

УДК 538.971

Исследование наноструктуры конденсированного микрокремнезема методом малоуглового рентгеновского рассеяния

В.А. Неверов, К.Н. Нищев, В.П. Селяев, А.А. Панов

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния исследована наноструктура конденсированного микрокремнезема. Установлено наличие в частицах конденсированного микрокремнезема развитой системы наноразмерных пор. Линейные размеры пор в исследованном материале соответствует оболочечной моделью строения частиц аморфного диоксида кремния. Наиболее вероятное значение радиусов инерции рассеивающих неоднородностей в исследуемых образцах составляет ~ 8,5 нм, дисперсия составляет 5 нм.

PACS: 61.46.Bc; 61.05.cf

Ключевые слова: микрокремнезем, малоугловое рентгеновское рассеяние, фрактальная раз-мерность.

Введение

В настоящее время во всем мире возрос интерес к исследованиям нанодисперсных систем и материалам на их основе. В состав таких систем входят частицы и кластеры нанометрового размера, т. е. от 1 до 100 нм. При этом необходимо иметь в виду, что у частиц наноструктурированных материалов особое значение приобретает поверхность, в том числе и поверхность раздела твердое тело—поры, её энергия, а также количество наиболее простых функциональных групп и структурных единиц, находящихся на ней [1]. Одним из представителей такого рода дисперсных систем является конденсированный микрокремнезем. Этот мелкодисперсный порошок серо-голубоватого цвета представляет собой сложную смесь оксидов, основным компонентом которой является аморфный диоксид кремния. Сферические частицы конденсированного микрокремнезема образуются в результате процесса очистки газов печей при производстве кремнийсодержащих сплавов.

Микрокремнезем конденсированный обладает уникальной способностью позитивно влиять на свойства бетона. Его добавление дает увеличение прочности на сжатие, увеличивает коррозионную стойкость, долговечность [2]. На основе

портланд цемента и конденсированного микрокремнезема готовится тампонажный раствор для цементирования нефтяных и газовых скважин.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании структурных неоднородностей наноразмерного уровня частиц конденсированного микрокремнезема методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) [3, 4]. Интерпретация экспериментальных данных с помощью соответствующих математических моделей позволяет оценить средний размер рассеивающих фрагментов (частиц, кластеров, пор, поверхностей раздела между ними), а также изучать фрактальные характеристики системы.

Эксперимент и обсуждение экспериментальных результатов

В качестве объекта исследований был выбран микрокремнезем конденсированный производства ОАО «Кузнецкие ферросплавы», г. Ново-кузнецк. Экспериментальный материал в виде индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния исследуемого дисперсного порошка получен на дифрактометре Hecus S3 — MICRO. В качестве координаты рассеяния использовалась величина модуля вектора рассеяния $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$, где 2θ — угол рассеяния, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ — длина волны используемого излучения. Интенсивности рассеяния регистрировались в диапазоне значений s от 0,007 до 0,60 \AA^{-1} , что позволяет исследовать неоднородности с линейными размерами $L \sim 2\pi/s$, т. е. в пределах от 1 до 90 нм.

На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе показан фрагмент экспериментальной кривой МУРР — зависимости интенсивности рассеяния от модуля вектора рассеяния s для образца конденсированного микрокремнезема.

Неверов Вячеслав Александрович, доцент.
Нищев Константин Николаевич, доцент, зав. кафедр.
Селяев Владимир Павлович, профессор, зав. кафедр.
Панов Андрей Александрович, аспирант.

Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва,
Россия, 430005, Республика Мордовия,
г. Саранск, ул. Большевикская, 68.
Тел.: 8 (8342) 242444; E-mail: aapanov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 15 октября 2013 г.

© Неверов В.А., Нищев К.Н., Селяев В.П., Панов А.А., 2013

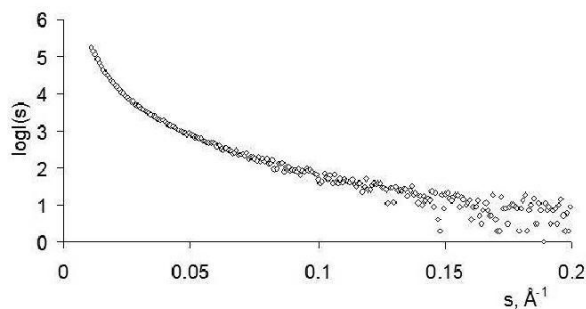


Рис. 1. Экспериментальная зависимость интенсивности малоуглового рассеяния от вектора рассеяния микро-кремнезема конденсированного.

На кривой рассеяния исследованного образца можно выделить участок достаточно быстрого спада $I(s)$ при $s < 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ и протяженный участок относительно медленного спада при $s > 0,05 \text{ \AA}^{-1}$. Особенностью индикатрисы малоуглового рассеяния данного дисперсного материала является отсутствие интервала значений волнового вектора, в котором выполнялся бы закон Порода $I(s) \sim s^{-4}$, определяющий асимптотическое поведение кривой рассеяния от гладкой поверхности частиц. Характер кривой $I(s)$ свидетельствует о том, что исследованный микрокремнезем содержит в своем составе рассеивающие неоднородности (поры, частицы) разных линейных размеров. При этом, мелкомасштабные неоднородности дают вклад в рассеяние при больших значениях s , а крупномасштабные — при малых s . Отметим, что в рассеянии рентгеновских лучей данным образцом межчастичная интерференция не наблюдается, так как на кривой $I(s)$ отсутствует какая-либо структура, а высокие значения интенсивности рассеяния обусловлены резким контрастом, вызванным значительной разницей между плотностью частиц аморфного микрокремнезема и порами.

Так как форма рассеивающих неоднородностей заранее не известна, то для анализа индикатрисы МУРР воспользуемся методом Гинье [3]. Другими словами, будем считать, что линейные размеры всех неоднородностей характеризуются радиусом инерции R_g . В этом случае, при малых значениях s , интенсивность рассеяния можно представить в виде:

$$I(s) = I(0) \exp(-s^2 R_g^2 / 3),$$

где $I(0)$ — значение интенсивности рассеяния, соответствующее нулевому вектору рассеяния, s — вектор рассеяния, R_g — радиус инерции рассеивающей области.

Построив кривую рассеяния в координатах $\ln I(s)$ от s^2 , мы должны получить прямолинейный участок, по наклону которого и определяется радиус инерции рассеивающих неоднородностей.

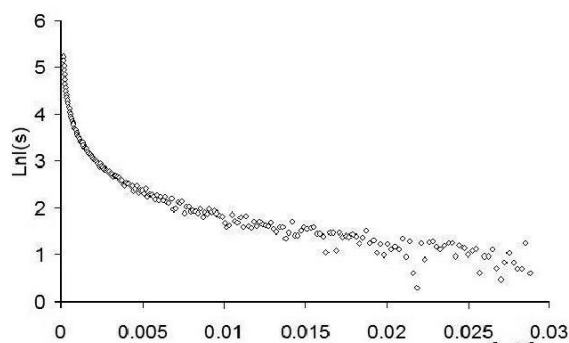


Рис. 2. Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния микрокремнезема конденсированного в координатах $\ln I(s) - s^2$.

На рис. 2 представлена кривая МУРР конденсированного микрокремнезема в координатах Гинье.

Анализ данной кривой показал, что она не описывается формулой Гинье, и, следовательно, исследуемая дисперсная система имеет в своем составе рассеивающие образования разных размеров. В этом случае целесообразно воспользоваться методом А.И. Китайгородского [4, 5] и найти приближенную функцию распределения рассеивающих неоднородностей (пор, частиц) по радиусам инерции. Для этого кривая МУРР в координатах Гинье разбивается на малые интервалы s^2 , выделяется прямолинейный участок или проводится касательная к этой части кривой. Угол наклона прямой дает радиус инерции $(R_g)_i$, а отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат — значение $I_i(0)$, определяющее вклад таких неоднородностей в интенсивность рассеяния. Долю объема частиц i -го размера можно оценить:

$$V_i \sim I_i(0) / (R_g)_i^3.$$

Построенная указанным способом функция распределения частиц по радиусам инерции представлена на рис. 3.

Из рисунка видно, что функция распределения рассеивающих неоднородностей по радиусам инерции конденсированного микрокремнезема имеет максимум при значении радиуса инерции (наиболее вероятное значение) $(R_g)_B \sim 85 \text{ \AA}$. Сред-

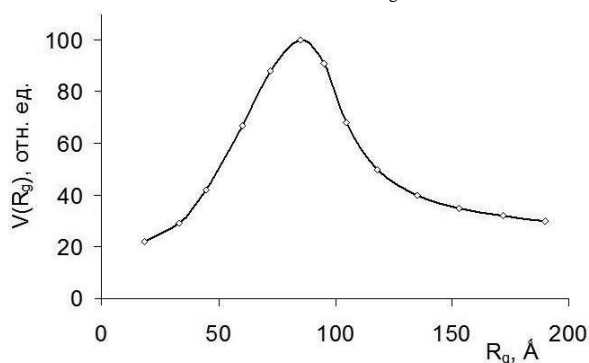


Рис. 3. Функция распределения рассеивающих неоднородностей по радиусам инерции микрокремнезема конденсированного.

нее значение радиусов инерции рассеивающих образований были оценены по формуле:

$$\langle R_g \rangle = \sum (R_g)_i V_i / \sum V_i.$$

Полученное таким образом среднее значение радиусов неоднородностей составило $\langle R_g \rangle \sim 95 \text{ \AA}$. Степень однородности радиусов инерции можно охарактеризовать величиной дисперсии функции распределения (R_g), которая определяется на полувысоте кривой распределения ($R_g \sim 50 \text{ \AA}$).

Если исследуемые структурные элементы наноразмерных масштабов — кластеры, поры или поверхности раздела между ними — имеют фрактальную природу, то в определенном интервале значений модуля вектора рассеяния $s_{\min} < s < s_{\max}$ можно наблюдать степенной спад индикатрисы рассеяния $I(s) \sim s^{-\alpha}$ с нецелым значением показателя степени $\alpha < 4$. Значение $\alpha = 4$ соответствует закону Порода [3] для асимптотического поведения кривой интенсивности малоуглового рассеяния от однородных частиц (пор) с линейными размерами L и гладкой поверхностью (при $sL \gg 2\pi$). Когда $3 < \alpha < 4$, закон спада кривой $I(s)$ типичен для рассеяния от наночастиц с фрактальной (негладкой) поверхностью, фрактальная размерность которых определяется как $D_S = 6 - \alpha$ (наблюдается в пористых материалах) [6]. При $1 \leq \alpha < 3$ степенной спад $I(s)$ характерен для рассеяния от фрактальных кластеров (агрегатов наночастиц) — массовых фракталов — с размерностью $D = \alpha$ в интервале значений модуля вектора рассеяния $L_0^{-1} \gg s \gg L^{-1}$, где L_0 — минимальный размер отдельных частиц в кластере, а L — размер всего кластера.

Для определения фрактальной размерности рассеивающих частиц можно воспользоваться методом, описанным в работе [7]. Суть этого метода заключается в определении наклона соответствующего линейного участка кривой рассеяния, построенной в координатах $\log I(s) - \log(s)$. При этом, показатель степени зависимости $I(s)$ находится как

$$\alpha = \log I(s) / \log(s).$$

На рис. 4 показан фрагмент зависимости $I(s)$ от s в двойных логарифмических координатах, который представляет собой прямолинейный участок, соответствующий значениям модуля вектора рассеяния $0,011 < s < 0,200 \text{ \AA}^{-1}$. Параметр $\alpha = 3,60$, что соответствует фрактальной размерности рассеивающих поверхностей раздела образований нанометровых масштабов $D_S = 6 - \alpha = 2,40$. Характерной особенностью данного дисперсного материала является отсутствие массовых фракталов. Вероятно, что в процессе очистки газов (дымов) печей при производстве кремнийсодер-

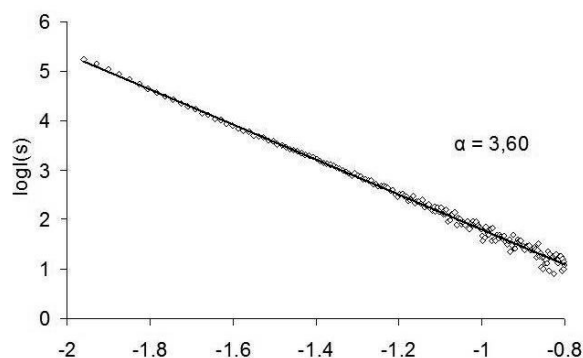


Рис. 4. Зависимость $I(s) - s$ в двойных логарифмических координатах для микрокремнезема конденсированно-го.

жащих сплавов формируются сферические частицы дисперсного микрокремнезема, которые представляют собой самоорганизованные кластеры из первичных частиц кремнезема, причем с достаточно сильно изрезанной фрактальной поверхностью. Ориентируясь на границы интервала вектора рассеяния s можно судить о размерах частиц участвующих в малоугловом рассеянии и входящих в состав объектов с фрактальной поверхностью 3–57 нм.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными о строении частиц дисперсного кремнезема, которые в зависимости от условий и способов получения могут иметь значительный разброс линейных размеров и пористости. Так, в работе [6] с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии показано, что отдельные сферические частицы диоксида кремния с размерами ~ 225 нм и дру́зы частиц размером 20–40 нм демонстрируют внутреннюю субструктуру этих частиц, диаметр которых 7–10 нм, что согласуется с моделью составной (вторичной) частицы, образованной более мелкими первичными частицами диоксида кремния.

В работе [8] представлены результаты исследований пористости опаловых матриц, сложенных из сферических частиц диоксида кремния различного диаметра. Показано наличие в частицах микрокремнезема дополнительной пористости, которую можно связать с субструктурой частиц.

В процессе роста зародыши частицы SiO_2 достигают критических размеров 5–7 нм, после чего начинается их агрегация. На рис. 5 представлена модель [8] частицы диоксида кремния — 1, состоящей из центрального ядра — 2, которое сложено из первичных частиц диоксида кремния диаметром 5–10 нм, и оболочек 3, 4, состоящих из слоев вторичных частиц 20–40 нм, покрытых слоями первичных частиц — 5.

Если считать, что ядро частиц дисперсного микрокремнезема сложено из первичных частиц в виде шаров с размерами 5–10 нм, то при те-

тетраэдрической упаковке частиц образуются пустоты, линейные размеры которых составляют $l_{\text{тетр}} = 0,225d$, где d — диаметр шаров; при октаэдрическом способе укладки частиц $l_{\text{окт}} = 0,414d$. Следовательно, ядро частицы аморфного диоксида кремния (а также вторичные частицы) имеют пустоты, размеры которых лежат в интервале 1,1–2,3 нм (тетраэдрическая упаковка) и 2,1–4,1 нм (октаэдрическая упаковка).

Согласно оболочечной модели строения частиц диоксида кремния, ядро окружено несколькими слоями вторичных частиц с размерами 20–40 нм. При тетраэдрической укладке последних будут возникать пустоты с размерами 4,5–9,0 нм, а при октаэдрической с размерами 8,3–16,7 нм. Следовательно, частицы дисперсного микрокремнезема субмикрометровых размеров должны иметь собственную поровую структуру с линейными размерами пор, лежащими в интервале 1,1–16,7 нм. В реальности же верхний предел значений диаметров пустот (пор), вероятно, несколько выше за счет дефектов упаковки частиц и отклонения формы первичных и вторичных частиц от сферической.

Заключение

Данные, полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния, позволили установить наличие в частицах конденсированного микрокремнезема развитой системы пор нанометрового уровня. Этот факт подтверждается высокими значениями интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, что характерно при значительном контрасте за счет большого различия значений плотности пор и частиц диоксида кремния. Линейные размеры пустот (пор) частиц исследованного материала лежат в пределах, предсказанных оболочечной моделью строения частиц аморфного диоксида кремния: наиболее вероятное значение радиусов инерции рассеивающих неоднород-

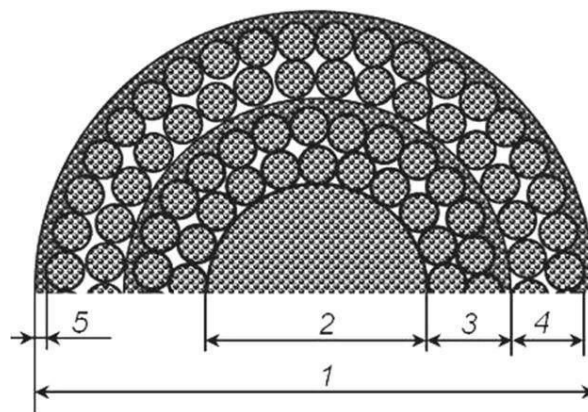


Рис. 5. Оболочечная модель частицы диоксида кремния.

ностей составляет ~ 8,5 нм с дисперсией 5 нм. Фрактальный характер рассеяния поверхностями раздела неоднородностей (поры—твёрдое тело) характерен практически для всего регистрируемого в эксперименте интервала значений вектора рассеяния.

Литература

1. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. — М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008.
2. Изотов В.С., Соколова Ю. А. Химические добавки для модификации бетона. — М.: Палеотип, 2006.
3. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. — М.: Наука, 1986.
4. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. — М.: Гостехиздат, 1952.
5. Кютт Р.Н., Сморгонская Э.А., Гордеев С.К. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 8. С. 1484.
6. Сморгонская Э.А., Кютт Р.Н., Гордеев С.К. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 6. С. 1141.
7. Карпов И.А., Самаров Э.Н., Масалов В.М. и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 2. С. 334.
8. Масалов В.М., Сухина Н.С., Емельченко Г.А. // ХФТП. 2011. Т. 2. № 4. С. 373.

Small-angle X-ray scattering study of nanostructure of condensed microsilica

V.A. Neverov, K.N. Nishchev, V.P. Selajev, and A.A. Panov

Mordvinian State University
68 Bolshevistskaya str., Saransk, Mordovia, 430005,
Russia E-mail: aapanov@yandex.ru

The nanostructure of condensed microsilica were investigated by small-angle X-ray scattering. The broad system of nanoscale pores was found in condensed microsilica. The linear dimensions of pores in investigated material matches shell model of structure amorphous silica particles. The most probable value of the radii of gyration of detected inhomogeneities ~ 8.5 nm, and dispersion ~ 5 nm.

PACS: 61.46.Bc; 61.05.cf

Keywords: microsilica, small-angle X-ray scattering, fractal structure.

Bibliography — 8 references

Received October 15, 2013