

А. Г. БОГАНОВ, С. А. ПОПОВ, В. С. РУДЕНКО

ПОЛОЖЕНИЕ КРИВОЙ ПЛАВЛЕНИЯ КВАРЦА НА (p, T) -ДИАГРАММЕ SiO_2

(Представлено академиком И. В. Тананавым 21 XII 1970)

На современной (p, T) -диаграмме кремнезема (рис. 1), построенной на основании данных, полученных Бойдом и Ингландом ⁽¹⁾, Макдональдом ⁽²⁾, Стишковым ⁽³⁾, Островским ⁽⁴⁾ и другими, кривая ликвидуса для высокотемпературного кварца проведена только предположительно. Положение линии фазового равновесия между высокотемпературными модификациями кварца и кристобалита также является предположительным, во всяком случае в области высоких температур. Температура плавления (или, точнее, температура перехода в стеклообразное состояние) заключена в интервале 1400—1450°С для α -кварца ⁽⁵⁾ и 1710—1720° для α -кристобалита ⁽⁶⁾. Из литературы известно, что практически любые природные или синтетические кристаллы кварца содержат в своей решетке заметные количества структурной «воды» ⁽⁷⁻¹⁰⁾. При переходе в стеклообразное состояние эта вода выделяется ⁽¹¹⁾, причем, как правило, первичные кристаллы распадаются на более мелкие блоки.

Цель настоящего исследования состояла в попытке осуществить квазистехиометрическое безрасадное плавление кварца за счет механической поддержки кристаллического образца воздействием значительного давления. В этом случае при достаточно быстром нагреве выделение «воды» из монокристаллического образца при температурах выше 1400—1500° в значительной мере предотвращалось. Процесс мог протекать только диффузионно в пределах геометрически целостного образца (при распаде кристалла на мелкие блоки при низких давлениях в конечном итоге диффузионный выход «воды» из кристалла резко облегчается).

Экспериментальная ячейка высокого давления изображена на рис. 2а. Защитная молибденовая ампула употреблена, во-первых, для снижения градиентов температуры в зоне исследуемого образца и, во-вторых, для частичного блокирования паров воды, выделяющихся с поверхности образца кварца вблизи температуры плавления. Градуировка ячейки по давлению производилась стандартным методом по известным переходам $\text{Bi}_I - \text{Bi}_{II}$, а также по переходу в металлическом цери при 7 кбар. Градуировка по температуре при фиксированном давлении осуществлялась по разработанной нами методике с использованием реперных благородных металлов — Pt; Pt (90%) — Rh (10%); Rh; Ir (60%) — Pt (40%). Схема монтажа образца для градуировки по температуре, а также для фиксации акта плавления экспериментальных образцов кварца показана на рис. 2б. Критерием достижения температуры плавления репера служило резкое

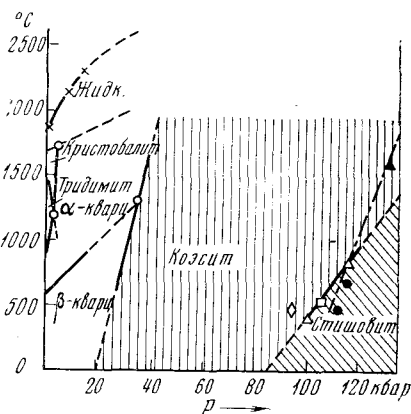


Рис. 1

изменение формы и геометрических размеров репера при последовательном повышении мощности нагрева при данном давлении.

Для определения температуры плавления кристаллического кварца были выбраны монокристаллы синтетического кварца с умеренным содержанием «воды». Ось цилиндрических образцов при обработке во всех случаях ориентировалась параллельно С-оси кристалла. Серия опытов, непосредственно относящихся к опреде-

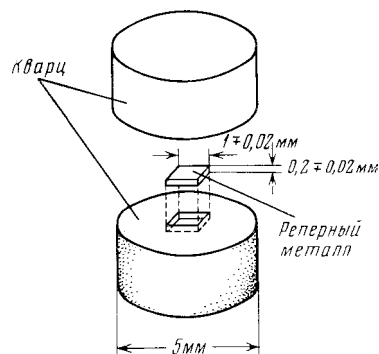
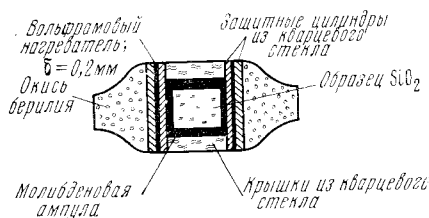


Рис. 2. Экспериментальная ячейка высокого давления (размеры образца: диаметр 5,1 мм, высота 4 мм) и схема размещения пластинки реперного металла в образце

лению температуры плавления кварца, была проведена при давлениях 7 и 12 кбар и температурах, варьирующихся в пределах от 1800 до 2300°. Время выдержки при данной температуре составляло 1 мин. Было установлено, что температуры плавления кварца при этих давлениях составляют 2150 ± 50 и $2360 \pm 50^\circ$ соответственно. Прямым свидетельством достиже-

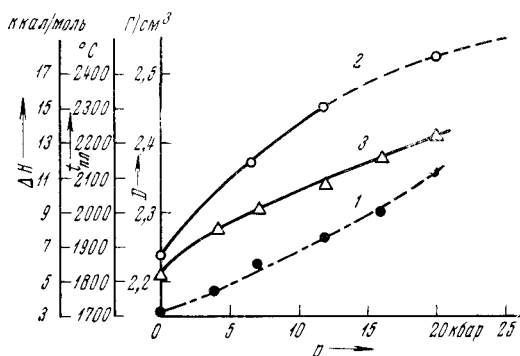


Рис. 4. Зависимость температуры плавления (1), теплоты плавления кварца (2) и плотности кварцевого стекла (3) от давления

ния плавления не только реперного металла, но и образца является изменение формы репера из первоначальной пластинчатой в шарообразную или близкую к шарообразной (см. рис. 3а) в отличие от случая, когда плавится только реперный металл (например, платина в матрице кварца при 1800—2050°) и репер либо сохраняет свою первоначальную форму квадратной пластинки, либо при более высоких температурах преобразуется в пространственную фигуру неправильной формы, образованную ажурной пленкой (рис. 3б).

Другой существенный результат этих опытов заключается в том, что центральная часть образца после плавления ее при соответствующей температуре практически мгновенно кристаллизуется при последующем быстром охлаждении ячейки при сохранении давления. Вместе с этим периферийные зоны образца успевают потерять, по-видимому, за счет диффузионных процессов основную часть «структурной» воды и после охлаждения остаются в стеклообразном состоянии (слой стекла виден на рис. 3а). Возможно также, что этот процесс ухода гидроксильных групп из решетки кварца в периферийном слое усиливается повышенными температурами в областях, примыкающих к центральной зоне нагревателя. При применении специальной методики нам удалось определить также температуру обратимого плавления кварца, но уже при низком давлении (вакуум), которая оказалась равной $1870 \pm 50^\circ$. Положение кривой обратимого плавле-

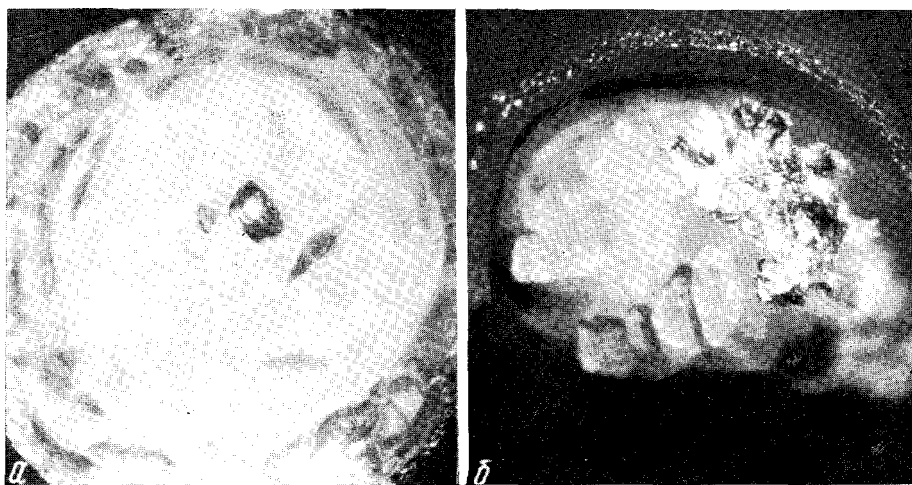


Рис. 3. *a* — вид репера (Rh) в матрице кварца после плавления образца при 7 кбар и $2150 \pm 50^\circ \text{C}$, *б* — вид репера (Rh) после сжатия при $p = 7$ кбар. $T_{\text{пл. репера}} \leq T \leq T_{\text{пл. образца}}$ (T — температура в центре ячейки)

ния кварца по трем точкам: $p = 0$, $p = 7$ кбар и $p = 12$ кбар приведено на рис. 1 и 4.

Для того чтобы иметь возможность сопоставить приращение экспериментально наблюдаемых температур плавления в интервале 7—12 кбар с расчетными по уравнению

$$\Delta T_{пл} / dp = T_{пл} \Delta V / \Delta H \quad (1)$$

при априорном предположении $\Delta H_{7\text{кбар}} \cong \Delta H_{12\text{кбар}}$, в настоящей работе были определены плотности чистого безводного кварцевого стекла при давлениях от 0 до 20 кбар и температурах близких или равных температуре плавления кварца при данном давлении. Соответствующая кривая приведена на рис. 4, 3. Измерения плотности образцов стекол производились после выдержки их обычно в течение 1 мин. при требуемых давлении и температуре и последующей «закалки» при том же давлении. При учете теплового расширения кварца ⁽¹²⁾ и данных по его сжимаемости ⁽¹⁴⁾ расчетное значение $\Delta T_{пл(7-12\text{ кбар})}$ составит 298° против экспериментально найденного 150°. Значительные расхождения между экспериментальными и расчетными приращениями температур для интервалов давлений 0—7 и 7—12 кбар, по-видимому, указывают на реально существующее возрастание теплоты плавления кварца с давлением. Ожидаемое из расчета по уравнению (1) для экспериментальных значений $T_{пл}$, $V_{\text{кварц}}$, $V_{\text{кварц. стекла}}$ и соответствующих давлений положение кривой $H = f(p)$ показано на рис. 4.

Не следует, конечно, переоценивать точность проведенных оценок, поскольку основная предпосылка о сохранении исходной для соответствующих параметров плотности стекла при закалке из области высоких давлений и температур не выполняется в полной мере. Тем не менее, тот факт, что полученные значения плотностей очень близки к величинам, определенным Бриджменом ⁽¹²⁾ при комнатной температуре при эквивалентных давлениях, является обнадеживающим. Следует подчеркнуть, что разница в поведении центральной кристаллизующейся и периферийной стеклообразной зон расплава образца, по нашему мнению, явно свидетельствует о заметных различиях химического состава в этих зонах и чувствительности структуры кремнезема к этим различиям.

Выполненная работа позволяет считать установленным следующее: 1) истинные температуры плавления кристаллического кварца при давлениях порядка 5—10 кбар превышают 2000° и составляют: $2150 \pm 50^\circ$ при 7 кбар и $2300 \pm 50^\circ$ при 12 кбар; 2) вопреки существующим представлениям о невозможности наблюдать быструю кристаллизацию распада кремнезема, что связывается обычно с его высокой вязкостью, кварц кристаллизуется практически мгновенно при определенных обстоятельствах, а именно, в том случае, если тем или иным способом обеспечивается сохранение первичного химического состава в зоне расплава. Плавление и кристаллизация кварца в этом случае являются взаимно обратимыми процессами так же как и для подавляющего большинства окисных, металлических и других веществ.

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
18 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. R. Boyd, J. A. England, J. Geophys. Res., 65, 749 (1960). ² G. J. F. MacDonald, Am. J. Sci., 154, 743 (1961). ³ С. М. Стишов, С. В. Попова, Геохимия, № 10, 837 (1961). ⁴ И. А. Островский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 8, 11 (1966). ⁵ I. D. Mackenzie, J. Am. Ceram. Soc., 43, 12, 615 (1960). ⁶ R. B. Sosman, The Phases of Silica, New Brunswick, New Jersey, 1965. ⁷ A. Kates, Y. Haven, Phys. and Chem. of Glasses, 1, 3, 99—102 (1960). ⁸ H. Scholze, Fortschr. Miner., 38, 122 (1960). ⁹ H. U. Bamberger, Schweiz. Miner. und petrogr. Mitt., 41, 1—2, 335 (1961). ¹⁰ A. Kats, Philips Res. Rep., 17, 3, 202—279 (1962). ¹¹ Y. Marika, Vacuum, 11, 3, 158—172 (1961). ¹² P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. and Sci., 74, 21 (1940).