

УДК 538.911

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КВАРЦЕВОГО КВ КРЕМНЕЗЁМА

Брызгалов А.Н., Долапчи С.М., Пихуля Д.Г., Живулин Д.Е., Zubov M.C.

*Челябинский государственный педагогический университет,
Челябинск, e-mail: nauka.dsm2010@mail.ru*

Впервые в научной литературе показана взаимосвязь фазовых переходов с изменениями в структурах стекла, соответствующих каждой фазе. Основу кварцевого стекла составляют тетраэдры кварца – SiO_4 , которые могут иметь пять типов, в зависимости от количества мостиковых и концевых связей. Они составляют основу глобул – микроструктур. Эксперимент проводился методом комбинационного рассеяния света с помощью полупроводникового лазера с длиной волны 472,85 нм. В период образования силоксановых связей [2] происходит процесс полимеризации, с формированием линейных и кольцевых структур, что ведёт к упрочнению поверхности изделий из кварцевого стекла. Наибольшей прочности стекло достигает при отжиге в диапазоне температур 950–1080°C. В этот период, в процессе охлаждения, размер глобул достигает минимальных размеров, что влечёт за собой упрочнение поверхности стекла [4, 5]. Размер глобул влияет на качество обрабатываемой поверхности, так как при механической обработке происходит разрыв связей между глобулами как менее прочных. Целью данной работы является практическое обоснование возможности образования качественной поверхности изделий из кварцевого стекла, пригодных для создания высокочастотных механических генераторов, используемых в гироскопических системах летательных аппаратов. Многолетняя работа в этом направлении проводилась авторами на заводе «Медикон» в г. Миасс Челябинской области.

Ключевые слова: жидкая фаза, кварцевое стекло, кольцевая структура, кристалл, линейная структура, оптическая ось, пьезоэлектрический эффект, расплав, тетраэдр, фазовый переход

STRUCTURAL AND PHASE TRANSITIONS QUARTZ HF SILICA

Bryzgalov A.N., Dolapchi S.M., Pikhulya D.G., Zhivulin D.E., Zubov M.S.

Chelyabinsk State Pedagogical University, Chelyabinsk, e-mail: nauka.dsm2010@mail.ru

For the first time in scientific literature, shows the relationship of phase transitions with change of structure of glass corresponding to each phase. The basis of quartz glass quartz tetrahedra – SiO_4 , which can be of five types, depending on the number of bridging and terminal connections. They form the basis of globules of microstructures. The experiment was carried out by the method of Raman spectroscopy using a semiconductor laser with a wavelength of nm 472,85 nm. In the formation of siloxane bonds [2], the process of polymerization with formation of linear and ring structures, which leads to hardening of the surface of products made of quartz glass. The greatest strength of the glass reaches the annealing in the temperature range 950–1080. Operating system OS. It was during this period when cooling, the Size of globules reaches a minimum size, which entails a hardening of the surface [4, 5]. The size of the granules affects the quality of the machined surface, as during mechanical processing, there is a gap interglobular relationship as less strong.

Keywords: liquid phase, silica glass, ring structure, crystal, linear structure, the optical axis, piezoelectric effect, melt, tetrahedron, phase transition

В связи с интересом к кварцевому стеклу, так как оно в последнее время представляет спрос для высокотехнологичных отраслей промышленности, мы поставили перед собой две цели:

1. Определить температурное разграничение фазовых переходов, увязав их со структурными изменениями в стекле.

2. Увязать структурные изменения с упрочнением поверхности изделий из кварцевого стекла.

Метод исследования – комбинационное рассеяние света. Комплекс приборов Ntegra Spectra в конфигурации Upright, производства компании NT-MDT, является платформой для объединения приборов различного назначения. В нашей конфигурации состоит из спектрометра комбинационного рассеяния Nanofinder 30, конфокального микроскопа и сканирующей системы. Спек-

трометр укомплектован двумя лазерами для возбуждения рассеяния: He-Ne с длиной волны 632,8 нм и полупроводниковый с длиной волны 472,85 нм. Фокусировка излучения производилась объективом с числовой апертурой 0,9.

Целью данной работы является практическое обоснование возможности образования упрочнения поверхности на этапе механической обработки и последующего упрочнения поверхности готового изделия, пригодного для создания высокочастотного механического резонатора, используемого в гироскопических системах летательных аппаратов.

Структурные и фазовые переходы кварцевого кремнезёма

Стекло КВ получают из природного кварца путём нагревания в пламени газовой горелки.

Низкотемпературный кварц (α -кварц) состоит из кремний-кислородных тетраэдров, связанных через вершины мостиковым ионом кислорода, образующими внешний валентный угол Si–O–Si, который может принимать значения от 128 до 180°, а внутренний угол O–Si–O принимает значения от 98 до 122° [7]. Ион кремния находится внутри тетраэдра, а ионы кислорода в вершинах связаны с ионом кремния ковалентными связями, причём две связи являются двойными, а потому ион кремния смещён к одному из рёбер тетраэдра и образуется изначальный дипольный момент. В таком случае тетраэдры распределяются по направлению электрических осей кристалла. При механическом действии на кристалл в нём возникает пьезоэлектрический эффект [3]. Эти изменения отражены в схеме фазовых переходов (рис. 1).

В направлении оптической оси тетраэдры располагаются по винтовой линии.

При температуре 573°C происходит переход в высокотемпературный β -кварц

с гексагональной решеткой. Это фазовый переход первого рода, который происходит мгновенно. При этом в тетраэдрах исчезают π -связи с d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталями, а остаются только σ -связи. Ион кремния переходит в центр тетраэдров и исчезает дипольный момент и свойство пьезо-эффекта [3].

Изменяются внешние и внутренние углы тетраэдра, по мере перехода от одной фазы к другой. Расположение тетраэдров вдоль оптической оси кристалла сохраняется. Удельный объём возрастает, что отражено в таблице.

Остальные фазовые переходы являются фазовыми переходами второго рода.

Далее происходит второй фазовый переход системы в режим тридимита, при температурах от 870–940°C, характеризующийся трёхфазной неустойчивой тригональной системой с максимальным удельным объёмом. В диапазоне от 940 до 950°C на поверхности стекла образуется много макротрещин и микротрещин, это связано с тем, что H₂O покидает поверхность.

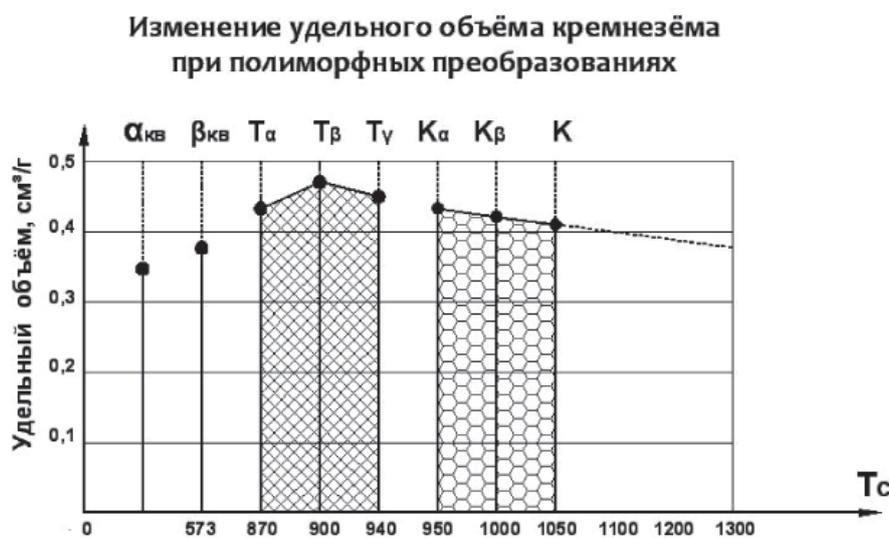


Рис. 1. Схема изменения удельного объёма кремнезёма при полиморфных преобразованиях

Удельный объём и удельный вес кремнезёма

Фазовое состояние	Удельный объём, см³/г	Удельный вес, г/см³
α -кварц	0,3266	2,56
β -кварц	0,3952	2,53
Тридимит:		
γ	0,431	2,32
β	0,435	2,30
α	0,443	2,26
Кристаллит:		
α	0,430	2,33
β	0,448	2,34
Плавленый кварц:	0,4025	2,48

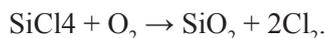
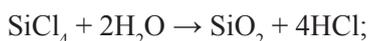
Следующий, третий фазовый переход к двухфазной системе кристобалита с кубической решеткой происходит при температурах 950–1080 °С. Этот участок характеризуется тем, что на поверхности создаются прочные силоксановые связи, происходит дальнейшее удаление H₂O.

При всех фазовых переходах сохраняются структурные элементы тетраэдры, которые соединяются через мостиковый ион кислорода, меняются внешние Si–O–Si и внутренние O–Si–O углы тетраэдров и их расположение в кристаллической решётке.

При температуре 1700 °С образуется жидкая фаза – расплав, в котором присутствует диоксид кремния SiO₂. В расплаве КВ нет окислов металлов, которые удаляются химическим методом, но сохраняются оксиды щелочных металлов, в частности натрия [1].

Кристаллы КУ-1 получают из раствора SiCl₄ и окисляют в пламени кислородно-водородной горелки, доводя систему до состояния высокотемпературного расплава.

В том и другом расплавах получают стеклокристаллическую массу (СКМ) путём охлаждения расплава.



При охлаждении образуются центры стеклования из SiO₄·n, а затем глобулы SiO₂ → SiO₄·n, в состав которых входят тетраэдры, комплексы тетраэдров, линейные и круговые полимеры, а также окислы OH и ONa.

Полимеризация

Полимеризация структурных тетраэдров определяет образование тетраэдрических линейных комплексов из структурных цепочек.

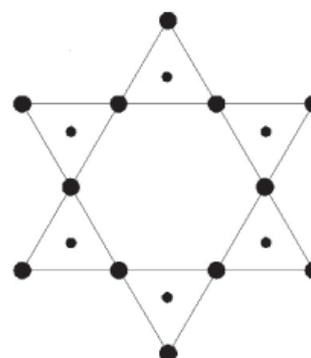
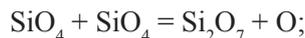


Рис. 2. Образование комплексов:
а – линейных; б – круговых;

Si₃O₇⁹⁻ 9 – количество внешних связей; 7 – количество внутренних связей;
Si₆O₁₂¹²⁻ 12 – количество внешних связей; 12 – количество внутренних связей



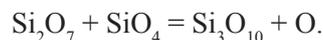
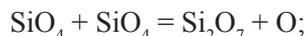
Таким образом, в расплаве образуется сложная стеклокристаллическая масса с макроструктурой, состоящей из глобул стекла, и в дальнейшем процессе стеклования образуется сложная стеклокристаллическая масса, с макроструктурой, состоящей из глобул, и микроструктурой из кремний-кислородных тетраэдров, которые размещаются внутри глобул [2].

Образуются концевые связи (Si–O)к и мостиковые (Si–O) м, (Si–O–Si).

Функциональные анионы: мономер SiO₄, димер Si₂O₇.

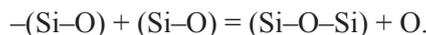
Функциональные реакции

Линейные реакции:



Кольцевые реакции:

Переход концевых связей в мостиковые, в результате чего образуются плоские и объёмные структуры (рис. 2).



Результатом процесса полимеризации является постепенное образование силоксановых связей в диапазоне температур от 950 до 1080 °С, что ведёт к упрочнению поверхности изделия из кварцевого стекла.

Рост глобул идёт по линейной и кольцевой схеме (рис. 2), а активными структурными единицами на данном этапе будут SiO₄ и Si₂O₇ [2]. Последовательность роста следующая:

1. Пироксеновые цепочки.
2. Амфиболовые ленты.
3. Плоские сетки.

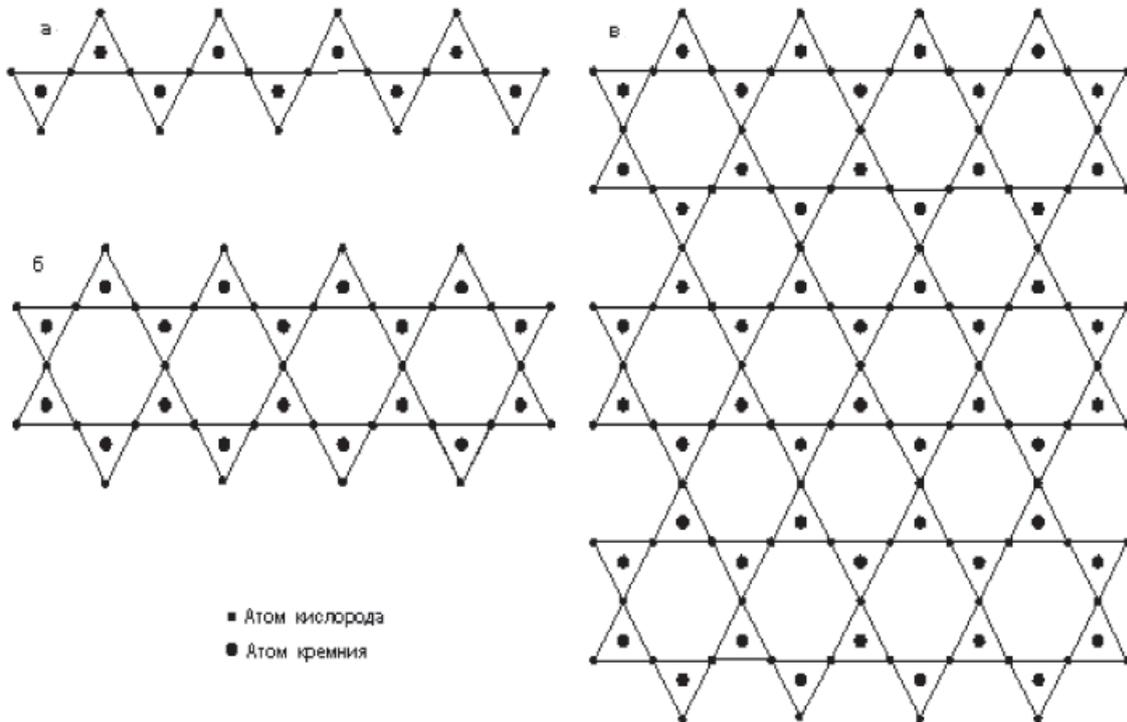


Рис. 3. Образование:
 а – пироксеновых цепочек; б – амфиболовых лент; в – плоских сеток

Согласно теории свободной энергии Гиббса, размер глобул будет зависеть от скорости охлаждения (рис. 4) [3]:

$$d = \frac{\Delta G_s}{\Delta G_v} = \frac{(\alpha \cdot T_o)}{(q \cdot \Delta T)}, \quad (1)$$

где ΔG_s – поверхностная энергия Гиббса, Дж/м²; ΔG_v – объёмная энергия Гиббса, Дж/м³; d – размер зародышей глобул, м; α – удельная поверхностная энергия, Дж/м²; q – удельная теплота плавления, Дж/м³; T_o – температура фазового перехода, К/с; ΔT – скорость охлаждения, К/с.

Уравнение (1) представляет собой аналитическое решение нахождения минимального размера глобул, но от него можем перейти к геометрической форме решения данного уравнения [3]:

$$\Delta G = \Delta G_v - \Delta G_s, \quad (2)$$

где ΔG – свободная энергия Гиббса, Дж.

Из формулы Гиббса (2) видно, чем больше скорость охлаждения, тем меньше размер глобул, что мы видим на графике (рис. 4 и 5). Размер d_1 – это минимальный размер глобулы, состоящей из тетраэдра SiO₄. Каждый атом кислорода в тетраэдре, может присоединить к себе аналогичный тетраэдр SiO₄–SiO₄ и тем

самым обеспечить рост глобулы, как в горизонтальной плоскости, так и в вертикальных плоскостях.

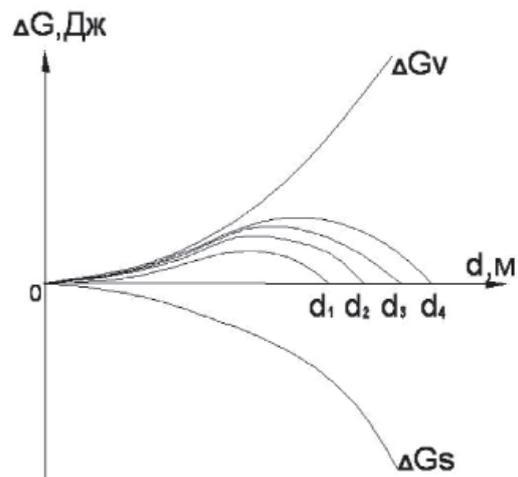


Рис. 4. Схема формирования кристаллического элемента кварца из расплава в зависимости от температуры охлаждения

Это происходит благодаря конечным связям кислорода SiO_к⁻, которые переходят в мостиковые SiO_м⁻. Чем меньше размер глобул, тем более прочной будет поверхность кварцевого стекла. Их размер достигает от 10 до 300 мкм.

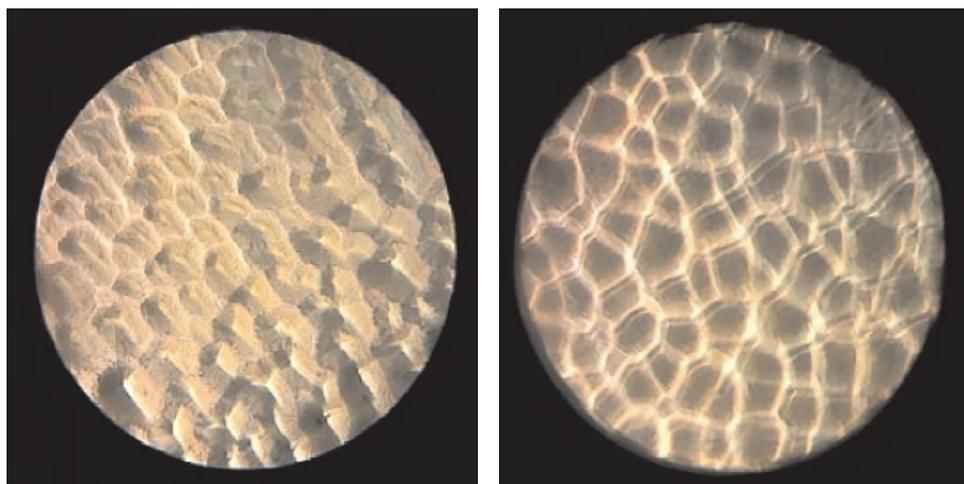


Рис. 5. *Равномерный рост глобул на рисунке слева и неравномерный – справа. Микроскоп оптический МИИ-4М x500*

Выводы

Основой всех фракций при фазовых переходах является тетраэдр SiO_4 , который имеет прочные ковалентные донорно-акцепторные связи, не разрушаются даже в расплаве. Дан краткий анализ всех фазовых переходов с указанием температурных режимов, состава каждой фазы кремнезёма и рода фазового перехода. Метод комбинационного рассеяния света помог нам определить количественное соотношение активных тетраэдров Q^n . Показаны мотивы, которые формируются в процессе стеклования из тетраэдров Q^n , являющихся производными от структурной единицы SiO_4 . Данные мотивы образуют глобулы, являющиеся основой силоксановой связи [4], которая упрочняет поверхность кварцевого стекла. Наибольшей прочности удаётся достичь, когда размер глобул минимален, а это возможно при отжиге в диапазоне температур от 950–1080 °С с максимальной скоростью охлаждения, на что нам указывают методы Виккерса [5] и фрактальной геометрии [6].

Список литературы

1. Анфилов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. – М.: Наука. Ин-т минералогии УрО РАН. 2005. – С. 357.
2. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976. – С. 344.
3. Брызгалов А.Н. Выращивание, симметрия и физические свойства кристаллов. – Челябинск: Изд. ЧГПУ, 2007. – С. 92.
4. Брызгалов А.Н., Долапчи С.М. Создание оптимальных плёнок кремния на подложке сапфира методом эпитаксии // Башкирский химический журнал. – Уфа, 2015. – Т. 22, № 2. – С. 113.
5. Долапчи С.М., Живулин Д.С., Брызгалов А.Н. Влияние силоксановых связей на упрочнение поверхности изделий из кварцевого стекла // Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии: сборник статей по материалам XXXII–XXXIII международной заочной научно-практической конференции. – М.: Изд. «Интернаука», 2015. – № 8–9 (27). – С. 39.
6. Долапчи С.М., Живулин Д.С., Брызгалов А.Н. Определение качества поверхности изделий из кварцевого стекла методом фрактальной геометрии // Инновации в науке: сборник статей по материалам XLIX международной научно-практической конференции. – Новосибирск: Изд. АНС «СибАК», 2015. – № 9 (46). – С. 6.
7. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. – М.: Типография Паладин ООО «Принта», 2008. – С. 217.