



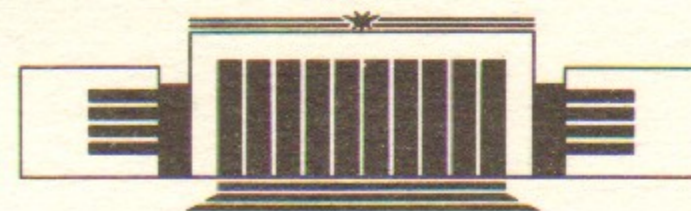
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СО АН СССР

38

Л.М. Ланда, А.З. Паташинский

ОБ АМОΡФНЫХ ФАЗАХ КРЕМНЕЗЕМА
С РАЗЛИЧНОЙ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

ПРЕПРИНТ 86-70



НОВОСИБИРСК

1986

АННОТАЦИЯ

Сформулированы две гипотезы: 1) полученные при различных воздействиях (облучение быстрыми нейтронами, быстрый нагрев-охлаждение под давлением, конденсация малых частиц и пленки) образцы кремнезема принадлежат одной фазе, и 2) эта новая фаза отличается от фаз низкого давления (кварц и т. д.) по внутренней структуре, в частности, присутствием коуситового (четырёхзвенного) кольца тетраэдров SiO_4 . Приведены аргументы в пользу первой и второй гипотезы.

07-88 ТНПЗПЗП

1. ВВЕДЕНИЕ

Кремнезем имеет сложную фазовую диаграмму, соответствующую большому количеству кристаллических модификаций [1, 2].

Выше 100—140 кбар существуют структуры с шестикоординированным кремнием: это кристаллы стишовита и соответствующий им стеклообразный кремнезем. При меньших давлениях в кремнеземе реализуются кремний-кислородные тетраэдры.

В области устойчивости кремний-кислородных тетраэдров реализуется большое число различных способов связи тетраэдров. Атом кислорода принадлежит двум, связанным этим атомом, тетраэдрам, потенциальная энергия немонотонно меняется в зависимости от угла связи Si-O-Si. Отвечающие локальным минимумам структуры могут отличаться как порядком связи тетраэдров, так и, при неизменном порядке, поворотами тетраэдров во всей структуре одновременно. Для классификации примерно двух десятков различных структур следует ввести признаки близости структур. Во всех структурах два тетраэдра могут иметь только один (или ни одного) общий атом кислорода. Важной характеристикой структуры является наименьшее число тетраэдров, образующих замкнутое кольцо.

При таком описании возникает естественное разделение структур на коусито-кититовые, с более плотным четырехтетраэдрическим элементом ближнего порядка, и на кварцево-кristобалитные, в основе которых лежат шеститетраэдрические конфигурации. Коусит образуется при давлениях $P \approx 25 \div 40$ кбар и температурах $T \approx 700 \div 2000$ К, китит обнаруживается при $P \approx 0,35 \div 1,3$ кбар и при $T \approx 650 \div 850$ К. Нижнюю (по давлению) часть диаграммы состояния занимают кварц, тридимит, кристобалит, имеется два типа расплава — кварца и кристобалита [1, 2].

Следуя работам [3], мы будем предполагать, что структурные единицы (в данном случае тетраэдры SiO_4) в жидкости и стекле локально упорядочены, как в соответствующем кристалле, и имеется конечная плотность линейных дефектов упаковки, приводящих к отсутствию дальнего трансляционного и ориентационного порядка.

Хотя прямые наблюдения локального порядка в стекле произвести не удается, ряд косвенных данных согласуется с предположением, что в основе локальной структуры кварцевого стекла лежит тот же цикл из шести тетраэдров, что и в кристобалите. Существование коуситной, достаточно сильно отличной от кварцевой, структуры заставляет ожидать, в рамках представлений о локальной кристаллической упорядоченности стекла, и существование коусито-кититового стекла. В работе [5] были приведены аргументы в пользу того, что таким стеклом может оказаться метамиктный кремнезем, полученный облучением кристаллов кварца и стекол быстрыми нейтронами дозой $\approx 2 \cdot 10^{20}$ б.н./ см^2 , а также и некоторые другие, полученные при достаточно высоких температурах и давлениях, структуры кремнезема.

Мы будем называть предполагаемую общую структуру таких систем Q-структурой, в отличие от K-структур кварца и кварцевого стекла.

Для температур и давлений в области $T \lesssim 10^3$ К, $P \lesssim 1$ кбар процессы релаксации в стеклах пренебрежимо малы, и возможно определение термодинамики таких систем [4]. Ряд термодинамических и других свойств кварца, кварцевого стекла и метатиктной фазы измерен [6—11], и числовые соотношения свойств этих фаз обладают деталями, кажущимися нам удивительными. Цель нашей статьи — сопоставить и обсудить относительные характеристики аморфных фаз SiO_2 . Мы приведем аргументы в пользу утверждений, (1) что группа полученных различными способами состояний SiO_2 имеет в основе общую локальную структуру, отличную от кварца и кварцевого стекла; (2) что эта структура, возможно, более устойчива, чем кварцевая, при низких температурах и давлениях.

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ Q-СТРУКТУРЫ

Приведем данные об аморфных состояниях, которые мы объединяем в одну группу с метамиктным кремнеземом и относим к Q-структуре. Эти состояния характеризуются показателем прелом-

ления 1,467—1,469 и удельным объемом $v = 26,5$ $\text{см}^3/\text{моль}$. Как известно [12, с.14], для SiO_2 эти величины с хорошей степенью точности изменяются пропорционально, что позволяет рассматривать и ультрадисперсные системы и пленки, где плотность трудно измерить.

Было установлено, что нижеприведенные состояния имеют показатель преломления 1,467—1,469, при повышении температуры переходят в кварцевое стекло с одинаковым по величине эндотермическим эффектом, измеренным на дифференциально сканирующем калориметре (рис. 1, 2). После превращения показатель преломления совпадает с показателем преломления кварцевого стекла 1,458.

Перечислим способы получения рассматриваемых состояний с Q-структурой.

1. Облучение кристаллического кварца и кварцевого стекла быстрыми нейтронами при дозе $2,2 \cdot 10^{20}$ б.н./ см^2 дает монолитные образцы с плотностью $2,26$ г/ см^3 вместо $2,20$ г/ см^3 у кварцевого стекла и $2,65$ г/ см^3 у кристаллического кварца [6, 7, 9]. Сравнение свойств исходного и облученного кварцевого стекла приведены в таблице 1.

Таблица 1
Различие некоторых структурных параметров и свойств кварцевого стекла и кремнезема метамиктного (Q)

Параметр, свойство	Численное значение		Лит-ра
	Кварцевое стекло	Q	
Вероятное расстояние Si-Si	3,06	3,00	[13, 14]
Вероятный угол Si-O-Si	144	138	[13, 14]
Плотность, г/ см^3	2,20	2,26	[8]
Показатель преломления	1,458	1,468	[10, 11, 15]
Максимум фотолюминесценции, эВ (возбуждение 5,0 эВ)	3,1	2,6	[9, 10]
Энтропия кал/моль·К при 10 К при 20 К	0,0177 0,134	0,0092 0,0795	[16]

2. Окисление кремния в атмосфере кислорода и диспергирование полученного аморфного диоксида кремния (АДК) взрывом перекиси бензоила (0,05 г перекиси бензоила на 0,2 г кремнезема), исходное давление кислорода 0,03 кбар [17—18].

3. Взрывное воздействие на кварцевое стекло, порошкообразное, при исходном давлении кислорода 0,06 кбар (в объеме 240 см³) перекисью бензоила в количестве 0,2 г перекиси и 0,5 г кремнезема [18].

4. Давление сил поверхностного натяжения при формировании аэросила с удельной поверхностью 300 м²/г и 380 м²/г (отклонение от номинала ±10%). Если рассматривать аэросил как набор сферических частиц, то давление сил поверхностного натяжения при формировании структуры аэросила ($T \approx 1370-1770$ К) не менее 1,250 кбар [18].

5. Термобарическое воздействие на стекло, монолитное или порошкообразное (переведенный в стеклообразное состояние аэросил), при температурах $T \geq 920$ К и $P \approx 1,0-2,20$ кбар; время статической обработки составляло от 1 до 10 часов, охлаждение под давлением (до $T = 820$ К), проведенное одним из авторов настоящей работы (Л. Ланда) совместно с Б.А. Сечкаревым (рис. 1, 2).

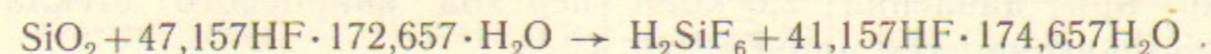
На рис. 1, 2 приведены кривые, полученные в дифференциально сканирующем калориметре при отжиге относительно Al₂O₃. Воспроизводимость результатов характеризуется следующим набором частных значений (для АДК): 14,9; 15,1; 15,3; 15,1; 15,5 кДж/моль, что позволяет оценить точность результатов ($15,2 \pm 0,5$ кДж/моль).

Термограммы, представленные на рис. 1, 2, свидетельствуют о существовании двух эндотермических пиков в тех случаях, когда Q-структура формировалась в монолитных образцах (облучение нейтронами, горячее прессование). В ультрадисперсных системах наблюдается один пик, положение которого зависит от дисперсности системы. Так, для аэросила с удельной поверхностью 300 м²/г, превращение фиксируется при 920 К, а для аэросила с удельной поверхностью 380 м²/г—при 870 К. Минимальной температурой, при которой фиксировалось уменьшение плотности порошкообразных образцов метамиктной фазы [8] при отжиге в течение 2—3 суток, была температура 820 К.

В термодинамике известна зависимость точки фазового перехода от размера частиц [19; с.225]. Поэтому существование двух пиков может свидетельствовать о характере распределения неоднородностей структуры по размерам. В случае монодисперсных об-

разцов возможно наблюдать превращение в точку. Это проверено в работах [17], [20] на образцах АДК с удельной поверхностью около 140 м²/г. (Определение удельной поверхности проводилось по хорошо известной [12, с.479] методике Унгера по адсорбции на поверхности кремнезема из водного раствора Zп (en)₃²⁺.)

Порошок АДК выдерживался при различных температурах в течение 6 часов, а затем после охлаждения растворялся в водном растворе плавиковой кислоты по реакции [21]:



Значение показателя преломления и теплоты растворения свидетельствовали о протекании или отсутствии необратимых изменений в образце. Если температура образца не превышала 950 К, то показатель преломления оставался 1,467, а тепловой эффект с надежностью не менее 0,97 составлял $q = 134,65 \pm 0,60$ кДж/моль. Обработка при 970 К и выше приводила к падению показателя преломления до 1,458, что свидетельствует о скачкообразном изменении плотности. При этом тепловой эффект растворения оказывался равным $q = 147,2 \pm 0,6$ кДж/моль, и, следовательно, при нормальных условиях $\Delta H = (-12,8 \pm 1,2)$ кДж/моль. Положение точки превращения ограничено температурным интервалом $950 \text{ К} < T < 970 \text{ К}$. Указанные значения тепловых (экзотермических) эффектов позволяют осуществить привязку АДК до и после термообработки по стандартной энтальпии образования. Согласно работе [21] стандартная энтальпия образования $\Delta_f H = -1046,2$ кДж/моль, откуда следует, что до обработки $\Delta_f H = (-911,7 \pm 1,7)$ кДж/моль, после обработки $(-899,1 \pm 1,7)$ кДж/моль. Последнее значение в пределах погрешности измерений совпадает с наиболее точным [22] значением для стеклообразного кремнезема $(-901,4 \pm 1,1)$ кДж/моль.

3. РАВНОВЕСНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ К-СТРУКТУРЫ В Q-СТРУКТУРУ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

При температуре $T \geq 1000$ К и давлении $P \approx 1$ кбар происходит превращение метамиктного стекла и других Q-структур в кварцевые. Как оказывается, при повышенном давлении возможен и обратный переход. Важно, что в этой области температур удается найти положения линий K—Q-перехода. Переход между однород-

Разница значений термодинамических функций фаз кремнезема при 298 К и нормальном давлении

Фазы	Разница значений	H кДж/моль	Дж/моль·К	кДж/моль	Источник
Стекло—кварц		$9,3 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,9$	$7,4 \pm 0,77$	[22]
Коусит—кварц		$-0,94 \pm 0,64$	$-5,85 \pm 3,26$	$0,8 \pm 1,6$	[30]
Q-стекло—K-стекло		$-12,8 \pm 1,2$	-11 ± 3	$-9,5 \pm 2,1$	[17, 18]
Q-стекло—кварц		$-3,5 \pm 1,7$	$-4,6 \pm 3,9$	$-2,1 \pm 2,86$	[17, 18, 22]

ными фазами с изменением локальной структуры может происходить скачками, т. е. быть фазовым переходом первого рода [3, 4]. Наличие микронеоднородностей может реально уширить линию перехода. Метастабильность стекла, как уже отмечалось, не изменяет принципиально возможности термодинамического подхода. Температура 1010 К и давление 2,2 кбар создают условия, достаточные для перехода кварцевого стекла в Q-стекло (рис. 3). Давление 2,0 кбар при этой температуре оказывается недостаточным. Однако при давлении 2,0 кбар переход кварцевого стекла в Q-стекло фиксируется при $T=920$ К.

Соответственно при 1,0 кбар температура 920 К соответствует условиям перехода кварцевого стекла в Q-стекло, а при этом давлении и температуре 1070 К кремнезем остается кварцевым стеклом.

Эти результаты получены следующим образом. Образцы стекла нагревались, затем подавалось давление, под которым стекло выдерживалось, затем температура сбрасывалась до 820 К (температура, ниже которой переход метамиктной структуры в кварцевое стекло не происходит [8]), после чего давление сбрасывалось и образец охлаждался до нормальной температуры. Превращение (или отсутствие такового) фиксировалось по изменению плотности, показателя преломления и факта поглощения тепла при последующем отжиге в дифференциально-сканирующем калориметре, скорость нагрева составляла 1,0—1,2 градуса в минуту.

Во всех отмеченных случаях превращение протекало либо полностью (точки P), либо не обнаруживалось вообще (точки R).

Особого рассмотрения требует то обстоятельство, что при нормальном давлении переход кварцевого стекла в Q-стекло не происходит.

Рассмотрим энергетические характеристики переходов (см. табл. 2). Заметим прежде всего, что тепло перехода $Q-K$ заметно больше тепла кристаллизации K -стекла в кварц. Еще больше соответствующие изменения энтропии. Обращает на себя внимание, что для энтропии переход Q -стекло—кварц требует изменения ΔS , близкого к ΔS для перехода коусит-кварц. Все это свидетельствует о сильной перестройке локальной структуры при $Q-K$ -переходе. Для перестройки характера упаковки тетраэдров SiO_4 в макроскопической фазе требуется разрыв $Si-O-Si$ связи, что, в свою очередь, требует большой энергии. Высокий энергетический барьер, отделяющий различные локальные упаковки тетраэдров, является

причиной большой вязкости расплава кварца. Этот же барьер означает, что поверхностная энергия на границе раздела фаз с различной упаковкой тетраэдров велика, а вместе с ней может оказаться большим и время жизни метастабильного состояния. Для каждого заданного не слишком малого времени жизни можно построить на фазовой диаграмме линию состояний с соответствующим временем перестройки структуры. При движении из области высоких температур, где локальная перестройка происходит быстро, в область меньших температур для каждой скорости изменения параметров можно построить линию замораживания локальной структуры [5]. Система останется в той локальной структуре, которую имела в момент пересечения соответствующей линии замораживания структуры.

На рис. 3 без детализации изображена диаграмма состояний SiO_2 вместе с линиями замораживания структуры. Линии 1, 2, 3, 9, 10 есть известные линии равновесия фаз кремнезема. Линии 4, 5, 2, 8 есть линии замораживания структуры для различных времен релаксации. Видно, что для времен релаксации порядка многих часов положение линии слабо зависит от времени θ . Разумеется, при $\theta \rightarrow \infty$ система достигает полного равновесия, однако при этом время релаксации оказывается слишком большим.

Переход $K-Q$ под давлением в 1,0 кбар при 920 К и в 2,2 кбар при 1010 К означает, что линии $K-Q$ -перехода $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{K-Q} \approx \frac{90 \text{ К}}{1,2 \text{ кбар}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ К/бар}$. Экстраполяция линии перехода прямой приводит к тому, что при $T \approx 800 \div 850$ К переход произойдет при $P=0$. 820 К является минимальной температурой,

при которой фиксировался [8] переход структуры Q в K , но лишь для наиболее мелких частиц. Эти частицы находятся под воздействием сил поверхностного натяжения и, следовательно, фактически находятся не под нормальным, а под повышенным давлением. То обстоятельство, что переход $Q-K$ при повышенном давлении происходит, а $K-Q$ при нормальном — нет, является экспериментальным фактом, дополняющим хорошо известные обстоятельства: в кремнеземе часто последовательность переходов изменяется, создавая иллюзию отсутствия равновесной диаграммы состояния. Причиной такого поведения кремнезема и, в частности, отсутствия $K-Q$ перехода при низких температурах $T < 800$ К и давлениях $P < 1$ кбар является, как указано выше, замораживание структуры в этой области. Линия 4 на рис. 3 есть линия замораживания структуры для характерных больших времен эксперимента. Левее и ниже этой линии структурные превращения не совершаются за доступное время и система сохраняет локальную структуру, с которой пересекла линию 4. Заштрихованная область как бы расслаивается на две плоскости (рис. вверху): Q -системы, пересекающие линию выше линии 1, попадают в подплоскость Q , а система, пересекающая линию 4 ниже 1, — в подплоскость K .

Все превращения возможны при условии пересечения системой кинетической границы подвижности локальных структур (например, линии 5), положение которой зависит и от скорости пересечения границы; выход системы правее линии 4 является обязательным (см. табл. 3).

Если система, обладающая структурой K , будет находиться выше и правее линии 4, в почти статическом режиме мы получим структуру Q . Для достижения такого же эффекта в течение нескольких минут необходимо перевести систему уже правее линии 5. Наконец, при «мгновенном» нагреве можно пересечь линию плавления (2) без изменения структуры. Линия 8 при малых давлениях пересекает линию 4, поэтому, охлаждая систему при низких давлениях, мы попадаем в заштрихованную область раньше, чем осуществится превращение структур. В частности, линия равновесного перехода пересекает ось абсцисс левее точки 800 К и переходы $Q-K$, которые мы наблюдаем при нормальном и близком к нему давлениях, являются неравновесными, так как протекают не при достижении условия $\Delta\Phi_{P,T_0} = 0$, а после пересечения кинетической границы подвижности локальных структур.

Появилась публикация [23], согласно которой при нормальной температуре, но давлении выше 100 кбар, кварцевое стекло испы-

тало полиморфное превращение (название статьи «Полиморфизм аморфного SiO_2 »); выход из области «замороженной» структуры возможен и при нормальной температуре [см. точку A на линии 4).

Таблица 3

Превращение локальных структур и изменение дальнего порядка

Исходное состояние	Воздействие	Лит-ра	Время протекания процесса	Конечное состояние
Коусит. кристал.	нейтр.	[26]	мгновенно	коусит. кр.
Кварц кристал.	нейтр.	[6, 7]	мгновенно	коусит. ст.
Кварц кристал.	$T+P$	[27]	длительно	коусит. кр.
Кварц кристал.	взрыв	[28]	мгновенно	коусит. ст.
Кварц стекло	нейтр.	[6, 7]	мгновенно	коусит. ст.
Кварц стекло	взрыв	[18]	мгновенно	коусит. ст.
Кварц стекло	$P+T$	рис. 1, 2	средн. дл.	коусит. ст.
Кварц стекло	$P+T$	[29]	длительно	коусит. кр.
Q -стекло	T	[17, 18]	длительно	кв. стекло

Пленка, напыленная на стеклоподложку тождественного химического состава [24], также, по-видимому, имеет Q -структуру. Вероятно, пленка формируется, подобно аэросилу, под действием сил поверхностного натяжения, что обеспечивает структуру с меньшим объемом, а, следовательно, с большим показателем преломления, чем стекло-подложка. Это обстоятельство и обеспечивает в аморфной композиции волноводный эффект. Превращение локальной K -структуры и локальную Q -структуру фиксируется при давлении

и температурах, характерных для китита [1, 2] ($T \approx 650 \div 800$ К и $P = 0,35 \div 1,3$ кбар).

4. ГИПОТЕЗА О КИТИТО-КОУСИТОВОМ ХАРАКТЕРЕ Q-СТРУКТУРЫ

Приведенные выше соображения свидетельствуют в пользу утверждения о существовании фазы кремнезема, которую мы характеризовали как фазу с локальной Q-структурой. По способу получения Q-структуры нам представляется естественной гипотеза о том, что Q-структура соответствует кристаллам, существующим при повышенных давлениях. Такими кристаллами кремнезема являются, как известно, китит и коусит. Мы объединяем китит и коусит в группу подобно тому, как кварцевые (K) структуры объединяют различные в деталях структуры тридимита, кристобалита и собственно кварца. Вероятно, в области выше линии существования K-фаз локальная структура испытывает превращения, не связанные с изменениями числа тетраэдров в цикле. Такие изменения структуры появятся в виде слабых эффектов, аналогичных наблюдаемых при превращениях в кварцевом стекле в точках фазовых превращений K-кристаллов (см., например, [1]). Поэтому термин «коуситовое стекло» включает в себя и кититовое стекло, подобно тому как устоявшийся термин кварцевое стекло применяется по существу к стеклу кристобалитовому.

Собственно кварцевым стеклом следовало бы называть стеклообразный кремнезем, полученный закалкой «кварцевой жидкости» — расплава метастабильного при температуре плавления кварца, не успевшего превратиться в стабильный кристобалит (см. работу Маккензи [25]). На рис. 3 этому стеклу соответствует линия 10. Продление этой линии в области расплава (правее 2), так же, как и нанесение линий 6, 7, сделано нами, исходя из представлений о локальной структуре. Теория фазовых переходов с изменением локальной структуры и различных фаз описана в [3].

Вывод о большей стабильности Q-структур при нормальном давлении и $T < 800$ К не противоречит экспериментальным данным работы [30], если учесть погрешность измерений (табл. 2).

Утверждение о стабильности кварца ниже 800 К было сделано на основании экстраполяции линии равновесия кварц—коусит за пределы минимального давления и температуры, для которых имеются экспериментальные точки. Это становится наглядным на

рис. 3, где сведены данные различных авторов (см. [2], с. 184). Сопоставление с данными работы [30] делает такую экстраполяцию сомнительной. (См. табл. 2, где оценка энергии Гиббса сделана, исходя из данных работы [30] по энтальпии и энтропии.)

Нам представляется, что участок 5 не является линией равновесия кварц—коусит. Возможный переход кварца в коусит при температурах около 1000 К и давлениях, больших 10 кбар, есть, возможно, переход метастабильного кварца из области стабильности китита в область стабильности коусита. Переход кварца в китит заморожен по кинетическим причинам.

При нормальном давлении в зависимости от температуры (для высоких температур) китит переходит либо в кварц, либо в кристобалит (см. [33]).

В настоящее время нет прямых структурных данных, позволяющих утверждать, что аморфный кремнезем с молярным объемом $26,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ есть именно коуситовое или кититовое стекло, а не стекло с кварцевой структурой (линия 10 на рис. 3), которое также плотнее обычного (кристобалитового) стекла [25]. В пользу предположения о том, что Q-структура есть стекло «кварцевой жидкости», говорит лишь одно обстоятельство — область давлений, при котором превращение аморфных структур происходит в статическом режиме.

В пользу представлений о китито-коуситовой природе этого стекла доводов больше. Перечислим главные аргументы.

1. Область давлений и температур, где обнаруживается превращение аморфных структур, соответствует кититу. В аморфном состоянии та часть тетраэдров, которая имеет правильное окружение («хороший материал»), стянута разветвленной дислокационной сетью (см. [4]), и в этом смысле находится в условиях повышенного давления.

2. При нормальном давлении кристаллический кварц характеризуется близкими и несколько большими, чем Q-стекло, значениями энтальпии и энтропии. Из данных работы [17] следует, что превращение Q-стекла в K-стекло происходит с поглощением ~ 15 Дж/моль при $T = 1000$ К. Это означает, что энтропия Q-стекла по меньшей мере на 15 Дж/моль·К меньше, чем для K-стекла. Такие изменения энтропии означают сильную локальную перестройку в кристобалитовую структуру из состояния, локально от этой структуры сильно отличающегося.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rawson J. Unorganic glass-forming systems. Academic Press, London and New York, 1967.
Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970.
2. Прянишников В.П. Система кремнезема. Л.: Стройиздат, 1971.
3. Паташинский А.З. Структура конденсированного состояния и фазовые переходы в аморфных системах. Препринт 84-64, ИЯФ СО АН СССР. Новосибирск, 1984.
Mituš A.C., Patashinski A.Z. Preprint INP 85-83. Novosibirsk, 1985.
Паташинский А.З., Шумило Б.И. Препринт ИЯФ 85-44. Новосибирск, 1985.
Mituš A.C., Patashinski A.Z., Shumilo B.I. Phys. Lett., 1985, v.113, p.41.
4. Паташинский А.З., Шумило Б.И. Журнал эксперим. и теоретич. физики, 1985, т.89 вып.1 (7), с.315—329.
5. Ланда Л.М., Паташинский А.З. В сб.: Механизмы релаксационных процессов в стеклообразующих системах. Улан-Удэ, 1985, с.69—77.
6. Wittels M.C. Phys. Rev., 1953, v.89, p.657.
7. Primak W., Fuchs L.H., Day P. Phys. Rev., 1953, v.92, p.1064.
8. Primak W., Szymansky U. Phys. Rev., 1956, v.101, p.1268.
9. Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Ланда Л.М. Радиационные эффекты в стеклах. М.: Энергониздат, 1982, 184 с.
10. Ланда Л.М., Николаева И.Н. В кн.: Оптические и спектральные свойства стекол. ЛГУ им. Стучки, Рига, 1977, с.45.
11. Ланда Л.М., Николаева И.Н. ДАН СССР, 1979, т.244, № 6, с.1407—1410.
12. Айлер Р. Химия кремнезема. Перевод с англ. М.: Мир, 1982, т.1, 2. 1127 с.
Her Ralph H. The chemistry of Silica, 1979.
Wiley J. New-York-Chichester-Brisbane-Toronto.
13. Simon J. Phys. Rev., 1953 v.90, p.350.
14. Сигаев В.Н., Ямзин И.И., Ланда Л.М. и др. Кристаллография, 1977, т.22, вып.2, с.408—409.
15. Primak W., Fuchs L., Day P., J. Amer. Ceram. Soc., 1955, v.38, N 4, p.133.
16. Clark A.E., Strakni R.E. Phys. and Chem. glass., 1962, v.3, N 4, p.121—126.
17. Ланда Л.М., Тананаев И.В., Ключников В.В., Ланда К.А., Большаков В.В., Сечкарев Б.А. ДАН СССР, 1984, т.277, № 6, с.1434—1437.
18. Ланда Л.М., Ланда К.А., Тананаев И.В. ДАН СССР, 1984, т.279, № 3, с.678—680.
19. Эпштейн П.С. Курс термодинамики. Перевод с англ. М.—Л.: Гостехиздат, 1948.
20. Ланда Л.М., Ланда К.А., Тананаев И.В. Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1984, т.20, № 10, с.1681—1684.
21. Good W.D. et al. J. Phys. Chem., 1964, v.68, N 3, p.579.
22. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т.—3 изд. перераб. и расширенное, ч.II, кн.1. М.: Наука, 1979.
23. Grimsditch M. Phys. Rev. Lett., 1984, v.52, N 26, p.2379—2388.
24. Ланда Л.М., Ланда К.А., Петровский Г.Т. Оптический волновод, Авт. свид. СССР № 1062635 Б. Изв. 1983. —47 с.

25. Mackenzic J.D. J. Am. Ceram Soc., 1960, v.43, p.615.
26. Wittels M. Phyl. Mag., 1957, v.2, N 24, p.1445—1461.
27. Coes Z. Science, 1953, v.118, p.131.
28. Carli De R., Jamison J. J. Chem. Phys. 1959, v.31, p.1675.
29. Хитров Н.И., Слуцкий А.Б., Арсентьева Р.В. Геохимия, 1957, № 8.
30. MacDonald G.J.F. Amer. Journ. of Sci. 1956, v.254, p.713—721.
31. Keat P.P. Science, 1954, v.120, p.328—330.
32. Carr R.M., Fyfe W.S. Am. Mineral., 1958, v.43, p.908.
33. Балаков С.С. Хим. физика, 1983, № 5, с.669—674.

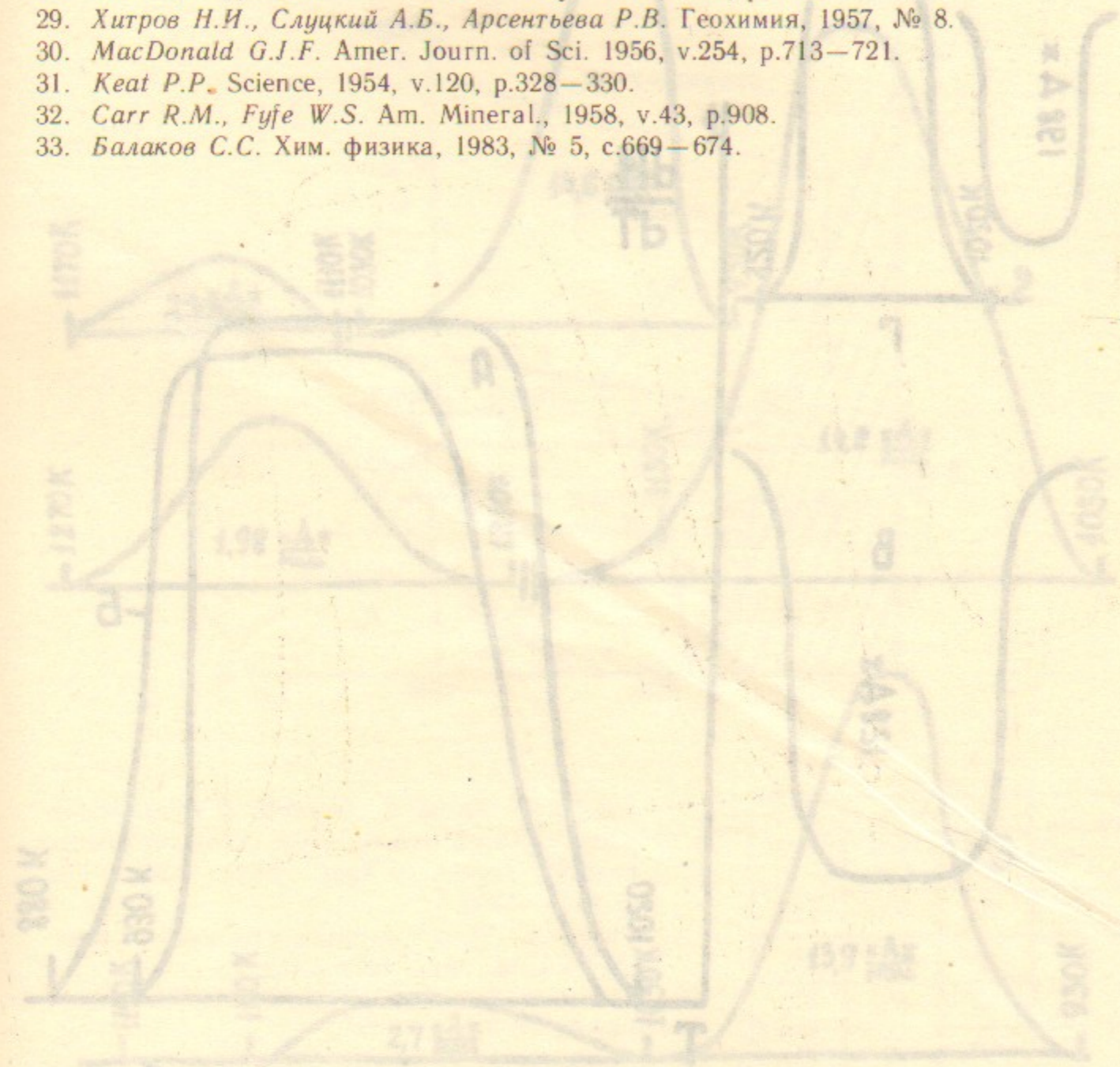


Рис. 1. Термодинамические свойства кремнезема в кварцевом состоянии (по [1]).
Рис. 2. Термодинамические свойства кремнезема в аморфном состоянии (по [2]).
1—обработка кварцевого стекла при 2,2·10¹⁰ рад/сек; 2—обработка кварцевого стекла при 2,2·10¹⁰ рад/сек; 3—обработка кварцевого стекла нейтронами дозы 2,1·10¹⁹ нейтрон/см².

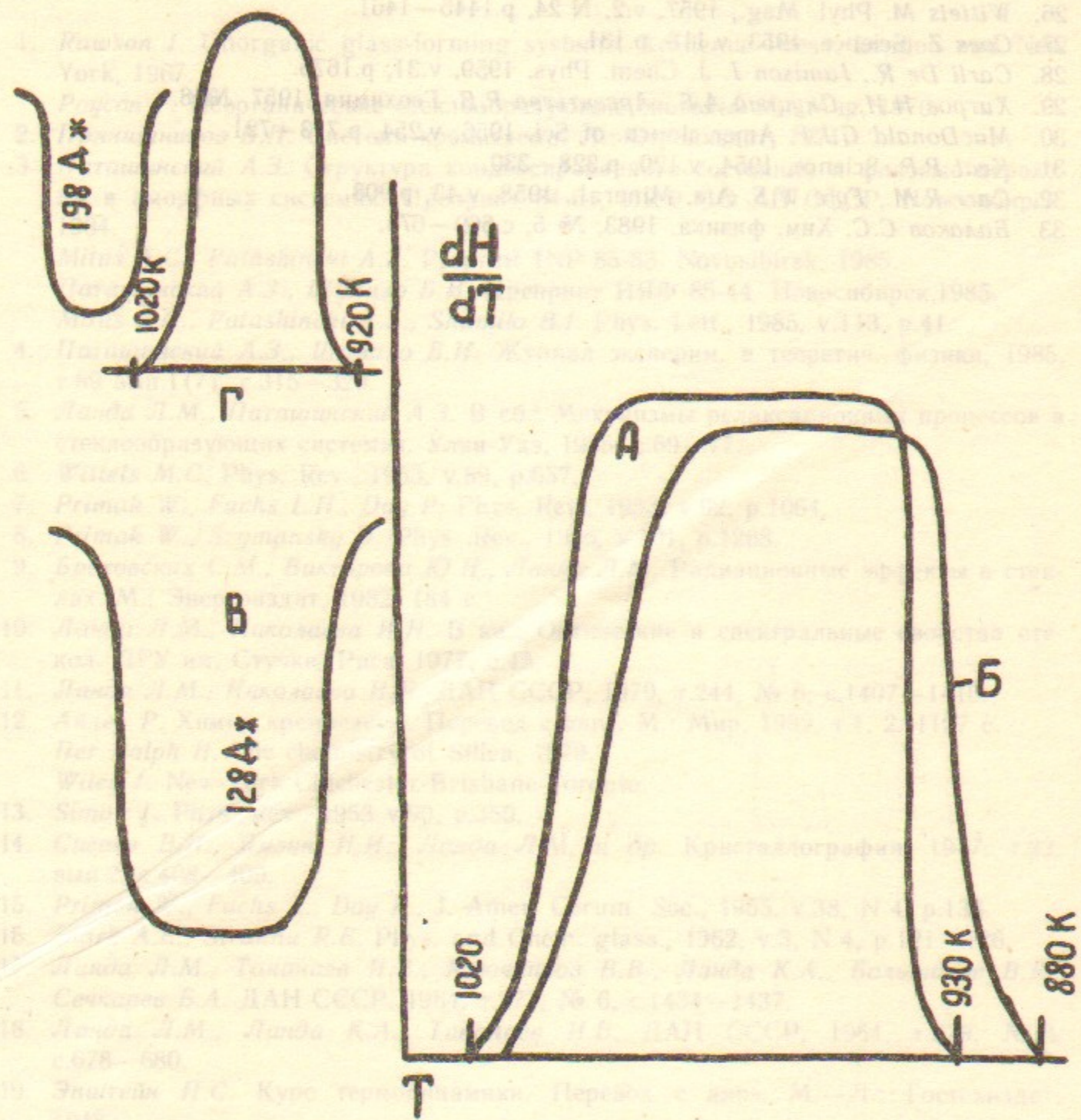


Рис. 1 Термограммы превращения аэросила в кварцевое стекло. Аэросил с удельной поверхностью:

- А—300 м²/г
- Б—380 м²/г
- Г—280 м²/г

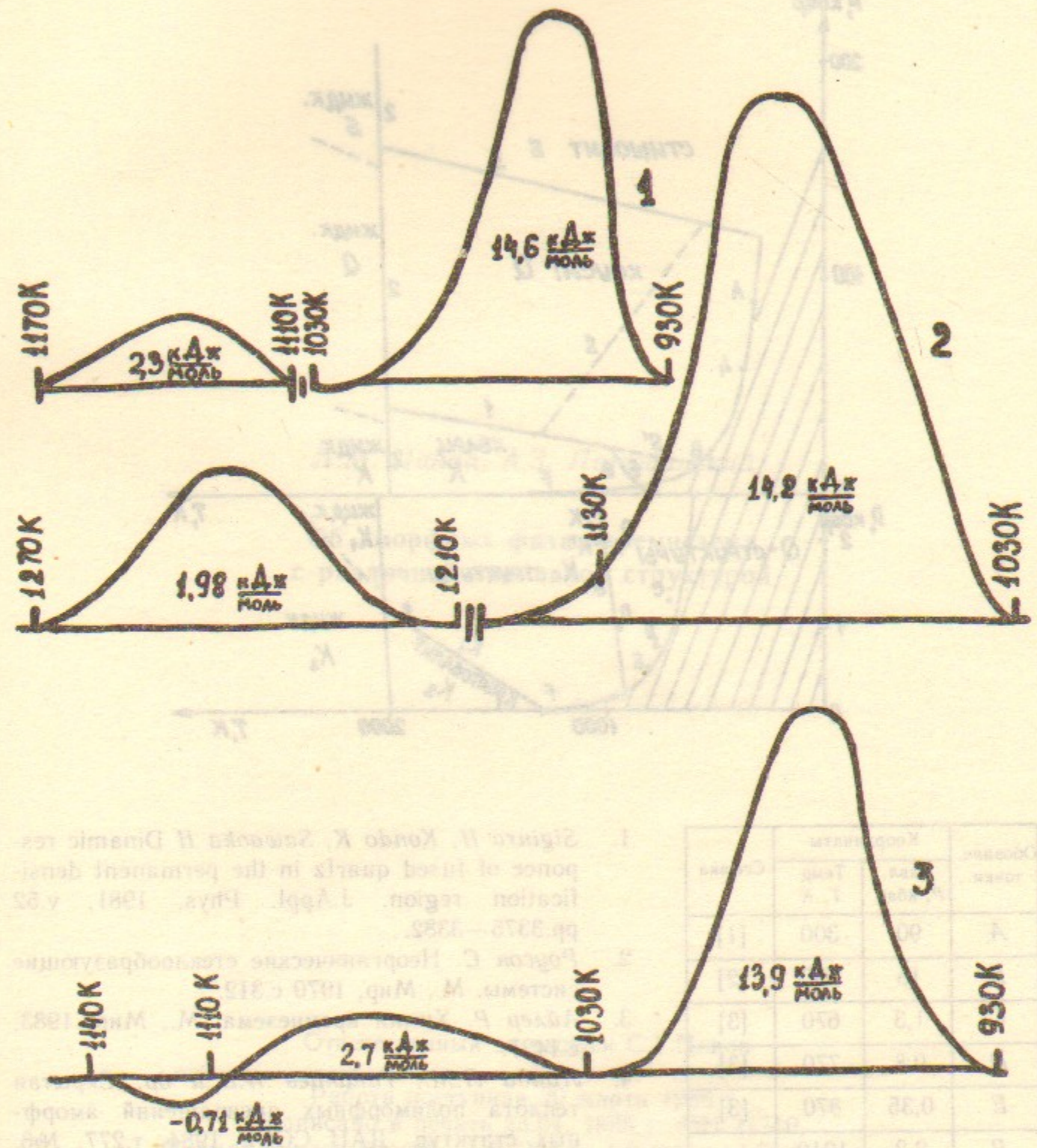
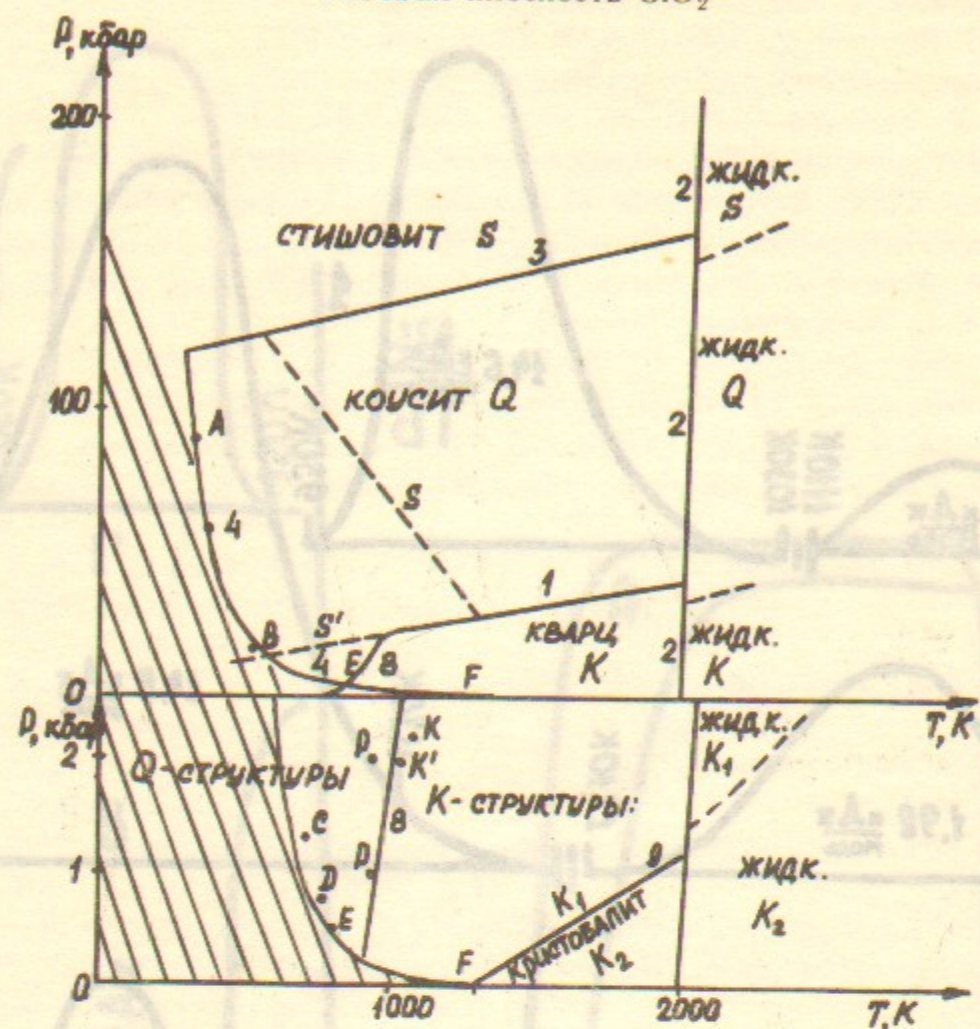


Рис. 2 Термограммы превращения метамиктных образцов в кварцевое стекло. Способ получения метамиктных образцов:

- 1—обработка монолитного кварцевого стекла при 2,0 кбар, 920 К в течение 2 часов;
- 2—обработка порошка кварцевого стекла при 2,2 кбар, 1010 К в течение 2 часов;
- 3—облучение кварцевого стекла нейтронами: доза $2,2 \cdot 10^{20}$ быстрых нейтронов/см².



Обознач. точки	Координаты		Ссылка
	Давл. P, кбар	Темп. T, К	
A	90	300	[1]
B	15	600	[2]
C	1,3	670	[3]
D	0,8	770	[3]
E	0,35	870	[3]
P	2,2	1010	
R	2,0	1010	
P	2,0	920	
P	1,0	920	
F	норм.		[4]

1. Sigiura H, Kondo K, Sawaoka H Dynamic response of fused quartz in the permanent densification region. J.Appl. Phys, 1981, v.52 pp.3375—3382.
2. Роусон С. Неорганические стеклообразующие системы. М., Мир, 1970 с.312.
3. Айлер Р. Химия кремнезема. М., Мир, 1983, с.1427.
4. Ланда Л.М., Тананаев И.В., и др. Скрытая теплота полиморфных превращений аморфных структур. ДАН СССР 1984, т.277, №6, с.1434—1437.

Рис. 3.

Л.М. Ланда, А.З. Паташинский

Об аморфных фазах кремнезема с различной локальной структурой

Ответственный за выпуск С.Г.Попов

Работа поступила 20 марта 1986 г.
 Подписано в печать 23.04. 1986 г. МН 11710.
 Формат бумаги 60×90 1/16 Объем 1,8 печ.л., 1,5 уч.-изд.л.
 Тираж 290 экз. Бесплатно. Заказ № 70.

Набрано в автоматизированной системе на базе фото-наборного автомата ФА1000 и ЭВМ «Электроника» и отпечатано на ротапринтере Института ядерной физики СО АН СССР, Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 11.