетельствует о присутствии кристаллической фазы α -кристобалита, следовательно, образец № 6 – аморфный СДК.

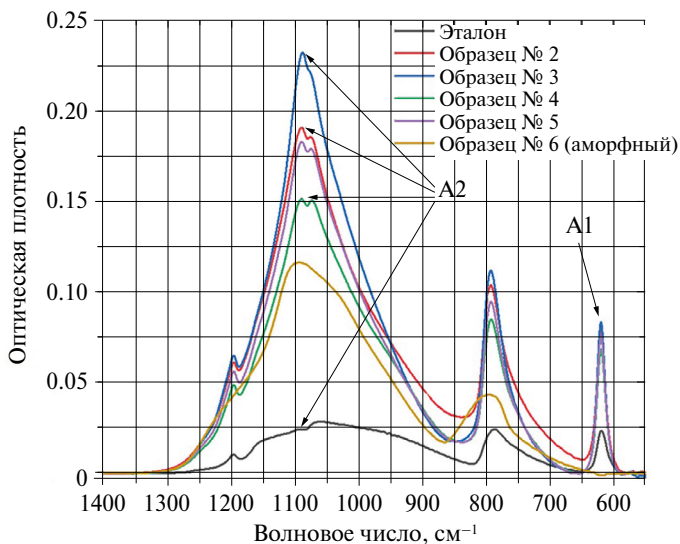


Рис. 5. ИК-спектры образцов, измеренные на приставке НПВО.

Предложенная методика определения степени кристаллитизации методом ИК-спектроскопии строится на расчете отношения доли кристаллита, приходящейся на общее содержание всех фаз диоксида кремния по формуле (1)

$$A_0 = A_1/A_2, \quad (1)$$

где A_0 – отношение доли кристаллита, приходящейся на общее содержания кварца; A_1 – высота пика в области 622 см^{-1} в единицах “оптическая плотность – волновое число”; A_2 – высота пика в области 1093 см^{-1} в единицах “оптическая плотность – волновое число”.

Далее проводится расчет степени кристаллитизации по формуле (2)

$$\alpha = \alpha_{\text{эт}} A_0/A_{\text{эт}}, \quad (2)$$

где α – степень кристаллитизации СДК, %; $\alpha_{\text{эт}}$ – степень кристаллитизации эталона ($\alpha_{\text{эт}} = 100\%$); $A_{\text{эт}}$ – отношение доли кристаллита эталонного образца, приходящейся на общее содержание кварца.

По изложенной методике была измерена степень кристаллитизации образцов СДК (табл. 2). Погрешность измерения степени кристаллитизации не превышала 2%. Методика носит сравнительный характер, в связи с этим необходима дополнительная калибровка по эталонному образцу СДК со степенью кристаллитизации 100%.

Таблица 2. Результаты измерения степени кристаллитизации СДК

№ образца	Степень кристаллитизации, %
1	100
2	39
3	35
4	33
5	30
6	0 (аморфный)

В работе [21] было выяснено, что халцедоны состоят из блоков-кристаллитов, размер которых связан с индексом кристалличности (чем больше кристаллит, тем выше индекс кристалличности). В нашем случае поверхность кристобалита покрыта трещинами, которые образуют своеобразные зерна. С целью исследования взаимосвязи степени кристобалитизации от размера зерен было проведено исследование линейных размеров кристобалитных зерен образцов СДК на сканирующем электронном микроскопе (рис. 6) при увеличении в диапазоне $\times 240$ – $\times 510$. Для измерения среднего диаметра кристаллического зерна воспользовались ГОСТ 5639-82, причем оценивали равноосные зерна. Для наглядности на рис. 7 показаны зерна при большем увеличении.

Из рис. 6 хорошо видно: чем меньше линейный размер зерен, тем меньше степень кристобалитизации. Был построен график зависимости степени кристобалитизации от среднего размера зерна (рис. 8).

По рис. 7 также замечено, что линейная аппроксимация не выходит из нуля. Вероятно, данное поведение связано с тем, что начальный рост зерна в аморфном СДК происходит не по линейной зависимости. При переходе из аморфного СДК в кристобалит образование зерна происходит с высокой скоростью и при определенной температуре выходит на постоянную скорость образования зерна, поэтому на графике мы видим линейную зависимость в степени кристобалитизации от 30 до 100%. В подтверждение данного утверждения требуется более глубокое изучение образования кристобалита СДК.

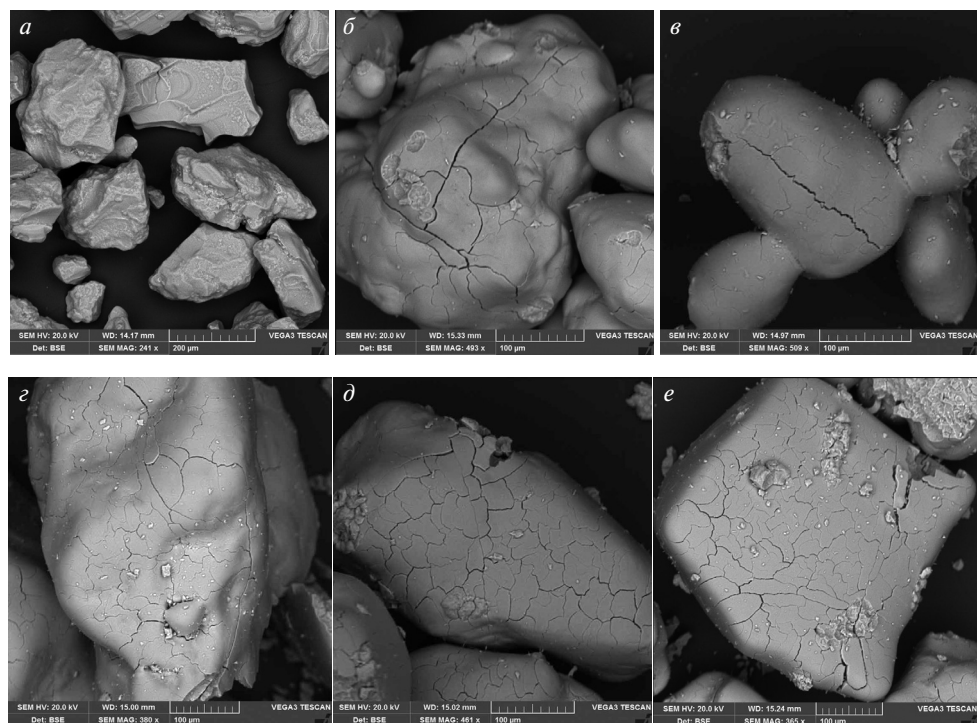


Рис. 6. Внешний вид СДК, где *a* – аморфный, *б* – кристобалит (100%), *в* – кристобалит (39%), *г* – кристобалит (35%), *д* – кристобалит (33%), *е* – кристобалит (30%). Увеличение: $\times 240$ – аморфный (*a*), $\times 493$ – кристобалит (*б*), $\times 509$ – кристобалит (*в*), $\times 380$ – кристобалит (*г*), $\times 461$ – кристобалит (*д*), $\times 365$ – кристобалит (*е*).

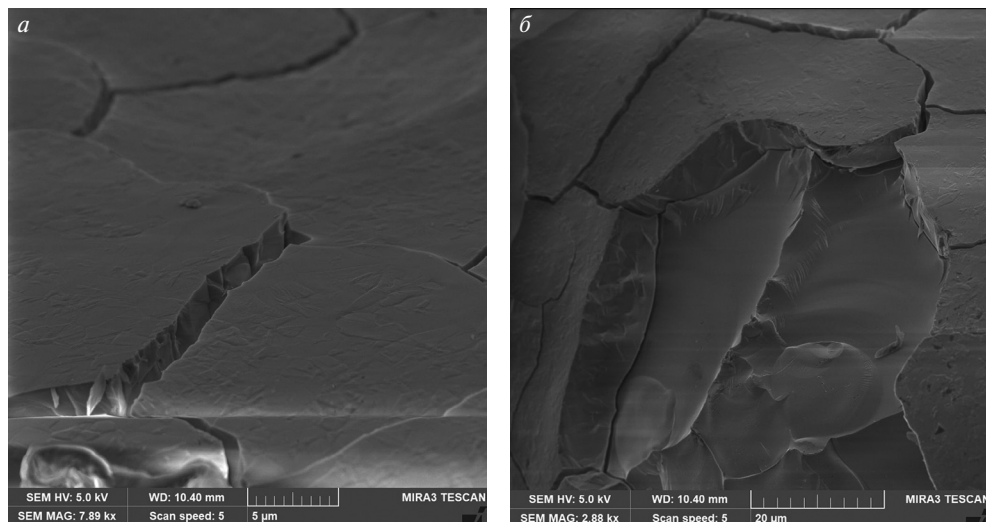


Рис. 7. Кристобалитные зерна при увеличении $k \times 7.89$ (а) и $k \times 2.88$ (б)

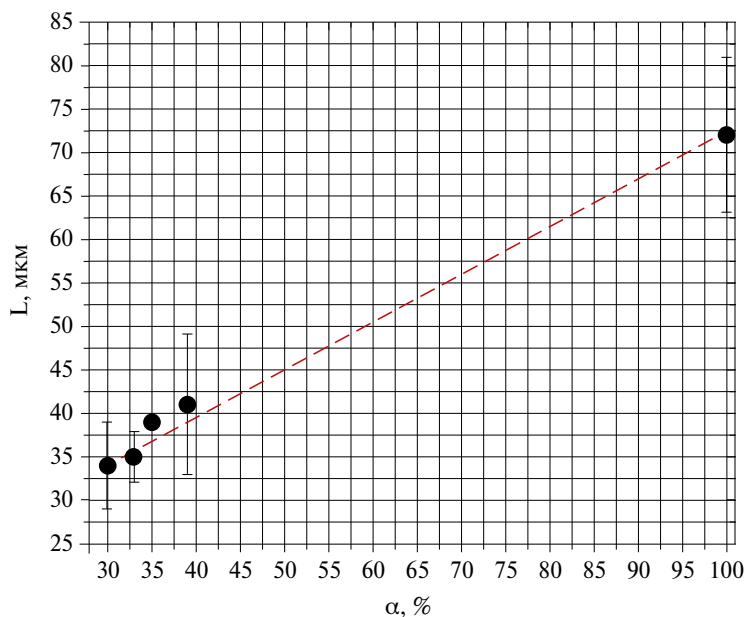


Рис. 8. Зависимость среднего размера зерна СДК от степени кристобалитизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования было показано, что измерение степени кристобалитизации особо чистой синтетической кварцевой крупки методом ИК-спектроскопии возможно на приставке нарушенного полного внутреннего отражения. Измерена степень кристобалитизации синтетической кварцевой крупки особой чистоты, полученной из тетраэтоксисилана по золь-гель-технологии производства ПАО ПНППК. Измеренная степень кристобалитизации находится в диапазоне от 30 до

100%. Средний линейный размер зерна для кристобалита, который имеет 100%-ную степень кристобалитизации, составил 72 ± 9 мкм. Показана линейная зависимость линейных размеров кристобалитных зерен от степени кристобалитизации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Быков В.Н.* Кварц и кварцевое стекло для микроэлектроники и волоконной оптики. Минералы: строение, свойства, методы исследования. 2009. № 1. С. 18–20.
2. *Подденежный Е.Н., Плещ Б.В., Капшай М.Н.* Золь-гель синтез фторированных гелей и обезвоженного кварцевого стекла для оптики и квантовой электроники. Перспективные материалы. 2000. № 4. С. 34–40.
3. *Целикин К.Д., Маркелов М.К.* Волновой твердотельный гироскоп и его система управления. Вестник Пензенского государственного университета. 2022. № 4(40). С. 109–118.
4. *Лунин Б.С., Лопатин В.М.* Поверхностное внутреннее трение в высокодобротных резонаторах из кварцевого стекла. Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 658–665.
5. *Денисов С.Ю., Акилин В.И.* Технологические методы повышения точностных характеристик кварцевых акселерометров. Труды МИЭА. Навигация и управление летательными аппаратами. 2016. № 15. С. 17–31.
6. *Сидоров А.И., Никоноров Н.В.* Материалы и технологии волоконной оптики: специальные оптические волокна. Санкт-Петербург, 2009. 130 с.
7. *Bogdanov A.G., Dianov E.M., Kornienko L.S., Nikitin E.P., Rudenko V.S., Rybalovskii A.O., Chernov P.V.* Hydroxyl-free quartz glass for low-loss fiber optical waveguides and its comparative radiation-optical properties. Soviet Journal of Quantum Electronics. 1977. Vol. 7. № 5. P. 558–662.
8. *Дейнекина Н.А., Кравченко О.В., Коростелева И.А.* Затухание в оптическом волокне. Бюллетень научных сообщений. 2019. № 24. С. 53–58.
9. *Wisniewski W., Berndt S., Müller M., Rüssel C.* Stress induced texture formation in surface crystallized SiO₂ glass. CrystEngComm. 2013. № 15. P. 2392–2400.
10. *Балекаев А.Г., Балаян М.Ф., Лаглаян С.А.* Исследование процесса кристаллизации двуокиси кремния различных модификаций. Неорганическая и аналитическая химия. 1978. Т. XXXI. № 8. С. 589–596.
11. U.S. patent. № 5.154.905. Oct.13, 1992. Method for producing unsintered cristobalite particles. Oshima Iwao, Orii Koichi, Watanabe Naotake, Yamaguchi Yasumasa. United States Patent № 5.154.905 / Oshima Iwao, Orii Koichi, Watanabe Naotake, Yamaguchi Yasumasa.
12. Патент РФ № 2692391. 24.06.2019. Способ создания особо чистой крупки кристобалита. Бюл. № 18. Насыров Р.Ш, Бодунов Б.П., Зайнуллина Р.Т.
13. *Chukhchin D.G., Malkov A.V., Tyshkunova I.V., Mayer L.V. and Novozhilov E.V.* Diffractometric Method for Determining the Degree of Crystallinity of Materials, Diffraction and Scattering of ionizing Radiations. 2016. Vol. 61. P. 371–375.
14. *Murata K.J., Norman M.B.* An index of crystallinity for quartz. American Journal of Science. 1976. V. 276. P. 1120–1130.
15. *Marinoni N., Maarten A.T.M.* Broekmans. Microstructure of selected aggregate quartz by XRD, and a critical review of the crystallinity index. Cement and Concrete Research. 2013. V. 54. P. 215–225.
16. *Чукин Г.Д.* Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, ООО “Принта”, 2008. 172 с.

17. *Madsen I.C., Scarlett N.V.Y., Kern A.* Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction. *Z. Kristallogr.* 2011. V. 226. P. 944–955.
18. *Фирсова М.А., Еремяшев В.Е., Быков В.Н.* Определение степени кристобалитизации сырья для наплава особо чистого кварцевого стекла // *Минералогия Урала – 2003: материалы IV Всероссийского совещания (25–30 августа 2003 года). Миасс, 2003. Т. II: Минералы месторождений и руд Урала. Физика минералов.* С. 254–260.
19. *Dapiaggi M., Pagliari L., Pavese A.* The formation of silica high temperature polymorphs from quartz: Influence of grain size and mineralising agents. *Journal of the European Ceramic Society.* 2015. V. 35. P. 4547–4555.
20. *Pagliari L., Dapiaggi M., Pavese A., Francescon F.* A kinetic study of the quartz-cristobalite phase transition. *Journal of the European Ceramic Society.* 2013. V. 33. P. 3403–3410.
21. *Плюснина И.И.* Исследование структурной неупорядоченности халцедонов методом инфракрасной спектроскопии. *Докл. АН СССР.* 1978. Т. 240. № 4. С. 839–842.
22. *Аликина Ю.А., Голубева О.Ю.* Анализ степени кристалличности алюмосиликатов подгруппы каолинита по данным ИК-спектроскопии. *Физика и химия стекла.* 2023. Т. 49. № 6. С. 700–705.
23. *Bhaskar J. Saikia, Parthasarathy G., Sarmah N.C.* Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO₂ based rocks. *Bull. Mater. Sci.* 2008. Vol. 31. № 5. P. 775–779.
24. *Коровкин М.В., Ананьева Л.Г., Анциферова А.А.* Оценка степени преобразования кварцитов методом инфракрасной спектроскопии. *Известия Томского политехнического университета.* 2012. Т. 320. № 1. С. 16–18.
25. *Коровкин М.В., Ананьева Л.Г., Жерлицын А.А. Кондратьев С.С., Савинова О.В., Курская В.С.* Оценка степени кристалличности кварцевого сырья. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* 2023. Т. 334. № 8. С. 59–67.
26. *Деев И.А., Бурындин В.Г., Ельцов О.С.* Исследование возможности применения данных НПВО ИК-Фурье-спектроскопии для оценки степени кристалличности полиэтилена // *Вестник Казанского технологического университета.* 2011. № 1. С. 90–98.
27. *Буланов В.М., Казанцева И.Л.* Применение метода НПВО ИК-спектроскопии в диагностике ювелирных камней. *Теория и практика судебной экспертизы.* 2022. Т. 17. № 4. С. 18–23.
28. *Балакирев В.Г., Киевленко Е.Я., Никольская Л.В., Самойлович М.И., Хаджи В.Е., Цинкобер Л.И.* Минералогия и кристаллофизика ювелирных разновидностей кремнезема. М.: Недра, 1979. С. 15.
29. *Силинь А.Р., Трухин А.Н.* Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Рига: Зинатне, 1985. 244 с.
30. *Scott J.F., Porto S.P.S.* Longitudinal and transverse optical lattice vibrations in quartz // *Phys. Rev.* 1967. V. 161. P. 903–910.
31. *Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю.* Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия кристаллов: учебное пособие. М.: МГУ, 2008. 98 с.