

СИНТЕЗ

**МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
МИНЕРАЛЬНОГО
СЫРЬЯ**



МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
(ВНИИСИМС)

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Под редакцией
А.А.Шапошникова,
Ю.М.Путилина



МОСКВА "НЕДРА" 1982

Синтез монокристаллического минерального сырья/М-во геологии СССР. Всесоюз. научн.-исслед. ин-т синтеза минер. сырья. Под ред. А.А. Шапошникова, Ю.М. Путилина. М., Недра, 1982, 117 с.

Рассмотрен ряд проблем, возникающих при синтезе монокристаллического минерального сырья (кварца, граната, алмаза, слюды, асбеста, муллита, сульфидов и др.). Обобщены данные экспериментальных исследований, синтеза и изучения физико-химических свойств минералов и пород. Приведены физико-химические характеристики режимов процессов кристаллообразования, освещены морфологические особенности и типоморфизм синтетических кристаллов, методы улучшения их свойств.

Для минералогов, геохимиков, кристаллографов, физиков и специалистов, занимающихся выращиванием и исследованием минералов, а также изучением процессов минералообразования.

Табл. 23, ил. 64, список лит. — 50 назв.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Ю.М. Путилин (председатель), *В.Е. Хаджи* (зам. председателя), *В.С. Балицкий*, *М.И. Самойлович*, *В.Г. Яроцкий*, *А.А. Фотченков*, *В.А. Лаптев*, *Л.И. Цинобер*, *А.Г. Давыдченко*, *Е.Д. Васюнина* (отв. секретарь), *Л.М. Штеренлихт*.

Выпущено по заказу Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья

Глава I. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

При воздействии гидротермальной среды аморфный диоксид кремния (АДК) претерпевает ряд фазовых переходов в твердом состоянии [24]. В качестве конечного продукта образуется новая твердая фаза, характеризующаяся минимальной величиной свободной энергии. Такая фаза наиболее устойчива и представляет собой конечный продукт взаимодействия исходной АДК с гидротермальной средой. В системе кремнезема SiO_2 модификацией с наиболее низким значением свободной энергии является низкотемпературный α -кварц, устойчивый при нормальном давлении в диапазоне температур от -182° до 573°C . В изотермических условиях фазовые превращения в синтезе кремнезема носят необратимый характер, при этом АДК либо сразу переходит в наиболее стабильную модификацию (α -кварц в температурной области ниже 573°), либо превращается в нее, проходя через ряд метастабильных модификаций.

Структура аморфного кремнезема образована неупорядоченной пространственной сеткой, характеризующейся отсутствием периодичности и симметрии, присущим кристаллическим структурам. Пространственная сетка аморфного кремнезема состоит из кремнекислородных тетраэдров, связанных между собой через общий для двух соседних тетраэдров мостиковый атом кислорода. Неупорядоченность структуры АДК определяется вариативностью межатомных расстояний и непостоянством угла связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, изменяющегося в пределах $120-180^\circ$, тепловыми колебаниями и вращением тетраэдров вокруг связи кремний — мостиковый кислород. Такая пространственная сетка лишена дальнего порядка, однако в реальных структурах обнаруживается присутствие упорядоченных микроучастков с дальним порядком, тождественным структуре кристобалита или кварца. Флуктуации параметров структуры в результате тепловых колебаний большой амплитуды и другие факторы могут привести к локальному возникновению дальнего порядка и появлению в матрице аморфного диоксида кремния термодинамически устойчивых зародышей кристаллической фазы. Образование в аморфной твердой матрице зародышевого кластера с кристаллической структурой той или иной модификации кремнезема происходит в соответствии с принципом минимума свободной энергии.

Результаты расчетов температурной зависимости изобарно-изотермического потенциала $z(T)$ для процесса перехода неупорядоченного кремнеземного каркаса в кристаллическое состояние со структурой различных модификаций этого вещества показывают, что в широком интервале температур наиболее низкими значениями z характеризуется переход в кварц. Так, для переходов из аморфного состояния в кварц, тридимит и кристо-

балит при температуре 350° величины z равны соответственно -1750 , -800 , 0 кал/моль, при 400° эти значения составляют -1600 , -700 и $+100$ кал/моль.

Прямой спонтанный переход из аморфного состояния кремнезема в кварц при 600° , т. е. в области сравнительно невысоких температур, наблюдается методами инфракрасной спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Кроме того, отмечаются переходы аморфного кремнезема в кварц через промежуточные метастабильные фазы SiO_2 [24].

Изучение превращений, происходящих в АДК в гидротермальных условиях при различной длительности опытов, показало, что образование зародышей новой фазы в твердой аморфной матрице начинается в первые часы эксперимента и продолжается до полного перехода аморфной фазы в кристаллическое состояние.

Одновременно при воздействии гидротермального раствора происходит перенос раствором вещества от фазы с наибольшей растворимостью к фазе с наименьшей растворимостью, в результате чего зародыш наименее растворимой фазы оказывается устойчивым и увеличивается по размеру. Этот процесс ограничен появлением и тенденцией к росту новых зародышей устойчивой в данных условиях фазы. Образование зародышей новой кристаллической фазы в аморфной кремнеземной матрице происходит, как известно, только на поверхности аморфной фазы, находящейся в контакте с раствором. АДК обладает значительной пористостью и, следовательно, сильно развитой внутренней поверхностью — часто более $500 \text{ м}^2/\text{кг}$. Повышение давления в гидротермальных условиях обеспечивает проникновение растворителя внутрь пор. При достаточно высоком давлении происходит заполнение всех пор, и образование зародышей кристаллической фазы начинается на их внутренней поверхности. В момент образования зародыша новой кристаллической фазы вследствие различия в растворимости сосуществующих фаз внутри каждой поры начинается выщелачивание из стенок АДК и диффузионный перенос вещества к кристаллической фазе.

Увеличение объема кристаллической фазы в порах матрицы оказывается возможным благодаря росту зародышей внутри полости за счет перемещения ее стенок при выщелачивании. Заполнение пор раствором в гидротермальных условиях приводит к тому, что образование и рост зародышей новой кристаллической фазы происходит практически по всему объему аморфной фазы. В этом заключается одна из сторон воздействия давления на процесс фазового превращения АДК — α -кварц.

В макроскопическом смысле зародышевые кластеры кристаллической фазы представляют собой точечную затравку, на которой в случае α -кварца происходит нарастание материала с образованием граней $(10\bar{1}\bar{1})$ и $(\bar{1}\bar{1}20)$, характеризующихся наиболее высокими значениями энергии активации роста (соответственно $30,0$ и $27,3$ ккал/моль). Дальнейший рост зародыша сопровождается образованием сферолитовой колонии, из которой по принципу геометрического отбора постепенно выживают один или несколько кристаллических индивидов. Обычно на каждом сферолите развивается один монокристалл кварца, в результате чего сфе-

ролит в начальных своих границах оказывается включенным в значительный по размеру кристалл кварца. В отдельных случаях наблюдается рост свободных монокристаллов кварца, не проходящих сферолитовую стадию. Рост кристаллической фазы за счет аморфной матрицы существенно ограничивается после соприкосновения соседних сферолитов или свободно растущих кристаллических индивидов, в результате чего материал может легко рассыпаться в мелкокристаллическую порошкообразную массу. Однако процесс переноса кремнезема продолжается до полного растворения остатков аморфной фазы и перепреотложения вещества на свободных участках поверхности кристаллов кварца. На этом процесс превращения завершается.

Аналогичным образом, но с меньшей скоростью происходит при тождественных параметрах гидротермального процесса перенос диоксида кремния с кристобалита на кварц. Опыты показали, что кристобалит, взятый в качестве исходной фазы и представляющий собой почти мономинеральную узкую фракцию (0,08–0,1 мм) сферолитовых образований, полностью переведен в новую фазу — α -кварц. Конечный продукт фазового превращения — порошок, состоящий из отдельных кристаллов кварца, ограниченных в виде большого ромбоэдра ($10\bar{1}\bar{1}$) и гексагональной призмы ($\bar{1}\bar{1}20$), или прозрачных кристаллических зерен с индукционными поверхностями.

Опыты по изучению фазовых превращений в гидротермальных условиях проводились в автоклавах различной вместимости — от 0,3 до 1500 л. Необходимо отметить, что вероятность наступления фазового перехода определяется величиной сообщенной данному количеству кремнезема тепловой энергии. Соответственно этому положению с увеличением объема сосуда и массы исходного кремнезема возрастает величина тепловой энергии и времени эксперимента, необходимых для наступления фазового перехода.

Давление, как свидетельствуют результаты экспериментов, не является определяющим параметром (в отличие от температуры), поэтому толщина стенок сосудов высокого давления для гидротермального превращения одних модификаций кремнезема в другие не должна быть большой.

Во всех опытах отмечались лишь фазовые переходы аморфный кремнезем \rightarrow кварц либо аморфный кремнезем \rightarrow кристобалит \rightarrow кварц. В случае нейтральных или слабощелочных кристаллизационных сред (pH = 7,0 — 7,5) процесс обычно ограничивался переходом аморфный кремнезем \rightarrow кристобалит.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА ПРИ СИНТЕЗЕ КВАРЦА

При выращивании кристаллов кварца в гидротермальных условиях в результате расслоения систем образуется обогащенная кремнеземом и щелочами "тяжелая фаза". Извлеченная из автоклава после одного цикла выращивания кристаллов кварца, она постепенно твердеет, но остается рентгеноаморфной. При длительном хранении на воздухе "тяжелой фазы", об-

Таблица 1

Данные дифрактограмм свежееобразованной "тяжелой фазы", нагретой до 800 °С, и затвердевшей "пены" с внешней стенки автоклава

| "Тяжелая фаза" | | | "Пена" | | |
|----------------|------------------|------------|---------|------------------|------------|
| d/n, нм | I/I ₀ | Соединения | d/n, нм | I/I ₀ | Соединения |
| 0,6042 | 22 | δ-ДМС | 0,5953 | 42 | β-ДМС |
| 0,4880 | 20 | δ-ДМС | 0,5277 | 25 | МС |
| 0,4475 | 7 | δ-ДМС | 0,4720 | 15 | β-ДМС |
| 0,4320 | 12 | Тр. | 0,4118 | 23 | β-ДМС |
| 0,4195 | 15 | δ-ДМС | 0,3934 | 32 | β-ДМС |
| 0,4077 | 50 | Тр. | 0,3754 | 7 | β-ДМС |
| 0,3955 | 100 | δ-ДМС | 0,3601 | 45 | β-ДМС |
| 0,3860 | 20 | Тр. | 0,3547 | 25 | МС |
| 0,3767 | 61 | δ-ДМС | 0,3018 | 100 | МС |
| 0,3625 | 12 | δ-ДМС | 0,2955 | 82 | β-ДМС |
| 0,3440 | 10 | δ-ДМС | 0,2652 | 20 | β-ДМС |
| 0,3344 | 24 | Тр. | 0,2575 | 15 | МС |
| 0,3299 | 22 | Тр. | 0,2547 | 44 | β-ДМС |
| 0,3202 | 7 | Тр. | 0,2396 | 65 | МС |
| 0,3094 | 8 | δ-ДМС | 0,2362 | 7 | β-ДМС |
| 0,3016 | 31 | δ-ДМС | 0,2215 | 7 | β-ДМС |
| 0,2903 | 10 | δ-ДМС | 0,2130 | 5 | β-ДМС |
| 0,2833 | 22 | δ-ДМС | 0,1944 | 5 | β-ДМС |
| 0,2666 | 7 | Тр. | 0,1888 | 22 | МС |
| 0,2491 | 18 | Тр. | 0,1824 | 8 | β-ДМС |
| 0,2427 | 37 | δ-ДМС | 0,1751 | 15 | МС |
| 0,2368 | 7 | Тр. | 0,1451 | 10 | МС |
| 0,2086 | 22 | δ-ДМС | 0,1419 | 20 | МС |
| 0,2013 | 7 | δ-ДМС | | | |
| 0,1914 | 10 | Тр. | | | |

Примечание. δ-ДМС – δ-модификация Na₂Si₂O₅; Тр. – тридимит, β-ДМС – β-модификация Na₂Si₂O₅; МС – Na₂SiO₃.

разовавшейся в содовых системах, на поверхности образцов появляется белая сахаристая корочка "троны" – NaHCO₃·Na₂CO₃·2H₂O, сама же "тяжелая фаза" представляет собой серую полупрозрачную массу с раковистым изломом, практически нацело растворяющуюся в воде.

При нагреве свежееобразованной "тяжелой фазы" до 800 °С она начинает кристаллизоваться в δ-модификацию Na₂Si₂O₅ с примесью тридимита. Затвердевшая "пена" на внешней стенке автоклава представлена смесью Na₂SiO₃ и β-модификации Na₂Si₂O₅ (табл. 1).

Длительное нахождение "тяжелой фазы" в автоклаве при параметрах выращивания кварца приводит в ряде случаев к обогащению ее катионами железа, поступающими из конструкций автоклава, и к раскristализации. При этом фазовый состав "тяжелых фаз" зависит от систем, используемых для выращивания кварца (табл. 2).

Соединение Na₂Fe [Si₄O₁₀] является аналогом природного минерала фенаксита – NaKFe [Si₄O₁₀]. Иголочки акмита NaFe [SiO₃]₂, обнаруженные в виде тонких включений в кристаллах Na₂Fe [Si₄O₁₀] и придающие всей массе зеленоватый оттенок, вероятно, попали в "тяжелую фазу"

Таблица 2
Фазовый состав "тяжелых фаз"

| Системы, используемые для выра- щивания кварца | Соединения | Содержание в от- дельных пробах, % |
|--|--|---------------------------------------|
| $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ Акмит | 90-95 5-10 |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ | Рентгеноаморфная фаза Кварц Неизвестный силикат натрия | 30-50 30-40 10-20 |
| $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ | Рентгеноаморфная фаза $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | 75-90 10-25 |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3 - (\text{Na}_2\text{O}) - \text{SiO}_2 -$ $-\text{H}_2\text{O}$ | Кварц Акмит Щелочной амфибол Слюдopodobная $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | 40-50 до 1 до 1 40-60 |

с внутренних поверхностей автоклава. Такие же включения акмита отмечались ранее и в кристаллах синтезируемого кварца [3].

Неизвестный силикат натрия содержит, по данным химического анализа, SiO_2 81,7 % и Na_2O 10,1 %. Данные его дифрактограммы — $d/n = 0,796; 0,4352; 0,3983; 0,3708; 0,3427; 0,3348; 0,2867; 0,2455$ нм и т. д. — не совпадают с данными порошкограмм силикатов натрия, зафиксированных в справочниках. Псевдогексагональные пластинчатые кристаллы этого соединения имеют пикнометрическую плотность $2,58 \text{ г/см}^3$. В камере РК ОП определены параметры их ромбической элементарной ячейки: $a = 0,906; b = 1,050; c = 1,605$ нм. Точная диагностика исследуемого силиката натрия затруднена тем, что его кристаллы содержат значительное количество видимых под бинокляром хлопьевидных включений. Это вносит определенную некорректность в данные химического анализа, осложняет кристаллооптические определения (оптически положительный, одноосный, $n'_g = 1,539; n'_p = 1,521 \pm 0,002$) и не позволяет отобрать достаточно качественный кристалл для проведения полного рентгеноструктурного анализа.

Слюдopodobная модификация $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (пересчет данных химического анализа приводит к формуле $\text{Na}_{2,03}\text{Si}_{1,95}\text{O}_{4,988}$) имеет дифрактограмму, отличную от порошкограмм известных модификаций $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и близкую к порошкограмме $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Зеленоватно-серые кристаллы исследуемого соединения (до 1 см) имеют совершенную спайность в одном направлении и при растирании легко расщепляются на тонкие пластинки и чешуйки. Они оптически отрицательны, двuosны, $n'_g = 1,522, n'_p = 1,518 \pm 0,002$, их пикнометрическая плотность $d = 2,48 \text{ г/см}^3$.

Бесцветные призматические кристаллы диметасиликата калия, содержащие, по данным химического анализа, 66,8 % SiO_2 и 26,5 % K_2O , имеют весьма совершенную спайность в двух направлениях и при раздавливании иглой легко разделяются на тончайшие волокна. Эти волокна имеют дифрактограмму с d/n , равными 0,8161; 0,4084; 0,3776; 0,3675; 0,3579; 0,3205; 0,2978; 0,2914; 0,2714; 0,2040 нм и т. д., их пикнометрическая плотность 2,42 г/см³, они оптически положительны, двуосны, $n^i_g = 1,541$; $n^i_p = 1,502 \pm 0,002$.

Значительно усложняется минеральный состав "тяжелой фазы", обогащенной катионами меди, которые в отдельных случаях поступают в системы. В исследованных образцах были выявлены кристаллы кварца, самородной меди, куприта, голубовато-синие кристаллы $\text{Na}_2\text{Cu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ — аналога фенаксита и вышеописанного $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, а также голубовато-зеленоватые чешуйчатые агрегаты неизвестного силиката меди, имеющие дифрактограмму (d/n равны 0,124; 0,639; 0,429; 0,355; 0,348; 0,328; 0,318; 0,285; 0,276 нм и т. д.), несколько похожую на порошкограмму ажонита $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{29} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$. В одной из проб такой "тяжелой фазы" были выделены прозрачные бесцветные кристаллы "кубической" формы, имеющие дифрактограмму с сильными отражениями d/n 0,702; 0,435; 0,350; 0,347; 0,319; 0,308; 0,263 нм и т. д., отличную от всех порошкограмм, зафиксированных в справочниках.

При введении в системы, используемые для выращивания кристаллов кварца, катионов кобальта или марганца на внутренних конструкциях автоклавов выделяются скопления кристаллов $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ или $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, т. е. в условиях гидротермального синтеза кварца наблюдается образование целого ряда аналогов фенаксита с общей формулой $\text{Na}_2\text{Me}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, где Me — Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} .

Большой интерес представляют исследования проб, отобранных непосредственно с внутренних поверхностей сосудов высокого давления. Так, рентгенофазовым анализом зеленых коробочек и наплывов, образовавшихся на сварочных швах кармана термпары в некоторых сосудах, установлено значительное содержание в пробах кварца, акмита, щелочного амфибола типа крокидолита, а также рентгеноаморфной фазы — вероятно, гидроксидов переходных металлов. Исследование серии образцов, взятых с внутренних поверхностей нижней части одного из сосудов (нагреватель, обтюратор, крышка), выявило в их составе кварц и акмит в разных соотношениях. В составе красновато-бурого тонкозернистого налета, образовавшегося в калиевой системе, обнаружены кварц, рентгеноаморфная фаза (вероятно, гидроксид железа) и слабо раскристаллизованные очень мелкие чешуйки биотита, обволакивающие кристаллики кварца. Дифрактограммы некоторых проб приведены на рис. 1, где указаны межплоскостные расстояния (в нм) важнейших отражений и минералы, которым принадлежат эти отражения.

Таким образом, исследования показали, что кристаллизация "тяжелых фаз" и некоторых сопутствующих соединений в условиях гидротермального синтеза кристаллов кварца происходит чаще всего с образованием диметасиликатных радикалов, в которых отношение $\text{Si}:\text{O} \approx 2:5$. Это об-

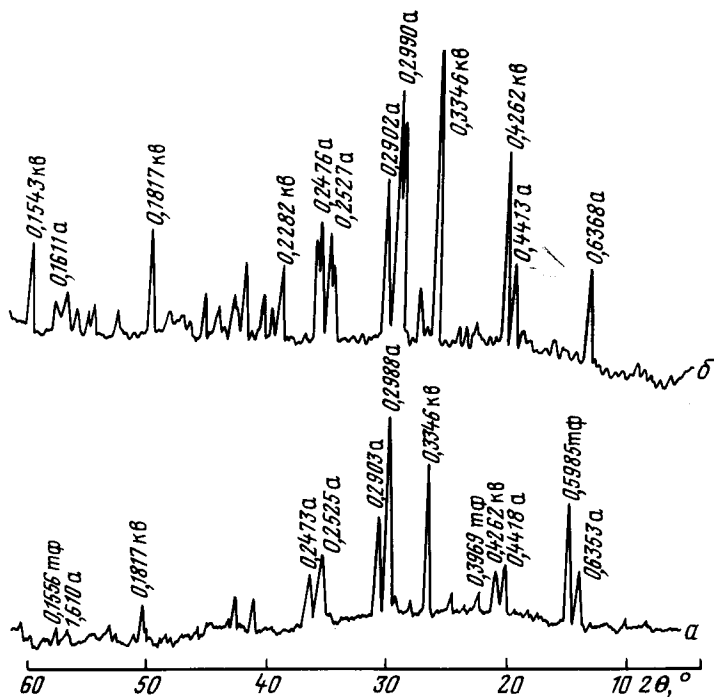


Рис. 1. Дифрактограммы (ДРОН-1, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) пробы, взятой с нижнего обжуратора одного из сосудов (а), и зеленого напыльва со сварочного шва кармана термопары (б); кв – кварц, а – акмит, тф – слудоподобная модификация $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

стоятельство увязывается с предположением [30], согласно которому гелеобразование в данных системах происходит через полимеризацию водосодержащих силикатных анионов $[\text{Si}(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]^-$. Установлен минеральный состав раскристаллизованных "тяжелых фаз". Образование в автоклавах целого ряда аналогов минерала фенаксита с общей формулой $\text{Na}_2\text{Me}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, а также акмита, биотита и других соединений указывает на существенное взаимодействие систем с внутренними поверхностями сосудов высокого давления.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКУЮ ОДНОРОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

В наиболее качественных кристаллах кварца выявлены оптические неоднородности, обусловленные структурным несовершенством кристаллической решетки и градиентами концентраций примесей. Природа этих дефектов и механизм их возникновения окончательно не установлены. Известно, что зональные неоднородности кристаллов, выращенных из растворов, в том числе и кварцев, связаны с захватом примесей и измене-

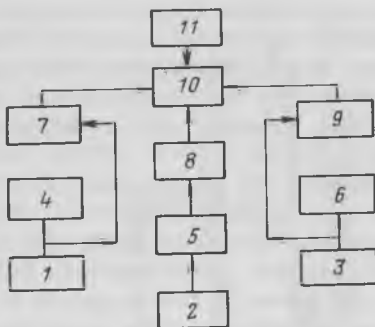


Рис. 2. Блок-схема устройства контроля параметров с повышенной точностью.

1, 2, 3 – датчики; 4, 5, 6 – вторичные приборы; 7, 8, 9 – преобразователи; 10 – электронный милливольтметр; 11 – модифицированный ленточный механизм

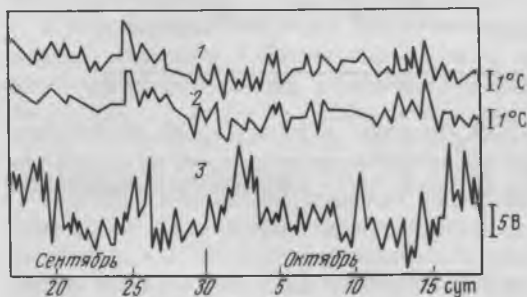


Рис. 3. Флуктуации температуры в камерах кристаллизации (1) и растворения (2) и флуктуации напряжения на нагревателях сосуда (3)

тенсивности и продолжительности с одновременной регистрацией температурного режима; 3) макро- и микрофотографирование, инструментальное измерение (фотометрирование) полученных зональных нарушений в кристаллах; 4) корреляционный анализ на основе сопоставления флуктуаций температур с фотограммами зон роста. Для оценки стабильности режимов разработана и внедрена специальная аппаратура контроля и непрерывной регистрации отклонения технологических параметров (рис. 2), удовлетворяющая следующим требованиям: сравнительная простота и надежность в работе в течение длительного времени (1–1,5 г.); повышенная точность измерений; возможность регистрации температуры, давления, напряжения на диаграммной ленте одного прибора; наглядность диаграммных лент. В качестве вторичного прибора 10 используется

ниями термобарических параметров синтеза [38]. Однако систематических исследований по оценке влияния стабильности режимов на внутреннюю морфологию кристаллов кварца не проводилось.

Анализ существующей схемы контроля технологических параметров показал, что она в силу целого ряда причин (низкая точность, периодичность и др.) не может быть принята за основу при проведении экспериментальных работ по изучению влияния возмущений на качество кристаллов кварца. Разработанная методика экспериментов заключалась в следующем: 1) разработка, оснащение и наладка специальной аппаратуры для более точной регистрации параметров синтеза в циклах выращивания; 2) выполнение в процессе синтеза целенаправленных возмущений заданной ин-



Рис. 4. Зональность в пирамиде $\langle +x \rangle$, фиксирующая нестабильность условий выращивания. Срез, параллельный плоскости $(10\bar{1}0)$. Увел. 10

автоматический электронный милливольтметр, выполненный на базе потенциометра ЭПП-09 с модифицированным лентопротяжным механизмом 11. Измерительная схема милливольтметра позволяет регистрировать отклонения от заданных параметров: температура в автоклаве $\pm 0,3^\circ\text{C}$, напряжение на нагревателях $\pm 0,15\text{ В}$, давление в автоклаве $\pm 10\text{ бар}$.

Модифицированный лентопротяжный механизм дает возможность вести запись со скоростью диаграммной ленты от 4 мм/ч и больше. "Холодные" концы термопар помещены в термостат, температура в котором поддерживается с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Точность регистрации температуры соизмерима с контрольными замерами, произведенными с помощью образцового потенциометра ПП-63. Преимуществом данного метода является и то, что преобразователи 7, 8 и 9 подключаются параллельно существующим линиям.

Замеры и регистрацию осуществляют в процессе выращивания с повышенной точностью в режиме "нормальной эксплуатации". Предварительный анализ термограмм показывает (рис. 3), что флуктуации температур в основном носят характер стохастических колебаний и могут быть обусловлены нестабильной работой оборудования, особенностями стабилизации теплового режима, колебаниями температуры нагревателей и некоторыми другими причинами. Для установления влияния различных факторов на вхождение примесей в кристалл как в режиме "нормальной" эксплуатации, так и при различных возмущениях проведена серия экспериментов в условиях, аналогичных условиям выращивания оптического кварца.

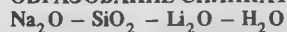
При выявлении зональных текстур в бесцветных, визуально однородных образцах исследовались препараты среза $(11\bar{2}0)$ из пирамиды $\langle 0001 \rangle$ кристаллов, выращенных на затравках z-среза. В связи с трудностями непосредственного замера концентраций примеси использовалось терми-

ческое и γ -декорирование, а также методы микро- и макрофотографирования. На рис. 4 представлена фотография препарата, вырезанного из кристалла кварца. При описании манипуляций дается номер точки для привязки к оптическим неоднородностям препарата: 1 — отключение на 1 ч; 2 — отключение на 40 мин; 3 — отключение на 1 ч; 4 — отключение на 1 ч.

Возмущение режима, связанное с аварией манометрической линии, на фотографии проявилось в виде интенсивной темной полосы — 5; 6 — отключение на 1 ч 15 мин; 7 — увеличение температуры кристаллизации нашло отражение во вхождении структурного алюминия; 8, 11, 13, 14 — аварийное отключение силового щита; 9, 10 — отключение на 40 мин. Маркирующие линии, обусловленные различными отключениями, расположены между точками 14 и 15.

Таким образом, экспериментальные исследования по стабильности условий выращивания кристаллов кварца в режиме "нормальной" эксплуатации автоклавов выявили влияние некоторых возмущений (колебание температуры нагревателей) на внутреннюю морфологию кристаллов.

ОБРАЗОВАНИЕ СИЛИКАТОВ ЛИТИЯ В СИСТЕМЕ



При гидротермальной кристаллизации литиевых силикатов в растворах хлорида или гидроксида лития в области температур 400–700 °С при давлениях до $8,8 \cdot 10^8$ Па в широком интервале значений pH обычно образуются метасиликат лития — Li_2SiO_3 , α -эвкрипит — LiAlSiO_4 , β -сподумен — $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, петалит — $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. Образование того или иного соединения зависит от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ в исходной шихте. Было отмечено, что образование Li_2SiO_3 ограничивается областью значений $\text{pH} > 8$.

В наших исследованиях силикаты лития получены в качестве побочных продуктов при гидротермальном синтезе кварца в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. При этом в сосудах, футерованных платиной, в значительных количествах образуются кристаллы в форме уплощенных бесцветных и прозрачных игл размером до $7,0 \times 0,5 \times 0,1$ мм. Ширина игл $0,1 - 0,5$ мм, отношение длины к толщине кристалла остается практически постоянным. Тонкие иглообразные кристаллы собраны в сростки в виде радиально расходящихся пучков. Подобные агрегаты иногда образуют сплошные корочки на внутренней поверхности платиновой футеровки и на деталях кристаллодержателей, используемых для синтеза кварца. Частично эти образования осаждаются на обращенных вверх поверхностях кристаллов кварца и зарастают в виде твердых включений.

По данным химического анализа, иголючатые кристаллы содержат SiO_2 77,5 % и Li_2O 21,5 %. Остальные элементы содержатся в этих образованиях в незначительных количествах ($10^{-1} - 10^{-3}$ %) и, вероятно, являются примесными. Данные дифрактограммы исследуемого силиката лития, приведенные в табл. 3, получены на дифрактометре ДРОН-1 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) и определяют данное соединение как диметасиликат лития $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Несколько иное распределение интенсивностей отраже-

Таблица 3

Данные дифрактограммы силиката лития

| Исследуемая фаза | | d , нм | I/I_0 | hkl | Исследуемая фаза | | d , нм | I/I_0 | hkl |
|------------------|---------|----------|---------|-------|------------------|---------|----------|---------|--------|
| d/n , нм | I/I_0 | | | | d/n , нм | I/I_0 | | | |
| 0,7352 | 16 | 0,734 | 12 | 020 | 0,1850 | Менее 1 | 0,1849 | 4 | 202 |
| 0,5438 | 1 | 0,543 | 14 | 110 | 0,1831 | 2 | 0,1831 | 2 | 080 |
| 0,4058 | 2 | — | — | — | 0,1805 | Менее 1 | 0,1804 | 8 | 330 |
| 0,3732 | 80 | 0,375 | 90 | 130 | 0,1787 | Менее 1 | 0,1787 | 2 | 311 |
| 0,3639 | 100 | 0,367 | 100 | 040 | 0,1743 | Менее 1 | 0,1742 | 2 | 261 |
| 0,3610 | — | 0,359 | 60 | 111 | 0,1621 | Менее 1 | 0,1619 | 1 | 350 |
| 0,2959 | 1 | 0,2950 | 4 | 131 | 0,1528 | Менее 1 | 0,1530 | 4 | 113 |
| 0,2921 | 1 | 0,2917 | 12 | 200 | 0,1519 | Менее 1 | 0,1520 | 2 | 351 |
| 0,2442 | 1 | 0,2443 | 1 | 060 | 0,1487 | 1 | 0,1489 | 2 | 191 |
| 0,2392 | 2 | 0,2395 | 14 | 002 | 0,1475 | 2 | 0,1474 | 6 | 281 |
| 0,2357 | 1 | 0,2359 | 10 | 221 | 0,1465 | 14 | 0,1464 | 8 | 0,10,0 |
| 0,2296 | 2 | 0,2298 | 8 | 151 | 0,1441 | 1 | 0,1440 | 4 | — |
| 0,2180 | <1 | — | — | — | 0,1425 | Менее 1 | 0,1423 | 6 | — |
| 0,2060 | 1 | 0,2059 | 8 | 132 | 0,1375 | Менее 1 | 0,1374 | 4 | — |
| 0,2014 | <1 | 0,2016 | 4 | 042 | 0,1361 | Менее 1 | 0,1362 | 2 | — |
| 0,1969 | 12 | 0,1968 | 20 | 170 | 0,1308 | Менее 1 | 0,1310 | 2 | — |
| 0,1817 | <1 | 0,1817 | 2 | 260 | 0,1299 | 1 | 0,1295 | 2 | — |

Таблица 4

Данные дифрактограммы сиреневых кристаллов
натролитиевого силиката железа

| d , нм | I/I_0 | hkl | d , нм | I/I_0 | hkl |
|----------|---------|---------|----------|---------|---------|
| 0,7003 | 22 | 200 | 0,2332 | 2 | 423 |
| 0,4801 | 18 | 221 | 0,2224 | 6 | 460,063 |
| 0,4353 | 100 | 040 | 0,2194 | 9 | 044,461 |
| 0,4084 | 9 | 202 | 0,2178 | 11 | 080 |
| 0,4000 | 4 | 222 | 0,2141 | 7 | 443 |
| 0,3678 | 13 | 132 | 0,2115 | 8 | 244 |
| 0,3506 | 42 | 400 | 0,1991 | 4 | 444 |
| 0,3461 | 33 | 241 | 0,1901 | 5 | — |
| 0,3339 | 8 | 042 | 0,1877 | 10 | 264 |
| 0,3253 | 10 | 113,151 | 0,1827 | 9 | — |
| 0,3200 | 55 | 023 | 0,1817 | 8 | — |
| 0,3093 | 55 | 421 | 0,1752 | 14 | 800 |
| 0,2874 | 24 | 402 | 0,1710 | 12 | — |
| 0,2797 | 7 | 152 | 0,1622 | 8 | 226 |
| 0,2727 | 20 | 313,422 | 0,1551 | 9 | 842 |
| 0,2693 | 9 | 043,260 | 0,1537 | 6 | — |
| 0,2625 | 43 | 441 | 0,1475 | 12 | 804 |
| 0,2502 | 22 | 004,062 | | | |

ний на дифрактограмме по сравнению с данными эталона [49], приведенными в той же таблице, вызвано, вероятно, текстурированностью образца, приготовленного для дифрактометрической съемки методом осаждения из спиртовой суспензии. Межплоскостные расстояния исследуемого силиката лития, как видно из табл. 3, практически совпадают с межплоскостными расстояниями эталонного $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, кристаллизующегося в ромбической сингонии, с параметрами элементарной ячейки: $a_0 = 0,580$; $b_0 = 1,466$ и $c_0 = 0,4806$ нм.

При гидротермальном синтезе кварца в нефутерованных стальных автоклавах в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ происходит образование значительного количества мелких (до $0,5 \times 1$ мм) сиреневых кристаллов таблитчатого габитуса, образованного гексагональной призмой и пинакоидом. Образуются они на начальной стадии синтеза кварца и оседают как на деталях внутренних конструкций автоклава, так и на поверхности кристаллов кварца. Отмечалось также, что образование сиреневых гексагональных кристаллов шло одновременно с отложением акмита $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, включения которого в искусственных кристаллах кварца наблюдались и ранее.

По данным химического анализа, содержание основных компонентов в сиреневых кристаллах следующее (в %): $\text{SiO}_2 - 72,12$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 13,57$; $\text{Na}_2\text{O} - 10,28$; $\text{Li}_2\text{O} - 2,95$, остальные — в незначительных количествах. Кристаллооптические определения показали, что исследуемые кристаллы одноосны, отрицательны; $n_o = 1,601 \pm 0,002$; $n_e = 1,597 \pm 0,002$. Данные дифрактограммы (дифрактометр ДРОН-1, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр),

приведенные в табл. 4, не совпадают с данными порошкограмм всех соединений, зафиксированных в справочниках. Пикнометрическая плотность сиреневых кристаллов нового натролитиевого силиката железа составила $2,73 \text{ г/см}^3$. В камере РК ОП были определены параметры ромбической элементарной ячейки $a_0 = 1,742$; $b_0 = 1,405$; $c_0 = 1,011$ нм. Полученные данные легли в основу полного рентгеноструктурного анализа исследуемого соединения. При расшифровке кристаллической структуры на автодифрактометре РТ "Синтекс" были уточнены параметры элементарной ячейки сиреневых кристаллов (в новой "минералогической" установке) — $a = 1,4036$ (7); $b = 1,7404$ (5); $c = 1,0113$ (3) нм и их кристаллохимическая формула — $\text{Na}_2\text{LiFe}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$. Было показано также, что основу кристаллической структуры этого соединения составляют двухэтажные ленты $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ с диметасиликатным отношением $\text{Si}:\text{O} \approx 2:5$, которые скрепляют слои из Fe-, Li- и Na-полиэдров.

Таким образом, исследования силикатов лития, образующихся при гидротермальном синтезе кварца в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, показали, что в сосудах, футерованных платиной, образуются уплотненные бесцветные иглы диметасиликата лития — $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; в автоклавах без футеровки — таблитчатые сиреневые кристаллы нового натролитиевого силиката железа — $\text{Na}_2\text{LiFe}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$, что указывает на существенное взаимодействие раствора с внутренней поверхностью автоклава, оба соединения имеют диметасиликатные радикалы с соотношением $\text{Si}:\text{O} = 2:5$, что характерно и для большинства раскристаллизованных "тяжелых фаз" и других соединений, образующихся при гидротермальных синтезах кварца. Это обстоятельство еще раз подтверждает предположение [30], что растворение кремнезема в гидротермальных средах происходит с образованием радикала $[\text{Si}(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]^{-1}$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И РОСТА КВАРЦА

Сложность экспериментального определения состава кремненесущих растворов и многочисленность возможных схем растворения и роста кварца предопределили расчетный путь исследования. В настоящей работе проведен термодинамический анализ предполагаемых реакций, отражающих процессы растворения и кристаллизации SiO_2 , определено влияние рН на изменение состава раствора с целью оценки механизма выращивания кварца. Полученные данные могут являться базой для создания математической модели выращивания монокристаллов кварца.

Для проведения термодинамического анализа гидротермальных реакций рассчитаны значения потенциала Гиббса $\Delta G_{298\text{p}}^0$ при различных температурах и давлениях по методике, предложенной А.Г. Булахом.

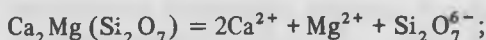
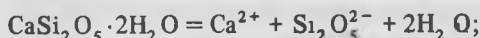
Значения $\Delta G_{298\text{p}}^0$ были определены следующими способами:

$$\text{а) } \Delta G_{298\text{p}}^0 = \Sigma \Delta G_{298\text{пр}}^0 - \Sigma \Delta G_{298\text{исх}}^0;$$

$$\text{б) } \Delta G_{298\text{p}}^0 = \Delta H_{298\text{p}}^0 - T \Delta S_{298\text{p}}^0;$$

где $\Sigma \Delta G_{298\text{пр}}^0$ и $\Sigma \Delta G_{298\text{исх}}^0$ — суммы изобарно-изотермических потенциалов соответственно продуктов реакции и исходных веществ при $T = 298\text{ К}$.

Удовлетворительное совпадение полученных двумя способами величин ΔG_p^0 свидетельствует о достаточной достоверности исходных данных [9, 25]. Отсутствующие справочные величины определены по закону Гесса по схемам



Значения теплоемкости ионов $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$, SiO_4^{4-} , $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}^{2-}$ оценены по правилу Коппа. При определении влияния давления на величину ΔG_T^0 реакций принимали, что изменение парциального мольного объема v_m исходных и конечных продуктов реакции зависит только от мольных объемов SiO_2 и H_2O [9]. При определении полей устойчивости силикатных частиц по их активности выделены реакции, которые характеризуют химические процессы, происходящие при выращивании α -кварца из щелочных сред. Для расчета взяты реакции, приводящие к образованию известных из литературы растворенных форм SiO_2 . В данной работе не рассматривается образование коллоидных частиц, так как многие экспериментаторы утверждают, что преимущественный рост монокристаллов в интересующих нас условиях происходит из истинных растворов, а коллоидное состояние является промежуточным.

Термодинамический расчет проводился для следующих реакций:

1. $\text{SiO}_2 + \text{OH}^- = \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}^+$.
2. $\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H}^+$.
3. $2\text{SiO}_2 + \text{OH}^- = \text{Si}_2\text{O}_5^{2-} + \text{H}^+$.
4. $\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$.
5. $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$.
6. $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4$.

7. $\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = (\text{H}_2\text{O})\text{Si}(\text{OH})_5^-$.
8. $2\text{SiO}_2 + 3\text{OH}^- = \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + 3\text{H}^+$
9. $2\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Si}_2\text{O}_6^{4-} + 2\text{H}^+$.
10. $4\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}^{2-}$.
11. $3\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Si}_3\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.
12. $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{O})\text{Si}(\text{OH})_5^-$.
13. $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$.
14. $\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.
15. $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{OH}^- = \text{HSiO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$.
16. $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- = \text{Si}(\text{OH})_5^-$.
17. $\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_5^-$.
18. $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_5^- + \text{OH}^-$.
19. $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = \text{HSiO}_4^{3-} + \text{H}^+$.
20. $2\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 2\text{OH}^- = \text{Si}_2\text{O}_6^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$.
21. $2\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + \text{H}_2\text{O}$.
22. $2\text{SiO}_3^{2-} + \text{OH}^- = \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + \text{H}^+$.
23. $4\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$.
24. $2\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + 2\text{OH}^-$.
25. $2\text{Si}(\text{OH})_4 + 6\text{OH}^- = \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + 7\text{H}_2\text{O}$.
26. $2\text{Si}(\text{OH})_5^- + 4\text{OH}^- = \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + 7\text{H}_2\text{O}$.
27. $3\text{Si}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+ = \text{Si}_3\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$.
28. $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Si}_3\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^-$.
29. $2\text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Si}_2\text{O}_5^{2-} + 2\text{OH}^-$.
30. $\text{Si}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+ = \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

31. $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + 6\text{H}^+ = 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.
32. $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}^{2-} + 2\text{H}^+ = 4\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
33. $2\text{HSiO}_4^{3-} = \text{Si}_2\text{O}_6^{4-} + 2\text{OH}^-$.
34. $2\text{HSiO}_4^{3-} = \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + \text{H}_2\text{O}$.
35. $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{SiO}_4^{4-} = \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + \text{H}_2\text{O}$.
36. $\text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$.
37. $\text{HSiO}_4^{3-} + \text{OH}^- = \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O}$.
38. $\text{SiO}_4^{4-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4^- + 3\text{OH}^-$.
39. $\text{Si}(\text{OH})_4 = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$.
40. $\text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+$.
41. $\text{HSiO}_4^{3-} = \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}^+$.
42. $\text{HSiO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_5^- + 2\text{OH}^-$.

Полученные расчетные термодинамические величины позволяют разделить все реакции на группы: реакции, характеризующие растворение (I), рост кристалла (II), изменение состава раствора (III приповерхностные слои), и реакции, сопровождающиеся ассоциацией веществ при их переносе (IV).

К группе I были отнесены реакции 1, 4, 6–11; к группе II – реакции 2, 3, 5, 30–32; к группе III – 13–29, 36–42; к группе IV – 12, 33–35.

Термодинамический анализ, проведенный при различных значениях температур и давлений, позволил определить заметную зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры реакции 1, 11, 15, 19–24, 38, что свидетельствует о кинетической или переходной области их протекания, для остальных реакций группы I зависимость $\Delta G_{T,P}$ от температуры слабая. Влияние давления во всех случаях менее существенно, чем влияние температуры.

По величине потенциала Гиббса определена термодинамическая константа равновесий, определяющая активность силикат-ионов a в растворах. По результатам расчетов построены графики полей устойчивости силикат-ионов. Примеры зависимостей $\lg a = f(\text{pH})$ даны на рис. 5. Графики наглядно демонстрируют изменение состава раствора с изменением не только концентрации гидроксил-ионов, но и внешних параметров процесса: давления и температуры.

В щелочной среде при высоких P и T в равновесных условиях, согласно полям устойчивости, можно обнаружить $\text{Si}(\text{OH})_4$, H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$,

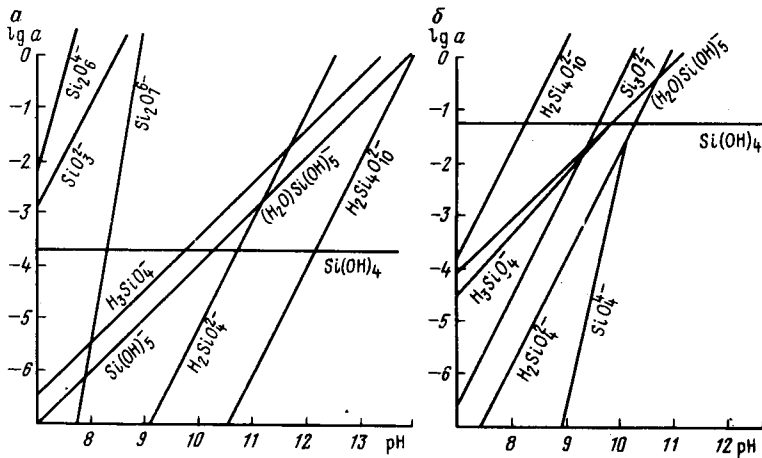
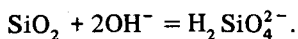
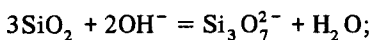
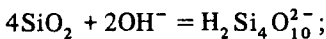
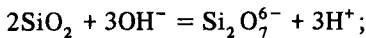
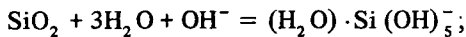
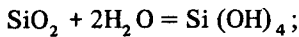
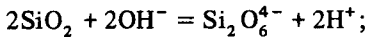
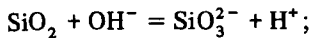


Рис. 5. Распределение силикат-ионов в щелочных средах:

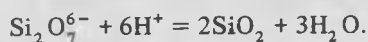
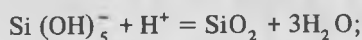
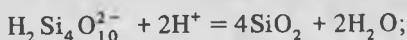
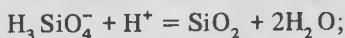
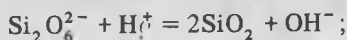
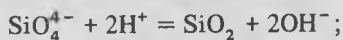
a – $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P \approx 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$; *б* – $t = 360 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 5 \cdot 10^7 \text{ Па}$, $\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = -11,6$.

$\text{Si}(\text{OH})_5^-$, $(\text{H}_2\text{O})\text{Si}(\text{OH})_5^-$, $\text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}^{2-}$, SiO_4^{4-} . Полученные данные свидетельствуют о том, что в гидротермальном растворе могут происходить реакции 13, 14, 16–18, 21–23, 25, 27, 35, 36, 38–40. Остальные реакции группы III и IV в щелочных средах протекать не будут, так как не отвечают практическим величинам активностей силикат-ионов.

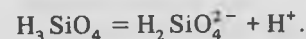
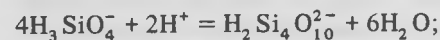
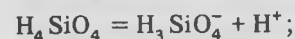
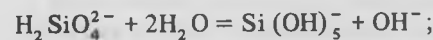
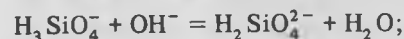
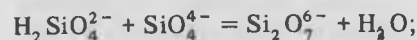
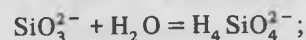
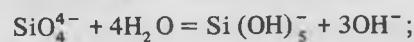
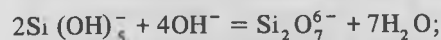
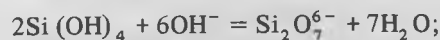
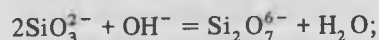
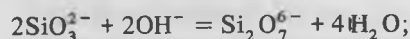
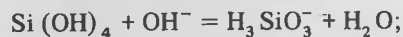
Термодинамический анализ системы реакций позволил выделить вероятные реакции в области давлений и температур, используемых в практике выращивания кварца. Растворение в щелочных средах может соответствовать следующим реакциям:



Рост кварца в гидротермальных растворах предположительно можно описать реакциями



Реакции изменения растворенных форм в щелочных средах:



Установлена заметная зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры для реакций 1, 9, 11, 15, 19–26, 28, 34–38, 42. Полученные данные свидетельствуют о слабой зависимости термодинамических величин от давления, т. е. о малом изменении объема реагирующих веществ. Определены области стабильного существования силикат-ионов в гидротермальных щелочных растворах.

Полученные результаты после идентификации предложенного механизма могут быть использованы при составлении математической модели процесса выращивания кварца.

ФОРМЫ АНОМАЛЬНОГО РОСТА СИНТЕТИЧЕСКОГО КАЛЬЦИТА

Вопросы образования форм аномального роста кристаллов (скелетных, футлярных, коробчатых и др.) постоянно привлекают внимание исследователей. Основные причины возникновения подобных форм — неравномерность поступления питающего материала к растущим граням кристаллов, обусловленная процессами объемной диффузии; влияние примесей; рост в условиях высоких пересыщений.

В настоящем разделе рассмотрены некоторые особенности морфологии и образования коробчатых кристаллов синтетического кальцита (рис. 6), полученных в гидротермальных растворах галогенидов аммония методом температурного перепада в интервалах температур и давлений, предложенных Н.Ю. Икорниковой [6]. Использовались выпиленные из спайных выколков природного исландского шпата пластинчатые затравки площадью 10–20 см², ориентированные при помощи рентгенгонометра с точностью $\pm 0,5^\circ$ параллельно граням $\{11\bar{2}0\}$, $\{01\bar{1}2\}$, $\{02\bar{2}1\}$, $\{0001\}$, $\{32\bar{3}1\}$, $\{3584\}$, $\{4.8.12.5\}$. Кристаллы представляют собой многогранники с тонкими (0,5–2 мм) стенками, внутреннее пространство которых по обе стороны от затравки занимают закономерно ориентированные субиндивиды и маточный раствор. Субиндивиды, как правило, также не полностью заполнены кристаллическим материалом, а имеют внутреннюю полость. При длительности выращивания, недостаточной для образования замкнутого многогранника, на кристаллах наблюдаются нависающие над затравкой стенки или карнизы.

Кальцит является существенно ионным соединением, кристаллическую структуру которого можно представить как структуру NaCl, сжатую вдоль оси симметрии третьего порядка так, чтобы угол между ребрами ячейки в точке пересечения с этой осью оказался равным $101^\circ 55'$, а позиции Na и Cl были соответственно заняты Ca^{2+} и плоским треугольным радикалом CO_3^{2-} . Последний характеризуется сильной ковалентной связью и при росте кристалла из раствора, по-видимому, сохраняет самостоятельность как строительная единица.

Структурно-геометрический анализ граней кальцита [29] показал, что при выборе в качестве периодических цепочек связей (ПЦС) ионных связей $\text{Ca}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}$ на плоских сетках к *F*-граням относятся $\{10\bar{1}1\}$, к *S*-граням — $\{11\bar{2}0\}$ и $\{01\bar{1}2\}$. Остальные использованные при выращивании срезы являются *K*-гранями. В рассматриваемых физико-химических усло-

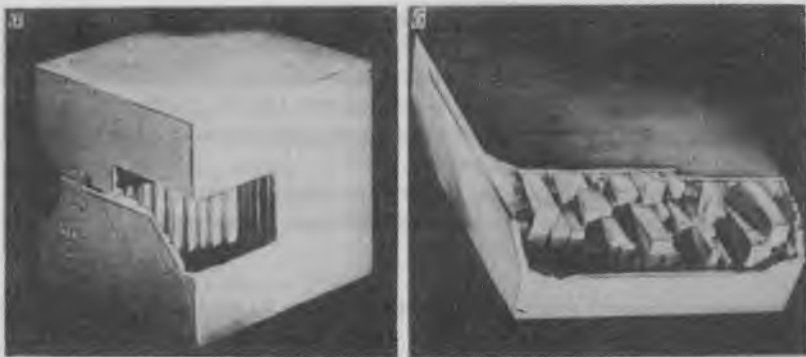


Рис. 6. Коробчатые кристаллы синтетического кальцита, выращенные на затравках, ориентированных параллельно граням $01\bar{1}2$ (а) и $4.8.1\bar{2}.5$ (б). Увел. 1,5

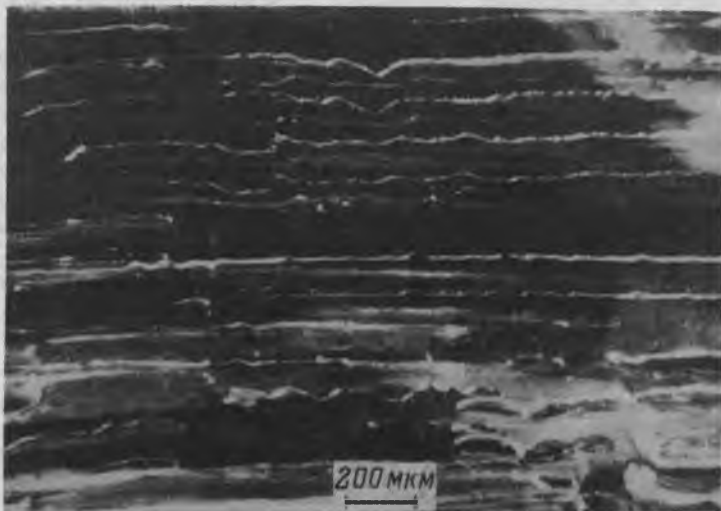


Рис. 7. Макрослои роста на внутренней поверхности коробчатого кристалла. Увел. 50

виях единственными габитусными гранями являются сингулярные F -грани $\{10\bar{1}1\}$ кальцита, соответствующие граням куба в структуре NaCl . Они обладают высокой морфологической устойчивостью и минимальной скоростью нормального роста V_n , равной $0,02-0,05$ мм/сут. Следовательно, в начальный период кристаллизации S - и K -формы регенерируют с образованием субиндивидов, ограниченных спайным ромбоэдром. На S -гранях субиндивиды вытянуты вдоль единственной ПЦС (см. рис. 6, а), на K -гранях между изометричными субиндивидами образуются трехгранные входящие углы (рис. 6, б). После завершения регенерационной стадии дальнейший рост кристалла происходит только за счет граней $\{10\bar{1}1\}$.

Рассмотрим возможные причины увеличения более чем на порядок (до 0,6 мм/сут) скоростей роста этих граней в тангенциальном направлении V_K , которые приводят к образованию на затравках S- и K-форм кальцита сначала нависающих карнизов, а затем коробчатых кристаллов. Направление движения и геометрия фронта кристаллизации карниза определялись при рассмотрении под бинокуляром макрослоев на внутренних поверхностях коробчатых кристаллов (рис. 7), скорость V_K — по удалению кромки карниза от затравки, а также по его относительной толщине.

При выращивании кристаллов из растворов, содержащих специально введенные примеси изоморфных кальциту соединений ($CdCO_3$, $CoCO_3$, $NiCO_3$), или примеси, не входящие непосредственно в структуру кальцита (например, органические соединения), установлено, что в данных условиях также образуются коробчатые кристаллы, подобные описанным выше. Плоская, гладкая поверхность с низким вичинальным рельефом, без выступов на вершинах и ребрах, а также без впадин и незавершенных слоев роста наблюдается на всей площади граней $\{10\bar{1}1\}$ затравок и субиндивидов. Это говорит о том, что пересыщение не превышает необходимого для однородного роста этих граней.

Рост сингулярных поверхностей при низких пересыщениях определяется плотностью ступеней. В нашем случае образование субиндивидов на фронте кристаллизации ведет к появлению большого количества ступеней и входящих углов, которые согласно молекулярно-кинетической теории роста являются энергетически наиболее выгодными позициями для присоединения частиц к кристаллу. Кроме того, поверхность и размеры отдельных субиндивидов много меньше, чем кристаллов в целом. Следовательно, за один и тот же период времени на гранях субиндивида отложится большее количество слоев, чем на гранях затравки. Укрупнение отдельных субиндивидов за счет слияния соседних при геометрическом отборе приводит к уменьшению V_K и соответствующему уменьшению толщины карниза на данном участке.

Аналогичное явление наблюдается на гранях, для которых направление движения карниза перпендикулярно к ребру спайного ромбоэдра. Так, карниз грани $(01\bar{1}1)$, образующийся на затравке по $\{01\bar{1}2\}$, значительно опережает в тангенциальном разрастании карниз грани $(10\bar{1}1)$, имеющий только два входящих угла (см. рис. 6, а). Не обнаружено зависимости V_K от величины входящего угла на фронте карниза и от первоначальной ориентации затравок. Иногда на одной грани неоднократно происходила смена направления движения карниза, что, по-видимому, обусловлено как формой кристалла, так и характером конвекционных потоков в автоклаве в данный момент времени.

Таким образом, на основе морфологических исследований можно выделить в качестве главной причины образования коробчатых форм синтетического кальцита появление на фронте кристаллизации многочисленных ступеней и входящих углов. Примесный состав маточного раствора, величина пересыщения и неравномерное поступление питающего материала к растущим граням в меньшей степени влияют на процесс образования рассмотренных форм аномального роста.

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГРАНЕЙ КАЛЬЦИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования морфологической устойчивости наиболее распространенных граней кристаллов кальцита в зависимости от пересыщения и некоторых других (температура, концентрация) параметров гидротермального синтеза. При этом под морфологической устойчивостью подразумевается способность кристаллов образовывать визуально однородные пирамиды нарастания (в противоположность многоглавому росту).

Кристаллы кальцита выращивались из водных растворов на основе хлористого аммония по методу, описанному Н.Ю. Икорниковой [16]. Величина относительного пересыщения определялась по термобарическим параметрам гидротермального синтеза. В автоклав помещались затравки, вырезанные из кристаллов исландского шпата и ориентированные с помощью рентгенгонометра относительно заданной атомной плоскости с точностью $\pm 30'$. В качестве шихты служили обломки кристаллов природного кальцита. Внутренняя камера автоклава футеровалась коррозионноустойчивым титановым сплавом. Для сопоставления скорости роста различных граней опыты одной серии проводились при постоянных температуре, давлении, перепаде температур между камерами роста и растворяния автоклава, а также при одинаковой концентрации раствора.

Экспериментально установлено, что на морфологическую устойчивость граней в гидротермальных условиях существенно влияют пересыщение, температура и концентрация раствора, причем наиболее устойчивы грани с минимальной скоростью роста. К таким граням в хлоридных растворах относятся плотнейшие *F*- и *K*-грани $\{10\bar{1}1\}$, $\{02\bar{2}1\}$ и $\{0001\}$ (табл. 5), морфологически устойчивые до пересыщений порядка 1,0%. При более высоких пересыщениях даже на этих гранях нарушается плоскопараллельность фронта кристаллизации и реализуется многоглавый рост. Очевидно, такое пересыщение гидротермальных растворов является предельным для роста крупных совершенных кристаллов оптического кальцита. При дальнейшем повышении пересыщения на стенках и арматуре автоклавов

Таблица 5
Структурно-геометрическая характеристика некоторых граней кальцита

| Символ грани | Плотность узлов, отн. ед. | Характеристика по Хартману [29] | Символ грани | Плотность узлов, отн. ед. | Характеристика по Хартману [29] |
|--------------|---------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------|---------------------------------|
| $10\bar{1}1$ | 10,70 | <i>F</i> | 0001 | 5,00 | <i>K</i> |
| $11\bar{2}0$ | 8,78 | <i>S</i> | $4.8.\bar{1}2.5$ | 1,29 | <i>K</i> |
| $02\bar{2}1$ | 6,79 | <i>K</i> | $8.8.\bar{1}6.3$ | 1,07 | <i>K</i> |
| $01\bar{1}2$ | 6,70 | <i>S</i> | $35\bar{8}4$ | 0,94 | <i>K</i> |
| $21\bar{3}1$ | 5,36 | <i>S</i> | | | |

Примечание. Узлами считались центры ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} на плоских сетках; плотность пинакоида принята равной 5,00.

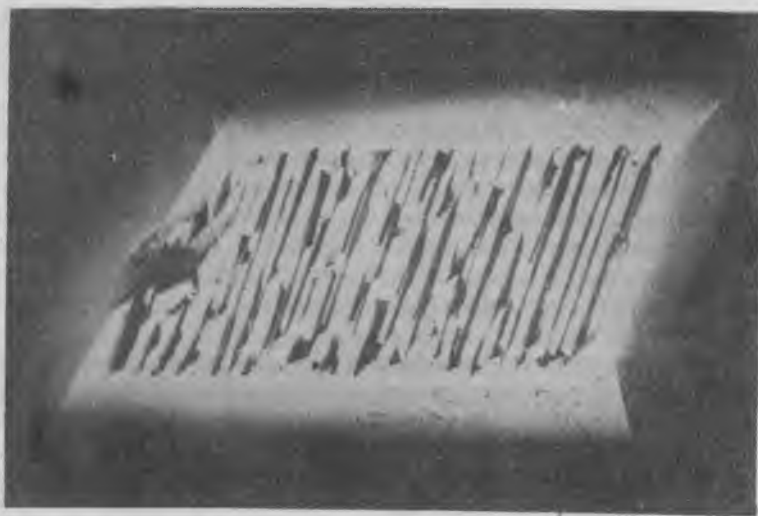


Рис. 8. Обособление субиндивидов, вытянутых вдоль ППС, на S -грани $\{11 \bar{2} 0\}$. Увел. 2

происходит нарастание шестоватого агрегатного кальцита в результате интенсивного спонтанного зарождения центров кристаллизации.

Экспериментально установлено, что при пересыщениях более 0,2 % грани кальцита, кроме $\{10 \bar{1} 1\}$, $\{02 \bar{2} 1\}$, $\{0001\}$, морфологически неустойчивы, о чем свидетельствуют опыты по выращиванию монокристалльных шаров. На шарообразных затравках возникают полюса вышеуказанных граней, а на всей остальной поверхности сферы происходит многоглавый рост. Только при пересыщениях порядка 0,1 – 0,2 % на затравках, параллельных граням $\{11 \bar{2} 0\}$, $\{4.8. \bar{1}2.5\}$, $\{8.8. \bar{1}6.3\}$ и $\{35 \bar{8}4\}$, получено однородное нарастание, причём $\{11 \bar{2} 0\}$ является плотнейшей S -гранью, а все остальные относятся к K -граням малой плотности (см. табл. 5).

На S -гранях $\{01 \bar{1}2\}$ и $\{21 \bar{3}1\}$, имеющих значительную плотность, даже при пересыщениях менее 0,1 % происходит многоглавый рост. Пониженная морфологическая устойчивость S -граней кальцита объясняется, по-видимому, их анизотропией (особенно для граней с цепочками одноименно заряженных ионов). На плоских сетках таких граней имеется только одно направление ППС, что затрудняет движение уступа Косселя и делает маловероятной высокую плотность микроступеней роста. Это в конечном итоге приводит к обособлению субиндивидов, вытянутых вдоль ППС (рис. 8), и к потере устойчивости. На затравках, параллельных граням этого типа, однородное нарастание до настоящего времени не получено вследствие технических трудностей по созданию пересыщений менее 0,1 % в процессе гидротермального синтеза.

Изученные грани кальцита по убыванию предельно допустимых пересыщений, при которых еще возможно однородное нарастание в гидротермальных условиях, образуют следующий ряд: $\{10 \bar{1}1\}$ (плотнейшая

F-грань кальцита) — $\{02\bar{2}1\}$ и $\{0001\}$ (наиболее плотные *K*-грани) — $\{11\bar{2}0\}$ (наиболее плотная *S*-грань) — $\{4.8.1\bar{2}.5\}$, $\{35\bar{8}4\}$ и $\{8.8.1\bar{6}.3\}$ (*K*-грани малой плотности) — $\{01\bar{1}2\}$ и $\{21\bar{3}1\}$ (*S*-грани высокой плотности).

На морфологическую устойчивость граней непосредственно влияют также температура кристаллизации и концентрация раствора, с повышением которых однородный рост может осуществляться при более высоких пересыщениях, о чем свидетельствует изменение пороговой скорости, выше которой начинается многоглавый рост граней. Так, при температуре 340 °С пороговая скорость роста спайного ромбоэдра в 15 %-ном растворе хлористого аммония составляет $0,45 \pm 0,02$ мм/сут, при температуре 220 °С — $0,19 \pm 0,01$ мм/сут.

Аналогичная зависимость установлена для граней призмы $\{11\bar{2}0\}$ в растворах различной концентрации при постоянной температуре. Например, при температуре 240 °С пороговая скорость роста в 27 %-ном растворе составляет $0,08 \pm 0,01$ мм/сут, а в 10 %-ном — $0,04 \pm 0,01$ мм/сут.

Повышение морфологической устойчивости граней с возрастанием температуры и концентрации раствора объясняется увеличением подвижности кальцитобразующих ионов у поверхности граней в первом случае и повышением их содержания в растворе во втором. Эти причины, по-видимому, обеспечивают относительно высокую тангенциальную скорость роста по сравнению с нормальной, что является одним из условий поддержания однородности фронта кристаллизации.

Повышение морфологической устойчивости граней кальцита с возрастанием температуры и концентрации раствора не безгранично. Росту кальцита на затравках при температуре выше 350° (в галогенидных растворах) препятствует спонтанная кристаллизация, а концентрация раствора ограничена растворимостью минерализатора в воде.

Экспериментально полученный ряд морфологической устойчивости граней позволяет предположить, что формирование совершенных кристаллов природного исландского шпата происходило из низкопересыщенных (менее 0,2 %) растворов, так как большинство пирамид их роста представлено *S*- и *K*-гранями с малой плотностью. Вероятность таких пересыщений гидротермальных растворов увеличивается в связи с их относительно низкими температурами, которые, по оценке исследователей промышленных кристаллов оптического кальцита, по-видимому, не превышают 220° (при концентрации хлоридных растворов не более 20 %). Образование жильного (шестоватого, зернистого и пористого агрегатного) кальцита происходило в высокопересыщенных (больше 1,0 %) растворах, о чем свидетельствуют результаты экспериментов.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА НА ЗАТРАВКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫМ МЕТОДОМ

Кристаллы оксида цинка — наиболее эффективный материал для изготовления пьезополупроводниковых преобразователей и ряда устройств акустоэлектроники. Однако трудности выращивания крупных и однородных

кристаллов цинкита задержали исследование и использование их в указанных целях. Наиболее совершенные по структуре кристаллы получены из газовой фазы методами переноса в потоке H_2 и повторного окисления паров цинка кислородом. В системе $ZnO - HCl - H_2O$ выращены кристаллы длиной вдоль оси c до 40 мм и сечением до 6×6 мм с низким (менее $0,5$ Ом·см) удельным сопротивлением; в системе $ZnO - H_2 - H_2O - O_2$ получены гексагональные призматические ($4 \times 4 \times 60$ мм), базальные пластинчатые ($2 \times 10 \times 10$ мм) кристаллы, вытянутые в направлении $[10 \bar{1}0]$. Удельное сопротивление их можно задавать в пределах $0,01 - 10^3$ Ом·см. Крупные кристаллы ZnO , полученные гидротермальным методом на затравках из газовой фазы, использовались при создании малогабаритных диффузионнослоевых пьезопреобразователей и интегральных акустических линий задержки с широким диапазоном рабочих частот и длительностью задержки при низком уровне вносимых потерь.

При выращивании цинкита из гидротермальных систем отмечается значительная анизотропия скоростей роста V габитусных граней, причем $V_{(0001)} > V_{(10 \bar{1}0)} > V_{(000 \bar{1})}$. Установленная ранее авторами экспериментальная зависимость скорости роста граней положительного моноэдра (0001) и гексагональной призмы $(10 \bar{1}0)$ от перепада температур, состава растворителя и температуры роста дала возможность применять затравки различной ориентации. Если процесс проходил в интервале температур $230 - 300^\circ C$ в системе $KOH - LiOH - NH_4OH$, то при постоянных концентрациях первых двух компонентов и увеличении содержания ионов NH_4^+ в растворе от $1,3$ до $3,3\%$ скорость роста грани $(10 \bar{1}0)$ возрастала от $0,05$ до $0,1 - 0,15$ мм/сут. В интервале температур от 300 до $350^\circ C$ при изменении концентрации ионов аммиака в вышеуказанных пределах скорость роста грани призмы изменяется от $0,08$ до $0,2$ мм/сут. Соответственно увеличивается скорость роста грани положительного моноэдра от $0,15$ до $0,3$ мм/сут. Дальнейшее повышение температуры кристаллизации, хотя и приводит к увеличению скоростей роста, но вместе с тем способствует образованию нестехиометрических кристаллов ZnO , а отклонение от стехиометрии, характерное в целом для всей группы соединений АПВVI, вызывает, в свою очередь, изменение оптических и электрических свойств кристаллов.

Кристаллы оксида цинка, выращенные гидротермальным методом, имеют желтовато-зеленую окраску пирамиды $\langle 0001 \rangle$ и светло-желтую пирамиды $\langle 10 \bar{1}0 \rangle$. Различие окраски связано, вероятно, с изменением концентрации примесного железа в различных областях кристалла, а также наличием сверхстехиометрических атомов цинка или вакансий кислорода. В пирамиде роста призмы обнаружено [47] минимальное количество примесей. Так, концентрация ионов железа не превышает $0,15 \cdot 10^{-4}\%$, тогда как в пирамиде $\langle 0001 \rangle$ количество железа составляет $4,5 \cdot 10^{-4}\%$. При гидротермальном разращивании удлиненных по оси c кристаллов цинкита, синтезированных газотранспортным методом (рис. 9) при температуре ниже 300° был получен наростший слой цинкита светло-желтого цвета, а при температуре $310 - 350^\circ$ — светло-зеленого цвета с удельным сопротивлением $10 - 10^3$ Ом·см. Кристаллы оксида цинка, выросшие на моно-



Рис. 9. Кристалл цинкита, выращенный на газотранспортной затравке



Рис. 10. Кристалл цинкита с гладкой поверхностью грани гексагональной призмы

эдрических затравках, полученных гидротермальным и раствор-расплавным методом, содержат различные дефекты, в частности газово-жидкие включения, радиальные проколы и трещины. Выходы этих дефектов на грань гексагональной призмы ($10\bar{1}0$) вызывают ее мозаичный рост, приводящий к образованию "краевых" двойников прорастания по закону $6/m'$ mm.

На рис. 10 представлен однородный кристалл цинкита, полученный в одном из опытов на газотранспортной затравке. Рельеф грани ($10\bar{1}0$) сложен одиночными конусообразными аксессуориями роста со слабо выраженными активными вершинами, которые смещены в сторону ребра с гранью пирамиды ($10\bar{1}1$).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАНКРИНИТА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Известен способ получения канкринита [23] путем разращивания затравочных пластин из природных кристаллических агрегатов канкринита гидротермальным методом в высококонцентрированных щелочных раство-

рах. Преимущественно использовался тувинский (месторождение Даханур) природный канкринит в виде поликристаллической разновидности, представленный блоковыми крупнокристаллическими разноориентированными полупрозрачными агрегатами серого цвета с многочисленными трещинами спайности и включениями темноцветных минералов. Процесс разрастания ведут при температуре 400–500 °С и давлений 100–200 МПа, в этом случае возникают серьезные технические трудности, связанные как с герметизацией агрессивной среды, так и с регулированием и стабилизацией процесса. При использовании высококонцентрированных растворов гидроксидов натрия (20–30 %) в процессе выращивания кристаллов канкринита происходит коррозия сосудов высокого давления, что сокращает срок их эксплуатации. Кроме того, в этих условиях наблюдается интенсивное спонтанное зародышеобразование как в системе, так и на затравках, нарушающее массообмен и приводящее в конечном счете к торможению роста и порче монокристаллов. Поэтому с целью получения более совершенных кристаллов промышленных размеров, снижения напряжения в нарощенном слое и в конечном счете — замены платиновых и серебряных футеровок на тефлоновые была предпринята попытка синтезировать кристаллы канкринита в интервале температур 200–300 °С.

Для выращивания монокристаллов при относительно низких температурах использовались автоклавы объемом 0,35 см³, изготовленные из стали ЭИ-579, футерованные фторопластом, имеющие силовой конический затвор с медным уплотнением. В корпусе автоклава через отверстия для карманов, сверху и снизу вводились хромель-копелевые термопары, с помощью которых температура регистрировалась на приборе ЭПВ2-11А. Независимой регулировкой нагревателей добивались установки требуемого градиента температур, точность поддержания которых составляла ± 2 °С. В качестве растворителей использовались 15–20 % КОН, 5–30 % гидроксида натрия с добавками 3–5 % углекислого натрия. Шихтой служил мелкораздробленный синтетический канкринит, полученный при температуре кристаллизации, равной 400 °С. Количество шихты сохранялось во всех опытах постоянным и составляло 70 г на автоклав. Внутри фторопластовой футеровки, в средней ее части, устанавливалась перегородка со свободной площадью открытия 3–5 %.

Исследовались скорости роста граней (001), (11 $\bar{2}$ 1) и (11 $\bar{2}$ 0). В каждый автоклав помещались по две затравки (верхняя и нижняя имели всегда одинаковую ориентировку) для оценки среднего значения скорости роста. Опыты проводились в интервале температур от 200 до 300° и температурном градиенте по наружной стенке автоклава от 20 до 50°. Ввод установки в режим кристаллизации осуществлялся со скоростью нагрева 5–6° в 1 ч в течение двух суток, а продолжительность циклов выращивания составила 150 сут. После окончания эксперимента установка охлаждалась до комнатной температуры с темпом 5–7° в 1 ч в течение 16–17 сут. Длительность циклов задавалась с таким расчетом, чтобы после опыта в зоне растворов оставалась часть шихты.

Экспериментально установлено, что для выращивания более совершенных кристаллов канкринита наиболее приемлемым является интервал

температур 250–300 °С. При более низких значениях температур кристаллы растут с малыми, менее 0,05 мм/сутки по (001) скоростями, а при температурах выше 300° выросший слой становится непрозрачным и трещиноватым. Выдерживая указанные выше температурные параметры при концентрации 14–18 % гидроксидов натрия в растворе, в 150–160 суточных циклах перекристаллизации удалось получить лучшие по однородности кристаллы канкринита, превосходящие по своим свойствам пригодные для исследования образцы, выращенные в высокотемпературной области кристаллизации (380–420°).

Кристаллы представляют собой комбинации призм с гранями тупой дипирамиды. Для рельефа граней (11 $\bar{2}$ 1) характерны мелкие конусовидные аксессуары с визуально гладкими склонами, а на гранях (11 $\bar{2}$ 0) и (01 $\bar{1}$ 0) наблюдается типичный слоевой рост.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАНКРИНИТА В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Кристаллы синтетического канкринита, имеющие химический состав $\text{Ca}_{0,5}\text{Na}_{7,5}[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и, по данным рентгеноструктурного анализа, относящиеся к симметрии $P6_3-C_6^2$, ранее были изучены методами ЯМР и оптической спектроскопии в области валентных ОН-колебаний [14]. Эти исследования дали веские доказательства наличия в синтетическом канкрините молекул оксония и воды, располагающихся в структурных пустотах и каналах, характерных для каркасных алюмосиликатов.

Настоящая работа посвящена изучению этих кристаллов в области обертонов и составных частот различных водородсодержащих молекул, т. е. в области 4000–10 000 см^{-1} . Полированные пластинки толщиной 1–2 мм были изготовлены в виде срезов, перпендикулярных и параллельных главной оси кристалла, из бесцветных кристаллов синтетического канкринита, выраженных гидротермальным методом температурного перепада в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ [23]. Спектры оптического поглощения в поляризованном свете снимались на спектрофотометре СФ-8 при комнатной температуре и при $T \sim 100$ К.

В срезе, перпендикулярном к оси кристалла, ни одна из полос не поляризуется (рис. 11, а). Наиболее интенсивные полосы расположены в области 6965 и 5180 см^{-1} , менее интенсивные — в области 8550, 7100 (перегиб), 6747, 5117 см^{-1} и довольно слабые — в области 8040, 5420, 4660, 4600 см^{-1} . В срезе, вырезанном параллельно оси кристалла, при одной ориентации (а именно при $\vec{E} \perp L_6$) спектр идентичен описанному выше (см. рис. 13, б), а при другой ($\vec{E} \parallel L_6$) наблюдается спектр с интенсивными полосами в области 5765 и 5208 см^{-1} , широкой полосой в области 4880 см^{-1} , а также слабыми по интенсивности полосами в области 8040, 7485, 7100, 6995, 5120 см^{-1} . Как известно, для молекул типа X_2 с симметрией C_{2v} , к которым относятся молекулы H_2O , активными в ИК-спектре будут два валентных колебания (ν_1, ν_3) и одно деформационное (ν_2). Валентное ν_1 и деформационное колебания относятся к полностью симметричным и преобразуются по типу A_1 , а валентное колебание ν_3 —

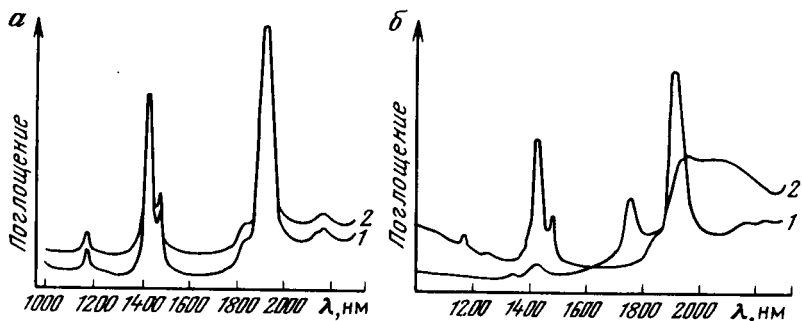
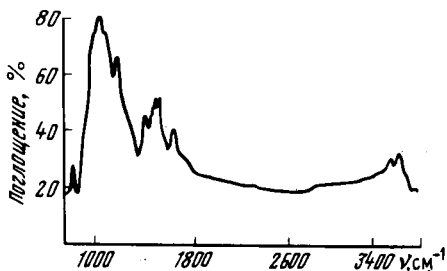


Рис. 11 Спектры оптического поглощения синтетического канкринита, снятые в неполяризованном (1) и поляризованном (2) свете.

a — срез, перпендикулярный к оси L_6 ; *b* — срез, параллельный оси L_6 .

Рис. 12. ИК-спектр синтетического канкринита в области $1000-3700 \text{ см}^{-1}$



к антисимметричным и преобразуется по типу B_2 . Соответственно рассматриваемые колебания типа A_1 должны иметь *z*-поляризацию, а типа A_2 — *xy*-поляризацию (следует отметить, что в соответствии с обычными правилами умножения представлений для группы c_{2v} имеет: $A_1 \times A_1 = A_1$, $B_2 \times B_2 = A_2$, $A_1 \times B_2 = A_2$).

Для молекул типа xy_3 с симметрией c_3 (к которой относится молекула H_3O) в ИК-спектре активны: одно полносимметричное валентное колебание ν_1 (A_1) и одно вырожденное валентное колебание ν_3 (E), а также два деформационных колебания ν_2 (A_1) и ν_4 (E). В соответствии с правилами отбора для этой группы колебания типа A имеют *z*-поляризацию, а типа E — *xy*-поляризацию (правила умножения следующие: $A_1 \times A_1 = E$, $A_1 \times E = E$, $E \times E = A_1 + A_2 + E$). Используя приведенные данные и правила для интенсивностей различных типов колебаний (в соответствии с особенностями дипольных моментов молекул H_2O и H_3O), можно соотнести наблюдаемые полосы с соответствующими обертонами и составными частотами. Предполагаемая интерпретация приведена в табл. 6. При этом учтено, что для молекулы H_2O ось c_2 , а для молекулы H_3O ось c_3 параллельны оси L_6 кристалла. Используя данные таблицы и наблюдаемые полосы в спектре в области $1000-3700 \text{ см}^{-1}$ (рис. 12), можно сопоставить эти полосы и расчетные величины для частот различного типа. Для того чтобы избежать противоречий в объяснении наблюдаемых полос для обоих срезов, необходимо предположить, что для молекулы H_2O (в см^{-1}) $\nu_1 = 3600 - 3610$, $\nu_2 = 1630$, $\nu_3 = 3530 - 3560$, а для молекулы H_3O $\nu_1 =$

Таблица 6
Полосы поглощения в кристаллах синтетического канкринита
в области 10 000 – 4000 см⁻¹

| xy-поляризация | | z-поляризация | |
|--------------------------|--|--------------------------|---------------------------------------|
| ν , см ⁻¹ | Предлагаемая интерпретация | ν , см ⁻¹ | Предлагаемая интерпретация |
| 8550 | $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) \text{H}_2\text{O}$ | | |
| 8040 | $(2\nu_3 + \nu_2) \text{H}_3\text{O}$ | 8040 | $(2\nu_3 + \nu_2) \text{H}_3\text{O}$ |
| 7100 | $(2\nu_3) \text{H}_3\text{O}$ | 7488 | - |
| 6965 | $(\nu_1 + \nu_3) \text{H}_2\text{O}$ | 7100 | $(2\nu_1) \text{H}_2\text{O}$ |
| 6780 | $(2\nu_2 + \nu_3) \text{H}_2\text{O}$ | 6995 | $(2\nu_3) \text{H}_2\text{O}$ |
| 5420 | $(2\nu_2 + \nu_3) \text{H}_3\text{O}$ | 5715 | $(2\nu_1 + \nu_2) \text{H}_3\text{O}$ |
| 5180 | $(\nu_2 + \nu_3) \text{H}_2\text{O}$ | 5210 | $(\nu_1 + \nu_2) \text{H}_2\text{O}$ |
| 5115 | $(\nu_3 + \nu_4) \text{H}_3\text{O}$ | 5125 | $(\nu_3 + \nu_4) \text{H}_3\text{O}$ |
| 4665 | $(\nu_1 + \nu_3) \text{H}_3\text{O}$ | 4880 | $(3\nu_2) \text{H}_2\text{O}$ |
| 4605 | $(\nu_3 + 2\nu_2) \text{H}_3\text{O}$ | | |

= 2380, $\nu_2 = 1130$, $\nu_3 = 3460$; $\nu_4 = 1730$ см⁻¹. Таким образом, имеют место характерные для деформационных частот H₂O и H₃O положения полос 1630 и 1730 см⁻¹ [11]. Следует обратить внимание на отсутствие полос второго типа молекул H₂O, ось которых c_2 перпендикулярна к оси L_6 , тогда как по данным ЯМР они существуют. Возможно, что молекулы этого типа имеют сильное водородное связывание с окружающими их кислородами, за счет этого симметрия молекул H₂O понижается и, вероятно, их нельзя рассматривать как трехатомные молекулы. В этом случае ориентация элементов симметрии молекулы может быть такова, что принадлежащие им полосы будут перекрыты более интенсивными полосами молекул H₂O рассмотренного типа (при концентрации молекул этого типа на порядок меньший, чем других).

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ТОПАЗОВ В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Топаз (Al₂SiO₄[F, OH]₂) относится к силикатам алюминия, в основе структуры которого лежит плотнейшая четырехслойная упаковка, характеризующаяся связанными между собой Al-октаэдрами и SiO₂-тетраэдрами. Четыре иона кислорода из окружения алюминия принадлежат одновременно и SiO₄-группам. Двумя другими являются ионы фтора, которые связаны только с двумя атомами Al и расположены по общему ребру двух октаэдров параллельно плоскости спайности (001) (рис. 13). Пространственная группа топаза $D_{2h}^{16} - Pbnm$; расстояния катион – анион следующие (в скобках дано координационное число): Al – O = 1,92 (4), Al – F = 1,80 (2), Si – O = 1,66 (4). Ионы фтора и гидроксила замещают в топазах друг друга. Это приводит к тому, что спектры оптического поглощения топаза в области валентных колебаний OH-групп 3000–3700 см⁻¹ содержат соответствующие полосы. Нами были изучены спектры оптического поглощения украинских топазов в ближней инфракрасной области 900–2450 нм (рис. 14), в области 1600–5000 см⁻¹ (рис. 15)

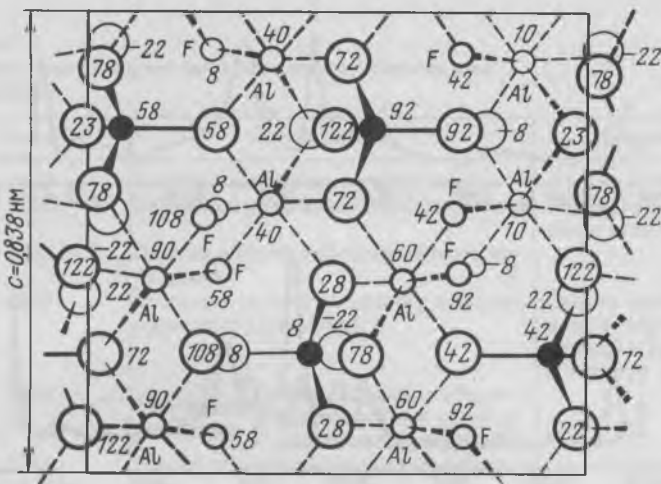
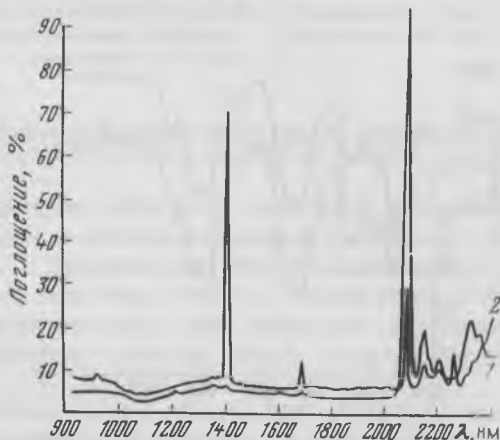


Рис. 13. Структура топаза

Рис. 14. Спектр оптического поглощения топаза, снятый в поляризованном свете в области 900–2450 нм (спектрофотометр СФ-8).



и спектры отражения в области $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (рис. 16). Были изготовлены плоскопараллельные пластинки разной толщины (от 0,5 до 3 мм) и различных срезов (преимущественно параллельно и перпендикулярно к плоскости спайности) из бесцветных, коричневых и голубых топазов.

Для спектров поглощения (см. рис. 16) характерны полосы в области 450 и $520, 995\text{ см}^{-1}$ для обоих типов срезов, и узкие полосы 960 и 970 см^{-1} для срезов, параллельных плоскости спайности. Оба атома фтора в октаэдрическом окружении алюминия кристаллографически эквивалентны, истинная локальная симметрия позиции фтора c_1 . Поэтому, как и следовало ожидать, основные полосы поглощения в области валентных колебаний и в ближней инфракрасной части спектра связаны с одним типом гидроксила, изоморфно заместившим ионы F^{1-} . В этом случае ИК-спектры ОН можно рассматривать по-разному, в частности в сравнении с линейной трехатомной молекулой с осью симметрии, параллельной

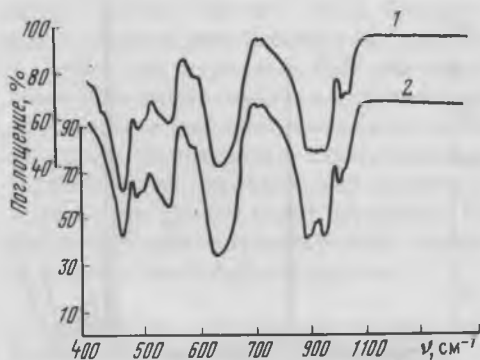
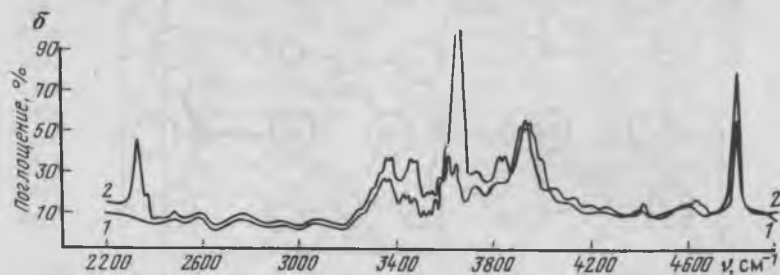
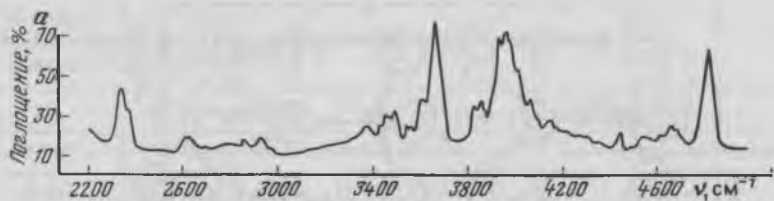


Рис. 15. ИК-спектр топаза в области $2200-5000 \text{ см}^{-1}$, снятый при $T=100 \text{ К}$ (а) и в поляризованном свете (б) (спектрограф ИР=10W).

1 — срез, параллельный плоскости спайности; 2 — срез, перпендикулярный к плоскости спайности

Рис. 16. ИК-спектры отражения топаза для среза, параллельного плоскости спайности (1), и среза, перпендикулярного к плоскости спайности (2).

направлению $F - F$ — типа $хуz$ ($F - OH$), либо той же или более сложной (например, $Al - OH - Al$) уголкового молекулы. И, наконец, просто в сравнении с двухатомной молекулой OH с осью, расположенной под углом. Особенности поляризации спектров достаточно просто объясняются, если предположить, что наблюдаемый спектр обусловлен молекулой OH с направлением оси симметрии, почти перпендикулярным к плоскости спайности, а именно — приблизительно по биссектрисе угла $Al - OH - Al$. Симметрия молекулы $C_{\infty v}$; валентное колебание такой молекулы преобразуется по типу A , а деформационное* — по типу E . Первое разрешено по оси z (ось молекулы), а второе в плоскости $ху$, перпендикулярной к ней (табл. 7).

* Колебания относительно локального окружения, не направленные вдоль линии связи.

Таблица 7

Положение полос поглощения в ИК-спектрах топазов и их интерпретация

| $\nu, \text{см}^{-1}$ | Приписывание | Примечание |
|--|--|---|
| 3660 7115 | Валентные колебания гидроксила Первый обертона валентного гидроксила | Параметр ангармоничности равен 0,011 |
| 2320 | Первый обертона деформационного колебания* | |
| 4805 | Составная частота валентного и деформационного колебаний | Сильно поляризуется в срезе, перпендикулярном к плоскости спайности |
| 8250 | Суммарная } Частоты первых обертонов валентного и деформационного колебаний разностная } | |
| 10395 | | Второй обертона валентного колебания |
| Серия слабых полос в области 4000–5000 | Составные частоты валентного колебания и колебаний решетки в области 400–500 см^{-1} , относимых к Al-O-Si-колебаниям | Поляризация, обратная полосе 4805 см^{-1} |

* Полоса 1200 см^{-1} – деформационное колебание гидроксила не наблюдается из-за интенсивных полос основных колебаний решетки в этой области спектра.

Полосы небольшой интенсивности 4040, 4115, 4230, 4300, 4520, 4646 относятся к составным частотам валентного колебания и колебаний решетки в области 400–500 см^{-1} , относимых к $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -колебаниям [19] или к Al-O-Si-колебаниям (И.И. Плюснина, 1967 г.), а также полос в области 900–960 см^{-1} , интерпретируемых как валентные колебания $[\text{SiO}_4]^{4-}$ или как Al-OH-колебания, – все эти полосы присутствуют на спектрах отражения*.

Если для интерпретации слабых полос в области 3300–3450 см^{-1} данных недостаточно, то их следует отнести к валентным колебаниям гидроксила другого типа, а именно связанного с замещением $\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^-$ при изоморфизме $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, довольно часто наблюдаемом в силикатах. Полосы небольшой интенсивности 3580, 3600, 3640 см^{-1} и, вероятно, обертоны этих частот 7200 и 7395 см^{-1} относятся к валентным колебаниям гидроксидов при одновременном замещении последними обоих атомов фтора в одном октаэдре. В этом случае должно проявляться водородное связывание в виде сдвига частот в коротковолновую сторону. Именно с учетом этого наблюдаемого сдвига и возможна предполагаемая интерпретация полос для более редкого случая изоморфизма. Группа неполяризующихся полос в области 3800–3900 см^{-1} , вероятно, связана с фтористо-водород-

* Данные по турмалину показывают, что появление составных частот колебаний, относящихся к структурно не связанным элементам, маловероятно, поэтому можно полагать, что некоторые из полос в областях 460–550 и 950–1000 см^{-1} могут быть объяснены для сложной пятиатомной молекулы Al_2OHF .

ными группами газовой-жидких включений, присутствующих в топазах. При расчете интенсивности обертонов для различных срезов следует учитывать как механическую ангармоничность, так и электрооптическую, т. е. связанную с нелинейной зависимостью дипольного момента от колебательной координаты. Относительные интенсивности наблюдаемых полос поглощения топазов в указанной области спектра несут определенную информацию о типоморфных особенностях этого минерала. Так, наблюдается возрастание полос поглощения 7115 и 4805 см^{-1} голубых топазов по сравнению с коричневыми для кристаллов в пределах одного гнезда, а также в секторах роста с голубой окраской по сравнению с секторами роста с коричневой окраской. Сравнение образцов топазов месторождений пегматитового и гейзерного типов также показывает возрастание слабых полос в области 3300–3450 см^{-1} в образцах второго типа.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ ДЖИЛЛЕСПИТ

Бариево-железистый силикат состава $\text{BaFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]$ впервые найден в 1921 г. на Аляске Ф. Джиллеспи, в честь которого был назван джиллеспитом. В настоящее время известны его проявления около вершины Драй-Дельта Аляскинского хребта, в Калифорнии в округах Марипоза и Фресно. Минерал образовался в виде микрокристаллической плотной массы с размером зерен до 0,1 мм совместно с кварцем, целезианом, геденбергитом, санборнитом, витеритом (?), турмалином и пирротинном в условиях контактного метаморфизма.

В 1943 г. А. Пабст на основе рентгеноструктурных данных расшифровал структуру минерала: дитетрагонально-дипирамидальный вид симметрии $L_4 4L_2 5PC (c/a \cong 2,141)$ с пространственной группой $P4/ncc$ и элементарной ячейкой, содержащей четыре структурные единицы [44]. В структуре джиллеспита (рис. 17) кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ образуют тетрагональные кольца $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, расположенные на двух уровнях перпендикулярно к кристаллографической оси четвертого порядка. Сочленение каждого такого кольца одного уровня с четырьмя кольцами другого уровня создает трехмерный элементарный кремнекислородный слой $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$. Кремнекислородные кольца на каждом уровне соединяются с помощью ионов железа (II) в плоские сетки $\{\text{Fe}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\}^{6-}$, благодаря чему образуется двухуровневый радикал $\{\text{Fe}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\}^{4-}$. Бесконечные анионные листы $\{\text{Fe}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\}^{4-}$ связываются между собой крупными катионами бария в единую джиллеспитовую структуру и определяют наличие в кристаллах совершенной спайности (001).

На Федоровских научных сессиях В.Г. Лушниковым в докладах "Синтетические кристаллы кварца синего и желтого цвета" (1960 г.) и "Кристаллизация джиллеспита в гидротермальных условиях" (1975 г.) сообщалось о получении минерала из щелочных водных растворов. При выращивании кристаллов кварца, окрашенного примесями железа, когда в камере роста вместе с кварцевыми затравками помещались нерастворимые соли BaCO_3 , BaSO_4 , BaSiF или кремнекислый барий, на поверхности бариевых солей формировались корочки мелких (до 1 мм) темно-розовых

Рис. 17. Структура джиллеспита в плоскости (001), построенная по данным А. Пабста.

1 и 2 — ионы железа соответственно на верхнем и нижнем уровнях элементарного слоя; 3 — ионы бария, расположенные над элементарным слоем; 4 — центры атомов кислорода мостикового (I, II) и анионного (III) типа. Стрелками показаны связи катионов железа и бария с кислородом O_{III}

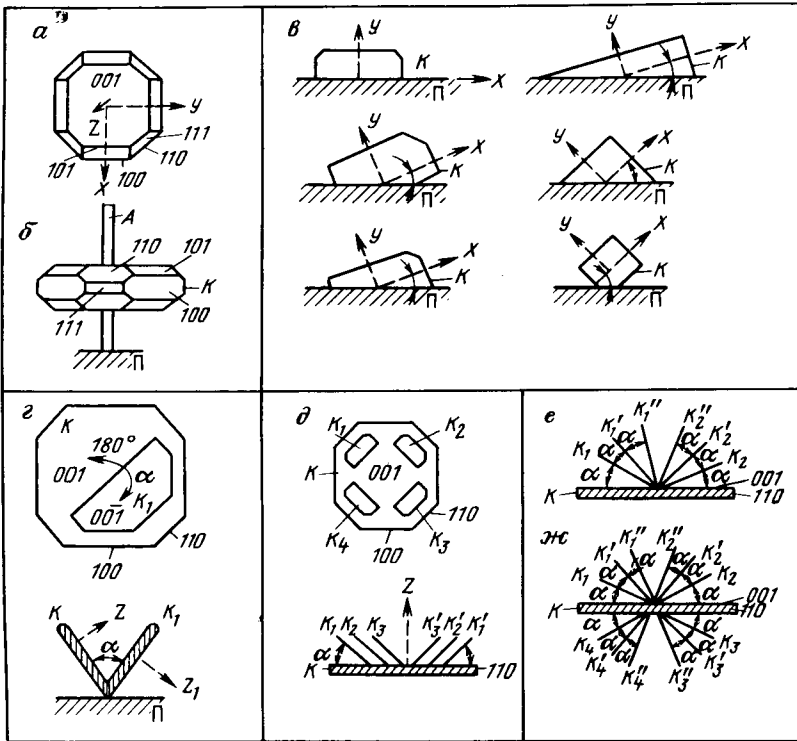
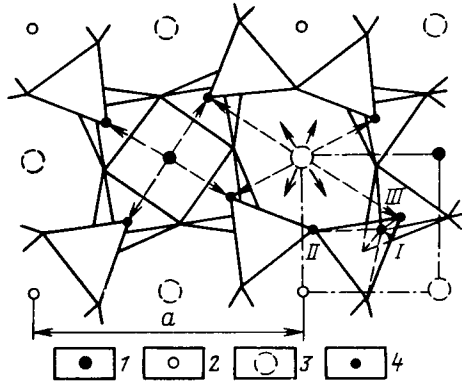


Рис. 18. Формы роста монокристаллов джиллеспита (а-в) и его двойниковых образований (г-ж):

А — волокно амфибола; К, К₁, К₂, К₃, К₄, К₁'', К₁', К₂', К₂'', ... — монокристаллы джиллеспита; П — подложка; α — угол между гранями (001) сдвойникованных кристаллов

Таблица 8

Сопоставление физических свойств природного и синтетического джиллеспита

| Наименование образцов | Параметры решетки, нм | | Плотность, г/см ³ | Показатели преломления | | N _o - N _e | Схема плеохроизма | |
|--|-----------------------|-----------------|------------------------------|------------------------|----------------|---------------------------------|-------------------|----------------|
| | a ₀ | c ₀ | | N _o | N _e | | E c | E ⊥ c |
| Синтетический джиллеспит | 0,7520 ± 0,0002 | 1,6049 ± 0,0005 | 3,4 ± 0,1 | 1,662 ± 0,002 | 1,619 ± 0,002 | 0,003 | Темно-розовый | Бледно-розовый |
| Природный джиллеспит | 0,751 ± 0,001 | 1,607 ± 0,002 | 3,402 ± 0,04* | 1,621 | 1,619 | 0,002** | Розово-красный | Бледно-розовый |
| "Скелет" джиллеспита, полученный из синтетического образца | — | — | 2,1 ± 0,1 | 1,450 ± 0,002 | 1,443 ± 0,002 | 0,007 | Бесцветный | |
| природного образца | 0,764 ± 0,03 | 1,510 ± 0,005 | 2,05 | 1,449 | 1,441 | 0,008 | " | |

* Данные А. Пабста (1943 г., 1954 г.).

** Данные В.Т. Шеллера (1922 г., 1929 г.).

кристаллов. Ионы железа в гидротермальном растворе появлялись из-за коррозии стальных стенок автоклава и растворения железистых стружек, помещенных в кварцевую шихту.

Крупные (до $3 \times 3 \times 31$ мм) кристаллы джиллеспита были получены в опытах по выращиванию волокнистых силикатов, исходная смесь готовилась сливанием водных растворов $BaCl_2$, $FeCl_2$ и $NaSiO_3$. Автоклавная обработка водной суспензии производилась при температуре $300-500^\circ C$ и давлении $25-100$ МПа длительностью от 2 до 40 сут. Синтетические кристаллы джиллеспита хрупкие, имеют твердость 3 (по шкале Мооса) и совершенную спайность по (001), а также параметры решетки, плотность и показатели преломления, близкие к данным по природному аналогу (табл. 8).

Гониометрическими измерениями установлено, что в кристаллической огранке принимают участие следующие простые формы: пинакоид c (001), тетрагональная дипирамида 2-го рода e (101), призма 2-го рода a (100), призма 1-го рода m (110) и дипирамида 1-го рода s (111) (рис. 18, *a*). Последние две формы встречаются редко, а площадь наиболее развитой грани (001) достигает 9 мм^2 . Полногранная форма кристаллов проявляется тогда, когда зародыши нарастают на подложку гранью (001) или обрастают волокна амфибола (см. рис. 18, *б*). Однако чаще кристаллические зародыши прирастают призматическим поясом к подложке, и их форма зависит от ориентировки зародыша на подложке (см. рис. 18, *в*).

У ряда индивидов наблюдается искажение формы за счет искривления профиля грани (100) и появления преимущественного роста вершин, что приводит к образованию копьевидных скелетных кристаллов. Скелетный рост способствует образованию областей в кристалле, насыщенных газо-жидкими включениями и напоминающими по форме объемный "мальтийский" крест. Среди кристаллических агрегатов встречаются двойниковые сростки по (111), имеющие в сечении V -форму (см. рис. 18, *г*). Иногда несколько зародышей прилипает к пинакоидальной грани большого кристалла в двойниковом положении в четырех ориентациях, различающихся на 90° (см. рис. 18, *д*). В некоторых случаях и в одинаковой ориентации могут осесть несколько кристаллических зародышей с образованием "розовидных" двойниковых агрегатов (см. рис. 18, *е*). Дальнейший рост таких агрегатов путем многократного двойникования приводит к возникновению "двойниковых сферолитов" (см. рис. 18, *ж*). Подобные агрегаты уже ранее отмечались при выращивании кальцита из гидротермальных растворов с добавками соединений магния, стронция или фосфатных ионов.

По данным химического анализа, синтетический джиллеспит содержит (в %) $SiO_2 - 50,7$, $FeO - 13,96$, $BaO - 32,6$ и $H_2O - 1,53$ и примеси Mg , Al , Fe^{3+} и Mn , которых обнаружено в 2,7 раза меньше, чем в природных кристаллах. Под воздействием минеральных кислот из джиллеспита удаляются все основания и остаются псевдоморфозы из силикагеля $8SiO_2 \times 5H_2O$, которые сохраняют исходный кристаллический каркас. На синтетических кристаллах размером $3 \times 3 \times 1$ мм наблюдалось в течение 1 ч постепенное исчезновение розовой окраски от ребер к центру образца. После

обеспечивания в минерале сохраняется до 0,78 % FeO. Вода выщелоченного джиллеспита довольно прочно связана и полностью удаляется при температуре около 900°.

По данным рентгеноструктурного анализа (см. табл. 8), увеличение параметра a_0 на 0,013 нм обусловлено удалением железа (II) и исчезновением стягивающих компланарных связей между кольцами кремнекислородных тетраэдров в элементарном слое. Сжатие структуры по оси c_0 на 0,097 нм объясняется удалением межслоевых крупных ионов бария.

Термогравиметрические измерения синтетического джиллеспита показывают удаление всей воды до 400 °С. Наличие воды в искусственных кристаллах обусловлено частичным замещением катионов бария и железа на ионы водорода. На это указывают также изменения параметров решетки (см. табл. 8). Нагревание выше 400° приводит к изменению окраски в темно-фиолетовую, а выше 700° — к увеличению массы образца за счет окисления железа (II). После охлаждения розовая окраска восстанавливается. Эндотермический эффект при 800° на дифференциальной кривой термического анализа, сопровождающийся переходом около 3,39 % FeO в Fe₂O₃, указывает на полиморфный переход. Охлажденные кристаллы полупрозрачны, имеют кремовый цвет. В области второго эндотермического эффекта при 1000°, когда окисляется до 11,85 % FeO, происходит твердофазовое превращение с распадом общей кристаллической структуры и образованием непрозрачной поликристаллической псевдоморфозы темно-вишневого цвета.

Состояние высокоспинного иона Fe²⁺ в джиллеспите изучено [44, 45] методами оптической спектроскопии, магнитной восприимчивости соединения и эффекта Мессбауэра на ядрах ⁵⁷Fe. Оптический спектр поглощения синтетического джиллеспита удовлетворительно согласуется со спектрами природного минерала (рис. 19). Положение полосы, соответствующей переходу ⁵A_{1g} → ⁵B_{1g}, несколько смещено до 510 нм и при длине волн менее 400 нм наблюдается подъем адсорбционной кривой, что обусловлено наличием примеси ионов Fe³⁺. Сопоставление неполяризованных ИК-спектров синтетического джиллеспита и его "скелета" 8SiO₂·5H₂O в области 400–5000 см⁻¹ дает новые данные (рис. 20). Остающиеся почти без изменения пары пиков в области 2370–1550 и 670–610 см⁻¹, очевидно, указывают на колебания связи Si – O_I и Si – O_{II}. Смещение и расщепление пиков кремнеземного "скелета" 1200, 1095, 510 и 440 см⁻¹ в джиллеспитовом спектре соответственно на парные полосы поглощения 1250 и 1170, 1070 и 1020, 560 и 525, 475 и 440 см⁻¹ показывают на валентные колебания Si – O_{III} и наличие связей между кольцами кремнекислородных тетраэдров в слое {Fe [Si₈O₂₀] Fe}⁻⁴. Одновременно из ИК-спектра джиллеспита исчезают пики 945 и 810 см⁻¹, которые обусловлены валентными колебаниями OH-групп и молекул воды в выщелоченном минерале. Интенсивность гидроксильных пиков 3860 и 3300 см⁻¹ в спектре поглощения синтетического минерала уменьшается, а положение их несколько смещено по отношению друг к другу. Это подтверждает предположение, что водород изоморфно входит в структуру по схеме: Ba²⁺ (Fe²⁺) → 2H или Ba²⁺ + Fe²⁺ → Fe³⁺ + H⁺.

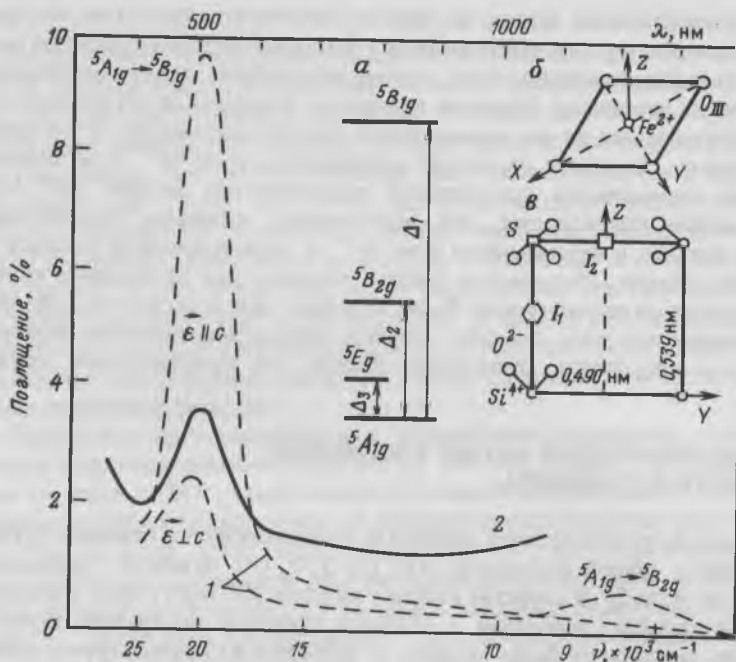


Рис. 19. Спектры поглощения природного (1) и синтетического (2) джиллеспита.
 а – диаграмма энергетических уровней в ионе Fe^{2+} ; б – ориентировка комплекса $[FeO_4]$ [44]; в – схематический чертеж Si-вакансии (S) и междуузельных позиций (I_1 и I_2) в структуре кварца

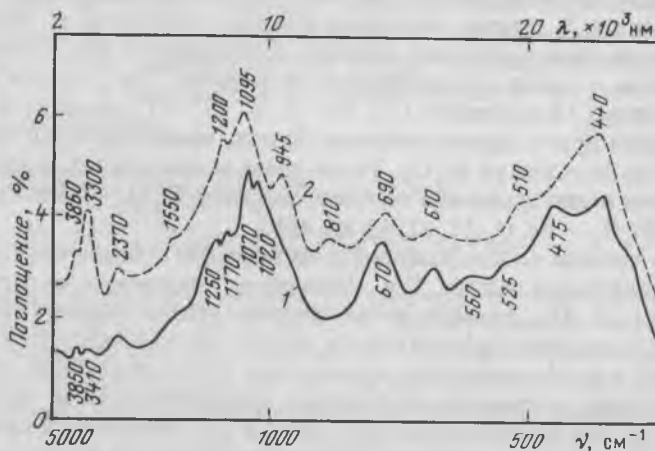


Рис. 20. ИК-спектр синтетического джиллеспита (1) и его кремнеземистого "скелета" (2)

Экспериментальные данные по синтезу свидетельствуют о том, что природный джиллеспит кристаллизовался в восстановительной среде под воздействием высокотемпературных щелочно-хлоридных железосодержащих гидротерм на первичные бариевые минералы. Химическая неустойчивость минерала указывает на его сравнительно плохую сохранность в условиях земной коры. Наличие в структуре джиллеспита иона Fe^{2+} в необычной четверной координации представляет теоретический интерес [44, 45]. Также можно предполагать, что образование, например, аметистовой окраски связано с нахождением иона Fe^{2+} в тетраэдрической позиции I_2 структуры кварца. Полученные данные полезны для постановки последующих работ по выращиванию более крупных монокристаллов джиллеспита, изучение которых позволит уточнить кристаллофизические свойства минерала и определить возможные области его практического применения.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ СИЛЛЕНИТА

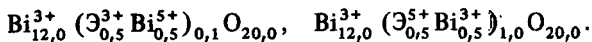
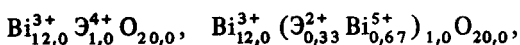
В кубической структуре типа силленита кристаллизуется большая группа соединений с общей формулой $mBi_2O_3 \cdot xO_y$, где m может принимать значения от 6 до 24. В качестве второго катиона (\mathcal{E}) могут быть элементы различной степени окисления с разными ионными радиусами. Всего в структуру силленитов было введено 22 элемента из разных групп периодической системы Д.И. Менделеева: Ca, Zn, Cd, Ni, В, Al, Ga, Fe, Mn, Tl, Nd, Yb, Lu, Si, Ge, Ti, Zr, Ce, P, V, Rb. Такое разнообразие катионов свидетельствует о большей емкости структуры силленита и гибкости ее в компенсации разбаланса заряда.

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению силленитов, до сих пор не существует единого мнения о предельных содержаниях вводимых элементов \mathcal{E} , степень окисления которых отличается от четырех, о путях компенсации разбаланса зарядов, возникающего при вхождении этих элементов, а также об устойчивости силленитов. Так, в шести работах, посвященных Ga-силлениту [22, 26, 32, 37, 42, 48], приводится пять не совпадающих друг с другом составов. На одну молекулу Ga_2O_3 приходится от 12 до 24 молекул Bi_2O_3 . То же самое можно сказать и про другие достаточно полно изученные системы, например $Bi_2O_3 - ZnO$ [26, 31, 43, 46, 48], $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ [7, 22, 42, 43, 46].

Основная причина такого разнобоя в составах фаз — ошибочное суждение об их химическом составе. Так, силленитам, полученным из расплава [26, 26, 31, 32, 37, 48], формула приписывалась главным образом на основании данных о составе исходной шихты, иногда дополненных рентгенофазовым (РФА) и дифференциально-термическим (ДТА) анализами. Для определения состава силленитов, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве [42, 43] и гидротермального синтеза [7], применялся химический анализ. Причем из-за сложности определения второго катиона на фоне большого содержания Bi ($\sim 96\%$) данные химического анализа не всегда хорошего качества [7].

Из сказанного следует, что данные о составе силленитов, полученных путем кристаллизации из расплава, не могут иметь решающего значения при их кристаллохимическом анализе. Составы силленитов, полученные с помощью химического анализа, требуют критической оценки. Кроме того, практически все авторы приводят формулы силленитов в виде оксидов (например, $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), что дает представление только о количественном соотношении элементов. Степень заполненности позиций тем или иным элементом, возможные изоморфные замещения и пути достижения электронейтральности решетки могут быть оценены при выражении состава через кристаллохимические формулы. В данной работе была сделана попытка с помощью кристаллохимического подхода разобраться в противоречивых литературных данных о составе силленитов и путях компенсации разбаланса зарядов.

Силлениты кристаллизуются в объемноцентрированной кубической ячейке с пространственной группой I_{23} [40, 46]. Каркас структуры образует 24 катиона Bi^{3+} , занимающих октаэдрические позиции. В центре и по вершинам куба в тетраэдрической позиции располагаются вторые катионы Э — Si, Ge и др. (Z-2). При уточнении структуры Zn- и Fe-силленитов Д.К. Крэг и Н.К. Стефенсон [46] исходили из предпосылок, что эти силлениты не содержат катионных и анионных вакансий. Электронейтральность каркаса достигается вхождением в тетраэдрическую позицию элемента с зарядом 4. Компенсация заряда при вхождении элементов, степень окисления которых меньше четырех*, осуществляется за счет вхождения в тетраэдрические позиции наряду с основным элементом Bi^{5+} . Если степень окисления катиона Э больше четырех, компенсация осуществляется за счет вхождения в тетраэдрические позиции Bi^{3+} . Эти представления можно попытаться распространить и на другие силленитовые фазы. Поскольку силлениты не должны содержать вакансий, общее число катионов на элементарную ячейку в каждом конкретном соединении равно 13. Это положение и было использовано при расчете кристаллохимических формул силленитов. В зависимости от степени окисления второго катиона они должны иметь вид:



Исходя из этих предпосылок, все приведенные в опубликованных работах [7, 22, 26, 31, 32, 36, 37, 40, 42, 43, 46, 48], формулы силленитов были пересчитаны на кристаллохимические. При анализе кристаллохимических формул становится ясно, что все они разбиваются на три группы. Первую группу составили кристаллохимические формулы, близкие к теоретическим [22, 26, 37, 42, 43]. Эти формулы получены в основном для силленитов, состав которых определен с помощью химического анализа. Во вто-

* Не исключено, что координация этих элементов отличается от тетраэдрической.

рой группе кристаллохимические формулы резко отличаются от теоретических. Силленитам из этой группы состав приписывался исходя из состава шихты. Содержание второго катиона в этом случае практически для всех силленитов считалось равным 1,0 единицы кристаллохимической формулы (е. к.-х. ф.). Кроме того, для них отмечается большой дефицит отрицательного заряда [48]. В третью группу входят кристаллохимические формулы силленитов, состав которых определен с помощью химического анализа. Однако, они заметно отличаются от теоретических [7, 22, 43].

Содержание вторых катионов в первой группе, как правило, несколько больше теоретического [22, 37, 42], реже равно ему [26, 32, 42, 46] и только в трех случаях меньше [22, 31, 46]. Превышение содержания вторых катионов над теоретическим в этой группе можно объяснить небольшими ошибками в определении химического состава. Однако это не единственная причина. Например, сопоставление значений плотностей (табл. 9) позволяет предположить, что реальное содержание Ga и Zn несколько больше приводимых В.Н. Батогом и другими [26], а Ti — несколько меньше. Если считать, что содержание Ga 0,62 е.к.-х.ф. [37, 42], то рассчитанное значение плотности практически совпадает с экспериментальным (см. табл. 9). Реальное содержание Zn в Zn^{II} силлениите также превышает теоретическое. Небольшое превышение содержания вводимого элемента над теоретическим отмечено для Al [22], Fe [22, 42, 48], P [37]. Эти факты свидетельствуют о том, что в реальных кристаллах силленитов содержание вторых катионов близко, но может быть и несколько больше теоретического.

Во второй группе кристаллохимических формул выделяются данные из работы М. Левина и Р. Рота [48], подкрепленные РФА и достоверными значениями параметра a элементарной ячейки. На рентгенограммах полученных соединений отмечено наряду с силленитами присутствие другой фазы, содержащей второй вводимый элемент. Поскольку содержание второго элемента в силленитах составляет 2–3 %, а иногда и меньше, то фиксация на рентгенограмме следов, например ZnO в системе $6Bi_2O_3 \cdot xZnO$, свидетельствует о том, что реальное содержание второго элемента в силленитах меньше 1,0 е.к.-х.ф., как это предполагалось при составлении шихты.

В третьей группе кристаллохимические формулы заметно отличаются от теоретических. В одних случаях [7, 22, 26] отклонение содержания второго элемента от теоретического можно объяснить ошибками химического анализа, например при определении Ti (см. табл. 9). В других случаях состав фаз не вызывает сомнения [36, 43]. Zn- и Cd-силлениты, содержащие по 1,0 и 3,0 е.к.-х.ф. Zn и Cd соответственно, неустойчивы [36].

М. Левин и Р.С. Рот и В.Н. Батог нашли, что параметры силленитов закономерно, но не линейно увеличиваются с увеличением радиуса вводимого катиона. Однако они не учитывали того фактора, что наряду с основным ионом в тетраэдрические позиции могут входить ионы-компенсаторы (например, Bi^{3+} и Bi^{5+}).

В данной работе для наиболее достоверных данных были рассчитаны

Таблица 9

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений плотностей силленитов

| Формула соединения по данным первоисточника [26] | Кристаллохимическая формула, рассчитанная по данным [26] | Плотность, г/см ³ | | Предполагаемая формула | Рассчитанная плотность, г/см ³ |
|---|---|------------------------------|--------------|--|---|
| | | экспериментальная [26] | рассчитанная | | |
| $\text{Bi}_{24}\text{Si}_2\text{O}_{40}$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+}\text{Si}_{1,0}^{4+}\text{O}_{20,0}$ | 9,20 | 9,25 | $\text{Bi}_{12,0}^{3+}\text{Si}_{1,0}^{4+}\text{O}_{20,0}$ | 9,20 |
| $\text{Bi}_{24}\text{Ge}_2\text{O}_{40}$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+}\text{Ge}_{1,0}^{4+}\text{O}_{20,0}$ | 9,23 | 9,22 | $\text{Bi}_{12,0}^{3+}\text{Ge}_{1,0}^{4+}\text{O}_{20,0}$ | 9,23 |
| $\text{Bi}_{123}\text{Ti}_3\text{O}_{40,5}$ | $\text{Bi}_{11,5}^{3+}\text{Ti}_5^{4+}\text{O}_{20,25}$ | 9,10 | 8,90 | $\text{Bi}_{12}^{3+}\text{Ti}_{1,0}^{4+}\text{O}_{20,0}$ | 9,10 |
| $\text{Bi}_{25}\text{Ga}_{10}\text{O}_{39}$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+}(\text{Ga}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}^{5+})\text{O}_{20,0}$ | 9,26 | 9,38 | $\text{Bi}_{12}^{3+}(\text{Ga}_{0,62}\text{Bi}_{0,38}^{5+})\text{O}_{19,88}$ | 9,29 |
| $\text{Bi}_{25,2}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{38,75}$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+}(\text{Zn}_{0,25}^{2+}\text{Bi}_{0,25}^{5+})\text{O}_{20,12}$ | 9,27 | 9,42 | $\text{Bi}_{12,0}^{3+}(\text{Zn}_{0,33}^{2+}\text{Bi}_{0,67}^{3+})\text{O}_{20,0}$ | 9,35 |

Примечание. Формулы получены исходя из состава шихты.

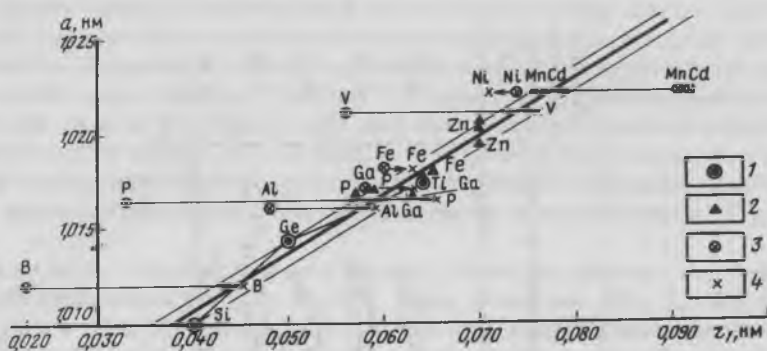


Рис. 21. Зависимость параметра a элементарной ячейки силленитов от ионного радиуса r_1 вводимых катионов с учетом и без учета вхождения Vi^{5+} и Vi^{3+} в тетраэдрическую позицию, по данным табл. 15 и 16.

1 – катионы с валентностью 4; 2 – катионы с валентностью меньше или больше 4; 3 – по данным М. Левина и Р. Рота [48]; 4 – по уточненным данным табл. 16

усредненные ионные радиусы, учитывающие размеры и количество катионов, входящих в тетраэдрические позиции (табл. 10). Наиболее изученными и не вызывающими противоречивых толкований являются Si- и Ge-силлениты. Достаточно убедительные данные имеются и для Ti-силленита. Тетраэдрические позиции в этих силленитах полностью укомплектованы ионами Si^{4+} , Ge^{4+} и Ti^{4+} (см. табл. 10). На графике зависимости параметра a ячейки от размеров вводимых катионов эти три точки соединены (рис. 21), а затем нанесены точки для всех других силленитов, приведенных в табл. 10. Эти точки достаточно хорошо ложатся на прямую линию.

Полагая, что составы силленитов, полученные М. Левиным и Р. Ротом, близки к теоретическим, мы рассчитали усредненные ионные радиусы, отвечающие этим составам (табл. 11). Полученные данные нанесены на график зависимости параметров ячейки от усредненных радиусов. Правомерность сделанных предположений особенно убедительна, если сравнить положение точек с учетом и без учета усредненного ионного радиуса (см. рис. 21).

Таким образом, кристаллохимический анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы.

Содержание второго вводимого катиона в основном предопределяется его валентностью. Содержание элементов Si, Ge, Ti в степени окисления 4 равно или близко 1,0 е.к.-х.ф. При вхождении элементов в степени окисления меньше 4 для уравнивания заряда в тетраэдрические позиции может выходить Vi^{5+} . Содержание Zn, Cd и других элементов в степени окисления 2 приблизительно равно 0,33 е.к.-х.ф. Содержание Ga, Fe, Al и других элементов в степени окисления 3 должно составлять приблизительно 0,5 е.к.-х.ф. При вхождении элементов в степени окисления большей 4 для уравнивания заряда в тетраэдрические позиции входит Vi^{3+} . Содержание катионов P^{5+} , V^{5+} составляет приблизительно 0,5 е.к.-х.ф.

Таблица 10

Кристаллохимические формулы силлимитов и усредненные ионные радиусы r_i

| Вводимый элемент | Формула по первоисточнику | Кристаллохимическая формула | Ионный радиус, нм* | r_i , нм*** | a , нм |
|------------------|--|---|--------------------|---------------|----------|
| Si | $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [48] | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} \text{Si}_{1,0}^{4+} \text{O}_{20,0}$ | 0,040 | 0,040 | 1,0100 |
| Ge | $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ [40] | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} \text{Ge}_{1,0}^{4+} \text{O}_{20,0}$ | 0,050 | 0,050 | 1,0143 |
| Ti | $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ [43] | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} \text{Ti}_{1,0}^{4+} \text{O}_{20,0}$ | 0,064** | 0,064 | 1,0173 |
| Ga | $\text{Bi}_{2,5} \text{GaO}_3$ [26] | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{Ga}_{0,5}^{3+} \text{Bi}_{0,5}^{5+})_{1,0} \text{O}_{20,0}$ | 0,058 | 0,064 | 1,0176 |
| Ga | $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ [37] | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{Ga}_{0,2}^{3+} \text{Bi}_{0,8}^{5+})_{1,0} \text{O}_{20,0}$ | 0,058 | 0,063 | 1,0166 |
| Fe | $\text{Bi}_{2,40}^{3+} \text{Fe}_{1,0}^{3+} \text{Bi}_{1,0}^{5+} \text{O}_{40,0}$ [46] | $\text{Bi}_{12}^{3+} (\text{Fe}_{0,5}^{3+} \text{Bi}_{0,5}^{5+})_{1,0} \text{O}_{20,0}$ | 0,060** | 0,065 | 1,0179 |
| Zn | $\text{Bi}_{3,6}^{3+} \text{Zn}_{1,0}^{2+} \text{Bi}_{2,0}^{5+} \text{O}_{40,0}$ [46] | $\text{Bi}_{12}^{3+} (\text{Zn}_{0,3}^{2+} \text{Bi}_{0,66}^{5+})_{1,0} \text{O}_{20,0}$ | 0,070 | 0,070 | 1,0194 |
| Zn | $24\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ [26] | $\text{Bi}_{12}^{3+} (\text{Zn}_{0,27}^{2+} \text{Bi}_{0,73}^{5+})_{1,0} \text{O}_{20,0}$ | 0,070 | 0,070 | 1,0201 |
| Zn | $\text{Bi}_{2,00} \cdot \text{ZnO}_{2,5}$ [43] | $\text{Bi}_{12}^{3+} (\text{Zn}_{0,76}^{2+} \text{Bi}_{0,24}^{5+})_{1,0} \text{O}_{20,0}$ | 0,070 | 0,070 | 1,02033 |
| P | $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ [37] | $\text{Bi}_{12}^{3+} (\text{P}_{0,62}^{5+} \text{Bi}_{0,38}^{3+})_{1,0} \text{O}_{20,0}$ | 0,033 | 0,057 | 1,0168 |
| P | $10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{BiPO}_4$ [37] | $\text{Bi}_{12}^{3+} (\text{P}_{0,59}^{5+} \text{Bi}_{0,41}^{3+})_{1,0} \text{O}_{20,0}$ | 0,033 | 0,059 | 1,0170 |

* Значения ионных радиусов заимствованы из "Геохимической таблицы" ВИМС.

** Введена поправка на координационное число.

*** Ионный радиус Bi^{3+} и Bi^{5+} соответственно 0,96 и 0,70.

Теоретические кристаллохимические формулы стабильных силлимитов и соответствующие им усредненные ионные радиусы r_i , рассчитанные по данным М. Левина и Р. Рога [48]

| Вводимый элемент | Формула по первоисточнику [48] | Кристаллохимическая формула | Ионный радиус, нм | r_i , нм | a , нм |
|------------------|---|---|-------------------|------------|----------|
| Zn | $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{Zn}_{0,33}^{2+} \text{Bi}_{0,66}^{5+})_1 \text{O}_{20,0}$ | 0,070 | 0,070 | 1,020 |
| Cd | $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO}$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{Cd}_{0,33}^{2+} \text{Bi}_{0,66}^{5+})_1 \text{O}_{20,0}$ | 0,092 | 0,077 | 1,022 |
| Ni | — | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{Ni}_{0,33}^{2+} \text{Bi}_{0,66}^{5+})_1 \text{O}_{20,0}$ | 0,074 | 0,071 | 1,022 |
| B | $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{B}_{0,5}^{3+} \text{Bi}_{0,5}^{5+})_1 \text{O}_{20,0}$ | 0,020 | 0,045 | 1,012 |
| Al | $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{Al}_{0,5}^{3+} \text{Bi}_{0,5}^{5+})_1 \text{O}_{20,0}$ | 0,048 | 0,059 | 1,016 |
| Ga | $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{Ga}_{0,5}^{3+} \text{Bi}_{0,5}^{5+})_1 \text{O}_{20,0}$ | 0,058 | 0,064 | 1,017 |
| Fe | $19\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}_3$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{Fe}_{0,5}^{3+} \text{Bi}_{0,5}^{5+})_1 \text{O}_{20,0}$ | 0,060 | 0,064 | 1,018 |
| Mn | — | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{Mn}_{0,5}^{3+} \text{Bi}_{0,5}^{5+})_1 \text{O}_{20,0}$ | 0,091 | 0,076 | 1,022 |
| P | $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{P}_{0,5}^{5+} \text{Bi}_{0,5}^{5+})_1 \text{O}_{20,0}$ | 0,033 | 0,065 | 1,0164 |
| V | $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ | $\text{Bi}_{12,0}^{3+} (\text{V}_{0,5}^{5+} \text{Bi}_{0,5}^{5+})_1 \text{O}_{20,0}$ | 0,056* | 0,076 | 1,021 |

* Введена поправка на координационное число 4.

Однако реальные содержания катионов в степенях окисления 2, 3 и 5 в силленитах скорее всего несколько превышают теоретически предсказанные величины. Тогда необходимо предположить, что структура силленитов допускает некоторый разбаланс положительных и отрицательных зарядов или что компенсация осуществляется за счет образования "дырок" по кислороду (при вхождении катионов в степени окисления 2 и 3), или вхождения кислорода в междуузлия при избытке P^{5+} , V^{5+} . Скорее всего одновременно имеют место как частичный разбаланс, так и частичная компенсация по кислороду.

Силлениты с содержанием второго катиона, заметно превышающим теоретическое, т. е. когда компенсация избыточного отрицательного заряда осуществляется в основном за счет "дырок" по кислороду, метастабильны. Последующий отжиг приводит или к полиморфным превращениям [36], или к выделению второго компонента в самостоятельное соединение [46, 48]. Получение силленитов с катионами в степени окисления 2 и 3 может быть облегчено введением в состав шихты соединений висмута или другого катиона, например P, V в степени окисления 5. Введение висмута Bi^{5+} (или P^{5+} , V^{5+}) может оказать влияние и на степень совершенствования монокристаллов, так как должно привести к уменьшению числа дефектов структуры.

РАСТВОРИМОСТЬ КРЕМНИЕВОГО СИЛЛЕНИТА В ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Для количественной оценки процесса кристаллизации с целью программного регулирования массопереноса и выбора оптимальных условий роста монокристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ была изучена его растворимость в растворах гидроксида натрия. Выбор растворителя, концентрации и параметров P и T базировался на имеющихся сведениях по росту силленита в гидротермальных условиях. Эксперименты проведены при температурах 250, 280, 300 °C и давлениях до 100 МПа.

Литературные данные по растворимости и комплексообразованию силленита в гидротермальных растворах при повышенных параметрах отсутствуют. Имеются лишь единичные работы [20], посвященные растворимости моноклиального оксида висмута при температуре до 300°. По этим данным, с увеличением температуры растворимость висмута в воде возрастает от 10^{-6} *m* при 25 °C до 10^{-4} *m* при 75 °C и 10^{-3} *m* при 300 °C. В растворах, подкисленных HCl_4 , происходит резкое возрастание концентрации висмута за счет образования катионных форм висмута. В щелочных средах также намечается повышение растворимости (до $2 \cdot 10^{-3}$ *m* при pH = 12) за счет образования анионных форм. Установлено, что в хлоридных системах в широком диапазоне pH преобладает гидроксидный комплекс $Bi(OH)_3$, который является основной формой нахождения висмута в растворе, даже в присутствии хлор-иона. Хотя в нашу задачу не входило установление границ полей устойчивости минеральных фаз, образующихся при различных значениях Eh-pH, мы, тем не менее, должны были выбрать те значения T , P , концентрации растворителя и, самое главное,

те окислительно-восстановительные условия, при которых растворение Si-силленита носило бы конгруэнтный характер. При инконгруэнтном растворении вследствие резкого нестехиометрического перехода в раствор компонентов твердой фазы имеет место ее разложение с образованием второй твердой фазы иного состава. По существу происходит не растворение, а разложение Si-силленита с образованием самородного висмута.

Согласно диаграммам Пурбэ для оксида висмута, в условиях низкого окислительного потенциала в щелочных средах преобладает поле устойчивости металлического висмута. Поэтому при низких значениях Eh следовало ожидать инконгруэнтный характер растворимости $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{20}$. Кроме того, возрастание pH должно было сместить поле устойчивости висмута в сторону низких значений Eh. Учитывая вышесказанное, мы вынуждены были вводить в систему $\text{NaOH} - \text{Bi}_{12}\text{Si}_{20} - \text{H}_2\text{O}$ окислитель. В качестве последнего были опробованы пероксиды водорода и натрия. Пероксид натрия, хотя и являлся сильнейшим окислителем, оказался менее пригодным для практического использования. Реакция взаимодействия Na_2O_2 с растворами NaOH носила бурный характер с выделением кислорода и большого количества тепла. Поэтому точный количественный учет мольных соотношений $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ был невозможен. При применении пероксида водорода (30 %-ного водного раствора) реакция взаимодействия имела следующий вид:



Водный щелочной раствор пероксида водорода устойчив при температуре до 40° и затем быстро разлагается по реакции



Для того чтобы замедлить на время постановки опытов реакцию (1), пероксид водорода и водный раствор NaOH охлаждали приблизительно до нуля градусов. Для изучения растворимости $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{20}$ нами был использован метод закалки, который является наиболее распространенным и доступным экспериментальным методом, применимым в том случае, когда исследуемое вещество кристаллизуется с большим трудом. Последнее позволяет путем быстрого охлаждения фиксировать те фазовые равновесия, которые существовали при высоких параметрах. При отработке методики было опробовано несколько экспериментальных вариантов. Во-первых, были использованы фторопластовые стаканы-вкладыши, объемом около 5 см^3 , уплотняемые в затворе пленкой из фторопласта. Эти стаканы, заполненные исследуемым минералом и раствором, помещались в сосуд большого объема, залитый водой с коэффициентом заполнения, обеспечивающим равенство давления в сосуде и во вкладыше. Мы полагаем, что при таком варианте будет возможность в одном опыте получить сразу несколько результатов. Однако, поставив 20 опытов с использованием различных конструкций уплотнения в затворной части, мы убедились, что фторопластовая пленка в условиях эксперимента газопрони-

цаема, не позволяет герметизировать реакционный объем и, особенно удерживать кислород, необходимый для создания окислительно-восстановительного потенциала.

В дальнейшем от этого варианта мы отказались и все опыты проводили в индивидуальных стальных автоклавах с контактной фторопластовой футеровкой объемом порядка 150 см^3 . Автоклавы помещали в качающуюся печь, специально изготовленную для изучения растворимости. Изотермичность поля внутри печи обеспечивалась, помимо теплоизоляции, специальной намоткой нагревателя, дополнительным медным кожухом, вставленным внутрь печи для выравнивания температуры по всей ее длине. Раствор щелочи необходимой концентрации готовили весовым способом, а плотность контролировали пикнометром. Количество залитой в автоклав жидкости (гидроксида натрия и пероксида водорода) определяли по массе с точностью до третьего десятичного знака. Молярные количества загружаемых веществ рассчитывали по формулам:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{P_{\text{NaOH}} c}{40 \times 100},$$

где m_{NaOH} — количество NaOH, моль; P_{NaOH} — масса водного раствора NaOH, г; c — концентрация водного раствора NaOH, %; 40 — молекулярная масса NaOH, и

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 30}{34 \times 100} = 0,008 P_{\text{H}_2\text{O}_2},$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ — масса водного раствора H_2O_2 , г; $P_{\text{H}_2\text{O}_2}$ — количество H_2O_2 , моль; 34 — молекулярная масса H_2O_2 .

В качестве растворяемого вещества использовали булы кремниевого силленита, полученные расплавным методом. Образцы выпиливались в виде кубиков размером $\sim 3 \times 3 \times 3$ мм. До и после опыта образцы взвешивались на аналитических весах с точностью до 4-го десятичного знака. По разности масс определялась потеря массы образца. Загруженный автоклав помещали в качающуюся печь. Заданная температура выдерживалась с точностью $\pm 3^\circ$. Время установления равновесия определяли по предварительно снятым кинетическим кривым, которые позволили считать, что при температуре 250° для установления равновесия достаточно 40 ч. При более высоких температурах равновесие наступало быстрее. Для увеличения надежности результатов средняя продолжительность выдержки при режимной температуре увеличивалась до 80–120 ч. Закалку сосуда проводили в проточной воде в течение 3–5 мин. Затем автоклав вскрывали, вынимали образцы, тщательно отмывали их от закалочной фазы, просушивали и взвешивали на аналитических весах с точностью до 4-го десятичного знака. Закалочная фаза представляла собой тонкодисперсный порошок, легко смываемый дистиллированной водой. Рентгеновскими анализами контролировали отсутствие второй твердой фазы. Результаты опытов, в которых растворимость имела конгруэнтный характер, нанесены на графики (рис. 22 и 23). Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие заключения.

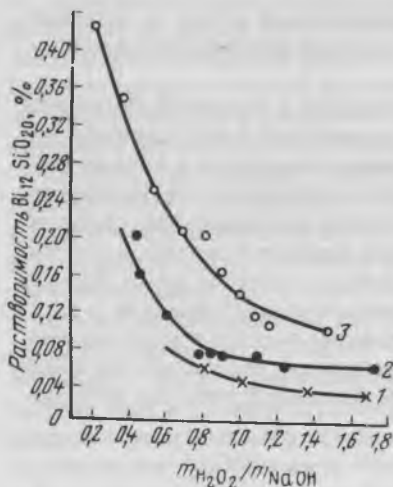


Рис. 22. Зависимость растворимости $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ от мольных соотношений H_2O_2 и NaOH при различных температурах: 1 – 250 °С, 2 – 280 °С, 3 – 300 °С

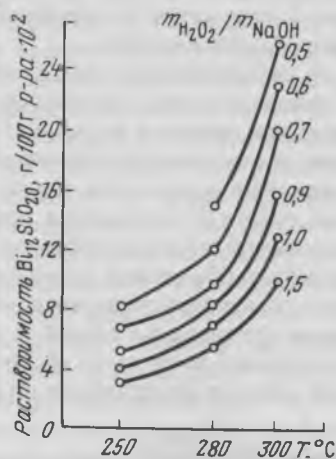


Рис. 23. Зависимость растворимости $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ от температуры для линий с постоянными мольными соотношениями H_2O_2 и NaOH

Независимо от мольных соотношений $m_{\text{H}_2\text{O}_2}/m_{\text{NaOH}}$ растворение кремниевого силленита сопровождается восстановлением металлического висмута, ести термодинамические параметры системы соответствуют равновесию жидкость – пар – твердое состояние.

При гомогенных условиях характер растворимости, а также абсолютная величина растворимости кремниевого силленита в первую очередь зависят от соотношения $m_{\text{H}_2\text{O}_2}/m_{\text{NaOH}}$ и температуры. При этом увеличение содержания пероксида водорода при прочих равных условиях снижает общую растворимость силленита. Температурный коэффициент растворимости при исследованных параметрах имеет положительный знак, а его абсолютное значение также зависит от мольных соотношений пероксида водорода и гидроксида натрия.

Установить влияние давления в системе на растворимость силленита не удалось, поскольку невозможно варьировать в качестве переменного только значением P , в силу взаимосвязанности этой величины с другими, более существенными параметрами – температурой и отношением $m_{\text{H}_2\text{O}_2}/m_{\text{NaOH}}$. Исходя из установленных особенностей растворимости кремниевого силленита, при разработке методики его получения гидротермальным методом температурного перепада можно дать ряд рекомендаций.

1. Во избежание разложения кремниевого силленита выращивание его следует вести при параметрах, обеспечивающих гомогенность водного

раствора, а ввод сосудов в режим осуществлять таким образом, чтобы по возможности быстрее проходить газовой-жидкую область растворителя.

2. Управление пересыщением раствора, а следовательно, скоростью роста кристаллов и спонтанной кристаллизацией при определенной температуре в значительной мере может осуществляться за счет изменения мольных отношений пероксида водорода и гидроксида натрия. При этом увеличение содержания пероксида водорода при прочих равных условиях снижает общую растворимость кремниевого силленита.

3. Выращивание кремниевого силленита предпочтительнее вести при более высоких температурах, поскольку с ее ростом увеличивается общая растворимость, температурный коэффициент растворимости, а поле устойчивости $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ смещается в сторону меньших значений $m_{\text{H}_2\text{O}_2}/m_{\text{NaOH}}$.

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ВЫРАЩИВАНИЯ КВАРЦА

Одна из основных задач, возникающих при разработке автоматизированных систем управления технологическим процессом (АСУ ТП), — необходимость построения адекватной математической модели объекта управления. Структура и точность математической модели, кроме того, во многом определяют постановку и решение задачи разработки алгоритма управления и, следовательно, эффективность АСУ ТП.

Исследования показали, что процесс выращивания кварца гидротермальным методом как объект управления характеризуется многофакторностью, значительным запаздыванием по каналу управления, изменением характеристик в течение технологического цикла, значительным уровнем помех и отсутствием полной теоретической модели роста кристаллов. Отмеченные особенности технологического процесса как объекта управления, а также повышенные требования к точности систем регулирования и возможности использования ЭВМ в контуре управления предопределяли использование адаптивного подхода при синтезе системы управления, обеспечивающего получение последовательного приближения математической модели без составления корреляционной матрицы [28].

Математическая постановка и метод решения задачи предварительной идентификации рассмотрены в работе. Для зависимости между переменными y (выход объекта) и x (вход объекта) в виде

$$F\{y(t + \tau), y(t + \tau), \bar{a}\} = f\{x(t)\} \quad (3)$$

и находя значения коэффициентов \bar{a} из организованных определенным образом экспериментов, можно получить следующее соотношение:

$$T_{i+k+1} = \varphi(T_{i+k}, I_i, \bar{a}, \Delta t, E_i), \quad (4)$$

$$T = y_i + w, \quad I_i = x_i + w', \quad k = \frac{\tau}{\Delta t},$$

$$E_i = Q(w_{i+k}, w_{i+k+1}, w_i'), \quad \bar{a} = \{a_1, a_2, a_3\},$$

где T — температура автоклава; I — ток нагревателей; w, w' — ошибки измерения; Δt — интервал между замерами; τ — время запаздывания. Следует отметить, что Δt должна быть такой, чтобы обеспечить корреляцию между E_i .

При обработке результатов эксперимента, исходя из требования $E = \sum_{i=1}^n E_i \rightarrow \min$, получим

$$[\hat{\bar{a}}]^T = [D^T D]^{-1} D [\bar{\alpha}]^T,$$

где

$$D = \begin{bmatrix} \beta & \gamma & 1 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta_n & \gamma_n & 1 \end{bmatrix} \begin{cases} a_i = T_{i+k+1} - T_{i+k}; \\ \beta_i = \frac{T_{i+k+1} + T_{i+k}}{2}; \\ \gamma_i = I_i \Delta t; \end{cases}$$

$$i = \{1, 2, \dots, n\};$$

Здесь n — число замеров.

При разработке алгоритма управления фаза "ввода сосуда в режим" разбивалась на три этапа. Границы между I и II этапами, а также II и III объясняются резким изменением термодинамических условий в автоклаве при его разогреве и определяются температурами перехода и могут колебаться в одну и другую сторону. В связи с этим формула (3) для каждого из трех этапов фазы "ввода" и собственно фазы выращивания будет иметь свой конкретный вид для каждой из зон автоклава. Значения коэффициентов \bar{a} в формуле (4) для верхней и нижней зоны автоклава на каждом из этапов будут различными. На рис. 24 приведена блок-схема управления автоклавом для выращивания монокристаллов. В блоке 1 формируется исходная информация о процессе в виде матрицы значений силы тока и температуры. В блоке 2 находятся математические модели M_1, M_2, M_3, M_4 каждого из этапов, а в блоке 3 происходит выбор математической модели. В зависимости от значений температуры камеры роста автоклава выбирается модель для управления процессом, что условно изображено в виде переключателя "П".

С помощью алгоритма управления блока 4 определяются значения управляющих воздействий b , реализуемых затем на объекте. Для коррекции параметров моделей (блок 5) и используется рекуррентный алгоритм:

$$\hat{a}_i + \eta = a_i + \gamma \left(\frac{\partial Q_{n+1}}{\partial \bar{a}} \right); \quad (5)$$

$$Q = y(t) - \hat{y}(t) \rightarrow \min, \quad (6)$$

где $\hat{a}_i + 1$ — значение оценок параметров моделей на $(i+1)$ шаге их коррекции; γ — весовой коэффициент, значение которого выбирается в зави-

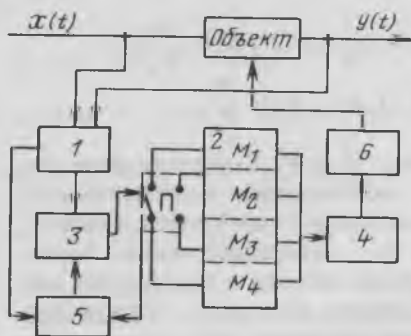


Рис. 24. Блок-схема управления автоклавом для выращивания монокристаллов кварца

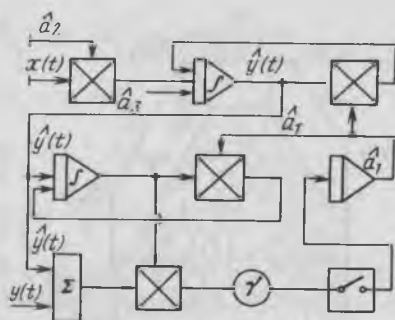


Рис. 25. Структурная схема математической модели коррекции коэффициентов кварца

симости от скорости нестационарности процесса; $y(t)$ – выход объекта управления; $\hat{y}(t)$ – выход модели.

Схема коррекции коэффициентов \hat{a} формулы (4) по рекуррентному алгоритму (5), (6) моделировалась на аналоговой машине МН-7 (рис. 25).

РАСЧЕТ ПРИВЕДЕННОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ РОСТА И ОБЪЕМА КРИСТАЛЛА КВАРЦА

В промышленном производстве выращивание кварца, в основном, ведется на затравочные пластины z-среза с иррациональными гранями, образованными плоскостями X.

Форма кристаллов, а следовательно, и их масса во многом определяются формой исходных затравочных пластин, а также соотношением скоростей роста различных граней. Поэтому знание величин поверхностей роста и объема кристаллов кварца имеет большое практическое значение.

Ранее [12] были изучены изменения поверхности роста и объема кристаллов при выращивании на затравочные пластины с естественными гранями (гексагональными призмами). В данной работе рассмотрены изменения поверхностей роста и объема кристаллов для тех случаев, когда формирование последних происходит на затравочные пластины, имеющие иррациональные грани (рис. 26).

Исследовались кристаллы кварца, рост которых осуществляется гранями z, r и R без учета роста граней, образованных плоскостями X.

Расчет поверхности роста. Поверхность роста S рассчитывалась по уравнению

$$S = S_0 - [R \sum_{i=1}^3 S_R + r \sum_{i=1}^3 S_r], \quad (7)$$

где S_0 – величина площади затравочной пластины; S_R и S_r – величины площади проекции грани положительного и отрицательного ромбэдров.

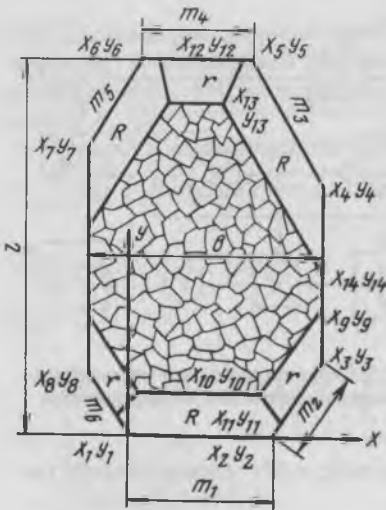


Рис. 26. Кристалл кварца, выращенный на затравочной пластине Z-среза с иррациональными гранями, образованными плоскостями X

ными уравнение (7) примет вид

$$S = S_0 - [R/S_R + \sum_{i=1}^2 S_{Rx}] + r(S_r + \sum_{i=1}^2 S_{rx}), \quad (8)$$

где S_{Rx} и S_{rx} — проекции поверхностей роста положительного и отрицательного ромбоэдров, смежных с иррациональной гранью X, на плоскость z.

Таким образом, для определения полной растущей поверхности кристалла на одну сторону от затравочной пластины необходимо знать следующие величины: а) величину площади затравочной пластины; б) величины проекций поверхностей роста ромбоэдров на затравочную пластину; в) отношение скоростей роста граней ромбоэдров к грани базиса.

Величина площади затравочной пластины z-среза с гранями X может быть определена [12] из уравнения

$$S = \left[\begin{vmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x_2 & y_2 \\ x_3 & y_3 \end{vmatrix} + \dots + \begin{vmatrix} x_8 & y_8 \\ x_1 & y_1 \end{vmatrix} \right].$$

Из рис. 26 следует, что координаты x и y будут равны:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0, & y_1 &= y_2 = 0, \\ x_2 &= m_1, & y_3 &= \frac{\sqrt{3}}{2} m_2, \end{aligned}$$

$$R = 1 - \lambda_R = 1 - 1,625 \frac{W_R}{W_z};$$

$$r = 1 - \lambda_r = 1 - 1,625 \frac{W_r}{W_z},$$

где W_R , W_r и W_z — скорости роста граней соответственно положительного, отрицательного ромбоэдров и базиса; λ_R и λ_r — отношения высоты нарощенной части призмы в направлении оси z к толщине нарощенного слоя кристалла соответственно для положительного и отрицательного ромбоэдров.

В уравнении (7) значения проекции поверхностей роста ромбоэдров S_R и S_r неодинаковы. Так, изменения поверхности роста в зависимости от толщины нарощенного слоя положительного или отрицательного ромбоэдров, сопряженных и не сопряженных с иррациональной гранью X, будут неодинаковы. Для случая роста на затравочную пластину с иррациональными гра-

$$\begin{aligned}
 x_3 = x_4 &= m_1 + \frac{1}{2}m_2, & y_4 &= l - \frac{\sqrt{3}}{2}m_3, \\
 x_5 &= m_1 + \frac{1}{2}(m_2 - m_3), & y_5 = y_6 &= l, \\
 x_6 &= m_1 - m_4 + \frac{1}{2}(m_2 - m_3), & y_7 &= l - \frac{\sqrt{3}}{2}m_5, \\
 x_7 = x_8 &= -\frac{1}{2}m_6, & y_8 &= \frac{\sqrt{3}}{2}m_6.
 \end{aligned}$$

Учитывая, что $b = m_1 + \frac{1}{2}(m_2 + m_6) = m_4 + \frac{1}{2}(m_3 + m_5)$, после подстановки значений координат в детерминанты получим уравнение, определяющее величину площади затравочной пластины в зависимости от ее размеров:

$$S_0 = lb - \frac{\sqrt{3}}{8}(m_2^2 + m_3^2 + m_5^2 + m_6^2)$$

(l, b, m_2, m_3, m_5 и m_6 показаны на рис. 26).

Величины проекций площадей на затравочную пластину положительно-го S_R и отрицательного S_r ромбоэдров граней призм m_1 и m_4 могут быть определены [12] из уравнений

$$S_R = 0,78Rm_1z - 0,351(2r^2 - R^2)z^2, \quad (9)$$

$$0 \leq z \leq \frac{m_1}{0,9(2r - R)},$$

$$S_r = 0,78rm_4z - 0,351r(4R - 3r)z^2, \quad (10)$$

$$0 \leq z \leq \frac{m_4}{0,9(2R - r)},$$

где m_1 — размер ребра грани призмы затравочной пластины, от которой формируется положительный ромбоэдр; m_4 — то же, от которой формируется отрицательный ромбоэдр.

Величина проекции площади на затравочную пластину положительного S_{Rx} ромбоэдра, сопряженного через ребро с гранью призмы m_3 или m_5 , определяется уравнением

$$S_{Rx} = \frac{1}{2} \left[\left| \begin{array}{cc} x_{14}y_{14} & \\ x_4y_4 & \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} x_4y_4 & \\ x_5y_5 & \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} x_5y_5 & \\ x_{12}y_{12} & \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} x_{12}y_{12} & \\ x_{13}y_{13} & \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} x_{13}y_{13} & \\ x_{14}y_{14} & \end{array} \right| \right]$$

Значения координат x и y будут следующими (см. рис. 26):

$$\begin{aligned}
 x_{14} = x_4 &= m_1 + \frac{1}{2}m_2, & y_{14} &= l - \frac{\sqrt{3}}{2}m_3 - \sqrt{3}b, \\
 x_5 &= m_1 + \frac{1}{2}(m_2 - m_3), & y_4 &= l - \frac{\sqrt{3}}{2}m_3, \\
 x_{12} &= m_1 + \frac{1}{2}(m_2 - m_3) - (b - a), & y_5 = y_{12} &= l, \\
 x_{13} &= m_1 + \frac{1}{2}(m_2 - m_3) - b, & y_{13} &= l - \frac{\sqrt{3}}{2}a.
 \end{aligned}$$

Подставив значения координат в детерминанты с учетом, что $a = 0,9 r z$ и $b = 0,9 R z$, получим

$$S_{Rx} = 0,78 R m (2i + 1) z + 0,351 (2R^2 - r^2) z^2, \quad (11)$$

$0 \leq z \leq z_{кр}$, где $i = 1, 2$.

Величина проекции площади отрицательного ромбоэдра, сопряженного с гранями m_2 и m_6 , на плоскость z определяется уравнением

$$S_{rx} = \frac{1}{2} \left[\left| \begin{array}{c} x_3 y_3 \\ x_9 y_9 \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} x_9 y_9 \\ x_{10} y_{10} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} x_{10} y_{10} \\ x_{11} y_{11} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} x_{11} y_{11} \\ x_3 y_3 \end{array} \right| \right]$$

Значения координат x и y будут следующими (см. рис. 26):

$$\begin{aligned} x_3 = x_9 = m_1 + \frac{1}{2} m_2, & \quad y_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} m_2, \\ x_{10} = m_1 + \frac{1}{2} (b - a), & \quad y_9 = \frac{\sqrt{3}}{2} m_2 + \sqrt{3} a, \\ x_{11} = m_1 + \frac{1}{2} (b - a), & \quad y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2} b, \\ & \quad y_{11} = \frac{\sqrt{3}}{2} (b - a). \end{aligned}$$

Подставив значения координат в детерминанты, получим

$$S_{rx} = 0,78 r m (4i - 2) z - 0,351 r (2R - 3r) z^2, \quad (12)$$

$0 \leq z \leq z_{кр}$,

где $i = 1, 2$.

Подставив значения проекций ромбоэдров из уравнений (9), (10), (11) и (12) в уравнение (8), получим изменение приведенной к базису поверхности роста кристалла кварца в процессе его перекристаллизации:

$$S = S_0 + Bz + A z^2, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} S_0 &= lb - \frac{\sqrt{3}}{8} (m_2^2 + m_3^2 + m_5^2 + m_6^2), \\ B &= -0,78 (R^2 \cdot \sum_{i=1}^3 m (2i - 1) + r^2 \sum_{i=1}^3 m_{2i}), \\ A &= -0,35 (5R^3 - 12Rr^2 + 9r^3), \end{aligned} \quad (14)$$

$0 \leq z \leq z_{кр}$,

$i = 1, 2, 3$.

В процессе роста кристалла могут наступить такие условия, когда при определенной величине z (толщины кристаллов) ребро, образованное гранями базиса и ромбоэдра, будет равно нулю. Величину выросшей части кристалла z при этих условиях назовем критической $z_{кр}$. Для отрицательного ромбоэдра, сопряженного с m_4 , критические условия наступают при величине $z_{кр1} = \frac{m_4}{0,9(2R-r)}$, для положительного ромбоэдра — при $z_{кр2} = \frac{m_1}{0,9(2r-R)}$. Характер изменения величины поверхности роста при закритическом значении z будет иной, чем определяется уравнением (13). Например, при $z > \frac{m_4}{0,9(2R-r)}$ и $z < \frac{m_1}{0,9(2r-R)}$ уравнение (13) будет иметь вид

$$S = S_0 + Bz + Az^2 + 0,351(2R-r)^3 \left(z - \frac{m_4}{0,9(2R-r)}\right)^2 k_1,$$

где $k_1 = 0$ при $z - \frac{m_4}{0,9(2R-r)} \leq 0$, $k_1 = 1$ при $z - \frac{m_4}{0,9(2R-r)} > 0$.

При $z > \frac{m_4}{0,9(2R-r)}$ и $z > \frac{m_1}{0,9(2r-R)}$ уравнение (13) будет иметь вид

$$S = S_0 + Bz + Az^2 + 0,351(2R-r)^3 \left(z - \frac{m_4}{0,9(2R-r)}\right)^2 k_1 + 0,351(2r-R)^3 \left(z - \frac{m_1}{0,9(2r-R)}\right)^2 k_4,$$

где $k_4 = 0$ при $z - \frac{m_1}{0,9(2r-R)} \leq 0$, $k_4 = 1$ при $z - \frac{m_1}{0,9(2r-R)} > 0$.

Всего критических значений до полного вырождения базиса тринадцать. Обозначим все члены с критическим значением D_S .

$$D_S = a \sum_{k_i=0}^{13} f(R, r)^3 (z - z_{кр})^2 k_i = 0,351 [(2R-r)^3 [(z - \frac{m_4}{0,9(2R-r)})^2 k_1 + (z - \frac{\frac{1}{\sqrt{3}}l + \frac{1}{2}(m_2 - m_3)}{0,9(2R-r)})^2 k_2 + (z - \frac{\frac{1}{\sqrt{3}}l + \frac{1}{2}(m_6 - m_5)}{0,9(2R-r)})^2 k_3] + (2r-R)^3 (z - \frac{m_1}{0,9(2r-R)})^2 k_4 + (R-r)^3 [(z - \frac{m_2}{0,9(R-r)})^2 k_5 + (z - \frac{m_6}{0,9(R-r)})^2 k_6] - 4(R-r)^3 [(z - \frac{m_4}{0,9 \cdot 2(R-r)})^2 k_7 + (z - \frac{\frac{1}{\sqrt{3}}l + \frac{1}{2}(m_2 - m_3)}{0,9 \cdot 2(R-r)})^2 k_8 + (z - \frac{\frac{1}{\sqrt{3}}l + \frac{1}{2}(m_6 - m_5)}{0,9 \cdot 2(R-r)})^2 k_9] + \frac{1}{2}(R+r)^3 [(z -$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\frac{1}{\sqrt{3}}l - \frac{1}{2}(m_2 + m_3)}{0,9(R-r)} \Big)^2 k_{10} + \left(z - \frac{\frac{1}{\sqrt{3}}l - \frac{1}{2}(m_5 + m_6)}{0,9(R+r)} \right)^2 k_{11} \Big] + \\
& + \frac{1}{2}(R-r)^3 \left[\left(z - \frac{\frac{1}{\sqrt{3}}l - \frac{1}{2}(m_2 + m_3)}{0,9(R-r)} \right)^2 k_{12} + \right. \\
& \left. + \left(z - \frac{\frac{1}{\sqrt{3}}l - \frac{1}{2}(m_5 + m_6)}{0,9(R-r)} \right)^2 k_{13} \right] \Big], \quad (15)
\end{aligned}$$

где $k_i = 0$ при $z - z_{\text{кр}} \leq 0$, $k_i = 1$ при $z - z_{\text{кр}} > 0$.

При дальнейшем росте кристалла наступает вырождение его базисной поверхности в точку или в линию в зависимости от конфигурации затравочной пластины. Минимальное критическое значение определяет величину толщины кристалла и характер его вырождения (точка или линия). При условии минимального предела вырождение базиса в точку будет

$$z_b = \frac{\frac{2}{\sqrt{3}}l + b - \frac{1}{2}(m_3 + m_5)}{0,9 \cdot 3 \cdot K} \quad \text{или} \quad z_b = \frac{\frac{2}{\sqrt{3}}l + b - \frac{1}{2}(m_2 + m_6)}{0,9 \cdot 3 \cdot r}$$

$$\begin{aligned}
& \text{Вырождение базиса в линию} \quad z_b = \frac{\frac{2}{\sqrt{3}}l}{0,9(R+r)} \quad \text{или} \\
& z_b = \frac{\frac{1}{\sqrt{3}}l + b - \frac{1}{2}(m_2 + m_5)}{0,9(R+r)}, \quad \text{или} \quad z_b = \frac{\frac{1}{\sqrt{3}}l + b - \frac{1}{2}(m_3 + m_6)}{0,9(R+r)}.
\end{aligned}$$

Таким образом, уравнение, описывающее приведенную к базису величину площади поверхности роста кристалла на одну сторону от затравочной пластины до вырождения базиса, можно представить в виде

$$S = S_0 + Bz + Az^2 + D_S; \quad 0 \leq z \leq z_b, \min$$

где значения коэффициентов определены уравнениями (14) и (15).

Обозначим отношение величины площади поверхности роста к площади затравочной пластины через K_S . Тогда $S = S_0 K_S$, где

$$K_S = 1 + \frac{Bz}{S_0} + \frac{Az^2}{S_0} + \frac{D_S}{S_0}.$$

Расчет объема кристалла. Объем наросшей части кристалла кварца с иррациональными гранями X можно представить в виде

$$\begin{aligned}
V = \int_0^z S dz = S_0 \int_0^z dz + B \int_0^z z dz + A \int_0^z z^2 dz + \int_0^z D_S dz = S_0 z + \frac{1}{2} B z^2 + \\
+ \frac{1}{3} A z^3 + \int_{z_{\text{кр},i}}^z D_S dz = 0,351 [(2R-r)^3 \int_{z_{\text{кр},i}}^z (z - z_{\text{кр},i})^2 dz + \dots +
\end{aligned}$$

$$+ f(R, r)^3 \int_{z_{кр.к}}^z (z - z_{кр.к})^2 dz = 0,117 [(2R - r)^3 (z - z_{кр.л})^3 k_1 + \dots +$$

$$+ f(R, r)^3 (z - z_{кр.к})^3 K_K = D_V. \quad (16)$$

Тогда объем наросшей части кристалла в окончательном виде можно представить следующим образом:

$$V = S_0 z + \frac{1}{2} B z^2 + \frac{1}{3} A z^3 + D_V.$$

Если назовем отношение объема наросшей части кристалла к объему призмы, в основании которой находится затравочная пластина, коэффициентом объема K_V , тогда

$$V_0 = S_0 z K_V,$$

где

$$K_V = 1 + \frac{Bz}{2S_0} + \frac{Az^2}{3S_0} + \frac{D_V}{S_0 z}.$$

В качестве примера на рис. 27 рассмотрены изменения коэффициента поверхности роста K_S в зависимости от величины наросшего слоя при отношениях $l/b = 2\sqrt{3}$ и скоростей роста $W_R/W_z = 0,154$, $W_r/W_z = 0,50$. При одном и том же отношении длины затравки к ширине коэффициент поверхности роста, как правило, неодинаков. Обычно это различие колеблет-

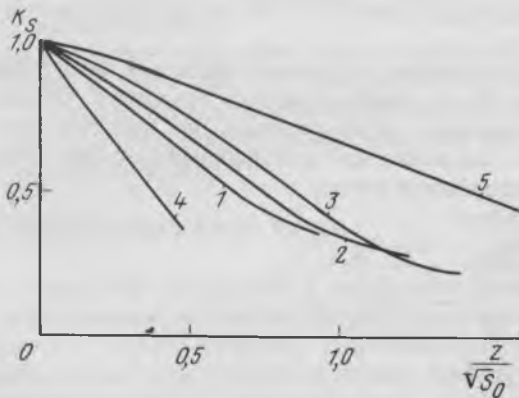


Рис. 27. Изменение коэффициента поверхности роста при выращивании кристалла на затравочную пластину:

1 - $l/b = 2\sqrt{3}$, $m_1 = m_4 = 0$, $m_2 = m_3 = m_5 = m_6 = m = b$; 2 - $l/b = 2\sqrt{3}$, $m_1 = m = \frac{1}{2} b$; 3 - $l/b = 2\sqrt{3}$, $m_1 = m_4 = b$, $m_2 = m_3 = m_5 = m_6 = 0$; 4 - $l/b = \frac{\sqrt{3}}{8}$, $m_1 = m_4 = b$, $m_2 = m_3 = m_5 = m_6 = 0$; 5 - $l/b = 8\sqrt{3}$, $m_1 = m_4 = b$, $m_2 = m_3 = m_5 = m_6 = 0$.

ся в пределах 12–13 % (кривые 1, 2, 3), а для затравочных пластин прямоугольной формы с отношением l к b более чем $2\sqrt{3}$ изменение коэффициента поверхности роста может достигать 50–60 % (кривые 4, 5). На рис. 27 кривая 1 показывает изменение коэффициента поверхности роста кристалла кварца, выращенного на затравочной пластине ромбоэдрической формы.

Уравнение для определения поверхности роста кристалла кварца получило довольно громоздким. Рассмотрим его линейную часть $S_{л} = S_0 + Bz$ и определим при этом погрешность δ :

$$\delta = \frac{S - S_{л}}{S} 100.$$

Погрешность при расчете по линейной части уравнения зависит от формы и размеров затравочной пластины и от величин наросших слоев базиса и ромбоэдров.

При принятых выше соотношениях W_R/W_z и W_r/W_z толщина кристаллов $z/\sqrt{S_0}$, погрешность при расчете которых по линейной части уравнения не будет превышать 3 %, находится в пределах для различных затравочных пластин (см. рис. 27). Так, $z/\sqrt{S_0}$ для затравочных пластин 2, 3 и 5 около 0,28; для 1 около 0,715; для 2,4 около 0,430. При минимальных размерах S_0 , удовлетворяющих ТУ 41-01-288-77, величины z будут приблизительно равны (в мм): для затравок, определяемых кривой 1 – 80, 2 – 35, 3 – 36, 4 – 65, 5 – 73, что в значительной мере превышает необходимые толщины кристаллов (толщина кристаллов по ТУ находится в пределах 15–25 мм). Следовательно, для кристаллов, соответствующих ТУ 41-01-288-77, при расчете по линейной части уравнения поверхностей роста погрешность будет менее 3 %, что вполне допустимо в промышленном производстве.

Рассмотрим погрешность отклонений линейной части уравнения коэффициента объема K_V от параболического уравнения. Отклонение может быть и положительным, и отрицательным. Для практических целей важно знать, будут ли отклонения при коэффициенте объема больше, чем при коэффициенте поверхности роста.

Можно представить

$$\frac{\delta_V - \delta_S}{\delta_V} = \frac{\frac{K_V - K_{V,л}}{K_V} - \frac{K_S - K_{S,л}}{K_S}}{\frac{K_V - K_{V,л}}{K_V}}$$

где левая часть уравнения – относительные отклонения линейных частей уравнений K_S и K_V от параболического уравнения независимо от того, каковы будут эти отклонения – положительны или отрицательны (но вместе δ_V и δ_S всегда одного знака, что очевидно из уравнений). Если левый член уравнения будет положителен, то $\delta_V > \delta_S$, если отрицательный, то $\delta_V < \delta_S$.

Таким образом, если правая часть уравнения укажет нам знак, можно ответить, где больше отклонение — при $K_{S_{\text{л}}}$ или $K_{V_{\text{л}}}$.

Можно представить как очевидное

$$K_S = K_{S_{\text{л}}} + \frac{Az^2}{S_0} \zeta_S; \quad K_V = K_{V_{\text{л}}} + \frac{1}{3} \frac{Az^2}{S_0} \zeta_V;$$

$$K_{S_{\text{л}}} < K_{V_{\text{л}}}; \quad \left| \frac{Az^2}{S_0} \zeta_S \right| > \left| \frac{Az^2}{3S_0} \zeta_V \right|$$

$$(K_V, K_{V_{\text{л}}}, K_S, K_{S_{\text{л}}}, \text{ и } S_0 \text{ всегда положительны; } \zeta_S = (1 + \frac{D_S}{A}), \zeta_V = (1 + \frac{D_V}{A}), \text{ тогда}$$

$$\frac{\delta_V - \delta_S}{\delta_V} = \frac{3K_V S_0}{Az^2 \zeta_V} \left[\frac{1}{1 + \frac{3K_V S_0}{Az^2 \zeta}} - \frac{1}{1 + \frac{K_S S_0}{Az^2 \zeta_S}} \right]$$

При положительном значении $Az^2 \zeta^V$ отрицательный член правой части уравнения по абсолютной величине будет больше. Следовательно, абсолютная величина отклонения будет отрицательной или $(\delta_V - \delta_S) / \delta_V < 0$.

При отрицательном значении $Az^2 \zeta$ положительный член правой части уравнения будет больше, но отрицательный множитель перед скобкой указывает, что уравнение принимает также отрицательное значение. Следовательно, $\delta_V < \delta_S$.

Таким образом, при расчете по линейной части коэффициента объема отклонение от его истинного значения будет меньше, чем при расчете коэффициента поверхности роста.

Полученные уравнения позволяют определять поверхность роста, приведенную к базису и объем кристалла при его росте на затравочную пластину z-среза. Показано, что для практических целей достаточно использовать только линейные части этих уравнений, при этом максимальная ошибка в расчете составит не более 3 %.

АППАРАТЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Возможность проведения поисковых и экспериментальных исследований в области гидротермального синтеза, разработка и успешное внедрение в промышленность технологических процессов получения минералов в значительной степени определяются наличием и техническими характеристиками соответствующего оборудования, в первую очередь сосудов высокого давления и температуры. На основе выполненных во ВНИИСИМСе в шестидесятые и начале семидесятых годов исследований сконструированы крупногабаритные промышленные сосуды вместимостью в несколько тысяч литров, рассчитанные на давление до 120 МПа и температуру до 400 °С. Это позволило успешно решать проблемы гидротермального синтеза кварца и его разновидностей, в частности амethysta

[34]. Проведены комплексные исследования по разработке методик расчета и конструирования, их экспериментальной проверке на специальных опытных образцах и моделях, по выбору марок сталей, отработке технологии изготовления сосудов и т. п. Таким образом, можно считать принципиально решенной задачу создания промышленных сосудов гидротермального синтеза при давлении до 100–150 МПа и температуре до 400–450 °С.

В последние годы исследования по разработке новых технологических процессов гидротермального синтеза выдвинули в качестве одной из актуальных задач создание лабораторных, опытно-промышленных и промышленных аппаратов синтеза, работающих в условиях сильно агрессивных технологических сред (кислых, фторидных и др.) и при температурах (500–700 °С), превышающих температуры ползучести и прочности обычных используемых для этих целей высокопрочных низко- и среднедегированных сталей.

Агрессивные среды. В технологических процессах, таких, как синтез кварца и аметиста во фторидных средах, кальцита в кислых и других средах, используют в качестве растворителя и переносчика кристаллического материала растворы, вызывающие при непосредственном контакте с материалом сосуда в термобарических условиях синтеза интенсивные коррозионные процессы. Характер коррозии различный: растворение и перекристаллизация металла, коррозионное растрескивание и др. Коррозионное взаимодействие, особенно в последнем случае, технологической среды с материалом сосуда недопустимо.

Существуют два пути антикоррозионной защиты аппаратов: исключение непосредственного контакта сосуда со средой (покрытие и футерование) и изменение характера их взаимодействия (ингибирование, электростатическая защита, пассивация и др.). Второй путь не получил в гидротермальном синтезе широкого распространения в основном из-за недостаточной изученности механизмов внутренних процессов в реакционной камере аппарата, а также из-за загрязнения примесями продуктов синтеза. Использование покрытий является нецелесообразным, так как возможно их отслаивание при высоких температурах, возникновение значительных трудностей при обеспечении герметичности в уплотнительных узлах и, главное, отсутствует надежный контроль проникновения среды через покрытие.

Наибольшее применение при работе с агрессивными средами получили аппараты с коррозионноустойчивыми футеровками. Во ВНИИСИМСе разработан ряд новых оригинальных технических решений, позволивших приступить к созданию, исследованию и внедрению в лабораторную и опытно-промышленную практику укрупненных аппаратов гидротермального синтеза с металлическими и термопластичными футеровками.

В настоящее время успешно эксплуатируются в технологических циклах синтеза кальцита опытно-промышленные аппараты с плавающими толстостенными футеровками из титанового сплава СТ-1, работающие по принципу внешней поддержки. По тому принципу создан опытно-промышленный аппарат с сосудом-вкладышем, футерованным медью, для выращивания кристаллов аметиста во фторидных средах. Последний тех-

нологический процесс становится наиболее целесообразным и эффективным в случае применения фторопластовых футеровок. Фторопласт как футеровочный материал, наряду с уникальной химической стойкостью при температурах до 260–280 °С, обладает целым рядом недостатков: очень большим коэффициентом теплового расширения, значительной релаксацией и ползучестью (явление псевдотекучести) [35]. Предложенные эффективные решения позволяют преодолевать недостатки материала при конструировании аппаратов, в том числе укрупненных с фторопластовыми футеровками. Так, на основе принципа малого внешнего объема был разработан и успешно прошел технические испытания опытно-промышленный аппарат с плавающей фторопластовой футеровкой вместимостью 100 л, предназначенный для выращивания аметиста во фторидных средах.

Наряду с несомненными достижениями в области создания такой аппаратуры, имеется ряд трудностей и нерешенных задач. Нуждаются, в частности, в отработке и совершенствовании устройства уплотнительных узлов (особенно нижнего) сосудов гидротермального синтеза с контактными термопластичными футеровками. Оптимальной конструкцией нижней части такой футеровки было бы днище, выполненное заодно с корпусом. Для лабораторных сосудов малой вместимости (менее 1 л) такое решение легко осуществимо при изготовлении футеровки из цельной (сплошной) заготовки. В укрупненной аппаратуре, когда в качестве заготовки для изготовления футеровки используются трубы, целесообразно применять сварку.

В случае использования плавающих футеровок значительные трудности возникают при получении необходимого температурного перепада между зонами растворения и кристаллизации. Наличие футеровки существенно усложняет характер распределения температур в аппарате (см. стр. 67). Кроме того, практически трудно ввести в плавающую футеровку технологический термодарный ввод, обеспечивающий достаточную надежность и герметичность.

С плавающими футеровками связана еще одна трудность, заключающаяся в том, что непредвиденная разгерметизация футеровки во время технологического цикла может быть обнаружена только после окончания цикла при вскрытии сосуда. Чтобы исключить это нежелательное обстоятельство, необходимо создать специальные устройства контроля герметичности футеровки, позволяющие фиксировать разгерметизацию футеровки в тот момент, когда она происходит.

Высокотемпературные сосуды. В настоящее время имеется принципиальная возможность осуществить ряд перспективных технологических процессов гидротермального выращивания новых видов минералов (асбест, изумруд, корунд, циркон и др.) при температурах от 500 до 700°. Для аппаратурного обеспечения этих процессов необходимо решить сложные задачи. Прежде всего, необходим соответствующий жаропрочный материал, обладающий при рабочих температурах достаточными прочностью, пластичностью и ресурсом работы. Опыт проектирования и эксплуатации сосудов гидротермального синтеза показывает, что в качестве предварительной оценки при выборе материала допустимыми значениями

уровня этих характеристик можно принять следующие: предел длительной прочности при рабочей температуре в течение 10 000 – 25 000 ч. $\sigma_d^T \geq 300\text{--}400$ МПа, относительное сужение при рабочей температуре $\psi \geq 20\text{--}30\%$.

При температурах 450 – 550° целесообразно использовать жаропрочные стали. Так, во ВНИИСИМСе в течение длительного времени успешно эксплуатируются сосуды вместимостью 24 л из стали ЭИ-961Ш на рабочую температуру 500°. Расчетный предел длительной прочности этой стали при рабочей температуре за 25 000 ч составляет около 300 МПа.

При более высоких температурах, по-видимому, наиболее приемлемы жаропрочные сплавы на никелевой основе. В результате сопоставления свойств материалов с условиями и требованиями их эксплуатации в высокотемпературных сосудах гидротермального синтеза были выбраны следующие марки жаропрочных сплавов: ЭИ-698, ЭИ-867, ЭП-220, ЭП-455А. Второй и третий сплавы обладают наиболее высокими показателями жаропрочности, четвертый сплав показал наибольшую длительность работы до разрушения [30]. Все сплавы, кроме первого, выпускаются в виде прутков диаметром до 100–120 мм.

Из деформированного сплава ЭИ-698ВД (работы с другими сплавами находятся в стадии поисковых исследований) были изготовлены опытные лабораторные сосуды малой вместимости для работы при температуре до 650°. При начальной эксплуатации этих сосудов на их внутренней поверхности образовались трещины, приведшие к разгерметизации сосудов. Исследование характера трещин показало, что их возникновение объясняется воздействием технологической среды (KF, F). Коррозионное растрескивание сплава ЭИ-698 обусловлено структурными особенностями, общими для большинства жаропрочных сплавов. Поэтому при применении жаропрочных сплавов должна быть обеспечена противокоррозионная защита сосудов гидротермального синтеза.

Другой особенностью создания высокотемпературных сосудов синтеза является необходимость одновременного повышения температуры и рабочего давления. Это связано с тем, что нежелательно уменьшать плотность рабочего раствора. Так, при повышении температуры с 400 до 700°С необходимо увеличить рабочее давление от 100 до 250 МПа. Одновременный рост рабочей температуры и давления существенно усложняет конструирование таких сосудов. Аналитические исследования показали, что для сосудов с внутренним диаметром 30 мм и больше необходимы многослойные корпуса. В свою очередь, многослойная конструкция корпуса плохо согласуется с наружным обогревом. В этом случае целесообразно использовать метод переменной внешней поддержки.

При работе с укрупненной аппаратурой гидротермального синтеза в режиме повышенных температур целесообразно применять метод электрошлакового литья (ЭШЛ). В настоящее время специализированные машиностроительные заводы располагают кристаллизационным оборудованием, позволяющим получать ЭШЛ-слитки массой 100 т и более. Во ВНИИСИМСе разработан проект сосуда вместимостью 1400 л для работы при давлении 100 МПа и температуре стенки 500° из стали ЭИ-961Ш. Из-

готовление таких сосудов значительно ускорит промышленное производство искусственного асбеста.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ В АППАРАТЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Изучению процессов кристаллообразования, результативности проектирования и успешной эксплуатации аппаратов гидротермального синтеза минералов в значительной мере способствует знание распределения температур в реакционной камере. До настоящего времени отсутствуют экспериментальные данные о температурных полях технологической среды в реакционной камере аппаратов с плавающей футеровкой. Трудности обеспечения герметичности делают невозможным измерение температур на основе существующих систем и устройств термопарных вводов. Достаточно полное представление о температурных условиях процесса можно получить, зная фактическое распределение максимальных температур в различных точках реакционной полости.

Во ВНИИСИМСе разработан метод измерения максимальных температур внутри автоклавов с помощью проволочных спиральных термофиксаторов. На основе этого метода проведено исследование температурного поля в реакционной камере аппарата с плавающей фторопластовой футеровкой вместимостью 100 л для синтеза аметиста во фторидных средах.

Обработка результатов измерений термофиксаторами, размещенными в аппарате (рис. 28), позволяет выявить картину распределения температурного поля не только в полости футеровки, но и в пространстве между футеровкой и стенками сосуда (рис. 29). В зоне растворения температура по периферии на $3-6^{\circ}$ выше, в зоне кристаллизации на $4-15^{\circ}$ ниже, в зоне диафрагмы на $2-8^{\circ}$ выше, чем в центральной части. Полученные в эксперименте данные показывают, что между зонами растворения и кристаллизации имеется температурный перепад в $15-20^{\circ}$. Можно предположить, что конвекционные потоки в нижней части сосуда поднимаются преимущественно по периферии и в зоне диафрагмы смешиваются с нисходящими потоками. Повышение температуры в зоне диафрагмы происходит за счет горячих потоков, поднимающихся в зазоре между стенками корзины и футеровки. Основная часть наиболее нагретых потоков попадает в зону кристаллизации через центральную часть диафрагмы, поднимается вверх и, охлаждаясь, опускается по периферии контейнеров с затравками. Повышение температуры над контейнером может быть объяснено смешиванием опускающегося потока с горячим потоком, поднимающимся в пространстве между стенкой футеровки и контейнером. Возможные направления движения тепловых потоков показаны на рис. 28.

Было проведено четыре эксперимента. Картина температурного поля (см. рис. 29) построена по результатам последнего цикла. Данные, полученные в предыдущих экспериментах, выявили недостаточную величину осевого температурного перепада. В связи с этим была изменена конструкция корзины для шихты, введена диафрагма в полость между футеровкой и стенками сосуда, отделена камера в зоне донного нагревателя,

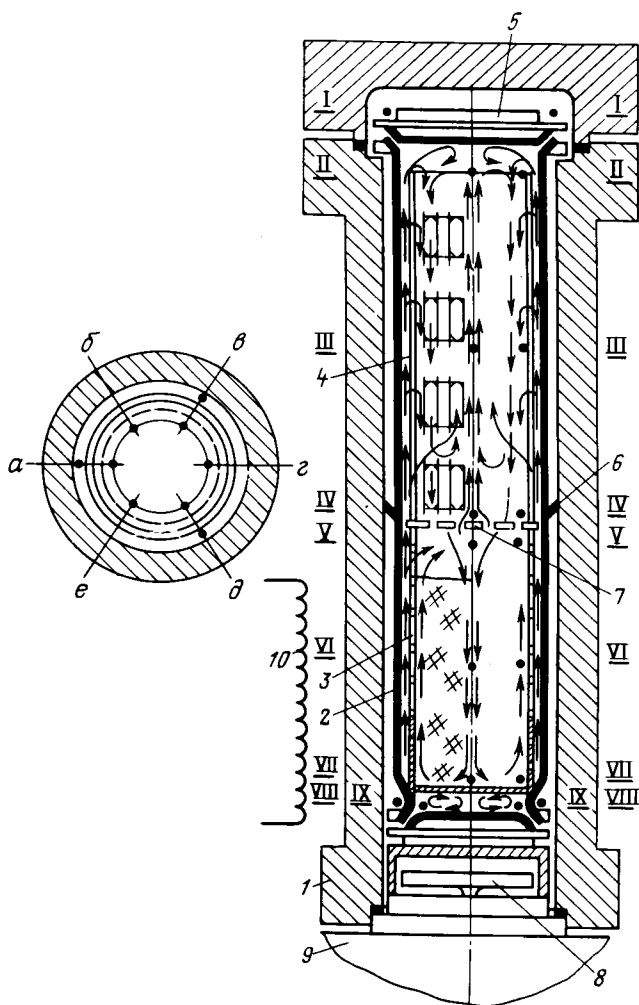


Рис. 28. Схема размещения термофиксаторов в аппарате гидротермального синтеза с фторопластовой плавающей футеровкой.

1 – корпус сосуда; 2 – фторопластовая футеровка; 3 – корзина с шихтой; 4 – контейнер с затравками; 5 – крышка футеровки; 6 – диафрагма между футеровкой и стенкой сосуда; 7 – диафрагма реакционной камеры; 8 – донный внутренний нагреватель; 9 – нижняя крышка; 10 – наружный нагреватель; I – I, II – II, ..., IX – IX – горизонтальные сечения, по которым устанавливали термофиксаторы; а – е – вертикальные оси, вдоль которых устанавливали термофиксаторы

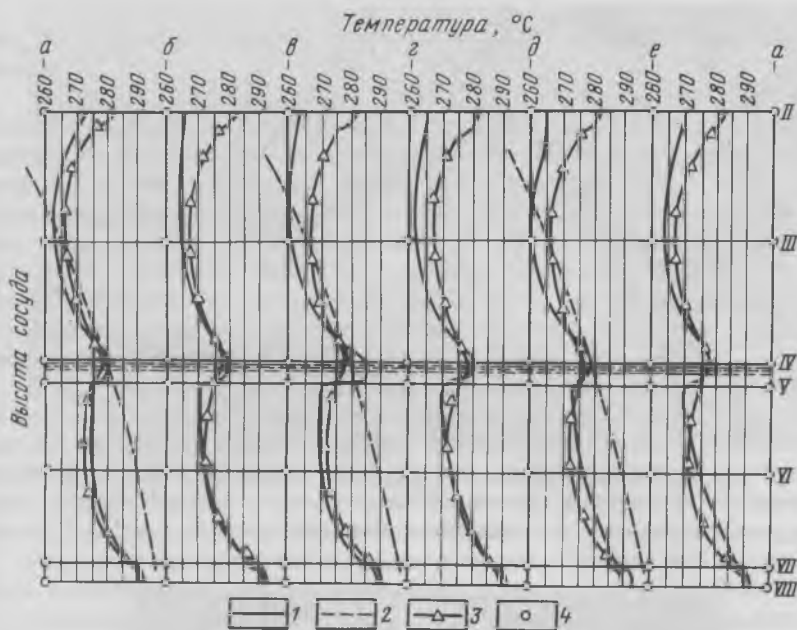


Рис. 29. Распределение максимальных температур по сечениям сосуда внутри реакционной полости:

1 — у внутренней стенки контейнера и корзины; 2 — в полости между футеровкой и стенкой сосуда; 3 — вдоль центральной оси аппарата; 4 — точки установки термодатчиков II — IX, а — е см. по рис. 28.

уточнены параметры технологического процесса, что позволило улучшить температурный режим зон растворения и кристаллизации реакционной камеры. Целесообразность конструктивных изменений подтвердилась при изучении изменения температурного поля в последующих циклах.

Экспериментальный материал показал, что картины теплового поля и потоков в реакционной камере аппарата имеют сложный характер, в частности, по-видимому, существует несколько зон теплообмена, на которые значительное влияние оказывают тепловые потоки вдоль стенок футеровки.

НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

При гидротермальном синтезе кристаллов автоклавное оборудование работает в условиях повышенных температур (до 500 °C) и в условиях воздействия высоких давлений (70–150 МПа). Если сочетания состава гидротермальной среды и материала автоклава подобраны удачно, на поверхности автоклава образуется защитная пленка железо-силикатного состава, препятствующая доступу технологической среды к поверхности металла

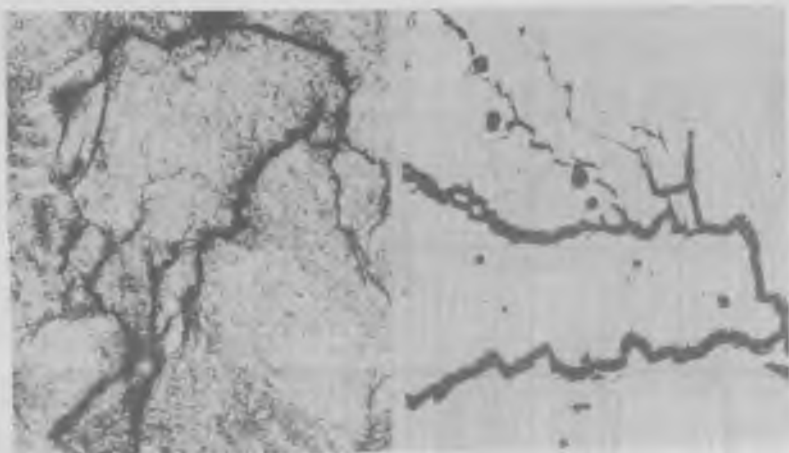


Рис. 30. Характер межкристаллитного разрушения перлитной стали – материала автоклава.

а – травленная поверхность; *б* – нетравленная поверхность



Рис. 31. Кольцо Одингга после коррозионных испытаний в гидротермальных растворах синтеза кварца

и частично предохраняющая автоклав от коррозионного воздействия среды. Так, при синтезе кварца из содовых и щелочных натриевых растворов на поверхности стальных автоклавов образуется акмитовая пленка

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, предположительно обладающая защитными свойствами.

Неудачное сочетание состава технологической среды, материала автоклава и параметров процесса может привести к коррозионному растрескиванию, обусловленному одновременным воздействием технологической среды и растягивающих напряжений. На рис. 30 приведены фотографии микрошлифов травленной и нетравленной поверхности перлитной стали, подвергшейся межкристаллитному разрушению в гидротермальных условиях. Подобный характер разрушений вызывает необходимость постановки специальных исследований по изучению коррозионной стойкости материала автоклава при термобарометрических параметрах гидротермального синтеза и воздействия технологического раствора.

Поскольку гидротермальный синтез проводится в замкнутом объеме и извлечь образцы в процессе эксперимента невозможно, требуется специальная проработка вопроса о выборе образцов для таких испытаний. При этом приходится учитывать следующее: а) создание напряженного состояния образца, близкого к реально наблюдаемому в автоклаве; б) возможность фиксации момента разрушения образцов.

Ниже дано описание наиболее характерных образцов для коррозионных испытаний. По способу нагружения различают два вида образцов для коррозионных испытаний: 1) с заданным напряжением; 2) с заданной деформацией. На рис. 31 и 32 приведены две наиболее распространенные конструкции образцов первого вида. Величину задаваемой деформации определяют расчетным путем в зависимости от требуемого уровня напряжения в образце. Уровень напряжения, как правило, зависит от цели постановки эксперимента. Продолжительность коррозионных испытаний не менее 5000 ч, если конструкционный материал не обнаруживает значительной склонности к коррозионному растрескиванию. Продолжительность сравнительных испытаний большого количества образцов 500 ч.

Описанные образцы относятся к образцам, нагруженным по методу заданной деформации. Преимуществом образцов этого типа является возможность предварительного создания в них напряженно-деформированного состоя-

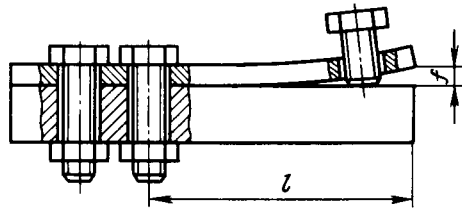


Рис. 32. Индикатор щелочной хрупкости – образец для коррозионных испытаний

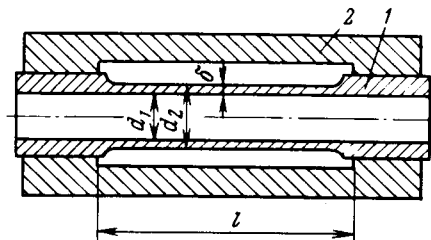


Рис. 33. Образец для автоклавных испытаний.
1 – трубчатый образец; 2 – обложка

ния любого уровня и в соответствии с этим возможность проведения с их помощью коррозионных испытаний в технологических средах при небольших давлениях, что существенно упрощает конструкцию экспериментального оборудования. Однако в связи с длительностью испытаний и проведением их при достаточно высокой температуре достоверность результатов, полученных на таких образцах, снижается из-за релаксационных явлений в материале образца. С этой точки зрения предпочтительней использовать образцы с напряжением, которое создается за счет воздействия рабочего давления в автоклаве на некомпенсируемую поверхность образца. Для автоклавных испытаний при термобарометрических параметрах синтеза монокристаллов трубчатый образец вставляется в массивную полую втулку и приваривается к ней по обоим концам, в результате чего достигается герметизация пространства между образцом и обоймой (рис. 33).

Напряжение в образце возникает при подъеме давления в автоклаве. Напряженное состояние представляет собой двухосное растяжение под внутренним давлением среды. Для этого образца уровень напряжений рассчитывается по формуле

$$\sigma_T = \left[\frac{d_1}{\delta} + 1 \right] P,$$

где σ_T — тангенциальное напряжение; d_1 — внутренний диаметр рабочей части образца; δ — толщина стенки образца; P — давление гидротермального раствора в автоклаве. Осевое напряжение, возникающее в рабочей части стенки образца, в два раза меньше тангенциального.

Во ВНИИСИМСе разработана конструкция разъемного образца, аналогичного изображенному на рис. 33, что упрощает изготовление образцов и последующий тщательный контроль по завершению испытаний после разборки. С целью получения в технологическом цикле данных о коррозионном растрескивании сталей при разных уровнях растягивающих напряжений используются образцы с разной толщиной стенки. После завершения технологического цикла образцы проверяются на наличие в них трещин с помощью металлографических методов. На образование сквозных трещин указывает также появление водной фазы в пространстве между образцом и обоймой. Описанные основные виды образцов позволяют достаточно успешно проводить испытания сталей и других конструкционных материалов на коррозионное растрескивание при одновременном действии среды и растягивающих напряжений в условиях осуществления гидротермального синтеза кристаллов.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОРСТЕРИТА ПРИ УЧАСТИИ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ФТОРСИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА

Явления силикатообразования из газовой фазы сравнительно мало исследованы [7, 18].

Нами изучалась массовая кристаллизация форстерита (Fe_2O_3 — 1,6%) из газовой фазы в герметичном контейнере, заполненном на $3/4$ объема фторсиликатным расплавом состава (в %): К — 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 ($P \approx 0,1$ МПа) при равномерном охлаждении фторсиликатного расплава по известной методике [6] при максимальной температуре в зоне испарения 1400°C и градиенте между зонами испарения и осаждения 40° .

На первом этапе происходит интенсивный вынос в газовую фазу всех компонентов расплава в виде сложных комплексов со фтором. Высокая электропроводность паров свидетельствует о переносе вещества в ионной форме. В зоне осаждения образуются друзовидные сростки кристаллов фторфлогопита. Происходящее со временем 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 (рис. 34). В этом же направлении упрощается габитус кристаллов: от изометричного, с хорошо развитыми гранями призмы, пинакоида и ромбической пирамиды к удлиненно-призматическому с 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. Оптические константы минерала: $N_g = 1,672$; $N_m = 1,639$; $N_p = 1,651$; $2V = 90^\circ$.

Наблюдается сокристаллизация форстерита с гранными и скелетными формами металлического железа. Большинство кристаллов форстерита грубчатые; часть полостей выполнена тонкозернистым агрегатом, представленным соединениями KMgF_3 и MgF_2 , с температурой гомогенизации 1120 – 1140°C . Кроме того, в плоскости преимущественного роста отмечены газовые включения. Кристаллы имеют заливчатые границы, а их поверхность носит следы интенсивности растворения.

При исследовании механизма образования ортосиликатов в закрытой ампуле [18] показано, что перенос щелочных и щелочноземельных металлов в газовой фазе происходит в форме летучих фторидов, а кремния в виде оксифторида SiOF_2 , устойчивость которого выше устойчивости



Рис. 34. Друза игольчатых кристаллов форстерита. Увел. 3

SiF_4 . В связи с изложенным, 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.

СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ФТОРФОЛОПИТА, ПОЛУЧЕННЫХ НА ЗАТРАВКЕ

Искусственная слюда является ценным теплоизоляционным и диэлектрическим материалом и используется в ведущих отраслях промышленности: электротехнической, электронной, радиотехнической и др. Нами были получены кристаллы слюды на затравку без видимых газовых включений (полостей). Размер кристаллов слюды 23x80 мм, толщина пластин до 5 мм. Кристаллы прозрачны, легко расщепляются вдоль плоскости спайности на отдельные пластинки. Некоторые кристаллы дефектны, они покрыты сеткой трещин. Одни трещины появились в кристалле в результате термических напряжений при охлаждении кристалла, другие свидетельствуют о напряжениях, возникающих в процессе роста.

Причиной образования трещин может быть также вхождение примесей в кристаллы. Неравномерное зонарное и секториальное вхождение примесей в кристалл вызывает изменение параметров решетки, что приводит к несоответствию частей кристалла друг другу. Это явление (гетеромет-

рия) создает в кристалле напряжения, которые разрешаются трещинами. Поры в кристаллах слюды могут образоваться вследствие разориентации плоскостей спайности. Макроскопические дефекты: поры и трещины, размеры которых существенно превосходят межзатомное расстояние, возникают вследствие выделения при кристаллизации летучих компонентов.

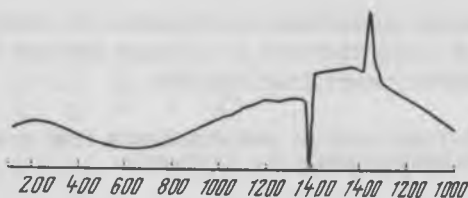


Рис. 35. ДТА кристаллов слюды

На пластинах слюды обнаружены примеси норбергита, хондродита (облик его кристаллов призматический, $N_g = 1,628$; $N_p = 1,600$). Амфибол встречается в виде лучистых, мелкозернистых или призматических агрегатов ($N_g' = 1,622$; $N_p' = 1,603$), а фторид (NaMgF_3) — в виде изотропных пластинчатых кристаллов ($n = 1,361$). Выделены и стекловидные включения ($n = 1,468$). Химический анализ кристаллов слюды показал, что составы конечного продукта и исходной шихты (мелкокристаллической слюды) близки. Есть определенная тенденция к "выправлению" состава в сторону стехиометрии фторфлогопита: несколько увеличивается содержание калия и фтора. Дифференциально-термическим анализом (ДТА) слюд, полученных спонтанным способом и на затравке, установлено, что по основным термическим характеристикам — температурам плавления, кристаллизации, начала интенсивного разложения — слюда, полученная на затравке, не уступает слюдам, полученным спонтанным способом. Для слюды, выращенной на затравке, характерен четкий, более глубокий эндоэффект в отличие от растянутого, тройного (как минимум) эндоэффекта для слюд, полученных спонтанным способом (рис. 35). Из диэлектрических свойств была исследована зависимость пробивных напряжений полученных пластин от толщины. Исследования электрической прочности слюды проводились в переменном резко неоднородном поле. Скорость изменения напряжения, подаваемого на образец, который помещается в трансформаторное масло при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$, составила 1 кВ/с .

На основании полученных данных (табл. 12) можно сделать вывод, что

Таблица 12
Электрическая прочность слюды, $\text{кВ/мкм} \cdot 10^3$

| Способ кристаллизации | Толщина пластины, мкм | | |
|-----------------------|-----------------------|---------------|---------------|
| | 50 | 70 | 110 |
| На затравку | $12,5 \pm 1,3$ | $8,3 \pm 0,3$ | $6,4 \pm 0,2$ |
| | $10,6 \pm 1,1$ | $8,9 \pm 0,6$ | $6,8 \pm 0,4$ |
| | $10,4 \pm 0,8$ | $9,9 \pm 1,0$ | $7,6 \pm 0,6$ |
| Спонтанный | $10,1 \pm 0,3$ | $9,6 \pm 0,4$ | $7,7 \pm 1,0$ |
| | $11,2 \pm 1,2$ | $9,1 \pm 0,5$ | $6,9 \pm 0,5$ |

Примечание. В таблице даны средние значения из 10–20 испытаний.

слюды, выращенная на затравках, по электрической прочности и термической характеристике не уступает лучшим образцам фторфлогопита, полученным спонтанным способом.

СОСТАВЫ ШИХТЫ, ПРИМЕНЯЕМОЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФТОРФОЛОПИТА НА ЗАТРАВКУ

В данном разделе рассмотрен вопрос о влиянии состава исходной шихты на качество образующихся кристаллов слюды и минеральный состав сопутствующих кристаллических фаз (примесей). Синтез слюды $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ на затравку осуществляли путем направленной кристаллизации из расплава. Затравочные кристаллы, расположенные своей осью s перпендикулярно к температурному градиенту, помещали в нижнюю часть тигля. Рост кристаллов происходит вследствие опускания тигля (0,5 – 1 мм/ч) из горячей зоны печи в холодную. Кристаллизация проводилась в молибденовых печах сопротивления с водородной защитной средой в герметичных молибденовых тиглях. Условия кристаллизации слюды на затравку были следующими: температура расплава 1400–1420 °С, градиент температуры на фронте роста 10–20 °С/см.

Процесс кристаллизации слюды на затравке из расплава будет эффективным только в случае получения качественных кристаллов во всем объеме закристаллизованного слитка. В связи с этим к составу шихты предъявляются еще более жесткие требования, чем при спонтанном способе. В качестве исходной шихты применяли смеси, приготовленные из природных компонентов (KAlSi_3O_8 – калиевый полевой шпат, MgO – периклаз; SiO_2 – кварцевый песок) и химических реактивов (Al_2O_3 , MgF_2 , K_3AlF_6 , K_2CO_3) (табл. 13). Вначале были исследованы составы шихт, применявшиеся при кристаллизации слюды спонтанным способом, так как в этом случае в некоторых циклах были получены крупные кристаллы слюды хорошего качества. В качестве шихты использованы также мелкокристаллическая и переплавленная слюды с добавками фторидов (3% K_3AlF_6 , $\text{KF}\cdot\text{HF}$, MgF_2 , 3–5% K_2SiF_6), которые положительно влияли на процесс кристаллизации.

Исследования показали, что 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 возникает ячеистый рост слюды. Кристаллы слюды в процессе роста захватывают большое количество включений, становятся более хрупкими, теряют прозрачность. Удовлетворительные пластины были выделены из силикатов, полученных из менее летучих шихт составов 1 и 5. В результате нагревания шихт составов 1, 3, 4 происходит пиролиз основных компонентов этих шихт (K_2CO_3 , K_2SiF_6 и $\text{KF}\cdot\text{HF}$). Образующиеся газообразные продукты, например SiF_4 и HF , взаимодействуют с другими компонентами шихты, обуславливая появление примесей и дефектный рост кристаллов. Количество минеральных примесей около 5%. Фазовый состав примесей разнообра-

Таблица 13

Составы шихт фторфлогопитта

| Компоненты шихты | Составы шихты | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|---------------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| | моль | % по массе | моль | % по массе | моль | % по массе | моль | % по массе | моль | % по массе |
| SiO ₂ | 3,0 | 40,66 | — | — | 5/3 | 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 ₂ O ₃ | 0,5 | 11,50 | — | — | 1/3 | 9,06 | 0,5 | 11,55 | 1,3 | 8,07 |
| MgF ₂ | 1,0 | 14,06 | 1,0 | 14,79 | — | — | 0,5 | 7,06 | — | — |
| K ₃ AlF ₆ | — | — | — | — | — | — | — | — | 1/3 | 20,44 |
| K ₂ CO ₃ | 0,5 | 15,59 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| KF·HF | — | — | — | — | — | — | 1,0 | 17,70 | — | — |
| K ₂ SiF ₆ | — | — | — | — | 1/3 | 21,26 | — | — | — | — |
| KAISi ₃ O ₈ | — | — | 1,0 | 66,07 | 1/3 | 14,84 | — | — | — | — |

Таблица 14

Химический состав полученных слюд, %

| Состав шихты* | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O |
|----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------|------------------|
| 1 | 43,80 | 12,59 | 0,08 | — | 29,28 | 0,13 | 8,72 |
| 2 | 42,90 | 13,03 | 0,07 | — | 29,03 | 0,15 | 9,58 |
| 3 | 43,17 | 13,09 | 0,01 | 0,03 | 29,68 | 0,07 | 9,66 |
| Мелкокристаллическая слюда | 42,90 | 12,23 | 0,11 | — | 29,03 | 0,14 | 9,58 |

*Номера составов шихты даны по табл. 13.

зен: хондродит в виде призматических агрегатов; форстерит в мелкокристаллическом виде и в виде плоскопризматических агрегатов; селлаит. Стеклофаза неоднородна и различается по показателям преломления и окраске; Введение фторидов в шихту, состоящую из перекристаллизованной слюды, во всех случаях не улучшило качество кристаллов слюды, так как фториды разлагаются при более низких температурах, чем получается расплав. Кристаллы слюды мутные, хрупкие. Незначительное отклонение состава шихты от теоретического состава слюды приводит к дополнительному выделению примесей, в иногда и к нарушению ориентированного роста кристаллов, например при введении 5 % K₂SiF₆. Среди минеральных примесей встречаются плоскопризматические агрегаты норбергита и хондродита, мелкокристаллические фториды (K₂MgF₄, $n = 1,378 - 1,380$; KMgF₃, $n = 1,399$) и стеклофаза ($n = 1,470$). Количество примесей не превышало 5 %.

Наиболее совершенные кристаллы слюды получены в случае применения шихты из мелкокристаллической слюды. Кристаллы слюды прозрачны, легко расщеплялись вдоль плоскостей спайности на отдельные пластинки. Примеси отмечены на пластинах слюды по плоскости спайности, в зазорах между отдельными пластинами, из которых составляется затравка. Они представлены хондродитом в виде призматических и дендритных агрегатов, отдельными корочками мелкокристаллического амфибола ($Np' = 1,586$; $Ng' = 1,608$). Количество примесей в слитках было значительным, составляло менее 0,1 %. Химический анализ слюд, полученных из исследуемых шихт, показал, что независимо от колебаний состава шихты слюды имели почти постоянный, близкий к теоретическому, химический состав (табл. 14).

Таким образом, тип шихты оказывает непосредственное влияние на качество кристаллов слюды, выращенных на затравку. Эксперименты показали, что лучшие кристаллы получены из гомогенного расплава стехиометрического состава слюды, к такому расплаву приближается шихта на основе мелкокристаллической слюды (отсутствуют посторонние примеси). С целью создания гомогенного расплава шихту состава 2 предварительно сплавили по форме тигля. Шихта плавилась при 1400–1410 °С,

| П.п.п. | F | O-F ₂ | Mo | Σ | Формула слюды, выращенной на затравку |
|--------|------|------------------|--------|--------|--|
| 0,25 | 8,04 | 3,38 | — | 99,51 | $K_{0,78} Na_{0,08} Mg_{3,04} [Al_{1,04} Si_{3,06} O_{10,23}] F_{1,77}$ |
| 0,60 | 8,40 | 3,54 | — | 100,22 | $K_{0,85} Na_{0,02} Mg_{3,02} [Al_{1,04} Si_{3,01} O_{10,14}] F_{1,86}$ |
| — | 6,88 | 2,89 | 0,05 | 100,00 | $K_{0,86} Na_{0,02} Mg_{3,11} [Al_{1,03} Si_{3,01} O_{10,25}] F_{1,75}$ |
| 0,75 | 8,24 | 3,47 | Н/обн. | 99,51 | $K_{0,86} Na_{0,02} Mg_{3,05} Fe_{0,60}^x$ $x [Al_{1,02} Si_{3,03} O_{10,16}] F_{1,84}$ |

затем охлаждалась до 1200°, при этом тигель опускался вдоль печи с температурным градиентом (10 – 20 °С/см) со скоростью 4–8 мм/ч, затем тигель возвращали в горячую зону таким образом, чтобы оставить в нижней части образовавшиеся кристаллы слюды как затравочные, и вновь проводили охлаждение смеси, только с меньшей скоростью (2 мм/ч). Образовавшиеся кристаллы слюды имели определенную направленность вдоль оси тигля и заполняли весь объем тигля. Основная масса примесей оттеснялась в верхнюю часть слитка. Чистую часть слитка помещали в кристаллизационный тигель с затравкой. Выращенные кристаллы были лучшего качества, но они содержали некоторое количество (около 1%) минеральных примесей, так как шихта (переплавленная смесь состава 2) была многофазной, не освобожденной полностью от примесей. Следовательно, наиболее совершенные кристаллы слюды на затравку можно получить при использовании шихты, состав которой приближается к стехиометрическому составу слюды, и она представлена в виде одной фазы, например мелкокристаллической слюдой.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ СРЕДНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Для проверки разработанной нами измерительной ячейки и метода исследования теплопроводности полупрозрачных расплавов при высоких температурах необходимо провести цикл измерений коэффициента теплопроводности ряда стандартных веществ, т. е. оттарировать ячейку. Однако при выборе таких веществ мы столкнулись с большими трудностями. Наиболее достоверны данные по теплопроводностям таких хорошо изученных веществ, как вода, толуол, бензол, глицерин, для температур 20–300 °С. Для диапазона 250–900 °С имеются данные по расплавам LiNO₃, NaNO₃, NaCl и других солей, но они не являются эталонными, так как требуют тщательной проверки; для диапазона температур 1300–1500 °С литературные данные отсутствуют. Данные измерений коэффициента теплопроводности при невысоких температурах не могут служить достаточным критерием пригодности ячейки во всем диапазоне темпера-

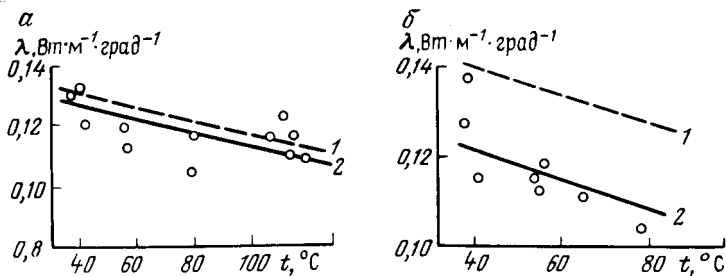


Рис. 36. Зависимости коэффициента теплопроводности от температуры. а – толуол; б – бензол; 1 – данные, полученные Н.Б.Варгавтиком; 2 – данные, полученные авторами

тур. Кроме того, автоматическое поддержание необходимого распределения температур по ячейке [13] ниже 500° невозможно из-за малых мощностей, снимаемых при этом с основного нагревателя; фоновые нагреватели при этом не включены. Тем не менее, измерение теплопроводности эталонных жидкостей дает позитивную информацию и позволяет проверить работу некоторых узлов ячейки, что и явилось предметом исследований в данной работе.

Первые попытки измерений теплопроводности были сделаны на дистиллированной воде, однако получить стабильные данные не удалось, поскольку при температурах $30\text{--}70^{\circ}\text{C}$ перепад температуры на исследуемом слое составлял всего $\sim 0,5\text{--}2^{\circ}$, а при более высоких температурах испарение начиналось прежде, чем устанавливалось стационарное распределение температур. Поэтому для исследований были выбраны жидкости с меньшей величиной коэффициента теплопроводности: толуол и бензол (рис. 36).

Каждая точка выдерживалась 2,5–3 ч. Величины мощностей нагревателей и температурные перепады при различных температурах измерений коэффициента теплопроводности представлены в табл. 15.

На рис. 36 видно, что сглаженная кривая для толуола идет ниже кривой усредненных данных на 5%, а бензола – на 17%. Разброс экспериментальных данных составляет $\pm 7\text{--}10\%$. Учитывая достаточно хорошее совпадение наших данных с табличными в области $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$, решено было провести измерение теплопроводности расплавленного парафина, данные по которому в отечественной литературе отсутствуют. Кроме того, так как парафин значительно устойчивее в этом диапазоне температур, чем толуол и бензол, были испытаны различные типы основных нагревателей, применяемых в измерительной ячейке.

Во-первых, установлено, что рассеиваемое тепло от токоподводов нагревателя, проходящих в связи с конструктивными особенностями ячейки вдоль среднего рабочего участка, достаточно велико, что приводит к занижению результатов измерений на 10–25% в зависимости от типа основного нагревателя. Путем увеличения как сечения провода токопровода, так и их числа и, следовательно, уменьшения сопротивления была устранена эта погрешность. Однако нагреватель оказался неравномерно окруженным алундовой соломкой, в которой проходят токоподводы, и, следова-

Таблица 15

Данные измерений теплопроводности толуола и бензола

| Толуол | | | | Бензол | | | |
|---------------------|----------------|----------------------------|--|---------------------|----------------|----------------------------|--|
| $t, ^\circ\text{C}$ | $Q, \text{Вт}$ | $\Delta t, ^\circ\text{C}$ | $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $Q, \text{Вт}$ | $\Delta t, ^\circ\text{C}$ | $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$ |
| 37 | 0,646 | 2,21 | 0,129 | 37 | 0,760 | 2,64 | ,127 |
| 40 | 0,634 | 2,12 | 0,132 | 38 | 0,842 | 2,70 | ,138 |
| 42 | 0,673 | 2,48 | 0,120 | 39 | ,836 | 3,21 | ,115 |
| 55 | 0,966 | 3,58 | 0,119 | 53 | 1,30 | 5,00 | ,115 |
| 56 | 0,968 | 3,86 | 0,112 | 54 | 1,31 | 5,15 | ,112 |
| 79 | 1,63 | 6,21 | 0,115 | 55 | 1,27 | 4,71 | ,119 |
| 104 | 2,82 | 10,80 | 0,115 | 65 | 1,83 | 7,27 | ,111 |
| 110 | 2,80 | 10,15 | 0,121 | 78 | 1,84 | 7,80 | ,104 |
| 113 | 3,26 | 12,46 | 0,115 | | | | |
| 117 | 3,32 | 13,50 | 0,108 | | | | |

тельно, тепловой поток в радиальном направлении стал неоднороден (анизотропен). Это привело к появлению новой систематической погрешности, которая могла бы сказаться достаточно сильно при выделении большей мощности с рабочего участка: либо при измерениях на большем перепаде температур в исследуемом слое, либо при измерениях расплавов веществ, имеющих большую величину теплопроводности, чем парафин (например, фторфлогопит, фториды). Поэтому соломку необходимо либо расположить вокруг нагревателей сплошным слоем, либо убрать внутрь алундовой трубки, на которой намотан нагреватель. Последнее значительно сложнее, так как внутренний диаметр трубки около 10 мм.

Во-вторых, установлено, что в нашей ячейке нельзя применять односекционный нагреватель (провод намотан с постоянным шагом по всей длине трубки), так как аксиальные утечки тепла достаточно велики, т. е. часть мощности, выделяемой на среднем рабочем участке, оттекает на концы ячейки (в более холодные области), что приводит к завышению результатов измерений. В этом легко убедиться, сравнив данные измерений теплопроводности парафина в области температур 40–180°C (рис. 37, 1, 2).

Данные, полученные авторами, и аналогичные данные, полученные экспериментально в области 20–80°C Х.Польцем (рис.37, 3) и экстраполированные им до 300°C с учетом рациональной составляющей теплопереноса, качественно совпадают. Различие данных по абсолютной величине объясняется, по-видимому, различным составом исследованных парафинов.

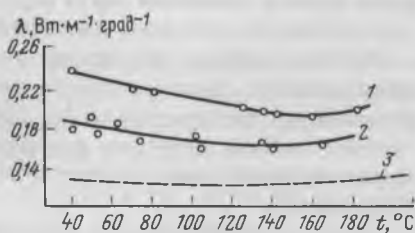


Рис. 37. Зависимость коэффициента теплопроводности парафина от температуры.

1 и 2 — данные, полученные авторами: 1 — ячейка с односекционным нагревателем, 2 — ячейка с трехсекционным нагревателем, 3 — данные, полученные Х. Польцем

Таким образом, измерения теплопроводности ряда жидкостей при средних температурах показали пригодность измерительной ячейки и обрабатываемого метода для решения поставленной задачи.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ РАСПЛАВА ПО ВЕЛИЧИНЕ ЕГО СОБСТВЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Методы определения коэффициента поглощения k можно разделить на три группы: методы, основанные на регистрации излучения, прошедшего через образец, отраженного образцом и собственного излучения образца. Каждый из них имеет оптимальную область применения в зависимости от величины поглощения. Очевидно, что метод, основанный на регистрации собственного излучения, применим только при температурах, величина которых обеспечивает точное измерение. При измерении коэффициента поглощения в области высоких температур все три метода становятся равноценными.

В области полупрозрачности диэлектрики имеют в основном относительно маленький коэффициент отражения, поэтому метод с регистрацией отраженного излучения уступает остальным двум по величине сигнала. Особенно это сказывается при высокой температуре, когда сигнал регистрируется на фоне мощного собственного излучения образца. Опыт работы на установке по измерению коэффициента поглощения расплавов методом отражения от зеркала в расплаве (ОЗР) показал, что влияние собственного излучения расплава в схемах с промежуточным изображением источника на образце может привести к погрешности в измерении интенсивности порядка 1–3 %. Погрешность возникает за счет нагрева полоски болометра собственным излучением образца и соответственно разбалансировки моста, приводящей к изменению сигнала на выходе усилителя. Изменение разбалансировки моста вынуждает в процессе регистрации сигналов приводить разбаланс к одной величине по сектору глазка разбаланса, что увеличивает время измерения. Кроме того, при необходимости измерения сигнала сравнения могут возникнуть трудности, связанные с переходом разбаланса через ноль и изменением знака выходного сигнала.

Другим важным обстоятельством является тот факт, что в ближней инфракрасной области спектра интенсивность собственного излучения расплава при температуре около 2000 °С будет больше интенсивности излучения глобара, а поэтому измерение коэффициента поглощения по собственному излучению приведет к использованию более узких щелей в монохроматоре.

Нами предложен метод, в котором коэффициент поглощения определяется сравнением энергий, излучаемых двумя слоями расплава толщиной d_1 и d_2 , размещаемого над зеркалом, с коэффициентом отражения относительно расплава r_1 . Такой вариант перспективен, поскольку в нем отсутствуют окна, контактирующие с расплавом, что снимает ограничения по температуре и спектральному диапазону исследования. Кроме того, измеряется не степень черноты расплава, а отношение излученной энергии для двух слоев расплава, благодаря чему в установке модель абсолютно черного тела не используется.

Излучение с поверхности расплава складывается из трех составляющих: излучение слоя расплава в сторону зеркала, в сторону поверхности расплава, а также излучение самого зеркала. Интенсивность излучения I_0 , доходящего до границы расплава в спектральном интервале от λ до $\lambda + d\lambda$ при температуре T , определяется интегралом по всем слоям dx от величины

$$\frac{I(\lambda, T)}{4\pi} d\omega e^{-k(\lambda, T)x}$$

(где $I(\lambda, T)$ — объемная излучательная способность; $\frac{I(\lambda, T)}{4\pi} dx d\omega$ — энергия, излучаемая в телесном угле $d\omega$; $e^{-k(\lambda, T)x}$ — член, характеризующий ослабление радиации вышележащим слоем расплава x):

$$\frac{I_0 d\omega}{2\pi} = \frac{I(\lambda, T)}{4\pi} d\omega \int_0^d e^{-k(\lambda, T)x} dx = \frac{I(\lambda, T)}{4\pi k} (1 - \tau) d\omega. \quad (16)$$

Здесь $\tau = e^{-kd}$, d — толщина слоя расплава над зеркалом. Излучение, вышедшее из расплава, определяется умножением значения, полученного по формуле (16) на член $(1 - r)$, где r — коэффициент отражения границы расплав — среда.

С учетом многократных отражений в расплаве доля полного излучения I_1 , обусловленная радиацией в сторону поверхности расплава (рис. 38), находится по формуле

$$\begin{aligned} \frac{I_1 d\omega}{2\pi} &= \frac{Id\omega}{4\pi k} (1 - \tau) (1 - r) + \frac{Id\omega}{4\pi k} (1 - \tau) r \tau^2 r_1 (1 - r) + \dots \\ \frac{I_1 d\omega}{2\pi} &= \frac{Id\omega}{4\pi k} (1 - \tau) (1 - r) [1 + r \tau^2 r_1 + r^2 \tau^4 r_1^2 + r^3 \tau^6 r_1^3 + \dots]. \end{aligned} \quad (17)$$

Поскольку ряд в квадратных скобках — геометрическая прогрессия, получим

$$\frac{I_1 d\omega}{2\pi} = \frac{Id\omega}{4\pi k} (1 - \tau) (1 - r) \frac{1}{1 - r \tau^2 r_1}. \quad (18)$$

Часть радиации, которая излучается слоем dx в направлении зеркала I_2 (рис. 39), рассчитывается так же, как I_1 , но в формулу (18) вводится множитель $r_1 \tau$, который учитывает потерю энергии при отражении от зеркала в расплаве и поглощение слоем расплава толщиной d :

$$\frac{I_2 d\omega}{2\pi} = \frac{Id\omega}{4\pi k} \frac{(1 - \tau) (1 - r) r_1 \tau}{1 - r_1 r \tau^2}. \quad (19)$$

Суммируя формулы (18) и (19), получаем расчет полной радиации, вышедшей из расплава и обусловленной излучением расплава в обе стороны I'_1 :

$$\frac{I'_1 d\omega}{2\pi} = \frac{Id\omega}{4\pi k} \frac{(1 - \tau) (1 - r)}{1 - r r_1 \tau^2} + \frac{Id\omega}{4\pi k} \frac{(1 - \tau) (1 - r) r_1 \tau}{1 - r r_1 \tau^2},$$

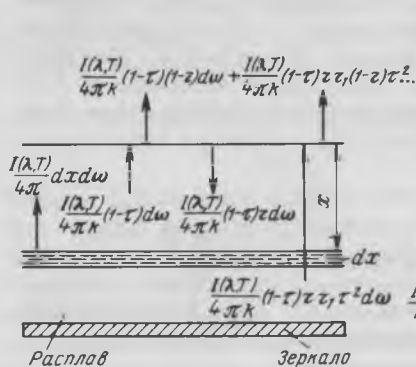


Рис. 38. Излучение слоя расплава, обусловленное излучением в направлении его грани

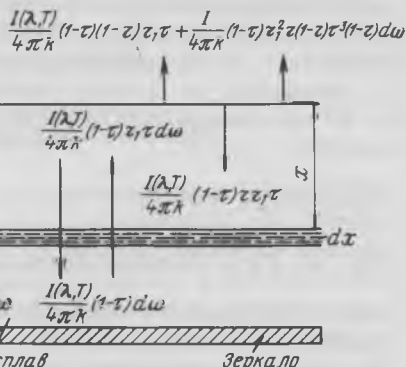


Рис. 39. Излучение слоя расплава, обусловленное излучением в направлении зеркала

$$\frac{I_1' d\omega}{2\pi} = \frac{I d\omega}{4\pi k} \frac{(1-\tau)(1-r)(1+r_1\tau)}{1-rr_1\tau^2}. \quad (20)$$

Пусть $I_3(\lambda, T)$ полусферическая интенсивность излучения зеркала в интервале от λ до $\lambda + d\lambda$ при температуре T , тогда количество энергии, излучаемой в телесном угле $d\omega$:

$$I_3 \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (21)$$

Так как $I_3 = \epsilon_1 I_4$, где ϵ_1 — степень черноты зеркала, I_4 — интенсивность излучения абсолютно черного тела, то формула (21) преобразуется в формулу (22):

$$(1-r_1) I_4 \frac{d\omega}{2\pi} \quad (22)$$

при $\epsilon_1 = 1 - r_1$. С учетом многократных отражений (рис. 40) суммарное количество энергии I_5 , вышедшей из расплава и обусловленной излучением зеркала, равно

$$\begin{aligned} \frac{I_5 d\omega}{2\pi} &= (1-r_1) I_4 \frac{d\omega}{2\pi} \tau(1-r) + (1-r_1) I_4 \frac{d\omega}{2\pi} \tau^3 r r_1 (1-r) + \dots, \\ \frac{I_5 d\omega}{2\pi} &= (1-r_1) I_4 \frac{d\omega}{2\pi} \tau(1-r) [1 + \tau^2 r r_1 + \tau^4 r^2 r_1^2 + \dots]. \end{aligned}$$

Ряд в квадратных скобках — геометрическая прогрессия, поэтому

$$\frac{I_5 d\omega}{2\pi} = (1-r_1) \frac{I_4 d\omega}{2\pi} \frac{\tau(1-r)}{1-rr_1\tau^2}. \quad (23)$$

Суммируя формулы (20) и (23), получим выражение полной энергии I_6 ,

Рис. 40. Излучение зеркала в расплаве

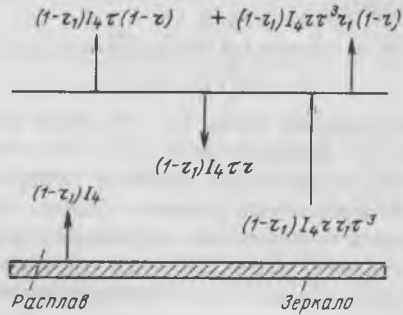
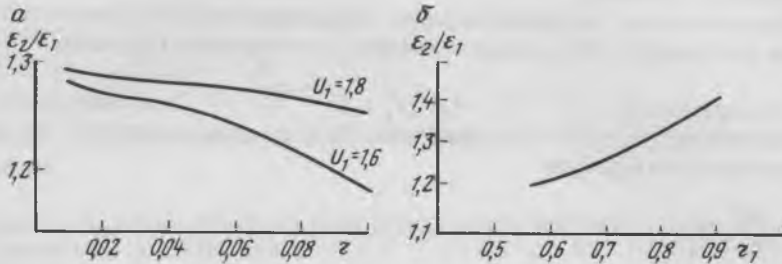


Рис. 41. Зависимость отношения излучательных способностей двух слоев расплава над зеркалом от коэффициента отражения расплава r (а) и коэффициента отражения зеркала r_1 (б)



излучаемой с поверхности расплава:

$$\frac{I_6 d\omega}{2\pi} = \frac{I d\omega}{4\pi k} \frac{(1-r)(1-r)(1+r_1\tau)}{1-rr_1\tau^2} + (1-r_1)I_4 \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\tau(1-r)}{1-rr_1\tau^2}.$$

Так как $\frac{I}{4\pi k} = \frac{I_4}{2\pi}$, то

$$\frac{I_6 d\omega}{2\pi} = \frac{(1-r)(1-r_1\tau^2)}{1-rr_1\tau^2} \frac{I_4}{2\pi} d\omega.$$

Поскольку $I_6/I_4 = \epsilon$ — степень черноты расплава над зеркалом, получим

$$\epsilon = \frac{(1-r)(1-r_1\tau^2)}{1-rr_1\tau^2}. \quad (24)$$

Формула (24) при $r_1 = r$ не переходит в формулу Мак-Магона для излучения плоскопараллельной пластинки, так как в ней учитывается излучение зеркала. Чтобы получить формулу Мак-Магона, необходимо в выражении (24) считать r_1 равным r .

Проверкой правильности формулы (24) служит удовлетворение закону Кирхгофа суммы $\epsilon + R$, где R — отражательная способность системы расплав — зеркало [27].

В соответствии с формулой (24) выражение для отношения энергии, излученной с поверхности слоя d_2 , к энергии, излученной с поверхности

слоя d_1'

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \frac{(1 - r_1 \tau_2^2)(1 - r r_1 \tau_1^2)}{(1 - r_1 \tau_1^2)(1 - r r_1 \tau_2^2)} \quad (25)$$

не содержит члена $(1 - r)$, как и в методе, предложенном Л.В. Приходько и Х.С. Багдасаровым [27]. Это является преимуществом перед методом ОЗР, в расчетную формулу которого непосредственно входит отражение от поверхности расплава. Однако отношение сигналов, по которому находится коэффициент поглощения, в предложенном нами методе меньше отношения сигналов U_1 для того же набора толщин d_2 и d_1 в методе ОЗР (рис. 41). Наиболее благоприятными для измерения коэффициента поглощения будут условия при коэффициентах отражения зеркала в расплаве r_1 , близких к единице.

Предполагается ледующий порядок определения коэффициента поглощения по формуле (25), если величины r_1 и r известны. Обозначив τ_1^2/τ_2^2 как U , получим $\tau_1^2 = U \frac{d_1}{d_2 - d_1}$, $\tau_2^2 = U \frac{d_2}{d_2 - d_1}$. Подставив полученные выражения для τ_1^2 и τ_2^2 в уравнение (25), находим величину U . Затем определяем k по формуле

$$k = \frac{\ln U}{2(d_2 - d_1)}$$

Можно установить слои расплава в отношении $d_2 = 2d_1$, тогда уравнение, полученное из уравнения (25) после подстановки в него выражений для τ_1^2 и τ_2^2 , переходит в кубическое или квадратное в зависимости от выбранного приближения.

Если r_1 и r неизвестны, возможны два варианта определения k , при осуществлении которых в формуле (25) следует пренебрегать членом

$$\frac{(1 - r r_1 \tau_1^2)}{(1 - r r_1 \tau_2^2)}$$

В первом варианте измеряются сигналы при d_1 и d_2 , а также при d_3 , когда $\tau \rightarrow 0$.

Затем по отношению

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0} = 1 - r_1 \tau_1^2, \quad \frac{\epsilon_2}{\epsilon_0} = 1 - r_1 \tau_2^2$$

определяют k :

$$k = [1/2(d_2 - d_1)] \ln \left[\frac{\left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0} - 1\right)}{\left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_0} - 1\right)} \right] \quad (26)$$

Во втором варианте исходной является формула

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \frac{(1 - r_1 \tau_2^2)}{(1 - r_1 \tau_1^2)} \quad (27)$$

Измеряются сигналы при трех толщинах — d_1, d_2, d_3 , между которыми существует следующее соотношение: $d_2 - d_1 = d_3 - d_2$. В этом случае, используя выражение (27), составим для трех сигналов отношения (28) и (29):

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1 = r_1 \tau_1^2 \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - \frac{\tau_2^2}{\tau_1^2} \right), \quad (28)$$

$$\frac{\epsilon_3}{\epsilon_1} - 1 = r_1 \tau_1^2 \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - \frac{\tau_3^2}{\tau_1^2} \right). \quad (29)$$

После деления первого отношения на второе с учетом условия $d_2 - d_1 = d_3 - d_2$ получим

$$\frac{\left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1 \right)}{\left(\frac{\epsilon_3}{\epsilon_1} - 1 \right)} = \frac{\left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - U \right)}{\left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - U^2 \right)}$$

Решив это уравнение относительно U , найдем затем коэффициент поглощения.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Необходимое условие высоких генерационных параметров твердотельных квантовых генераторов — оптическая однородность кристаллов, используемых в качестве материала для оптических квантовых генераторов (ОКГ). Поэтому изучение оптических неоднородностей в кристаллах итрий-алюминиевого граната (ИАГ), в том числе с примесями ионов-активаторов, актуально.

Высокой чувствительностью к физическим и химическим неоднородностям в кристаллах обладают электрические характеристики: электропроводность σ , диэлектрическая проницаемость ϵ и их функциональная зависимость от температуры.

Результаты исследования зависимостей удельного сопротивления ($\rho = \sigma^{-1}$) кристаллов ИАГ, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) С.Ф. Ахметовым и методом Чохральского, от температуры графически интерпретированы на рис. 42–46. Первые три рисунка наглядно демонстрируют наличие гистерезиса ρ в температурном цикле нагревание — охлаждение и "электрическую память" кристаллов ИАГ (в том числе легированных примесями редкоземельных металлов) независимо от способа их выращивания. На рис. 47 представлены полученные ранее Б.Н. Колодиевым зависимости ρ от температуры для фторфлогопита и ганитовой шпинели, выращенной методом спонтанной кристаллизации их раствора в расплаве.

Аналогия в температурных зависимостях удельного сопротивления столь различных по структуре и химическому составу кристаллов свидетельствует, по-видимому, о феноменологически общей причине наб-

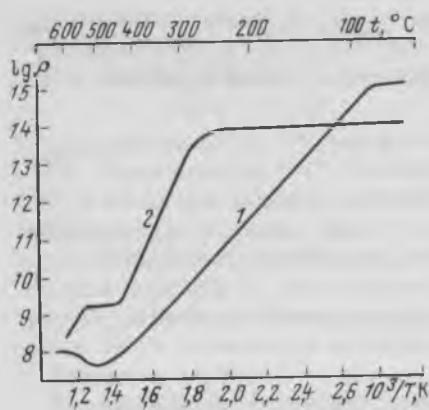


Рис. 42. Зависимость удельного сопротивления ИАГ, полученного методом ГНК с добавлением в расплав 2 % Cr (1) и 10 % Er (2), от температуры

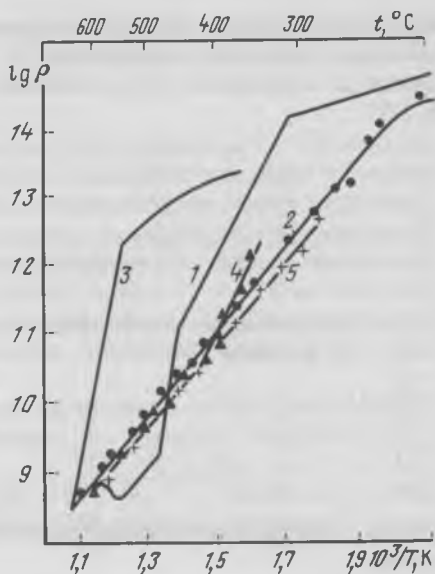


Рис. 43. Зависимость удельного сопротивления ИАГ от температуры. Кристаллы выращены методом Чохральского (1, 2) и ГНК (2–5) в молибденовых тиглях и лодочках при первом нагревании (1, 3), охлаждении (2) и повторном – через 7 лет после первого цикла испытаний – нагревании (4), охлаждении (5)

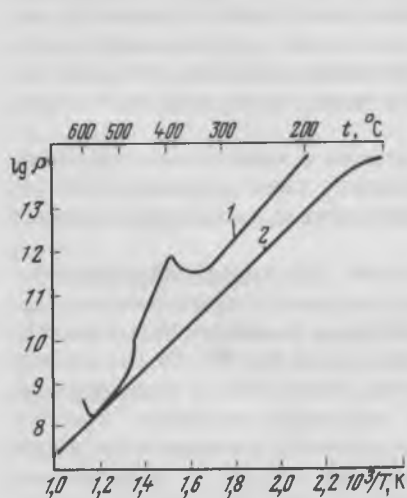


Рис. 44. Зависимость удельного сопротивления ИАГ в процессе нагревания (1) и охлаждения (2) образца, выращенного методом Чохральского в иридиевом тигле, от температуры

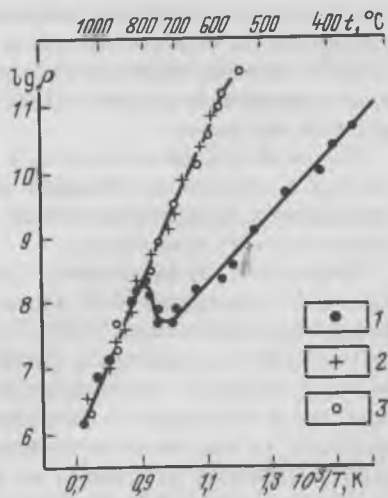


Рис. 45. Зависимость удельного сопротивления кристаллов $\text{DyEr}_2\text{Al}_5\text{O}_{17}$ при нагревании (1), охлаждении (2) и повторном нагревании (3) от температуры

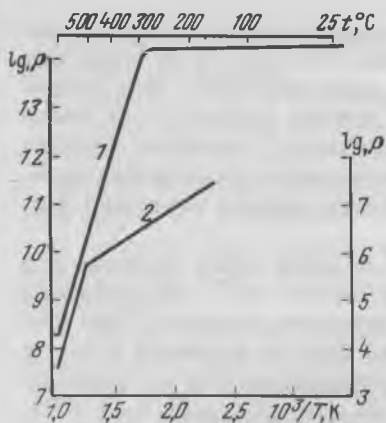


Рис. 46. Зависимость удельного сопротивления от температуры: 1 (левая шкала) – $V_3Al_5O_{12}$, 2 (правая шкала) – алмандинопироповый гранат [50]

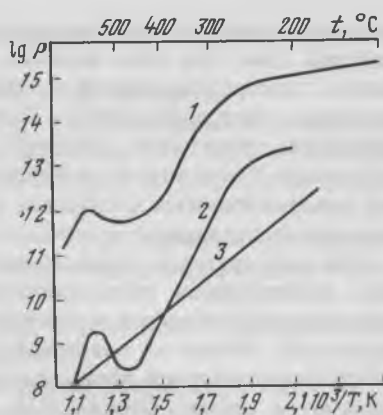


Рис. 47. Зависимость удельного сопротивления при нагревании фторфлюопита (1) и гранитовой шпинели с примесью европия (2 – нагревание, 3 – охлаждение) от температуры

людаемого гистерезиса. Такой причиной могут явиться описанные В.И. Оделевским "закалочные аномалии первого рода" в силикатных стеклах. Наблюдаемый эффект состоит в наличии добавочных энергетических уровней (уровней захвата), образующихся при быстром охлаждении (закалке) продукта высокотемпературного синтеза и вызванных этим концентрационных градиентов носителей заряда в объеме кристалла. При неизбежном в процессе измерения $\rho(T)$ низкотемпературном отжиге кристалла из термодинамически неравновесного состояния переходит в более устойчивое за счет перераспределения и структурного упорядочения носителей.

Эффект электрического запоминания кристаллом своей "предыстории" (см. рис. 43) представляет самостоятельный интерес. В интервале 1050–1170 К температурный коэффициент (ТК) ρ меняет знак (для некоторых образцов величина ТК ρ уменьшается без знаковой инверсии) с последующим увеличением наклона прямой $\lg \rho(T^{-1})$ при температурах, превышающих 1170 К (см. рис. 45). Этот эффект согласуется с результатами дериватографических исследований ИАГ и редкоземельно-алюминиевого граната (РАГ) [17] как по температурам, так и по характеру проявления: он не воспроизводится при охлаждении и повторном нагревании образцов. Вследствие этого объяснение наблюдаемой особенности выделением перовскитоподобной фазы в указанном интервале температур [17] представляется приемлемым. После нагревания до температур, больших 1170 К, зависимости $\rho(T)$ для всех образцов ИАГ и РАГ совпадают, при этом энергия активации E равна 2,2 эВ.

Возвращаясь к низкотемпературной проводимости РАГ и ИАГ, отметим, что в рамках общепринятых теоретических моделей она может быть

интерпретирована как обусловленная туннельным переносом заряда по дефектной зоне. При этом значения E , равные 0,04–0,11 эВ, не позволяют связать электропроводность с туннельной диффузией ионов. Низкотемпературная электропроводность безусловно обязана подбарьерному туннелированию электронов (дырок?) в соответствии с моделями Фрелиха и Поллака. Установить по имеющимся данным места локализации носителей невозможно из-за отсутствия оптимального значения частотного фактора для исследованных кристаллов.

При температурах, превышающих 600 К, имеет место типичная для всех диэлектриков экспоненциальная зависимость $\sigma(T)$, обусловленная термической активацией носителей в надбарьерном состоянии в зону проводимости. Интересно совпадение значений энергии активации процесса высокотемпературной проводимости в исследованном ИАГ и алмадинпироповом гранате состава $(\text{Mg}_{2,2}\text{Fe}_{0,46}\text{Ca}_{0,34}\text{Al}_{1,85}\text{Cr}_{0,15}\text{Si}_3\text{O}_{12})$ [50]. Кривая 2 на рис. 58 интерпретирована следующим образом: до ~ 800 К σ обусловлена прыжковым механизмом с $\epsilon = 0,27$ эВ; при более высоких температурах σ либо ионная, либо собственная. Близкие значения E для столь различных по химизму кристаллов граната подтверждают, пожалуй, правильность второго предположения. Это тем более убедительно, что снижение ρ на четыре порядка в алмадинпироповом гранате по сравнению с ИАГ повышает на 200 К начальную температуру проявления собственной проводимости – в полном соответствии с феноменологической теорией электропроводности кристаллов. Результаты измерения температурных зависимостей мнимой компоненты от диэлектрической проницаемости ϵ'' ИАГ и РАГ в диапазоне частот 60–10000 Гц согласуются с данными по проводимости на постоянном токе: 1) заметное возрастание ϵ'' начинается с температур ~ 600 К для ИАГ, 450–500 К – для РАГ; 2) возрастание ϵ'' монотонно до 900 К (при отсутствии гистерезиса ρ); 3) значения энергии активации согласуются с полученными для $f_{\text{ЧМ}} = 0$. Совпадение значений ρ , рассчитанных по зависимости $\rho = \epsilon_0 \epsilon \omega t g \delta^{-1}$, с полученными прямым измерением для всех частот исследованного диапазона показывает, что диэлектрические потери в данном случае обусловлены проводимостью.

При измерении действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' кристаллов РАГ общая закономерность ее изменения в зависимости от ионного радиуса замещающего TR-иона согласуется с известными данными по показателям светопреломления исследованных гранатов [35]. Однако для промежуточных составов твердых растворов систем $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – $\text{TR}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TR – Er, Ho, Dy, Tm, Yb) такой корреляции не обнаружено, равно как и монотонной зависимости исследуемого параметра от концентрации TR-примеси в пределах каждой системы [35]. По-видимому, это связано с показанной М.И. Самойловичем и Л.В. Никольской неэквивалентностью структурных позиций TR-ионов в кристаллической решетке граната при различных концентрационных соотношениях Y – TR и соответственно невозпроизводимостью соотношения вкладов структурных коэффициентов внутреннего поля в поляризуемость.

Результаты анализа приведенных экспериментальных данных позволяют сделать ряд выводов.

1. Кристаллы ИАГ и РАГ – широкозонные диэлектрики.
2. Замещение иттрия в структуре ИАГ редкоземельными элементами Dy, Ho, Er, Yb, Tm снижает температуру Дебая θ на 130–180 К и уменьшает энергию активации проводимости, равную для ИАГ 1,8 эВ, в 1,5–2 раза (для $Tm_3Al_5O_{12}$ уменьшается только θ).

3. Процессы электропереноса в ИАГ и РАГ в постоянном и переменном электрических полях формально могут быть описаны в рамках поляронных моделей.

4. Диэлектрические потери ИАГ и РАГ в звуковом и радиодиапазоне являются потерями сквозной проводимости.

5. При 300 К диэлектрическая проницаемость в диапазоне частот $10^2 - 10^6$ Гц не проявляет дисперсии в пределах 10,6–11,2 для кристаллов $Y_2Al_5O_{12}$, $Er_3Al_5O_{12}$, $Tm_3Al_5O_{12}$, $Ho_3Al_5O_{12}$, $Dy_3Al_5O_{12}$ и промежуточных составов твердых растворов $Y_3Al_5O_{12} - TR_3Al_5O_{12}$.

6. Обнаруженная [17] линейная зависимость между физическими константами (показатель преломления, параметр в элементарной ячейке, макроскопическая плотность) и ионным радиусом замещающего иттрий TR-элемента не подтверждается на электрических параметрах. Это объясняется (в частности, для диэлектрической проницаемости) различиями в структурных коэффициентах внутреннего электрического поля Лоренца, которые обусловлены структурной неупорядоченностью TR-элементов в реальных кристаллах граната.

7. Температурная зависимость электропроводности является чувствительным характеристическим параметром оптической однородности кристаллов ИАГ, в связи с чем такие зависимости целесообразно использовать при обработке технологии получения высококачественных кристаллов граната для ОКГ.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТА МАГНИЯ

Несмотря на неослабевающий интерес к кристаллам вольфрамата магния, обусловленный их значимостью в квантовой электронике, в литературе отсутствуют сведения об электрических свойствах этих кристаллов.

В связи с этим проведено исследование температурных зависимостей электропроводности σ , температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ кристаллов вольфрамата магния. Кристаллы выращивались кристаллизацией на затравку из раствора в расплаве методом температурного перепада в динамическом режиме.

Монокристаллы $MgWO_4$ (вольфрамитовая структура, точечная группа симметрии C_{2h}^1) принадлежат к моноклинной сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 0,4686$ нм; $b = 0,5676$ нм; $c = 0,4928$ нм; $\beta = 89^\circ 19'$.

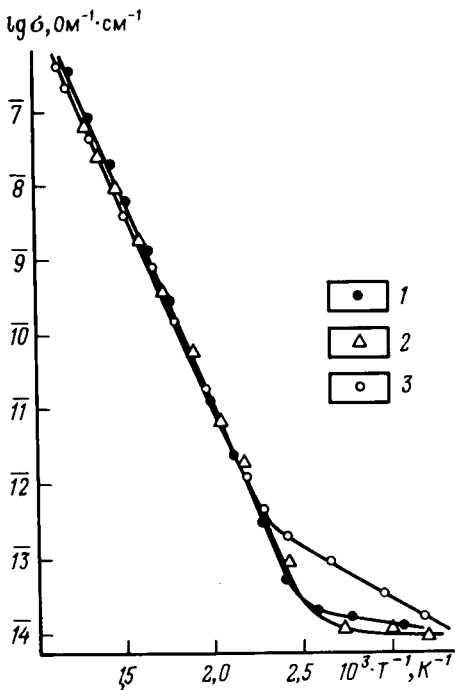


Рис. 48. Зависимость проводимости $MgWO_4$ в направлениях $[100]$ (1), $[010]$ (2), $[001]$ (3) от температуры

Исследования проводились на прямоугольных пластинах размерами $10 \times 3 \times 1$ мм³, ориентированных визуально по естественным граням и ребрам кристалла. Для улучшения электрического контакта с электродами измерительной ячейки поверхности образцов покрывались серебряной пастой или платиной методом катодного напыления. Результаты измерений с использованием обоих видов покрытий показали воспроизводимость абсолютных значений экспериментальных данных в пределах точности измерений. Замеры делались в диапазоне 50–10⁷ Гц при температурах от комнатной до 750 К. Температура при измерении выдерживалась с точностью $\pm 0,5$ К.

На рис. 48 приведены результаты измерений проводимости в постоянном электрическом поле напряженностью 80 В/см для трех основных кристаллографических направлений. В исследованной температурной области электропроводность σ описывается выражением

$$\sigma = c_1 \exp(-E_1/kT) + c_2 \exp(-E_2/kT),$$

где c_1 и c_2 – постоянные величины; T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана; E_1, E_2 – энергии активации носителей. Показанная А.П. Андреевым и Л.И. Поткинским анизотропия ϵ ($\epsilon'_{33} > \epsilon'_{11} > \epsilon'_{22}$) воспроизводится в низкотемпературной области проводимости. Параметры анизотропии составляют: $E_1 [001]/E_1 [100] = 2,8$; $E_1 [001]/E_1 [010] = 5,6$. Высокотемпературные участки кривых $\sigma(T)$ для всех трех ориентровок практически совпадают. Значение E_2 равно 1,1 эВ. Приведенный на рис. 48 ход $\sigma(T)$ воспроизводится при охлаждении и повторном нагревании образцов, при этом не проявляются гистерезисные эффекты. С позиций зонной теории величина E_2 , полученная традиционным расчетом по наклону высокотемпературной части кривой, определяют ширину запрещенной зоны, а низкотемпературный ход отражает процесс ионизации примесных цент-

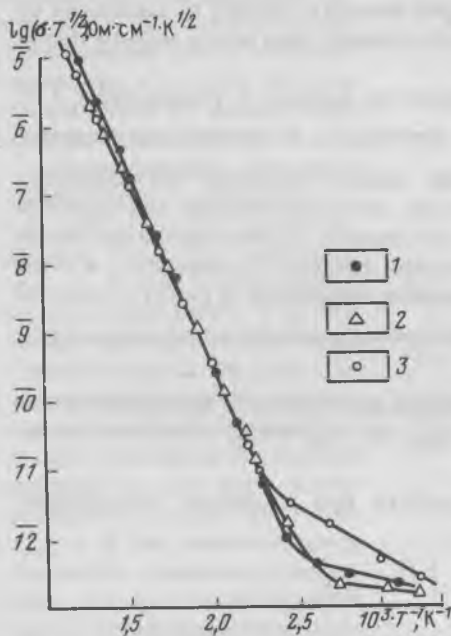


Рис. 49. Зависимость проводимости от температуры в координатах модели ПМР: 1 - [100], 2 - [010], 3 - [001]

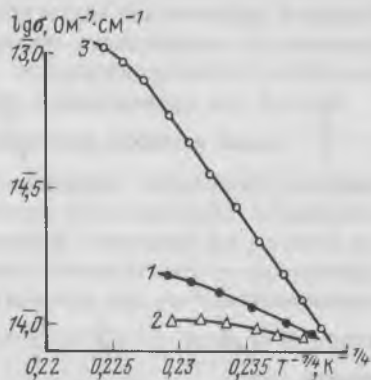


Рис. 50. Соответствие низкотемпературной проводимости закону Мотта для кристаллографических направлений [100] (1), [010] (2), [001] (3)

ров: $E_1 = 0,05; 0,10$ и $0,28$ эВ для образцов, ориентированных перпендикулярно к осям b , a и c соответственно.

По аналогии с вольфраматами, исследованными Г.Б. Лалом, можно предполагать поляронный механизм проводимости $MgWO_4$. Однако отсутствие экспериментальных данных о дрейфовой подвижности носителей в таких кристаллах исключает возможность проверить это предположение.

Установленные экспериментально различия в 2–3 раза для значений статической ϵ_s и высокочастотной ϵ_∞ диэлектрических проницаемостей свидетельствуют о значительной ионности связей кристаллической решетки $MgWO_4$ и ее высокой поляризуемости. В совокупности с низкой подвижностью носителей это означает сильную связь носителя с ионами решетки, т. е. ситуацию, благоприятную для образования поляронов малого радиуса (ПМР) [41].

Графическая интерпретация результатов измерения электропроводности в рамках модели ПМР дана на рис. 49 и 50.

Теория ПМР для кристаллов описывает два типа проводимости. При низких температурах ($T < \frac{\theta}{4}$, где θ – температура Дебая) поляроны "просачиваются" от одной точки решетки к другой за счет туннельного эффекта без термической активации, перенося с собой поляризацию окружения. Существенным признаком этой проводимости является, кроме

большой эффективной массы полярона, низкая и (почти) не зависящая от температуры подвижность. Ширина поляронной зоны много меньше ширины обычной зоны проводимости.

Другой тип проводимости проявляется, начиная с температуры $T = \frac{\theta}{2}$, выше которой флуктуации потенциала, вызванные колебаниями решетки, полностью разрушают зону малого полярона. Проводимость становится обусловленной термически активированными перескоками от одного узла решетки к любому из соседних. Перенос заряда при таких перескоках — многофонный прыжковый процесс. Подвижность в этом случае меньше, чем для обычного зонного механизма, и растет с температурой. В области $\frac{\theta}{4} < T < \frac{\theta}{2}$ в проводимость вносят вклад оба рассмотренных типа.

В рамках изложенной модели полная проводимость материала может быть выражена в виде: $\sigma = \sigma_{\text{aco}} + \sigma_{\text{opt}}$, где σ_{aco} и σ_{opt} — соответственно описанные типы проводимости.

При $T > \frac{\theta}{2}$ изменение проводимости при изменении температуры должно удовлетворять условию [41]

$$\sigma_{\text{opt}} T^{1/2} = c_{\text{exp}} \left(-\frac{W}{2kT} \right),$$

где c — константа; W — энергия активации поляронов. В общем случае

$$W = W_H + \frac{1}{2} W_D,$$

где W_H ($\approx \frac{1}{2} W_P$) — энергия перескока полярона (W_P — энергия связи малого полярона) и W_D — энергия активации прыжков, обусловленных разупорядочением.

Закон изменения проводимости при $T < \frac{\theta}{4}$ установлен Моттом [41]:

$$\sigma_{\text{aco}} = A_{\text{exp}} \left(-\frac{B}{T^{1/4}} \right),$$

где A и B — константы.

При построении низкотемпературной части кривой вклад σ_{opt} учитывался вычитанием из σ значений σ_{opt} , полученных экстраполяцией графика $\sigma T^{1/2}$ ($10^3/T$) к соответствующим температурам.

Представленные результаты дают лишь феноменологическую модель электропроводности в кристаллах MgWO_4 . Для конкретизации энергетических переходов электронов, приводящих к образованию туннельной поляронной и прыжковой зон, необходимо полное определение всех параметров ПМР.

Результаты диэлектрических измерений сводятся в основном к следующему. При повышении температуры до 600 К имеет место слабый рост ϵ' в диапазоне частот 50–10⁷ Гц. По-видимому, это может быть объяснено превалирующим вкладом ионной компоненты в поляризацию при нагре-

вании. При температурах выше 600 К наблюдается экспоненциальный рост и частотная дисперсия ϵ' и $\text{tg}\delta$, что свидетельствует об ионном типе поляризации в MgWO_4 .

Активационные процессы поляризации в диапазоне частот 10^2 – 10^4 Гц характеризуются теми же энергиями, что и высокотемпературная электропроводность в постоянном электрическом поле. Представленные на рис. 51 результаты расчетов σ по экспериментальным значениям ϵ' и $\text{tg}\delta$ показывают совпадение величин σ для всех частот измерения, в том числе для $f_{\text{изм}} = 0$. Эта закономерность позволяет однозначно утверждать, что экспоненциальный рост ϵ' и $\text{tg}\delta$ при температуре более 600 К обусловлен поляризацией решетки за счет проводимости полярного типа.

Отсутствие дисперсии ϵ' в диапазоне 50 – 10^7 Гц, незначительный рост ϵ' и $\text{tg}\delta$ в интервале 300–600 К делает перспективным нетрадиционное применение кристаллов MgWO_4 в качестве материала для термостабильных конденсаторов в указанном диапазоне частот и температур.

АНОМАЛЬНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СЛЮДАХ

В некоторых монокристаллических образцах синтетического фторфлогопита автором обнаружены аномальные с точки зрения дебаевской релаксации потери электрической энергии. Они характеризуются смещением максимумов тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta_{[001]}$) в сторону низких частот при повышении температуры (рис. 52) и в сторону низких температур при увеличении частоты (рис. 53), что не позволяет отнести такие диэлектрические потери к классическим релаксационным. Подобные аномалии были описаны ранее в диссертации А.П. Изергина, в работах Ван Кеймелена (1955 г.) и И.Г. Ворожцовой (1962 г.) для природного флогопита и мусковита. Диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{[001]}$) в области температурных максимумов $\text{tg}\delta$ уменьшается с повышением температуры, что видно на примере природного флогопита (рис. 54). Для синтети-

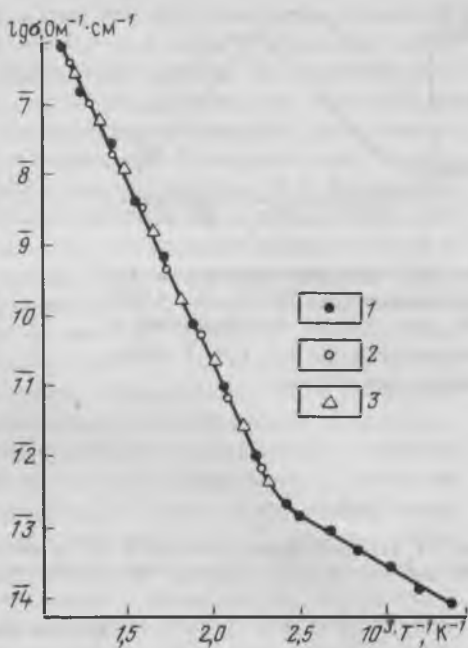


Рис. 51. Зависимость проводимости, измеренной на постоянном токе (1) и рассчитанной по значениям ϵ' и $\text{tg}\delta$ на частотах 0,4 (2) и 2,0 (3) кГц в направлении $[001]$, от температуры

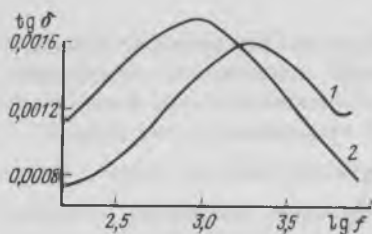


Рис. 52. Частотная зависимость $\text{tg } \delta$ при температурах 383 К (1) и 410 К (2) для образца фторфлогопита с воженными при $T = 1117$ К платиновыми электродами

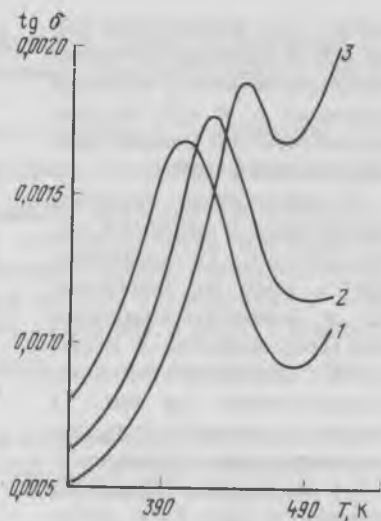


Рис. 53. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ на частотах 150 Гц (1), 400 Гц (2) и 1 кГц (3), полученная при охлаждении образца фторфлогопита от $T = 668$ К

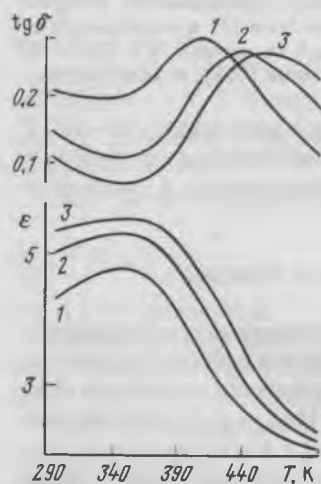


Рис. 54. Зависимость $\text{tg } \delta(T)$ и $\epsilon(T)$ образца памирского флогопита с платиновыми электродами, воженными при $T = 1117$ К, на частотах 5 кГц (1), 1 кГц (2) и 400 Гц (3)

ческих фторфлогопитов наблюдается качественно та же зависимость $\epsilon(T)$, но в количественном отношении изменения ϵ выражены слабее. Например, для образца фторфлогопита с платиновыми электродами, сжигавшимися при 1118 К, в интервале температур от комнатных до 340–380 К ϵ на частотах 0,4–1 кГц увеличивается всего на 0,02–0,03, а при дальнейшем нагревании до 480 К уменьшается на 0,4–0,5.

Механизм, ответственный за эти изменения диэлектрических свойств, очевидно, одинаков в природных и синтетических слюдах. М.Н. Тонконогов и В.А. Миронов смещение максимумов $\text{tg } \delta$ с увеличением частоты к низким температурам объясняют переориентацией полярных комплексов точечных дефектов структуры в процессе движения. По предположению А.П. Изергина, аномальные смещения максимумов $\text{tg } \delta$ природного флогопита и мусковита обусловлены перераспределением молекул кристаллизационной воды. М.С. Мецик об-

ратный сдвиг максимумов $\text{tg}\delta$ объясняет тем, что происходит испарение присутствующих в слюде водных пленок и в связи с этим при понижении частоты уменьшается их шунтирующее влияние на диэлектрические потери. Ван Кеймелен и И.Г. Ворожцова считают, что для слюд до температур 367–373 К наблюдается нормальное смещение релаксационных максимумов $\text{tg}\delta(f)$ и $\text{tg}\delta(T)$, и только при более высоких T имеет место сдвиг этих максимумов в обратном направлении. И.Г. Ворожцова связывает описываемую аномалию с уменьшением числа релаксаторов при повышении температуры. Предполагается, что диэлектрические потери в интервале 367–573 К определяются прежде всего релаксационной поляризацией, связанной с ориентацией молекул полусвязанной воды, обратимая десорбция которой должна иметь место в указанной температурной области. Отсюда, по теории И.Ц. Ляста (1956 г.) для кристаллов с полярными молекулами, следует, что наряду с уменьшением числа релаксаторов время их релаксации должно возрастать с повышением температуры.

Указанным объяснениям рассматриваемого аномального изменения диэлектрических свойств слюды противоречит следующее. 1. Методом ядерного магнитного резонанса показано [17], что в мусковите в температурной области 378–503 К действительно имеет место диффузия воды, но время релаксации ее диполей, вопреки мнению И.Г. Ворожцовой, не увеличивается, а непрерывно уменьшается с повышением температуры. 2. По существующим представлениям, в кристаллах фторфлогопита, синтезированных при температуре около 1670 К, отсутствуют пленки жидкой воды и, следовательно, не их влияние определяет наличие аномальных изменений диэлектрических потерь в синтетической слюде и по аналогии в природных слюдах. 3. Автором получены новые данные, показывающие, что аномальное смещение максимумов $\text{tg}\delta$ слюды может проявляться и при температурах ниже 367–373 К, охарактеризованных Ван Кеймеленом и И.Г. Ворожцовой как его низший температурный предел в условиях атмосферного давления. Так, для образца природного мусковита с платиновыми электродами, нанесенными катодным распылением, при $T = 322$ К проявляется максимум $\text{tg}\delta$ на частоте 1 кГц, а при $T = 335$ К — на частоте 0,4 кГц. 4. При изменении $\text{tg}\delta$ фторфлогопита в процессе охлаждения, начиная с $T = 668$ К (см. рис. 53), величина и положение аномально смещающихся максимумов $\text{tg}\delta$ практически те же, что и при нагревании. Однако если релаксаторами, вызывающими их появление, являются полярные молекулы удаляющейся воды, то трудно ожидать, что она войдет из атмосферы в кристалл сразу же в процессе его охлаждения при температурах около 470 К. 5. Для кристаллов фторфлогопита с аномальным смещением пиков $\text{tg}\delta$ после отжига при 1273 К характерно нормальное смещение пиков $\text{tg}\delta$ в той же температурной области (рис. 55), а также отмечается увеличение ϵ с повышением температуры во всем рассматриваемом температурном интервале. Это исключалось бы в случае ответственности диполей воды, концентрация которых продолжала бы уменьшаться при нагревании, за максимумы $\text{tg}\delta$.

Для объяснения аномальных смещений частотного и температурного максимума $\text{tg}\delta$ разумной представляется следующая гипотеза. При поме-

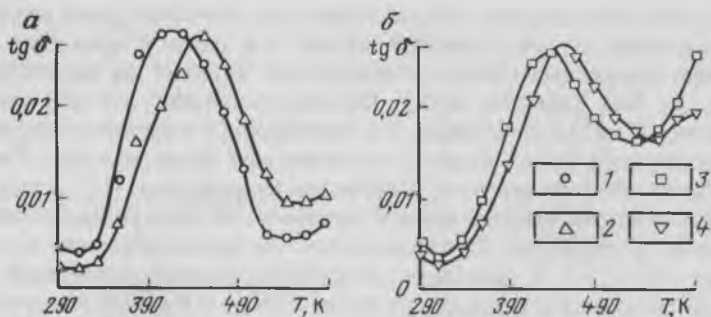


Рис. 55. Зависимости $\text{tg}\delta(T)$ образца фторфлогопита с воженными при 1118 К платиновыми электродами.

a – исходный образец; *b* – образец, отожженный при 1273 К. 1 – 1 кГц; 2 – 400 Гц; 3 – 400 Гц; 4 – 1 кГц

щении образцов слюды во внешнее электрическое поле на границе разных фаз и неоднородностей, препятствующих процессам переноса, накапливаются термически активируемые свободные носители заряда. Образующийся при этом объемный заряд с повышением температуры может или рассасываться, что обычно и наблюдается в диэлектриках, или возрастать. Очевидно, в описываемых образцах увеличение объемного заряда вызывает появление диэлектрических потерь, частотно-температурная зависимость которых не соответствует теориям релаксационной поляризации. Растущий с температурой объемный заряд при определенных T представляет собой макрорелаксатор. Рост поля объемного макрорезаряда сопровождается уменьшением подвижности носителей и увеличением времени их релаксации, что и приводит к аномальным температурно-частотным смещениям максимума $\text{tg}\delta$ слюды.

В работе К.А. Водопьянова приводятся данные о смещении максимума диэлектрических потерь при температурах от 400 К к более высоким и уменьшении его амплитуды с уменьшением толщины образца слюды. Такая зависимость может объясняться влиянием напряженности электрического поля на диэлектрическую дисперсию, что подтверждает предложенный механизм действия объемного заряда. Естественно также, что при увеличении объемного заряда с температурой уменьшается эффективная диэлектрическая проницаемость слюды, если его поле противоположно внешнему электрическому полю. В отожженных при 1273 К образцах фторфлогопита, по-видимому, не происходит увеличения объемного заряда при повышении температуры, что может быть связано с разрушением кристаллической решетки слюды при высокотемпературной обработке.

Глава III. СИНТЕЗ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА В АЛМАЗ И СТРУКТУРА ОБРАЗУЮЩИХСЯ КРИСТАЛЛОВ

Целенаправленное изучение особенностей кристаллизации алмазов в связи с применением в качестве источника углерода материалов с широким диапазоном физико-химических свойств позволяет выделить характерные черты процессов синтеза алмаза на основе графитов с различной начальной плотностью и степенью совершенства структуры.

Для синтеза алмаза в режимах длительностью 1,5–3 мин применялись графиты плотностью 1,4–2,2 г/см³ с разной степенью анизотропии и различным электрическим сопротивлением. Компоненты шихты выдерживались в соотношении 30 % графита и 70 % металла ($Ni - Mn = 1:1$) и гомогенно загружались в реакционный объем. Неодинаковые свойства графитовых материалов проявляются прежде всего в кинетике процесса превращения графита в алмаз. В частности, из зависимости электрического сопротивления реакционного объема от длительности процесса синтеза (рис. 56) видно, что графиты с повышенной плотностью имеют более короткий индукционный период, чем менее плотные.

Начальная плотность графита, кроме того, оказывает влияние на степень превращения его в алмаз (рис. 57). Причем, значительное снижение степени превращения при использовании в качестве источника углерода графитов с плотностью менее 1,5 г/см³, очевидно, объясняется качественно иной структурой, что приводит к существенному увеличению индукционного периода (см. рис. 56) и времени эффективного зарождения кристаллов алмаза.

Полученные данные показывают, что плотность графитовых материалов можно использовать как аддитивную характеристику для априорной оценки кинетических показателей процесса синтеза алмаза и его конечных результатов в различных условиях.

Изменение термодинамических и кинетических условий синтеза алмазов при использовании различных по природе графитов закономерно отражается на характере окраски, внутренней морфологии и свойствах алмазов, в том числе на степени совершенства их структуры. Характер окраски кристаллов, как правило, последовательно изменяется, переходя от светло-желтой для алмазов, полученных из плотных графитов, к темно-зеленой и черной – для низкоплотных, несовершенных графитов. Окраска определяется наличием как структурных примесей (азот, бор), так и дефектами теплового типа (например, вакансий углерода), а также количеством неструктурной примеси во включениях. В связи с этим кристаллы алмазов, синтезированные из различных углеродсодержащих сред, были исследованы методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и рентгеноструктурного анализа.

Таблица 16

Параметры решетки синтетических алмазов, полученных из графитов с разной начальной плотностью

| Плотность графитов ρ , г/см ³ | d/n (111) | $a_{\text{ср}}^*$ |
|---|-------------|-------------------|
| 2,18 | 2,05078 | 3,563 (5) |
| 2,15 | 2,05078 | 3,564 (3) |
| 2,10 | 2,0552 | 3,565 (8) |
| 2,07 | 2,0588 | 3,566 (2) |
| 1,72 | 2,0605 | 3,566 (9) |
| 1,60 | 2,0632 | 3,568 (5) |
| 1,56 | 2,0630 | 3,569 (4) |
| 1,53 | 2,0641 | 3,570 (0) |

* $a_{\text{ср}}$ вычислялось без учета отражения (111).

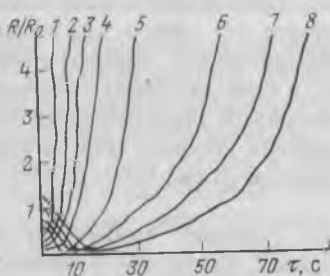


Рис. 56. Зависимость изменения относительного электросопротивления реакционного объема R/R_0 от длительности процесса синтеза алмаза τ из графитов с различной начальной плотностью (в г/см³):

1 — 2,18; 2 — 2,15; 3 — 2,10; 4 — 1,90; 5 — 1,72; 6 — 1,60; 7 — 1,56; 8 — 1,53

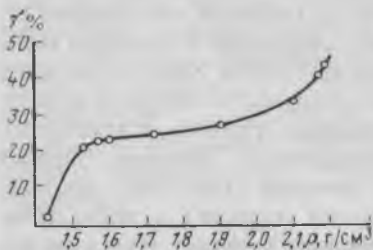


Рис. 57. Зависимость степени превращения графитов в алмаз γ от плотности графитов ρ

Структурные изменения в кристаллах алмаза определялись методом порошка. Для приготовления микропорошков были взяты средние пробы из каждой партии кристаллов. Съемка образцов выполнялась на дифрактометре ДРОН-0,1 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением, Ni-фильтром при скорости записи $1^\circ 2'$ в 1 мин. Идентифицирование рентгенограмм представлено в табл. 16.

Критерием степени совершенства кристаллов алмаза был средний параметр кристаллической решетки $a_{\text{ср}}$ без учета отражения (111). Для того чтобы проследить влияние примеси Ni, о присутствии которой можно судить [1] по отражению (111), на искажение кристаллической матрицы, использовали величину d/n (111). Обе характеристики изучались во взаимосвязи с показателем степени совершенства исходных графитов ρ (рис. 58).

Рентгеновские исследования показали, что для кристаллов алмаза, полученных из графитов с последовательным нарастанием степени совершенства структуры (снижением плотности) и увеличением примесей в исходном углеродистом материале, наблюдается увеличение постоянной

решетки. Подобный эффект наблюдался при сильном легировании также и для других кристаллов с алмазоподобной структурой [1]. Сопоставление полученных зависимостей позволяет сделать вывод, что плотность графита значительно влияет на захват как структурных, так и неструктурных примесей, что несомненно связано с зависимостью скоростей роста кристаллов алмаза от степени совершенства и плотности источника углерода и отражает тот факт, что степень дефектности кристаллов во многом определяется характеристиками исходного для синтеза углеродного сырья.

Измерение спектров ЭПР проводилось на радиоспектрометре РЭ-1301 на частоте $\sim 9,4$ ГГц с высокочастотной модуляцией магнитного поля 975 кГц. Спектры записывались в виде производной линии поглощения при 77 К. Были изучены семь образцов кристаллов, полученных из различных графитов.

Анализ приведенных в табл. 17 и на рис. 59 данных выявляет следующие закономерности. Кристаллы, синтезированные из образцов графитов 1–3 (см. рис. 59, а), характеризуются наименьшими значениями ΔH и наиболее правильной формой линий ЭПР донорного азота. Это можно объяснить наименьшей дефектностью кристаллической матрицы этих кристаллов. Форма центральной компоненты спектра, характеризующаяся небольшими низкополюсовыми и высокополюсовыми "крыльями", свидетельствует о том, что примесный азот находится преимущественно в дисперсном состоянии. С последовательным уменьшением плотности графита (образцы 4–6) и увеличением в нем количества примесей наблюдается уширение линий ЭПР при незначительном возрастании концентраций азота (см. рис. 59, б), что свидетельствует об увеличении степени дефектности кристаллов. Наблюдается также изменение формы линий за счет наложения на центральную компоненту широкой линии, обусловленной обменно-связанными азотными комплексами и ферромагнитными включениями.

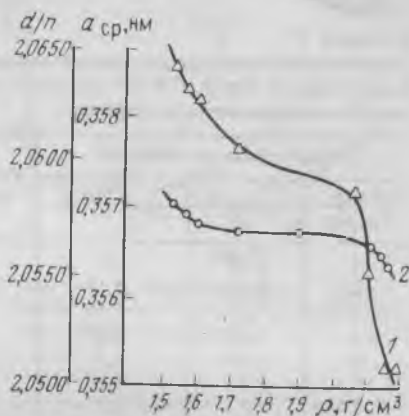


Рис. 58. Зависимость параметров кристаллической решетки алмаза от свойств исходного графита

1 — зависимость параметра $\alpha_{\text{ср}}$ кристаллической решетки алмазов от плотности исходных графитов ρ без учета отражения (111); 2 — влияние примеси Ni на искажение алмазной матрицы d/n



Рис. 59. Спектры ЭПР донорного азота синтетических алмазов, полученных из графитов с плотностями ρ 2,18–2,10 г/см³ (а), 1,72–1,56 г/см³ (б) и $\leq 1,53$ г/см³ (в)

Таблица 17

Зависимость концентрации донорного азота и полуширины линий ЭПР ΔH в алмазах от свойств использованных графитов

| Характеристика графитов | | | Концентрация донорного азота, усл. ед | Полуширина линий ЭПР донорного азота ΔH , Гс |
|-------------------------|----------------------------|------------|---------------------------------------|--|
| Номер образца | ρ , г/см ³ | (O + N), % | | |
| 1 | 2,18 | 0,1 | 10 | 3,5 |
| 2 | 2,15 | 0,14 | 10 | 3,5 |
| 3 | 2,10 | 0,19 | 10 | 3,5 |
| 4 | 1,72 | 0,54 | 10 | 7,0 |
| 5 | 1,60 | 0,9 | 12 | 8,0 |
| 6 | 1,56 | 0,93 | 12 | 11,0 |
| 7 | 1,53 | 1,2 | 60 | 22,0 |

Образцы с наибольшей концентрацией донорного азота (см. рис. 59, в) характеризуются аномально большой шириной линий ЭПР, форма которых свидетельствует о том, что значительная часть примесного азота находится в виде обменно-связанных комплексов атомов азота [39]. В данном случае наблюдается совместное влияние на форму линий ЭПР искажений и несовершенства кристаллической матрицы и обменного механизма уширения. Анализ полученных спектров ЭПР исследованных алмазов показывает, что по мере возрастания количества примесей азота в исходном графите (увеличения дефектности его структуры) синтезируются кристаллы, в которых примесь азота находится не только в дисперсной форме, но и в виде сложных обменно-связанных комплексов. Рентгеноструктурные исследования и данные ЭПР вполне удовлетворительно коррелируют с результатами, полученными в данном исследовании, и дополняют друг друга.

Таким образом, выявленные закономерности дают возможность обобщать выбор углеродистого материала.

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ, СЛАБО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С УГЛЕРОДОМ, НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ АЛМАЗА В СИСТЕМЕ УГЛЕРОД – МЕТАЛЛ

Общая свободная энтальпия образования зародыша представляется как $\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S$, где ΔG_V и ΔG_S – соответственно объемная и поверхностная составляющие.

Работа по образованию зародыша ΔG^* , размер критического зародыша $a_{кр}$ и энергия активации его образования E_a оцениваются по формулам

$$\Delta G^* = \Delta G \approx -\Delta\mu\rho A^3 + \sigma A^2;$$

$$a_{кр} \approx \sigma/\rho\Delta\mu;$$

$$E_a \approx \sigma^3/\rho\Delta\mu^2, \quad (30)$$

где $\Delta\mu$ – термодинамической потенциал; ρ – плотность кристалла (в дан-

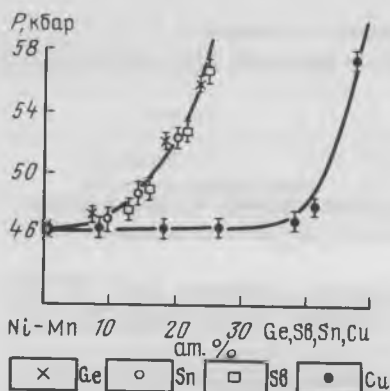


Рис. 60. Зависимость порогового давления образования алмаза от содержания в системе Ni – Mn (1:1) металлов, слабо взаимодействующих с углеродом при температуре процесса 1150 °С

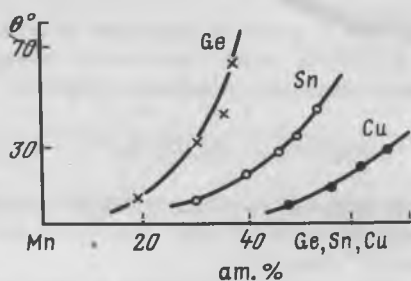


Рис. 61. Концентрационные зависимости краевого угла смачивания алмаза сплавами марганца с Ge, Cu и Sn

ном случае алмаза); A – характерный размер кристалла; σ – средняя поверхностная энергия на границе раздела алмаз – жидкий металл.

Термодинамические характеристики процесса образования алмаза зависят от химической природы металлов, используемых в качестве растворителя. В связи с этим представляет интерес экспериментальное изучение особенностей синтеза алмаза в присутствии металлов, слабо взаимодействующих с углеродом. В частности, исследовалось влияние добавок сурьмы, олова, германия и меди к основному растворителю Ni – Mn (1:1) на величину минимального давления $P_{\text{пор}}$ и на энергию активации E_a этого процесса.

В результате исследований построены зависимости порогового давления $P_{\text{пор}}$ при температуре 1150 °С от содержания в системе Ni – Mn указанных элементов (рис. 60).

Оценка E_a для каждой из металлических систем проводилась по уравнению Аррениуса

$$E_a = k \ln \frac{n_2}{n_1} / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Для этого экспериментально определялось число центров кристаллизации n_1 и n_2 при двух различных температурах $T_1 = 1100$ °С и $T_2 = 1200$ °С и давлении $P_{\text{пор}}$, отвечающем определенному составу металлической системы (см. рис. 60).

Расчеты показывают, что с повышением концентрации используемых добавок величина энергии активации возрастает от $3 \cdot 10^{-18}$ до 8×10^{-18} Дж.

Разность химических потенциалов $\Delta\mu$ графита и алмаза определялась по формуле

$$\Delta\mu = \Delta V(P_{\text{пор}} - P_E),$$

где ΔV — разность мольных объемов графита и алмаза, а $P_E = 19,4 + T (^{\circ}\text{C})/40$, кбар. Подставляя значения $\Delta\mu$ в формулу (30), можно оценить изменение межфазной энергии.

$$\sigma = [\rho \Delta V (P_{\text{пор}} - P_E)]^{2/3} E_a^{1/3}$$

при повышении концентрации германия, олова, сурьмы и меди в основной системе Ni — Mn. Значение σ в нашем случае увеличилось от 10^{-5} до 10^{-4} Дж/см².

Полученные результаты хорошо согласуются с данными (рис. 61) по изменению краевого угла смачивания с ростом концентрации Ge, Cu, Sn в расплаве [21].

Таким образом, одной из причин увеличения минимального значения пересыщения, необходимого для спонтанного образования алмаза в системе углерод — металлы при повышении содержания добавок металлов, слабо взаимодействующих с углеродом, очевидно, является возрастание межфазной энергии σ . Это позволяет рассматривать образование алмаза в системе углерод — металл в рамках механизма кристаллизации из пересыщенных растворов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ИЗ СПЕКОВ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выделения продукта синтеза из спека в настоящее время пользуются главным образом химическими методами, основанными на обработке спека минеральными кислотами. Существующая техника извлечения алмазов трудоемка, малоэффективна, связана с применением высокотоксичных веществ [3].

При разработке нового промышленного способа выделения алмазов учитывались специфические свойства алмазов, их уязвимость по отношению к определенным условиям воздействия; необходимость улучшения санитарно-гигиенических условий.

Целью настоящего исследования было нахождение оптимальных условий процесса интенсификации извлечения алмазов из спеков с применением нетоксичных реагентов. Способ характеризуется тем, что для одновременного окисления и удаления металлов, их соединений и графита обработку спеков ведут в расплаве двухкомпонентной смеси (компоненты А и Б) при температуре 400–540 °С в течение 2,5–3 ч. Глубина окисления определялась по степени окисления растворимых металлических компонентов в растворе и количеству остаточного графита в выделенном алмазе. Критерием оптимальности процесса служил процент выхода алмаза к спеку. Спекы представляли единую пробу и были получены в течение 1,5 мин при гомогенной загрузке контейнера.

При изучении процесса применялся метод математического планирования эксперимента. Была реализована полуреплика 2^3 от полного факторного эксперимента для факторного пространства: концентрация ком-

Таблица 18

Исходные данные для проведения экспериментов

| Уровень | $\bar{x}_1, \%$ | $\bar{x}_2, \%$ | $\bar{x}_3, ^\circ\text{C}$ | $\bar{x}_4, \text{мин}$ |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
| Основной | 40 | 40 | 540 | 120 |
| Интервал варьирования | 5 | 5 | 40 | 30 |
| Верхний | 45 | 45 | 580 | 150 |
| Нижний | 35 | 35 | 500 | 90 |

Таблица 19

Матрица математического планирования и результаты экспериментов

| Опыты | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | \bar{y} |
|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 1 | + | + | + | + | 19,05 |
| 2 | - | - | + | + | 18,81 |
| 3 | - | + | + | - | 19,00 |
| 4 | + | - | + | - | 18,00 |
| 5 | + | + | - | - | 18,98 |
| 6 | - | - | - | - | 18,83 |
| 7 | - | + | - | + | 19,02 |
| 8 | + | - | - | + | 19,23 |

понента А 35–45 % (x_1), концентрация компонента Б 35–45 % (x_2); температура 500–580 °С (x_3); продолжительность 90–150 мин (x_4). Переменные x_1, x_2, x_3, x_4 определялись по формуле $x_j = (\bar{x}_j - \bar{x}_{j0})/\Delta x_j$, где \bar{x}_{j0} – натуральное значение фактора на основном уровне; Δx_j – натуральное значение интервала варьирования, $j = 1, 2, \dots, k$; y – процент выхода алмазов от массы спека.

При обработке результатов опытов предполагалась линейная зависимость выходных параметров от входных. На основе экспериментальных данных (табл. 18) вычислены коэффициенты уравнения регрессии и получена математическая модель процесса: $y = 18,86 - 0,05x_1 + 0,15x_2 - 0,15x_3 + 0,16x_4$ (табл. 19).

Значимость коэффициентов уравнения регрессии определялась по критерию Стьюдента. Если $|b_j| > tS_{\text{воспр}}/\sqrt{n}$ (t – табличное значение критерия Стьюдента, $S_{\text{воспр}}$ – ошибка воспроизводимости, n – число опытов в матрице), то b_j – коэффициент уравнения регрессии – является значимым. Для 5%-ного уровня значимости и числа степеней свободы f , равного 7, $tS_{\text{воспр}}/\sqrt{n} = 0,04$.

Сравнивая данную величину со значениями коэффициентов уравнения регрессии, находим, что все коэффициенты значимы.

Для проверки адекватности представления результатов эксперимента линейным уравнением применен статистический критерий Фишера $F_{\text{расч}} = S_{\text{ад}}^2/S_{\text{воспр}}^2$.

Дисперсия адекватности $S_{\text{ад}}^2$ равна

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1} = 0,2143,$$

Таблица 20
Условия движения по градиенту

| Условия | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Коэффициент регрессии b_j | -0,05 | 0,15 | -0,15 | 0,16 |
| $b_j \Delta x_j$ | -0,25 | 0,75 | -6 | 4,8 |
| Шаг при изменении \bar{x}_3 на -20 | -0,83 | 2,45 | -20 | 16 |
| Округление | -1 | 2,5 | -20 | 16 |

Таблица 21
Поиск оптимальных условий

| Мысленные опыты | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | \hat{y} |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 1 | 39 | 42,5 | 520 | 136 | 19,06 |
| 2 | 38 | 45 | 500 | 152 | 19,20 |
| 3 | 37 | 47,5 | 480 | 168 | 19,27 |
| 4 | 36 | 50 | 460 | 184 | 19,26 |
| 5 | 35 | 52,5 | 440 | 200 | 19,18 |

где y_i – экспериментальные значения; \hat{y}_i – расчетные значения; n – число опытов в матрице; l – число коэффициентов в уравнении регрессии. Дисперсия воспроизводимости $S_{\text{воспр}}^2$ равна

$$S^2 = \frac{\eta \sum_{i=1}^m (y_{i\eta}^0 - \bar{y}^0)^2}{m-1},$$

где $\bar{y}^0 = \frac{\eta \sum_{i=1}^m y_{i\eta}^0}{m}$, а m – число параллельных опытов, взятых для определения погрешности эксперимента. Величина $S_{\text{воспр}}^2$ равна 0,1394. Тогда $F_{\text{расч}}$ равен 1,54. Табличное значение критерия Фишера для 5%-ного уровня значимости и $f_1 = 3$, $f_2 = 7$ равно 4,4. Так как $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$, линейное уравнение регрессии адекватно описывает процесс.

Область экстремума изучалась методом крутого восхождения (табл. 20, 21).

Уравнение регрессии $y = 18,86 - 0,05x_1 + 0,15x_2 - 0,15x_3 + 0,16x_4$ (в натуральном масштабе $y = 19,445 - 0,01x_1 + 0,03x_2 - 0,004x_3 + 0,005x_4$).

Для подтверждения результатов был реализован мысленный опыт 3. Результаты полностью совпадают с прогнозом. Погрешность составила 4 %.

Определены оптимальные условия процесса выделения алмазов из спеков: весовые отношения компонентов А и В составили (в %) 37:47,5, температура 480°, продолжительность 2 ч 50 мин.

Полученная математическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные в изученном диапазоне изменения начальных условий. Модель успешно реализована при извлечении алмазов из спеков в промышленных условиях.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Присутствие примесей в структурной форме или в виде включений в алмазах, как и в других кристаллах, определяет их физико-механические свойства и, следовательно, области их применения. В свою очередь, количество и формы вхождения примесей в синтетических алмазах, полученных в системе металл – графит, в значительной степени зависят от скорости роста кристаллов.

Нами изучались монокристаллы алмаза, полученные в системе металл – графит, скорость роста которых изменялась в интервале от 6×10^{-2} до $0,9 \cdot 10^{-2}$ мм/мин за счет варьирования либо температуры процесса синтеза, либо состава растворителя на основе Ni – Mn.

Морфологические исследования, рентгенографический и рентгено-спектральный анализы образцов показали, что для кристаллов, образовавшихся с минимальной (из указанного интервала) скоростью, не характерны макровключения. В них отсутствуют слаборазвитые нитевидные и отдельные точечные включения размером $10^{-3} - 10^{-4}$ см. С увеличением скорости роста кристаллов до $3 \cdot 10^{-2}$ мм/мин число включений и их размер увеличиваются. Макровключения при этом, как правило, имеют неправильную или дискообразную форму (рис. 62, а). Дальнейшее увеличение скорости приводит к образованию, помимо бесформенных, также и пластинчатых включений соизмеримого с кристаллом размера, ориентированных преимущественно параллельно граням (111). Типичными для таких алмазов являются хлопьевидные включения, состав которых отвечает ряду кальцит – родохрозит.

Установлено также, что металлические микро-и макровключения в исследованных алмазах состоят из сплава Ni – Mn с изменяющимся в пределах 5–10 % соотношением компонентов и могут содержать элементы, дополнительно вводимые в шихту. При этом нейтронно-активационным ана-

Таблица 22

Зависимость содержания парамагнитного азота C_N и никеля C_{Ni} в кристаллах, полученных в системе Ni – Mn, от скорости роста алмазов

| Номер образца | Средняя скорость роста, 10^{-2} мм/мин | Фактор, определяющий скорость роста | C_N , 10^{17} см $^{-3}$ | C_{Ni} , 10^{16} см $^{-3}$ |
|---------------|--|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2,5 | <i>t</i> -кристаллизации | 4,2 | 0,5 |
| 2 | 1,7 | Добавка к шихте 10 % Sn | 1,3 | 0,5 |
| 3 | 1,1 | " " 20 % Sn | 1,3 | 0,5 |
| 4 | 0,9 | " " 30 % Sn | 0,5 | 0,5 |
| 5 | 5 | <i>t</i> -кристаллизации | 34,8 | 5,6 |
| 6 | 5 | <i>t</i> -кристаллизации | 35,7 | 7,8 |
| 7 | 1 | Добавка к шихте 3 % In | 30,9 | 0,5 |
| 8 | 1 | " " 5 % In | 65,0 | 0,5 |



Рис. 62. Изменение геометрии включений в алмазе при отжиге в вакууме:

a — исходный кристалл; *б* — поверхность кристалла, отожженного при температуре 950 °С в течение 5 мин; *в* — поверхность кристалла, отожженного при 1000 °С в течение 5 мин

лизом образцов выявлена зависимость содержания Mn во включениях от скорости роста кристаллов в системе Ni — Mn:

| Средняя скорость роста кристаллов, 10^{-2} мм/мин | Содержание Mn, вес % |
|---|----------------------|
| 6 | 1,10 |
| 4 | 0,98 |
| 4 | 0,75 |
| 3 | 0,60 |
| 2 | 0,56 |
| 2 | 0,52 |
| 1 | 0,34 |

С учетом состава включений их общее количество в кристаллах примерно вдвое больше содержания Mn и, следовательно, при скорости роста порядка 10^{-2} мм/мин эта величина не превышает 1 %.

Отжиг алмазов в вакууме ($1,3 \cdot 10^{-2}$ Па) показал, что содержащиеся в них макровключения при температуре 850–900 °С могут коагулировать в пластинчатые образования и перемещаться по объему кристалла (см. рис. 62, б) вдоль образующихся микротрещин, а с увеличением температуры до 1000 °С даже выходить на его поверхность (см. рис. 62, в). Интенсивность движения включений в пирамидах роста октаэдра существенно выше, чем в пирамидах роста куба, при прочих равных условиях, что можно объяснить наличием плоскостей спайности в алмазе, а также ориентацией макровключений.

Содержание парамагнитного азота в алмазах при прочих равных условиях прямо пропорционально скорости роста, а примесь Ni заметно проявляется в спектрах ЭПР при скорости роста кристаллов не менее $5 \cdot 10^{-2}$ мм/мин (табл. 22). Это согласуется с результатами, полученными нами ранее.

Кроме того, снижение скорости роста кристаллов от $4 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-2} мм/мин способствует уменьшению разброса значений их электросопротивления на полтора-два порядка, что обусловлено равномерным входжением примесей и минимальным количеством включений. Например, для 50 алмазов с линейным размером 1 мм, полученных в шихте,

Таблица 23

Зависимость теплопроводности при различных температурах монокристаллов алмаза от скорости их роста

| Номер образца | Средняя скорость роста, 10^{-2} мм/мин | Температура измерения, К | Теплопроводность, Вт/(м · К) |
|---------------|--|--------------------------|------------------------------|
| 5 | 5 | 301 | 437 |
| | | 361 | 420 |
| | | 444 | 424 |
| 6 | 4 | 310 | 476 |
| | | 477 | 426 |
| | | 638 | 422 |
| 7 | 2 | 308 | 837 |
| | | 381 | 790 |
| | | 536 | 576 |
| 8 | 1 | 320 | 970 |
| | | 434 | 616 |
| | | 631 | 535 |

содержащей 0,5 % бора и 3 % индия, при скорости роста не более 10^{-2} мм/мин величина электросопротивления изменяется в сравнительно узком диапазоне — от 100 до 300 Ом.

Измерение теплопроводности монокристаллов алмаза (табл. 23) проводилось по методике Т.Д. Оситинской, В.А. Цендровского, Л.С. Вишневого (1977 г.) с погрешностью 12–15 %. Установлено, что величина теплопроводности наибольшая у образцов, скорость роста которых была близка к минимальному значению исследованного интервала и которые поэтому содержат сравнительно малое количество включений и примесей металла. Более сильную температурную зависимость теплопроводности для образцов 7 и 8 по сравнению с образцами 5 и 6, по-видимому, можно объяснить различными ориентациями пластинчатых включений в образцах, связанных с их морфологией: образцы 5 и 6 представляли собой кубические кристаллы со слабо развитыми прилегающими гранями октаэдра, а образцы 7 и 8 — кристаллы кубооктаэдрического габитуса.

Прямой корреляции между содержаниями парамагнитного азота и теплопроводностью алмаза не обнаружено. Можно предположить, что в алмазах более существенное влияние на теплопроводность, чем парамагнитный азот, оказывают включения и структурные примеси металлов, в частности никеля.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ АС-65

Физико-механические свойства синтетического алмаза в значительной степени обусловлены присутствием в нем включений среды кристаллизации. Многочисленными исследованиями определены структура, элементарный и фазовый составы включений в алмазах при комнатной температуре. Однако при нагревании состояние [15] и распределение включений в

кристалле, а вместе с ними и ряд свойств алмаза в целом изменяются. Все более широкое применение синтетического алмаза в высокоэффективном буровом и металлообрабатывающем инструменте, работающем при повышенных температурах, указывает на актуальность изучения теплового воздействия на включения и определяемые ими свойства кристаллов.

Наличие ферромагнитных включений в синтетическом алмазе и их чувствительность к воздействию температуры [15] позволяет контролировать состояние включений по изменению магнитных характеристик кристаллов. Исследовались алмазы фракций 800/630 – 12000/1000, синтезированные в системе Ni – Mn – графит. По количеству включений и особенностям распределения их в объеме матрицы кристаллы существенно различались. В алмазах преимущественно кубического габитуса наблюдали слабо развитые нитевидные, ориентированные по осям L_4 , и единичные включения неправильной формы. Преобладающим типом включений в изометричных кубооктаэдрических кристаллах были отдельные пластинчатые образования, располагающиеся, главным образом, в пирамидах роста граней (111) и параллельные слоям роста. Алмазы октаэдрического габитуса содержат развитые включения как нитевидной формы, так и пластинчатые.

Кристаллы алмаза обрабатывали в вакууме $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па в интервале температур 500–950 °С в течение 10–360 мин. Превращения, происходящие во включениях, регистрировали понддеромоторным методом по изменению относительной намагниченности алмаза после теплового воздействия. Измерения проводили на установке УЭМ-1 при комнатной температуре. После каждого цикла нагрева кристаллы обрабатывали смесью концентрированных азотной и соляной кислот. С целью статистического усреднения результатов измерений исследовали около 1000 монокристаллов.

По исходным магнитным свойствам все алмазы были разделены на три группы: слабомагнитные, среднемагнитные и сильномагнитные. Принадлежность кристалла к той или иной группе определяли по величине его магнитного момента M :

$$M = \frac{P}{cH_0}, \quad (31)$$

где P – масса кристалла; c – константа, характеризующая неоднородность магнитного поля; H_0 – напряженность поля в зоне размещения кристалла. Соотношение (31) получено из известного выражения для магнитного момента тел [10] с учетом экспоненциального закона изменения напряженности поля с координатой в рабочем пространстве установки УЭМ-1. Магнитные моменты алмазов составляли для слабомагнитных кристаллов $8 \cdot 10^{-9} - 3 \cdot 10^{-8}$; для среднемагнитных $3,1 \cdot 10^{-8} - 7 \cdot 10^{-8}$; для сильномагнитных $7,1 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-7}$ Ам·м².

Относительную намагниченность алмаза F определяли из выражения для расчета магнитной силы в поле с напряженностью H [10]:

$$F = mI \operatorname{grad} H,$$

Рис. 63. Зависимость относительной намагниченности слабомагнитных (1), среднемагнитных (2) и сильномагнитных (3) кристаллов алмаза от температуры отжига

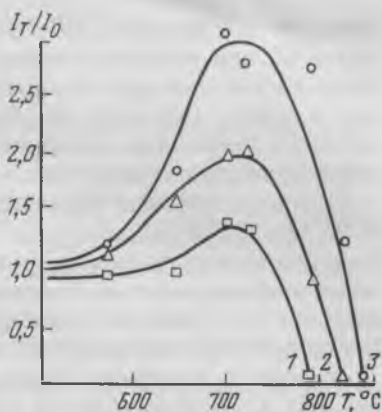
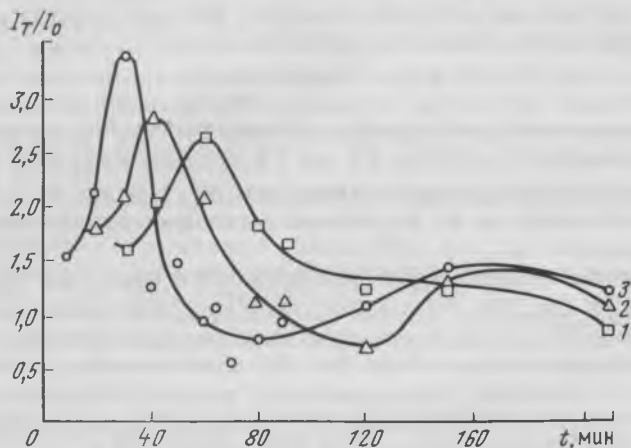


Рис. 64. Зависимость относительной намагниченности слабомагнитных (1), среднемагнитных (2) и сильномагнитных (3) кристаллов алмаза от продолжительности отжига при 700 °С



где m — масса магнитного включения; I — удельная намагниченность. Принимая во внимание, что в момент отрыва алмаза от полюса электромагнита сила F равна весу кристалла, а масса магнитного включения и вес кристалла при обработке в указанном интервале температур не изменяются, для относительной намагниченности получили

$$\frac{I_T}{I_0} = \frac{\text{grad } H_0}{\text{grad } H_T},$$

где I_0 и H_0 ; I_T и H_T — намагниченность и напряженность поля в момент отрыва образца от полюса магнита соответственно до и после отжига кристаллов. Для оценки относительной намагниченности измеряли с помощью прибора ИМИ-3 напряженности поля H_0 и H_T . На рис. 63 представлено изменение относительной намагниченности трех групп монокристаллов, термообработанных в интервале 500–950 °С в течение 30 мин. При темпера-

турах отжига больше 700° намагниченность алмазов снижается, и при $780-850^{\circ}$ они становятся неферромагнитными. Сопоставление этого интервала с температурами фазовых превращений во включениях, выявленных в алмазе, указывает, что изменение намагниченности, по-видимому, связано с изменением магнитного состояния вещества включений, представленного соединением NiMn.

Для подтверждения этого вывода были приготовлены образцы сплава NiMn при давлении, температуре и соотношении исходных компонентов, соответствующих условиям синтеза алмаза. Режимы термообработки алмазов и образцов сплава были одинаковы. Последующие измерения показали, что относительные намагниченности образцов сплава и кристаллов алмаза при отжиге изменяются идентично.

Отличия в изменении намагниченности с температурой отжига (см. рис. 63) для монокристаллов из разных групп определяются действием "размерного эффекта" [10], понижающего температуру магнитного превращения при уменьшении объема вещества. Действие эффекта подтверждается корреляцией величины магнитного момента кристаллов с характерным размером включений в них. Установлено, что в слабомагнитных алмазах преобладают нитевидные включения, образованные отдельными мелкодисперсными частицами размером не более 10^{-4} мм. Размер включений в среднемагнитных кристаллах 0,1 мм, а в сильномагнитных 0,4 мм. Максимумы намагниченности после отжига при 700° (см. рис. 63 и 64) обусловлены образованием во включениях магнитных фаз или магнитным упорядочением.

С увеличением длительности термообработки изменения намагниченности алмазов (см. рис. 64) связаны с особенностями магнитной структуры сплавов NiMn, для которых характерно наличие антиферромагнитно взаимодействующих пар атомов Mn [9]. При концентрации марганца больше 50 % образуется "неупорядоченное" антиферромагнитное соединение NiMn. Вероятность протекания этого процесса при высокотемпературной обработке алмазов возрастает за счет образования карбидов никеля. Чем больше содержание никеля во включении, тем более длительный отжиг требуется для компенсаций магнитного момента соединения. Этим объясняется тот факт, что небольшая часть кристаллов алмаза сохраняет нескомпенсированный магнитный момент после отжига при 700°C в течение 6 ч. Смещение максимумов намагниченности по времени (см. рис. 64) для разных групп образцов, очевидно, обусловлено влиянием окружающего включения вещества, т.е. алмаза. Увеличение температуры обработки до 900° резко снижает намагниченность всех кристаллов. Аналогичный спад намагниченности наблюдали для образцов сплава NiMn, отожженных в том же режиме. Полученные результаты позволяют рекомендовать оптимальные режимы предварительной термообработки кристаллов, повышающие эффективность контроля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиханов Р.А., Бузин В.И. Кристаллические кластеры в синтезированных алмазах. — Физ. твердого тела, 1971, т. 13, №8, с. 2216–2223.
2. Аникин И.Н., Поротиков А.П. Некоторые условия кристаллизации фторфлогита из газовой фазы. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1967, ч. 96, вып. 2, с. 198–202.
3. А. с. 458336 [СССР]. Способ обратной флотации синтетических алмазов / В.И. Плужник, Н.М. Карнаухов, В.Б. Крук. — Заявл. 20.07.64, №913043/22 — 3. Опубл. в Бюл. открытий, изобретений, пром. образцов, товарных знаков, 1975, №4.
4. А. с. 257462 [СССР]. Способ получения монокристаллов тугоплавких веществ, в особенности фтор-слюды / И.Н. Аникин, Р.А. Ишбулатов. — Заявл. 20.12.67, №1204440/23–26. Опубл. в Бюл. открытий, изобретений, пром. образцов, товарных знаков, 1972, №11, с. 253.
5. А. с. 589016 [СССР]. Футерованный аппарат / Э.Б. Фельдман, Л.М. Штеренлихт. — Заявл. 08.01.75, №2095977. Опубл. в Бюл. открытий, изобретений, пром. образцов, товарных знаков, 1978, №3.
6. А. с. 593043 [СССР] Затвор сосуда / Э.Б. Фельдман, Л.М. Штеренлихт. — Заявл. 12.03.76, №2333470. Опубл. в Бюл. открытий, изобретений, пром. образцов, товарных знаков, 1978, №6.
7. Барсукова М.А., Кузнецов В.А. Кристаллизация титанатов висмута. — Кристаллография, 1972, т. 17, №4, с. 846–849.
8. Белоногов А.М., Морковкин Н.В., Страхов Н.Б. Диэлектрические потери в слюде и ядерный магнитный резонанс. — Изв. Ленингр. электротехн. ин-та, 1971, вып. 100, с. 156–160.
9. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л., Недра, 1978.
10. Вонсовский С.В. Магнетизм. М., Наука, 1971.
11. Галицкий В.Ю., Гречушников Б.Н., Соколов Ю.А. О форме вхождения воды в канкрините. — Журн. неорг. химии, 1978, т. 11, с. 3152–3155.
12. Голиков М.И. Расчет приведенной площади поверхности роста и объема кристалла кварца при выращивании на затравочных пластинках z-среза с естественными гранями. — Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты, 1979, вып. 1 (32), с. 90–101.
13. Гольшев В.Д., Гоник М.А., Путилин Ю.М. Измерение теплопроводности расплавов диэлектрика при высоких температурах. — В кн.: Синтез минералов и экспериментальные исследования. М., Недра, 1981.
14. Даймон Н., Аmano Т. Условия выращивания кристаллов синтетической слюды и разориентации плоскостей спайности. — Коге кагаку дзасси, 1962, d. 65, №4, p. 507–511.
15. Звонков С.Д., Налетов А.М., Ненша В.И. Взаимосвязь магнитных свойств с фазовыми превращениями во включениях при отжиге синтетических алмазов. — Алмазы. Научн.-техн. реф. сб., 1973, вып. 10, с. 1–4.
16. Икорникова Н.Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М., Наука, 1975.
17. Исследование некоторых редкоземельно-алюминиевых гранатов / С.Ф. Ахметов, Г.Л. Ахметова, Г.А. Газизова и др. — Журн. неорг. химии, 1977, т. 22, вып. 11, с. 2966–2969.
18. К вопросу о механизме образования силиката бериллия / А.В. Новоселов, Ю.В. Орлова, Б.П. Соболев, Л.И. Сидоров. — Докл. АН СССР, 1964, т. 159, №6, с. 1338–1341.
19. Ковалева Л.Т. Поляризованные ИК-спектры отражения кристалла топаза. — В кн.: Спектроскопия и рентгенография минералов. Новосибирск, Наука, 1975, с. 45–48.
20. Колонин Г.Р., Лантев Ю.В. Исследование комплексобразования висмута в гидротермальных растворах. — В кн.: X Всесоюз. совещ. по эксперимен. и техн. минералогии и петрографии. Киев, Наукова думка, 1978, с. 54.

21. Контактные свойства марганецсодержащих бинарных расплавов и их влияние на степень превращения графита в алмаз / Ю.В. Найдич, В.М. Перевертайло, О.Б. Логинова, А.А. Шульженко. — Сверхтвердые материалы, 1979, №1, с. 9–13.
22. Куражковская В.С. Исследование гидротермальной кристаллизации и свойств тв силленитов. — В кн.: Проблемы кристаллологии. М., 1976, с. 193–198.
23. Литвин Б.Н., Демьянец Л.М. Синтез монокристалла канкринита. — Кристаллография, 1961, т. 6, №5, с. 799–801.
24. Мицюк Б.М., Горогоцкая Л.И., Растрененко А.И. Природа и свойства новых разновидностей кремнезема. — Геохимия, 1976, №6, с. 803–814.
25. Наумов Г.Б., Рыженков Е.Н., Ходоковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1971.
26. О природе фаз со структурой $\gamma = \text{Bi}_2\text{O}_3$ (силленит-фаза) / В.Н. Батог, В.И. Пахомов, Г.М. Сафронов, П.М. Федоров. — Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1973, т. 9, №9, с. 1576–1580.
27. Приходько Л.В., Багдасаров Х.С. Исследование поглощения сапфира и кварца при высокой температуре. — Журн. прикл. спектроскопии, 1970, т. 12, №2, с. 264–269.
28. Райбман И.С., Чадеев В.Н. Построение моделей процессов производства. М., Энергия, 1975.
29. Раменский М.Е. Атлас тонкой структуры двадцати шести граней кальцита. Рукопись деп. в ВИНТИ, №2223–76 Деп.
30. Румянцев В.Н. О роли адсорбированной воды в процессах гидротермального растворения и кристаллизации кварца и корунда. — Кристаллография, 1975, т. 20, №4, с. 870–872.
31. Сафронов Г.М., Батог В.Н. Диаграмма состояния системы окись висмута — окись цинка. — Журн. неорг. химии, 1971, т. 16, №3, с. 863–865.
32. Сафронов Г.М., Сперанская Е.И., Батог В.Н. Фазовая диаграмма системы окись висмута — окись галлия. — Журн. неорг. химии, 1971, т. 16, №2, с. 526–529.
33. Термообработка и свойства никелевых сплавов для сосудов высокого давления / Н.В. Капустин, О.А. Банных, Ю.К. Конверистый и др. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М., 1978, вып. 7, с. 34–40.
34. Фельдман Э.Б., Шапошиков А.А. Исследование затворов промышленных сосудов синтеза минералов при повышенных температурах. — Химическое и нефтяное машиностроение, 1975, №6, с. 11–14.
35. Фельдман Э.Б., Штернлихт Л.М., Махонин С.И. Исследование температурных деформаций контактных футеровок из термопластичных материалов. — Химическое и нефтяное машиностроение, 1976, №11, с. 21–23.
36. Физико-химические исследования систем $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$; $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO}$ и $\text{GeO}_2 - \text{CdO}$ / В.А. Кутвицкий, А.В. Косов, Т.И. Корягина и др. — В кн.: Физика и химия твердого тела. М., 1975, т. 7, с. 98–102.
37. Фомченков Л.П., Майер А.А., Ломов В.А. Исследования возможности существования силленит-фазы в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Me}_2\text{O}_3$; $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MePO}_4$. — Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д.И. Менделеева, 1973, №72, с. 98–101.
38. Хаджи В.Е., Лелекова М.В. Влияние температуры и пересыщения на вхождение примеси алюминия в синтетический кварц. — В кн.: Рост кристаллов. М., 1968, т. 8, с. 51–56.
39. Шульман Л.А., Зарицкий И.М., Тихоненко К.А. Обменные пары примесных атомов азота в алмазе. — Физ. твердого тела, 1967, т. 9, №7, с. 1964–1968.
40. *Abrachams S.C.* Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. — J. Chem Phys., 1967, vol. 47, N10, p. 4034–4041.
41. *Austin J., Mott N.F.* Polarons in crystalline and noncrystalline materials. — Adv. Phys., 1969, vol. 18, N79, p. 41–102.
42. *Bruton T.M., Brice J.C.* The flux growth of some $\gamma = \text{Bi}_2\text{O}_3$ crystals by the top seeded technique. — J. Cryst. Growth. 1974, vol. 23, N1, p. 21–24.
43. *Bruton T.M., Hill O.F.* The growth of some gamma bismuth oxide crystals. — J. Cryst. Growth, 1976, vol. 32, N1, p. 27–28.

44. Burns R.G., Clark M.G., Stone A.J. Vibronic polarization in the electronic spectra of gillespite, a mineral containing iron (II) in square-planar coordination. — Inorganic Chemistry, 1966, vol. 5, N7, p. 1268–1272.

45. Clark M.G., Bancroft G.M., Stone A.J. Mössbauer spectrum of Fe^{2+} in a square-planar environment. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, B10, p. 4250–4261.

46. Craig D.C., Stephenson N.C. Structural studies of some bodycentered cubic phases of mixed oxides involving Bi_2O_3 . — The structure of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ and $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$. — J. Solid State Chem., 1975, vol. 15, N1, p. 1–8.

47. Hydrothermal growth and investigation of Li-doped zinc oxide crystals of high purity and perfection / D.F. Croxall, R.C.C. Ward, C.A. Wallace, R.C. Kell. — J. Cryst. Growth, 1974, vol. 22, p. 117–124.

48. Levin M., Roth R. Polymorphism of bismuth sesquioxide. 11. Effect of oxide additions on the polymorphism of Bi_2O_3 . — J. Res. Nat. Bur. Standards, 1964, vol. A68, N2, p. 197–209.

49. Powder diffraction file. Search Manual. Fink Method. Inorganic. Publ. by J.C.P.—D.S. Pennsylvania, 1975.

50. Tolland H.G. Mantle conductivity and electrical properties of garnet, mica, and amphibole. — Nature Phys. Sci., 1973, vol. 241, N106, p. 35–36.

| | |
|---|----|
| Глава I. Гидротермальный синтез | 3 |
| Фазовые превращения кремнезема в гидротермальных условиях. О.П. Комаров, Е.В. Дикк, В.Е. Хаджи, А.А. Шапошников | 3 |
| Исследование продуктов фазового расщепления гидротермального раствора при синтезе кварца. В.С. Коваленко, Г.Н. Кокарев, Е.М. Сучкова, Л.И. Цинобер, А.А. Шапошников | 5 |
| Влияние условий выращивания на оптическую однородность кристаллов кварца. Л.А. Гордиенко, В.Е. Хаджи, Г.В. Куриленко | 9 |
| Образование силикатов лития в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. О.П. Комаров, В.С. Коваленко, Ж.В. Новожилова | 12 |
| Термодинамическая оценка химических процессов растворения и роста кварца. Ю.М. Путилин, О.В. Репина, Б.И. Песин, Г.В. Куриленко | 15 |
| Формы аномального роста синтетического кальцита. В.Л. Бородин, В.В. Дронов, В.И. Лютин, В.Е. Хаджи | 21 |
| Морфологическая устойчивость граней кальцита в гидротермальных условиях. В.В. Дронов, В.Л. Бородин, В.И. Лютин, В.Е. Хаджи | 24 |
| Выращивание кристаллов цинкита на затравке, полученные газотранспортным методом. В.П. Гурьев, В.Е. Хаджи, П.Г. Пасько | 26 |
| Кристаллизация канкринита в низкотемпературных гидротермальных системах. Ф.А. Белименко | 28 |
| Особенности спектров поглощения синтетического канкринита в ближней инфракрасной области. Л.М. Комарова, М.И. Самойлович, Ф.А. Белименко, В.Е. Хаджи | 30 |
| Особенности спектров поглощения топазов в ближней инфракрасной области. Л.В. Никольская, Л.М. Комарова, М.И. Самойлович | 32 |
| Синтетический джиллеспит. В.Г. Лушников | 36 |
| Кристаллохимический анализ соединений со структурой силленита. И.В. Тимохина | 42 |
| Растворимость кремниевого силленита в щелочных гидротермальных растворах. Л.А. Самойлович | 49 |
| Разработка алгоритма управления процессом выращивания кварца. Г.В. Куриленко, Б.И. Песин | 53 |
| Расчет приведенной площади поверхности роста и объема кристалла кварца. М.И. Голиков, Ю.А. Белякова | 55 |
| Аппараты гидротермального синтеза. Л.М. Штеренлихт, Л.Н. Романов, А.А. Шапошников | 63 |
| Температурное поле в аппарате гидротермального синтеза. С.К. Головицын, Л.М. Штеренлихт, Л.Н. Романов | 67 |
| Напряженно-деформированные образцы для коррозионных испытаний в гидротермальных растворах. О.Р. Дьяченко, Л.М. Штеренлихт, В.И. Никитин, Г.А. Иванов, Н.А. Проценко | 69 |
| Глава II. Синтез расплавленными методами | 73 |
| Кристаллизация форстерита при участии летучих компонентов фторсилкатного расплава. В.П. Голенко, С.И. Матвеев, С.А. Смирнова | 73 |
| Свойства кристаллов фторфлогопита, полученных на затравке. М.М. Ладыгина, В.Г. Яроцкий, Ю.М. Путилин, В.А. Ладыгин, С.В. Карпов | 74 |
| Составы шихты, применяемой при кристаллизации фторфлогопита на затравку. М.М. Ладыгина, В.Г. Яроцкий, Ю.М. Путилин, В.А. Ладыгин | 76 |
| Измерение теплопроводности жидкостей при средних температурах. В.Д. Голышев, М.А. Гоник, Ю.М. Путилин | 79 |

| | |
|--|------------|
| Метод определения коэффициента поглощения расплава по величине его собственного излучения. В.Д. Гольшев, В.А. Петров, Ю.М. Путилин | 82 |
| Электрические свойства монокристаллов иттрий-алюминиевого граната. С.В. Колодиева, Е.Н. Шурыгин, А.Г. Давыдченко, Е.В. Полянский, А.А. Шабалтай | 87 |
| Электрические свойства монокристаллов вольфрамата магния. А.П. Андреев, С.В. Колодиева, Л.И. Поткин | 91 |
| Аномальная диэлектрическая релаксация в слюдах. Б.Н. Колодиев | 95 |
| Глава III. Синтез при высоком давлении | 99 |
| Особенности превращения графита в алмаз и структура образующихся кристаллов. Н.И. Петрова, А.И. Новожилов, М.И. Самойлович | 99 |
| Влияние металлов, слабо взаимодействующих с углеродом, на кристаллизацию алмаза в системе углерод – металл. Н.Г. Санжарлинский, Г.Б. Бокий, А.В. Помчалов, В.А. Лаптев, М.И. Самойлович | 102 |
| Определение оптимальных условий извлечения синтетических алмазов из слезков с помощью математического метода планирования эксперимента. Ю.М. Путилин, Н.И. Петрова, Б.И. Песин, В.П. Дудин | 104 |
| Влияние скорости роста на физические свойства монокристаллов алмаза. В.А. Лаптев, А.И. Новожилов, Т.Д. Оситинская, А.В. Помчалов, Н.Г. Санжарлинский, М.И. Самойлович | 107 |
| Влияние термообработки на магнитные свойства синтетических алмазов АС-65. Ю.А. Дятчев, Б.И. Заднепровский, А.А. Фотченков, М.И. Самойлович | 109 |
| Список литературы | 113 |

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Редактор издательства А. М. Антокольская
Обложка художника А. Е. Чучканова
Художественный редактор Е. Л. Юрковская
Технический редактор О. А. Колотвина
Корректор И. Н. Таранева
Оператор Г. Г. Алексеева

Н/К

Подписано в печать 16.07.82 Т-09787. Формат 60 x 90 ¹/₁₆ Бумага офсетная № 1.
Набор выполнен на наборно-печущей машине типа ИБМ "Композер". Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,5 Усл. кр.-отг. 7,75 Уч. изд. л. 8,0. Тираж 500 экз.
Заказ 2889 / 12507 - 14 Цена 1 р. 20 к. Заказное

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра", 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва Ж-33, Волочаевская, 40.

УВАЖАЕМЫЙ ТОВАРИЩ!

**ИЗДАТЕЛЬСТВО "НЕДРА"
ГОТОВИТ К ПЕЧАТИ НОВЫЕ КНИГИ**

ВЫРАЩИВАНИЕ кристаллов из растворов/Петров Т.Г., Трейбус Е.Б., Касаткин А.П., Пунина Ю.О. 2-е изд., перераб. и доп. 14 л. 75 к.

Изложены методы выращивания кристаллов из растворов при атмосферном давлении и умеренной температуре (до 100°C), наиболее доступные и часто применяющиеся в лабораторных условиях. Приведены техническое оснащение кристаллизационной лаборатории, приемы работ, меры борьбы с неоднородностями, возникающими в кристаллах при их росте, подбор оптимальных условий для выращивания и т.д. Второе издание (1-е изд. – 1967) значительно переработано и дополнено новыми материалами как по теории роста кристаллов, так и по методам их выращивания.

Для кристаллографов, минералогов, физиков и химиков, связанных с выращиванием и изучением кристаллов.

ГОДОВИКОВ А.А. Минералогия. 2-е изд., перераб. и доп. 48 л. 3 р. 60 к.

На единой классификационной основе дано систематическое описание главных породообразующих и рудных минералов. Для каждого минерального вида приведены особенности состава, структура, свойства, условия образования и изменения, значение для народного хозяйства. Во втором издании (1-е изд. – 1975) учтены новейшие результаты исследований состава и структуры минералов, особое внимание уделено общей характеристике крупных таксонов, общим чертам генезиса, связи свойств минералов с химизмом и структурой; дана таблица по систематике наиболее крупных таксонов.

Для минералогов, петрографов, геохимиков и других специалистов, занимающихся изучением минерального сырья. Может быть полезна студентам геологических вузов.

КУЗИН М.Ф., ЕГОРОВ Н.И. Полевой определитель минералов. 2-е изд., перераб. и доп. 20 л. 1 р. 60 к.

Определитель охватывает около 200 наиболее распространенных и важных в промышленном отношении минералов. Описаны их главнейшие физические свойства и типичные минеральные ассоциации. В диагностических таблицах за основу приняты простейшие физические признаки минералов, определение которых не требует специальных технических средств и аппаратуры. Во втором издании (1-е изд. – 1974) учтены новейшие данные о составе минералов и процессах минералообразования.

Для геологов, геохимиков, обогатителей и других специалистов в качестве справочного пособия по определению минералов при полевых работах и предварительной оценке минерального сырья. В связи с простотой и доступностью может быть рекомендована любителям минералов, не имеющим специального геологического образования.

МОКИЕВСКИЙ В.А. Морфология кристаллов: Методическое руководство. 25 л. 1 р. 70 к.

Рассмотрена морфология монокристаллов. Даны приемы описания формы и строения плоскогранных кристаллов, скелетных образований, округлых монокристаллических тел роста и растворения. Изложена геометрическая теория двойникования. Приведена классификация двойников, основанная на их симметрии, рассмотрены сложные двойниковые образования – полисинтетические двойники и двойниковые комплексы. Показано приложение приведенных методов к управлению качеством выращиваемых кристаллов.

Для кристаллографов, минералогов, петрографов, геологов-поисковиков и других специалистов, работающих с природными и искусственными кристаллами.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или заказать через отдел "Книга – почтой" магазинов:

№ 17 – 199178, Ленинград, В.О., Средний проспект, 61;

№ 59 – 127412, Москва, Коровинское шоссе, 20.

Издательство "Недра"

