

— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ —

Научная статья

УДК 554.015.4 + 661.681 + 546.05

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-83-99>

**Механизмы образования кристобалита при температурной обработке диоксида кремния и факторы, влияющие на кристобалитизацию**

Анна Руслановна Коровина<sup>1</sup>, Наталья Александровна Медведева<sup>1</sup>, Ксения Николаевна Генералова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup> Пермская научно-производственная приборостроительная компания, Пермь, Россия

**Аннотация.** В статье проведен литературный обзор, посвященный особенностям фазового перехода в кремнеземе. На основании найденных источников, приведены кристаллические строения некоторых фазовых модификаций диоксида кремния, их условия образования и переходы в другие состояния. Большое внимание отведено образованию кристобалитной фазы, которая оказывает наибольшее влияние на конечные свойства кварцевой заготовки. Рассмотрено несколько факторов, способных повлиять на фазовые превращения в природном диоксиде кремния: химический состав, гранулометрический состав и режим обжига. Также проведено небольшое сравнение кремнезема с синтетическим диоксидом кремния. Свойства последнего существенным образом связаны с природой и особенностями образования, что приводит к различным механизмам плавления при термической обработке.

**Ключевые слова:** кремнезем, кварцевое стекло, энергия активации, тридимит, микроскопия, плавление

**Для цитирования:** Коровина А.Р., Медведева Н.А., Генералова К.Н. Механизмы образования кристобалита при температурной обработке диоксида кремния и факторы, влияющие на кристобалитизацию // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2025. Т.15, № 2. С. 83–99. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-83-99>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-83-99>

**Mechanisms of formation of cristobalite during temperature treatment of silicon dioxide and factors influencing cristobalitization**

Anna R. Korovina<sup>1</sup>, Natalya A. Medvedeva<sup>1</sup>, Kseniya N. Generalova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Perm State National Research University, Perm, Russia

<sup>2</sup> Perm scientific-industrial instrument making company (PNPPK), Perm, Russia

**Abstract.** The article provides a literature review on the features of the phase transition in silica. Based on the sources found, the crystal structures of some phase modifications of silicon dioxide, their formation conditions and transitions to other states are given. Much attention is paid to the formation of the cristobalite phase, which has the greatest impact on the final properties of the quartz billet. Several factors that can affect the phase transformations in natural silicon dioxide are considered: chemical composition, granulometric composition, and firing mode. A small comparison of silica with synthetic silicon dioxide has also been carried out. The properties of the latter are significantly related to the nature and characteristics of the formation, which leads to various melting mechanisms during heat treatment.

**Keywords:** silica, quartz glass, activation energy, tridymite, microscopy, melting

**For citation:** Korovina, A.R., Medvedeva, N.A. and Generalova, K.N. (2025) Mechanisms of formation of cristobalite during temperature treatment of silicon dioxide and factors influencing cristobalitization, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 83–99. (in Russ.) <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-83-99>

Одним из материалов, используемых для производства оптического стекла, является кварцевое стекло. Востребованность этого материала связана с его высокой механической прочностью, широким диапазоном пропускания в УФ, видимой и ближней ИК областях и высокой термостойкостью. Также кварцевое стекло устойчиво к действию кислот (кроме плавиковой) и воды, что позволяет использовать оптическое стекло из диоксида кремния в агрессивных средах: например, для изготовления окон фотоприемников и колб газоразрядных ламп [1]. Помимо этого, оптические стекла используют для производства оптических деталей, оптических приборов, оптико-технических устройств и астрономических приборов [2].

В качестве сырья для получения кварцевого стекла используют природные материалы из диоксида кремния (например, из горного хрусталя, жильного кварца или кварцевых песков), а также синтетический диоксид кремния СДК [3]. Способы синтеза диоксида кремния, по данным статьи [4], начались в 1870-х годах. В конце двадцатого века начали развиваться способы синтеза формованного материала, которые в последствии получили название прямого алкоксидного золь-гель процесса. Вскоре появились и другие методы получения стеклообразных материалов: коллоидные и модифицированные золь-гель процессы.

В зависимости от области применения различают инфракрасный (КИ) и ультрафиолетовый кварц (КУ). Технологии их получения также различаются: кварцевые стекла марки КИ получают электротермическим и газопламенным способом, а кварцевые стекла марки КУ – синтезом из газовой фазы (паросинтетический способ) [5].

Технологии получения марок кварцевых стекол связаны с разными требованиями к оптическому стеклу. В основном, марки отличаются между собой областью показателя преломления. Однако существуют и общие свойства, отличающие оптические стекла от промышленных. К таким свойствам относится высокая однородность и прозрачность. В большей степени на физические, физико-химические и технологические свойства оптического стекла оказывает влияние химический состав. Не менее важную роль в формировании свойств оптического стекла занимает его термообработка. Одними из немногих, но не менее важных свойств, на которые влияет термический режим являются показатель преломления, плотность и прочность [6]. Перечисленные свойства обуславливаются особенностями технологического процесса, одной из составляющей которого является термическая обработка. Высокотемпературная обработка диоксида кремния была хорошо изучена на примере природного кварца [7–9]. Значительная роль отведена фазовым изменениям диоксида кремния в процессе его термической обработки и плавления, что и будет подробно рассматриваться в этом литературном обзоре.

#### **Фазовые переходы диоксида кремния**

Молекула диоксида кремния представляет тетраэдр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  с атомом кремния в центре и четырьмя атомами кислорода в вершинах [10], средний угол Si-O-Si примерно составляет  $109^\circ$ , а связи Si-O преимущественно носят ковалентный характер [9]. Атомы кислорода в тетраэдрах называются мостиковыми и, благодаря взаимодействию друг с другом под определенными углами (в зависимости от модификации кремнезема), образуют трехмерную ре-

шетку. Величина углов Si-O-Si и расстояния между Si-O определяют прочность связей и в зависимости от структурной формы диоксида кремния у разных модификаций существуют свои условия существования [11]. Такие свойства можно отследить по однокомпонентной диаграмме К. Феннера, в которой автор собрал основные модификации кремнезема, часто встречающиеся в природе и технических продуктах [12]. Кроме диаграммы Феннера существуют и другие аналоги диаграмм фазового

состояния кремнезема (рис. 1). Кроме представленных на диаграмме модификаций кремнезема существуют и другие, описание которых можно найти в работах [13–15]. Кроме различных фазовых состояний, модификации диоксида кремния разделяют на низкотемпературные ( $\alpha$ -) и высокотемпературные ( $\beta$ -) полиморфные структуры. Высокотемпературные модификации существуют лишь в ограниченном диапазоне температур и являются метастабильными за их пределами [10].

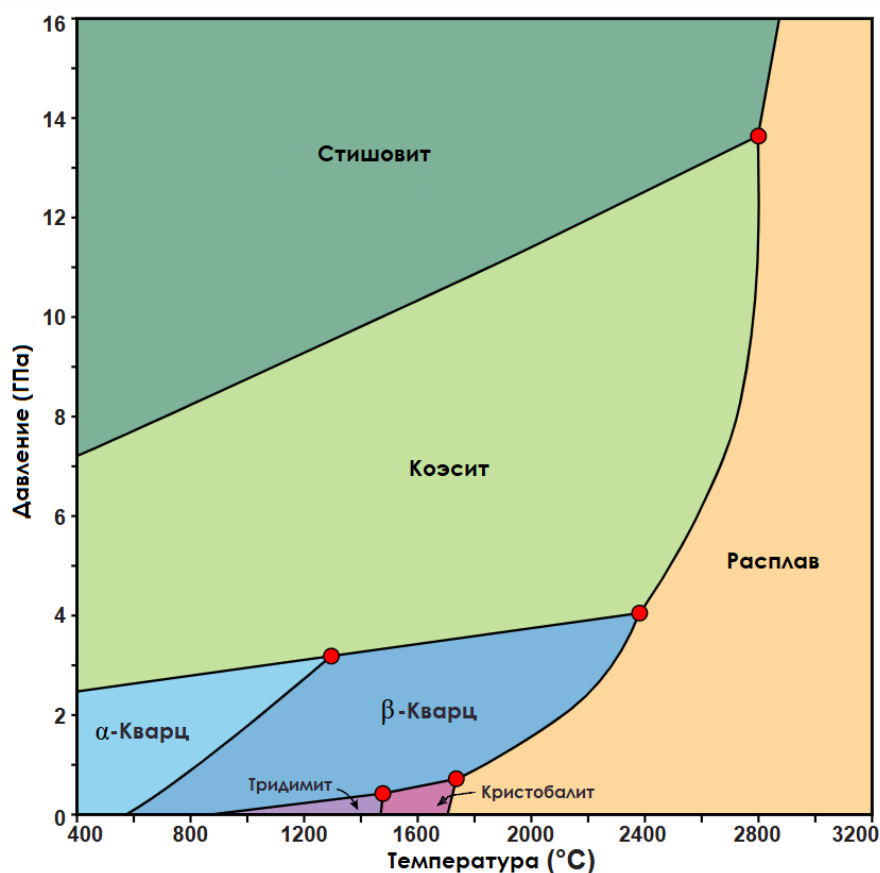


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний кремнезема

По структурному состоянию диоксид кремния разделяют на три типа [11]: кристаллическое (структурно совершенное), квазикристаллическое (разная степень структурного разупорядочения) и наноразмерное (тонкодисперсное, скрытокристаллическое). Приведенные структурные формы различаются друг от друга в за-

висимости от кристаллохимии и условий синтеза.

Самой распространенной структурой диоксида кремния является кварц [16]. До 573°C диоксид кремния существует в виде  $\alpha$ -кварца (рис. 2) и является стабильной фазой, прежде чем перейдет в  $\beta$ -кварц [17]. Этот переход протекает

быстро и сопровождается небольшим смещением молекул диоксида кремния относительно друг друга. Такой механизм фазового превра-

щения называется сдвигающей трансформацией [18].

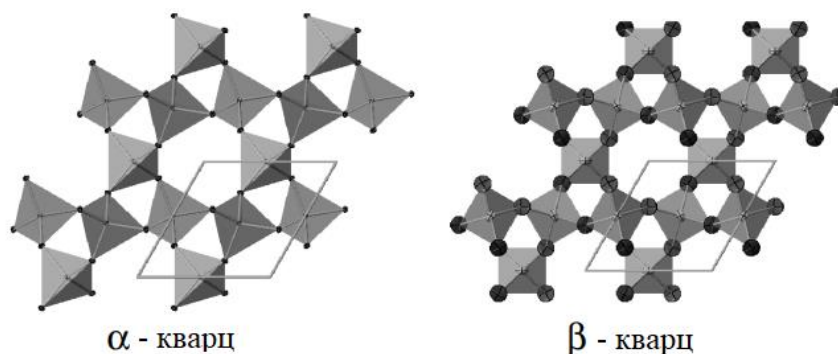
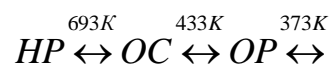


Рис. 2. Структурная перестройка α-кварца в β-кварц.

Модели построены при температурах 20 К и 1073 К соответственно [19]

При температуре 870°C β-кварц может переходить в тридимит, однако этот переход возможен при наличии определенных примесей – щелочных или щелочноземельных металлов [7]. Следовательно, тридимит может образоваться только из природного диоксида кремния или при специальном добавлении примесей к синтетическому диоксиду кремния, а в чистом диоксиде кремния тридимит не образуется [20]. Структура тридимита, как и других модификаций диоксида кремния, представляет собой последовательно расположенные слои из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^4-$ . Авторы [9] отмечают, что все модификации тридимита состоят в основном из

двухслойных участков, в то время как кристобалитные модификации преимущественно состоят из трехслойных участков. Кроме этого, различают высокотемпературный тридимит и низкотемпературный тридимит, которые имеют сингонию элементарной ячейки: в первом случае – ромбическую, а во втором – гексагональную [11]. Так, в одной из работ [21], в которой изучался высокотемпературный тридимит, было предложено уравнение (1) превращений четырех фаз тридимита



и приведены их кристаллические структуры (табл. 1, рис. 3).

Таблица 1.

Кристаллические фазы тридимита

Кристаллическая форма тридимита	Симметрия	Пространственная группа	Температура образования, °C
HP (β)	Гексагональная	$P6_3/mmc$	460
LHP (β)	Гексагональная	$P6_322$	400
OC (α)	Орторомбическая	$C222_1$	220
OS	Орторомбическая	—	100–200
OP	Орторомбическая	$P2_12_12_1$	155
MC	Моноклинная	Cc	22
MX	Моноклинная	C1	22

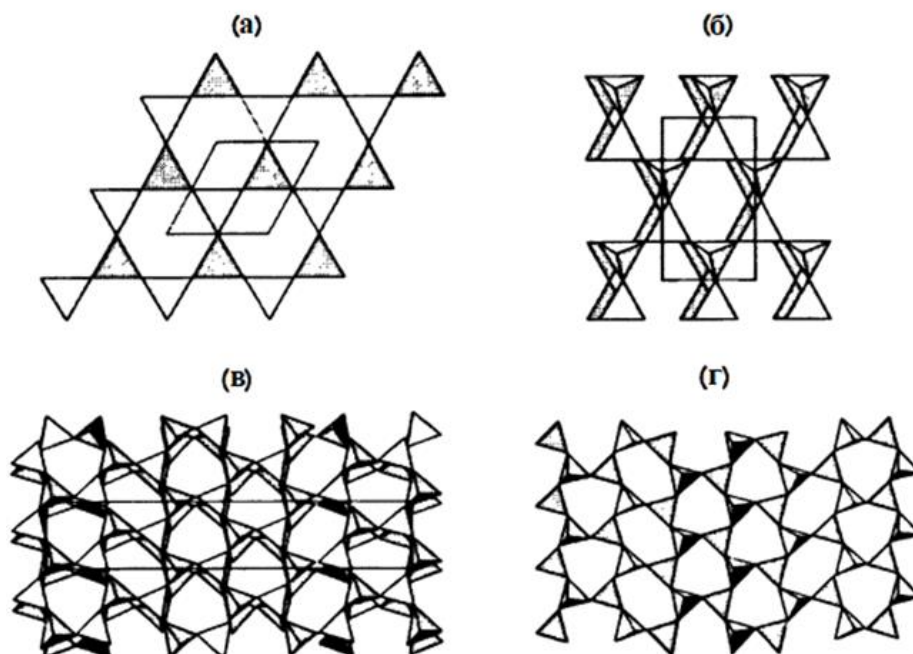


Рис. 3. Кристаллические структуры тридимита  $\text{SiO}_4$ :

а) шестигранный НР; б) орторомбический ОС; в) орторомбический ОР; г) моноклинный МС [21]

Большой интерес представляет переход  $\beta$ -кварца в  $\beta$ -кристобалит, т.к. именно кристобалитная фаза оказывает влияние на конечные свойства кварцевого стекла [22]. Это преобразование происходит около  $1470^\circ\text{C}$  и носит реконструктивный характер [17], также его называют восстановительной трансформацией [23].

Для образования  $\beta$ -кристобалита треть связей в  $\beta$ -кварце разрушается [17] и под действием диффузионных процессов [18] перестраивается в кубическую решетку [11]. В работе [24] рассматривают превращение в  $\beta$ -кристобалит через два возможных энантиоморфных состояния (рис. 4).

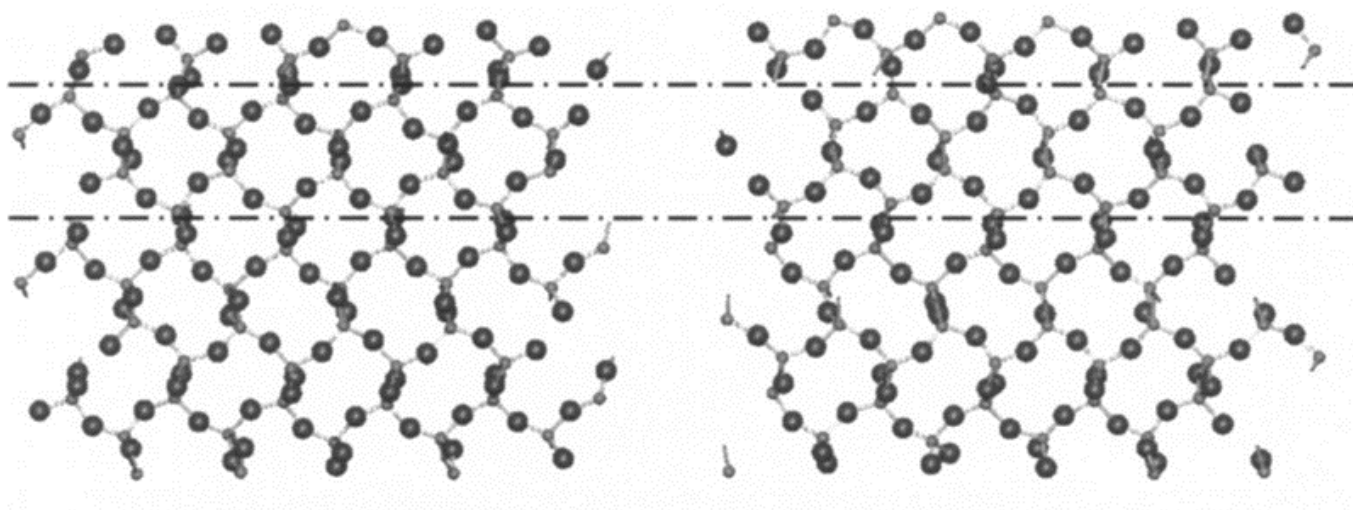


Рис. 4. Два способа превращения в  $\beta$ -кристобалит [24]

Авторы показывают, что кольца в  $\alpha$ -кристобалите, перестраиваются из прямоугольных форм в шестиугольные при превращении в  $\beta$ -кристобалит. Так, при низкотемпературных обработках структура перестраивается только в одно энантиоморфное состояние, а при высокотемпературных обработках – могут присутствовать оба варианта симметричных структур. Однако, в результате многих исследований, было выявлено, что переход  $\beta$ -кварца в  $\beta$ -кристобалит осуществляется через промежуточную аморфную фазу [7, 9, 16–18].

Появление переходного состояния между  $\beta$ -кварцем и  $\beta$ -кристобалитом объясняют тем, что при перекристаллизации диоксида кремния устойчива только одна кристаллическая структура, а значит при дальнейшем разрушении кварца будет появляться еще более неупорядоченная структура, прежде чем перейти в  $\beta$ -кристобалит. Такая структура не является кристаллической, а процесс ее образования будет протекать медленно [18]. В источнике [11] структуру аморфной промежуточной фазы

определяют, как открытый трехмерный каркас из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  с разупорядоченной структурой.

Также есть исследования о кинетике превращения  $\beta$ -кварца в  $\beta$ -кристобалит, через промежуточное состояние [7, 23, 25]. Авторы пришли к выводу, что механизмы превращения  $\beta$ -кварца в аморфное состояние и аморфного состояния в  $\beta$ -кристобалит различаются. В итоге переход  $\beta$ -кварца в аморфную фазу отнесли к реакции первого порядка, а переход аморфной фазы в  $\beta$ -кристобалит к реакции второго порядка.

Также авторами [26] изучались энергии активации переходов  $\beta$ -кварца в аморфное состояние и перехода аморфного состояния в  $\beta$ -кристобалит у разных типов кварцев А, D, G и F. Образцы имеют разное геологическое происхождение, внешний вид и содержание примесей, как следствие энергии активации при фазовых переходах четырех типов кварцев также различаются между собой (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав микроэлементов в различных типах кварца

Тип кварца	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	ЩМ + ЩЗМ*	Ti	Mn	P
	мас. %							млн <sup>-1</sup>		
A	0,0106	0,002	0,0003	0,0009	0,001	0,0023	0,0045	4,2	0,3	<1,1
D	0,2603	0,2443	0,0033	0,0042	0,0028	0,0626	0,0729	145,8	<0,1	25,6
F	0,009	0,002	0,001	0,001	0,005	0,004	0,011	4,103	1,184	<1,1
E	0,0078	0,0024	0,0031	0,0007	0,002	0,0013	0,0071	3,8	0,3	<1,1

\* ЩМ – щелочные металлы, ЩЗМ – щелочноземельные металлы

При переходе  $\beta$ -кварца в аморфное состояние для четырех типов кварца получили энергии активации в диапазоне от 23,8 кДж/моль до 64,2 кДж/моль. Тип F показывал отрицательное значение энергии активации при переходе в аморфное состояние, однако такой результат объясняют небольшим количеством образца

при проведении эксперимента. С увеличением количества порошка в эксперименте тип F показал положительное значение энергии активации перехода  $\beta$ -кварца в аморфное состояние, которое составило 5,10 кДж/моль. Энергия активации при переходе аморфной фазы в  $\beta$ -кристобалит наоборот, является для половины

типов кварца отрицательной от  $-198,3$  кДж/моль до  $99,0$  кДж/моль. Это означает, что повышение температуры при плавлении ускоряет превращение  $\beta$ -кварца в аморфный диоксид кремния и само переходное неупорядоченное состояние будет более стабильным при высоких температурах, чем  $\beta$ -кварц и  $\beta$ -кристобалит.

Энергии активации упоминаются и в других источниках, однако во всех имеют разные значения, обусловлено природой исследуемого диоксида кремния [7, 22]. Общее уравнение реакции перехода  $\beta$ -кварц в  $\beta$ -кристобалит, через переходную аморфную фазу можно представить в следующем виде:

$\beta$ -кварц  $\rightarrow$

$\rightarrow$  промежуточное аморфное состояние  $\rightarrow$

$\rightarrow \beta$ -кристобалит.

Температуры перехода от одной фазы к другой варьируются в зависимости от природы диоксида кремния и типа кварца [7, 17, 18, 20].

В одном из источников [20] была предложена теория о том, что переходная аморфная фаза может образовываться не только из  $\beta$ -кварца, но и из размягченного/расплавленного  $\beta$ -кристобалита. Такой переход возможен при термической обработке  $1700^\circ\text{C}$ ,  $1800^\circ\text{C}$  и  $1900^\circ\text{C}$ , которая включает в себя температуры размягчения и плавления диоксида кремния, отмечено увеличение процентного содержания аморфной фазы и уменьшение кристобалитой фазы.

#### **Механизм образования кристобалита в диоксиде кремния и факторы, влияющие на кристобалитизацию**

Существует несколько мнений, как именно протекает механизм образования кристобалита. В более ранних исследованиях образование

кристобалита связывали с упорядочением структуры и предполагали, что упорядочение кристалла идет от его центра к периферии [9]. В более поздних работах, появляются другие теории. Вийк К. [27] предположил, что фазовый переход кварца в кристобалит однороден и протекает из центров зарождения. В процессе плавления образующаяся переходная фаза будет иметь более низкую плотность чем кварц, следовательно, занимать больший объем. В итоге это приведет к появлению трещин в частях порошка, которые все еще являются кварцевыми. В результате после разрушения связей Si-O произойдет обширная фрагментация переходной фазы.

Иное мнение принадлежит авторам статьи [8]. Ученые утверждают, что кристобалитная фаза образуется на внешней поверхности кристалла и носит гетерогенный характер. Такого же мнения придерживаются авторы работы [17], в исследовании которых были представлены снимки пропитанного в эпоксидной смоле порошка диоксида кремния и отполированные до толщины  $0,005$  мкм (рис. 5), на которых отчетливо видно, что кристобалит образуется на поверхности частиц, а ядро остается аморфным. На данный момент можно утверждать, что кристобалитизация у кремнезема начинается на поверхности зерен и проникает вглубь при повышении температуры.

Для определения начала образования кристобалита у синтетического диоксида кремния нами были использованы результаты оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Анализируемый порошок СДК получали с помощью золь-гель метода [4] с последующим удалением силанольных групп согласно методике [28]. Порошок СДК обрабаты-



вался до 1500°C, т.к. при этой температуре начинают происходить видимые изменения на зернах синтетического диоксида кремния, связанные с фазовыми переходами.

На поверхности каждого зерна (рис. 6 а) образуется кристобалитная сетка, состоящая из отдельных сегментов, схожих по размеру и форме. Прозрачность зерен синтетического диоксида кремния (СДК) после термообработки говорит о том, что кристобалитизация начиналась на поверхности и не прошла до конца. Этот вывод сходится с исследованиями о при-

родном диоксиде кремния, в котором кристобалитная фаза также образовывалась на поверхности [8, 17].

На рис. 6 б хорошо различимы ячейки кристобалитной сетки на поверхности зерна и видна переходная аморфная фаза, появившаяся после термообработки. Похожие исследования проводились также в работе [29], в результате которого с помощью СЭМ получили микрофотографии зерен, на поверхности которых наблюдали кристобалит, а внутри – аморфную фазу.

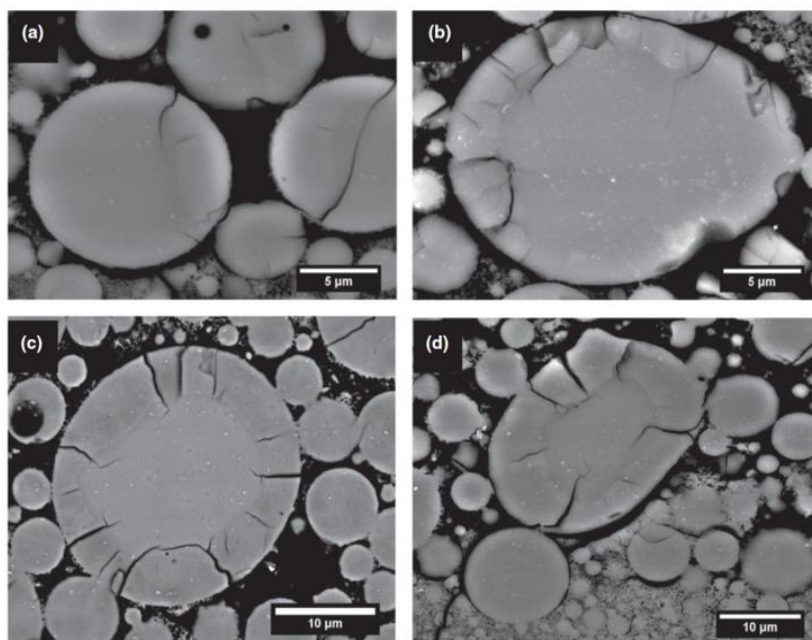


Рис. 5. Микрофотографии поперечного разрез порошка диоксида кремния из исследования Бренемана Р.К. [17]

К настоящему времени переход диоксида кремния в кристобалит исследовался разными авторами, и в каждой работе рассматриваются свои факторы, влияющие на кристобалитизацию.

В ранних исследованиях [9] было предложено три температуры, при которой кварц переходит в кристобалит: 1050°C, 1093°C и 1100°C. Однако, сопоставляя эти данные с другими работами, авторы статьи пришли к выводу, что найденные температуры указывают на три ста-

дии кристобалитизации: образование зародышей кристаллов, быструю кристаллизацию и постепенную (медленную) кристаллизацию, соответственно. В работе рассматривали кристаллизацию аморфного SiO<sub>2</sub>, которая начиналась при 945°C, а при температуре 1425°C – структура кристобалита, становилась совершенной и указывала на завершение кристобалитизации.

В работе [30] получали синтетический диоксид кремния из диатомита, с помощью химической очистки и последующим осаждением из



промежуточного раствора. Полученный аморфный диоксид кремния показал переход из кварца в кристобалит, отличный от основной диаграммы К. Феннера. Кристобалитизация в исследуемом образце началась при 1100°C. Ав-

торы связывают более низкую температуру кристаллизации с примесями Na, оставшимися после синтеза. В этой работе за точку, характерную для образования 100% кристобалита, приняли температуру 1350°C.

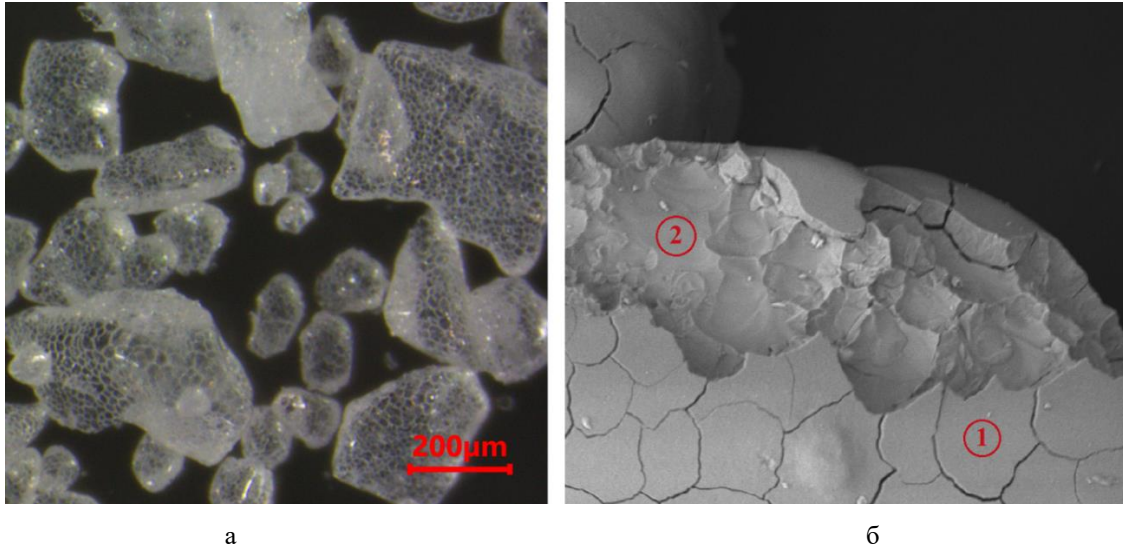


Рис. 6. Зерна синтетического диоксида кремния с фазой кристобалита:

а) СДК после термической обработки при 1500°C, x20; б) Снимок СЭМ после термической обработки при 1500°C, x500, 1 – кристобалитная сетка, 2 – аморфная фаза

В более поздней статье [22] при изучении фазового перехода кварц-кристобалит, исследовалось влияние размера зерен на образование новой фазы. Авторы рассматривали три образца порошкового кварца, полученного компанией Sibelco, с самым крупным размером зерен – 28,38 мкм и наименьшим диаметром – 4,135 мкм. Образцы нагревали до 1300°C и измеряли процентное содержание кристобалита. По результатам эксперимента порошок с наименьшим диаметром частиц начал переходить в кристобалитную фазу при 1190°C и к концу термической обработки новая фаза составила 40,6%. Порошок с крупными зернами показал другой результат. Кристобалит начал образовываться только при 1250°C и после достижения температуры в 1300°C кристобалитизация составила всего 2,7%.

Также рассматривалось влияние времени термообработки на образование кристобалита. Для этого авторы рассматривали три порошка диоксида кремния той же компании с разным диаметром частиц (4,135 мкм, 15,78 мкм, 28,38 мкм) (рис. 7). В результате нагрева всех образцов до 1200°C появление кристобалитной фазы является незначительным, для всех образцов, кроме порошка с наименьшим размером зерен (4,135 мкм). Для него содержание образующегося кристобалита увеличивалось в течении 6 часов. При термической обработке до 1300°C в течении первого часа у разных образцов кристобалит образовывался с разной скоростью и в разном процентном содержании. Больше всего кристобалита наблюдалось у образца с зернами 4,135 мкм, меньше всего кристобалита наблюдалось у порошка с диаметром частиц 28,38

мкм. После часа обжига, образование кристобалита отличалось у образцов не существенно – процентный состав кристобалита за последние 5 часов обжига увеличился у всех образцов на 5%.

Исходя из представленных выше исследований, на образование кристобалита могут оказывать влияние следующие факторы: химический состав, гранулометрический состав порошка и время обжига.

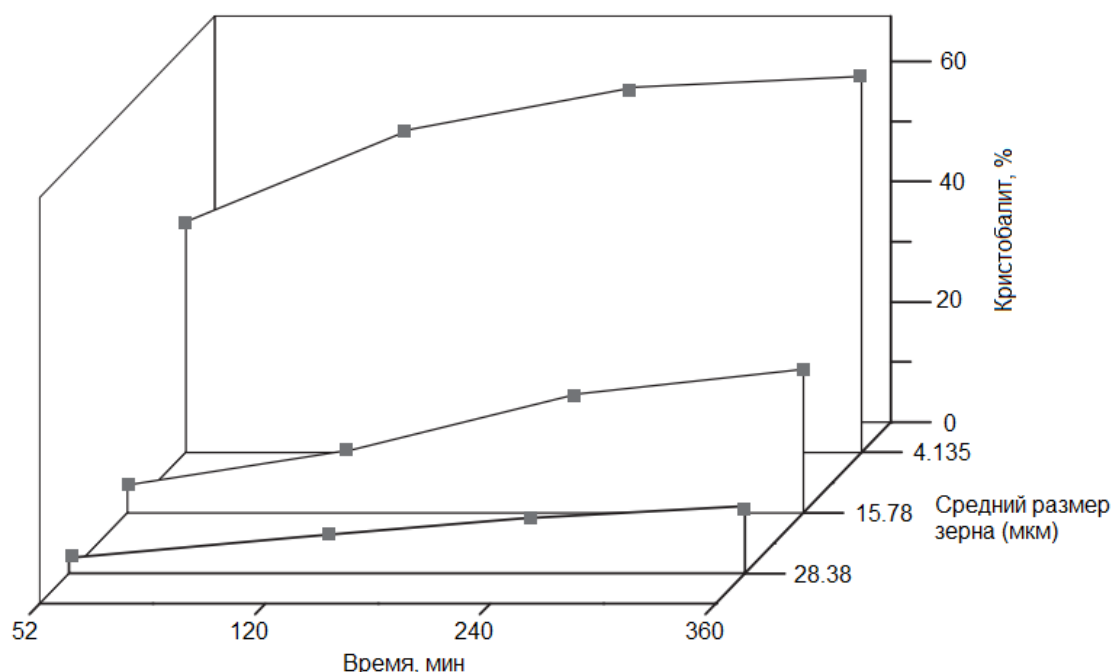


Рис. 7. Количество кристобалита, образующегося при 1300 °С при максимальной температуре в разное время [22]

Химический состав за счет большого количества примесей щелочных и щелочноземельных металлов может ускорять и упрощать образование кристобалита [9], понижая при этом температуру кристобалитизации [31]. Так, примеси оксида алюминия ускоряют превращение кварца в кристобалит в больших количествах до определенного предела [7], также есть сведения, описывающие получение кварцевого стекла с примесями фтора [31], при этом используется температура плавления 1200–1470°С, что значительно ниже, чем температура плавления диоксида кремния, предложенная в диаграмме фазового состояния Феннера.

Авторы работы [3] рассматривали влияние примесей на кварцевую пенокерамику, т.к. этот

материал из диоксида кремния обладает большей кристаллизационной способностью. Так особое внимание уделено влиянию оксидов на время полной кристаллизации кварцевого пеностекла при 1500°С. В результате исследований определили, что все трехвалентные катионы замедляют образование кристобалита, четырехвалентные катионы тоже тормозят кристобалитизацию, но не существенно. Одновалентные и двухвалентные катионы значительно ускоряют процесс кристаллизации, а пятивалентные не оказывают достаточного влияния на кристаллизацию.

Поскольку примеси различных соединений способны повлиять на процесс кристаллизации, а в последствии и на свойства конечного про-

дукта, синтезируют специальные легированные кварцевые стекла. Одними из методов введения легирующего соединения является предварительное легирование (pre-doping method) и последующее легирование (post-doping method). В первом случае легирующие добавки вводятся в золи или в растворы перед смешиванием, а во втором – пропитывают добавками готовое прокаленное изделие. Такими легирующими добавками часто выступают: Cr, Co, Fe, Ce, Nd, Pr, Er, Sm, Eu и др. Введение добавок прежде всего влияет на оптические свойства: пропускание, флуоресценцию, люминесценцию и др. (рис. 8) [28].

Значительное влияние на образование кристобалита оказывает гранулометрический состав порошка диоксида кремния. Как упоминалось выше, авторы статьи [22] описывали в своем исследовании влияние размера частиц диоксида кремния на образование кристобалита. По результатам работы было доказано, что меньший диаметр частиц порошка диоксида кремния благополучно сказывается на образовании кристобалита. При гранулометрическом составе, в котором преобладают зерна меньшего размера кристобалитизация протекает при меньших температурах и с большим процентом кристобалита. Об этом упоминается и в других источниках [7, 17, 18, 27].

Еще один фактор, влияющий на образование кристобалита – это режим плавления. Существенную роль в этом процессе отводят конечной температуре, температурной выдержке и скорости подъема температуры [3]. Высокая температура плавления способствует образованию кристобалита [22]. В работе, исследовавшей промышленный кремнезем чистотой 99,7% с содержанием остаточного кварца 5%, были

проведены эксперименты по плавлению образцов при разных температурах с разным временем выдержки. В результате выявили закономерность: чем выше конечная температура плавления, тем меньше времени требуется для образования кристобалита [25]. Например, в исследовании [18] пришли к выводам, что повышение конечной температуры плавления на 100°C приводит к увеличению образующегося кристобалита в 6 раз для частиц наименьшего размера и в 2–3 раза для частиц крупного размера.

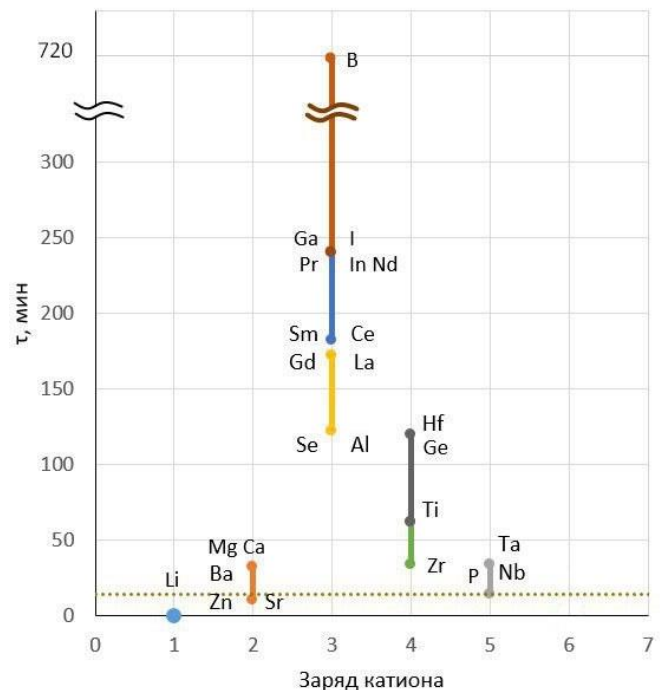


Рис. 8. Влияние добавок оксидов различной валентности на время полной кристаллизации образцов кварцевого пеностекла при температуре 1500°C

Рассмотренные выше факторы влияют на фазовые переходы не только природного, но и синтетического диоксида кремния. Однако, в связи с тем, что информации о СДК немного, влияние химического и гранулометрического составов, а также режима обжига можно установить после проведения специальных исследова-

дований. Этот вопрос требует детального изучения.

Однако стоит упомянуть и о превращениях диоксида кремния при плавлении. Авторами статьи [7] отмечается, что диоксид кремния проходит в промышленной печи четыре состояния: твердое (solid), размягчающееся

(softening), плавящееся (melting) и расплавленное состояние (moltenstate). При этом выделяют несколько фазовых превращений кварца до плавления: объемное расширение (volume expansion), образование трещин (cracks), разрушение (disintegration), размягчение (softening).

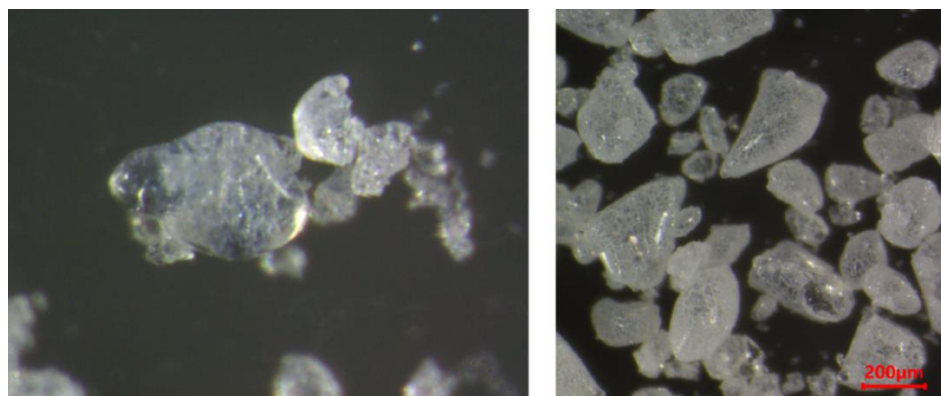


Рис. 9. Зерна синтетического диоксида кремния после термической обработки:

а) при 1650°C, x13,5; б) при 1700°C, x20

Перечисленные изменения в структуре кварца влияют на площадь контакта химических реакций, газопроницаемость печи и конечный выход продукта. Все эти изменения во многих статьях рассматриваются на примере природного диоксида кремния, но, к настоящему времени, мало изучены у синтетического диоксида кремния. В тоже время, как показывает оптическая микроскопия (рис. 5), у СДК наблюдаются похожие этапы при термической обработке в печи.

При 1650°C порошок синтетического диоксида кремния начал размягчаться (рис.9 а), то есть терять свои «острые» края, кроме этого, часть зерна прозрачная, а другая покрыта кристобалитной сеткой, что указывает на фазовый переход. Необходимо отметить и отличия от природного диоксида кремния. Авторы работы [23] определили расплавленные частицы, как

частицы, имеющие более округлую форму, чем размягченные, и теряющие четкие границы между зернами. Такое расплавленное состояние хорошо прослеживается у природного диоксида кремния [20], но трудно различимо у синтетического диоксида кремния. На рис. 9 б приведен порошок СДК при 1700°C – выбранная температура соответствует точке плавления природного диоксида кремния [23]. Несмотря на то, что плавящиеся частицы обычно наблюдаются при температуре близкой к температуре плавления, СДК не отвечает приведенному выше определению расплавленных частиц.

Данное наблюдение подтверждает тот факт, что СДК переходит в расплавленное состояние при более высоких температурах, при этом переход из размягченного состояния в плавленное происходит быстро.

### Заключение

Важным фазовым переходом, влияющим на конечные свойства, в природном и синтетическом диоксиде кремния, является образование кристобалитной фазы. Как в случае с природным диоксидом кремния, так и для синтетического диоксида кремния на образование этой фазы оказывают влияние ряд факторов.

В обзоре рассмотрены некоторые из них: химический состав, гранулометрический состав и режим обжига. Однако в природном и синтетическом диоксиде кремния фазовые превращения протекают с определенными различиями, учитывая данное обстоятельство рассматривать факторы, влияющие на плавление, в каждом из видов диоксида кремния следует индивидуально.

### Список источников

1. Арбузов В.И. Основы радиационного оптического материаловедения. СПб: СПбГУИТМО, 2008. С. 75–84.
2. Вильчинская С.С., Лисицын В.М. Оптические материалы и технологии. Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2011. С. 7–23.
3. Пивинский Ю.Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. Москва: Металлургия, 1974. 264 с.
4. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель: ГГТУ им. П.О. Сухого, 2002. 210 с. EDN: XPINML
5. Немилов С.В. Оптическое материаловедение: Оптические стекла. СПб.: изд-во СПб ГУ ИТМО, 2011. 175 с. EDN: ZUZEXH
6. Никоноров Н.В., Евстропьев С.К. Оптическое материаловедение: основы прочности оптического стекла. СПб.: ИТМО, 2009. 102 с.
7. Jiali H., Jusnes K.F., Tangstad M. Phase Transformation in Quartz at Elevated Temperatures // Aspects in Mining & Mineral Science. 2021. V. 6. № 1. P. 691–699. <https://doi.org/10.31031/AMMS.2021.06.000629>
8. Ainslie N.G., Mackenzie J.D., Turnbull D. Melting kinetics of quartz and cristobalite // The Journal of Physical Chemistry/ 1961. V. 65, № 10. P. 1718–1724. <https://doi.org/10.1021/j100827a012>.
9. Будников П.П., Пивийский Ю.Е. Кварцевая керамика // Успехи химии. 1967. Т. 36, № 3. С. 511–542.
10. Buscarino G. Experimental investigation on the microscopic structure of intrinsic paramagnetic point defects in amorphous silicon dioxide. PhD Thesis, 2007. <https://doi.org/10.48550/arXiv.0711.4029>.
11. Ильичёва О. М., Наумкина Н. И., Лыгина Т. З. О структурном совершенстве природного и синтетического кремнезема // Вестник Казанского технологического университета. 2010, № 8. С. 459–464. EDN: MVNEEZ
12. Христофорова И.А., Сысоев Э.П., Савельев В.Г. Диаграммы состояния гетерогенных систем. Владимир, 2002. 68 с.
13. Kihara K. SiO<sub>2</sub> polymorphs and structure transitions // Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences, 2002. V. 31, № 1. P. 38–41. <https://doi.org/10.2465/gkk.31.38>
14. Broekmans, M.A.T.M. Structural properties of quartz and their potential role for ASR // Materials Characterization, 2004. V. 53, № 2–4. P. 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.08.010>
15. Heaney P.J. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs / Silica. Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications. De Gruyter, 1994. P. 1–40. <https://doi.org/10.1515/9781501509698-006>

16. *Jusnes K.F., Tangstad M., Ringdalen E.* Phase Transformations from Quartz to Cristobalite / Extraction 2018. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, 2018. P. 8–56. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8\\_56](https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_56)
17. *Jusnes K.F.* Phase transformations and thermal degradation in industrial quartz. PhD Thesis. Norwegian University of Science and Technology, 2020.
18. *Kjelstadli M.E.* Kinetics and Mechanism of Phase Transformations from Quartz to Cristobalite. Master Thesis. Norwegian University of Science and Technology. 2016.
19. *Tucker M.G., Keen D.A., Dove M.T.* A detailed structural characterization of quartz on heating through the  $\alpha$ – $\beta$  phase transition // Mineralogical Magazine, 2001. V. 65, № 4. P. 489–507. <https://doi.org/10.1180/002646101750377524>
20. *Folstad M.B., Ringdalen E., Tveit H., et al.* Effect of Different SiO<sub>2</sub> Polymorphs on the Reaction Between SiO<sub>2</sub> and SiC in Si Production // Metallurgical and Materials Transactions, 2021. V. 52, № 2. P. 792–803. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-02053-x>
21. *Kihara K.* Crystal Structures of Silica Polymorphs and their Phase Transition // The Crystallographic Society of Japan, 2001. V. 43, № 3. P. 218–226. <https://doi.org/10.5940/jcrsj.43.218>
22. *Pagliari L., Dapiaggi M., Pavese A., et al.* A kinetic study of the quartz–cristobalite phase transition // European Ceramic Society. 2013. V. 33, № 15–16. P. 3403–3410. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.014>
23. *Jusnes, K.F.* Parameters Affecting Softening and Melting of Quartz. Master Thesis. Norwegian University of Science and Technology, 2016.
24. *Huang L., Kieffer J.* Molecular dynamics study of cristobalite silica using a charge transfer three-body potential: Phase transformation and structural disorder // Journal of Chemical Physics. 2003. V. 118, № 3. P. 1487–1498. <https://doi.org/10.1063/1.1529684>
25. *Breneman R.C., Halloran J.W.* Kinetics of Cristobalite Formation in Sintered Silica // American Ceramic Society. 2014. V. 97, № 7. P. 2272–2278.
26. *Jusnes K.F., Ringdalen E., Tangstad M.* Phase Transformations in Quartz used in Silicon and Ferrosilicon Production // Crimson Publishers. 2020. V. 5, № 5. P. 642–654.
27. *Wiik K.* Kinetics of reactions between silica and carbon. PhD Thesis. Norwegian University of Science and Technology, 1990.
28. *Naotake W., Koichi O., Junsuke Y., et al.* Process for preparing silica having a low silanol content, Patent № 0384284 A2, JP. 1990.
29. *Breneman R.C.* Phase Changes in Silica and Their Impact on Mechanical Properties in 3-D Printed Investment Casting Molds. PhD Thesis. University of Michigan, 2014.
30. *Балекаев А.Г., Баяян М.Б., Лаглаян С.А., и др.* Исследование процесса кристаллизации двуокиси кремния различных модификаций // Армянский химический журнал. Неорганическая и аналитическая химия. 1978. Т. 31, № 8. С. 589–596.
31. *Лесников А.К., Лесников П.А., Тюрнина З.Г.* Стеклокерамика на основе диоксида кремния, как перспективный материал для использования в атомной энергетике // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48, № 4, С. 428–450. <https://doi.org/10.31857/S0132665122040096>



### Информация об авторах

**Анна Руслановна Коровина**, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15), korovina.anyutka@yandex.ru.

**Наталья Александровна Медведева**, кандидат химических наук, заведующий кафедрой физической химии, заведующий лабораторией ЦК НТИ Фотоника, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15), natalkladova@yandex.ru.

**Ксения Николаевна Генералова**, кандидат технических наук, начальник технологического бюро завода особо чистого кварца, ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания» (614007, Россия, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106), kngeneralova@mail.ru.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

*Поступила 3 марта 2025 г.; принята к публикации 19 марта 2025 г.*

### References

1. Arbuzov, V.I. (2008) *Osnovy radiacionnogo opticheskogo materialovedeniya* [Fundamentals of radiation optical materials science], Saint Petersburg, Russia. (in Russian)
2. Vil'chinskaya, S.S. and Lisicyn, V.M (2011) *Opticheskie materialy i tekhnologii* [Optical materials and technologies], Tomsk, Russia. (in Russian)
3. Pivinskiy, Yu.E. and Romashin, A.G. (1974) *Kvarcevaya keramika* [Quartz ceramics], Metallurgiya, Moscow, Russia. (in Russian)
4. Poddenezhniy, E.N. and Boiko, A.A. (2002) *Zol-gel sintez opticheskogo kvarceвого стекла* [Sol-gel synthesis of optical quartz glass], Gomel, Belarus. (in Russian)
5. Nemilov, S.V. (2011) *Opticheskoe materialovedenie: Opticheskie стекла* [Optical Materials Science: Optical Glasses], Saint Petersburg, Russia. (in Russian)
6. Nikonorov, N.V. and Evstropiev, S.K. (2009) *Opticheskoye materialovedeniye: osnovy prochnosti opticheskogo стекла* [Optical materials science: fundamentals of optical glass strength], Saint Petersburg, Russia. (in Russian)
7. Jiali, H., Jusnes, K.F. and Tangstad, M. (2021) Phase Transformation in Quartz at Elevated Temperatures, *Aspects in Mining & Mineral Science*, vol. 6, no. 1, pp. 691–699.
8. Ainslie, N.G., Mackenzie, J.D. and Turnbull, D. (1961) Melting kinetics of quartz and cristobalite, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 65, no. 10, pp. 1718–1724.
9. Budnikov, P.P. and Piviysky, Yu.E. (1967) Quartz ceramics, *Uspekhi Khimii*, vol. 36, no. 3, pp. 511–542 (in Russian).
10. Buscarino, G. (2007), *Experimental investigation on the microscopic structure of intrinsic paramagnetic point defects in amorphous silicon dioxide*, PhD Thesis.
11. Il'ichyova, O.M., Naumkina N.I. and Ly`gina T.Z. (2010) On the structural perfection of natural and synthetic silica, *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*, no. 8, pp. 459–464 (in Russian).

12. Hristoforova, I.A., Sysoev, E.P., Savelev, V.G. (2002) *Heterogeneous system state diagrams*, Vladimir.
13. Kihara, K. (2002) SiO<sub>2</sub> polymorphs and structure transitions, *Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences*, vol. 31, no. 1, p. 38–41.
14. Broekmans, M.A.T.M. (2004) Structural properties of quartz and their potential role for ASR, *Materials Characterization*, vol. 53, no. 2–4, p. 129–140.
15. Heaney, P.J. (1994) *Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs*, in: *Silica. Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*, De Gruyter eBooks.
16. Jusnes, K.F., Tangstad, M. and Ringdalen, E. (2018) *Phase Transformations from Quartz to Cristobalite*, In *The minerals, metals & materials series*, p. 717–727.
17. Jusnes, K.F. (2020) *Phase transformations and thermal degradation in industrial quartz*, PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology.
18. Kjelstadli, M.E. (2016) *Kinetics and Mechanism of Phase Transformations from Quartz to Cristobalite*, Master Thesis, Norwegian University of Science and Technology.
19. Tucker, M.G., Keen, D.A. and Dove, M.T. (2001) A detailed structural characterization of quartz on heating through the  $\alpha$ – $\beta$  phase transition, *Mineralogical Magazine*, vol. 65, no. 4, p. 489–507.
20. Folstad, M.B., Ringdalen E. and Tveit, H. (2021) Effect of different SiO<sub>2</sub> polymorphs on the reaction between SiO<sub>2</sub> and SiC in Si production, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 52, no. 2, p. 792–803.
21. Kihara, K. (2001) Crystal Structures of Silica Polymorphs and their Phase Transitions, *The Crystallographic Society of Japan*, vol. 43, no. 3, p. 218–226.
22. Pagliari, L., Dapiaggi, M. and Pavese, A. (2013) A kinetic study of the quartz–cristobalite phase transition, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 15–16, p. 3403–3410.
23. Jusnes, K.F. (2016) Parameters affecting softening and melting of quartz, Master Thesis, Norwegian University of Science and Technology.
24. Huang, L. and Kieffer, J. (2003) Molecular dynamics study of cristobalite silica using a charge transfer three-body potential: Phase transformation and structural disorder, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 3, p. 1487–1498.
25. Breneman, R.C. and Halloran, J.W. (2014) Kinetics of cristobalite formation in sintered silica, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 7, p. 2272–2278.
26. Jusnes, K.F., Ringdalen, E. and Tangstad, M. (2020) Phase Transformations in Quartz used in Silicon and Ferrosilicon Production, *Aspects in Mining & Mineral Science*, vol. 5, no. 5, p. 642–654.
27. Wiik, K. (1990) Kinetics of reactions between silica and carbon, PhD Thesis. Norwegian University of Science and Technology.
28. Naotake, W., Koichi, O., Junsuke, Y. and Iwao., O. (1990) Process for preparing silica having a low silanol content, Patent № 0384284 JP, Tokyo.
29. Breneman, R.C. (2014) Phase changes in silica and their impact on mechanical properties in 3-D printed investment casting molds, PhD Thesis, University of Michigan.

30. Balekaev, A.G., Balayan, M.B., Laglagyan, S.A., Piloyan, A.A. and Babayan, S.G. (1978) Study of the crystallization process of silicon dioxide of various modifications, *Armenian Chemical Journal. Inorganic and Analytical Chemistry*, vol. 31, no. 8, pp. 589–596.

31. Lesnikov, A.K., Lesnikov, P.A. and Tyurnina, Z.G. (2022) Glass ceramics based on silicon dioxide as a promising material for use in nuclear power engineering, *Glass Physics and Chemistry*, vol. 48, no. 4, pp. 428–450.

#### Information about the authors

**Anna R. Korovina**, student, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia), korovina.anyutka@yandex.ru

**Natalya A. Medvedeva**, Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Physical Chemistry, Head of Laboratory STI Photonics, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia), nataladova@yandex.ru

**Kseniya N. Generalova**, Candidate of Technical Sciences, Head of the Technological Bureau of the high-purity quartz plant, Perm Scientific-Industrial Instrument Making Company (106, 25 Oktyabrya st., Perm, 614007, Russia), kngeneralova@mail.ru

#### Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 3 March 2025; accepted 19 March 2025*