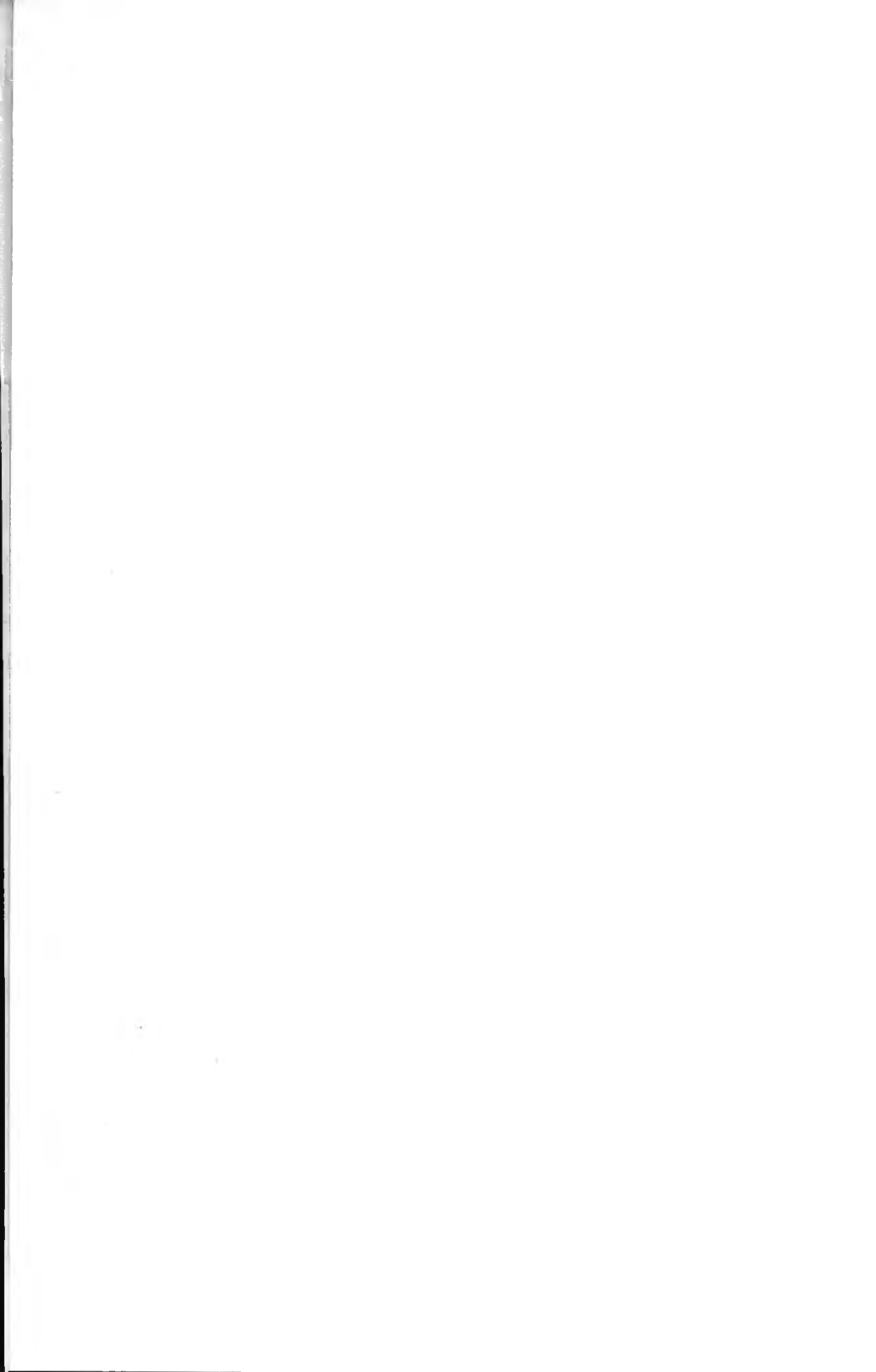


Синтез  
минералов

2



# Синтез минералов

в трех томах

Том 2

издание второе,  
переработанное и дополненное



Александров «ВНИИСИМС» 1998

**Синтез минералов.** В 3-х томах. Том 2.— Изд. второе, переработанное и дополненное.— Александров: ВНИИСИМС, 1998. 296 с., ил.

В книге изложены теоретические основы и методы выращивания монокристаллов иттрий-алюминиевого граната, редкоземельных перовскитов, германо-эвлитина, синтетических слюд, бадделеита, фианита, алюмосиликатов и сложных оксидов. Приведены свойства синтезированных минералов и области их применения.

Для специалистов, занимающихся синтезом монокристаллов и исследованием свойств, минералогов, кристаллографов, разработчиков электронных устройств.

Табл. 53, ил. 103, список лит.— 194 назв.

Редакционная коллегия:

*Б. А. Дороговин*, академик МАНПО (отв. редактор),  
*Е. В. Полянский*, академик МАНПО, чл.-корр. РАЕН (зам. отв. редактора),  
*Ю. А. Белякова* (отв. секретарь), *А. Б. Дубовский*, *В. А. Лантев*,  
*А. А. Марьин*, *Н. Г. Санжарлинский*, *С. А. Смирнова*,  
*П. П. Шванский*, *Е. Г. Яроцкая*.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Активная промышленная деятельность человечества заметно истощила запасы природного кристаллического минерального сырья, в связи с чем возникла необходимость его воспроизводства и развития новой отрасли промышленности — выращивания кристаллов.

Кроме того, интенсивное развитие наукоемких отраслей техники во второй половине XX века требует получения все новых кристаллических материалов с новыми потребительскими свойствами, и это тоже способствует развитию науки о росте кристаллов. Синтетические минералы отличаются высоким качеством и стабильной повторяемостью свойств, во многих случаях более высокой, чем у природных аналогов. Они могут быть получены в больших количествах с относительно невысокими затратами средств и времени.

В настоящее время синтетические монокристаллы широко применяются в различных отраслях науки и техники. Некоторые из них не встречаются в природе и, строго говоря, не могут быть отнесены к минералам. Однако все искусственные кристаллы, (фторфлогопит, иттрий-алюминиевый гранат и др., имеют весьма близкие в кристаллохимическом отношении природные аналоги и в сложившейся практике синтеза минерального сырья эти кристаллы часто упоминаются как искусственные минералы.

Во втором дополненном издании книги «Синтез минералов» представлены оригинальные данные научно-технических исследований по синтезу минерального сырья, разработанные во Всесоюзном ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС).

В книге дано описание методов синтеза иттрий-алюминиевого граната, редкоземельно-алюминиевых перовскитов, ортогерманата висмута, синтетических слюд, бадделеита, фианита, алломосилкатов и сложных оксидов (муллита, бората алюминия, форстерита, кордиерита, фенакита, волластонита, циркона, берилла, асбеста). Приведены данные о применяемом кристаллизационном оборудовании.

Значительное место в книге уделено описанию технических свойств синтезированных минералов и их применению. Монокристаллы иттрий-алюминиевого граната широко используются в квантовой электронике, ювелирной промышленности. Ортогерманат висмута и редкоземельно-алюминиевые перовскиты, прояв-

ляющие сцинтилляционные свойства, находят применение в качестве детекторов ионизирующего излучения элементарных частиц в ядерной физике, физике высоких энергий, медицине (рентгеновская компьютерная томография), геофизике и космических исследованиях. Искусственная слюда применяется в пленочных и полупроводниковых схемах в качестве подложки, в радиационной технике — в качестве детектора осколков деления урана, как материал оптических окон в вакуумных приборах, работающих при высоких температурах, в качестве армирующего и теплозащитного материала, в радиолампах и конденсаторах, окнах волноводов, термометрах сопротивления и других устройствах. Синтетические асбесты могут применяться для электро-, и теплоизоляции, а муллит, кроме того, служит наполнителем и армирующим материалом. Борат алюминия может найти применение в атомной энергетике в качестве высокоэффективного поглотителя нейтронного излучения. Кристаллы берилла представляют собой перспективный материал для СВЧ-усилителей, резонаторных мазеров, работающих в диапазоне 3 см, а также для лазеров бегущей волны.

В последней главе описан новый метод выращивания кристаллов из расплава (ОТФ-метод). Метод основан на создании осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации и является чрезвычайно перспективным как для совершенствования научных основ технологии роста кристаллов, так и для получения крупногабаритных монокристаллов.

**Глава 1****ИТТРИЙ–АЛЮМИНИЕВЫЙ ГРАНАТ**

*С. А. Смирнова, Л. И. Казакова, О. А. Егорычева*

В настоящее время основная масса технически ценных кристаллов выращивается из расплавов. Преимущество синтеза минералов из расплавов заключается в больших скоростях роста, возможностях наблюдения за растущим кристаллом и границей раздела фаз (жидкой—твердой), что позволяет вносить коррективы в процесс выращивания.

При всем многообразии способов выращивания монокристаллов из расплавов лишь немногие из них получили промышленное развитие. К ним относятся методы Чохральского, Вернейля, направленной кристаллизации, для которых разработано отечественное серийное оборудование, позволяющее получать крупногабаритные высококачественные кристаллы.

В предлагаемом разделе приведены оригинальные научные и технологические данные по выращиванию различными расплавными методами монокристаллов иттрий–алюминиевых гранатов (ИАГ), редкоземельных перовскитов, ортогерманата висмута, фторфлогопита и т. д., полученные во ВНИИСИМСе за последние 7—10 лет.

Монокристаллы ИАГ широко применяются в различных областях промышленного производства благодаря своим уникальным свойствам: высокой твердости и плотности, радиационной и химической стойкости, высокой оптической прозрачности в широком спектральном диапазоне.

Кристаллы ИАГ представляют собой большую группу соединений, обладающих структурой природных гранатов и имеющих состав, соответствующий формуле  $A_3B_2(BO_4)_3$  или  $A_3B_5O_{12}$ . В ней роль катионов А выполняют иттрий и редкоземельные элементы (РЗЭ), катионов В — алюминий, скандий, галлий и переходные элементы III—IV групп таблицы Менделеева. При этом В-катионы, в отличие от природных гранатов, одновременно входят и в анионную группу, заменяя анионный комплекс.

Кристалл ИАГ оптически изотропен, имеет кубическую решетку и характеризуется пространственной симметрией  $O_k^{10}-1a3d$ . Элементарная ячейка ИАГ содержит 8 молекул  $Y_3Al_5O_{12}$ . Катионы в ней размещаются в трех типах узлов с различной кислородной координацией. 24 катиона типа А (Y, РЗЭ) занимают додекаэдри-

ческие узлы (*c*-положения) и находятся в шести неэквивалентных положениях.

Катионы типа В занимают 2 типа узлов с различной координацией по атомам кислорода: 16 катионов находятся в октаэдрической позиции (*a*-положения) и 24 катиона — в тетраэдрической позиции (*b*-положения). Кислородные октаэдры, координирующие *a*-узлы, искажены и повернуты таким образом, что образуют восемь неэквивалентных *a*-положений. Кислородные тетраэдры также искажены, повернуты и образуют 6 неэквивалентных *b*-положений.

Кристаллическая решетка ИАГ представляется идеальной с точки зрения изоморфизма. Изоморфное замещение широким кругом элементов возможно во всех трех типах узлов решетки.

Ионный радиус  $Y^{3+}$  близок к ионным радиусам практически всех РЗЭ, и последние легко встраиваются в решетку, замещая иттрий. Начиная с тербия и вплоть до лютеция, возможно полное замещение ими трехвалентных ионов иттрия с образованием твердых растворов. Вхождение более крупных катионов (от церия до гадолиния) затруднено в связи со значительной разницей в размерах ионных радиусов.

В алюминиевой подрешетке ИАГ — октаэдрической и тетраэдрической — возможно замещение ионов алюминия переходными элементами, такими как скандий, ванадий, титан, железо, цирконий, гафний и др. Это дает возможность синтезировать широкий ряд соединений с гранатовой структурой, обладающих уникальными свойствами.

Во ВНИИСИМСе выращивание кристаллов ИАГ относится к 1972 году, когда по постановлению правительства было организовано производство монокристаллов для нужд ювелирной промышленности. На начальных этапах становления нового производства использовалась методика синтеза, разработанная под руководством Багдасарова Х. С. в Институте кристаллографии Академии наук. В дальнейшем во ВНИИСИМСе была создана мощная научная и экспериментальная база, позволившая разработать оригинальные технологии промышленного синтеза монокристаллов ИАГ для технических и ювелирных целей. Были разработаны технологии промышленного синтеза и обработки монокристаллов ИАГ для акустоэлектроники (звукопроводы ультразвуковых линий задержки, подложки для нанесения эпитаксиальных пленок, лазерные элементы). Параллельно велись интенсивные исследования физико-химических условий кристаллизации и свойств кристаллов, совершенствовались ростовое оборудование. В этот период большой вклад в организацию производства и разработку научных основ

синтеза монокристаллов ИАГ внесли Шапошников А. А., Романов Л. Н., Давыдченко А. Г., Полянский Е. В., Ахметов С. Ф., Иванов С. Н., Медведь В. В., Шабалтай А. А., Смирнова С. А., Нефедов В. А., Коваленко В. С., Колодиева С. В. и др. сотрудники ВНИИСИМСа. Результаты исследований были опубликованы в монографии «Синтез минералов» [1].

Представляемый в настоящей книге раздел посвящен исследованиям, проведенным во ВНИИСИМСе за последние 10 лет.

## **Основы технологии получения кристаллов ИАГ**

Кристаллы ИАГ выращивают методами горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) или Чохральского. Во ВНИИСИМСе применяется преимущественно метод ГНК. Он представляет собой разновидность метода Бриджмена–Стокбаргера в горизонтальном варианте. Суть метода — расплавление исходной шихты путем ее перемещения в контейнере через узкую зону нагрева с последующей кристаллизацией в более холодной зоне.

Этот метод широко развит в нашей стране благодаря работам Багдасарова Х. С. и его коллег по созданию ростового оборудования и разработке технологий выращивания на нем монокристаллов высокотемпературных соединений: ИАГ и корунда [2–4].

Выращивание кристаллов ИАГ методом ГНК производилось на серийном отечественном оборудовании — электропечах сопротивления «Протон», «СГВК», «Сапфир–2М» и «Лагран». Эти установки объединяют основные общие конструктивные элементы: кристаллизационная камера с механизмом перемещения, тепловой узел, состоящий из вольфрамового нагревателя и системы многослойных теплоизолирующих молибденовых экранов, создающих зону плавления и отжига, вакуумная система, блок управления и стабилизации. Принципиальные отличия установок заключаются в системах управления и механизме перемещения контейнера. Так, установка «Лагран» оснащена новейшей системой управления типа «Ломиконт», позволяющей полностью запрограммировать весь процесс выращивания с выводом информации на дисплей. В этой установке усовершенствована также система перемещения контейнера через зону нагрева. Если в других электропечах механизм перемещения представляет собой редуктор, задающий с помощью шестерни дискретное перемещение лодочки, то в «Лагране» применяется штоковая система, обеспечивающая более плавное движение контейнера.

Все установки позволяют получать кристаллы размером до 220×80×20 мм и массой до 2 кг.

Одно из основных условий выращивания высококачественных кристаллов — прецизионное управление температурой в зоне роста. Существуют активные (прямой контроль) и пассивные (косвенный контроль) системы контроля температуры. К первым относятся системы с термопарами и пирометрами, ко вторым — системы контроля по напряжению, току или мощности электропитания, подаваемого на нагреватель. В настоящее время не известны примеры реализации систем прямого контроля температуры в зоне роста на промышленном оборудовании по выращиванию высокотемпературных монокристаллов методом ГНК. Контроль и стабилизация температуры осуществляются по напряжению. Источник питания нагревателя в автоматическом режиме представляет собой стабилизатор напряжения. Недостаток этой схемы заключается в том, что при коротком замыкании нагревателя на корпус установки ток на выходе стабилизатора неконтролируемо возрастает, и силовые вентили (тиристоры и диоды) выходят из строя. Кроме того, нестабильность контактов в цепи нагревателя приводит к колебанию напряжения непосредственно на нагревателе, что ведет к колебаниям температуры в зоне роста. Во ВНИИСИМСе указанные недостатки были устранены путем изменения существующей системы автоматического регулирования электропитания на другую систему — стабилизацию по току. В этом случае при коротком замыкании сила тока на выходе стабилизатора не изменяется, а напряжение падает. Силовые вентили перегрузок не испытывают. Устранено также отрицательное влияние нестабильности контактов в цепи источник — нагреватель. Повышена точность поддержания мощности на нагревателе, а следовательно, и температуры в зоне нагрева.

Наряду с контролем температуры в зоне роста полезно иметь сведения о температурных градиентах, ширине зоны расплава, положении границы кристалл — расплав и др. К сожалению, получение такой информации практически невозможно, учитывая условия выращивания кристаллов ИАГ — высокая температура кристаллизации и высокий вакуум.

Багдасаровым Х. С. для лабораторных условий [3] разработана система контроля границы расплав — кристалл, которая позволяет автоматически определять скорость роста или расплавления кристалла. Главная рабочая часть системы — лазерный локалатор. Метод основан на различии положения поверхностей расплава и кристалла: поверхность расплава всегда горизонтальна, поверхность кристалла имеет некоторый наклон, обусловливаемый массопереносом, причины которого рассмотрены Пфаном У. Г. [5].

Основные моменты технологии выращивания монокристаллов ИАГ методом ГНК заключаются в следующем. Исходными компонентами для большинства кристаллов являются порошкообразные оксиды иттрия, алюминия и РЗЭ. Квалификация применяемых оксидов определяется целью синтеза — ювелирные кристаллы выращиваются на оксидах более низких квалификаций, например «чда», «для люминофоров»; технические, в частности лазерные кристаллы, требуют оксиды марки «осч». Возможно использование в качестве оксида алюминия кристаллического боя лейкосапфира, керамических резцов.

В связи с малой плотностью исходных компонентов необходимо их предварительное сплавление. Во ВНИИСИМСе разработана оригинальная технология приготовления шихты на основе порошкообразных оксидов гарниссажным методом плавления токами высокой частоты в водоохлаждаемом контейнере.

Технология приготовления шихты ИАГ заключается в следующем. Порошки исходных оксидов, например иттрия, алюминия и эрбия, смешиваются в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешиваются в смесителе. Смесь оксидов загружается в контейнер, туда же вкладывается стартовый металл, обычно это пластинки алюминиевой фольги или кусочки металлического иттрия. Контейнер с шихтой вводится в индуктор и включается высокочастотный нагрев. Стартовый металл под воздействием токов высокой частоты плавится и создает вокруг себя очаг плавления, который распространяется на весь объем тигля. В течение 15—20 мин происходит полное плавление загруженной порции шихты. По мере плавления в тигель подсыпается смесь порошков дозами по 0.5—0.6 кг до максимального заполнения контейнера расплавом. Расплав выдерживается при температуре плавления до его полной гомогенизации. При отключении нагрева расплав кристаллизуется с образованием слитка мелкокристаллического граната. Слиток измельчается на щековой дробилке до гранул размером 0.3—0.5 см.

Весь цикл приготовления шихты в количестве, соответствующем размеру тигля, занимает около часа. Плотность образовавшегося материала около 3.3 г/см<sup>3</sup>. Он не гигроскопичен и может храниться в любых условиях влажности. Работа одной установки с гарниссажным способом плавления может обеспечить высококачественным сырьем работу нескольких десятков ростовых установок. Использование данного способа приготовления шихты в производстве монокристаллов ИАГ позволило увеличить годовую производительность установок по выращиванию кристаллов в 1.5—2 раза за счет увеличения числа циклов, выхода кондиционного ма-

териала с цикла, удлинения срока службы оснастки и в целом установок.

Описанная технология приготовления шихты универсальна при синтезе гранатов для ювелирных и технических целей. В молибденовый контейнер, имеющий форму лодочки, загружается шихта. В узкую часть лодочки («носик») вставляется ориентированная затравка. Контейнер с шихтой устанавливается на платформу и с помощью механизма перемещения вводится в кристаллизационную камеру.

Перед кристаллизацией проверяются все узлы установки, особенно система экранов, нагреватель, контейнер-лодочка. Экраны очищаются от окалины и наростов продуктов испарения расплава. Внутренние поверхности ростовой камеры протираются ацетоном, а вакуумные прокладки — спиртом. Лодочка проверяется на отсутствие трещин путем заполнения ее ацетоном или спиртом. Перед включением нагревателя проводится проверка на отсутствие короткого замыкания между корпусом и тоководами.

Один из главных дефектов выращиваемых кристаллов — нормальное механическое напряжение, которое вызывается неоднородностью температурного поля во время роста (термоупругие напряжения) и дефектами реальной структуры кристалла: макро- и микровключениями, дислокациями, неравномерным распределением примеси и др. [4]. Для уменьшения термоупругих напряжений необходимо уменьшение величин температурных градиентов в зоне роста и охлаждения кристалла, достижение возможно более вертикального положения изотерм и их приближения к плоскому виду и пр. С целью уменьшения горизонтальных температурных градиентов в кристалле в условиях ГНК с боков и торцов лодочки помещаются кассеты из молибденовых экранов, а под лодочку укладывается молибденовая проволока, выполненная в виде змейки.

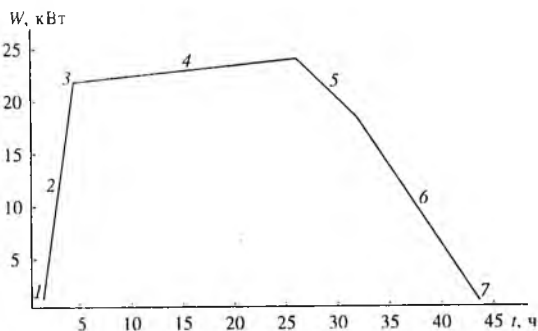
Напряжения в кристалле создаются в стадии охлаждения также из-за большой (в 2.5 раза) разности коэффициентов теплового расширения кристалла и лодочки. В связи с сильным сцеплением кристалла с лодочкой первый при охлаждении испытывает растягивающие усилия. Уменьшению величины этих усилий на единицу площади способствует увеличение объема кристалла и уменьшение толщины молибденового листа, идущего на изготовление лодочек.

Для частичного снятия остаточных термоупругих напряжений лодочка с кристаллом после окончания кристаллизации медленно вводится обратно в ростовую камеру по центру нагревателя и здесь охлаждается.

Величина внутренних напряжений в монокристаллах граната во многом зависит от скорости охлаждения. Опыт работы показал,

**Рис. 1.** Типовой режим работы электропечи СГВК при кристаллизации ИАГ:

- 1 — создание вакуума;
- 2 — подъем режима;
- 3 — сплавление;
- 4 — кристаллизация;
- 5 — медленное снижение;
- 6 — ускоренное снижение;
- 7 — охлаждение кристалла.



что оптимальная скорость охлаждения  $80^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ . При большей скорости величина внутренних напряжений значительно увеличивается, меньшие скорости охлаждения не ведут к существенному снижению величины внутренних напряжений, зато удлиняют цикл кристаллизации, снижая производительность установки.

Для установок ГНК разработан следующий наиболее оптимальный режим цикла выращивания ИАГ при вакуумной технологии (рис. 1): 1) создание в кристаллизационной камере вакуума не менее  $0.01$  Па; 2) подъем температуры в камере путем повышения мощности на нагревателе до  $22\text{--}24$  кВт; 3) предварительное проплавление шихты при скорости передвижения контейнера  $80$  мм/ч; 4) заправливание кристалла путем подплавления заправки на  $15\text{--}20$  мм ее длины; 5) кристаллизация на скорости  $2\text{--}16$  мм/ч с одновременным увеличением мощности на  $3\text{--}5\%$  от номинального значения; 6) медленное снижение температуры в камере путем уменьшения полной мощности от максимальной до  $18$  кВт; 7) ускоренное снижение полной мощности с  $18$  кВт до  $0$ .

Технологические режимы выращивания гранатов различного состава близки. Это связано с близостью их температур плавления (в пределах  $1930\text{--}1980^{\circ}\text{C}$ ). Тем не менее получение каждой разновидности ИАГ требует индивидуального подхода и, как правило, содержит свое «ноу-хау».

Выращенные по указанной технологии монокристаллы граната имеют напряжения, соответствующие значениям  $5.2\text{--}5.8$  МПа. Повторный нагрев кристаллов до температуры  $900$  К с последующим охлаждением со скоростью  $2$  К/мин позволяет уменьшить величину напряжений до  $3.2$  МПа.

Из таких кристаллов возможно изготовление лазерных стержней, звукопроводов, экранов электронно-лучевых приборов, подложек для наращивания эпитаксиальных пленок, а также ограненных камней и кабошонов.

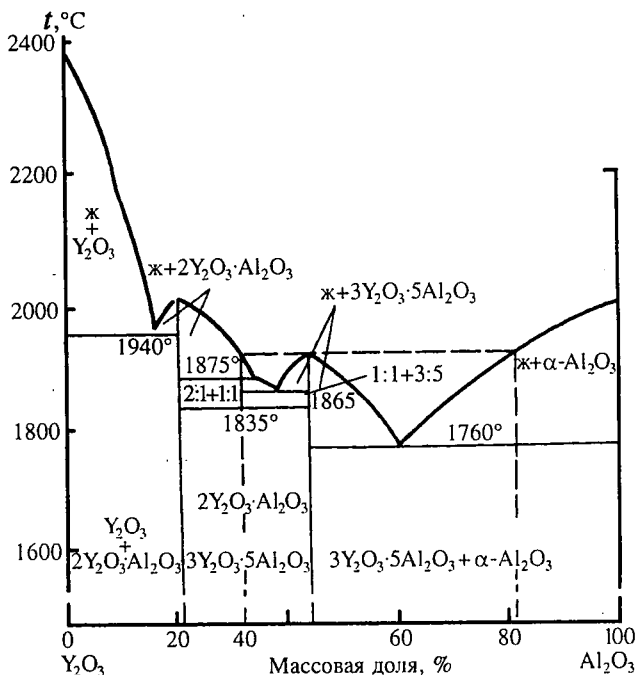


Рис. 2. Диаграмма состояния  $Y_2O_3$ — $Al_2O_3$ .

### Физико-химические и кинетические процессы при выращивании кристаллов

ИАГ относится к одному из трех химических соединений, образующихся в системе  $Y_2O_3$ — $Al_2O_3$ , предложенной и детально изученной Тороповым П. А. с сотрудниками (рис. 2). Это наиболее устойчивое соединение, которое не разлагается при нагревании вплоть до температуры плавления и плавится конгруэнтно при температуре  $1930 \pm 20^\circ C$ . Физико-химические явления, протекающие при кристаллизации гранатового расплава, определяются прежде всего термической диссоциацией оксида алюминия. Она протекает в две стадии — до  $700^\circ C$  образуются преимущественно субокислы алюминия, выше — основными компонентами газовой фазы являются одноатомные кислород и алюминий. Часть газообразных продуктов диссоциации задерживается в расплаве. При росте кристалла пузырьки газа сначала оттесняются фронтом кристаллизации, а затем, когда их накапливается много, происходит массовый захват с образованием зоны с высоким содержанием включений. Расплав очищается от газовых компонентов, и образу-

ется зона с меньшим количеством газовых включений. Захват включений повторяется многократно, в результате в кристалле возникает тонкая зональность (полосчатость), декорирующая фронт кристаллизации.

Диссоциация и испарение  $Al_2O_3$  способствуют обогащению расплава оксидом иттрия, упругость паров которого значительно ниже, чем паров оксида алюминия. В результате в расплаве образуется сверхстехиометрический избыток оксида иттрия, который приводит к образованию в хвостовой части кристалла алюмината иттрия  $YAlO_3$  (перовскитовая фаза).

При недостатке алюминия перовскитовая фаза нередко образуется не только в хвостовой части кристалла, но и по его подошве. Поскольку температура кристаллизации алюмината иттрия ниже таковой граната, то концентрацию первого в подошве кристалла можно объяснить концентрацией избытка оксида иттрия у подошвы еще в стадии расплавленного состояния.

Скопление алюмината иттрия можно наблюдать также в виде зон, соответствующих положению фронта кристаллизации. Образование таких зон можно объяснить кинетическими факторами: перед фронтом кристаллизации имеется неподвижный пограничный слой расплава (диффузионный слой), через который примеси, не входящие в состав кристалла и отталкивающиеся фронтом кристаллизации, диффундируют от фронта кристаллизации обратно в расплав. При скорости кристаллизации, близкой к скорости диффузии примеси через неподвижный слой расплава, кристалл не захватывает механические примеси. Если же скорость кристаллизации выше скорости указанной диффузии примеси (в нашем случае сверхстехиометрического избытка оксида иттрия), то последний накапливается перед фронтом кристаллизации. Состав расплава ИАГ смещается в сторону алюмината иттрия, и происходит кристаллизация последнего. В кристалле образуется зона поликристаллического агрегата. Вслед за этим выделяется зона чистого ИАГ до нового обогащения расплава оксидами иттрия.

Образование таких зон гранат-алюминиевого состава может также вызываться неравномерной скоростью протяжки лодочки и колебаниями температуры, обуславливающих неравномерность скорости кристаллизации.

При интенсивной диссоциации  $Al_2O_3$  (которой способствует перегрев расплава, длительность выдержки его при данной температуре, высокий вакуум в рабочей камере) большая часть расплава может раскристаллизоваться в двухфазный агрегат граната и алюмината, не пригодный к использованию.

Для компенсации потерь  $Al_2O_3$  в состав исходной шихты добавляется сверхстехиометрический избыток оксида алюминия, количество которого устанавливается эмпирическим путем и корректируется после каждого цикла выращивания. Превышение сверхстехиометрической добавки оксида алюминия ведет к образованию в хвостовой части кристалла непрозрачной зоны граната, но в этом случае за счет многочисленных включений  $\alpha-Al_2O_3$ . Механизм образования такой зоны подобен описанному выше для случая с избытком оксида иттрия.

Продукты диссоциации  $Al_2O_3$  взаимодействуют также со стенками контейнера (выше уровня расплава), теплоизолирующими экранами и нагревателем с образованием окислов молибдена и вольфрама. Попадая в расплав, обладающий восстановительными свойствами, оксиды металлов восстанавливаются до металлического состояния и образуют включения металлических частиц в растущем кристалле. Различие в коэффициентах линейного расширения ИАГ и металлических включений вызывает напряжения, которые разряжаются трещинами в кристалле.

Для всех кристаллов ИАГ, выращенных методом ГНК, характерно постепенное уменьшение их высоты от затравки к концу кристалла. Причина этого объяснена Пфаном У. Г. [5]. Если плотность кристалла больше, чем плотность его расплава, то при кристаллизации методом ГНК происходит перенос массы в сторону, противоположную движению зоны. ИАГ относится к таким веществам. Пфан У. Г. приводит формулу расчета интенсивности и направления переноса массы:  $h = h_0(1 - g)^{\alpha-1}$ , где  $h$  — толщина кристалла в определенном сечении, мм;  $h_0$  — высота расплава к началу кристаллизации, мм;  $g$  — доля затвердевшего расплава;  $\alpha$  — отношение плотности кристалла и расплава.

При  $\alpha < 1$  (плотность кристалла меньше плотности расплава) высота кристалла увеличивается от затравки к концу кристалла; при  $\alpha > 1$  высота кристалла уменьшается в том же направлении. Перенос массы происходит благодаря разности высот расплавленной и затвердевшей частей твердой фазы.

Качество кристаллов граната, выращенных методом ГНК, определяется также характером и интенсивностью конвекции в расплаве.

К настоящему времени характер конвекции расплава в лодочке изучен недостаточно. В ряде работ рассматриваются результаты экспериментального изучения конвекции жидкости в горизонтальном сосуде с градиентом температуры вдоль сосуда [6].



Рис. 3. Распределение потоков в горизонтальной лодочке с горизонтальным градиентом температуры по данным модельного опыта с прозрачной жидкостью.

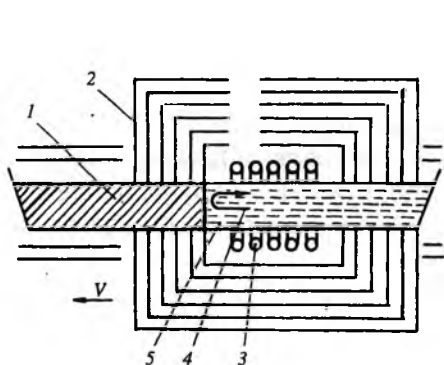


Рис. 4. Принципиальная схема выращивания кристаллов ИАГ методом ГНК:

1 — кристалл; 2 — тепловые экраны; 3 — нагреватель; 4 — направление конвективных потоков; 5 — расплав.

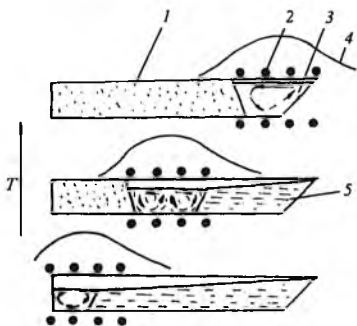


Рис. 5. Стадии кристаллизации и направления конвективных потоков в расплаве при выращивании монокристаллов методом ГНК:

1 — исходная шихта; 2 — витки нагревателя; 3 — расплав; 4 — относительное изменение температуры в зоне нагрева вдоль контейнера; 5 — кристалл.

При градиенте температуры около  $30^{\circ}\text{C}/\text{см}$  потоки по большей части имеют турбулентный характер (рис. 3). На схеме выращивания ИАГ методом ГНК (рис. 4) Багдасаровым Х. Г. и др. показано предполагаемое направление конвективных потоков в лодочке: вдоль дна от горячей зоны к холодной, затем подъем к поверхности и движение у поверхности от холодной зоны к горячей.

Анализ имеющихся данных позволил нам представить возможную схему движения конвективных потоков в ином виде. При выращивании монокристаллов методом ГНК ширина зоны плавления составляет около  $1/3$  длины лодочки. В соответствии с этим конвекция в расплаве на различных стадиях прохождения лодочки через зону плавления, вероятно, имеет характер, подобный изображенному на рис. 5. Температура у дна лодочки, очевидно, ниже, чем у поверхности, за счет теплоотвода через платформу (соответственно фронты плавления и кристаллизации немного наклонены, как на рис. 5, согласно положению изотерм). В связи с этим конвективные потоки расплава должны двигаться вдоль по-

верхности расплава от зоны нагрева к зоне кристаллизации, где они охлаждаются. Затем они, вероятно, опускаются ко дну и движутся в обратном направлении. В наиболее горячей зоне вследствие уменьшения плотности расплав поднимается к поверхности.

## **Кристаллы ИАГ для ювелирных целей**

Природные гранаты издавна привлекали внимание человека. Прозрачные, красиво окрашенные разновидности пиропов, альмандинов, гроссуляров и демантоидов применялись в ювелирном деле в качестве ограненных камней и кабошонов. Однако достаточно крупные и совершенные кристаллы гранатов в природе встречаются все реже, и их недостаток ювелиры восполняют синтетическими аналогами.

Наиболее удачной имитацией природного граната является ИАГ. И хотя его соответствие природному ограничивается лишь структурой, тем не менее сочетание ряда геммологических качеств способствует широкому использованию ИАГ в ювелирных изделиях. Подобно естественным гранатам структура ИАГ благоприятна широкому проявлению изоморфных замещений. В структурные позиции ИАГ можно ввести практически все лантаноиды, которые встраиваются в додекаэдр, замещая иттрий. В алюминиевую подрешетку ИАГ в определенных ситуациях входят как редкоземельные, так и переходные элементы (титан, ванадий, железо), а также скандий и галлий. Структурные особенности ИАГ позволили получить кристаллы с самой разнообразной окраской: красной, желтой, зеленой, розовой, синей, голубой и т. п. В сравнении с природными гранатами кристаллы ИАГ обладают лучшей способностью к обработке, имея более высокую твердость и плотность, прозрачностью, блеском, сверканием. Все это способствовало тому, что ИАГ быстро завоевал популярность на ювелирном рынке.

Во ВНИИСИМСе синтетические гранаты для ювелирных целей выращивают уже четверть века. За этот период разработаны технологии получения методом ГНК ИАГ розового, зеленого, синего, желтого, аквамаринового, красного и др. цветов. Кристаллы поставляются на ювелирные фабрики России, стран СНГ и дальнего зарубежья.

Для окрашивания кристаллов ИАГ в различные цвета применяются преимущественно оксиды редкоземельных и переходных элементов. Разработано несколько механизмов введения хромофорных элементов в структуру ИАГ. Простейший из них — изovalентное изоморфное замещение части атомов иттрия или алюми-

ния тем или иным элементом. Большинство трехвалентных ионов РЗЭ имеют сопоставимые с иттрием ионные радиусы, поэтому легко встраиваются в додекаэдрическую подрешетку ИАГ вплоть до полного замещения иттрия, образуя твердые растворы замещения. Трехвалентные ионы эрбия, тулия, гольмия, диспрозия, церия и неодима в концентрациях 0.2–0.5 формульных единиц по иттрию окрашивают кристаллы ИАГ соответственно в розовый, зеленовато-желтый, слабо-оранжевый, бледно-зеленый, желтый и сиреневый цвета. При этом розовый ИАГ прекрасно имитирует цвет благородной шпинели, кристаллы с тулием и диспрозием — хризолит, а с гольмием — гиацинт.

При замещении трехвалентного алюминия, например ванадием, хромом могут быть получены кристаллы зеленого цвета, приближающегося по своему оттенку к изумруду.

Однако синтез кристаллов ИАГ с ванадием или хромом затруднен в связи с высокой упругостью их паров. Поэтому обычно такие кристаллы растут под давлением. Конструкция установок ГНК позволяет вести процесс выращивания в атмосфере инертного газа (аргон + водород в соотношении 9:1 при давлении около 140 кПа). Камера наполняется указанной газовой смесью следующим образом. При вакууме порядка 0.001 Па рабочая камера заполняется аргоном до ~80 кПа. Затем напуском водорода давление поднимается до ~90 кПа и далее аргона — до 100 кПа. При подъеме температуры давление газа в камере возрастает. При повышении давления до 140 кПа избыток газа удаляется через игольчатый натекагель.

Технология выращивания монокристаллов граната в аргон-водородной среде имеет ряд недостатков. При недостаточно глубоком вакууме в установке происходит окисление нагревателя и экранов, которое ведет к ускоренному их изнашиванию. При захвате расплавом оксидов вольфрама и молибдена они восстанавливаются до металлического состояния. Включения вольфрама и молибдена в кристалле обуславливают уменьшение его прозрачности, образование напряжений и трещин. При работе с газом в случаях недостаточно глубокого вакуума перед стадией наполнения рабочей камеры газом нагреватель в процессе опытов покрывается игольчатыми кристаллами вольфрама. Нагреватель можно очистить от иголок вольфрама путем прогрева при открытом колпаке и отсутствии экранов. Игольчатый вольфрам быстро окисляется, после охлаждения нагревателя оксиды удаляются с помощью абразивной шкурки.

Относительно меньшая по сравнению с оксидом хрома упругость паров оксида ванадия позволяет выращивать монокристаллы

граната с ванадием зеленого цвета в условиях вакуума. Однако при этом окраска кристаллов примерно с середины начинает бледнеть и в хвостовой части кристалл получается совершенно бесцветным или слабо-зеленоватым.

Для получения монокристаллов граната, почти полностью окрашенных ванадием или хромом в зеленый цвет, может быть использован также закрытый трубчатый контейнер. Методика выращивания монокристалла в таком контейнере, к сожалению, не может быть использована в промышленном производстве.

Описанные выше методы выращивания монокристаллов граната зеленого цвета недостаточно технологичны, получаемая продукция имеет относительно высокую себестоимость.

Более эффективна технология производства ИАГ зеленого цвета с ванадием в условиях вакуума с непрерывной подпиткой расплава оксидом ванадия на всем протяжении цикла. По этой технологии выход окрашенного кондиционного материала за 1 цикл достаточно высок.

Используя сочетание различных по летучести компонентов, придающих гранату различную окраску, можно выращивать полихромные кристаллы граната, отдельные зоны которых характеризуются различной окраской. Технология их производства предусматривает возможность как резкого, так и постепенного перехода между различно окрашенными зонами, отличающимися друг от друга качественным или количественным содержанием определенных компонентов.

Второй механизм введения элементов-хромофоров в структуру ИАГ основан на гетеровалентном замещении трехвалентного иттрия двухвалентным и четырехвалентным элементом. Замечательной чертой некоторых РЗЭ, например европия, иттербия, является их способность образовывать в определенных ситуациях устойчивые двухвалентные ионы. Это могут быть восстановительные условия,  $\gamma$ -облучение, длительное воздействие ультрафиолета. Был разработан технологический прием, позволяющий реализовывать в структуре ИАГ гетеровалентный изоморфизм по схеме  $Y^{3+} \rightleftharpoons R^{2+} + Me^{4+}$ , где R — редкоземельный металл, Me — четырехвалентный металл. При использовании двухвалентного европия кристаллы ИАГ окрашиваются в синий цвет, двухвалентного иттербия — в зеленый. Для сохранения электронейтральности молекулы ИАГ в качестве компенсатора валентности применяли четырехвалентный цирконий или гафний.

С учетом вышеизложенного формула граната синего цвета имеет вид  $(Y^{3+}, Eu^{2+}, Hf^{4+})_3Al_2(AlO_4)_3$ , а зеленого цвета —  $(Y^{3+}, Yb^{2+}, Zr^{4+})_3Al_2(AlO_4)_3$ .

Для усиления густоты окраски и многообразия ее оттенков в структуру ИАГ дополнительно вводятся в определенных концентрациях различные трехвалентные РЗЭ. Например, для зеленого граната была получена богатейшая гамма оттенков: от золотисто-зеленого, зеленого, имитирующего гроссуляр и демантоид, до изумрудного цвета уваровита высших сортов.

Гранат с европием имеет глубокий насыщенный синий цвет, близкий к природному сапфиру или фиолетово-лиловый, имитирующий танзанит.

Исследованы спектры оптического поглощения кристаллов ИАГ синего (с  $Eu^{2+}$ ) и зеленого (с  $Yb^{2+}$ ) цветов, снятых на спектрофотометрах СФ-8 (УФ и видимая область) и И-20 (ИК-диапазон). Диапазон измерений  $2000 - 50\,000\text{ см}^{-1}$ . Съемка производилась при 100 и 300 К. По данным исследований, двухвалентные редкоземельные ионы в основном состоянии изоэлектронны трехзарядным ионам элементов, соседних по периодической системе со стороны больших  $Z$ . В связи с этим можно было бы ожидать значительного сходства в схемах их термов и термов соответствующих ионов в степени окисления. Это действительно имеет место, пока речь идет о термах конфигурации  $4f$ . Однако наиболее характерная черта энергетических схем ионов  $TR^{2+}$  — относительно низкое расположение термов смешанных конфигураций, обусловленных слабостью связи добавочного  $4f$ -электрона. В результате этого в оптических спектрах, наряду с рассмотренными выше типичными для редких земель запрещенными переходами в пределах конфигурации  $4f^k$ , проявляются переходы в смешанные конфигурации  $4f^{k-1}5d$  и т. п. Эти переходы разрешены правилом  $\Delta l = -1$  и проявляются в виде широких интенсивных полос поглощения в относительно длинноволновой области спектра.

Переходы  $f-d$  детально изучены в соединениях  $MeF_2$  Каплянским А. А. Данных по активаторным центрам  $Eu^{2+}$  и  $Yb^{2+}$  в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  найти не удалось. По-видимому, такие центры впервые реализованы при выращивании монокристаллов граната с названными ионами.

Спектры оптического поглощения, обусловленного ионами  $TR^{2+}$ , имеют универсальный характер для всех кристаллических основ. Аналогично кристаллам, изученным Овсянкиным В. В., Каплянским А. А. и Ерёминым М. В., в спектрах  $Y_3Al_5O_{12}$ , активированного  $Eu^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ , наблюдаются широкие полосы: 380 и 550 нм для  $Eu^{2+}$ , 390 и 650 нм для  $Yb^{2+}$ . Как видно из сравнения

спектров, силы осцилляторов для этих полос превышают силы осцилляторов для запрещенных переходов  $4f-4f$ . Положение полос  $f-d$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  отличается от такового в  $MeF_2$  на  $100-1000\text{ см}^{-1}$ . Эти переходы могут быть приписаны межконфигурационным переходам  $4f^7-4f^6(^7F)5d$  и  $4f^{14}-4f^{13}(^2F)5d$  из основных состояний  $^8S_{7/2}$  ( $Eu^{2+}$ ) и  $^1S_0$  ( $Yb^{2+}$ ) на два расщепленных  $5d$ -уровня  $l$ - и  $t$ -типа. Величина кристаллического расщепления составляет  $10\text{ см}^{-1}$ , т. е. превышает спин-орбитальное, и заставляет рассматривать задачу в приближении сильного кристаллического поля. Из-за неизбежной полнотипии структуры активаторных центров в различной степени окисления (в одной кристаллической основе) однозначного вывода о локальной симметрии центров  $Eu^{2+}$  и  $Yb^{2+}$  на данном этапе не может быть сделано без дополнительных исследований.

При введении в исходную шихту двуоксида циркония ( $ZrO_2$ ) кристаллы приобретают красивый красный цвет. В этом случае в зависимости от условий выращивания (слабовосстановительная атмосфера, скорость роста и др.) происходит неконтролируемое восстановление части четырехвалентного циркония до трехвалентного. Последний, замещая ионы иттрия в додекаэдрической подрешетке ИАГ, обуславливает красную окраску кристалла. Поскольку вакуумная среда является восстановительной, становится возможным выращивание кристаллов ИАГ красного цвета в условиях вакуума.

В зависимости от концентрации вводимой примеси циркония возможно получение кристаллов от светло-красной до темной коричнево-красной окраски. Распределение окраски вдоль кристалла как по высоте, так и по длине, неравномерное, обычно ее интенсивность усиливается в конце кристалла. Большие концентрации оксида циркония в расплаве (до 1 мас. %) увеличивают густоту окраски, но приводят к появлению в конце кристалла непрозрачной области и образованию трещин. Это значительно снижает выход пригодного для обработки материала. Для усиления густоты, равномерности окраски и улучшения качества кристаллов в структуру ИАГ вводится скандий.

Согласно литературным данным, ионы  $Sc^{3+}$  при вхождении в кристаллы ИАГ преимущественно занимают октаэдрические позиции и лишь частично замещают ионы  $Y^{3+}$  в додекаэдрических положениях. Ионы  $Y^{3+}$  также могут находиться в октаэдрических местах (1-2 %), чем объясняется увеличение параметра элементарной ячейки по мере роста кристаллов. Оксид алюминия постепенно испаряется с поверхности расплава вследствие термической диссоциации. В кристаллах ИАГ, легированных ионами  $Sc^{3+}$ ,

такая закономерность сохраняется. Очевидно, что в процессе выращивания указанных кристаллов осуществляется перераспределение ионов  $Y^{3+}$  и  $Sc^{3+}$  по различным позициям структуры граната. Опыты показали, что введение ионов скандия усиливает густоту и равномерность окраски цирконийсодержащих ИАГ, что существенно улучшает их качество и увеличивает выход годного продукта.

Однородность и интенсивность окраски выращенных кристаллов контролировались по спектрам пропускания на установке «Spectord M40». Во всех образцах наблюдалась широкая полоса поглощения с максимумом  $20\,500\text{ см}^{-1}$ . Для оценки однородности окраски по высоте и длине кристалла измерялась интенсивность указанной полосы вдоль и поперек пластины, вырезанной вдоль оси роста, через 0.5 см и 1 см, соответственно. Для получения кристаллов с ярко-красной окраской, имитирующих пироп, достаточно введения небольшого количества оксида циркония. Добавка  $Sc_2O_3$  в расплав вплоть до полного замещения  $Al^{3+}$  в октаэдрической координации приводит к увеличению густоты и равномерности окраски по кристаллу. Увеличение размеров ионов в октаэдрическом кислородном окружении видимо усиливает процесс восстановления циркония до иона  $Zr^{3+}$ . Исследование поглощения показало, что оптическая плотность кристалла с введением ионов  $Sc^{3+}$  увеличивается примерно в 2 раза, а однородность окраски — в 10–15 раз. Для получения кристаллов с кроваво-красной или малиновой альмандиновой окраской необходимо лишь увеличить концентрацию красящей добавки —  $ZrO_2$ .

При замещении иттрия на другие элементы лантаноидного ряда в кристаллах ИАГ с цирконием и скандием получен богатейший по окраске ряд гранатов от фиолетового и фиолетово-красного, имитирующего альмандин, до оранжевого, похожего на спессартин. В частности, одновременное введение в шихту ИАГ европия, циркония и скандия способствует окрашиванию кристалла в красный цвет, тогда как ионы европия придают кристаллу фиолетовый оттенок. В зависимости от концентрации  $Zr$ ,  $Sc$  и  $Eu$  в расплаве можно получать кристаллы от сиренево-розового до фиолетово-красного и фиолетового цветов. Равномерность окрашивания кристалла достигается при определенном соотношении между исходными компонентами. При замещении ионов иттрия эрбием в расплавах, содержащих ионы циркония и скандия, появляется оранжевая окраска у кристаллов. Полный изоморфизм при замещении иттрия эрбием позволяет получать чудесную серию гранатов от оранжевой до огненно-красной окраски. Свойства всех описанных разновидностей окрашенного ИАГ представле-

ны в табл. 1. Из табл. 1 следует, что кристаллы ИАГ различных цветов могут прекрасно имитировать природные кристаллы, а по некоторым характеристикам (твердость, плотность) даже превосходить их.

**Таблица 1**  
Основные характеристики разноокрашенного синтетического ИАГ

Цвет Свойства	Красный	Фиолетово- красный	Зеленый	Аква- маринный
Твердость по Моосу	8.44	8.4	8.5	8.5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4.64	4.7	4.5	4.57
Излом	Раковистый	Раковистый	Раковистый	Раковистый
Прозрачность	От прозрачного до непрозрачного*	От прозрачного до непрозрачного	От прозрачного до непрозрачного	Прозрачный
Показатель преломления	1.8	1.8	1.81	1.81
Дисперсия	0.022	0.022	0.022	0.022
Поглощение, см <sup>-1</sup> (нм)	20 500 (488)	18 800 (532) 19 440 (514) 26 000 (385)	15 600 (640) 21 800 (459) 25 800 (390) 29 600 (340)	15 200 (653) 18 160 (551) 26 000 (385) 26 520 (377)

\*Бездефектные светлоокрашенные кристаллы прозрачны, густоокрашенные прощиваются лишь в тонком слое.

## ИАГ для электронно-лучевых приборов

Способность различных веществ светиться под воздействием потока электронов привела к созданию электронно-лучевых приборов (ЭЛП), без которых сегодня невозможно представить современные средства отображения, обработки и регистрации информации.

Основным элементом этих приборов является люминесцентный экран, преобразующий энергию электронного пучка в видимое излучение. Он изготавливается из катодолюминесцентного материала, сформированного на несущей светопрозрачной или отражающей подложке. Традиционными катодолюминофорами долгое время оставались порошки различных неорганических соединений, например сульфидов цинка, кадмия и др. Такие порошковые экраны обладают большой яркостью свечения, но им присущи существенные недостатки, такие как значительное светорассеяние, неравномерность свечения и большой уровень оптических шумов в

излучении. Со временем получили распространение монокристаллы — люминесцирующие стекла специального состава, поликристаллические композиции и, наконец, монокристаллы. Именно последние позволили создать принципиально новые ЭЛП, характеризующиеся очень высоким световым и энергетическим световыходом, значительной радиационной и тепловой устойчивостью к действию мощных электронных пучков и высокой разрешающей способностью.

К числу наиболее перспективных монокристаллов, которые нашли применение в качестве экранов ЭЛП, относится ИАГ, активированный различными элементами. Оказалось, что объемноактивированные монокристаллы ИАГ выдерживают большие (порядка  $j = 10$  мкА/см<sup>2</sup>) плотности тока и ускоряющее напряжение ( $U \approx 10$  кВ), что позволило существенно повысить яркость свечения и разрешающую способность экранов. Легирование кристаллов различными элементами дает возможность получать излучение в нужных спектральных областях, в том числе в координатах цветности, близких к стандартам телевидения, и управлять смещением максимума полосы излучения в сторону длинных или коротких волн.

Во ВНИИСИМСе были выращены кристаллы ИАГ различных составов для исследования катодолюминесцентных свойств и возможностей их использования в качестве экранов ЭЛП.

Исследования катодолюминесценции (КЛ) всех выращенных кристаллов проведены группой сотрудников научно-производственного объединения «Платан» под руководством Сощина Н. П., которым авторы, пользуясь случаем, выражают свою глубокую признательность.

Спектры КЛ измерены при возбуждении электронным пучком диаметром  $\approx 1$  мм с ускоряющим напряжением 15 кВ и плотностью тока 10 мкА/см<sup>2</sup>. Спектры скорректированы по спектральной функции чувствительности системы «ФЭУ — монохроматор». Измерение энергетической силы излучения проводилось радиационным термомпарным приемником.

Было установлено, что наиболее перспективными для использования в ЭЛП являются кристаллы ИАГ, активированные церием, самарием, тербием, европием и скандием.

### *ИАГ, активированный церием*

Интенсивность КЛ ИАГ, активированного церием (ИАГ:Се), как, впрочем, и других кристаллов, определяется качеством кристалла — совершенством структуры, равномерностью распределения ак-

тиватора, отсутствием включений посторонних фаз и т. д. Однако получение оптически совершенных монокристаллов ИАГ с церием осложнено рядом принципиальных причин, связанных прежде всего с его низким (даже при незначительных концентрациях) коэффициентом распределения, а также нахождением церия в расплаве в разных степенях окисления. По различным источникам, коэффициент распределения церия в кристалле не превышает 0.15, при этом повышение концентрации церия в расплаве ведет к понижению этого коэффициента в кристалле.

Были разработаны технологические приемы выращивания кристаллов ИАГ:Се, способствующие равномерному вхождению иона  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалл, увеличению концентрации церия и изучению их влияния на параметры КЛ. Одним из таких приемов является выращивание кристаллов из нестехиометрических расплавов.

Кристаллы ИАГ:Се растили методом ГНК в вакууме, скорость движения фронта кристаллизации варьировали в интервале 2—8 мм/ч. Рост кристаллов осуществляли из расплавов, содержащих избыток оксида иттрия (от 0.44 до 2.19 мол. % к  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) и избыток оксида алюминия (от 0.1 до 3.00 мол. % к  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Содержание двуоксида церия менялось от 0.66 до 5.30 ат. % к  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Обнаружено, что при одной и той же концентрации в расплаве церия, кристаллы, выращенные из нестехиометрических по соотношению оксидов иттрия и алюминия расплавов, имели более интенсивную желтую окраску, чем полученные из стехиометрических расплавов. Этот факт можно объяснить только увеличением концентрации церия в кристалле, что и было подтверждено различными методами исследования. Концентрация церия в кристаллах оценивалась по плотности кристалла, параметру элементарной ячейки, спектрам оптического поглощения и КЛ. Последний метод оказался наиболее эффективным для оценки не только концентрации церия, но и равномерности его распределения в кристалле.

Анализ полученных данных позволил предположить проявление двух механизмов, облегчающих вхождение трехвалентного иона церия в додекаэдрические места структуры граната. Первый из них проявляется при выращивании ИАГ:Се из расплавов с избытком оксида иттрия и связан с увеличением параметра элементарной ячейки ИАГ. Увеличение параметра решетки обусловлено, вероятно, частичным перераспределением ионов иттрия в октаэдрические позиции, что способствует лучшему вхождению церия в решетку ИАГ. Однако при этом резко возрастают напряжения в кристалле, которые снимаются многочисленными трещинами.

Действие второго механизма связано с выращиванием кристаллов ИАГ:Се из расплавов с избытком оксида алюминия. Избыток

$\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве ИАГ не ведет к увеличению параметра элементарной ячейки, но существенно влияет на условия кристаллизации. Например, при введении в расплав 3 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  меняется характер конвекционных потоков в тигле, указывающий на снижение вязкости расплава. Выращенные из таких расплавов кристаллы практически не содержат газовых пузырей, лучше обрабатываются. Это можно объяснить следующим образом. В кристаллах ИАГ, выращенных из расплава, около 2 % иттрия находится в октаэдрическом кислородном окружении. Избыток  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , видимо, препятствует вхождению иттрия в октаэдрические места, способствуя получению более качественных, ненапряженных кристаллов.

Изучение спектров поглощения кристаллов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  показало, что в образцах имеются две широкие полосы поглощения света в ультрафиолетовой (с максимумом около 0.34 мкм) и синей (с максимумом 0.45 мкм) части спектра. При малых концентрациях церия (< 0.01 ат. %) УФ-полоса практически отсутствует. С увеличением концентрации церия (0.2–0.45 ат. %) УФ-полоса возрастает и становится сравнимой с синей полосой поглощения. Дальнейшее увеличение концентрации церия в кристалле приводит к еще большему усилению УФ-полосы и ослабляет синюю полосу поглощения кристалла.

В монокристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  наблюдается сильная люминесценция в области 0.54 мкм и едва заметная — в области 0.4 мкм. Концентрационная зависимость изменения соотношения интенсивностей люминесценции двух пиков такая же, как и для спектров пропускания  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . С ростом концентрации Ce усиливается коротковолновый пик и ослабевает длинноволновый.

Сверхстехиометрические добавки оксидов алюминия и иттрия существенно влияют на соотношение интенсивностей и расположение максимумов поглощения  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  в ультрафиолетовой и синей области спектра. В спектрах оптического поглощения с возрастанием количества сверхстехиометрических оксидов иттрия и алюминия в расплаве возрастает интенсивность поглощения и, соответственно, КЛ в области 0.34 и 0.39 мкм и уменьшается или полностью исчезает вторая полоса в области 0.46 мкм и 0.53 мкм. Возможно, это связано с образованием в расплаве «перовскитовых» кластеров типа  $\text{CeAlO}_3$ . Поглощение ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , характерное для «перовскитовой» фазы, наблюдается в кристаллах граната высокого оптического качества. При получении кристаллов ИАГ:Ce для катодолуминофоров предпочтение было отдано выращиванию из расплавов с избытком оксида алюминия. Были получены качественные кристаллы с равномерным распределением церия в объеме кристалла при концентрации церия 0.5 ат. % (1.33 ат. %).

Изучена и зависимость яркости КЛ кристаллов ИАГ:Се от содержания сверхстехиометрического оксида алюминия в расплаве (табл. 2).

**Таблица 2**

**Яркость КЛ, плотность кристаллов и застывших остатков расплавов при введении сверхстехиометрических добавок  $Al_2O_3$  в расплав ИАГ:Се**

Добавка в шихту $Al_2O_3$ , мол %	Концентрация Се в кристалле, мол. %	Яркость КЛ, кд/м <sup>2</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	
			Кристалла	Остатков расплава
0	0.5	847	—	—
0.65	0.1	644	4.547	4.56
1.3	0.2	1062	4.541	5.01
2.6	0.4	1322	4.550	5.04
3.2	0.5	1977	—	—
4.0	0.1	*	—	4.66
5.6	0.8	*	4.568	5.07

\*Кристалл двухфазный.

Найдена область оптимальной концентрации, позволяющая выращивать методом ГНК при скорости движения фронта кристаллизации 8 мм/ч кристаллы с равномерным распределением церия в объеме кристалла.

### *Выращивание и исследование кристаллов ИАГ с тербием*

ИАГ, активированный тербием, является перспективным катодолюминофором, поскольку цвет свечения и послесвечения определяется концентрацией введенного активатора.

Монокристаллы  $Y_3Al_5O_{12}:Tb$  являются материалами, в которых более 60 % энергии излучения приходится на основной переход  $^5D_4 - ^7F_5$  магнито-дипольной природы с  $\lambda = 542.5$  нм. Снижение концентраций Tb в монокристалле до 0.3–1 мас. % сопровождается значительным увеличением эффективности излучения с верхнего возбужденного уровня  $^5D_3$  на  $^7F_1$  мультиплет (линии 487, 418, 380 нм). При среднем значении концентрации  $[Tb] = 1$  мас. % может быть получен эффективный излучатель с белым цветом свечения с очень высоким спектральным согласованием для мультищелочных фотокатодов. Ранее это излучение не использовалось ввиду его малой интенсивности. Большое значение для техники

имеет увеличение яркости монокристаллического излучателя для синей области спектра на основе активированного ИАГ. Эта цель достигалась дополнительным введением в состав тербийсодержащего ИАГ гадолиния и скандия, при этом стехиометрический состав выражался эмпирической формулой  $Y_{3-x-y}Tb_xYGD_yAl_{5-z}Sc_zO_{12}$ .

Изготовленные из граната данного состава образцы монокристаллических экранов при облучении электронным пучком с энергией 7–10 кэВ интенсивно излучают в сине-фиолетовой области спектра: длины волн основных спектральных максимумов 410–430 нм и 475–490 нм, длительность послесвечения на уровне 5%  $\tau_{0.05} \approx 600$  мкс.

В табл. 3 приведены значения интенсивности КЛ гранатов, содержащих ионы Tb в концентрациях, меньших 1 мас. % ( $U = 7$  кВ,  $j = 20$  мкА/см<sup>2</sup>). Видно, что монокристаллы ИАГ, активированные тулием или тербием (менее 1 мас. %), при тех же условиях возбуждения имеют яркость свечения  $\sim 100$  кд/м<sup>2</sup>. Введение в кристалл ИАГ, активированного тербием, скандия и гадолиния, приводит к увеличению яркости КЛ  $\sim$  в 5 раз и более.

В табл. 3 приведены результаты изучения КЛ кристалла  $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$  ( $\sim 1$  мас. %), который имеет высокую интенсивность белого свечения. Из кристаллов гранатов данного состава изготовлены ЭЛП типа 2ЛК1А, предназначенные для использования в тренажерах и имитаторах специального типа.

Высокая спектральная эффективность основной полосы излучения  $Tb^{3+}$  ( ${}^5D_4 - {}^7F_5$ ) в  $Y_3Al_5O_{12}$  делает ее пригодной для построения экранов специальных ЭЛП для одновременной оптической обработки и отображения информации. Однако при плотности тока 10 мкА/см<sup>2</sup> яркость свечения граната  $Y_{2.85}Tb_{0.15}Al_5O_{12}$  составляет 1000 кд/м<sup>2</sup>. Тогда как интенсивность свечения кристалла ИАГ, активированного церием (0.17 ат. %), достигает 1150 кд/м<sup>2</sup>. В ряде работ делались попытки создания люминофора на основе ИАГ: Tb, Ce, обладающего большой яркостью свечения и коэффициентом линейности токовой характеристики. В частности, разработан катодолюминофор состава  $(Y_{1-x-y}Tb_xCe_y)_3Al_5O_{12}$ , где  $x = 0.005 - 0.05$ ,  $y = 0.005 - 0.01$ . Причем утверждалось, что при содержании тербия, меньшем 0.005, яркость свечения невелика, а при увеличении концентрации выше 0.05 атомных долей Tb и доли введенного Ce выше 0.01 снижается энергетическая эффективность излучения. Выращенные нами кристаллы системы  $(Y_{3-x-y}Tb_xCe_y)Al_5O_{12}$  при  $0.002 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.01$  показали, что с увеличением концентрации тербия (строки 1, 2, 3, табл. 4) происходит увеличение интенсивности свечения КЛ. Из строк 4–7 табл. 4 видно, что при концентрации Ce, равной 0.01, увеличение содержания Tb

**Таблица 3**  
**КЛ гранатов, содержащих ионы Tb**

Состав	Цвет	Интенсивность КЛ, кд/м <sup>2</sup>	Цвет КЛ
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Tb (1 мас. %)	Зеленоватый	100	Синий
Y <sub>2.98</sub> Tb <sub>0.01</sub> Gd <sub>0.01</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Зеленоватый	43	Синий
Y <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.03</sub> Gd <sub>0.03</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Зеленоватый	759	Белый
Gd <sub>2.99</sub> Tb <sub>0.01</sub> Sc <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Желтоватый	142	Бело-голубой
Gd <sub>2.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> Sc <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Желтоватый	632	Голубовато-белый

**Таблица 4**  
**КЛ кристаллов системы (Y<sub>3-x-y</sub>Tb<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>**

Состав	Цвет и качество кристалла	Интенсивность КЛ, кд/м <sup>2</sup>	Цвет КЛ
Y <sub>2.992</sub> Tb <sub>0.002</sub> Ce <sub>0.006</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Желтый прозрачный	447	Голубовато-белый
Y <sub>2.895</sub> Tb <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.005</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Желто-зеленый прозрачный	823	Желто-зеленый
Y <sub>2.794</sub> Tb <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.006</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Зеленоватый прозрачный	1036	Желто-зеленый
Y <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.01</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Желтый с 3 %-ным избытком Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в расплаве	1633	Бело-желтый
Y <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.01</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Желтый	1079	Бело-желтый
Y <sub>2.9</sub> Tb <sub>0.09</sub> Ce <sub>0.01</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Желтый с 3 %-ным избытком Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в расплаве	1775	Желтый
Y <sub>2.9</sub> Tb <sub>0.09</sub> Ce <sub>0.01</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Желтый	1278	Желто-зеленый
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce (0.17 ат. %)*	Желтый	1150	Желто-зеленый

\*Эталон.

ведет к дальнейшему увеличению КЛ гранатов (приблизительно на 10 % по сравнению с эталоном ИАГ:Се).

Известно, что при выращивании кристаллов Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce сверхстехиометрическая добавка оксида алюминия (~ 2–3 %) увеличивает яркость КЛ кристаллов. Эффект этот нелинеен, что, вероятно, связано с концентрационным насыщением КЛ, которое получено в стехиометрических кристаллах ИАГ:Се при увеличении концентрации церия. Из табл. 4 видно, что при выращивании кристаллов ИАГ:Tb, Се из нестехиометрических расплавов (в частности, ~ 3 мас. % избытка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, строки 4, 6) получено значи-

тельное, приблизительно в 1.5 раза, увеличение интенсивности КЛ кристаллов.

### *Выращивание и исследование кристаллов ИАГ с европием*

Кристаллы с двухвалентным европием были получены в процессе разработки технологий выращивания ювелирных гранатов. Такие кристаллы, как показано выше, имеют интенсивную синюю окраску, обусловленную ионами  $\text{Eu}^{2+}$ .

Интерес к гранату синего цвета возник в связи с необычностью его свечения под воздействием катодного облучения: кристалл без видимой причины люминесцировал то в красной, то в синей области спектра. Для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  характерно синее свечение. Ионы трехвалентного европия под воздействием катодного пучка люминесцируют в красной области спектра. В связи с этим были выращены кристаллы ИАГ с трехвалентным европием состава  $\text{Y}_{2.99}\text{Eu}_{0.02}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ; активирующая добавка вводилась в виде триоксида европия ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ). Выращивание велось на установке СГВК в вакууме при скорости протяжки контейнера 4 мм/ч. Кристалл бесцветный, при возбуждении электронным пучком дает оранжево-красное свечение.

Кристаллы с двухвалентным европием состава  $\text{Y}_{2.99}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  растили в том же технологическом режиме. В качестве активатора использовали триоксид европия, компенсирующей добавкой для сохранения электронейтральности в кристалле, позволяющей реализовать гетеровалентный изоморфизм  $2\text{Y}^{3+} \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+} + \text{Me}^{4+}$ , использовали двуоксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ). Восстановление  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$  осуществляли с помощью геттера, размещенного за пределами контейнера.

Выращенные кристаллы имеют синюю окраску. Детальное исследование таких кристаллов показало, что в зависимости от условий выращивания в их составе одновременно присутствуют ионы европия в двух различных степенях окисления: в стационарной  $\text{Eu}^{3+}$  и в виде восстановленного иона  $\text{Eu}^{2+}$ .

При возбуждении таких кристаллов электронным пучком наблюдается очень значительное изменение спектрального состава излучения. При низких плотностях тока ( $j \leq 1$  мкА/см<sup>2</sup>) монокристалл излучает в сине-фиолетовой области спектра, тогда как при увеличении плотности тока до  $j = 2$  мкА/см<sup>2</sup> излучение кристалла приобретает пурпурно-красный оттенок. Возбуждение кристалла электронным пучком с плотностью до 10 мкА/см<sup>2</sup> приводит к интенсивному красному излучению.

Указанные свойства монокристалл приобретает при введении в его состав ионов европия с концентрацией от  $10^{-1}$  ат. % до 1:1 ат. % (в пересчете на общее содержание ионов иттрия в матрице) и при массовом отношении двухвалентного иона европия к трехвалентному от 1:10 до 1:100.

Полученные кристаллы позволили впервые реализовать токовый принцип управления цветностью излучающих экранов ЭЛП. Они нашли применение в миниатюрных ЭЛП, предназначенных для использования в тренажерах и имитаторах различного назначения.

### *Выращивание и исследование кристаллов ИАГ с самарием*

Кристаллы ИАГ с малыми (0.01–0.02 формульных единиц по иттрию) концентрациями самария демонстрируют достаточно большую, в сравнении с другими разновидностями гранатов, яркость свечения в оранжево-красной области спектра. Была выращена концентрационная серия ИАГ: Sm с целью определения оптимальной концентрации самария, обеспечивающей наибольшую яркость свечения.

Кристаллы состава  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$ , где  $x = 0.01 - 0.2$ , растили на установке СГВК в технологическом режиме выращивания ИАГ для ультразвуковых линий задержки при скорости протяжки контейнера 4 мм/ч. Исходные компоненты  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $Sm_2O_3$  предварительно оплавливались на той же установке. Полученные кристаллы бесцветны или со слегка желтоватым оттенком. Параметр элементарной ячейки для кристалла состава  $Y_{2.93}Sm_{0.07}Al_5O_{12}$  равен  $12.015 \pm 0.002$ . Предельной концентрацией, при которой самарий легко входит в кристалл, является  $x = 0.2$ . Рост кристалла с концентрацией самария выше указанной затруднен и требует разработки специальных технологических приемов.

Найдена оптимальная концентрация самария, обеспечивающая максимальную яркость свечения (пик КЛ с максимумом на 620 нм), соответствующая  $\approx 1200$  кд/м<sup>2</sup> при  $j = 10$  мА/см<sup>2</sup> и  $U = 15$  кВ).

Кроме интенсивной КЛ кристаллы ИАГ с самарием отличаются сравнительно высокой сцинтилляционной эффективностью и большим светозапасанием, что делает возможным их использование в качестве термолюминесцентных дозиметров рентгеновского и  $\gamma$ -излучения. Исследованиями сотрудников Института прикладной физики при Иркутском государственном университете Мартыновичем Е. Ф. и Смольской Л. П. показано, что выращенный ИАГ с концентрацией самария 0.04–0.07 формульных единиц позволяет

регистрировать дозу рентгеновского и  $\gamma$ -излучения в диапазоне  $1 \cdot 10^{-9}$ –26 Кл/кг и имеет более высокую чувствительность в измеряемом диапазоне доз по сравнению с кристаллом LiF, являющимся на сегодняшний день базовым образцом.

Кроме того, детекторы на основе кристаллов ИАГ с самарием более термостойки, обладают высокой механической прочностью, легко обрабатываются, позволяют изготавливать пластинки произвольных размеров.

### **Выращивание и исследование гранатов для лазеров ИК-диапазона**

Среди кристаллов, используемых в качестве активных лазерных сред, по-прежнему, как и 15–20 лет назад, ведущее место принадлежит рубину и ИАГ. Это становится понятным, если принять во внимание, что названные кристаллы обладают отличными механическими и кристаллохимическими свойствами, позволяющими использовать для возбуждения генерации высокие энергии накачки и вводить в их структуру практически все активные элементы и их комбинации.

Возможным путем достижения значительного увеличения удельной мощности генерации — одной из главных характеристик твердотельных лазеров — является создание в кристалле высокой концентрации активных примесей. Начиная с 90-х годов в мире возник интерес к твердотельным лазерам на основе ИАГ с концентрацией эрбия 30–50 ат. %. Уже первые исследования показали, что эти кристаллы генерируют в той области люминесценции, которая позволяет использовать их не только в промышленности и фундаментальных исследованиях, но и в медицине, в частности в стоматологии, травматологии и хирургии.

Лазерные кристаллы ИАГ должны удовлетворять следующим требованиям: быть оптически однородными, не содержать твердых и газовых включений, примесей посторонних химических элементов, термоупругих напряжений, возникающих в процессе роста, а также иметь равномерное распределение активатора в объеме кристалла.

Монокристаллы ИАГ, активированные эрбием (от 1 до 50 ат. %), выращивались методом ГНК. Кристаллы растили на ориентированную затравку, верхняя поверхность которой соответствовала плоскости (211), боковая — (110), а направление роста — [111].

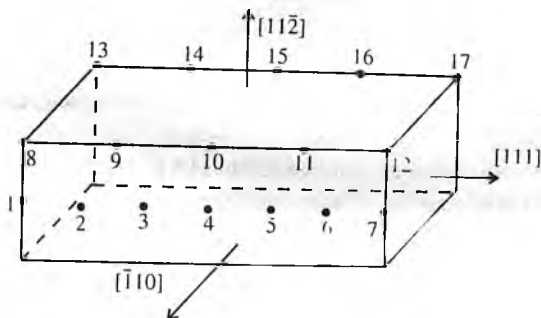


Рис. 6. Расположение исследуемых областей на поверхности блока кристалла ИАГ:Ег (50 ат. %) при точечном зондировании.

Соединения  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $Er_3Al_5O_{12}$  представляют собой систему твердых растворов с коэффициентом распределения эрбия, равным 1. Это предполагает, что в гранате  $Y_{1.5}Er_{1.5}Al_5O_{12}$  все ионы эрбия должны находиться в додекаэдрических позициях, замещая ионы  $Y^{3+}$ .

Однако, как показали наши исследования, при выращивании указанного кристалла на больших (4–8 мм/ч) скоростях полного изоморфного замещения не происходит. При данной концентрации кристаллы имели параметр элементарной ячейки 12.003 Å, что превышает расчетные значения на 0.006 Å.

Неоднородность распределения эрбия в кристаллах ИАГ при концентрации 50 ат. % наблюдалась при точечном зондировании образца методом электронной микроскопии (табл. 5). Расположение исследованных областей в различных направлениях моноблока кристалла показано на рис. 6. Из табл. 5 видно, что концентрации активатора и компонентов в разных областях кристалла различны, причем разброс (разность) в концентрации эрбия в различных точках значительно выше, чем других элементов.

При исследовании этого образца в скрещенных николях наблюдалась картина термоупругих напряжений, обусловленных ростовой полосчатостью, часто нарушаемая хаотично расположенными мигрирующими участками микронапряжений. Большой параметр ячейки и неравномерность распределения эрбия в кристалле ИАГ:Ег связаны, по-видимому, с тем, что часть ионов  $Er^{3+}$  занимает октаэдрические положения, которые в совершенной решетке гранита  $Y_3Al_5O_{12}$  заняты ионами  $Al^{3+}$  с ионным радиусом, меньшим, чем ионный радиус  $Er^{3+}$ . При вхождении ионов  $Er^{3+}$  в октаэдры происходит их искажение и увеличение параметра элементарной ячейки. Неоднородность распределения ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах ИАГ может быть обусловлена технологическими факторами выращивания: большой и неравномерной скоростью роста, флуктуациями температуры и т. д.

Таблица 5

Относительное содержание (С) химических элементов в кристалле ИАГ:Ег (50 ат. %,  $v_{\text{пр}} = 4$  мм/ч), определенное с помощью электронной микроскопии

Номер точки в кристалле (рис. 6)	С, %			
	V	Ег	Al	O
1	17.2	36.3	19.4	27.1
2	20.1	29.0	21.9	29.0
3	24.6	18.7	25.1	31.6
4	22.1	25.3	22.8	29.9
5	25.4	16.1	26.1	32.4
6	18.2	34.0	20.1	27.7
7	18.7	32.4	20.7	28.1
8	17.2	36.4	19.3	27.1
9	23.5	20.9	24.5	31.1
10	24.1	19.5	24.9	31.5
11	25.6	15.8	26.2	32.5
12	18.0	34.5	20.0	27.6
13	19.9	29.5	21.7	28.9
14	18.3	34.8	19.6	27.3
15	18.3	34.4	19.8	27.5
16	18.3	34.6	19.6	27.4
17	19.6	30.5	21.3	28.6
$C_{\text{min}}$	17.2	15.8	19.3	27.1
$C_{\text{max}}$	25.6	36.4	26.2	32.5
$C_{\text{max}} - C_{\text{min}}$	7.4	21.4	6.9	5.4

В работе [3] показано, что коэффициент распределения активирующей примеси в кристалле ИАГ зависит от скорости роста и градиента температуры на фронте кристаллизации. В методе горизонтальной направленной кристаллизации градиент температуры характеризуется тремя составляющими — осевой, горизонтальной и вертикальной. Эти составляющие в совокупности определяют наклон и форму фронта кристаллизации. Растущий кристалл контактирует с металлом контейнера, поэтому существует большой нелинейный градиент температуры в придонной части из-за значительно большей теплопередачи от молибденового контейнера, чем от открытой поверхности кристалла (рис. 7). Эта теплопередача обусловлена как высокой теплопроводностью металлических



Рис. 7. Форма изотермы, совпадающая с фронтом кристаллизации при выращивании лазерных кристаллов граната.

элементов механизма перемещения контейнера, так и большей излучательной способностью молибдена по сравнению с веществом кристалла. Поэтому в придонном слое ( $\sim 3-5$  мм) всегда реализуется высокий нелинейный температурный градиент, который способствует увеличению термоупругих напряжений, выделению здесь посторонней примеси, образованию дислокаций. В силу повышенной дефектности эта часть кристалла непригодна для изготовления оптических изделий.

В связи с тем, что температура кристалла в верхней части выше, чем в нижней, нижняя часть в процессе перемещения контейнера затвердевает быстрее, чем верхняя. Однако незначительная высота расплава и его большая плотность позволяют свести величину вертикальной составляющей градиента температуры к минимуму. Осевая составляющая градиента определяется распределением температуры вдоль оси кристалла и фактически зависит от расположения отражательных экранов и контейнера по отношению к нагревателю. Варьируя положение экранов и контейнера, можно свести к минимуму осевую составляющую температурного градиента и получить желаемый плоский, близкий к вертикальному, фронт кристаллизации (рис. 7). Таким образом, для улучшения качества получаемых кристаллов и увеличения коэффициента распределения эрбия необходим минимальный температурный градиент в зоне роста.

Однако в процессе кристаллизации плавно изменяются граничные условия, которые ведут к соответствующему изменению условий роста. Для сохранения плоского фронта необходимо поддерживать постоянные условия на протяжении всего цикла выращивания. Это достигалось постепенным увеличением мощности нагревателя с учетом скорости перемещения контейнера.

Полученные кристаллы просматривались визуально в проходящем и поляризованном свете и затем исследовались рентгеновскими методами, электронной микроскопией и оптической спектроскопией. Проведены также исследования генерационных свойств кристаллов.

Визуальным осмотром выявлялись такие дефекты, как включения посторонних фаз, наличие крупных блоков, трещиноватости.

Наблюдается четкая корреляция между количеством включений в кристалле, способом приготовления шихты и ее маркой, а также скоростью выращивания. Так, в кристаллах на основе шихт, полученных сплавлением в вакууме, всегда присутствуют включения металлического молибдена, которые практически отсутствуют при гарниссажном способе приготовления шихты. Повышенное содержание металла, особенно в местах контакта с контейнером, наблюдается в кристаллах, выращенных с применением таблетированных шихт марки И-1 и Эр.

Очевидно эти шихты отличаются повышенной реакционной способностью к молибдену. Включения посторонних фаз (алюмината, корунда) характерны для кристаллов, выращенных при скорости 8 мм/ч.

В поляризованном свете наблюдали термоупругие напряжения и ростовую полосчатость. Последняя позволяла видеть форму фронта кристаллизации. Как уже отмечалось, наиболее дефектными являются области кристалла на контакте с молибденовым контейнером, где локализуются примеси и термоупругие напряжения. Поэтому для изготовления лазерных элементов и изучения свойств прецизионными методами использовались только центральные части кристаллов. Вдоль оси роста кристалла вырезались блоки-параллелепипеды размером 80×30×30 мм. Блоки шлифовались, полировались, проверялась их ориентация в направлении [111] с точностью до  $\pm 30'$  и передавались на исследования.

### *Исследование структурного совершенства кристаллов*

Исследование структурного совершенства кристаллов проводилось в научно-исследовательском институте «Полюс».

Контролировались микроблочность и мозаичность образцов в разных областях кристалла в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Для проведения исследований использовался рентгеновский дифрактометр «ДРОН-3.0», Cu-K $\alpha$  излучение.

Микроблочность контролировалась по кривым качания рентгеновских отражений на плоскости (111) (торцы блока) и на плоскостях (211) и (110) (боковые поверхности блока) в режиме  $2\theta = \text{const}$  и вращении образца вокруг точного брэгговского положения на угол  $\pm\beta$  ( $\theta \neq \text{const}$ ). Кривые отражения записывались на ленте самописца «ЛКС4-003». Размер облучаемой области составлял 0.1×2 мм.

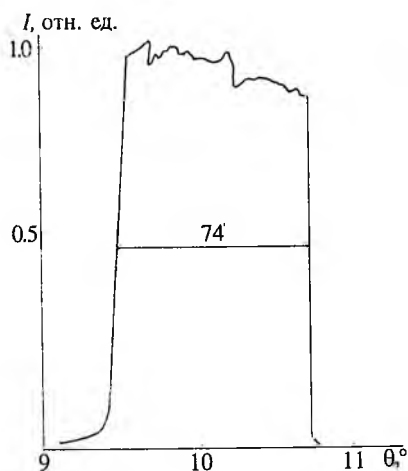


Рис. 8. Кривая качания от боковой поверхности (110) блока вдоль направления [111] (горизонтальное расположение блока).

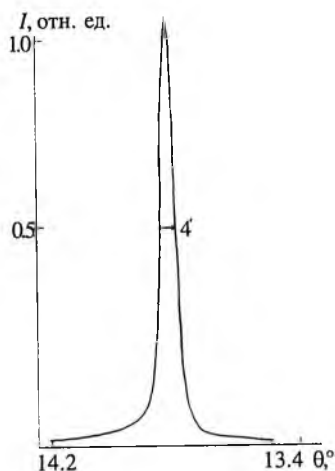


Рис. 9. Кривая качания блока ИАГ: Ег вдоль направления [111].

Полуширина кривых качания совершенных кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$  составляет 3–6' для разных кристаллографических плоскостей при тех же условиях съемки.

Мозаичность (полуширина кривых качания) боковых поверхностей блока из кристаллов, выращенных со скоростями 4–8 мм/ч, во всех исследованных областях менялась от 16' до 74', что значительно превышало этот параметр для совершенного кристалла. Наблюдалось разрешение отдельных блоков с разориентацией от 7' до 50', причем наибольшая разориентация отдельных блоков и блоков мозаики наблюдалась вдоль направления вытягивания.

Типичная кривая качания на разных поверхностях блока представлена на рис. 8.

На боковых поверхностях заготовки контролировалась макроблочность (разориентация отдельных областей друг относительно друга).

Вдоль направления выращивания (по длине блока) разориентация областей (от точки к точке) составляла от 20' до 80' на плоскостях  $[211]$  и  $[\bar{1}10]$ , на торцах элементов макроблочность составляла от 17' до 50'.

Из рис. 8 видно, что во всех исследованных областях заготовки на всех кристаллографических плоскостях мозаичность кристаллов  $Y_{1.5}Er_{1.5}Al_5O_{12}$  значительно превышала полуширину кривых ка-

чания соответствующих рентгеновских отражений совершенного кристалла. При этом разориентация блоков мозаики на боковых и верхней поверхностях блока имела ярко выраженную анизотропию: в направлении  $[111]$  (когда измерения проводились при горизонтальном положении заготовки в кристаллодержателе рентгеновского гониометра) разориентация блоков мозаики максимальна и составляла  $69-74'$  на плоскости  $(\bar{2}11)$ , а в направлении, перпендикулярном направлению вытягивания (измерения проводились при вертикальном положении заготовки) мозаичность составляла  $16-26'$ . Это, скорее всего, обусловлено большой и неравномерной скоростью протяжки лодочки, приводящей к изменению состава и свойств по длине выращенного кристалла.

На торцах блока (перпендикулярно направлению выращивания) такой анизотропии обнаружено не было. Полуширина кривой качания (разориентация микроблоков мозаики в облучаемом объеме) примерно одинакова в двух взаимно перпендикулярных направлениях и составляет  $56-63'$ . Такое низкое структурное совершенство в направлении, перпендикулярном направлению вытягивания, может быть обусловлено температурным градиентом в ростовой зоне в сечении, перпендикулярном направлению протяжки кристалла, и связанным с этим отклонением формы фронта кристаллизации от плоского.

Совершенствование теплового узла и оптимальная настройка автоматического регулирования температуры в ростовой камере, задающие плоскую форму фронта кристаллизации, отладка механизма протяжки и уменьшение скорости выращивания и ряд других технологических приемов позволили ликвидировать вышеназванные дефекты кристаллов, что подтверждают их кривые качания в различных плоскостях (рис. 9). Мозаичность монокристалла в разных плоскостях составляла от  $7'$  (плоскость  $(111)$ ) до  $5'$  (плоскости  $(123)$  и  $(431)$ ), что на порядок меньше, чем в ранее исследованных кристаллах. Кристаллы, выращенные по усовершенствованной технологии — это кристаллы хорошего структурного совершенства.

### *Исследование спектров пропускания и генерационных параметров кристаллов*

Для оценки оптических характеристик выращенных кристаллов были сняты спектры пропускания двух образцов: активного элемента и блока прямоугольного сечения. Для этого от этих образцов были отрезаны пластины толщиной  $3$  мм и отполированы с

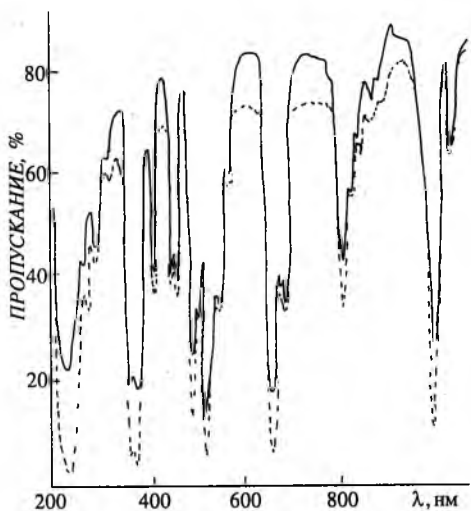


Рис. 10. Спектры пропускания образцов ИАГ: Er (50 ат. %): активного элемента (пунктир) и моноблока (сплошная линия).

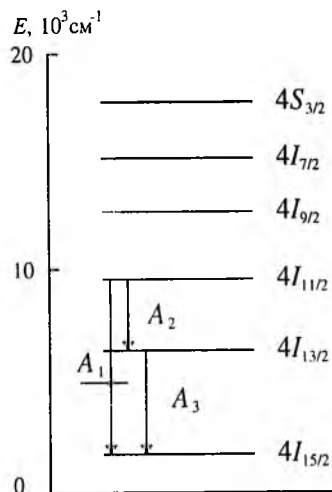


Рис. 11. Схема энергетических уровней иона  $\text{Er}^{3+}$ .

двух сторон. Спектры пропускания снимались на спектрофотометре типа «Perkin-Elmer» в диапазоне от 200 до 3000 нм (рис. 10). Кроме того, были сняты спектры поглощения на этих же образцах в диапазоне 210–900 нм на спектрофотометре «Specord M40».

Анализ показал, что полученные спектры по своим основным линиям в среднем соответствовали спектрам кристаллов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$  [6]. При этом следует отметить, что активный элемент обладает большим поглощением, чем блок, практически во всем спектральном диапазоне и, в частности, имеет более сильное поглощение в УФ-области спектра 200–240 нм.

Более сильное поглощение активного элемента по сравнению с заготовкой может быть связано с тем, что активный элемент до снятия спектров пропускания испытывался в лазерном излучателе и подвергался воздействию видимого и УФ-излучения лампы накачки. В результате такого воздействия в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$  могут образовываться центры окраски, приводящие к дополнительному поглощению во всем спектральном диапазоне.

По своим характеристикам полученные спектры пропускания как для активного элемента, так и для блока не имеют каких-либо существенных аномалий и являются типичными для кристаллов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ .

Оптическая однородность активных элементов по торцу (при наблюдении вдоль кристаллографического направления [111]) является удовлетворительной. В перпендикулярном направлении  $[1\bar{1}0]$  на заготовке наблюдалась полосчатая картина, свидетельствующая об оптической неоднородности и неравномерном вхождении ионов эрбия вдоль направления роста.

Впервые генерацию в кристаллах ИАГ:Ег при комнатной температуре на длине волны 2.94 мкм наблюдали авторы работы [7] при концентрации эрбия от 10 до 30 %. Наименьший порог и наибольший энергетический выход наблюдались при  $x = 30$  ат. %.

В лазерах с активными элементами из кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}:Er$  использовался генерационный переход  $4I_{11/2} - 4I_{13/2}$  ионов эрбия. Такие лазеры работают по четырехуровневой схеме при комнатной температуре. Следует отметить, что указанный переход в  $Y_3Al_5O_{12}$  обладает малым сечением, поэтому для создания эффективных лазеров требуются кристаллы с высокой концентрацией активатора. Ионы  $Er^{3+}$  хорошо замещают ионы  $Y^{3+}$  в кристаллической решетке  $Y_3Al_5O_{12}$  вплоть до 100 %, и при этом не наблюдается заметного концентрационного тушения люминесценции верхнего лазерного уровня  $4I_{11/2}$ . Времена жизни уровня  $4I_{11/2}$  слабо зависят от концентрации активатора и колеблются от 60 мкс в чисто эрбиевом гранате до 100 мкс при малых концентрациях эрбия.

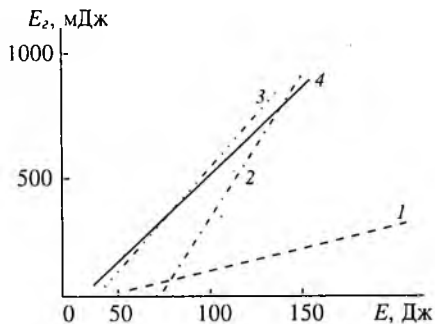
На рис. 11 представлена энергетическая схема уровней иона  $Er^{3+}$ . Коэффициенты Эйнштейна для спонтанных переходов равны:  $A_1 = 113 \text{ с}^{-1}$ ;  $A_2 = 28 \text{ с}^{-1}$ ;  $A_3 = 170 \text{ с}^{-1}$ . Генерационные параметры активных элементов  $Y_3Al_5O_{12}:Er$  снимались в режиме свободной генерации. Активный элемент помещался в водоохлаждаемый квантрон с кварцевым моноблоком. Длительность импульсов накачки составляла 200 мкс, что, по литературным данным, является наиболее оптимальным для данных кристаллов.

В лазере применялось выходное диэлектрическое зеркало с коэффициентом пропускания 9 % и медное глухое зеркало, резонатор — плоскопараллельный.

Выходная энергия излучения измерялась с помощью измерителя энергии типа «ИКТ-1м». Частота следования лазерных импульсов составляла 1 Гц.

На рис. 12 приведены выходные энергетические параметры исследованных кристаллов. Там же для сравнения приведены данные измерений активных элементов из ИКАН РФ, а также элемента из кристалла, выращенного методом Чохральского.

Были измерены генерационные параметры нескольких активных элементов из кристаллов, выращенных методом ГНК, размерами  $\varnothing 4.0 \times 80$  мм (табл. 6).



**Рис. 12.** Зависимость выходных энергетических параметров активных элементов от энергии накачки:

1 — кристалл ИАГ:Ег (50 ат. %), выращенный по технологии для ювелирного граната; 2 — кристалл, выращенный методом Чохральского (НИИ «Полюс»); 3 — кристалл, выращенный методом ГНК (ИК АН РФ); 4 — кристалл, выращенный по разработанной технологии для лазерного граната.

Из приведенных данных видно, что выходная энергия эталонного активного элемента значительно меньше, чем у контрольных элементов при энергии накачки более 80 Дж. При этом пороговые значения накачки (момент появления генерации) достаточно низкие. Это свидетельствует о том, что пассивные потери в элементах, обусловленные наличием поглощающей примеси или плохим оптическим качеством элементов, достаточно малы и сравнимы с потерями в контрольных элементах. Однако с ростом энергии накачки усиление в лазере недостаточно для получения высоких энергий. Это может происходить по следующим причинам: 1) наличие в кристалле посторонних РЗЭ, например Но, Тм, Ть и других, что может приводить к снижению усиления в лазере за счет передачи энергии возбуждения от  $\text{Er}^{3+}$  к этим элементам с последующей диссипацией энергии; 2) малая концентрация активатора (ионов  $\text{Er}^{3+}$ ) в кристаллической решетке, из-за чего коэффициент усиления мал.

Для устранения первой причины необходимо тщательно контролировать исходное сырье и шихту на присутствие других РЗЭ, а также фазовый состав исходных веществ, шихты и выращенных кристаллов.

Для устранения второй, основной, причины необходимо было совершенствование технологических условий выращивания кристалла. На рис. 12 показаны генерационные характеристики кристалла, выращенного по усовершенствованной технологии, в сравнении с аналогичными параметрами известных и ранее полученных образцов. Очевидны их преимущества: низкий порог генерации ( $\sim 25$  Дж) и высокие значения к.п.д. ( $\sim 0.4\%$ ).

Выходные энергетические параметры элементов, изготовленных из кристаллов, приведены в табл. 6.

Из приведенных данных очевидно, что ИАГ с эрбием, наряду с отмеченными ранее механическими и кристаллохимическими свой-

Таблица 6

## Генерационные характеристики активных элементов ИАГ:Ег

Активный элемент	Порог генерации, Дж	Энергия накачки, Дж	К.п.д., %	Энергия генерации, мДж	Расходимость, мрад
ИАГ:Ег (50 ат. %)*	25	120	0.40	460	0.86
ИАГ:Ег (30 ат. %)	26	120	0.38	470	0.74
ИАГ:Ег (30 ат. %)	27	160	0.37	570	0.74
ИАГ:Ег (50 ат. %)	27	160	0.43	700	0.74
ИАГ:Ег (50 ат. %)	25	160	0.45	720	0.49

\*Эталон.

ствами, обладает прекрасными оптическими и генерационными характеристиками: многочастотным спектром поглощения ионов эрбия, четырехуровневой системой электронных переходов, большой выходной энергией генерации.

Это позволяет отнести данный кристалл к наиболее перспективным материалам для создания высокоэффективного твердотельного генератора с длиной волны 2.94 мкм при комнатной температуре.

**Глава 2****РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-АЛЮМИНИЕВЫЕ ПЕРОВСКИТЫ**

*М. В. Коржик, С. А. Смирнова, А. А. Федоров,  
О. А. Егорычева*

Кристаллы структурного типа перовскита  $(RE)AlO_3$ , где RE есть La, Gd, Lu и Y, активированные редкоземельными ионами, сформировали к настоящему времени класс высокоэффективных быстродействующих трансформаторов энергии ионизирующего излучения в свет (сцинтилляторов). Два из вышеперечисленных кристаллов:  $YAlO_3$  и  $LuAlO_3$ , активированные ионами церия  $Ce^{3+}$ , являются весьма перспективными для применения в медицинской радиологии. При относительно высокой плотности и конверсионной эффективности эти кристаллы излучают быстрые сцинтилляции при возбуждении ионизирующим излучением, что является весьма важным свойством для использования в системах с высоким временным разрешением, в частности в компьютерной томографии.

Быстрые сцинтилляции в оксидных кристаллах со структурой оксиортосиликата, граната либо перовскита могут быть получены при их активации редкоземельными ионами, излучающими, как правило, быструю межконфигурационную  $d \rightarrow f$ -люминесценцию в ультрафиолетовой области спектра. Количество таких активирующих ионов, изоморфно замещающих Y либо редкоземельный матрицеобразующий элемент, ограничено четырьмя элементами:  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  [8]. Однако  $d \rightarrow f$ -люминесценция ионов  $Nd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  локализована в диапазоне  $\nu > 40\,000\text{ см}^{-1}$ , причем у ионов  $Nd^{3+}$  она тушится за счет безизлучательных переходов на многочисленные  $f$ -уровни. По существу, лишь два иона —  $Ce^{3+}$  и  $Pr^{3+}$  могут быть использованы как приемлемые активаторы, однако ион празеодима обладает, хотя и в меньшей степени, тем же недостатком, что и ион неодима. Положение максимума  $f \rightarrow d$ -люминесценции указанных активаторов, ее временные характеристики зависят от типа матрицы или ее симметрии и силы кристаллического поля в позиции локализации, как отмечено в [8, 9].

Количество редкоземельных ионов, которые могут использоваться в качестве матрицеобразующих элементов также ограничено, однако основным критерием отбора здесь является отсутствие  $f$ ,  $d$ -полос поглощения, перекрывающихся с активаторной люминесценцией. Лишь ионы Y, La, Ce, Gd и Lu удовлетворяют этому

требованию. Ионы  $Gd^{3+}$  имеют энергетические  $f$ -уровни  ${}^6I_{7/2,11/2}$ ;  ${}^6P_{7/2,5/2}$  с энергией вблизи  $30\,000\text{ см}^{-1}$ , при этом влияние этих уровней на энергообмен в кристаллах зависит от превышения их энергии над энергией излучательного  $d$ -уровня активатора.

Настоящая глава посвящена результатам выращивания и исследований кристаллов редкоземельно-алюминиевых перовскитов, активированных ионами, обладающими межконфигурационной  $d \rightarrow f$ -люминесценцией, с целью создания на их основе быстродействующих сцинтилляционных детекторов. Систематическое изучение этих кристаллов позволило обнаружить тенденции изменения спектроскопических, оптических и сцинтилляционных параметров кристаллов, которые могут быть использованы в прогностических целях для разработки сцинтилляционных материалов на базе кристаллов других структурных типов.

### **Выращивание монокристаллов редкоземельных алюминиевых перовскитов**

Соединения со структурой перовскита состава  $RAIO_3$  (где  $R - Y$ , редкоземельные элементы  $La - Lu$ ) образуются в той части системы  $R_2O_3 - Al_2O_3$ , которая считается областью нестабильного фазообразования. Они устойчивы в узких термических областях, что значительно осложняет их синтез. Устойчивость оксидных соединений со структурой перовскита (пространственная группа  $D_{2h}^{16}$ ) определяется размерными соотношениями ионных радиусов иттрия, находящегося в двенадцатиричной кислородной координации редкоземельных замещающих ион иттрия элементов, алюминия и кислорода. В зависимости от их индивидуальных особенностей в реальной структуре алюминиевых перовскитов возникают разного рода искажения, которые с изменением температурных условий могут вызывать полиморфные переходы, что особенно характерно для кристаллов  $GdAlO_3$ . Близость значения параметров  $a$  и  $b$  элементарной ячейки перовскитов способствует двойникованию и растрескиванию кристаллов, а также их самопроизвольной переориентации. Все эти факторы необходимо учитывать при выращивании кристаллов.

Кристаллы иттрий-алюминиевых перовскитов (ИАП) выращивались с церием, лантаном, празеодимом, гадолинием, гольмием, эрбием и лютецием с частичным или полным (для  $Gd, Yb, Lu$ ) замещением иттрия.

Кристаллы растили методом ГНК (метод Багдасарова). Выбор этого метода не случаен. Оказалось, что методом ГНК в вакууме

можно получить более качественные кристаллы, чем методом Чохральского. В условиях свободной конвекции расплава (без принудительного перемешивания) возможен рост кристаллов высокого структурного совершенства. Свойственная этому методу двойная очистка расплава от примесей — за счет интенсивно идущего в вакууме процесса испарения с поверхности расплава и сегрегационного отеснения их фронтом кристаллизации — также способствует образованию бездефектных кристаллов.

Кристаллы выращивали в молибденовых контейнерах, имеющих форму лодочки размером  $30 \times 70 \times 16$  мм с толщиной стенок 0.3 мм. В узкий носик лодочки вставляли ориентированную затравку. В качестве шихты использовали порошкообразные оксиды соответствующих металлов. Большое значение для получения качественных кристаллов имеет предварительная обработка исходных компонентов. Лучшие результаты были получены при плавлении их стехиометрических смесей на воздухе в установке с высокочастотным нагревом до образования поликристаллических слитков.

Поиск оптимальных условий получения качественных кристаллов ИАП, активированных различными РЗЭ, вели путем варьирования скорости движения контейнера через зону нагрева (от 2 до 12 мм/ч), ширины зоны плавления, формы фронта кристаллизации, режимов охлаждения и отжига кристаллов.

Основными причинами, осложняющими выращивание всех кристаллов ИАП, являются: узкий диапазон устойчивости, нарушение стехиометрического соотношения компонентов, склонность к двойникованию и трещинообразованию.

Если обратиться к диаграмме состояния  $Y_2O_3 - Al_2O_3$ , то можно видеть, что из трех образующихся здесь оксидных соединений различной структуры на перовскитовые алюминаты приходится самая узкая область устойчивого фазообразования. Это чревато тем, что для получения кристаллов надо не только попасть в этот узкий интервал нужных температур и составов, но и выдерживать его на протяжении всего ростового цикла, что достаточно сложно. К примеру, кристаллы ИАГ, образующиеся в этой же системе, можно получить не только при значительных отклонениях в стехиометрии расплава, но и в варьлируемых температурных режимах.

Нарушение стехиометрического соотношения компонентов в процессе роста обусловлено как самим методом выращивания, так и физико-химическими свойствами расплавов. В условиях глубокого вакуума ( $P = 1.10$  Па) с поверхности расплава происходит его испарение. При этом оксид алюминия, обладая большей в сравнении с оксидом иттрия и РЗЭ упругостью пара, испаряется

более интенсивно. В результате расплав обогащается оксидом иттрия (и РЗЭ), фазовое равновесие сдвигается в сторону соединений с более высоким содержанием оксидов РЗЭ, в частности моноклинной фазы  $Y_4Al_2O_9$ . Фаза концентрируется в виде тонкой корочки по подошве кристалла, так как имеет большую плотность и служит источником дополнительных напряжений и трещин в кристалле. Чтобы избежать указанных неприятностей, выращивание ведется из расплава, в который преднамеренно вводится небольшой избыток оксида алюминия.

Отметим, что выращивание кристаллов ИАП при избытке в расплаве оксида алюминия требует определенных навыков, так как можно легко впасть в другую крайность и получить кристалл с включениями оксида алюминия.

Все кристаллы ИАП имеют склонность к двойникованию. Двойники образуются обычно по направлению выращивания кристалла, ближе к боковым стенкам контейнера. Очень характерно двойникование по центру кристалла. Начинаясь от затравки, двойник рассекает кристалл на всю длину, образуя два блока, развернутых относительно направления  $[001]$  на  $1.5-2^\circ$ .

Двойникование можно устранить выращиванием кристалла по оптимальному кристаллографическому направлению  $[001]$  и определенной процедурой затравливания. Однако при получении кристаллов алюмината гадолиния мы не смогли избежать образования двойников с помощью вышеуказанных приемов.

В результате проведенных экспериментов были получены достаточно крупные и качественные кристаллы с примесями Се (1 мас. %), Pr (1-3 мас. %), Ho (1 мас. %), Yb (1-70 мас. %). Кристаллы имеют форму пластин с размерами бездефектной монокристаллической области не менее  $50 \times 50 \times 20$  мм. Кристаллы с полным замещением Yb на Gd пригодны для исследования, но содержат двойники. Кристаллы  $LuAlO_3$  нам получить не удалось: во всех экспериментах из расплавов стехиометрического состава с избытком или недостатком оксида алюминия образовывались (по данным рентгенофазового анализа) гранат  $Lu_3Al_5O_{12}$ , оксид лютеция  $Lu_2O_3$  и алюминат лютеция  $Lu_4Al_2O_9$ . При этом в носовой части кристалла преобладала гранатовая фаза и около 20 % оксида лютеция, в середине —  $Lu_3Al_5O_{12}$ , составляя 60-65 мас. %, остальное —  $Lu_4Al_2O_9$ , а конечная часть кристалла представлена преимущественно алюминатом лютеция состава  $Lu_4Al_2O_9$  и  $Lu_3Al_5O_{12}$  (35-40 мас. %).

При этом была отмечена любопытная деталь. Были измерены параметры элементарной ячейки лютециевого граната из различных частей кристаллов, полученных в разных условиях. Установлено, что, во-первых, параметры элементарной ячейки  $Lu_3Al_5O_{12}$ ,

образующегося при синтезе лютециевого алюмината, всегда значительно больше, чем у полученного из гранатового расплава (11.926–11.950 и  $11.914 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ , соответственно). Во-вторых, параметры элементарной ячейки синтезированного  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  тем больше, чем больше в пробе фазы оксида лютеция. Складывается впечатление, что только часть лютеция входит в структуру граната, причем не в додекаэдр, а в октаэдр, замещая алюминий.

### **Спектроскопия монокристаллов $\text{YAlO}_3$ с церием и их связь со сцинтилляционными свойствами**

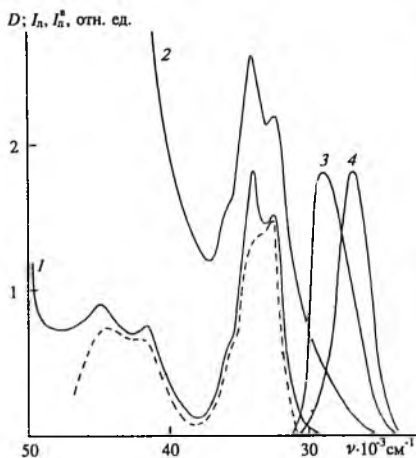
Спектроскопические характеристики, равно как и связь их со сцинтилляционными параметрами монокристаллов  $\text{YAlO}_3$  (ИАП), в настоящее время изучены наиболее полно. Начиная с первой работы Вебера были установлены основные характеристики кристаллов  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ , связанные с локализацией в них ионов церия в трехвалентном состоянии [10–14].

Исследованы монокристаллы, выращенные методом Чохральского (МЧ) в иридиевых тиглях в атмосфере инертного газа, а также методом ГНК в молибденовых контейнерах в вакууме. Активаторы вводились в шихту в виде окислов. Концентрация активаторов измерялась рентгено-флуоресцентным методом. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Beckman-5760, спектры люминесценции — на СДЛ-2 (300 К) и SPEX (4.2 К), кинетика люминесценции — PRA-3000. Сцинтилляционная эффективность  $\eta$  — по аттестованной Госстандартом методике.

В монокристаллах  $\text{YAlO}_3$  (пространственная группа  $D_{2h}^{16}$ ) ионы Ce замещают ионы Y и локализуются в двенадцатиричной кислородной координации с точечной симметрией позиции локализации  $C_5$ . Коэффициент распределения ионов церия при выращивании по методу ГНК составил  $0.25 \pm 0.05 \%$ , по МЧ —  $0.6 \pm 0.08 \%$ .

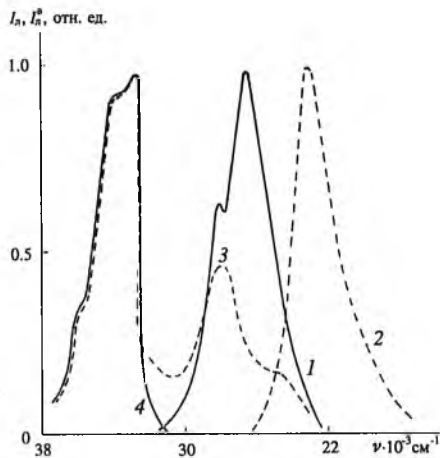
На рис. 13 приведены спектры поглощения (СП) монокристаллов  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ , выращенных различными методами. В ГНК-кристаллах на фоне длинноволнового края полосы фундаментального поглощения наблюдаются две группы полос с компонентами  $\nu = 35\,714, 33\,900, 32\,260$  и  $45\,000, 41\,450 \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют межконфигурационным переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$   $4f^1\{^2F_{5/2}(\Gamma_{6,7})\} \rightarrow 5d\{^2T_2(\Gamma_{6,7,7})\}$  и  $4f^1\{^2F_{5/2}(\Gamma_{6,7})\} \rightarrow 5d\{E(\Gamma_{7,8})\}$  соответственно.

Отжиг в окислительной атмосфере приводит к увеличению поглощения в указанных полосах на 15–20 % для всех кристаллов, выращенных в вакууме. Это свидетельствует о том, что в процессе



**Рис. 13.** Спектры поглощения  $D$  (1, 2), люминесценции  $I_l$  (3, 4), возбуждения люминесценции  $I_l^0$  (пунктир) монокристаллов  $YAlO_3:Ce$  с содержанием церия 0.12 вес. % ( $CeO_2$ ), выращенных методами ГНК (1, 3) и Чохральского (2, 4):

$\nu_B = 33\ 300\ \text{см}^{-1}$ ;  $\nu_P = 28\ 000\ \text{см}^{-1}$  (для кристаллов, выращенных обоими методами).  
 $T = 300\ \text{K}$ .



**Рис. 14.** Спектры люминесценции  $I_l$  и возбуждения  $I_l^0$  монокристаллов  $YAlO_3:Ce$ , выращенных методом Чохральского:

1 —  $\nu_B = 33\ 300\ \text{см}^{-1}$ ; 2 —  $\nu_B = 29\ 500\ \text{см}^{-1}$ ;  
 3 —  $\nu_P = 20\ 000\ \text{см}^{-1}$ ; 4 —  $\nu_P = 28\ 650\ \text{см}^{-1}$ .  
 $T = 4.2\ \text{K}$ .

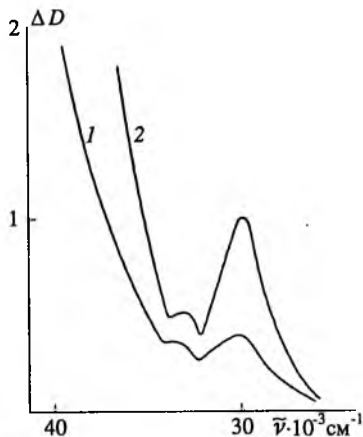
выращивания в вакууме часть ионов церия восстанавливается до ионного состояния  $Ce^{2+}$ . Помимо указанных изменений, в СП появление новых полос либо их исчезновение не обнаруживается, что указывает на возможность локализации переходов ионов  $Ce^{2+}$  в УФ-области за пределами исследованного спектрального диапазона. Это дает основание утверждать, что ионы  $Ce^{2+}$  не оказывают тушающего действия на переходы ионов  $Ce^{3+}$ .

В МЧ-кристаллах, помимо указанных полос, наблюдается дополнительное поглощение в спектральной области  $\nu > 27\ 000\ \text{см}^{-1}$ . Отжиг в окислительной атмосфере приводит к дальнейшему увеличению дополнительного поглощения при уменьшении пикового поглощения в полосах ионов  $Ce^{3+}$ . Напротив, длительным отжигом в вакууме удается устранить дополнительное поглощение, причем наблюдаемый СП подобен измеренному для ГНК-кристаллов. Таким образом, в кристаллах, выращенных в инертном газе, часть ионов  $Ce$  локализуется в четырехвалентном состоянии, причем дополнительное поглощение связано с этими ионами.

Возбуждение в обнаруженные полосы поглощения (ПП) ионов  $\text{Ce}^{3+}$  приводит к появлению межконфигурационной люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (рис. 13), причем максимумы полос люминесценции (ПЛ) для кристаллов, выращенных по методам ГНК и Чохральского, отличаются и составляют  $\nu = 28\,820$  и  $27\,770\text{ см}^{-1}$  соответственно. Однако спектры возбуждения указанных полос люминесценции совпадают. Для объяснения отличия спектров свечения монокристаллов  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ , выращенных в различных условиях, обратимся к анализу низкотемпературной люминесценции. Для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  при  $T < 77\text{ К}$  удается выделить две межконфигурационные ПЛ, связанные с переходами из нижней штарковской компоненты термина  ${}^2T_1$  на незначительно расщепленные кристаллическим полем спин-орбитальные компоненты основного термина  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$ . Эти ПЛ также хорошо разрешаются при  $T = 4.2\text{ К}$  в ИАП (рис. 14) и как в ГНК, так и в МЧ-кристаллах имеют максимумы  $26\,430\text{ см}^{-1}$  и  $28\,650\text{ см}^{-1}$  соответственно. В МЧ-кристаллах, имеющих дополнительное поглощение в коротковолновой области, наблюдается ПЛ с  $\nu = 23\,200\text{ см}^{-1}$  (рис. 14, кривая 2), спектр возбуждения которой, помимо собственной полосы, содержит полосу ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Это указывает на то, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  сенсibiliзируют свечение обнаруженного центра. При этом, как видно из перекрытия ПЛ  $\text{Ce}^{3+}$  и спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) длинноволнового свечения, наибольшее тушение должен испытывать излучательный переход в состоянии  ${}^2F_{5/2}$ . При повышении температуры полоса с  $\nu = 23\,200\text{ см}^{-1}$  тушится, однако канал тушения коротковолновой составляющей люминесценции ионов сохраняется, что приводит к уменьшению ее вклада в суммарную полосу свечения, наблюдаемую при  $300\text{ К}$  и, как следствие, сдвигу максимума суммарной полосы в длинноволновую область. Тушение коротковолнового излучательного перехода ионов  $\text{Ce}^{3+}$  для МЧ-кристаллов подтверждается наличием дисперсии времен затухания межконфигурационного свечения в зависимости от частоты регистрируемого излучения. При сохранении одноэкспоненциальности кинетики время затухания  $\tau$  коротковолнового края ПЛ ( $\nu = 29\,850\text{ см}^{-1}$ ) составляет  $15.60 \pm 0.09\text{ нс}$ , в то время как длинноволнового ( $\nu = 25\,900\text{ см}^{-1}$ ) —  $16.27 \pm 0.09\text{ нс}$ . Для ГНК-кристаллов  $\tau$  равны  $16.1 \pm 0.09$  и  $16.6 \pm 0.09\text{ нс}$  соответственно. Дополнительным механизмом, приводящим к сдвигу максимума суммарной ПЛ ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в МЧ-кристаллах в длинноволновую область является, как видно из сравнения СП и СЛ, реабсорбция излучения. В ГНК-кристаллах при  $T = 4.2\text{ К}$  длинноволновая люминесценция с

**Рис. 15.** Разностный спектр поглощения  $\Delta D$  образцов монокристаллов, выращенных по методу Чохральского и дополнительно отожженных в вакууме и окислительной атмосфере:

1 — в канале сравнения отожженный в вакууме образец, в измерительном — после выращивания; 2 — в канале сравнения образец после выращивания, в измерительном — отожженный в окислительной атмосфере.



$\nu = 23\,200\text{ см}^{-1}$  также наблюдается, однако ее относительная интенсивность на порядок слабее, чем для МЧ-кристаллов.

Для определения природы тушащего центра нами были измерены разностные спектры (рис. 15) образцов выращенных МЧ-кристаллов, а также отожженных в восстановительных условиях (вакуум,  $T = 1500\text{ К}$ ,  $t = 10\text{ ч}$ ) и окислительной атмосфере ( $T = 1500\text{ К}$ ,  $t = 10\text{ ч}$ ). Помимо широкой бесструктурной полосы, перекрывающейся с длинноволновым краем полосы фундаментального поглощения, выделена полоса с максимумом  $\nu = 30\,000\text{ см}^{-1}$ , совпадающая по положению с полосой возбуждения люминесценции с  $\nu = 23\,200\text{ см}^{-1}$ . Рост пикового поглощения в максимуме обнаруженной ПП коррелирует с ростом поглощения в бесструктурной коротковолновой полосе, равно как и с убыванием поглощения в длинноволновой  $f \rightarrow d$  и ПП ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

Таким образом, появление ПП с  $\nu = 30\,000\text{ см}^{-1}$  связано с дефектами, возникающими в связи с локализацией ионов церия в четырехвалентном состоянии в кристалле, и обнаруженную полосу следует связать с дефект-центром, возникающим при стабилизации ионов  $\text{Ce}^{4+}$ .

Таким образом, присутствие ионов  $\text{Ce}^{4+}$  в кристаллах  $\text{YAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}$  приводит к тушению люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и, следовательно, должно сказаться на сцинтилляционной эффективности монокристаллов  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ . На рис. 16 приведена зависимость относительной сцинтилляционной эффективности  $\eta$  монокристаллов  $\text{YAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}$  от отношения ( $\alpha$ ) коэффициентов поглощения, характеризующего отношение количества ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Ce}^{4+}$  в монокристаллах при суммарном содержании церия 0.05–0.15 % (CeO):

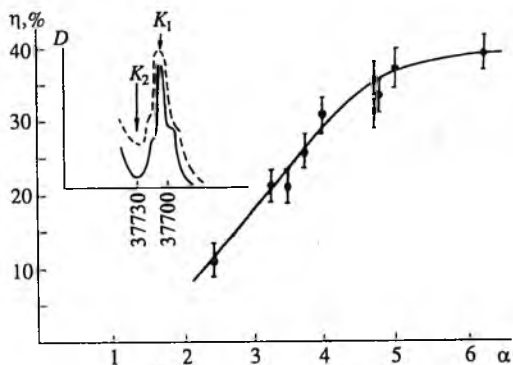


Рис. 16. Зависимость относительной сцинтилляционной эффективности  $\eta$  монокристаллов  $YAlO_3:Ce$  от отношения коэффициентов поглощения  $\alpha$ .  
 $T = 300$  К.

$$\alpha = \frac{K_1(\nu = 33\,700\text{см}^{-1})}{K_2(\nu = 33\,730\text{см}^{-1})} = \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Из СП (рис. 13) видно, что поглощение на этих частотах отражает содержание ионов церия  $Ce^{3+}$  и дефектов, генерируемые ионами  $Ce^{4+}$ . Из приведенной зависимости видно, что локализация в кристалле ионов церия  $Ce^{4+}$  радикально влияет на величину  $\eta$  и может привести к более чем трехкратному ее уменьшению. Кристаллы, выращенные по МЧ в атмосфере инертного газа, обычно характеризуются  $\alpha < 4$  и требуют дополнительной термообработки.

### Влияние точечных ростовых дефектов на сцинтилляционные характеристики монокристаллов $YAlO_3:Ce$

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что как спектроскопические, так и сцинтилляционные характеристики монокристаллов  $YAlO_3:Ce$  существенно зависят от способа их получения и находятся в прямой зависимости от распределения ионов церия по степеням окисления  $Ce^{n+}$  ( $n = 2, 3, 4$ ). Если принять во внимание, что сцинтилляционный эффект в кристаллах  $YAlO_3:Ce$  обусловлен безызлучательной передачей возбуждения от автолокализованных экситонов ( $Sh + Se$ ) и автолокализованных дырок ( $Sh + e$ ) к ионам  $Ce^{3+}$  с дальнейшим их высвечиванием в  $d \rightarrow f$ -полосах, то можно предположить, что также существенный вклад в негативное влияние на сцинтилляционные характеристики вносят возникающие на базе ростовых дефектов центры окраски (ЦО), взаимодействующие с ионами церия путем энергообмена. Такое предположение подкрепляется тем, что даже незначительное количество ионов  $Ce^{3+}$  ( $\sim 10^{17} \text{см}^{-3}$ ) в кристаллах ИАП уменьшает ин-

тегральную интенсивность люминесценции, приписываемой ( $Sh + Se$ ) и ( $Sh + e$ ), более чем на порядок. Иными словами, в дополнение к каналам тушения локализованных возбуждений матрицы, за счет безызлучательной передачи ( $Sh + Se$ ), ( $Sh + e$ )  $\leftrightarrow$   $Ce^{3+}$ , необходимо рассматривать лишь межцентровое взаимодействие ЦО —  $Ce^{3+}$ .

Для установления процессов взаимодействия ЦО —  $Ce^{3+}$  следует принять во внимание ЦО, возникающие как на базе собственных точечных дефектов матрицы, так и на базе дефектов замещения при локализации ионов  $Ce^{2+}$  и  $Ce^{4+}$  в структуре  $YAlO_3$ .

Как правило, существующие в неактивированных кристаллах сложных окислов ЦО обусловлены точечными дефектами матрицы и возникают в области локализации катионных  $V_c$  и кислородных (анионных)  $V_o$  вакансий. Ранее [15—20] спектроскопические характеристики ЦО исследовались в неактивированных и активированных ионами неодима монокристаллах. Было установлено, что ЦО обуславливает в кристаллах ИАП полосы дополнительного поглощения  $33\,333\text{ см}^{-1}$  (300 нм),  $27\,777\text{ см}^{-1}$  (360 нм),  $25\,000\text{ см}^{-1}$  (400 нм),  $20\,833\text{ см}^{-1}$  (480 нм),  $17\,857\text{ см}^{-1}$  (560 нм) и  $15\,873\text{ см}^{-1}$  (630 нм). Авторами указывается, что  $\gamma$ -облученные монокристаллы ИАП:Nd люминесцируют с  $\lambda = 500$  нм и с  $\lambda = 600$  нм, и эта люминесценция предположительно связывается с ЦО на базе кислородных вакансий. Вместе с тем, не была установлена связь условий получения монокристаллов с присутствием тех или иных ЦО, равно как не выяснена роль этих центров в энергообмене с другими активирующими примесями. Следует ожидать в нашем случае, что в ГНК-кристаллах, выращенных в вакууме, будут доминировать  $F(V_o + 2e^-)$  и  $F^+(V_o + e^-)$ -центры, в то время как в МЧ-кристаллах возможно повышенное содержание ЦО на базе катионных  $V_c$ -вакансий —  $V_c^{2-}(V_c + h)$ ,  $V_c^-(V_c + 2h)$  и т. д. Таким образом, сравнивая спектроскопические характеристики указанных кристаллов, можно провести разделение оптических переходов в дефектах различного типа.

Спектроскопические характеристики неактивированных ГНК- и МЧ-кристаллов представлены на рис. 17. В СП ГНК-кристаллов в ближней УФ-области обнаруживается ПП  $\nu_1 = 36\,000\text{ см}^{-1}$ , причем в МЧ-кристаллах поглощение в указанной полосе значительно слабее. Дополнительно в МЧ-кристаллах выявлена слабая ПП  $\nu_2 = 24\,390\text{ см}^{-1}$ , которая не наблюдается в выращенных ГНК-кристаллах. В области  $\nu < 23\,000\text{ см}^{-1}$  СП представлен монотонно спадающей кривой без выраженных полос. Возбуждение в коротковолновую полосу приводит к появлению ПЛ с  $\nu_3 = 16\,600\text{ см}^{-1}$ ,

$K, \text{ см}^{-1}; I_n^0, \text{ отн. ед.}$

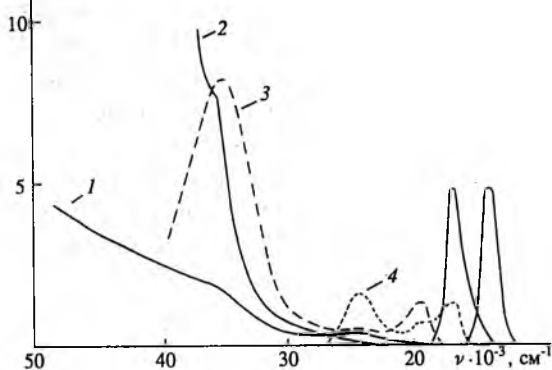


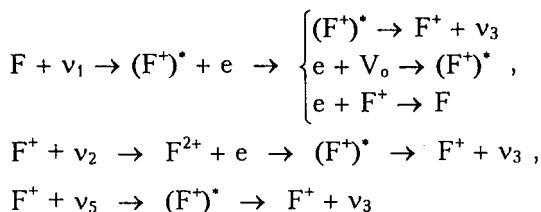
Рис. 17. Спектры поглощения  $K$  неактивированных монокристаллов  $\text{YAlO}_3$ , выращенных по методу Чохральского (1) и ГНК (2) и спектры возбуждения люминесценции ( $T = 300 \text{ K}$ ):

3 —  $\nu_p = 16\,600 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ );  
4 —  $\nu_p = 14\,995 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4$ ).

а в длинноволновую — с  $\nu_4 = 14\,995 \text{ см}^{-1}$ . Обнаруженные ПЛ характеризуются близкими кинетиками затухания. В диапазоне уменьшения интенсивности  $I = (1 - 0.01)I_0$  закон распада ПЛ  $\nu_3$ , является биэкспоненциальным с  $\tau = 2.4 \pm 0.5 \text{ нс}$  и  $19.9 \pm 0.5 \text{ нс}$  с долевым участием экспонент в кривой распада 75 и 25 %, а ПЛ  $\nu_4$  с  $\tau = 1.25 \pm 0.3 \text{ нс}$  (40 %) и  $16.3 \pm 0.5 \text{ нс}$  (60 %) соответственно. Измерение СВЛ обнаруженных ПЛ позволило выявить дополнительные полосы, связанные с излучательными центрами. Так, в видимой области для  $\nu_3$ , в СВЛ регистрируется полоса возбуждения (ПВЛ)  $\nu_5 = 19\,230 \text{ см}^{-1}$ , для  $\nu_4$  — ПВЛ  $\nu_5$ , а также  $\nu_6 = 16\,260 \text{ см}^{-1}$ . Обнаружение в СВЛ обеих полос свечения, близких по частоте ПВЛ, существенно усложняет адекватность соотнесения наблюдаемых полос, однако следует принять во внимание, что в ГНК-кристаллах доминирует ПЛ  $16\,600 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в МЧ-кристаллах ПЛ  $14\,995 \text{ см}^{-1}$ . Более того, при облучении в ПП  $36\,000 \text{ см}^{-1}$  (через канал возбуждения СДЛ-2,  $\Delta\lambda = 10 \text{ нм}$ ) в течение 1 ч ГНК-кристаллы окрашиваются, при этом интенсивность поглощения в ПП  $36\,000 \text{ см}^{-1}$  уменьшается, а в СП проявляются обнаруженные в СВЛ полосы  $\nu_5$  и  $\nu_6$ . Облучение в  $\nu_5$  (3 ч) не меняет СП кристалла, напротив, облучение в диапазоне  $3 \cdot 10^4 - 2.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  (3 ч) обесцвечивает кристалл, полностью восстанавливая исходный СП. В МЧ-кристаллах фотохромные свойства не были установлены.

Таким образом, ПЛ  $16\,600 \text{ см}^{-1}$ , доминирующая в ГНК-кристаллах, появляется как в процессе фотоперезарядки ЦО, так и при их внутрицентровом возбуждении. Следовательно, она может быть обусловлена дефектами, как изменяющимися, так и не изменяющими своего зарядового состояния и связанными с кислородны-

ми вакансиями. Такая ПЛ может появляться лишь в процессе ионизации F-центров, либо в процессе непосредственного внутри-центрового возбуждения F-центров. Набор реакций:



объясняет фотоиндуцируемую окрашиваемость ГНК-кристаллов. При фотоионизации F-центров происходит преимущественное накопление F<sup>+</sup>-центров за счет как собственно ионизации F-центров, так и захвата электронов V<sub>0</sub>-вакансиями. В области спектра 3·10<sup>4</sup>–2.5·10<sup>4</sup> см<sup>-1</sup> локализована полоса фотоионизации F<sup>+</sup>-центров, облучение в которую, напротив, обуславливает обесцвечивание образцов.

Рассматривая природу ПЛ  $\nu_4$ , прежде всего отметим, что связанная с ПЛ  $\nu_3$ , ПВЛ  $\nu_5$ , появляется в СВЛ ПЛ  $\nu_4$  вследствие синхронизации ее излучения F<sup>+</sup>-центрами. Появление же в СВЛ  $\nu_3$  ПВЛ  $\nu_2$ , связанной с ПЛ  $\nu_4$ , может быть объяснено лишь возможностью образования ранее описанных F<sup>+</sup>-центров в возбужденном состоянии. Наиболее вероятно такой процесс идет через зону проводимости, то есть облучение в ПП 24 390 см<sup>-1</sup> приводит к фотоионизации ЦО, обуславливающего ПЛ  $\nu_4$ . Таким образом, лишь полосы  $\nu_2$  и  $\nu_6$  являются связанными с ЦО, излучающими ПЛ  $\nu_4$ , при этом рассматриваемый центр по природе является электронным.

Поскольку ПЛ 14 995 см<sup>-1</sup> доминирует в МЧ-кристаллах, то ее следует связать с ЦО, возникающими вблизи V<sub>c</sub>. Возможную связь указанной ПЛ с рекомбинационной люминесценцией следует исключить, прежде всего по причине малости времен затухания кинетики ПЛ. Вместе с тем, близость кинетики ПЛ  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , равно как и подобие СВЛ, косвенно свидетельствует, что излучательные центры близки по природе. Можно предположить, что ПЛ  $\nu_4$  обусловлена также F<sup>+</sup>-центрами, однако другого типа, локализованными вблизи V<sub>c</sub>. Такая гипотеза представляется вполне обоснованной, поскольку в неактивированных кристаллах могут существовать зарядоскомпенсированные ассоциаты V<sub>c</sub>FF<sup>+</sup>, V<sub>c</sub>F<sup>+</sup> и т. д. Поскольку ассоциаты дефектов являются более делокализованными в сравнении с точечными дефектами, они обладают большей возможностью к захвату свободных носителей. Это приводит к спо-

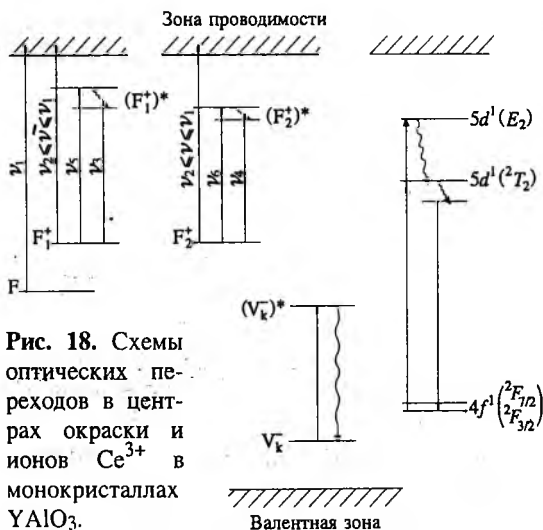
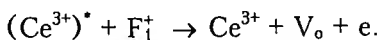


Рис. 18. Схемы оптических переходов в центрах окраски и ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{YAlO}_3$ .

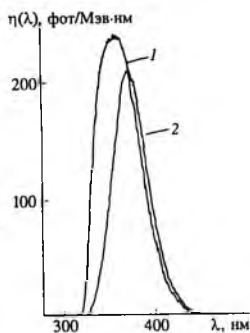
мо  $\text{Ce}^{3+}$ , преимущественно стабилизируются также ионы  $\text{Ce}^{2+}$  [14]. Очевидно, что вхождение ионов  $\text{Ce}^{2+}$  в структуру  $\text{YAlO}_3$  не приведет к образованию новых дефектов и будет компенсироваться вышеописанными  $F^+$ -центрами, либо непосредственно  $V_o$ -вакансиями. Действительно, в ГНК-кристаллах наблюдается ПЛ  $v_3$ . Примечательно, что даже путем кратковременного отжига в атмосфере ( $1200^\circ\text{C}$ , в течение 1 ч) интенсивность указанной ПЛ в Се-активированных ГНК-кристаллах удается снизить более чем на 50 %. При этом интенсивность поглощения в  $f \rightarrow d$ -полосах ионов  $\text{Ce}^{3+}$  возрастает на 15–20 %. Это свидетельствует об окислении ионов  $\text{Ce}^{2+}$  до трехвалентного состояния и уменьшении количества компенсирующих дефектов. Важно отметить, что Се-активированные ГНК-кристаллы являются фотостойкими, что свидетельствует о существенном подавлении  $F$ -центров при стабилизации в них ионов церия. Энергетическая структура ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и локализуемых в структуре  $\text{YAlO}_3$  (рис. 18)  $F$ - и  $F_{1,2}^+$ -центров показывает, что в ГНК-кристаллах может осуществляться энергообмен  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow F_1^+$  по следующей схеме:



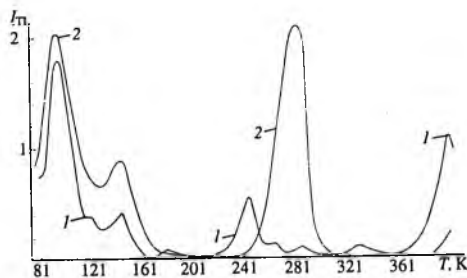
Вследствие незначительного количества  $F_1^+$ -центров этот процесс не может привести к существенному подавлению световых люминесценции, а следовательно, и сцинтилляционной эффективности

способности быстро восстанавливать зарядовую нейтральность, что и обуславливает обнаруженную фотостабильность МЧ-кристаллов.

В кристаллах, активированных ионами церия, наряду с описанными ЦО, могут возникать ЦО на базе дефектов замещения, обусловленных неизоморфным вхождением активатора. В ГНК-кристаллах, выращенных в вакууме, поми-



**Рис. 19.** Спектральная зависимость абсолютного световыхода  $\eta(\lambda)$  для кристаллов  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ , выращенных методами ГНК (1) и Чохральского (2).  $T = 300 \text{ K}$ .



**Рис. 20.** Спектры термостимулированной люминесценции  $I_{\text{TL}}$  монокристаллов  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ , выращенных методами ГНК (1) и Чохральского (2), измеренные в интегральном режиме. Диапазон регистрации свечения  $30\,000\text{—}15\,000 \text{ cm}^{-1}$ .

ности, однако может привести к появлению медленного компонента в кинетике сцинтилляций.

В МЧ-кристаллах, как отмечалось в [14], обнаруживается новый тип ЦО, возникающий при стабилизации в структуре  $\text{YAlO}_3$  ионов  $\text{Ce}^{4+}$ . Такие ЦО характеризуются ПП  $30\,000 \text{ cm}^{-1}$ , а также незначительной по интенсивности ПЛ,  $\nu = 23\,200 \text{ cm}^{-1}$ , обнаруживаемой при гелиевой температуре. Была установлена корреляция между величиной поглощения в указанной полосе и широкой бесструктурной полосой поглощения с  $\nu > 27\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Данный тип ЦО приводит не только к существенному уменьшению абсолютного световыхода кристаллов (рис. 19) по сравнению с ГНК-кристаллами, но и к затягиванию кинетики сцинтилляций посредством реабсорбции. Следует отметить, что в МЧ-кристаллах F-центры, равно как и  $F^+$ -центры первого типа ( $V_o + e$ ), сильно подавлены, в то время как  $F_2^+$ -центры обнаруживаются по полосе люминесценции  $\nu_4$ . Это косвенно подтверждает гипотезу о том, что центры второго типа связаны с локализацией в структуре  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  катионных вакансий.

Обнаруженные в МЧ-кристаллах ЦО являются фото- и термоустойчивыми вплоть до  $T = 1000^\circ\text{C}$ . Было установлено, что дырочные центры в монокристаллах сложноструктурных окислов, например  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , являются температурно устойчивыми. Более того, такие центры в оксидах характеризуются лишь одной ПП.

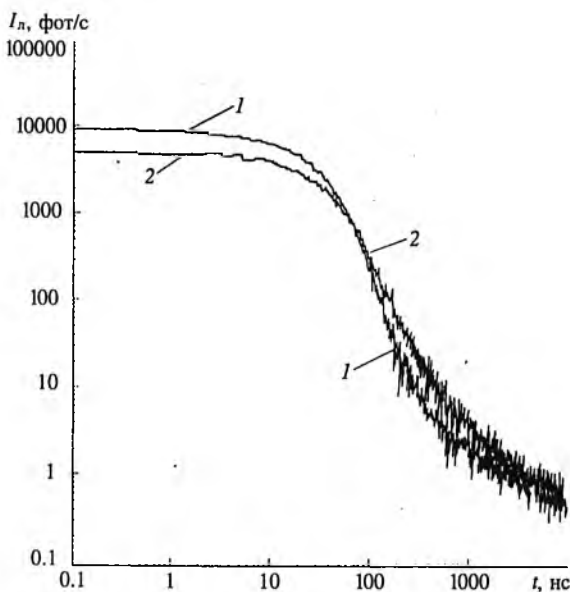


Рис. 21. Кинетика сцинтилляций монокристаллов  $YAlO_3:Ce$ , выращенных методами ГНК (1) и Чохральского (2).  $T = 300$  К.

Наиболее вероятно, данный тип ЦО обусловлен  $V_c^-$ -центром, стабилизирующим ионы  $Ce^{4+}$  в монокристаллах  $YAlO_3$ .

Отметим еще одну существенную разницу между ГНК- и МЧ-кристаллами, выявленную нами по кривым термостимулированной люминесценции (ТСЛ). На рис. 20 приведены кривые ТСЛ кристаллов  $YAlO_3:Ce$ , измеренные после возбуждения образцов рентгеновским излучением при  $T = 77$  К в интервале температур 77—500 К и спектральном диапазоне 200—800 нм. Определено, что спектральное распределение во всех пиках ТСЛ соответствует свечению  $Ce^{3+}$ . Обращает на себя внимание факт наличия в МЧ-кристаллах интенсивного пика с  $T = 283$  К. Этот пик соответствует ловушке с энергией активации 0.56 эВ. Это означает, что связанные с обнаруженным пиком в ТСЛ ЦО распадаются при комнатной температуре. Являясь нестабильными, дефекты такого вида вместе с тем могут обуславливать дополнительное затягивание кинетики сцинтилляций. На рис. 21 приведена кинетика сцинтилляций кристаллов, измеренная в широком диапазоне времени. Видно, что в МЧ-кристаллах существенный вклад в кинетику сцинтилляций вносят медленные компоненты, появление которых обусловлено как дефектами замещения типа  $V_c$ , так и электронными ловушками, дезактивируемыми при комнатной температуре.

Таким образом, ЦО, как на базе собственных точечных дефектов, так и дефектов замещения, оказывают негативное действие на

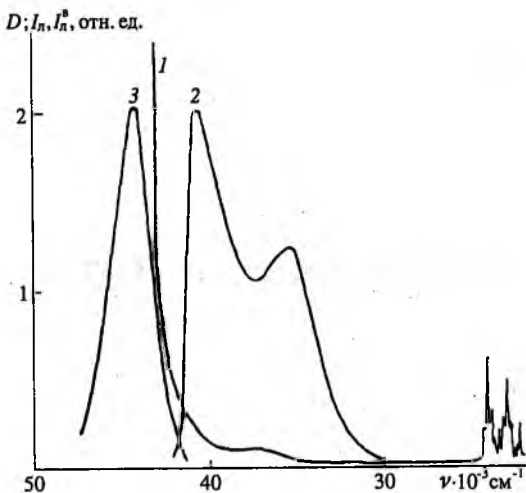


Рис. 22. Спектр поглощения  $D$  (1), люминесценции  $I_l$  (2,  $\nu_v = 45\,000\text{ см}^{-1}$ ), возбуждения люминесценции (3,  $\nu_p = 40\,000\text{ см}^{-1}$ ) монокристаллов  $\text{YAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ . Содержание активатора 0.6 мас. %.  $T = 300\text{ К}$ .

сцинтилляционные характеристики монокристаллов  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ . Однако ЦО, локализующиеся в ГНК-кристаллах, лишь незначительно затягивают кинетику сцинтилляций, в то время как доминирующие в МЧ-кристаллах ЦО на базе дефектов замещения приводят как к затягиванию кинетики, так и к существенному уменьшению сцинтилляционной эффективности кристаллов  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ .

### Спектроскопия монокристаллов $\text{YAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Быстродействующий сцинтилляционный материал  $\text{YAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$  впервые был предложен авторами [21]. Одной из причин использования ионов  $\text{Pr}^{3+}$  как активатора является тот факт, что их  $d \rightarrow f$ -люминесценция характеризуется меньшими временами затухания в сравнении с ионами  $\text{Ce}^{3+}$  [22].

СП, СЛ и СВЛ в ближней УФ-области образцов монокристаллов  $\text{YAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$  приведены на рис. 22. В СЛ наблюдается ПЛ сложной структуры с максимумами вблизи  $40\,450$  и  $35\,500\text{ см}^{-1}$ . Измеренная  $d \rightarrow f$  ПЛ ионов  $\text{Pr}^{3+}$  по форме подобна полосе в ИАГ и также может быть соотнесена излучательным переходам  $4f^1(^2F_{5/2})5d^1(^2T_2) \rightarrow 4f^2(^3H, ^3F)$ . Кинетика люминесценции при фотовозбуждении характеризуется одноэкспоненциальной кривой с  $\tau_d = 9.7\text{ нс}$ . Спектры возбуждения в указанных максимумах совпадают и наблюдаются в виде широкой бесструктурной полосы с максимумом  $\nu = 44\,200\text{ см}^{-1}$ . Обнаруженная полоса лока-

лизована на длинноволновом краю полосы фундаментального поглощения монокристаллов  $YAlO_3$  и связана с первым из четырех возможных межконфигурационных переходов ионов  $Pr^{3+} 4f^2 \rightarrow 4f^1(2F_5, 2)5d^1(2T_2)$ . Более коротковолновые переходы, как в СВЛ, так и в СП, вследствие перекрытия с полосой фундаментального поглощения не наблюдаются.

### Спектроскопия монокристаллов $GdAlO_3:Ce$ и $LaAlO_3:Ce$

Быстродействующий сцинтилляционный материал на основе гадолиний-алюминиевого перовскита был предложен в работе [23] и исследован подробно авторами [24, 25].

Спектры поглощения и люминесценции монокристаллов  $GdAlO_3$  и  $LaAlO_3$ , активированных церием, приведены на рис. 23 в сравнении со спектрами  $YAlO_3:Ce$ . В кристаллах  $LaAlO_3:Ce$  межконфигурационная люминесценция церия сильно потушена, а

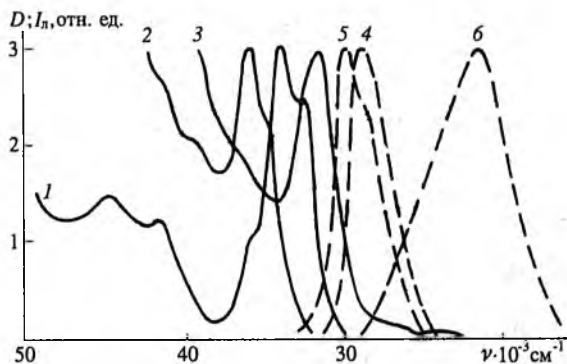


Рис. 23. Спектры поглощения  $D$  (сплошная линия) и люминесценции  $I_l$  (пунктир) монокристаллов  $YAlO_3:Ce$  (1, 4);  $GdAlO_3:Ce$  (2, 5);  $LaAlO_3:Ce$  (3, 6).  $T = 300$  К.

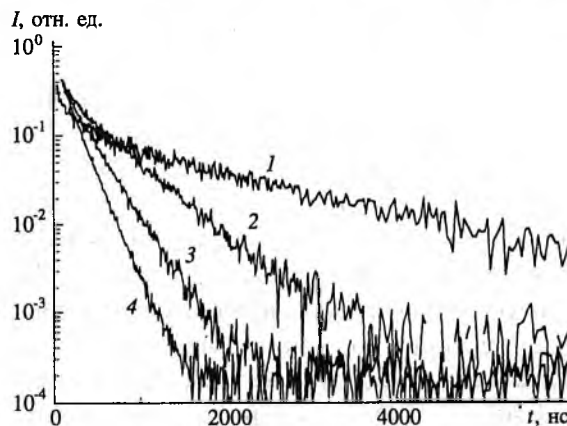


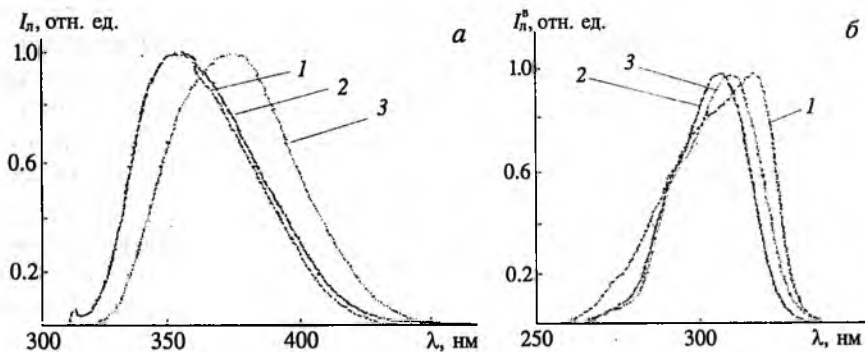
Рис. 24. Спектр кинетики сцинтилляций кристаллов  $GdAlO_3:Ce$ . 1 — 0.02; 2 — 0.22; 3 — 0.44; 4 — 0.75 мол. %  $Ce^{3+}$ . Спектры нормированы на единицу в момент времени  $t = 0$ .  $T = 300$  К.

в кристаллах  $GdAlO_3:Ce$  ее кинетика при фотовозбуждении, равно как и кинетика сцинтилляций, сильно зависит от концентрации активатора. Спектры кинетики люминесценции, измеренные для образцов с различным содержанием церия при импульсном рентгеновском возбуждении приведены на рис. 24. В природе изменения соотношения быстрого и медленного компонентов лежит то же явление, что и обнаруженное в кристаллах  $Gd_2SiO_5:Ce$  и описанное авторами [26, 27]. Поскольку ионы  $Gd^{3+}$  сенсibiliзируют люминесценцию примесных ионов  $Ce^{3+}$ , эффективность выхода сцинтилляций и кинетика люминесценции при различных типах возбуждения являются концентрационно зависимыми.

### **Спектроскопия и особенности монокристаллов со структурой перовскита на основе Lu**

Новый сцинтилляционный материал — лутеций-алюминиевый перовскит, активированный ионами  $Ce^{3+}$ , — был предложен авторами [28]. Среди исследованных  $ReAlO_3$  перовскитов он имеет максимальную плотность —  $8.34 \text{ г/см}^3$ . Подобно другим перовскитам  $d \rightarrow f$ -люминесценция ионов  $Ce^{3+}$  локализована в ближней УФ-области и имеет максимум 390 нм. Кинетика люминесценции при фотовозбуждении характеризуется суперпозицией трех одноэкспоненциальных компонентов с временами 11, 28 и 835 нс и парциальным вкладом в кинетику 60, 26 и 13 % соответственно. Следует отметить трудности получения монофазного лутециевого перовскита как при выращивании методом ГНК, так и МЧ. Как правило, в кристалле присутствует фаза лутециевого граната  $Lu_3Al_5O_{12}$ , которая обуславливает в кристалле зеленую люминесценцию, возникающую как при фото-, так и при рентгеновском возбуждении и обуславливающую медленную компоненту высвечивания в сцинтилляциях.

Для стабилизации перовскитовой фазы был предложен твердый раствор  $(LuY)AlO_3$  [29]. ИАП имеет более широкий диапазон стабильности в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3$ , чем  $LuAlO_3$  в системе  $Lu_2O_3-Al_2O_3$ . С другой стороны, ионный радиус ионов  $Y^{3+}$  близок к ионному радиусу ионов трехвалентного лутеция. Обе перовскитовые фазы имеют близкие точки плавления и хорошо растворяются друг в друге. На рис. 25 приведены спектры люминесценции и ее возбуждения различных твердых растворов в сравнении со спектрами  $YAlO_3:Ce$ . Были получены монофазные твердые растворы  $(Lu_{0.5}-Y_{0.5})AlO_3:Ce$  с плотностью  $6.3 \text{ г/см}^3$ , максимумом интерконфигурационной люминесценции 342 нм и кинетикой люминесценции при импульсном рентгеновском возбуждении, харак-



**Рис. 25.** Нормированные спектры люминесценции  $I_L$  ( $\lambda_{\text{в}} = 300$  нм) (а) и возбуждения люминесценции  $I_L^b$  ( $\lambda_{\text{р}} = 350$  нм) (б) кристаллов  $YAlO_3$  (1),  $(Lu_{0.5}-Y_{0.5})AlO_3$  (2),  $LuAlO_3$  (3).

теризуемой тремя компонентами 4,6, 22, 83 нс с парциальными вкладами 33, 52, 15 %. При повышении концентрации Lu в расплаве в кристалле появляется гранатовая фаза, приводящая к существенному ухудшению оптической прозрачности и выхода сцинтилляций.

Одним из фундаментальных ограничений, препятствующих монофазной кристаллизации в системе  $Lu_2O_3-Al_2O_3$ , является способность ионов Lu, в отличие от других редкоземельных ионов, стабилизироваться в октаэдрической координации, замещая ионы Al. Это приводит к тому, что в стехиометрической смеси окислов алюминия и лутеция при попытке выращивания последнего, часть ионов Lu стабилизируется в позициях Al, сдвигая тем самым отношение ионов, локализирующихся в позиции РЗЭ, и алюминия к величине, характерной для граната.

### **Природа сцинтилляций и их параметры в кристаллах редкоземельно-алюминиевых перовскитов**

Рассматриваемые в настоящей главе кристаллы со структурой перовскита являются сложноструктурными кислородными соединениями, при этом для таких соединений, активированных РЗИ, существует ряд закономерностей, приводящих к возникновению сцинтилляций в них.

Сцинтилляционная эффективность, как параметр, характеризующий эффективность преобразования энергии ионизирующего излучения в свет, может быть определен феноменологически как

**Таблица 7**  
**Собственная люминесценция**  
**кристаллов редкоземельно-**  
**алюминиевых перовскитов при**  
**стационарном возбуждении 122 кэВ**

Кристалл	ПЛ, см <sup>-1</sup>	
YAlO <sub>3</sub>	44 800,	33 600
GdAlO <sub>3</sub>	31 746*	
LaAlO <sub>3</sub>	~30 000 (оч. сл.)	

\*f→f-люминесценция Gd<sup>3+</sup>.

$[hv_e/(\beta E_g)SQ]$ , где  $hv_e$  — средняя энергия излучаемого сцинтиллятором фотона,  $Q$  — квантовый выход люминесценции сцинтилляций,  $\beta E_g$  — средняя энергия образования электрон-позитронных пар в кристалле,  $S$  — параметр, характеризующий эффективность энергопереноса возбужденных состояний матрицы к люминесцирующим центрам. Параметры  $\beta E_g$  и  $Q$  могут быть измерены либо достаточно точно оценены [30]. Параметр  $S$  определяется

непосредственно механизмом возникновения сцинтилляций в кристалле. Исследуя кислородные кристаллы различных структурных типов (гранаты, перовскиты, оксиортосиликаты), мы установили следующее эмпирическое правило, являющееся необходимым условием возникновения сцинтилляций в этих кристаллах. Эффективные сцинтилляции в сложноструктурных кислородных соединениях возникают, если: 1) будучи номинально неактивированными, кристаллы демонстрируют люминесценцию релаксированных возбужденных состояний матрицы при их рекомбинации и 2) будучи активированными ионами РЗИ, они имеют резонанс между ПЛ, обусловленной релаксированными возбужденными состояниями матрицы, и межконфигурационными ПП активаторных ионов [31]. В исследованных кристаллах редкоземельных перовскитов наблюдаются следующие собственные ПЛ, приведенные в табл. 7.

Таким образом, сцинтилляции в рассмотренных кристаллах возникают преимущественно в результате энергопереноса, обусловленного кулоновским взаимодействием, от релаксированных возбужденных состояний матрицы к излучающим центрам. Сцинтилляции являются результатом двух независимых процессов. В первом создаются релаксированные возбужденные матричные состояния, возникающие при проникновении ионизирующего излучения в кристалл. Типичное время  $\tau_1$  здесь менее 10 пкс. Во втором создаются возбужденные излучающие ионы с типичным временем  $\tau_2$ , которое сравнимо с временем излучения активатора, порядка 10 нс. Поскольку  $\tau_1 < \tau_2$ , случайное распределение релаксированных возбужденных матричных состояний на первой стадии устанавливает начальные условия для второй стадии.

Таким образом, задача возникновения сцинтилляции может быть формализована как кинетическая задача переноса энергии из уже существующего распределения возбужденных релаксированных матричных состояний к группе невозбужденных центров излучения. Хотя эти две системы могут рассматриваться как донорные и акцепторные системы и эволюция акцепторной системы будет описана известными математическими методами, главная задача — правильное определение донорной системы. Неактивированные кристаллы упомянутых выше классов излучают при рентгеновском и жестком УФ-возбуждении две собственные ПЛ, обусловленные автолокализованными ( $Sh + Se$ ) экситонами со слабой кулоновской связью и автолокализованными ( $Sh + e$ ) дырками вблизи вакансии в позиции тяжелого иона решетки. Эти полосы имеют максимумы, локализованные вблизи  $40\,000$  и  $30\,000\text{ см}^{-1}$ , и сцинтилляционную кинетику со средним временем высвечивания  $\tau$  порядка  $10-50$  и  $200-400$  нс соответственно. Поскольку ионы  $Ce^{3+}$  излучают с  $\tau \sim 10$  и  $\sim 100$  нс, и существует резонанс между этими ПЛ и расщеплением  $5d^1$  конфигурационного энергетического уровня  $Ce^{3+}$  [32], то имеется эффективный перенос энергии от релаксированных возбужденных матричных состояний к ионам  $Ce^{3+}$ . В пользу этого указывают СВЛ  $Ce^{3+}$  в кристаллах  $LuAlO_3$  и  $YAlO_3$ , демонстрирующие полосы вблизи  $8\text{ эВ}$ , что находится в хорошем соответствии с наличием упомянутых выше полос возбуждения собственных ПЛ [33-38].

Релаксированные возбужденные состояния матрицы основной решетки отличаются и участвуют различным образом в процессах переноса энергии, однако они идентичны в процессах переноса энергии посредством кулоновского взаимодействия. С другой стороны, распределение релаксированных возбужденных матричных состояний или простого экситонов, созданных ионизирующим излучением, разделяется на два сорта. К первому сорту относятся экситоны, окружающие акцепторы в пределах так называемых черных сфер [39]. При  $N_{D_0}$  — начальной концентрации экситонов, концентрация экситонов в черных сферах равна

$$N_{b_0} = N_{D_0} n_a A / 3\pi R^3, \quad (1)$$

где  $n_a$  — концентрация активатора,  $R$  — радиус черной сферы. Вероятность мультипольного кулоновского взаимодействия экситон-акцептор, усредненная по всем сферам в приближении диполь-дипольного взаимодействия [40], определяется как

$$W_{da} = C_{da} / R^6, \quad (2)$$

где микроскопический донорно-акцепторный параметр  $C_{da}$  определяется как

$$C_{da} = 3\pi\hbar e^4 f_d / (n^4 m^2 \omega^2) \int F_a(E - E_2) F_d(E - E_1) dE, \quad (3)$$

здесь  $n$  — коэффициент преломления,  $m$  и  $e$  — масса и заряд электрона,  $\int F_a(E - E_2) F_d(E - E_1) dE$  — интеграл перекрытия донорных и акцепторных спектров люминесценции и поглощения,  $\omega$  — средняя частота перекрытия,  $f_d$  ( $f_a$ ) — силы осциллятора донора (акцептора). Кинетика распада экситонов первого сорта, включая спонтанный распад экситона есть

$$N_{b_a} = N_{b_0} \exp(-(W_{da} + 1/\tau_d)t), \quad (4)$$

где  $\tau_d$  — среднее значение времени распада экситона.

Второй сорт экситонов, которые создаются вне черной сферы и диффундируют в кристаллах, имеют начальную концентрацию

$$N_{b_0} = N_{D_0} (1 - 4n_d / 3\pi R^3). \quad (5)$$

Эти экситоны взаимодействуют с фононами с характерным временем намного меньше, чем время распада возбужденного состояния акцептора  $\tau_a$ . В этом приближении возбуждение передается от одного положения в кристалле к соседним за время  $\tau_{tr} \approx \hbar / \delta E_{ex}$ , где  $\delta E_{ex}$  — ширина экситонной зоны, которая значительно больше, чем время переноса деформации  $\tau_d \approx \hbar / \delta E_d$ , где  $\delta E_d$  является локальной деформацией [41]. Такие экситоны являются локализованными, или некогерентными. В этом приближении экситоны и фононы движутся одинаково, поэтому могут быть описаны нестационарным уравнением диффузии

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \Delta c(\vec{r}, t) - P c(\vec{r}, t) \quad (6)$$

с начальным условием

$$c(\vec{r}, 0) = c_0 \quad (7)$$

и граничными условиями черной сферы

$$c(R, 0) = 0, \quad (8)$$

где  $c(\vec{r}, 0)$  — концентрация экситонов в точке  $\vec{r}$  в момент времени  $t$ ,  $D$  — коэффициент диффузии экситонов,  $P$  — вероятность появления экситона в черной сфере в единицу времени.

Таким образом, вероятность появления экситонов в черных сферах для всего кристалла равна [39]

$$P = 4\pi DRn_a \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right), \quad (9)$$

тогда с учетом спонтанного распада

$$\frac{dN_B''}{dt} = -N_B'' \left( \frac{1}{\tau_d} + 4\pi DRn_a \left[ 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right] \right). \quad (10)$$

Кинетика диффузии экситона при начальном условии

$$dN_d'(0) = N_{B_0}'', \quad (11)$$

описывается формулой

$$N_B'' = N_{B_0}'' \exp \left( - \left[ \frac{1}{\tau_d} + 4\pi DRn_a \right] t - 8R^2 n_a \sqrt{\pi Dt} \right). \quad (12)$$

Суммарная кинетика экситонов может быть записана как

$$N_D = N_{D_0}' \exp \left( - \left[ W_{da} + \frac{1}{\tau_d} \right] t \right) + N_{B_0}'' \exp \left( - \left[ \frac{1}{\tau_d} + 4\pi DRn_a \right] t - 8R^2 n_a \sqrt{\pi Dt} \right). \quad (13)$$

В то время как общая кинетика люминесценции акцепторной системы равна

$$\frac{dN_A}{dt} = -\frac{N_A}{\tau_a} - \frac{N_d}{\tau_d} - \frac{dN_d}{dt}, \quad (14)$$

где  $N_A$  — заселенность акцепторного возбужденного состояния. Решая (14) при начальных условиях:

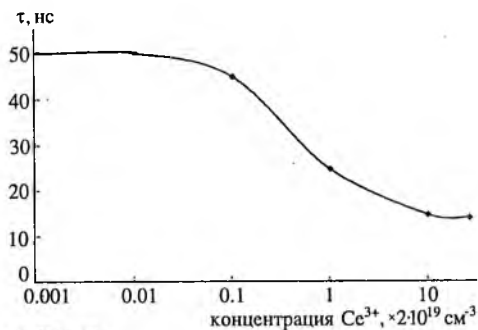
$$N_A(0) = 0, \quad (15)$$

получаем

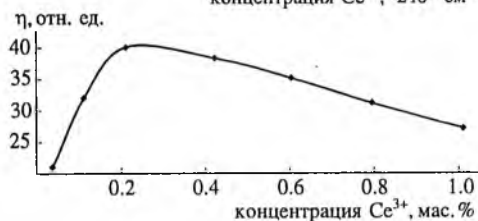
$$N_A = \frac{N_{D_0}' W_{da}}{W_{da} + 1/\tau_d - 1/\tau_a} \left[ \exp(-t/\tau_a) - \exp(-(W_{da} + 1/\tau_d)t) \right] - \frac{N_{B_0}'' 4\pi DRn_a}{1/\tau_a - 1/\tau_d - 4\pi DRn_a} \exp(-t/\tau_a) + N_{B_0}'' 4\pi \sqrt{\pi D} R n_a \exp(-t/\tau_a) \times \int (\sqrt{\pi D} + R/\sqrt{t}) \exp \left[ (1/\tau_a - 1/\tau_d - 4\pi DRn_a)t - 8\sqrt{\pi D} R^2 n_a \sqrt{t} \right] dt.$$

Выражение (16) достаточно точно описывает кинетику сцинтилляций в рассматриваемых кристаллах при различных концентрациях ионов Се. Вычисление по (16) при содержаниях Се в пределах  $\sim 10^{16} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$  также показывает, что время высвечивания

**Рис. 26.** Предсказанные времена высвечивания сцинтилляций ИАП при изменении концентрации  $\text{Ce}^{3+}$ .  
 $T = 300 \text{ K}$ .



**Рис. 27.** Нормированный световыход сцинтилляций ИАП:Се при изменении концентрации  $\text{Ce}^{3+}$ .  
 $T = 300 \text{ K}$ .



кинетики сцинтилляций при низком либо высоком содержании активатора выходит на плато. Этот факт очевидно следует из нашего рассмотрения, потому что при низкой концентрации активатора доминирует диффузия экситонов, и наоборот, при высоком содержании, когда происходит перекрывание черных сфер, имеет место только прямое взаимодействие экситонов и ионов активатора. В последнем случае кинетика сцинтилляций стремится к излучательному времени ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Данные по усредненному времени высвечивания сцинтилляций, полученные из (16) при различных содержаниях Се, представлены на рис. 26.

Развитая модель объясняет зависимость световыхода кристаллов, активированных Се, от содержания активатора. Действительно, при низком содержании активатора экситоны, находящиеся вне черных сфер, теряют энергию согласно (11) в ходе спонтанного распада. Когда содержание активатора увеличивается, часть таких экситонов уменьшается пропорционально  $1/n_a$ , и эффективность переноса энергии к ионам  $\text{Ce}^{3+}$  увеличивается. Таким образом, сцинтилляторы на основе кристаллов сложноструктурных оксидов, активированных ионами Се, при низком содержании активатора имеют низкий световыход сцинтилляций, который увеличивается с  $n_a$  и достигает максимума вблизи  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Нормированная зависимость световыхода сцинтиллятора ИАП:Се от концентрации активатора, полученная при интегрировании кривой времени распада, показана на рис. 27. Эти данные находятся в хо-

рошем качественном соответствии с экспериментальными данными [12]. Из разработанной модели также следует, что экситоны, которые распределены вне черных сфер, будут подавляться дополнительными примесями или другими дефектами. Следовательно, подавление процессов дополнительного тушения собственной люминесценции паразитными примесями и точечными дефектами матрицы значительно улучшает выход сцинтилляций. В табл. 8 приведены достигнутые сцинтилляционные параметры исследованных кристаллов.

Таблица 8

Сцинтилляционные параметры кристаллов редкоземельно-алюминиевых перовскитов, активированных ионами  $Ce^{3+}$  и  $Pr^{3+}$

Материал	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Световыход, фот/МэВ	$\lambda_{max}$ , нм	Кинетика сцинтилляций	
				$\tau_{быстр}$ , нс (%)	$\tau_{медл}$ , нс (%)
YAlO <sub>3</sub> :Ce	5.55	14 600	347	28±2 (95)	100 – 175(5)
GdAlO <sub>3</sub> :Ce	7.15	9600	330 – 354	30 (60)	180 (40)
LaAlO <sub>3</sub> :Ce	6.96	500	430	< 2 (98)	
LuAlO <sub>3</sub> :Ce	8.34	9600	390	11(60) 28(26)	835 (13)
(Lu <sub>0.5</sub> -Y <sub>0.5</sub> )AlO <sub>3</sub> :Ce	6.3	14 200	347	4.6 (33) 22(52)	83 (15)
YAlO <sub>3</sub> :Pr	5.55	6200 1460	240 – 318 450 – 700	13.5	4000

### Применение сцинтилляторов YAlO<sub>3</sub>:Ce

Из исследованных кристаллов наиболее широкое применение получили сцинтилляторы YAlO<sub>3</sub>:Ce [42 – 45]. Прежде всего отметим уникальные характеристики сцинтилляторов YAlO<sub>3</sub>:Ce для регистрации рентгеновского и мягкого  $\gamma$ -излучения. При их регистрации сцинтилляционными детекторами основной проблемой часто является невозможность достижения высокого быстродействия с хорошим энергетическим разрешением и низким уровнем шумов. При использовании стандартного детектора NaI(Tl) типичными параметрами являются: допустимая нагрузка 2·10<sup>5</sup> имп/с и энергетическое разрешение ~ 40 % для линии 5.9 кэВ изотопа <sup>55</sup>Fe при отношении пик/долина ~ 40 [13]. Существенным недостатком используемых в настоящее время быстродействующих сцинтилляторов, например BaF<sub>2</sub>, CeF<sub>3</sub>, GSO:Ce, YSO:Ce, является их низкая сцинтилляционная эффективность и, как следствие, удовлетво-

Таблица 9

Основные характеристики кристалла ИАП:Се в сравнении с NaI(Tl)

Сцинтиллятор	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$Z_{эфф}$	Сцинт. эф., %	$n$	$\lambda_{max}$ , нм	$\tau_{сц}$ , нс	Коэф. зависимости световыхода от температуры, %/К	Твердость (Моос)
YAlO <sub>3</sub> :Ce	5.55	36	40	1.94	347	28±2	0.39	8.5
NaI(Tl)	3.67	50	100	1.85	410	230	0.2–0.95	2

рительное энергетическое разрешение в области энергий  $E < 50$  кэВ. Лишь недавно были получены новые, быстродействующие сцинтилляторы с высоким световыходом GSO:Ce, Tb и LuSO:Ce, однако первый имеет относительно высокий температурный коэффициент изменения световыхода и неудовлетворительные механические характеристики, а силикат на основе лютеция является весьма дорогим материалом и, по-видимому, не найдет широкого применения.

Основные характеристики кристалла ИАП:Се, позволяющие судить о его возможном применении, приведены в табл. 9.

Монокристаллы YAlO<sub>3</sub>:Ce легко обрабатываются по известным технологиям вплоть до толщин  $h \sim 100$  мкм при диаметре не менее 20 мм. На рис. 28 приведена рассчитанная для YAlO<sub>3</sub>:Ce зависимость линейного коэффициента ослабления от энергии  $\gamma$ -излучения, которая показывает возможность эффективного применения этого кристалла для регистрации рентгеновского и мягкого  $\gamma$ -излучения в диапазоне энергий  $E < 100$  кэВ.

С помощью сцинтилляторов YAlO<sub>3</sub>:Ce были проведены измерения амплитудных спектров различных изотопов при оптимальных с точки зрения энергетического разрешения толщинах сцинтилляционных кристаллов.

На рис. 29, а приведены спектры излучения <sup>241</sup>Am, полученные с помощью NaI(Tl)  $\varnothing 25 \times 1$  мм и ИАП:Се  $\varnothing 25 \times 1$  мм. Как видно из рис. 29, а, энергетическое разрешение по линии  $E_\gamma = 59.5$  кэВ составляет 13.5 % для NaI(Tl) и 19.0 % для ИАП:Се.

На рис. 29, б приведен амплитудный спектр излучения <sup>55</sup>Fe, измеренный

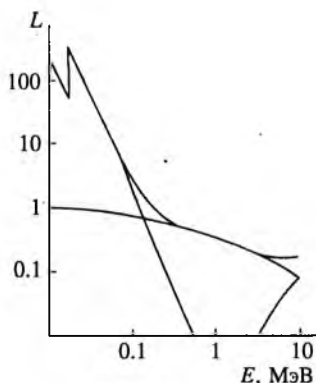


Рис. 28. Зависимость линейного коэффициента ослабления  $L$  от энергии  $\gamma$ -излучения для монокристаллов YAlO<sub>3</sub>:Ce.

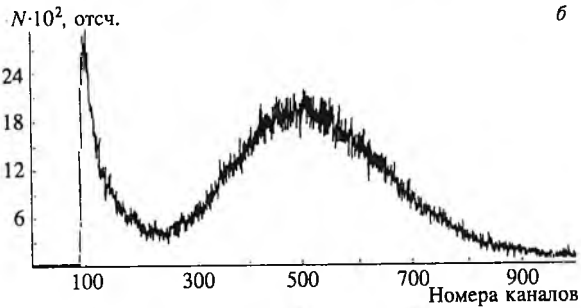
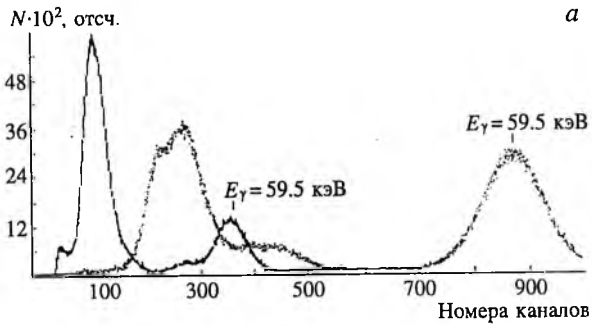


Рис. 29. Спектры излучения изотопов  $^{241}\text{Am}$  (а) и  $^{55}\text{Fe}$  (б).  
Точками изображен спектр, полученный с помощью сцинтиллятора NaI(Tl); сплошной линией —  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ .

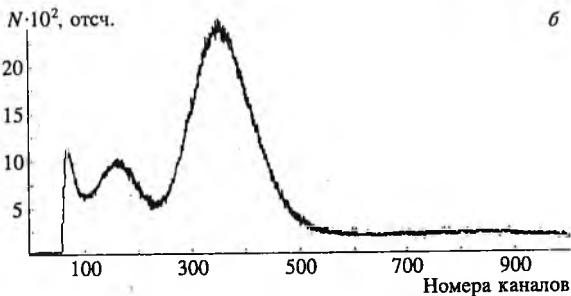
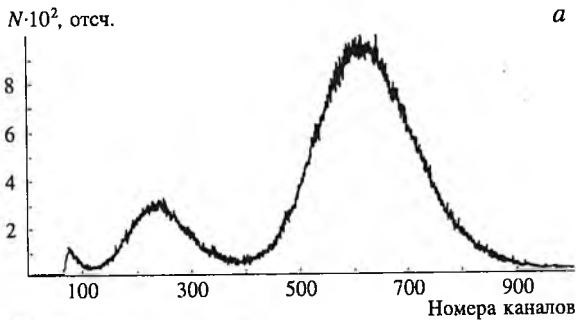
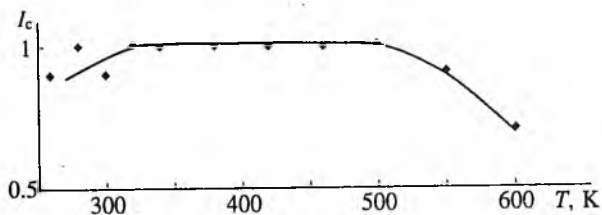


Рис. 30. Спектры излучения изотопов  $^{119}\text{Sn}$  (а) и  $^{57}\text{Co}$  (б).

Рис. 31. Зависимость нормированного интегрального световыхода  $I_c$  сцинтилляторов  $YAlO_3:Ce$  от температуры  $T$  при регистрации  $\gamma$ -излучения.



кристаллом ИАП:Се  $\varnothing 25 \times 0.35$  мм. Энергетическое разрешение по линии  $E_x = 5.9$  кэВ составило 63 %. Отношение пик/долина  $\sim 5$ . Следует отметить, что используемый авторами ФЭУ-85 не является специализированным «рентгеновским» ФЭУ и обеспечивает энергетическое разрешение с кристаллом NaI (Тl) по линии  $E_x = 5.9$  кэВ около 44 %.

На рис. 30, а приведен спектр излучения изотопа  $^{119}Sn$ . Основной пик соответствует суперпозиции мессбауэровской  $E_\gamma = 23.8$  кэВ и рентгеновской  $E_x = 25.1$  кэВ линий. Левее наблюдается пик утечки характеристического излучения  $Y$ .

На рис. 30, б приведен спектр излучения изотопа  $^{57}Co$ . Энергетическое разрешение по линии  $E_\gamma = 14.4$  кэВ составляет 39 %. Интенсивность линии характеристического излучения с энергией  $E_x = 6.3$  кэВ значительно снижена фильтром из оргстекла толщиной 1.5 мм. Изменение загрузки до значения  $2 \cdot 10^6$  имп/с (источник  $^{57}Co$  (Cr) с активностью 100 мКи) не изменяло форму амплитудного спектра. Результаты расчетов и измерений показывают, что при толщине кристалла  $YAlO_3:Ce$ , равной 0.35 мм, эффективность регистрации излучений с энергией  $E_\gamma = 14.4$  кэВ составляет около 80 %. Данная толщина сцинтиллятора оптимальна и с точки зрения разрешения на этой энергии.

Отличительной особенностью сцинтилляторов  $YAlO_3:Ce$  является относительно слабая зависимость интегрального световыхода, определяемого площадью под кривой кинетики сцинтилляций, от температуры, которая приведена на рис. 31. Это делает возможным использование сцинтилляторов  $YAlO_3:Ce$  в экстремальных температурных условиях, например в системах непрерывного контроля стального проката, скважинных измерений в геологии, в космических исследованиях и т. д.

Другим, не менее важным аспектом применения сцинтилляторов  $YAlO_3:Ce$  является спектрометрия  $\alpha$ -частиц. Высокая твердость монокристаллов позволяет изготавливать тонкие пластинки ( $h \geq 100$  мкм) с диаметром до 50 мм для регистрации  $\alpha$ -частиц с

энергией 4–8 МэВ, расчетная длина пробега которых в ИАП лежит в пределах 8–28 мкм.

Нами было измерено отношение световых выходов сцинтиллятора при регистрации  $\gamma$ - и  $\alpha$ -излучения: оно составляет  $\gamma/\alpha = 3.8$ . Это означает, что в диапазоне энергий  $\alpha$ -частиц 4–8 МэВ могут быть зарегистрированы сигналы, вызванные попаданием  $\gamma$ -квантов в сцинтиллятор при поглощенной последним энергии  $E_\gamma \geq 1.1$  МэВ. Поскольку полная эффективность регистрации  $\gamma$ -излучения падает с уменьшением линейных размеров и, в частности, толщины сцинтиллятора, изготовление  $\alpha$ -детекторов с малой толщиной чувствительной области позволяет минимизировать вклад в регистрируемый сигнал фонового  $\gamma$ -излучения.

Для сцинтиллятора  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  с толщиной 100 мкм и диаметром 25 мм расчетное значение эффективности регистрации изотропно-го  $\gamma$ -излучения (в диапазоне углов  $4\pi$ ) с  $E = 1.1$  МэВ составило 0.02 %. Проведенные оценки величины регистрируемого фона для диапазона энергий  $E = 1.1$ –2.2 МэВ, переносимого в область энергий  $\alpha$ -частиц  $E = 4$ –8 МэВ и имеющего мощность экспозиционной дозы в указанном диапазоне энергии  $\gamma$ -квантов порядка 1 мкР/ч, хорошо согласуются с экспериментальными результатами фоновых измерений (10–20 имп/ч) в лабораторных условиях без применения свинцовой защиты. Применение защиты из свинца толщиной 3 см практически не сказывалось на величине регистрируемого фона и привело лишь к появлению пика с энергией по шкале  $\alpha$ -излучения около 0.3 МэВ, связанного с характеристическим излучением свинца.

Расчет потерь энергии для электронов [8] в  $\text{YAlO}_3$ , имеющем плотность  $\rho = 5.55$  г/см<sup>3</sup>, показывает, что при толщине сцинтиллятора 100 мкм потери энергии электронами и позитронами не превысят 100 кэВ и  $\beta$ -компоненты фонового излучения также не скажутся на результатах фоновых измерений в области энергий  $\gamma$ -излучения естественных изотопов.

При измерениях использовался сцинтилляционный детектор на базе ФЭУ-85 со схемами усиления и формирования сигнала стандарта «КАМАК». На рис. 32 представлен снятый без откачки воздуха энергетический спектр источника  $^{226}\text{Ra}$  из набора ОСИАИ, полученный на кристалле ИАП:Се размером  $\varnothing 25 \times 0.1$  мм с применением алюминиевого коллиматора толщиной 2 мм с диаметром отверстия 1.5 мм.

Энергетическое разрешение по линии  $E_\alpha = 7687$  кэВ составило  $R = \Delta N/N = 2.5$  % или  $\delta E/E = 1.1$  %, что является наивысшим результатом для сцинтилляторов при регистрации  $\alpha$ -частиц.

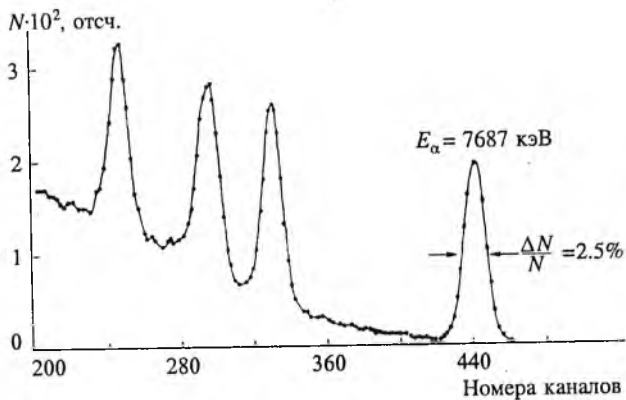


Рис. 32. Энергетический спектр  $\alpha$ -частиц источника  $^{226}\text{Ra}$ .

Результаты проведенных исследований позволяют прогнозировать возможность создания на базе кристалла  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  сцинтилляционных детекторов для низкофоновой спектрометрии  $\alpha$ -излучения и разработку на их основе приборов как лабораторного, так и полевого применения для работы в сложных условиях измерений (повышенные температуры, агрессивные среды, большие механические нагрузки и т. д.).

Таким образом, полученные нами в результате многолетнего цикла исследований данные показывают, что на основе тугоплавких кислородных соединений структурного ряда перовскитов могут быть созданы эффективные быстродействующие сцинтилляторы. Эти данные, а также разработанный подход могут стать хорошей базой для поиска новых сцинтилляционных материалов в указанном структурном ряду.

Авторы благодарят Казакову Л. И. и Савинову И. Г. за предоставление образцов кристаллов  $\text{GdAlO}_3:\text{Ce}$  и  $\text{LaAlO}_3:\text{Ce}$ , Дробышова Г. Ю., Мисевича О. В., Павленко Б. В. и Доренбоса П. за проведение совместных измерений, а также Кондратьева Д. М. за вклад при проведении теоретических исследований механизма возникновения сцинтилляций.

**Глава 3****ОРТОГЕРМАНАТ ВИСМУТА**

*П. А. Опенкин, Г. А. Лаптева, А. А. Цеглеев, Н. Б. Царева,  
В. И. Терентьев, В. П. Горохов, С. Ю. Степанов,  
А. Б. Дубовский*

**Введение**

За последние 10–15 лет монокристаллы ортогерманата висмута (BGO)  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  получили очень широкое распространение в сцинтилляционной технике, несмотря на то, что по световыходу и энергетическому разрешению они уступают кристаллам  $\text{NaI}(\text{Tl})$ . Такая популярность объясняется довольно просто: благодаря большой плотности и высокому эффективному атомному номеру  $Z_{\text{эфф}}$  кристаллы BGO обеспечивают примерно на порядок более высокую регистрацию  $\gamma$ -квантов с энергией 10 МэВ, чем кристаллы  $\text{NaI}(\text{Tl})$  тех же размеров. Эти же причины обеспечивают преимущества BGO перед щелочно-галогидными кристаллами (ЩГК) при регистрации излучения (частиц, квантов) с энергией  $E \sim 100$  МэВ.

Основными преимуществами BGO по сравнению с «традиционными» сцинтилляторами — ЩГК, активированными таллием, наряду с вышеперечисленными являются малая радиационная длина, негигроскопичность, нетоксичность, повышенная радиационная, химическая и механическая стойкость, высокая конверсионная и тормозная способность, малые времена затухания сцинтилляций, очень низкий уровень послесвечения и малое сечение захвата тепловых нейтронов.

В настоящее время отмечается устойчивая тенденция к расширению сферы использования этого материала в таких областях науки и техники как физика высоких энергий, медицинская аппаратура, радиационный мониторинг окружающей среды, дозиметрия и т. д. Каждая область использования BGO предъявляет определенные требования к габаритам, качеству и сцинтилляционным параметрам кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

В этой связи встает задача разработки технологии получения крупногабаритных кристаллов BGO с заданными сцинтилляционными свойствами: определение и установление взаимосвязи между условиями роста и оптическими параметрами  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , коррели-

рующими с основными спектрометрическими характеристиками сцинтиллятора.

Ранее во ВНИИСИМСе на протяжении 1988—1992 гг. проводились работы по разработке технологии выращивания ВГО методом Чохральского в лабораторных масштабах на установках с резистивным нагревом и на установках «Кристалл-603» и «Донец» (Нефедов В. А.).

В результате выполненных работ стало возможным выращивать методом Чохральского монокристаллы ВГО массой до 4 кг, диаметром до 50 мм и длиной до 200 мм.

В данной работе рассматриваются физико-химические и технологические основы выращивания методом Чохральского крупногабаритных кристаллов ВГО на серийных установках нового поколения «Кристалл-3М», отвечающих современным требованиям науки и техники.

### **Технологические возможности ростовых установок «Кристалл-3М» для выращивания крупногабаритных кристаллов ВГО**

Установка «Кристалл-3М» предназначена для выращивания монокристаллов различных соединений с температурой плавления до 2050°C. В комплект установки входят: кристаллизатор, тиристорный преобразователь частоты, шкаф силовой, пульт управления и высоковакуумный агрегат (рис. 33). Питание установки осуществляется от сети трехфазного переменного тока (с нулевым проводом) напряжением 380 В, частоты 50 Гц. В каждую из ее составных частей, кристаллизатор и преобразователь частоты тиристорный в качестве охлаждающей жидкости подается дистиллированная вода со следующими параметрами: давление  $0.4 \pm 0.05$  МПа, температура не более 20°C, расход воды не более 4 м<sup>3</sup>/ч. Согласно паспортным данным установки максимальная температура тигля обеспечивает плавление лейкосапфира ГОСТ 22028-76 (2050°C), что при работе с ВГО ( $T_{пл} = 1050^\circ\text{C}$ ) обеспечивает большой запас мощности. С целью использования тиглей большого диаметра (120, 130, 150 мм) был изготовлен индуктор внутренним диаметром 230 мм и высотой 140 мм. Данные размеры индуктора позволяют использовать тепловой узел, обеспечивающий условия для выращивания крупногабаритных кристаллов ВГО.

Необходимо отметить, что система управления технологическим процессом установки «Кристалл-3М» существенно отличается от установок предыдущего поколения («Кристалл-3М», «Донец»). Устройство управления установкой «Кристалл-3М» обеспечивает:

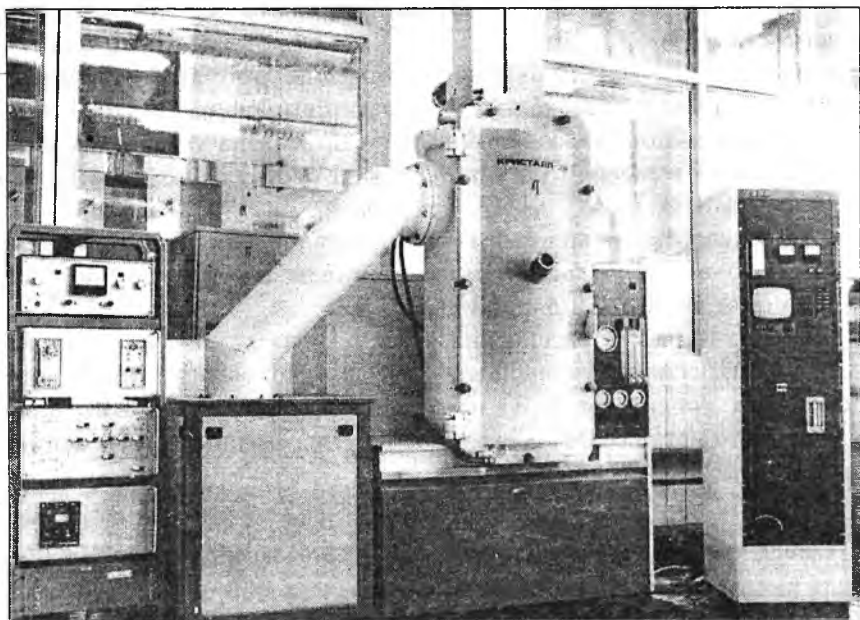


Рис. 33. Внешний вид ростовой установки «Кристалл-3М».

1) взаимодействие оператора с ЭВМ с помощью дисплея и клавиатуры в диалоговом режиме;

2) ввод и обработку графиков изменения следующих локальных регуляторов: напряжения на индукторе (В); скорости перемещения верхнего штока (мм/ч); частоты вращения верхнего штока (об/мин);

3) ввод исходных параметров процесса: время (ч, мин, с); диаметр тигля (мм); высота тигля (мм); диаметр шейки кристалла (мм); длина шейки кристалла (мм); длина конуса (мм); диаметр цилиндра (мм); длина обратного конуса (мм); плотность кристалла ( $\text{г}/\text{см}^3$ ); коэффициент регулятора;

4) возможность выполнения этапов: нагрев до заданного уровня напряжения; затравливание; управление ростом, с контролем условного диаметра по приращению массы кристалла, в соответствии с заданными геометрическими характеристиками и последующим отрывом (или приморозкой) при достижении заданной массы (или длины); отжиг;

5) индикацию режима работы и этапа технологической программы;

6) работу в режимах: автоматическом, ручном;

7) вывод на индикацию по выбору оператора для наблюдения за изменением значений следующих величин: массы кристалла (г), с дискретностью 0.1 г; приращения массы кристалла (г/мин), с дискретностью 0.001 г/мин; диаметра кристалла (мм), с дискретностью 0.01 мм; ошибки диаметра (мм), с дискретностью 0.01 мм; длины кристалла (мм), с дискретностью 0.01 мм; среднеквадратического отклонения от усредненного текущего значения массы кристалла, с дискретностью 0.001 г;

8) измерение массы растущего кристалла со следующими параметрами: диапазон измеряемой массы 0—16 000 г; относительная погрешность измерения массы не хуже  $\pm 0.5$ ; предел среднеквадратического отклонения измеренной массы не хуже 0.5 г;

9) возможность продолжения технологического процесса при кратковременных (до 5 с) отключениях сети;

10) наличие устройства, дающего ЭВМ информацию о продолжительности отключения питания (до 10 мин).

Диапазон регулирования напряжения на индукторе 50—600 В. Предельное отклонение напряжения на индукторе, измеренное на выходе частотно зависимого преобразования цепи обратной связи в диапазоне от 200 до 600 В при изменении напряжения сети  $\pm 10\%$ , не более  $\pm 0.05\%$ .

Использование компьютерной обработки данных с выводом их на экран монитора облегчает работу обслуживающего персонала и операторов. Применение принципиально нового тиристорного преобразователя мощности и новых электронных компонентов повышает надежность и к.п.д. технологического процесса и позволяет значительно сократить время ремонта и настройки преобразователя.

## **Разработка конструкции теплового узла для выращивания крупногабаритных кристаллов BGO**

В отличие от поисковых исследований и роста кристаллов в лабораторных условиях проблема промышленного синтеза крупногабаритных и качественных кристаллов BGO имеет самостоятельное значение, так как выращивание последних не является прямым подобием синтеза малых кристаллов. Эта проблема основана на представлении о том, что реальные свойства синтезируемых монокристаллов BGO определяются не только физико-химическими свойствами вещества, но и условиями выращивания, среди которых принципиальное значение имеет разработка конструкции теплового узла. Проблема получения крупногабаритных кристаллов BGO возникла сравнительно давно и еще далека от полного реше-

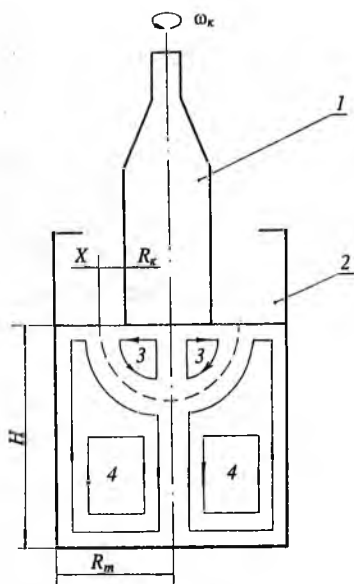


Рис. 34. Геометрическая модель Чохральского:

1 — кристалл; 2 — тигель; 3 — потоки вынужденной конвекции; 4 — потоки тепловой конвекции;  $H$  — уровень расплава в тигле;  $\omega_k$  — частота вращения кристалла;  $R_k$  и  $R_m$  — радиусы кристалла и тигля соответственно;  $X$  — местоположение границы встречи противоположных потоков на свободной поверхности расплава относительно кромки кристалла.

ния. Здесь наряду с общими вопросами теории кристаллизации немаловажным является определение оптимальных условий синтеза.

Под условиями выращивания методом Чохральского крупногабаритных кристаллов ВГО предполагаются основные параметры кристаллизации, среди которых особое место занимают материал и форма контейнера, скорость выращивания и степень стабилизации, исходная шихта, ориентация затравочного кристалла, величина и время перегрева расплава, градиенты температуры и форма фронта кристаллизации. Их конкретные значения сказываются на степени совершенства кристаллов.

В этой главе мы остановимся на тепловых условиях серийного выращивания кристаллов ВГО массой от 5 до 10 кг с диаметром до 85 мм и общей длиной до 360 мм на промышленных установках «Кристалл-3М».

Фронт кристаллизации при выращивании кристаллов методом Чохральского может быть плоским, выпуклым или вогнутым по отношению к расплаву. В работах [46, 47] показано, что форма фронта кристаллизации непосредственно связана с характером гидродинамических потоков в расплаве и зависит от взаимодействующих потоков (рис. 34). В общем случае можно считать, что увеличение числа оборотов кристалла и его диаметра, а также уменьшение радиального градиента в расплаве приводят к измене-

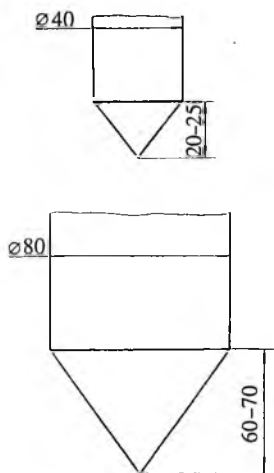
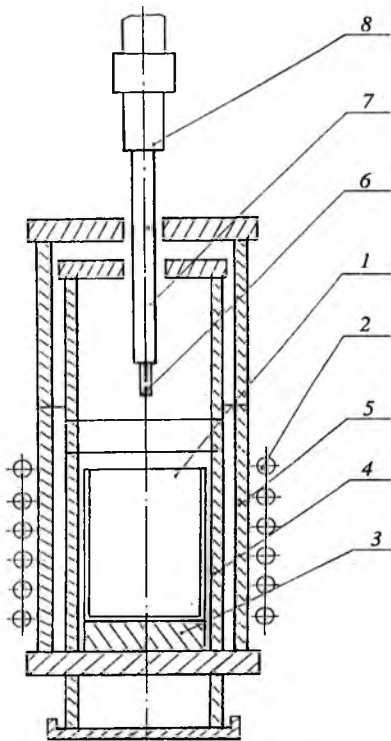


Рис. 35. Поверхность фронта кристаллизации при выращивании ВГО на установках «Кристалл-3М».

Рис. 36. Схема теплового узла установки «Кристалл-3М».



нию формы фронта от выпуклой к плоской и затем к вогнутой по отношению к расплаву.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований влияния характера нагрева тигля с расплавом при выращивании ВГО на форму межфазной границы, проведем анализ гидродинамических явлений в расплаве и рассмотрим возможности управления формой фронта кристаллизации с помощью изменения характера нагрева тигля.

Как показали проведенные нами исследования, поверхность фронта кристаллизации (ПФК) при выращивании ВГО на установках «Кристалл-3М» является сильно выпуклой. Так, если при выращивании кристаллов диаметром 40 мм имеем длину конуса ПФК 20–25 мм, что еще вполне допустимо, то при диаметре кристалла 80 мм эта длина составляет 60–70 мм (рис. 35). Эти данные получены путем неоднократного быстрого отрыва кристаллов от поверхности расплава. В результате при максимально допустимой высоте тигля 150 мм (определяется высотой индуктора в

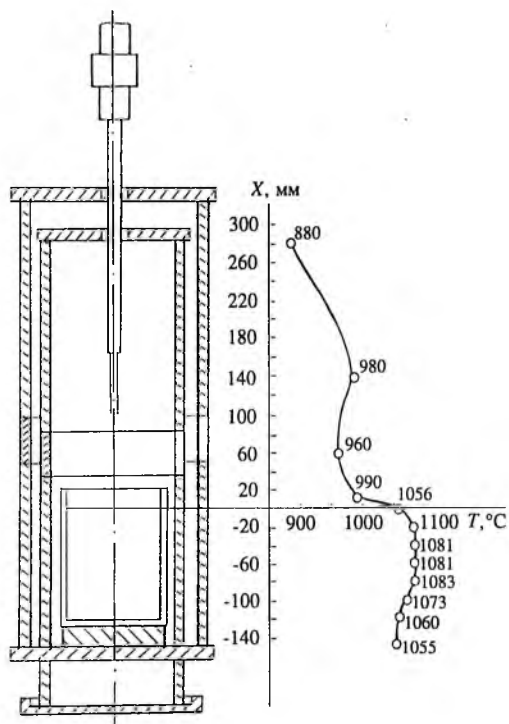


Рис. 37. Тепловой узел со смотровым окном.

рис. 36. Расплав находится в платиновом тигле 1, разогрев которого осуществляется с помощью водоохлаждаемого индуктора 2. Тигель с расплавом помещается на керамическую подставку 3 и изолирован от индуктора с помощью керамических труб 4 и 5. Термопара 6 в керамической изолирующей сололке крепилась на водоохлаждающем штоке 7. Вращение и вертикальное перемещение термопары осуществлялось с помощью механизма вытягивания 8. В процессе работы использовались различные варианты теплового узла, представленного на рис. 36. В начальной стадии работ использовался тепловой узел, отличительной особенностью которого было наличие смотрового окна для визуального контроля процесса затравливания и роста. Результаты измерений представлены на рис. 37. На графике температурной зависимости от положения термопары хорошо виден существенный температурный градиент над зеркалом расплава, равный  $66^{\circ}\text{C}$ . Имеется также температурный провал с точкой перегиба на высоте 60 мм от поверхности расплава. Затем наблюдается плавное увеличение тем-

140 мм), невозможно использовать значительную часть имеющегося в тигле расплава.

Использовать тигли большего объема невозможно, как в связи с конечными размерами индуктора и камеры, так и в связи с экономической нецелесообразностью. Следовательно, единственным решением этой проблемы является уплощение поверхности фронта кристаллизации путем подбора соответствующих тепловых условий роста.

Схема общего теплового узла для изучения тепловых условий при выращивании крупногабаритных кристаллов ВГО представлена на

пературы в средней части приемной камеры и, естественно, ее падение в верхней части трубы. Такой характер температурной зависимости можно объяснить наличием смотрового окна в керамических обечайках и возникновением в связи с этим мощных воздушных потоков по направлению кверху приемной камеры. Нельзя исключать и радиальные свойства ВГО, наиболее сильно проявляющиеся в данном тепловом узле. Получаемые при этом кристаллы были сильно напряженными, что сказывалось на качестве их обработки. По центру кристалла через всю его длину проходил большой осевой шнур. Несмотря на возможность визуального наблюдения процесса затравливания через смотровое окно, был сделан вывод о непригодности данного теплового узла для выращивания качественных кристаллов ВГО.

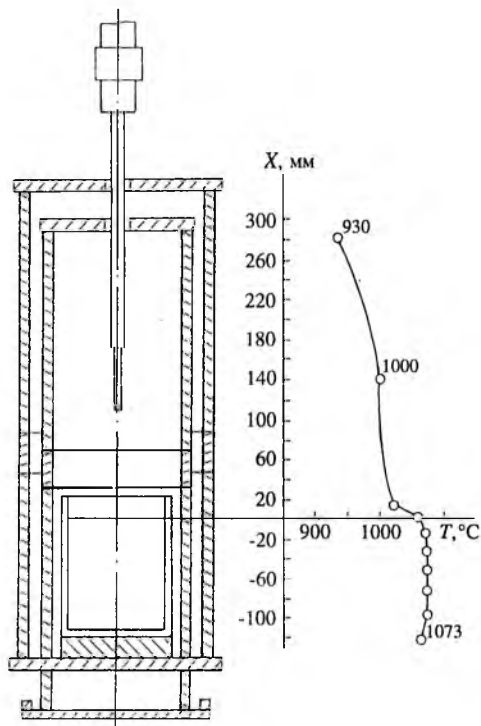


Рис. 38. Тепловой узел с утеплителем.

Второй вариант теплового узла, с целью достижения минимальных осевых температурных градиентов, был изготовлен без смотрового окна над поверхностью расплава и отличался наличием утеплителя в виде каолиновой ваты в пространстве между корундовыми трубами. Новый тепловой узел был исследован по той же методике, что и предыдущий. Температура на поверхности расплава ( $1056^\circ\text{C}$ ) также была выбрана за отправную. При этом мощность, подаваемая на индуктор, снизилась примерно на одну треть по сравнению с предыдущим опытом. График изменения температуры по вертикальной оси представлен на рис. 38. Хорошо видно заметное снижение температурных градиентов как внутри расплава, так и над его поверхностью. Учитывая хорошие тепловые показатели и простоту изготовления и сборки, данный тепловой узел был принят за базовый. Осевой шнур по длине кристал-

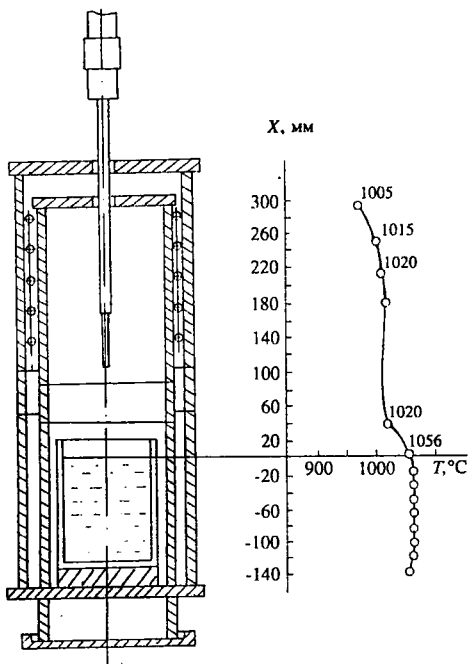


Рис. 39. Тепловой узел, оснащенный дополнительным нагревателем.

ла стал менее выраженным, и напряженность кристаллов заметно снизилась.

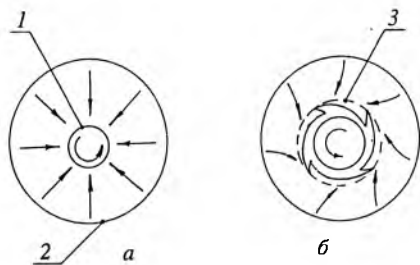
Для дальнейшего снижения температурных градиентов в зоне роста был использован тепловой узел, оснащенный дополнительным нагревателем, установленным на месте внутренней обечайки приемной камеры, изготовленный из материала ОХ27Ю5Т, мощностью 2.5 кВт. Результаты измерений распределения температуры представлены на рис. 39. Как видно из графика, установка нагревателя в приемной камере позволила свести к минимуму как осевые, так и радиальные градиенты температур. Но проведенные ростовые циклы выявили следующие недостатки данной

конструкции: несмотря на достаточно малые температурные градиенты и автоматическое их поддержание в процессе роста, получить плоскую форму ПФК не удалось; ухудшилась стабильность процесса роста, что выражается в нарушении формы кристаллов и искривлении их поверхности («закручивание»), что объясняется, по-видимому, смещением тепловой оси от оси симметрии керамической оснастки и були из-за уменьшения радиальных тепловых градиентов, так как геометрия индукторов, используемых в установках «Кристалл-3М», приводит к неоднородному нагреву стенок тигля. При больших радиальных тепловых градиентах этот эффект проявляется только при увеличении числа оборотов кристалла до 15–20 об/мин; использование трудоемких в изготовлении и малонадежных в эксплуатации резистивных нагревателей непригодно для массового производства; загрязнение расплава ионами железа и хрома, входящими в состав материала нагревателя;

**Рис. 40.** Схема гидродинамических потоков на свободной поверхности расплава:

*а* — медленное вращение кристалла (небольшой диаметр, начало процесса); *б* — умеренное вращение (выход на цилиндрическую часть);

1 — кристалл, 2 — тигель, 3 — граница встречи потоков.



снижение мощности, подаваемой на индуктор, привело к переохлаждению расплава в нижней части тигля.

Последним этапом работы по выбору окончательного варианта теплового узла явилось изготовление нижнего фонового нагревателя для тигля диаметром 160 мм. Для исключения загрязнения расплава материалом нагревателя, последний был изготовлен из платиновой проволоки  $\varnothing 0.8$  мм. К сожалению, мощность его оказалась недостаточной. Так, в процессе роста удалось получить максимальную температуру, замеряемую непосредственно на нагревателе (а не на донной части тигля),  $1030^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, в результате сравнительного изучения различных вариантов тепловых узлов, второй вариант теплового узла был принят за базовый для промышленного выращивания крупногабаритных кристаллов ВГО на установках «Кристалл-3М». Определенный интерес представляет изучение гидродинамических потоков на свободной поверхности расплава в зависимости от положения тигля относительно индуктора и числа оборотов кристалла. На рис. 40 приведена схема движения гидродинамических потоков в тигле, обусловленных действием осевых и радиальных температурных градиентов (тепловая конвекция), а также вращением кристалла заданного диаметра (вынужденная конвекция). В зависимости от ряда условий положение граничной поверхности (показано штриховой линией), разделяющей эти потоки, может существенно варьироваться в объеме тигля, приводя к той или иной гидродинамической и тепловой обстановке в подкристалльной зоне расплава. Если граница встречи потоков находится в подкристалльной зоне, то поверхность расплава представляет собой хорошо видимые струи, движущиеся от стенок тигля под поверхность расплава («ромашка расплава»). Если граница встречи находится на поверхности расплава, то «ромашка» исчезает, вокруг кристалла на поверхности расплава образуется ярко светящийся ореол и появляется «волна», медленно перемещающаяся за вращающимся кристаллом.

Меняя положение тигля относительно индуктора, мы добились изменения гидродинамических потоков, обусловленных тепловой конвекцией. При высоте положения тигля относительно индуктора от 0 до 30 мм, которое вызывает наибольший подогрев верхних слоев расплава, на его поверхности видна четкая «ромашка» (рис. 40, а). При изменении положения тигля относительно индуктора от 30–60 мм влияние тепловой конвекции на характер гидродинамических потоков ослабевает. При визуальном наблюдении расплава через верхнее смотровое окно кристаллизатора характер стационарных течений напоминает «волну» (рис. 40, б). В ходе проведения ростовых циклов при одинаковой скорости вращения кристаллодержателя из «ромашки» наблюдалось завинчивание кристаллов, а при выращивании из «волны» форма кристаллов оставалась постоянной.

Таким образом, была определена оптимальная высота положения тигля относительно нижнего витка индуктора (40–60 мм).

Еще одной важной задачей при выращивании крупногабаритных кристаллов ВГО является разработка конструкции крепления затравки к кристаллодержателю, обеспечивающей: возможность выращивания кристаллов необходимых размеров и массы; наименьшее потребление дорогостоящих материалов; проведение как можно большего числа циклов.

На начальном этапе был использован способ крепления, изображенный на рис. 41.

При эксплуатации данного узла выявились следующие его достоинства: 1) простота в изготовлении; 2) подвижность данного крепления, упрощающая съем готового кристалла; 3) возможность использования одного узла в среднем в 4–5, а иногда и более циклах.

Недостатком данного способа крепления является высокий расход платины на его изготовление. Описываемая конструкция затравкодержателя хорошо зарекомендовала себя при выращивании кристаллов массой до 5 кг. При росте крупногабаритных кристаллов германозвлитина (массой 5–10 кг) возникали трудности с обеспечением надежности крепления затравки. В процессе роста происходил разрыв платиновых пластин (поз. 3, рис. 41) крепления затравки к затравкодержателю. В связи с этим пришлось отказаться от данного способа крепления.

Были опробованы еще два варианта крепления затравки к затравкодержателю (рис. 42, 43). Во втором варианте (рис. 42) затравка 2 имеет форму цилиндра  $\varnothing 8-9$  мм с конусом для крепления. Затравка вкладывается в корундовый конус 4, между ними прикладывается платиновая полоса в виде кольца (во избежание

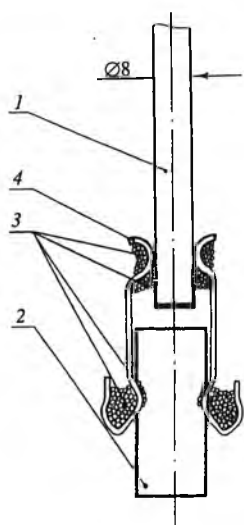


Рис. 41.

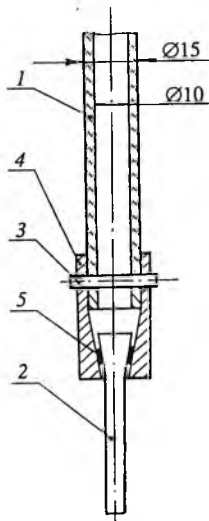


Рис. 42.

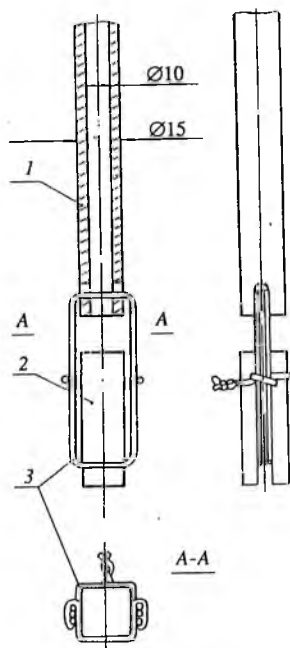


Рис. 43.

**Рис. 41.** Способ крепления затравки (вариант I):  
 1 — затравкодержатель корундовый; 2 — пластины платиновые 0.5×5×60 мм — 2 шт.; 3 — проволока платиновая Ø 0.5 мм; 4 — затравка.

**Рис. 42.** Способ крепления затравки (вариант II):  
 1 — затравкодержатель корундовый; 2 — конус корундовый; 3 — шпилька корундовая; 4 — затравка; 5 — полоса платиновая.

**Рис. 43.** Способ крепления затравки (вариант III):  
 1 — затравкодержатель корундовый; 2 — затравка; 3 — проволока платиновая Ø 0.8 мм;

соприкосновения затравки с корундовым конусом). В противном случае в процессе роста при высоких температурах происходит разъедание корундового конуса, в результате чего после одного цикла этот узел приходит в негодность. Корундовый конус вместе с затравкой крепится к затравкодержателю с помощью корундовой шпильки  $3 \text{ } \varnothing 4 \text{ мм}$ , пропущенной в отверстие в конусе и затравкодержателе.

В процессе эксплуатации данный вариант показал неплохие результаты: крепление выдерживало кристаллы необходимых размеров, расход платины сведен к минимуму. Однако были выявлены существенные недостатки:

1. В связи с большой жесткостью крепления затравки при съеме готового кристалла происходил скол затравки в месте ее выхода из корундового конуса, и дальнейшая эксплуатация данной

затравки была невозможна. Таким образом, данное крепление обеспечивало проведение одного-двух циклов роста.

2. Изготовление затравки нужной конфигурации также усложняло сборку данного узла крепления.

В третьем варианте (рис. 43) затравка 2 имеет форму прямоугольной призмы. С одного торца затравка имеет пропилен шириной 2—3 мм и глубиной 3—4 мм для укладки платиновой проволоки 3, которая пропускается через отверстие в затравкодержателе 1  $\varnothing$  3—4 мм и укладывается в пропилен на затравке. Таким образом, пропуская несколько витков, можно добиться прочности, необходимой для выращивания кристаллов массой до 10 кг и более.

Один-два витка платиновой проволоки 3 необходимы для исключения отклонения затравки от продольной оси затравкодержателя.

В процессе эксплуатации данный вариант показал следующие результаты:

1. Подбором числа витков проволоки обеспечивается возможность выращивания кристаллов практически любой массы.

2. Использование только платиновой проволоки и затравки в виде прямоугольной призмы значительно упрощает изготовление этого узла.

3. Меняя число витков платиновой проволоки, можно добиться наименьшего расхода платины при заданной массе кристалла.

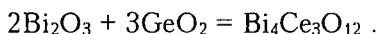
4. Подвижность конструкции данного узла устраняет трудности при снятии готового кристалла и обеспечивает возможность использования одного узла для проведения 10 и более циклов.

Таким образом, из рассмотренных выше вариантов крепления затравки к затравкодержателю оптимальным при выращивании крупногабаритных кристаллов германозвлитина является третий вариант, который и используется в настоящее время.

### **Исследование влияния способа подготовки шихты на качество выращиваемых кристаллов**

В настоящее время отмечается тенденция к расширению сфер использования ВГО в качестве сцинтилляционного материала, что предъявляет определенные требования к качеству этих кристаллов. Выращивание ВГО высокого качества определяется прежде всего квалификацией исходных химических реактивов, условиями и способом подготовки шихты и технологическими параметрами самого процесса выращивания.

Шихта для выращивания ВГО готовилась из оксида висмута квалификации «ОСЧ 13-3» и оксида германия (ТУ-48-4-545-90) согласно реакции



Нами были опробованы два способа подготовки шихты: твердофазный синтез и непосредственно наплавление шихты в платиновом тигле.

Суть твердофазного синтеза заключается в том, что исходные оксиды перемешиваются в шаровой мельнице и прессуются в брикеты цилиндрической формы. Спрессованные брикеты подвергаются термической обработке в печи сопротивления с использованием алундовых тиглей в течение промежутка времени, достаточного для 90–95 % превращения шихты в конечный продукт в твердой фазе. Процесс твердофазного синтеза проводится в две стадии.

Поскольку температура плавления оксида висмута 840°C, а эвтектическая горизонталь в области, примыкающей к оксиду висмута, едва превышает 800°C, то первоначально устанавливается температура 870–890°C, и при этой температуре смесь выдерживается 8 ч. За это время, по данным рентгенофазового анализа, весь исходный оксид висмута успевает вступить в реакцию, в результате чего образуется силленит  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и остается часть непрореагировавшего оксида германия. По завершении этой стадии синтеза температура поднимается до 900°C и происходит дальнейший отжиг смеси в течение 72 ч (по данным рентгенофазовых исследований, синтезированная таким образом шихта содержит до 90 % ВГО). После этого продукт используется для выращивания монокристаллов. Полученные из такой шихты монокристаллы не отличались высоким качеством и были окрашены в слабо-желтый цвет. По данным химического анализа, причиной окрашивания монокристаллов является присутствие в них железа (от 0.003 до 0.015 мас. %) и хрома (от 0.001 до 0.003 мас. %), что обусловлено большим количеством операций с шихтой (прессование, отжиг). Использование для твердофазного синтеза шихты печей с защищенными и даже вынесенными за пределы рабочей камеры нагревателями, а также футеровка пресс-форм с целью исключения попадания в шихту железа от стенок не изменили качество выращиваемых кристаллов. Монокристаллы получались окрашенными, так как хром и железо являются сильными хромофорами, и попадание даже минимальных количеств этих элементов, при том количестве операций, которым подвергается шихта в процессе подготовки, неизбежно.

Суть метода наплавления заключается в следующем. Исходная шихта, состоящая из оксидов висмута и германия, после смешивания в смесителе типа «пьяная бочка» загружается в платиновый тигель доверху. Тигель с шихтой устанавливается в ростовую часть теплового узла установки «Кристалл-ЗМ», и производится наплавление шихты до уровня 5–7 мм от верхнего края тигля. После этого производится окончательная сборка теплового узла и выдержка расплава при температуре его плавления с целью гомогенизации.

Проведенные с использованием данного метода наплавления 22 ростовых цикла в одном платиновом тигле общей продолжительностью 3700 ч, показали его надежность и простоту по сравнению с первым. При этом исключается попадание в расплав посторонних примесей и в конечном итоге цвет кристалла определяется соотношением в исходной шихте оксидов висмута и германия.

### Влияние скорости выращивания на качество кристаллов

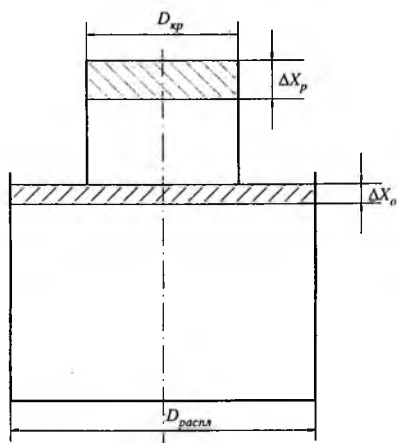


Рис. 44. Схема к расчету скорости роста кристаллов ВГО.

Качество кристаллов ВГО определяется также скоростью вытягивания кристалла из расплава. Когда кристалл вытягивается из расплава по методу Чохральского, то уровень расплава понижается. По этой причине кристалл растет фактически быстрее, чем он вытягивается. Допустим, что кристалл растет в единицу времени на величину  $\Delta X_p$  (рис. 44). В это же время уровень расплава опускается на величину  $\Delta X_o$ . Убыль массы расплава равняется прибыли массы кристалла (при условии, что не имеется никаких потерь):

$$A_{кр} \cdot d_{кр} (\Delta X_{кр} + \Delta X_o) = A_{распл} \cdot d_{распл} \cdot \Delta X_p, \quad (17)$$

где  $A_{кр}$ ,  $A_{распл}$  — площади сечений кристалла и расплава на границе раздела фаз (у фронта кристаллизации);  $d_{кр}$  и  $d_{распл}$  — плотности кристалла и расплава.

Уравнение (17) верно только в том случае, когда форма границы фаз и ее положение по отношению к уровню жидкой фазы

будут стабильными. Разделив выражение (17) на  $\tau$ , с тем, чтобы получить скорость, после преобразования получим:

$$\frac{V_p}{V_0} = \frac{1}{1 - (A_{кр}/A_{распл})(d_{кр}/d_{распл})} = \frac{1}{1 - (D_{кр}/D_{распл})^2(d_{кр}/d_{распл})}, \quad (18)$$

где  $V_0$  — скорость вытягивания;  $V_p$  — истинная скорость роста  $V_p = (V_0 + V_0)$ ;  $V_0$  — скорость опускания уровня расплава;  $D_{кр}$ ,  $D_{распл}$  — диаметр кристалла и расплавной зоны на границе фаз между твердым телом и жидкостью.

Принимая  $D_{кр} = 2r_{кр}$ ,  $D_{распл} = 2R_{тигля}$ , получим:

$$V_p = V_0 \frac{R_{тигля}^2}{R_{тигля}^2 - r_{кр}^2}. \quad (19)$$

В экспериментальных циклах по выращиванию крупногабаритных кристаллов ВГО оптимальная скорость роста, позволяющая получать качественные кристаллы, составила 0.9—1.2 мм/ч.

При меньших скоростях роста значительно удлиняется технологический процесс и не обеспечивается существенного улучшения качества кристаллов.

### **Влияние скорости вращения кристаллодержателя на качество кристаллов ВГО**

Скорость вращения кристаллодержателя влияет на форму поверхности фронта кристаллизации (ПФК). При увеличении скорости вращения поверхность кристаллизации изменяется от выпуклой к вогнутой, при этом изменяется масса вытягиваемого расплава. От величины скорости вращения также зависит наличие осевого шнура по длине монокристалла и искривление формы були вплоть до «винта». Форма ПФК, наличие осевого шнура и «завинчивание кристалла» тесно связаны между собой. Выращивая ВГО с диаметром цилиндрической части 65 мм, получали винтообразную форму поверхности монокристалла, начиная со скорости вращения кристаллодержателя 8 об/мин (рис. 45). Кристаллы обладали высокой прозрачностью и не имели дефекта в центральной части. Снижая последовательно скорость вращения, определили оптимальное значение, равное 5 об/мин, что обеспечивало получение заданной формы кристалла до 65 мм, с небольшим дефектом в центральной части.

Увеличение диаметра выращиваемого кристалла до 85 мм приводит к искривлению формы при скорости вращения 5 об/мин, что объясняется нарушением гидродинамического баланса.



Рис. 45. Винтообразная форма поверхности кристалла BGO.

Достижение более плоской ПФК с целью максимального использования рабочего объема тигля приводит к получению кристаллов с искривленной поверхностью, что снижает полезный объем кристалла.

С целью изучения влияния скорости вращения кристаллодержателя на форму кристалла проведено его выращивание в виде конуса, т. е. с постепенным уменьшением диаметра при постоянной скорости вращения 8 об/мин. Винтообразная форма кристалла в головной части плавно сглаживается в центральной и переходит в ровную поверхность к хвостовой части (рис. 45).

Проведенный эксперимент наглядно доказывает зависимость геометрии выращиваемых буль от скорости вращения кристаллодержателя.

### **Изучение влияния технологических параметров на сцинтилляционные характеристики монокристаллов BGO**

Основными сцинтилляционными характеристиками монокристаллов BGO, определяющими эффективность их использования в различных областях науки и техники, являются собственное энергетическое разрешение ( $R$ ) и световыход ( $C$ ). С целью изучения влияния стехиометрии расплава шихты на световыход и собственное энергетическое разрешение, была выращена серия крупногабаритных кристаллов BGO диаметром 65 мм и длиной 270 мм. Выращивание проводили методом Чохральского из платиновых тиглей  $\varnothing$  130 мм и высотой 150 мм. В качестве шихты использовали оксид висмута, квалификации «ОСЧ 13-3» и оксид германия (ТУ 48-4-545-90). Механически гомогенизированную смесь оксидов ( $Be_2O_3$ ,  $GeO_2$ ) наплавляли в платиновый тигель и вели выращивание при скоростях 1.0–3.0 мм/ч. Из выращенных кристаллов, из

головной и хвостовой зон вырезали цилиндрические пластины, перпендикулярные направлению роста, из которых изготавливали образцы размерами  $20 \times 20 \times 5$  мм с полированной одной из плоскостей и матированными остальными плоскостями. Световыход и энергетическое разрешение измеряли по стандартной методике при возбуждении  $\gamma$ -квантами с энергией 662 кэВ (источник  $^{137}\text{Cs}$ ).

В табл. 10 представлены экспериментальные зависимости сцинтилляционных характеристик кристаллов ВГО от стехиометрического состава шихты и условий выращивания.

При рассмотрении влияния стехиометрии между оксидами висмута и германия в исходной шихте, очевидна следующая тенденция: при увеличении оксида германия с 1.5 до 3 сверх стехиометрически необходимого количества величина  $R$  кристаллов ВГО улучшается с 22–20 % до 15–19 %.

Из представленных результатов видно, что сцинтилляционные параметры кристаллов ВГО зависят не только от стехиометрического состава шихты, но и от многих технологических параметров: диаметра и длины кристалла, формы кристалла, скорости выращивания, положения тигля относительно индуктора, числа кристаллизаций.

Если сравнивать результаты циклов № 257, 259, 209, то очевидна следующая закономерность: с увеличением значения положения тигля относительно индуктора (с +25 мм до +50 мм) собственное энергетическое разрешение кристаллов улучшается в среднем с 25 % до 17 %, что связано с улучшением качества кристаллов. То есть режим наибольшего нагрева донной части тигля является наиболее благоприятным с точки зрения уменьшения выпуклости фронта кристаллизации. Это способствует поступлению горячих потоков расплава от дна к центру выпуклого в расплав фронта кристаллизации, в результате чего он выпрямляется, уменьшается его площадь, а следовательно и захват неконтролируемых примесей, влияющих на сцинтилляционные характеристики кристаллов.

Также интересно отметить, что энергетическое разрешение образцов ВГО, вырезанных из головной части кристаллов, выращенных в форме обратного конуса, лучше, чем из хвостовой (образцы № 257 и № 259). Это связано, очевидно, с увеличением концентрации примесей в хвостовой части кристалла.

Если выращивать кристаллы с постоянным диаметром, то энергетическое разрешение практически остается постоянным по длине були (образцы № 258, 263, 264, 260).

Несомненно также, что двойная перекристаллизация (циклы № 209 и № 263) способствует улучшению энергетического разре-

Таблица 10

Зависимость световыхода и собственного энергетического разрешения кристаллов ВГО от технологических параметров

Положение тигля, мм	№ кристаллизации	Избыток в шихте GeO <sub>2</sub> , %	Скорость роста, мм/ч	№ образца	C, %	R <sub>a</sub> , %	R <sub>c</sub> , %	Форма кристалла
+25	1	3	1.9	272.1.1	10.0	23.0	17.6	Цилиндр Ø 65 мм
				272.1.2	7.8	24.4	17.7	
				272.1.3	10.6	21.0	15.4	
				272.1.4	10.4	22.8	17.6	
				272.2.1	9.9	22.6	17.1	
				272.2.2	10.2	21.6	16.0	
				272.2.3	8.5	24.8	18.9	
				272.2.4	9.9	22.1	16.3	
+50	2	2	1.9	209.1.1	10.0	23.0	17.6	Конус
				209.1.2	7.8	24.4	17.7	
+20	1	2	1.9	257.1.1	11.8	24.4	20.2	Конус
				257.1.2	10.2	25.0	20.3	
				257.1.3	11.2	24.8	20.5	
				257.2.1	9.6	34.7	30.8	
+25	1	2	0.99	258.1.1	11.6	22.7	18.1	Цилиндр Ø 65 мм
				258.1.2	9.5	23.4	17.8	
				258.2.1	11.0	23.6	18.9	
				258.2.2	10.3	24.1	19.2	
+30	1	2	1.9	259.1.1	10.2	21.6	15.8	Конус
				259.1.2	11.5	22.2	17.4	
				259.1.3	11.3	21.7	16.7	
				259.2.1	10.0	25.7	21.1	
				259.2.2	9.6	26.9	22.3	
+30	1	2	0.99	260.1.1	12.4	21.6	17.0	Цилиндр Ø 65 мм
				260.1.2	7.8	27.3	21.6	
				260.1.3	11.6	23.8	19.5	
				260.2.1	10.9	22.4	17.4	
+30	1	2	1.9	261.1.1	10.9	30.3	26.8	Конус
				261.1.2	7.9	31.6	26.9	
				261.1.3	11.2	27.8	24.1	
				261.2.0	10.9	22.2	17.2	

Таблица 10 (окончание)

Положение тигля, мм	№ кристаллизации	Избыток в шихте $\text{GeO}_2$ , %	Скорость роста, мм/ч	№ образца	C, %	$R_d$ , %	$R_c$ , %	Форма кристалла
+30	остатки из цикла № 260	шихта с 2.0 % $\text{Bi}_2\text{O}_3$		262.1.1	10.3	27.4	23.2	Конус
				262.1.2	10.5	27.1	22.9	
				262.1.3	10.4	22.6	17.3	
				262.1.4	10.5	21.6	16.1	
				262.2.1	8.7	26.8	21.6	
				262.2.2	10.6	24.8	20.4	
+30	2 из монокристаллической шихты		0.99	263.1.1	12.2	21.1	16.3	Цилиндр $\varnothing$ 65 мм
				263.1.2	11.4	22.4	17.6	
				263.1.3	11.3	22.5	17.6	
				263.1.4	11.4	20.5	15.2	
				263.2.2	12.3	20.7	15.8	
				263.2.3	11.7	23.1	18.6	
+30	1	2.5	0.99	264.1.1	8.5	24.8	19.0	Цилиндр $\varnothing$ 65 мм
				264.1.2	10.9	22.9	18.0	
				264.1.3	10.2	21.6	15.8	
				264.1.4	10.9	22.3	17.2	
				264.2.1	10.4	23.2	18.1	
				264.2.2	9.7	23.5	18.1	
+30	1	1.5	1.9	267.1.1	9.7	26.9	22.3	Конус
				267.1.2	9.4	29.3	25.0	
				267.1.3	8.9	25.5	20.1	
				267.1.4	8.0	28.2	22.8	
				267.2.1	10.7	23.4	18.5	
				267.2.2	10.0	23.0	17.7	

шения кристаллических элементов на 2–5 % и более. Но при этом, конечно, увеличивается и стоимость конечных изделий.

Из лучших кристаллов были изготовлены серийные образцы — секции, представляющие правильную призму с максимальными размерами 40×40×80 мм и 40×40×60 мм, которые были использованы в антикомптоновском  $\gamma$ -спектрометре с HP Ge детектором, разработанным лабораторией нейтронной физики им.

И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ г. Дубна). Антикмптоновский спектрометр на основе HP Ge детектора предназначен для прецизионных исследований спектра мгновенного  $\gamma$ -излучения, сопутствующего делению трансурановых ядер нейтронами. Спектрометр будет использоваться в экспериментах на пучке импульсного источника нейтронов ЛИФ ОИЯИ в Дубне. В этой связи ВНИИСИМСу была предоставлена уникальная возможность проверить одновременно большую партию кристаллов ВГО в реально работающем спектрометре. В этом спектрометре монокристаллы ВГО будут использоваться в качестве сцинтилляционных детекторов рассеянного  $\gamma$ -излучения и выполнять роль «активной» защиты германиевого детектора с целью подавления комптоновской подложки в регистрируемом им  $\gamma$ -спектре. В связи с напряженными фоновыми условиями на нейтронном пучке от конструктивного исполнения такой защиты требуется обеспечение максимальной эффективности регистрации  $\gamma$ -квантов и минимизации ее размеров. Требования, предъявляемые к секциям, были следующими: все поверхности кристаллов полируются; на гранях и вершинах кристаллов снимается фаска — 0.5 мм; разброс значений световыхода для различных секций — не более 15 %; неоднородность световыхода для одной секции — не более 5 %, энергетическое разрешение по гамма-линии  $^{137}\text{Cs}$  — не хуже 20 %.

В табл. 11 представлены сцинтилляционные параметры изготовленных образцов. Из ОИЯИ (г. Дубна) было получено заключение, что кристаллы ВГО отвечают предъявленным требованиям и в настоящее время используются в составе антикомптоновского HP Ge-ВГО спектрометре  $\gamma$ -квантов (CSS).

Являясь первым спектрометром такого рода в ОИЯИ, установка создана в Лаборатории нейтронной физики для спектроскопии  $\gamma$ -излучения, сопутствующего нейтронно-ядерным взаимодействиям, на импульсных пучках нейтронов ИБР-30-ИРЕН. На первом этапе эксплуатации CSS позволяет увеличить отношение площади фотопика к полной площади измеренного спектра ( $P/T$ ) для  $\gamma$ -квантов с энергией 1332.5 кэВ радиоактивного изотопа  $^{60}\text{Co}$  более чем в 2.5 раза, что соответствует подавлению комптоновской подложки в интервале энергий 100—200 кэВ более чем в 4 раза.

Определенный интерес представляет влияние геометрической формы кристаллических элементов на их сцинтилляционные параметры. В табл. 12 представлены результаты измерений энергетического разрешения кристаллов ВГО различной формы. Видно, что энергетическое разрешение кристаллических элементов ВГО,

Таблица 11

Кристаллические элементы для антикомптоновского HP Ge-BGO спектрометра  $\gamma$ -квантов

№	Размеры кристаллов, мм	Энергетическое разрешение	Условия выращивания $^{137}\text{Cs}$ , 662 кэВ
1	40×40×80	15.5	Из монокристаллической шихты
2	40×40×80	15.4	
3	40×40×80	15.0	
4	40×40×60	15.7	
5	40×40×60	15.2	
6	40×40×60	16.4	Из монокристаллической шихты с добавками порошкообразной шихты
7	40×40×60	16.7	
8	40×40×60	16.4	
9	40×40×60	16.3	
10	40×40×60	16.1	
11	40×40×60	16.7	
12	40×40×80	18.1	Из гомогенизированной смеси первичных оксидов висмута и германия
13	40×40×80	18.7	
14	40×40×80	17.4	
15	40×40×80	19.3	
16	40×40×60	21.9	
17	40×40×60	20.5	
18	40×40×60	17.9	
19	40×40×60	23.0	
20	40×40×60	19.7	
21	40×40×60	18.7	
22	40×40×60	17.8	

Таблица 12

Зависимость собственного энергетического разрешения кристаллических элементов BGO от их геометрической формы

Шихта	Размеры, мм (форма)	Разрешение, %
Порошкообразная с избытком 2.5 % $\text{GeO}_2$	40×40×60	17.8
	40×40×80 (со срезанной гранью)	30.5
Монокристаллическая	40×40×60	15.8
	40×40×80 (со срезанной гранью)	30.5
	40×40×80 (со срезанной гранью)	29.7
	40×40×80 (со срезанной гранью)	28.4

**Таблица 13**  
Зависимость относительного световыхода от температуры отжига

T, °C	Номера образцов			
	259.2.2	263.1.1	267.1.4	700.1
0	689	646	702	617
400	627	698	624	577
500	628	637	648	620
600	607	650	694	620
700	639	669	665	656
800	629	691	682	640
900	625	722	670	635

**Таблица 15**  
Зависимость светлоты образцов от температуры отжига

T, °C	Номера образцов			
	259.2.2	263.1.1	267.1.4	700.1
0	40	43.3	42.6	32.9
400	42.5	46	41	39.4
500	44.9	48	47.5	40.8
600	44.8	48	47.2	41.3
700	44.4	47.9	45.9	40.6
800	42.9	45.1	43.4	37.1
900	42.5	43.67	43.2	41.7

**Таблица 14**  
Зависимость энергетического разрешения ВГО от температуры отжига

T, °C	Номера образцов			
	259.2.2	263.1.1	267.1.4	700.1
0	23	21.2	21.8	22.9
400	24.6	22.3	24.3	23.8
500	23.5	22.7	20.2	23.5
600	23.3	21.9	21.27	23
700	22.5	22.5	23.7	22.1
800	22	20.8	21	20.6
900	24.4	21.7	22.8	21.8

**Таблица 16**  
Зависимость длины волны цветового тона (нм) от температуры отжига

T, °C	Номера образцов			
	259.2.2	263.1.1	267.1.4	700.1
0	484.7	477.5	479.1	480.1
400	490.9	477.5	479.4	482.5
500	486.9	477.5	479.7	478.6
600	490.9	477.5	477.5	471.9
700	490.9	480.1	479.7	482.5
800	551.2	477.5	480.1	479.2
900	590.3	561.6	551.2	510.5

изготовленных в виде прямоугольных параллелепипедов лучше, чем у их аналогов со срезанной гранью, что объясняется ухудшением светосбора последних.

Для промышленного выпуска кристаллов ВГО требуются надежные методы контроля качества кристаллов и улучшения сцинтилляционных параметров путем послеростовой обработки.

Перспективным методом воздействия на свойства кристаллов является послеростовая тепловая обработка. По литературным данным невозможно получить однозначный ответ на вопрос о влиянии тепловой обработки на световой выход и энергетическое разрешение кристалла ВГО. В этой связи нами проведено изучение влияния тепловой обработки в диапазоне температур 400–900°С

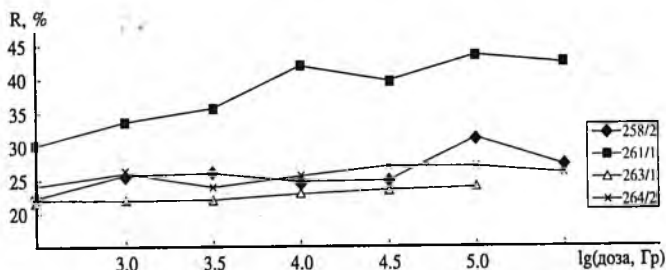


Рис. 46. Зависимость энергетического разрешения ( $R$ ) ВГО от дозы  $\gamma$ -излучения.

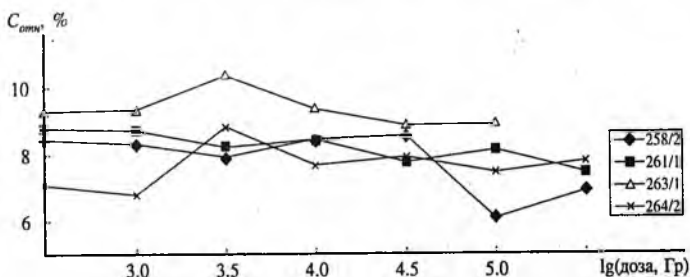
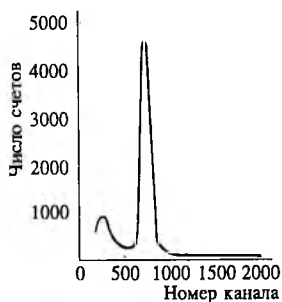


Рис. 47. Зависимость относительного световыхода ( $C_{отн}$ ) ВГО от дозы  $\gamma$ -излучения.

на сцинтилляционные параметры и колориметрические постоянные кристалла (табл. 13–16). Показано, что тепловая обработка до температуры  $900^{\circ}\text{C}$  не приводит к существенным изменениям световыхода и энергетического разрешения ВГО. Такое поведение можно объяснить высокой стабильностью кристаллов, выращенных методом Чохральского. Небольшие изменения колориметрических постоянных (светлота и длина волны цветового тона) связаны с возникновением дополнительных центров окраски и будут оказывать существенное влияние на коэффициент светосбора крупногабаритных кристаллов. Поэтому для ускоренного анализа выращенных кристаллов можно рекомендовать применение колориметрических параметров совместно с определением светопропускания кристаллов на длине волны  $450\text{ нм}$ .

Для определения радиационной стойкости проведены исследования зависимости сцинтилляционных параметров ВГО от дозы  $\gamma$ -излучения источник ( $^{60}\text{Co}$ ). Результаты представлены на рис. 46, 47. Можно отметить, что кристаллы ВГО обладают удовлетворительной радиационной прочностью. Однако кристаллы больших размеров будут обладать меньшей радиационной стойкостью, что связано не только с размерами, но и с происхождением СД, в основном, с наличием в нем неконтролируемых примесей. При определенных технологических приемах выращивания можно получать



**Рис. 48.** Распределение амплитуд импульсов от ВГО ( $\varnothing$  0.75 мм,  $H$  75 мм) для  $\gamma$ -излучения  $\text{Cs}^{137}$ .

кристаллы ВГО с гарантированной радиационной стабильностью. Предварительно можно отметить, что радиационная стойкость кристаллов будет зависеть от наличия в них примесей свинца, железа, марганца и кислорода. Кристаллы ВГО могут применяться в мощных радиационных полях без значительного изменения параметров или с последующим их восстановлением.

Из ВГО, выращенного с использованием промышленной технологии и монокристаллической шихты, были изготовлены два кристаллических элемента размерами  $\varnothing$  0.75 мм,  $H$  75 мм и  $\varnothing$  0.50 мм,  $H$  50 мм с полированными торцевыми поверхностями и матированной боковой поверхностью, световыход и собственное энергетическое разрешение которых измеряли в НИИ ядерной физики им. Д. В. Скобелыцина МГУ. На рис. 48 представлен спектр излучения монокристалла ВГО размером  $\varnothing$  0.75 мм,  $H$  75 мм. Для данного кристалла по  $\gamma$ -излучению  $^{137}\text{Cs}$  получено разрешение 15. Световой выход составил  $\geq 10\%$  от  $\text{NaI}(\text{Tl})$ . Аналогичные результаты по световому выходу и энергетическому разрешению и для элемента  $\varnothing$  0.50 мм,  $H$  50 мм, что, по-видимому, объясняется увеличением площади дефектной центральной зоны, ухудшающей сцинтилляционные параметры кристалла.

В институте физики высоких энергий (г. Протвино) было проведено сравнительное изучение сцинтилляционных параметров элементов размерами  $8.5 \times 9.8 \times 30$  мм, изготовленных из буль ВГО, выращенных во ВНИИСИМСе, и их китайских аналогов (Институт керамики, Шанхай, КНР) на предмет использования в рентгеновских сканерах компьютерной томографии (табл. 17). Исследовались следующие сцинтилляционные параметры: световыход от-

**Таблица 17**  
**Результаты измерений сцинтилляционных параметров**

Сцинтилляционные параметры	Кристалл ВГО (ВНИИСИМС)	Кристалл ВГО (Институт керамики)
Световыход относительно $\text{NaI}(\text{Tl})$ , %	7.63	7.58
Собственное энергетическое разрешение, %	18.6	19.1
Время затухания сцинтилляций, нс	392	391.1

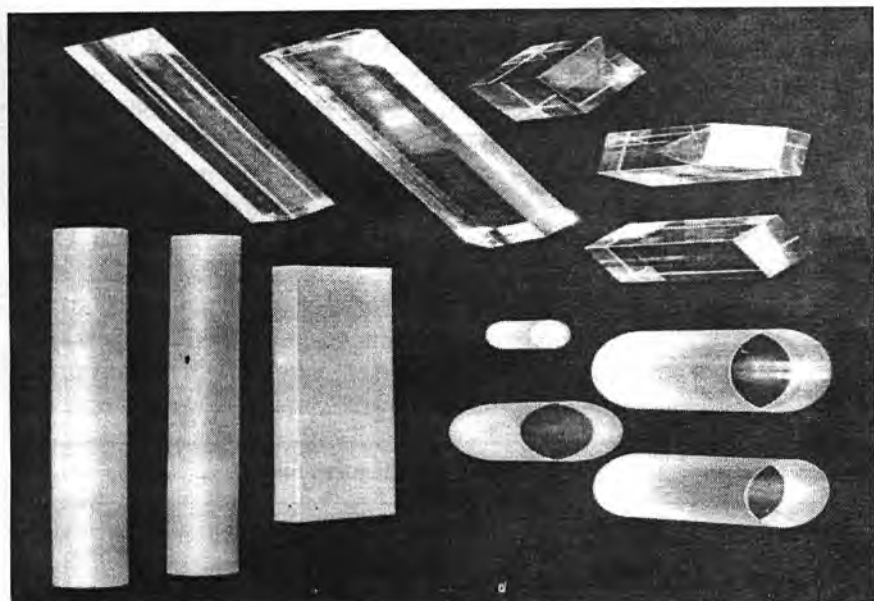


Рис. 49. Кристаллы BGO (були), выращенные на установке «Кристалл-3М».

Рис. 50. Кристаллические элементы из BGO.



**Таблица 18**  
**Прямоугольные бруски кристаллов ВГО**

Сечение, мм	Длина, мм	Сечение, мм	Длина, мм
10×10	400	35×35	250
15×15	400	40×40	250
20×20	400	45×45	200
25×25	350	50×50	150
30×30	300	55×55	120
		60×60	100

**Таблица 19**  
**Цилиндрические кристаллы ВГО**

Диаметр, мм	Длина, мм	Диаметр, мм	Длина, мм
20	200	60	270
25	400	65	250
30	400	65	250
35	400	75	220
40	400	80	150
45	350	85	120
50	300	90	100
55	280		

носителем NaI(Tl), собственное энергетическое разрешение и время затухания сцинтилляций. Измерения проводили относительно кристалла NaI(Tl) Ø 20 мм,  $H$  10 мм с использованием RSS метода (источник  $^{137}\text{Cs}$ ), который позволяет измерить время затухания сцинтилляций в соответствии со световыходом для короткого времени (в 50 раз быстрее, чем для стандартного «start-stop» метода). Предложенный метод позволяет измерить световыход образцов ВГО с точностью 0.3 %.

Как видно из табл. 17, кристаллические элементы из ВГО, выращенные и изготовленные во ВНИИСИМС несколько превосходят по сцинтилляционным параметрам китайские аналоги.

В результате сотрудничества с различными научно-исследовательскими организациями и заказчиками как внутри России, так и за рубежом, и выполнения научных исследований на реально используемых кристаллических элементах ВНИИСИМС в настоящее время может предложить и изготовить широкую номенклатуру изделий из ВГО. На рис. 49 и 50 представлена продукция из

ВГО как в виде исходного сырья (були различной длины и диаметра), так и в виде готовых кристаллических элементов для различных областей науки и техники. Используя технологические возможности ростовых установок «Кристалл-3М», ВНИИСИМС может выращивать монокристаллическое сырье ВГО как в виде цилиндра, так и в виде «обратного конуса». Выращивание були ВГО в виде обратного конуса позволяет максимально использовать рабочий объем тигля и изготавливать кристаллические элементы более сложной конфигурации.

В табл. 18, 19 приведены типоразмеры кристаллических элементов из ВГО, которые может выпускать сегодня ВНИИСИМС, для детектирующей аппаратуры различного назначения.

## Глава 4 СИНТЕТИЧЕСКИЕ СЛЮДЫ

УДК 548.5+679.8

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛЮД

*В. П. Голенко, Е. В. Полянский, В. Г. Яроцкий*

По типу кристаллической структуры слюды относятся к слоистым алюмосиликатам, для которых характерно чередование двумерных сеток кремнекислородных тетраэдров с двумерными сетками алюмомагниевого октаэдров с образованием плоских слоев непрерывной протяженности. Типовую кристаллохимическую формулу слюд принято представлять в виде  $X_{1-2}Y_{2-3}Z_4O_{10}(OH, F)_2$ , где X — крупные одно- или двухзарядные катионы межслоевого пространства с ионным радиусом 0.15—0.16 нм; Y — катионы октаэдрической сетки с ионным радиусом 0.06—0.09 нм; Z — катионы тетраэдрической сетки с ионным радиусом 0.03—0.05 нм. Таким образом, изоморфное замещение может происходить в четырех кристаллографических позициях структуры слюды.

В синтетических слюдах возможность и полнота изоморфного замещения существенно зависят от метода синтеза [1]. Так, гидротермальный синтез позволяет получать не только гидроксил-аналоги природных слюд, но и слюды, не встречающиеся в природе, например, железистый тетракремниевый биотит, флогопиты с замещением магния никелем, а алюминия — галлием. Твердофазовым методом синтезирован фтормусковит, марганцевый, железистый, кобальтовый и никелевый фторфлогопиты и их твердые растворы с калиевым фторфлогопитом, а также борные аналоги никелевого и марганцевого фторфлогопитов. Ни один из перечисленных конечных членов изоморфнозамещенных слюд не может быть синтезирован из расплава из-за их диссоциации при температуре плавления с образованием соответствующих ортосиликатов. Методом реакции в твердой фазе синтезированы также слюды с замещениями в тетраэдрической сетке — борный, двойной железистый, галлиевый и германиевый фторфлогопиты [1].

При пирогеинном синтезе степень изоморфизма и его пределы значительно ограничены по сравнению с методами гидротермального синтеза и твердофазового спекания. В результате изоморфного замещения в межслоевом пространстве пирогеинным синтезом были получены семь новых составов синтетических слюд — натриевый, калиевый, рубидиевый, цезиевый, кальциевый, строн-

циевый и бариевый фторфлогопиты. Установлена возможность синтеза из расплава ряда тетракремниевых слюд: калиевой, рубидиевой, цезиевой, литийсодержащих слюд, которые по структуре и свойствам являются аналогами тениолитов [1]. Магний изоморфно не замещается цинком, кадмием и медью. Установлено частичное замещение магния марганцем до 0.75, железом — 1.10, кобальтом — 0.40 и никелем — 0.78 молей на формульную единицу. Марганец и кобальт в бариевом фторфлогопите замещают магний полностью, железо — на 2.10, а никель и литий — на 0.75 и 1.0 молей на формульную единицу соответственно. В синтетическом тениолите магний может быть замещен марганцем до 1.0 моля на формульную единицу, железом — до 0.53, кобальтом — до 0.60, никелем — до 0.22 молей [1]. Пределы изоморфного замещения снижаются вследствие того, что в тениолите, в отличие от флогопита, один из трех катионов магния замещен литием.

В тетраэдрической сетке калиевого фторфлогопита возможно замещение кремния на четырехзарядный титан до 0.5 моля на формульную единицу с образованием белой титансодержащей слюды (в отличие от синих слюд, в которых трехзарядный титан частично замещает магний). Алюминий в тетраэдрах может быть полностью замещен на бор, галлий, железо и кремний. В бариевом фторфлогопите при замещении алюминия бором слюдообразование не происходит.

По морфологии синтетические слюды не отличаются от природных и обладают всеми свойственными им морфологическими особенностями: гибкостью, упругостью, весьма совершенной спайностью по (001). Слюды с изоморфным замещением в октаэдрической сетке окрашены в цвет, характерный для замещающих магний катионов. Так, цвет марганецсодержащих слюд — желтый до черного, кобальтсодержащих — розовый до фиолетового и т. п. Бариевые, калиевые и литиевые (тениолиты) синтетические слюды по морфологии отличаются друг от друга незначительно.

Синтетические фторслюды обладают уникальными свойствами, детально описанными в работе [49]. Наиболее ценным свойством является высокая нагревостойкость материала при сохранении высоких диэлектрических характеристик. Нагревостойкость зависит от состава слюды и уменьшается от бариевых слюд к калиевым и литиевым (тениолитам). Из синтетических пирогенных силикатов калиевый фторфлогопит нашел широкое применение.

Выращивание монокристаллов фторслюд является сложным и трудноуправляемым из-за ряда особенностей роста, свойств кристаллов и силикатного расплава. Кристаллохимическую основу дефектного роста составляет исключительная способность структуры

фторслюды к трансформации («выживаемость» структуры) в различных условиях кристаллизации. К неблагоприятным факторам пирогенного синтеза относятся: разложение кристаллов фторслюды при высоких температурах, летучесть, расслоение и высокая вязкость силикатного расплава. Вязкость расплава фторфлогопита при температуре кристаллизации составляет более 1.0 Па·с, отметим для сравнения, что условием получения качественных кристаллов из раствора в расплаве является вязкость, не превышающая 0.01–0.05 Па·с. К причинам, имеющим ростовой характер и приводящим к появлению дефектных кристаллов, следует отнести сильную анизотропию скоростей и механизм роста разных граней фторслюды.

Выращивание кристаллов фторслюд производят различными методами пирогенного синтеза, но если бариевые и литиевые слюды предпочтительно выращивают раствор–расплавным методом, то калиевый фторфлогопит синтезируют обычно по расплавной технологии. Следует отметить, что калиевый фторфлогопит имеет самую сложную структуру, но его производство освоено в промышленном масштабе.

### **Синтез методом твердофазовых реакций**

Твердофазовый синтез является наиболее простым в техническом исполнении при получении поликристаллических фторслюд. Исходными компонентами шихты служат различные вещества, например, могут быть использованы каолин, тальк, полевые шпаты, кварц и т. д. [1]. В качестве минерализатора используются различные фториды. Синтез проводят при значительно более низких температурах, чем из расплава, что обеспечивает экологическую безопасность производства (табл. 20).

Во ВНИИСИМСе разработана промышленная технология синтеза поликристаллической слюды типа фторфлогопита в системе КПШ–периклаз–селлаит. Наибольший выход слюды (более 95 %) получен в области составов, близких к точке стехиометрии фторфлогопита при незначительном смещении в сторону селлаита.

В ходе экспериментов получена фторслюда состава  $(K, Mg)Mg_3[(Al, Mg)Si_3O_{10}]F_2$ , в структуре которой магний входит одновременно в алюмокислый тетраэдр и в межпакетный слой, частично замещая алюминий и калий.

Калиевый полевой шпат, используемый в количестве 60–70 % от массы шихты, содержит значительную долю примесей в виде кварца, обладающего низкой реакционной способностью. Для увеличения скорости твердофазовых реакций и более полного связы-

Таблица 20

Технико-экономические показатели различных методов производства фторфлогопита

Наименование метода	Производительность, кг/ч	Энергоемкость, кВт/кг	Экологическая безопасность
Метод каменного литья	~ 50	1.0—1.5	Опасный
Спонтанная кристаллизация в тигле	1	до 10	Безопасный
Бестигельная спонтанная кристаллизация большого объема расплава	20—25	1.0—1.5	Опасный
Спонтанная кристаллизация при непрерывном плавлении шихты	15	2.5—3.5	Средней опасности
Твердофазовый синтез	15	2.5—3.0	Безопасный

вания кварца в силикатные комплексы были использованы различные фтористые соединения. Установлено, что наиболее эффективно в качестве минерализатора влияет добавка фторида алюминия в количестве до 5 %. Синтез активно протекает в течение нескольких часов при температуре 1100—1250°C. После этого печь отключают. Фактически весь температурный режим синтеза заключается в разогреве печи до температуры синтеза и ее произвольном охлаждении после отключения. Большая инерционность печи позволяет не делать выдержки при максимальной температуре.

При синтезе в больших объемах (до 0.5 м<sup>3</sup> и более) нижняя часть спека сильно уплотняется под давлением верхней части шихты. В целом продукт представляет собой пористый слой белого цвета, достаточно легко разрушаемый любым механическим способом. Количество примесей во всех частях спека не превышает 3—5 %. Они представлены селлаитом, стеклом и гумитами. Содержание примесей может быть уменьшено путем коррекции состава шихты. Полученные микрокристаллы фторфлогопита представляют собой пластинки гексагональной формы размером в поперечнике 10—500 мкм при толщине 1—10 мкм.

Разработаны технические условия ТУ 41-07-037-89 «Слюда искусственная мелкокристаллическая», распространяющиеся на слюду, предназначенную для применения в качестве компонента шликерных масс для фарфоро-фаянсовой промышленности. В соответствии с ТУ слюда выпускается в виде порошка белого цвета с крупностью частиц не более 1 мм. Химический состав слюды должен находиться в следующих пределах (%): MgO 25—32; SiO<sub>2</sub>

38—49; (K, Na)<sub>2</sub>O 7—14; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10—17; F<sup>-</sup> 6—11; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не более 0.5; TiO<sub>2</sub> не более 0.02.

### **Синтез из газовой фазы**

Кристаллизация фторфлогопита из газовой фазы изучалась Аникиным И. Н., Поротиковым А. П., Даймоном Н. и другими исследователями. Слюда кристаллизуется из паров расплава в более холодных частях тигля с образованием розетковидных друз из тонких пластинок гексагональной формы размером до 1—5 см<sup>2</sup>. Пластины обычно деформированы, имеют явно выраженное дислокационное строение. Температурный интервал кристаллизации из газовой фазы 1280—1320°C. Пары фторсиликатного расплава электропроводны и, по-видимому, перенос вещества происходит в виде комплексных ионов-фторидов и оксифторидов, как это было установлено при выращивании фторсиликатов из газовой фазы. Использование затравочных кристаллов при кристаллизации из газовой фазы оказалось невозможным из-за разложения затравок при высоких температурах.

Рост с участием газовой фазы происходит и при кристаллизации остаточного расплава, насыщенного растворенными газами и легкоплавкими фторидами. Остаточный расплав обычно оттесняется в верхнюю часть слитка, и вначале происходит кристаллизация раствор-расплавного типа, а затем по мере убывания жидкой фазы идет дорастивание образовавшихся друзообразных кристаллов из газовой фазы. Наросший сверху ажурный слой кристаллов часто отделен от основного слитка пустотами различной формы.

### **Синтез из высокотемпературных растворов**

Наилучшие результаты при синтезе литиевых фторслюд получены при использовании расплавов фторидов лития и натрия. Из раствора в расплаве этих фторидов Шмелев Г. А. спонтанной кристаллизацией вырастил ограненные и чистые кристаллы тениолита размером до 3 см и толщиной до 5 мм при скорости охлаждения 5—20°C/ч. При использовании фторида лития качество кристаллов улучшается с увеличением содержания флюса до 1:1. С дальнейшим увеличением до 1:3 слюдообразование резко ухудшается и прекращается при соотношении 1:5. Из раствора в расплаве фторида натрия возможно получение слюды из шихтовых смесей вплоть до соотношения 2:1. Дальнейшее увеличение концентрации фторида натрия приводит к затвердеванию жидкой фазы в виде стекловидного продукта.

В качестве плавней-растворителей для синтеза литиевых слюд могут быть использованы двойные эвтектические смеси фторидов, например  $MgF_2 + LiF$ ,  $MgF_2 + NaF$ ,  $LiF + CaF_2$ ,  $LiF + BaF_2$ ,  $MgF_2 + CaF_2$ . Шихтовые смеси с соотношением слюды и флюса от 1:1 до 1:8 плавятся при температуре на 150–200°C ниже, чем шихта стехиометрического состава. При введении фторидов-растворителей начальная температура кристаллизации тениолита снижается с 1180 до 960°C, уменьшаясь затем по мере увеличения содержания флюса в шихтовой смеси. Температурный интервал кристаллизации слюд расширяется с 40 до 150–200°C и более, при этом конечная температура кристаллизации снижается до 800°C. Применение плавней способствует вхождению катионов растворителя (Na, Ba, Ca) в слюду. Хотя их концентрация в растворе-расплаве велика и позволяет полностью заменить калий или магний на литий в кристаллизующемся тениолите, содержание этих элементов в слюде не превышает 1–3% (Ba — 5%), что указывает на ограниченный изоморфизм в данных условиях синтеза. Экспериментальным путем Шмелев Г. А. установил, что для получения дифференцированных и ограненных кристаллов тениолита благоприятны смеси слюдяной шихты и плавня в следующих пропорциях: для  $LiF$  3:1–1:1, для  $NaF$  и  $MgF_2 + NaF$  3:1–2:1, для  $LiF + CaF_2$ ,  $LiF + BaF_2$ ,  $MgF_2 + CaF_2$  1:1–1:3, для  $MgF_2 + LiF$  1:1–1:8. При разбавлении до указанных пределов общее количество кристаллов уменьшается, доля ограненных возрастает. Отношение габитусных размеров (толщины к длине) кристаллов слюд, синтезированных из раствора в расплаве, составляет около 1:10, для отдельных кристаллов до 1:1.

Первые опыты по синтезу фторфлогопита из раствора-расплава рассмотрены в работах Григорьева Д. П., который в качестве минерализаторов использовал фтористые, хлористые и вольфрамвокислые соединения. Монокристаллы фторфлогопита были получены Аникиным И. Н. и Ишбулатовым Р. А. при температурах ниже 1300°C из раствора слюдяной шихты в расплаве эвтектических смесей фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Наиболее перспективной является система  $MgF_2 + CaF_2$ ; кальций в кристаллы входит в незначительной степени. При более высокой температуре и применении в качестве флюса фторида магния возможно выращивание кристаллов. Проведение кристаллизации на затравку из раствора-расплава затруднено частичным разложением затравки.

Представляет интерес использование раствор-расплавной методики при получении фторфлогопита из природных слюд мусковита и флогопита. Кристаллы с размером монообласти более 1 см<sup>2</sup>

были получены Голенко В. П. и Матвеевым С. И. из составов (в %): 1) мусковит 67, фторид магния 33; 2) мусковит 50, фторид калия 26, фторид магния 24; 3) флогопит 70, фторид калия 16, фторид магния 14. Получить фторслюду из мусковита во флюсах, не содержащих магния, не удалось вследствие неустойчивости структуры фтормусковита. Присутствие магния в растворе стимулировало кристаллизацию фторфлогопита [1].

Техническая трудность получения бариевых слюд состоит в том, что температура плавления слюды состава  $\text{BaMg}_3[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]\text{F}_2$  составляет  $1485 \pm 5^\circ\text{C}$ . Это усложняет подбор материала тигля и нагревателей и контроль за кристаллизацией. Поэтому представляет интерес исследование кристаллизации бариевых слюд из раствора в расплаве низкотемпературных плавней. Наибольшей растворяющей способностью обладают расплавы эвтектических смесей:  $\text{MgF}_2 + \text{CaF}_2$ ,  $\text{KF} + \text{BaF}_2$ ,  $\text{KF} + \text{Al}_2\text{F}_3$ ; в них при  $1400^\circ\text{C}$  растворяется около 70 % слюды. На основе данных по растворимости были выбраны составы шихт для получения кристаллов слюды в режиме медленного охлаждения ( $2-3^\circ\text{C}/\text{ч}$ ) тиглей с расплавом от температуры  $1400$  для  $1100^\circ\text{C}$ . Особенность строения всех полученных слитков — наличие в них толстого придонного слоя, состоящего из мелких кристаллов слюды. Слюда является первой твердой фазой, выделяющейся в системах с растворителем при снижении температуры. Вследствие разницы плотностей бариевой слюды и расплава растворителя кристаллы слюды опускаются на дно тигля, где их рост прекращается из-за недостатка ростового материала. Мелкокристаллические образования слюды наблюдаются и на боковой поверхности слитков в виде тонких пластин с четко выраженным геометрическим отбором, в результате которого образуется несколько относительно крупных кристаллов. Лучшие кристаллы встречаются в центральной части слитка в виде единичных угловатых пластин.

Проводилось изучение кристаллизации фторслюд с шихтами типа фторфлогопита, в которых калий замещался другими элементами (Me) по схемам изовалентного  $(\text{Me}_x\text{K}_{1-x})\text{Mg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$  или гетеровалентного  $(\text{Me}_x\text{K}_{1-x})\text{Mg}_3 \cdot [\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{10}]\text{F}_2$  изоморфизма ( $x$  — коэффициент при замещающем элементе). Активность элементов (Me) к замещению калия в кристаллах слюды характеризуется коэффициентом сокристаллизации (замещения)  $k$ , равным  $(\text{Me}/\text{K})_{\text{слюда}} / (\text{Me}/\text{K})_{\text{шихта}}$ . Влияние изоморфных элементов на рост кристаллов слюды можно оценить путем сравнения величины, совершенства и выхода кристаллов в опытах с шихтой, содержащей изоморфные элементы, и «нормальным» фторфлогопитом, проведенных в одинаковых температурных условиях [1].

**Составы  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ .** Введение Na снижает температуру плавления шихты и увеличивает вязкость расплава. При замене более 10 % K на Na в расплаве происходит расслаивание, проявляющееся в зональности слюдяных слитков. При ликвации Na-содержащих расплавов верхний слой обогащен  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а нижний слой с меньшей вязкостью содержит больше MgO и соответствует наиболее слюдоносной зоне в кристаллическом слитке. Макроликвация приводит к необратимому нарушению гомогенности расплава, что ухудшает кристаллизацию слюды при замене калия на ионы меньшего размера. Активность Na к внедрению в структуру фторфлогопита и его влияние на рост кристаллов слюды зависят от соотношения Na и K в расплаве. При кристаллизации расплавов, где Na (в виде NaF) добавлялся в избытке (до 8 %) к составу калиевого фторфлогопита, Na в основном аккумулировался в примесях типа стеклофазы и  $\text{NaMgF}_3$ . Натрий интенсивно захватывается кристаллами слюды при недостатке калия в расплаве, причем в этом случае его отрицательное влияние на образование кристаллов очень заметно. Для составов 0.1—0.25 моль  $\text{Na}_2\text{O}$  на 1 моль слюды слюдяные блоки образованы мелкокристаллической чешуйчатой слюдой с равномерно распределенной стеклофазой. При содержании 0.3—0.5 моль  $\text{Na}_2\text{O}$  кристаллические блоки имеют зональное строение: в верхней зоне содержатся отдельные чешуйки слюды, а в нижней, более слюдоносной зоне, мелкопластинчатая слюда чередуется с форстеритом и периклазом.

Коэффициент кристаллизации для составов с недостатком калия изменяется незначительно; при содержании калия в шихте, близком к стехиометрии, коэффициент сокристаллизации для Na уменьшается в 4—5 раз. Таким образом, введение в исходную шихту натрия в качестве элемента, дополняющего калий до стехиометрического соотношения с другими компонентами фторфлогопита, отрицательно отражается на выходе и размерах кристаллов слюды.

**Составы  $\text{CsK}_{1-x}$  и  $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}$ .** По своему воздействию на характер плавления шихты и кристаллизацию слюды Rb близок к Cs. Цезийсодержащие слюдяные шихты при плавлении в открытом тигле разлагаются с образованием поллуцита. Введение Cs в шихту снижает температуру ее плавления. При избытке Cs в количестве 3 % к стехиометрии калиевого фторфлогопита Cs аккумулируется слюдой лучше, чем K (коэффициент сокристаллизации 1.20). Замещение в таком количестве не оказывает заметного влияния на величину и форму кристаллов. При замене в расплаве половины K на Cs размеры кристаллов слюды заметно (в 3—5 раз) уменьшаются. При этом активность изоморфного вхождения цезия в слюду сни-

жается и одновременно возрастает количество цезия, концентрирующегося в виде стекловидных прослоек между пластинками слюды. Ионы рубидия, в отличие от ионов цезия, способны входить в кристаллы слюды в больших количествах (до 0.25 моль  $Rb_2O$  на 1 моль слюды), не ухудшая их роста.

**Составы  $Ca_xK_{1-x}$ .** Введение Са сверх стехиометрии калиевого фторфлогопита, а также изоморфное замещение по схеме  $Ca^{2+}Al^{3+} \rightarrow K^+Si^{4+}$  ведут к снижению температуры плавления шихты и уменьшают вязкость расплава. Для составов, соответствующих формульному коэффициенту  $x$ , равному 0.2 и более, условия роста кристаллов слюды ухудшаются из-за ликвации расплава. В чистых пластинах слюды, полученной из Са-содержащих расплавов, количество Са очень незначительно, т. е. коэффициент сокристаллизации во фторфлогопите близок к нулю. Небольшие количества Са в расплаве (1–3 %) облегчают кристаллизацию слюды в результате снижения вязкости расплава. При кристаллизации Са концентрируется в примесях, представленных стеклофазой и флюоритом.

**Составы  $Sr_xK_{1-x}$ .** Гетеровалентное замещение К на Sr приводит к снижению температуры плавления шихты и значительно увеличивает вязкость расплава. С увеличением концентрации Sr в расплаве рост кристаллов слюды затрудняется, что, по-видимому, вызвано резким увеличением вязкости расплава. Полная замена К на Sr приводит к образованию микрочешуйчатой слюды, определяемой только рентгеноспектрально. Коэффициент сокристаллизации с увеличением содержания Sr в расплаве уменьшается. Наличие стронция в слюдах увеличивает твердость и показатели преломления.

**Составы  $Ba_xK_{1-x}$ .** Барий активно замещает калий во фторфлогопите по схеме  $Ba^{2+}Al^{3+} \rightarrow K^+Si^{4+}$  и заметно влияет на температуру плавления шихты и вязкость расплава. По сравнению с кристаллами калиевого фторфлогопита кристаллы барийсодержащих слюд вырастают более толстыми, но имеют меньшие размеры в плоскости (001). Количество примесей в блоках (стеклофаза, форстерит) не превышает 5 % во всем ряду замещений К на Ва. Барийсодержащие слюды хорошо кристаллизуются в области составов с  $x < 0.5$ , образующих расплавы, имеющие меньшую вязкость, чем расплав калиевого фторфлогопита. Чисто бариевые слюдяные расплавы характеризуются большей вязкостью.

Число атомов К во фторфлогопите, которое может быть замещено Na, Са, Sr, Cs или Rb, без ухудшения условий образования и роста кристаллов слюды, колеблется от нескольких сотых долей (Na, Са) до 0.5 (Rb) формульных единиц. Наиболее легко и

полно К замещается близким по размеру ионом  $Ba^{2+}$  ( $k > 1$  во всем интервале замещений). Активность вхождения изоморфных элементов Cs (Rb), Sr и Ba зависит от их количества в расплаве, причем характер этой зависимости для разных элементов неодинаков. Для Na и Ca коэффициент сокристаллизации изменяется незначительно во всем ряду замещений. Для составов, в которых изоморфная примесь по отношению к К имеет значения коэффициента сокристаллизации меньше единицы, температура плавления ниже, чем калиевого фторфлогопита.

### **Синтез мелкокристаллической слюды из расплава**

Мелкокристаллическая слюда получается при спонтанной кристаллизации любого объема расплава при условии, что эта кристаллизация является достаточно быстрой. В настоящее время промышленностью освоено несколько методов синтеза: метод каменного литья, спонтанная кристаллизация расплава в тигле, спонтанная кристаллизация при непрерывном плавлении шихты и электродуговое плавление больших объемов шихты бестигельным методом. Сущность данных методов заключается в следующем.

Метод каменного литья был разработан Институтом проблем материаловедения и проблем литья АН УССР [1]. В качестве исходных материалов использовались: кварцевый песок, магнезит, глинозем, кремнефторид калия, периклаз и фторид магния. Процесс разработан применительно к серийным поворотным электродуговым печам с токопроводящей подиной. Расплав выливают путем опрокидывания печи. Основной недостаток метода — высокая экологическая опасность процесса, проводимого в открытых контейнерах.

Спонтанная кристаллизация слюдяного расплава в электропечах с металлическими тиглями освоена на опытном заводе ВНИИСИМСа [1]. Процесс плавления шихты и кристаллизация расплава происходят в стальных тиглях большой вместимости в герметизированном объеме печи с защитной атмосферой. Данный способ может считаться экологически чистым. Он достаточно трудоемок и низкопроизводителен, вследствие того, что кристаллизатор (тигель с нагревателем) смонтирован в единый блок, и после каждого цикла требуется его замена и практически полная переборка печи. Большая инерционность печи приводит к тому, что среднесуточная производительность не превышает 20 кг мелкокристаллической фторслюды.

Способ спонтанной кристаллизации фторслюды при непрерывном плавлении шихты разработан во ВНИИСИМСе [48]. Он по-

зволяет в достаточно широких пределах регулировать размеры слюдяных пластинок в поликристаллической отливке. Установка для синтеза представляет собой шахтную электропечь сопротивления, работающую в среде водорода или водород-аргоновой смеси. В шахте расположен двухкамерный графитовый тигель и три независимых друг от друга нагревателя, из которых один служит для прогрева, второй для плавления, а третий для регулирования выпуска расплава. В верхней камере происходит плавление непрерывно поступающей сверху через специальный загрузчик шихты, расплав которой через перепускной патрубок поступает в нижнюю камеру, где гомогенизируется и достигает необходимого перегрева. По мере заполнения нижней камеры расплав периодически сливается через патрубок, для чего закристаллизованная в нем слюда расплавляется при включении выпускного нагревателя. Регулирование размеров слюдяных пластинок в поликристаллической отливке достигается изменением количества однократно изливаемого расплава и величины его перегрева.

Способ электродугового плавления большого объема шихты без тигля широко используется в США и КНР. Особенностью его является то, что он позволяет получить большие массы поликристаллической фторслюды при минимальных затратах электроэнергии. Сущность метода заключается в совмещении принципов электродугового плавления и бестигельной технологии. Основным его преимуществом является возможность увеличения объема кристаллизующегося расплава, простота и экономичность процесса. Бестигельная печь представляет собой металлический контейнер, через дно которого пропущены графитовые электроды. Между электродами расположена замыкающая их графитовая перемычка с небольшим (по сравнению с электродами) поперечным сечением. Контейнер заполняется шихтой, после чего печь включается. Ток, проходя по перемычке, раскаляет ее, и шихта начинает плавиться. Через некоторое время образовавшийся расплав замыкает электроды. После перегорания перемычки ток идет только по расплаву, который концентрируется в нижней части печи. Объем расплава все время увеличивается за счет расплавления новых порций шихты, причем над расплавом образуется пространство, заполненное газами. Стекловидная корка, образующаяся на границе шихты и газового пространства, препятствует улетучиванию фторидов, что способствует сохранению в расплаве соотношения элементов, соответствующего стехиометрическому.

Хотя известные методы имеют свои недостатки, синтез фторслюд производится в промышленных масштабах с непрерывным совершенствованием существующих технологий. Основные техни-

ко-экономические параметры описанных способов производства сведены в табл. 20.

Производство мелкокристаллической фторслюды с низкой себестоимостью расширяет масштабы ее использования для изготовления слюдоматериалов и позволяет применять ее для таких целей, где раньше синтетическую слюду не использовали, например, при изготовлении фарфора, в производстве сварочных электродов специального назначения и т. д.

### **Синтез монокристаллов из расплава**

Расплавные методы получения кристаллов фторслюды детально изучены и используются при промышленном синтезе слюды. Они включают две большие группы способов: без применения затравки и кристаллизацию на затравку.

#### *Спонтанная кристаллизация*

Гетерогенная кристаллизация расплава массой свыше нескольких килограммов происходит в условиях заметного расслоения фторсиликатного расплава. Влияние макронеоднородности расплава на характер его кристаллизации особенно ясно проявилось при термографических исследованиях. Изучение кристаллизации расплава в герметичных тиглях при перегреве выше температуры плавления шихты (1380°C) показало, что: 1) повышение величины переохлаждения пропорционально возрастанию величины перегрева расплава; 2) с увеличением времени выдержки расплава при данном перегреве возрастает величина переохлаждения, причем при больших выдержках величина переохлаждения существенно не изменяется. Полученные данные объясняются разложением фторсиликатного расплава.

На практике использовались разные варианты синтеза: 1) равномерное охлаждение всего расплава; 2) охлаждение снизу тигля; 3) охлаждение сверху тигля. При выборе оптимальной методики охлаждения необходимо учитывать особенности структуры расплава и его кристаллизации.

При равномерном охлаждении всего расплава кристаллизация начинается со дна, а затем сверху тигля, что приводит к встречному росту кристаллов как в вертикальном направлении, так и с боковой поверхности тигля к его центру.

Общей чертой для способов синтеза фторслюды является охлаждение расплава до полной его кристаллизации. Размер выращенных кристаллов зависит от скорости охлаждения; так, при ох-

лаждении со скоростью  $1-2^{\circ}\text{C}/\text{сут}$ , можно получить пластины фторфлогопита, соизмеримые с размерами тигля. При быстром охлаждении, например, при изготовлении литых изделий из тетракремниевой фторслюды, образуется мелкозернистая слюдяная структура.

Первичное возникновение кристаллов слюды происходит на поверхности тигля и кристаллах периклаза и форстерита. Судя по мелкокристаллической текстуре роста слитка, образование новых генераций слюды происходит на протяжении всего времени существования расплава. Новые центры кристаллизации образуются как на примесях, так и на первичных кристаллах слюды. Гетерогенный и неупорядоченный характер образования кристаллических зародышей определяет появление большого числа одновременно растущих и хаотично расположенных в тигле кристаллов фторфлогопита.

Результат массовой кристаллизации в стесненных условиях роста — образование агрегата мелких кристаллов слюды, часто различным образом деформированных. Причина деформации — кристаллизационное давление на препятствие со стороны растущего кристалла. О силе этого давления можно судить по величине следов вдавливания, оставленных кристаллами на внутренних стенках стального тигля. У кристаллов в слитке отсутствуют хорошо выраженные грани, т. е. наблюдаются грануломорфный рост и индукционные поверхности со сложным рельефом. При встрече растущие кристаллы часто прорастают друг в друга.

Наличие в расплаве слоев различного химического состава и большого количества разного рода примесей приводит к выделению кристаллов фторслюды в достаточно широком температурном интервале ( $30-40^{\circ}\text{C}$ ), что характерно для кристаллизации из раствор-расплавных систем. С этой точки зрения многокомпонентный расплав фторфлогопита — это раствор сложного состава, содержащий растворенные примеси.

Из-за склонности слюдяного расплава к переохлаждению при небольших температурных перепадах кристаллизация может начаться одновременно в значительном по толщине слое расплава, чему способствует также неоднородность химического состава расплава.

Способу кристаллизации фторфлогопита при медленном охлаждении всего расплава присущ ряд существенных недостатков, которые обуславливают спонтанность процесса и, как следствие, низкую воспроизводимость результатов: 1) большое и нерегулируемое количество центров кристаллизации; 2) вогнутый фронт кристаллизации, определяющий направление роста с периферии

расплава к его центру; 3) вынужденный характер кристаллизации из-за несоответствия скорости отвода тепла условиям роста монокристаллов.

### *Направленная кристаллизация*

Наличие условий направленного роста кристаллов из ограниченного числа центров кристаллизации при выпуклой изотермической поверхности и отводе тепла, обеспечивающем рост монокристаллов с постоянной скоростью, позволяет повысить управляемость процессом, увеличить размеры кристаллов. Направленная кристаллизация может осуществляться с помощью устройств для локального и направленного отвода тепла — холодильников. Расчеты показывают, что на начальной стадии зарождения и роста кристаллов необходимо управлять очень малыми количествами теплоты.

Малая эффективность использования холодильника объясняется трудностью обеспечения направленного теплоотвода в большом объеме расплава, содержащем потенциальные центры кристаллизации в виде многочисленных кристаллов форстерита и периклаза. Вследствие высокой теплопроводности материала тигля происходит теплоотвод не только с поверхности расплава, примыкающей к холодильнику, но и из его соседних слоев. При зарастании поверхности холодильника кристаллами (с низкой теплопроводностью) увеличивается доля теплоотвода через металл тигля, и кристаллизация приобретает спонтанный характер.

### *Зонная плавка*

Метод вертикальной зонной плавки позволил получить длинномерные кристаллы фторфлогопита без использования затравки. Применялась оригинальная электропечь с защитной водородной средой, через вертикальную шахту которой протягивался молибденовый трубчатый контейнер. Выступающие из электропечи через водоохлаждаемые резиновые уплотнения концы контейнера жестко фиксировались металлической рамкой, которая в свою очередь была прикреплена к механическому подъемнику. Контейнер набивался шихтой фторфлогопита и протягивался через высокотемпературную зону (1400—1450°C) снизу вверх с постоянной скоростью. В качестве шихты использовались: смесь химреактивов, расплавленная шихта, некондиционные кристаллы слюды.

Кристаллы фторфлогопита обладают сильной анизотропией скоростей роста по разным направлениям. При спонтанном зарож-

дении слоистых кристаллов слюды в трубчатом контейнере быстрее растут кристаллы, ориентированные плоскостью спайности в направлении градиента температуры. Отмечено, что зона геометрического отбора зародышей кристаллов составляет по высоте 7—10 диаметров тигля. При протягивании происходит одновременное плавление шихты и кристаллизация расплава. Растущий сверху кристалл экранирует расплав и не допускает улетучивания компонентов, что повышает однородность расплава. В зависимости от дисперсности шихты заполнение контейнера составляет 60—95 % от объема. При кристаллизации в контейнере, частично заполненном расплавом (в зоне расплава), вырастает кристалл, занимающий лишь часть пространства над расплавом. Поэтому газы из расплава выделяются в пустоты между кристаллами и не захватываются последними в виде газовых пузырей. Самое высокое качество имеют кристаллы, полученные с максимальным заполнением тигля посредством некондиционных пластин слюды. Оптимальная скорость протяжки составляет около 1 мм/ч, при более высокой скорости увеличивается количество газовых включений.

Длинномерные кристаллы фторфлогопита образуются в виде кристалла-книжки, хорошо расщепляемого по плоскостям спайности. Впервые получены кристаллы длиной до 50 см. Слюда, выращенная с применением шихты некондиционных кристаллов, обладает большей трещиноватостью, что связано, по-видимому, с дефицитом фтора в ее составе. Основные физические характеристики кристаллов фторфлогопита, выращенных зонной плавкой, соответствуют свойствам слюды, полученной при спонтанной кристаллизации.

### *Кристаллизация на затравку*

При выращивании фторслюды на затравочные кристаллы используют монокристаллы, полученные методом спонтанной кристаллизации. В результате многочисленных экспериментов было определено, что наиболее приемлемым является метод Бриджмена—Стокбаргера, при скорости опускания тигля 0.5—1 мм/ч и менее.

Например, Пеньди Х. и др. вырастили на затравках пластины фторфлогопита размером более 100×100×10 мм при скоростях роста  $(3-10) \cdot 10^{-5}$  мм/с при максимальной температуре 1500°С. На качество выращенных кристаллов влияют состав и методы подготовки шихты, материал тигля, форма фронта кристаллизации, характер температурного поля в кристаллизаторе и другие факторы. При кристаллизации слюды разными исследователями в качестве материала тигля применялись платина, графит, различ-

ная керамика. Лучшим материалом показала себя платина. Но, учитывая перспективу использования метода кристаллизации слюды на затравку в промышленном масштабе, применение платины было признано нерациональным. Был испытан и показал хорошие результаты в качестве материала тигля молибден.

Процесс кристаллизации слюды на затравке из расплава эффективен только в случае получения качественных кристаллов во всем объеме закристаллизованного слитка. В связи с этим к составу шихты предъявляются более жесткие требования, чем при спонтанном способе. В качестве исходной шихты применяли смеси, приготовленные из природных компонентов (калиевый полевой шпат, периклаз, кварцевый песок) и химических реактивов (см. табл. 21).

Кристаллы слюды, полученные на шихтах из природных компонентов и химических реактивов, — мутные, содержат большое количество примесей. Из-за дефектов роста кристаллы слюды плохо расщепляются на отдельные пластинки, нередко наблюдается ячеичный рост. Кристаллы в процессе роста захватывают большое количество включений, становятся хрупкими, теряют прозрачность.

Наиболее совершенные кристаллы слюды получены в случае применения шихты из мелкокристаллической слюды. Кристаллы слюды прозрачны и легко расщепляются по спайности. Качественные кристаллы в экспериментах получены из гомогенного расплава стехиометрического состава, с целью создания которого прово-

**Таблица 21**  
**Содержание компонентов в шихтах различных составов**

Компоненты	Составы шихты, моль (%)				
	I	II	III	IV	V
SiO <sub>2</sub>	3.0 (40.66)	—	1.67 (26.20)	3.0 (40.85)	3.0 (42.79)
MgO	2.0 (18.19)	2.0 (19.14)	3.0 (28.64)	2.5 (22.84)	3.0 (28.70)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 (11.50)	—	0.33 (9.06)	0.5 (11.55)	0.33 (8.07)
MgF <sub>2</sub>	1.0 (14.06)	1.0 (14.79)	—	0.5 (7.06)	—
K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	—	—	—	—	0.33 (20.44)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5 (15.59)	—	—	—	—
KHF <sub>2</sub>	—	—	—	1.0 (17.70)	—
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	—	—	0.33 (21.26)	—	—
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	—	1.0 (66.07)	0.33 (14.84)	—	—

дили предварительное сплавление по форме тигля. Шихта плавилась при 1400–1410°C, затем охлаждалась до 1200°C, при этом тигель опускался в печи с температурным градиентом (10–20°C/см) со скоростью 4–3 мм/ч, затем тигель возвращался в горячую зону таким образом, чтобы оставить в нижней части образовавшиеся кристаллы слюды как затравочные, и проводилось опускание с меньшей скоростью (2 мм/ч). Образовавшиеся кристаллы слюды имели определенную направленность вдоль оси тигля и заполняли весь его объем. Основная масса примесей отеснялась в верхнюю часть слитка. Чистую часть слитка помещали в кристаллизационный тигель с затравкой и проводили кристаллизацию методом Бриджмена–Стокбаргера.

Источником газовых включений являются продукты разрушения затравочного кристалла при его соприкосновении с расплавом, поскольку фторфлогопит разлагается уже при температуре 1100°C. Бездефектный рост кристалла на дефектную затравку невозможен. Выделившаяся газовая фаза частично остается на границе раздела расплав–кристалл, экранируя фронт кристаллизации.

В момент соприкосновения затравки с расплавом вокруг нее взрывообразно возникает огромное число пузырьков газа. Если пластинку слюды оставить на некоторое время в контакте с расплавом, обеспечив через нее интенсивный теплоотвод, чтобы избежать расплавления, то процесс газоотделения затихает и прекращается. Извлеченная пластинка в части, контактировавшей с расплавом, представляет собой агломерат стеклофазы, форстерита и селлаита.

Установлены следующие температурные условия для выращивания качественных кристаллов фторфлогопита: а) отсутствие радиальных градиентов в расплаве; б) равномерное возрастание температуры расплава по направлению вверх от затравки с градиентом 10–20°C/см; с увеличением температуры расплава по высоте уменьшается его вязкость, и газовая фаза, образующаяся на фронте кристаллизации, поднимается в верхнюю часть тигля.

Устойчивый нарост фторфлогопита на затравку наблюдается при перегреве расплава до 1500°C, при больших температурах состав расплава изменяется настолько, что рост кристалла прекращается. С увеличением перегрева в расплаве несколько уменьшается количество фтора и (как следствие) возрастает доля основных компонентов. Изменения состава расплава вместе с температурными условиями позволяют ионам магния частично занимать позиции в межслоевом промежутке, что приводит к нарушению структуры слюды. В октаэдрах кристаллической решетки несколь-

ко увеличивается количество ионов алюминия. Эти изменения характерны для водородной атмосферы при температурах расплава до 1470°C. В атмосфере аргона перегрев до 1500°C не сказывается на составе кристаллов фторфлогопита. Следовательно, верхняя граница температуры расплава при выращивании фторфлогопита методом Стокбаргера лежит в пределах 1450°C для восстановительной атмосферы в кристаллизаторе и 1500°C — для инертной атмосферы.

Нарост фторслюды на затравку происходит практически только в плоскости спайности, т. е. наблюдается двумерный рост. Поэтому с точки зрения формы тигля оптимальным является использование тигля прямоугольного поперечного сечения.

Промышленная технология синтеза фторфлогопита основана на методе спонтанной кристаллизации расплава шихты стехиометрического состава. Синтез производят в электропечах сопротивления с защитной газовой средой. Применение стальных тиглей для расплава позволяет проводить кристаллизацию больших масс фторслюды. Фторфлогопит образуется в виде поликристаллических слитков, образованных кристаллами различного размера. В процессе разделки слитков извлекаются монокристалльные участки, которые расщепляют для получения кондиционных пластин слюды.

УДК 548.5+621.315.613

## **ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРФЛОГОПИТА ИЗ РАСПЛАВОВ**

*О. В. Репина*

Синтез фторфлогопита ( $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ) спонтанным методом представляет совокупность физико-химических процессов, включающих в себя плавление, диффузию, химические реакции, кристаллизацию и т. п. Механизм и очередность протекания каждого из них определяет структуру и состав расплава, природу межчастичных взаимодействий, порядок выделения фаз, условия зародышеобразования и, в конечном итоге, качество фторфлогопита. Многокомпонентность исходной шихты общей формулы — калиевый полевой шпат ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), периклаз ( $\text{MgO}$ ), селлаит ( $\text{MgF}_2$ ) — обуславливает сложность химического состава. Известно, что простые силикатные расплавы содержат катионы и комплексные

кремнекислородные анионы, способные создавать линейные или разветвленные цепи тетраэдров  $\text{SiO}_4$  [50]. При введении фтора в силикатные расплавы идет образование связи  $\text{Me}-\text{F}$  (в основных расплавах) или  $\text{Si}-\text{F}$  (в кислых) [50, 51]. Трудно регулируемое содержание кислорода, склонность слюд к изоморфизму создают дополнительные трудности при исследовании механизма образования фторфлогопита. Наблюдаемые на практике в слитках синтетической слюды примеси включают в себя ряд соединений: от окислов ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), силикатов ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), фторидов ( $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KF}$ ) до сложных солей ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$ ) и др., а также стекловидную фазу. От условий и последовательности образования этих продуктов зависит механизм слюдообразования.

Известные правила последовательности выделения кристаллических фаз для высокотемпературных многокомпонентных расплавов не подходят. Закон Ферсмана о соответствии последовательности порядку понижения энергии решеток справедлив для процессов, идущих без промежуточных стадий. Нарушения закона Фогта, ряда Боуэна, правила Оствальда для сложных силикатов можно объяснить влиянием структурных и кинетических факторов при кристаллизации расплавов: образованием кластеров, наличием промежуточных соединений, изменением характеристик раздела фаз, наличием газообразных выделений. Ряд исследователей, по данным [52], — Хач, Хамфри, Аллей, Шел — определили форстерит как первоначальную фазу, выделяющуюся из фторфлогопитового расплава, другие экспериментаторы — Валькенбурд, Пик — нашли, что в нестехиометричной шихте фторфлогопит представляет первично выделившуюся кристаллическую фазу. При оптическом анализе шлифов слюды Мацусита и Судзуки обнаружили выделение мелких частиц шпинели и форстерита до образования слюды в шихтах с добавками элементов группы железа ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ), причем шпинель играет роль зародышей слюды и лимитирует слюдообразование. По мнению Шена Ф., исследовавшего кристаллизацию шихт из окислов с добавками  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , слюда «вырастает» из промежуточной псевдокристаллической фазы, максимальная степень превращения по фазе слюды достигает 82 % при 1273 К.

По данным Нака Н., Сигэхару Н., Токити Н., при кристаллизации расплава из слюды с различными добавками первично образующуюся фазу представляет фторфлогопит, образование хондродита авторы объясняют степенью переохлаждения. По мнению авторов [52], гумитовый минерал, возможно хондродит, служит первой фазой, появляющейся при нагревании стекла фторфлогопито-

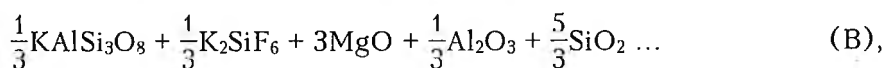
вого состава. Бобр-Сергеев А. А. в своих исследованиях по кристаллизации в графитовых и платиновых тиглях отмечает, что вначале «выпадают сравнительно простые в структурном отношении минералы»: форстерит, силлиманит, шпинель и др., лишь затем начинается кристаллизоваться слюда совместно с тремолитом, иногда — трехкальциевым алюминатом.

Аникин И. Н. в одной из своих работ сообщал, что при охлаждении двухфазовых расплавов первыми образуются слюды и простые силикаты (нефелин, кальсилит), в других исследованиях им показано первичное образование тугоплавких фаз: периклаза, форстерита, норбергита до выделения слюды при перегреве расплава. При изучении продуктов кристаллизации промышленных блоков Смирновой С. А. предложена схема выделения минералов: 1-я стадия (температура 1673 К) — форстерит, периклаз; 2-я стадия (1603—1648 К) — фторфлогопит; 3-я стадия (1603—1033 К) — норбергит, хондродит, нейборит, селлаит, форстерит. Она отмечает, что периклаз и форстерит расположены в придонной части блоков продукта, их образование происходит из-за перегрева расплава.

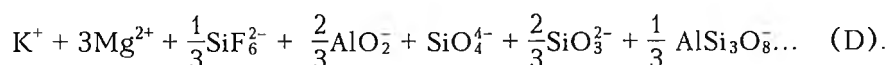
Многообразие и противоречивость результатов многолетних исследований происходят из-за: а) различия химического состава шихт и тиглей; б) громадной трудности поддержания нулевых потерь летучих компонентов при температурах 1623—1693 К (опыты проводились в открытых или плохо герметизированных тиглях); в) высокой степени возможного переохлаждения.

Термодинамическое исследование реакций, происходящих в шихтах, позволяет преодолеть эти сложности и определить возможность их самопроизвольного протекания, влияния температуры и изменения соотношения компонентов на энергетику реакций и последовательность устойчивости соединений.

Расчет выполнен для шихт, составленных на основе калиевого полевого шпата:



а также для ионных составов:



Выбор ионных составов обусловлен известным фактом о ионно-молекулярном составе силикатных расплавов [50, 53], а также тем, что ионы в схемах (С), (D) максимально приближены к недиссоциированному исходному составу и несут в себе структуру выделяющихся твердых фаз. Для правомочности сопоставления результатов расчет проведен в пределах каждой серии возможных реакций при постоянном соотношении исходных компонентов. Продукты реакции представляют наблюдаемые на практике соединения: фторфлогопит, норберит ( $Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$ ), хондродит ( $2Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$ ), форстерит ( $Mg_2SiO_4$ ), селлаит ( $MgF_2$ ), шпинель ( $MgAl_2O_4$ ), калиевый нейборит ( $KMgF_3$ ), силлиманит ( $Al_2SiO_5$ ), лейцит ( $KAlSi_2O_6$ ), кварц ( $SiO_2$ ), KF,  $SiF_4$ .

Расчет изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G_T^0$ ) реакций проведен по уравнениям:

$$\Delta G_T^0 = \Sigma \Delta G_{T \text{продукт}}^0 - \Sigma \Delta G_{T \text{исходн}}^0$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{T \text{реакц}}^0 - T \cdot \Delta S_{T \text{реакц}}^0 - T \cdot \Delta C_{p298} \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right).$$

При температурах фазового перехода и выше термодинамические функции всех участников реакции рассчитывались с учетом энтальпии и энтропии плавления ( $\Delta H_{n.l}^0$ ,  $\Delta S_{n.l}^0$ ):

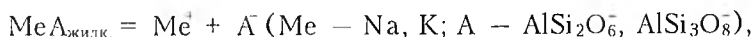
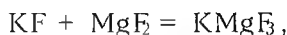
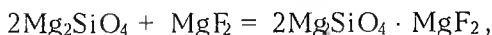
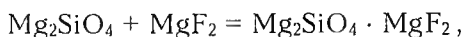
$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 - C_{p298}(T - 298) + \Delta H_{n.l}^0 + C_{p298}(T - T_{n.l}),$$

$$S_T^0 = S_{298}^0 + C_{p298} \ln(T_{n.l}/298) + \Delta S_{n.l}^0 + C_{p298}(\ln T - \ln T_{n.l}),$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 - S_{298}^0(T - 298) - C_{p298}(T_{n.l} \ln T_{n.l} - T_{n.l} - T_{n.l} \ln 298 + 298) + \Delta H_{n.l}^0 - T \cdot \Delta S_{n.l}^0 - S_{298}^0(T - T_{n.l}) - C_{p298}(T \ln T - T - T \ln T_{n.l} + T_{n.l}).$$

Необходимым условием по точности служит соблюдение разницы в величинах  $\Delta G_{298}^0$  и  $\Delta G_{298}^0$ , не превышающей  $\pm 0.5 \Sigma m$  ккал/моль ( $m$  — число компонентов реакции).

Стандартные термодинамические функции и величины фазовых переходов взяты из справочников [54—56]. Для отсутствующих значений расчет проведен по опорным уравнениям:



Результаты приведены в табл. 22.

Таблица 22

Вычисленные значения термодинамических функций

Соединение, ион	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль-град	$S_{298}^{0*}$ , Дж/моль-град
KMgF <sub>3</sub>	-1691.61	-1609.02	124.75	132.63
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> · MgF <sub>2</sub>	-3293.43	-3125.08	152.27	192.46
2Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> · MgF <sub>2</sub>	-5464.49	-5180.08	247.36	279.88
AlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-2739.10	-2569.90	97.40	90.63
AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-3644.20	-3424.47	161.50	151.88
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-1045.25	-985.62	145.90	—

$S_{298}^{0*}$  — величина, вычисленная по методике Латимера.

Для жидкого состояния солей использовали характеристики фазовых переходов для лейцита, альбита, микроклина, санидина, полешпатового стекла, родонита, клиноэстатита с последующим локальным согласованием.

Вычисленные по приведенным уравнениям значения  $S_{298}^0$  мало отличаются от значений энтропии, рассчитанных по методике Латимера, которая для фторидов обычно дает завышенные результаты.

В соответствии с результатами термодинамического расчета во всем интервале температур (298—1700 К) могут протекать реакции как с образованием фторфлогопита, так и форстерита, норбергита, хондродита, лейцита, периклаза, селлаита:  $\Delta G_T^0 < 0$ . Графики изменения потенциала Гиббса реакций с возрастанием температуры приведены на рис. 51—54. Возможность образования ряда соединений в одних условиях указывает на трудность получения мономинерального продукта. С термодинамической точки зрения синтез фторфлогопита энергетически выгоднее проводить из жидкого расплава, чем за счет твердофазового взаимодействия. Значения потенциала Гиббса реакций получения фторфлогопита при высоких температурах (выше 1200 К) значительно ниже, чем при более низких температурах. Для недиссоциированных компонентов величина  $\Delta G_T^0$  реакции получения фторфлогопита возрастает с ростом температуры до 1400 К, затем  $\Delta G_T^0$  резко снижается. Таким образом, повышение температуры выше 1400 К для получения фторфлогопита улучшает условия его образования. Лейцит, периклаз, селлаит образуются совместно с гумитовыми минералами

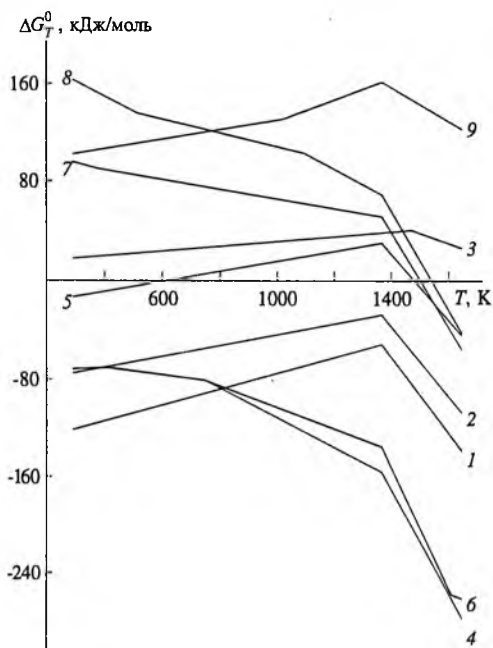
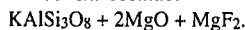


Рис. 51. Зависимость  $\Delta G_T^0 = f(T)$ .

Исходный состав:



Продукты реакций:

- 1 —  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ;
- 2 —  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ;
- 3 —  $\frac{2}{3}\text{KMgF}_3 + 2\text{SiO}_2 + \frac{1}{3}\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ;
- 4 —  $0.5(2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2) + \text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ;
- 5 —  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2$ ;
- 6 —  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2 + \text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ;
- 7 —  $0.5\text{SiF}_4 + 0.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 0.5\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 1.25\text{SiO}_2$ ;
- 8 —  $\text{KF} + 1.25\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 0.5\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 1.25\text{SiO}_2$ ;
- 9 —  $0.5\text{AlF}_3 + 0.5\text{KF} + 1.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

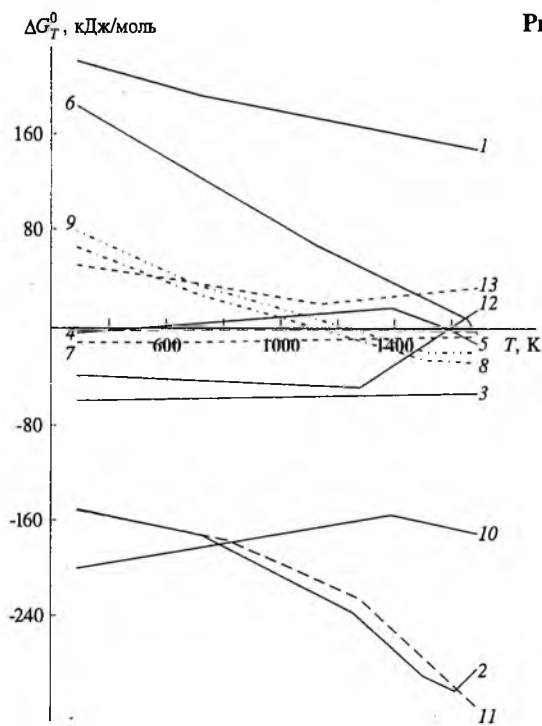
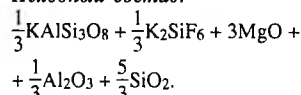


Рис. 52. Зависимость  $\Delta G_T^0 = f(T)$ .

Исходный состав:



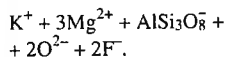
Продукты реакций:

- 1 —  $\frac{1}{6}\text{KAlSi}_2\text{O}_6 + 0.5\text{AlF}_3 + 0.5\text{KF}$ ;
- 2 —  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2 + \text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ;
- 3 —  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ;
- 4 —  $0.5\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ;
- 5 —  $\frac{1}{3}\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ;
- 6 —  $\frac{2}{3}\text{KF} + \frac{1}{3}\text{SiF}_4$ ;
- 7 —  $\frac{1}{3}\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ;
- 8 —  $\frac{1}{3}\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \frac{2}{3}\text{MgF}_2 + \frac{2}{3}\text{KF}$ ;
- 9 —  $\frac{2}{3}\text{KF} + \frac{2}{3}\text{MgF}_2 + \frac{1}{6}\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ;
- 10 —  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ;
- 11 —  $0.5(2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2) + 0.5\text{MgF}_2 + \text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ;
- 12 —  $\frac{2}{3}\text{KMgF}_3$ ;
- 13 —  $\frac{2}{3}\text{KF} + \frac{1}{3}\text{SiF}_4$ .

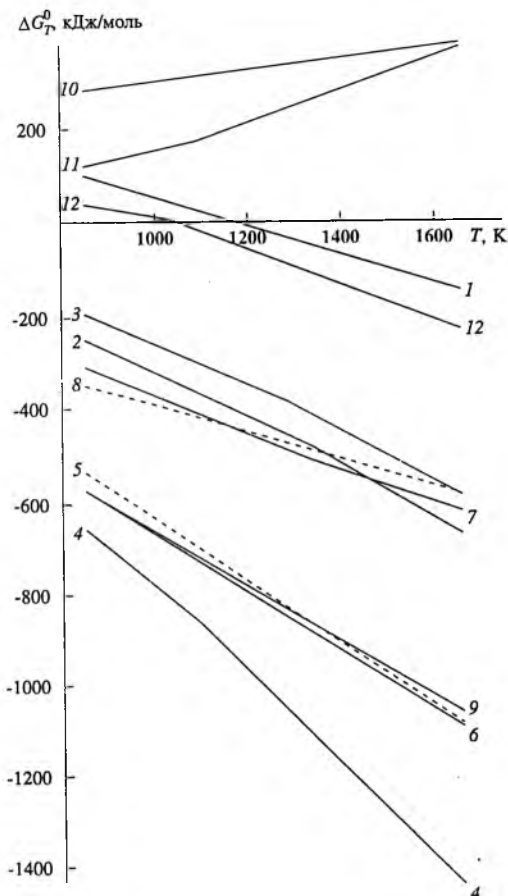
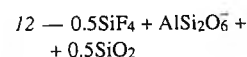
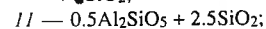
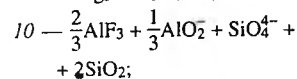
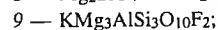
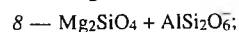
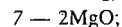
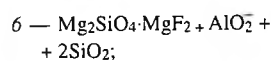
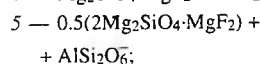
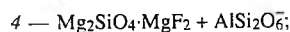
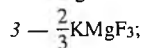
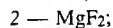
Рис. 53.

Зависимость  $\Delta G_T^0 = f(T)$ .

Исходный состав:



Продукты реакций:



и форстеритом. Накопление первых в расплаве может привести к его ликвации. Реакции с выделением  $\text{AlF}_3$  происходить не могут ( $\Delta G_T^0 > 0$ ). Ряды термодинамической устойчивости соединений при различных температурах и соотношениях компонентов указывают в области твердофазового взаимодействия (298–873 К) на максимальную термодинамическую устойчивость фторфлогопита, затем хондродита, норбергита и форстерита. Пример приведен в табл. 23, 24. В области температур образования и существования жидкой фазы (выше 873 К) число продуктов многокомпонентного взаимодействия возрастает, фторфлогопиту предшествует хондродит, норбергит, иногда форстерит, периклаз, шпинель, клиноэнстатит, нейборит. Выделение летучих KF, SiF<sub>4</sub> согласно расчетам может происходить лишь после реакций с образованием сложных

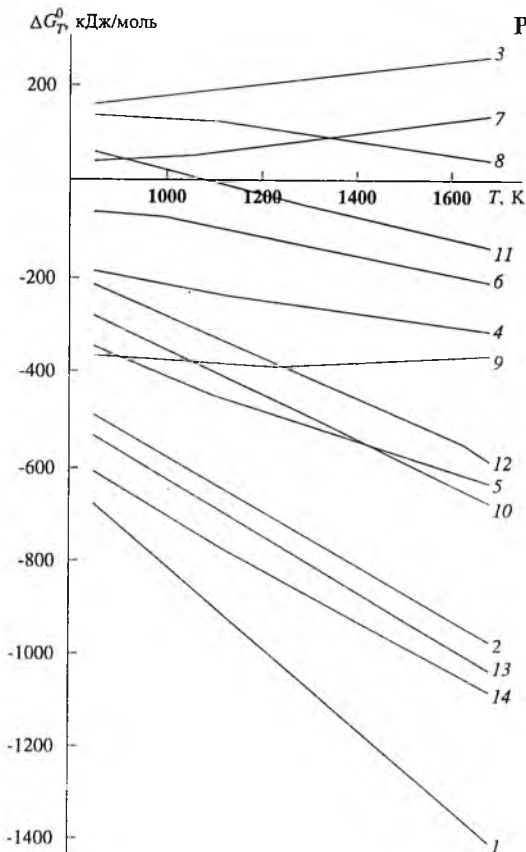
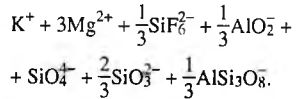


Рис. 54. Зависимость  $\Delta G_T^0 = f(T)$ .

Исходный состав:



Продукты реакции:

- 1 —  $\text{MgSiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$ ;
- 2 —  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ;
- 3 —  $\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \frac{1}{3}\text{O}^{2-}$ ;
- 4 —  $\text{MgO} + 2\text{F}^- + \text{O}^{2-}$ ;
- 5 —  $2\text{MgO} + 2\text{F}^-$ ;
- 6 —  $\frac{1}{3}\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ;
- 7 —  $\frac{1}{3}\text{SiF}_4 + \frac{2}{3}\text{F}^-$ ;
- 8 —  $\frac{2}{3}\text{AlF}_3$ ;
- 9 —  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 2\text{F}^-$ ;
- 10 —  $\text{MgF}_2 + 2\text{O}^{2-}$ ;
- 11 —  $\text{KF} + \text{F}^- + 2\text{O}^{2-}$ ;
- 12 —  $\frac{2}{3}\text{KMgF}_3 + 2\text{O}^{2-}$ ;
- 13 —  $0.5(2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2) + \text{F}^-$ ;
- 14 —  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ .

фторидов. Следует отметить близость значений  $\Delta G_T^0$  ( $T > 1000$  K) реакций получения форстерита и периклаза.

Расчет по составам с изменяющимся соотношением исходных компонентов показал влияние их избытка или недостатка по отношению к стехиометрическому составу шихты. При недостатке любого компонента, кроме кремния, образование фторфлогопита происходит в менее энергетически выгодных условиях, чем в стехиометрических шихтах — более положительные значения изобарно-изотермического потенциала реакций, — причем наиболее существенное влияние на изменение  $\Delta G_T^0$  оказывает недостаток калия, фтора, магния.

Последнее не только повышает величину потенциала Гиббса, но и нежелательным образом влияет на термодинамическую последовательность устойчивости соединений. Избыток элементов, кроме кремния, на величину потенциала Гиббса реакции получения

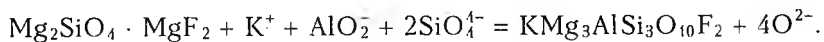
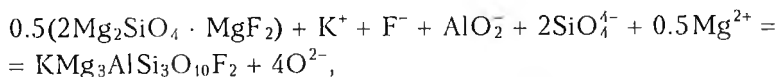
Таблица 23

Термодинамическая последовательность устойчивости соединений системы  $KAlSi_3O_8$  (А)— $MgO$  (В)— $MgF_2$  (С)

Соотношение компонентов	Температура, К					
	298—773	873	1073	1273	1473	1623—1673
А В С	298—773	873	1073	1273	1473	1623—1673
1 2 1	Фф, Нр, Хд, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф	Хд, Нр, Фф, Ф, Л, $SiF_4$ , Сил, КФ
0.5 2 1	Фф, Нр, Хд, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф, С	Нр, Хд, Фф, Ф, С	Нр, Хд, Фф, Ф, КФ, Сп	Хд, Нр, Фф, Ф, КФ, Сил, $SiF_4$ , Л
1 2 0.5	Хд, Нр, Ф, Фф	Хд, Нр, Ф, Фф	Хд, Нр, Ф, Фф	Хд, Нр, Фф, Ф	Хд, Нр, Ф, Фф, $SiF_4$ , Л	Хд, Нр, Ф, $SiF_4$ , Л, Фф, КФ, Сил
1 1 1	Фф, Нр, Хд, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф, Л	Нр, Хд, Фф, Ф, Л, Кв	Нр, Хд, Фф, Ф, Л, КФ	Нр, Хд, Ф, Фф, Л, $SiF_4$ , КФ
1 2 2	Фф, Нр, Хд, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф, С	Нр, Хд, Фф, Ф, С	Нр, Хд, Фф, Ф, С	Хд, Нр, Фф, Ф, $SiF_4$ , Л, КФ, Сил
2 2 1	Фф, Нр, Хд, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф	Нр, Хд, Фф, Ф, $SiF_4$ , Л	Хд, Нр, $SiF_4$ , Ф, Л, Фф, Ф, Л, КФ

Фф — фторфлогопит, Нр — норбергит, Хд — хондродит, Ф — форстерит, Л — лейцит, С — селлаит, Сил — силлиманит, П — периклаз, Нб — нейборит.

фторфлогопита существенного влияния не оказывает. Поэтому в шихте необходимо поддерживать содержание калия, магния, фтора не ниже стехиометрического, а кремния — не выше стехиометрического содержания элементов в формуле фторфлогопита. Термодинамическими расчетами была показана (рис. 55) возможность растворения гумитовых минералов (хондродита и норбергита) в ионном расплаве при понижении температуры до выделения фторфлогопита по реакциям:



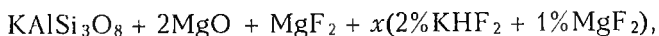
Результаты термодинамического анализа находят подтверждение при экспериментальном исследовании кинетических особен-

Таблица 24

Термодинамическая последовательность устойчивости соединений системы  $K^+$  (A)— $Mg^{2+}$  (B)— $AlSi_3O_8^-$  (C)— $F^-$  (D)— $O^{2-}$  (E)

Соотношение компонентов					Температура, К			
A	B	C	D	E	1073	1273	1473	1673
1	3	1	2	2	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Фф, Хд, С, П, Ф, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Хд, Фф, С, П, Н6, Ф, $SiF_4$ , KF
1	3	1	1	2	Хд, Фф, Ф, П, Нр, С, Н6	Хд, Фф, Ф, П, Нр, С, Н6, KF, $SiF_4$	Хд, Фф, П, Ф, Нр, С, Н6, KF, $SiF_4$	Хд, Фф, П, Ф, Нр, С, Н6, KF, $SiF_4$
0.5	3	1	2	2	Нр, Хд, Ф, П, Фф, С, Н6, $SiF_4$	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Фф, Хд, С, П, Ф, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Хд, Фф, С, П, Н6, Ф, $SiF_4$ , KF
1	3	0.5	2	2	Нр, П, Фф, С, Хд, Н6, Ф, $SiF_4$	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Фф, Хд, С, П, Ф, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Хд, Фф, С, П, Н6, Ф, $SiF_4$ , KF
1	2	1	2	2	Нр, Фф, Ф, П, Хд, С, Н6, $SiF_4$	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Фф, Хд, С, П, Ф, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Хд, Фф, С, П, Н6, Ф, $SiF_4$ , KF
1	3	1	2	1	Нр, Фф, С, Хд, Н6, Ф, П, $SiF_4$	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Фф, Хд, С, П, Ф, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Хд, Фф, С, П, Н6, Ф, $SiF_4$ , KF
2	3	1	2	2	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Фф, Хд, С, П, Ф, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Хд, Фф, С, П, Н6, Ф, $SiF_4$ , KF
1	6	1	2	2	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Фф, Хд, С, П, Ф, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Хд, Фф, С, П, Н6, Ф, $SiF_4$ , KF
1	3	2	2	2	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6	Нр, Фф, Хд, Ф, П, С, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Фф, Хд, С, П, Ф, Н6, $SiF_4$ , KF	Нр, Хд, Фф, С, П, Н6, Ф, $SiF_4$ , KF
1	3	1	4	2	Нр, Фф, С, Хд, Н6, Ф, П, $SiF_4$	Нр, С, Фф, Хд, Н6, Ф, П, $SiF_4$ , KF	Нр, С, Фф, Хд, Н6, П, Ф, $SiF_4$ , KF	Нр, С, Хд, Фф, Н6, П, Ф, $SiF_4$ , KF

ностей слюдообразования. Быстрая закалка образцов составов с различным соотношением компонентов, а именно



где  $x = 0; 0.6; 1.5; 3.0; 6.0$ , проводилась после выдержки в нагретой (в диапазоне 1473–1763 К) печи заданное время (до 6 ч) [57]. Для предотвращения неучитываемого газовыделения, а также взаимодействия расплава с материалом тигля и предупрежде-

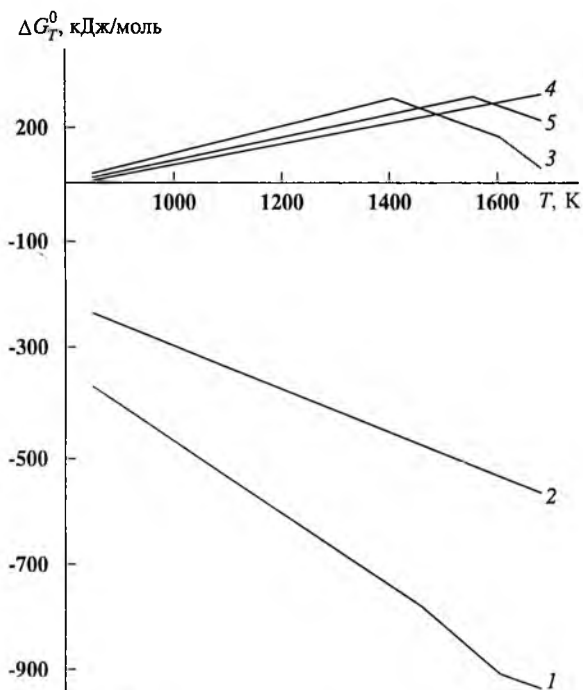
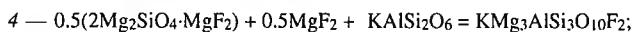
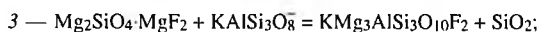
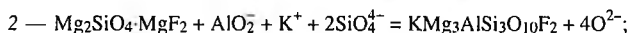
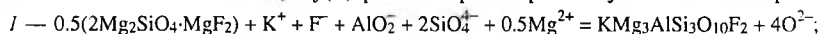
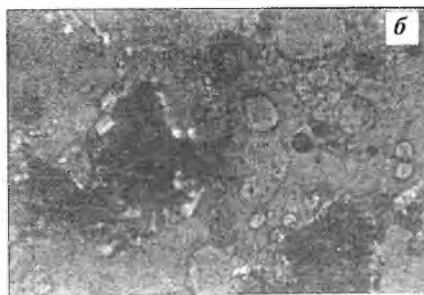
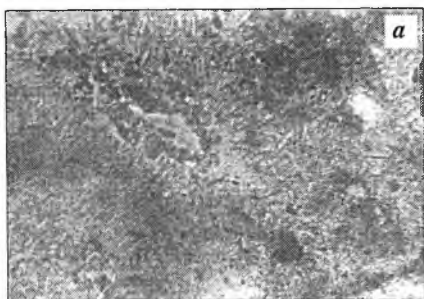


Рис. 55. Зависимость  $\Delta G_T^0 = f(T)$  реакций растворения гумитовых минералов:



дения раскристаллизации стекла малые навески шихт (3.5 г) помещали в герметически завариваемые молибденовые тигли (высота тигля в 2.5 раза больше диаметра). Для изучения были отобраны образцы, у которых изменение массы после термообработки не превышало 0.1 %. Из них изготавливали шлифы для количественного петрографического анализа и порошки для рентгенофазового анализа. Съемка дебаегграмм проведена на установке ДРОН-2.0 Горевой Т. Ф. Закаленные образцы в основном представляют собой пористую массу с вкраплениями блестящих игл и пластин, а также стекловатых зон. Иногда на поверхности присутствуют полые пузырьчатые формы. Образцы с избыточным содержанием фторидов в шихте — свыше 6 вес. %  $\text{KHF}_2$  и 3 вес. %  $\text{MgF}_2$  по отношению к стехиометрии, — выдержанные более 4 ч при температуре выше 1643 К, обладают фарфороподобным внешним видом



**Рис. 56.** Шлифы образцов, выдержанных при 1473 К.

Исходные составы:

а)  $x = 0$ ; 3 ч, б)  $x = 0.6$ ; 1 ч, в)  $x = 0.6$ ; 3 ч.

без характерного блеска слюдяных пластинок. При температурах обработки менее 1643 К образцы этих составов содержат много чешуек слюды. То есть для составов с большим содержанием фторидов температурный интервал кристаллизации фторфлогопита в смысле абсолютных значений снижен.

Шлифы закаленных образцов состоят из аморфной и комплекса кристаллических фаз. Аморфная фаза соответствует незакристаллизовавшемуся расплаву. Стекло содержат все образцы. Кристаллические продукты представлены округлыми зернами, иглами, пластинками. Наблюдаемые в шлифах структуры можно разделить на три группы: 1 — с преобладанием аморфной фазы, наличием ксеноморфных зерен, игольчатых кристаллов и газовых пустот; 2 — с приблизительно равным соотношением твердых фаз и стекла; 3 — с преобладанием кристаллической фазы над аморфной составляющей.

Вторая группа шлифов служит переходной, наибольший интерес представляют первая и третья.

В первую группу входят образцы всех составов, прошедшие термообработку при температурах ниже 1573 К. В шихте стехиометрического состава, выдержанной в печи меньше определенного времени (4 ч для навески 3.5 г), аморфная фаза обнаруживает неоднородность, а введение фторидов вызывает упорядочение струк-

туры (рис. 56). Количественные изменения аморфной фазы (расплава), а также фторфлогопита с увеличением содержания избыточных фторидов протекают по нелинейной зависимости, противоположной по направленности для расплава и слюды (табл. 25). При увеличении  $x$  в формуле шихты до 1.5 (т. е. до 3 %  $\text{KHF}_2$  и 1.5 %  $\text{MgF}_2$ ) доля аморфной фазы снижается, при дальнейшем увеличении  $x$  до 6.0 — возрастает, т. е. при  $1.5 < x < 3.0$  идет изменение структуры расплава и поведения фторфлогопита. Из кристаллических фаз кроме игольчатого  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$  и непроплавленного периклаза присутствуют селлаит, адуляр, нейборит.

Рентгенофазовый анализ образцов, выдержанных при 1473 К короткое время (1 ч) обнаруживает следы исходного  $\text{MgF}_2$  и  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  — припиковые участки 3.26 Å, 2.23 Å и 3.292 Å, 3.241 Å, соответственно, при возрастании времени выдержки и введении фторидов эти линии исчезают (рис. 57). Следует отметить, что время выдержки расплава при заданной температуре также оказывает влияние на состав образцов: при  $\tau = 6$  ч доля аморфной фазы возрастает, а слюды снижается по сравнению с образцами, прошедшими термообработку за меньшее время. Таким образом, растворение исходного полевого шпата, фтористого магния и основное газовыделение завершается до 1573 К, введение фторидов в шихту способствует гомогенизации расплава при более низких температурах и за меньший промежуток времени, чем для стехиометрического состава.

В шлифах третьей группы, полученных при выдержке образцов при температурах выше 1600 К, кристаллические фазы в качественном отношении более разнообразны: кроме фторфлогопита, периклаза присутствуют лейцит, хондродит, форстерит, кварц, силлиманит и др., пустоты от газовых выделений отсутствуют. В образцах состава с  $x = 6.0$  образования форстерита и гумитовых минералов не происходит, вероятно, из-за быстрой гомогенизации

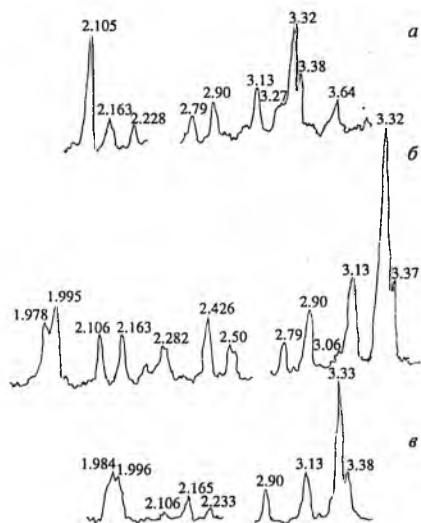


Рис. 57. Фрагмент дифрактограмм образцов, прошедших термообработку при 1473 К:  
а)  $x = 0$ ; 1 ч; б)  $x = 0$ ; 5 ч; в)  $x = 1.5$ ; 6 ч.

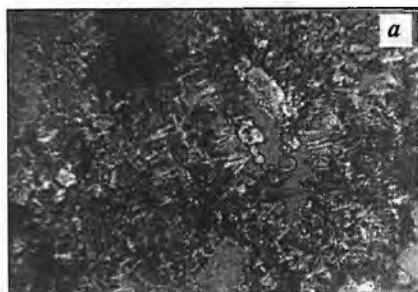
Таблица 25

Состав образцов (об. %), выдержанных при температуре 1473 К  
(по результатам анализа шлифов)

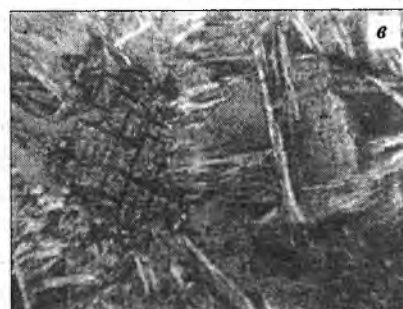
Наблюдаемая фаза	Значение $x$ в формуле шихты	$\tau$ , ч					
		1	2	3	4	5	6
Периклаз	0	12.50	9.50	7.60	6.10	4.81	3.50
	0.6	11.80	9.20	7.27	5.80	4.30	2.80
	1.5	10.80	8.80	6.90	5.21	3.74	2.21
	3.0	10.20	8.10	6.10	4.30	2.60	1.50
	6.0	9.23	7.12	5.00	3.30	2.00	1.08
Фторфлогопит	0	22.02	27.97	31.83	36.72	41.53	40.70
	0.6	26.00	20.20	34.52	39.30	44.00	42.98
	1.5	27.00	31.50	36.00	41.00	45.40	43.98
	3.0	18.00	23.00	28.00	33.55	38.00	37.09
	6.0	16.69	22.62	27.33	33.39	37.70	36.78
Аморфная фаза	0	62.95	57.05	52.50	48.70	46.60	50.00
	0.6	61.75	56.50	51.49	47.53	45.80	49.42
	1.5	59.88	54.70	49.30	46.80	45.30	48.51
	3.0	67.80	64.60	61.30	57.60	54.40	60.00
	6.0	70.50	66.20	63.50	59.00	58.20	61.50
Примеси	0	2.53	5.48	8.07	8.48	7.06	5.80
	0.6	0.45	4.10	6.72	7.37	5.90	4.80
	1.5	2.32	5.00	7.80	6.99	5.56	5.30
	3.0	4.00	4.30	4.60	4.55	5.00	1.41
	6.0	3.58	4.06	4.17	4.31	2.10	0.64

расплава. Кристаллы лейцита, хондродита, форстерита расположены вблизи пустот, возникающих в результате растворения периклаза (рис. 58). Нарушение в линейности изменения соотношения фаз происходит после 4-часовой выдержки образцов при заданной температуре и при введении избыточных фторидов свыше 3 %  $\text{KHF}_2$  и 1.5 %  $\text{MgF}_2$ .

Периклаз в шлифах всех групп представлен ксеноморфными зернами. Ширина и интенсивность его пиков на дифрактограммах (2.105 Å и 2.424 Å) уменьшаются с повышением температуры, количества избыточных фторидов в шихте и продолжительности термообработки. При температурах вплоть до 1643 К растворение периклаза происходит не только с поверхности зерна за счет гете-



**Рис. 58.** Фрагменты шлифов, содержащих периклаз, хондродит, адуляр, форстерит, фторфлогопит.



**Рис. 59.** Шлифы, содержащие зерна периклаза.

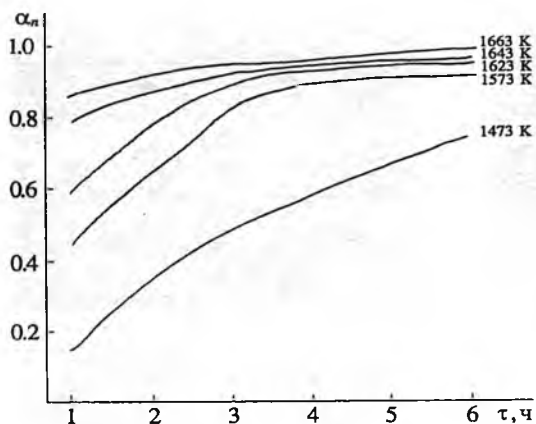


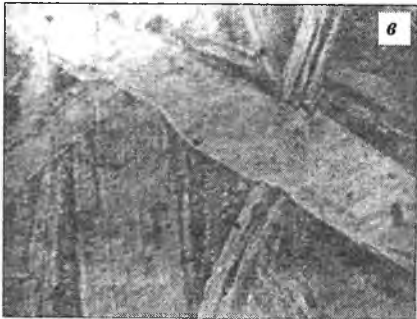
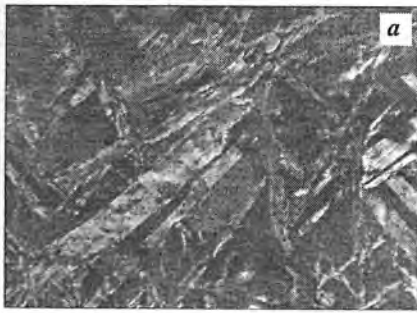
Рис. 60. Степень превращения периклаза ( $\alpha_n$ ) для стехиометрического состава шихты ( $x = 0$ ).

данной температуре и при введении избыточных фторидов свыше 3 %  $\text{KHF}_2$  и 1.5 %  $\text{MgF}_2$ .

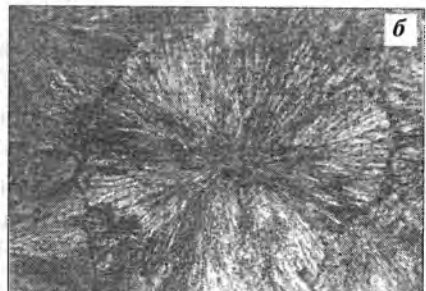
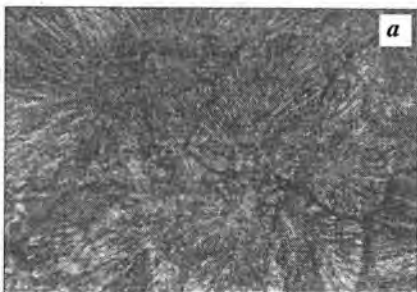
Периклаз в шлифах всех групп представлен ксеноморфными зернами. Ширина и интенсивность его пиков на дифрактограммах (2.105 Å и 2.424 Å) уменьшаются с повышением температуры, количества избыточных фторидов в шихте и продолжительности термообработки. При температурах вплоть до

1643 К растворение периклаза происходит не только с поверхности зерна за счет гетерогенного взаимодействия при последовательном продвижении фронта реакции, но и изнутри зерна из-за расклинивающего действия расплава через создание трещин и осколков. Зерна и частички  $\text{MgO}$  с поверхности окружены реакционной зоной, представленной округлыми зернами хондрита, редко форстерита, из которых растут иголки фторфлогопита (рис. 59). Реакционная каемка вокруг периклаза показывает, что растворение в расплаве идет через химическое взаимодействие с расплавом, обогащенным, вероятно, группами  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

С увеличением содержания фторидов в шихте, температуры и времени выдержки расплава образования реакционных каемок из гумитовых минералов, форстерита вокруг непроплавившихся зерен периклаза не происходит. Преобладает фторфлогопит как вокруг зерен  $\text{MgO}$ , так и в объеме расплава. Вероятно, в этих условиях идет изменение структуры и состава расплава: хондрит, адуляр, форстерит и игольчатый фторфлогопит приобретают метастабильное состояние и переходят в расплав. Однако единичные зерна непроплавленного периклаза присутствуют в шлифах образцов, нагретых до температуры 1643 К. Кинетические кривые по периклазу (рис. 60) показывают, что процесс его растворения можно разделить на две стадии. Для первой стадии продолжительностью до 3 ч при 1573–1623 К и продолжительностью до 2 ч при 1643–1663 К наблюдается рост степени превращения. На второй стадии резкого увеличения скорости не происходит, насту-



**Рис. 61.** Шлифы, отражающие спонтанное образование фторфлогопита.



**Рис. 62.** Сферолиты слюды.

Основную кристаллическую фазу в шлифах представляет фторфлогопит. Существенное влияние на формулу кристаллов слюды оказывает температура выдержки расплава. При 1473–1643 К образование игольчатых форм фторфлогопита происходит на границах раздела твердой и жидкой фаз. Иглы слюды при этих температурах образуются из гумитовых минералов на непроплавленном периклазе или на самом зерне MgO, а также в объеме расплава. При температурах 1643–1673 К основную массу представляют пластинчатые кристаллы, образующиеся из расплава (рис. 61). Сферолиты фторфлогопита наблюдались лишь для со-

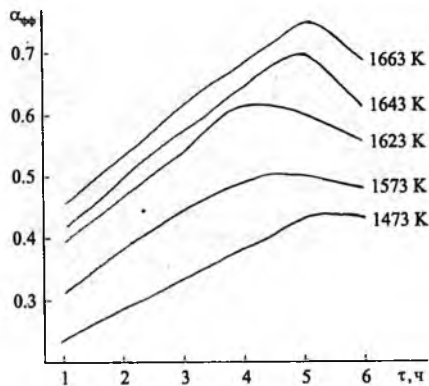


Рис. 63. Степень превращения фторфлогопита ( $\alpha_{\text{фф}}$ ) для стехиометрического состава ( $x = 0$ ).

става с большим количеством фторидов, прошедших термообработку при 1623 К в течение 3 ч (рис. 62). Подъем температуры до 1663 К способствует образованию пластинок слюды в объеме однородного расплава. Фторфлогопит в этих условиях служит первично выделяющейся фазой. Существует две температурные области, в которых морфология слюды неизменна: игольчатая в диапазоне температур 1473–1623 К и пластинчатая при 1643–1673 К. Таким образом, в температурном интервале 1623–1643 К происходит изменение формы кристаллов с игольчатой на пластинчатую, связанное, вероятно, с изменением структуры расплава.

Для составов с большим содержанием фторидов ( $x \geq 3$ ) температурная область изменения морфологии снижена до 1573–1623 К, при дальнейшем повышении температуры идет растворение слюды в расплаве, т. е. от концентрации  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{KHF}_2$  в шихте зависит температура образования и морфология кристаллов слюды. О взаимодействии образующегося фторфлогопита с расплавом свидетельствует сигмоидная форма кинетической зависимости степени превращения. Пример зависимости  $\alpha_{\text{фф}} = f(\tau)$  для стехиометрического состава ( $x = 0$ ) приведен на рис. 63.

Введение избыточных фторидов в шихтах не изменяет кинетических закономерностей, но абсолютные величины степени превращения по фторфлогопиту для составов с  $x = 0.6 - 3$  возрастают, а при  $x = 6$  снижаются, т. е. не следует вводить в шихту свыше 3 вес. %  $\text{MgF}_2$  и 6 вес. %  $\text{KHF}_2$ . Максимальная степень превращения по фторфлогопиту достигает 0.76 (76 %) для стехиометрического состава при 1663 К при выдержке 5 ч, теоретическое значение 0.95 (95 %). Рассчитанные по известным кинетическим моделям константы скоростей образования фторфлогопита не под-

чиняются линейной Аррениусовской зависимости от температуры, т. е. процесс идет с изменяющимся во времени механизмом.

Таким образом, при синтезе фторфлогопита образование однородного расплава сопровождают гетерогенные взаимодействия типа расплав—газ и расплав—твердое. Основное газоотделение завершается при нагреве шихт до температуры 1573 К. При разогреве составов от 1473 до 1623 К зарождение слюды происходит на поверхности непроплавившихся зерен периклаза или из реакционной зоны вокруг периклаза, содержащей зерна гумитовых минералов. На стадии дальнейшего нагрева и выдержки расплава до определенной температуры (4 ч для 3.5 г шихты) идет изменение механизма зародышеобразования и морфологии кристаллов слюды с игольчатой на пластинчатую. При условии полного расплавления MgO фторфлогопит служит первично кристаллизующейся фазой. Наличие остатков зерен периклаза обуславливает образование гумитовых минералов (хондродита, норбергита), лейцита, адуляра, кварца, силлиманита и др. Растворение периклаза в расплаве происходит не чисто физическим путем, а в сочетании с химическими реакциями второго порядка при  $T = 1743 - 1573$  К, при  $T > 1623$  К — сложными процессами с дробным порядком. Образование фторфлогопита идет с изменяющимся во времени механизмом. Введение избыточного количества фторидов в шихту до 3 вес. %  $\text{KHF}_2$  и 1.5 вес. %  $\text{MgF}_2$  не вносит существенных изменений в процессы растворения периклаза и образования слюды.

**Глава 5****БАДДЕЛЕИТ И ФИАНИТ**

*В. П. Голенко, Е. В. Полянский, Е. Г. Яроцкая,  
В. Г. Яроцкий*

Минерал бадделеит  $ZrO_2$  образует кристаллы размером до 10 мм, натечные образования, иногда радиальноволоконистые. Бадделеит относится к моноклинной сингонии, структура относится к структурному типу флюорита (с искажениями). Наиболее обычны грани (001), (102),  $(\bar{1}02)$ , (011), (111); иногда (102) и (103) являются габитусными [58].

Кристаллы коротко- и длиннопризматические по оси  $c$  и таблитчатые по (100), также удлиненные по оси  $b$ . Для большинства граней характерна штриховка. Распространены двойники по (100), часто полисинтетические; также двойники по (110), реже по (101) наблюдаются и сложные двойники [58].

Теоретический состав (%): Zr — 74.03; O — 25.97. Обычны примеси (%):  $HfO_2$  до 3;  $Fe_2O_3$  до 2; Sc до 1. Отмечались также примеси Na, K, Ca, Mg, Mn, Al, Y, Ce, Si, Ti [58].

Спайность у кристаллов по (001) совершенная, по (010) и (110) — несовершенная. Излом неровный. Хрупок. Твердость по шкале Мооса 6.5. Плотность 5.7—6 г/см<sup>3</sup>. Цвет различный: бесцветный, желтый, зеленый, красновато-бурый, черный. Кристаллы плеохроируют, некоторые разности имеют сильную дисперсию [58]. В порошке медленно разлагается горячей концентрированной серной кислотой.

При 1100—1200°C бадделеит обратимо переходит в тетрагональную модификацию (руффит) [59]; обратный переход происходит при 850—950°C. Температура перехода в руффит повышается при наличии примеси  $SnO_2$  [59]. Отмечался также обратимый переход при 500—650°C в метастабильную тетрагональную модификацию. В результате длительного нагревания при 1900°C тетрагональная структура переходит в тригональную. В присутствии примеси MgO, CaO,  $Y_2O_3$  и др. выше 1900°C образуется относительно устойчивая кубическая модификация (аркелит) со структурой типа флюорита. Температура плавления  $ZrO_2$  составляет  $2690 \pm 20^\circ C$  (по Берчу Ф. и др.), около 3000°C (по Кей Дж. и Лэби Т.).

Производством и потреблением  $ZrO_2$  в 1989 г. в Японии занималось 9 фирм; в США, Австралии, Франции, Великобритании, ФРГ, Дании — 12 фирм.

На основе  $ZrO_2$  изготавливают самую прочную техническую керамику. Она широко применяется при производстве огнеупоров (бакор и др.), абразивов, пигментов для керамики, стекла, датчиков кислорода, ювелирных кристаллов и т. д.

Бадделеит получен из аморфного порошка  $ZrO_2$  при температуре до  $1000^\circ C$  методом твердофазового спекания. Он кристаллизуется при  $450^\circ C$  из геля, образующегося при реакции  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  с аммиаком [59]. Бадделеит при  $800^\circ C$  может растворить до 10 %  $SnO_2$ .

Монокристаллы бадделеита, синтезированные в исследовательских целях, получены разными методами.

Призматические монокристаллы бадделеита длиной несколько мм образовались при охлаждении от  $1400$  до  $1100^\circ C$  раствора  $ZrO_2$  в расплаве смеси фторидов щелочных металлов и оксида ванадия. Кристаллы бадделеита получены также из раствора-расплава шихты (%):  $ZrO_2$  10—25; фториды щелочных металлов 5—25;  $V_2O_5$  50—75. При снижении температуры до  $1300^\circ C$  со скоростью 5— $15^\circ C$ /мин и далее до  $1100^\circ C$  со скоростью 30— $60^\circ C$ /мин. Кристаллы извлекают путем растворения флюса в кислоте. Выход бадделеита составляет 20—25 % от массы шихты.

Во ВНИИСИМСе разработаны практически значимые способы синтеза бадделеита путем одностадийного обжига аморфного  $ZrO_2$  с добавкой минерализатора в атмосфере воздуха. Преимущество разработанных технологий состоит в получении микрокристаллов бадделеита с развитой поверхностью.

В зависимости от количества минерализатора (фториды элементов II—III групп периодической системы) получают конечные продукты с разным количеством примесей (табл. 26). Примесь корунда образуется при использовании в качестве минерализатора фторида алюминия. Корунд кристаллизуется в виде пластинок гексагональной формы.

Фракционный состав синтезированного бадделеита зависит от вида минерализатора, его количества в шихте, а также от температуры и времени синтеза. При определенных условиях возможно образование достаточно узких фракций микрокристаллов бадделеита.

Порошкообразный бадделеит находит применение в качестве наполнителя в резинах и фторопластах для изготовления диэлектрических пленочных материалов.

**Таблица 26**  
**Характеристика бадделитовых материалов**

Показатели	Материал бадделито-корундовый (ТУ 41-07-030-87)	Порошок бадделитовый
Вид материала	Порошок	Порошок
Цвет	Белый, желтый, серый	Белый, серый
Состав, %	Бадделит, не менее 80; корунд, не более 20	Бадделит, не менее 98
Примеси, %	Не более 10	Не более 2
Потери массы при прокаливании до 900°C, %	Не более 0.3	Не более 0.1
Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	1.0—1.8	1.3
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	—	23—25

Искусственная кубическая модификация  $ZrO_2$ , стабилизированная различными примесями, известна под разными названиями.

Искусственный кубический  $ZrO_2$  — аркелит, по Блюменталю В. Б. [59], характеризуется гранецентрированной ячейкой типа флюорита с  $a_0 = 0.5065$  нм; плотность 6.97 г/см<sup>3</sup>.

В 1970—72 гг. в физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР (ФИАН) синтезировали новый кристаллический материал на основе  $ZrO_2$  и  $HfO_2$ , названный фианитом. Устойчивость кубической структуры обеспечивается присутствием стабилизирующего оксида металла из ряда: Mg, Ca, Y, Sc, Sm, Eu, Gd, Tm, Yb, Lu, Pr, Ho и др. Фианиты разного состава обладают высокими огнеупорностью и химической стойкостью. Твердость по шкале Мооса 8, микротвердость 14 000—20 000 МН/м<sup>2</sup>, плотность 5.5—6 г/см<sup>3</sup>,  $n = 2-2.2$ , дисперсия 0.059—0.065 [60].

Окраска фианитов и их плотность определяются химическим составом (табл. 27).

Температура плавления фианитов 2600—2750°C. Они не окисляются и не испаряются при температурах более 2500°C. До 300°C фианит является диэлектриком, при температуре выше 300°C становится проводником.

Из фианита изготавливают оптические линзы, обеспечивающие высокую степень увеличения. Перспективен этот материал в химической промышленности, при изготовлении высокотемпературных нагревателей для работы в окислительной среде. Традиционное использование фианита в качестве ювелирного ограночного сырья базируется на высоких оптических свойствах, твердости и разнообразной окраске камней. Обрабатывают фианит в определенных

Таблица 27

## Цветовая гамма ювелирных кристаллов фианита

Хромофор	Содержание, %	Цвет	Имитация камня
Y <sup>3+</sup>	14—44	Бесцветный	Алмаз
Pr <sup>3+</sup>	2—20	Темно-вишневый	Рубин
Ce <sup>4+</sup>	2—20	Красно-бордовый	Рубин
Ce <sup>3+</sup>	0.1—2	Желто-оранжевый	Падпараджа
Eu <sup>3+</sup>	1—5	Розовый	Воробьевит
Tb <sup>3+</sup>	0.01—5	Желтый	Гелиодор
Pr <sup>3+</sup>	0.1—2	Янтарный	Янтарь
Cu <sup>2+</sup>	0.5—2	Темно-желтый	Цитрин
Ti <sup>4+</sup>	0.1—2	Желто-коричневый	Гиацинт
Ni <sup>2+</sup>	0.1—2	Светло-коричневый	Топаз
Ho <sup>3+</sup>	0.1—5	Зелено-желтый	Демантоид
Fe <sup>3+</sup>	0.01—0.8	Желто-зеленый	Хризолит
Tu <sup>3+</sup>	1—5	Бледно-зеленый	Берилл
N <sup>3+</sup>	0.1—1	Серо-зеленый	Гроссуляр
Dy <sup>3+</sup>	3—5	Салатно-зеленый	Хризопраз
Cr <sup>3+</sup>	0.1—1	Оливковый	Оливин
Cu <sup>2+</sup>	0.1—0.5	Светло-голубой	Аквамарин
Nd <sup>4+</sup>	0.01—3	Сиреневый	Кунцит
Co <sup>3+</sup>	0.01—0.5	Красно-фиолетовый	Аметист
Mn <sup>4+</sup>	0.1—1	Коричнево-фиолетовый	Сапфир
Любые	—	Черный*	Морион

\*Цвет получен при обжиге фианита в вакууме или обработке  $\gamma$ -излучением.

кристаллографических направлениях, при огранке, для улучшения «игры» камня, верхнюю площадку делают большой, а нижнюю часть камня увеличивают по высоте.

Аналогичный фианиту кристаллический материал для имитации драгоценных камней выпускают: в США фирма «Серез Корпорейшн» под названием «диамонеск», в Швейцарии фирма «Гранд Лдевахирджан СА» — «джевалит», в Австрии фирма «Д. Сваровски энд К<sup>о</sup>» — «циркониа». Большое количество фианитоподобного материала производят в странах Юго—Восточной Азии (Бирма, Таиланд, Гонконг). Под торговым названием «сиокс» на мировом рынке известны кристаллические материалы на основе ZrO<sub>2</sub> изумрудно-зеленого и сапфиристо-синего цветов.

Промышленный выпуск фианита для ювелирных целей был начат в СССР в 1972 г. [60].

Возможность синтеза фианита тесно связана с достижениями в области получения высоких температур с помощью высокочастотных генераторов. Во ВНИИТВЧ (г. Ленинград) разработана целая серия таких установок «Кристалл», предназначенных для плавления и синтеза высокотемпературных кристаллов.

В рабочей зоне ВЧ-установок расположен «холодный» контейнер, представляющий собой водоохлаждаемый цилиндрический тигель, состоящий из нескольких медных пустотелых сегментов. В тигель загружается смесь  $ZrO_2$  и оксида стабилизирующего элемента. Для стартового плавления в центральную часть тигля помещают небольшое количество металла (20–50 г), не загрязняющего расплав, например Zr или Y. При включении установки металл разогревается и плавится с образованием электропроводящей жидкой фазы, инициирующей плавление шихты. Расплавляют всю шихту, кроме гарниссажа — слоя толщиной 3–5 мм около стенок и у дна водоохлаждаемого тигля. При необходимости в расплав добавляют шихту с помощью специального устройства. С целью стабилизации границы расплав-гарниссаж расплав обычно выдерживают перед началом кристаллизации в течение 0.1–1 ч. Затем включают механизм протяжки и производят вертикальное опускание тигля с расплавом из инфлюэнтного участка электромагнитного поля со скоростью 2–30 мм/ч при таком одновременном снижении мощности генератора, чтобы температура остаточного расплава осталась в заданных пределах.

В результате синтеза образуется слиток кристаллов, покрытый снаружи слоем непроплавленной шихты и сверху стекловидной коркой остаточного расплава. При ударе слиток легко раскалывается с образованием кристаллов фианита столбчатой формы. Средний выход кристаллов, пригодных для ювелирной обработки, составляет около 20 % от массы исходной шихты.

Качество и выход бесцветного фианита в большой степени зависят от чистоты компонентов шихты. Обычно используются порошкообразные оксиды  $ZrO_2$  (марки ЦрО-1) с содержанием основного вещества не менее 99.3 % и  $Y_2O_3$  (марки ИТО-Люм) с содержанием 99.98 %. Из вредных примесей следует отметить  $SiO_2$ .

Иногда в бесцветном фианите наблюдается небольшой желтоватый оттенок, который может быть уничтожен путем отжига кристаллов на воздухе при температуре выше 800°C.

Окрашенные кристаллы могут быть синтезированы при использовании в качестве компонента шихты некондиционного бесцветного фианита, предварительно измельченного в порошок. Этот

прием особенно эффективен при получении густоокрашенных кристаллов и позволяет удешевить производство.

Во ВНИИСИМСе разработаны технологии синтеза фианита различной окраски. Например, оригинальной является методика получения полихромных кристаллов, имеющих в пределах одного кристалла разноокрашенные цветовые зоны. Плавление шихты различных составов производят последовательно в одном контейнере, причем перед плавлением каждого последующего состава шихты производят частичную кристаллизацию расплава шихты предыдущего состава.

Кроме прозрачных цветных фианитов во ВНИИСИМСе синтезированы полупрозрачные и непрозрачные кристаллы, обладающие опалесценцией. Белые опалесцирующие фианиты, имитирующие природный опал, получены Полянским Е. В. и др. при добавке в расплав микропримеси углерода. Структурными исследованиями показано, что опалесцирующие кристаллы имеют микроблочную текстуру, причем микроблоки разноориентированы друг относительно друга. Опалесценция может быть вызвана существованием в кристаллах на основе  $ZrO_2$  различных в структурном отношении участков. Например, при недостатке оксида элемента, стабилизирующего кубическую структуру, в кристаллах наряду с элементами кубической симметрии присутствуют элементы тетрагональной модификации. Это обстоятельство использовано Ахметовым С. Ф. и др. при получении опалесцирующих кристаллов в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 - Sm_2O_3$ . При добавке различных хромофоров могут быть синтезированы опалесцирующие кристаллы соответствующих цветов (см. табл. 27). Такие камни обычно обрабатывают в виде кабошонов.

Могут быть получены полосчатые опалесцирующие камни, в которых наблюдается чередование прозрачных и опалесцирующих слоев, как в природных агатах и ониксах. Образование таких полос связано с созданием в расплаве различных в структурном отношении слоев.

Синтезированные ювелирные кристаллы должны отвечать определенным требованиям. Согласно ТУ Ид. 0.070.037 фианит ограночный не должен иметь газовых и твердых включений, трещин, мутных областей. По форме и размерам выпускаются три марки фианита: ФО-1 — монокристаллы толщиной 10, длиной 20 мм; ФО-2 — монокристаллы и сростки (не более 3 кристаллов, размер каждого не меньше минимальных размеров для данной марки) толщиной 5, длиной 10 мм; ФО-3 — сростки и обломки толщиной 3, длиной 5 мм. В кристаллах допускаются цветовые оттенки, каждый цвет должен соответствовать эталонам.

## Глава 6

### АЛЮМОСИЛИКАТЫ, СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ

УДК 548.5:549.613.4

#### МУЛЛИТ

*Е. Г. Яроцкая, Е. В. Полянский, В. Г. Яроцкий,  
В. П. Голенко*

Интенсификация процессов в промышленности, в том числе химической, металлургической, энергетической, строительных материалов и других, привела к необходимости расширения ассортимента и созданию новых видов материалов с особыми свойствами, в частности, на основе алюмосиликатов.

Следует отметить, что более трети всей массы земной коры состоит из кремния и алюминия, а так как они существуют в связанном состоянии (кремнезем, силлиманит и др.), то их доля составляет более половины от всей массы Земли. Кроме того, силикатная промышленность является одной из древнейших. Остатки керамических и стеклянных изделий находили более трех тысячелетий до нашей эры.

Трудно назвать область деятельности человека, в которой не применяют изделия из керамики — материала с уникальными свойствами.

Многие виды керамики обладают физико-химическими свойствами, позволяющими относить их к конструкционным материалам, из которых можно изготавливать высококачественное оборудование. Основное их преимущество — высокая стойкость почти во всех химически активных средах. Прочностные свойства конструкционных керамических материалов, в том числе цирконового, глиноземистого фарфора, оксидной и других видов керамики, позволяют изготавливать из них оборудование, работающее под избыточным давлением и при разрежении.

В последние годы в нашей стране и за рубежом ведутся работы по созданию новых керамических материалов с высокой прочностью, химической и термической стойкостью, предназначенных для изготовления деталей оборудования, работающего в тяжелых коррозионных, эрозионных и температурных условиях. Это в первую очередь керамика на основе высокоогнеупорных оксидов циркония, алюминия, кремния, бора, а также различные композиционные керамические материалы.

Муллит — единственный алюмосиликат, устойчивый при высоких температурах, и одна из основных кристаллических фаз во многих керамических материалах, которая имеет, как правило, призматическую или изометрическую форму [62].

В природе минералы в волокнистом виде представлены в больших количествах и различного состава. Наиболее известные и имеющие промышленное значение — асбесты. Присутствуют также нитевидные кристаллы самородных элементов: золото, серебро, медь, селен, а также оксиды, галогениды, сульфиды, силикаты и т. д. Встречаются нитевидные разности силлиманита (фибrolит) в виде волокнистых агрегатов или тончайших нитей в кварце. В кварцевых жилах Светлинского прииска (Южный Урал) описаны включения тончайших волокон силлиманита, достигающих в длину до 5 см. Но нахождение муллита в природе в волокнистом и игольчатом виде в литературе не описано [63].

Керамические материалы, наряду с высокой огнеупорностью и химической стойкостью, обладают низким сопротивлением динамическим и термическим ударам [64]. Указанные недостатки устраняются при армировании керамических материалов нитевидными кристаллами. Нитевидные кристаллы из оксидов металлов имеют следующие преимущества по сравнению с металлическими волокнами типа карбидов, нитридов и т. д.: 1) высокую механическую прочность; 2) высокую огнеупорность; 3) химическую инертность; 4) стабильные характеристики при повышенных температурах.

В связи с тем, что муллит, тем более нитевидный, в природе не встречается, с начала XX столетия начали проводиться исследования по его синтезу.

### **Особенности структуры и химического состава муллита**

Фундаментальной характеристикой всех силикатных структур является четверная координация кремния по отношению к кислороду. Атом кремния и окружающие его четыре атома кислорода образуют прочно связанную группу  $\text{SiO}_4$  в виде тетраэдра, вершины которого приходятся на центры атомов кислорода, а атом кремния расположен в центре тетраэдра.

Благодаря размеру своего ионного радиуса ( $0.57 \text{ \AA}$ )  $\text{Al}^{3+}$  может замещать  $\text{Si}^{4+}$  ( $0.39 \text{ \AA}$ ) в тетраэдре, при этом во многих структурах силикатов наблюдается более или менее случайное распределение этих элементов во всей структуре. Получающийся таким образом тетраэдр с  $\text{Al}^{3+}$  имеет формулу  $\text{AlO}_4$ .

Минералы, в которых наряду с тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  существуют тетраэдры  $\text{AlO}_4$ , относятся к алюмосиликатам. Минералы, в которых  $\text{Al}^{3+}$  находится только в шестерной координации ( $\text{AlO}_6$ ), называют силикатами алюминия (кианит, андалузит, силлиманит) [65].

Следует отметить, что полиморфные превращения структур кинанит–андалузит–силлиманит возможны при определенных, достаточно высоких температуре и давлении. При атмосферном давлении и температурном интервале  $1200\text{--}1800^\circ\text{C}$  все три полиморфные разновидности силлиманита и каолин превращаются в муллит и кремнезем.

Структуру андалузита можно получить из структуры силлиманита, если сдвинуть все атомы алюминия, находящиеся в силлиманите в тетраэдрах, сохранив их упорядоченное распределение вдоль оси  $Z$ , а также соответствующим образом изменив положения атомов кислорода.

Вышеописанные взаимоотношения позволили объяснить [66] превращение силлиманита и андалузита при нагревании в смесь муллита и оксида кремния. Тепловые колебания при нагревании увеличиваются до такой степени, что некоторые атомы переходят из своих первоначальных положений в другие, ранее вакантные. Цепочки из  $\text{Al}$ -октаэдров хотя в основном и сохраняются, но в отдельных участках прерываются, освобождая часть атомов  $\text{Al}$  и  $\text{O}$ , при этом может случиться, что в прокаленном кристалле атомы кислорода в положении  $\text{O}$  будут окружены катионами. Такое состояние не может быть устойчивым, так как на атом кислорода приходится слишком большой положительный заряд. Если все три катиона, окружающие атом кислорода, будут представлены алюминием, то такая группировка может быть устойчивой, так как в этом случае избыточный заряд не слишком велик ( $+1/4 e$ ). Если атомы алюминия группируются вокруг атома кислорода в такие устойчивые «ядра», то образуется фаза, обогащенная алюминием (муллит), а избыток кремния вместе с кислородом кристаллизуется в виде свободного  $\text{SiO}_2$ . По данным [67], элементарная ячейка муллита не содержит целого числа атомов кислорода и его химическая формула может быть выражена как  $\text{Al} [\text{Al}_x\text{Si}_{2-x}\text{O}_{5.5-0.5x}]$ , где  $x = 0.17\text{--}0.59$ .

Многие авторы [68] пытались определить и описать структуру муллита и пришли к тому, что муллит можно рассматривать как неупорядоченную фазу алюмосиликата, занимающую промежуточное положение между упорядоченными фазами — силлиманитом и андалузитом. В отличие от силлиманита, элементарная ячейка муллита не содержит целого числа атомов кислорода, при этом ва-

кансии распределены статически. Согласно имеющимся данным цепочки  $[AlO_6]$  в структуре муллита (рис. 64) расположены параллельно оси  $C$  и соединены друг с другом цепочками тетраэдров  $[AlO_4]$  и  $[SiO_4]$ .

В большинстве работ, посвященных химическому составу муллита, чаще всего упоминаются два состава:  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$  и  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Не исключается и существование твердых растворов между этими двумя составами. В работе [67] сообщается о получении муллита состава  $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$  и рассматриваются особенности его микроструктуры.

Такой широкий спектр составов муллита в принципе становится понятным, если обратиться к особенностям структуры этого минерала, приведенным выше. Действительно, если соотношение алюмо- и кремнекислородных тетраэдров статическое, то можно предположить и такой состав, где все тетраэдры в структуре — алюмокислородные, т. е. структура минерала должна быть составлена всего из двух элементов — алюмокислородных октаэдров и алюмокислородных тетраэдров. Примеры таких структур известны — это тетрагональные модификации оксида алюминия.

Однако, несмотря на широкую возможность вариаций химического состава муллита, в процессе синтеза муллита различными методами в итоге получают два наиболее устойчивых и энергетически выгодных состава муллита: это  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ( $a = 7.58 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.68 \text{ \AA}$  и  $c = 2.88 \text{ \AA}$ ) и  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$  ( $a = 7.600 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.684 \text{ \AA}$  и  $c = 2.88 \text{ \AA}$ ).

Система  $Al_2O_3-SiO_2$  впервые была детально изучена Боуэном Н. и Грейгом Д., по данным которых в системе существует только одно бинарное соединение — муллит, состав которого соответствует формуле  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . По Боуэну Н. и Грейгу Д., муллит плавится инконгруэнтно при  $1810^\circ C$ , разлагаясь на корунд —  $Al_2O_3$  и жидкость, состоящую из 45 мас. %  $SiO_2$  и 55 мас. %  $Al_2O_3$ .

Более поздние исследования, проведенные Тороповым Н. А. и Галаховым Ф. А., позволили внести существенные изменения в диаграмму состояния системы  $Al_2O_3-SiO_2$ . Было показано, что выделение корунда при плавлении муллита (т. е. его инконгруэн-

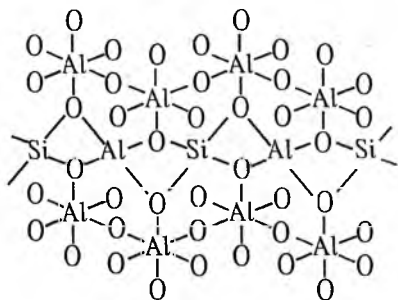


Рис. 64. Упрощенная модель структуры муллита.

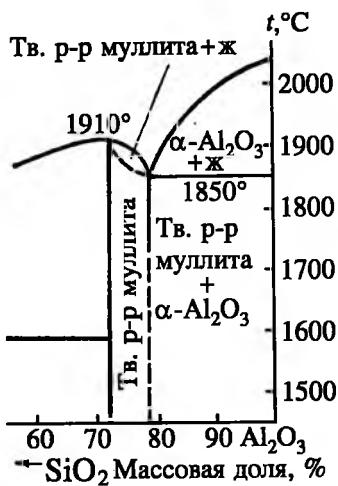


Рис. 65. Часть диаграммы состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (по Торопову Н. А.).

твердого) с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1850^\circ\text{C}$ , соответствующую содержанию 79 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 21 мас. %  $\text{SiO}_2$ . Область твердых растворов муллита с корундом простирается от состава муллита (3:2), соответствующего 78 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 22 мас. %  $\text{SiO}_2$ . Дальнейшие исследования Будникова П. П., Тресвятского С. Г. и Кушаковского В. И., а также Арамаки С. и Роя Р. подтвердили принципиальную правильность диаграммы состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ , предложенную Тороповым Н. А. и Галаховым Ф. Я. Полубояринов Д. Н. и др. (1964) указывают также на возможность образования ограниченных твердых растворов муллитом и оксидом кремния.

По данным Арамаки С. и Роя Р., при давлении до 0.5 ГПа отсутствует непрерывный изоморфный ряд между муллитом и силлиманитом. При повышенных термобарометрических параметрах степень упорядоченности структуры муллита может меняться без изменения состава. Увеличение давления до 2 ГПа при температуре 800–1500 $^\circ\text{C}$ , как установили Кенеди Г. К. и др., приводит к непрерывному переходу муллитоподобной структуры в структуру силлиманита.

Посторонние катионы (Ti, Cr, Fe и др.) внедряются в структуру муллита при высоких температурах. Вхождение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до образования состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  без разрушения структуры муллита происходит при температуре выше  $1700^\circ\text{C}$ . По данным Гелсдорфа Г. и др., попытки внедрения Ca и Mg приводят к разрушению

твое плавление) наблюдается только в тех случаях, когда не принимается мер против улетучивания кремнезема из расплава муллитового состава. В условиях же, когда препятствуют возможному частичному улетучиванию кремнезема из расплава, муллит плавится не разлагаясь, т. е. конгруэнтно. Кроме того, было обнаружено, что муллит образует с корундом твердые растворы и была определена область их существования [69].

Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  по Торопову Н. А. и Галахову Ф. Я. представлена на рис. 65. Согласно этой диаграмме муллит плавится конгруэнтно при  $1910^\circ\text{C}$  и образует две эвтектики: одну с  $\text{SiO}_2$  при  $1585^\circ\text{C}$  и вторую (в виде твердого рас-

структуры муллита с образованием корунда, анортита и сапфирина.

Теоретический состав муллита (в мас. %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  71.80;  $\text{SiO}_2$  28.20. При высоких температурах в структуру синтетического муллита может входить до 2–4 %  $\text{TiO}_2$ , 10–12 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , до 8–10 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Габитус кристаллов муллита — удлиненно-призматический и игольчатый. Главные формы (001), (010), (100) и (110).

Основные свойства муллита приведены в табл. 28. Искусственный муллит окрашивается хромом в бледно-зеленый цвет, железом — в кремовые тона.

По данным калориметрических измерений, проведенных Холмом Дж. и Клеппа О., молярная энтальпия  $\Delta H_{298}^0 = -6819.9$  кДж/моль. Модуль упругости при 20°C — 27.7 МПа, модуль сдвига при 25–30°C — 5.83 Па, а при 1100°C — 2.74 Па. Удельное электрическое сопротивление (Ом/м) при 20, 500, 850 и 1000°C соответственно  $1 \cdot 10^{11}$ ;  $6 \cdot 10^4$ ;  $5 \cdot 10^3$  и  $2 \cdot 10^2$ . Относительная диэлектрическая проницаемость синтетического муллита около 7.

## Методы синтеза

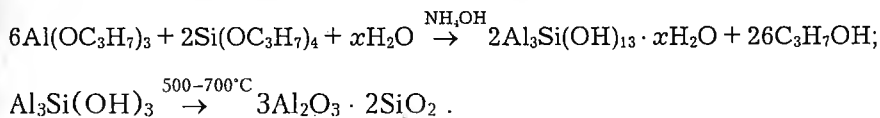
Наиболее распространенным в природе алюмосиликатным сырьем являются минералы силлиманитовой группы: собственно силлиманит, андалузит, кианит (дистен) и каолин. Первые три минерала имеют общую молекулярную формулу  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , что соответствует содержанию 62.9 % оксида алюминия и 37.1 % оксида кремния. Все эти минералы при обжиге при соответствующей температуре переходят в муллит, теоретический выход которого из первых трех минералов составляет 86 %, кроме того, образуется кремнезем либо в виде кремнеземистого стекла, либо при определенных условиях в виде тридимита или кристобалита (Полубояринов Д. Н. и др., 1964).

Изменение структуры кианита при нагревании было впервые отмечено и изучено более 100 лет назад Вернадским В. И. (1889 г.). Интерес этот был вызван важностью происходящих при этом процессов для технологии получения огнеупорной керамики, фарфора. Позднее было установлено, что при обжиге минералов силлиманитовой группы образуется муллит. Впервые этот минерал был обнаружен на острове Мулл в Шотландии, откуда и пошло его название «муллит». До настоящего времени не обнаружено месторождений муллита, имеющих промышленные запасы.

**Таблица 28**  
**Физико-химические свойства муллита**

№	Показатели	Данные	
1	Сингония	Ромбическая	[1]
2	Показатели преломления:		[1]
	$n_p$	1.639—1.651	
	$n_g$	1.641—1.654	
	$n_m$	1.653—1.668	
3	Двупреломление $n_g - n_p$	0.014—0.017	
4	Параметры кристаллической решетки, нм:		[71]
	$a_0$	0.758	
	$b_0$	0.768	
	$c_0$	0.288	
5	Угол оптических осей, °	45—60	[1]
6	Спайность	(010)	
7	Плотность, г/см <sup>3</sup>	3.05—3.17	[1]
8	Твердость по шкале Мооса	6.0—7.5	[71]
9	Теплопроводность, Вт/(м·К):		
	при 20°C	5.8	
	при 1400°C	3.8	
10	Тепловое расширение при 20—100°C, %:		
	вдоль оси $a$	0.024	
	вдоль оси $b$	0.024	
	вдоль оси $c$	0.032	
	объемное	0.088	
11	Прочность при сжатии, кг/см <sup>2</sup>	3000.0	
12	Прочность на сдвиг, кг/см <sup>2</sup>	148	
13	Химическая стойкость:	Стоек во всех кислотах и щелочах до 1200°C	
	восстановительная атмосфера	Удовлетворительная	
	углерод	Удовлетворительная	
	кислые шлаки	Хорошая	
	основные шлаки	Удовлетворительная	
	металлы	Удовлетворительная	
14	Температура плавления, °C	1830	[69]
15	Максимальная рабочая температура в окислительной среде, °C	1800	

Существуют оригинальные и не имеющие в настоящее время промышленного применения методы синтеза муллита. Например, в работе [70] сообщается о получении высокочистого кристаллического муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  из органических соединений, при разложении которых получают активные продукты:



Порошки, полученные гидролитическим разложением элементо-органических соединений, высокодисперсны, синтезируются при относительно низких температурах ( $1200^\circ\text{C}$ ). Но применение этого метода ограничено в связи с необходимостью использования крупных объемов органических соединений с токсическими свойствами. Описаны [70] методы синтеза тонкодисперсного порошка муллита высокой чистоты с применением в качестве одного из исходных компонентов геля. При использовании  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и геля  $\text{SiO}_2$  после синтеза при температуре  $1420^\circ\text{C}$  получен муллит с частицами сферической формы размером 1 мкм. В других работах в качестве кремнеземистого компонента применяли Na-содержащее гелеобразное соединение. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в синтезируемом геле, отмытом ионным обменом в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , составляло 0.2 %. Методы, основанные на применении гелей, весьма трудоемки и сложны.

Описан способ [70] получения сферических частиц мелкозернистого муллита состава 3:2 криохимическим методом в результате процесса сухого замораживания. Приготовленная смесь золя  $\text{SiO}_2$  и 1М раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  быстро охлаждается распылением в жидком азоте и подвергается сухому замораживанию для получения гомогенного материала, в результате обжига которого при температуре  $1400^\circ\text{C}$  образуется однофазный муллит. Хрупкие агрегаты этого муллита легко разбиваются на частицы, средний диаметр которых около 7 мкм. Криохимический метод получения муллита технологически сложен и малопроизводителен.

Высокотемпературный обжиг каолинита — один из основных способов получения муллита.

Ринне А. [71] одним из первых применил рентгеновский анализ для изучения термических превращений минералов. С помощью рентгеновского анализа он установил, что при температурах выше  $550^\circ\text{C}$  метакаолин представляет собой аморфное вещество или смесь аморфных веществ.

Было установлено, что при температуре  $925^\circ\text{C}$  в каолините развивается экзотермическая реакция. При этой температуре, как по-

лагают, образуется глинозем и муллит. Вторая экзотермическая реакция имеет место при 1200°C. При этой температуре глинозем исчезает, а отражения муллита и кристобалита на рентгенограмме становятся более четкими.

Изучение высокотемпературных фаз рентгеновским методом показало, что при температуре выше 925°C образуются кристаллы со структурой типа шпинели с хорошо выраженной ориентировкой. Эта фаза представляет собой алюмокремниевую шпинель с незанятыми местами катионов, в результате разрушения которой образуется муллит. По мере того как метакаолин переходит в шпинелевую фазу и затем в муллит, происходит выделение кремнезема. Рентгеновским анализом в интервале температур 1200—1400°C отмечается изменение параметров решетки муллита, при 1400°C состав муллита приближается к  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Термические эффекты, сопровождающие реакцию, можно интерпретировать следующим образом:

1) при температуре около 500°C происходит эндотермическая реакция дегидратации каолина и образование метакаолинита состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ;

2) при температуре 925°C слои метакаолинита сжимаются и образуют фазу шпинельного типа, имеющую приблизительный состав  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ , с выделением кремнезема;

3) в интервале температур 1050—1100°C структура шпинелевого типа переходит в муллитовую фазу, параллельно идет выделение кремнезема в виде кристобалита;

4) в интервале температур 1200—1400°C продолжается развитие кристобалита и муллита, параметры кристаллической решетки соответствуют составу  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Исходя из представлений о непрерывности этих реакций, можно предположить, что некоторое количество муллита может появляться при температуре ниже 1050°C в результате того, что атомы быстро проходят стадию шпинелеобразного расположения и приобретают муллитоподобное расположение. Предполагается, что описанная смена фаз наиболее вероятна, поскольку любая шпинелевая фаза с «коротким циклом» подразумевает быстрое выделение большого количества кремнезема. При температурах 1100—1300°C муллит находится в стадии превращения, причем из него выделяется кремнезем, а выше 1300°C его состав приближается к составу  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  с образованием стабильной фазы, дающей ясно выраженные рентгенограммы.

Грум-Гржимайло О. С. [71], просуммировав накопленный материал по рентгеноструктурному изучению муллита, пришла к за-

ключению, что для муллита характерна изменчивость кристаллической решетки, связанная с особенностями процесса его формирования при синтезе из глины, колебаниями состава от  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  до  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и образованием твердых муллитожелезистых и других растворов. Указанные факторы являются функциями состава исходного сырья, температуры и условий обжига.

Шмитт-Фогелевич С. И. исследовал процесс образования муллита в обожженных шихтах: глина (каолин) — технический глинозем. В качестве глиноземистой составляющей в смесях с глиной и каолином применяли технический глинозем и корунд. Состав муллитовых спеков рассчитывали по нормальному отношению и количеству корунда. Результаты показали, что границами состава, по существу, служат муллиты  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и что состав муллита зависит от содержания глинозема и примесей в спеке и температуры обжига. Состав спека при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  менее 50 % близок к  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . При увеличении содержания оксида алюминия отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{SiO}_2$  в муллите возрастает, и при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 68—72 % возможно образование муллита состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Повышение температуры при наличии свободного корунда вызывает увеличение содержания глинозема в муллите: усредненные данные по составу муллита при  $1500^\circ\text{C}$  соответствуют отношению в нем оксида алюминия к оксиду кремния 1.60:1; при  $1600^\circ\text{C}$  — 1.178:1 и при  $1700^\circ\text{C}$  — 1.93:1.

По данным [71] размеры и форма кристаллов муллита в керамике зависят от температуры и длительности обжига, наличия легкоплавких компонентов и исходных сырьевых материалов. В техническом фарфоре были выделены муллиты разновидностей I—III.

Муллит I, синтезированный из каолина, был подразделен на муллитобразную фазу и муллит призматический. Моментом появления муллитобразной фазы авторы [71] считают  $950^\circ\text{C}$ . Габитус кристаллов муллитоподобной фазы изометрический и короткостолбчатый. Повышение температуры ведет к увеличению размеров кристаллов, изменению их габитуса и превращению в призматический муллит.

Призматическая разновидность кристаллов муллита I существует в интервале температур  $1110$ — $1300^\circ\text{C}$  и обладает непрерывно изменяющимся с температурой габитусом. Эта разновидность кристаллов муллита является составной частью большинства керамических материалов, получаемых из глин.

Отличительные особенности муллита II — сравнительно крупные размеры кристаллов и (как правило) длинная ось, которая в десятки раз превышает короткую, в связи с чем габитус кристаллов часто игольчатый.

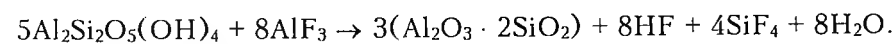
Муллит III формируется в условиях значительной гомогенизации фарфоровой массы, появляется при температуре свыше 1300°C. По морфологическим признакам муллит III похож на муллит II, но его зерна намного крупнее: 50—100 мкм по длинной оси.

Введение различных добавок значительно замедляет или ускоряет процесс муллитизации. Будников П. П. исследовал влияние на процесс синтеза муллита следующих катионов:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ . Для синтеза муллита использовали смесь  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:2$ . Смесь обжигали при 1400°C в течение 4 ч. Установлено, что для элементов одной и той же степени окисления эффективность воздействия увеличивается по мере уменьшения ионного радиуса катиона. При одинаковом ионном радиусе она выше для катионов с более низкой степенью окисления.

Исследовалось влияние добавок, молярная доля которых составляла 0.1; 0.3; 0.5 % оксидов следующих катионов:  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  в интервале температур 850—1300°C и добавок 1; 3; 5 %  $\text{BeO}$  и  $\text{CaO}$  в интервале температур 1550—1750°C. Установлено, что наибольшую скорость образования муллита в интервале 1140—1160°C вызывают добавки ионов  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Сильно замедляют реакцию при этих условиях добавки ионов  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . При температуре 1350°C наилучшие результаты дало введение катионов II группы периодической системы элементов. Добавки железа и никеля при этой температуре замедляют процесс муллитобразования. Увеличение содержания  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  до 5 % дает образцы, имеющие свыше 90 % чистого, без стеклофазы, муллита.

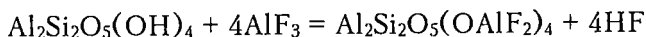
В настоящее время доказана высокая минерализующая роль некоторых фторидов и хлоридов металлов.

Физико-химическое исследование смеси каолинит—фторид алюминия показала [72], что при ее нагревании до температуры 575—600°C начинается образование муллита по реакции

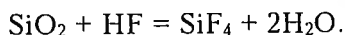
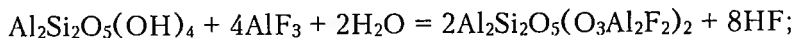


Значительного развития реакция достигает при 900°C (выход составляет 88 %), а при 1100°C — проходит полностью. Дальнейшее повышение температуры ведет к кристаллизации и раскристаллизации муллита. По данным работы [72], необратимая реак-

ция между каолинитом и фторидом алюминия может протекать в открытой системе при температурах 450–575°C согласно уравнениям:

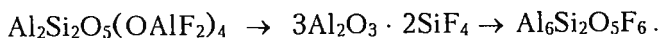


или

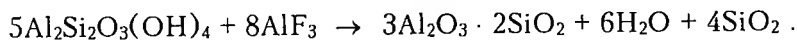


Продукт, образовавшийся по окончании реакции, состава  $2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{O}_3\text{Al}_2\text{F}_2)_2$  представляет собой аморфную массу, отличающуюся от метакаолина большим отношением Al/Si и тем, что в решетке содержатся ионы не только кислорода, но и фтора.

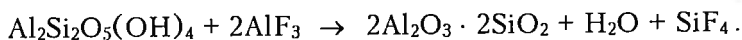
Если это соединение длительно нагревать при высоких температурах, образуется топаз. Муллит при этом не образуется:



При температуре 600°C муллит образуется, если отношение каолинита к фториду алюминия равно 1.0:0.52. Образование муллита в данном случае характеризуется реакцией



Для получения муллита с более высоким содержанием оксида алюминия это отношение должно быть 1.0:0.65, и процесс, соответственно, характеризуется реакцией



При температуре 600°C для протекания процесса достаточно 2 ч, при температурах 800–900°C муллит образуется еще быстрее.

Муллиты получены также из фторида алюминия и оксида кремния в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  как конечный продукт двухстадийной реакции [72]: 1) выделение тетрафторида кремния и топаза соответственно при 600°C и 700–900°C; 2) образование муллита при температуре > 900°C.

Состав конечного продукта зависит от величины отношения  $\text{AlF}_3:\text{SiO}_2$ . При отношении < 1.29 образуются кварц и муллит, при отношении > 1.29 и < 1.87 – муллит и корунд, при отношении > 1.87 – корунд. Вода ведет себя как катализатор, реагируя с  $\text{AlF}_3$  с образованием  $\text{HF}$ , которая в свою очередь взаимодействует с  $\text{SiO}_2$  с образованием  $\text{SiF}_4$ .

Изучено влияние  $\text{AlF}_3$  на термический режим синтеза топаза, муллита и корунда при различных температурах [73]. Сделан вывод, что продукт спекания при 760°C кварца с фторидом алю-

миния состоит из топаза и неактивного оксида кремния, а при 1000°C образуется муллит, что обусловлено дефицитом фторида. При избытке фторида алюминия (25 %) при спекании с кварцем (780°C) образуются муллит и топаз, а при 960°C вместе с муллитом обнаруживается корунд. При избытке фторида алюминия (50 %) муллит в продуктах спекания не был обнаружен. При 780°C интенсивно синтезировался топаз, а при 960°C наблюдалось разложение топаза с выделением тетрафторида кремния и образованием корунда.

В Японии организовано производство синтетического муллитового порошка, осуществляемое обжигом смеси каолиновой глины с оксидом алюминия. Увлажненное сырье смешивают, обрабатывают на шаровой мельнице, затем обезвоживают на фильтр-прессе и вакуумном ленточном прессе. Выходящий брус разрезают на брикеты, сушат и обжигают во вращающейся печи при 1800°C. При термообработке происходит образование клинкера с кристаллами муллита размером 50—60 мкм. Конечный продукт содержит от 37 до 99 % муллита.

Впервые соединение состава муллита получено в 1865 г. Сен-Клер Девиллем и Катонем, пропускавшими  $\text{SiF}_4$  над разогретым до высокой температуры глиноземом.

Из смеси кварца или кремнекислоты с глиноземом или гидроксидом алюминия муллит образуется при температуре 1300°C и выше. Дыбань Ю. П. и Меркулов А. Г. показали, что при твердофазном синтезе муллита из аморфного кремнезема и кристаллического корунда давление, равное 4.9 МПа, снижает температуру образования муллита до 1400°C (вместо 1540°C при отсутствии давления).

Кристаллизацию алюмосиликатного геля, полученного совместным осаждением гелей оксидов алюминия и кремния, изучали Будников П. П. и др. Гель спектральной чистоты начинает кристаллизоваться при температуре выше 850°C с образованием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , фаза муллита состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  обнаружена при температуре выше 1140°C. Выход муллита (до 50 %) зависит от минерализатора.

Примером твердофазного синтеза муллита является муллитизация фарфора. В фарфоре различают первичный муллит, образующийся при обжиге глинистых минералов, и вторичный, кристаллизующийся при более высокой температуре из алюмосиликатного расплава.

Кристаллы муллита в керамике, получаемой из глины, обладают, как правило, игольчатым габитусом, а из технического глинозема и соединений кремния — короткопризматическим. Межплос-

костные расстояния короткопризматического и игольчатого муллитов весьма близки между собой, поэтому кристаллическую форму зародышей муллита рентгенофазовым анализом определить невозможно.

При синтезе муллита из расплава шихта стехиометрического состава, состоящая из оксидов алюминия и кремния, плавится в интервале температур 1600—1700°C. Многие исследователи изучали диаграмму состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  [64]. В одной из последних работ [67], посвященных этому вопросу, кристаллохимическими методами была определена область твердых растворов в системе расплав—твердая фаза муллита. Установлено, что в области твердых растворов муллита молярная доля оксида алюминия составляет 75.0—83.6 % для состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ; ниже этого содержания осаждается первичная фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

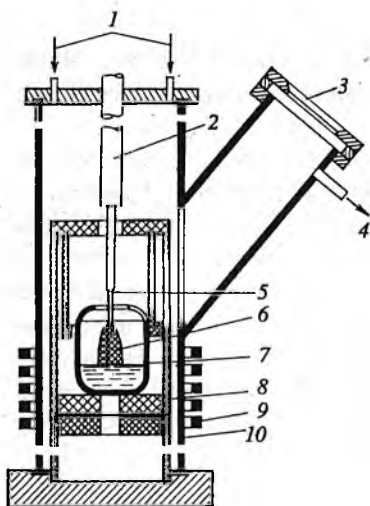
Для получения электроплавленного муллита исходную смесь обычно плавят в электродуговых печах и затем отливают в формы в виде блоков.

Был предложен [64] способ получения игольчатого муллита. С помощью специальной установки на подложку разбрызгивают расплав в присутствии кислорода. Состав расплава должен быть таким, чтобы аморфная пленка содержала 72—78 % оксида алюминия и 22—28 % оксида кремния. После вторичного нагрева в интервале температур 1000—1500°C в течение 1—2 ч аморфная стеклообразующая пленка превращается в муллит с игольчатой структурой.

Кристаллические пленки муллита толщиной 5—50 000 нм состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  на кристаллических подложках (например, из NaCl) получили Вильямс Дж. и др. [74] при нагреве в температурном интервале 1000—1500°C в течение 1—2 ч аморфной окисной пленки, состоящей из 72—78 % оксида алюминия и 22—28 % оксида кремния. Стеклообразную пленку получают путем набрызгивания сплава кремния с алюминием на подложку в атмосфере кислорода ( $P_{\text{O}_2} = 1.333\text{—}1.995$  кПа) при напряжении постоянного тока 30 В, создаваемого между подложкой и катодом из сплава.

Монокристаллы муллита длиной до 2—2.5 см при толщине 1 см выращены Бауэром В. Х. и др. методом Вернейля. В качестве шихты использовалась смесь чистого геля кремнезема и алюминиевых квасцов.

Конгруэнтный характер плавления муллита состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  подтвержден опытами Андреева И. Ф. и др. [75] по выращиванию монокристаллов методом Вернейля. Использовалась шихта состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , полученная смешением мелкодисперс-



**Рис. 66.** Схема ростовой камеры: 1 — ввод газа; 2 — шток; 3 — смотровое окно; 4 — выход газа; 5 — заставка; 6 — выращиваемый кристалл; 7 — иридиевый тигель; 8 — теплоизоляция; 9 — высокочастотный нагреватель; 10 — кварцевая камера.

ных порошков кварца и лейкосапфира. Шихта перетиралась с добавкой абсолютного этилового спирта и обжигалась при  $800^{\circ}\text{C}$  в течение 8 ч. Скорость роста варьировала от 1.2 до 4.6 мм/ч.

Существует методика получения игольчатых кристаллов муллита непосредственной кристаллизацией из фторсодержащего силикатного расплава, подвергающегося быстрому ( $30-40^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ) охлаждению с последующим выщелачиванием во фтористоводородной кислоте. Шихта (состав, в %: 2.91 NaF; 52.99  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4.82  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 37.38  $\text{SiO}_2$ ) плавится в электропечи, работающей по принципу солевой ванны, при температуре  $1700-1750^{\circ}\text{C}$ . Затем расплав наносится на металлический лист с последующим свободным охлаждением на воздухе. Содержание муллита составляет около 70 %.

В работе [76] описан способ получения муллита методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере. Используемая шихта состояла из технического глинозема и кварцевого песка и рассчитывалась по стехиометрическому составу муллита (71.8 % оксида алюминия и 28.2 % оксида кремния). Для разогрева шихты использовался алюминий. В центре блока кристаллы были длиннее, чем в периферийной части, макроструктура всего блока складывалась из различно ориентированных игольчатых кристаллов. Установлено, что в образцах плавленого муллита, полученного методом ВЧ-нагревания, присутствует только одна кристаллическая фаза — муллит и стеклофаза переменного состава. Муллит следует рассматривать как промежуточный член непрерывного ряда твердых растворов корунда в муллите. Содержание оксида алюминия колеблется в них в пределах 72.12–76.11 %, т. е. в интервале, соответствующем стехиометрическому составу муллитов 3:2 (71.8 % оксида алюминия) — 2:1 (77.5 % оксида алюминия). При дополнительном обжиге образцов количество стеклофазы уменьшается за счет выделения вторичного муллита.

По методу Чохральского были получены монокристаллы муллита ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) диаметром до 2 см и длиной до 6 см [77]. Процесс осуществлялся в атмосфере азота при нормальном атмосферном давлении газа с точным программным контролем нагрева (рис. 66). Вертикальная скорость протяжки составляла 1.5 мм/ч, частота вращения затравки 10 мин<sup>-1</sup>. Во всех экспериментах рост монокристаллов осуществлялся вдоль оси С. Полученный продукт диагностировался оптическим и рентгеновским анализами. Был подтвержден конгруэнтный характер плавления муллита.

Описан [70] способ получения синтетического муллита с игольчатым габитусом кристаллов. Игольчатый муллит получен катодным распылением кремнеалюминиевого сплава на угольную подложку при приложении потенциала 1.7–1.9 кВ и возникающем токе 75–85 мА. Используемый в качестве катода кремнеалюминиевый сплав обеспечивал появление на анодной подложке оксидной пленки толщиной от 0.2 до 500 мкм, содержащей оксиды алюминия и кремния (массовое содержание оксида алюминия составляло 72–78 %). Для образования кристаллов муллита пленку подвергали термообработке при 1000–1500°C. Указанный метод требует большого количества энергии, так как осуществляется через выделение элементарных алюминия и кремния и рассчитан на использование сложного технологического оборудования.

Известен способ получения материала, состоящего из сферолитов муллита, образованных игольчатыми кристаллами. Материал служит для связывания биологических макромолекул и получается в результате многоступенчатого процесса, включающего образование водной суспензии каолиновой глины, сепарацию, центрифугирование, фильтрацию суспензии, сушку и первичный обжиг при 900–1100°C, дробление спека, смешивание с натрий-карбоксилцеллюлозой и вторичный обжиг при 1500°C в течение 5 ч. Полученный продукт кипятят в 3 М растворе NaOH в течение 1 ч, затем фильтруют, промывают водой и сушат.

Во ВНИИСИМСе разработан способ синтеза сферолитов муллитового состава, заключающийся в одностадийном обжиге шихты, состоящей из оксидов алюминия и кремния и фторида алюминия, при температуре 1120–1250°C и избыточном давлении тетрафторида кремния. С целью образования центров кристаллизации сферолитов в шихту добавляли муллит в виде изометричных кристаллов. Конечный продукт представлен рыхлым мономинеральным спеком сферолитов муллита, свойства которых приведены в табл. 29.

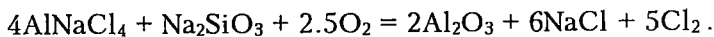
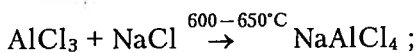
При электронномикроскопическом исследовании муллита, которое проводилось к. г.-м. н. Хаджи И. П., применяли метод реп-

**Таблица 29**  
**Характеристика сферокристаллов муллита**

Характеристика	Муллит	Муллит ВНИИСИМС
Форма	Овально-сферическая	Овально-сферическая, коконообразная
Диаметр, мм	0.005—5	2—8
Размеры кристаллов, мкм:		
длина	2—20	10—500,
толщина	0.2—2	0.5—10
Цвет	Белый	Белый
Плотность, г/см <sup>3</sup> :		
насыпная	—	0.23—0.27
кажущаяся	—	0.57—0.65
Пористость, %	—	72—78

лик в сочетании с микродифракцией и дифракционным контрастом.

Описано [70] получение муллита путем плавления шихты, содержащей соединения алюминия и диоксид кремния (или метасиликат щелочного металла), с последующей кристаллизацией расплава. Указанный способ отличается тем, что с целью получения тонкодисперсного муллита состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  с размером призматических кристаллов 3—14 мкм шихту, содержащую безводный хлористый алюминий, хлорид щелочного металла и кремнийсодержащий компонент, расплавляют при температуре  $850^\circ\text{C}$  и в полученный расплав подают газообразный кислород:



Метод получения муллита из расплава с последующей кристаллизацией малопродуктивен и сложен.

Ряд авторов изучал возможность получения муллита кристаллизацией из газовой фазы. Муллит получали из смеси оксида кремния, алюминия и серы [64] кристаллизацией в атмосфере, содержащей 1 % водорода в интервале температур  $800-1200^\circ\text{C}$  в контейнере из глинозема. Муллит образуется на стенках контейнера, выход составляет ~ 0.5 %.

Для получения мономинерального беспримесного игольчатого нитевидного муллита необходимо использование химических реак-

тивов. Был разработан метод синтеза нитевидного муллита высокой степени чистоты из фторида алюминия и оксидов алюминия и кремния [1, 49, 77–79].

Так как при нагреве шихты ион фтора выделяется из нее в виде тетрафторида кремния при одновременном синтезе муллита, компоненты шихты необходимо брать в стехиометрическом соотношении, которое обеспечивает получение муллита состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и побочного продукта реакции — тетрафторида кремния.

Размер получаемых кристаллов муллита зависит от состава исходной шихты. Составы шихт удобно характеризовать мольным отношением двух исходных компонентов —  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ .

При отношении  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ , равном 0–0.25, длина кристаллов муллита достигает 1–2 мм, а при большем значении этого отношения (1.0–2.5) длина кристаллов муллита уменьшается до 0.4 мм. Таким образом, изменяя состав исходной шихты, можно регулировать размер кристаллов получаемого продукта.

На габитус кристаллов значительное влияние оказывает температура синтеза: при  $1100^\circ\text{C}$  кристаллы — нитевидные, при дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация — рекристаллизация муллита, при  $1350^\circ\text{C}$  был получен мелкокристаллический муллит игольчатой формы. Синтез осуществлялся следующим образом. Исходные компоненты измельчались в шаровой мельнице (до крупности ~ 50 мкм), затем смешивались в смесителе. Измельченная и перемешанная шихта помещалась в тигель. Синтез проводился в кристаллизационной печи сопротивления с защитной водородной атмосферой. Закрытые тигли устанавливались в закрытую печь, разогревались до температуры обжига и выдерживались в течение времени, необходимого для прохождения синтеза. Тигли извлекались из холодной печи. Синтезированный муллит, извлеченный из тигля, подвергался измельчению и расसेву по фракциям.

Диагностирование продуктов синтеза осуществлялось кристаллооптическим, химическими методами и с помощью электронной микроскопии. Установлено, что с уменьшением количества фторида алюминия в исходной шихте увеличивается выход муллита, но уменьшаются размеры его кристаллов (игл). На величину и морфологию кристаллов влияют герметичность тигля и температура синтеза. В интервале температур  $1080–1100^\circ\text{C}$  в герметичных тиглях был получен волокнистый муллит в виде сферолитов (рис. 67, а). Хорошо образованные сферолиты диаметром до 8 мм находятся в объеме уплотненной мелкозернистой массы (рис. 67, б). Размер сферолитов зависит от состава шихты. Граница, по кото-



Рис. 67. Сферолит (а); сферолиты в массе топаза, ув. 2 (б).

рой проходит разделение сферолитов и основной массы, находилась в зоне температуры  $1080^{\circ}\text{C}$ . Рентгенофазовый анализ позволил диагностировать эту мелкозернистую порошкообразную фазу как топаз. В открытых тиглях агрегаты муллита сложены в основном хаотично спутанными волокнами (иглами).

Наиболее жесткий и плотный слиток синтезирован при минимальном содержании фторида алюминия, иглы муллита в таком слитке самые короткие (до 20 мкм).

Пересчет данных химического анализа дает формулу муллита, близкую к теоретической:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Препараты просматривали в электронном микроскопе JEM-6A в диапазоне увеличений 2000 – 30 000 раз.

Синтетический муллит обычно наблюдали в форме вытянутых кристаллов столбчатого и игольчатого обликов. Из анализа реплик и картин микродифракции следует, что габитус кристаллов характеризуется гранями (110), (010), (100).

Зона плоскостей, ось которой совпадает с направлением удлинения, состоит из хорошо развитых граней, принадлежащих ромбической призме с символами (110), с квадратным поперечным сечением. Отмечены грани первого и второго пинакоидов, притупляющих грани призмы. Головка кристалла характеризуется плоскостью третьего пинакоида. На поверхности граней (110) имеются ступени высотой около 100 нм, которые, по-видимому, образуются выходами слоев роста, параллельных плоскостям типа (100), на наблюдаемую поверхность. Слои роста на поверхности граней наблюдаются в том случае, если диаметр этих кристаллов более 10 мкм. Тонкие кристаллы имеют гладкую поверхность, следовательно, первоначально кристаллы растут в длину, что обусловлено присутствием необходимого минимума винтовых дислокаций.

Дальнейшее увеличение диаметра монокристалла происходит в результате слоистого роста.

Большое внимание уделялось изучению конечных граней иглообразных кристаллов. В процессе роста грани призмы и пинакоида постепенно, без резкого перехода наклоняются к оси кристалла под углом  $58-60^\circ$ , и кристалл заостряется в виде пирамиды. В большинстве шаровых сферолитов монокристаллы имеют вид остро заточенного карандаша. На кристаллах веерообразных сферолитов отмечается площадка, перпендикулярная к оси удлинения. Индексами указанной грани, по — видимому, будут (001). На этой площадке часто находится полусферическая частица, напоминающая каплю расплавленного вещества. Наличие шарика на вершине и заостренная форма характерны для игольчатых кристаллов, выросших по механизму «пар — жидкость — твердое тело».

Наибольшее влияние на габитус кристаллов оказывает температура синтеза. При прочих равных условиях тонкие прозрачные для электронного пучка волокна синтетического муллита получаются только при низких температурах. С увеличением температуры толщина кристаллов возрастает, а степень волокнистости уменьшается. Анализ точечных электронограмм муллита показал, что они соответствуют в большинстве случаев плоскостям  $(110)^*$ ,  $(010)^*$  обратной решетки и, следовательно, отвечают плоскостям кристаллической решетки с теми же индексами (для ромбической сингонии индексы соответствующих плоскостей прямой и обратной решетки имеют с точностью до постоянного множителя одинаковые значения). Расчет точечных электронограмм дает следующие значения параметров:  $a = 0.754$  нм и  $c = 0.2982$  нм, что характерно для муллита. Дифракционные картины муллита содержат запрещенные рефлексы. Для сечения  $(h0l)$  обратной решетки муллита характерны четкие отражения 002, 200, 400 и т. д. Наблюдаются запрещенные диффузные рефлексы. На точечных электронограммах, отображающих сечения  $(110)$  обратной решетки муллита, запрещенные рефлексы расположены в центре прямоугольника, образованного рефлексами 001 и  $hk0$ . Электронномикроскопическое исследование показывает, что независимо от физико-химических условий синтеза иглы муллита являются монокристаллами с осью роста  $C$ . Их габитус определяется в основном плоскостями  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ . От условий синтеза зависят типы агрегатов, дефекты и другие особенности кристаллов. Большая часть игл имеет дефекты, расположенные параллельно оси удлинения кристаллов. Большинство монокристаллов с совершенной объемной и поверхностной структурой приурочено к тонковолокнистой части продукта синтеза.

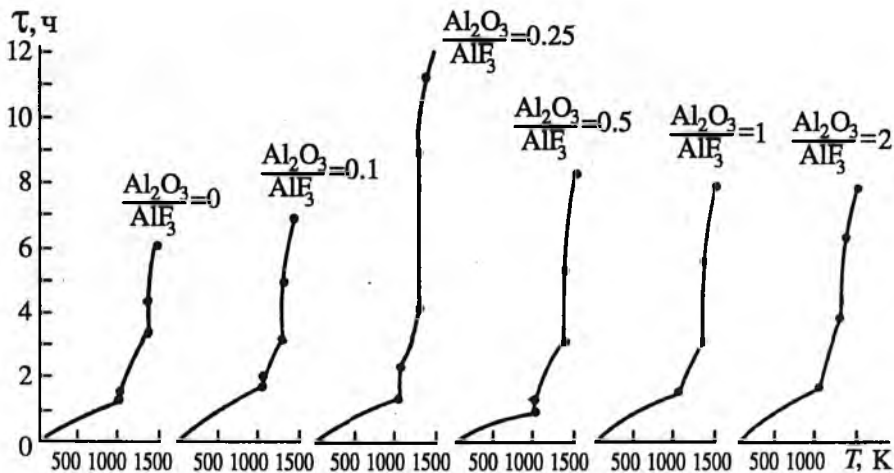


Рис. 68. Кривые термического анализа шихт муллита.

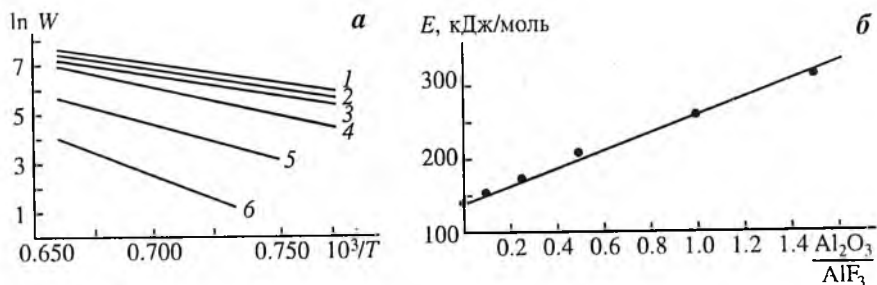
Для изучения скорости муллитообразования в зависимости от состава шихты и температуры синтеза были исследованы температурно-временные характеристики процесса. В электропечь сопротивления при температурах 1300–1600 К помещался алундовый тигель с шихтой определенного состава, в котором на разных уровнях по высоте устанавливали Pt–Pt/Rh-термопары. Были зафиксированы две эндотермические реакции.

Первая из них представляет собой реакцию образования фтортопаза, что было подтверждено дополнительным опытом (был синтезирован фтортопаз из шихты стехиометрического состава  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3 = 0.25$  при температуре 1160 К) и совпадает с литературными данными [72]. Это иллюстрируется кривыми, представленными на рис. 68. Результатами электронномикроскопического и рентгенофазового анализов подтверждено наличие фтортопаза в продуктах реакции.

В результате второй эндотермической реакции образуется муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) в интервале температур 1300–1350 К во всех составах шихт, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

Время синтеза муллита зависит от состава шихты и температуры. Для шихт с отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ , равным 0, время синтеза минимальное, для шихт с  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ , равным 2.5, — максимальное.

С целью определения собственно скорости муллитообразования проводили эксперименты с малыми навесками исходных шихт раз-



**Рис. 69.** Кинетические данные реакции муллитобразования:  
 а — зависимость логарифма скорости реакции от температуры для различных составов шихты  $Al_2O_3/AlF_3$ : 1 — 0.5; 2 — 1.0; 3 — 0.15; 4 — 0.25; 5 — 0.1; 6 — 0;  
 б — зависимость энергии активации от состава шихты.

личных составов в муфельной горизонтальной печи тоннельного типа. Тигли с шихтой помещали в изотермическую зону печи при температурах 1300, 1350, 1400, 1450 и 1500 К. Через определенные промежутки времени тигли извлекали из печи и их содержимое диагностировали кристаллооптическими методами. По результатам экспериментов была рассчитана константа скорости реакции синтеза муллита  $K$  для каждой температуры по формуле

$$K = (\ln C_0/C) / \tau,$$

где  $C$  — концентрация вещества, моль;  $\tau$  — время, в течение которого прореагирует определенная доля вещества, мин.

По уравнению Аррениуса и графическим данным (рис. 69, а) рассчитана энергия активации  $E$  реакции синтеза для различных составов шихт

$$K = K_0 e^{-E/RT}; \quad E = R \ln(K_1/K_2) / (1/T_1 - 1/T_2),$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж · град<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $T$  — температура, К.

Зависимость изменения энергии активации процесса синтеза муллита от составов шихт (рис. 69, б) можно выразить следующим уравнением:

$$E = 141.0 + 117.6 \frac{Al_2O_3}{AlF_3} \text{ (кДж/моль)}.$$

На основании расчетов и графических построений (см. рис. 69, б) можно сделать вывод, что при уменьшении величины  $Al_2O_3/AlF_3$  (увеличение содержания фторида алюминия в исходной шихте) уменьшается энергия активации и возрастает скорость

химической реакции муллитообразования, т. е. сокращается время синтеза муллита.

Многие авторы пытались объяснить механизм образования муллита. Предполагают [72], что при спекании оксида кремния и глинозема более подвижные частицы оксида кремния диффундируют в глиноземистый каркас, создаваемый в силу малоподвижности оксида алюминия и расширяющийся при внедрении в него частиц оксида кремния. Такая асимметричная диффузия вызывает разрыхление материала за счет пустот, остающихся на месте частиц после их диффузии.

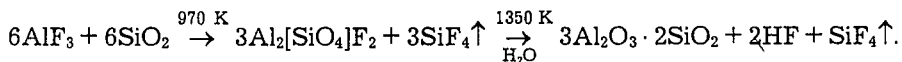
В работе [72] установлено, что из смеси фторида алюминия и каолина муллит образуется при температуре до 1420 К в том случае, если в трех периодах активации (820–870; 970–1020 и 1170–1220 К) в ходе термообработки исследуемый материал приближается к состоянию равновесия или достигает его. Механизм реакции образования муллита может характеризоваться соотношением фтора, удаляющегося из системы в виде тетрафторида кремния.

При синтезе муллита из химических реактивов направление фазообразования определяется отношением  $Al_2O_3/AlF_3$  и парциальным давлением газообразного продукта реакции — тетрафторида кремния.

Предполагается [78], что синтез муллита в восстановительной атмосфере может происходить по реакциям трех типов:

1) при содержании в исходной шихте 0.1–0.2 моля фторида алюминия ( $Al_2F_3/AlF_3 = 15–20$ ) на стехиометрический состав муллита реакция является твердофазной и проходит непосредственно между компонентами шихты, при этом образуются короткопризматические кристаллы муллита размером 10–50 мкм;

2) реакция идет с образованием промежуточной фазы — фтортопаза с последующим разложением по схеме



В результате этого процесса образуются нитевидные кристаллы муллита длиной 5–6 мм. Предполагают, что этот процесс связан с участием в реакции твердой, жидкой и газообразной фаз;

3) осаждение муллита из газовой фазы. Нитевидные кристаллы в этом случае имеют несколько уплощенную форму. Вполне возможно, что в окислительной атмосфере в процессе синтеза образуются газообразные продукты в виде тетрафторида кремния —  $SiF_4$  и оксифторида кремния —  $SiOF_{4-x}$ , где  $x = 1, 2$ . Чтобы оценить роль газообразных продуктов в процессе муллитообразования,



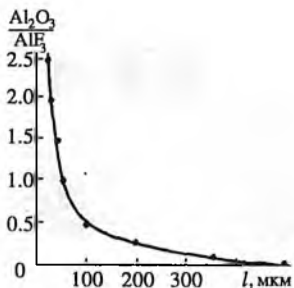
**Рис. 70.** Морфологические особенности кристаллов синтетического муллита: *a* — формы конечных граней иглообразных кристаллов муллита, ув. 6000; *б* — два типа агрегатов муллита, ув. 4400.

был поставлен следующий опыт. Через шихту стехиометрического состава при температуре 1470 К пропускали газ  $\text{SiF}_4$ . В результате в массе шихты было обнаружено некоторое количество нитевидных кристаллов муллита, что подтверждено рентгенофазовым анализом. Известно, что из шихты стехиометрического состава невозможно получить муллит при такой температуре без добавок минерализатора. Таким образом, влияние тетрафторида или оксифторида кремния на процесс муллитообразования очевидно. Все три вышеперечисленные механизма роста кристаллов имеют место при синтезе муллита, но (в зависимости от состава шихты) один из них превалирует.

При составах шихт с отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ , равным 0.25—0.5, наиболее полно выражена реакция образования муллита через фтортопаз. Электронномикроскопические исследования выявили острую игловидную, расщепленную многоглавую вершину и четко ограненные кристаллы (рис. 70, *a*). При меньшем содержании фторида алюминия в исходной шихте ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$  равно 0.5—2.5) происходит твердофазная реакция с участием газовой фазы. При отношении  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ , равном 0—0.25, образование кристаллов зависит в основном от наличия жидкой фазы на межзерновых гранулах. Для свободных форм роста характерна совершенная гранная морфология (см. рис. 70, *a*).

Участие газовой фазы определяет перераспределение кристаллического вещества и образование мелких агрегатов в виде скоплений на основных иглах (см. рис. 70, *б*).

На основании изучения температурно-временных характеристик процесса синтеза муллита с целью упрощения технологического процесса и устранения взрывоопасности (работа в водородной



**Рис. 71.** Зависимость средней длины кристаллов муллита от состава шихты.

атмосфере) был осуществлен синтез муллита в окислительной (воздушной) атмосфере.

Шихта, подготовленная описанным выше способом, загружалась в алундовые тигли и подвергалась обжигу в электрической печи сопротивления при температуре, превышающей температуру синтеза (перегрев печи по сравнению с температурой синтеза объясняется тем, что в процессе загрузки температура в печи снижается). При обжиге происходит интенсивное выделение побочного продукта реакции — тетрафторида кремния. Для шихт различного состава продолжительность

синтеза различна. Тигли с синтезированным продуктом извлекались из печи, охлаждались до комнатной температуры, муллит подвергался измельчению и рассеву по фракциям (рис. 71).

Описанный метод обладает следующими преимуществами: 1) процесс ведется при сравнительно невысокой температуре 1300–1600 К; 2) исходные компоненты — оксиды и галогениды кремния и алюминия, взятые в строго определенных соотношениях; 3) выход муллита достигает 90 % от массы загружаемой шихты; 4) размер игл муллита можно регулировать от 10 до 500 мкм путем изменения состава шихт (см. рис. 71). 5) муллит получается в виде мономинерального (целостного) продукта, т. е. не нуждается в дополнительном обогащении.

Недостатком порошкообразного муллита является невозможность его использования в виде конструкционных деталей и блоков. Эта проблема разрешается в случае изготовления спеченной керамики муллитового состава. Известны способы изготовления муллитовой керамики, основанные на спекании либо горячем прессовании муллитового порошка с различными связками.

Легковесный огнеупорный материал муллитового состава [80] изготавливают из шихты, содержащей (мас. %): 58–66  $Al_2O_3$ ; 18–30  $SiO_2$ ; 0.8–2.5  $AlF_3$ ; 3–10  $B_2O_3$ ; 3–15 каолин. Шихту в виде шликера отливают в формы, сушат массу при 60°C в течение 8 ч и при 120°C в течение 20 ч, затем обжигают при 1550–1700°C. Предел прочности при сжатии огнеупорного материала составляет 8.5–11.0 МПа.

Во ВНИИСИМСе разработана технология изготовления муллитового легковесного огнеупора путем прямого синтеза при относительно низких температурах. Одностадийное получение керами-

ки происходит в сухой системе  $Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-V_2O_5$ . Добавка оксида ванадия в шихту оказывает активное влияние на процесс муллитообразования в качестве: а) низкотемпературного минерализатора ( $T_{nl} = 674^\circ C$ ), б) изоморфной примеси в муллите. Появление жидкой фазы при нагревании шихты обеспечивает увеличение площади реакционного взаимодействия между частицами и снижает температуру синтеза. Кроме того, жидкая фаза благоприятна для реализации роста нитевидных кристаллов по механизму ПЖК.

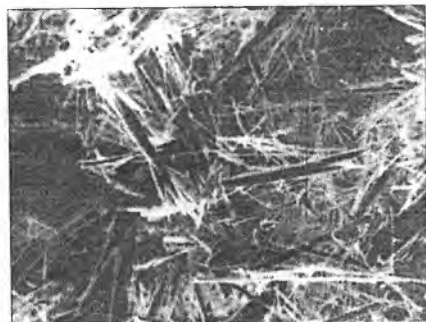


Рис. 72. Легковесный муллитовый огнеупор, ув. 1000.

В результате синтеза образуется жесткий пространственный каркас из нитевидных и игольчатых кристаллов (рис. 72), обладающий высокой механической прочностью (табл. 30), значительно превосходящей прочность традиционных легковесных огнеупоров (шамотный и корундовый легковесы имеют прочность 4 МПа).

Обжиг производится в открытых тиглях на воздухе при  $1250-1300^\circ C$ . Усадка шихты при обжиге незначительна и составляет 1.5–3 %. Керамические изделия принимают форму тигля. Изготовленный огнеупор по составу является мономинеральным. Он хорошо обрабатывается механически, обладает высокой адсорбционной способностью — быстро впитывает различные жидкости и удерживает их.

Корундо-муллитовые огнеупоры характеризуются высокими прочностью и огнеупорностью (см. табл. 30). Корундо-муллитовая огнеупорная керамика была получена при обжиге шихты со-

Таблица 30  
Свойства огнеупорных материалов

Характеристика	Муллитовый	Корундо-муллитовый
Объемная масса, г/см <sup>3</sup>	0.76–0.85	1.4–1.65
Открытая пористость	34–40	40–52,
Предел прочности при сжатии, МПа	28.5–33.0	21.8–26.4
Огнеупорность, °C	1600	1780–1850
Состав огнеупора, %	Муллит 98	Корунд:муллит 8:92–58:42

става  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{AlF}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$  с добавлением электрокорунда в виде поликристаллических зерен размером до 3 мм. При синтезе происходит массовая кристаллизация игольчатого муллита на поверхности этих зерен. Микрочастицы переплетаются между зернами электрокорунда, что обеспечивает высокую механическую прочность керамики. Изготовление корундо-муллитового огнеупора осуществляют в одностадийном процессе обжига шихты в открытых алундовых тиглях на воздухе при температуре 1300—1350°C. Возможность утилизации алундового боя (после дробления) в качестве основного компонента шихты позволяет снизить себестоимость конечного продукта.

### Изоморфные замещения в муллите

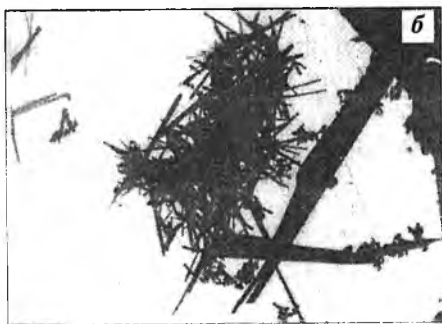
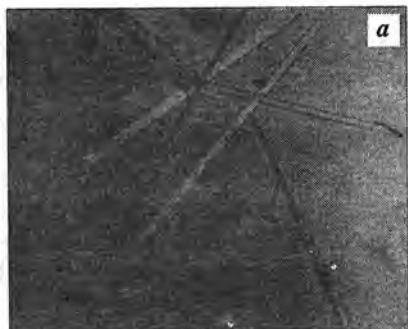
Несовершенная структура муллита позволяет получить на его основе широкий круг твердых растворов. Близость размеров ионных радиусов — одно из основных условий осуществления изоморфных замещений. Рентгеновскими исследованиями [64] выявлены пустоты в кристаллической решетке размером до 0.067 нм, в которые свободно без нарушения кристаллической структуры могут внедряться различные изоморфные ионы.

В работе [82] описан синтетический германиевый муллит  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$  со следующими параметрами кристаллической решетки (нм):  $a = 0.7650$ ,  $b = 0.7779$ ,  $c = 0.2925$  и галлиевый муллит  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ . Установлено, что при 1400°C в решетку муллита внедряется не более 1 %  $\text{TiO}_2$ , 3—4 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с образованием твердых растворов. В германиевый муллит можно ввести не более 15 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  без нарушения кристаллической решетки.

В системах муллит —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и германиевый муллит —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  установлена предельная концентрация твердых растворов (мол. доля  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  — 35 и 25 % соответственно [82]).

Отмечалась возможность внедрения в процессе обжига в решетку муллита катионов кальция, бериллия, магния (с увеличением температуры у кальция способность к внедрению снижается, у бериллия и магния — увеличивается). В других работах утверждается, что внедрение ионов кальция и магния приводит к разрушению решетки муллита [72].

В настоящей работе приведены результаты исследований по синтезу изоморфно-замещенных разностей муллита с новым комплексом свойств. В качестве изоморфных примесных катионов использовали  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ . Количество изоморфной примеси варьировало от 0.2 до 3 на одну формульную единицу. Объектами изучения были продукты синтеза, полученные из исход-



**Рис. 73.** Морфология кристаллов изоморфнозамещенных муллитов:

*a* — мономинеральный тонкоигльчатый муллит, ув. 4000; *б* — вторичные сферолиты на иглах муллита, ув. 8000.

ной шихты, в которой изменялось отношение  $(Al_2O_3 - x)/AlF_3$  от 0 до 2.5, где  $x$  — содержание изоморфнозамещаемого компонента.

Все продукты синтеза подвергались изучению на электронном микроскопе JEM-6A методами микродифракции и дифракционного контраста. Все электронномикроскопические исследования проводились к. г.-м. н. Хаджи И. П.

Характер взаимодействия муллита с вводимыми в состав оксидами классифицируется [64] следующим образом: 1) оксиды, катионы которых образуют твердые растворы на основе муллита:  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $V^{5+}$  (ионный радиус  $< 0.07$  нм); 2) оксиды, катионы которых не образуют твердых растворов на основе муллита и разрушают его кристаллическую структуру:  $Ba^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  (ионный радиус  $0.078 - 0.143$  нм); 3) оксиды, катионы которых при любых концентрациях не разрушают структуру муллита:  $V_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ .

Вхождение изоморфных примесных катионов в структуру муллита оказывает влияние на морфологию кристаллов и их агрегатов, а также на фазовый состав продуктов синтеза. Наиболее однородный по составу муллит получен при введении в шихту  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  в количестве 0.2 формульных единиц (рис. 73, *a*). С увеличением количества вводимого изоморфнозамещающего компонента кристаллы утолщаются. Осевое число ( $1/d$ ) уменьшается, наблюдается увеличение вторичных сферолитов (см. рис. 73, *б*). Результаты анализа микродифракционных картин дают основание утверждать, что кристаллы имеют в основном грани (110), (210).

Проведено электронномикроскопическое исследование кристаллов, полученных при введении в систему оксидов  $Co^{3+}$  и  $Ni^{3+}$ .

При небольших содержаниях ионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  образуется однородный по составу тонкоиглочатый муллит. С увеличением содержания  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  кристаллы увеличиваются в размерах. Установлено, что при введении в систему  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  в количествах, больших одной формульной единицы, муллит не образуется.

Все кристаллы изоморфнозамещенных муллитов имеют нитевидную форму. Их длина колеблется в пределах 50—300 мкм. Диаметр 5—20 мкм. В зависимости от вводимого оксида изменялся цвет конечного продукта (табл. 31). Примеси (менее 10 %) представлены корундом и тридимитом.

**Таблица 31**

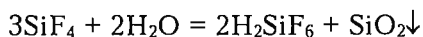
**Оптические характеристики изоморфнозамещенных муллитов**

Формула	Показатели преломления		Цвет
	$n_p$	$n_g$	
$\text{Al}_{5,6}\text{V}_{0,4}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.656	1.670	Кремовый
$\text{Al}_{5,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.649	1.666	Розовый
$\text{Al}_{5,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.646	1.666	Коричневый
$\text{Al}_{5,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.648	1.666	Серый
$\text{Al}_{5,2}\text{Co}_{0,8}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.652	1.668	Синий
$\text{Al}_{5,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.650	1.667	Аквамариновый

### Утилизация тетрафторида кремния

Одна из важнейших проблем синтеза муллита описанным выше методом — утилизация тетрафторида кремния (количество выделяющегося  $\text{SiF}_4$  колеблется от 15.5 до 52.3 % от массы загружаемой шихты), обладающего токсичным действием. В связи с высокой активностью фторидов возникает необходимость защиты окружающей среды от их воздействия.

В литературе [83] имеется много данных по методам очистки и переработки фторсодержащих газов при производстве фосфорных удобрений. Фтористые соединения извлекаются из газовой фазы водой или растворами щелочей. Тетрафторид кремния реагирует с водой по реакции

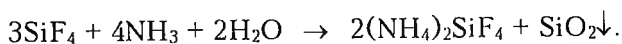


с образованием 8—10 %-ного раствора кремнефтористоводородной кислоты и неактивного кремнегеля. Кроме воды, в качестве абсорбента применяют аммиачные растворы с получением кремнефтористого или фтористого аммония:



Содержание поступающих на абсорбцию газов составляет 20—40 мг/м<sup>3</sup>. В связи с тем, что при абсорбции тетрафторида кремния выделяется кремнегель, применяют такие абсорберы, в которых не происходит отложение осадка. Это механические абсорберы с разбрызгивающими валками лопастного типа, полые скрубберы, скрубберы Вентури, в редких случаях насадочные башни [83].

Описан способ улавливания  $\text{SiF}_4$  путем взаимодействия с газообразным аммиаком:

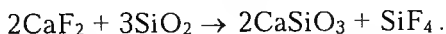


Продукты реакции улавливают с помощью мешочных фильтров. Осадок обрабатывают водой, извлекая кремнефтористый аммоний, а кремнегель отделяют фильтрацией [83]. Для санитарной очистки фторсодержащих газов в основном используется известковое молоко.

Большой практический интерес представляет взаимодействие  $\text{SiF}_4$  с водяным паром при высоких температурах. В этих условиях возможно получение HF за счет разрыва связи Si—F. Тетрафторид кремния термодинамически устойчив. Средняя энергия разрыва связи Si—F составляет  $594 \pm 8$  кДж, энтальпия его образования  $\Delta H_{298}^0 = 1.616$  кДж/моль, энтропия  $\Delta S_{298}^0 = 291.7$  Дж/(моль · К); теплоемкость  $C_p^{298} = 73.628$  Дж/(моль · К), температура сублимации  $\text{SiF}_4 - 95^\circ\text{C}$  [83].

Пиролиз  $\text{SiF}_4$  по схеме  $\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HF}$  привлек внимание исследователей в связи с возможностью одновременного получения диоксида кремния и фтористого водорода. Однако практическое воспроизведение процесса сопряжено с трудностями. Низкое значение константы равновесия этой реакции, выраженное уравнением  $\lg K_p = 5.547 - 6383(T)$ , свидетельствует о необходимости для получения безводного фтористого водорода весьма высоких температур.

В литературе описан метод переработки фторсодержащих соединений методом высокотемпературного гидролиза [83]. При обработке материалов, содержащих  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , парами воды при температуре  $100^\circ\text{C}$  происходит реакция



При температуре  $1300^\circ\text{C}$  взаимодействие протекает достаточно интенсивно, а при  $1450^\circ\text{C}$  заканчивается через 3—5 мин. При повышении температуры  $\text{SiF}_4$  гидролизует по реакции

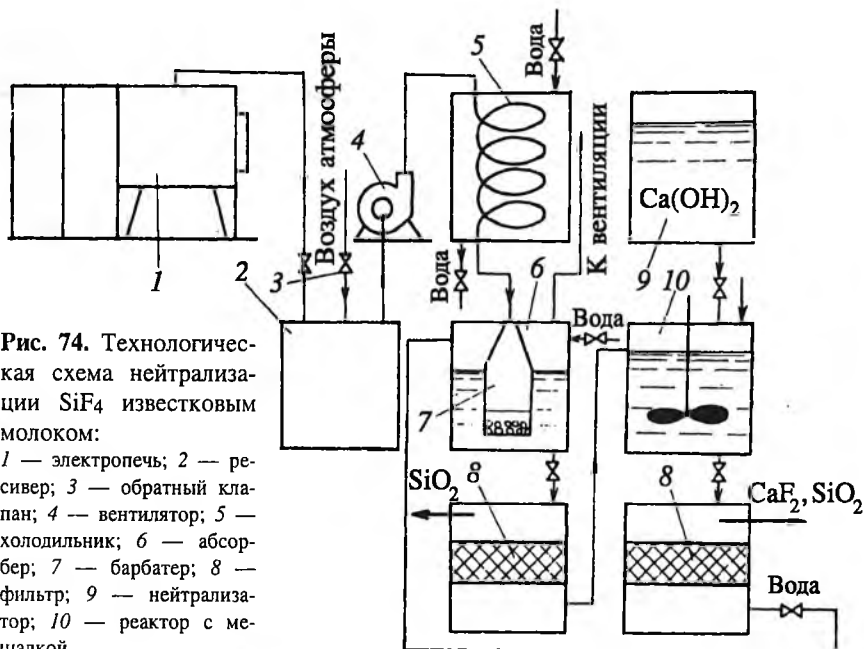
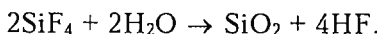
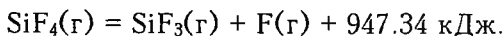


Рис. 74. Технологическая схема нейтрализации  $\text{SiF}_4$  известковым молоком:

1 — электропечь; 2 — ресивер; 3 — обратный клапан; 4 — вентилятор; 5 — холодильник; 6 — абсорбер; 7 — барбатер; 8 — фильтр; 9 — нейтрализатор; 10 — реактор с мешалкой.



Диссоциация заметна при  $2200^\circ\text{C}$ :



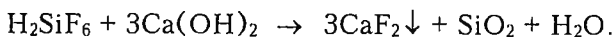
Установлено, что при  $1400\text{--}1700^\circ\text{C}$  возможно получение газовых смесей, содержащих 33–50 % HF при степени превращения  $\text{SiF}_4 > 99\%$ . При  $\text{H}_2\text{O}:\text{SiF}_4$  от 7.8 до 30.0 степень превращения  $\text{SiF}_4$  практически не зависит от концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ , а определяется только температурой и временем контакта реагентов.

В [83] упоминается метод переработки  $\text{SiF}_4$  при  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  с гидролизацией в точке водяного пара с образованием  $\text{SiO}_2$  и HF.

Разработанная схема удаления из электропечи и последующей нейтрализации тетрафторида кремния основана на известной реакции с известковым молоком (рис. 74).

Отвод и нейтрализация  $\text{SiF}_4$  проводятся следующим образом. Из печи 1 горячий газ  $\text{SiF}_4$  в смеси с воздухом поступает в ресивер 2, откуда под избыточным давлением подается в абсорбер 6, где происходит его поглощение водой с образованием кремнефтористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и оксида кремния. Очищенный от  $\text{SiF}_4$  воздух выводится в атмосферу. Из раствора удаляется

осажденная кремнекислота, а раствор поступает в нейтрализатор 10 с гидроксидом кальция, где происходит реакция



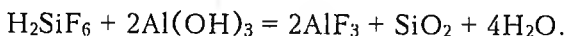
Фтористый кальций и диоксид кремния, выпавшие в осадок, отделяются на фильтре 8, а раствор, отвечающий санитарным нормам, сливается в канализационную систему.

Все описанные выше методы нейтрализации  $\text{SiF}_4$  приводят, в конечном счете, к получению продуктов, которые не могут быть использованы вторично при синтезе муллита. Однако существуют процессы переработки  $\text{SiF}_4$ , в результате которых получают фторид алюминия и оксид кремния, т. е. исходные компоненты, входящие в состав шихты для синтеза муллита. Наиболее перспективным представляется процесс переработки кремнефтористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , образующейся при поглощении  $\text{SiF}_4$  водой, путем ее взаимодействия с гидроксидом алюминия [83].

Авторы предположили, что реакция проходит в две стадии:

- 1)  $3\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2[\text{SiF}_6]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;
- 2)  $\text{Al}_2[\text{SiF}_6]_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlF}_3 + 3\text{SiO}_2\downarrow + 12\text{HF}$ ,  
 $12\text{HF} + 4\text{Al}(\text{OH})_3 = 4\text{AlF}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Суммарное уравнение реакции выглядит следующим образом:



На первой стадии, которая происходит в течение 1–3 мин при температуре кислоты 50–90°C, нейтрализуется 30 % всех титруемых щелочью ионов водорода, а на второй, которая протекает в десятки раз медленнее первой, — остальные 70 %. Значение pH суспензии вначале резко увеличивается, а затем (на второй стадии) остается практически постоянным, так как разрушение ионов  $\text{SiF}_6^{2-}$  не вызывает его изменения. Установлено, что поверхность гидроксида алюминия оказывает катализирующее действие на процесс разложения  $\text{Al}_2[\text{SiF}_6]_3$ ; степень разложения  $\text{Al}_2[\text{SiF}_6]_3$  зависит от температуры раствора, времени разложения, количества и качества введенного в раствор гидроксида алюминия.

Для промышленного получения фторида алюминия используется кремнефтористоводородная кислота (12–16 %-ная). Уменьшение концентрации кислоты ниже 12 % вызывает образование активного диоксида кремния, что ухудшает процессы фильтрации и отмывки осадка. Повышение концентрации кислоты более 16 % может привести к кристаллизации фторида алюминия и потере его со шлаком при фильтрации [83].

Процесс получения фторида алюминия — периодический, что объясняется метастабильностью образующихся растворов. В реакции кислота нагревается острым паром до температуры 80—90°C при непрерывном перемешивании. Продолжительность нагревания составляет 15—20 мин. После достижения установленной температуры кислоты поступление пара прекращается, и в течение 15—20 мин в реактор подают гидроксид алюминия. К концу реакции свободная кислотность составляет 0.5—3 г/л.

Взаимодействие  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  с гидроксидом алюминия — эндотермический процесс; к концу его температура суспензии достигает 95—99°C. Понижение температуры процесса приводит к увеличению продолжительностью реакции, потерям алюминия вследствие неполного взаимодействия, замедлению фильтрации за счет образования диоксида кремния с развитой удельной поверхностью.

Процесс гидролиза ведут при интенсивном перемешивании, его продолжительность после загрузки  $\text{Al}(\text{OH})_3$  составляет 18—22 мин. Степень превращения гидроксида алюминия — 95 %. Полученную в реакторе суспензию направляют на ленточный вакуум-фильтр. Осадок диоксида кремния промывают на фильтре дважды противотоком, вторая промывка проводится горячей водой (60°C). Первая промывочная вода присоединяется к основному фильтрату. Отфильтрованный и промытый диоксид кремния направляют в бункер. Пересыщенный фторид алюминия, полученный при смешении фильтрата и первой промывной воды, содержит около 8.0 %  $\text{AlF}_3$ . Раствор направляют на кристаллизацию фторида алюминия. Первые кристаллы фторида алюминия выделяются в форме твердых растворов  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AlF}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллизация фторида алюминия протекает непрерывно или периодически в каскаде кристаллизаторов при перемешивании. Температура кристаллизации 81—90°C, продолжительность пребывания суспензии в каждом кристаллизаторе 1 ч. Для улучшения кристаллизации в первый кристаллизатор добавляют затравку в виде пульпы кристаллов фторида алюминия в количестве примерно 50 кг/м<sup>3</sup> исходного раствора фторида алюминия. Степень кристаллизации фторида алюминия из раствора приближается к 70—75 %.

После кристаллизации образующаяся суспензия фторида алюминия подается на барабанный вакуум-фильтр, затем сушится в трубе-сушилке или сушилке кипящего слоя. Материал после трубы-сушилки улавливается в циклонах. Отходящие газы подвергаются мокрой очистке в скруббере, далее направляются на очистку от  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$  маточным раствором фторида алюминия и

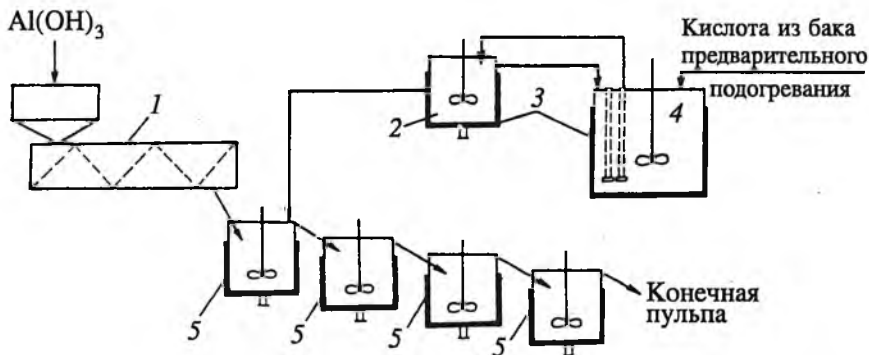


Рис. 75. Технологическая схема получения  $\text{AlF}_3$  в непрерывном режиме: 1 — шнековый питатель; 2 — бак постоянного уровня; 3 — электрообогрев; 4 — подогреватель; 5 — реактор.

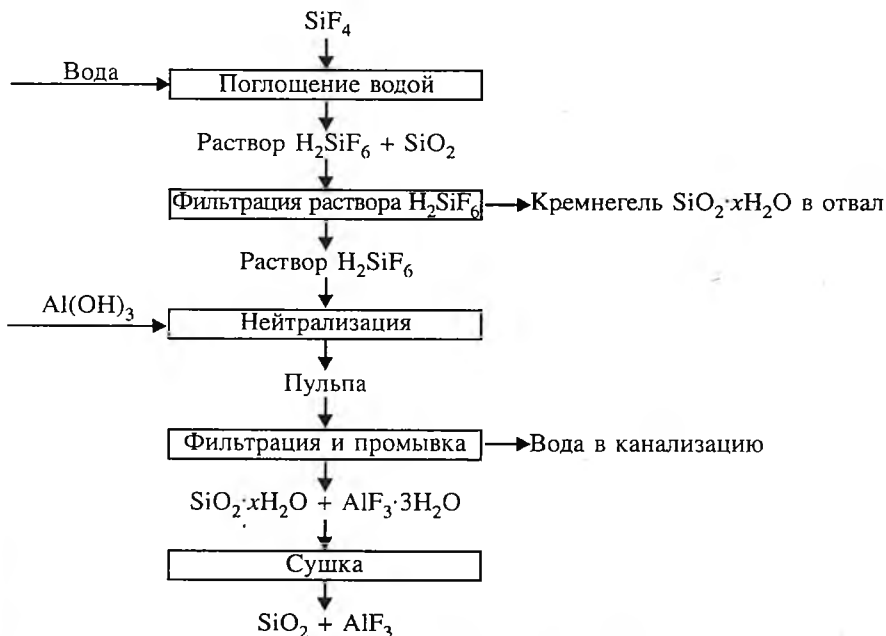


Рис. 76. Схема совместного осаждения  $\text{AlF}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .

выбрасываются в атмосферу. Этот способ очистки обеспечивает содержание вредных выделений в пределах санитарных норм.

Описаны [83] модельные опыты по взаимодействию с гидроксидом алюминия в непрерывном режиме. Схема этой установки представлена на рис. 75. Результаты опытов показали возможность получения раствора  $\text{AlF}_3$  без заметной кристаллизации во

время прохождения реакционной массы по реакторам. В ходе эксперимента температуру в реакторах поддерживали равной 78—93°C, избыток 10 %-ной  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  кислоты составил 9.6—12.2 % от стехиометрически рассчитанного количества. Продолжительность пребывания суспензии в каждом реакторе 6—7 мин.

Таким образом, в результате длительного многоступенчатого процесса из  $\text{SiF}_4$  получают отдельно  $\text{AlF}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , пригодные в качестве исходных компонентов для синтеза муллита, что позволяет создать замкнутую безотходную технологию.

Совместное осаждение  $\text{AlF}_3$  и  $\text{SiO}_2$  достигается следующим образом: при гидролизе  $\text{SiF}_4$  образуются кремнегель и раствор  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ; раствор  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  подвергается фильтрованию и затем нейтрализуется гидроксидом алюминия в одной емкости, а осадок кремнегеля направляется в отходы (рис. 76). Образующаяся осажденная смесь  $\text{AlF}_3$  и  $\text{SiO}_2$  имеет постоянное количественное соотношение и может быть легко скорректирована до любого состава шихты. Предложенная схема совместного осаждения  $\text{AlF}_3$  и  $\text{SiO}_2$  намного упрощает известный технологический процесс.

## Области применения муллита

Нитевидный игольчатый муллит в виде порошкообразного продукта применяется, в основном, для создания высококачественных муллитовых, муллито-корундовых огнеупоров, твердых фарфоров, композиционных материалов и керамики различной пористости.

Муллитовые волокна могут быть скомпонованы с фарфором, стеклом, керамикой, пластиками.

Введение незначительного количества иголок муллита (0.1—1 %) в стекломассу служит стимулятором кристаллообразования в стекле: кристаллиты образуются вокруг вискерсов. Такая псевдокристаллическая структура обладает лучшими механическими и термическими свойствами, чем стекло.

К прочной керамике, из которой изготавливают ответственное химическое оборудование, относят корундо-муллитовый и глиноземистый фарфор. Его прочность на разрыв находится в пределах 50—100 МПа. В последние годы большое распространение получают композиционные керамические материалы, в которые для формирования структурного каркаса вводят предварительно синтезированные нитевидные кристаллы. Так, введение в структуру фарфора 10—20 % синтетических нитевидных кристаллов муллита длиной 150—600 мкм позволяет повысить прочность фарфора в 2—3 раза. При этом ударная вязкость возрастает в 5 раз. Это по-

зволяет отнести такой фарфор к высокопрочной керамике, сравнимой с изготавливаемой из нитридов, боридов [84].

При добавке в керамический шликер волокон муллита улучшаются прочностные характеристики керамики, удлиняется срок службы при высоких температурах [85].

С введением нитевидных кристаллов муллита в фарфоровые массы улучшаются диэлектрические свойства муллита и его сопротивление ударным нагрузкам.

Сопротивление нитридной керамики термическим ударам резко увеличивается при добавке муллита.

Муллит увеличивает также механическую прочность металлов при высоких температурах и их химическую стойкость.

Эпоксидные смолы с муллитовыми волокнами дают термостойкие и механически стойкие материалы.

Введение муллита в жаропрочные и термически устойчивые цементы и бетоны увеличивает механические свойства последних в 2—3 раза, при этом жаропрочность и другие основные характеристики не снижаются.

При введении в матрицу корунда 10—30 мас. %, волокнистого наполнителя в виде нитевидных монокристаллов муллита был получен термостойкий огнеупорный корунд. Его стойкость к термическим ударам превышает стойкость обычного корунда в 50—100 раз, при этом прочностные характеристики не снижаются.

Получены огнеупорные материалы из нитридов (алюминия, кремния, бора), армированные нитевидным муллитом, отличающиеся высоким сопротивлением термическим ударам.

Значительно улучшаются свойства фторопласта при введении в него нитевидных монокристаллов муллита, при этом получен самосмазывающийся антифрикционный материал.

Перспективным направлением увеличения прочности металлов является армирование его нитевидными кристаллами, в том числе кристаллами муллита.

В обзоре «Передовые материалы» [86] приведены данные по новым технологиям и материалам, в том числе по получению золь-гель методом волокон муллита, обладающих повышенной прочностью. Прочность таких волокон при диаметре 110 мкм составила 128 МПа.

В лаборатории ВМС США [87] получен керамический композит для пар трения в системе муллит—нитрид бора.

Имеется значительное число работ по изготовлению и применению керамических мембран из муллита [88—90]. Такие мембраны находят применение в химической, автомобильной, фармацевтической, биохимической и др. отраслях промышленности.

В обзоре работ [91] фирмы Keith Ceramic Mater., специализирующейся на выпуске синтетических сырьевых материалов, в том числе и муллита, сообщается, что товароборот фирмы составил 5 млн. фунтов стерлингов в год, из которых 80 % приходится на экспорт в более чем 20 стран мира. Последним достижением фирмы является выпуск полых керамических сфер диаметром 0.5—5 мм из обожженного муллита, обладающих низкими пластичностью и электропроводностью.

Приводятся данные [92] о получении муллитовой керамики с пористостью 26—57 %, изготовленной из игольчатых кристаллов муллита, синтезированных из новозеландского каолина. Кристаллы имели длину 3—5 мкм и диаметр 0.5—1 мкм. Керамику получали спеканием при 1550—1700°C. Приведены данные о зависимости плотности, пористости, среднего размера пор, прочности и теплопроводности пористого материала от температуры спекания, определено, что с увеличением температуры спекания возрастает прочность, плотность и теплопроводность материала. Средний размер пор изменяется мало и сохраняется на уровне 0.46—0.58 мкм.

В Великобритании разработан муллитовый волокнистый материал Rath s Denxa, предназначенный для эксплуатации в температурном интервале до 1600°C [93]. Этот материал выпускают в виде матов размером 620×620×25 мм с плотностью 80—100 кг/м<sup>3</sup> или рулонов размером 7200×620×25 мм с плотностью 100—130 кг/м<sup>3</sup>.

Приводятся данные об успешном применении муллитовых огнеупоров при температуре 1750°C при футеровке туннельных печей [94]. По данным [94], в Японии муллит, кроме традиционного применения в качестве огнеупора, применяется в качестве катализаторов для разложения и полимеризации углеводородов, а также в качестве теплостойких изоляторов, изоляционных материалов, электротехнической керамики в тех случаях, когда требуется получить изделия сложной формы и невысокой стоимости.

Имеется значительное количество публикаций по разработке и применению муллита в отечественной промышленности. В работах представлены результаты исследований теплофизических свойств огнеупоров, изготовленных из 100 % плавленного муллита. Отмечено, что эти огнеупоры характеризуются высокими термомеханическими и теплофизическими свойствами и рекомендуются для применения в воздухонагревателях доменных печей.

В работах [98, 99] приводятся данные о производстве муллитокремнеземистых изделий для печей обжига анодов алюминиевой промышленности и для сводов электропечей.

**БОРАТ АЛЮМИНИЯ**

*В. П. Голенко, Е. В. Полянский, Е. Г. Яроцкая,  
В. Г. Яроцкий*

Борат алюминия (бороалюминат) является относительно новым искусственным кристаллическим материалом, минералогические аналоги которого в природе не найдены. По химическому составу этот материал представлен многочисленным семейством боратов с общей формулой  $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{B}_2\text{O}_3$ .

В системе  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  при нормальном давлении Шользе Х. были получены два соединения:  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  и  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , Соколовой Е. В. синтезирован борат состава  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ . При высоких давлениях Каппони Ж. и др. получены кристаллические фазы  $\text{AlBO}_3$  и  $\text{Al}_3\text{BO}_6$ .

По данным Гилиссе П. и Фостера М. [100], изучавших систему  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ , ромбические кристаллы состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  имеют плотность  $2.93 \text{ г/см}^3$ , твердость как у кварца, совершенную спайность по (100), образуют двойники прорастания. Предполагается, что это соединение плавится инконгруэнтно при  $1950^\circ\text{C}$ .

Борат алюминия обладает высокой устойчивостью к кислотам и щелочам. Он может быть использован в качестве антикоррозионного, теплоизоляционного или электроизоляционного материала. Перспективен в качестве наполнителя в термостойких резинах, цементах, керамиках и других композиционных материалах. Неорганические вещества, содержащие бор, могут применяться в качестве высокоэффективных поглотителей нейтронного излучения при строительстве объектов атомной энергетики. Например, способность керамики поглощать нейтроны увеличивается в два раза при введении в состав  $0.8 \%$   $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Поликристаллический борат алюминия состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  в виде спека, состоящего из микрочастиц изометричной формы, синтезирован Камарзиным А. и др. Шихту состава  $\text{AlN}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ , взятых в мольном соотношении 9:2, прокаливали в ампуле из кварцевого стекла при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Китамура Т. и др. [101] запатентовали способ синтеза нитевидных кристаллов бората алюминия составов  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  или  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  путем нагрева алюминий- и борсодержащих соединений в присутствии флюса, представленного хлоридами, сульфатами или карбонатами щелочных металлов. При нагревании алю-

минийсодержащий компонент превращается в активный оксид алюминия. Компоненты шихты смешиваются в молярном соотношении алюминия к бору от 1:4 до 9:1. Флюс добавляют в количестве 10–95 % от общей массы.

Нитевидные кристаллы состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  образуются при температуре 900–1200°C в течение 0.5–8 ч. При температурах ниже 900°C преимущественно образуются кристаллы состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ . Продукт синтеза обрабатывают горячими растворами кислот с целью растворения флюса и остатков непрореагировавшей шихты. Нитевидные кристаллы отделяют декантацией, отстаиванием и кипячением.

Полученные нитевидные кристаллы бора алюминия — бесцветные, прозрачные игольчатые, диаметром 0.05–5 мкм и длиной 2–100 мкм с удлинением 10–100. Кристаллы не растворяются в горячих минеральных кислотах и щелочах [101].

Нитевидные кристаллы состава  $2.76\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  синтезированы при обжиге шихты (%):  $20\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $80\text{B}_2\text{O}_3$  в платиновом тигле при 1400°C в течение 30 мин. Выход кристаллов диаметром 10 мкм и длиной 100–500 мкм составил ~ 8 % [101]. Вискерсы состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  могут быть синтезированы из тех же компонентов при изменении их количественного соотношения в исходной шихте.

Борат состава  $4.87\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  был синтезирован из шихты (%):  $40\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $50\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ;  $10\text{B}_2\text{O}_3$  путем обжига при 1400°C в течение 1 ч. Полученные кристаллы имели толщину около 10 мкм, длину 200–3000 мкм; выход ~ 5 % [101].

Джонсон Р. К. [102] синтезировал вискерсы состава  $2.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  при нагревании  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{LiCl}$  при 1200°C. Нитевидные кристаллы состава  $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  были синтезированы в результате газотранспортной реакции при взаимодействии  $\text{AlF}_3$  с  $\text{B}_2\text{O}_3$  при 1000–1400°C.

Таким образом, нитевидные кристаллы бора алюминия получены в широком диапазоне составов от  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  до  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  [101, 102].

Во ВНИИСИМСе разработана технология синтеза бора алюминия  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  в виде игольчатых кристаллов из тройной системы  $\text{AlF}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ . Кристаллизация происходила в результате минерализующего действия газообразного  $\text{SiF}_4$ , который образовался при взаимодействии  $\text{AlF}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiF}_4$ .

Появление активного оксида алюминия также способствует снижению температуры синтеза до 1050–1150°C. Вискерсы представлены длиннопризматическими кристаллами толщиной 0.5–10 мкм

и длиной 5—100 мкм. Согласно ТУ 41-07-058-90 порошок синтетического бората алюминия должен удовлетворять следующим требованиям: длина иголок должна быть не более 100 мкм, диаметр — не более 10 мкм, допускается наличие иголок длиной свыше 100 мкм и диаметром свыше 10 мкм не более 10 %, сростков игл диаметром свыше 100 мкм не более 10 %; массовая доля примеси в виде корунда не должна превышать 14 %; насыпная масса должна быть не более 500 г/дм<sup>3</sup>.

Значительно более высоким выходом конечного продукта (88—92 % к массе исходной шихты) характеризуется процесс синтеза бората алюминия в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—AlF}_3$ . Примеси в незначительном количестве (1—3 %) представлены корундом и стеклофазой. Насыпная масса порошка составляет 0.30 г/см<sup>3</sup>.

Интересным свойством нитевидного бората алюминия является сильная электризация иголочек при трении.

Призматические монокристаллы бората алюминия состава  $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  вырастили Леонюк Н. И. и др. из раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в расплаве  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—MoO}_3$  методом медленного охлаждения в температурном интервале 950—1150°C. Кристаллы бесцветные, прозрачные, с сильным блеском, удлинённые, призматического габитуса, длиной до нескольких миллиметров. Параметры ромбической ячейки  $\text{Al}_5(\text{BO}_3)_6$  ( $a = 5.6673(7)$ ,  $b = 15.11(2)$ ,  $c = 7.693(1)$  Å,  $V = 654.4(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 2.96$ ,  $\rho_{\text{экср}} = 2.94$  (г/см<sup>3</sup>) определены на автодифрактометре «Синтекс».

Способы синтеза поликристаллического бората алюминия состава  $\text{Al}_x\text{B}_y\text{O}_z$ , где  $x = 16\text{—}22$ ,  $y = 2\text{—}5$ ,  $z = 30\text{—}36$  запатентованы фирмой «Aluminium Company of America» (Pittsburg, USA) [103] в 1989 г. В качестве исходных компонентов шихты использовались:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Например, смешивали 86.83 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 13.17 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  и обжигали шихту при 800—1400°C в течение 5 мин—48 ч. Продукт обжига представлен поликристаллами состава  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ .

Синтезированный борат алюминия измельчали до получения частиц со средним размером 325 мкм (и менее). Порошок подвергали горячему прессованию в формах из гранита при 800—1400°C при давлении 17—24 МПа. В результате получали плотную керамику (табл. 32).

Для получения плотных огнеупорных композитов борат алюминия может быть предварительно смешан с оксидами, боридами, карбидами или нитридами [104]. Плотную керамику, состоящую из  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , получили из сухой шихты, вклю-

**Таблица 32**  
**Свойства керамики из бора алюминия**

Характеристика	Показатель	
	Плотная керамика	Легковес ВНИИСИМС
Цвет	Белый	Белый
Форма	По форме тигля	По форме тигля
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2.92	0.8—0.85
Открытая пористость, %	1	52—61
Предел прочности при сжатии, МПа	—	17.6—21.4
Теплопроводность, Вт/(м·К)	6.5	0.42—0.47
Твердость по Виккерсу	1300	—

чающей  $AlB_2$ ,  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ , которую прессовали под давлением 35 МПа, а затем обжигали в атмосфере аргона при  $1500^\circ C$ . Керамика имела плотность  $3.3 \text{ г/см}^3$  и открытую пористость 12.8 %.

Легковесная прочная керамика из бора алюминия (см. табл. 32) была получена во ВНИИСИМСе. Процессы синтеза и спекания происходят одновременно в одну стадию в системе  $Al_2O_3 - B_2O_3 - AlF_3$ . Шихту обжигают при  $1000 - 1400^\circ C$  и давлении  $0.1 - 0.3 \text{ МПа}$  в течение  $0.5 - 20 \text{ ч}$ .

Керамический материал может быть изготовлен в виде конструкционных блоков различных размеров и формы. Он хорошо поддается механической обработке. Низкая теплопроводность керамики при высокой пористости обеспечивает хорошие теплоизоляционные свойства, которые в сочетании с огнеупорностью делают материал перспективным для изготовления высокотемпературной теплоизоляции. Из-за высокого содержания бора ( $B_2O_3 - 13 \%$ ) синтезированный керамический материал может быть использован в качестве эффективного поглотителя нейтронного излучения.

**ФОРСТЕРИТ****В. П. Голенко**

Форстерит принадлежит к группе оливина, к которой относятся минералы с общей формулой  $Me_2^{2+}[SiO_4]$ .

В виде изоморфных примесей определены (не более, %):  $Al_2O_3$  — 9.95 (допускается частичное замещение  $Si \rightarrow Al$ );  $Fe_2O_3$  — 3.2;  $Cr_2O_3$  — 0.*n*;  $CaO$  — обычно меньше 1;  $NiO$  — 0.6;  $CoO$  — 0.0*n*. Установлена положительная корреляция в содержании  $Mg-Ni$  [105].

Для структуры оливина характерна близкая к гексагональной двуслойная плотнейшая упаковка из атомов кислорода, расположенных параллельно (100). Вдоль оси *c* идут зигзагообразные цепи  $MeO_6$ -октаэдров, связанные  $SiO_2$ -тетраэдрами. Наличие общих ребер у октаэдров и тетраэдров вызывает искажение структуры — сокращение длины общих ребер и удлинение тетраэдров в направлении оси *a*. Распределение катионов по искаженным полиэдрам чаще беспорядочное.

С оливином изоструктурны следующие искусственные соединения:  $Co_2SiO_4$ ,  $Ni_2SiO_4$ ,  $Cr_2SiO_4$ ,  $Cd_2SiO_4$ ,  $Sr_2SiO_4$  и др. Установлена более плотная  $\beta$ -модификация  $Mg_2[SiO_4]$  со структурой шпинели, образующаяся при 10 — 13 ГПа и 700 — 1100°C [105].

Экспериментально доказано существование непрерывных изоморфных рядов  $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ ,  $Mg_2SiO_4-Mn_2SiO_4$ ,  $Mg_2SiO_4-Ni_2SiO_4$ ,  $Mg_2SiO_4-Zn_2SiO_4$  [106].

Известны кристаллы оливина ромбической сингонии короткостолбчатого, уплощенного по (010) или (100) облика. Двойники прорастания по (011) и (031).

Спайность проявляется в различной степени по (100), (010) и (001). Твердость форстерита по шкале Мооса 7. Плотность у форстерита до 4.3 г/см<sup>3</sup> [106].

Цвет от белого, желтоватого, сероватого у форстерита до темно-зеленого и черного у фаялита. Прозрачный зеленый оливин называется хризолитом.

Оптические свойства зависят от состава. Показатели преломления в ряду  $Mg_2SiO_4-Mn_2SiO_4$  возрастают по мере увеличения содержания марганца. У синтезированных кристаллов  $Mg_2SiO_4$  [106]:  $n_g = 1.670$ ,  $n_m = 1.651$ ,  $n_p = 1.635$ ,  $2V = 81$ .

Модуль упругости форстерита 200 ГПа, модуль сдвига 80 ГПа, коэффициент Пуассона 0.24 [106].

Оливин парамагнитен; магнитность возрастает в соответствии с повышением содержания железа.

Относительная диэлектрическая проницаемость оливина 6.77. Одновременно с содержанием железа увеличивается его удельная проводимость.

Термодинамические характеристики форстерита, синтезированного из элементов [106]:  $-H_{298}^0 = 2175$  кДж/моль,  $S_{298}^0 = 95$  Дж/(моль · К).

Форстерит начинает плавиться при атмосферном давлении при 1890–1895°C; температура его плавления возрастает по мере увеличения давления: 1905°C при давлении 0.55 МПа, 1950°C при 1.25 МПа, 2080° С при 3.95 МПа, 2105°C при 4.65 МПа. Фаялит плавится инконгруэнтно при 1205±5°C. [105, 106].

В интервале температур 25–1098°C температурный коэффициент линейного расширения синтетического форстерита  $11.2 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. При нагревании оливина значение  $b_0$  возрастает быстрее, чем  $c_0$ .

В результате нагревания оливинов разного состава под высоким давлением образуются шпинелевые фазы соответствующего состава с большей плотностью, чем у оливинов. Для Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> отмечен переход в шпинель с  $a_0 = 0.809$  нм при 900°C и давлении 17 МПа; для Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> — переход в шпинель с  $a_0 = 0.824$  нм при 600°C и давлении 3.9 МПа [106].

Установлено явление диффузии железа в синтетический твердый форстерит при 1000–1200°C.

Минералы группы оливина находят практическое применение. Форстерит является одним из основных силикатных огнеупоров. Хризолит — драгоценный и поделочный камень. Оливины могут быть использованы в качестве микроволновых резонаторов и перспективны в качестве кристаллических матриц для оптических лазерных генераторов.

На основе монокристалла хромсодержащего форстерита компания Мицуи–Мининг–Смелтинг (Токио) разработала твердотельный лазер с регулируемой длиной волны излучения 250–500 нм, подкачиваемый лампой (130–700 нм) с выходом 50–100 мДж, что в 10<sup>5</sup> раз выше, чем у лазера из ИАГ. Ожидается применение для медицинских целей, например, для ликвидации тромбов в сосудах сердца.

Форстерит в виде мелкокристаллического продукта синтезирован из гелей SiO<sub>2</sub> и MgO при 500 и 675°C. Поликристаллические булы Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> получались путем прокаливания при 2000°C спрес-

сованных смесей порошков  $MgO$  и  $SiO_2$ , взятых в стехиометрических соотношениях в присутствии стеариновой кислоты, растворенной в хлористом углероде. Форстеритовые массы синтезируются при обжиге смесей магнезита с монтмориллонитом (10—40 %) [106].

Поликристаллический порошок форстерита синтезирован Голенко В. П. и др. из смеси  $MgO-SiO_2-MgF_2$  при температуре 1250—1300°C в открытых тиглях на воздухе. В продуктах синтеза присутствует небольшая примесь периклаза  $MgO$ .

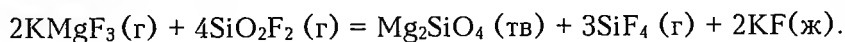
Поликристаллы форстерита с различным содержанием никеля получали сплавлением  $MgO$  и  $SiO_2$  в присутствии борной кислоты с добавлением разного количества  $NiO$ .

Массовая кристаллизация форстерита ( $FeO - 1.6\%$ ) из газовой фазы наблюдалась [107] в герметичном контейнере, заполненном на  $3/4$  объема фторсиликатным расплавом состава (в %):  $K - 9.3$ ;  $Mg - 17.2$ ;  $Al - 6.4$ ;  $Si - 20.0$ ;  $O - 38.1$ ;  $F - 9.0$ . Процессы газового переноса и осаждения протекали в верхней части контейнера при равномерном охлаждении фторсиликатного расплава при максимальной температуре в зоне испарения 1400°C и градиенте температуры между зонами испарения и осаждения 40°C. На первом этапе происходит интенсивный вынос в газовую фазу всех компонентов расплава в виде сложных комплексов с фтором. Высокая электропроводность паров свидетельствует о переносе вещества в ионной форме. В зоне осаждения образуются друзовидные сростки кристаллов фторфлогопита. Обеднение поверхностных слоев расплава легколетучими фторидами алюминия и калия приводит к увеличению в составе газовой фазы доли магниевого компонента. Следствием этого является зарождение кристаллов форстерита на сформировавшейся ранее в зоне осаждения слюдяной подложке. Кристаллы форстерита нарастают на всей поверхности подложки, увеличиваясь в размерах (до 6 см) от ее краевых частей к центру по принципу геометрического отбора. В этом же направлении упрощается габитус кристаллов: от изометричного, с хорошо развитыми гранями призмы, пинакоида и ромбической пирамиды к удлиненно-призматическому с габитусными гранями призмы (010) и (110).

Преимущественный рост форстерита происходил в направлении (100). Кристаллы бесцветные, прозрачные, с преобладающим размером 2.5—3 см и удлинением 1:20. Наблюдается сокристаллизация форстерита с гранными и скелетными формами металлического железа. Большинство кристаллов форстерита — трубчатые; часть полостей выполнена тонкозернистым агрегатом, представленным соединениями  $KMgF_3$  и  $MgF_2$ , с температурой гомогениза-

ции 1120–1140°C. Кроме того, в плоскости преимущественного роста имеются газовые включения. У кристаллов заливчатые границы, а их поверхность носит следы интенсивного растворения.

При исследовании механизма образования ортосиликатов в закрытой ампуле Новоселовой А. В. и др. [108] показано, что перенос щелочных и щелочноземельных металлов в газовой фазе происходит в форме летучих фторидов, а кремния в виде оксифторида  $\text{SiOF}_2$ , устойчивость которого выше устойчивости  $\text{SiF}_4$ . Перенос вещества и образование форстерита можно описать посредством химической реакции



Одновременно с ростом кристаллы подвергались травлению газообразными и жидкими фторидами, часть которых была законсервирована во включениях.

Кристаллы форстерита были выращены из раствора в расплаве различных флюсов методом медленного охлаждения. Гродкиевич В. Х. и Ван Витерт Л. [109] синтезировали кристаллы размером до 2 мм из раствора оксидных компонентов  $\text{MgSiO}_3$  в расплаве  $\text{PbO}$ , взятых в соотношении 1:4, при охлаждении платинового тигля с расплавом от 1350°C со скоростью 2°C/ч. Более мелкие кристаллы были получены Ванклин Б. [110] при охлаждении расплава состава (в молях):  $3\text{MgO}$ ;  $5.6\text{SiO}_2$ ;  $14\text{PbO}$ ;  $0.25\text{MoO}_3$  со скоростью 5°C/ч от температуры 1270°C. Для синтеза подобным методом может быть использован более сложный растворитель состава  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ . При сплавлении методом Вернейля при 1400°C смесей  $\text{SiO}_2$  с  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  форстерит был выращен Шанкландом Т. Ж. [111] в виде напряженных булек размером до 10 мм, содержащих примеси периклаза и тридимита.

Наиболее крупные и чистые кристаллы форстерита выращены из расплава. Попытки получить кристаллы методом Бриджмена в графитовых и молибденовых тиглях были неудачны из-за появления газовых включений в первом случае и взаимодействия молибдена с расплавом во втором.

Монокристаллы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  диаметром 8 и длиной 30 мм выращены Финчем К. и Кларком Г. [112] методом Чохральского на воздухе при температуре 1900°C. Опыты проводились на установке с ВЧ-нагревом (мощность генератора 10 кВт, частота 450 кГц). Использовались оксиды магния и кремния в стехиометрических соотношениях; плавление производили в иридиевом тигле объемом 20 см<sup>3</sup>. Затравку получали из поликристалла, полученного на конце иридиевой проволоки, опущенной в расплав. Путем геометрического отбора получены затравочные кристаллы размером 3×3×8 мм

с ориентацией [100], [010], [001]. Кристаллы форстерита оптического качества Финч К. и Кларк Г. вырастили при скорости вытягивания 12 мм/ч, скорости вращения  $10-25 \text{ мин}^{-1}$  и в условиях однородного температурного поля. Монокристаллы подвергались отжигу в кислороде при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 ч с целью удаления с поверхности кристаллов налета металлического иридия. Подобным образом выращены були форстерита с добавками 0.1 %  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Введение  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  вызвало появление окраски и ухудшение качества кристаллов.

Прозрачные кристаллы форстерита диаметром 25 и длиной 80 мм выращены Такси Х. и др. [113] методом Чохральского на установке с ВЧ-нагревом (мощность генератора 18 кВт, 200 кГц). Использовался иридиевый тигель объемом  $25 \text{ см}^3$ , вмещающий 200 г расплава стехиометрической смеси оксидов. Затравку получали спонтанной кристаллизацией на иридиевую проволоку диаметром 1 мм. Для разращивания использовались затравки с ориентацией [100] и [001]. Були форстерита массой 40 г выращены при следующих условиях: скорость вытягивания 3–10 мм/ч, скорость вращения  $20-30 \text{ мин}^{-1}$ , подача азота в печь 1–3 л/мин, скорость охлаждения  $300^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Основными дефектами являются газовые включения, локализованные в центральной части кристаллов. По аналитическим данным, в форстерите имеется небольшой избыток  $\text{MgO}$  (0.7–2.4 %) сверх стехиометрии.

Кристаллы форстерита с примесью никеля диаметром 5 и длиной 12 мм получены методом плавающей зоны в печи с инфракрасным нагревом [114]. Выращивание велось в воздушном потоке (1 л/мин) со скоростью 1.6–12.3 мм/ч. Кроме этих кристаллов, Хосои С. и Рагер. Х. вырастили методом Чохральского в атмосфере аргона при  $1900^\circ\text{C}$  кристаллы форстерита с примесью 1 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  диаметром 15 и длиной 20 мм. Кристаллы вытягивались из иридиевого тигля со скоростью 3.5 мм/ч.

Пределы смесимости и устойчивости  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  изучены в очень многих системах. Данные о системе  $\text{Mg}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ , впервые рассмотренной Боуэном Н. и Шайрером Ж., уточнялись неоднократно. Выращивание кристаллов  $\text{Mg}-\text{Fe}$  оливина связано с теми же трудностями, что и при синтезе фаялита. Кроме того, при кристаллизации состав твердой фазы не соответствует составу расплава.

Прозрачные монокристаллы оливина  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2[\text{SiO}_4]$ , (где  $x = 0-1.0$ ) диаметром 7 и длиной 70 мм выращены методом плавающей зоны в печи с оптическим нагревом [115]. Расплавленная зона, питающий стержень и растущий кристалл экранировались трубкой из кварцевого стекла, через которую непрерывно подава-

лась защитно-восстановительная газовая смесь (в см<sup>3</sup>/мин): CO<sub>2</sub> — 100–200, H<sub>2</sub> — 40–100, Ar — 200. Исходный материал из смеси порошков форстерита и фаялита прессовался в стержень диаметром 10 и длиной 80 мм, который затем подвергался обжигу. Скорость перемещения зоны 1 мм/ч при скорости вращения 30 мин<sup>-1</sup>. Кристаллы выращивали в ориентации [100]; их размер ограничивается размерами стержня, мощностью оптического нагрева и величиной температурного градиента по высоте зоны расплава.

Цвет кристаллов зависит от содержания железа  $x$ : при  $x < 0.1$  кристаллы слабо окрашены в желто-зеленый цвет, при  $x = 1$  цвет темно-коричневый.

Качество кристаллов сильно зависит от соотношения CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> в атмосфере ростовой камеры. При увеличении содержания H<sub>2</sub> в периферийных частях кристалла наблюдалось осаждение частиц металлического железа. При недостаточном содержании H<sub>2</sub> в кристаллы входит Fe<sup>3+</sup>, влияющий на основные свойства кристаллов. Газовые включения в кристаллах — следствие использования пористого питающего материала; в случае более плотно спеченного стержня количество газовых пузырьков уменьшалось [115].

Монокристаллы твердого раствора (Mg, Mn)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] диаметром 6–7 мм и длиной 40–70 мм в направлении [100] и [010] выращены методом плавающей зоны [115]. В зону роста непрерывно подавалась газовая смесь N<sub>2</sub> или Ar 40–200 см<sup>3</sup>/мин. Скорость протяжки составляла 0.5–2 мм/ч при скорости вращения 15–60 мин<sup>-1</sup>.

УДК 548.5:549.632

## КОРДИЕРИТ

*В. П. Голенко*

Минералы группы кордиерита образуют непрерывный изоморфный ряд. Ромбический кордиерит (Mg, Fe)<sub>2</sub>[Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>] характеризуется упорядоченным распределением Al и Si в кристаллической решетке, гексагональный кордиерит (индиалит) — неупорядоченным распределением. Структура кордиерита близка к структуре берилла; индиалит изоструктурен с бериллом.

Природные кордиериты можно рассматривать как сложные твердые растворы Mg-, Fe- и Mn-кордиерита. В кристаллах на 50 % может замещаться Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, частично Ca [106]. В искусственном Mg-кордиерите, по данным Шрейера В., Al может заме-

щаться  $\text{Fe}^{3+}$ , Ca, B, In, Cr,  $\text{Ti}^{3+}$  и сам частично замещает Mg и Si по схеме  $\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow 2\text{Al}$ . В кордиеритах обычны щелочные и щелочноземельные элементы, располагающиеся в каналах структуры: Na, K, реже Ca, Cs, Rb, Li. Количество воды в кордиерите является индикатором физико-химических условий кристаллизации.

Кристаллы короткопризматические, иногда псевдогексагонального облика, вследствие двойникования по плоскостям (110) и (130). Различаются простые, полисинтетические, крестообразные, секториальные, звездчатые, концентрические двойники.

Спайность совершенная по (010) и несовершенная по (100) и (001), (110). Твердость по шкале Мооса 7–7.5. Микротвердость по Пияру Ю. К. и др. 9.92–10.32 ГПа. Плотность 2.54–2.75 г/см<sup>3</sup>.

Цвет синий, фиолетовый, желтый, бесцветный. Обнаруживает трихроизм: темно-синий на (001), светло-синий на (100) и желтовато-серый на (010) [106].

Измеренные Поваренных А. С. и др. модуль объемного сжатия 56 ГПа, модуль сдвига 28.2 ГПа, модуль Юнга 72.1 ГПа.

Показатели преломления кордиерита довольно изменчивы:  $n_g = 1.538 - 1.568$ ;  $n_m = 1.532 - 1.560$ ;  $n_p = 1.527 - 1.558$ ; двупреломление обычно 0.009–0.010.

Кордиерит частично разлагается в кипящей 30–80 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5–20 %-ной  $\text{HCl}$  [106].

По данным Шрейера В., кордиерит при атмосферном давлении плавится инконгруэнтно при 1465°C с образованием муллита и жидкости; при 1225°C и давлении 200 МПа образуются муллит, шпинель и жидкость; при 1090°C и 500 МПа — шпинель, сапфирин и жидкость; при 960°C и 1 ГПа — сапфирин и жидкость. Кордиерит, содержащий Fe, плавится конгруэнтно ниже 1450°C. Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур 20–1200°C составляет  $(0.8 - 2.8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [106]; по оси  $c$  в пределах 20–100°C происходит сжатие.

Ограниченное значение для ювелирных целей имеет прозрачный синий кордиерит. Кордиеритовая керамика является одной из наиболее широко применяемых силикатных керамик при изготовлении дугостойких электроизоляционных материалов фильтров для очистки расплавов металлов и выхлопных газов, керамических покрытий и подложек.

Искусственное соединение состава  $\text{Mg}_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$  известно в трех модификациях:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\mu$ . Гексагональная  $\alpha$ -модификация синтезирована Ранкиным Г. А. и Мервином Х. Е. при 950–1470°C из

кордиеритового стекла; она стабильна при высоких температурах и соответствует природному высокотемпературному индиалиту.

Гексагональная  $\beta$ -модификация изоструктурна с бериллом. Синтезирована Карханавала М. и Хамелем Ф. при  $775^{\circ}\text{C}$  и давлении паров воды 200 МПа. Длительное нагревание приводит к переходу  $\beta$ -формы в стабильную ромбическую.

Неустойчивая  $\mu$ -модификация изоструктурна с  $\beta$ -сподуменом. Синтезирована Ранкиным Г. А. и Мервином Х. Е. при  $850-900^{\circ}\text{C}$  из стекла кордиеритового состава. При нагревании выше  $925^{\circ}\text{C}$   $\mu$ -модификация переходит в  $\alpha$ -форму.

Существует несколько способов синтеза кордиерита: прокаливание с последующей раскristаллизацией стекла, кристаллизация из раствора — расплава, твердофазовый и гидротермальный.

При раскristаллизации Mg-кордиеритового стекла, особенно на воздухе при температуре ниже  $1300^{\circ}\text{C}$ , Ньютон Р. отмечал возникновение метастабильного индиалита, который при достаточной продолжительности опыта превращается в кордиерит. При реакции  $\text{SiO}_2$  со шпинелью кордиерит образуется при  $1200-1259^{\circ}\text{C}$ . Твердофазовый синтез кордиерита осуществлен Бобр-Сергеевым А. А. и Деминой Т. В. из смеси оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , взятых в соответствующей пропорции, с использованием минерализующих добавок (фториды, хлориды) при  $900-1200^{\circ}\text{C}$  в течение 18—144 ч; выход кордиерита повышается при увеличении выдержки и введении затравок в виде молотого берилла [116].

Синтез Fe- и Mn-кордиерита обычно осуществляют в гидротермальных условиях в интервале  $550-600^{\circ}\text{C}$  и давлении 100—200 МПа [106]. Максимальная стабильность Mn-кордиерита при давлении около 100 МПа и температуре около  $400^{\circ}\text{C}$ ; его распад приводит к образованию спессартина, муллита и кварца; Fe-кордиерит стабилен при температурах  $450-600^{\circ}\text{C}$ .

Поликристаллический кордиерит был синтезирован Голенко В. П. и др. из порошков оксидов Mg, Al и Si при температурах  $950-1150^{\circ}\text{C}$  в присутствии фторидов Al и Mg. При использовании в качестве минерализатора  $\text{MgF}_2$ , взятого сверх стехиометрии кордиеритового состава, в продуктах синтеза обнаружена примесь периклаза MgO. Появление этой примеси связано с пирогидролизом  $\text{MgF}_2$  на воздухе в присутствии водяных паров из шихты. Добавка к исходной шихте 1—5 %  $\text{AlF}_3$  приводит к снижению температуры синтеза, по-видимому, за счет образования активной газовой фазы, состоящей из кремнефторидов. Обычной примесью в продуктах синтеза из шихты с добавкой  $\text{AlF}_3$  является шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Кордиерит синтезирован раствор-расплавным методом при медленном охлаждении раствора смеси оксидов в расплаве галогенидов щелочноземельных металлов. В результате проведенных экспериментов Бобр-Сергеев А. А. и др. [116] установили, что присутствие в расплаве примесей В, Ве, Ge и избытка  $Al_2O_3$  относительно стехиометрии приводит к образованию разупорядоченного гексагонального кордиерита, в то время как кордиерит со стандартной формулой  $Mg_2[Al_4Si_5O_{18}]$  кристаллизуется в ромбической сингонии. Получены кристаллы длиной до 1 см и толщиной до 0.5 см гексагонального габитуса. Преобладающими формами кристаллов как гексагонального, так и ромбического кордиеритов являются призма 1-го порядка и пинакоид. На заключительном этапе роста появляются грани призмы 2-го порядка.

Кристаллы гексагонального и ромбического кордиеритов оптически отрицательны, величина угла  $2V$  в пределах одного кристалла может значительно изменяться (от  $7-10$  до  $89^\circ$ ), что является уникальным свойством. При этом величина  $2V$  по пирамидам роста меняется в зависимости от изоморфных примесей. Обычно одна из пирамид слабо, а другая резко анизотропна. Величина  $2V$  в Ве-Mg кордиеритах находится в обратной зависимости от количества изоморфной примеси ВеО. При введении в кристалл 1.97 % ВеО ромбичность кордиерита снижается, а  $2V$  варьирует в одном кристалле от  $8-10$  до  $80^\circ$ ; при введении 4.01 % ВеО кордиерит становится гексагональным, а  $2V$  изменяется уже меньше (от  $10$  до  $40^\circ$ ) в пределах одного зерна. При 5.36 % ВеО в кристалле обе зоны как призмы, так и пинакоида слабо анизотропны ( $2V \sim 8-20^\circ$ ), секториальное двойникование исчезает, т. е. увеличение содержания изоморфной примеси бериллия вызывает понижение степени ромбичности и переход к гексагональной сингонии [116].

Сравнение параметров ячейки из разных зон одного кристалла показало их значительную разницу (порядка 0.003 нм); в зоне пинакоида Mg-кордиерита элементарная ячейка крупнее, чем в зоне призмы. Главную причину гетерометрии кордиерита Бобр-Сергеев А. А. и др. [116] связывают с закономерным изменением химического состава минерала, а также с процессом упорядочения структуры при охлаждении кристалла. Гетерометрия Mg-кордиерита почти на два порядка выше, чем у кварца, поэтому выращивание кристаллов следует вести в условиях постоянства химического состава среды и кристалла при отсутствии изоморфных примесей-модификаторов, активно влияющих на гетерометрию кристаллов.

Гексагональный кордиерит является ближайшим кристаллохимическим аналогом берилла. Использование кордиерита в качест-

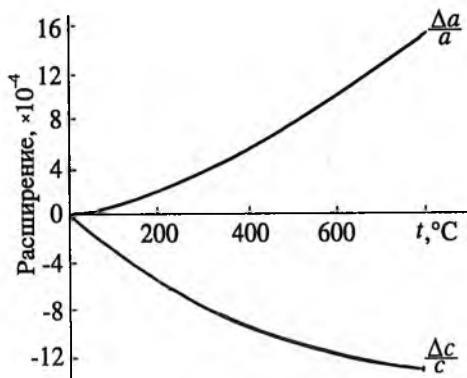


Рис. 77. Зависимость расширения гексагонального кордиерита по кристаллографическим направлениям  $a$  и  $c$  от температуры [117].

ве структурной модели позволяет обрабатывать элементы методики синтеза берилла [49].

Раствор-расплавный метод использовали Ли Дж. и Пентекост Дж. [117] при изучении возможности выращивания кордиерита из различных флюсов. Установлено, что из растворов кордиерита в  $\text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  кристаллизуется калиевый полевошпат, в  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  образуется сподумен, а в  $\text{V}_2\text{O}_5$  выделяются кристаллы кристобалита. Кордиерит был получен из флюса  $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ ; 6 г кордиерита смешивали с

52 г  $\text{PbO}$  и 21 г  $\text{V}_2\text{O}_5$ , шихту расплавляли в платиновом тигле, выдерживали расплав при  $1280^\circ\text{C}$  в течение 6 ч и охлаждали со скоростью  $6^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $950^\circ\text{C}$ . Кристаллы отмывали в горячей азотной кислоте. Кордиерит в виде гексагональных призм с удлинением 2—3 и размером до 6 мм вырастал при спонтанном зарождении на поверхности расплава. Кристаллы имели плотность 2.55—2.57 г/см<sup>3</sup>; разброс в плотности объясняется наличием примеси свинца (0.5 %). У выращенных кристаллов измерено тепловое расширение в диапазоне  $20-800^\circ\text{C}$  (рис. 77). Установлено, что при  $1260^\circ\text{C}$  гексагональный кордиерит переходит в ромбическую модификацию [117].

УДК 548.5:549.632

## ФЕНАКИТ

*В. П. Голенко*

В основе структуры фенакита  $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$  лежат бесконечные цепочки, в которых чередуются два тетраэдра  $\text{BeO}_4$  и один тетраэдр  $\text{SiO}_4$ . Три такие цепочки сцеплены вершинами тетраэдров в тригональные ленты-призмы; группы  $\text{SiO}_4$  располагаются по спирали. Каркас структуры образован тригональными лентами-призмами,

сцепленными в гексагональные призмы. В зависимости от направления скручивания спирали из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  различаются «левые» и «правые» ленты, чередование которых в гексагональных кольцах приводит к тригональности всей структуры [106].

Теоретический состав фенакита (в %):  $\text{BeO} - 43.53$ ;  $\text{SiO}_2 - 54.47$ . Примеси в природном фенаките ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) не превышают 1 %; отмечаются примеси TR и В (до 0.015 %) [105, 106].

Встречаются природные кристаллы размером до 10–15 см; облик различен — от чечевицеобразного до призматического. Спайность несовершенная по  $(11\bar{2}0)$ . Твердость по шкале Мооса 7.5–8. Микротвердость 12.45–16.16 ГПа. Плотность 2.96–3.00 г/см<sup>3</sup>. Цвет желтый, розовый, коричневый; иногда кристаллы бесцветные. Показатели преломления  $n_e = 1.670 - 1.676$ ;  $n_o = 1.667 - 1.656$  [106]. Молярная энтропия рассчитана Роби Р. и др.  $S_{298}^0 = 64.30 \pm 0.32$  Дж/(моль · К). Температурный коэффициент линейного расширения  $6.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в интервале 20–1000°C. Фенакит плавится при 1760°C. Прозрачные кристаллы фенакита используются в ювелирном деле [118].

Одна из причин, затрудняющих развитие исследований по синтезу фенакита, заключается в высокой токсичности оксида бериллия. Будников П. П. и Черепанов А. М. получили фенакит в смеси с другими соединениями из  $\text{BeO}$  и  $\text{SiO}_2$  с минерализатором  $\text{MnO}_2$  при температуре выше 1300°C.

Экспериментальные исследования показали, что фенакит не образуется из оксидов бериллия и кремния даже при 1400–1600°C. В то же время он легко синтезируется в присутствии фторбериллатов и фторида кремния, причем при более низких температурах (650–900°C) [106]. Фенакит был синтезирован также пропусканьем  $\text{SiF}_4$  над  $\text{BeO}$ . В гидротермальных растворах ниже 550–580°C фенакит переходит в берtrandит  $\text{Be}_8[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$ . При достаточном количестве в минералообразующей среде  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  вместо фенакита возникает берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  [105].

В качестве минерализаторов при температуре 1350°C и выше Исупова Е. Н. и Келер Э. Н. использовали  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

При активации оксида бериллия различными примесями Пийр К. и Хаав А. [119] выяснили, что присутствие в шихте редкоземельных оксидов вызывает во время нагревания реакцию оксидов бериллия и кремния (кварцевая ампула) уже при температуре 1150–1200°C. В результате образуются призматические кристаллы фенакита размером 0.8×0.8×2.0 мм. Смеси  $\text{BeO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{R}_2\text{O}_3$  (R = Sm, Eu, Ho, Dy, Yb, Er) прокаливали при 1150–

1200°C либо на воздухе в кварцевых пробирках, либо в эвакуированных (~ 5 Па) кварцевых ампулах. Градиент температуры вдоль ампулы или пробирки не превышал 3°C/см. Продолжительность прокаливания варьировала от 1 до 7 ч. Установлено [119], что реакция образования фенакита в открытой пробирке не идет, и для протекания реакции в закрытой системе необходима концентрация примеси  $R_2O_3$  не менее  $1.7 \cdot 10^{-2}$  %. Образование кристаллов происходит на основе гетерогенных реакций с участием газовой фазы, причем более крупные кристаллы образовались при взаимодействии бескремниевой шихты с кварцевыми стенками ампулы. При прокаливании стехиометрической смеси оксидов берилла и кремния с примесью  $R_2O_3$  образуется мелкокристаллический порошок фенакита с размерами отдельных кристалликов  $0.02 \times 0.02 \times 0.2$  мм. Полученные кристаллы, активированные примесями редких земель, люминесцируют, причем спектральный состав свечения характерен для данного редкоземельного иона.

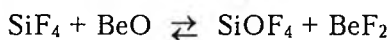
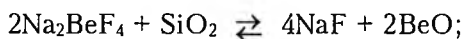
В качестве минерализаторов, снижающих температуру твердофазового взаимодействия, применялись фториды металлов: LiF, NaF,  $ZnF_2$  и др. Используя эти активаторы, Голенко В. П. и др. синтезировали мелкокристаллический фенакит в диапазоне температур 950–1100°C. Фториды могут быть использованы при перекристаллизации природного фенакита. Количество минерализующей добавки составляет 1–5 %.

Синтез с помощью химических транспортных реакций, как считают Новоселова А. В. и др. [108], является наиболее удобным способом получения фенакита. Навески тщательно осушенных оксидов с постоянным соотношением  $BeO:SiO_2 = 2:1$  (моли) и добавкой фторбериллата натрия состава  $Na_2BeF_4$  (2–5 % от массы оксидов) помещались в кварцевые ампулы с вакуумными рубашками и запаивались при откачке под разрежением 0.01 Па. Ампулы нагревались в горизонтальном положении трубчатой электрической печью, снабженной двумя обмотками для создания градиента температуры. При этом навески находились в зоне при более высокой температуре (1000–1050°C), свободная от осадка часть ампулы — при более низкой (800–850°C). Перепад температур составлял около 150°C, температура измерялась Pt–Pt/Rh-термопарой, продолжительность опыта 4–6 ч. В более холодной части на стенках выростали кристаллы фенакита, что подтверждалось рентгенофазовыми и кристаллооптическими анализами. В массе оксидов также находился мелкокристаллический фенакит.

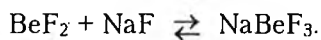
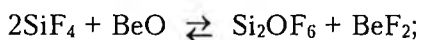
Для исследования газовой фазы к кварцевой ампуле через специальный переход припаивалась стеклянная ампула-ловушка, которая во время опыта охлаждалась в сосуде Дьюара жидким азо-

том. В ней собиралось белое вещество, моментально испаряющееся при комнатной температуре. После окончания реакции охлаждения ампула отпаивалась и снимался масс-спектр полученного газа. С помощью масс-спектрального анализа установлено наличие фторсиликоканов в газовой фазе, образующейся в системе  $\text{BeO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{BeF}_4$ . В масс-спектре фторсиликоканов обнаружены ионы, указывающие на присутствие в газовой фазе молекул  $\text{Si}_2\text{OF}_6$  и  $\text{SiOF}_2$  [108].

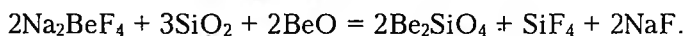
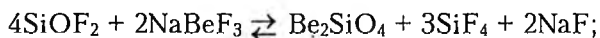
Проведение реакции в замкнутом объеме приводит к созданию гетерогенных равновесий между газовой фазой и осадком в каждой температурной зоне. Перенос фенакита из горячей зоны в холодную происходит через газовую фазу с помощью диффузии. В результате распада газообразных комплексных соединений в более холодной части ампулы осаждаются кристаллы, а освобождающиеся при этом тетрафторид кремния и фторид натрия возвращаются в реакцию и взаимодействуют с новыми порциями оксидов. Таким путем можно осуществить перенос больших количеств фенакита. Предлагается [108] следующий механизм переноса фенакита через газовую фазу, выраженный в виде уравнений реакции



или



Итоговой реакцией является:



При температуре выше  $1300^\circ\text{C}$  идет разложение фенакита тетрафторидом кремния, т. е. протекает реакция, обратная итоговой. Проведенный Новоселовой А. В. и др. химический анализ газа, собранного в ловушку при реакции разложения фенакита тетрафторидом кремния, показал, что в образующихся газообразных продуктах отношение кремния к фтору равно 1:2.1 (атомное), что указывает на образование фторсиликоканов общей формулы:  $(\text{SiOF}_2)_n$ .

Источниками тетрафторида кремния при синтезе фенакита могут служить кремнефториды щелочных и щелочноземельных металлов. Может быть использована реакция взаимодействия  $\text{SiO}_2$

с  $\text{AlF}_3$ , которая сопровождается выделением большого количества  $\text{SiF}_4$ .

Спонтанная кристаллизация фенакита выполнена методом химических газотранспортных реакций при температуре  $900 - 1150^\circ\text{C}$  и общем давлении от  $0.1$  Па до  $0.5$  МПа [120]. В качестве транспортирующих агентов использовались галогениды. Транспорт осуществлен как из смеси оксидов, так и при перекристаллизации природного фенакита. Выращены кристаллы, окрашенные ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ . При транспорте из смеси оксидов мономинеральный выход достигается подбором температур в зоне растворения, градиента температур, количественного соотношения и размера фракции в шихте. Перечисленные параметры позволяют регулировать скорость насыщения газовой фазы компонентами оксидов и создавать в зоне роста необходимые их соотношения.

Кристаллизация фенакита может быть проведена как в ампулах из кварцевого стекла, футерованных слоем пирографита, при остаточном давлении  $0.1 - 1$  ГПа, так и в контейнерах из жаропрочных сплавов при давлении, большем  $0.1$  МПа. Родионов А. Я. и Махов В. Г. [121] вырастили газотранспортным методом кристаллы с основными габитусными гранями призмы  $(10\bar{1}0)$  и ромбоэдра  $(1\bar{1}20)$ . Кристаллы фенакита изотермичного габитуса образуются в системе с избыточным парциальным давлением оксида кремния, а длиннопризматического — оксида бериллия относительно стехиометричного соотношения парциальных давлений оксидов. При температуре в зоне растворения  $1000 - 1150^\circ\text{C}$  и перепаде температуры  $5 - 130^\circ\text{C}$  выявлена следующая последовательность скоростей роста отдельных граней фенакита:  $(11\bar{2}1) > (10\bar{1}0) > (1\bar{1}20)$ . Наличие метастабильной области ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) дало возможность кристаллизовать фенакит на затравки без образования спонтанных кристаллов.

Бесцветные призматические монокристаллы фенакита длиной до  $15$  мм были получены при кристаллизации бериллийсодержащих растворов-расплавов. В качестве основного компонента шихты использовался природный берилл, который растворялся во фторидно-хлоридных расплавах. Фенакит был получен при смещении стехиометрии берилла в растворе-расплаве в сторону увеличения содержания  $\text{SiO}_2$ . Синтез производился методом медленного охлаждения со скоростью  $1 - 2.5^\circ\text{C}/\text{ч}$  от температуры  $1200^\circ\text{C}$ .

При повышении температуры расплава до  $1300^\circ\text{C}$  происходил вынос в газовую фазу компонентов, образующих короткопризматические кристаллы фенакита длиной до  $5$  мм в верхних, более холодных частях тигля над зеркалом расплава. Механизм переноса

са фенакита через газовую фазу, по-видимому, аналогичен описанному выше [121].

Образование фенакита в виде бесцветных кристаллов, имеющих характерные двойники срастания, наблюдал Эспиг Г., когда помещал над оксидом бериллия слой молибдата лития, а сверху на флюс кусочек кварцевого стекла.

Монокристаллы фенакита размером 1.5 см выращены Баллманом А. и Лодизом Р. из расплавов ванадатов и молибдатов лития и натрия. Лучшие кристаллы получены при медленном охлаждении расплавов  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$  или  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ , насыщенных фенакитом, от 1400 до 900°C со скоростью 2°C/ч. Кристаллы фенакита спонтанного зарождения имели ромбоэдрический габитус, когда росли при температуре выше 1000°C, и кристаллизовались в виде гексагональных игл ниже этой температуры. Ростовые эксперименты проводились в платиновых тиглях емкостью 100 см<sup>3</sup>, вмещающих 110 г флюса. В экспериментах с разрачиванием затравочных кристаллов синтетического фенакита избыток шихты помещали на дно тигля, причем перепад температуры между дном и верхом тигля, где устанавливали затравки, составлял от 40 до 80°C (при более горячем дне тигля). Опыты с затравками проводили в интервале 900—1000°C. Скорости роста составляли от 0.1 мм/сут в молибдатных флюсах до 2 мм/сут в ванадатах, когда перепад температуры был выше. В выращенных кристаллах наблюдались включения платины. Методом пробных затравок Баллманом А. и Лодизом Р. определена растворимость фенакита в расплавленных солях (рис. 78); установлено, что растворимость в ванадатных флюсах выше, чем в молибдатных. Недостатком ванадатных флюсов является вхождение ванадия в кристаллы, приводящее к появлению голубой окраски фенакита.

Осмер Д. и Чейз А. [122] при выращивании фенакита методом испарения флюса из расплава  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{MoO}_3$  показали, что габитус кристаллов зависит не только от температуры роста, но и от состава раствора-расплава. Опыты проводились в платиновых тиглях емкостью 50 см<sup>3</sup>, в которых плавилась шихта состава (в %):  $(\text{BeO} + \text{SiO}_2) - 15$ ;  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 5$ ;  $\text{MoO}_3 - 80$ . Расплав

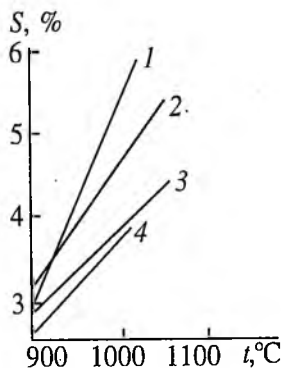


Рис. 78. Зависимость растворимости ( $S$ ) фенакита в расплавах солей от температуры (по Баллману А. А. и Лодизу Р. А.):  
 1 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ ;  
 2 —  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ ;  
 3 —  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ ;  
 4 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ .

выдерживался в течение 5 суток при температуре 1165°C, далее охлаждался до 900°C в течение 1 ч, и затем температура быстро снижалась до комнатной. Из-за испарения в конце опытов потери оксида молибдена составляли от 68 до 79 % от первоначального количества  $\text{MoO}_3$ , отношение компонентов флюса  $\text{Li}_2\text{MoO}_4:\text{MoO}_3$  изменилось от 1:16 до 1:3.5. Кристаллы отмывались от флюса путем последовательной обработки в горячих растворах 30 %-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 ч) и 25 %-ной  $\text{HCl}$ .

Выращены кристаллы размером от 1 до 7 мм трех различных габитусов: 1) призматические иглы с развитыми простыми формами  $(11\bar{2}0) > (12\bar{3}2) > (10\bar{1}0)$ ; 2) ромбоэдрической огранки с большими  $(11\bar{2}0)$  и меньшими  $(1341)$  гранями; 3) призматические стержни, сдвойникованные по грани  $(10\bar{1}0)$ . Рост игл и стержней наблюдался на периферии зоны кристаллизации, большинство изометричных кристаллов образовалось в средней части зоны. Установлено, что выход и габитус кристаллов фенакита зависят от соотношения содержаний оксидов бериллия и кремния ( $\text{BeO}:\text{SiO}_2$ ) в высокотемпературном растворе. С увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  (от стехиометрии) наблюдается уменьшение выхода и переход от изометрической к удлинённой форме кристаллов. При величине  $\text{BeO}:\text{SiO}_2 \leq 0.2$  кристаллы фенакита не образуются; с увеличением содержания  $\text{BeO}$  (от стехиометрии) также снижается выход и начинают преобладать столбчатые кристаллы. С увеличением содержания оксида кремния отмечается повышение оптического качества фенакита.

УДК 548.5:549.642.41

## ВОЛЛАСТОНИТ

*В. П. Голенко*

Соединение  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$  известно в природе в двух полиморфных модификациях:  $\alpha$  (высокотемпературная) — псевдоволластонит и  $\beta$  (низкотемпературная) — волластонит. Псевдоволластонит относится к силикатам с кольцами  $\text{SiO}_4^{4-}$  тетраэдров [105].

Волластонит входит в группу цепочечных силикатов — пироксенидов, отличительным структурным признаком которых является наличие «зигзага» из трех тетраэдров одной  $(\text{SiO}_3)_n^{2n}$  —цепи, размещающихся на «посадочной площадке» крупного катиона [106]. Волластонит может быть представлен различными политипами:

1Т, 4Т, 2М, 4М и другими, что связано с субслоистым строением кристаллов.

Теоретический состав волластонита (в %): CaO — 48.27; SiO<sub>2</sub> — 51.73. Содержание изоморфных примесей FeO, MnO, MgO обычно в сумме не превышает 1 %; известны находки минералов, содержащих до 8.1 % MnO, 0.17 % FeO, 3 % TiO<sub>2</sub> [105]. Синтетические волластониты могут содержать до 76 % FeSiO<sub>3</sub>, до 45 % MgSiO<sub>3</sub> и около 5 % SrSiO<sub>3</sub>. Размеры элементарной ячейки волластонита уменьшаются с увеличением содержания магния. Между CaSiO<sub>3</sub> и MnSiO<sub>3</sub> существует непрерывный ряд твердых растворов со структурой волластонита. Высокожелезистые искусственные соединения имеют структуру волластонита ( $\beta$ -Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]) только при высокой температуре; ниже 940—980°C образуется геденбергит.

Характерные формы кристаллов волластонита — игольчатые, волокнистые агрегаты. Поперечное сечение отдельных кристалликов 0.п — (1—2) мм, длина волокон значительно больше. На всех кристаллах развиты грани зоны (010).

Спайность совершенная по (100), (001). Хрупок, в спутанноволокнистых массах вязок. Твердость по шкале Мооса 4.5—5. Плотность 2.8—2.9 г/см<sup>3</sup>. Цвет белый, иногда сероватый, кремовый. Прозрачен, в агрегатах просвечивает. Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температуры 25—650°C вдоль [010]  $6.23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , перпендикулярно [010] —  $7.77 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [106].

Показатели преломления моноклинной и триклинной модификаций волластонита одинаковы и изменяются незначительно:  $n_g = 1.631—1.636$ ;  $n_m = 1.629—1.633$ ;  $n_p = 1.616—1.621$ ;  $2V = 38—40^\circ$ . С увеличением содержания железа светопреломление линейно возрастает [106].

Некоторые волластониты люминесцируют в ультрафиолетовом свете обычно желто- или красно-оранжевым цветом, иногда проявляется фосфоресценция. При 345°C наблюдается слабая термолюминесценция. Пьезоэлектрический эффект в кристаллах не обнаружен.

Термодинамические константы волластонита:  $H_{298}^0 = -1635.23$  кДж/моль и  $S_{298}^0 = 80.75$  Дж/(моль · К). Келли К. предлагает уравнение температурной зависимости теплоемкости в интервале 298—1450 К:

$$C_p = 111.46 + 1.50 \cdot 10^{-2} T - 2.73 \cdot 10^{-6} T^{-2} \text{ (Дж/(моль · К))} [106].$$

При изучении фазовых равновесий в системах с участием CaO и SiO<sub>2</sub> получены разные значения температуры полиморфного

перехода  $\beta$ — $\alpha$ : по Боуэну Н. 1150, по Бюкнеру Д. 1120°C. Скорость инверсии очень мала и сильно зависит от температуры. Инверсия сопровождается увеличением температурного коэффициента линейного расширения в интервале 25—800°C от  $6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  до  $11.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Искусственные волластониты с высоким содержанием Mg переходят в  $\alpha$ -модификацию при более высокой температуре (1368°C). Волластонит, содержащий около 20 мол. долей  $\text{MnSiO}_3$  (в %), стабилен в виде  $\beta$ -формы при 1374°C. Замещение Si на Ti также повышает температуру инверсии. Температура плавления волластонита, по данным разных авторов, варьирует от 1530 до 1544°C [106].

Доказано существование трех полиморфных модификаций.  $\text{MnSiO}_3$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), которые структурно сопоставляются Лиебау Ф. ч др. с псевдоволластонитом и родонитом  $\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ . Полученная искусственно метастабильная модификация  $\alpha$ - $\text{MnSiO}_3$  при нагревании переходит в  $\gamma$ -форму. Полная серия твердых растворов возможна лишь для высокотемпературных полиморфных модификаций состава  $(\text{Mn,Ca})\text{SiO}_3$  со структурой бустамита  $\text{Ca}_3\text{Mn}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$  ( $\beta$ -форма) и псевдоволластонита ( $\alpha$ -форма).

Объемы добычи и использования природного волластонита в 1990 г. составляли [123] (в тыс. т): США — 110; Китай — 70; Финляндия — 40; Индия — 35; Мексика — 15. Синтетический волластонит в Европе производили две компании [123].

Волластонит находит широкое применение в качестве теплоизолирующего и армирующего материала в производстве электро- и радиотехнической керамики, в абразивных изделиях, в обложке сварочных электродов. В качестве наполнителя применяется в производстве бумаги, красок, резины. Из длиноволокнистого волластонита, благодаря его более высокой, чем у асбеста, термостойкости получают термостойкие композиты.

Волластонит является перспективным строительным материалом. Теплоизолирующие свойства слоя волластонита толщиной 5 см равноценны таковым у кирпичной кладки толщиной 50 см [124].

Волластонит, пригодный для керамической промышленности, получен Лехманном Г. при дегидратации гидросиликатов Ca (ксонотлита и тоберморита) при 800—900°C. Устойчивость волластонита при постоянном давлении и температуре возрастает с увеличением отношения  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  в газовой фазе. При постоянных парциальных давлениях  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  граница устойчивости волластонита с повышением давления смещается в сторону более высоких температур [106].

Волластонит легко образуется при твердофазовых реакциях в смеси оксидов при температуре ниже температуры плавления. Перес Ф. разработал способ обжига смеси карбоната кальция и кремнезема с добавкой 3–5 % сульфата меди. Синтез волластонита происходит при 1000–1100°C без образования промежуточной фазы.

С целью снижения температуры твердофазного синтеза волластонита Салтевская Л. М. и др. [125] исследовали влияние минерализаторов, содержащих катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и анион  $\text{F}^-$ , в сочетании с различными природными минералами. Применение минерализаторов снижает энергию активации процесса разложения известняка, приводит к появлению дополнительного количества расплава и снижает температуру силикаатообразования. С этих позиций был изучен механизм образования волластонита в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$  при содержании 0.5–5 %  $\text{CaF}_2$ .

С целью сокращения продолжительности твердофазовой реакции образования волластонита Григорян Г. О. использовал коллоидный  $\text{CaF}_2$  в количестве 0.1–1 %. Смесь кремнезема (природный опалит или синтетические кристобалит и тридимит) с гидроксидом кальция предварительно пропаривали, а затем производили обжиг.

Для синтеза из мелкодисперсных порошков  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  может быть использован  $\text{LiF}$  в количестве 0.1–1 %. Продолжительность синтеза составляет около 5 ч в интервале температур 100–1300°C.

Низкотемпературный волластонит был получен Вергиловым В. З. и др. путем обжига при 1080–1120°C смеси кремнеземистого сырья (50–51 %), оксида кальция (47–48 %) и оксида натрия (1–3 %). В качестве источника  $\text{Na}_2\text{O}$  могут быть использованы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (60–90 %) и  $\text{NaCl}$ ; смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (60–80 %) и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Высокотемпературный волластонит синтезирован Григоряном К. Г. и др. [126] из составов, обеспечивающих стехиометрию волластонита, с добавками 1–2 % одного из следующих оксидов:  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В качестве основных компонентов использовались  $\text{CaCO}_3$  и кварцевый песок. Обжиг протекает при 1250–1300°C в течение 0.5–1 ч.

Первые сведения об искусственном получении волластонита при кристаллизации расплава из смеси  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  относятся к XIX в. При закалке расплава псевдоволластонит сохраняется [106].

Призматические бесцветные кристаллы  $\beta\text{-CaSiO}_3$  и «параволластонита» длиной 1–2 мм получили Охсато Х. и Сугимура Т. [127] при охлаждении расплава  $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  от 1400 до 1060°C в те-

Таблица 33

Свойства синтетического фторамфибола и  $\beta$ -волластонита [106, 128]

Свойства	Фторрихтерит	$\beta$ -волластонит
Состав	$\text{Na}_2\text{Mg}_6[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$	$\beta\text{-CaSiO}_3$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Структурный мотив	Цепочечный	Цепочечный
Спайность	(110)	(100), (001)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2.9–3.5	2.8–2.9
Твердость по шкале Мооса	5–6	4.5–5
ТКЛР, $\text{K}^{-1} \cdot 10^{-6}$ при 25–650°C	Не опр.	6.23
Температура полного плавления, °C	1185	1540
Максимальная рабочая температура в окислительной среде, °C	~ 1000	~ 1500
Температура фазового перехода, °C	Отсутствует	1130
Химическая стойкость	Устойчив к кислотам и щелочам	Растворяется в HCl

чение 24 ч. Расплав находился в открытом платиновом тигле диаметром 10 и высотой 30 мм. При охлаждении расплава испарялся оксид калия и образовывалась стеклофаза, на поверхности которой кристаллизовались две структурные модификации волластонита.

В связи с тем, что волластонит способен образовывать игольчатые и волокнистые агрегаты, подобные асбестам, представляют особый практический интерес способы получения волокнистого  $\beta$ -волластонита. Такой волластонит по ряду свойств (табл. 33) превосходит даже синтетические амфиболовые асбесты и способен с успехом заменить их во многих случаях практического использования.

Сростки игольчатого волластонита могут быть получены при обжиге стекла состава (%):  $\text{SiO}_2$  — 35–60;  $\text{CaO}$  — 30–55;  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 1–30;  $\text{Li}_2\text{O}$  — 0–4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0–8;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  — 0–8, при обязательном присутствии одного из оксидов Li, Al или Na [128]. Стекло нагревают до 750–1150°C, выдерживают в течение 2 ч. Затем закристаллизованный продукт измельчают механически и обрабатывают щелочью с целью селективного извлечения стеклофазы.

Перспективными для получения волокнистого волластонита являются те методы синтеза, в которых при росте нитевидных кристаллов реализуется механизм пар–жидкость–кристалл (ПЖК)

[49]. При этом в системе, где происходит синтез, необходимо присутствие активной газовой и жидкой фаз, которые способствуют не только ускорению реакции взаимодействия компонентов, но и развитию процессов переноса и роста нитевидных и игольчатых кристаллов.

УДК 548.5+666.232

## ЦИРКОН

*В. П. Голенко, В. Ф. Иванов, М. И. Самойлович*

Циркон  $ZrSiO_4$  — наиболее распространенный представитель группы минералов, к которым относятся силикаты Zr, Th и U со структурой основного типа. Структура циркона состоит из изолированных тетраэдров  $SiO_4$ , связанных между собой атомами Zr, находящихся в окружении восьми атомов кислорода. Изоморфизм между отдельными членами группы является частичным. Циркон содержит до 1 %  $ThSiO_4$  и менее 5 %  $USiO_4$  [106].

Теоретический состав циркона (в %):  $ZrO_2$  — 67.01;  $SiO_2$  — 32.99. Для природных цирконов характерны примеси (в %):  $HfO_2$  (0.n—5),  $CaO$  (0.n—4.7),  $Y_2O_3$  (1.5—6.8),  $ThO_2$  (0.n—1.5),  $Nb_2O_5$  (0.n);  $Al_2O_3$  (0.n—5.5);  $Fe_2O_3$  (0.n—4.3), кроме того, стронций, титан, марганец и др. [105]. Примесные элементы образуют в структуре циркона ионы с разной степенью окисления, которая может изменяться при нагревании или облучении кристаллов:  $U^{4+} \rightleftharpoons U^{5+}$ ,  $Nb^{4+} \rightleftharpoons Nb^{5+}$  и др.

При изучении синтетических кристаллов циркона получил подтверждение изоморфизм, установленный для природных образцов:  $Ti^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$ ;  $Fe^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$ ;  $Si^{4+}$ ,  $Nb^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$ . Впервые были определены замещения:  $Cr^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ ;  $Co^{2+} \rightarrow Si^{4+}$ ;  $Mo^{5+} \rightarrow Zr^{4+} + V^{2+}$  и др. [1]. Согласно Солнцеву В. П. и др., при гетеровалентном замещении ионов циркония характерно образование парных комплексов типа  $Y^{3+}-Nb^{5+}$ ,  $Y^{3+}-U^{5+}$ , а также самых различных структурных дефектов типа электронных и дырочных центров.

Одиночные кристаллы достигают размера 10 см и более. Порядок значимости форм по Шафрановскому И. И.: (111),  $\bar{1}(100)$ , (311), (331), (101). Кристаллы очень разнообразны, по облику могут быть разделены на две большие группы [106]: 1) призматические; 2) дипирамидальные. Двойники циркона: крестообразные

прорастаная по (111) и (221), коленчатые и крестообразные по (101).

Спайность несовершенная по (110) и (111). Твердость по шкале Мооса 7.5, микротвердость, согласно Лебедевой С. И., в пределах 8.24—14.32 ГПа; грани (111) имеют большую твердость, чем грани (110). Плотность около 4.7 г/см<sup>3</sup> [106].

Окраска цирконов исключительно разнообразна; существует полная спектральная гамма цветов этого камня. Природные цирконы, как ювелирное сырье, чаще всего встречаются розового цвета, оранжевые до густо-красных (гиацинты), желтые (жаргон). Голубые и золотисто-желтые цирконы (старлиты) обычно получают нагреванием в восстановительной среде некоторых красноватых или буроватых кристаллов этого минерала [129]. По характеру оптических спектров поглощения среди природных ювелирных цирконов выделяют [129] три основных типа разноокрашенных кристаллов: 1 — желтые; 2 — розовые, оранжевые и кроваво-красные (гиацинты); 3 — желто-зеленые и зеленовато-желтые.

Примесь ионов-хромофоров окрашивает синтетический циркон в разные цвета: Fe<sup>3+</sup> — коричневый, Cr<sup>3+</sup> — зеленый, Co — красный, V<sup>5+</sup> — голубой, Mn<sup>2+</sup> — розовый, Nd — бледно-пурпурный, Pr — бледно-желтый, Cu — зеленый [106]. Оптические свойства кристаллов:  $n_o = 1.940 - 1.960$ ;  $n_e = 2.000 - 2.010$ ; двупреломление по базисной грани 0.0594—0.10; дисперсия 0.043.

Циркон является типичным диэлектриком: удельное электрическое сопротивление в интервале температур 20—200°C составляет 10<sup>14</sup>—10<sup>13</sup> Ом·м, относительная диэлектрическая проницаемость при 20°C 12.6—12.8. Термолюминесцирует; интенсивность термолюминесценции зависит от элементов-примесей: Mn и Sr способствуют свечению, примесь Fe ослабляет термолюминесценцию [106].

Тонкоизмельченный циркон слабо разлагается концентрированной серной кислотой, травится парами фтористоводородной кислоты. Инертен при высоких температурах по отношению к платине. Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур 20—1000°C параллельно удлинению кристаллов составляет 4.4 · 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, перпендикулярно к удлинению — 2.2 · 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. Кристаллы не разрушаются при резком изменении температуры (тепловом ударе) [1].

Степень разложения циркона на ZrO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> зависит от температуры и времени нагревания; полная диссоциация происходит при 1800°C в течение 6 ч. Продукты диссоциации: моноклинная форма ZrO<sub>2</sub> кристобалит (или стекло). По данным Буттермана В.

и Фостера В., верхний предел устойчивости циркона 1669—1683°C. При температуре выше 1800°C Тороповым Н. А. и Галаховым Ф. Я. наблюдалась диссоциация с появлением стекла и микрокристаллов с последующей ликвацией и образованием двух несмешивающихся жидкостей.

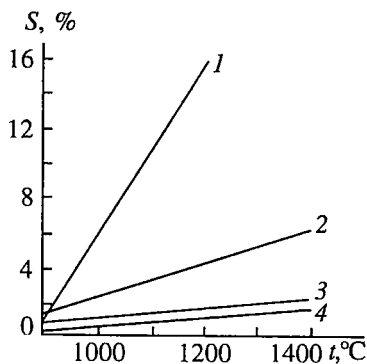
Циркон обладает комплексом свойств, позволяющих изготавливать из него оптические линзы, высокотемпературные окна, электрические изоляторы, химически устойчивые изделия и огнеупоры специального назначения. Синтетический циркон в виде поликристаллического порошка различных цветов широко используется в качестве керамической краски. Циркон легко легируется многими элементами и поэтому может найти широкое применение в электронике, в качестве поляризаторов в оптических и квантовых генераторах, кристаллы пригодны для использования в качестве люминесцирующих сред. Ювелирные свойства циркона определяются высокими твердостью, показателями преломления, прозрачностью и дисперсией, близкой к дисперсии алмаза, что нашло отражение в таких названиях бесцветного прозрачного циркона, как «сиамский алмаз», «матура-алмаз».

Монокристаллы ортосиликата циркония и гафния размером до 3 мм получил Хуллигер Ф. с помощью реакции переноса компонентов галогидными соединениями. Использовались летучие фториды циркония, гафния и кремния. Опыты проводились в проточной системе, имеющей определенный температурный градиент.

Возможности гидротермального метода синтеза ограничены необходимостью создания высоких параметров (температура более 600°C, давление 0.1—0.2 ГПа) в автоклаве. Дефектные кристаллы циркона размером более 1 см выращены [130] на затравочных пластинах природного циркона в гидротермальных условиях.

Твердофазовый синтез поликристаллического циркона широко используется для получения высокотемпературных керамических красок. Обычно используют шихту из порошков диоксида циркония и диоксида кремния с добавкой минерализатора и хромофора. Иногда, как в случае с  $V_2O_5$ , добавка минерализатора одновременно выполняет роль хромофора. Кроме оксидов активное минерализирующее действие на реакцию образования циркона оказывают небольшие (первые проценты) добавки фторидов.

При отсутствии природных кристаллов-затравок хорошего качества наиболее перспективной является методика кристаллизации из раствора в расплаве, обеспечивающая при спонтанном зарождении получение ограненных монокристаллов. Успех выращивания кристаллов раствор-расплавным методом во многом определяется правильным выбором флюса.



**Рис. 79.** Зависимость растворимости ( $S$ ) циркона в растворах солей от температуры [49]:  
 1 —  $1.5\text{LiF} \cdot \text{MoO}_3$ ; 2 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ ;  
 3 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ ; 4 —  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ .

Имеющиеся данные о генезисе природного циркона свидетельствуют о том, что акцессорный циркон в рудоносных гранитах является одним из главных концентратов фтора. В парагенезисе с цирконом встречается топаз и литийсодержащий биотит.

При получении кристаллов циркона спонтанного зарождения использовались различные смеси флюсов. Баллман А. и Лодиз Р. [131] применяли  $\text{Na}_2\text{O} + 3\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + 3\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$ . Последний состав использовали также Чейз А. и Осмер Дж., Абрахам М. и др., Рейнолдс Р. и др. Растворители  $2\text{Li}_2\text{O} + 2\text{WO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O} + 3\text{V}_2\text{O}_5$  испытывались Дармараяном Р., Белтом Р. и Путтбахом Р., показавшими, что шихта циркона из оксидов циркония хорошо растворяется в смесях на основе  $\text{PbO}$  или  $\text{PbF}_2$ . Ванадатные растворители типа  $\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$  и  $3\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$  применяли Белл Д. и Ванклин Б. [132]. Фторидные флюсы  $\text{PbO} + \text{PbF}_2$  и  $\text{MoO} + \text{PbF}_3$  использовала в своих опытах Ванклин Б. [110]. В качестве возможных растворителей и кристаллизационных сред были изучены двойные системы  $\text{MeF}-\text{Э}_x\text{O}_y$ , где  $\text{Me}$  — щелочной металл;  $\text{Э}$  — комплексообразующий элемент ( $\text{V}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) [1]. Определено, что в системах, содержащих тяжелые щелочные металлы ( $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ), кристаллизуются цирконаты этих элементов.

Экспериментально установлено, что фторидные расплавы по сравнению с оксидными обладают большей способностью растворять циркон (рис. 79). Это объясняется образованием циркония в комплексе с фтором в высокотемпературных растворах. Для выращивания кристаллов важен высокий температурный коэффициент растворимости. К достоинствам фторидных растворителей относятся также легкая отмывка кристаллов водой вследствие хорошей растворимости галоидов щелочей. Кроме того, фторидные расплавы меньше корродируют платиновый тигель, чем оксидные растворители.

Наилучшие кристаллы циркона в опытах Баллмана А. и Лодиза Р. [131] выращены при охлаждении расплавов  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$  или  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ , насыщенных  $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$ , от температуры 1400 до 900 °C со скоростью 2 °C/ч. Получены кристаллы величиной

0.7 см. Опыты по наращиванию на затравку природного циркона проводились в диапазоне температуры 900—1000°C. Избыток природного циркона помещался на дно тигля, температура которого была на 40—80°C выше температуры верха тигля с затравочными кристаллами. Нарост наблюдался на гранях (110), (111) и (001). Скорость роста в молибдатных флюсах — 0.1 мм/сут, в ванадатных флюсах — 2 мм/сут. В основном соотношение скоростей роста по разным направлениям составляло:  $\langle 001 \rangle > \langle 110 \rangle \cong \langle 111 \rangle$ .

Ванклин Б. [110] вырастила кристаллы циркона размером 3×1×1 мм на поверхности расплава (объем 20 см<sup>3</sup>) состава (в %): ZrO<sub>2</sub> — 12.7; SiO<sub>2</sub> — 36.5; PbF<sub>2</sub> — 47.9; MoO<sub>3</sub> — 2.9. Расплав охлаждался от температуры 1250°C в течение 24 ч со скоростью 3°C/ч и далее 4°C/ч до 630°C. Более крупные кристаллы (5×5×5 мм) получены в тиглях объемом 50 см<sup>3</sup> из состава (в %): ZrO<sub>2</sub> — 11.1; SiO<sub>2</sub> — 28.1; PbO — 3.1; PbF<sub>2</sub> — 43.7; MoO<sub>3</sub> — 2.5; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 11.5.

Окрашенные кристаллы циркона получили Белл Д. и Ванклин Б. [132] медленным охлаждением раствора в расплаве ванадатов в платиновых тиглях объемом 50 см<sup>3</sup>. Темно-синие цирконы размером 3—4 мм получены в PbO—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Кристаллы желто-зеленого цвета размером 2×1.5×1.5 мм выросли на поверхности расплава 3V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Раствор—расплав охлаждали со скоростью 0.6—2°C/ч от температуры 1370 до 850°C.

Монокристаллы циркона выращены Чейзом А. и Осмером Дж. [133] методом спонтанной кристаллизации при медленном охлаждении расплава в платиновых тиглях объемом 50—100 см<sup>3</sup>. Циркон получили из состава (в %): ZrO<sub>2</sub> — 3; Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> — 3; Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> — 5—10; MoO<sub>3</sub> — 84—89. Расплав выдерживали при 1250°C в течение 2—8 ч и охлаждали со скоростью 2—4°C/ч до 1000°C. Полученные кристаллы имели грани (110) и (111). При добавлении в расплав примеси лантаноидов грани (111) увеличивались, а грани (110) уменьшались и исчезали при соотношении в расплаве оксидов лантаноидов к оксиду циркония 1:3.

Влияние примесей и условий кристаллизации на свойства циркона изучал Шульгин Б. В. [134]. В расплав молибдата лития и циркона вводились добавки гафния, иттрия, урана, тория, РЗЭ и другие примеси. Кристаллизацию проводили по описанной выше методике. Установлено, что при добавке примесей калия, титана и ниобия образуются кристаллы с удлинением более 5, имеющие грани (111), (110) и (311). При добавке ванадия и кобальта кристаллизуются изометричные цирконы с гранями (111), (101),

(311), (511), (110) и (100), а в присутствии свинца — копьевидные кристаллы с гранями (311).

Кристаллы циркона и гафнона, легированные гадолинием, выращены Абрахамом М. и сотрудниками методом температурного перепада на воздухе из раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ . Шихту оксидов помещали на дно платинового тигля (высота 12 см, диаметр 2.5 см). При использовании вольфрамата лития шихта циркона всплывает. Температурный перепад 25—40°C сохранялся в течение 1—2 недель при поддержании постоянной температуры в зоне растворения 1125—1190°C, в зоне роста 1085—1165°C. Рост происходит лучше в литий-молибдатной системе; лучшие по качеству кристаллы растут со скоростью менее 2 мм в неделю.

Способом плавающей зоны Масатоси С. выращивал монокристаллы циркона из стехиометрической смеси оксидов циркония и кремния с добавкой оксида и порошкообразного металла (Cr, Fe, Ni, Cu, Co). Смесь формуют в стержень и спекают, выращивание производят на кристалле-затравке.

Соотношение компонентов в составе растворителя  $\text{LiF} + \text{MoO}_3$  сильно влияет на выход и габитус кристаллов циркона [49]. В области оптимальных составов с 15—50 % LiF выход кристаллов циркона по отношению к общей нерасщелаченной массе составляет 80—95 %. Циркон образуется в виде тетрагональных призм с удлинением 1—2. При уменьшении содержания LiF в нерасщелаченной массе преобладают непрозрачные дендритные образования, представленные нерастворившимися компонентами шихты циркона. Мелкие кристаллы циркона имеют игольчатый либо пластинчатый габитус. При увеличении содержания LiF (более 75 %) в растворителе продукты синтеза представлены аморфной фазой в виде стекла и остатков нерастворенной шихты циркона. Циркон представлен изометричными единичными мелкими кристаллами. Оптимальный состав растворителя  $1.5\text{LiF} \cdot \text{MoO}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 815^\circ\text{C}$ ). В опытах использовались навески шихты массой до 3 кг. Применялись прессование шихты и последующее наплавление.

Для ограничения числа спонтанных зародышей использовалась методика температурных скачков [49]. Для разращивания полученных кристаллов применяли следующий режим охлаждения: от 1250 до 1150°C со скоростью 1°C/ч; от 1150 до 1000°C — 1.5°C/ч; от 1000 до 850°C — 2°C/ч, после чего печь отключали. Многочисленные кристаллы зарождались и росли на стенках и дне платинового тигля. Цирконы бесцветны, прозрачны, огранены гранями призмы (100) и пирамиды (101). Наиболее крупные кристаллы первой генерации (5—7 мм) более дефектны, чем цир-

коны позднего зарождения. Общий выход кристаллов циркона при спонтанной кристаллизации составляет 60--70 %, в том числе выход кристаллов размером более 2 мм — 6—10 %.

Помещение затравки во фторидный расплав, насыщенный цирконом при 1250°C, осуществлялось двумя способами [49]. В первом случае кристаллы-затравки опускались на дно тигля и по мере охлаждения росли совместно с кристаллами спонтанного зарождения.

Во втором способе кристаллы на платиновой проволочке опускали в расплав на разную глубину. В качестве затравок использовались кристаллы без видимых включений с удлинением 1:3, полученные в результате опытов по спонтанной кристаллизации. Подготовка расплава и режим кристаллизации проводились таким же образом, как при спонтанной кристаллизации.

При опускании затравок на дно тигля получают дефектные сростки кристаллов, характерной чертой которых является многоглавый рост, часто встречающийся у природного циркона. Затравки на проволочках разрастаются, сохраняя первоначальное ограничение. Плохая «зарастаемость» платиновой проволочки приводит к образованию «тали» в месте крепления затравки. Размер выращенных на затравку (2×2×5 мм) цирконов — 4×5×10 мм. Средняя скорость монокристалльного роста для разных граней составляет 0.02—0.05 мм/ч. При выращивании кристаллов на затравку в статическом режиме образовались спонтанно зародившиеся кристаллы на стенках тигля и подвеске. Применение реверсивного перемешивания расплава с помощью мешалки пропеллерного типа позволило уменьшить число паразитных кристаллов.

Химический анализ чистых кристаллов циркона, полученных при спонтанной кристаллизации из расплава  $\text{LiF} - \text{MoO}_3$ , дает следующее содержание компонентов (в %):  $\text{SiO}_2$  — 32.7;  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  — 66.83;  $\text{F}_2\text{O}_3$  — 0.03;  $\text{Li}_2\text{O}$  — 0.08;  $\text{MoO}_3$  — 0.005; F — следы. Габитус кристаллов призматический и дипирамидальный, встречаются неправильные образования и зерна. Распространение простых форм (101) и (100) зависит от химического состава среды кристаллизации и скорости охлаждения, которая определяет степень пересыщения. Химический состав раствора-расплава определяет кристаллохимические факторы роста — наличие определенных структурных форм и примесей, контролирующих скорость роста отдельных граней кристалла. В зависимости от скорости охлаждения разные грани находятся в более или менее благоприятных условиях для доступа к ним питающего вещества. При этом важное значение имеет соотношение скоростей встраивания строительных комплексов в разные грани. Длиннопризматические

цирконы образуются при преимущественном росте граней (101) относительно граней (100); при равенстве скоростей роста этих граней кристаллизуются изометричные короткопризматические кристаллы; в случае увеличения скорости роста граней (100) они выклиниваются и образуются бипирамидальные кристаллы. Увеличение кислотности раствора–расплава путем замены компонентов флюса, например  $\text{LiO}_2$  на  $\text{LiF}$ , либо увеличение содержания кислотного оксида ( $\text{MoO}_3$ ) приводит к кристаллизации длиннопризматических цирконов. Введение фтора (или увеличение содержания  $\text{MoO}_3$ ) способствует деполимеризации расплава и увеличивает подвижность его компонентов. При этом образуются комплексы, по своему размеру и форме благоприятствующие более интенсивному росту граней бипирамиды. Увеличение скорости охлаждения раствора–расплава также способствует образованию удлиненных кристаллов циркона, причем эта тенденция проявляется при относительно высоких скоростях охлаждения (более  $20^\circ\text{C}/\text{ч}$ ). Увеличение кремнекислотности путем добавки диоксида кремния приводит к образованию короткопризматических кристаллов. Повышение содержания кремнезема увеличивает степень полимеризации расплава и повышает его вязкость. В совокупности это приводит к выравниванию скоростей роста главных простых форм (101) и (100).

Примеси, введенные в расплав, также активно влияют на габитус кристаллов циркона. Например, при добавке 1 % меди в виде  $\text{CuO}$  циркон кристаллизуется в виде идеально ограненных короткопризматических кристаллов. Механизм действия примеси может быть объяснен наличием на растущих гранях адсорбционного слоя, который нивелирует анизотропию скоростей роста разных габитусных граней, что приводит к наблюдаемой огранке кристаллов. Неполное растворение шихты циркона, составленной из оксидов циркония и кремния, способствует образованию скелетных и дендритных кристаллов циркона. Такие кристаллы представлены округлыми либо реберными образованиями (иногда более 1 см в поперечнике), центральная часть которых заполнена включениями растворителя.

Для циркона характерны автоэпитаксиальные формы роста, когда происходит ориентированное нарастание (или срастание) одного кристалла на другом. По мере роста эти кристаллы могут образовывать общую простую форму (100) и иметь разные головки дипирамиды. Встречаются ориентированные сростки циркона, образованные кристаллами различного габитуса, например, длиннопризматического и изометрического. Кроме ориентированного многоглавого роста при спонтанной кристаллизации образуются

разноориентированные сростки кристаллов. Внешними дефектами кристаллов циркона являются сложные индукционные поверхности прирастания их к стенкам тигля и друг к другу. На отдельных гранях призмы наблюдается поперечная штриховка в виде мелкой ребристости.

УДК 548.5:549.646

## БЕРИЛЛ

*В. П. Голенко, Е. В. Полянский, В. Г. Яроцкий*

Природный берилл образует отдельные кристаллы размером от долей миллиметра до 2–3 мм, агрегаты, радиально-лучистые сростки [106].

Берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  относится к силикатам с островами кольцевого типа. Его кристаллическая структура состоит из вытянутых полых структурных каналов диаметром до 0.51 нм, выстроенных из расположенных друг под другом и несколько развернутых друг относительно друга колец из шести  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров. Каналы связаны в общую кристаллическую решетку катионами алюминия и бериллия в шестерном и четверном, соответственно, окружении ионов кислорода. Кристаллы относятся к гексагональной сингонии.

Кристаллы главным образом призматические, в поперечном сечении шестиугольные. Чаще всего развиты грани призмы ( $10\bar{1}0$ ) и пинакоида (0001), гораздо реже грани дипирамид ( $10\bar{1}1$ ) и ( $11\bar{2}1$ ). Длиннопризматические бериллы наиболее характерны для бесщелочных, а короткопризматические — для щелочных разностей. Грани призмы бесщелочных кристаллов обычно имеют грубую вертикальную штриховку; у щелочных разностей грани гладкие и блестящие.

Характер микрорельефа берилла отражает условия его образования и является типоморфным признаком. Микроморфологическое исследование бериллов имеет прикладное значение, позволяющее отличать природные кристаллы от синтетических и искусственных.

Двойники берилла редки и плохо изучены [106]. В природных изумрудах установлены включения игл тремолита, реликты кристаллов граната, доломита, рутила, талька, барита, флюорита, апатита и др. Газово-жидкие включения весьма обильны и разнообразны по форме.

Слайность по (0001) несовершенная до совершенной, по (10 $\bar{1}0$ ) несовершенная. Излом раковистый и неровный. Твердость кристаллов по шкале Мооса 7.5—8. Твердость микровдавливания на гранях призмы значительно выше, чем на гранях пинакоида. Прозрачные бериллы более тверды, чем полупрозрачные.

Плотность от 2.6 до 2.9 г/см<sup>3</sup>, прямо взаимосвязана с содержанием щелочей и с изменением светопреломления.

Название разновидностей берилла связано с различной окраской кристаллов и различиями в составе [106].

Бацит — Sc<sub>2</sub>Be<sub>3</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>], имеет интенсивно-голубой, лазурно-синий цвет. Твердость 6.5. Плотность около 2.8 г/см<sup>3</sup>.

Изумруд имеет изумрудно-зеленый цвет разной степени интенсивности и оттенков (желтоватых или синеватых). Окраска вызвана наличием Cr<sup>3+</sup>, Fe, V. Обнаруживаются примеси Na, Mg, Ca, Ni. К особенностям микрорельефа поверхности кристаллов относятся бугорки, штрихи, выступы, изгибы в виде меандр и т. д. [106]. Плотность 2.727—2.745 г/см<sup>3</sup>.

Аквамарин имеет окраску цвета морской воды с голубовато-зелеными оттенками. Содержит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 2.5 %) и часто FeO (до 1 %); окраска объясняется преобладанием Fe<sup>3+</sup> над Fe<sup>2+</sup>. Окраска при нагревании до 400°C исчезает или переходит в голубую.

Гелиодор имеет желтый цвет с зеленоватым или медовым оттенком. Содержит Fe<sup>3+</sup> и Mn. Плотность 2.69—2.70 г/см<sup>3</sup>.

Воробьевит — розовый берилл с содержанием до 3.1 % Cs<sub>2</sub>O и 1.39 % Li<sub>2</sub>O.

Морганит — торговое название розовато-красного берилла. Плотность 2.75—2.85 г/см<sup>3</sup>.

Ростерит — цезиево-литиевый берилл, бесцветный, розовый, красный (с 0.74 % MnO).

Максис-берилл — темно-синий берилл с содержанием около 5 % щелочей и 2.2 % H<sub>2</sub>O.

Давидсонит — зеленовато-желтый.

Гошенит — яблочно-зеленый.

Биксбит — крыжовниково-красный берилл (Mn).

Аметист-базальтин — берилл фиолетовой или красноватой окраски.

Августит — темно-синий.

Гиацинтозонт — берилл сапфирово-синего цвета.

Окраска желтых, голубых, зеленых разновидностей предположительно обусловлена количественными соотношениями Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, которые замещают Al. Малиновый цвет обусловлен Mn. Синяя окраска максис-берилла объясняется дефектами кристаллической ре-

шетки. Розовая окраска определяется дефектами, связанными с высоким содержанием Cs и Li.

Теоретический состав (%): BeO — 13.96; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 18.97; SiO<sub>2</sub> — 67.07. В бериллах всегда содержатся в тех или иных количествах (%) щелочные металлы (Na<sub>2</sub>O — 2.5; Li<sub>2</sub>O — 1.4; K<sub>2</sub>O — 0.5; Cs<sub>2</sub>O — 4.6); CaO — 3.0; FeO — 1.5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1.5; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0.5; Mn; H<sub>2</sub>O и пр. Существуют различные виды классификаций бериллов по кристаллическим и химическим признакам [106]. Согласно данным ЭПР, хром в берилле находится в виде Cr<sup>3+</sup>, замещающая Al в октаэдрических позициях.

Диэлектрическая проницаемость берилла колеблется от 4.48 до 7.5.

В ультрафиолетовых лучах с фильтром из слабого раствора сульфата меди при длине волны 365 нм и особенно при 253.7 нм все изумруды светятся в красных тонах (искусственные более интенсивно, чем природные) [106].

Кислоты, за исключением фтористоводородной, на берилл не действуют. Прозрачные разности перед паяльной трубкой становятся молочно-белыми. С бурой берилл сплавляется в прозрачное бесцветное стекло, изумруд образует бледно-зеленый перл. Для быстрой диагностики пользуются реакцией с хинализиарином (поверхность кристаллов берилла окрашивается в синий цвет).

Характер плавления инконгруэнтный. По данным Дилакторского, температура плавления 1420°C. Павлович и Николич отмечали начало превращения берилла в стекло при 1200°C. По данным Годовикова А. А. [105], берилл плавится при 1507°C с образованием хризоберилла, фенакита и жидкой фазы. Полное расплавление происходит при 1627°C. При давлении ~ 4 ГПа берилл плавится конгруэнтно, что может быть использовано для его выращивания непосредственно из расплава.

Теплопроводность кристаллов 4.0 Вт/(м · К).

При нагревании от 20 до 600°C сохраняются прозрачность и стеклянный блеск; в интервале 800—1200°C кристаллы становятся матовыми, фарфоровидными. В интервале 20—600°C происходит усиление окраски. Основная масса воды выделяется в интервале 780—940°C, структура берилла после выделения воды не изменяется.

При медленном нагревании зеленые бериллы изменяют свою окраску на голубую (аквамарин) за счет окисления Fe<sup>2+</sup>. Некоторые зеленые и желтые бериллы при нагревании до 200—500°C становятся коричневыми [106].

Исследования газово-жидких включений в берилле показывают, что основная его масса образуется в природе при 300–450°C [105].

Прозрачные окрашенные бериллы являются драгоценными камнями. Изумруд — перспективный материал для СВЧ-усилителей, резонаторных лазеров, работающих в диапазоне 3 см, а также лазеров бегущей волны.

Впервые кристаллы (менее 1 мм) изумруда были выращены Эбельманом еще в 1848 г. при нагреве порошка природного берилла в смеси с борной кислотой.

Берилл неоднократно был синтезирован в гидротермальных условиях при 400–850°C и давлениях от 40–150 до 300 МПа. Легче всего он образуется в присутствии летучих фтористых соединений кремния и фторбериллатных комплексов в условиях средней кислотности или щелочности, повышение которых приводит к его растворению. При недостатке в системе  $Al_2O_3$ , наряду с бериллом или вместо него, образуется фенакит [105].

Спонтанная кристаллизация берилла выполнена Букиным Г. В. и Родионовым А. Я. методом химических газотранспортных реакций при температуре 900–1150°C и давлении от 1.5 Па до 0.5 МПа с использованием галогенидов в качестве транспортирующих агентов. Транспорт осуществлялся из смесей оксидов и при перекристаллизации природного берилла [120].

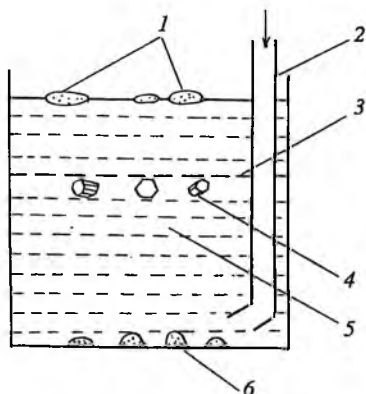
Полный габитусный ряд кристаллов берилла получен только в системах без избытка пересыщения паров оксида кремния в зоне кристаллизации при изменении соотношения парциальных давлений паров оксида бериллия и алюминия. Увеличение парциального давления паров оксида алюминия приводит сначала к мономинеральной кристаллизации призматического берилла, а затем в ассоциации с хризобериллом пластинчатого габитуса. Кристаллы берилла сплюснутого габитуса образуются в системах с некоторым избытком парциального давления паров оксида бериллия. При высоком парциальном давлении паров оксида кремния из габитусного ряда выпадает берилл сплюснутой формы [120].

Анализ фазового состава берилла, полученного при кристаллизации в контейнерах из жаропрочных сплавов при давлении больше 0.1 МПа, позволил установить, что для мономинеральной кристаллизации берилла необходимо высокое парциальное давление паров оксида кремния. Введение в контейнер дополнительного к стехиометрии берилла источника  $SiO_2$  обеспечило эффективный транспорт берилла не только из оксидов Be, Al и Si, но и перекристаллизацию шихты природного берилла.

При кристаллизации в контейнерах из кварцевого стекла чистота образующихся кристаллов определяется чистотой исходных реактивов и компонентов, поскольку материал контейнера посторонних примесей практически не содержит. В таких условиях Родионовым А. Я. и Маховым В. Г. были выращены и исследованы разновидности берилла, окрашенные ионами Cr, V, Ti, Co, Ni, Mn, Fe, Cu [121].

Наличие метастабильной области позволяет кристаллизовать берилл на затравки без образования спонтанных кристаллов. Выращивание производили на затравках, вырезанных параллельно граням (1010) и (0001) из природных и синтезированных бериллов. Использовались металлические контейнеры и кварцевые ампулы при температуре 1000–1150°C. Парциальное давление кислорода в системе создавалось путем помещения в ампулы буферных смесей типа  $(\text{SiO}_2 + \text{Fe}) - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$ . Отмечена следующая последовательность скоростей роста отдельных граней:  $(1011) > (1010) > (0001)$ . Линейная скорость роста 0.1 мм/сут при докритических пересыщениях (до образования спонтанных кристаллов) получена на затравке, ориентированной параллельно грани (0001). При увеличении переохлаждения выше критического (до 10–100°C) скорость роста всех граней и рост кристалла на затравку лимитируются массопереносом. При скоростях роста 0.05–1.0 мм/сут Родионов А. Я. и сотрудники [120, 121] получили кристаллы разного габитуса размером от 5×5×5 мм до 30×30×1 мм. С использованием затравки получены бериллы, окрашенные в изумрудный цвет, с добавкой ванадия и хрома.

Берилл является одним из самых известных объектов кристаллизации раствор–расплавным методом. Разными авторами [49] были исследованы самые различные системы растворителей: молибдаты, вольфраматы, ванадаты щелочных металлов, оксифторид свинца и другие менее распространенные флюсы. В зависимости от температуры синтеза применяются платиновые либо серебряные тигли. В качестве шихты обычно используют либо оксиды бериллия, кремния и алюминия, либо кристаллические компоненты: кварц, природный берилл. Поскольку при работе с оксидом бериллия необходимо принимать меры безопасности, Бобр–Сергеев А. А. и сотрудники [135] предложили использовать кордиерит в качестве структурной модели берилла и обрабатывать на этой модели методику синтеза. При выборе растворителя необходимо учитывать влияние катионного состава флюса на габитус кристаллов берилла. При проведении синтеза из раствора в расплаве  $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5$  методом температурного градиента при температуре 950–1150°C Шацкий В. С. и сотрудники [136] установили,



**Рис. 80.** Схема установки для выращивания кристаллов изумруда (по Эспигу Г.):

1 — кварцевое стекло; 2 — трубка для введения оксидов бериллия и алюминия; 3 — диафрагма; 4 — кристаллы изумруда; 5 — расплав флюса; 6 — шихта оксидов бериллия и алюминия.

что примеси калия и натрия не влияют на габитус, а в присутствии лития, рубидия и цезия образуются кристаллы сплюснутого габитуса. В присутствии магния, кальция и железа ( $Fe^{2+}$ ) растут кристаллы удлиненного габитуса. При добавке оксида бора образуются таблитчатые кристаллы. В том случае, когда в растворе отсутствуют указанные выше примеси, намечается зависимость между габитусом кристаллов и содержанием в растворе кремния. В случае недостатка кремния по сравнению со стехиометрией берилла растут сплюснутые кристаллы, а при избытке — удлиненные.

Обзор работ по синтезу изумруда до 1975 г. сделан Нассау К. [137]. Только через 50 лет после опытов Эбельмана М., в 1898 г., Отефейль П. и Перри А. вырастили изумруд размером 1 мм. Они были

первыми, кто успешно использовал в качестве флюса литий-молибдатные составы. Кристаллы росли в течение 14 суток при  $800^{\circ}C$ . При более высокой температуре происходило замещение берилла на фенакит. Следующая по значимости работа была проведена фирмой «ИГ Фарбениндустри» в Германии в период с 1911 г. до начала второй мировой войны. Детали процесса были опубликованы только в 1960 г. Синтезированный изумруд получил название «игмеральд», его производство осуществлялось в 1931–42 гг., но на рынок он не поступал.

Эспиг Г. [137] начал работу по синтезу изумруда в 1924 г. и в результате многочисленных опытов установил условия растворения и синтеза изумруда при использовании молибдата лития. В своих опытах он расположил оксиды бериллия и алюминия на дне платинового тигля, покрыл их слоем расплава молибдата и сверху поместил кусочки кварцевого стекла (рис. 80). При растворении компонентов шихты в расплаве флюса происходили встречная диффузия компонентов и образование кристаллов изумруда на платиновой диафрагме, разделяющей тигель. Подобное расположение компонентов обусловлено различием в их плотности ( $г/см^3$ ):  $Al_2O_3$  — 4.0;  $BeO$  — 3.0;  $Li_2O-MoO_3$  флюс — 2.9;

изумруд — 2.7; кварцевое стекло — 2.0. Реакция с образованием изумруда контролировалась, таким образом, диффузионными процессами; при этом пересыщение в области роста было незначительным и не вызывало массовую кристаллизацию. Эспиг Г. установил, что в реакции образования изумруда участвуют три оксида и четыре силиката (берилл, фенакит, Ве-петалит, дистен). Ход реакции зависит от температуры. При 640—750°C начинается образование изумруда, при 770—800°C затравочные кристаллы растут лучше всего, выше 800°C выпадает много спонтанных зародышей, и при 900°C образование изумруда прекращается. Было найдено, что самый благоприятный химический состав исходной шихты лежит в узких пределах близко к точке берилла на диаграмме трехкомпонентной системы  $\text{SiO}_2\text{—ВеО—Al}_2\text{O}_3$ . На практике установлена полезность избытка оксида алюминия (10 %), подавляющего образование фенакита. Благоприятным минимальным пересыщением, необходимым для роста кристаллов, является 0.25 %. Выращивание кристаллов производилось в платиновом сосуде с плоским дном диаметром 18 см и высотой 8.5 см, вмещающем 2.8 кг шихты. Опыт длился 20 дней при 800°C и добавке через каждые 2 дня порции оксидов. Прирост массы затравочных кристаллов составил 20 %. Кристаллы длиной до 2 см были выращены в течение одного года чистого роста при проведении 18 циклов роста. Из-за наличия включений в кристаллах масса бездефектных камней не превышала 0.2 г. Эспиг Г. установил, что введение в расплав хрома (в виде  $\text{Li}_3\text{CrO}_4$ ) не позволяет получить изумруды с хорошей окраской.

Для выращивания берилла кроме метода изотермической кристаллизации широко используется способ температурного перепада. Лайнерс Р. С. и сотрудники [138] выявили устойчивость берилла вплоть до 1200°C при использовании флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$  (температура плавления 656°C). Шихта берилла помещалась на дно платинового тигля и удерживалась сетчатой перегородкой, сверху находился флюс. Температуру шихты берилла поддерживали на 50°C выше, чем на поверхности расплава. После 24-часовой выдержки для того, чтобы расплав насытился бериллом, в него была введена затравка. Рост происходил на затравочных пластинах различной ориентации. Было обнаружено, что температура около 1050°C является наиболее подходящей для разращивания затравок. В течение первых суток наблюдались следующие характерные скорости роста: по оси  $c$  — 1.15 мм/сут; по оси  $a$  — 0.8 мм/сут; под углом 30° от оси  $a$  — 1.15 мм/сут. После двух суток скорость роста по оси  $a$  незначительно уменьшилась. Концентрация примеси парамагнитных ионов хрома и железа регулировалась постоян-

ным введением в расплав оксидов хрома и железа. Во время нагревания и установления равновесия в системе берилл— $V_2O_5$  наблюдалось образование стекловидной фазы, прекращающееся после двух суток опыта. Стекловидная фаза является результатом выделения части оксида кремния во время растворения берилла и растворяется при добавлении оксидов бериллия и алюминия к исходному раствору. Количество стекловидной фазы увеличивается с повышением температуры, но она может быть легко удалена с поверхности расплава. После установления равновесия рост продолжается обычным путем.

При проведении ростовых экспериментов Лайнерс Р. С. [139] испытывал серию флюсов с общей формулой  $(1-x)MO \cdot R_2O_5$ , где  $M = Pb, Ca, Sr, Ba$ , а  $R = V$  или до 50 %  $P$  или  $Nb$ . Наиболее перспективной была признана система  $PbO-V_2O_5$ . В опытах по растворимости использовалась шихта чистого природного берилла, флюс и примесь  $Sr_2O_3$  для различения по цвету выросших кристаллов и шихты. Во флюсах, содержащих от 15 до 70 мол. долей %  $V_2O_5$  ( $x = 0.15-0.70$ ), при температурах от  $1100^\circ C$  до  $700^\circ C$  берилл обнаружен только как кристаллическая фаза. Расплав затвердевает в виде стекла при содержании  $V_2O_5$  менее 15 %, а при 70 % и более наблюдается ликвация расплава. При температурах от  $1250^\circ$  до  $1100^\circ C$  фаза берилла была найдена в интервале содержаний  $V_2O_5$  от 35 до 65 % ( $x = 0.35-0.65$ ). При более высоких температурах берилл всегда сосуществует с другими кристаллическими фазами: бромеллитом, фенакитом, хризобериллом и т. д. При использовании в качестве шихты оксидов Лайнерс Р. С. определил максимальные пределы отклонения состава оксидов от стехиометрии берилла (мол. долей %):  $BeO - 35$ ,  $Al_2O_3 - 30$ ,  $SiO_2 - 10$ . За этими пределами во всем интервале температур образование берилла не происходит. Установлено, что кристаллы растут из составов, в которых  $PbO$  замещен на  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$  или в которых  $V_2O_5$  частично замещен на  $P_2O_5$  или  $Nb_2O_5$ . Однако при использовании  $CaO$ ,  $SrO$  и  $BaO$  область ликвации расплава увеличивается.

При выращивании кристаллов берилла методами медленного охлаждения и температурного перепада Лайнерс Р. С. использовал флюсы с содержанием  $V_2O_5$  от 50 до 66 мол. долей %. Эти растворители обладают следующими свойствами: 1) они относительно нелетучи при высоких температурах; 2) не склонны ни к ликвации, ни к стеклообразованию; 3) хорошо растворяют бериллы и обладают удовлетворительным температурным коэффициентом растворимости, позволяющим выращивать кристаллы методом температурного перепада.

Медленное охлаждение расплава использовалось, главным образом, для получения затравочных кристаллов спонтанного зарождения. При скорости охлаждения  $1^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  от  $1250^{\circ}$  до  $900^{\circ}\text{C}$  получены кристаллы размером  $2\text{ мм}^3$  из состава 50 г компонентов берилла и 200 г флюса. При увеличении массы расплава в 20 раз были получены кристаллы размером  $5\text{ мм}^3$ . Бериллы из больших тиглей имели плохое оптическое качество и часто содержали включения бромеллита и хризоберилла, что обусловлено ликвацией вязкого силикатного расплава и существованием различных устойчивых соединений в разных частях расплава. В этих расплавах берилл вырастал в виде гексагональных стержней с удлинением около 2.

При выращивании методом прямого температурного перепада необходимо учитывать, что берилл может иметь меньшую плотность, чем флюс. Поэтому надо удерживать шихту берилла на дне тигля с помощью платиновой сетки. Этот прием эффективен при использовании кускового природного берилла. Можно использовать для роста обратный температурный перепад, когда плавающая сверху шихта берилла находится в более горячей зоне, а кристаллы растут на дне тигля. Таким образом, Лайнерс Р. С. получил на затравочный кристалл нарост  $2.5 \times 1.2 \times 0.3\text{ см}$ .

Берилл растет при использовании метода температурного перепада в диапазоне от  $750$  до  $1150^{\circ}\text{C}$ . Наиболее благоприятной температурой в зоне роста является  $1000^{\circ}\text{C}$ , в зоне растворения  $1050^{\circ}\text{C}$ .

При этих условиях наблюдается изотропный качественный рост со скоростью  $0.2\text{ мм}/\text{сут}$ . Скорость роста не зависит от направления температурного перепада, что свидетельствует о доминирующем диффузионном характере процессов переноса растворенного берилла в расплаве флюса.

Выращивание кристаллов высокого качества с достаточно большими скоростями роста возможно лишь из растворов малой вязкости ( $4-8\text{ мПа} \cdot \text{с}$ ), поэтому кристаллизацию в  $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$  желательнее вести при температуре не ниже  $900^{\circ}\text{C}$  и составах от  $20\text{PbO} + 80\text{V}_2\text{O}_5$  до  $60\text{PbO} + 40\text{V}_2\text{O}_5$  [140]. Синтез изумруда и рост его кристаллов из раствора путем медленного охлаждения возможен благодаря высокой растворимости изумруда в расплаве  $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$  (11 мас. долей % при  $1250^{\circ}\text{C}$ ). Оптимальный температурный интервал охлаждения  $1250-800^{\circ}\text{C}$  определяется сверху тем, что берилл в  $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$  устойчив до температуры  $1250^{\circ}\text{C}$ , а снизу — уменьшением растворимости и увеличением вязкости до  $20\text{ МПа} \cdot \text{с}$  при  $800^{\circ}\text{C}$  [140]. Для насыщения расплава, растворения всех компонентов и гомогенизации достаточно двух-трех

суток при температуре, превышающей температуру ликвидуса исходного состава на  $50^{\circ}\text{C}$ . Охлаждение раствора проводили со скоростями:  $0.5\text{--}5^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  до  $800^{\circ}\text{C}$ , а затем ему предоставляли возможность охлаждаться в выключенной печи [140]. Размеры кристаллов изумруда, образующихся при спонтанной кристаллизации, зависят от скорости охлаждения, стабильности поддержания температуры, объема контейнера, но не превышают  $5\text{--}7$  мм. Может применяться статический режим опытов либо режим с вращением тигля.

При выращивании на затравку длительность процесса сокращается, так как исключается период медленных скоростей охлаждения, необходимых для зародышеобразования. В целом медленное охлаждение насыщенных растворов на основе  $\text{PbO}\text{--}\text{V}_2\text{O}_5$  применимо для синтеза шихты (используемой для последующей перекристаллизации методом температурного перепада), а также для получения затравочных кристаллов.

Интенсивное разложение изумруда при температуре выше  $1200^{\circ}\text{C}$  на фенакит, хризоберилл и кристобалит вынуждает проводить кристаллизацию с использованием температурного перепада при более низких температурах. Оптимальным является температурный интервал  $1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ . В этих условиях образуются друзы ювелирного качества. Массоперенос увеличивается с возрастанием температуры синтеза и температурного перепада между зонами растворения шихты и роста кристаллов. Однако при градиенте температуры более  $3^{\circ}\text{C}/\text{мм}$  спонтанно возникает большое количество зародышей и образуются плотные агрегаты мелких кристаллов. Вращение с периодическими ускорениями дает возможность увеличить скорость роста на ориентированных затравках и получать крупные кристаллы [140]. Ориентированный рост ограниченного числа кристаллов можно обеспечить с помощью диафрагмы с отверстиями.

Морфология кристаллов, выращенных на затравку, зависит от формы кривой температуры по высоте тигля. При постоянном градиенте температуры наблюдается ступенчатый рост граней гексагональной призмы с увеличением диаметра кристалла. Изометричный рост с постоянными скоростями роста разных граней происходит при поддержании в растворе плавно уменьшающегося с высотой градиента температуры. При наличии перехода градиента температуры от плавно уменьшающегося к постоянному кристаллы приобретают различные комбинированные плоскоступенчатые формы.

Окраска кристаллов изумруда зависит не только от содержания примеси хромофора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , но и от температуры синтеза. Кристал-

лы, выращенные методом охлаждения, имеют более густую окраску в центре и более светлую по периферии из-за уменьшения содержания  $\text{Cr}^{3+}$  в растворе. Кроме того, интенсивность окраски в пирамидах роста гексагональной призмы изумруда выше, чем пинакоида. С увеличением содержания примеси хрома повышается показатель преломления кристаллов.

Основными дефектами в выращенных кристаллах являются включения флюса, фенакита и хризоберилла. Появлению включений способствует увеличение температурного перепада, при малых перепадах температуры наблюдаются срастания берилла с другими кристаллическими фазами. При использовании платиновых контейнеров в берилле обнаружены включения металлической платины в виде игольчатых и пластинчатых кристалликов гексагональной формы. Содержание примеси флюса в чистых кристаллах, не содержащих видимых включений, составляет менее 1 %.

В 1963 г. была сделана попытка вырастить изумруд методом Вернейля путем наплавления стехиометричной изумруду смеси оксидов на булю муллитового состава [141]. Вилсон взял патент на синтез изумруда из смеси оксидов при температуре 1495—2015°C и давлении 15 ГПа [142].

Первые синтетические изумруды, выпущенные в продажу под фирменным названием «игмеральд», производились компанией «ИГ Фарбениндустри» в Биттерфельде в период 1931—42 гг. Кристаллы синтезированы в электропечи с использованием платиновых тиглей. Применялся раствор-расплавный метод. Шихта оксидов Be, Al и Si растворялась в расплаве кислого молибдата лития. Кремнезем вводили в виде измельченного кварца на платиновой сетке, удаленной от дна тигля. Кристаллизация носила спонтанный характер, в результате образовались друзы кристаллов. Ограниченные камни достигали веса одного карата. Физические свойства изумрудов приведены в табл. 34.

Значительных успехов добился Чэтем К. Ф. из компании «Чэтем криэйтед Эмералдс» (США). Первый синтетический изумруд весом 1 карат он вырастил в 1935 г., а с 1940 г. был налажен промышленный выпуск. В процессе синтеза из раствора в расплаве молибдата или вольфрамата лития использовались затравочные пластины берилла. Процесс синтеза идет медленно со скоростью роста 1 мм/месяц. Таким способом были выращены изумруды весом 1014 карат и 1275 карат. Свойства кристаллов приведены в табл. 34.

Считают [118], что гидротермальный процесс для получения синтетического изумруда впервые использовал Наккен Э. во

**Таблица 34**  
**Физические свойства изумрудов [118, 143]**

	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Светопреломление		Двупрелом- ление
		обыкновен- ный луч	необыкновен- ный луч	
Природные камни				
Урал	2.70—2.74	1.579—1.582	1.573—1.575	0.006—0.007
Бразилия	2.67—2.70	1.571—1.573	1.566—1.568	0.005—0.006
Чивор (Колумбия)	2.68—2.69	1.575—1.577	1.565—1.571	0.005—0.006
Мусо (Колумбия)	2.69—2.71	1.584	1.578	0.005—0.006
Индия	2.73—2.74	1.592—1.593	1.585—1.586	0.006—0.007
Синтетические камни				
Игмеральд (р/р)	2.65—2.66	1.563—1.566	1.559—1.562	0.003—0.004
Чэтем (р/р)	2.645—2.665	1.563—1.565	1.560—1.562	0.003—0.004
Лехлейтнер (г/г)	2.676—2.713	1.570—1.590	1.566—1.583	0.004—0.007
Церфасс (р/р)	2.655—2.660	1.561—1.562	1.555—1.558	0.003—0.006
Жильсон (р/р)	2.65—2.69	1.562—1.567	1.557—1.564	0.003—0.005
Линде (г/г)	2.67—2.69	1.571—1.578	1.566—1.572	0.005—0.007
Леникс (р/р)	2.65	1.562	1.566	0.004
Сейко (р/р)	2.66	1.561	1.565	0.004

Франкфурте в 1928 г., хотя по некоторым характеристикам синтезированные им камни похожи на «игмеральд».

Первые бериллы с изумрудным синтетическим покрытием были получены в 1960 г. Лехлейтнером из Инсбрука (Австрия) гидротермальным методом. Использовались ограненные затравки слабоокрашенного берилла, на которые многократно наращивались слои изумруда. Эти камни под названием «симеральд» считаются у геммологов имитациями изумруда [143]. Свойства кристаллов приведены в табл. 34.

В 1963 г. на европейском рынке появился изумруд, синтезированный Церфассом В. из Идар-Оберштейна (ФРГ). О технологии синтеза известно лишь то, что кристаллы (см. табл. 34) выращены из раствора-расплава.

Одним из главных производителей синтетических изумрудов с 1963 г. является Жильсон П. из Па-де-Кале (Франция). В технологии используются платиновые тигли, литий-молибдатные флюсы и усовершенствованная аппаратура Эспига. Фирма «Жильсон» выпускает кристаллы под названием «эмеральз». Пер-

воначально разрачивают затравочные пластины природного берилла, после чего срезают выросший слой изумруда и используют его в ростовых циклах. Скорость наращивания 1 мм/месяц. Заполненные флюсом тигли используются в течение нескольких лет. Таким образом выращены как друзы, так и отдельные кристаллы ювелирного качества размером 14×20 мм (180 карат). Свойства изумрудов Жильсона приведены в табл. 34.

В 1965 г. фирма «Линде» (Linde Division of the Union Carbide Corporation, East Chicado, USA) выпустила синтетический изумруд под названием «квинтесса» в большом количестве (200 тыс. карат в год), что вызвало проблемы со сбытом. Изумруд высокого качества (см. табл. 34) получают в несколько этапов в гидротермальных условиях. С целью обеспечения быстрого роста затравочные пластины вырезают под углом к оптической оси. Скорость роста кристаллов 0.8 мм/сут при температуре 500–600°C, давлении 70–140 МПа с заполнением автоклава на 2/3 объема [60].

Гидротермальный синтетический изумруд под названием «регентский изумруд» выпускается фирмами США «Вакуум веючароини» и «Помтон лейко» [60].

Небольшое количество синтетических бериллов, окрашенных в яркий травяно-зеленый цвет, было получено компанией «Кристалл ризеч» из Мельбурна, Австралия. Характеристики этих кристаллов отличаются от изумрудов, полученных фирмой «Линде», отсутствием в красной части спектра линий хрома [118].

Метод нанесения слоя изумруда на ограненные затравки берилла в гидротермальных условиях разработал Штумлейхтнер (Австрия).

Из высокотемпературных растворов синтетический изумруд выращен Леником М. (Франция). Метод был усовершенствован Ленсом М. (De Beers Research Laboratory, Johannesburg, South Africa). Эти кристаллы имеют прямоугольную форму. Свойства приведены в табл. 34.

Промышленный синтез изумруда в Японии осуществляют несколько компаний. Фирма «Киоте Керамик и К<sup>о</sup>» ежегодно синтезирует сотни карат изумруда. Кристаллы выращивают в платиновых тиглях с диафрагмой. В нижней части тигля установлен платиновый стакан с одним из компонентов шихты. Рост производят по диффузионной схеме на затравки, расположенные сверху диафрагмы. Используют флюсы на основе молибдата лития или оксида ванадия. Расплав выдерживают при постоянной температуре длительное время [60].

Известны синтетические изумруды Сейко [143]. Камни имеют сероватый оттенок из-за мелких пылевидных включений и содер-

жат двухфазные включения («перья»). Отчетливо проявляется зональное строение кристаллов, свойства которых приведены в табл. 34.

За рубежом торговое название «крецентверт» обозначает синтетический изумруд, выращенный из раствора в расплаве [143].

Исследования по изучению условий массовой кристаллизации берилла различными методами широко развернулись в СССР в конце 60-х — начале 70-х годов.

Во ВНИИСИМСе Дуниным—Барковским производились опыты в платиновых тиглях большого объема (5—8 дм<sup>3</sup>) по спонтанной кристаллизации изумруда из раствора в расплаве молибдата лития путем медленного охлаждения. Были выращены мелкие кристаллы (до 3 мм), сильно дефектные и имеющие зеленый цвет с синим оттенком.

В институте геохимии СО АН СССР (Иркутск) под руководством Бобр—Сергеева А. А. были исследованы фторидно-хлористые флюсы для синтеза кордиерита и берилла. Размеры полученных кристаллов 1.5×3 мм.

Направление, разработанное Букиным Г. В. и сотр. в ИГиГ СО АН СССР (Новосибирск), завершилось промышленной технологией, внедренной на Свердловском ювелирном заводе (Минприбор СССР) в 1978 г. В 1981 г. был разработан технологический процесс «Выращивание кристаллов изумруда флюсовым методом». По данным [144], изумруды выращиваются из тяжелого флюса, содержащего V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в тиглях диаметром 7—10 см и высотой 10—15 см при температурах выше 1100°C. При выращивании используется техника ускоренного вращения.

По значимости основным методом синтеза является раствор-расплавный. Этот метод характеризуется использованием платиновых тиглей и флюсов с низкой температурой ликвидуса, а также низкими скоростями роста кристаллов (около 1 мм/месяц).

Для того, чтобы успешно конкурировать с известными на мировом рынке синтетическими кристаллами, технология синтеза должна обеспечивать не только получение кристаллов высокого ювелирного качества, но и достаточно низкую себестоимость конечного продукта. Последнее может быть достигнуто путем одновременного синтеза большой массы кристаллов, что требует применения тиглей большого размера.

Выбор тигельного материала базируется на следующих требованиях [49]: 1) термической и коррозионной стойкости к расплаву; 2) возможности изготовления тигля необходимых формы и размера; 3) доступности материала и относительной его дешевизны при использовании в промышленных масштабах.

Например, нельзя изготовить тигли больших размеров из благородных, редких и тугоплавких металлов. Преимущество больших тиглей состоит в низком отношении смачиваемой расплавом внутренней поверхности тигля к объему расплава, что определяет степень коррозии тигля и загрязнение растущих кристаллов. Другим достоинством является большое количество кристаллов, которые можно получить при спонтанной кристаллизации.

При выборе растворителей для синтеза берилла следует руководствоваться известными требованиями [49]. Необходимо предусмотреть, чтобы сочетание материала тигля с растворителем в атмосфере синтеза было работоспособным. Среди различных растворителей [49] следует выделить щелочные, использование которых нецелесообразно в связи с тем, что структура берилла аккумулирует щелочи, особенно литий и цезий [106]. Необходимо учитывать влияние избытка в растворе-расплаве элементов, входящих в структуру берилла. Например, следует ожидать, что при введении в растворитель соединений алюминия произойдет нарушение стехиометрии берилла в расплаве и выделение при кристаллизации наряду с бериллом (или вместо него) хризоберилла.

При проведении спонтанной кристаллизации часто используют медленное охлаждение в условиях существования вертикального температурного градиента в растворе. Это позволяет ограничить количество зародышей на начальной стадии синтеза. Характер температурного перепада (прямой или обратный) зависит от соотношения плотностей флюса и кристаллизующего вещества. Если плотность флюса выше, то кристаллы берилла будут плавать на поверхности расплава, и возможен прямой температурный перепад (дно тигля горячее) с удержанием шихты берилла в донной части с помощью корзинки.

По сравнению с природными камнями стоимость синтетических изумрудов того же качества примерно на порядок ниже. Например, стоимость изумрудов Жильсона в необработанном виде составляла 10 долларов за 1 карат (для камней массой 1—10 карат) [145].

Коммерческие цены на синтетический изумруд зависят от конъюнктуры, от качества кристаллов, степени неотличимости от природных камней по геммологическим характеристикам. Например, идентичный природному изумруд Бирона (Австралия), выращенный в гидротермальных условиях, продавался по ценам от 60 до 90 долларов за 1 карат (для камней массой от 0.25 карат и выше) [146]. Причем, более мелкие кристаллы стоили дороже. Ограниченные изумруды Бирона стоили на 30 % ниже природных изумрудов: 300 долларов за карат за камни массой 0.25—0.99 карат и

350 долларов за карат за камни массой от 1.00 карат до 5.00 карат. Таким образом, стоимость ограненных синтетических камней превосходит стоимость исходных кристаллов той же массы в 3—5 раз.

УДК 548.5:679.867

## **АСБЕСТ**

*Ю. М. Путилин, В. Г. Яроцкий*

Асбестами называют волокнистые разновидности некоторых минералов. Характерная особенность асбестов — способность расщепляться на волокна, которые обладают эластичностью и высокой механической прочностью. Асбесты устойчивы к воздействию различных агрессивных сред (щелочи, кислоты), обладают огнестойкостью, жаропрочностью, способны адсорбировать некоторые газы.

Одна из возможных форм роста кристаллов асбестов — нитевидная. Под нитевидными подразумевают кристаллы с большим отношением длины к диаметру, составляющему не более 25 мкм. Нитевидные кристаллы достаточно широко распространены в природе. Прочность нитевидных кристаллов в сотни раз больше прочности соответствующих крупнокристаллических веществ и приближается к теоретической, рассчитанной на основе сил межатомного взаимодействия.

Механизм роста нитевидных кристаллов изучен недостаточно. Структура кристалла является главнейшим фактором, определяющим его морфологию. В структурах кристаллов наиболее прочные направления химической связи могут быть выявлены геометрически, так как им соответствуют кратчайшие расстояния между атомами. В общем случае кратчайшим расстояниям (т. е. направлениям сильнейших связей), вдоль которых происходит преимущественный рост кристалла, соответствуют минимальные периоды повторяемости, соотношение которых определяет габитус кристаллов (рис. 81).

### **Характеристика природных асбестов**

Природные асбесты (по составу водные силикаты магния, железа, кальция и натрия) подразделяются на две группы (хризотилловые и амфиболовые) и различаются по составу, структуре и свойст-

вам. К хризотиловым (серпентиновым) асбестам относятся хризотил-асбест и пикролит, обладающие волокнистым строением. Амфиболовые асбесты — это волокнистые разновидности («асбесты спайности») минералов группы амфиболов. К амфибол-асбестам относятся: антофиллит, жедрит, грюнерит, купфферит, куммингтонит, тремолит, актинолит, глаукофан, магнезиорибекит, рибекит, арфведсонит, рихтерит, голубые асбесты (крокидолит, родусит, режикит). Амфиболовые асбесты более кислотостойки и термостойки по сравнению с хризотиловыми, но вследствие того что природные ресурсы амфиболовых асбестов меньше, чем хризотиловых, их доля в общем объеме используемых в промышленности асбестов, составляет не более 5 %.

Амфиболовые асбесты относятся к силикатам цепочечного структурного типа и кристаллизуются в моноклинной и ромбической сингониях; кристаллы — длиннопризматические, обладают совершенной спайностью по призме (110). Чаще всего химический состав амфиболов выражается формулой  $X_{2-3}Y_3[Z_8O_{22}](OH)_2$ , где X — катионы в степени окисления 1 и 2 с ионным радиусом  $(0,78-1,33) \cdot 10^{-10}$  м (по Гольдшмидту):  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ; Y — катионы в степени окисления 2 и 3 с ионным радиусом  $(0,57-0,91) \cdot 10^{-10}$  м:  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ; Z — чаще всего это  $Si^{4+}$ , частично замещенный  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ; в природных амфиболах группа  $(OH)^-$  может изоморфно замещаться на  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$ . Структуру амфиболов составляют сдвоенные цепи (ленты) кремнекислородных тетраэдров состава  $[Si_4O_{11}]_2^{6-}$ , вытянутые по оси C. Цепи связаны между собой Y-катионами в октаэдрическом окружении кислорода, гидроксила или фтора (рис. 82). Такая структура дает разнообразие изоморфных замещений. Доминирующей при процессах изоморфизма является катионная группа X (из кристаллохимической формулы); при этом амфиболы делятся на три группы: 1) бескальциевые или магниевые, с преобладанием катионов магния в группе X; 2) кальциевые или кальций-железистые с преобладанием ионов кальция; 3) щелочные и кальциево-натровые, когда катионы X представлены в основном натрием.

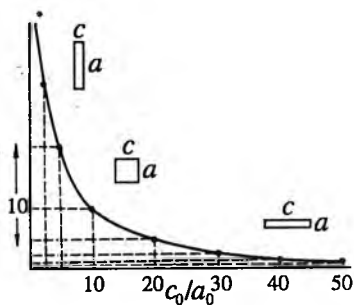


Рис. 81. Теоретическая зависимость между размерами элементарной ячейки и габитусом кристаллов [147].

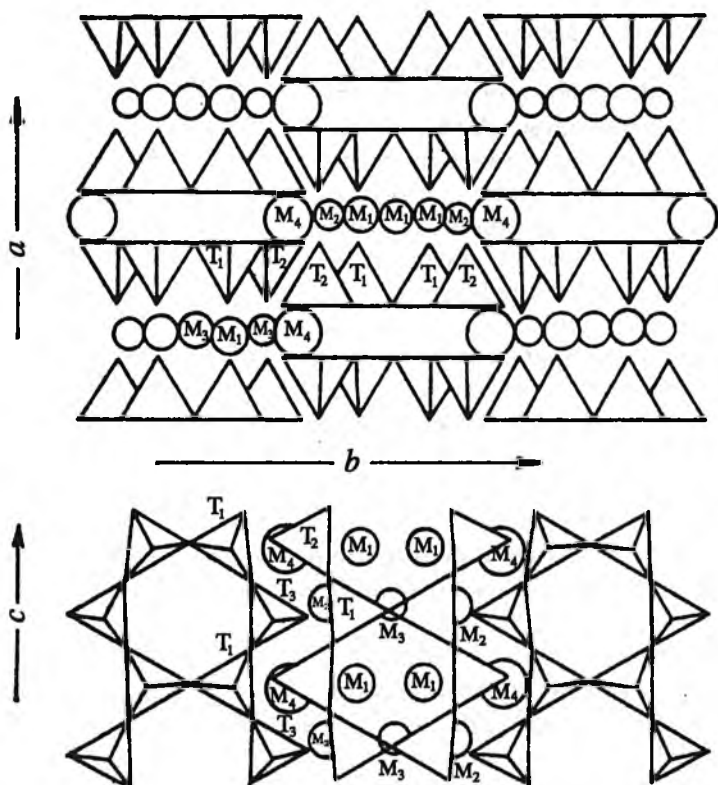


Рис. 82. Структура моноклинного амфибола в плоскостях (001) и (100) (схема по Эрнсту У. Г.).

Состав амфибола упрощенно может быть представлен формулой  $R_{48}O_{34}$ , где R — положительно заряженные ионы, в том числе  $H^+$  в группе (ОН). Исходя из изоморфных замещений типа  $MgSi \rightleftharpoons AlAl$ ,  $x(OH) \rightleftharpoons NaO$ ,  $xSi \rightleftharpoons NaAl$  и учитывая размеры взаимозамещенных ионов и их размещение в структурах амфибола, были рассмотрены возможные пути выведения формул изоморфных серий амфиболов (рис. 83).

Хризотил-асбесты представляют собой силикаты с непрерывными слоями кремнекислородных тетраэдров в кристаллических структурах. Тетраэдры  $SiO_2$  соединяются друг с другом тремя общими вершинами и образуют плоский слой непрерывной протяженности в двух измерениях, состав анионного слоя выражается формулой  $[Si_2O_5]_{\infty}^{2-}$ . Каждый слой с помощью ненасыщенных атомов кислорода, обращенных друг к другу, связан с другим аналогичным по строению слоем. Образуется подобие плоского пакета.

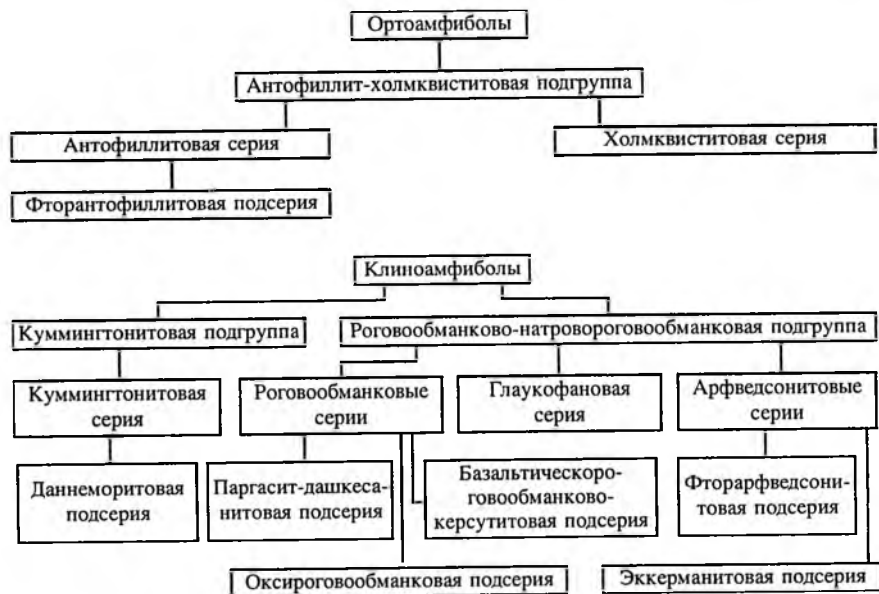


Рис. 83. Классификация амфиболов по Фогту Т.

Пакеты связаны между собой остаточными вандерваальсовскими силами, благодаря чему у всех слоистых силикатов наблюдается легкая расщепляемость на тончайшие пластинки или волокна.

Электронномикроскопическими исследованиями показано, что волокна хризотила имеют полуцилиндрическую форму. Это вполне согласуется с предполагаемым полным искривлением каолинитоподобных слоев в хризотиле, в результате чего образуются трубки. Уиттейкер Е. И. определил, что структура хризотила основывается на каолинитоподобных слоях, которые располагаются в соответствии с цилиндрической решеткой. Выделены две разновидности хризотила: нормальная моноклинная и орторомбическая с решетками одинаковых размеров. И орто-, и клинохризотил имеют в основе цилиндрическую решетку типа  $C_2$ . Структура индивидуальных слоев в ортохризотиле идентична структуре слоев клинохризотила, но чередующиеся слои расположены непрерывной цепью. Это приводит к различию построения слоев, что согласуется с цилиндрической структурой.

Уиттейкер Е. И. описал еще одну разновидность хризотила — парахризотил, который имеет орторомбическую цилиндрическую решетку с параметрами, близкими к орто- и клинохризотилу (табл. 35).

Таблица 35

Параметры кристаллической решетки хризотил

Параметры	Ортохризотил	Клинохризотил	Парахризотил
$a$ , нм	0.534	0.534	0.530
$b$ , нм	0.920	0.925	0.924
$c$ , нм	1.463	1.465	1.470
$\beta$	90°	93° 16'	90°
Ось волокна	$x$	$x$	$y$

По данным микродифракции, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии установлено, что хризотил представляет собой минерал слоистой структуры с закрученными слоями; при полном закручивании образуются трубчатые цилиндры с внешним диаметром 26 нм и внутренним 11 нм; таким образом, в трубку свернуто не более 10 слоев, свободный изгиб слоя имеет радиус кривизны ~ 8.8 мм. Для последующих слоев изгиб уменьшается, кремнекислородный слой растягивается, наступает момент, когда энергетически более выгодным становится образование новой трубки. При толщине более 10 слоев образуется антигорит (листовая разновидность серпентина), менее 10 слоев — хризотил (волокнистая разновидность серпентина). Ниже приведены теоретические формулы асбестов.

#### Амфиболовые асбесты

Антофиллит-асбест  $(Mg, Fe^{2+})_7[Si_8O_{22}](OH)_2$

Куммингтонит-асбест  $(Fe^{2+}, Mg)_7[Si_8O_{22}](OH)_2$

Рибекит-асбест (крокидолит)  $Na_2Fe_3^{2+} + Fe_2^{3+}[Si_8O_{22}](OH)_2$

Родусит-асбест  $Na_2(Mg, Fe^{2+})_3Fe_2^{3+}[Si_8O_{22}](OH, F)_2$

Магнезиоарфведсонит-асбест  $Na_3(Fe^{2+}, Mg)_4(Fe^{3+}, Al)[Si_8O_{22}](OH, Fe)_2$

Рихтерит-асбест  $CaNa_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$

Актинолит-асбест  $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$

Тремолит-асбест  $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$

Магнийкрокидолит-асбест  $Na_2[Fe^{2+}, Mg]_3Fe_2^{3+}[Si_8O_{22}](OH)_2$

#### Серпентиновые асбесты

Хризотил-асбест  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$

Пикролит  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$

Асбесты, благодаря присущим им свойствам (способность расщепляться на волокна, механическая прочность, устойчивость к

агрессивным средам, огнестойкость, жаропрочность, способность к набуханию, звуко- и электроизоляционные свойства, адсорбция жидких и газообразных веществ), находят широкое применение в различных отраслях науки и техники (в чистом виде и в качестве наполнителей полимеров, керамики, цемента). Основными потребителями асбестов и материалов на их основе являются: электротехническая, резинотехническая, асбестоцементная, асбестотекстильная, строительная, химическая, бумажная и другие отрасли промышленности; асбест используется в атомной энергетике, в производстве космических кораблей и авиапромышленности в качестве смазочных материалов.

В природных условиях амфиболовые асбесты представлены жильными и пластовыми телами или вкрапленниками в материнских породах осадочного и метаморфического происхождения. Они имеют длину волокон порядка 0.1—2 см, но встречаются крокидолиты с длиной волокон до 10 см, а амфиболовые волокна до 25 см. По мнению многих исследователей, толщина отдельных волокон амфиболовых асбестов зависит от их химического состава и находится в пределах 0.01—0.1 мкм.

Ежегодная добыча асбестов в капиталистических странах составляет более 5 млн. т. Основные запасы этого минерала находятся в Южной Африке (~ 60 % мировых запасов) и в Австралии (~ 40 %). Голубые асбесты поставляют на международный рынок ЮАР, Австралия и Королевство Свазиленд.

Хризотил-асбест встречается в месторождениях, образовавшихся путем метаморфизма ультраосновных пород — дунитов, перидотитов, пироксенов, и в месторождениях, возникших в результате метаморфизма доломитизированных известняков под влиянием гидротермальных растворов, связанных с магматическими породами. К первому типу месторождений относятся Баженовское на Урале, Южно-Родезийское в Африке и др. Это наиболее значительные по запасам месторождения хризотиловых асбестов.

Многие авторы приходят к тому, что один из главных факторов образования асбестов — воздействие на материнскую силикатную породу гидротермальных растворов, имеющих соответствующие концентрации химических компонентов.

### **Синтез во фторсиликатных системах**

Большое распространение получает синтез минералов из фторсиликатных систем путем реакции в твердом состоянии, в газовой среде, в расплаве. Эти реакции происходят в основном за счет того, что фтор и его соединения являются активными минерализа-

торами. Минерализующее действие фторидов обусловлено протеканием следующих физико-химических процессов.

1. При нагревании исходной шихты различных составов, соответствующих составам фторасбестов, образуются новые, промежуточные соединения. В этих процессах важную роль играет склонность иона  $F^-$  к комплексообразованию. Промежуточные соединения устойчивы в определенной области температур. Поэтому при дальнейшем нагревании они разлагаются с образованием оксидов и фторидов повышенной реакционной способности.

2. Исходные фториды и промежуточные соединения способны образовывать легкоплавкие эвтектики с основными компонентами исходных смесей. Это способствует снижению температуры плавления исходной шихты.

3. В присутствии фторидов ускоряются полиморфные превращения  $SiO_2$ .

4. Гидролитическая диссоциация фторидов ведет к появлению в реакционной смеси фтористого водорода, под воздействием которого возникают многочисленные дефекты в кристаллических решетках кремнезема и силикатов, участвующих в реакции. Это повышает скорость взаимодействия компонентов исходной шихты.

5. Фториды снижают вязкость силикатных расплавов. Это способствует развитию процессов диффузии и обуславливает повышение скорости реакций в твердом состоянии, протекающих в присутствии жидкой фазы, а также скорости взаимодействия в расплаве. Кроме того, снижение вязкости расплава оказывает положительное влияние на скорость зарождения и роста кристаллов.

6. Способность фтора к образованию летучих соединений обуславливает возможность протекания реакций с участием газовой фазы.

В зависимости от химического состава исходной шихты и температуры синтеза механизм минерализующего действия фторидов будет определяться преобладающим развитием одного или нескольких из вышеперечисленных процессов. Во многих силикатах, в том числе в слюдах и амфиболах, фтор изоморфно замещает гидроксильную группу. Эта кристаллохимическая замена обусловлена близостью их ионных радиусов.

Диаграммы состояния дают представление об условиях и последовательности минералообразования в исследуемых системах, позволяют сделать заключение о характере реакций, ведущих к образованию интересующих соединений. Поэтому изучение диаграмм состояния является необходимой теоретической основой процессов синтеза. Фторсиликатные системы, в которых при определенных условиях могут образоваться фазы фторамфиболового

состава, изучены недостаточно. Это обусловлено прежде всего экспериментальными трудностями: сложным химическим составом, агрессивностью и склонностью к гидролизу оксифторидных систем, а также присутствием летучего компонента — фтора. Имеющиеся в литературе диаграммы состояния фторсиликатных систем, отвечающих составам фторамфиболов, приведены в монографии Григорьевой Л. Ф. и др. [148, 149].

### *Синтез фторамфиболов из расплава*

Впервые синтез фторамфиболов (и фторслюд) был осуществлен из расплава в 30-х годах Григорьевым Д. П., который показал, что при таком синтезе вода, входящая в состав этих минералов в виде ОН-групп, должна быть замещена фтором. Эти исследования послужили теоретической основой синтеза фторсодержащих аналогов гидросиликатов в пирогенных условиях. В работах Григорьева Д. П. и в последующих работах американских и японских ученых фторамфиболы были синтезированы из расплава.

В качестве исходных материалов использовались в основном химические реактивы (оксиды, фториды, карбонаты). Кроме этого в опытах применялись природные минералы: роговые обманки, пироксены, волластонит. Плавление исходных шихт проводилось в плотно закрытых графитовых, керамических или платиновых тиглях с использованием печей сопротивления с воздушной, восстановительной или нейтральной средой. После изотермической выдержки, необходимой для гомогенизации расплава, осуществлялась его кристаллизация путем снижения температуры печи. Из расплава были синтезированы разнообразные по химическому составу фторамфиболы: тремолит, рихтериты, арфведсонит, рибекит, эдениты, роговые обманки, литиевый протоамфибол. В продуктах синтеза содержание фторамфибола достигает 70—95 %. В качестве примесей обычно присутствуют пироксены, фториды, стекло. Фторамфиболы представлены игольчатыми кристаллами, часто образующими радиально-лучистые агрегаты. Длина кристаллов фторамфиболов от 0.2 до 10 мм, толщина от 1 до 100 мкм. Извлечение фторамфибола из продуктов синтеза представляет значительные трудности, так как остаточное стекло прочно цементирует кристаллы в единый блок. Даже в пористых спеклах тончайшие прослойки стекла покрывают поверхность кристаллов амфибола, и это является причиной их несовершенной спайности и высокой хрупкости.

Метод синтеза из расплава позволяет получать фторамфиболы различного химического состава в виде монокристалльных образо-

ваний, которые по своей текстуре, морфологическим характеристикам и физико-механическим свойствам не являются асбестами. Работы, направленные на получение монолитных материалов со спутанноволокнистой текстурой, подобных природному нефриту, до настоящего времени также не увенчались успехом. Однако результаты этих исследований представляют интерес для создания стеклокристаллических материалов. Было показано, что при многоступенчатой термической обработке стекол, отвечающих составу фторамфиболов, в области температур 600—950°C образуется монолитный фарфоровидный материал. Этот материал состоит из разноориентированных короткопризматических кристаллов фторамфибола размером менее 0.1 мкм с небольшими примесями стекла и пироксенов.

### *Синтез фторамфиболов твердофазовым методом*

Получение асбестоподобных фторамфиболов путем нагревания порошкообразной смеси исходных веществ при температуре 700—1100°C и атмосферном давлении было впервые осуществлено в 30-е годы немецкими учеными Людке В. и Шейманом К. Х. Это направление получило дальнейшее развитие в работах Эйтеля В., Гиббса Г. В., Эспига Х., Сайто Х. и явилось предметом детальных исследований, проведенных Федосеевым А. Д., Григорьевой Л. Ф., Чигаревой О. Г. и др. [148, 149].

В качестве исходных материалов в этих работах применялись химические реактивы (оксиды, фториды, карбонаты) и природные минералы (серпентин, хлорит, тальк, антофиллит, родусит, флогопит, оливин, энстатит), а также горные породы (серпентиниты, перидотиты, дуниты, пироксениты). Синтез осуществлялся в плотно закрытых керамических, графитовых, платиновых тиглях или в герметичных тиглях из углеродистой стали в печах с воздушной, нейтральной или восстановительной средой. После продолжительной изотермической выдержки, необходимой для протекания твердофазовых реакций, температуру постепенно снижали.

Реакции в смесях порошкообразных веществ осуществляются за счет непосредственного взаимодействия между частицами исходных компонентов или при участии жидкой и газовой фаз, присутствие которых значительно повышает скорость процесса. Независимо от природы исходных компонентов продукты твердофазовых реакций представляют собой плотный или пористый спек, состоящий из радиально-лучистых агрегатов и разноориентированных игл или волокон фторамфибола длиной от 0.5 до 1 мм при

толщине от 0.1 до 10 мкм. По своей текстуре эти продукты часто напоминают плотный войлок. Содержание фторамфибола в них обычно составляет 70—95 %, а в продуктах перекристаллизации некоторых минералов 30—50 %. В качестве примесей присутствуют фториды, кристобалит, тридимит, форстерит, минералы группы гумита, пироксены, слюда, стекло.

Накопленный опыт многих исследователей показывает, что при использовании твердофазовых реакций можно получать волокнистые фторамфиболы разнообразного химического состава, многие из которых не имеют аналогов в природе. Этот метод дает возможность синтезировать волокнистые, асбестоподобные фторамфиболы при сравнительно невысоких (900—1100°C) температурах и атмосферном давлении. Поэтому усилия исследователей были направлены на уточнение оптимальных условий этого процесса.

Многочисленные работы посвящены синтезу магнезиофторрихтерита. Опытами установлено, что наиболее полно процесс образования фторрихтерита протекает в шихте, содержащей смесь NaF и MgF<sub>2</sub> (рис. 84).

Вопросы минералообразования в системе NaF—MgF<sub>2</sub>—MgO—SiO<sub>2</sub> детально исследованы Гончаровым Ю. И. Результаты исследований обобщены в виде диаграммы полей кристаллизации различных минеральных фаз (рис. 85). Все минеральные фазы, образующиеся в системе, классифицированы как основные, слагающие более 80 % продуктов синтеза, и второстепенные, или минеральные фазы — примеси. К основным относятся фторрихтерит Na<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>[Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>]F<sub>2</sub>, слоистый силикат состава NaMg<sub>3</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](F, O)<sub>2</sub> и гекторит Mg<sub>2.67</sub>Na<sub>0.3</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]F<sub>2</sub>. К примесям отнесены фторталек, хондродит, норбергит, селлаит, нейборит, тридимит.

Были проведены исследования вышеприведенной системы с целью отработки технологических аспектов синтеза фторрихтерита: определение оптимального состава шихты; температурные и временные параметры процесса, обеспечивающие получение волокнистого асбеста с минимальным количеством примесей, обеспе-

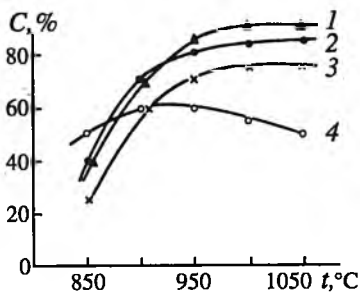


Рис. 84. Зависимость выхода магнезиофторрихтерита С от температуры и состава исходных фторидов (содержание фтора 4—6 атомов на формульную единицу, время выдержки 36 ч):  
1 — NaF + MgF<sub>2</sub>; 2 — NaF;  
3 — MgF<sub>2</sub>; 4 — Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

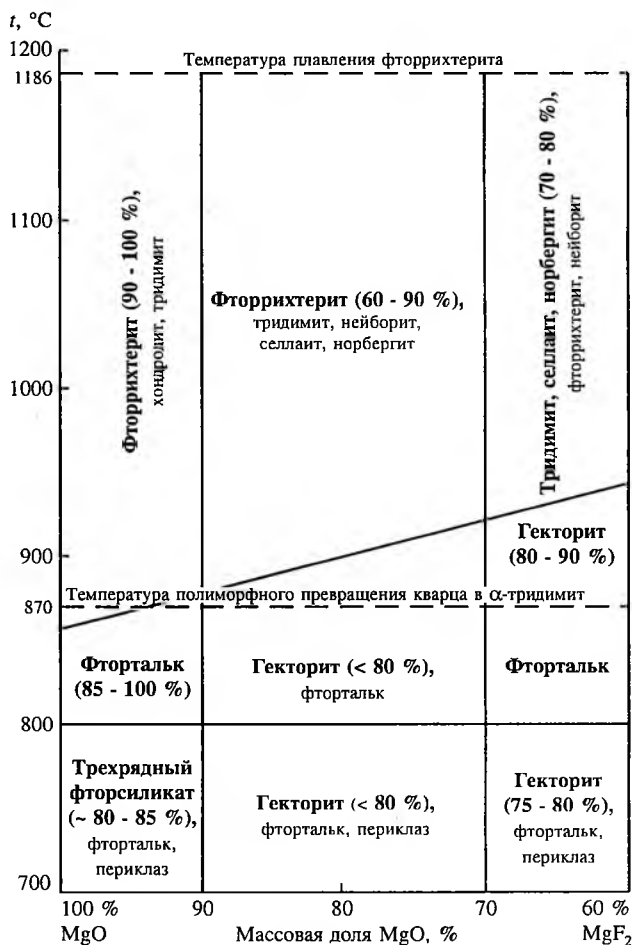


Рис. 85. Диаграмма полей кристаллизации различных минеральных фаз в системе NaF—MgF<sub>2</sub>—MgO—SiO<sub>2</sub>.

чение воспроизводимости циклов. В качестве исходных компонентов шихты применялись химические реактивы оксидов и фторидов квалификации «ч» и «ч.д.а.». Количество фтора, вводимого с фторидами, колебалось от 2 до 3.5 атомов на формульную единицу, шихта составлялась без плавней и с плавнями (25 % хлористого натрия к массе шихты). Кремнекислота и хлористый натрий измельчались в шаровой мельнице до размера частиц 40 мкм. Фтористый натрий растирался в фарфоровой ступке. Перед приготовлением шихты фтористый натрий прокаливался в муфеле при температуре 500°C в течение 4–6 ч, а хлористый натрий — в су-

шильном шкафу при температуре 200°C в течение 4 ч. Перемешивание шихты производилось в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 20 мин. Опыты проводились в печи с водородной защитной атмосферой в герметичных тиглях из малоуглеродистой стали (диаметр 76 мм, высота 160 мм, масса шихты 300 г). Тигли устанавливались в печь, разогретую до 800°C, стабилизация и выдержка при этой температуре составили 12 ч, затем подъем температуры до 1000; 1050; 1100°C, выдержка 24 ч. После этого охлаждение до 800°C и выемка тиглей.

Установлено, что добавление в качестве плавня хлористого натрия в количестве 25 % к массе шихты изменяет габитус кристаллов: игольчатый, призматический на волокнистый. По массовому содержанию волокнистого амфибола (до 100%) лучшими были слитки, полученные при температуре 1000 и 1050°C из шихты состава (в молях) NaF — 2.5; MgF<sub>2</sub> — 0.5; MgO — 5.5; SiO<sub>2</sub> — 8; NaCl — 4. Слитки образовались плотные со «щеткой» асбеста сверху до 1 мм, почти полностью состояли из коротковолокнистого амфибола с  $n = 1.597$  (длина волокон 0.02—0.07 мм,  $d \approx 5-6$  мкм). Встречаются единичные зерна тридимита. При увеличении температуры синтеза до 1100°C в слитке преобладает призматический и игольчатый амфибол. Были проведены укрупненные опыты в тиглях диаметром 270 мм, высотой 300 мм с загрузкой шихты 10 кг. В результате этих опытов была отработана лабораторная технология синтеза фторрихтерита в тиглях. Основные параметры: температура синтеза 1050—1100°C, время выдержки при этой температуре 48 ч, состав шихты: 2.5NaF · 0.5MgF<sub>2</sub> · 5.5MgO · 8SiO<sub>2</sub> + 25 % NaCl.

Слитки получают плотноспеченные, белого цвета. Разделка слитка заключается в дроблении и замачивании в воде. После размягчения продукт синтеза тщательно измельчается, промывается, фильтруется и высушивается. После сушки фторасбест приобретает вид легкого порошка белого цвета, мягкого на ощупь. Кристаллооптический анализ показал, что весь полученный продукт состоит из волокнистого фторамфибола. Встречаются единичные включения тридимита. Длина волокон асбеста 0.05—0.15 мм, толщина 5—10 мкм. Формула по данным химического анализа:  $(\text{Na}_{1.89}\text{K}_{0.02})_{1.91}\text{Mg}_{5.98} [\text{Si}_{8.00}\text{O}_{22.14}]\text{F}_{1.86}$ .

### *Синтез фторкупфферита*

Анализ исследований по синтезу ромбического амфибола типа антофиллита и моноклинного амфибола типа куммингтонита дан в работе [150]. Асбесты синтезированы в гидротермальных услови-

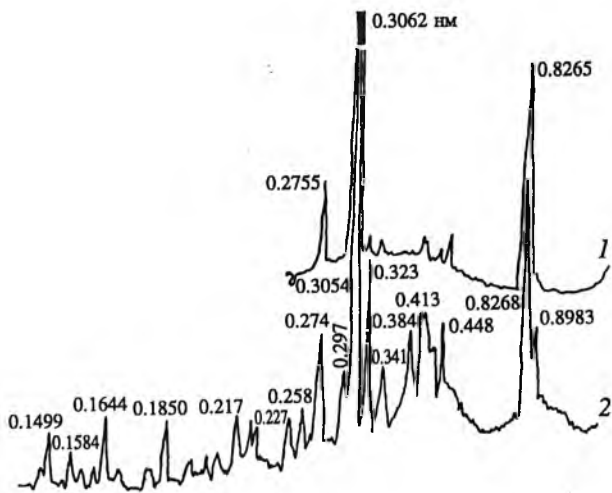
ях, во фторсиликатных расплавных системах и при твердофазовых реакциях. Наиболее детально изучен состав  $\text{SiO}_2\text{—MgO—MgF}_2\text{—Na}_2\text{O}$  [149]. При твердофазовом взаимодействии в интервале температур 600—1150°C в закрытой системе  $\text{SiO}_2\text{—MgO—MgF}_2$  исходный аморфный кремнезем превращается в кристобалит и кристаллизуются селлаит  $\text{MgF}_2$ , форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и фторнонбергит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$ . Последний устойчив в широком диапазоне соотношений исходных компонентов. Образование чисто магнезиального фторамфибола состава  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$  установлено не было. Синтез амфиболового асбеста такого состава не был осуществлен и другими исследователями.

С целью получения магнезиального фторамфибола  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$  исследована система  $\text{MgF}_2\text{—MgO—SiO}_2\text{—NaCl}$ . Галит вводился в качестве плавня-минерализатора в количестве 15 и 25 % к массе основных компонентов. При увеличении количества галита в синтезированном продукте резко возрастало количество примесей. Опыты проводились при температурах 800—1100°C в печи с водородной защитной атмосферой в герметичных тиглях диаметром 76 мм и высотой 100 мм. Во всей серии опытов тигель устанавливался в неразогретую печь. Скорость разогрева была произвольной, выдержка при температуре синтеза составляла 36 ч.

Наиболее оптимальной для процесса синтеза с максимальным выходом фторасбеста оказалась температура около 1000°C. При более низкой и при более высокой температурах образуется большое количество примесей, т. е. выход волокнистой фазы фторамфибола уменьшается. Максимальный выход фторасбеста (~ 80 %) достигается при температуре синтеза 1000°C. Примеси состоят в основном из энстатита ( $\leq 15\%$ ), хондродита ( $\leq 5\%$ ), тридимита ( $\leq 1\%$ ) и следов галита.

Фазовый состав продуктов синтеза, полученных при каждой температуре, изучался отдельно для обогащенных частей и для мономинеральных образований на внешней поверхности монолита.

При температуре 1000°C «щетковидные» выделения представлены мономинеральным фторкупферитом. На дифрактограмме ориентированного препарата отчетливо выделяются характерные для волокнисто-ленточных амфиболов довольно сильные рефлексы  $hk0$  (рис. 86). Отражения с аналогичными  $d(hk0)$  могут наблюдаться для моноклинных и для ромбических разновидностей. Моноклинную решетку исследуемой фазы удалось отличить от ортогональной с помощью индирования дифрактограммы неориентированного образца (рис. 86) и сопоставления наблюдаемых интенсивностей с рассчитанными для структур антофиллита и куммингтонита. Дифрактограмма исследуемой фазы заметно отлича-

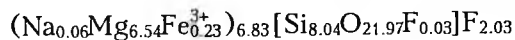


**Рис. 86.** Дифрактограмма волокнистой фазы:  
 1 — ориентированный образец; 2 — неориентированный образец. Условия съемки:  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр.

ется от дифрактограммы фторрихтерита значением межплоскостных расстояний сильных отражений с индексами 110 и 310 (соответственно 0.847 и 0.315 нм), а от антофиллита — наличием достаточно сильных отражений с  $d(113) = 0.384$  нм и  $d(221) = 0.297$  нм.

С другой стороны, отражения с равными 0.367 и 0.284 нм, характерные для орторомбического антофиллита, отсутствуют на дифракционной картине исследуемого соединения. Мономинеральность синтезируемого фторкупферита подтверждается тем, что удалось проиндексировать все линии дифрактограммы с параметрами элементарной ячейки (нм):  $c = 0.527$ ,  $b = 1.798$ ,  $a = 0,9512$ ,  $\beta = 102^\circ 12'$  (табл. 36).

Доказательством того, что катионы  $\text{Na}^+$ , несмотря на их присутствие в исходной шихте, практически не входят в структуру синтезируемой фазы, служат результаты химического анализа. Рассчитанная на их основе структурная формула



близка к идеальной, хотя отличается от нее небольшим дефицитом катионов за счет присутствия  $\text{Fe}^{3+}$ .

Принадлежность исследуемой фазы к фторкупфериту, т. е. моноклинной разновидности амфибола с пространственной группой  $C2/m$ , подтверждается также результатами изучения методом микродифракции электронов. Данные этого метода в сочетании с электронномикроскопическим изображением объекта позволяют не только диагностировать, но и устанавливать морфологические осо-

Таблица 36

Экспериментальные  $d_{\alpha}$  и расчетные  $d_p$  значения межплоскостных расстояний и интенсивностей  $I_{\alpha}$  отражений волокнистой фазы\*

$hkl$	$d_p$ , нм	$d_{\alpha}$ , нм	$I_{\alpha}$	$hkl$	$d_p$ , нм	$d_{\alpha}$ , нм	$I_{\alpha}$
020	0.8990	0.8988	19	221	0.2968	0.2970	16
110	0.8281	0.8268	50	151	0.2721	0.2741	22
040	0.4495	0.4480	20	061	0.2592	0.2588	10
220	0.4139	0.4137	25	202	0.2492	0.2494	12
$\bar{2}01$	0.3895	0.3863	18	351	0.2283	0.2279	6
$\bar{1}31$	0.3831	0.3840	20	080	0.2248	0.2243	8
131	0.3415	0.3410	16	132	0.2197	0.2171	10
041	0.3390	0.3398	8	081	0.2061	0.2069	3
240	0.2238	0.2229	35	222	0.2022	0.2020	3
310	0.3063	0.3054	100				

\* Химический состав волокнистой фазы (%)  $\text{SiO}_2$  — 61.30,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 2.31,  $\text{MgO}$  — 33.46,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0.24, F — 4.90,  $\text{O}=\text{F}_2$  — 2.06.

бенности микромонокристаллов, а также изучать механизм минералообразования.

### Физико-механические свойства природных и синтетических асбестов

Литературные данные о физико-механических свойствах амфиболовых асбестов ограничены. В то же время в связи с использованием асбестов в качестве упрочняющих, армирующих наполнителей в различных композиционных материалах сведения об их прочностных характеристиках имеют важное практическое значение. Не меньший интерес представляют данные о физико-механических свойствах этих минералов и для сравнения со свойствами нитевидных кристаллов, которые по морфологическим особенностям близки к асбестам. Анализ результатов исследований, выполненных за последние годы, показал, что нитевидные кристаллы обладают прочностью, приближающейся к теоретической. Это обусловлено высоким совершенством их структуры и минимальным количеством поверхностных дефектов. Поэтому изучение физико-механических свойств нитевидных кристаллов амфиболов, исследование взаимосвязи между их структурой, условиями образования и прочностными характеристиками могут дать ценную инфор-

Таблица 37

## Физико-механические свойства природных асбестов

Размеры образцов		Крокидолит	Амосит	Тремолит	Антофиллит	Актинолит	Хризотил
длина, мм	диаметр, мкм						
Предельная прочность на растяжение, ГПа							
0.3	114-7	2.79	1.55	—	—	—	4.48
3.0	114-7	2.04	1.63	0.31	—	—	3.06
5.0	114-7	1.68	1.71	—	—	—	—
0.6	114-7	—	—	—	1.35	1.89	—
0.5	110-20	6.09	2.01	—	—	—	2.20
1.0	100-20	5.70	1.70	—	—	—	3.29
3.5	100-20	5.18	1.48	—	—	—	4.17
4.0	20-10	3.50	2.50	0.50	0.50	0.50	3.10
Модуль Юнга, ГПа							
3	114-7	16.9	17.1	15.2	15.4	14.6	16.0
3.5	100-20	18.9	16.5	—	—	—	16.2
4.0	20-10	19.0	16.5	—	—	—	16.5

мацию для теории прочности твердых тел и для создания высокопрочных силикатных материалов.

Результаты исследований, проведенных разными авторами, свидетельствуют о том, что значения прочности асбестов даже одного и того же состава изменяются в широких пределах. Еще большие несоответствия наблюдаются при сопоставлении данных, полученных разными исследователями. Бадоллет М. С., например, так оценивает прочность на растяжение асбестов: амозит 110—650 МПа, крокидолит 70—2100 МПа, тремолит и актинолит — менее 50 МПа. По данным Зуковски Р. и Газе К., максимальная прочность на растяжение крокидолита составляет 6.15 ГПа, Годсон А. А. оценивает ее в 3.5 ГПа. Авестон И. приводит значение прочности на растяжение этого асбеста 2.7 ГПа, а прочности на сдвиг 176 ГПа. Величина модуля Юнга асбестов лежит в пределах 14—19 ГПа, т. е. определения разных авторов находятся в удовлетворительном соответствии (табл. 37).

Все исследователи отмечают большой разброс прочностных характеристик при выполнении определений даже на одних и тех же образцах в идентичных условиях. Зуковски Р. и Газе К. показали, что наименьшие значения коэффициентов вариации наблюда-

Таблица 38

Механические свойства синтетических волокнистых фторамфиболов, природных асбестов и некоторых нитевидных кристаллов

Материал	Наибольшая прочность на растяжение, ГПа	Диаметр испытанного волокна, мкм	Модуль Юнга, ГПа
Магнезиофторрихтерит	1.87	4.4	—
	8.0	1.0	80
Mn-фторрихтерит	8.2	0.8	—
Co-фторрихтерит	6.2	0.8	—
Ni-фторрихтерит	5.5	1.0	—
Zn <sub>1.0</sub> -фторрихтерит	6.4	1.5	—
Cd <sub>0.5</sub> -фторрихтерит	5.2	0.9	—
Магнезиофторарфведсонит	8.0	0.5	60
Na-Cr-Mg-фторамфибол	8.5	1.0	80
	3.18	5.2	—
Li-Mg-фторамфибол	7.8	0.8	—
Крокидолит-асбест	4.2	0.8	—
Хризотил-асбест	4.0	0.8	—
Нитевидные кристаллы			
железа	13.4	1.5	—
кремния	6.9	1.0	—
Базальтовое волокно	2.6	10.0	96.68
Алюмоборосиликатное стекловолокно	300	10.0	—

ются при испытании волокон асбеста, диаметр которых не превышает 10—20 мкм. На основании исследования волокон крокидолита, длина которых варьирует от 2 до 35 мм, эти авторы пришли к выводу о том, что максимальные значения прочности на растяжение отвечают образцам минимальной длины. Такая закономерность подтверждается и данными Авестона И., при уменьшении длины волокон крокидолита с 50 до 3 мм прочность увеличивается на 40 %. Результаты испытания волокон асбестов диаметром от 7 до 117 мкм, по мнению этого автора, свидетельствуют о существовании линейной зависимости между прочностью на растяжение и диаметром образца.

Из данных табл. 38 видно, что волокнистые фторамфиболы по прочности сопоставимы с нитевидными кристаллами. В то же время наблюдаются значительный разброс значений прочности от образца к образцу и резкая зависимость прочности от диаметра.

Результаты определения прочности волокон синтетических фторамфиболов и природного крокидолита после нагревания в вакууме до 600°C в течение 3 ч свидетельствуют о том, что исходная прочность волокон фторамфиболов сохраняется до температуры 500–550°C, для крокидолит-асбеста уменьшение прочности отмечается уже при 300°C, и к температуре 500°C их сопротивление разрыву снижается на 70%. Химические анализы, кристаллооптические и рентгеновские исследования не фиксируют каких-либо изменений в магнезиофторрихтерите при этих температурах. Возможно, что снижение прочности синтетических фторамфиболов связано с текстурными изменениями, природа которых пока еще неизвестна.

Проведенное исследование свидетельствует о том, что синтетические волокнистые фторамфиболы по прочности на растяжение превосходят природные асбесты и способны сохранять свои прочностные характеристики при нагревании до более высоких температур.

### *Химическая устойчивость*

Химические свойства амфиболовых асбестов еще недостаточно изучены. Однако использование асбестов в различных областях химической промышленности приводит к необходимости изучения их поведения в различных агрессивных средах. Волокнистые амфиболы обладают высокой стойкостью при воздействии на них щелочей и кислот и являются технически ценным видом минерального сырья для химической промышленности. Кислотостойкость и щелочестойкость асбестов определяются потерями массы после обработки их соответственно растворами кислот и щелочей. В промышленности химическая устойчивость асбеста оценивается путем определения потерь массы после кипячения в течение 4 ч в концентрированной HCl или 25 %-ном растворе КОН. Поскольку эта методика ненадежна, литературные данные по оценке химической устойчивости амфиболов разноречивы и трудно сопоставимы.

Из природных амфиболовых асбестов наиболее стойким является антофиллит-асбест, менее стойким — актинолит-асбест, группа щелочных амфиболов занимает промежуточное положение [149].

Химическая устойчивость природных амфиболовых асбестов зависит не только от состава амфиболов, но и от реакционной среды (табл. 39). При обработке в уксусной кислоте и растворах щелочи потери массы незначительны у всех асбестов (за исключе-

Таблица 39

Потери массы природных амфиболовых асбестов (в %) после обработки 25 %-ными растворами кислот и щелочей

Асбест	HCl	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH
Кипячение в течение 2 ч					
Антофиллит	2.66	0.60	3.16	2.73	1.22
Тремолит	4.77	1.99	4.99	4.58	1.80
Крокидолит	4.38	0.91	4.37	3.69	1.35
Амосит	12.84	2.63	11.67	11.35	6.97
Актинолит	20.31	12.28	20.19	20.38	9.25
Обработка при 26°C в течение 528 ч					
Антофиллит	2.13	1.04	3.29	2.90	1.77
Тремолит	4.22	1.41	4.89	4.74	1.65
Крокидолит	3.14	1.02	3.91	3.48	1.20
Амосит	12.00	3.08	11.83	11.71	6.82
Актинолит	22.55	12.14	20.10	20.60	9.43

Таблица 40

Потери массы (в %) природного антофиллит-асбеста после 12-часовой обработки в HCl

Число последовательных обработок	Концентрация HCl, %								
	37	20	10	37	20	10	37	20	10
	80°C			50°C			30°C		
1	2.15	2.29	2.32	2.14	2.08	2.02	1.95	1.90	1.75
2	0.78	0.43	0.15	0.49	0.39	0.28	0.38	0.44	0.18
3	0.29	0.35	0.28	0.23	0.24	0.44	0.25	0.15	0.05
4	0.14	0.18	0.18	0.12	0.07	0.18	0.08	0.11	0.08
5	0.16	0.09	0.12	0.10	0.11	0.10	0.15	0.07	0.10

нием актинолита). Самым устойчивым амфиболом по отношению к любым агрессивным средам является антофиллит.

Результаты исследования химической устойчивости антофиллита в HCl различной концентрации показывают, что потеря массы мало зависит от температуры и концентрации кислоты (табл. 40). Растворение асбеста проходит более активно в первый период обработки, в последующие же периоды потеря массы значительно сокращается.

Таблица 41

Химический состав (в %) фильтратов, полученных после обработки природных амфиболовых асбестов 10 %-ным раствором HCl

Асбест	t, °C	Потери массы, %	Компоненты					
			SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Антофиллит	20	0.50	0.08	0.30	—	0.10	—	—
	80	1.49	0.01	0.90	0.32	—	0.20	—
Тремолит	80	1.37	0.02	0.74	—	0.14	0.15	0.30
Тремолит-актинолит	80	1.45	0.07	0.81	—	0.09	—	0.31
Актинолит	80	1.57	0.03	0.67	0.29	—	0.18	0.36
Режикит	20	0.88	0.01	0.75	—	0.02	—	0.01

Анализ фильтратов природных асбестов, обработанных горячей и холодной соляной кислотой в течение 4 ч, показал, что наиболее интенсивно в раствор переходит магний. Его содержание в фильтрате несравненно больше, чем железа и кальция. В амфиболовых асбестах различных составов количество кремнезема, переходящего в раствор, ничтожно мало, в противоположность глинозему, экстракция которого проходит довольно интенсивно. По-видимому, при воздействии агрессивных растворов амфибол не растворяется, а происходит экстракция катионов (табл. 41).

Состав природных асбестов определяет их химическую устойчивость. Кислотостойкость антофиллит-асбеста в 1.5–2 раза выше по сравнению с таковой капского крокидолит-асбеста. Причина этого явления заключается, по-видимому, в кристаллохимических особенностях данных видов асбеста.

Анализ фильтратов, полученных после обработки этих асбестов соляной кислотой, показал, что экстракция железа в степени окисления 2 в крокидолите проходит более интенсивно, чем в антофиллите.

Изучение кислотостойкости природных амфиболовых асбестов (антофиллита, тремолита, крокидолита, амозита) показало различную степень устойчивости асбестов в зависимости от состава амфибола, от природы кислоты и ее концентрации, от времени обработки. Фтористоводородная кислота полностью растворяет все амфиболовые асбесты. Серная и азотная кислоты при концентрациях  $\leq 0.5-1$  М оказывают одинаковое воздействие на амозит и крокидолит,  $\leq 1-2$  М фосфорная и  $\leq 4-5$  М соляная кислоты разрушают эти асбесты в большей степени, чем 1 М.

Таблица 42

Экстракция (в %) катионов из природных амфиболовых асбестов при обработке 4 М HCl [149]

Асбест	Катион	τ, ч		Асбест	Катион	τ, ч	
		0.5	8			0.5	8
Антофиллит	Mg <sup>2+</sup>	0.46	0.46	Актинолит	Ca <sup>2+</sup>	0.25	0.40
	Fe <sup>2+</sup>	0.15	0.18		Fe <sup>2+</sup>	0.55	0.92
Тремолит	Ca <sup>2+</sup>	0.38	0.38	Крокидолит	Mg <sup>2+</sup>	0.20	0.32
	Mg <sup>2+</sup>	0.02	0.41		Na <sup>+</sup>	следы	следы
Амозит	Fe <sup>2+</sup>	1.48	2.81	Fe <sup>3+</sup>	0.32	0.55	
	Mg <sup>2+</sup>	0.38	1.00	Fe <sup>2+</sup>	0.33	0.58	

Исследование химического состава фильтратов после обработки амфиболовых асбестов соляной кислотой дает представление об экстракции катионов (табл. 42).

Возможны два варианта (механизма) разложения амфибола сильными кислотами: 1) катионы, расположенные между кремнекислородными цепями, могут непрерывно экстрагироваться из ячейки; 2) вся ячейка может распадаться на катионы и гидратированный кремнезем, который покрывает неразрушенные волокна и затрудняет проникновение кислоты к свежей поверхности.

Экспериментальные данные показывают, что все катионы из амфибола последовательно экстрагируются. Так, из антофиллита магний экстрагируется сразу, а скорость удаления железа незначительно увеличивается во времени. Некоторое число ионов кальция удаляется из тремолита на ранних стадиях, а ионы магния экстрагируются на более поздних стадиях обработки. Это свидетельствует о селективной экстракции катионов из амфиболов при обработке их сильной кислотой, что, по-видимому, связано с расположением катионов в структуре и их природой.

Хризотил-асбесты — наиболее устойчивые минералы по отношению к щелочам, но легко растворяются в кислотах.

Амфиболовые асбесты адсорбируют влаги почти в 2 раза меньше, чем хризотилловые (3.8 %). Максимальная адсорбция паров воды хризотилом составляет 2.68—5 %. Амфиболовые асбесты адсорбируют основания, эта величина растет с увеличением концентрации раствора, щелочи адсорбируются значительно хуже. Хризотил адсорбирует гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, адсорбция возрастает с уменьшением длины волокна и за-

Таблица 43

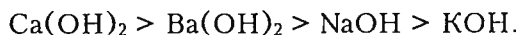
Потери массы (в %) синтетических фторамфиболовых асбестов после кипячения в HCl или KOH в течение 4 ч

Фторамфибол	HCl ( $d, 1.19 \text{ г/см}^3$ )		25 %-ный KOH	
	I*	II**	I*	II**
Ni-фторрихтерит	9.1	37.2	0.7	—
Co-фторрихтерит	8.8	44.0	1.1	6.0
Fe-фторрихтерит	—	23.3	—	2.2
Магнезиофторарфведсонит	8.4	3.1	1.5	5.0
Na-Cr-Mg-фторамфибол	11.8	—	5.7	—
Li-фторамфибол	33.5	34.7	3.8	0.1

\* Волокна и иглы из щетки (длина ~ 1 мм, толщина 2—25 мкм).

\*\* Волокна из основной массы (длина ~ 0.5 мм, толщина 0.1—2 мкм).

висит от продолжительности сорбции и концентрации раствора гидроксида по следующему ряду:



По данным химической устойчивости природных амфиболовых асбестов, основными катионами изученных амфиболов являются магний, железо, кальций и натрий. Изучение поведения в агрессивных средах синтетических амфиболовых асбестов с различными изоморфными замещениями элементов в катионной и в анионной частях может дать более полную информацию зависимости химической устойчивости от состава амфибола. Поэтому авторы [149] исследовали химическую устойчивость синтетических амфиболов с различными катионами в положении X ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), Y ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), а также различным составом анионной части ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ).

Химическая устойчивость асбестов зависит от величины удельной поверхности волокон, взаимодействующих с агрессивной средой (см. табл. 43). Особенно отчетливо это проявляется при определении химической устойчивости синтетических фторамфиболов различных составов. Кислотостойкость и щелочестойкость каждого амфибола изучались на двух образцах, отличающихся степенью дисперсности. Один образец, состоящий из игл, волокон или пучков волокон длиной более 1 мм и толщиной от 2 до 25 мкм, был получен из поверхностной щетки продукта синтеза. Второй образец представлял собой игольчато-волокнистую массу с длиной во-

Таблица 44

Потери массы (в %) синтетических амфиболовых асбестов после обработки в различных средах в течение 4 ч при 98°C

Асбесты	HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HNO <sub>3</sub>		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
	1 М	10 М	0.5 М	5 М	10 М	1 М	3.3 М	0.33 М
Магнезиорихтерит	9.6	13.0	12.5	11.0	10.7	9.5	12.5	10.5
Mg-рихтерит	8.7	15.2	9.3	13.1	12.5	9.1	13.6	13.0
Рихтерит	14.3	10.8	15.4	21.0	14.5	8.4	15.4	22.0
Na-Co-амфибол	19.4	33.5	13.0	14.5	14.5	7.5	11.5	12.5
Na-Ni-амфибол	4.7	8.8	5.0	6.2	6.3	3.9	3.2	7.2
Магнезиофторрихтерит	8.6	6.2	4.6	7.0	—	—	3.6	3.8
Природный крокидолит*	8.0	23.5	6.5	3.0	7.1	8.0	9.5	12.5

Асбесты	CH <sub>3</sub> COOH		NaOH		KOH		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	10 М	1 М	10 М	5 М	1 М	5 М	0.5 М	2.5 М
Магнезиорихтерит	4.0	2.5	5.0	4.7	3.0	3.5	4.0	3.0
Mg-рихтерит	3.6	1.8	1.5	2.3	1.5	1.3	4.5	4.7
Рихтерит	4.7	1.1	1.2	1.3	1.5	1.4	1.7	0.9
Na-Co-амфибол	5.5	3.5	3.5	5.1	5.0	12.0	2.5	4.5
Na-Ni-амфибол	1.1	1.0	5.0	3.4	1.9	2.2	1.1	4.4
Магнезиофторрихтерит	7.3	7.1	—	—	0.1	0.3	—	—
Природный крокидолит*	5.0	2.5	4.5	0.3	4.0	6.0	2.5	3.5

\* Толщина волокон 0.3 мкм, длина 30 мм.

локон не более 0.5 мм и толщиной 0.1—2 мкм, которая получалась путем отмучивания основной массы синтетического продукта.

При определении химической устойчивости большое значение имеет удельная поверхность волокон, поэтому образцы синтетических асбестов, подвергаемые воздействию агрессивных растворов, тщательно подготавливались. Для этого растворимые в воде примеси удаляли длительным неоднократным кипячением в воде, после чего волокна распушивали и отмывали, наиболее мелкие волокна отмучивали. Таким образом, для исследования химической устойчивости синтетических амфиболов использовались волокна толщиной 0.01—0.1 мкм и длиной до 0.5 мм. Толщина фторамфиболовых волокон, выделенных из поверхностей «щетки» продукта синтеза, составляла 1—20 мкм при длине 15—20 мм.

Таблица 45

Потери массы (в %) амфиболовых асбестов при обработке их 10 М раствором HCl при 98°C в течение 4 ч

Асбесты	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	MnO	CaO	CoO	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Магнезиорихтерит	2.1	27.9	24.2	—	—	—	—	100
Mg-рихтерит	4.0	16.8	24.8	29.8	—	—	—	—
Рихтерит	3.5	14.2	16.6	—	12.8	—	—	—
Na-Co-амфибол	2.6	54.4	—	—	—	59.7	—	—
Na-Ni-амфибол	—	12.6	—	—	—	—	—	—
Природный крокидолит	1.6	36.5	75.0	—	—	—	—	42.6

Исследователями установлено (табл. 44), что синтетические амфиболовые асбесты наиболее устойчивы к уксусной кислоте и щелочным растворам различной концентрации. В сильных кислотах наиболее устойчив Na-Ni-амфибол. Наблюдается значительная потеря массы у Na-Co-амфибола и природного крокидолита при обработке концентрированной соляной кислотой. Следовательно, химическая устойчивость амфиболовых асбестов зависит от состава амфибола и от химической природы агрессивной среды. Химический анализ амфиболов, обработанных кислотами, показал, что экстрагируются в основном катионы.

Установлено (табл. 45), что при обработке амфиболовых волокон соляной кислотой кремнекислородный каркас почти не разрушается; небольшое количество SiO<sub>2</sub> (до 4 % от массового содержания SiO<sub>2</sub> в амфиболе), обнаруженное в фильтрате, могло быть следствием незначительного количества примесей гидросиликатов, от которых не удалось избавиться. Наблюдается явная экстракция катионов.

Наименее прочно в структуре амфибола связаны кобальт и железо. Более половины ионов кобальта экстрагируется из амфибола при обработке его соляной кислотой. В этом случае экстрагируется также больше половины ионов натрия. Наиболее устойчив Na-Ni-амфибол: менее четверти ионов Ni и небольшое число ионов натрия экстрагируются из этого амфибола. Кремнезем в фильтрате вообще не обнаружен. В амфиболах рихтеритового ряда экстрагируется до четверти катионов групп X и Y из синтетических же рихтеритов переходят в раствор все катионы равномерно.

Исследованиями амфиболов, обработанных агрессивными растворами, показано, что после 4 ч кипячения в кислотах и щелочах различной концентрации волокна амфиболов не разрушаются. Однако электронномикроскопическими исследованиями выявлено,

Таблица 46

Удельная массовая абсорбция амфиболовыми асбестами (в моль/кг) паров воды после обработки кислотами и щелочью

Асбест	До обработки	После обработки		
		10 М HCl	1 М CH <sub>3</sub> COOH	5 М NaOH
Синтетический магнезиорихтерит	1.92	2.01	1.90	1.01
Na-Co-амфибол	0.38	0.77	0.57	0.91
Природный крокидолит	0.53	2.59	1.91	0.51

что у волокон, обработанных сильными кислотами, наблюдаются некоторая размытость и шагреня контуров кристаллов. Особенно отчетливо это видно на волокнах Na-Co-амфибола и природного крокидолита, которые имеют наибольшую потерю массы при обработке их 10 М раствором HCl. Волокна амфиболов, обработанные уксусной кислотой или щелочами разной концентрации, совершенно не изменяют своего вида.

С помощью рентгенографического анализа (метод порошкограмм, диаметр камеры 57.3 мм) волокон амфибола, обработанных различными растворами, не установлено заметных структурных изменений амфиболов, новых фаз по рентгенограммам не обнаружено.

Термограммы исходных и обработанных различными растворами волокон идентичны, однако амфиболы, обработанные сильными кислотами, имеют повышенное содержание воды.

Некоторые свойства амфиболовых асбестов после обработки их сильными кислотами изменяются. Поверхность волокнистого кристалла частично разрушается: по-видимому, появляются поры и пустоты, которые увеличивают удельную поверхность. Это подтверждается данными, приведенными в табл. 46.

Экспериментальные данные по изучению химической устойчивости амфиболовых асбестов свидетельствуют о том, что амфиболы устойчивы к воздействию уксусной кислоты и щелочей различной концентрации. Устойчивость в сильных кислотах зависит от состава амфиболов и определяется главным образом природой катионов. Амфибол не растворяется в сильных кислотах (кроме плавиковой), а из него частично экстрагируются катионы. Следует отметить, что эти данные относятся к амфиболам (синтетическим и природным), имеющим в анионной части кремний.

## *Термическая устойчивость*

Устойчивость к воздействию высоких температур — одно из характерных свойств амфиболовых асбестов. В настоящее время вопрос о поведении амфиболов при нагревании изучен достаточно широко. Термоаналитические исследования как природных, так и искусственных амфиболов химического состава, проведенные в различных газовых средах и в вакууме, в статических и динамических условиях [149], позволили выявить влияние этих параметров на процесс выделения воды, последовательность термических превращений, их механизм и изучить продукты разложения. С привлечением современных методов исследования рассмотрены многие другие вопросы, касающиеся окисления железа, явлений упорядочения и структурных превращений при нагревании.

Дегидратация амфиболов происходит в два этапа: при 400—500°C выделяется конституционно-цеолитная вода (~ 50 %) без разрушения кристаллической решетки; при 950—1100°C — вторая часть конституционной воды с разрушением решетки, фазовым изменением вещества и образованием пироксена и гематита. Обнаружено, что амфиболовые асбесты, подвергнутые нагреванию при 600—700°C, сохраняют устойчивость к воздействию кислот, выдержка при более высоких температурах приводит к увеличению растворимости амфиболов в кислотах и к потере способности суспензироваться в воде. У хризотила при 600—700°C происходит удаление структурной воды, а при 800—820°C — образование форстерита:



Более высокая термическая устойчивость синтетических фторамфиболов проявляется не только в том, что они разлагаются при более высоких температурах, чем природные минералы. Скорость выделения фтора из решетки минерала в несколько раз ниже скорости выделения воды. Это обусловлено тем, что энергия разрыва химической связи катион—гидроксил значительно ниже, чем связи металл—фтор. Так, энергия разрыва связи Mg—OH составляет  $230 \pm 20$  кДж/моль, а связи Mg—F — до  $500 \pm 80$  кДж/моль.

Исследование поведения синтетических волокнистых фторамфиболов при нагревании показало, что изменение их под действием температуры происходит по той же схеме, что и природных амфиболов. Сначала при определенной температуре выделяется фтор, в результате чего структура минерала разрушается. Дальнейшее нагревание приводит к плавлению продуктов разложения

Таблица 47

## Термические свойства синтетических и природных амфиболов

Амфиболы	$t_p$ , °C	Продукты разложения	$t_{пл}$ , °C
Синтетические			
Магнезиорихтерит	760—800	Форстерит, аморфная масса	1065
Рихтерит	810—860	То же	1065
Zn-рихтерит	710—740	Форстерит, аморфная масса	—
Mn-рихтерит	830—900	То же	1100
Магнезиоарфведсонит	760—820	—	1065
Родусит	920	—	960
Na-Co-амфибол	730—780	Ортосиликат, аморфная масса	1075
Na-Ni-амфибол	780—820	То же	1100
Na-Mg-германат	730	—	1050
Магнезиофторрихтерит	950—1000	Форстерит, гумитовые минералы, аморфная масса	1170—1190
Mn-фторрихтерит	990—1050	То же	1100—1160
Co-фторрихтерит	940—1000	Форстерит, гумитовые минералы, аморфная масса	1050—1100
Ni-фторрихтерит	960—1000	То же	1070—1110
Cu-фторрихтерит	910—970	То же	1090—1125
Fe-фторрихтерит	840—910	То же	1010—1040
Zn-фторрихтерит	930—980	То же	1100—1130
Cd <sub>0.5</sub> -фторрихтерит	920—1000	Форстерит, гумитовые минералы, аморфная масса	1120—1190
Cd <sub>1.0</sub> -фторрихтерит	970—1030	То же	1170—1210
Магнезиофторарфведсонит	940—1000	Пироксен, гематит, аморфная масса	1060
Na-Cr-Mg-фторамфибол	1040—1070	То же	1160—1190
Li-Mg-фторамфибол	860—900	—	1090—1100
Na-Mg-германиевый фторамфибол	850—870	—	1050—1070
Природные			
Режикит-асбест	840—910	Пироксен, гематит, аморфная масса	1010—1040
Крокидолит	800—930	То же	—

амфибола. В то же время синтетические фторамфиболы обладают более высокой термической устойчивостью по сравнению с природными асбестами близкого состава. Температуры разложения  $t_p$  синтетических фторамфиболов на  $100-150^\circ\text{C}$  выше температуры дегидратации природных амфиболов (табл. 47). Особенно наглядно это проявляется при сопоставлении термических данных режикит-асбеста, магнезиоарфведсонита и магнезиофторарфведсонита, тождественных по химическому составу.

**Глава 7****ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВОВ***В. Д. Гольшев, М. А. Гоник*

Несмотря на важность проблемы исследования свойств расплавов, работ, посвященных этой теме, недостаточно. В настоящее время можно говорить о противоречии между широкими потребностями практики в данных и отсутствием методов и установок, позволяющих проводить исследования расплавов, обладающих разными физико-химическими свойствами, в широком интервале температур.

Настоящая работа охватывает круг исследований, связанных с решением проблемы радиационно-кондуктивного теплопереноса (РКТ).

Так как изучение параметров РКТ в расплавах требует распространения методов на существенно более высокий уровень температур, мы отказались от заманчивого подхода создания нестационарных методик при измерении теплопроводности в пользу более разработанных в методическом плане, стационарных методов. При выборе методик и разработке установок для исследования оптических свойств расплавов мы учли, что для полного решения проблемы требуется исследование теплофизического свойства в широком диапазоне значений и, как следствие, необходимо применение нескольких методов измерений. Например, при исследовании спектрального коэффициента поглощения расплавов для решения проблемы РКТ необходимо знание значений коэффициента поглощения в диапазоне  $2 \cdot 10^{-4} \leq k \leq 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  в спектральном интервале 0.3–20 мкм [151]. Проводить исследования в таком широком диапазоне невозможно на основе одного метода, поэтому, выбрав основной диапазон исследований  $0.2 < k < 30 \text{ см}^{-1}$  в интервале 1–10 мкм, мы предусмотрели возможность дальнейшего развития установки.

Проблемы количественных измерений теплофизических свойств полупрозрачных расплавов находятся на начальном этапе своего развития, и отсутствуют данные, которые можно было бы считать эталонными и которые можно было бы использовать для прямой проверки новой установки и метода при высокой температуре. Даже для такого простого низкотемпературного расплава как NaCl наблюдается значительное расхождение данных, получаемых раз-

ными исследователями. Так, значения коэффициента теплопроводности расплава NaCl отличаются в 2–2.5 раза. Для оптических свойств картина еще более разительна: в области длин волн 1–10 мкм измерения [152] дают значения коэффициента поглощения, равные 5–6 см<sup>-1</sup>, по нашим же данным — расплав практически прозрачен. Выход из такого положения нам видится в проведении большего количества экспериментов для взаимного контроля результатов, т. е. измерении одного свойства несколькими методами.

При построении установок это даст желаемые результаты только в том случае, если будут учтены следующие аспекты. Необходимо точно определять в процессе самого эксперимента (или рассчитывать на его основе) параметры, входящие в рабочую формулу, поскольку, как правило, эти параметры неизвестны. Кроме того, должны быть разработаны методы контроля правильности получаемых при высокой температуре данных, включающие способы устранения и компенсации погрешностей измерений при высоких температурах. Необходимость развития нескольких методов совпадает со сказанным ранее о расширении диапазона исследований и позволяет сформулировать требование к измерениям теплофизических свойств расплавов: при выборе основного диапазона исследований, метода и его реализации желательно остановиться на варианте, допускающем дальнейшее развитие в сторону применения комплекса методов на одной установке.

### Объекты исследования

Выбор объектов исследования был обусловлен прежде всего запросами практики. Расширяющееся использование монокристаллов искусственной слюды (фторфлогопита), фторидов, хлоридов и гранатов в оптике, инфракрасной и лазерной технике существенно увеличило требование к их размерам и качеству. Выбор оптимальных технологических приемов их получения и условий использования невозможен без тепловых расчетов, базирующихся на знании теплофизических свойств, отвечающих за сложный РКТ в таких материалах. Нами проведены исследования расплавов NaCl, KCl, LiF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>, KMg<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>, Er<sub>0.3</sub>Y<sub>2.7</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С другой стороны, выбор группы материалов, частично прозрачных для теплового излучения, с температурой плавления в широком диапазоне значений (1100–2350 К) позволяет провести анализ закономерностей РКТ в условиях, когда влияние излучения на теплоперенос различно. Наконец, подобие структуры кристаллов некоторых хлоридов и фторидов облегчает

задачу изучения возможности использования теоретических расчетов для получения данных по теплопроводности расплавов.

## Аппаратура и методы

Измерение коэффициента теплопроводности расплавов толщиной слоя  $\Delta = 1; 1.5; 2; 2.5$  мм проводили на установке, реализующей стационарный метод коаксиальных цилиндров (рис. 87). Ячейку [153] с внутренним диаметром  $D_1 = 25$  мм, высотой 200 мм изготавливали из молибдена, что обеспечивало необходимую прочность, возможность ее герметизации сваркой и исключало взаимодействие исследованных расплавов с ее стенками.

Использование стандартных молибденовых труб марки МЧВП существенно упростило изготовление и сборку ячеек и позволило в условиях массовых исследований легко организовать их серийное производство. Основное же достоинство молибденовой ячейки — малый вклад излучения стенок в теплоперенос даже при высоких температурах.

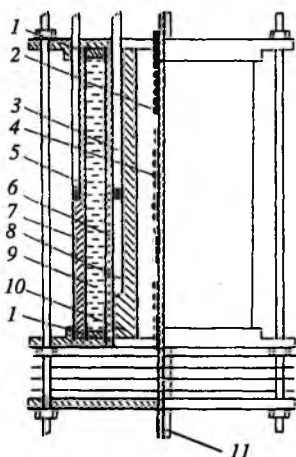


Рис. 87. Конструкция измерительной ячейки:

1 — центрующие кольца; 2 — охранные нагреватели; 3, 5 — термопары; 4 — основной нагреватель; 6, 7 — молибденовые трубки; 8 — пазы под внутренние термопары; 9 — расплав; 10 — втулка крепления термопар; 11 — алундовая трубка.

Нами устранены недостатки предшествующих работ, связанные с необходимостью длительной выдержки в ходе эксперимента ячейки при высоких температурах [152, 154, 155] и, как следствие, с установлением небольших перепадов температуры 1–10 К, а также существенными аксиальными утечками теплоты [154, 156, 157]. Применение трехсекционного фонового нагревателя  $H_1, H_2, H_3$  и трех охранных  $H_4, H_5, H_6$  (рис. 88) позволило поддерживать изотермическое по высоте распределение температуры на внутренней и внешней поверхностях ячейки. Благодаря тому, что элементы крепления основного нагревателя к ячейке и ячейки к корпусу вынесены в холодные зоны нагревательной камеры, устранены токи утечки, и метод стало возможным применять в области температур, ранее не доступных для него.

Измерения проводятся следующим образом. Ячейку в камере печи разо-

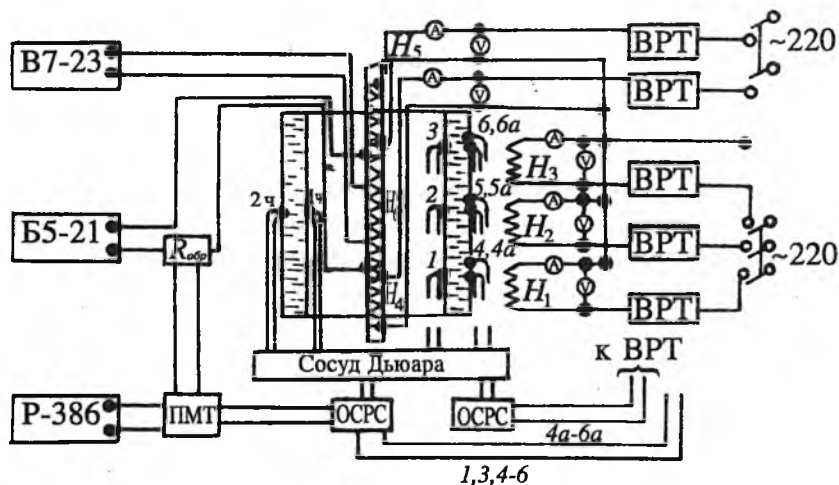


Рис. 88. Принципиальная электрическая схема установки «Теплопроводность».

гревают до необходимого температурного уровня и переводят на автоматическое поддержание. Установившееся распределение температур фиксируют. Затем основным нагревателем создают перепад ( $\Delta T$ ) температур на слое расплава.

Установка автоматизирована [158]: ЭВМ проверяет по 64 параметрам выполнение условий изотермичности и стационарного состояния. После чего осуществляется замер распределения температур и устанавливается новое значение перепада температуры. Как правило, для одного вещества делается 100–200 измерений для одной ячейки с различной толщиной слоя расплава.

Непосредственно по измеренным в эксперименте данным рассчитывается эффективный коэффициент теплопроводности расплава:

$$\lambda_{\text{эф}} = \frac{q \ln(1 + 2\Delta/D_1)}{2\pi\Delta T}, \quad (20)$$

где  $q$  — мощность, выделяемая с единицы длины основного нагревателя, а затем из численного решения обратной задачи РКТ в полупрозрачном слое с зеркальными границами (требуется знание оптических свойств расплава и границ) определяют теплопроводность.

Погрешность измерений (с учетом неисключенных остатков систематических погрешностей) составила примерно: для полного теплового потока 0.73 %, для перепада температуры на слое 2.88 %, для толщины слоя 1.44–3.6 %, для температуры отнесения ре-

зультатов 0.25 %. Измерения температуры проводили при помощи вольфрам-рениевых термомпар. Для проверки работоспособности ячейки осуществлены измерения коэффициента теплопроводности толуола, бензола, парафина и расплава  $\text{LiNO}_3$  [159].

*Измерение коэффициента поглощения* проводили при помощи метода, впервые использованного в [160, 161] для изучения жидких стекол. Выполненный в [162] анализ показал, что он является наиболее перспективным, не накладывающим ограничения на температуру и спектральный интервал, и назван нами методом отражения от зеркала в расплаве (ОЗР). Метод заключается в размещении на некоторой глубине в расплаве зеркала, на которое посылается излучение источника, и регистрации интенсивности излучения, отразившегося от зеркала. Эксперимент проведен для нескольких толщин слоя расплава над зеркалом. Для определения коэффициента поглощения  $k$  авторами использована формула

$$k = \frac{\ln(J_1/J_2)}{2(d_2 - d_1)}, \quad (21)$$

где  $J_1, J_2$  — интенсивность излучения, прошедшего слоя расплава с толщинами  $d_1$  и  $d_2$  соответственно.

Среди недостатков, присущих реализации метода ОЗР, следует отметить следующие: 1) влияние мениска расплава; 2) параллельное смещение изображения источника на щели монохроматора из-за преломления расплавом; 3) сложность юстировки в процессе измерения; 4) разъюстировка и изменение толщины слоя расплава из-за теплового расширения держателей тигля и зеркала; 5) невозможность перемещения зеркала с расплавом вдоль вертикальной оси без изменения толщины слоя расплава; 6) неполный анализ влияния отражения поверхностью расплава; 7) использование косых пучков в оптической схеме.

Для устранения этих недостатков была разработана экспериментальная установка, позволяющая проводить количественное исследование спектрального коэффициента поглощения расплавов в области температур, ранее недоступных для эксперимента (до 2400 К). Оптическая схема установки [163] такова, что возможно применение любого спектрометра, допускающего отделение осветителя от монохроматора (нами использован спектрометр ИКС-21). Угол падения излучения на образец  $6^\circ$  при апертуре  $\pm 5^\circ$  позволяет устранить влияние смещения изображения на входной щели монохроматора, вызванного преломлением расплава. Благодаря компактному расположению всех зеркал оказалось возможным вывести все регулировки в одно место, что облегчает перенос изображения источника при изменении положения образца. Для

измерения коэффициента поглощения спроектировано устройство [164], схематично показанное на рис. 89. В молибденовом тигле 2 находится исследуемый расплав 1, в который погружено зеркало 5, закрепленное на подвесках. Для того, чтобы плоскость зеркала была параллельна поверхности расплава, в описываемом устройстве предусматривается регулировка наклона зеркала вместе с тиглем относительно вертикальной оси. Этой цели служат винт 3 и сфера 4. Крепления тигля и зеркала выполнены в одном узле, что позволяет устранить разнонаправленное действие теплового расширения, описанное в работе [161].

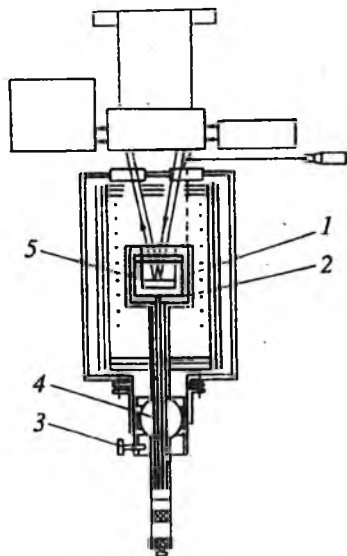


Рис. 89. Принципиальная схема установки для измерения по методу ОЗР.

Значение коэффициента поглощения рассчитывается из следующего выражения, выведенного нами в предположении параллельности пучка, его нормального падения на поверхность расплава и, в отличие от (21), с учетом его многократного отражения [162]:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{r + \frac{(1-r)^2 r_1 \tau_1^2}{1 - r_1 r \tau_1^2}}{r + \frac{(1-r)^2 r_2 \tau_2^2}{1 - r_1 r \tau_2^2}}, \quad (22)$$

где  $r$  — коэффициент отражения расплава,  $r_1$  — коэффициент отражения зеркала в расплаве;  $\tau_{1,2} = \exp(-kd_{1,2})$ . Как видно из этой формулы, количественные измерения возможны, если мы будем знать все параметры, входящие в нее.

Достоинством метода ОЗР является то, что будучи фактическим методом, измеряющим общий поток излучения, пропускаемого слоем расплава, он позволяет измерять отражательную способность системы зеркало—расплав, что дает возможность определять спектральный коэффициент отражения поверхности расплава  $r$  и величину  $r_1$ . Для этого в оптической схеме [163] установки предусмотрено использование набора зеркал сравнения. Однако вместо прямого измерения параметров  $r$  и  $r_1$  чаще используется экспериментальный способ исключения влияния  $r$  без измерения

его абсолютных значений. В соответствии с этим способом после измерения интенсивностей  $J_1$  и  $J_2$  зеркало или наклоняется, или над ним устанавливается слой расплава, полностью поглощающий излучение. Поверхность расплава последовательно устанавливается на тех уровнях, на которых она была при измерении  $J_1$  и  $J_2$ .

Так как расплав поглощает излучение полностью, то при этом измеряют интенсивность  $J_r'$  и  $J_r''$  излучения, отраженного поверхностью расплава. Расчет  $k$  ведется по более простой, чем (22), формуле

$$k = \frac{\ln \left( \frac{J_1 - J_r'}{J_2 - J_r''} \right)}{2(d_2 - d_1)} \quad (23)$$

Измерение спектрального коэффициента отражения расплава позволяет в области прозрачности определять показатель преломления расплава, а в области сильного поглощения методом Крамерса-Кронига — показатель преломления и коэффициент поглощения. Корректировка результатов обеспечивается данными по  $k$  и  $n$ , измеренными в области прозрачности прямыми методами. При этом охватывается широкий диапазон частот и значений оптических свойств и практически полностью удовлетворяются требования, предъявляемые к данным характером их применения, т. е. для задач РКТ.

На установке используется также второй модулятор излучения, располагаемый перед монохроматором, что дает возможность исследовать оптические свойства по энергии, излучаемой образцом. Метод рассматривается нами в работе [165]. Предложенная там расчетная формула и опыт использования метода позволяют говорить о перспективности этого подхода при высоких температурах ввиду повышения разрешающей способности по спектру из-за почти десятикратного уменьшения ширины щели монохроматора по сравнению с применяемым методом отражения от зеркала в расплаве. Сам же метод определения  $k$  по зависимости излучательной способности системы зеркало—расплав от толщины расплава над зеркалом является дополнительным к методу ОЗР, что позволяет проводить взаимный контроль результатов.

### Экспериментальные данные

*Спектральный коэффициент поглощения.* Проверку работоспособности установки проводили на дистиллированной воде [166]. Тигель, детали крепления зеркала выполнялись из нержавеющей стали, само зеркало — из напыленного на стекло К-8 алюминия.

Совпадение с данными других авторов — в пределах точности эксперимента (13 %). В литературе отсутствуют данные по спектральному коэффициенту поглощения расплавов, которые можно было бы считать эталонными для прямой проверки установки при высоких температурах. Поэтому нами проведен анализ действия следующих источников ошибок, связанных с высокой температурой исследований: 1) запыление и образование пленки на поверхности расплава; 2) конвекция расплава и газовой среды; 3) поглощение парами расплава; 4) нагрев и запыление окон установки; 5) отражение от модулятора собственного излучения расплава; 6) вибрация расплава.

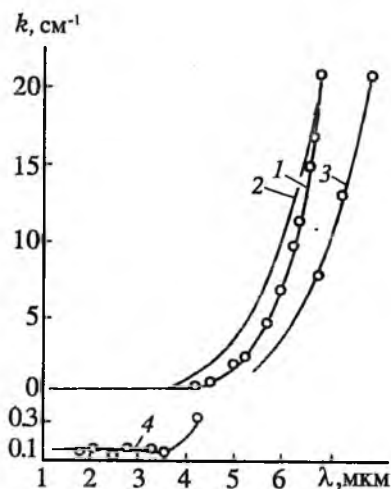
При правильной организации эксперимента и выборе верной методики действие этих факторов не сказывается на получаемых результатах.

Анализ систематических ошибок определения коэффициента поглощения, вызванных применением метода ОЗР, показал необходимость учета следующих поправок: 1) непараллельность зеркала поверхности расплава; 2) наличие угла между штоками микрометра и держателя тигля; 3) наклонный ход лучей в расплаве; 4) вытеснение расплава подвесками зеркала; 5) тепловое расширение держателя тигля; 6) неучет отражения поверхностью расплава; 7) неучет многократных отражений в расплаве.

Суммарная предельная относительная погрешность зависит от абсолютного значения коэффициента поглощения исследуемого вещества. В области значений коэффициента поглощения  $0.1 \text{ см}^{-1}$  она составляет около 20 %, в области  $1-20 \text{ см}^{-1}$  — около 15 %.

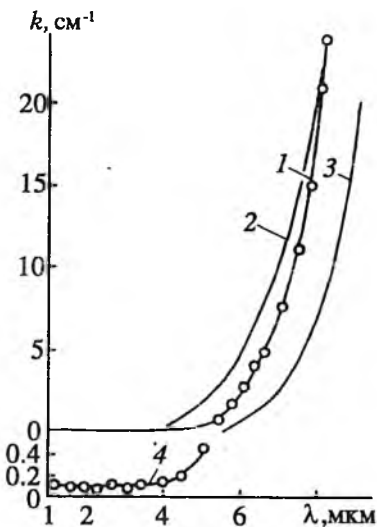
На рис. 90—92 представлен спектральный коэффициент поглощения расплавов некоторых фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, исследованных в атмосфере аргона. Ввиду небольшого значения коэффициента поглощения расплавов  $\text{LiF}$  и  $\text{MgF}_2$  в области  $1-4 \text{ мкм}$  (порядка  $0.1 \text{ см}^{-1}$ ) этот участок представлен в более наглядном масштабе (кривая 4). Методом пропускания получены данные [167] на безоконной кювете, организованной в виде системы полочек, на которых расплав держится силами поверхностного натяжения. Из-за невозможности строгой оценки влияния отраженного излучения и многократных отражений этот метод может быть отнесен к полуколичественным, и ориентироваться на данные, полученные им, можно, по-видимому, только для  $k > 1 \text{ см}^{-1}$ .

Сопоставление приведенных зависимостей (рис. 90—92) показывает, что край полосы поглощения расплава сдвинут в коротковолновую область спектра по сравнению с краем полосы поглощения в кристаллической фазе.



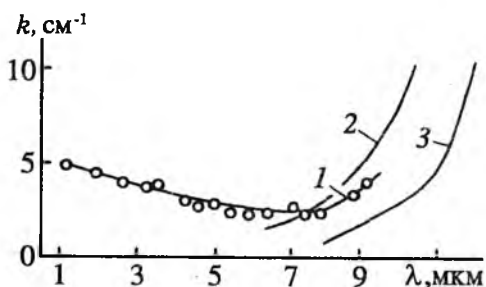
**Рис. 90.** Спектральный коэффициент поглощения LiF:

1, 4 — расплав при  $T = 1150$  К (наши данные); 2 — расплав при  $T = 1173$  К [167]; 3 — кристалл при  $T = 1073$  К [168].



**Рис. 91.** Спектральный коэффициент поглощения MgF<sub>2</sub>:

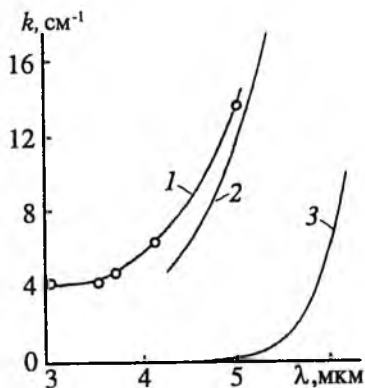
1, 4 — расплав при  $T = 1560$  К (наши данные); 2 — расплав при  $T = 1603$  К; 3 — кристалл при  $T = 873$  К [168].



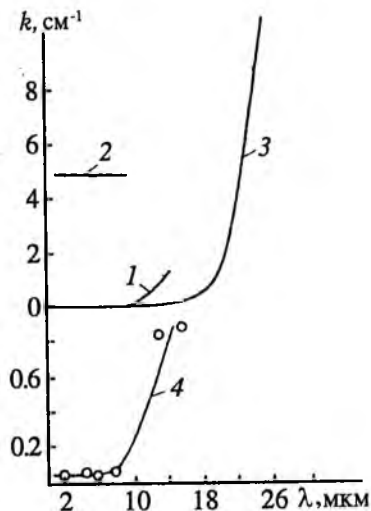
**Рис. 92.** Спектральный коэффициент поглощения BaF<sub>2</sub>:

1 — расплав при  $T = 1670$  К (наши данные); 2 — расплав при  $T = 1673$  К [167]; 3 — кристалл при  $T = 1073$  К [168].

Исследование спектрального коэффициента поглощения расплавов вблизи температуры плавления позволяет рассмотреть влияние на него плавления на высокочастотном краю решеточного поглощения. Обнаружено, что плавление всех исследованных фторидов характеризуется скачкообразным изменением значения  $k$ . Отношение значений коэффициентов поглощения расплава и кристалла при той же длине волны для фтористого лития равно 2, для фтористых магния и бария 1.5. Полученные нами результаты подтверждаются данными работы [169], в которой исследовалось изменение коэффициента поглощения в максимуме полосы решеточного поглощения фтористого лития, происходящее при плавлении



**Рис. 93.** Спектральный коэффициент поглощения эрбий-иттрий-алюминиевого граната: 1 — расплав  $\text{Er}_{0.3}\text{Y}_{2.7}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при  $T = 2273$  К (наши данные); 2 — кристалл  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при  $T = 1973$  К [171]; 3 — кристалл  $\text{Er}_{0.3}\text{Y}_{2.7}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при комнатной температуре (наши данные).



**Рис. 94.** Спектральный коэффициент поглощения расплава  $\text{NaCl}$  при  $T = 1100$  К: 1, 4 — наши данные; 2 — [152]; 3 — [194] (кристалл при комнатной температуре).

нии кристалла. Таким образом, указанные расплавы по сравнению с кристаллами являются системами с заметно большим ангармонизмом. Большое значение коэффициента поглощения расплава  $\text{BaF}_2$  — в коротковолновой области вне полосы поглощения (см. рис. 92, кривая 1), связано с появлением продуктов реакции пиролиза [170] и существенно зависит от времени выдержки расплава.

Расплав эрбий-иттрий-алюминиевого граната исследовался при температуре 2300 К в вакууме (рис. 93). Как и для рассмотренных нами расплавов фторидов, на рис. 93 наблюдается сдвиг края полосы решеточного поглощения расплава в коротковолновую часть спектра по сравнению с кристаллической фазой.

Из полученных нами данных по коэффициенту поглощения расплава  $\text{NaCl}$  вблизи температуры плавления (рис. 94) видно, что в области 1—9 мкм расплав характеризуется высокой прозрачностью ( $k \sim 0.01 \text{ см}^{-1}$ ) для теплового излучения. Сообщавшиеся ранее данные о сильном поглощении в расплаве  $\text{NaCl}$  ( $k \sim 5 \text{ см}^{-1}$ ) следует считать ошибочными. Измерения проводились на беззаконной кювете из графита, который растворялся в расплаве, что и приводило, по-видимому, к сильному ослаблению проходящего через слой излучения.

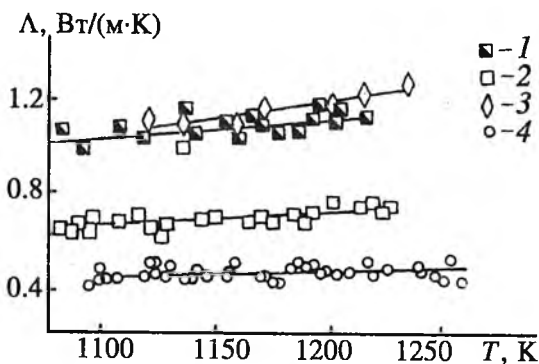


Рис. 95. Эффективный коэффициент теплопроводности расплава NaCl для  $\Delta = 2$  мм (наши данные): 1, 2 — ячейка из стали 12X18H10T, 3 — из молибдена; для  $\Delta = 2.06$  мм [152]; 4 — из графита.

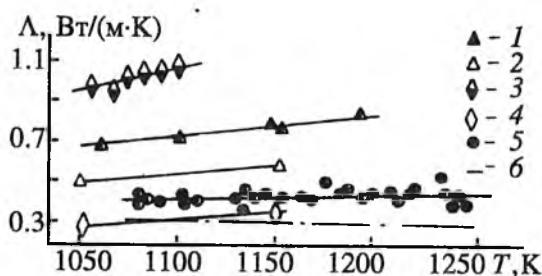
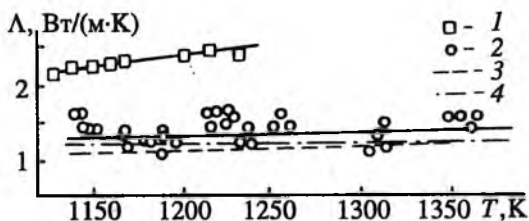


Рис. 96. Коэффициент теплопроводности расплава KCl. Эффективный: 1 —  $\epsilon = 0.8$ ,  $\Delta = 3$  мм [183]; 2  $\epsilon = 0.14$ ,  $\Delta = 1$  мм [155]; 3 —  $\epsilon = 0.4$ ,  $\Delta = 2.5$  мм [157]; 4 — метод экранированной нагретой нити [156]; 5 —  $\epsilon = 0.17$ ,  $\Delta = 2$  мм (наши данные). Истинный: 6 — наши данные.

*Эффективный коэффициент теплопроводности.* Данные экспериментальных исследований теплопроводности полупрозрачных расплавов хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов представлены на рис. 95–100 в виде графиков зависимости эффективного коэффициента теплопроводности  $\lambda_{эф}$  от температуры. Значение  $\lambda_{эф}$  определялось по выражению (20). Как видно из рисунков, эффективный коэффициент существенно зависит от толщины исследуемого слоя и излучательной способности границ. Причем, чем выше температура, тем сильнее действие этих факторов. Данные для графитовой ячейки получены в работах [152, 172]. На рис. 95 представлены также наши данные по эффективной теплопроводности расплава NaCl, полученные для ячейки из нержавеющей стали 12X18H10T ( $\epsilon \sim 0.4$ ). Отметим, что кривая 1 соответствует измерениям с отключенной системой автоматического поддержания температуры, компенсирующей аксиальные утечки тепла. Как следствие — данные завышены.

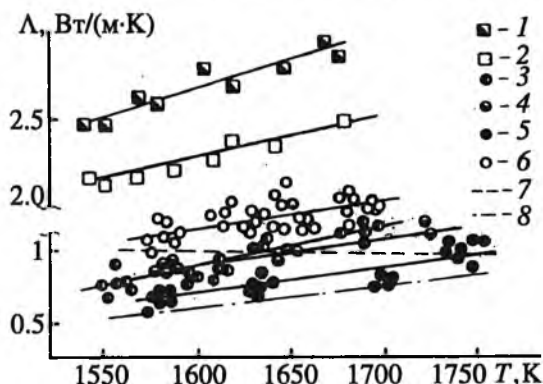
**Рис. 97.** Коэффициент теплопроводности расплава  $\text{LiF}$ .

Эффективный: 1 —  $\epsilon = 0.8$ ,  $\Delta = 2.64$  мм [172]; 2 —  $\epsilon = 0.11$ ,  $\Delta = 2.5$  мм (наши данные). Истинный: 3 — [172]; 4 — наши данные.



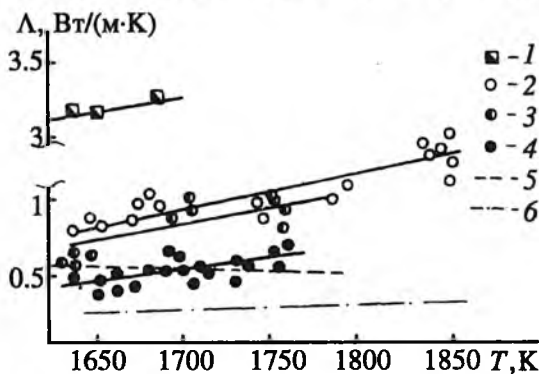
**Рис. 98.** Коэффициент теплопроводности расплава  $\text{MgF}_2$ .

Эффективный: данные [172], графит: 1 —  $\Delta = 1.82$  мм; 2 — 1.17, наши данные, молибден: 3 —  $\Delta = 2$  мм; 4 — 1.5; 5 — 1; 6 — 2.5. Истинный: 7 — [172]; 8 — наши измерения.



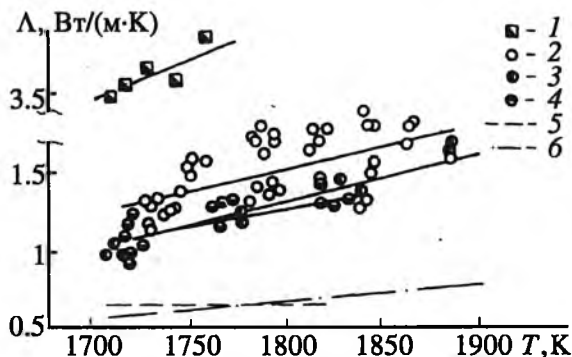
**Рис. 99.** Коэффициент теплопроводности расплава  $\text{BaF}_2$ .

Эффективный: данные [172], графит: 1 —  $\Delta = 2.17$  мм; наши данные, Мо: 2 —  $\Delta = 2.5$  мм; 3 — 2; 4 — 1. Истинный: 5 — [172]; 6 — наши измерения.



**Рис. 100.** Коэффициент теплопроводности расплава  $\text{CaF}_2$ .

Эффективный: данные [172], графит: 1 —  $\Delta = 2.22$  мм; Мо, наши данные: 2 —  $\Delta = 2.5$  мм; 3 — 2; 4 — 1.5. Истинный: 5 — [172]; 6 — наши данные.



## Определение коэффициента теплопроводности расплавов в условиях РКТ

*Обратная задача РКТ.* Для определения коэффициента теплопроводности расплавов полупрозрачных в ИК-области спектра, необходимо решить обратную задачу РКТ. Исходными данными для численного решения являются определяемые в эксперименте значения температур на горячей и холодной поверхностях цилиндрической ячейки  $T_1$  и  $T_2$ , радиальный тепловой поток  $q$ , геометрические характеристики ячейки, а также оптические свойства расплава и границ.

РКТ в цилиндрическом слое  $r_1 < r < r_2$  нерассеивающего полупрозрачного материала, ограниченного непрозрачными зеркальными границами с коэффициентом отражения  $R$  в среду, описывается уравнением переноса излучения

$$\pm \frac{dI^\pm(r)}{dr} = - \frac{\tau_v}{\cos \gamma} \cdot \frac{rI^\pm(r)}{\sqrt{r^2 - r_0^2 \sin^2 \theta}} + \frac{\tau_v}{\cos \gamma} \cdot \frac{rIP_v(r)}{\sqrt{r^2 - r_0^2 \sin^2 \theta}} \quad (24)$$

с граничными условиями, учитывающими, что все лучи могут быть разбиты на два класса:

отражающиеся от обеих поверхностей ( $0 < \theta < \theta^*$ ):

$$I_v^\pm(r_{1,2}) = (1 - R_{vh})h_v^2 I_{pv}(r_{1,2}) + R_{vh}I^\pm(r_{1,2}) \quad (25)$$

и отражающиеся только от внешней границы ( $\theta^* < \theta < \frac{\pi}{2}$ ):

$$I_v^\pm(r_2) = h_v^2 I_{pv}(r_2) , \quad (26)$$

и уравнением энергии

$$-\lambda \frac{dT}{dr} + 4 \int_{v=0}^{\infty} dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \gamma d\gamma \left\{ \int_0^{\theta^*} [I_v^+(r) - I_v^-(r)] \cos \theta d\theta + \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} [I_v^+(r) - I_v^-(r)] \cos \theta d\theta \right\} = \frac{q}{2\pi r} , \quad (27)$$

где  $\theta^* = \arcsin(r_1/r_0)$ ;  $r_0$  — точка, в которой луч пересекает плоскость сечения, перпендикулярную оси цилиндра, под углом  $\gamma$  к ней;  $\theta$  — угол между проекцией луча на плоскость и радиусом  $r_0$ ;  $I^\pm$  — интенсивность излучения вперед (назад);  $n$  — показатель преломления;  $\tau_v = k_v \Delta$  — оптическая толщина слоя;  $I_p$  — интенсивность излучения черного тела. В отличие от работы [173], сис-

тему координат связывали не с фиксированной точкой на границе слоя, а с текущей вдоль радиуса. В предельном случае, когда  $\Delta/r \rightarrow 0$ , выражения (24)–(27) описывают РКТ в плоском слое [174].

Так как в эксперименте используются тонкие слои расплава ( $\Delta/r \cong 0.08-0.2$ ), проведен анализ возможности определения коэффициента теплопроводности из решения обратной задачи РКТ в плоском слое по данным, полученным для цилиндрической ячейки [175]. Нами рекомендуются в этом случае формулы

$$q^{nl} = q(r_2)\sqrt{r_2/r_1}; \quad (28)$$

$$\lambda = \lambda^{nl}[1 + \delta(q_R^{nl}/q_K^{nl})], \quad (29)$$

где  $q^{nl}$  и  $q$  — тепловые потоки в плоском и цилиндрическом слоях;  $\lambda^{nl}$  — коэффициент теплопроводности, определяемый из решения обратной задачи РКТ в плоском слое;  $q_R^{nl}$  и  $q_K^{nl}$  — радиационный и кондуктивный тепловые потоки в эквивалентном плоском слое;  $\delta$  — коэффициент.

Как показали расчеты прямой задачи РКТ в плоском и цилиндрическом слоях [175], допускаемая ошибка в определении  $q^{nl}$  по выражению (28) для исследованных нами расплавов не превышает 0.5 %. Обратная задача РКТ в плоском слое решалась методом Ньютона. В отличие от [174] программа написана на языке Фортран, предусмотрена сплайн-аппроксимация экспериментальных данных по  $k$ . Программа занимает 246 кбайт. Время счета одного варианта на ЭВМ ЕС-1022 около 40 мин.

*Факторы, влияющие на точность результата.* Выше были рассмотрены погрешности измеряемых нами в эксперименте значений полного теплового потока, проходящего через слой расплава, перепада температуры на нем и геометрических размеров измерительной ячейки. Другая группа погрешностей определения коэффициента теплопроводности расплавов связана с расчетом радиационно-кондуктивного теплопереноса в полупрозрачном слое исследуемого расплава. Это погрешности измерения тех величин, которые определяют вклад излучения в общий теплоперенос: показателя преломления расплава, коэффициента отражения стенок ячейки, коэффициента поглощения расплава, температуры границ и толщины слоя расплава.

Погрешность расчета  $\lambda$  в зависимости от погрешностей рассмотренных выше параметров РКТ находили следующим образом. Значения исследуемого параметра варьировали в соответствии с оцененной выше его погрешностью. В результате численного счета обратной задачи РКТ определяли вариацию потока энергии излу-

Таблица 48

Параметр	Диапазон изменения, %	LiF ( $\Delta = 2.5$ мм; $T_1 = 1159$ К)				CaF <sub>2</sub> ( $\Delta = 2$ мм; $T_1 = 1717$ К)			
		Молибден, $R = 0.889$		Графит, $R = 0.15$		Молибден, $R = 0.818$		Графит, $R = 0.15$	
		$\delta Q_R$	$\delta \lambda$	$\delta Q_R$	$\delta \lambda$	$\delta Q_R$	$\delta \lambda$	$\delta Q_R$	$\delta \lambda$
$T_1$	0.25	0.67	0.065	0.85	0.67	0.77	0.85	0.74	4.34
$\Delta T$	2.88	2.72	3.17	2.84	6.09	2.84	5.63	2.77	28.71
$\epsilon$	10	5.94	0.59	15.01	11.83	8.46	9.53	14.74	96.0
$Q$	0.73	0.0	0.74	0.0	1.16	0.03	1.97	0.0	5.61
$\Delta$	1.44	0.65	1.45	0.06	2.0	—	—	—	—
	1.8	—	—	—	—	0.29	1.48	0.01	1.92
$n$	0.53	1.06	0.09	1.10	0.83	1.04	1.06	0.86	5.54
$k$	25	3.7	0.34	0.86	0.67	8.86	9.74	1.48	10.08
$\theta(\lambda)$ , %		3.99		14.45		16.09		109.1	

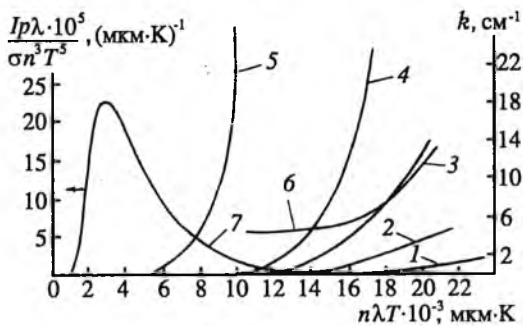
чением  $\delta Q_R$  и коэффициента теплопроводности  $\delta \lambda$ . Результаты расчета погрешностей определения коэффициента теплопроводности расплавов LiF и CaF<sub>2</sub> приведены в табл. 48, причем рассмотрены случаи слабоизлучающих (молибден) и сильноизлучающих (графит) границ. Эти расплавы выбраны для иллюстрации как наиболее характерные. Расплав LiF — низкотемпературный, значение коэффициента теплопроводности 1 Вт/(м·К). Температура плавления CaF<sub>2</sub> выше почти на 700 К, а коэффициент теплопроводности — в два раза меньше, поэтому влияние переноса энергии излучением на точность расчета коэффициента теплопроводности существенно разное.

Как видно из табл. 48, наибольшее влияние на результаты определения коэффициента теплопроводности расплавов при высоких температурах оказывает неопределенность знания излучательной способности границ  $\epsilon$ .

*Влияние погрешности измерения излучательной способности материала ячейки.* Погрешность расчета лучистого потока  $\delta Q_R$  в обоих расплавах примерно одинакова. Однако в расплаве LiF лучистый поток (ячейка из Mo) составляет лишь 8.8 % от общего потока и поэтому практически не оказывает влияние на точность расчета  $\lambda$ . Напротив, в слое расплава CaF<sub>2</sub> излучением переносится до 54 % энергии и основной вклад в погрешность результата

**Рис. 101.** Спектральная зависимость коэффициентов поглощения расплавов:

- 1 — NaCl при  $T = 1073$  К;
- 2 — BaF<sub>2</sub> при  $T = 1633$  К;
- 3 — Er<sub>0,3</sub>Y<sub>2,7</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> при  $T = 2273$  К (наши данные);
- 4 — MgF<sub>2</sub> при  $T = 1650$  К;
- 5 — LiF при  $T = 1150$  К;
- 6 — CaF<sub>2</sub> при  $T = 1773$  К [167];
- 7 — излучение черного тела.



расчетов  $\lambda$  вносит погрешность данных по оптическим свойствам расплава и границ.

В графитовой ячейке, которая использовалась для исследований  $\lambda$  в [172], перенос энергии излучением в расплавах значительно выше: 40 и 85 % от полного теплового потока. Как следствие, выше и суммарная систематическая погрешность определения коэффициента теплопроводности  $\theta(\lambda)$ . Ее величина, по нашим оценкам, составляет примерно 15 и 110 % ( $\delta\epsilon = 10$  %). /Если принять для графита  $\delta\epsilon = 5$  %, то для расплава CaF<sub>2</sub>  $\theta(\lambda) \sim 59$  %. Поэтому представленное в [172] значение полной предельной погрешности  $\lambda$ , равное 18 %, даже для доверительной вероятности 0.85 весьма занижено.

*Возможность использования «серого» приближения и упрощенных методов расчета. Влияние погрешности определения оптических свойств расплавов.* Исследование РКТ существенно упрощается, если пренебречь спектральной зависимостью оптических свойств расплава и границ, в первую очередь, коэффициента поглощения расплава, и использовать в расчетах его усредненное по спектру значение.

На рис. 101 приведены данные по спектральному коэффициенту поглощения некоторых расплавов диэлектриков в координатах  $\lambda T$  ( $\lambda$  — длина волны излучения). Такие координаты выбраны нами для наглядности, так как позволяют нанести на тот же график кривую спектральной зависимости излучения черного тела. Коэффициент поглощения этих расплавов можно характеризовать наличием трех областей: области сильного поглощения (на рисунке не показано), области полупрозрачности (вблизи края полосы основного решеточного поглощения) и области, в которой коэффициент поглощения почти постоянен. В последней области величина  $k$  расплавов хлоридов и фторидов мала. Ясно, что погреш-

ность от применения среднего по спектру значения  $k$  («серая» аппроксимация коэффициента поглощения) зависит, в первую очередь, от положения края полосы основного поглощения. Чем сильнее край полосы смещен в область коротких длин волн, чем меньше температура исследований и значение показателя преломления, тем меньшая часть энергии излучения черного тела приходится на область почти постоянных значений  $k$ . Следовательно, тем выше погрешность «серой» аппроксимации.

Как видно из рис. 101, наибольшую погрешность расчета коэффициента теплопроводности от применения «серого» приближения следует ожидать для расплавов LiF и MgF<sub>2</sub>. Для расплавов NaCl, CaF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub> на область слабого поглощения приходится 95–98 % энергии горячей границы. Поэтому «серая» аппроксимация коэффициента поглощения для них допустима. Характер спектральной зависимости коэффициента поглощения расплава граната такой же, как и у других расплавов, но отсутствует область слабого поглощения. Высокочастотный край полосы основного поглощения граната лежит в области 4 мкм. В области длины волны, меньшей 4 мкм, коэффициент поглощения почти постоянен и равен примерно 3.9 см<sup>-1</sup>. Однако при температурах 2200 К максимум функции Планка сдвигается в коротковолновую область. Поэтому примерно 97 % излучаемой энергии черного тела приходится на область длин волн до 4 мкм. Это позволяет использовать для расплава модель «серого» тела с погрешностью, меньшей 4 %, если принять среднее значение  $k$  равным 3.9 см<sup>-1</sup>.

Анализ влияния «серой» аппроксимации на результат расчета РКТ в слое проведен на примере расплавов LiF и MgF<sub>2</sub>. В табл. 49 представлены значения погрешностей расчета радиационных потоков  $\delta Q_R$  и коэффициента теплопроводности  $\delta \lambda$ , найденные из сравнения результатов точного решения обратной задачи РКТ с использованием спектрального и среднего по Планку коэффициентов поглощения, взятых по результатам [172]. Расчет выполнен для двух случаев: молибденовых и графитовых стенок измерительной ячейки.

Температура плавления MgF<sub>2</sub> выше температуры плавления LiF приблизительно на 350 К. Максимум в планковском распределении энергии излучения черного тела смещен в коротковолновую область, и по сравнению с расплавом LiF большая часть излучения проходит через расплав практически без поглощения. Поэтому ошибка «серого» приближения при расчете мощности лучистого потока в молибденовой ячейке ( $R \cong 0.84 - 0.89$ ) для расплава MgF<sub>2</sub> существенно меньше. Кроме того, излучение молибденовых стенок невелико, и излучение самого расплава дает заметный, а

Таблица 49

Рас- плав	$\Delta$	T, К	R	$\delta Q_R$		$\delta \lambda$	
				аппроксимация			
				«серая»	трехзонная	«серая»	трехзонная
LiF	1.5	1168	0.889	66.2	2.0	-3.6	0.0
			0.150	-1.53	-2.9	0.76	1.2
	2.0	1145	0.889	85.1	0.4	-5.63	-0.15
			0.150	-5.7	-2.7	3.3	1.3
MgF <sub>2</sub>	1.0	1573	0.839	17.1	-7.3	-4.5	2.0
			0.150	-0.4	-6.2	0.9	12.5
	2.0	1561	0.839	30.0	-5.5	-21.7	4.1
			0.150	-2.0	-2.6	12.1	17.7

**Примечание.** Для каждого значения  $\Delta$  и  $T$  расплава: первая строка — ячейка из молибдена, вторая — из графита.

для расплава LiF — основной вклад в радиационный поток. Однако доля переноса энергии излучением в общем потоке в расплаве MgF<sub>2</sub> в несколько раз выше (более высокая температура исследования, меньшее абсолютное значение  $\lambda$ ), и погрешности определения коэффициента теплопроводности сравнимы в расплавах LiF и MgF<sub>2</sub>.

В графитовой ячейке ( $R = 0.15$ ) наблюдается другая картина РКТ. Излучение стенок в общем радиационном потоке превалирует, поэтому погрешность расчета потоков излучением в расплавах LiF и MgF<sub>2</sub> из-за неучета спектральной зависимости коэффициентов поглощения расплавов существенно меньше, чем в случае молибденовых границ. Меньше и соответствующая погрешность определения величины  $\lambda$ . Тем не менее для расплавов эта погрешность достаточно велика и для толщин слоя 2 мм может достигать 3—12 %.

Учет спектральной зависимости коэффициента поглощения расплавов и приближенный расчет  $\lambda$  в этом случае мы рекомендуем проводить по схеме [176], в которой перенос энергии излучением  $Q_R$  рассчитывается по трем областям длин волн. В области слабого поглощения  $Q_R^{(1)}$  находится в приближении оптически тонкого слоя [173], в области полупрозрачности  $Q_R^{(2)}$  — по табличным дан-

ным для плоского слоя [168], а в области сильного поглощения  $Q_R^{(3)}$  — в приближении оптически толстого слоя:

$$Q_R = Q_R^{(1)}\Delta E_1 + Q_R^{(2)}\Delta E_2 + Q_R^{(3)}\Delta E_3,$$

где  $\Delta E_{1,2,3}$  — относительные доли энергии излучения черного тела, приходящегося на указанные области длин волн. Тогда для определения коэффициента теплопроводности получим следующее приближенное выражение:

$$\lambda = \lambda_{эф} - \left( \frac{\ln \xi}{\xi - 1} Q_R^{n(1)} \Delta E_1 + Q_R^{(2)} \Delta E_2 + Q_R^{(3)} \Delta E_3 \right) \cdot \frac{\Delta}{\Delta T},$$

где  $Q_R^{n(1)}$  — радиационный поток в плоском слое слабопоглощающей среды — определяется согласно [177].

Погрешности приближенного расчета коэффициентов теплопроводности в сравнении с точным решением приведены в табл. 49 и составляют 0.1–2 % для LiF и 2–18 % для MgF<sub>2</sub> в зависимости от излучательной способности границ. Значения этих погрешностей определяются, в основном, ошибками усреднения коэффициента поглощения по каждой из зон и неточностью результатов приближенного расчета РКТ [169], которые нами использованы.

Любопытно, что при вычислении  $\lambda$  расплава LiF указанные ошибки оказались почти полностью скомпенсированными.

Погрешность расчета коэффициента теплопроводности (%) расплавов хлоридов Na и K и фторидов Ba и Ca в приближении оптически тонкого слоя в сравнении с численным решением обратной задачи РКТ представлена в табл. 50.

Таблица 50

$\Delta$ , мм	NaCl	KCl	BaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>
1.0	0.4	0.9	-6.5	—
1.5	1.1	—	—	-4.4
2.0	2.1	3.4	-21.6	-11.8
2.5	3.5	4.5	-48	-21.4

Результаты вычислений  $\lambda$  расплавов NaCl и KCl обоими методами практически совпадают для толщин слоя 1–1.5 мм. Для слоев с  $\Delta = 2–2.5$  мм при расчетах  $\lambda$  в приближении оптически тонкого слоя необходимо вводить небольшую поправку (2–5 %). Коэффициент теплопроводности расплавов фторидов бария и кальция для  $\Delta = 1–1.5$  мм также можно рассчитывать приближенным способом, если внести необходимую поправку. Для больших толщин слоя такой расчет может приводить к большим погрешностям измерения  $\lambda$ .

Таблица 51

Расплав	Границы температурного интервала	$\lambda_0$ , Вт/(м · К)	$\beta \cdot 10^3$ , Вт/(м · К <sup>2</sup> )	Погрешность, %
NaCl	1073–1270	0.391	–0.056	5.5
KCl	1053–1253	0.351	–0.149	6.3
LiF	1128–1363	1.29	–0.065	6.2
MgF <sub>2</sub>	1536–1743	0.582	+0.677	7.6
BaF <sub>2</sub>	1636–1743	0.211	+0.572	27
CaF <sub>2</sub>	1691–1873	0.472	+1.03	16
Er <sub>0.3</sub> Y <sub>2.7</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2203–2400	1.16	–	51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2400	1.5	–	47
KMg <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	1653–1773	0.397	–0.272	14
KMg <sub>3-x</sub> Ti <sub>x</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	1653–1773	0.413	–0.212	13

### Теплопроводность расплавов

Результаты численного расчета коэффициента теплопроводности расплавов приведены в табл. 51. Там же даны рассчитанные погрешности его измерения. Температурная зависимость описана линейной функцией  $\lambda = \lambda_0 + \beta(T - T_{пл})$ .

Данные по показателю преломления расплавов хлоридов Na и K взяты из работ [178, 179], фторидов Li, Mg, Ba, Ca — из [172]. В связи с отсутствием в литературе сведений о величине  $n$  расплава граната, последняя получена нами экстраполяцией данных для монокристалла к точке плавления по рефрактометрическим формулам, связывающим показатель преломления и плотность  $\rho$  материала. В результате сделанных нами оценок получили значение  $n \approx 1.56 \pm 0.08$  (показатель преломления кристалла при комнатной температуре равен 1.837).

Данные по спектральному коэффициенту поглощения расплава CaF<sub>2</sub> взяты из [172].

Значения коэффициента отражения  $R$  находили по данным его полусферической интегральной излучательной способности в вакууме [180] с учетом поправки на изменение в среде, показатель преломления которой отличен от единицы.

*Хлориды натрия и калия.* Сопоставление полученных нами данных о коэффициенте теплопроводности расплавов NaCl и KCl с представленными в работах других авторов затруднено, поскольку в большинстве из них переносом энергии излучением пренебрегли и определению оптических характеристик расплавов и гра-

ниц не уделяли внимания. В работах [157, 181] ячейки изготавливали из нержавеющей сталей X18H9T и 12X18H10T, излучательная способность которых зависит от условий проведения измерений (окружающая среда, время выдержки и т. д.) и может меняться в широких пределах [180]. В работе [152] значение излучательной способности графита, из которого были сделаны измерительные ячейки, оценивали с учетом данных по показателю преломления расплава. Коэффициент поглощения расплава NaCl предварительно измеряли. Его значение в области длин волн 1–6 мкм порядка  $5 \text{ см}^{-1}$ . Коэффициент теплопроводности определяли, исключая лучистый поток, который рассчитывали по формуле [182] графоаналитическим методом, используя зависимость эффективной теплопроводности от толщины слоя. В работе [183] исследование расплавов NaCl и KCl проводили также в графитовой ячейке ( $\Delta = 3 \text{ мм}$ ), влиянием излучения пренебрегали. В последующей работе [184] оценки радиационного потока в цилиндрическом слое расплава были сделаны в предположении прозрачности расплава для теплового излучения по соотношению для диатермического слоя ( $n = 1$ ). Реальные же значения коэффициентов поглощения расплава, а также отражения стенок следует считать близкими к данным [187], так как в работе [184] отмечалось растворение графита в расплавах солей. В этом случае приближение оптически тонкого слоя неприемлемо, и расчет  $\lambda$  следует проводить по общей схеме. Расплавы хлоридов с платиной и сталями типа 12X18H10T существенно не взаимодействуют и остаются прозрачными для теплового излучения. Поэтому экспериментальные данные [181, 155, 157] мы обрабатывали, рассчитывая лучистую составляющую переноса энергии в приближении оптически тонкого слоя.

Результаты анализа полученных нами и другими авторами экспериментальных данных с учетом радиационного переноса энергии в измерительных ячейках сведены в табл. 52. В работе [156] коэффициент теплопроводности измеряли нестационарным методом нагретой нити, экранированной от расплава слоем кварца. Вклад излучения в теплоперенос в этом методе незначителен и им можно пренебречь. В работе [185] определяли коэффициент температуропроводности расплавов хлоридов Na, Pb и Cs методом тонкой перемычки. Ячейку тарировали по расплаву KCl, поэтому полученные данные могут быть использованы только для сравнительного анализа коэффициента теплопроводности хлоридов и в табл. 52 не включены. Из-за особенностей в конструкции ячеек [155, 157] имели место существенные аксиальные утечки теплоты. Кроме того, отмечается отсутствие зависимости  $\lambda_{эф}$  от  $\Delta$  (в преде-

Таблица 52

Источник	Условия			$\lambda_{эф}$		$\lambda$	
	Материал ячейки	$\epsilon$	$\Delta$ , мм	NaCl	KCl	NaCl	KCl
[181]	Сталь X18H9T	0.5	3	1.0	0.70	0.50	0.28
[155]	Платина	0.14	1	0.70	0.52	0.67	0.48
[173]	Графит	0.8	2.19	1.17	—	0.43	—
			1.70	1.05	—	0.45	—
			1.37	0.99	—	0.50	—
[183]	Графит	0.8	3	1.11	0.97	0.42	0.37
[156]	Экранированная нагретая нить	—	—	—	0.36	—	0.36
[157]	Сталь 12X18H10T	0.4	2.5	1.30	1.14	1.09	0.93
Наши данные	Сталь 12X18H10T	0.4	2	0.68	—	0.44	—
Наши данные	Молибден	0.1—0.15	2.5	0.475	0.465	0.389	0.346
			2.0	0.440	0.450	0.374	0.356
			1.5	0.455	—	0.411	—
			1.0	0.450	0.400	0.420	0.353

лах от 1.5 до 3 мм), следовательно, были и другие систематические погрешности. По этим причинам данные работ [155, 157] исключены в дальнейшем нами из рассмотрения. Усреднение данных по остальным работам, включая наши, полученные на ячейке из стали 12X18H10T, дает значения для расплавов NaCl и KCl 0.433 Вт/(м·К) и 0.337 Вт/(м·К), соответственно. Однако оценить погрешности результата осреднения не представляется возможным, так как не определена погрешность излучательной способности материалов ячеек в проведенных измерениях.

*Фториды лития, магния, бария, кальция.* Теплопроводность расплавов фторидов Li, Mg, Ba и Ca учетом влияния действия РКТ исследована лишь в работе [172]. Данные [186] нельзя считать надежными. Измерения проводили в ячейках из нитрида бора с зазорами 1.59 и 3.18 мм. Перенос энергии излучением не рассматривали, в то время как, по нашим оценкам, доля излучения в общем переносе энергии составляет 40 и 70 %. Приведенные же в [186] значения  $\lambda_{эф}$  для обеих толщин совпадают. В [187] теплопроводность расплава CaF<sub>2</sub> вблизи температуры плавления измеряли нестационарными методами нагретой нити. Данные работ [172, 187] в сравнении с нашими приведены на рис. 102.

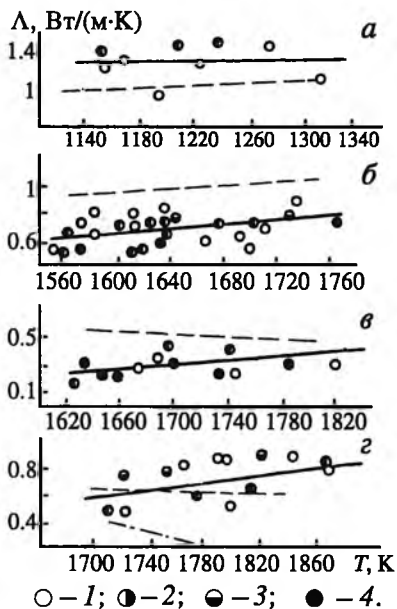


Рис. 102. Коэффициент теплопроводности расплавов фторидов: а, б —  $\text{MgF}_2$ ; в —  $\text{BaF}_2$ ; г —  $\text{CaF}_2$ , наши данные (расчет по данным для  $\Delta$ : 1 — 2.5 мм; 2 — 2 мм; 3 — 1.5 мм; 4 — 1 мм [187]). Пунктирная линия — по данным [172], штрих-пунктирная — [187].

Удовлетворительное совпадение данных по коэффициенту теплопроводности (в пределах совместной погрешности измерений) наблюдается для расплавов  $\text{LiF}$  и  $\text{CaF}_2$ . Для расплавов  $\text{MgF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  имеется заметное расхождение данных вблизи точки плавления: значения коэффициентов теплопроводности отличаются в 1.4 и 1.8 раза. Завышение значения  $\lambda$  в работе [172], вероятно, связано с существенным влиянием ошибки определения излучательной способности графита на результат расчета коэффициента теплопроводности. Действительно, в [172] величину  $\epsilon$  брали по рекомендованным данным [180] для образцов графита с хорошо обработанной поверхностью. Однако в результате взаимодействия с расплавом фторида (для  $\text{BaF}_2$  такое взаимодействие отмечается уже при 1400 К [188]) состояние поверхности может существенно измениться, что приведет к уве-

личению излучательной способности  $\epsilon$ . При исследовании расплава  $\text{BaF}_2$  в графитовой ячейке перенос энергии излучением составляет в зависимости от толщины слоя расплава 60–90 % от общего потока. Поэтому занижение значения  $\epsilon$  всего на 5–7 % может привести к завышению  $\lambda$  в 1.5–2 раза. Об ошибочности приведенного в [172] значения коэффициента теплопроводности расплава  $\text{BaF}_2$  свидетельствуют полученные позднее в той же лаборатории данные по коэффициенту теплопроводности монокристалла  $\text{BaF}_2$  [189]. Отнесенное к температуре плавления значение  $\lambda$  монокристалла составляет 0.45 Вт/(м·К). Значение же  $\lambda$  расплава  $\text{BaF}_2$  по данным [172], равное 0.55 Вт/(м·К), превышает теплопроводность монокристалла, что находится в противоречии с основными положениями теории расплавленного состояния. По известному соотношению [190], связывающему коэффициент теплопроводности кристалла  $\lambda_{\text{тв}}$  и расплава  $\lambda_{\text{ж}}$  вблизи точки плавления,

можно оценить коэффициент теплопроводности расплава. Так как для  $\text{BaF}_2$   $\lambda_{\text{та}}/\lambda_{\text{ж}} \cong 1.7$ , то при  $\lambda_{\text{та}} = 0.45$  Вт/(м · К)  $\lambda_{\text{ж}} \cong 0.26$  Вт/(м · К), что близко к значению коэффициента теплопроводности, полученному нами.

*Эрбий-иттрий-алюминиевый гранат.* Коэффициент теплопроводности эрбий-иттрий-алюминиевого граната изучали на ячейке той же конструкции, но с некоторыми изменениями, связанными с особенностями свойств самого граната и конструкционных материалов при температуре 2200—2400 К. Так как температурный коэффициент линейного расширения граната приблизительно в 1.8 раза больше, чем у молибдена, то при повторном разогреве измерительной ячейки с поликристаллическим гранатом ячейка из-за пластичности молибдена при 2000 К деформируется. Чтобы избежать многократного наплавления граната и тем самым существенных деформаций ячейки, общую высоту ячейки увеличивали до 310 мм для того, чтобы засыпаемого кристаллического граната при расплавлении было достаточно в ходе измерений.

Применение керамики при таких температурах для изготовления основного нагревателя невозможно. Поэтому нагреватель нами был изготовлен из вольфрамового прутка диаметром 4 мм, по которому пропускали ток силой в 100—300 А. Выделение мощности на единицу длины нагревателя рассчитывали по общему падению напряжения на нагревателе с учетом рассеяния теплоты на токоподводящих участках, расположенных вне зоны высокой температуры. С нагревателя снимали мощность 1500—5000 Вт/м, при этом перепад температуры на слое составлял 5—15 К. Разогрев измерительной ячейки до требуемой температуры проводили в печи СШВЛ, в которой автоматическое поддержание температуры не применялось. Равномерного распределения температуры вдоль ячейки добивались за счет увеличения длины фонового ( $l \sim 500$  мм) и основного ( $l \sim 300$  мм) нагревателей, увеличения числа экранов на ячейке. Измерения проводили в вакууме. Рассчитанные данные по коэффициенту теплопроводности расплава  $\text{Er}_{0.3}\text{V}_{2.7}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в интервале 2200—2400 К приведены на рис. 103. Там же для сравнения представлены данные работы [191] по коэффициенту теплопроводности монокристаллического иттрий-алюминиевого граната до 1700 К.

Большая погрешность полученных нами данных по коэффициенту теплопроводности расплавленного граната связана в первую очередь с тем, что основной вклад в перенос энергии в исследуемом слое вносит излучение 75—85 %. Точность же данных по оптическим свойствам расплава и границ невелика: 10 % для  $n$  и  $R$ , 25 % для  $k$ . Если погрешность величины  $k$  слабо сказывается на

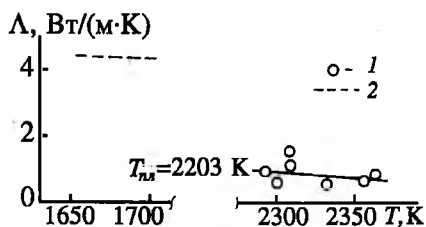


Рис. 103. Коэффициент теплопроводности граната:

1 — расплав (наши данные);  
2 — кристалл [191].

определении коэффициента теплопроводности (5 % по  $\lambda$ ), то неопределенность в знании  $n$  и  $R$  приводит к погрешности измерений 50 %.

Таким образом, при высоких температурах ( $T > 2000$  К) повышение точности измерения  $\lambda$  стационарными методами в настоящее время лимитируется точностью данных по оптическим характеристикам среды и материала границ. Такая же ситуация для этого уровня температур имеет место и при расчетах теплового потока и распределения температуры в технологических процессах. Поэтому нет необходимости стремиться в высокой точности данных по  $\lambda$ , пока оптические свойства расплавов и особенно конструкционных материалов изучены слабо.

Действительно, как показали проведенные нами расчеты, ошибка определения значения  $\lambda$  в 50 % приводит к ошибке измерения полного теплового потока в слое расплава граната толщиной 2 мм всего в 10 %, а при реальных толщинах, имеющих в технологии, это значение будет еще меньше.

### Расчет коэффициента теплопроводности ионных расплавов по их физическим свойствам

Многообразие материалов и безусловно ограниченные возможности экспериментального исследования их теплофизических характеристик определили необходимость проведения теоретических оценок соответствующих величин. Попытки получить выражения для коэффициента теплопроводности жидкостей (в том числе расплавов), основываясь на квазикристаллической модели расплавов вблизи точки плавления, предприняты еще в работах [192, 193]. Соответствующие формулы использованы в [152, 155, 172, 183] для сравнения с экспериментально полученными результатами. Удовлетворительного совпадения результатов не установлено, что связывалось с неадекватностью использованных при выводе формул моделей. Как было показано выше, полученные нами данные

Таблица 53

Рас- плав	$T_{пл},$ К	$\rho \cdot 10^{-3}$ кг/м <sup>3</sup>	$c_p,$ $\frac{Дж}{кг \cdot К}$	$V_M,$ $\frac{м^3}{моль}$	$n$	$M$	$m$	$\mu$	$\lambda_M$	$\lambda_m$	$\lambda_\mu$	$\lambda_{экс}$
						кг/моль			Вт/(м·К)			
NaCl	1073	1.553	162	37.70	2	58.44	29.22	13.97	0.467	1.05	0.379	0.396
KCl	1044	1.518	966	49.11	2	74.55	37.28	18.62	0.343	0.769	0.272	0.351
LiF	1122	1.799	2460	14.42	2	25.94	12.97	5.08	1.36	3.05	1.22	1.31
MgF <sub>2</sub>	1536	2.37	1522	26.29	3	62.30	20.77	6.82	0.690	2.49	0.482	0.622
BaF <sub>2</sub>	1641	4.18	600	41.94	3	175.3	58.33	8.89	0.307	1.11	0.315	0.248
CaF <sub>2</sub>	1653	2.53	1268	30.87	3	78.1	26.03	7.68	0.582	2.10	0.426	0.558

по  $\lambda$  являются более точными, что позволило провести анализ возможности применения этих соотношений для расчета коэффициента теплопроводности ряда расплавов.

В табл. 53 приведены результаты расчета коэффициента теплопроводности расплавов хлоридов и фторидов по некоторым приближенным соотношениям, рассчитанные по формуле, предложенной в [192]:

$$\lambda_M = \frac{B_M T_{пл}^{1/2}}{M^{1/2} V_M^{2/3}}, \quad (30)$$

где  $T_{пл}$  — температура плавления;  $M$  — молекулярная масса;  $V_M$  — молекулярный объем;  $B_M$  — постоянная, равная 1.23 Вт/(м·К). Совпадение с экспериментальными данными можно считать вполне удовлетворительным, тем более, если постоянную  $B_M$  скорректировать и положить равной 1.13 Вт/(м·К), то найденные по формуле (30) значения коэффициента теплопроводности отличаются от экспериментально полученных в среднем на 10 %. Хорошие результаты, которые дает соотношение (30), достаточно неожиданны, так как оно получено Осидой для одноатомных молекул.

Для диссоциирующих расплавов солей в работе [193] предложено принять измененную формулу, в которую вместо массы всей молекулы подставляется масса одного иона  $m = M/n$ , а средняя длина пробега звуковой волны  $l$  определяется расстоянием между ионами  $a \sim (V_M/n)^{1/3}$ .

$$\lambda_m = B_m \frac{T_{пл}^{1/2}}{(M/n)^{1/2} (V_M/n)}, \quad (31)$$

причем  $B_m = 1.19$  Вт/(м·К).

Расчет по формуле (31) дает существенное завышение значений  $\lambda_m$  (табл. 53), что обусловлено, по-видимому, ошибкой в исходной модели, связанной с предположением о тождественности среднего расстояния «взаимодействия»  $l$  и величины  $a$ .

Ниже рассматривается способ расчета  $\lambda$  расплавов, основанный на представлении о колебаниях молекулы как комплекса с приведенной массой ионов  $\mu = M_a M_c / [(n - 1)M_a + M_c]$ , сосредоточенной в центре инерции такого диполя ( $M_a, M_c$  — массы аниона и катиона, соответственно;  $n = 2, 3$  — число ионов в расплаве). Расстояние между ионами по-прежнему оценивали, как и в [193]:  $a \cong (V_M / nN_A)^{1/3}$ , где  $N_A$  — число Авогадро. Расстояние между центрами инерции таких комплексов, т. е. расстояние «взаимодействия» в этом случае  $l \cong n(V_M / nN_A)^{1/3}$ . Тогда формула (30) может быть преобразована к следующему виду:

$$\lambda_\mu = B_\mu \frac{T_{nm}^{1/2}}{\mu^{1/2} n^{4/3} V_M^{2/3}} \quad (32)$$

Проведенный анализ выражений для определения коэффициента теплопроводности показывает, что погрешность расчетов в первую очередь связана с некорректностью исходной модели. В рамках же принятой модели ошибки обусловлены неопределенностью  $l$  при рассмотрении актов обмена тепловой энергией между ними. Выбор в качестве исходной величины межионного расстояния  $(V_M / nN_A)^{1/3}$  особенно, когда ионы заметно отличаются по массе и размерам, является весьма грубым приближением. Более точные значения  $l$  и, следовательно,  $\lambda$  могут быть найдены из оценок расстояния между центрами инерции молекул или комплексов.

## Заключение

Анализ данных по измерению коэффициента теплопроводности полупрозрачных расплавов, полученных разными авторами, показал также, что одним из источников разброса данных может быть взаимодействие расплава с материалом измерительной ячейки и газовой средой установки. Если признать существенность такого влияния на теплофизические свойства, то заслуживает специального исследования вопрос, насколько теплофизические свойства расплава меняются в зависимости от условий эксперимента. При этом необходимо учитывать, что из-за сложного взаимодействия расплава и всей совокупности параметров, составляющих среду высокотемпературного участка установки, где находится расплав, трудно, во-первых, получить воспроизводимые результаты не

только на разных установках, но даже на одной и той же установке; во-вторых, на настоящее время нет возможности проследить в полной мере источники воздействия и попытаться исключить их влияние на исследуемый расплав. Следует иметь в виду, что исключение взаимодействия при исследовании свойств имеет только общезначимый интерес и не является перспективным путем для решения проблем технологии, которую интересуют свойства, существующие в данной технологии в данный момент времени.

Влияние взаимодействия на изучаемое свойство сейчас трудно предсказать до начала измерений. По нашему мнению, его влияние на теплопроводность незначительно и сказывается при измерении в условиях РКТ через изменение оптических свойств расплава и стенок, так как действие его на оптические свойства в области прозрачности чрезвычайно заметно.

Например, при исследовании расплава NaCl в молибденовом тигле в течение примерно 40 ч произошло увеличение коэффициента поглощения в области прозрачности от 0.01 до 0.2 см<sup>-1</sup>. Более того, нами наблюдался новый эффект, связанный, возможно, с зависимостью свойств расплава от предыстории его получения. Расплав NaCl, полученный после плавления монокристалла, имел в области прозрачности температурную зависимость коэффициента поглощения порядка 0.01 см<sup>-1</sup>/K, которая исчезла после перекристаллизации. Причем значение  $k \sim 0.01$  см<sup>-1</sup> в течение 10—20 ч практически не менялось. Влияние пиролизиса на оптические свойства расплава отмечалось выше. Действуют и другие факторы. Так, первоначально прозрачный расплав Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становился в течение нескольких секунд непрозрачным настолько, что не поддавался измерению методом ОЗР.

Действие фактора нестабильности в сочетании с методическими ошибками может существенно исказить результаты исследования. Поэтому в настоящее время весьма актуальным является подбор вещества для эталонирования. В этом случае было бы значительно легче выявлять и устранять ошибки, связанные с применением той или иной, особенно вновь разрабатываемой, методики. При выборе таких эталонов следует, кроме всего прочего, руководствоваться принципами простоты вещества и его изученности (или потенциальной возможности для изучения) теоретическими методами. Именно поэтому в качестве эталонного вещества мы предлагаем выбрать расплав NaCl при измерении оптических свойств. При измерении коэффициента теплопроводности в условиях РКТ этот расплав также пригоден, ввиду его практической прозрачности для теплового излучения (на область прозрачности приходится 97% излучения горячей границы) и малого вклада потока излуче-

ния в общий теплоперенос (примерно 5—10 %), который почти не меняется от взаимодействия с молибденовыми стенками ячейки. Это позволяет надежно рассчитывать коэффициент теплопроводности приближенными методами, не решая обратной задачи РКТ. В качестве ориентировочного значения  $\lambda$  предлагается принять среднее по данным настоящей работы, работ [181, 183] с учетом сделанных поправок и работы [152], равное 0.433 Вт/(м · К). Уточнение этого значения необходимо проводить в дальнейшем по мере накопления соответствующих экспериментальных данных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез минералов. М.: Недра, 1987. Т. 2. 256 с.
2. Багдасаров Х. С. Проблемы синтеза тугоплавких оптических монокристаллов // В кн.: Рост кристаллов. М., 1977. Т. 12. С. 179—195.
3. Багдасаров Х. С., Карпов И. И., Гречушников Б. Н. Выращивание кристаллов иттрий-алюминиевого граната. М.: ЦНИИЭлектроника, 1976. 96 с.
4. Багдасаров Х. С., Классен-Неклюдова М. В. Рубин и сапфир. М.: Наука, 1974. 235 с.
5. Пфан В. Зонная плавка. Изд-во Мир, 1970. 527 с.
6. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 614 с.
7. Жариков Е. В., Жеков В. И., Купевский Л. А. и др. Индуцированное излучение ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах иттрий-алюминиевого граната на длине волны 2.94 мкм // Квантовая электроника. 1974. № 8. С. 1867—1869.
8. Baryshevsky V. G., Kondratiev D. M., Korzhik M. V. et al. Prospects of production of fast scintillators based on doped compound structure oxides for electromagnetic calorimeters // Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1993. V. 21. № 1. P. 11—112.
9. Kondratiev D. M., Korzhik M. V., Fyedorov A. A., Pavlenko V. B. Scintillation in cerium activated gadolinium-based crystals // Phys. Stat. Sol. (B) 197. 1996. P. 251.
10. Weber M. Y. Optical spectra of  $\text{Ce}^{3+}$  sensitized fluorescence in  $\text{YAlO}_3$  // J. of Applied Physics. 1973. № 44. P. 3205—3208.
11. Aurata R., Shover P., Kvapil Yuri, Kvapil Yos. A single crystal of  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$  as fast scintillator in SEM. Scanning 5, 1981. P. 91—96.
12. Baryshevsky V. G., Korzhik M. V., Smirnova S. A. et al.  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  fast acting scintillator for detection of ionizing radiation // Nucl. Justr. Meth. 1991. B 58. P. 291—293.
13. Доренбос П., Коржик М. В., Кудрявцева А. П. и др. Влияние ростовых дефектов на сцинтилляционные характеристики монокристаллов  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  // Журнал прикладной спектроскопии. 1993. Том 59. № 3—4. С. 226—231.
14. Baryshevsky V. G., Korzhik M. V., Minkov B. I. et al. Spectroscopy and scintillation properties of cerium doped  $\text{YAlO}_3$  single crystals // J. of Physics: Condensed Matters. 1993. № 5. P. 7893—7902.
15. Bernord Hj // Phys. Stat. Solidi (a). 1974. № 21. P. 95—98.
16. Bernord Hj // Phys. Stat. Solidi (a). 1976. № 33. P. 211.
17. Вахидов Ш. А., Ибрагимова Э. М. Радиационные явления в некоторых лазерных кристаллах. Ташкент, 1977. С. 152.

18. Weber M. Y., Bass M., Andringa K et al. // Appl. Phys. Lett. 1969. № 15. P. 342.
19. Arsenev P. A., Vachidov S. A., Ibragimova E. M. // Phys. Stat. Solidi (a). 1974. № 21. K35—K38.
20. Гуманская Е. Г., Егорычева О. А., Коржик М. В. и др. Спектроскопические характеристики и сцинтиляционная эффективность монокристаллов  $\text{YAlO}_3$ , активированных церием. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. В. 2. С. 395—398.
21. Барышевский В. Г., Зуевский Р. Ф., Коржик М. В. и др. Быстродействующие сцинтиляционные кристаллы  $\text{YAlO}_3:\text{Pr}$  // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 24.
22. Гуманская Е. Г., Коржик М. В., Смирнова С. А. и др. Межконфигурационная люминесценция ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{YAlO}_3$  // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. В. 1. С. 155—160.
23. Baryshevsky V. G., Drobyshev G. Yu., Korzhik M. V. et al. Rare-Earth aluminium perovskite scintillators // Heavy scintillators for scientific and industrial applications. Edited by F. De Notaristefani, P. Lecoq, M. Schneegans. editions Frontieres, Gif-sur-Yvette. 1993. P. 195.
24. Korzhik M. V., Moroz V. I., Pavlenko V. B et al. Fast acting scintillators based on doped crystals of  $\text{ReAlO}_3$  // Nuclear Tracks and Radiat. Measurements. 1993. № 21. P. 113—115.
25. Dorendos P., Bougrine E., de Haas J. T. M., van Eijk C. W. E. Scintillation properties of  $\text{GdAlO}_3:\text{Ce}$  crystals // Preprint Technical University of Delft. TUD-SCIP-94-006.
26. Baryshevsky V. G., Kondratiev D. M., Korzhik M. V. et al. Mechanizm of scintillations in cerium doped gadolinium orthosilicate  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  crystals // In «Proceedings of ICL'93», edited by Hamilton D. S., Melcher R. S., Sturge M. D. Elsevier 1994. P. 956—959.
27. Smirnova S. A., Kazakova L. I., Fedorov A. A., Korzhik M. V. Fast and heavy  $\text{GdAlO}_3:\text{Ce}$  scintillator // In «Proceedings of ICL'93», edited by Hamilton D. S., Melcher R. S., Sturge M. D. Elsevier 1994. P. 956—959.
28. Moses W., Derenzo S., Fedorov A. et al.  $\text{LuAlO}_3-\text{Ce}$  — a high density, high speed scintillator for gamma detection // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1995. № 42. P. 275—279.
29. Trower W. P., Korzhik M. V., Fedorov A. A. et al. Cerium doped lutetium-based single crystal scintillators // Proc. int. conf. on inorganic scintillators and their applications. SCINT95. Delft University Press. 1996. P. 355—358.
30. Blasse O. The luminescence efficiency of scintillators for several applications: State of Art // J. of Luminescence. 1994. V. 61. P. 930—935.
31. Korzhik M. V., Trower W. P. Origin of scintillation in cerium-doped oxide crystals // Appl. Phys. Letters. 1995. V. 66. P. 2327—2328.

32. *Andriessen J., Dorenbos P., van Eijk C. W. E.* // in: Scintillators and phosphor materials. Pittsburgh: Materials Res. Soc., 1994. P. 355.
33. *Woitowicz A. J., Lempicki A., Wishnevski O. et al* // IEEE Nucl. Sci. Conf. Rec. 1994. P. 134.
34. *Boottet O., Dujardin C., Moine B. et al.* // CERN CCC Note. 1995 (unpublished).
35. *Kuznetsov A. I., Namosov B. R., Murk V. V.* // Sov. Phys. Solid State 27. 1985. 3030.
36. *Kuznetsov A. I., Abramov V. N., Namosov B. R., Uibo B. R.* // in Proc. Phys. Inst. Estonian Acad. Sci. 1982. 53. 83.
37. *Kuznetsov A. I., Abramov A. N., Murk V. V., Namosov B. R.* // Sov. Phys. Solid State. 1991. 33. 2000.
38. *Murk Y., Kuznetsov A., Namosov B., Ismailov K.* // Nucl. Instrum. Methods. 1994. B91. 327.
39. *Agranovich V. M., Galanin M. D.* Energy Transfer of Electron Excitations in Condensed Matter. Nauka: Moscow, 1978. P. 383. (In Russian).
40. *Dexter D. L.* // J. Chem. Phys. 1953, 21, 836.
41. *Frenkel I.* // Phys. Rev. 1931. 37. 1276.
42. *Барышевский В. Г., Коржик М. В., Мороз В. И. и др.*  $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$  быстродействующие сцинтилляторы для детекторов ионизирующих излучений // ПТЭ. 1992. № 3. 86—90.
43. *Fyodorov A. A., Kholmetskii A. L., Korzhik M. V. et al.* High-Performance transmission detector // NIMB. 1994. 88. 462—464.
44. *Kobayashi M., Takao Shinkawa, Takahiro Sato et al.*  $\text{YAlO}_3\text{:Ce-Am}$  light pulsers as a gain monitor for undoped CsI detectors in a magnetic field // NIM. 1994. A337. 355—361.
45. *Fyodorov A. A., Pavlenco V. V., Korzhik M. V. et al.* Stability of scintillator light yield under small radiation doses // Radiation Measurements. 1996. V. 26. 2. 215—219.
46. *Carruthers J. R.* Flow transition and interface shapers in the Czochralski growth of oxide crystals // J. Cryst. Growth. 1976. V. 36. P. 212—214.
47. *Miyazava S.* Fluid-flow effect on gas-bubble entrapment in Czochralski growth oxide crystals // Ibid. 1980. V. 49. P. 515—521.
48. Фторфлогопит и материалы на его основе. М.: Недра, 1984. 117 с.
49. Пирогенный синтез силикатов. М.: Недра, 1992. 224 с.
50. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1966.
51. *Когарко Л. Н., Кригман Л. Д.* Фтор в силикатных расплавах, природных магматических системах // В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М.: Наука, 1975. С. 48—68.
52. *Shell H. R., Ivey K. H.* Fluorine micas. Washington: U. S. Dept. Int., 1969.

53. *Fraser D. G.* Thermodynamic properties of silicate melts. // In: Thermodynamic in geology. Dordrecht-Boston; D. Reicel Publ. Corp., 1977. P. 301—325.
54. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971.
55. *Булах А. Г., Булах К. Г.* Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978.
56. *Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д.* Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968.
57. *Репина О. В., Путилин Ю. М.* Высокотемпературная печь для получения закалочных образцов быстрокристаллизующихся веществ // В кн.: «Тепло- и массоперенос при росте кристаллов». М.: ВИЭМС, 1985. С. 79.
58. Минералы. Справочник. М.: Наука, 1965. Т. 2. Вып. 2.
59. *Blumenthal W. B.* The chemical behavior of zirconium. Princeton, 1958.
60. *Корнилов Н. И., Солодова Ю. П.* Ювелирные камни. М.: Недра, 1986.
61. *Петров Ю. Б., Капаев И. А.* Индукционные печи для плавки оксидов. Л.: Политехника, 1991.
62. *Мальков М. А., Андрианов Н. Т., Шильдер Т.* Влияние вида исходных веществ на синтез муллита // Труды МХТИ, М., 1987. С.
63. *Малеев М. Н.* Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М.: Наука, 1971.
64. *Грошева В. М., Карпинос Д. М., Панасевич В. М.* Синтетический муллит и материалы на его основе. Киев: Техника, 1971.
65. *Пенкаля Т.* Очерки кристаллохимии. Лен. отд.: Химия, 1974.
66. *Sadanaga R., Takonami M.* The structures of mullite and relationship with structure of sillimanite and andalusite // Acta Cryst. 1962. 15. 65.
67. *Kriven W. N.* Solid Solution Range and Microstructures of melt-Grown mullite // J. Am. Cer. Soc. 1983. № 9. P. 649—654.
68. *Mackenzie K. J. D.* Infrared frequency calculations for ideal mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) // J. Amer. Cer. Soc. 1972. V. 55. № 2. P. 68—71.
69. *Торопов Н. А.* Химия силикатов и окислов. Л.: Наука, 1974.
70. *Балкевич В. Л., Беляков А. В., Меньков Е. П.* К вопросу о синтезе и спекании чистого муллита // Труды МХТИ. М., 1983. С. 54—59.
71. *Грум-Гржимайло О. С.* Муллит в керамических материалах // Труды ВНИИ строительной керамики. М., 1975. Вып. 4а. С. 79—116.
72. *Матвеева Ф. А.* Синтез муллита из каолинита и фтористого алюминия // В сб.: «Физико-химическое исследование алюмосиликатных и цирконийсодержащих систем и минералов». Новосибирск, 1972. С. 48—57.
73. *Abdel Rehim A. M.* Formation of mullite, topaz and corundum // Thermochim. Acta. 1975. № 13. P. 231—239.

74. Вильямс Р. С. Способ изготовления игольчатого кристаллического муллита // Пат. Японии № 1710/66. 1966. С.
75. Андреев И. Ф. и др. Выращивание монокристаллов муллита по методу Вернейля // В сб. трудов Ленинградского технологического института им. Ленсовета. 1975. Вып. 1—2. С. 28—33.
76. Суркова И. А., Руппельт Р. Н., Балкевич В. Л. и др. Фазовый и химический состав плавленного муллита, полученного методом высокочастотного нагрева // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. матер. 1977. Т. 13. № 4. С.
77. Guse W., Mateika D. Growth of mullite single crystals (2AlO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>) by the Czochralski method // J. Cryst. Growth. 1974. V. 22. № 2. P. 237—240.
78. Гончаров Ю. И. Исследование процессов фазообразования в магниевых и алюмосиликатных системах в связи с разработкой методов синтеза волокнистых силикатов и алюмосиликатов: Автореферат дисс... докт. техн. наук, Киев.
79. Яроцкий В. Г., Путилин К. М., Кишко З. А. Шихта для получения муллита и способ его получения // А. с. СССР № 623352, 1977.
80. Гончаров Ю. И., Скоморохин В. Ю. Шихта для изготовления легковесного огнеупорного материала // А. с. СССР № 1122639, М., опубл. 07.11.84.
81. Яроцкая Е. Г., Голенко В. П., Полянский Е. В., Яроцкий В. Г. Легковесный муллитовый огнеупор // Разведка и охрана недр. 1992. № 9. С. 16—17.
82. Durovic S., Feidi P. Synthesis and crystal structure of germanium mullite and crystallochemical parameters of D-mullite // Silicaty. 1976. V. 20. № 2. P. 97—112.
83. Зайцев В. А., Новиков А. Д., Родин В. И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М., 1982. С. 242.
84. Бабич В. Ф., Белоус К. П. Химическое оборудование из керамики. М.: Машиностроение, 1987.
85. Путилин Ю. М., Удалов Ю. П., Яроцкий В. Г. и др. Керамическая масса для изготовления хозяйственного фарфора // А. с. СССР № 1571962, 06.03.1984.
86. Advanced Materials. 1991. V. 13. № 2. P. 1—4.
87. Research in ceramic composites at NRL // Nav. Res. Rev. 1990. № 12.
88. Chan Keith K., Bromnstein Arthur M. // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1991. № 4. P. 703—707.
89. Immobilization of enzyme by needle-shaped mullite porous ceramics // Techno Jap. 1990. № 12.
90. New manufacturing process of high hardness mullite // Techno Jap. 1990. № 11.
91. Advanced materials processing // Ceram. Ind. Int. 1991. № 1087.

92. *Katsuki I. et al.* Ниппон сэрамиккусу кекай гакудзюцу ромбунси // *J. Ceram. Soc. Jap.* 1991. № 8. P. 723—726.
93. Mullite fibre kiln overcomes shrinkage problems // *Words Ceram. and Refract.* 1991. № 2.
94. Refractories in high-temperature tunnel kilns // *Inter Ceram.* 1990. 39.
95. *Устиченко В. А., Путах Н. В.* Огнеупоры на основе плавленного муллита // *Огнеупоры.* 1990. № 8.
96. *Устиченко В. А., Путах Н. В.* Огнеупоры из плавленных материалов муллитового состава // *Огнеупоры.* 1991. № 7.
97. *Устиченко В. А., Путах Н. В.* Спекание прессовок из порошков плавленных материалов муллитового и муллитокорундового составов // *Огнеупоры.* 1991. № 9.
98. *Косолапов С. Ф., Мусихина О. Ю., Рябов А. И.* Производство муллитокремнеземистых изделий для печей обжига анодов алюминиевой промышленности // *Огнеупоры.* 1990. № 7.
99. *Замятин С. Р., Тетяева Л. П.* Термостойкие муллитокорундовые огнеупоры на фосфатной связке для сводов электропечей // *Огнеупорные бетоны. Всес. ин-т огнеупоров (ВИО). М., 1991.*
100. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Л.: Наука, 1969. Т. 1.
101. *Kinamura T., Sakane K., Waola H. et al.* Process for preparing aluminium borate whiskers // *US Pat.* № 4,925,641, May 15, 1990. *Int. Cl.<sup>5</sup> CO1B 35/12.*
102. *Johnson R. C.* Synthesis and some properties of aluminium borate whiskers // *United States Department of the Interior Bureau of Mines.* 1965. P. 2.
103. *Ray S. P.* Aluminium borate based ceramic composite // *US Pat.* № 4,804,642. Feb. 14. 1989. *Int. Cl.<sup>4</sup> CO4B 35/10.*
104. *Ray S. P.* Light weight shaped opaque aluminium product and method of macing same // *US Pat.* № 4.804.642. Feb. 14. 1989. *Int. Cl.<sup>4</sup> CO4B 35/48.*
105. *Годовиков А. А.* Минералогия. М.: Недра, 1983.
106. Минералы. Справочник. М.: Наука. Т. 3.
107. *Голенко В. П., Матвеев С. И., Смирнова С. А.* Кристаллизация форстерита при участии летучих компонентов фторсиликатного расплава // *Синтез монокристаллического минерального сырья. М.: Недра, 1982. С. 73—74.*
108. *Новоселова А. В., Орлова Ю. В., Соболев Б. П. и др.* К вопросу о механизме образования силиката бериллия // *Докл. АН СССР.* 1964. Т. 159. № 6. С. 1338—1341.
109. *Grodkiwich W. H., Van Vitert L. G.* Synthesis of forsterite, diopside, akermanite and wollastonite from molten PbO // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1963. V. 46. № 7. P. 356.

110. *Wanklyn B. M.* Growth of silicate and germanate crystals from  $\text{PbO-SiO}_2(\text{GeO}_2)$  fluxes // *J. Cryst. Growth*. 1977. V. 37. № 1. P. 51—56.
111. *Shankland T. J.* Synthetic forsterite // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. V. 50. № 12. P. 1160—1162.
112. *Finch C. B., Clark G. W.* Growth of single crystal forsterite by Czochralsky // *J. Cryst. Growth*. 1971. V. 8. № 1. P. 307—308.
113. *Takei H., Hosoya S., Ozima M.* Synthesis of large single crystals of silicates and titanates // *Materials Science of Earth's Interior*. Tokio, Dordrecht e. a. 1984. P. 107—130.
114. *Hosoya S., Rager N.* Growth and characterization of synthetic  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  single crystals doped with  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in different concentrations // *Materials VII Internal. Congr. Crystal Growth*. 1983. P. 184.
115. *Takei H., Hosoya S.* Growth and properties of olivine single crystals by floating-zone method // *High Pressure Research in Geophysics*. Tokio, Dordrecht. 1982. P. 537—547.
116. Эксперимент в области технического минералообразования. М.: Наука, 1975.
117. *Hee J. D., Peutecost J. L.* Properties of flux-grown cordierite single crystals // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1976. V. 59. № 3—4. P. 183—184.
118. *Смит Г.* Драгоценные камни. М.: Мир, 1980.
119. *Пийр К. Ю., Хаав А. А.* О влиянии редкоземельных окислов на образование ортосиликата бериллия — фенакита // *Неорганическая химия*. 1979. Т. 24. № 8. С. 2061—2063.
120. *Родионов А. Я., Букин Г. В.* Кристаллизация бериллиевых минералов в системе  $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  галогенидов методом химических газотранспортных реакций // *Международная минералогическая ассоциация*. София, 1986. С. 111—118.
121. *Родионов А. Я., Махов В. Г.* Кристаллизация бериллиевых минералов в газотранспортных условиях // *Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней*. Новосибирск, 1981. С. 67—75.
122. *Osmer J. A., Chase A. B.* Crystallization  $\text{BeO}$ ,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{SiO}_2$  from  $\text{Si}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$  // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1972. V. 55. № 6. P. 292—295.
123. *Rieger Konrad C.* Wollastonite // *Amer. Ceram. Doc. Bull.* 1991. V. 70. № 5. P. 888.
124. *Шоболов С. П.* Неметаллические полезные ископаемые. Волластонит. М., 1971. Т. 26.
125. *Солтевская Л. М., Ливсон З. А.* Синтез волластонита и его примечание в керамических массах // *Стекло и керамика*. 1974. № 2. С. 24—26.
126. *Григорян К. Г., Григорян О. В.* Способ получения волластонита // *А. с. СССР № 1465414, МКИ С01В 33/26*. 1989 г.
127. *Ohsato H., Sugimura T.* Morphology of synthetic  $\beta$ -wollastonite and para-wollastonite // *J. Cryst. Growth*. 1986. V. 74. № 3. P. 656—658.

128. *Kume M., Mizuno T.* Glass composition suitable for production of fibrons wollastonite // Pat. USA № 4,443,550, Int. Cl. CO3C 3/80. Publ. 17.04.1984.
129. *Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С.* Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984.
130. *Uhrin K., Belt R. F., Putzbach R. C.* Hydrothermal growth zircon // J. Cryst. Growth. 1974. V. 21. № 1. P. 65—68.
131. *Balleman A. A., Laudise R. A.* Crystallization and solubility of zircon and phenacite in certain molten salts // J. Amer. Ceram. Soc. 1965. V. 48. № 3. P. 130—133.
132. *Ball D., Wanklyn B. M.* Growth of crystals zircon // Phys. Status Solidi (a). 1976. V. 36. P. 782.
133. *Chase A. B., Osmer J. A.* Growth of crystals zircon and thorite // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. № 2. P. 198—199.
134. *Шульгин Б. В.* Влияние примесей и условий кристаллизации на свойства циркона // Химия тв. тела. 1977. № 1. С. 59—66.
135. Эксперимент в области технического минералообразования. М.: Наука, 1975.
136. *Шацкий В. С., Лебедев А. С., Козьменко О. А.* О причинах изменчивости габитуса берилла. Проблемы теоретической и гинетической минералогии // Тр. ИГиГ СО АН СССР. Вып. 49. Новосибирск, 1991. С. 80—89.
137. *Nassau K.* Synthesis emerald: the confusing history and the current technologies // J. Cryst. Growth. 1976. V. 35. № 2. P. 211—222.
138. *Linares R. C., Ballman A. A., Van Viteri L. G.* Growth of beryl single crystals for microwave applications // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 11. P. 3209—3210.
139. *Linares C. R.* Growth of the berge from molten salts // Amer. Mineralogist. 1967. V. 52. № 9—10. P. 1554—1559.
140. *Букин Г. В., Годовиков А. А., Кляхин В. А. и др.* Методы выращивания кристаллов изумруда // Рост кристаллов. М. 1980. Т. 13. С. 215—223.
141. *Gentile A. L., Cripe. D. M., Andres F. H.* The flame fusion synthesis of emerald // Amer. Mineralogist. 1963. V. 48. № 7—8. p. 940—944.
142. *Wilson W. B.* Synthesis of beryl under high pressure and temperature // J. Appl. Phys. 1965, V. 36. № 1. P. 268—270.
143. *Рид П. Дж.* Геммологический словарь. Л.: Недра, 1896.
144. *Takubo H.* Interhal textures and conditions of flux-growth emeralds from USSR // J. Gem Soc. Japan. 1979. V. 6. № 1—2. P. 22—28.
145. Lapidary Journal. 1987. V. 40. № 11. P. 14.
146. Lapidary Journal. 1985. V. 39. № 5. P. 10.
147. *Калинин Д. В., Денискина Н. Д., Лохова Г. Г.* Амфиболовые асбесты, их синтез и генезис в природе. Новосибирск: Наука, 1975.

148. Новые материалы из оксидов и синтетических фторсиликатов. Киев: Наукова думка, 1982.
149. Григорьева Л. Ф., Макарова Т. А., Корытнова Э. Н. и др. Синтетические амфиболитовые асбесты. Л.: Наука, 1975.
150. Хаджи И. П., Дриц В. А., Яроцкий В. Г. и др. Новая полиморфная разновидность волокнистых фторамфиболов  $Mg_7[Si_6O_{22}]$  // В кн.: «Новые данные о минералах СССР». М., 1979. Вып. 2. С. 153—162.
151. Гольшиев В. Д., Гоник М. А., Путилин Ю. М. Оптические свойства и теплоперенос в расплаве // Синтез минералов и экспериментальные исследования. М.: Недра, 1981. С. 88—91.
152. Венераки И. Э., Дешко В. И., Хлебников О. Е. Определение теплопроводности хлористого натрия в жидком состоянии // УХЖ. 1976. Т. 45. № 2. С. 212—214.
153. Гольшиев В. Д., Гоник М. А., Петров В. А., Путилин Ю. М. Устройство для исследования теплопроводности расплавов диэлектриков в диапазоне 1100—2000 К // ПТЭ. 1982. № 4. С. 227—228.
154. Bloom H., Doroszkowski A., Tricklebank. Molten salts mixtures // Austral. J. Chem. 1965. V. 18. № 8. P. 1171—1176.
155. Савинцев П. П., Хохлов В. А., Смирнов М. В. Теплопроводность расплавленных галогенидов щелочных металлов // ИЭХАН. Свердловск. 1974. 7 с. Деп. в ВИНТИ 14 окт. 1974. № 2674-74.
156. Mc-Donald J., Davis H. T. Thermal conductivity of binary mixtures of alkali nitrates // Phys. and Chem. Liq. 1971. V. 2. P. 119—134.
157. Егоров Б. Н., Ревякина М. П. Исследование теплопроводности галогенидов // Тепло- и массоперенос. Минск, 1972. Т. 7. С. 363—367.
158. Гольшиев В. Д., Гоник М. А., Рябинин А. А., Цветовский В. Б. Автоматизированная система для научных исследований в области теплофизического эксперимента // 6-й Всесоюз. семинар «Обратные задачи и идентификация процессов теплообмена»: Тез. докл. М., 1988. С. 216.
159. Гольшиев В. Д., Гоник М. А., Путилин Ю. М. Измерение теплопроводности жидкостей при средних температурах // Синтез монокристаллического минерального сырья. М.: Недра, 1982. С. 79—82.
160. Merren W. J. R. The use of electronic devise in the glass industry // J. Soc. Glass Technol. 1951. V. 35. P. 230—240.
161. Genzel L., Neuroth N. Eine Wechsellichtmethode zur Messung der Ultrarot Absorption bei hohen Temperaturen // Ztschr. Phys. 1953. Bd. 134. S. 127—135.
162. Гольшиев В. Д., Петров В. А., Путилин Ю. М. Количественная высокотемпературная спектроскопия расплавов в области их полупрозрачности // Препринт ИВТАН. № 1-56. М., 1980. 58 с.
163. Гольшиев В. Д., Лапо Л. М., Петров В. А., Путилин Ю. М. Приставка к спектрометру ИКС-21 // ПТЭ. 1979. № 5. С. 246—248.

164. Гольшев В. Д., Петров В. А., Путилин Ю. М. Устройство для измерения оптических характеристик жидкостей при высоких температурах // ПТЭ. 1980. № 5. С. 227—228.
165. Гольшев В. Д., Петров В. А., Путилин Ю. М. Метод определения коэффициента поглощения расплава по величине его собственного излучения // Синтез монокристаллического минерального сырья. М.: Недра, 1982. С. 82—87.
166. Гольшев В. Д. Установка для измерения коэффициента поглощения расплавов при высокой температуре // Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений камнесамоцветного сырья: Тез. докл. семинара. М.: ВИЭМС, 1978. С. 35—37.
167. Венераки И. Е., Соколов В. А., Хлебников О. Е. Измерение коэффициента поглощения расплавленных фторидов лития, магния и кальция в ближней ИК-области спектра // Пром. теплотехника. 1980. № 2. С. 91—93.
168. Сергеев О. А., Мень А. А. Теплофизические свойства полупрозрачных материалов. М.: Стандарты. 1977. 228 с.
169. Mead D. G. Comparison of the optical and dielectrical properties of crystalline and molten lithium fluoride // J. Phys. С. 1974. V. 7. P. 445—453.
170. Поляченко О. Г. Термодинамическое рассмотрение процессов получения фторидных расплавов // Неорганические материалы. 1966. Т. 2. С. 958—965.
171. Приходько Л. В., Багдасаров Х. С. Инфракрасное поглощение в кристаллах итрий-алюминиевого граната при высоких температурах // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 4. С. 826—827.
172. Алабовский А. Н., Венераки О. Е., Соколов В. А., Хлебников О. Е. Определение коэффициента теплопроводности фторидов лития, магния и кальция, бария в жидком состоянии // Пром. теплотехника. 1981. Т. 3. № 5. С. 97—101.
173. Пигальская Л. А. Перенос тепла в цилиндрическом слое, ограниченном нечерными поверхностями // ИФЖ. 1970. Т. 8. № 1. С. 31—38.
174. Битюков Б. К., Латышев Л. Н., Петров В. А., Степанов С. В. Об определении коэффициента теплопроводности частично прозрачных материалов при высоких температурах // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. 1979. Вып. 3. № 13. С. 53—60.
175. Гольшев В. Д., Гоник М. А., Марченко Н. В. и др. К определению коэффициента теплопроводности полупрозрачных расплавов стационарным методом коаксиальных цилиндров // ТВТ. 1987. Т. 25. № 1. С. 83—87.
176. Гольшев В. Д., Гоник М. А., Петров В. А., Путилин Ю. М. Экспериментальное исследование теплопроводности прозрачных расплавов // ТВТ. 1983. № 5. С. 889—903.

177. Филиппов Л. П. Влияние излучения и поглощения среды на процесс теплопередачи // Вестн. МГУ. Сер. физ.-мат. и естеств. наук. 1954. Вып. 1. № 2. С. 51—55.
178. Вескин Ю. И., Бацанов С. С. Рефрактомерия расплавов. II. Галогениды одновалентных катионов // ЖСХ. Т. 6, № 4. С. 522—526.
179. Смирнов М. В., Кочедыков В. А., Хайменов А. П. О методике определения дисперсий комплексного показателя преломления и комплексной диэлектрической проницаемости расплавленных солей // Тр. ин-та электрохимии УНЦ СССР. Свердловск, 1978. Вып. 22. С. 7—9.
180. Латыев Л. Н., Петров В. А., Чеховской В. Я., Щестаков Е. Н. Излучательные свойства твердых материалов. М.: Энергия, 1974. 472 с.
181. Федоров В. И., Мачуев В. И. Теплопроводность жидких солей // ТВТ. 1970. Т. 8. № 4. С. 912—914.
182. Адрианов В. И. Основы радиационного и сложного теплообмена. М.: Энергия, 1972. 464 с.
183. Поляков П. Б., Гильдебрандт Э. М. Теплопроводность хлоридных расплавов // Физ. химия и электрохимия расплавленных и твердых диэлектриков. Свердловск, 1973. С. 53—54.
184. Гильдебрандт Э. М. Теплопроводность расплавленных хлоридов металлов второй группы и бинарных смесей: Дисс... канд. хим. наук. Красноярск, 1975. 112 с.
185. Быстрой Г. П., Десятник В. Н., Оплетаев В. М. Теплопроводность расплавленных солей // ЖФХ. 1975. Т. 49. Вып. 5. С. 1346—1347.
186. Сринивасан, Алтман. Определение коэффициента теплопроводности теплоаккумулирующих материалов // Тр. Амер. об-ва инж.-мех. Энергет. машины и установки. 1968. № 3. С. 51—60.
187. Powell J. S., Bryant J. W., Mills K. C. Thermal conductivity of liquids at high temperature // S. Trans. Prop. Fluids and Fluid Mixtures. Proc. Symp. Glasgow, 1979. P. 1.2/1—1.2/18.
188. Гурвич П. В., Бейтц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., 1981. Т. 3. 472 с.
189. Васильченко Г. Н., Венераки И. Э., Соколов В. А. Теплопроводность и оптические свойства твердой фазы частично прозрачных фторидов // Промышл. теплотехника. 1983. № 6. С. 68—71.
190. Могилевский Б. И., Чудновский А. Ф. Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. 536 с.
191. Дамбиев Ц. Ц. Исследование тепловых свойств иттрий-алюминиевого граната в диапазоне температур 100—1700 К // Гидрогазодинамика и теплообмен в конденсированных средах. Новосибирск, 1981. С. 131—134.
192. Ocida J. On the thermal conductivity of liquid // Proc. Phys. math. Soc. Jpn. 1939. V. 21, № 6. P. 353—356.

193. *Turnbull A. G.* The thermal conductivity of molten salts. // *Austral. J. Appl. Sci.*, 1961. V. 12. № 3. P. 324—329.
194. *Воронкова Б. М., Гречушников Б. Н., Дистлер Г. И., Петров И. П.* Оптические материалы для инфракрасной техники. М., 1965. 355 с.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Голенко В. П.</i>	100, 136, 142, 179, 183, 188, 192, 198, 203, 211
<i>Гольшев В. Д.</i>	254
<i>Гоник М. А.</i>	254
<i>Горохов В. П.</i>	72
<i>Дубовский А. Б.</i>	72
<i>Егорычева О. А.</i>	5, 42
<i>Иванов В. Ф.</i>	203
<i>Казакова Л. И.</i>	5
<i>Коржик М. В.</i>	42
<i>Лаптева Г. А.</i>	72
<i>Опенкин П. А.</i>	72
<i>Полянский Е. В.</i>	100, 136, 142, 179, 211
<i>Путилин Ю. М.</i>	226
<i>Репина О. В.</i>	117
<i>Самойлович М. И.</i>	203
<i>Смирнова С. А.</i>	5, 42
<i>Степанов С. Ю.</i>	72
<i>Терентьев В. И.</i>	72
<i>Федоров А. А.</i>	42
<i>Царева Н. Б.</i>	72
<i>Цеглеев А. А.</i>	72
<i>Яроцкая Е. Г.</i>	136, 142, 179
<i>Яроцкий В. Г.</i>	100, 136, 142, 179, 211, 226

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава 1. Иттрий–алюминиевый гранат.</b> <i>С. А. Смирнова, Л. И. Казакова, О. А. Егорычева</i> . . . . .	5
<b>Глава 2. Редкоземельно–алюминиевые перовскиты.</b> <i>М. В. Коржик, С. А. Смирнова, А. А. Федоров, О. А. Егорычева</i> . . . . .	42
<b>Глава 3. Ортогерманат висмута.</b> <i>П. А. Опенкин, Г. А. Лаптева, А. А. Цеглеев, Н. Б. Царева, В. И. Терентьев, В. П. Горохов, С. Ю. Степанов, А. Б. Дубовский</i> . . . . .	72
<b>Глава 4. Синтетические слюды</b>	
Технологические основы получения слюд. <i>В. П. Голенко, Е. В. Полянский, В. Г. Яроцкий</i> . . . . .	100
Химическая модель образования фторфлогопита из расплавов. <i>О. В. Репина</i> . . . . .	117
<b>Глава 5. Бадделеит и фианит.</b> <i>В. П. Голенко, Е. В. Полянский, Е. Г. Яроцкая, В. Г. Яроцкий</i> . . . . .	136
<b>Глава 6. Алюмосиликаты, сложные оксиды</b>	
Муллит. <i>Е. Г. Яроцкая, Е. В. Полянский, В. Г. Яроцкий, В. П. Голенко</i> . . . . .	142
Борат алюминия. <i>В. П. Голенко, Е. В. Полянский, Е. Г. Яроцкая, В. Г. Яроцкий</i> . . . . .	179
Форстерит. <i>В. П. Голенко</i> . . . . .	183
Кордиерит. <i>В. П. Голенко</i> . . . . .	188
Фенакит. <i>В. П. Голенко</i> . . . . .	192
Волластонит. <i>В. П. Голенко</i> . . . . .	198
Циркон. <i>В. П. Голенко, В. Ф. Иванов, М. И. Самойлович</i> . . . . .	203
Берилл. <i>В. П. Голенко, Е. В. Полянский, В. Г. Яроцкий</i> . . . . .	211
Асбест. <i>Ю. М. Путилин, В. Г. Яроцкий</i> . . . . .	226
<b>Глава 7. Экспериментальное исследование теплофизических свойств высокотемпературных расплавов.</b> <i>В. Д. Гольшев, М. А. Гоник</i> . . . . .	254
Список литературы. . . . .	283
Авторский указатель. . . . .	295

Производственное издание  
Синтез минералов. Том 2

Сдано в набор 22.06.1998. Подписано в печать 08.12.98.  
Гарнитура Петербург. Печать офсетная. Тираж 1000 экз.

Оригинал–макет — А. О. Семенкович.

Отпечатано в МУП «Александровский редакционно–издательский центр».  
г. Александров, Красный пер., 13.

