

УДК 548.734.032

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВ НАНОКРЕМНЕЗЕМА**Шунина Е.В., Потапов В.В., Горев Д.С.***Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский,
e-mail: shunins@mail.ru*

Выполнены эксперименты по изучению аморфной структуры образцов нанопорошков SiO_2 , полученных вакуумной сублимацией зольей. Методом рентгенофазового анализа установлена аморфная структура образцов кремнезема, полученных удалением воды из зольей, распределенных по твердой поверхности. Компактирование нанопорошков SiO_2 при давлениях, характерных для проведенных экспериментов, не приводило к изменению аморфной структуры нанопорошков и появлению в спектрах рентгенофазового анализа минеральных фаз; прокаливание без компактирования нанопорошков также не приводило к образованию минеральных фаз и существенному изменению аморфной структуры, что указывает на влияние контакта поверхности частиц нанопорошка на скорость процесса кристаллизации при повышенной температуре. Основная доля минеральных фаз, возникающих после компактирования и прокаливания нанопорошков, полученных вакуумной сублимацией зольей, представлена β -кристобалитом; доля β -кристобалита составляет 70–90 мас. %. Установлено отличие концентраций минеральных фаз (портландит, гидраты кальция силикатов) в образцах наномодифицированного бетона (с добавкой золя SiO_2) по сравнению с контрольным образцом бетона, что, в принципе, дает возможность изучения механизма гидратации кальция силикатов, входящих в состав частиц цемента, и влияния на скорость и результаты этого процесса наночастиц SiO_2 .

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, дифрактограмма, нанокремнезем, нанопорошок, модифицированный бетон

X-RAY PHASE ANALYSIS OF POWDERS NANOSILICA**Shunina E.V., Potapov V.V., Gorev D.S.***Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
Petropavlovsk-Kamchatskiy, e-mail: shunins@mail.ru*

Experiments were carried out to study the amorphous structure of SiO_2 nanopowder samples obtained by vacuum sublimation of sols. The amorphous structure of silica samples obtained by water removal from sols distributed over the solid surface was determined by x-ray phase analysis. Compaction of SiO_2 nanopowders at pressures typical for the experiments did not lead to a change in the amorphous structure of nanopowders and the appearance of mineral phases in the x-ray phase analysis spectra; calcination without compaction of nanopowders also did not lead to the formation of mineral phases and a significant change in the amorphous structure, which indicates the effect of contact of the surface of the nanopowder particles on the rate of crystallization at an elevated temperature. The main share of mineral phases arising after compaction and calcination of nanopowders obtained by vacuum sublimation of sols is represented by β -cristobalite; the share of β -cristobalite is 70-90 wt. %. The difference between the concentrations of mineral phases (Portland, calcium hydrates silicates) in the samples of nanomodified concrete (with the addition of Sol SiO_2) compared with the control sample of concrete, which, in principle, makes it possible to study the mechanism of hydration of calcium silicates, which are part of the cement particles, and the effect on the speed and results of this process of SiO_2 nanoparticles.

Keywords: x-ray diffraction, diffractogram, nanosilica, nanopowder, modified concrete

В методе дифракции рентгеновских лучей используется направленный узкий пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, регистрирующий на помещенной за кристаллом фотопластинке дифракционную картину, которая состоит из большого числа закономерно расположенных пятен. Каждое пятно – след дифракционного луча, рассеянного кристаллом [1–2].

В основе РСА лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей. Дифракционная картина зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта [3–4]. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны ~ 1 ангстрем (\AA), т.е. порядка размеров атомов. Методами РСА изучают

металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т.д. [5–6]. Наиболее широко РСА применяют для установления атомной структуры кристаллических тел. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решётку для рентгеновских лучей [7].

Цель работы: изучение структуры нанокремнезема, полученного на основе гидротермального раствора.

Рентгенограммы образцов аморфного нанопорошка кремнезема

Съемка дифрактограмм аморфного кремнезема проводилась с использованием

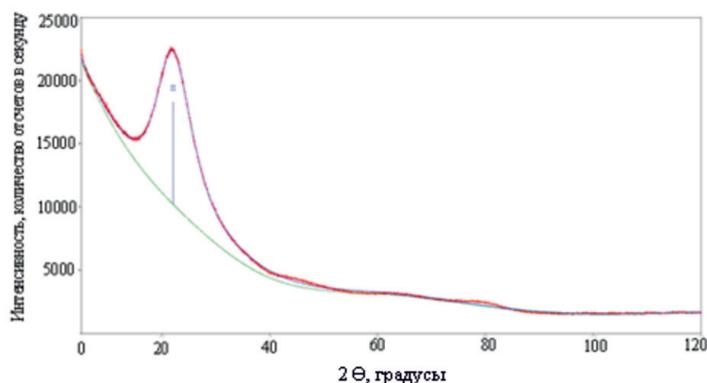
D/tex (высокоскоростной линейный однокоординатный детектор с высоким разрешением) в диапазоне углов со скоростью 1,0 град/мин. В качестве подложки использовалась стеклянная кювета. Режим съемки – стандартный. В процессе съемки образцов было выявлено – образец нанопорошка на основе гидротермального раствора представлен на 100% рентгеноаморфной фазой, что подтверждается отсутствием рефлексов, отвечающих присутствию кристаллических фаз и наличию на рентгенограмме широкого рефлекса в области 2Θ 20 град. (рис. 1, а). Съемка образца нанопорошка на основе раствора силиката натрия дала несколько рефлексов, отвечающих кристаллической фазе неясной природы. Степень кристаллическости образца составила 1,17% (рис. 1, б).

Рентгенограммы нанопорошков после высокотемпературной обработки

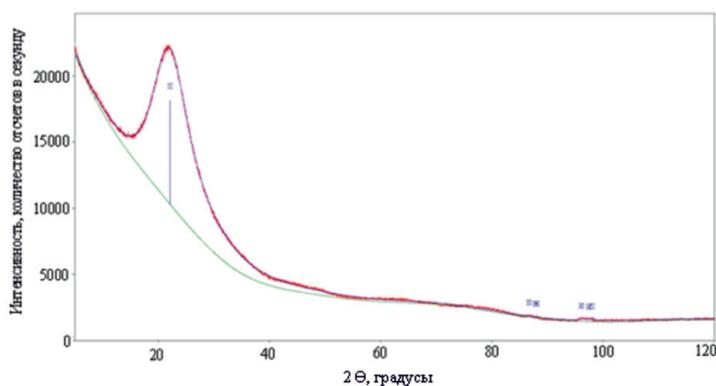
Съемка дифрактограмм аморфного кремнезема проводилась с использованием D/tex в диапазоне углов 2Θ 10–120 град. со скоростью 1,0 град/мин. В качестве подложки

использовалась стеклянная кювета. Режим съемки – стандартный. Образец УФ-ВС (получен трехступенчатым УФ-мембранным концентрированием гидротермального раствора и криохимической вакуумной сублимацией концентрированного золя) прокаливался при температуре 1050 °С в течение 2 ч.

Основная масса исходного и прокаленного образцов представлена рентгеноаморфным материалом (индицируется наличием на рентгенограмме широкого рефлекса в области 2Θ 20 град.). Кристаллическая фаза исходного образца, представленная галитом (NaCl), составляет 0,8%. Кристаллическая фаза прокаленного образца, представленная α -кварцем (SiO_2), составляет 0,96%. На рентгенограмме прессованного образца отсутствуют рефлексы, отвечающие за кристаллические фазы (рис. 2). Рентгенограмма прессованного и прокаленного образца представлена рефлексами, отвечающими образованию трех кристаллических фаз кремнезема (SiO_2) – β -кristобалит, α -тридимит, α -кварц. Соотношение кристаллических фаз кремнезема, определенное методом корундового числа (RIR метод), (табл. 1).



а)



б)

Рис. 1. Образцы нанопорошка кремнезема: а) нанопорошок на основе гидротермального раствора; б) нанопорошок на основе раствора силиката натрия

Таблица 1

Соотношение минеральных фаз в образце прессованного и прокаленного кремнезема УФ-ВС, определенное методом корундового числа

Кристаллическая фаза	Содержание, мас. %
β -кristобалит	72,6
α -тридимит	21,7
α -кварц	5,7
	Σ 100

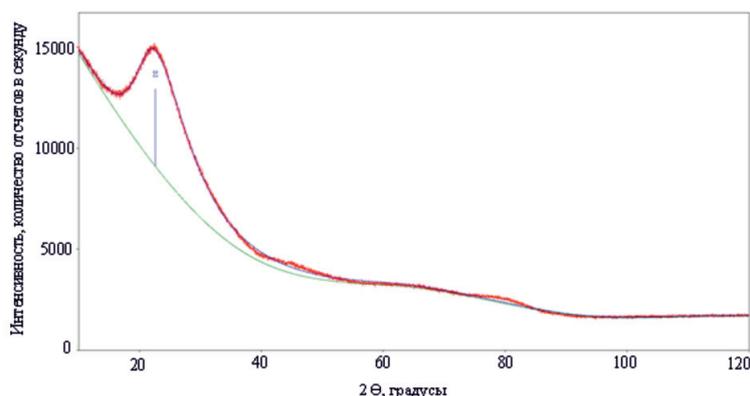


Рис. 2. Рентгенограмма образца нанопорошка УФ-ВС после прессования без прокаливания

Таблица 2

Соотношение фаз кремнезема в образце GSN прессованного и прокаленного кремнезема, определенное методом корундового числа

Образец	Кристаллическая фаза	Содержание, масс%
GSN1 (внешняя сторона образца)	β -кristобалит	56,6
	α -кварц	43,4
		Σ 100
GSN2 (внутренняя, примыкающая к стенке кюветы в процессе прокаливания сторона образца)	β -кristобалит	12,4
	α -кварц	87,6
		Σ 100

Съемка дифрактограмм таблетированного аморфного кремнезема (образец GSN, полученный сушкой геля кремнезема, и образец SN, полученный вакуумной сублимацией золя на основе силиката натрия) проводилась с использованием D/tex в диапазоне углов 2θ 10–120 град. со скоростью 1,0 град/мин. В качестве подложки использовалась стеклянная кювета. Режим съемки – стандартный. Образцы GSN и SN прессовались и прокаливались при 1100 °С. Соотношение кристаллических фаз кремнезема, определенное методом корундового числа (RIR-метод), показано в табл. 2.

Для таблетки GSN была проведена двухсторонняя съемка. Химический состав кремнезема образца GS, полученный с использованием метода корундового числа (RIR-метод). Помимо основных индицируемых фаз (α -кварц, β -кristобалит), в спектре GSN1 индицируются рефлексы, отвечающие присутствию в образце следовых количеств еще одной фазы кремнезема – китита.

Химический состав кремнезема SN, полученный при съемке образца (прессованная таблетка) методом корундового числа (RIR-метод). В спектре индицируются рефлексы, отвечающие присутствию в образце двух фаз: β -кristобалит, α -кварц, (табл. 3).

Таблица 3

Соотношение фаз кремнезема в образце SN прессованного и прокаленного кремнезема, определенное методом корундового числа

Образец	Кристаллическая фаза	Содержание, мас. %
SN		
	β -кристобалит	95,9
	α -кварц	4,1
		Σ 100

Таблица 4

Соотношение фаз кремнезема в образце УФ-ВС SiO₂-750 прессованного и прокаленного кремнезема, определенное методом корундового числа (RIR-метод)

Образец	Кристаллическая фаза	Содержание, мас. %
SiO ₂ -750 (внешняя сторона образца)		
	β -кристобалит	89,9
	α -кристобалит	10,1
		Σ 100
SiO ₂ -750 (внутренняя, примыкающая к стенке кюветы в процессе прокаливания сторона образца)		
	β -кристобалит	86,9
	α -кристобалит	13,1
		Σ 100

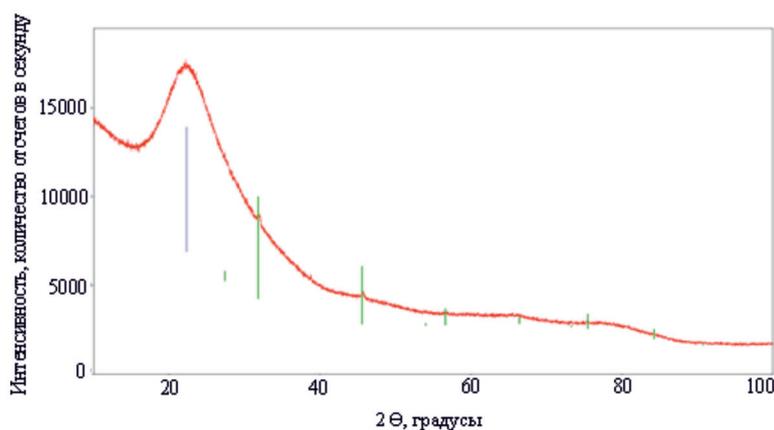


Рис. 3. Рентгенограмма образца нанопорошка УФ-ВС SiO₂-500

Двухсторонняя съемка дифрактограмм таблетированного аморфного кремнезема проводилась с использованием D/tex в диапазоне углов 2θ 10–100 град. со скоростью 1,0 град/мин. В качестве подложки использовалась стеклянная кювета. Режим съемки – стандартный.

Химический состав образца кремнезема УФ-ВС SiO₂-750, прокаленного при температуре 750 °С, полученный с использованием метода корундового числа (RIR-метод), (табл. 4).

В спектре образца кремнезема УФ-ВС SiO₂-500 присутствует широкое гало в районе 2θ 20 град., отвечающее присутствию

в образце рентгеноаморфного материала. Рефлексы, отвечающие за присутствие в образце кристаллической фазы (0,46%), отвечают галиту (NaCl) (рис. 3).

Содержание минеральных фаз в порошке кремнезема УФ-ВС при разных температурах прокаливания представлено в табл. 5, рис. 4, в порошках кремнезема УФ-ВС, GS, SN при температуре прокаливания 1100 °С в табл. 6, рис. 5.

Рентгенограммы образцов модифицированного бетона

Съемка дифрактограмм образцов проводилась с использованием D/tex детектора

в диапазоне углов 2Θ 10–120 град. со скоростью 1 град/мин. Съемка проводилась в стандартном режиме. Анализ результатов проводили с использованием программного комплекса PDXL-2. Исследованы два

образца бетона: 1 (образец № 3, контрольный) – без добавки SiO_2 , 2 (образец № 3 «А») – с добавкой золя кремнезема, которая составляет 1,9 мас. % по твердой фазе SiO_2 относительно расхода цемента.

Таблица 5

Минеральные фазы в порошке кремнезема УФ-ВС

Минеральная фаза	Температура прокаливания			
	1100	750		500
		Внешняя сторона образца	Внутренняя, примыкающая к стенке кюветы сторона образца	
β -кristобалит	72,6	89,9	86,9	–
α -кristобалит	–	10,1	13,1	–
α -тридимит	21,7	–	–	–
α -кварц	5,7	–	–	–

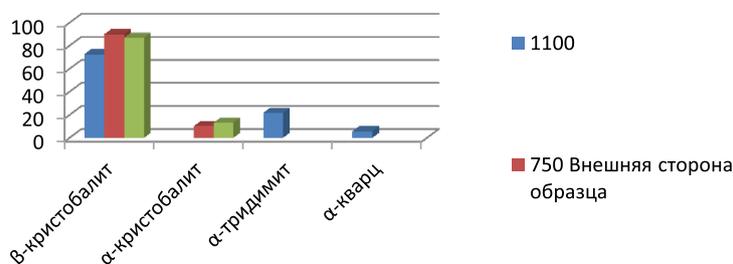


Рис. 4. Минеральный состав образца УФ-ВС при температурах прокаливания 1100, 750 и 500 °С

Таблица 6

Содержание минеральных фаз в порошках кремнезема УФ-ВС, GS, SN при температуре прокаливания 1100 °С

Минеральная фаза	УФ-ВС	GS		SN
		Внешняя сторона образца	Внутренняя, примыкающая к стенке кюветы сторона образца	
β -кristобалит	72,6	56,6	12,4	95,9
α -кristобалит	–	–	–	–
α -тридимит	21,7	–	–	–
α -кварц	5,7	43,4	87,6	4,1

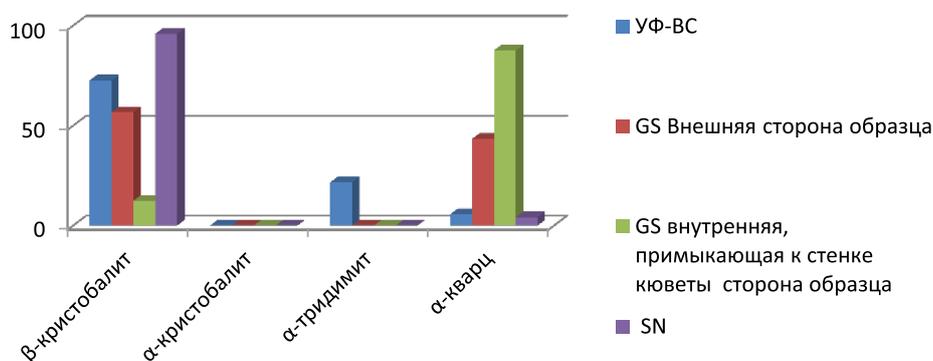


Рис. 5. Минеральный состав образцов УФ-ВС, GS, SN при температуре прокаливания 1100 °С

Таблица 7

Минеральный состав образцов бетона № 3 «А» и № 3 «контрольный»

Минералы	Состав	Образец № 3 «контр.», %	Образец № 3 «А», %
кальцит	CaCO_3	41,2	57,0
альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	9,4	5,5
анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6,2	5,7
алит	Ca_3SiO_5	21,4	15,1
белит	Ca_2SiO_4	15,3	8,0
феррит	$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$	6,5	9,1

В обоих образцах бетона выявлено присутствие следующих минералов: кальцит (CaCO_3), альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), алит (Ca_3SiO_5), белит (Ca_2SiO_4), феррит ($\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$). Первые три минерала представляют собой, по-видимому исходные компоненты при производстве цементного клинкера, алит, белит и феррит – стандартные компоненты цемента.

На рентгенограмме образца № 3 «А» в области углов 2Θ 20–30 град. виден след аморфного гало. Присутствие аморфного гало накладывает отпечаток на результат количественного анализа при определении концентрации компонентов в составе бетона методом корундового числа (RIR-метод). Кроме формы аморфного гало, согласно рентгенограмме в модифицированном бетоне (образец № 3 «А») по сравнению с контрольным образцом ниже содержание алита (Ca_3SiO_5), белита (Ca_2SiO_4), феррита ($\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$), но выше содержание кальцита CaCO_3 (преобразованного портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Состав образцов, рассчитанный методом корундового числа представлен в (табл. 7).

Выводы

1. Методом рентгенофазового анализа установлено: аморфная структура нанопорошков SiO_2 , полученных вакуумной сублимацией золей; компактирование нанопорошков SiO_2 при давлениях, характерных для проведенных экспериментов, не приводило к изменению аморфной структуры нанопорошков и появлению в спектрах рентгенофазового анализа минеральных фаз; прокаливание без компактирования нанопорошков также не приводило к образованию минеральных фаз и существенному изменению аморфной структуры, что указывает на влияние контакта поверхности частиц нанопорошка на скорость процесса кристаллизации при повышенной температуре.

2. Основная доля минеральных фаз, возникающих после компактирования и прокаливания нанопорошков, полученных вакуумной сублимацией золей, представлена β -кристобалитом; доля β -кристобалита составляет 70–90 мас.%; при относительно

высокой температуре прокаливания 1100°C в течение 2 ч в составе минеральных фаз появляется α -кварц, доля которого может составлять 5–10 мас.% и выше; при температуре прокаливания 1100°C в составе минеральных фаз кроме β -кристобалита и α -кварца выявляется α -тридимит (до 20 мас.%); при температуре прокаливания 750°C в составе минеральных фаз вместе с β -кристобалитом присутствует α -кристобалит (10–13 мас.%); при относительно низкой температуре прокаливания 500°C в течение 2 ч аморфная структура не меняется и минеральные фазы не возникают.

3. Методом рентгенофазового анализа установлена аморфная структура образцов кремнезема, полученных удалением воды из золей, распределенных по твердой поверхности.

4. Установлено отличие концентраций минеральных фаз (портландит, гидраты кальция силикатов) в образцах наномодифицированного бетона (с добавкой золя SiO_2) по сравнению с контрольным образцом бетона, что, в принципе, дает возможность изучения механизма гидратации кальция силикатов, входящих в состав частиц цемента, и влияния на скорость и результаты этого процесса наночастиц SiO_2 .

Список литературы

1. Физика твердого тела: Лабораторный практикум. В 2 т. / Под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Том 1. Методы получения твердых тел и исследования их структуры. М.: Высш. шк., 2009. 364 с.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов: изд. 2, испр. М.: Техносфера, 2009. 592 с.
3. Потапов В.В., Грушевская Е.Н., Леонович С.Н. Модифицирование гидротермальным нанокремнеземом материалов на основе цемента // Строительные материалы. 2017. № 7. С. 4–9.
4. Flores-Vivian I., Pradoto R.G.K., Moini M., Kozhukhova M., Potapov V., Sobolev K. The effect of SiO_2 nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*. 2017. P. 1–10.
5. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 309 с.
6. Кравцов А.В., Цыбакин С.В., Евсеева Т.М., Соболев К.Г., Потапов В.В. Литые бетоны с использованием отходов медеплавильного производства и нанокремнезема // Вестник МГСУ. 2017. Т. 12. Вып. 9 (108). С. 1010–1018.
7. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 368 с.